

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20181008.001

黄芬,吴夏,杨慧,等. 桂林毛村地下河流域岩溶关键带碳循环研究[J]. 广西科学,2018,25(5):515-523.

HUANG F, WU X, YANG H, et al. Study on carbon cycle of karst critical zone in Maocun subterranean river basin of Guilin[J].

Guangxi Sciences, 2018, 25(5): 515-523.

桂林毛村地下河流域岩溶关键带碳循环研究*

Study on Carbon Cycle of Karst Critical Zone in Maocun Subterranean River Basin of Guilin

黄芬^{1,2,3}, 吴夏^{1,2,3}, 杨慧^{1,2,3}, 张春来^{1,2,3}, 曹建华^{1,2,3**}

HUANG Fen^{1,2,3}, WU Xia^{1,2,3}, YANG Hui^{1,2,3}, ZHANG Chunlai^{1,2,3},

CAO Jianhua^{1,2,3}

(1. 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室、中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004; 2. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西桂林 541004; 3. 岩溶动力系统与全球变化国际联合研究中心, 广西桂林 541004)

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR/Guangxi, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi, 541004, China; 2. International Research Center on Karst Under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi, 541004, China; 3. National Center for International Research on Karst Dynamics and Global Change, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 本文系统总结了桂林毛村地下河观测站在岩溶关键带垂向上碳循环的监测工作, 为基地进入岩溶关键带监测网络奠定基础。对岩溶植被层-土壤层-岩石层-地下水无缝连续体的碳循环监测, 包括不同地质背景下典型植被的光合速率、自然植被凋落物的分解(植被层)、不同土地利用方式下土壤碳库的组成及转化、土壤微生物及有机酸对碳酸盐岩的溶蚀(土壤层)、洞穴 CO₂ 浓度及同位素的变化(气体-岩石作用层)、流域水体无机碳特征、外源水对岩溶碳汇过程的促进(地下水层)等方面。经过长期的科研积累, 形成一套包括岩溶生物地球化学、岩溶水文过程、同位素示踪技术等在内的野外及室内研究方法, 为流域尺度岩溶关键带碳循环的研究提供了技术支持和理论基础。但岩溶关键带碳循环过程中的生物作用及现代 CO₂ 在岩溶关键带中的周转时间研究较少, 亟待加强。桂林毛村地下河流域岩溶关键带碳循环的研究具有地域优势和学术优势, 适合成为我国岩溶关键带监测站。

关键词: 岩溶关键带 毛村地下河 碳循环 植被-土壤-岩石-地下水连续体

中图分类号: P641.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2018)05-0515-08

Abstract: This paper systematically summarizes the monitoring of the carbon cycle of karst critical zone in Maocun subterranean river basin of Guilin, which lays a foundation for the base to

enter the karst critical zone monitoring network. The carbon cycle monitoring of vegetation-soil-rock-groundwater continuum included the photosynthetic rate of typical vegetation under different geological backgrounds the decomposition of litter under natural vegetation conditions (vegetation layer), composition and transformation of soil carbon pool under the use of soil, carbonate rock dissolution by soil microbial and organic

收稿日期: 2018-08-18

作者简介: 黄芬(1984—), 女, 副研究员, 主要从事岩溶环境及岩溶动力系统碳循环研究, E-mail: hfen@karst.ac.cn。

* 中国地质调查局地质调查项目(DD20160305)和广西自然科学基金面上项目(2016GXNSFAA380034)资助。

** 通信作者: 曹建华(1963—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事岩溶生态系统碳循环及生物地球化学研究, E-mail: jhcaogl@karst.ac.cn。

acid (soil layer), cave CO₂ concentration and isotope change (gas-rock layer), basin inorganic carbon flux and the promotion of karst carbon sink process by allogenic water (groundwater) and so on. After a long period of scientific research, a set of field and indoor methods were formed, including karst biogeochemistry, hydrological processes, isotope tracer technology, etc. These methods provided a technical support and theoretical basis for the study of carbon cycle in the critical zone of karst basin. However, the biological effects of the carbon cycle and the turnover time of modern CO₂ in the karst critical zone were less studied and needed to be strengthened. The research on the carbon cycle of karst critical zone in Maocun subterranean river basin of Guilin had geographical advantages and academic advantages. It was suitable to become the monitoring station of karst critical zone in China.

Key words: karst critical zone, Maocun subterranean river, carbon cycle, vegetation-soil-rock groundwater continuum

0 引言

2001年,美国国家研究委员会(NRC)在出版的《地球科学基础研究的机遇》一书中,提出了21世纪地球科学基础研究的六大方向,其中第一项就是地球关键带的研究^[1]。地球关键带是指靠近地表的、有渗透性的、介于大气圈和岩石圈之间的地带,具体范围就是从树冠顶部至地下水深部间的地带^[2-3]。关键带概念的提出,从2个方面提升了我们对地球科学的认识:其一,关键带从垂向上,包括了大气-植被层-土壤层-岩石层-地下水无缝连续体,是地表生物生态系统与地下岩石风化和水文地质过程相互作用的统一体,其中包括了地下水含水介质、水质水量与水流,岩石风化、矿质元素的供给,土壤形成演化、营养元素循环,植物光合呼吸作用与立地条件等一系列的物理、化学、生物和地质的过程和相互作用。其二,关键带从横向上,则提供了揭示异质地质体及近地表环境对气候、环境(尤其土地利用方式)变化响应对比研究的技术途径^[4-5]。在研究过程中则主要以(小)流域为单元,揭示其物质迁移和能量转换^[6-8]。

