# 桂西北典型峰丛洼地降雨过程中地表水溶解性碳和 $\delta^{13}$ $C_{DIC}$ 变化特征

- 1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳,550002
- 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

Ding Hu<sup>1, 2</sup>, Liu Congqiang<sup>1, \*</sup>, Lang Yunchao<sup>1</sup>, Liu Wenjing<sup>1, 2</sup>

- 1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
- 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Ding Hu, Liu Congqiang, Lang Yunchao, et al. Variations of dissolved carbon and  $\delta^{13}$  C<sub>DIC</sub> of surface water during rainfall events in a typical karst peak cluster-depression catchment, SW China. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(6): 182-189

Abstract: Continuous samplings of surface water, including stream flow and surface flow, in a small karst catchment (Huanjiang Karst Agricultural Ecological Station, Chinese Academy of Sciences) were conducted during two rainfall events on Aug. 23 and Aug. 24, 2007, with the main purpose of understanding the responses of dissolved carbon (DOC and DIC) and stable carbon isotopic composition of DIC ( $\delta^{13}$  C<sub>DIC</sub>) to the rainfall. Both the dissolved carbon concentrations and  $\delta^{13}$  C<sub>DIC</sub> values varied quickly in response to the rainfalls. About 107. 1 kg of DOC and 812. 5 kg of DIC were transported out of the catchment during two rainfall events, about 64 and 8 times respectively those of normal days during the same period. According to  $\delta^{13}$  C<sub>DIC</sub> values of the water, about 56%-61%, 56%-63%, and 50%-58% of DIC in surface flow, upstream flow and downstream flow, respectively, were estimated to be originated from soil CO<sub>2</sub>. About 406. 2 kg soil CO<sub>2</sub> was dissolved in downstream water during rainfall periods, while the amount during the same period of normal days was only about 48. 3 kg. It is concluded that rainfall can significantly affect the carbon cycling of the catchment, and the studies of cycling of carbon and other nutrients on different time scales and rainfall events are important for understanding local and global carbon cycling.

**Key words:** karst ecosystem; dissolved inorganic carbon; dissolved organic carbon; stable carbon isotopic composition; soil CO<sub>2</sub>

摘 要:文中研究了中国科学院环江喀斯特农业生态系统观测站内的地表水(地表径流和溪流)中溶解性有机碳(DOC)和溶解性无机碳(DIC)及其同位素组成在两次降雨事件中的连续变化特征。在两次降雨中 DOC 和 DIC 输移量分别为 107.1 和 812.5 kg,分别约为无降雨条件下相同时间内 DOC 和 DIC 输移量的 64 和 8 倍。降雨时洼地溪流下游出口处水体中的 DOC 主要来源于雨水垂直入渗过程,其比例占到了  $60\% \sim 81\%$ ,源于地表径流冲刷的比例相对较低。利用溶解无机碳同位素( $\delta^{13}$  C<sub>DIC</sub>)估算了不同水体中土壤有机质分解对水中 DIC 的贡献( $P_{SOC}$ ),其中地表径流、溪流上游和溪流下游出口水体的  $P_{SOC}$  变化范围分别为  $56\% \sim 61\%$ 、 $56\% \sim 63\%$  和  $50\% \sim 58\%$ 。两次降雨过程中约有 459.6 kg 土壤 CO2 进入溪流下游出口水体,而未降雨条件下在相同时间内只有 48.3 kg。降雨对喀斯特集水区溶解性碳的循环产生显著影响,对喀斯特集水区不同时间尺度

**收稿日期:**2011-05-09;**修回日期:**2011-05-19

基金项目:中国科学院西部行动计划项目(KZCX2-XB2-08);国家重点基础研究发展计划"973"项目(2006CB403200);国家自然科学基金项目(40721002);贵州省博士基金项目(2011GZ31717)

作者简介:丁 虎(1982—),男,博士研究生,环境地球化学专业,主要从事物质循环和水文地球化学研究。E-mail: dinghu@vip.skleg.cn \*通讯作者:刘丛强。E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

碳循环的研究可以获得更为准确的区域碳及其他养分循环的信息。 关键词:喀斯特生态系统;溶解无机碳;溶解有机碳;溶解态碳同位素;土壤 CO<sub>2</sub> 中图分类号:P642, 25 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2011)06-0182-08

世界上喀斯特面积约占全球大陆陆地面积的 20%左右,其中碳酸盐岩喀斯特约占全球陆地面积的  $10\%\sim15\%$ 。中国西南地区的喀斯特面积约 55万  $km^2$ ,是全球三大喀斯特集中连片区中面积最大、喀斯特地貌发育最强烈的典型地区[1-2]。该地区喀斯特地貌复杂多样,人地矛盾突出,生态脆弱,喀斯特生态环境问题已经成为制约该区社会经济发展的瓶颈[3-6]。因此,喀斯特生态环境变化及其内在机理以及退化生态系统的恢复理论的研究和示范已成为目前我国政府和科学家们所高度关注的问题。

