

洗金梅, 宋贤威, 张乐, 等. 喀斯特地下河涌出后 CO₂ 逸散通量的时空格局——基于广西巴马盘阳河[J]. 中国岩溶, 2024, 43(4): 753-765.

DOI: 10.11932/karst2024y009

喀斯特地下河涌出后 CO₂ 逸散通量的时空格局 ——基于广西巴马盘阳河

洗金梅¹, 宋贤威¹, 张乐¹, 林沛新², 韦岳春³,
杨取宝³, 甘文静¹, 杨露¹

(1. 广西大学林学院, 广西南宁 530000; 2. 广西巴马和泰长寿产业有限公司,
广西河池市巴马瑶族自治县 547503; 3. 广西河池市巴马瑶族
自治县气象局, 广西河池 547503)

摘要: 喀斯特流域是岩石风化碳汇的关键区域, 同时也是 CO₂ 逸散研究的热点区域。为探究喀斯特地下河涌出后 CO₂ 分压 ($p\text{CO}_2$) 及其逸散通量的时空变化格局, 选择喀斯特流域巴马盘阳河为对象, 分析水体的 pH、碱度、总溶解性固体 (TDS)、溶解无机碳 (DIC)、溶解有机碳 (DOC)、 $p\text{CO}_2$ 的时空变化特征, 探讨 $p\text{CO}_2$ 的调控因素并估算了 CO₂ 逸散通量。结果表明, 流域内地下水碱度、TDS、DIC 和 $p\text{CO}_2$ 显著高于地表水, 表明喀斯特碳酸盐风化释放大量 DIC 进入地下水, 地下水涌出后产生 CO₂ 逸散降低了地表水 DIC 含量和 $p\text{CO}_2$ 。在时间尺度上, 旱季常规地表、地下水的碱度、TDS、DIC、 $p\text{CO}_2$ 、CO₂ 逸散通量均显著高于雨季, 主要归结于雨季雨水的稀释效应。然而次降雨事件下地表、地下水的 pH、碱度、TDS、DIC、DOC、 $p\text{CO}_2$ 无显著性差异, 可能由于降雨量不足或降雨持续时间短。研究期间, 巴马盘阳河流域地表水、地下水 CO₂ 逸散通量范围分别为 $-0.10 \sim 9.20 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, $-0.12 \sim 17.28 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, 平均 CO₂ 逸散通量分别为 $1.06 \pm 1.46 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ 和 $2.40 \pm 3.14 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, 远高于全球主要大型流域的平均 CO₂ 逸散通量 ($0.64 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)。阐明喀斯特流域的 CO₂ 逸散通量及其时空变化特征对准确评估河流碳收支状况与评估岩石风化碳汇具有重要意义。

关键词: 喀斯特岩溶泉; 溶解无机碳; 河流 CO₂ 分压; CO₂ 逸散通量

创新点: (1) 系统地揭示了喀斯特地下河涌出地表后的 CO₂ 逸散过程和通量; (2) 对比分析了盘阳河流域地表水和地下水的水化学特征与碳含量; (3) 深化了对喀斯特岩石风化碳汇去向的认识, 有助于优化喀斯特河流碳平衡的评估方法。

中图分类号: X143; P641.134 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810 (2024) 04-0753-13

开放科学(资源服务)标识码 (OSID):



0 前言

河流是连接陆地碳库和海洋碳库的纽带, 尤其喀斯特河流具有高浓度溶解无机碳 (DIC), 可通过

DIC 横向迁移和 CO₂ 垂向逸散两种方式参与碳循环^[1-2]。由于水化学、水文、地质和气候变化等的影响, 河流 CO₂ 排放量在长时间和短时间尺度上存在差异^[1, 3-5]。同时, 喀斯特地区岩石风化碳汇通过吸收

资助项目: 广西科技基地和人才专项 (桂科 AD22035032, 桂科 AD23026312); 巴马县人才科技计划项目 (巴人科 20220032)

第一作者简介: 洗金梅 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生态水文。E-mail: 3202722088@qq.com。

通信作者: 宋贤威 (1993—), 男, 讲师, 研究方向为生态水文学。E-mail: sxwkerry@163.com。

收稿日期: 2023-07-20

大气中的 CO_2 或土壤生物成因 CO_2 形成地上碳汇和地下碳汇,可能是陆地生态系统“碳失汇”的重要组成部分^[6]。因此,探究喀斯特河流 CO_2 逸散过程、通量及其影响因素,有助于准确评估喀斯特河流碳收支状况。

河流高二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)是 CO_2 逸散的主要驱动因素,喀斯特河流因碳酸盐岩石风化溶解了大量 DIC,喀斯特河流水体 $p\text{CO}_2$ 与 CO_2 逸散通量远高于非喀斯特河流^[7-8]。如 Lee 等^[9] 估算了 Schwabach 喀斯特河流 CO_2 逸散速率为 $3.16 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$; Van 等^[10] 估算了位于德国南部喀斯特地区 Wiesent 河流 CO_2 逸散速率为 $1.97 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ 。这些数值都大于亚马逊河流($0.83 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)、密西西比河($1.18 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)、尼永河流域($1.49 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)等非喀斯特流域的 CO_2 逸散速率^[11-13]。

由于土壤水和地下水等具有高浓度 DIC 水源的补给,喀斯特流域内河源溪流、泉水、地下水等比河流下游断面具有更高的 $p\text{CO}_2$ ^[14-15]。而且 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 逸散通量通常从河流源区向下游迅速下降,但下降梯度不确定^[15-16]。首先,岩石类型和风化环境影响水体 DIC 来源和浓度,进而影响 $p\text{CO}_2$ 。Lee 等^[8] 研究了中欧喀斯特地区 4 个流域的源头泉和源头水的 DIC 和 $p\text{CO}_2$ 特征,结果表明 DIC 浓度具有很强的空间变异性,这很可能与其各自来源的地下水化学成分有关。Van 等^[10] 研究发现德国中部岩溶河中的 $p\text{CO}_2$ 在源泉处最高($21\,400 \pm 2\,400 \mu\text{atm}$),但在下游河口附近 $p\text{CO}_2$ 降为源泉处的 6%。其次,雨水会加速陆地碳酸盐的溶解和碳酸盐碎屑的输出,同时增强地下水中的矿物风化,增加岩溶水体系统中的 DIC 含量^[8, 17-18]。覃蔡清等^[19] 研究喀斯特关键带 DIC 对降雨事件的响应,结果发现流量相同时泉水中的 DIC 浓度及其单位时间的输出量均高于地表水。丁虎等^[20] 在喀斯特地区监测降雨过程中水化学动态变化特征时也发现降雨时泉水的 $p\text{CO}_2$ 升高,溪水的 $p\text{CO}_2$ 降低。此外,在喀斯特地区由于水的侵蚀作用会形成洞穴,存在着烟囱效应,导致洞穴里的空气与大气相通,影响着洞穴内的 CO_2 浓度和地下河的 CO_2 逸散通量^[21]。当水中 CO_2 逸散到大气时,促进化学反应 $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 向正反应方向进行, CO_2 逸散通量增加导致岩石风化固定的部分碳汇重新返回大气,未考虑喀斯特河流 CO_2 逸散通量可能高估岩

石风化碳汇^[22]。因此,分析喀斯特地区地下河涌出后 CO_2 逸散的时空格局,并解析 CO_2 逸散对降雨的响应特征是量化 CO_2 逸散通量及其对岩石风化碳汇影响的关键问题。

本研究以地下河涌出形成的广西巴马盘阳河流域地表水和地下水为研究对象,在 2022 年 7 月至 2023 年 4 月分别基于降雨事件对巴马盘阳河流域的地表水和地下水进行雨前、雨中、雨后的连续观测采样,同时进行每月两次的雨前常规采样,旨在(1)分析喀斯特流域地表水和地下水水体碳组分的时空变化及其对降雨的响应特征,(2)探讨地表水和地下水 $p\text{CO}_2$ 变化特征的影响因素,并估算喀斯特河流 CO_2 逸散通量。本研究可为准确估算喀斯特地区岩石风化碳汇提供理论和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

