

李强, 靳振江. 岩溶生物地球化学研究的进展与问题[J]. 中国岩溶, 2016, 35(4): 349-356.

DOI: 10.11932/karst20160401

岩溶生物地球化学研究的进展与问题

李强¹, 靳振江²

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要:在CO₂-水-碳酸盐岩活跃的代谢体系中,由于参与岩溶作用过程的二氧化碳来源复杂,因而研究碳酸盐岩环境中二氧化碳在生物介导下所耦联的物质循环过程及其与全球变化的关系成为岩溶生物地球化学学科的主要内容,并使其成为现代岩溶学的重要分支。在分析国内外岩溶学、地球化学、生物学等交叉学科研究成果的基础上,本文简要评述了基于岩溶生物地球化学特性的水土流失与石漠化过程,碳酸盐岩矿物在生物作用下的化学风化、元素释放规律以及控制元素循环的界面过程,碳酸盐岩区土壤-大气界面下的气体循环及其控制因素和过程,碳酸盐岩区有机污染物在环境中的来源、分布规律与降解,微型生物在岩溶水体碳循环过程中的作用等主题的主要研究进展和存在的科学问题。因此,需要以CO₂为核心把岩溶环境中不同尺度上生物有机体参与的地球化学过程联系起来,但人们对生物有机体是如何通过协同作用而改变岩溶环境的,还了解得很少。如果能查明碳酸盐岩-土壤-水-生物相互作用产生的功能,岩溶生物地球化学将进一步拓展CO₂-水-碳酸盐岩相耦合的岩溶作用过程,并在岩溶资源领域和全球变化领域有广阔的应用前景。因此,岩溶生物地球化学需要多学科的协同研究,特别是加强生物过程与岩溶过程的耦合研究,方能解决岩溶领域存在的生态环境问题。

关键词:CO₂-水-碳酸盐岩代谢体系;地球生物;元素循环;全球变化;岩溶生物地球化学

中图分类号:P642.25; P593

文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2016)04-0349-08

0 引言

在岩石圈、水圈、大气圈、生物圈界面上,以CO₂-水-碳酸盐岩相耦合的岩溶作用作为全球碳、水、钙循环的一部分,在塑造岩溶地貌形态、驱动元素迁移、调节大气温室气体浓度、高分辨记录全球环境变化等方面具有重要的作用^[1-2]。为捕捉碳、水、钙循环规律及其耦联的能量转换与物质循环过程(图1),科学家们用地球系统科学思想从全球角度研究岩溶,形成了现代岩溶动力学,在研究方法上将地质学、地理学、地球化学、生物学等多种学科理论和手段相结合^[1]。Vernadsky^[3]将受地质因素和生物作用影响的物质交换过程定义为生物地球化学过程,由于参与岩溶作用过程的二氧化碳来源复杂并与生物圈、岩

石圈及人类活动密切联系(图1),因而研究碳酸盐岩环境中二氧化碳在生物介导下所耦联的物质循环过程及其与全球变化的关系成为岩溶生物地球化学学科的主要内容,并使其成为现代岩溶学的重要分支。由此可见,从全球或区域尺度上研究生物所耦联的CO₂-水-碳酸盐岩相互作用成为岩溶生物地球化学这一学科的关键性科学问题,并涉及到生态环境变化引起的水土流失与石漠化,生物驱动下的碳酸盐岩矿物化学风化、元素释放规律,生物作用下有机污染物在岩溶环境中的来源、分布规律与降解以及微型生物与岩溶水体碳循环,进而为认识岩溶生物地球化学的具体环节及其环境问题提供科学的依据。

要回答生物对岩溶过程的作用这一核心科学问

基金项目:广西自然科学基金(2015GXNSFGA139010和2014GXNSFCA118012);广西科学研究与技术开发计划(桂科合14123001-13和20140122-1);中国地质调查局子项目(DD20160305-05)和中国地质科学院项目(YW201505)

第一作者简介:李强(1978-),男,博士,研究员,主要从事岩溶生物地球化学研究。E-mail: lqiangli@163.com.

收稿日期:2016-02-26

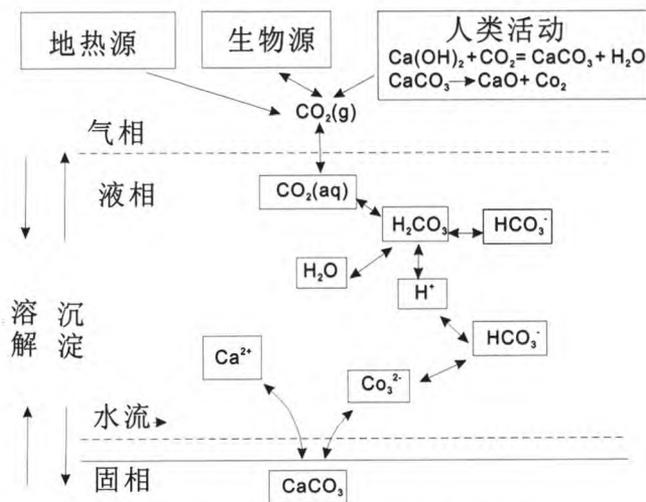


图1 岩溶动力系统概念模型(据袁道先等,2003)

Fig. 1 Conceptual model of the karst dynamics system
(after Yuan et al., 2003)

题,需要岩溶学与生命科学的结合。很显然,明确生物是如何通过其生理、生态功能对岩溶环境产生作用的,特别是阐述生物有机体是如何通过协同作用而改变岩溶环境的,则是岩溶生物地球化学研究范畴。