喀斯特生态系统养分的生物地球化学循环是生态系统运行的基础,在喀斯特生态系统演化中具有根本的地位 [4,7]。因此,了解喀斯特生态系统演化中养分循环的生物地球化学特征及其对生态系统类型演变、生产力与生态系统功能的影响机制,是认识喀斯特生态系统退化及恢复的基础和关键 [5] 。碳是所有生物地球化学循环中最重要的元素之一,喀斯特生态系统中碳以" $CO_2$ - $H_2$ O- $CaCO_3$ "体系形式活跃循环,构成喀斯特地质与生态系统物质循环的主要特征 [8] 。

水体中的溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC) 和溶解性无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC) 是地表碳循环中的重要组成部  $\mathcal{O}^{[4,9-10]}$ ,因此喀斯特流域的 DOC 和 DIC 的研究对 于研究岩溶作用、生态系统变化与碳循环具有十分 重要的意义。稳定碳同位素组成(S<sup>13</sup>C)变化是水体 中碳来源和循环过程的集中表现,在碳的生物地球 化学循环研究中起到了重要的示踪作用[11-12]。我国 科学家利用  $\delta^{13}$  C 对我国西南喀斯特地区河流、湖泊 (水库)、地下水和洞穴滴水中碳的生物地球化学行 为进行了较多研究[4.13-19],对流域尺度和个别水体 中的碳循环过程有了较系统的认识。但是,目前对 喀斯特地区典型的地貌单元,如洼地或小流域中由 三水循环驱动的碳循环及其与生态系统特征的关系 的研究却很少或者没有。因此,本研究以中国科学 院环江喀斯特农业生态系统观测站(典型峰丛洼地) 为研究对象,主要研究两次连续降雨过程中水体 DOC、DIC 及其碳同位素组成(δ¹³ C<sub>DIC</sub>)的变化,以期 获得对降雨期间喀斯特集水区水体中物质的循环特

征及影响因素的了解,为退化生态系统的适应性恢复研究和示范提供科学依据。

# 1 研究区概况

研究地点位于中国科学院环江喀斯特生态系统观测研究站(广西环江县,北纬  $24^{\circ}44'$ ,东经  $108^{\circ}19'$ )(图 1a),集水区汇水面积为  $1.14~km^2$ ,最低海拔 272~m,最高点海拔 647~m,坡度 $\lesssim$ 5°的土地面积占 20%, $5\sim25°$ 的占 18%,25°以上的占 62%,为典型的峰丛洼地地貌(图 1b)。区内土壤为白云岩母质发育的棕色石灰土、黑色石灰土及石灰性水稻土。区内有大面积基岩出露,其中洼地基岩裸露率约为 15%,除东侧少量的砂页岩外,其他岩石均为下石炭统大塘阶( $C_1d$ )白云岩 $[^{20}]$ ,土层厚度  $20\sim160~cm$ ,坡地基岩裸露率超过 30%,土层较薄,一般为  $10\sim50~cm$ ;土壤 pH 值为中性至微碱性。

生态试验站所在的环江县地处贵州高原和广西丘陵过渡带,属于亚热带季风气候,年平均温度 19.9 °C,平均降雨量为 1389 mm,5—9 月降雨量占全年降雨量的 75% 左右。研究区地带植被类型为常绿阔叶林,由于 20 世纪 60—80 年代大规模的伐木炼钢和刀耕火种等人类活动,生态系统退化较为严重。生态站于 1985 年开始撂荒至今,经过 20 多年的恢复,植被得到了不同程度的自然更新[21]。

本研究中所指的地表水主要是溪流和地表径流,其中溪流沿着西南-北东方向流动(图 1c),我们分别选择图 1 中的 1 和 3 所在的位置作为溪流上游和下游的采样点(溪流上游和下游采样点分别代表集水区上游区域以及集水区整体的情况)。由于该集水区岩溶裂隙发育,加之土壤渗水率较大[22],使得在降雨时很难有坡面径流甚至是地表径流产生。即使在强降雨过程中,大量的雨水也通过入渗方式进入岩石裂隙或地下。生态站降雨产流的观测结果表明降雨入渗率高达 0.9 以上[23],只有集水区上游植被覆盖地带以及集水区中下游洼地较容易形成地表径流,因此地表径流采样点选择在溪流上游区域被茂密的灌乔林和灌草丛覆盖区域(图 1 中 2 所在的位置)。

