

doi:10.3799/dqkx.2016.113

# 2012—2013年重庆雪玉洞洞穴系统碳循环特征

任坤<sup>1,2,3</sup>, 沈立成<sup>3</sup>, 袁道先<sup>1,2,3</sup>, 王晓晓<sup>4</sup>, 徐尚全<sup>3</sup>

1. 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, 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. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715
4. 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 四川成都 610041

**摘要:** 重庆雪玉洞洞内 CO<sub>2</sub> 浓度之高, 在国内外皆罕见, 但此洞穴系统碳循环特征及控制因素仍不清楚。利用土壤二氧化碳分压 ( $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$ )、洞内大气二氧化碳分压 ( $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$ )、地下水二氧化碳分压 ( $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$ )、方解石饱和指数 (SIc)、地下水溶解无机碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) 等指标来研究雪玉洞洞内 CO<sub>2</sub> 浓度变化、控制因素以及地下水对洞内碳循环的影响。结果表明: 雪玉洞上覆  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  雨季高, 旱季低; 降雨量是控制上覆  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  的重要因子。雪玉洞  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  变化规律明显, 暖季高, 冷季低; 温度变化导致洞内外气流频繁交换是  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  突变的重要原因, 地下水 CO<sub>2</sub> 脱气能够在短时间内让  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  上升到较高值。雨季由于土壤 CO<sub>2</sub> 效应, 地下水具有低 SIc、高  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  特性, 矿化度较高, 并且部分月份地下水具有溶蚀性; 旱季由于土壤 CO<sub>2</sub> 效应及降雨较少, 地下水呈现高 SIc、低  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  特性, 矿化度较低, 以沉积为主。

**关键词:** 岩溶洞穴系统; 碳循环; 二氧化碳分压; 方解石饱和指数; 雪玉洞; 气候变化。

**中图分类号:** P592

**文章编号:** 1000-2383(2016)08-1424-11

**收稿日期:** 2016-01-29

## Carbon Cycle Characteristics in Karst Cave System of Xueyu Cave from 2012 to 2013

Ren Kun<sup>1,2,3</sup>, Shen Licheng<sup>3</sup>, Yuan Daoxian<sup>1,2,3</sup>, Wang Xiaoxiao<sup>4</sup>, Xu Shangquan<sup>3</sup>

1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Karst Dynamics Laboratory of Ministry of Land and Resources & Guangxi, Guilin 541004, China
2. International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin 541004, China
3. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China
4. Institute of Mountain Hazards and Environment, CAS, Chengdu 610041, China

**Abstract:** The high CO<sub>2</sub> concentration in Xueyu cave, Chongqing, is rare at home and abroad. However, the circulation characteristics of carbon and its controlling factors in this cave system remain unknown.  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$ ,  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$ ,  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$ , SIc, and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of subterranean stream were analyzed to investigate the laws of CO<sub>2</sub> concentration variations in Xueyu cave and its controlling factors, as well as the impact on carbon cycle in this cave by subterranean stream. It is found that soil  $P_{\text{CO}_2}$  mainly controlled by precipitation in subtropical areas was higher in rainy season than that of dry season. Cave air  $P_{\text{CO}_2}$  exhibited seasonal variations, high cave air  $P_{\text{CO}_2}$  typically occurred during warm periods, and low cave air  $P_{\text{CO}_2}$  were typical of cold periods. It was ventilation driven by the temperature difference between cave and outside air that resulted in a sharp transition of cave air  $P_{\text{CO}_2}$ . Meanwhile, cave air  $P_{\text{CO}_2}$  could rise to high level in a short period of time because of CO<sub>2</sub> degassing from subterranean stream. Due to soil CO<sub>2</sub> effect, groundwater became more mineralized water with low SIc and high water  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$ , and dissolution in some months in rainy season. With the reduction of soil CO<sub>2</sub> and precipitation, groundwater had low degree of mineralization with high SIc and low water  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  in dry season.