1 基于岩溶生物地球化学特性的水土流失与石漠化

刘志刚^[4]在广西都安进行野外调查时,认为生境退化条件下的岩溶区土壤易于随着径流沿落水洞进入地下空间,并提出“地下水土流失”概念,与此同时 Jones^[5]以及 Gosden^[6]也都分别指出岩溶区水土流失是一个普遍性的问题,并认为水土流失与植被退化有关。在我国西南岩溶区,由于可溶岩尤其是纯碳酸盐岩造壤能力低,石漠化是土壤侵蚀长期作用的结果,水土流失将加剧石漠化进程,并在不同尺度上改变养分分布及其生物地球化学循环规律。

为阐明水土流失及石漠化进程中养分循环的生物地球化学特征, Li 等^[7]将土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值作为评估 SOC 周转的一个指标,认为水土流失越强,石漠化越严重,土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值越低,进而影响该区的岩溶作用。罗绪强等^[8]为了解岩溶石漠化过程中地表凋落物稳定氮同位素的变异特征及其影响因素,对贵州省清镇市王家寨峰丛洼地同一流域内不同类型石漠化、不同等级石漠化以及不同干扰方式石漠化地表凋落物的氮同位素组成及其空间分异特征进行了研究,结果表明:随着岩石裸露率逐渐增加,光照强度增强,温度升高,凋落物层及其下伏土壤动物、微

生物和与分解有关的酶活性相应升高,从而加速了凋落物的分解,导致地表凋落物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值趋正。魏兴萍^[9]则利用 ^{137}Cs 、土壤营养元素结合表聚系数研究岩溶地区山坡水土流失,结果表明岩溶地区水土流失强度与营养元素质量分数呈现出非线性变化规律。由于石漠化进程与生态恢复、养分的生物地球化学循环存在一定的滞后性,因而森林植被毁坏,土壤养分随着水土流失作用而流失,加之植被凋落物有机质输入减少,导致土壤退化随着石漠化等级不断增加;而随着石漠化程度增加,因可流失的土壤越来越少,水土流失越来越弱,土壤养分流失微弱^[10]。因此,了解不同尺度上养分循环的生物地球化学特征是认识水土流失与石漠化进程的基础和关键。然而,鉴于岩溶区水土流失强度与石漠化等级呈现出非线性变化关系,如何利用养分指标在不同尺度上表征岩溶区水土流失强度和石漠化演化趋势将是岩溶生物地球化学今后研究的难点和热点问题之一。

2 碳酸盐岩矿物在微型生物作用下的化学风化、元素释放规律以及控制元素循环的界面过程

Kevin 等^[11]认为,岩石的风化并不局限于化学风化和物理风化,在有生物存在的环境中,生物风化在一定情况下可以起主导作用。由于构成岩溶环境的特征岩石是碳酸盐岩,其生物风化过程必然伴随着碳酸盐岩的溶解,并与区域和全球碳循环紧密相关。已有研究表明藻类、细菌、真菌、地衣和苔藓对碳酸盐岩的风化有重要影响,通常情况下它们通过分泌有机酸溶解碳酸盐岩,因此 Sabbioni 和 Zappia^[12]认为碳酸盐岩石质文物的受损主要是由于微型生物分泌的有机酸通过如下反应: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons \text{CaMg}(\text{COO})_2 \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 形成有机酸颗粒造成的。微生物除了能分泌有机酸溶解碳酸盐岩外,微生物释放的碳酸酐酶也能够促进碳酸盐风化^[13]并对碳酸钙形成产生影响^[14],碳酸盐岩溶解速率与土壤碳酸酐酶活性、土壤微生物数量呈显著正相关关系^[15]。碳酸盐岩矿物在光能自养型微生物作用下发生化学风化,那么化能微生物是否同样对碳酸盐岩矿物风化产生影响? Cunningham 等^[16]在美国卡尔斯巴德洞穴国家公园进行细菌、真菌调查时,认为洞穴中存在的一些化能异养微生物能利用不纯碳酸盐岩中的 Fe、Mn、S 等物质进行能量代谢,并对碳酸盐岩的溶蚀产生影响。微生物还原铁锰氧化物的过程

中,往往伴随着不同类型次生矿物的形成,包括蓝铁矿($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)、菱铁矿(FeCO_3)等 Fe(II) 铁矿物、针铁矿等 Fe(III) 矿物和磁铁矿(Fe_3O_4)等 Fe(II) — Fe(III) 混合的铁矿物^[17],进而成为碳酸盐岩红色风化壳中的氧化铁矿物^[18]。此外,铁还原菌希瓦氏菌对绿脱石进行还原之后,其分泌的电子中介体可促使其中的蒙脱石向伊利石转化^[19-20],因而碳酸盐岩红土中的主要粘土矿物即伊利石可能与生物成因有关。

微生物不但能直接参与碳酸盐岩矿物风化过程,而且还能在微生物体外堆积厚凝胶层并粘附在碳酸盐岩表面。Barker 等^[21]利用激光共聚焦扫描显微镜研究发现,微生物细胞周围形成的荚膜能够为微生物生长提供一个合适的环境,其内部 pH 值要比溶液中的 pH 值低一个单位,这对微生物溶蚀碳酸盐岩以及硅酸盐具有重要影响。