地球关键带研究受到了主要科技大国(共同体)的关注和重视,美国、法国、德国、澳大利亚等国以及欧盟相继开展和部署了相关研究项目与计划,并逐渐构建全球的典型示范监测网络,目前已有18个国家62个站点。我国自2010年7月举办“水文土壤学与地球关键带前沿研究及应用”国际学术研讨会以来,地球关键带研究越来越得到国内科学界的重视,并开展了一系列的研讨会和国际合作项目。2014年5月,中国科学院地学部与国家自然科学基金委员会联合召开双清论坛“地表圈层相互作用带科学前沿探索”和科学与技术前沿论坛“地球关键带科学”;同年4月,国家自然科学基金委员会与英国自然环境研究

理事会共同征集和资助“地球关键带中水和土壤的生态服务功能维持机理研究”中英重大国际合作研究计划。2015年10月,中国和美国国家自然科学基金会联合召开“中美地球关键带科学研讨会”,讨论了当今地球关键带研究的内涵,国际合作中面临的机遇与挑战,地球关键带观测的基本要素、方法和手段,以及中美双方地球关键带未来合作研究计划等^[9]。总体来说,作为21世纪地球科学基础研究的重点领域——地球关键带研究在中国还相对薄弱,尤其是典型示范观测站缺乏。

在岩溶关键带中的岩石为可溶岩-碳酸盐岩,碳酸盐岩(石灰岩—CaCO₃,白云岩—CaMg(CO₃)₂)中的主要化学组成为碳、钙(镁)和氧,因此,岩溶关键带中的物质迁移主要以碳和钙(镁)的迁移为特征。碳酸盐岩风化基本过程就是在雨水作用下发生溶解,并将大气/土壤中的CO₂转移到水圈中,形成大量的HCO₃⁻,即CO₂和水是驱动力,而CO₂和水与生物-气候关系密切,尤其是CO₂^[10]。桂林毛村地下河流域是中国地质科学院岩溶地质研究所、国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室的长期观测台站之一,分布有纯的上泥盆统融县组(D_{3r})厚层状石灰岩,东岗岭组(D_{2d})石灰岩、白云岩和中泥盆统下部(D₂)的石英砂岩、粉砂岩夹页岩,存在明显的地貌特征的空间分异,如峰丛洼地、峰丛谷地等岩溶地貌和非岩溶缓丘地貌等,非常便于岩溶环境与非岩溶环境的对比。同时,保存有较好的不同演替阶段的乔木林、灌草丛、草丛等植被群落。从2004年开始,我们开展了人类活动干扰下的植被层-土壤层-岩石层-地下水碳循环的观测,取得了一系列的成果及认识,但一直未从岩溶关键带的角度进行梳理。本文系统总结桂林毛村地下河观测站在岩溶关键带垂向上碳循环的监测工作,为基地进入岩溶关键带监测网络奠定基础。

1 桂林毛村地下河流域

毛村地下河流域位于广西桂林市东南的灵川县潮田乡,距桂林市30 km。地下河出口在毛村,经纬坐标为北纬 $25^{\circ}11'38''$,东经 $110^{\circ}31'35''$,高程为178 m。地下河所在地属中亚热带季风气候,气候温和,降水充沛,年平均气温 18.6°C ,年均降雨量1 980 mm。

流域内出露地层有上古生界中泥盆统下部(D_2)杂色石英砂岩、粉砂岩夹页岩,东岗岭组(D_2d)灰、深灰色层孔石泥晶灰岩与白云岩互层、灰黑色角砾状白云岩,上泥盆统融县组(D_3r)浅灰、灰白色厚层块状泥亮晶鲕粒砂屑灰岩,夹泥晶灰岩及白云质灰岩,以及第四系沉积物(Q)等(图1)。

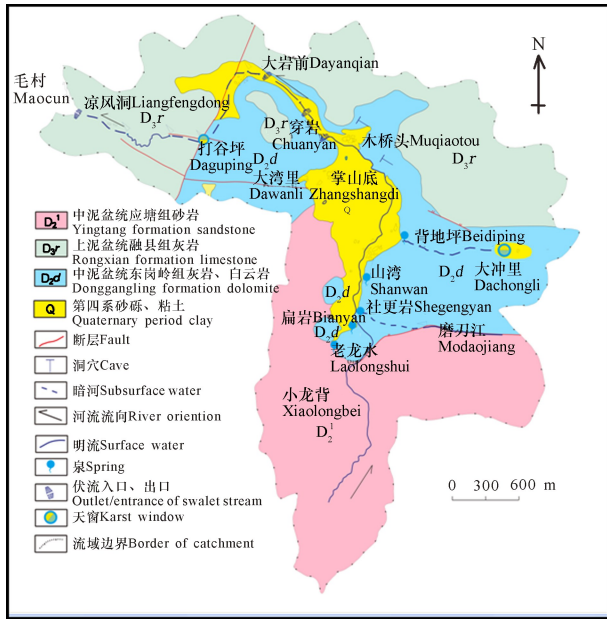


图1 毛村地下河流域水文地质简图

Fig. 1 Sketch map of hydrogeology of Maocun subterranean stream

土地利用类型主要有水稻田、林地、果园、灌丛、居民用地等。其中,水稻田主要分布在地下河上游汇水区的山湾、打谷坪、掌山底一带。洼地内耕地面积约 0.45 km^2 。果园一般分布在取水条件较好的洼地或洼地边缘,种植白果、柑桔、沙田柚等果树。林地主要分布在补给区位置较高的砂页岩分布区。在地下河出口处为峰丛洼地与峰林平原交界,主要分布有水稻田及菜地。本研究区内除零星分布开采方解石矿外,没有其他工矿企业分布。