**Key words:** karst cave system; carbon cycle; CO<sub>2</sub> partial pressure; calcite saturation index; Xueyu cave; climate change.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (No. 41103068); 中国地质科学院基本科研业务费专项项目 (No. 2016005); 中国地质调查局项目 (No. DD20160285); 中央高校基本科研业务费专项项目 (No. XDJK2015D003); 重庆市院士专项项目 (No. CSTC2013jcyjys20001)。

**作者简介:** 任坤 (1988-), 男, 硕士, 主要从事岩溶环境学与水文地质方面的研究。E-mail: rkhblhk@163.com

**引用格式:** 任坤, 沈立成, 袁道先, 等, 2016. 2012—2013年重庆雪玉洞洞穴系统碳循环特征. 地球科学, 41(8): 1424—1434.

近几十年来,大气中CO<sub>2</sub>浓度快速增长,人类需要对全球碳循环具有更好的认知,以便精准地预测未来全球气候变化(Schimmel, 1995; Friend *et al.*, 2007; Were *et al.*, 2010; 黄奇波等, 2015). 全球碳循环主要依赖于“碳源”、“碳汇”在长、短时间尺度上的正负反馈机制(Boucot and Gray, 2001; Liu and Dreybrodt, 2015). 岩溶洞穴 CO<sub>2</sub> 来自土壤 CO<sub>2</sub> (扩散或以水为媒介进入洞穴)、洞内有机质的分解、深部地质作用及人为输入(Baldini *et al.*, 2008; Kowalczk and Froelich, 2010; Dreybrodt and Scholz, 2011; Feng *et al.*, 2012; Mandić *et al.*, 2013), 但大多数洞穴因埋深较浅使土壤 CO<sub>2</sub> 成为其主要来源. 岩溶洞穴碳循环是全球碳循环的组成部分, 扮演着“碳源”、“碳汇”的重要角色, 袁道先(1999)初步估算出全球岩溶作用碳汇通量为  $1.10 \times 10^8 \sim 6.08 \times 10^8$  t/a. 以往研究表明洞穴环境是比较稳定的(Bourges *et al.*, 2006), 但最近研究表明岩溶洞穴气象要素是极易变化的(Perşoiu *et al.*, 2011), 如 CO<sub>2</sub> 浓度存在明显的季节及昼夜变化(Davidson and Janssens, 2006; Sherwin and Baldini, 2011). Frisia *et al.* (2011) 研究发现意大利东北部 Grotta di Ernesto 洞穴内 CO<sub>2</sub> 浓度夏季高达  $1500 \times 10^{-6}$ , 冬季则降至  $500 \times 10^{-6}$ ; 斯洛文尼亚 Postojna 洞穴 GC 监测点 CO<sub>2</sub> 浓度夏季为  $4689 \times 10^{-6}$ , 春季只有  $1522 \times 10^{-6}$  (Mandić *et al.*, 2013); 西班牙北部 Altamira 洞穴夏季 CO<sub>2</sub> 浓度只有  $500 \times 10^{-6}$ , 冬季则高达  $5000 \times 10^{-6}$  (Cuezva *et al.*, 2011); Cuezva *et al.* (2011) 研究发现在温暖少雨的

夏末, 白天岩溶洞穴是 CO<sub>2</sub> “发射器”, 而夜晚则成为了 CO<sub>2</sub> “存储池”, 因此 Altamira 洞穴夜晚 CO<sub>2</sub> 浓度高于白天. 洞内外气流交换、洞穴滴水脱气、旅游活动等对洞内 CO<sub>2</sub> 浓度都有影响(Faimon *et al.*, 2006; Milanolo and Gabrovšek, 2009). 虽然前人对岩溶洞穴 CO<sub>2</sub> 浓度变化有了详细的研究, 但这些研究主要集中在没有地下河发育的洞穴, 因此有地下河发育的岩溶洞穴 CO<sub>2</sub> 浓度变化及碳循环特征尚不清楚. 王翱宇等(2010)发现外界的自然因子是影响雪玉洞大气 CO<sub>2</sub> 浓度季节变化的主要原因, 旅游活动的影响较弱; 与之对应, 徐尚全等(2012)发现在雪玉洞旅游淡季时, 人为活动带来的 CO<sub>2</sub> 累积不明显, 只有在旅游旺季且游客容量超过一定阈值时才会带来明显的 CO<sub>2</sub> 累积, 但随着游客容量降回平时值, 洞内大气 CO<sub>2</sub> 也降回以前浓度; 王晓晓等(2013)和王晓晓(2014)发现雪玉洞地下河流域表层岩溶泉水中 Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、电导率(electrical conductivity, 简称 EC)与上覆土壤 CO<sub>2</sub> 浓度变化具有一致性, 呈现夏秋高、冬春低的特点. 基于前人的一些研究工作, 本研究选择地下河发育的雪玉洞, 试图解决以下问题: (1) 雪玉洞洞内 CO<sub>2</sub> 浓度变化规律及控制因素; (2) 地下河对雪玉洞洞内碳循环的影响机制如何. 这些问题的解决可为研究岩溶洞穴碳循环提供更进一步的认识.