碳酸盐岩矿物在微生物作用下发生化学风化过程势必影响元素的生物地球化学循环规律。特别是微生物对白云石成因的研究开拓了岩溶生物地球化学研究的新天地^[22],国外学者通过厌氧细菌培育试验推测白云石的原生沉淀可形成于地球表面之下的环境,这是因为具硫酸盐还原性的细菌吸收 MgSO_4 中的 SO_4^{2-} 进行新陈代谢,并将 Mg^{2+} 释放出来,从而促进白云石的沉淀。然而由于微生物参与碳酸盐岩矿物化学风化过程极其复杂,特别是生物—化学配位体的产生将影响元素释放规律。因此,揭示微型生物在碳酸盐岩矿物化学风化过程中的驱动机制,不仅涉及多个微型生物种间的耦合作用,而且微型生物驱动的元素循环,如碳、钙、氮及硫等循环相互关联是亟待解决的科学问题。总而言之,有关微型生物基因、酶以及代谢过程方面与碳酸盐岩风化相互作用仍然缺乏深入研究。

3 植物根区矿物化学风化、元素释放迁移、形态转化的生物地球化学作用

Ebelmen^[23]提出植物根部分泌的有机酸能够促进土壤矿物的风化,加之主要来源于植物根系呼吸的土壤 CO_2 ,植物根区在岩溶土壤发生和发育过程中起着至关重要的作用。因而 Jakucs 等^[24]资料显示:全球植物根区生物成因的碳酸和有机酸要占总酸量的 80%,它们在岩溶作用中的溶蚀强度达 86.4%。姚凯等^[25]则通过模拟实验间接证明植物根系活化土壤元素(钾、氮、钙)迁移的效力与植物根系的生理活动密切相关。李强等^[26]则通过野外观测发现:桂林

丫吉岩溶试验场随着生态环境条件的改善,土壤二氧化碳浓度呈现出增加的趋势,土壤二氧化碳浓度的升高不但造成 CO_2 —水—碳酸盐岩过程加快,进而造成 S31 泉的碳酸氢根以及钙离子浓度升高。而生长在石灰性土壤上的白羽扇豆,在缺磷时能够形成特殊的排根,并通过排根分泌大量柠檬酸^[27]。柠檬酸除能促进碳酸盐岩溶解外,还能与 Al、Fe、Ca 和 Zn 等金属离子形成络合物,改变岩溶土壤元素迁移速率以及形态转化。这是因为土壤中的有机酸多为无定型疏松结构,具有很强的物理性吸附金属离子的能力,特别是其结构中大量活性功能基团(羧基、羟基、羰基等)的存在,具有与某些金属离子结合的功能并形成难溶或不溶的有机络合物^[28]。

在植物根区,植物根系还能与土壤中的微生物形成一个联合体,即菌根共生体系,而这类微生物通常称为丛枝菌根真菌(AMF)。丛枝菌根真菌作为最古老的一类共生真菌,几乎与陆生植物同时出现在地球上^[29],并且丛枝菌根真菌促进硅酸盐和碳酸盐等矿物的溶解通过实验室模拟和野外原位研究均得到验证^[30-31]。关于菌根共生体系在碳酸盐岩等矿物中的风化机制,Taylor 等^[32]进行了归纳总结,认为根系和微生物分泌物能够共同促进碳酸盐岩的溶解,此外根系和微生物的呼吸作用除增加土壤溶液中 CO_2 分压外,还能造成土壤 pH 的降低以促进碳酸盐岩溶解,产生土下溶蚀作用。云南路南石林、湖南洛塔石林及福建永安石林等作为土下溶蚀作用的代表形态可能与菌根共生体系密切相关。

碳酸盐岩—土壤—植被系统作为一个密不可分的整体,植物根区产生矿物化学风化后,元素将以不同的比例存在于碳酸盐岩、土壤、植被中。为此,Dijkstra 等^[33]利用各端元的锶同位素比值定量评估不同来源营养元素的比例。在此基础上,刘丛强等^[34]对贵州龙里等地的植物进行取样,利用锶同位素($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)比值进一步估算出大多数植物生长所需的 Ca、Mg 元素 58.88%~85.64% 来源于根系土壤风化所产生的可交换态阳离子。土壤 C : N : P 是有机质或其它成分中的碳素与氮素、磷素总质量的比值,是土壤有机质组成和质量程度的一个重要指标,并反映出土壤内部碳氮磷循环规律,而 C、N、P 作为植物体最基本的组成元素,C : N : P 能够反映出植物生长过程中这些元素的聚集与相对比例的调节过程^[35]。为此,部分学者利用植物—土壤的 C : N : P 化学计量学以及 $\delta^{15}\text{N}$ 来指示岩溶生物地球化学特征及其驱动因素^[36-37],并将其作为当前限制性养分判

断的重要指标之一。因而,碳酸盐岩—土壤—植被碳氮磷生态化学计量学的研究将有助于认识其相互作用的养分调控因素,辨别土壤养分动态平衡的阈值,以及认识岩溶环境中植物根区元素释放迁移、形态转化的生物地球化学作用。

此外,岩溶区外源酸(硫酸、硝酸)的输入不仅能够导致碳酸盐溶解以及土壤中营养元素(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^{+} 等)的流失,而且还造成具有植物毒性元素(如 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 等)的释放,对植被和生态造成破坏,进而扰乱其他营养元素的生物地球化学循环^[34,36-37]。已有研究表明:植物吸收岩溶土壤基质氮是干扰叶片氮同位素指示大气氮沉降可靠性的主要因素^[38]。因此,选择合适的植物受体以尽可能消除其它因素的干扰是准确利用叶片元素同位素开展岩溶生物地球化学研究的关键。