盘阳河位于广西的西北部($106^\circ 51' \text{E} \sim 107^\circ 23' \text{E}$, $23^\circ 51' \text{N} \sim 24^\circ 23' \text{N}$),是珠江流域西江水系红水河的一级支流。盘阳河发源于凤山县乔音乡,全长 142.8 km,流域面积 $2\,589 \text{ km}^2$,流域海拔为 172~1 317.8 m,平均坡降 2.98‰。盘阳河在巴马境内长 31.8 km,经过长距离的地下暗河后在百魔洞涌出地表,经岩滩水库汇入红水河,百魔洞到岩滩水库直线距离为 22.9 km。流域大部分地区是石炭系至三叠系地层,岩石类型主要是砂岩、页岩和石灰岩,土壤类型主要为石灰土、砂页岩红壤、黄红壤、黄壤^[23]。盘阳河流域属于南亚热带季风气候带,夏季高温多雨,冬季温和干燥,根据流域内巴马县气象站实测资料统计,区域多年平均降雨量 1 518.4 mm;多年平均蒸发量 1 459.2 mm;多年平均气温 20.4°C 。每年 5—10 月为丰水期,11 月—翌年 4 月为枯水期,丰水期径流量约占全年的 87.8%,枯水期径流量平均仅占 12.2%。植被类型主要是南亚热带季风常绿阔叶林、常绿、落叶阔叶混交林。

1.2 采样方法

从 2022 年 7 月到 2023 年 4 月对巴马盘阳河地表水和地下水进行采样,分别开展每月两次常规采样,以及降雨事件(雨前、雨中、雨后)采样。共布设 9 个采样点(图 1),其中 S1 为百魔洞,即盘阳河地下

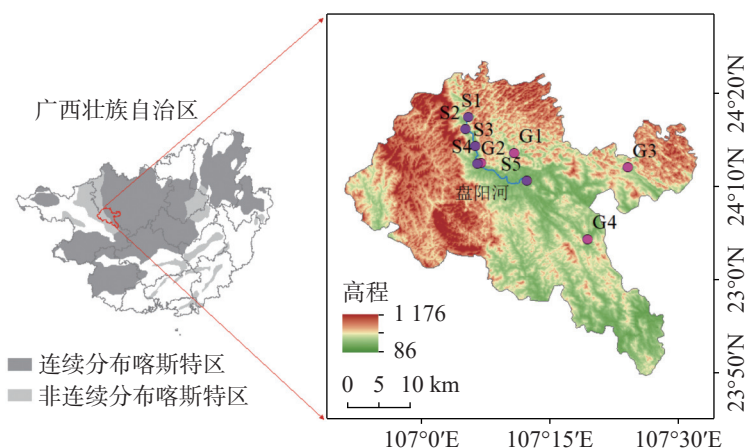


图 1 巴马盘阳河采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling points in the Panyang river of Bama

暗河涌出成为地表河的出口点。S1 到 S5 分别是盘阳河从上游到下游的地表水采样点, G1 到 G4 是盘阳河流域的地下水采样点。在每个采样点采集 200 mL 保存在高密度聚乙烯瓶, 随后放在保温箱运送到实验室冷藏(4 ℃)保存。

1.3 分析方法

使用便携式多参数水质测定仪(Myron L II)测定水样的 pH、总溶解性固体(TDS)。水样经 0.45 μm 纤维微孔滤膜过滤后, 取 20 mL 过滤水样, 用甲基橙作为指示剂, 用 0.025 mol·L⁻¹ 盐酸滴定碱度(以 CaCO₃ 计)。通过测定水样中的 DIC、pH 和水温(*T*)计算表层水体 *p*CO₂。取 15 mL 过滤水样使用总有机碳分析仪(Multi N/C 3100)测定溶解性总碳(DTC)、溶解性无机碳(DIC)、溶解性有机碳(DOC)。本研究使用到的气象数据(风速、气温、降雨量)源于广西巴马瑶族自治县气象局。

1.4 数据处理与统计

1.4.1 *p*CO₂ 计算方法

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3^*]}{PCO_2} = 10^{(7 \times 10^{-5} \times T^2 - 0.016T - 1.11)} \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[H^+] \times [HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 10^{(-1.1 \times 10^{-4} \times T^2 + 0.012T - 6.58)} \quad (2)$$

$$PCO_2 = \frac{[H_2CO_3^*]}{K_{CO_2}} = \frac{10^{-pH} \times [HCO_3^-]}{K_{CO_2} \times K_1} \quad (3)$$

其中, K_{CO_2} 是水相 CO₂ 的解离平衡常数, K_1 是 HCO₃⁻ 的解离平衡常数, *T* 为原位测定温度(℃), [H₂CO₃*] 水相 CO₂ 和碳酸(H₂CO₃) 的总和, 由于水体的 pH 范

围为 7~8, 水中的 DIC 大部分以 HCO₃⁻ 的形态存在, 所以 [HCO₃⁻] 为实验测定的水体中的 DIC 的浓度, 单位为 mmol·L⁻¹。

1.4.2 CO₂ 通量的计算

$$F = k_x \times K_h \times (pCO_{2aq} - pCO_{2air}) \quad (4)$$

$$\ln K_h = -58.0931 + 90.5069 \left(\frac{100}{T_k} \right) + 22.294 \ln \left(\frac{T_k}{100} \right) \quad (5)$$

$$k_x = k_{600} \times \left(\frac{S_c}{600} \right)^{-0.66} \quad (6)$$

$$k_{600} = 2.07 + 0.215 \times U_{10}^{1.7} \quad (7)$$

$$S_c = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3 \quad (8)$$

其中, *F* 为河流与大气的 CO₂ 通量 [mmol·(m²·d)⁻¹]; k_x 为气体转移速度 (cm·h⁻¹), K_h 为亨利系数, 即气体溶解度, 单位为 mol·(L·atm)⁻¹。 k_{600} 为 SF₆ 气体的交换系数 (cm·h⁻¹), S_c 为 *t* 摄氏度条件下的 CO₂ 的 Schmidt 常数, U_{10} 为水面上方 10 m 风速 (m·s⁻¹), *t* 为水温 (℃), T_k 为水体绝对温度 (K)。 pCO_{2aq} 为水体二氧化碳分压 (μatm), pCO_{2air} 为大气二氧化碳分压 (μatm)。根据 NOAA 官网公布的数据, 本研究中大气二氧化碳分压采用 418 μatm。

使用 SPSS 21.0 进行数据处理和统计分析, 包括单因素方差分析, 在 0.05 的显著性水平上检验 *p*CO₂、DIC、pH、TDS、碱度、DOC 不同采样时间之间的差异以及同一采样时间不同采样点之间的差异。同时进行了 *p*CO₂ 与 DIC、DOC、和 DIC 与碱度、TDS 的相关性分析。利用 Origin2021 Pro 软件作图分析 *p*CO₂、DIC、pH、TDS、碱度、DOC 的时间以及空间分布。

2 结 果

2.1 地表水和地下水pH、碱度、TDS 的时空变化特征

河流水化学指标的空间变化特征如图2, 雨季常规和旱季常规的地表水 pH 从上游到下游均无显著性差异(图2a)。雨季雨中地表水的 pH 从上游到下游呈增大的趋势, 但增加的趋势不显著(图2a)。在雨季, 雨中地表水的碱度与 pH 的变化趋势刚好相反(图2b)。雨季常规、雨季雨中地下水的 pH 从上游到下游呈现先降低后升高的趋势, 而旱季常规地下水的 pH 从上游到下游呈增大的趋势(图2a)。雨季常规和旱季常规的地下水碱度从上游到下游均

无显著性差异(图2b)。雨季雨中、旱季常规地表水的碱度从上游到下游呈降低的趋势, 旱季常规地表水下降趋势较为明显(图2b)。雨季雨中地下水的碱度总体上呈增加的趋势(图2b)。雨季常规地表水的 TDS 从上游到下游呈降低的趋势, 而旱季常规地表水的 TDS 变化趋势与雨季常规的刚好相反(图2c)。雨季常规和雨季雨中的地下水的 TDS 从上游到下游均呈增大的趋势(图2c)。地下水的 pH 显著低于地表水的($p<0.01$)(图3a), 而地下水的碱度、TDS 显著高于地表水的($p<0.01$)(图3b, c)。