### 1 研究区概况

雪玉洞(29°47'00"N; 107°47'13"E)位于长江一级支流龙河下游(图 1), 距丰都县城东南 12 km. 洞

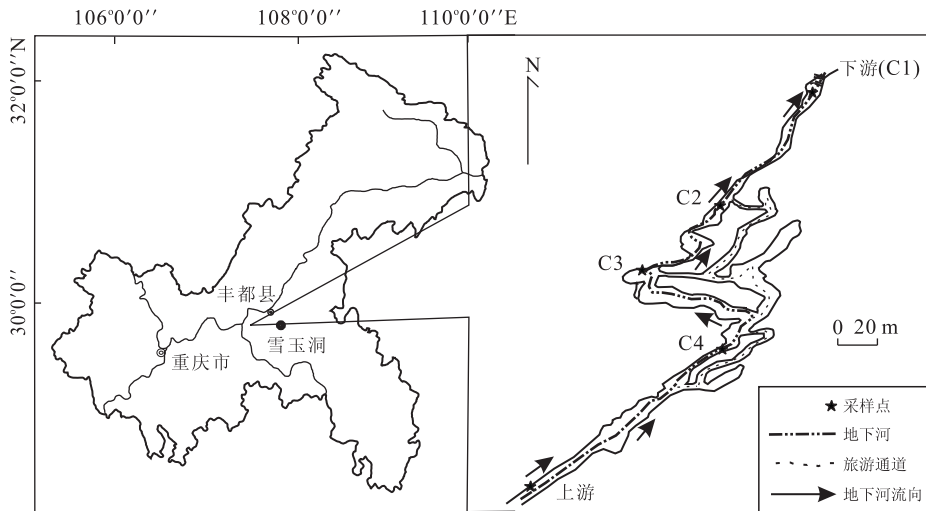


图 1 雪玉洞地理位置及监测点位置

Fig. 1 Location of Xueyu cave and sampling sites

口海拔 233.0 m, 高出龙河水平面 55.5 m. 受西南季风和东南季风双重影响, 多年平均降雨量为 1 072 mm, 降雨集中在 4~11 月(7、8 或 8、9 月出现伏旱天气, 高温少雨); 多年平均气温为 17.5 °C, 夏季温度可达 40 °C, 冬季低至 0 °C. 植被以常绿阔叶林、针叶林和灌丛为主. 土被不连续, 坡陡处基岩裸露, 低洼处厚度可达 1 m, 以壤土为主. 雪玉洞发育于川东平行岭谷方斗山背斜西翼的下三叠统飞仙关组( $T_1f$ )薄至中厚层灰岩中, 上覆岩层厚度为 100~150 m, 产状为  $310^\circ \angle 43^\circ$ , 飞仙关组下部不透水紫色泥岩为雪玉洞地下河发育提供了良好的条件. 雪玉洞地下河沿洞底发育, 长为 1 166 m, 水化学为  $Ca^{2+}-HCO_3^-$  型(徐尚全等, 2013), 流域面积为 8~9 km<sup>2</sup> (Pu *et al.*, 2014), 常年流量为 70 L/s, 汇入龙河, 降雨是地下河唯一的补给水源. 洞内温度稳定在 17.2 °C (Wu *et al.*, 2015), 相对湿度为 76.7%~100%, 地下河水温度稳定在 16.3~16.7 °C. 洞内已探明深度为 1 643.97 m (Pu *et al.*, 2014), 地下河出口是进入雪玉洞的唯一洞口.