4 碳酸盐岩区不同植被覆盖下的土壤—大气界面的气体循环及其控制因素和过程

土壤碳库在全球碳平衡中具有极其重要的作用。一般估计认为,全球土壤碳库约为 2 500 Gt,其中土壤有机碳库约为 1 550 Gt^[39]。因此,土壤有机碳通过呼吸释放的 CO_2 不但影响土壤与大气快速交换过程,而且还能影响碳酸盐岩风化速率。已有研究表明:土壤中的 CO_2 68% 来自土壤中微生物的呼吸排放,而直接影响土壤微生物活动性的因素与植被类型有关。森林植被的覆盖能够延缓土壤 CO_2 呼吸释放效应,而草地植被生物量小造成土壤 CO_2 呼吸释放较快^[40]。然而,程建中等^[41]采用静态箱—气相色谱法对贵州岩溶地区 4 种不同土地覆被下的土壤 CO_2 释放通量进行观测研究,结果表明:森林($134.1 \pm 78.8 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) > 次生林($70.8 \pm 122.3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) > 玉米地($55.5 \pm 78.0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) > 烧荒地($35.5 \pm 91.4 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$),森林土壤是大气 CO_2 的一个巨大释放源。刘芳等^[42]采用静态箱—气相色谱法在 2006—2007 年对黔中地区退耕荒草地、灌丛、马尾松林和阔叶林土壤甲烷的交换通量进行原位观测则发现亚热带岩溶区非农业土壤是大气 CH_4 的一个吸收汇。

此外,农业生产对土壤有机碳库的效应各异,因此就水稻生产来说,世界上大多数雨养稻作系统中普遍存在土壤有机碳下降的趋势,也是农田甲烷排放的主要来源,对全球温室效应有重要作用。Li 等^[43]认为在岩溶土壤中还存在数量众多的二氧化碳固定细菌,

二氧化碳固定细菌的存在不但改变了土壤—大气界面下的二氧化碳交换量,还能进一步影响碳酸盐岩风化过程,并通过水体中的 ^{13}C 表征出来;而 Ge 等^[44]通过室内模拟实验认为理想状态下,全球陆地生态系统中二氧化碳固定细菌的年碳同化量高达 0.3~3.7 Pg。

部分学者还利用生物学手段研究了岩溶区不同土地利用类型下的土壤酶、土壤微生物数量、微生物生物量特征,认为土壤微生物代谢熵和微生物熵对土地利用方式的响应极其敏感,能够有效指示生态背景对土壤—大气界面气体循环的影响^[45-48]。在此基础上,我们研究团队利用荧光定量 PCR—DGGE 技术探讨了岩溶区不同地貌形态下的微生物多样性和丰度变化,结果表明真菌作为蔗糖酶分泌的主体在土壤碳循环中具有重要的作用,进而证明岩溶土壤在碳储方面具有重要的作用和潜力^[49]。

然而考虑到岩溶土壤有机碳的异质性,因此关于土壤—大气界面下的气体循环及其控制因素和过程需要借助碳动力学模型、地上与地下生物量的数量对碳库的转化速率影响等方面进行深入研究。

5 碳酸盐岩区有机污染物在环境中的来源、分布规律与降解

20 世纪以来,随着工农业和城镇化建设的快速发展,石油化工、冶炼、人工合成有机物、塑料、洗涤剂等的生产及产生的污染增多,加之除草剂和农药的大量使用,使得国内外岩溶地区有机物污染问题越来越突出。王英辉等^[50]针对相对封闭稳定环境条件下的广西桂林大岩洞穴中 PAHs 的污染进行调查,发现在洞穴内部 PAHs 总量为 7.22~117.29 ng/g 并远低于洞外土壤中的含量 51.35~235.73 ng/g,因而外源有机污染的输入在一定程度上将改变岩溶碳循环规律。为此,针对岩溶环境中特别是岩溶水体中存在的有机污染物开展模拟研究发现:大部分细菌能够降解环境中存在的 BPA^[51],而 Kang 等^[52]进一步通过实验证明链霉菌属菌株对 BPA 在第 10 天的降解效果可以高达 90% 以上。Li 等^[53]通过室内实验证明 *S. domuncula laccase* 能利用 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛(丁香醛)作为碳源代谢物质,并通过 *S. domuncula laccase* 的漆酶活性作为环境中丁香醛存在的生物监测指标。