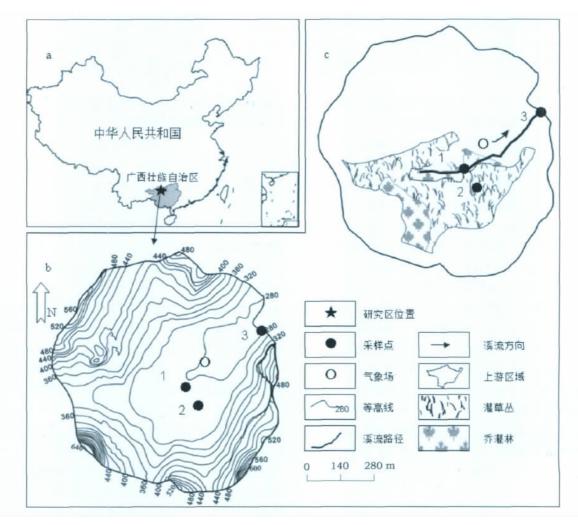


图 1 研究区位置及采样点示意图

Fig. 1 Sketch map of the catchments and sampling sites

-集水区位置图;b--等高线及采样点示意图;c--溪流路径及溪流上游主要植被类型及采样点示意图。b、c 中 1、2 和 3 分别表示 溪流上游、地表径流和溪流下游出口采样点。

# 采样与分析

2007年8月21日开始采集降雨前的溪流(溪 流上游和溪流下游出口两个采样点)(图1),到8月 23 日降雨发生时,分别采集两个样点的水样各3 个。 8月23日上午开始降雨,根据降雨强度将8月23 至 24 日降雨分为两次降雨事件:第一次降雨事件在 23 日 15 时左右结束,降雨比较分散,7 h 累计降雨 量为 46.2 mm,其中 9—13 时雨量较大,达 41.8 mm; 第二次降雨于 24 日凌晨发生,4 时结束,4 h 累计降 雨量为 52.6 mm,特别是 24 日 1 时的降雨量达 39.0 mm/h(图 2),远远超出暴雨的级别。降雨过 程中的水样取样于8月23日11:30开始,我们采集 了溪流上游和下游采样点以及溪流上游区域的地表 成,水样的 DOC、DIC 浓度和  $\delta^{13}C_{DIC}$  结果见表 1。

径流样品,根据溪流下游出口处水体流量的变化调 整采样频次,时间间隔从1h到几h不等,分别采集 3 个采样点的水样各 10 个。

采用盐酸-混合指示剂法滴定分析水样碱度。 溶解有机碳(DOC)用美国 OI 公司生产的 1 030 W 总有机碳分析仪测定,仪器的检测限为 0.02 mg/L。 碳同位素组成采用 Atekwana 和 Krishnamurthv<sup>[24]</sup> 的方法测定,用千分比单位(%)、采用 PDB 标准,以 δ符号来表示:

$$\delta^{13} \text{C } (\%_0) = \left[ (R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} \right] \times 1 000$$
(1)

式中: $R_{\text{sample}}$ 和 $R_{\text{standard}}$ 分别表示样品及标准物质 $^{13}$  C/ <sup>12</sup>C;δ<sup>13</sup>C 的分析误差小于 0.1‰。

所有测试都在环境地球化学国家重点实验室完

# 表 1 中国科学院环江喀斯特生态系统观测研究站 2007 年 8 月 23—24 日 降雨前和降雨时地表水的 DOC、DIC 浓度和 $\delta^{13}$ C<sub>DIC</sub> 值

Table 1 C	oncentrations	of DOC, DIC	and $\delta^{13}$ $C_{DIC}$ of	surface flow water
-----------	---------------	-------------	--------------------------------	--------------------

指标 -	DOC 浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )			DIC 浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )			δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> (PDB)/%		
	径流	溪流上游	溪流下游	径流	溪流上游	溪流下游	径流	溪流上游	溪流下游
S雨前	_	0.11	0.08	_	5.41	5.11	_	-12.1	-10.3
S-11:20	0.32	0.64	0.39	2.98	2.85	2.66	-12.5	-13.9	-12.3
S-15:20	0.33	0.53	0.37	3.61	3.05	3.18	-12.4	-13.8	-12.2
S-16:20	0.26	0.47	0.38	4.03	3.31	3.44	-12.8	-13.5	-12.0
S-17:20	0.22	0.42	0.35	4.66	3.67	3.70	-12.9	-13.4	-12.2
S-19:20	0.22	0.34	0.3	4.72	4.10	4.03	-13.0	-13.3	-11.9
S-20:20	0.16	0.28	0.26	5.18	4.30	4.39	-13.1	-13.1	-11.8
S-22:20	0.14	0.25	0.24	5.05	4.26	4.66	-13.1	-13.0	-11.6
S-00:20	0.28	0.52	0.32	1.64	1.57	1.44	-12.1	-13.0	-11.9
S-02:20	0.22	0.46	0.31	3.93	2.56	2.36	-13.3	-13.3	-12.6
S-04:20	0.23	0.39	0.26	3.87	2.75	2.69	-13.2	-13.3	-12.2
平均值	0.24	0.40	0.30	3.97	3.44	3.42	-12.8	-13.2	-11.9
变异系数/%	25.8	37.0	29.5	26.9	30.5	32.0	_	_	_