毛村地下河系统的补给来源包括内源补给与外源补给。内源补给主要是来自岩溶区的降水。外源补给有2个:1)小龙背地表河水经过一段距离的地表明流进入岩溶区地下管道由扁岩汇入;2)磨刀江水流广西科学 2018年10月 第25卷第5期

经岩溶区地下管道在社更岩汇入,这两股水与来源于白云岩地区的背地坪岩溶水在掌山底汇合后进入地下管道,流经穿岩,明流与暗河相间,流经大岩前,最终在毛村地下河出口排出(图1)。地下河长约5.1 km,流域面积约 11.2 km^2 ,其中碳酸盐面积与非碳酸盐岩面积分别为 7.6 km^2 和 3.6 km^2 。

2 不同地质背景下植被光合速率的对比

在晴天条件下,菊苣(*Cichorium intybus* L.)在岩溶区和红壤区的日均净光合速率分别为 $12.40\text{ }\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和 $11.60\text{ }\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,类玉米(*Euchlaena mexicanana* Schrad.)为 $27.98\text{ }\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和 $18.99\text{ }\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,木豆[*Cajanus cajan* (Linn.) Millsp.]为 $17.01\text{ }\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和 $13.98\text{ }\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 。岩溶区和红壤区,类玉米的日均蒸腾速率都小于菊苣和木豆。类玉米属于高光合低蒸腾型,相比较而言,菊苣和木豆则属于低光合高蒸腾型。就水分利用效率来说,岩溶区和红壤区的类玉米都显著高于菊苣、木豆^[11]。由此可见,类玉米比其他2个物种更加适应岩溶土壤干旱缺水的环境。岩溶区3种牧草的日均光合速率均高于非岩溶区,蒸腾速率也均高于非岩溶区,而水分利用效率则低于非岩溶区^[11]。

余龙江等^[12]研究发现,石灰岩、白云岩和砂页岩下自然植被黄荆(*Vitex negundo* Linn.)的蒸腾光合和水分利用效率特征与种植牧草不完全一致。砂页岩区黄荆的日平均蒸腾速率明显高于石灰岩区和白云岩区,但日平均光合速率却明显低于石灰岩区,与白云岩区差别不显著。水分利用效率(WUE)则是石灰岩区远高于砂页岩区,白云岩区则略高于砂页岩区,说明生长在岩溶区(石灰岩区和白云岩区)的典型植物黄荆在长期的演化中形成了适应岩溶干旱的水分生态特征^[12]。而牧草由于生长周期短,适应干旱能力弱,需要通过大量的水分蒸发来吸收营养物质以供生长。

3 不同地质背景下凋落物的分解

采用野外网袋分解法对研究区岩溶区和非岩溶区柃木和马尾松林原地进行了为期1年的凋落叶分解对比实验,发现在不同地质背景下的2个树种凋落叶分解速率均为岩溶区<非岩溶区;相同地质背景生境下两树种间凋落叶分解速率均为柃木>马尾松。2种凋落叶的分解动态符合Olson衰减指数模型,根据模型推断出凋落叶分解50%和95%时,岩溶区柃木所需时间为0.85年和3.384年,马尾松为2.61年和

10.83年;非岩溶区檫木为0.82年和3.376年,马尾松为1.73年和6.97年。这说明岩溶区树种凋落叶分解周期比非岩溶区长,特别是岩溶区的马尾松分解时间比非岩溶区长。凋落叶的分解增加了土壤中氮磷钾等营养元素含量,对土壤肥力具有一定的改善作用^[13]。

4 土壤有机质组成及分解动态

4.1 不同土地利用方式有机质的组成及分解

研究区林地的土壤有机碳含量在21.02~41.02 g/kg;灌丛的有机碳含量在24.35~39.26 g/kg。林地和灌丛2种腐殖质组分大小在各土层深度上表现的趋势不尽一致,但总体上各土层深度土壤有机碳含量和各腐殖质组分含量均为林地大于灌丛。用胡敏酸与富里酸之比(HA/FA)来表示土壤腐殖质的组分特征,发现研究区除林地10~20 cm土层深度的HA/FA略大于1之外,其余土层均表现为HA/FA<1^[14]。灌丛和林地土壤团聚体中平均重量直径(MWD)分别为2.81和2.71,大于华北平原土壤团聚体的MWD(0.32)和黄土高原土壤的MWD(0.58)。说明岩溶区土壤具有较强的结构稳定性和抗蚀能力^[14]。

严毅萍等^[15]发现岩溶区旱地、灌丛、果园、林地4种土地利用方式土壤有机碳含量分别为15.41~20.10 g/kg、13.07~31.16 g/kg、9.38~14.74 g/kg、30.82~37.52 g/kg。活性有机碳占总有机碳的比例最小,分别为0.61%~0.93%、0.95%~1.24%、0.77%~1.00%、1.49%~1.66%。缓效性有机碳库分别占总有机碳含量的21.13%~30.18%、13.58%~23.46%、29.54%~46.58%、30.39%~33.84%。平均周转时间分别为7年、8年、7年、12年。惰性有机碳占总有机碳的比例最高,分别为69.18%~78.26%、75.27%~85.47%、56.63%~69.70%、64.64%~68.12%。土壤有机碳矿化速率和累积矿化量大小依次为林地>灌丛>旱地>果园。延长缓效性碳库驻留时间在一定程度上是提高土壤有机碳库的关键因素^[16]。

4.2 石灰土不同发育阶段有机质的组成及分解

石灰土发育过程中,黑色石灰土、棕色石灰土、黄色石灰土总碳量分别为230.15 mg/g、37.49 mg/g、17.94 mg/g,胡敏酸所占比例分别为31.94%、9.44%、7.25%,富里酸所占比例为1.04%、36.14%、66.16%,胡敏素为67.02%、54.41%、26.59%^[17]。