然而,考虑到有机污染物在环境中难以降解,加之岩溶地区存在着大量的洞穴,地下水密切联系,因此岩溶区的环境陷阱效应以及有机污染物对地下水

污染风险应当引起关注。

6 微型生物在岩溶水体碳循环过程中的作用

岩溶作用作为全球碳、水、钙循环的一部分,在全球碳循环中发挥着重要作用。自 IGCP379“岩溶作用与碳循环”组织实施以来,国内外学者分别采用石灰岩溶蚀试片法、水化学法和扩散边界层理论计算了岩溶碳汇潜力, Yuan^[54] 认为全球岩溶碳汇潜力为 6.08×10^8 t/a, 日本学者 Yoshimura 等^[55] 则认为全球岩溶碳汇潜力为 2.4×10^8 t/a。然而,在 CO_2 -水-碳酸盐岩三相不平衡开放系统中,如果没有生命过程的参与,岩溶水体中的 HCO_3^- 极不稳定,当 pH、温度、水动力条件等因素改变后易脱水形成石笋、钙华等沉积物,使二氧化碳重新返回大气。此外, HCO_3^- 在岩溶水体中的稳定性还受人类活动(譬如酸雨)的影响^[37]。针对岩溶作用是否具有碳汇效应,《Science》杂志分别在 2011 年和 2012 年发文进行了争辩^[56-58],争辩的焦点在于是否考虑了生物地球化学过程对岩溶作用的影响。Liu 等^[59] 认为岩溶过程中存在着碳酸盐(岩)风化溶解-全球水循环-水生生物光合作用这一生物地球化学过程,这一生物地球化学过程能够对岩溶水体中增加的 HCO_3^- 产生一个负的气候反馈机制,从而降低大气 CO_2 增加对气候的影响,进而估算出由水循环引起的岩溶碳汇高达 7.05×10^8 t/a,约占全球遗失碳汇的 25% 或占人类活动排放碳总量的 8%,该研究成果为寻找遗失的碳汇以及探讨岩溶碳汇机理提出了一个新的研究方向。在此基础上,章程等^[60] 利用在线监测与加密取样的方法探讨了桂林会仙湿地水生藻类对水体溶解氧、无机碳同位素值的影响,发现白天水体溶解氧含量增加,无机碳同位素值降低 ($-2.27\% \sim -5.03\%$, $\delta^{13}\text{C V-PDB}$),认为在沉水植物较多的水域碳同位素分馏效果最为显著。

然而,由于 Liu 等^[59] 提出的碳酸盐(岩)风化溶解-全球水循环-水生生物光合作用过程认为水体中的 HCO_3^- 主要被藻类通过产氧的光合作用机制固定下来,从而忽视了某些细菌能够固定水体中的 HCO_3^- 并拥有不产氧光合作用途径,这类细菌被称为“好氧不产氧光合异养细菌”(aerobic anoxygenic phototrophic bacteria, AAPB)^[61]。AAPB 广泛分布于海洋、热泉、河流、内陆湖泊等各种环境,其生物量占整个微生物群落的比例,在海洋中约为 11%,在河口中最高可达 34%,而在一些湖泊中的比例甚至超

过了 50%^[62]。由于 AAPB 可利用的碳源十分丰富,如有机酸、碳水化合物、乙醇和复杂的有机体等,因此, AAPB 在水体碳循环中起着重要作用^[63]。国内以焦念志院士为首的研究团队利用海洋 AAPB 建立了包括不产氧光能利用途径的上层海洋碳循环模型,并提出了“微型生物碳泵”理论,认为生物泵导致的颗粒有机碳(Particulate Organic Carbon, POC)向深海的输出是十分有限的,到达海底埋葬的有机碳量大约只有海洋初级生产力的 0.1%,绝大部分 POC 在沉降途中被呼吸降解转化成 CO_2 ,海洋中的有机碳除了颗粒态之外,更主要的是以溶解有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)形式存在的,并占总有机碳的 95% 强,而这其中约有 95% 的 DOC 是生物难以利用的惰性 DOC(Recalcitrant Dissolved Organic Carbon, RDOC)^[64-65]。RDOC 碳库巨大(约 650 Gt),与大气 CO_2 总碳量相当,¹⁴C 测定表明海洋中的 RDOC 年龄可达 4 000~6 000 年,构成了海洋的长期碳储^[64-65]。

鉴于岩溶区分布众多的湖泊、水库、河流等水体, Downing 等^[66] 以及 Yuan 和 Zhang^[67] 研究表明:总面积约为 1.6×10^6 km² 的非碳酸盐型淡水水域对溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)的滞留率仅为 5 gC/(m²·a);而总面积约为 0.18×10^6 km² 的碳酸盐型淡水水域对 DIC 的平均滞留率为 100 gC/(m²·a)。Dittrich 和 Obst^[68] 通过卫星图像发现美国密西根湖以及瑞士卢塞恩湖在夏季会产生季节性的碳酸钙沉积即“泛白事件”,但是藻类繁盛的高峰期与方解石沉淀事件并不同步,仅与微型蓝细菌的繁盛有密切的关系。Raymond 和 Bauer^[69] 利用 ¹⁴C 和 ¹³C 双同位素结果证明从河流输入到海洋中的有机碳在微生物作用下造成 DOC 年龄偏低;Bristow 等^[70] 在研究美国绿河组剖面的有机碳、硅酸盐和碳酸盐含量的关系时发现微生物在有机碳沉积过程中具有重要的作用;Smith 等^[71] 发现北美石油形成过程中的有机碳来源于微生物活动,以上研究说明微型生物在全球碳循环中扮演着重要的角色。

针对 AAPB 在淡水中的分布状况,赵吉睿等^[72]、陈晓洁等^[73] 主要研究了乌梁素海、玛珥湖中好氧不产氧光合细菌的群落结构、系统发育多样性特征;Rodrigues 等^[74] 则在巴西的一个岩溶湖中发现一个 AAPB 新种;Krevs 和 Kucinskiene^[75] 对立陶宛境内的石膏岩溶湖中的 AAPB 垂直分布状态进行了调查。然而到目前为止,针对岩溶水体 AAPB 利用 HCO_3^- 的机制以及 HCO_3^- 被消耗后形成的溶解性有