注:  $S_{\text{雨}\hat{\text{\it{n}}}}$ 表示 8 月 21-23 日所采集的雨前样品的平均值 (n=3),S 后面的数字表示采样的时间,从 8 月 23 日 11;20 开始,到 8 月 24 日 04;20 结束(用采集集水区溪流下游出口处水体时的时间表示,其他两个采样点的采样时间与采集溪流下游采样点的时间相差 10 min 左右);一表示没有样品或未计算;变异系数=(标准偏差/平均值)×100%,所有统计包括降雨前 DOC(DIC)浓度和  $\delta^{13}C_{DIC}$ 的平均值。

# 3 结果

#### 3.1 水化学特征

根据前期报道 [25],集水区溪流地表水流量对降雨的响应速度较快,水化学对降雨的响应与流量响应的时间基本一致,即在降雨强度最大时流量达到最大值,而对该时刻的水化学参数也出现极值(最大值或最小值)。在离子组成上, $HCO_3^-$ 和  $SO_4^{2-}$  是主要的阴离子,其中  $HCO_3^-$  占阴离子总量的 80%以上,水化学类型上属于  $HCO_3^-$  一 Ca-Mg型,表现出白云岩风化对水化学的控制作用。研究区地表水的 pH 值在  $7.5\sim8.0$  间变化,受降雨影响,集水区地表水的 pH 值降低,在雨后迅速升高,电导率(EC)和主要离子浓度降低,碳酸盐矿物饱和指数降低,水中二氧化碳分压也降低。

## 3.2 降雨中 DOC 动态变化

降雨前溪流中 DOC 含量较低,上游和下游出口采样点的浓度分别为 0.11 和 0.08 mmol/L(表1)。8月21日第一次降雨发生后溪流中 DOC

的浓度迅速升高,随着该次降雨的停止,DOC 浓度逐渐降低,到 23 日 22 时接近无降雨时的水平。随后发生第二次降雨,DOC 浓度再次迅速升高。溪流周围的地表径流中 DOC 的浓度也明显与降雨有关,其在降雨时浓度较高,在雨后浓度较低,表现出与溪流一样的变化趋势(图 2)。

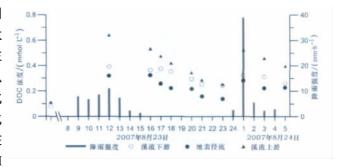


图 2 2007 年 8 月 23—24 日降雨时地表水 DOC 变化图 Fig 2 Temporal variations of DOC in surface water during rainfall events

横坐标表示某个时段,如8表示7:00-8:00,依此类推。横坐标下面数字代表日期。

从不同的采样点对比来看,地表径流中 DOC 含量最低,溪流上游水体中 DOC 含量最高,溪流下游出口的 DOC 含量介于二者之间,平均值分别为

0.24、0.40 和 0.30 mmol/L。降雨时溪流上游水体的 DOC 含量变异系数最大,达到 37.0%,地表径流较小,为 25.8%。

### 3.3 DIC 的动态变化

由于所有样品的 pH 值在  $7\sim8^{\lceil25\rceil}$ ,因而水中所有的 DIC 几乎全部为  $HCO_3^{\lceil\lceil26\rceil}$ 。从表 1 可以看出,地表径流中 DIC 平均浓度略高,溪流上游和下游出口水体近似。

从图 3 可以看出,受降雨的影响,水中 DIC 浓度降低,在降雨后呈现出逐渐恢复到正常的趋势。 从降雨过程中的 DIC 变异程度来看,地表径流变异系数最小,溪流上游和溪流下游出口水体中的 DIC 变化相差不大。

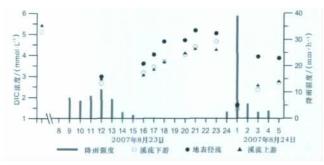


图 3 2007 年 8 月 23—24 日地表水 DIC 浓度变化图 Fig. 3 Temporal variations of DIC concentrations in surface water during rainfall events 横坐标说明同图 2。