各亚类土壤有机碳矿化速率和累积释放CO₂-C

量总体上都随土层加深而递减。0~20 cm至20~40 cm层递减幅度最大。各亚类石灰土有机碳矿化速率和累积释放量的大小顺序为黑色石灰土>棕色石灰土>红色石灰土,黑色石灰土的矿化速率远远大于棕色石灰土和红色石灰土,其中0~20 cm土层差异最大。土壤有机碳矿化速率和有机碳含量呈正相关。黑色石灰土土壤有机碳矿化释放的CO₂-C分配比例最高,达到3.33%,其次是红色石灰土,比例为2.92%,旱地棕色石灰土矿化比例最低,为1.90%,说明桂林毛村典型岩溶区黑色石灰土和红色石灰土有机碳稳定性较弱,旱地棕色石灰土具有较强的固定有机碳能力^[18]。

5 不同地质背景下土壤碳循环强度

岩溶区林下石灰土的土壤呼吸排放CO₂速率明显低于碎屑岩区林下红壤,岩溶区土壤呼吸速率的变化幅度为23.12~271.26 mg/(m·h),碎屑岩区土壤呼吸速率的变化幅度为51.60~326.28 mg/(m·h),如以年平均值计算,则岩溶区土壤呼吸排放CO₂的量要比碎屑岩区红壤少25.12%^[18]。岩溶区石灰土土壤呼吸排放CO₂的δ¹³C值比碎屑岩区红壤的偏重,岩溶区土壤呼吸排放CO₂的δ¹³C值为-29.35‰~-18.26‰,平均为-22.68‰;而碎屑岩区为-29.21‰~-22.60‰,平均为-26.21‰^[19]。

岩溶区石灰土剖面中CO₂浓度出现双向梯度,且水热条件良好的季节,双向梯度表现越明显,而碎屑岩区红壤剖面中则出现随土壤层深部的增加,土壤CO₂浓度增加的一向梯度。如以剖面中CO₂浓度的平均值计算,则岩溶区石灰土中CO₂浓度的变化幅度为0.05%~0.60%,年平均0.25%;而碎屑岩区红壤的变化幅度为0.05%~1.09%,年平均0.57%。这意味着岩溶区土-岩界面石灰岩的溶解消耗吸收土壤下层CO₂,即土壤中岩溶作用产生碳汇的过程^[19]。

6 微生物和低分子量有机酸对碳酸盐岩的溶蚀

碳酸酐酶(Carbonic anhydrase,简称CA)是一种含锌的金属酶,广泛分布于动植物和原核生物中^[20],可以加快岩溶生态环境中普遍存在的反应:CO₂+H₂O \rightleftharpoons HCO₃⁻+H⁺。CO₂向H⁺和HCO₃⁻的转换是一相对慢速过程,其反应速度与反应方向显著影响碳酸盐岩的风化^[21]。采集桂林毛村不同土地利用方式下的表层(0~20 cm)土壤样品,分离筛选出产碳酸酐酶的菌株,然后以菌株菌悬液为材料,通过室内土柱淋溶模拟实验,发现开始时,各处理

下淋出液的碳酸酐酶活性在 0.20~0.40 U/mL, 随后出现逐渐上升-逐渐下降-趋于平稳的过程, 细菌组活性最强。接入菌种的土柱 Ca 元素的总淋失量都大于无菌对照组, 其中以接种真菌的土柱的 Ca 元素总淋失量最大, 达到 17.3 mg; 其次是混合菌种, 细菌次之, 放线菌最小。淋出液中的碳酸酐酶平均活性与淋出液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总量相关系数分别为 $r(\text{Ca})=0.858(P=0.142)$, $r(\text{Mg})=0.924(P=0.076)$, 证实了自然条件下碳酸酐酶对岩溶作用的促进作用^[22]。

各处理下的土柱中灰岩试片经溶蚀后的扫描电镜效果表明真菌的溶蚀效果最为显著, 细菌次之, 放线菌最小。真菌分泌的酸性物质、CA 等酶类物质以及真菌菌丝体的包裹作用等因素都是影响真菌溶蚀效果的重要因素^[22]。

黄黎英等^[23]发现各有机酸对石灰岩颗粒溶蚀作用大小的顺序为乳酸>乙酸>柠檬酸>甲酸>草酸>丙酮酸, 同类型酸中如醇酸或羧酸, 酸性较弱的酸溶蚀力反而较大。这几种酸混合后对石灰岩颗粒的溶蚀作用并未比单个酸的作用强。乳酸、乙酸、柠檬酸的溶蚀力大于盐酸。不管是有机酸还是盐酸, 溶蚀石灰岩后溶液中钙离子浓度都呈对数增长, 且与溶液 pH 值呈极显著正相关($P<0.0001$); 草酸反应液中的钙离子浓度与电导值呈极显著负相关($P<0.0001$), 其他种类酸溶液钙离子浓度则与电导值呈极显著正相关; 除乙酸外, 其他酸溶液电导值在反应初始阶段稍微下降后迅速上升。有机酸对石灰岩的溶蚀能力不仅与溶液中的 H^+ 和有机配位体浓度有关, 而且与酸的类型、酸的强弱及反应后形成的盐的溶解度有关^[23]。