## 2 采样点布置与数据分析

### 2.1 采样点布置及测试

地下河上游(出露洞内地表处)和下游(距洞口 30 m)为地下河水  $\delta^{13}C_{DIC}$  采样点, 笔者由洞口向洞内依次布置(C1~C4)4 个洞穴大气 CO<sub>2</sub> 浓度监测点, 土壤 CO<sub>2</sub> 浓度监测点位于雪玉洞上覆植被针叶林下(深 30 cm 和 60 cm 处). 土壤 CO<sub>2</sub> 浓度测试装置如图 2 所示, 挖一土壤剖面, 为确保土壤层位不发生改变, 按需求深度在剖面一侧平行地表钻与 PVC 管直径(2 cm)相当的孔, 将有气孔的一端插入孔内, 每个深度装 3 个 PVC 管, 回填挖出的土壤, 测试时打开密封阀, 连接 GT901-CO<sub>2</sub> 便携泵吸式红外 CO<sub>2</sub> 检测仪(检测范围  $20 \times 10^{-6} \sim 50\,000 \times 10^{-6}$ , 精度  $\leq \pm 2\%$ ). 洞内大气 CO<sub>2</sub> 浓度用 CDU440 (美国 Industrial Scientific 公司)红外 CO<sub>2</sub> 分析仪测定, 检测范围  $10 \times 10^{-6} \sim 60\,000 \times 10^{-6}$ , 精度为  $10^{-6}$ . 用 CTD300 (澳大利亚 Greenspan 公司)自动检测和记录水位、水温、pH 以及 EC, 精度分别为 0.001 m、0.01 °C、0.01 和 0.1 mS/cm. 气象数据来自安装在洞外的 Davis Vantage Pro2 小型气象站. 用硬度计和碱度计(德国 Merck 公司)现场测定 Ca<sup>2+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量, 精度分别为 2 mg/L 和 0.1 mmol/L.  $\delta^{13}C_{DIC}$  样品用 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后的地下河水涮洗

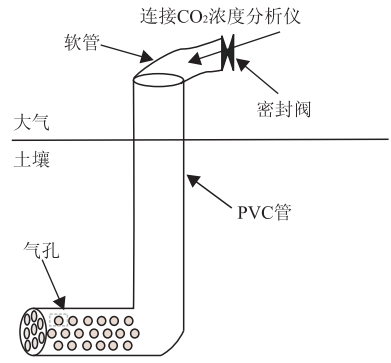


图 2 土壤 CO<sub>2</sub> 监测装置

Fig. 2 Monitoring devices of soil CO<sub>2</sub>

聚乙烯塑料瓶 3~4 次, 取 30 mL 过滤后的地下河水并加 3~5 滴饱和 HgCl<sub>2</sub>, 瓶口滴蜡并用封口胶密封.  $\delta^{13}C_{DIC}$  的测试仪器为 Delta V Plus 气体稳定同位素质谱仪, 绝对误差  $< 0.02\%$ . 通过连接 Delta V Plus 气体质谱仪的 Gas Bench II 在线装置进行样品前处理, 处理生成的 CO<sub>2</sub> 气体由 He 气载入质谱仪进行测定, 测定结果用国际标准 V-PDB 校准, 精度  $< 0.015\%$ . 按月取样和测试.

### 2.2 数据分析

文中所用术语符号及含义见表 1. 在开放岩溶系统中 CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 三相平衡如图 3 所示(袁道先和蔡桂鸿, 1988; Peyraube *et al.*, 2012).

在岩溶水中, 碳主要以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形式存在(刘再华等, 2005; Appelo and Postma, 2005), 于是有以下方程:

$$\lg(P_{CO_2-eq}) = \lg[HCO_3^-] - pH_m - \lg(K_0 \cdot K_1), \quad (1)$$

其中,  $P_{CO_2-eq}$  是地下河水经过吸气脱气、溶蚀沉淀后, 气-液达到平衡时地下河水的二氧化碳分压, 其数值取决于离子活度. SIc 主要用来表示地下河水方解石饱和程度, 其表达式为:

$$SIc = \lg\left(\frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_c}\right). \quad (2)$$

当 SIc  $< 0$  时, 溶液处于非饱和状态, 具有溶蚀性; 当 SIc = 0 时, 溶液处于平衡状态; 当 SIc  $> 0$  时, 溶液处于(过)饱和状态, 可能出现 CaCO<sub>3</sub> 沉淀. 另外, SIc 还可以表示为:

$$SIc = pH_m - pH_{sat}. \quad (3)$$

如果地下水离子以 Ca<sup>2+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主导时, 二者存在以下关系:

$$2 \cdot (Ca^{2+}) = (HCO_3^-), \quad (4)$$

$$[Ca^{2+}] = [HCO_3^-] \cdot \frac{\gamma_{Ca^{2+}}}{2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}. \quad (5)$$

