

表层岩溶系统碳迁移路径及其土被效应探讨

康志强^{1,2},何师意²

(1. 广西地质勘查总院,广西 南宁 530023; 2. 国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室/联合国教科文组织国际岩溶研究中心,广西 桂林 541004)

摘要:为了弄清楚表层岩溶系统碳汇机理,有必要对该系统中气、液和固三相不平衡体系中碳的迁移途径进行研究。2010年,在板寨地下河流域布置了8个碳稳定同位素分析测试点。通过碳稳定同位素示踪剂及空气CO₂分压对比,发现森林区岩溶水和自由大气中大部分碳是来自土壤空气。在表层岩溶系统碳汇过程中整个碳迁移路径可分为4个环节,依次为(1)植被光合作用吸收空气CO₂; (2)土壤根系的呼吸作用及腐殖质分解向土壤释放CO₂; (3)地下水循环岩溶作用将气态CO₂转换成液态HCO₃⁻离子; (4)地下水中的碳随水流向河流及海洋。在整个碳汇过程中,森林和土壤起到了“加压泵”的作用,大大提高了大气CO₂向土壤空气CO₂转换过程中的CO₂分压,从而显著地提高了岩溶的作用速率。

关键词:岩溶碳汇; CO₂分压; 表层岩溶系统; 贵州板寨地下河流域

中图分类号:P641.25 **文献标识码:**A

0 引言

近些年来,极端性气候事件频繁发生,引起了全世界的广泛关注。英国政府首席科学顾问 David King 认为,目前我们面临的最严重的问题是气候变化,甚至超过了恐怖主义的威胁^[1]。同时,人们已经把“气候变化”和空气中温室气体、特别是大气CO₂浓度的上升紧紧地联系在一起,认为气候变化的罪魁祸首是人为排放的温室气体。在此背景下,“碳循环”成为一门多学科交叉的综合性学科,吸引了来自不同领域的众多科学家。根据现代岩溶学理论及多年来野外监测成果,发现在全球水循环,特别是岩溶水循环过程中存在一个潜在的大气CO₂的汇^[2-6]。

长期以来,碳稳定同位素(¹³C)一直作为研究碳循环的示踪剂,主要是因为不同源的溶解无机碳(DIC)具有不同的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值域^[7]。相比其它因子,¹³C在示踪碳的来源方面有明显的优势。在地下水中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值受到如下4个化学、物理及生物过程的

影响^[8],如:①有机质的氧化;②含水介质碳酸盐矿物的溶解;③水气界面上碳氧化物的交换;④光合作用等。具体表现为由碳酸盐岩风化而形成的同位素偏重,有机来源(淡水浮游生物和土壤有机质分解)的同位素偏轻^[9],来源于大气的无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值则居中。而岩溶水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值实际上是代表了一种不同源的混合关系,其值会因其中无机碳的来源不同而具有明显的差异。

本文以茂兰国家级自然保护区板寨地下河流域为例,用¹³C作为示踪剂,研究该区原生森林覆盖下表层岩溶系统中的碳迁移途径及碳循环模式。

1 研究区背景及样品测试

1.1 研究区背景及取样点布置

板寨地下河发源于贵州茂兰国家级自然保护区内,其流域面积的绝大部分位于保护区核心区,其流域面积为19.3 km²^[10]。森林植被覆盖条件很好。该

基金项目:中国地调局工作项目(1212371011028)

第一作者简介:康志强(1982-),男,甘肃武山人,博士,工程师,研究方向为水文地质与环境地质。E-mail:zqkang000@126.com。

通讯作者:何师意,男,研究员。

收稿日期:2011-09-14

地下河自西南向东北径流,在上游部位洼地底部高程相差较小的地段为明暗相间的河流;在经过拉笔蜡断层后转入地下,经过甲乙谷地后受地层岩性及构造的控制,以岩溶大泉的形式出露于地表,变为明流。该区多年平均降水量为 1 750 mm,年均气温 18.3 ℃。