## 3.4 δ<sup>13</sup> C<sub>DIC</sub> 对降雨的响应

所有样品的  $\delta^{13}$   $C_{DIC}$  取值范围为 -13.9%  $\sim$  -10.6%(表 1),均值为 -12.6%。相比较而言,溪流上游的  $\delta^{13}$   $C_{DIC}$  相对较负,溪流下游出口则较正,二者的平均值分别为 -13.2% 和 -11.9% (n=11)。

降雨前后 3 个地表水采样点的  $\delta^{13}$   $C_{DIC}$  变化如图 4 所示,可以看出,受降雨影响,溪流的  $\delta^{13}$   $C_{DIC}$  均变负,降雨停止后 DIC 再次富集 $^{13}$  C (图 4 中的实线所示)。而地表径流的变化则相反,在降雨时较正,而在雨后相对富集 $^{12}$  C (图 4 中虚线所示)。

# 4 讨论

#### 4.1 DOC 来源及影响因素

DOC 是流动水体中有机态能量平衡的首要组分,是生物地球化学研究中研究最多的养分之一<sup>[9]</sup>。降雨时雨水的稀释作用和降雨形成的地表径流(土壤壤中流)对土壤库的冲刷或者淋滤作用控制地表

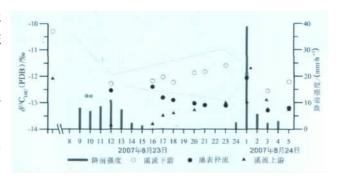


图 4 2007 年 8 月 23—24 日地表水 δ<sup>13</sup> C<sub>DIC</sub> 变化图 Fig. 4 Temporal variations of δ<sup>13</sup> C<sub>DIC</sub> in surface water during rainfall events 横坐标说明同图 2。

水中 DOC 的浓度变化,在不同的降水条件以及地 质和生态背景下 DOC 浓度往往表现出不同的变化 趋势。张永领等[27] 研究表明西江在降雨时 DOC 浓 度降低,而 Inamdar 等[28]对纽约西部的一个小流域 的研究表明溪流在降雨时 DOC 浓度升高。本研究 发现,DOC 在水体中浓度并不因为雨水的稀释作用 而降低,而是升高,这说明在降雨时大量土壤库中的 有机碳被冲刷或者淋滤进入溪流中。研究区溪流上 游植被覆盖较好,土壤厚度较大,这些水体往往都具 有高浓度的 DOC, 因此使得地表水中的 DOC 在降 雨期间表现出升高的趋势。降雨时溪流下游出口中 的 DOC 来自地表径流和降雨时溪流上游水体 DOC 的混合。根据质量守恒定律,可以估算出地表径流 和溪流对洼地出口处溪流 DOC 的相对贡献。结果 表明,降雨期间溪流下游出口水体的 DOC 直接来 自于地表径流的比例仅占到 19%~40%,源于溪流 上游水体的比例占到了 60%~81%。溪流上游对 下游出口处 DOC 的贡献比例较大,这说明降水垂 向渗透时对土壤有机质的淋滤以及对土壤水挤压作 用较强,而地表径流直接冲刷地表土壤带出的 DOC 则相对较少。

#### 4.2 DIC 来源

DIC 的碳同位素组成变化与来源和过程有关[29-31]。在满足下列条件时, $\delta^{13}$   $C_{DIC}$  可以用来示踪 DIC 的来源:(1) 来自土壤  $CO_2$  和碳酸盐岩,并且它们的同位素组成已知;(2) 一旦 DIC 形成,它们的同位素组成不变或者变化可以追踪或估算。

大气  $CO_2$  对于 DIC 形成的贡献可以忽略,同时雨水含有非常低的 DIC 浓度,如在地表温度为 $20^{\circ}$  和大气  $CO_2$  的分压为  $3.67\times 10^{-4}$  atm 时,根据 Henry 定律,雨水中 DIC 的浓度为  $0.014^{\circ}$  mmol/

 $L^{[4,18,32]}$ 。另外,土壤根部呼吸和土壤有机质的微生物分解产生很高的土壤  $CO_2$  浓度,大气  $CO_2$  很难扩散进入土壤。

水体中的光合作用和呼吸作用可以改变 DIC 同位素组成<sup>[4,18]</sup>。研究期间各类地表水体中的 DOC 浓度都较低(表 1),而 DOC 的主要部分是能够抵抗微生物分解的高分子化合物,微生物很难加以利用,因此,呼吸作用受到限制。由于水动力条件限制,植物利用阳光进行光合作用同样可以忽略。