表 1 文中术语

Table 1 The nomenclature in article

表达式	代表意义	表达式	代表意义
$[Ca^{2+}]$	钙离子活度	SIc	方解石饱和指数
$(Ca^{2+})$	钙离子摩尔当量	$P_{CO_2}$	二氧化碳分压
$[HCO_3^-]$	碳酸氢根离子活度	$P_{CO_2-eq}$	水-气平衡时二氧化碳分压
$(HCO_3^-)$	碳酸氢根离子摩尔当量	$P_{CO_2-sat}$	SIc=0 时的二氧化碳分压
$\gamma_{Ca^{2+}}$	钙离子活度系数	$P_{CO_2-cave}$	洞穴内大气二氧化碳分压
$\gamma_{HCO_3^-}$	碳酸氢根离子活度系数	$P_{CO_2-soil}$	土壤二氧化碳分压
G&D	吸气脱气直线	pH	酸碱指标
$K_0$	亨利气体溶解平衡常数	pHm	实际测试的 pH 值
$K_1$	碳酸的一次解离常数	pHsat	SIc=0 时的 pH 值
$K_2$	碳酸的二次解离常数	Model- $HCO_3^-$	$(-\lg(P_{CO_2-eq}) \text{ vs. SIc})$ 模型得出的 $HCO_3^-$ 浓度
$K_c$	$CaCO_3$ 溶解时平衡常数	Model- $P_{CO_2-sat}$	$(-\lg(P_{CO_2-eq}) \text{ vs. SIc})$ 模型得出的 $P_{CO_2-sat}$

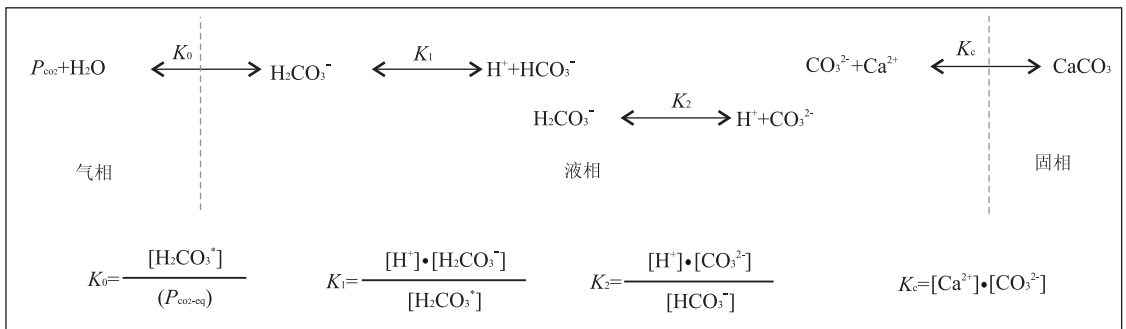


图 3 开放系统中方解石溶解的基本物理化学过程

Fig. 3 Dissolution of calcite in an open karst system

$[H_2CO_3^*]$  指水中的  $CO_2$  与  $H_2CO_3$  活度之和

综合公式(2)和(5), SIc 可表示为:

$$SIc = 2 \cdot \lg[HCO_3^-] + pHm + \lg\left(\frac{K_2}{K_c} \cdot \frac{\gamma_{Ca^{2+}}}{2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}\right) \quad (6)$$

结合公式(1), pHm 由公式(6)中替换得到 SIc 的表达式:

$$SIc = -1 \cdot \lg(P_{CO_2-eq}) + 3 \cdot \lg[HCO_3^-] + \lg(C), \quad (7)$$

公式(7)展示  $P_{CO_2-eq}$  的对数与 SIc 之间的线性关系, 这种线性关系可用斜率为 1 的直线表示, 称为吸气脱气直线(gassing and degassing line, 简称 G&D line). 这种关系由  $HCO_3^-$  含量和温度决定, 若洞内水温变化较小, 温度的影响可忽略不计. 当 SIc=0 时,  $P_{CO_2-sat}$  可由公式(7)求得:

$$\lg(P_{CO_2-sat}) = 3 \cdot \lg[HCO_3^-] + \lg(C), \quad (8)$$

因此, SIc, pHm, pHsat,  $P_{CO_2-eq}$  和  $P_{CO_2-sat}$  之间的关系可直接表示为:

$$pHm - pHsat = SIc = \lg(P_{CO_2-sat}) - \lg(P_{CO_2-eq}). \quad (9)$$

由公式(7)可得到公式(10)和公式(11), 用 SIc 的变化特征来体现  $P_{CO_2-eq}$  和  $[HCO_3^-]$  的变化规律:

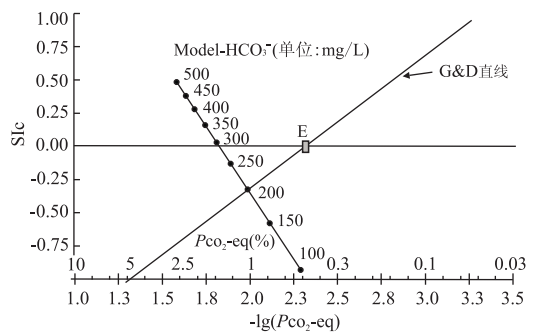


图 4  $-\lg(P_{CO_2-eq})$  vs. SIc 关系模型

Fig. 4 Relationship of  $-\lg(P_{CO_2-eq})$  vs. SIc

据 Peyraube et al. (2012)

$$\lg[HCO_3^-] = \text{constant} \frac{\partial SIc}{\partial \lg(P_{CO_2-eq})} = -1, \quad (10)$$

$$\lg(P_{CO_2-eq}) = \text{constant} \frac{\partial SIc}{\partial \lg[HCO_3^-]} = 3. \quad (11)$$

上述关系式可用  $-\lg(P_{CO_2-eq})$  vs. SIc 模型表示(图 4), 模型反映了水流在非饱和带的运移特征, 而  $P_{CO_2-eq}$  与  $P_{CO_2-sat}$  在时间上的对比能直接得出水-岩-气 3 相之间的反应情况: 若水-岩-气 3 相之间作用

时间充分,  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  与  $P_{\text{CO}_2\text{-sat}}$  将随着  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  呈周期性的变化;若时间不足,只有  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  随  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  呈周期性的变化,  $P_{\text{CO}_2\text{-sat}}$  变化不明显. 理论上,当  $\text{pHm} = \text{pHsat} = 7.35$ ,  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}} = P_{\text{CO}_2\text{-sat}} = 0.48\%$ , 温度为  $12^\circ\text{C}$  时,  $\text{Model-HCO}_3^- = 200 \text{ mg/L}$  (点 E).  $\text{Model-HCO}_3^-$ 、 $\text{Model-pHsat}$  由 G&D 直线与  $\text{SIc} = 0$  直线交点横坐标求得,其可以表示溶液矿化的程度与性质.

## 3 结果

### 3.1 土壤、洞穴大气 $\text{CO}_2$ 分压

土壤  $\text{CO}_2$  浓度监测时间段为 2012 年 8 月至 2013 年 7 月,因此笔者选用洞穴内 4 个采样点同时段的大气  $P_{\text{CO}_2}$  进行对比分析. 如图 5 所示,监测时间段内研究区降雨主要集中在 2012 年 9 月至 2012 年 11 月、2013 年 4 月至 2013 年 6 月,其他月份降雨相对较少. 洞外月平均温度在 2012 年 11 月至 2013 年 3 月小于洞内平均温度,其他月份洞外平均温度大于洞内.  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  变化曲线呈“M”型,并出现了 2 处高值(2012 年 9~10 月、2013 年 4~6 月)和 3 处低值(2012 年 8 月、2013 年 1~3 月、2013 年 7 月).  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  变化具有明显的季节性,在较冷季节维持在低值区,而暖季较高. 2012 年 10 月  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  开始下降,11 月下降到最低值;2013 年 3 月骤然上升到较高值,之后变化不大;2012 年 11 月至 2013 年 2