研究区主要地貌类型为岩溶洼地及岩溶谷地,地表高程介于 450 至 1 010 m 之间。出露有中一下石

炭统地层及第四系松散堆积物。其中下石炭统主要为大塘阶不纯碳酸盐岩、砂页岩,为该区弱透水层;中石炭统为纯碳酸盐岩,是该区主要含水层。第四系松散堆积物主要分布于岩溶洼地底部及山脚地带,厚度较薄,一般不超过 2 m。在研究区共布置 5 个取样点,其中 4 个为岩溶泉点,1 个为地下河出口,其取样点分布见图 1。

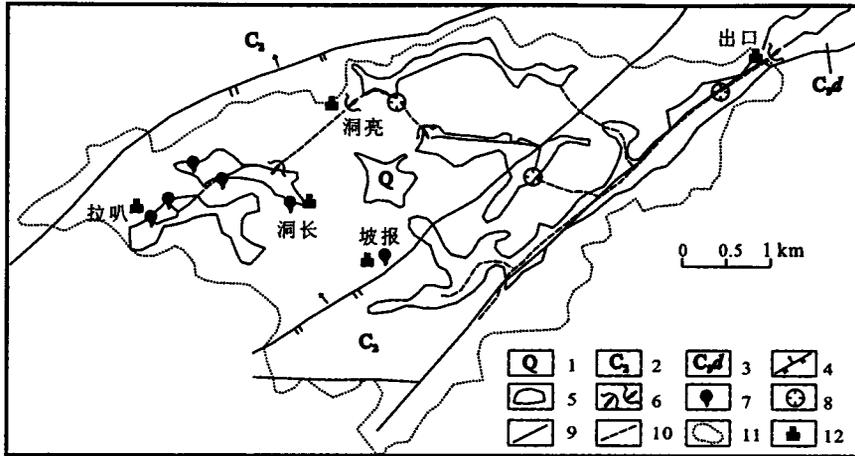


图 1 研究区水文地质图

Fig. 1 Hydrogeologic map of the study area

- 1. 第四系; 2. 中石炭统; 3. 下石炭统; 4. 断层; 5. 地层界线; 6. 地下河入口及出口;
- 7. 岩溶泉; 8. 岩溶天窗; 9. 地表明流; 10. 岩溶管道; 11. 流域边界; 12. 取样点位置

1.2 取样方法及测试结果

自 2010 年 1 月至 12 月,以月为周期对 5 个岩溶水取样点进行取样分析,其中 2010 年 11 月缺测。另外在 2010 年 6 月 29—30 日采集了 3 个气态 CO₂ 同位素样品,其中 2 个为土壤呼吸 CO₂; 1 个为林内距地面 1 m 处的空气 CO₂。

样品采集过程中,岩溶水¹³C 测试样品用 25 mL 玻璃瓶采集,滴入 2 滴 HgCl₂ 杀菌,然后用包有铝薄膜的橡胶塞塞紧,再用黑色不透明塑料袋包裹。送实验室后用冰箱冷存,直至分析测试。CO₂ 气体的收集用碱吸收法^[11],其中土壤呼吸 CO₂ 的收集装置是用镀锌开口的铁桶倒扣在铲平整后的地面上,使桶口压入地面土层 5 cm。其内放置盛有 1 mol/L 的 NaOH 溶液的烧杯用来吸收土壤呼吸产生并向空气中排放的 CO₂。自由空气 CO₂ 也是用 1 mol/L 的 NaOH 溶液吸收。自由空气 CO₂ 和土壤呼吸 CO₂ 的吸收时间为 6 月 29 日 16:00 至 30 日 16:00 的一个昼夜。将用碱吸收法得到的溶液加入过量的饱和 BaCl₂ 溶液,收集沉淀,烘干后送实验室测试分析。所有样品均由岩溶地质研究所测试中心分析,分析仪器为 MAT 253 质谱仪。¹³C 测试数据的处理方法见式(1)。

$$\delta^{13}C(\text{‰}) = \frac{R_{\text{Sample}} - R_{\text{PDB}}}{R_{\text{PDB}}} \times 1000 \quad (1)$$