如果植物的碳同位素组成已知,土壤中的有机质分解和根呼吸作用产生的  $CO_2$  碳同位素组成可以预测 $^{[30]}$ 。研究区内生长的 C3 植物的  $\delta^{13}$  C 值为  $(-28.2\pm0.6)\%(n=12)^{[33]}$ ,此类有机质降解形成的土壤  $CO_2$  的  $\delta^{13}$  C 值应该与植物的  $\delta^{13}$  C 值相同。但是,土壤  $CO_2$  在土壤中的扩散会使其  $\delta^{13}$  C 值偏正4.4 $\%^{[30]}$ 。黎廷宇等 $^{[34]}$  对中国西南喀斯特地区3个不同岩石类型(石灰石、白云石和泥岩)上覆土壤剖面  $CO_2$  的  $\delta^{13}$  C 研究也证明土壤  $CO_2$  与土壤有机质之间存在类似的碳同位素分馏。因此,研究区土壤  $CO_2$  的  $\delta^{13}$  C 值应在一24% 左右。如果将喀斯特土壤  $CO_2$  溶解于水中过程作为封闭体系 $^{[18.29]}$ ,水中因土壤  $CO_2$  溶解形成的 DIC 的  $\delta^{13}$  C 值与土壤  $CO_2$  的相同。

研究区碳酸盐岩的  $\delta^{13}$ C 平均值为 3. 2% (n=2), 来自土壤有机质分解的 CO<sub>2</sub> 溶解形成的 DIC 的  $\delta^{13}$ C平均值为-24%。如此,用同位素质量平衡方 程计算了降雨前后土壤有机质分解对不同类型水体 DIC 的贡献(为描述方便,我们用文献[4]的方法,用  $P_{\rm soc}$ 代表土壤有机质分解产生  $CO_2$  在水中 DIC 的 百分数)。3 个采样点的水体中 Psoc 在降雨前及降 雨时随时间的变化如图 5 所示。其中地表径流  $P_{\rm soc}$ 的范围为  $56\%\sim61\%$ (没有降雨前样品),溪流 上游水体的  $P_{\text{soc}}$  为  $56\% \sim 63\%$ ,溪流下游出口处水 体中  $P_{\text{soc}}$ 范围为  $50\% \sim 58\%$  (降雨前溪流下游出口 水体  $P_{\text{soc}}$  的平均值为 50%)。总体上,降雨时溪流 的  $P_{\text{soc}}$ 增大,其中溪流下游出口尤为明显。地表径 流中的  $P_{\text{soc}}$ 在第一次降雨后升高,当第二次降雨发 生时迅速降低,而在雨后迅速回升,这是因为降雨时 雨水快速形成径流,来不及土壤气体交换,而雨后的 径流与雨中径流相比较有更多的与土壤气体交换的 时间,因而在雨后有较多土壤 CO<sub>2</sub> 溶于水中。溪流 上游水体的  $P_{\text{soc}}$ 高于下游出口处水体,可能的原因

是溪流上游周围的植被覆盖率以及土壤的厚度远高于集水区的平均水平,因而具有相对较多的土壤 CO<sub>2</sub> 进入溪流上游水体。

实际上,除碳酸溶解碳酸盐岩外,喀斯特流域往往还有其他酸溶解碳酸盐岩,如硫化物氧化形成的硫酸和植物有机酸等都会溶解碳酸盐岩,因此根据单一的碳酸溶解碳酸盐岩形成水体溶解无机碳过程进行二元混合计算得到的结果并不完全准确。另外,根据计算结果,降雨过程中有较多土壤  $CO_2$  溶解于水中,除与之平衡的  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  外,还应该存在与之平衡的、由土壤硅酸盐矿物溶解或与其进行的吸附和解吸过程所释放的  $K^+$  和  $Na^+$ 。

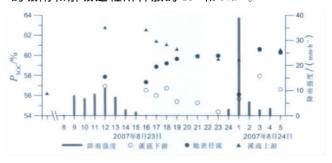


图 5 土壤有机质分解对水体 DIC 贡献  $(P_{SOC})$  随时间的变化

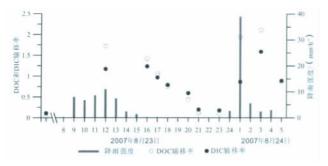
Fig. 5 Temporal variations of relative soil organic carbon contributions to DIC