在时间尺度上, 地表、地下水雨季常规和雨季雨中的 pH、碱度、TDS 均无显著性差异($p>0.05$)(图3)。流域的水化学参数存在明显的季节性变化, 对于地

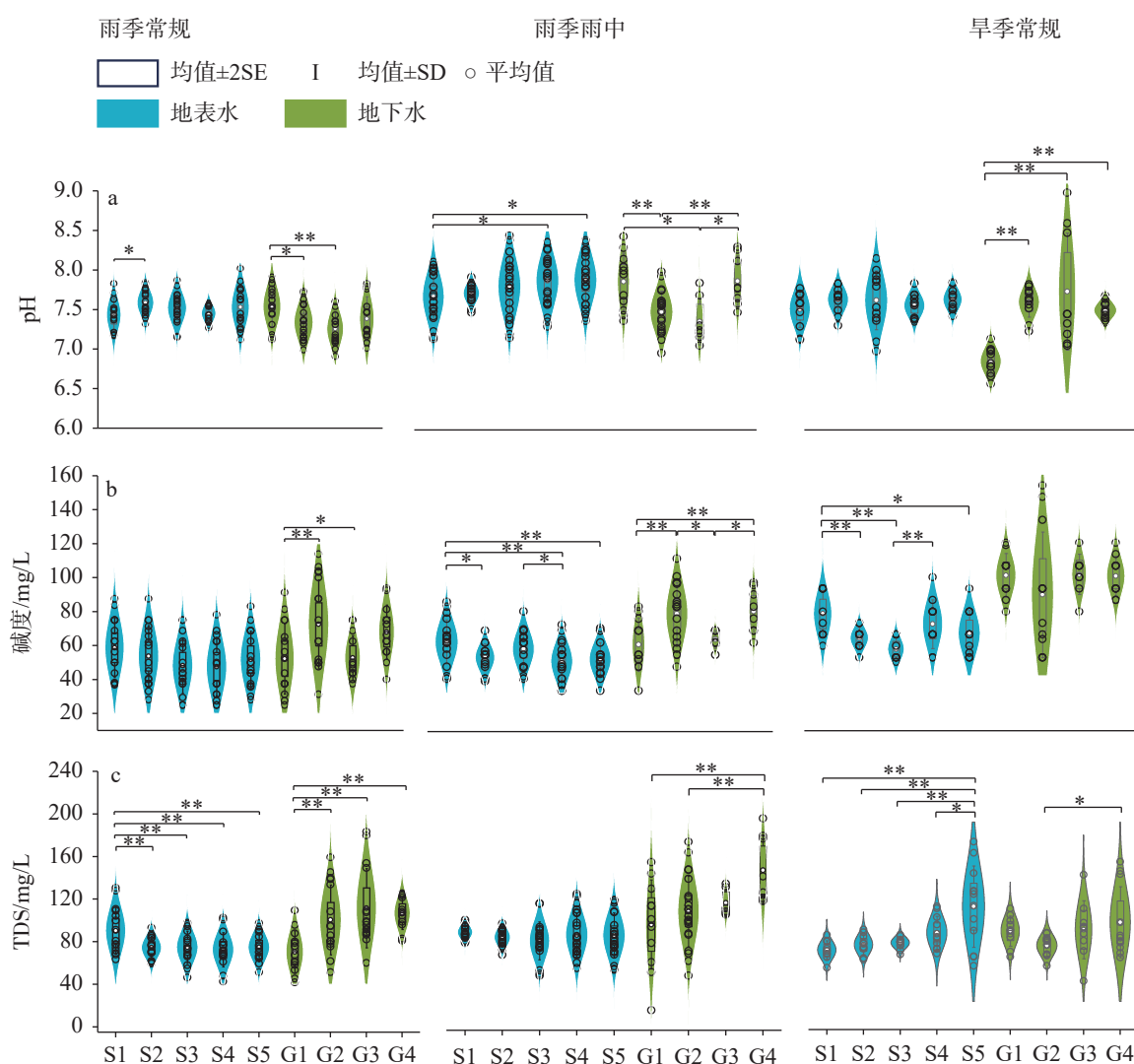


图2 河流 pH、碱度、总溶解性固体(TDS)的空间变化特征

(**表示在 0.01 水平上显著相关, *表示在 0.05 水平上显著相关。S 表示地表水, G 表示地下水。)

Fig. 2 Spatial variations of river pH, alkalinity and TDS

(**: a significant correlation at the 0.01 level; *: a significant correlation at the 0.05 level; S: surface water; G: groundwater)

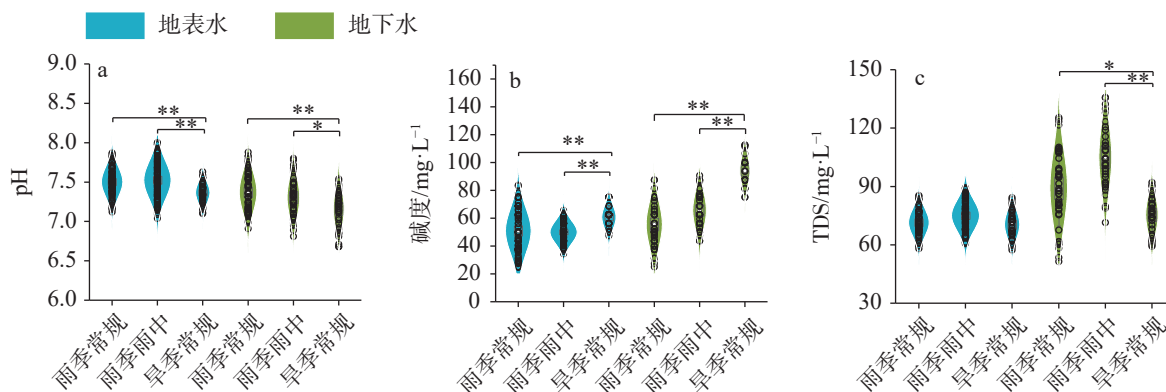


图3 河流 pH、碱度、总溶解性固体(TDS)的时间变化特征(**表示在 0.01 水平上显著相关,*表示在 0.05 水平上显著相关)

Fig. 3 Temporal variations of river pH, alkalinity and TDS

(** : a significant correlation at the 0.01 level; * : a significant correlation at the 0.05 level)

表水而言,雨季常规的 pH 显著高于旱季常规($p < 0.01$)(图 3a),旱季常规的碱度显著高于雨季常规($p < 0.01$)(图 3b),雨季常规和旱季常规 TDS 无显著性差异($p = 0.2$)(图 3c)。对于地下水而言,雨季常规的 pH 显著高于旱季常规($p < 0.01$)(图 3a),旱季常规的碱度显著高于雨季常规的($p < 0.01$)(图 3b),旱季常规的 TDS 显著低于雨季常规($p < 0.01$)(图 3c)。

2.2 地表水和地下水 DIC、DOC、 $p\text{CO}_2$ 的时空变化

河流 DIC、DOC、 $p\text{CO}_2$ 空间变化特征如图 4 所示,雨季常规、雨季雨中和旱季常规的地表水 DIC、DOC 从上游到下游均无显著性差异($p > 0.05$)(图 4a, b)。雨季常规和旱季常规地表水 $p\text{CO}_2$ 从上游到下游均无显著性差异($p > 0.05$)(图 4c)。雨季常规和雨季雨中的地下水 DIC 从上游到下游呈增大的趋势,雨季常规、雨季雨中地下水下游 G4 的 DIC 显著高于 G1、G2 和 G3 的($p < 0.05$)(图 4a)。旱季常规地下水的 DIC 从上游到下游呈先降低后升高的趋势(图 4a)。雨季常规、雨季雨中和旱季常规的地下水 DOC 从上游到下游均呈先升高后降低的趋势(图 4b)。雨季常规的地下水的 $p\text{CO}_2$ 从上游到下游呈增大的趋势且变化具有显著性(图 4c)。雨季雨中地表水 $p\text{CO}_2$ 从上游到下游呈下降的趋势,在地下河刚涌出处(S1)及 S2 的 $p\text{CO}_2$ 显著高于下游 S5 的($p < 0.01$),S3 的 $p\text{CO}_2$ 显著高于 S5($p < 0.05$);雨季雨中的地下水 $p\text{CO}_2$ 从上游到下游呈先升高后降低的趋势且变化具有显著性(图 4c)。旱季常规地下水 $p\text{CO}_2$, G1 处的显著高于 G2、G3 和 G4 的($p < 0.01$)(图 4c)。地下水的 DIC、 $p\text{CO}_2$ 显著高于地表水的($p < 0.01$)(图 5a, c),而地下水的 DOC 显著低于地表水的($p < 0.01$)(图 5b)。

在时间尺度上,地表、地下水雨季常规和雨季雨中的 DIC、DOC、 $p\text{CO}_2$ 无显著性差异($p > 0.05$)(图 5)。流域水体 DIC、DOC、 $p\text{CO}_2$ 存在明显的季节性变化,对于地表水而言,雨季常规的 DIC、DOC 和 $p\text{CO}_2$ 显著低于旱季常规($p < 0.01$),对于地下水而言,旱季的 DIC、DOC、 $p\text{CO}_2$ 显著高于雨季($p < 0.01$)(图 5)。