机碳(DOC)和惰性有机碳(RDOC)迁移过程仍不清楚^[54-55,59,67,76],特别是针对AAPB在岩溶水体中的碳汇功能尚未开展相关研究。因此,研究AAPB在岩溶水体中的HCO₃⁻利用机制及其功能对岩溶碳循环的转化时间尺度、过程及通量具有重要的作用。

7 结论

来源复杂并参与岩溶作用过程的二氧化碳是影响岩溶生物地球化学循环过程的核心因素,但由于该过程极其复杂,涉及的因素众多,如何阐明岩溶环境对生命系统的影响和生命系统对岩溶环境的反馈作用是岩溶生物地球化学亟待解决的科学问题。具体包括,基于岩溶生物地球化学特性的水土流失与石漠化过程,碳酸盐岩矿物在生物作用下的化学风化、元素释放规律以及控制元素循环的界面过程,碳酸盐岩区土壤—大气界面下的气体循环及其控制因素和过程,碳酸盐岩区有机污染物在环境中的来源、分布规律与降解,微型生物在岩溶水体碳循环过程中的作用。

回答以上这些岩溶生物地球化学问题需要多方面的协同研究。纵观国内外岩溶生物地球化学研究现状,笔者认为生物特别是微型生物在岩溶生物地球化学中的作用不容忽视,在推动岩溶区物质—能量循环过程中具有重要的作用。因此,开展岩溶生物地球化学研究不仅涉及岩石圈本身,还必须涉及与生物圈及人类活动等各种因子,并且需结合地质学、地理学、地球化学、生物学等多学科的综合分析,才能对岩溶生物地球化学循环过程做出正确推断。

参考文献

- [1] 袁道先,刘再华等著.碳循环与岩溶地质环境[M].北京:科学出版社,2003:1-240.
- [2] 刘再华,Wolfgang Dreybrodt等著.岩溶作用动力学与环境[M].北京:地质出版社,2007:1-237.
- [3] Vernadsky V I L. Biogeochemie[M]. Paris: Sorbonne, 1926: 456.
- [4] 刘志刚.广西都安县石灰岩地区土壤侵蚀的特点和水土保持工作的意见[J].林业科学,1963,8(4):354-360.
- [5] Jones R I. Aspects of the biological weathering of limestone pavements[J]. Proceedings of Geologists' Association, 1965, 76: 421-434.
- [6] Gosden M S. Peat Deposits of Scar Close Ingleborough, Yorkshire[J]. Journal of Ecology, 1968, 56: 345-353.
- [7] Li Q, Li Z Y, Liang J H, et al. $\delta^{13}\text{C}$ Characteristics of Soil Organic Carbon in Hilly Karst Area[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2014, 23(6): 2345-2349.
- [8] 罗绪强,王世杰,张桂玲,等.喀斯特石漠化过程中地表凋落物 $\delta^{15}\text{N}$ 特征[J].矿物岩石地球化学通报,2014,33(2):214-220.
- [9] 魏兴萍.基于同位素法监测岩溶槽谷区山坡土壤侵蚀和养分流失[J].农业工程学报,2013,29(22):128-136.
- [10] 盛茂银,刘洋,熊康宁.中国南方喀斯特石漠化演替过程中土壤理化性质的响应[J].生态学报,2013,33(19):6303-6313.
- [11] Hall K, Arocena J M, Boelhouwers J, et al. The influence of aspect on the biological weathering of granites: observations from the Kunlun Mountains, China [J]. Geomorphology, 2005, 67(1):171-188.
- [12] Sabbioni C, Zappia G. Oxalate patinas on ancient monuments: the biological hypothesis[J]. Aerobiologia, 1991, 7(1): 31-37.
- [13] Xiao L, Hao J, Wang W, et al. The up-regulation of carbonic anhydrase genes of *Bacillus mucilaginosus* under soluble Ca^{2+} deficiency and the heterologously expressed enzyme promotes calcite dissolution[J]. Geomicrobiology Journal, 2014, 31(7), 632-641.
- [14] Xiao L, Lian B, Hao J, et al. Effect of carbonic anhydrase on silicate weathering and carbonate formation at present day CO_2 concentrations compared to primordial values[J]. Scientific reports, 2015, 5, 7733,1-10.
- [15] Li Q, He Y Y, Li Z Y. The promoting effect of soil carbonic anhydrase on the limestone dissolution rate in SW China[J]. Carbonates and Evaporites, 2015, DOI 10.1007/s13146-015-0281-2.
- [16] Cunningham K I, Northup D E, Pollastro R M, et al. Bacteria, fungi and biokarst in Lechuguilla Cave, Carlsbad Caverns National Park, New Mexico [J]. Environmental Geology, 1995, 25(1): 2-8.
- [17] Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1):15-23.
- [18] 朱立军,李景阳.碳酸盐岩红色风化壳中的氧化铁矿物[J].地质科学,2001,36(4):395-401.
- [19] Liu D, Dong H, Bishop M E, et al. Reduction of structural Fe(III) in nontronite by methanogen *Methanosarcina barkeri*[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 1057-1071.
- [20] Liu D, Dong H, Bishop M E, et al. Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite minerals by a sulfate-reducing bacterium[J]. Geobiology, 2012, 10: 150-162.
- [21] Barker W W, Welch S A, Chu S, et al. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering [J]. Am Miner, 1998, 83:1551-1563.
- [22] 韩作振,陈吉涛,迟乃杰,等.微生物碳酸盐岩研究:回顾与展望[J].海洋地质与第四纪地质,2009,29(4):29-38
- [23] Ebelmen J J. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates[J]. Annales des Mines, 1945, 7: 3-66.
- [24] Jakucs L, Jakucs L. Morphogenetics of karst regions[M]. Wiley,1977.
- [25] 姚凯,刘映良,黄俊学.喀斯特地区植物根系对土壤元素迁移的影响[J].东北林业大学学报,2011,39(3):81-82.
- [26] 李强,孙海龙,何师意,等.桂林岩溶试验场植物多样性恢复及