横坐标说明同图 2,降雨前溪流下游出口水体  $P_{\mathrm{SOC}}$  的平均值为 50%。

#### 4.3 降雨时 DOC 和 DIC 通量估算

根据水样的 DOC 和 DIC 浓度及采样时刻的流 量分别计算了溪流下游出口对应时刻的 DOC 和 DIC 的溶质输移速率,计算结果见图 6。从图 6 可 以看出,DOC 和 DIC 输移速率在降雨时均迅速增 加,且在雨强最大时达到峰值。利用 DOC 和 DIC 输移速率和采样时间间隔计算了降雨过程中(图 5 中 2007 年 8 月 23 日 9 时到 8 月 24 日 5 时) 二者的 输移通量,分别为 97.9 和 755.5 kg,分别为降雨前 相同时间内的 64 倍和 8 倍(降雨前相同时间内两种 碳的输移通量分别仅为 1.5 和 97.4 kg)。降雨过程 中 DOC 和 DIC 输移通量增大。根据溪流下游出口 水体的 Psoc 和 DIC 输移通量可以计算出 2007 年 8 月 23-24 日降雨期间约有 406.2 kg 土壤 CO<sub>2</sub> 进入 水体,而未降雨条件下在相同时间内只有 48.3 kg。 上述结算结果表明,降雨使更多的土壤有机质分解 产物进入溪流下游出口水体,造成显著的土壤碳流 失。另外,值得注意的是,降雨会溶解大量土壤 CO2 进入水体,成为  $CO_2$  的汇(没有降雨的溶解,土壤

 $CO_2$  会释放到大气成为大气  $CO_2$  的源),因此,区域碳循环过程与降雨过程有关。



# 图 6 2007 年 8 月 23—24 日溪流下游出口 DOC 和 DIC 输移率变化图

Fig. 6 Temporal variations of DOC and DIC transport fluxes of surface water 横坐标说明同图 2,DOC 输移率单位为  $10^{-1}$ mol/s,DIC 为 mol/s。

# 5 结论

喀斯特地区降水-地表水-地下水转换迅速,集水区地表水的溶解性碳和碳同位素组成对降雨过程的响应快:降雨过程中,大量土壤 CO₂ 和土壤溶解有机碳进入水体,加速矿物的溶解,致使土壤有机养分的大量洗脱流失。降雨时研究区向水体输送的DIC主要来自土壤 CO₂,其次是碳酸盐岩的溶解;而DOC则主要来源于降雨渗透过程中对土壤有机质的淋滤和对土壤水的挤压,源于地表径流冲刷的部分相对较少。地表水中溶解性碳对降雨的响应程度因土壤植被条件不同而不同,反映了不同植被覆盖对集水区 DOC 和 DIC 的影响。我们的研究结果揭示了降雨时喀斯特小流域岩溶作用与碳的循环关系,有利于加深对喀斯特生态系统演化与养分循环的关系的理解,并为西南地区喀斯特生态系统的管理提供科学依据。

感谢中国科学院环江喀斯特农业生态系统观测站领导 及工作人员提供良好的野外条件和部分基础数据。

#### 参考文献

- [1] 曹建华,袁道先,章程,等. 受地质条件制约的中国西南岩溶生态系统[J]. 地球与环境,2004,32(1): 1-8.
- [2] Ford D.C., Williams P.W. Karst Hydrogeology and Geomorphology[M]. New York: Wiley, 2007: 1-7.
- [3] 蔡运龙. 中国西南岩溶石山贫困地区的生态重建[J]. 地球科学进展, 1996, 11(6): 602-606.
- [4] 刘丛强. 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,2007:32-42,190-192.
- [5] Wang S J, Liu Q M, Zhang D F. Karst rocky desertification in southwestern China: Geomorphology, land use, impact and rehabilitation [J]. Land Degradation & Development, 2004, 15(2): 115-121.
- [6] Yuan D. Rock desertification in the subtropical karst of south China[J]. Zeitschrift Fur Geomorphologie Supplementband, 1997, 108; 81-90.
- [7] 周广胜,周莉,袁文平. 地球环境与生命过程[J]. 地球科学进展,2004,19(5):706-711.
- [8] 袁道先. 中国岩溶动力系统[M]. 北京: 地质出版社, 2002.
- [9] Mulholland P J. Organic-carbon flow in a swamp-stream ecosystem[J]. Ecological Monographs, 1981, 51(3): 307-322.
- [10] Mulholland P J, Watts J A. Transport of organic-carbon to the oceans by rivers of North-America: A synthesis of existing data[J]. Tellus, 1982, 34(2): 176-186.
- [11] Fritz P, Frape S, Fontes J, et al. The isotope geochemistry of carbon in groundwater at Stripa[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(8); 1765-1775.
- [12] Wigley T, Plummer L, Pearson F Jr. Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(8): 1117-1139.
- [13] 李干蓉,刘丛强,陈椽,等. 猫跳河流域梯级水库夏-秋季节溶解无机碳(DIC)含量及其同位素组成的分布特征[J]. 环境科学,2009,30(10):2891-2897.
- [14] 李思亮,刘丛强,陶发祥,等.碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用[J].地球化学,2004,33(2):165-170.
- [15] Li S L, Calmels D, Han G L, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by δ<sup>13</sup> C<sub>DIC</sub>: Examples from Southwest China[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 270(3/4): 189-199.
- [16] Li S L, Liu C Q, Lang Y C, et al. Stable carbon isotope biogeochemistry and anthropogenic impacts on karst ground water, Zunyi, Southwest China [J]. Aquatic Geochemistry, 2008, 14(3): 211-221.
- [17] Li S L, Liu C Q, Tao F X, et al. Carbon biogeochemistry of ground water, Guiyang, Southwest China[J]. Ground Water, 2005, 43(4): 494-499.
- [18] Li S L, Liu C Q, Li J, et al. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints[J]. Chemical Geology, 2010, 277(3/4): 301—309.
- [19] 王世杰,罗维均,刘秀明,等. 贵州七星洞系统中水文地球 化学特征对滴水  $\delta^{13}$  C<sub>DIC</sub> 的影响及其意义[J]. 地学前缘, 2009,16(6):66-76.