式中:R_{Sample} 样品的同位素比值;R_{PDB} 是标准样品 PDB 的同位素比值。测量误差为 0.1 ‰。

岩溶水中 δ¹³C_{DIC} 值的测试结果见表 1。

表 1 岩溶水 δ¹³C_{DIC} 测量结果

Tab. 1 The δ¹³C_{DIC} measurement results of karst water samples

取样日期 (月.日)	δ ¹³ C _{DIC} /‰				
	出口	洞亮	洞长	拉叭	坡报
4.23	-13.46	No data	-13.49	-13.03	-13.33
5.25	-13.74	-13.24	-13.69	-13.9	-13.92
6.29	-13.99	-13.65	-14.09	-14.21	-14.51
7.27	-14.43	-14.06	-14.45	-14.66	-14.55
8.26	-14.4	-13.97	-14.4	-14.33	-15.06
9.28	-15.43	-15.82	-15.17	-15.11	No data
10.23	-14.76	-14.85	-15.02	-14.69	-14.88
12.20	-13.77	-13.47	-14.85	-14.87	-13.85

自由空气和土壤空气 CO₂ 的 δ¹³C_{CO₂} 测量结果见表 2。

表2 自由空气和土壤呼吸的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 测试值(单位:‰)

Tab. 2 The $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values of free air and soil respired CO_2 samples

取样日期 (月.日)	自由空气 CO_2	土壤呼吸 CO_2		
		草地	林地	平均
6.29-6.30	-23.23	-24.09	-32.4	-28.25

2 讨论

土壤、植被处于大气圈和地下水圈的接触部位,其中空气 CO_2 浓度的大小直接影响着上下两个圈层之间的碳迁移途径。

2.1 生物作用对研究区空气 CO_2 的影响

研究区处于原生岩溶森林区,植被覆盖条件很好。受此环境的影响,近地表自由空气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也较为偏负。本项研究中,距地面 1 m 处自由空气 CO_2 实测 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -23.23 ‰(表 2),该值远远低于全球大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 参考值 -7.0 ‰^[12]。在本文中,将植被和土壤微生物呼吸而产生的 CO_2 统称为“生物源 CO_2 ”,从而可以将研究区自由空气中 CO_2 视为是由全球大气 CO_2 和局部的生物源 CO_2 的混合结果。两者对空气 CO_2 的贡献比可以用式 2 来计算^[13]。

$$\delta^{13}\text{C}_F = x \delta^{13}\text{C}_B + (1-x)\delta^{13}\text{C}_A \quad (2)$$

式中: F 代表自由空气 CO_2 ; B 代表生物源 CO_2 端元; A 代表大气 CO_2 端元; x 代表生物源 CO_2 对自由空气 CO_2 的贡献比。

在本项计算中,大气 $\delta^{13}\text{C}$ 值取参考值 -7 ‰,生物源 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值取林地和草地土壤呼吸 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的平均值 -28.25 ‰(见表 2)。运用式(2)计算得到生物源 CO_2 对研究区 6 月 29 日至 30 日近地表自由空气中 CO_2 总量的贡献比高达 76.33 %。

为了进一步寻求碳迁移路径的证据,在 9 月 27 日和 10 月 22 日共测量了两次不同植被覆盖条件下自由空气、土壤空气的 CO_2 分压。其中,自由空气 CO_2 测试台高于地面 30 cm,土壤 CO_2 为 20 cm 深的钻孔中测试。测试仪器用日本产 GASTEC 泵及 CO_2 气体检测管。共测试了 4 组数据,其测试结果见表 3。

表3 不同植被环境下自由空气和土壤空气中 CO_2 的分压(mL/L)

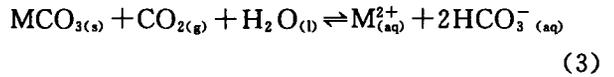
Tab. 3 The CO_2 partial pressures of the free air and the soil air under different vegetation covers