2.3 河流 CO₂ 逸散通量

盘阳河流域雨季常规、雨季雨中和旱季常规的水体 $p\text{CO}_2$ 均值分别为 $1567.17 \pm 1100.68 \mu\text{atm}$, $1838.84 \pm 1481.73 \mu\text{atm}$, $3825.00 \pm 2764.76 \mu\text{atm}$ 。河流 CO₂ 逸散通量在不同的季节呈现出显著差异。旱季地表水的 CO₂ 逸散通量($2.05 \pm 1.89 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)显著高于雨季($0.40 \pm 0.30 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$),而且旱季地下水 CO₂ 逸散通量($4.72 \pm 4.15 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)约是雨季($1.03 \pm 0.74 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)的 4.6 倍。研究期间,常规地表水和地下水 CO₂ 逸散通量分别为 $1.06 \pm 1.46 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ 和 $2.40 \pm 3.14 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ 。此外,降雨事件也会影响河流 CO₂ 逸散通量,雨季雨中地表水和地下水的 CO₂ 逸散通量($0.44 \pm 0.31 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ 、 $1.15 \pm 0.80 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$)均高于雨季常规地表水和地下水。整体上看,地下水的 CO₂ 逸散通量显著高于地表水($p < 0.01$)(表 1),表明地下水或岩溶泉涌出地表时会向大气释放 CO₂,河流 CO₂ 逸散通量从源头往下游呈下降趋势(表 1)。

3 讨论

3.1 岩溶泉水体 $p\text{CO}_2$ 时空变化及调控因素分析

在喀斯特地区,地下水受到植被覆盖、土壤类型

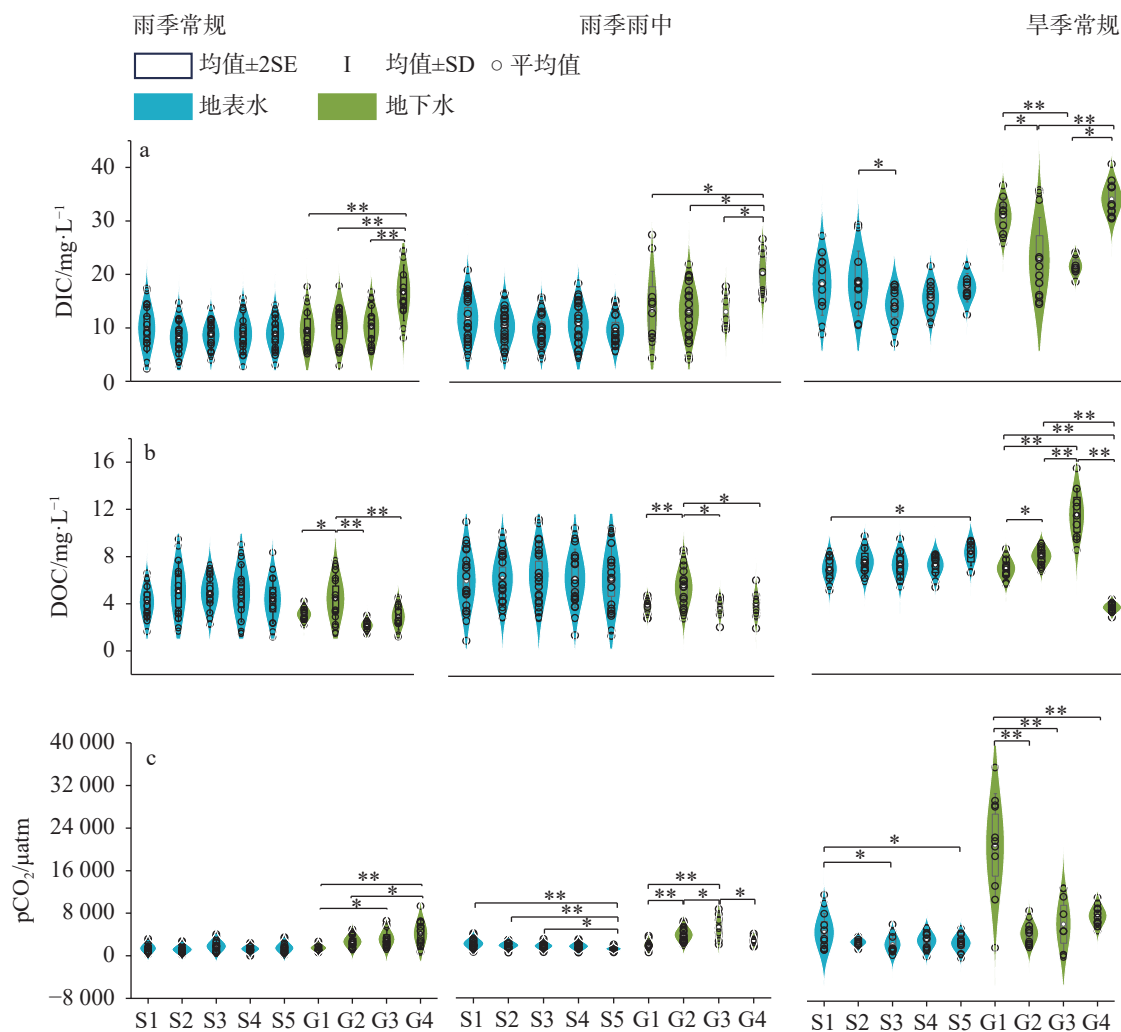


图4 河流 DIC、DOC、二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)的空间变化特征(**表示在 0.01 水平上显著相关,*表示在 0.05 水平上显著相关。S 表示地表水,G 表示地下水)

Fig. 4 Spatial variations of DIC, DOC and $p\text{CO}_2$ (**: a significant correlation at the 0.01 level; *: a significant correlation at the 0.05 level; S: surface water; G: groundwater)

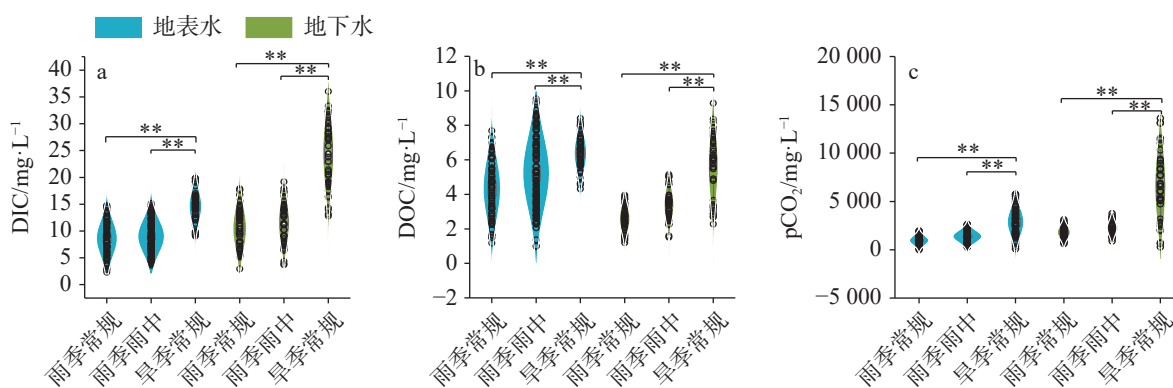


图5 河流溶解无机碳(DIC)、溶解有机碳(DOC)、二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)的时间变化特征(**表示在 0.01 水平上显著相关,*表示在 0.05 水平上显著相关)

Fig. 5 Temporal variations of DIC, DOC and $p\text{CO}_2$ (**: a significant correlation at the 0.01 level; *: a significant correlation at the 0.05 level)

以及碳酸盐岩溶蚀作用的影响,通常 HCO_3^- 的含量较高^[24-25]。喀斯特流域具有二元三维空间结构,存在地

表-地下水文路径联通的多界面网络通道,从而使包气带土壤和岩石风化产生的大量无机碳进入地下水^[26]。

表 1 盘阳河流域各个采样点的 CO₂ 逸散通量

Table 1 Dissolved CO₂ efflux flux at various sampling points in the Panyang river basin

采样点	S1	S2	S3	S4	S5	G1	G2	G3	G4
旱季常规	3.08±2.98	1.74±0.86	1.83±1.72	1.99±1.47	1.59±1.18	9.55±4.94	3.42±2.66	2.15±2.24	4.76±2.50
雨季常规	0.41±0.36	0.23±0.0.25	0.58±0.44	0.37±0.27	0.51±0.44	0.41±0.25	0.89±0.48	1.29±0.84	1.39±0.80
雨季雨中	0.58±0.38	0.47±0.22	0.43±0.26	0.46±0.34	0.18±0.13	0.47±0.33	1.34±0.66	1.85±1.06	0.93±0.50
全年平均	1.52±2.34	0.82±0.93	1.03±1.24	0.99±1.23	0.90±0.95	4.07±5.46	1.76±2.00	1.60±1.56	2.74±2.37