- 其水、气效应[J]. 热带地理, 2005, 25(1):5-9.
- [27] Johnson J F, Vance C P, Allan D L. Phosphorus deficiency in *Lupinus albus* (Altered lateral root development and enhanced expression of phosphoenolpyruvate carboxylase) [J]. Plant Physiol, 1996, 112: 31-41.
- [28] 李植斌. 论土壤生物对喀斯特发育的作用[J]. 衡阳师专学报(自然科学), 1987, 6(2):16-21.
- [29] Remy W, Taylor T N, Hass H, et al. Four hundred-million-year-old vesicular arbuscular mycorrhizae [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1994, 91(25): 11841-11843.
- [30] Glowka K R, Arocena J M, Massicotte H B. Extraction of potassium and/or magnesium from selected soil minerals by *Piloterra* [J]. Geomicrobiology, 2003, 20: 99-111.
- [31] Kolo K, Claeys P. In vitro formation of Ca-oxalates and the mineral glushinskite by fungal interaction with carbonate substrates and seawater [J]. Biogeosciences, 2005, 2: 277-293.
- [32] Taylor L L, Leake J R, Quirk J, et al. Biological weathering and the long-term carbon cycle: Integrating mycorrhizal evolution and function into the current paradigm [J]. Geobiology, 2009, 7: 171-219.
- [33] Dijkstra F A, Breemen N V, Jongmans A G, et al. Calcium weathering in forested soils and the effect of different tree species [J]. Biogeochemistry, 2003, 62(3):253-275.
- [34] 刘从强等著. 生物地球化学过程与地表物质循环—西南喀斯特土壤—植被系统生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 1-618.
- [35] Elser J J, Fagan W F, Kerkhoff A J, et al. Biological stoichiometry of plant production: metabolism, scaling and ecological response to global change [J]. New Phytologist, 2010, 186(3):593-608.
- [36] 刘从强等著. 生物地球化学过程与地表物质循环—西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 1-608.
- [37] 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.
- [38] 刘学炎, 肖化云, 刘从强. 植物叶片氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 指示大气氮沉降的探讨 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(4):405-409.
- [39] Lal R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security [J]. Science, 2004, 304:1623-1627.
- [40] 王兵, 姜艳, 郭浩, 等. 土壤呼吸及其三个生物学过程研究 [J]. 土壤通报, 2011, 42(2):483-490.
- [41] 程建中, 李心清, 周志红, 等. 西南喀斯特地区几种主要土地覆被下土壤 CO_2 -C 通量研究 [J]. 地球化学, 2010, 39(3):258-265.
- [42] 刘芳, 刘从强, 王仕禄, 等. 黔中喀斯特石漠化地区土壤温室气体浓度的时空分布特征 [J]. 环境科学, 2009, 30(11):3136-3141.
- [43] Li Q, Wang H, Jin Z, et al. The carbon isotope fractionation in the atmosphere-soil-spring system associated with CO_2 -fixation bacteria at Yaji karst experimental site in Guilin, SW China [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(6): 5393-5401.
- [44] Ge T, Wu X, Chen X, Yuan H, et al. Microbial phototrophic fixation of atmospheric CO_2 in China subtropical upland and paddy soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 113: 70-78.
- [45] Li W, Yu L J, Yuan D X, et al. A study of the activity and ecological significance of carbonic anhydrase from soil and its microbes from different karst ecosystems of Southwest China [J]. Plant and Soil, 2005, 272(1-2), 133-141.
- [46] Chen X, Su Y, He X, et al. Soil bacterial community composition and diversity respond to cultivation in Karst ecosystems [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2012, 28(1), 205-213.
- [47] Gray C J, Engel A S. Microbial diversity and impact on carbonate geochemistry across a changing geochemical gradient in a karst aquifer [J]. The ISME journal, 2012, 7(2): 325-337.
- [48] He X Y, Su Y R, Liang Y M, et al. Land reclamation and short-term cultivation change soil microbial communities and bacterial metabolic profiles [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 92(5):1103-1111.
- [49] 靳振江, 汤华峰, 李敏, 等. 典型岩溶土壤微生物丰度与多样性及其对碳循环的指示意义 [J]. 环境科学, 2014, 35(11):4284-4290.
- [50] 王英辉, 祁士华, 袁道先, 等. 广西岩溶洞穴土壤中多环芳烃污染特征与解析 [J]. 环境科学, 2009, 5:1255-1259.
- [51] Jin C S, Tokuhiko K, Ike M, et al. Biodegradation of bisphenol A (BPA) by river water microcosms [J]. Journal-Japan Society on Water Environment, 1996, 19: 878-884.
- [52] Kang J H, Ri N, Kondo F. *Streptomyces* sp. strain isolated from river water has high bisphenol A degradability [J]. Letters in applied microbiology, 2004, 39(2): 178-180.
- [53] Li Q, Wang X H, Korzhnev M, et al. Potential biological role of laccase from the sponge *Suberites domuncula* as an antibacterial defense component [J]. Biochimica et Biophysica Acta-General Subjects, 2015, 1850(1):118-128.
- [54] Yuan D X. The carbon cycle in karst [J]. Z. Geomorph. N. F., 1997, 108:91-102.
- [55] Yoshimura K, Inokura Y. The geochemical cycle of carbon dioxide in a carbonate rock area, Akiyoshi-dai Plateau, Yamaguchi, Southwestern Japan [M]. Proc. 30th Int. Geol. 1997, 24: 114-126.
- [56] Christina L. An unsuspected carbon sink [J]. Science, 2011, 334(6058):886-887.
- [57] Groves C, Cao J H, Zhang C. Response—carbon shifted but not sequestered [J]. Science, 335(6069):655.
- [58] Rane L C. Carbon shifted but not sequestered [J]. Science, 2012, 335(6069):655.
- [59] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 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(3-4): 162-172.
- [60] 章程, 谢运球, 宁良丹, 等. 桂林会仙岩溶湿地典型水生植物 $\delta^{13}\text{C}$ 特征与固碳量估算 [J]. 中国岩溶, 2013, 32(3):247-252.
- [61] Waidner L A, Kirchman D L. Aerobic anoxygenic phototrophic bacteria attached to particles in turbid waters of the Dela-