7 洞穴内部 CO_2 浓度及同位素的季节变化

凉风洞位于毛村出口附近的潮田河边(图 1)。发育在上泥盆统融县组灰岩中, 属下层洞穴, 2015 年 6 月 5 日至 2016 年 12 月 23 日凉风洞外部大气 CO_2 体积浓度为 $4.090 \times 10^{-4} \sim 6.430 \times 10^{-4}$, 平均值为 4.639×10^{-4} 。凉风洞中不同点空气 CO_2 体积浓度为 LF-1 为 $4.170 \times 10^{-4} \sim 7.068 \times 10^{-4}$, 平均值为 5.290×10^{-4} ; LF-4 为 $4.340 \times 10^{-4} \sim 6.677 \times 10^{-4}$, 平均值为 5.317×10^{-4} ; LF-5 为 $4.325 \times 10^{-4} \sim 6.923 \times 10^{-4}$, 平均值为 5.509×10^{-4} ; LF-9 为 $4.346 \times 10^{-4} \sim 7.513 \times 10^{-4}$, 平均值为 5.539×10^{-4} 。并呈现夏、秋季高(平均值为 5.829×10^{-4}), 秋、冬季低(平均值为 4.850×10^{-4})的季节性变化特征^[24]。洞穴内部空气 CO_2 浓度与国内已经报道监测洞穴相比

明显偏低^[25-26], 可能是由于洞穴封闭程度存在差异造成, 但是夏季时洞穴空气中 CO_2 浓度整体还是高于大气 CO_2 。

2016 年 9 月至 2017 年 10 月洞穴入口处 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 $-10.5\% \sim -15.5\%$, 平均值为 -12.6% ; 洞穴大厅 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 $-9.8\% \sim -15.9\%$, 平均值为 -12.9% 。洞穴内部不同位置的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 存在明显季节性差异, 夏季的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 明显偏负于冬季(图 2)。

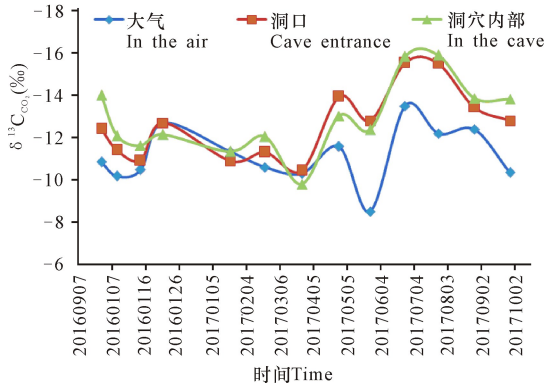


图 2 凉风洞洞穴 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 季节性变化

Fig. 2 Seasonal change of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ in and out of the Liangfeng cave

8 地下河泉水碳循环特征

8.1 地下河泉水无机碳浓度及同位素特征

研究区 HCO_3^- 浓度年平均变化特征为背地坪 (4.65 mmol/L) > 毛村 (3.67 mmol/L) > 大岩前 (3.61 mmol/L) > 穿岩 (3.58 mmol/L) > 山湾 (2.42 mmol/L) > 社更岩 (2.1 mmol/L) > 扁岩 (1.59 mmol/L) > 小龙背 (0.2 mmol/L), 穿岩、大岩前与毛村地下河出口的 HCO_3^- 浓度相差不大。背地坪因没有外源水补给的影响, 其 HCO_3^- 浓度最大, 为 $3.5 \sim 5.0 \text{ mmol/L}$, 而小龙背则全由大气降水直接补给且位于碎屑岩区, 所以其 HCO_3^- 浓度最小, 为 $0.1 \sim 0.4 \text{ mmol/L}$, 两地 HCO_3^- 浓度比较, 前者是后者的约 10 倍。小龙背外源水进入岩溶区后, 水岩气相互作用加强, 在运移的过程中 HCO_3^- 浓度不断上升^[27]。

从上游到下游 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐偏负。外源水(小龙背) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在 $-4.01\% \sim -11.67\%$, 混合水(扁岩、社更岩、山湾) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在 $-8.7\% \sim -13.1\%$, 岩溶水在 $-10.47\% \sim -16.5\%$, 其中以无外源水补给的背地坪 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最负(图 3)。此结果与潮田河流域 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值^[28] 变化一致。外源水由于经过长时间的地表运移, 与大气 CO_2 充分交换, 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正。而岩溶泉水比理论值 ($-8.36\% \sim -11.5\%$) 偏负, 说明水中 HCO_3^- 更多来自土壤 CO_2 。

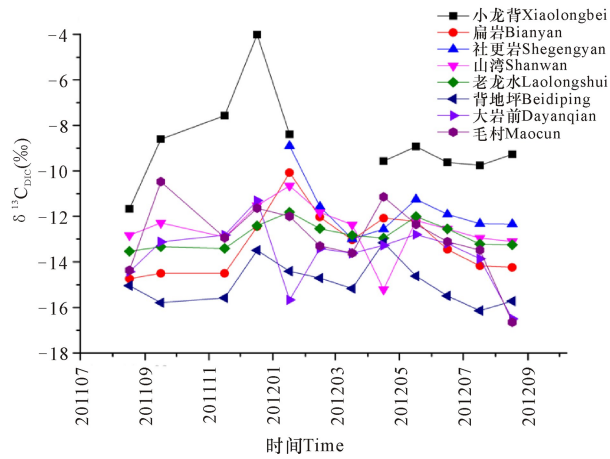


图3 不同监测点 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值变化

Fig. 3 Dynamic variation of $\delta^{13}C_{DIC}$ in different monitoring points

8.2 岩溶水与外源水无机碳及碳通量对比

以砂岩地区硅酸盐风化来源的小龙背地表水和白云岩地区碳酸盐岩风化来源的背地坪岩溶水为例, 小龙背外源水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值为 $-4.01\% \sim -11.67\%$, 平均值为 -8.68% 。硅酸盐岩地区岩石风化消耗的 CO_2 全部来自于大气, 其同位素值接近大气 CO_2 的同位素值 -8% 。背地坪岩溶水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值为 $-13.49\% \sim -16.14\%$, 平均值为 -14.87% ^[29]。桂林地区土壤有机质碳库的 $\delta^{13}C$ 主要受 C3 植被控制, 其值为 $-21.27\% \sim -26.19\%$, 平均值为 -23.94% ^[19], 海相沉积碳酸盐岩具有与海水相同的 $\delta^{13}C$ 值, 经测定, 其值为 $-1.22\% \sim 1.70\%$, 平均值为 0.144% , 岩溶水无机碳来源为大气/土壤 CO_2 溶