注：CO₂逸散通量单位为kg C m⁻² year⁻¹
Note: CO₂ efflux flux unit: kg C m⁻² year⁻¹

盘阳河流域土地覆盖类型主要为林地，植被覆盖度高，植物根系促进土壤有机质和微生物活动，产生 CO₂ 通过土壤孔隙进入地下水中，导致地下水中的 HCO₃⁻ 和 pCO₂ 高于地表水的^[24]。碳酸盐岩在溶蚀作用下，释放大 量碳酸盐和其他盐基离子进入地下水中，增加了地下水中的 DIC 含量，以及 TDS 和碱度等指标，进而导致 DIC 与碱度、TDS 呈显著正相关关系(图 6)^[27]。

当地下水从裂隙含水层中涌出后，与大气形成较高的 CO₂ 正向浓度梯度，并向大气释放 CO₂^[27]。盘阳河从百魔洞刚涌出时，水体 HCO₃⁻ 的含量较高，pCO₂ 高于大气 CO₂ 分压，向大气排放较多的 CO₂ 但在这个过程中会导致水中的 HCO₃⁻ 含量降低，当盘阳河从百魔洞涌出成为地表河之后，水中的 HCO₃⁻ 含量降低，所以在源头下游的第二个采样点处 DIC、pCO₂ 都低于源头 S1，但减少的幅度不大。此外，百魔洞是典型的喀斯特洞穴，具有烟囱效应，地下水未涌出地表就与大气接触，并向大气释放 CO₂^[21]。研究区地下水的 DIC、pCO₂、碱度和 TDS 均显著高于地表水，表明地下水涌出后可在短时间内向大气释放 CO₂ 并迅速达到平衡，导致地表水 pCO₂ 差异不显著。

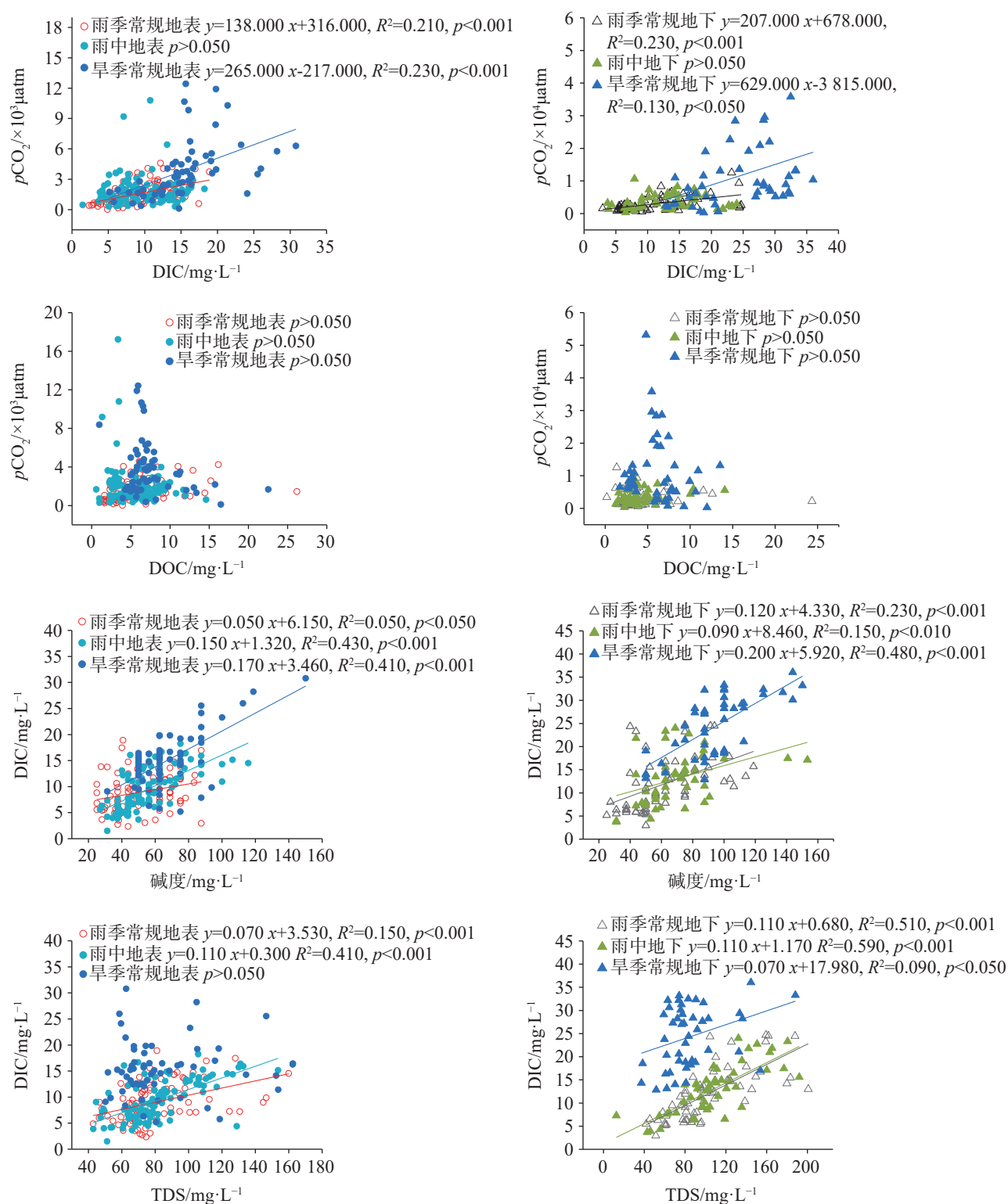
在雨季，降雨冲刷会使土壤中的 CO₂ 进入河流水体中，但外源 CO₂ 的输入未导致河流水体 pCO₂ 明显增加，反而集中降雨导致稀释效应，使得雨季 pCO₂ 显著低于旱季(图 5d, $p<0.01$)。此外，雨季 pCO₂ 显著低于旱季可能与微生物呼吸矿化作用有关^[28]，旱季河流具有高 DOC 浓度，DOC 矿化产生 CO₂ 直接贡献了水体 pCO₂^[29]。旱季温度低，促进碳酸盐岩的风化溶解，向河流贡献大量的溶解无机碳也会使旱季 pCO₂ 高于雨季^[30]。整体上看，雨季雨中的地表、地下水 pCO₂ 与雨季常规的地表、地下水 pCO₂ 均无显著差异(图 5b)，表明降雨冲刷携带的溶解性

物质进入河流后未能引起河流 pCO₂ 发生显著变化。但部分雨中样品的 pCO₂ 显著高于雨季常规的(图 6)，这可能与连续长时间的强降雨导致地下河水位升高，向地表河流中补给高 CO₂ 浓度的地下水有关。此外，大雨还可能将堆积在土地表面的有机物和无机溶质冲刷到河流中，增加了河流有机质分解和无机物质的氧化作用^[31]。说明在研究降雨事件对河流 CO₂ 逸散通量的影响时需要考虑降雨强度、降雨量、地下水水位以及土壤前期含水量。

盘阳河地表、地下水旱季 DOC 浓度 (7.48±3.35 mg·L⁻¹、6.16±2.68 mg·L⁻¹) 高于雨季 (5.78±3.88 mg·L⁻¹、4.04±3.49 mg·L⁻¹)，低于綦江旱季 DOC(7.42±11.82 mg·L⁻¹)和三峡库区主要河流 DOC(12.84±7.61 mg·L⁻¹)。河流 DOC 的呼吸矿化作用是水体 pCO₂ 的来源之一^[28]，然而本研究中 DOC 与 pCO₂ 之间无显著相关关系($p>0.05$)。这可能与其他来源(如土壤 CO₂、周围的植物光合作用吸收 CO₂ 合成有机碳、人为活动导致的)碳输入破坏了环境因子之间的耦合关系有关^[32-34]。该研究结果与倪茂飞等在喀斯特流域綦江研究 CO₂ 逸散通量的季节性变化观测到在旱季 DOC 较高，DOC 与 pCO₂ 不相关以及罗佳宸在三峡库区主要河流的 DOC 与 pCO₂ 不相关的结果一致^[28,34]。此外，DOC 受到复杂的水文过程和环境因素的影响，如径流、海拔、植被类型、土地利用类型等。由于本研究的 DOC 浓度较低，这些影响因素可能掩盖了 pCO₂ 与 DOC 之间的关系^[32, 35]。