- [20] 李豪,张信宝,王克林,等. 桂西北倒石堆型岩溶坡地土壤的137 Cs 分布特点[J]. 水土保持学报,2009,23(3): 42-47.
- [21] 曾馥平,彭晚霞,宋同清,等. 桂西北喀斯特人为干扰区植被自然恢复 22 年后群落特征[J]. 生态学报,2007,27(12):5110-5119.
- [22] 刘建伟,陈洪松,张伟史,等. 盘式入渗仪法测定喀斯特洼地 土壤透水性研究[J]. 水土保持学报,2008,22(6):202-206.
- [23] 陈洪松,王克林. 西南喀斯特山区土壤水分研究[J]. 农业现代化研究, 2008, 11(6): 734-738.
- [24] Atekwana E, Krishnamurthy R. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and δ<sup>13</sup>C of surface waters: Application of a modified gas evolution technique[J]. Journal of Hydrology, 1998, 205(3/4): 265-278.
- [25] 丁虎,郎赟超,刘丛强.喀斯特集水区地表水和地下水水化 学组成对降雨的响应特征:以环江国家喀斯特农业生态站区 为例[J].矿物岩石地球化学通报,2008,27(增刊):447-
- [26] Drever JI. The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments. 3rd edition. [M]. New Jersey: Prentice-Hall, 1997: 388.
- [27] 张永领,高全洲,黄夏坤,等.西江溶解有机碳的输送对典型洪水过程的响应[J].环境科学学报,2007,27(1):144-
- [28] Inamdar S, Rupp J, Mitchell M. Differences in dissolved organic carbon and nitrogen responses to storm-event and

- ground-water conditions in a forested, glaciated watershed in western New York[J]. Journal of the American Water Resources Association, 2008, 44(6): 1458-1473.
- [29] Clark I D, Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrogeology
  [M]. New York: Lewis Publishers, 1997: 120.
- [30] Deines P, Harmon R, Langmuir D. 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; 1147-1164.
- [31] Marfia A M, Krishnamurthy R V, Atekwana E A, et al. I-sotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: A case study from Belize, Central America [J]. Applied Geochemistry, 2004, 19, 937-946.
- [32] Keeling C, Piper S, Bacastow R, et al. Exchanges of atmospheric CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> with the terrestrial biosphere and oceans from 1978 to 2000. I. Global Aspects [EB/OL]. (2001-06-01)[2009-08-06]. http://www.escholarship.org/uc/item/09v319r9.
- [33] 刘涛泽. 西南喀斯特典型坡地土壤有机碳库特征及碳同位素组成[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2009.
- [34] Li T Y, Wang S J, Zheng L P. Comparative study on CO<sub>2</sub> sources in soil developed on carbonate rock and non-carbonate rock in Central Guizhou [J]. Science in China: Series D, 2002, 45(8): 673-679.

# 2012年《地学前缘》征订启事

中国地质大学(北京)与北京大学出版的《地学前缘》(联订代号:5198)由天津全国非邮发报刊联合征订服务部总发行;请我刊原订户和需要订购的客户直接与天津联合征订服务部联系订购事宜。2011年订价为 300 元/年(全年 6 期,50 元/期)。

联系地址:天津市大寺泉集北里别墅 17号

邮政编码:300385

电 话:022-23962479,022-23973378

如 址:www.LHZD.com

传 真:022-23973378

E-mail: LHZD@public. tpt. tj. cn