测试日期	草地		林地	
	土壤空气	自由空气	土壤空气	自由空气
9-27	2 600	1 300	9 000	2 500
10-22	1 700	1 000	2 900	2 000

从表 3 可以看出,无论是林下还是草地,土壤空气中 CO_2 分压都远大于自由空气。根据扩散作用原理,在这种浓度差的驱使下,土壤空气中 CO_2 会向空气中扩散。

2.2 生物作用对岩溶水中碳的影响

理论上,岩溶作用方程式见式 3。



式中: M 代表碳酸盐中的金属阳离子,如 Ca 或 Mg 等。

由于海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对比较稳定,一般介于 0~-2 ‰之间,因而在开放系统中,岩溶水中 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值仅取决于气相 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,与碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 无关^[14]。与之相对应,岩溶水中 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受生物源 CO_2 的影响则比较明显(图 2)。

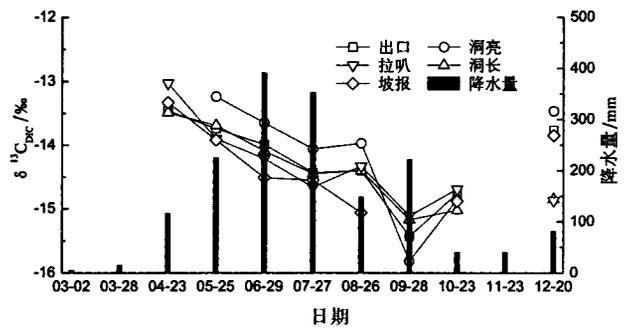


图2 岩溶水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值动态变化图

Fig. 2 Curve of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value in karst water

从图 2 可以看出,4 月份前的降水极其微弱,因而其岩溶水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较为偏正。随着 4 月份的降水量增加,其值开始变小,至 9 月份达到最小值,而后开始增大。这说明在一个水文年中,湿热季节的环境条件有利于植被生长,夏季往往是亚热带森林生态系统中生物活性最高的季节,对土壤空气中 CO_2 同位素值进行偏负改造,并且这种改造具有累积效应。在降水季节,土壤空气 CO_2 随地下水进入碳酸盐岩地层发生岩溶作用,将偏负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值信号向岩溶水中传递。其中,8 月份的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值有偏正的趋势,主要是因为除 8 月 1 日一场暴雨外(60.0 mm)外,长时间没有形成有效降水,抑制了植被的生物活性;另一方面,干燥的土壤有利于土壤中 CO_2 向大气扩散,使其分压降低,从而减弱了它向岩溶水中溶解的驱动力。

根据上述讨论,表层岩溶系统中碳循环途径可用图 3 来概括。整个岩溶碳汇可分为 4 个步骤:①植被通过光合作用从大气中吸收 CO_2 ;②植物体的腐烂分解,以及土壤中微生物、根系的呼吸作用,向土壤中

释放 CO_2 。该过程使得土壤空气中 CO_2 分压大大提高。其中一部分向空气中扩散,参与新一轮循环;③雨水经过土壤向地下渗流过程中,发生 CO_2 溶解作用,使水具有一定的侵蚀性。随之在与碳酸盐岩地层接触过程中,发生岩溶作用;④在地下水运移过程中,碳以 HCO_3^- 的形式随水转运至河流或海洋。在上述过程中,虽然存在岩溶水和空气间的碳交换,但整个岩溶过程对大气 CO_2 形成汇的作用。