3.2 河流CO₂ 逸散通量

盘阳河流域旱季水体 pCO₂ 均值为 3 825.00±2 764.76 μatm，高于世界河流平均值 3 100 μatm^[36]，但雨季水体 pCO₂ 均值(1 567.17±1 100.68 μatm)低于世界河流平均值，这说明雨水的稀释作用影响着河流 pCO₂ 的大小。盘阳河流域 pCO₂ 变化范围较大，雨

图6 河流 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、DOC 及 DIC 与碱度、TDS 之间的关系Fig. 6 Relationships between $p\text{CO}_2$ and indicators of DIC and DOC, and relationships between DIC and indicators of alkalinity and TDS

季常规水体 $p\text{CO}_2$ 的变化范围 11.18~4 571.20 μatm , 雨季雨中水体 $p\text{CO}_2$ 的变化范围为 286.92~10 784.40 μatm , 旱季常规水体 $p\text{CO}_2$ 的变化范围为 103.23~12 413.60 μatm , 这与其他喀斯特流域如綦江(1.30~

7 205.20 μatm), 威森特河(Wiesent River)(1 240.00~21 400.00 μatm), 九龙江雨季(141.00~4 432.00 μatm)、旱季(29.00~6 744.00 μatm)相似^[10, 28, 37]。有研究认为, 由碳酸盐矿物风化消耗的二氧化碳会被海洋碳酸盐

矿物沉淀释放出来,在地质时间尺度上不属于净碳汇^[38]。然而,越来越多的新证据表明,碳酸盐风化与水生光合作用耦合也可能通过水生生物吸收HCO₃⁻形成的自生有机碳在天然地表水中沉降和埋藏而产生长期固碳^[7,38-39]。喀斯特河流快速的碳酸盐风化与水生光合作用耦合会消耗大量的CO₂,导致喀斯特流域pCO₂具有显著的时空差异,相对于非喀斯特地区如朱衣河(50.73~529.68 μatm)^[40],布拉索斯河(Brazos River)(435.00~1 770.00 μatm)^[41]具有更大的变化范围。

世界大部分河流pCO₂高于大气,表现为大气CO₂源^[42]。盘阳河流域常规地表、地下水CO₂逸散通量的变化范围分别为-0.10~9.20 kg C m⁻² year⁻¹, -0.12~17.28 kg C m⁻² year⁻¹,全年常规地表水和地下水CO₂逸散通量分别为1.06±1.46 kg C m⁻² year⁻¹和2.40±3.14 kg C m⁻² year⁻¹。盘阳河流域的CO₂逸散通量高于一些非喀斯特河流,如布拉索斯河(0.19~0.39 kg C m⁻² year⁻¹)^[41],科罗拉多河(0.58 kg C m⁻² year⁻¹)^[43],窟野河(0.69~2.66 kg C m⁻² year⁻¹)^[44],密西西比河(1.18±0.39 kg C m⁻² year⁻¹)^[13]。但低于其他喀斯特流域,如綦江(3.25±14.58 kg C m⁻² year⁻¹)^[28]、芙蓉江(8.58±12.87 kg C m⁻² year⁻¹)^[45]、九龙江(雨季3.92 kg C m⁻² year⁻¹,旱季6.04 kg C m⁻² year⁻¹)^[37]。盘阳河流域旱季地表水的CO₂逸散通量(2.05±1.89 kg C m⁻² year⁻¹)显著高于雨季(0.40±0.30 kg C m⁻² year⁻¹),而且旱季地下水CO₂逸散通量(4.72±4.15 kg C m⁻² year⁻¹)约是雨季(1.03±0.74 kg C m⁻² year⁻¹)的4.6倍,这可能与河流流速相关,在雨季,降雨增多导致河流流速加快带走水体中更多的CO₂,减少CO₂与大气之间的交换,而在旱季,河流流速相对较慢,河水停留时间增加,水体表面较平静,水中CO₂更易逸散到大气中^[37]。全球河流水体CO₂逸散通量(23 040×10⁴ T·year⁻¹)占DIC输出通量(45 000×10⁴ T·year⁻¹)的51.2%,根据碳酸盐溶解形成的HCO₃⁻只有一半来自大气CO₂,全球河流水体CO₂逸散通量超过碳酸盐岩石风化碳汇通量^[46-47],前人估算了密西西比河CO₂逸散通量(999×10⁴ T·year⁻¹)略高于DIC输出通量(967×10⁴ T·year⁻¹),是岩石风化碳汇的2倍^[13]。此外有研究发现在喀斯特流域(九龙江)雨季的CO₂逸散通量(21.3×10⁴ T·year⁻¹)是DIC通量(17.3×10⁴ T·year⁻¹)的1.2倍,同时是岩石风化碳汇的2.5倍,旱

季的CO₂逸散通量(28.2×10⁴ T·year⁻¹)是DIC输出通量(8.1×10⁴ T·year⁻¹)的3.4倍,是岩石风化碳汇的7.0倍^[37]。倪茂飞等人对长江支流(大宁河)的研究发现通过大气交换导致的碳损失占河道溶解碳通量的38.8%^[32]。喀斯特流域CO₂逸散通量占DIC输出通量的比重高于非喀斯特流域的。因此在估算岩石风化碳汇时不能忽略CO₂逸散通量^[10,37]。

4 结 论

巴马盘阳河流域地表水的DIC浓度、pCO₂从上游到下游无显著性差异,然而地下水的pCO₂、CO₂逸散通量显著高于地表水,表明地下水涌出时会在短期内向大气释放CO₂,对整段河流水体CO₂逸散通量的空间格局影响不显著。雨季地下水的DIC、pCO₂从上游到下游呈增加的趋势,而旱季呈降低的趋势,表明地下水补给过程中产生的岩石风化是地下水无机碳的重要来源。而旱季的pCO₂显著高于雨季主要归结于雨水的稀释作用。雨季雨中的pCO₂与雨季常规的pCO₂无显著性差异,表明降雨过程中冲刷携带的溶解性物质进入河流后短期内对地表水pCO₂无显著影响。巴马盘阳河流域常规地表、地下水CO₂逸散通量的变化范围分别为-0.10~9.20 kg C m⁻² year⁻¹, -0.12~17.28 kg C m⁻² year⁻¹,全年常规地表水和地下水CO₂逸散通量分别为1.06±1.46 kg C m⁻² year⁻¹和2.40±3.14 kg C m⁻² year⁻¹,高于全球主要大型流域的平均CO₂逸散通量(0.64 kg C m⁻² year⁻¹)。因此,忽略CO₂逸散通量可能导致流域碳收支不平衡或影响岩石风化碳汇评估。

参考文献

- [1] Ding Shengjun, Zhou Zhongfa, Dong Hui, Yan Lihui, Shi Liangxing, Huang Jing, Zhang Heng. Spatiotemporal variations of riverine CO₂ partial pressure and its effect on CO₂ flux at the water-air interface in a small karst river[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2022, 28(3-4): 135-154.
- [2] Sun Huiguo, Han Jingtai, Zhang Shurong, Lu Xixi. Carbon isotopic evidence for transformation of DIC to POC in the lower Xijiang river, SE China[J]. *Quaternary International*, 2015, 380-381: 288-296.
- [3] Hope Diane, Palmer Sheila M, Billett Michael F, Dawson Julian J C. Variations in dissolved CO₂ and CH₄ in a first-order stream and catchment: An investigation of soil-stream linkages[J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18(17): 3255-3275.