表1 小龙背外源水流入岩溶区后增加的碳汇通量

Table 1 Increased carbon sink flux after Xiaolongbei allogenic water flows into karst zone

月份 Month	小龙背流量 Xiaolongbei runoff($\times 10^6$ L)	小龙背 Xiaolongbei		扁岩 Bianyan		毛村 Maocun	
		HCO_3^- (mmol/L)	碳通量 Carbon flux (kg)	HCO_3^- (mmol/L)	碳通量 Carbon flux(kg)	HCO_3^- (mmol/L)	碳通量 Carbon flux(kg)
201109	16.76	0.4	80.45	1.3	261.46	3.9	784.37
201110	10.63	0.4	51.02	1.9	242.36	3.9	497.48
201111	7.91	0.4	37.97	2.0	189.84	4.3	408.16
201112	10.19	0.3	36.68	1.9	232.33	3.8	464.66
201201	16.12	0.4	77.38	2.0	386.88	3.9	754.42
201202	17.45	0.2	41.88	1.0	209.40	3.7	774.78
201203	83.53	0.4	400.94	1.0	1 002.36	3.8	3 808.97
201204	96.15	0.2	230.76	0.9	1 038.42	3.6	4 153.68
201205	78.85	0.3	283.86	1.3	1 230.06	3.6	3 406.32
201206	173.23	0.2	415.75	1.0	2 078.76	3.2	6 652.03
201207	58.80	0.2	141.12	1.1	776.16	3.3	2 328.48
201208	99.36	0.2	238.46	1.0	1 192.32	3.5	4 173.12
合计 Total	668.98		2 036.28		8 840.35		28 206.47

解碳酸盐岩, 因此其同位素值介于二者之间。

小龙背地表水和背地坪岩溶水年无机碳通量分别为 $3.67 t \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$ 和 $87.36 t \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$ (以 HCO_3^- 计)。碳酸盐地区是硅酸盐地区的 23.8 倍, 并且随着流量的增加, 背地坪岩溶水无机碳通量更高。如果以 $CaSiO_3$ 计, 硅酸盐的溶蚀速率为 $3.49 t \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$ ($9.54 \times 10^{-11} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)。如以 $CaCO_3$ 计, 碳酸盐岩的溶解速率为 $71.61 t \cdot km^{-2} \cdot a^{-1}$ ($2.27 \times 10^{-9} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$), 比硅酸盐地区高 2 个数量级^[30]。

8.3 外源水的增汇作用

2011 年 9 月至 2012 年 8 月, 小龙背外源水的流量为 6.69×10^8 L, 如不考虑流经地表时水分的蒸发, 最后全部由毛村出口流出。小龙背外源水的碳通量为 2.036 t; 经过一段距离的水岩相互作用后, 到达扁岩, 其碳通量增加至 8.840 t; 当小龙背的水汇入毛村地下河出口处, 其碳通量增加至 28.206 t, 其中一半来自大气 C 沉降(表 1)。

毛村地下河岩溶区面积 $7.6 km^2$, 因小龙背外源水增加的大气 C 沉降为 14.103 t, 那么岩溶区因小龙背外源水的汇入而增加的碳汇为 $1.856 t/(km^2 \cdot a)$, 对于整条地下河系统, 毛村总出口年 HCO_3^- 平均浓度为 $3.67 mmol/L$, 年流量 4.25×10^9 L, 产生大气 C 沉降为 93.58 t, 岩溶区碳汇量为 $12.31 t/(km^2 \cdot a)$ 。小龙背外源水增加的碳汇量占整个区域碳汇量的 15.1%。

9 展望

经过十多年的科研积累,桂林毛村岩溶关键带的研究对碳在植被层-土壤层-岩石层-地下水无缝连续体中的迁移转化有了初步的认识,并形成了一套包括岩溶生物地球化学、岩溶水文过程、同位素示踪技术等在内的野外及室内研究方法,为流域尺度岩溶关键带碳循环的研究提供了技术支持和理论基础,但还存在以下两个问题亟待解决:

9.1 关注碳循环过程中的生物作用

从低等植物藻类、地衣、苔藓到高等植物 C₃、C₄ 植物,其新陈代谢均会产生大量的 CO₂ 和低分子有机酸促进碳酸盐岩的溶解,桂林殖居在碳酸盐岩浅层的低等植物对碳酸盐岩溶解速率可提高 26.4%~64.0%;而生物酶碳酸酐酶的存在亦加速碳酸盐岩的溶解。

高浓度 HCO₃⁻ 的岩溶水体中可刺激水生植物的繁殖,同时将无机碳转化为有机碳,利用 HCO₃⁻ 作为碳源是沉水植物在进化过程中对水生生境的重要适应机制,但并不是所有的水生植物都能够直接利用 HCO₃⁻ 作为其光合的碳源^[31],大约有 50% 的水生被子植物除了利用 CO₂ 外,还使用 HCO₃⁻ 作为无机碳源^[32]。目前,我们对碳酸盐岩溶解消耗大气/土壤环境中 CO₂,形成 HCO₃⁻ 进入水体后所发生的物理、化学和生物过程,还知道得很少,特别需要加强对这一领域的研究。