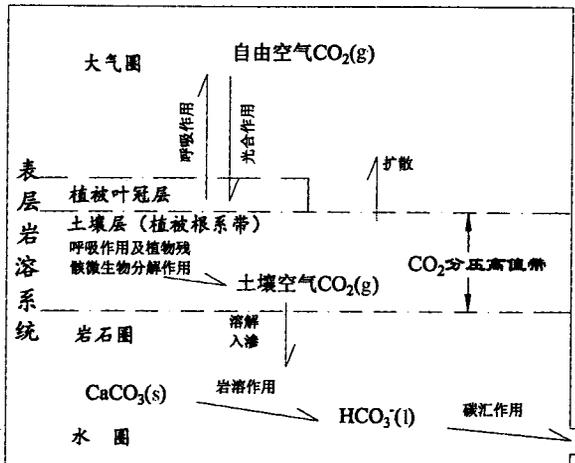


图3 表层岩溶系统碳迁移路径

Fig. 3 The carbon transfer path in epi-karst system

根据亨利定律^[15],空气 CO_2 分压决定了其向液态 HCO_3^- 的转化速率,如何增大空气中 CO_2 分压对岩溶作用至关重要。在生物作用的影响下,土壤和植被成为这一过程的“加压泵”,使之在土壤层中形成一个 CO_2 浓度的高压带,向上下两个方向输送碳。其一方面表现为向自由空气扩散,另一方面表现为向岩溶水中溶解、促进岩溶作用。一般情况下,两个过程同时发生,但在干旱季节以前者为主,降水季节受降水活基作用的影响,则以后者为主。因此,土壤和植被在雨季岩溶碳汇过程中有着极为重要的作用。

3 结论

通过上述讨论,可以得出如下结论:

(1)表层岩溶系统碳汇过程中整个碳迁移路径可分为4个环节,依次为①植被光合作用吸收空气 CO_2 ;②土壤根系的呼吸作用及腐殖质分解向土壤释放 CO_2 ;③地下水循环岩溶作用将气态 CO_2 转换成液态 HCO_3^- 离子;④地下水中碳随水流向河流及海洋的运移。

(2)在整个碳汇过程中,森林和土壤起到了“加压泵”的作用,在土壤层形成一个 CO_2 浓度的高压层,

有利于土壤 CO_2 进入到岩溶水中,从而显著提高了岩溶作用的速率。

致谢:感谢贵州茂兰国家级自然保护区管理局冉景丞、熊志斌和西南大学地理科学学院李清艳、马振杰在野外采样过程中的帮助。

参考文献

- [1] King D A. Environment: Climate Change Science, Adapt, Mitigate, or Ignore? [J]. Science, 2004, 303(5655): 176-177.
- [2] Shiklomanov I A. World fresh water resources[M]//GLEICK P H. Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater resources. New York: Oxford University Press. 1993: 13-24.
- [3] 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.
- [4] Blum J, Gazis C, Jacobson A, et al. Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series[J]. Geology, 1998, 26(5): 411-414.
- [5] Gombert P. Role of karstic dissolution in global carbon cycle [J]. Global and Planetary Change, 2002, 33(1-2): 177-184.
- [6] Jiang Z, Yuan D. CO_2 source-sink in karst processes in karst areas of China[J]. Episodes, 1999, 22(1): 33-35.
- [7] Clark I D, Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrogeology [M]. New York: Taylor & Francis LLC, 1997.
- [8] Han G, Tang Y, Wu Q. Hydrogeochemistry and dissolved inorganic carbon isotopic composition on karst groundwater in Maolan, southwest China[J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 60(4): 893-899.
- [9] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [10] 张志卫, 闫志为, 曾成, 等. 茂兰自然保护区板寨地下河系统的水文地质特征[J]. 地下水, 2009, 31(2): 11-13, 32.
- [11] 杨晶, 黄建辉, 詹学明, 等. 农牧交错区不同植物群落土壤呼吸的日动态观测与测定方法比较[J]. 植物生态学报, 2004, 28(3): 318-325.
- [12] Mook WG. ^{13}C in atmospheric CO_2 [J]. Netherlands Journal of Sea Research, 1986, 20(2-3): 211-223.
- [13] Goldscheider N, Drew D. Methods in Karst Hydrogeology [M]. New York: Taylor & Francis, 2007.
- [14] Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, 38(7): 1147-1164.
- [15] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学. 上册. [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.