- [4] Peter Hannes, Singer Gabriel A, Preiler Christian, Chiffard Peter, Steniczka Gertraud, Battin Tom J. Scales and drivers of temporal $p\text{CO}_2$ dynamics in an Alpine stream[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2014, 119(6): 1078-1091.
- [5] Lynch Janet K, Beatty Cory M, Seidel Matthew P, Jungst Laura J, DeGrandpre Michael D. Controls of riverine CO_2 over an annual cycle determined using direct, high temporal resolution $p\text{CO}_2$ measurements[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2010, 115(G3).
- [6] 章程, 肖琼, 孙平安, 高旭波, 郭永丽, 苗迎, 汪进良. 岩溶碳循环及碳汇效应研究与展望[J]. *地质科技通报*, 2022, 41(5): 190-198.
- ZHANG Cheng, XIAO Qiong, SUN Ping'an, GAO Xubo, GUO Yongli, MIAO Ying, WANG Jinliang. Progress on karst carbon cycle and carbon sink effect study and perspective[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(5): 190-198.
- [7] Zeng Sibao, Liu Zaihua, Chris Groves. Large-scale CO_2 removal by enhanced carbonate weathering from changes in land-use practices[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 225: 103915.
- [8] Lee Kern Y, van Geldern Robert, Barth Johannes A C. Extreme gradients in CO_2 losses downstream of karstic springs[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146099.
- [9] Lee Kern Y, van Geldern Robert, Barth Johannes A C. A high-resolution carbon balance in a small temperate catchment: Insights from the Schwabach River, Germany[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 85: 86-96.
- [10] Van Geldern Robert, Schulte Peter, Mader Michael, Baier Alfons, Barth Johannes A C. Spatial and temporal variations of $p\text{CO}_2$, dissolved inorganic carbon and stable isotopes along a temperate karstic watercourse[J]. *Hydrological Processes*, 2015, 29(15): 3423-3440.
- [11] Brunet F, Dubois K, Veizer J, Nkoue Ndong G R, Ndam Ngoupayou J R, Boeglin J L, Probst J L. Terrestrial and fluvial carbon fluxes in a tropical watershed: Nyong basin, Cameroon[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3-4): 563-572.
- [12] Richey Jeffrey E, Melack John M, Aufdenkampe Anthony K, Ballester Victoria M, Hess Laura L. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 [J]. *Nature*, 2002, 416(6881): 617-620.
- [13] Dubois Kristal D, Lee Dongho, Veizer Ján. Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2010, 115: G02018.
- [14] Marx A, Dusek J, Jankovec J, Sanda M, Vogel T, van Geldern R, Hartmann J, Barth J A C. A review of CO_2 and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective[J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55(2): 560-585.
- [15] Schelker Jakob, Singer Gabriel A, Ulseth Amber J, Hengsberger Sabrina, Battin Tom J. CO_2 evasion from a steep, high gradient stream network: Importance of seasonal and diurnal variation in aquatic $p\text{CO}_2$ and gas transfer[J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(5): 1826-1838.
- [16] Marx Anne, Conrad Marcus, Aizinger Vadym, Prechtel Alexander, van Geldern Robert, Barth Johannes A C. Groundwater data improve modelling of headwater stream CO_2 outgassing with a stable DIC isotope approach[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(10): 3093-3106.
- [17] Xiong Ying, Hou Zhengmeng, Tan Xiucheng, Luo Jiashun, Yue Ye, Wu Kunyu. Constraining fluid-rock interactions during eogenetic karst and their impacts on carbonate reservoirs: Insights from reactive transport modeling[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 131: 105050.
- [18] Ni Maofei, Li Siyue. Dynamics and internal links of dissolved carbon in a karst river system: Implications for composition, origin and fate[J]. *Water Research*, 2022, 226: 119289.
- [19] 覃蔡清, 李思亮, 岳甫均, 丁虎, 徐胜, 刘从强. 喀斯特关键带溶解性碳的迁移转化过程及其对降雨事件的响应[J]. *第四纪研究*, 2021, 41(4): 1128-1139.
- QIN Caiqing, LI Siliang, YUE Fujun, DING Hu, XU Sheng, LIU Congqiang. Biogeochemical processes of dissolved carbon in the karst critical zone and its response to rainstorms[J]. *Quaternary Sciences*, 2021, 41(4): 1128-1139.
- [20] 丁虎, 郎赞超, 刘文景, 刘从强. 桂西北峰丛洼地泉水和溪流在降雨过程中的水化学动态变化特征[J]. *地球与环境*, 2011, 39(1): 48-55.
- DING Hu, LANG Yunchao, LIU Wenjing, LIU Congqiang. Variations in chemical composition of spring and stream water during rain events in a karst peak cluster-depression catchment, northwest Guangxi, China[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(1): 48-55.
- [21] 罗维均, 王世杰, 刘秀明. 喀斯特洞穴系统碳循环的烟囱效应研究现状及展望[J]. *地球科学进展*, 2014, 29(12): 1333-1340.
- LUO Weijun, WANG Shijie, LIU Xiuming. Research progresses and prospect of chimney effect about carbon cycle in the karst cave system[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(12): 1333-1340.
- [22] 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶. 亚热带典型岩溶流水气界面 CO_2 交换通量变化过程及其环境影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(7): 2487-2495.
- LI Li, PU Junbing, LI Jianhong, YU Shi, XIAO Qiong, ZHANG Tao. Variations of CO_2 exchange fluxes across water-air interface and environmental meaning in a surface stream in subtropical karst area, SW China[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(7): 2487-2495.
- [23] 邹晨曦. 巴马瑶族自治县盘阳河沿岸风景林改造规划[J]. *绿色科技*, 2020, 9(9): 111-112, 117.
- ZOU Chenxi. Transformation planning of Panyang river scenic forest in Bama Yao Autonomous County[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2020, 9(9): 111-112, 117.
- [24] 覃小群, 蒙荣国, 莫日生. 土地覆盖对岩溶地下河碳汇的影响: 以广西打狗河流域为例[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(4): 372-

- 378.
- QIN Xiaoqun, MENG Rongguo, MO Risheng. Influence of land covers on carbon sink of underground river: A case in the Dagouhe basin in Guangxi[J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(4): 372-378.
- [25] 李丹阳, 张连凯, 李灿锋, 王晓宇, 王兴荣, 杨镇飞, 钱龙藤. 泸江流域水体溶解无机碳来源定量解析[J]. *中国岩溶*, 2024, 43(1): 92-104.
- LI Danyang, ZHANG Liankai, LI Canfeng, WANG Xiaoyu, WANG Xingrong, YANG Zhenfei, QIAN Longteng. Quantitative analysis of dissolved inorganic carbon sources in water bodies in the Lujiang river basin[J]. *Carsologica Sinica*, 2024, 43(1): 92-104.
- [26] 王克林, 岳跃民, 陈洪松, 吴协保, 肖峻, 祁向坤, 张伟, 杜虎. 喀斯特石漠化综合治理及其区域恢复效应[J]. *生态学报*, 2019, 39(20): 7432-7440.
- WANG Kelin, YUE Yuemin, CHEN Hongsong, WU Xiebao, XIAO Jun, QI Xiangkun, ZHANG Wei, DU Hu. The comprehensive treatment of karst rocky desertification and its regional restoration effects[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2019, 39(20): 7432-7440.
- [27] Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, Wang Jinliang. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO₂ and dilution effects[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 337(1-2): 207-223.
- [28] 倪茂飞, 李思悦. 典型喀斯特河流二氧化碳分压及交换通量季节变化[J]. *第四纪研究*, 2023, 43(2): 412-424.
- NI Maofei, LI Siyue. Partial pressure of carbon dioxide and its water-air exchange in a typical karst river[J]. *Quaternary Sciences*, 2023, 43(2): 412-424.
- [29] Ni Maofei, Li Siyue, Isaac Santos, Zhang Jing, Luo Jiachen. Linking riverine partial pressure of carbon dioxide to dissolved organic matter optical properties in a dry-hot valley region[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135353.
- [30] 张勇, 吴福, 刘振宇, 于爽, 张婉军, 黄桂强, 岳志升, 翟国军. 西江流域化学风化过程及其 CO₂ 消耗通量[J]. *地球学报*, 2022, 43(4): 425-437.
- ZHANG Yong, WU Fu, LIU Zhenyu, YU Shi, ZHANG Wanjuan, HUANG Guiqiang, YUE Zhisheng, ZHAI Guojun. Chemical weathering process and its CO₂ consumption flux in the Xijiang river basin[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 43(4): 425-437.
- [31] 王文欣, 庄义琳, 庄家尧, 吕晓宁, 吴胡强. 不同降雨强度下坡地覆盖对土壤有机碳流失的影响[J]. *水土保持学报*, 2013, 27(4): 62-66.
- WANG Wenxin, ZHUANG Yilin, ZHUANG Jiayao, LV Xiaoning, WU Huqiang. Effects of downhill coverage on soil organic carbon loss under different rainfall intensities[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(4): 62-66.
- [32] Ni Maofei, Li Siyue, Luo Jiachen, Lu Xixi. CO₂ partial pressure and CO₂ degassing in the Daning river of the upper Yangtze River, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 569: 483-494.
- [33] Luo Jiachen, Li Siyue, Ni Maofei, Zhang Jing. Large spatiotemporal shifts of CO₂ partial pressure and CO₂ degassing in a monsoonal headwater stream[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 579: 124135.
- [34] 罗佳宸, 毛榕, 李思悦. 三峡库区主要河流秋季 pCO₂ 及其影响因素[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3134-3141.
- LUO Jiachen, MAO Rong, LI Siyue. pCO₂ in the main rivers of the Three Gorges Reservoir and its influencing factors[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3134-3141.
- [35] 周苗, 李思亮, 丁虎, 覃蔡清, 岳甫均. 地表流域有机碳地球化学研究进展[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(1): 255-264.
- ZHOU Miao, LI Siliang, DING Hu, QIN Caiqing, YUE Fujun. Advances in study on organic carbon characteristics in the riverine systems[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(1): 255-264.
- [36] Raymond Peter A, Hartmann Jens, Lauerwald Ronny, Sobek Sebastian, McDonald Cory, Hoover Mark, Butman David, Striegl Robert, Mayorga Emilio, Humborg Christoph, Kortelainen Pirkko, Dürr Hans, Meybeck Michel, Ciais Philippe, Guth Peter. Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 355-359.
- [37] Liu Jinke, Han Guilin. Controlling factors of seasonal and spatial variation of riverine CO₂ partial pressure and its implication for riverine carbon flux[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 786: 147332.
- [38] Liu Zaihua, Macpherson G L, Groves Chris, Martin Jonathan B, Yuan Daoxian, Zeng Sibao. Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering[J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 182: 42-49.
- [39] 蒋忠诚, 章程, 罗为群, 肖琼, 吴泽燕. 我国岩溶地区碳汇研究进展与展望[J]. *中国岩溶*, 2022, 41(3): 345-355.
- JIANG Zhongcheng, ZHANG Cheng, LUO Weiqun, XIAO Qiong, WU Zeyan. Research progress and prospect of carbon sink in karst region of China[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(3): 345-355.
- [40] 梁顺田, 王雨春, 胡明明, 王启文. 夏季朱衣河二氧化碳分压分布特征及影响因素分析[J]. *中国水利水电科学研究院学报*, 2017, 15(2): 153-160.
- LIANG Shuntian, WANG Yuchun, HU Mingming, WANG Qiwen. Distributions of partial pressure of carbon dioxide and its affecting factors in the Zhuyi river in summer[J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2017, 15(2): 153-160.
- [41] Zeng Fanwei, Masiello Caroline A, Hockaday William C. Controls on the origin and cycling of riverine dissolved inorganic carbon in the Brazos river, Texas[J]. *Biogeochemistry*, 2010, 104(1-3): 275-291.
- [42] Li Mingxu, Peng Changhui, Zhang Kerou, Xu Li, Wang Jianming, Yang Yan, Li Peng, Liu Zelin, He Nianpeng. Headwater stream ecosystem: An important source of greenhouse gases to