- ware and Chesapeake estuaries[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73 (12):3936–3944.
- [62] Shi L, Cai Y, Chen Z, et al. Diversity and abundance of aerobic anoxygenic phototrophic bacteria in two cyanobacterial bloom-forming lakes in China[J]. In *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology*, 2010, 46(4):233–239.
- [63] Yurkov V V, Cstonji J T. New light on aerobic anoxygenic phototrophs. In: Hunter N ed. *The purple phototrophic bacteria*[M]. New York: Springer, 2009, 28:31–35.
- [64] Jiao N Z, Herndl G J, Hansell D A, et al. Microbial Production of Recalcitrant Dissolved Organic Matter: Long-Term Carbon Storage in the Global Ocean[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(8): 593–599
- [65] Jiao N Z, Tang K, Cai H Y, et al. Increasing the Microbial Carbon Sink in the Sea by Reducing Chemical Fertilization on the Land[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2011, 9(1):75.
- [66] Downing J P, Meybeck M, Orr J C, et al. Land and water interface zones[J]. *Water, Air, Soil Pollution*, 1993, 70(1): 123–137.
- [67] Yuan D X, Zhang C. Karst processes and the carbon cycle, final report of IGCP 379 [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2002.
- [68] Dittrich M, Obst M. Are picoplankton responsible for calcite precipitation in lakes? [J]. *Ambio*, 2004, 33(8): 559–564.
- [69] Raymond P A, Bauer J E. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean[J]. *Nature*, 2001, 409(6819):497–500.
- [70] Bristow T F, Kennedy M J, Morrison K D, et al. The influence of authigenic clay formation on the mineralogy and stable isotopic record of lacustrine carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 90:64–82.
- [71] Smith M E, Carroll A R, Scott J J, et al. Early Eocene carbon isotope excursions and landscape destabilization at eccentricity minima: Green River Formation of Wyoming[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 403: 393–406.
- [72] 赵吉睿, 巩瑞红, 李畅游, 等. 三种碳源对乌梁素海好氧不产氧光合细菌群落结构的影响[J]. *湖泊科学*, 2014, 26(1):113–120.
- [73] 陈晓洁, 曾永辉, 简纪常, 等. 玛珥湖好氧不产氧光合细菌 *pufM* 基因 DNA 和 mRNA 的定量及多样性分析[J]. *微生物学通报*, 2012, 39(11):1560–1572.
- [74] Rodrigues S G, Bueno A A D P, Ferreira R L. A new troglolobitic species of *Hyaella* (Crustacea, Amphipoda, Hyaellidae) with a taxonomic key for the Brazilian species[J]. *Zootaxa*, 2014, 3815(2): 200–214.
- [75] Krevs A, Kucinskiene A. Vertical distribution of bacteria and intensity of microbiological processes in two stratified gypsum Karst Lakes in Lithuania[J]. *Knowledge & Management of Aquatic Ecosystems*, 2011, 65(402):170–181.
- [76] Lyons W B, Leslie D L, Harmon R S, et al. The carbon stable isotope biogeochemistry of streams, Taylor Valley, Antarctica [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 32:26–36.

Perspectives on karst biogeochemistry

LI Qiang¹, JIN Zhen-jiang²

(1. *Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China;*

2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract In the karst process, the dissolution of the carbonate minerals, such as CaCO_3 and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, is essential in the presence of water and under a normal atmospheric temperature/pressure environment, involving the consumption of atmospheric CO_2 into $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ and the anion bicarbonate. Usually, the hydration of CO_2 to HCO_3^- is relatively slow, especially in the forward direction, of which the CO_2 are originated from different sources resulting from a complex interaction between geology, climate and hydrology, and also biological components. In this paper, previous researches in the fields of karst, geochemistry and biology were overviewed. The main points of this paper are to address the issues on karst biogeochemistry process, the biological action involving chemical weathering of carbonate rocks and element cycle, the gas circulation in the interface between soil and atmosphere, organic pollutants in the karst environment, as well as the function of microorganism relating to karst carbon cycle, with a major focus on water-soil erosion and rocky desertification. To understand the above problems, the function of earth creatures in the karst environment must be valued.

Key words CO_2 – water – carbonate rock interaction, earth creatures, element cycle, global change, karst biogeochemistry

(编辑 吴华英)