9.2 现代 CO₂ 在岩溶关键带中的周转量及周转时间

岩溶作用是否是真正意义上大气 CO₂ 汇的争论,主要来自碳酸盐岩溶蚀的可逆反应过程,但最近的研究结果有两点证据揭示岩溶碳汇客观存在,且具有较好的稳定性:其一,岩溶水中的无机碳在水生植物光合作用下,将无机碳转化为有机碳,不仅使岩溶碳汇与生物有机碳汇结合在一起,同时也降低了方解石在水体中的饱和度,提高了无机碳在水体中的稳定性^[33];其二,Adamczyk 等^[34]的研究结果显示,水中 CO₂ 比原有认识要稳定得多,暗示岩溶地下水回到地表后,水体中 HCO₃⁻ 并不会再次全部转化为 CO₂ 回到大气,而是相对稳定的,从而为估算岩溶净碳汇奠定了理论基础。同时由于有机过程(水生植物、微生物及土地利用变化等)的参与,岩溶碳汇量在增加的同时也变得更加稳定。现代 CO₂ 在岩溶关键带中的周转量及周转时间是决定岩溶区究竟能发挥多大增汇作用的关键,该领域的研究成果还非常稀少,亟需加强。

参考文献:

- [1] COUNCIL N R. Basic research opportunities in earth science[M]. Washington D C: The National Academies Press, 2001.
- [2] BANWART S A, BERNASCONI S M, BLOEM J, et al. Soil processes and functions in critical zone observatories: Hypotheses and experimental design[J]. Vadose Zone Journal, 2011, 10(3): 974-987.
- [3] BANWART S, MENON M, BERNASCONI S M, et al. Soil processes and functions across an international network of critical zone observatories: Introduction to experimental methods and initial results[J]. Comptes Rendus Géoscience, 2012, 344(11/12): 758-772.
- [4] HRUSKA J, KRAM P, JAKUB H, et al. Increased dissolved organic carbon (DOC) in Central European streams is driven by reductions in ionic strength rather than climate change or decreasing acidity[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(12): 4320-4326.
- [5] 杨宗喜, 唐金荣, 周平, 等. 大数据时代下美国地质调查局的科学新观[J]. 地质通报, 2013, 32(9): 1337-1343.
YANG Z X, TANG J R, ZHOU P, et al. Earth science research in U. S. geological survey under the big data revolution[J]. Geological Bulletin of China, 2013, 32(9): 1337-1343.
- [6] AMUNDSON R, RICHTER D D, HUMPHREYS G S, et al. Coupling between biota and earth materials in the critical zone[J]. Elements, 2007, 3: 327-332.
- [7] DIMITRIOU E, MOUSSOULIS E, STAMATI F, et al. Modelling hydrological characteristics of Mediterranean Temporary Ponds and potential impacts from climate change[J]. Hydrobiologia, 2009, 634(1): 195-208.
- [8] 赵其国, 滕应. 国际土壤科学研究的新进展[J]. 土壤, 2013, 45(1): 1-7.
ZHAO Q G, TENG Y. New advances in international soil science[J]. Soils, 2013, 45(1): 1-7.
- [9] 安培浚, 张志强, 王立伟. 地球关键带的研究进展[J]. 地球科学进展, 2016, 31(12): 1228-1234.
AN P J, ZHANG Z Q, WANG L W. Review of earth critical zone research[J]. Advances in Earth Science, 2016, 31(12): 1228-1234.
- [10] 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, 40(13): 1210-1213.
YUAN D X. Sensitivity of karstification to environmental changes and its records[J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(13): 1210-1213.
- [11] 徐祥明, 曹建华, 李小方, 等. 岩溶环境下牧草光合速率日动态和水分利用效率研究[J]. 江苏农业科学, 2007(3): 161-165.