- the atmosphere[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116738.
- [43] Crawford John T, Dornblaser Mark M, Stanley Emily H, Clow David W, Striegl Robert G. Source limitation of carbon gas emissions in high-elevation mountain streams and lakes[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120(5): 952-964.
- [44] 史红岩, 冉立山, 岳荣, 于瑞宏, 赵艳霞, 吕喜玺. 窟野河水-气界面 CO₂ 交换通量变化特征及其影响因素分析[J]. 干旱区研究, 2021, 38(2): 369-379.
- SHI Hongyan, RAN Lishan, YUE Rong, YU Ruihong, ZHAO Yanxia, LV Xixi. Variations of CO₂ exchange in the Kuye river basin and its influencing factors[J]. *Arid Zone Research*, 2021, 38(2): 369-379.
- [45] 刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂飞, 刘文胜. 典型喀斯特河流水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 740-748.
- LIU Rui, ZHANG Jing, CHEN Zusheng, NI Maofei, LIU Wensheng. Water-air carbon dioxide exchange and nutritional controls in a typical karst river[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2): 740-748.
- [46] Gaillardet J, Dupre B, Louvat P, Allegre C J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large river[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1-4): 3-30.
- [47] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, McDowell W H, Tranvik L J, Striegl R G, Duarte C M, Kortelainen P, Downing J A, Middelburg J J, Melack J. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. *Ecosystems*, 2007, 10(1): 172-185.

Spatiotemporal patterns of CO₂ efflux fluxes from the outflow of karst underground river: A case study of the Panyang river in Bama, Guangxi

XIAN Jinmei¹, SONG Xianwei¹, ZHANG Le¹, LIN Peixin², WEI Yuechun³,
YANG Qubao³, GAN Wenjing¹, YANG Lu¹

(1. School of Forestry, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530000, China; 2. Guangxi Bama Hetai Changshou Industry Co., Ltd., Bama Yao Autonomous County, Hechi City, Guangxi 547503, China; 3. Meteorological Bureau of Bama Yao Autonomous County, Hechi, Guangxi 547503, China)

Abstract Karst basins are key regions for rock weathering and carbon sinks. Because water bodies in karst basins contain high concentrations of dissolved inorganic carbon (DIC), and can affect carbon cycle through both lateral migration of DIC and vertical efflux of CO₂, they become research hotspots for CO₂ efflux. Although there have been many studies on CO₂ efflux fluxes in karst rivers, our understanding is still limited in terms of the spatiotemporal variations in CO₂ efflux fluxes of water bodies from the outflow of karst underground rivers.

In order to explore the spatiotemporal patterns of partial pressure of carbon dioxide ($p\text{CO}_2$) and CO₂ efflux flux from the outflow of karst underground rivers, this study focused on the Panyang river in Bama in the karst area of Southwest China. Monthly routine sampling of surface water and groundwater as well as sampling based on rainfall events was conducted from July 2022 to April 2023. The spatiotemporal variations of pH, alkalinity, total dissolved solids (TDS), DIC, dissolved organic carbon (DOC) and $p\text{CO}_2$ in both the surface water and underground water were explored. The relationships between DIC, DOC and $p\text{CO}_2$, as well as the relationships between TDS, alkalinity, and DIC, were also analyzed. The controlling factors of $p\text{CO}_2$ were discussed, and the CO₂ efflux flux was estimated.

The results showed that alkalinity, TDS, DIC and $p\text{CO}_2$ of groundwater in the basin were significantly higher than those of surface water, indicating that karst carbonate weathering released a large amount of DIC into groundwater, and the outflow of groundwater resulted in the CO₂ efflux, reducing the DIC content and $p\text{CO}_2$ of surface water. There was no significant difference in DIC concentrations and $p\text{CO}_2$ of surface water from upstream to downstream, indicating that groundwater could release CO₂ into the atmosphere in a short time and quickly reached equilibrium. During the rainy season, DIC and $p\text{CO}_2$ of groundwater showed an increasing trend from upstream to downstream, while during the dry season, they showed a decreasing trend, indicating that rock weathering during groundwater recharge is an important source of inorganic carbon in groundwater. Alkalinity, TDS, DIC, $p\text{CO}_2$ and CO₂ efflux flux

of surface water and groundwater during the dry season were significantly higher than those during the rainy season, mainly due to the dilution effect of rainwater during the rainy season. In addition, there were high DOC concentrations during the dry season, and the mineralization of DOC contributed directly to CO₂ production, which also led to higher $p\text{CO}_2$ in the dry season compared to the rainy season. Overall, there were no significant differences in pH, alkalinity, TDS, DIC, DOC and $p\text{CO}_2$ of surface water and groundwater under rainfall events, possibly due to insufficient rainfall or its short duration. However, several samples during rainfall events showed significantly higher $p\text{CO}_2$ than in the regular rainy seasons, because the continuous heavy rainfall likely raised the water level of underground rivers and supplied high CO₂ concentrations from groundwater to surface rivers. There was no significant correlation between DOC and $p\text{CO}_2$, possibly because the carbon input from other sources disrupted the coupling relationship between DOC and $p\text{CO}_2$. These sources include soil CO₂, organic carbon synthesized by CO₂ that was absorbed by photosynthesis of plants, and human activities. A large amount of carbonate and other salt-based ions released from carbonate rocks into groundwater through dissolution increased DIC content, TDS and alkalinity, which contributed to a significantly positive correlation between DIC and indicators such as alkalinity and TDS. The CO₂ efflux flux of surface water in the Panyang river basin during the dry season ($2.05 \pm 1.89 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$) was significantly higher than that during the rainy season ($0.40 \pm 0.30 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$), and the CO₂ efflux flux of groundwater during the dry season ($4.72 \pm 4.15 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$) was about 4.6 times higher than that during the rainy season ($1.03 \pm 0.74 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$). During the study period, the CO₂ efflux fluxes of surface water and groundwater in the Panyang river basin ranged from -0.10 to $9.20 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ and -0.12 to $17.28 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, with average CO₂ efflux fluxes of $1.06 \pm 1.46 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ and $2.40 \pm 3.14 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, respectively, which were much higher than the average CO₂ efflux fluxes of major global river basins ($0.64 \text{ kg C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$). Understanding the CO₂ efflux flux and its spatiotemporal variations in karst basins is of great significance for us to accurately assess the carbon budget of rivers and to evaluate the role of rock weathering as a carbon sink.

Key words karst spring, dissolved inorganic carbon, river CO₂ partial pressure, CO₂ efflux flux.

(编辑 张玲)