The regolith effect on carbon transfer path in epi-karst system

KANG Zhi-qiang^{1,2}, HE Shi-yi²

(1. Guangxi Central Institute of Geology and Exploration, Nanning, Guangxi 530023, China;

2. Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR & GZAR/International Research Centre on Karst, UNESCO, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: In order to understand the mechanism of karst carbon sink, it is necessary to get clear the carbon transfer path among the materials in the three phases of air, solid carbonate rocks and liquid karst groundwater in epi-karst system. There are 8 carbon stable isotope sample sites, including 5 groundwater sites and 3 gaseous CO₂ sites in the Banzhai Underground River Catchment. Based on the analysis to carbon stable isotope and CO₂ partial pressure data, it is found that the carbon in free air and karst water mostly come from the soil air. The carbon transfer path in epi-karst system can be divided into 4 steps: (1) the photosynthesis of vegetation taking CO₂ from free air; (2) release of CO₂ to the soil layer by way of the respiration of plant roots and decomposition of humus; (3) the gaseous CO₂ being transferred to liquid HCO₃⁻ ion by karst process during the water cycle; (4) the bicarbonate in groundwater moving to river or ocean with the groundwater flow. The forest and soil takes a “booster pump” action to increase the soil CO₂ partial pressure from free air and raise the rate of karst process remarkably, it also plays a very important roles in karst process carbon sink.

Key words: carbon sink; CO₂ partial pressure; epi-karst system; the Banzhai Subterranean River Catchment in Guizhou

国际岩溶研究中心理事会第一届第三次会议召开

联合国教科文组织国际岩溶研究中心第一届理事会第三次会议于2011年12月5日上午在中国地质科学院岩溶地质研究所顺利召开。受国土资源部副部长、中国地质调查局局长、国际岩溶研究中心理事会主席汪民的委托,中国地质科学院书记、副院长王小烈主持了会议,联合国教科文组织国际地学计划专家罗伯特·米索腾博士、国际地科联前主席张宏仁等13位理事出席会议。

王小烈在讲话中指出,过去两年来,中国政府和国土资源部高度重视中心业务工作、队伍建设和基础设施建设。中国地质调查局将依托中心建立“全球变化研究中心”,整合局系统的科研技术力量开展地质碳汇对全球气候变化的系统研究工作;中心的基地建设也将正式纳入中国政府的建设计划。王小烈希望中心立足已有“中国地质碳汇潜力研究”及“IGCP/SIDA 598:环境变化与岩溶系统可持续性”等大项目,关注岩溶环境,加强岩溶碳循环与气候变化研究,履行好“协议”职责和义务,继续引领岩溶国际前沿研究,进一步提升为社会服务的能力。

罗伯特·米索腾博士代表联合国教科文组织致辞。他说他非常高兴来桂林参加中心理事会会议。罗伯特·米索腾讲话中还赞赏中国是目前拥有二类中心最多的国家,对中国国内联合国教科文组织二类

中心的年度例会制度表示十分认可;同时,他非常关心岩溶中心的建设和发展,充分肯定了中心两年来的工作与成绩,希望中心加强碳汇监测国际合作、扩大宣传力度,继续加强与IHP、IGCP的合作与联系,开展跨边界含水层管理项目,参与IGCP成立40周年活动及34届国际地质大会。

中心主任姜玉池研究员致欢迎词,并简要介绍了中心的工作。随后,中心常务副主任曹建华博士详细总结了中心2010—2011年的工作与介绍了2012年工作计划,秘书长章程博士报告了中心2010—2015年发展规划的修改说明。

工作报告得到与会理事的高度评价。经过讨论与审议认为,两年来中心在“协议”的职责和义务框架下,按照理事会第二次会议要求,围绕中心目标与任务,在UNESCO、国土资源部、中国地质调查局等的大力支持下,积极创造条件,在组织管理、科学研究、国际学术交流、人员培训与科普推广,以及进一步改善中心的运行条件等方面均取得了一定成效,为打造世界一流岩溶科学创新研究基地、一流国际合作交流平台奠定了良好基础。

会议一致通过“联合国教科文组织国际岩溶研究中心2010—2011年工作总结及2012年工作计划”报告决议。

(国际岩溶研究中心 供稿)