- XU X M, CAO J H, LI X F, et al. Study on daily dynamics and water use efficiency of forage photosynthesis rate in karst environment[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2007(3):161-165.
- [12] 余龙江, 刘彦, 李为, 等. 不同地质背景下黄荆的光合蒸腾及水分利用效率比较[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1100-1106.
- YU L J, LIU Y, LI W, et al. Photosynthesis, transpiration and water use efficiency of *Vitex negundo* under different geological background[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(3):1100-1106.
- [13] 涂春艳. 岩溶区榿木和马尾松凋落物分解研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2016.
- TU C Y. Study on leaf litters decomposition of *Loropetalum Chinense* and *Pinus massoniana* in karst area [D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2016.
- [14] 杨慧, 白冰, 谢银财, 等. 桂林毛村岩溶区自然植被土壤团聚体中腐殖质组成初步研究[J]. 中国岩溶, 2016, 35(1):19-26.
- YANG H, BAI B, XIE Y C, et al. A preliminary study on soil humus in soil aggregates of natural vegetation in karst area, Maocun, Guilin [J]. Carsologica Sinica, 2016, 35(1):19-26.
- [15] 严毅萍, 曹建华, 杨慧, 等. 岩溶区不同土地利用方式对土壤有机碳碳库及周转时间的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(2):144-149.
- YAN Y P, CAO J H, YANG H, et al. The impact of different soil types on soil organic carbon pool and turnover in karst area[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2012, 26(2):144-149.
- [16] 严毅萍, 曹建华, 尹辉, 等. 典型岩溶区不同土地利用方式对土壤有机碳储量及其矿化速率的影响[J]. 水土保持通报, 2011, 31(5):13-17.
- YAN Y P, CAO J H, YIN H, et al. Influences of land use on storage and decomposition rate of soil organic carbon in karst area[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2011, 31(5):13-17.
- [17] 陈家瑞, 曹建华, 梁毅, 等. 石灰土发育过程中土壤腐殖质组成及其与土壤钙赋存形态关系[J]. 中国岩溶, 2012, 31(1):7-11.
- CHEN J R, CAO J R, LIANG Y, et al. Relationship of the humus components and the calcium form with the development of limestone soil[J]. Carsologica Sinica, 2012, 31(1):7-11.
- [18] 严毅萍, 曹建华, 梁毅, 等. 桂林毛村岩溶区三种亚类石灰土有机碳矿化研究[J]. 地球与环境, 2012, 40(2): 219-226.
- YAN Y P, CAO J H, LIANG Y, et al. Organic carbon storage and decomposition rate of three subcategories of calcareous soil in karst area[J]. Earth and Environment, 2012, 40(2):219-226.
- [19] 曹建华, 周莉, 杨慧, 等. 桂林毛村岩溶区与碎屑岩区林下土壤碳迁移对比及岩溶碳汇效应研究[J]. 第四纪研究, 2011, 31(3):431-437.
- CAO J H, ZHOU L, YANG H, et al. Comparison of carbon transfer between forest soils in karst and clastic areas and karst carbon sink effect in Maocun village of Guilin [J]. Quaternary Science, 2011, 31(3):431-437.
- [20] SMITH K S, JAKUBZICK C, WHITTAM T S, et al. Carbonic anhydrase is an ancient enzyme widespread in prokaryotes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999, 96(26):15184-15189.
- [21] TRIPP B C, SMITH K, FERRY J G. Carbonic anhydrase: New insights for an ancient enzyme[J]. Journal of Biological Chemistry, 2001, 276(52):48615-48618.
- [22] 黄芬, 张春来, 杨慧, 等. 中国岩溶碳汇过程与效应研究成果及展望[J]. 中国地质调查, 2014, 1(3):57-66.
- HUANG F, ZHANG C L, YANG H, et al. Achievements and prospects in the study of karst carbon sink processes and effects in China[J]. Geological Survey of China, 2014, 1(3):57-66.
- [23] 黄黎英, 曹建华, 何寻阳, 等. 几种低分子量有机酸对石灰岩溶蚀作用的室内模拟试验[J]. 地球与环境, 2006, 34(3):44-50.
- HUANG L Y, CAO J H, HE X Y, et al. Simulation experiment on limestone dissolution by some low-molecular-weight organic acid[J]. Earth and Environment, 2006, 34(3):44-50.
- [24] 吴夏, 潘谋成, 曹建华, 等. 开放洞穴环境变化特征及其影响因素——以桂林凉风洞为例[J]. 中国岩溶, 2018, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/45.1157.P.20180723.1202.006.html>.
- WU X, PAN M C, CAO J H, et al. The characteristics of open cave environment and its influencing factors; In Liangfeng cave, Guilin [J]. Carsologica Sinica, 2018, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/45.1157.P.20180723.1202.006.html>.
- [25] 班凤梅, 蔡炳贵. 北京石花洞空气环境主要因子季节性变化特征研究[J]. 中国岩溶, 2011, 30(2):132-137.
- BAN F M, CAI B G. Research on seasonal variations of the air's main environmental factors in the Shihua Cave, Beijing [J]. Carsologica Sinica, 2011, 30(2):132-137.
- [26] 张萍, 杨琰, 孙喆, 等. 河南鸡冠洞 CO₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较[J]. 环境科学, 2017, 38(1):60-69.
- ZHANG P, YANG Y, SUN Z, et al. Comparisons between

- tween seasonal and diurnal patterns of cave air CO₂ and control factors in Jiguan Cave, Henan Province, China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 60-69.
- [27] 黄芬,唐伟,汪进良,等. 外源水对岩溶碳汇的影响——以桂林毛村地下河为例[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(4): 417-421.
HUANG F, TANG W, WANG J L, et al. The influence of allogenic water on karst carbon sink: A case study in the Maocun subterranean river in Guilin, China [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(4): 417-421.
- [28] 李亮. 潮田河流域(岩溶)地质碳汇过程及通量估算研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2013.
LI L. Research on karst/geological carbon sinks process and flux in chaotian watershed, Guilin, China [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Science, 2013.
- [29] CAO J H, WU X, HUANG F, et al. Global significance of the carbon cycle in the karst dynamic system; Evidence from geological and ecological processes[J]. *China Geology*, 2018(1): 17-27.
- [30] HUANG F, ZHANG C L, XIE Y C, et al. Inorganic carbon flux and its source in the karst catchment of Maocun, Guilin, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(2): 1079-1089.
- [31] MABERLY S C, MADSEN T V. Use of bicarbonate ions as a source of carbon in photosynthesis by *Callitriche hermaphrodita* [J]. *Aquatic Botany*, 2002, 73(1): 1-7.
- [32] SANDJENSEN K. Photosynthetic carbon sources of stream macrophytes [J]. *Journal of Experimental Botany*, 1983, 34(139): 198-210.
- [33] CAO J H, HU B, GROVES C, et al. Karst dynamic system and the carbon cycle [J]. *Zeitschrift Für Geomorphologie Supplementary Issues*, 2016, 60(2): 35-55.
- [34] ADAMCZYK K, PRÉMONT-SCHWARZ M, PINES D, et al. Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solution [J]. *Science*, 2009, 326(5960): 1690-1694.

(责任编辑: 陆 雁)