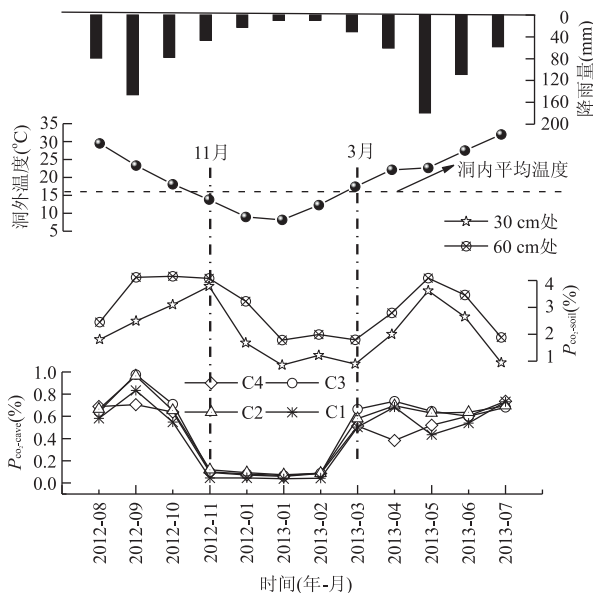


图 5 研究区土壤  $P_{\text{CO}_2}$ 、洞穴  $P_{\text{CO}_2}$  随时间变化规律

Fig. 5 The variation relationships of  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  and  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  with time in study area

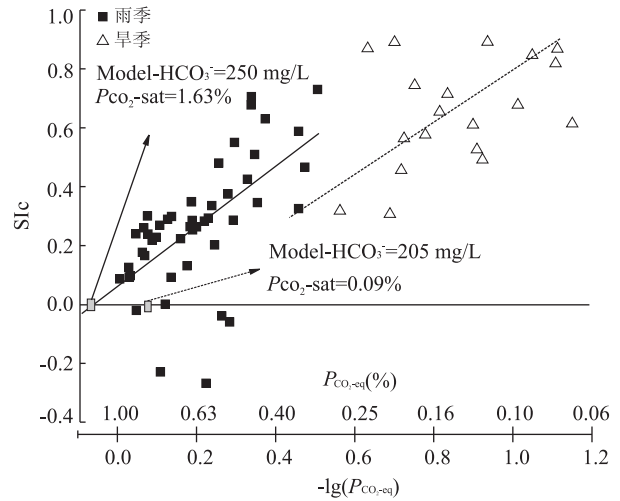


图 6 地下水  $-\lg(P_{\text{CO}_2\text{-eq}})$  vs.  $\text{SIc}$  模型输出结果

Fig. 6 Results of subterranean stream in  $-\lg(P_{\text{CO}_2\text{-eq}})$  vs.  $\text{SIc}$

月,  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  稳定在低值区.

### 3.2 地下水 $-\lg(P_{\text{CO}_2\text{-eq}})$ vs. $\text{SIc}$ 模型输出结果

雪玉洞地下水呈现一个明显的特点:雨季  $\text{SIc}$  低、 $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  高,旱季  $\text{SIc}$  高、 $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  低(图 6). 雨季地下水  $\text{SIc}$  为  $-0.27 \sim 0.83$ , 平均值为 0.32, 个别月份地下水具有溶蚀性;旱季  $\text{SIc}$  的变化范围为  $0.09 \sim 1.22$ , 平均值为 0.65, 主要以沉积为主, 发生溶蚀的可能性不大. 雨季  $-\lg(P_{\text{CO}_2\text{-eq}})$  与  $\text{SIc}$  的相关系数  $R^2$  为 0.804 ( $P < 0.01$ ), 冬季  $R^2$  为 0.562 ( $P < 0.01$ ), 都呈极显著性正相关关系, G&D 直线在旱、雨季之间的转化(图 6)暗示着地下水由旱季平衡状态向雨季转化进而达到新的平衡(Peyraube *et al.*, 2012). 笔者由 G&D 直线得到雨季  $\text{Model-HCO}_3^- = 250 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Model-}P_{\text{CO}_2\text{-sat}} = 1.63\%$ ;旱季  $\text{Model-HCO}_3^- = 205 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Model-}P_{\text{CO}_2\text{-sat}} = 0.90\%$ , 雨季数值  $>$  旱季数值, 说明地下水雨季矿化度大于旱季.

## 4 分析与讨论

### 4.1 土壤 $P_{\text{CO}_2}$ 变化原因

$P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  较高值主要受 2 个因素共同控制:洞外温度大于洞内温度;降水量丰富.  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  可在 2 种情况下出现低值:洞外温度小于洞内温度(图 5, 2013 年 1 月到 2013 年 3 月);洞外温度高于洞内温度, 但降水量相对较少(图 5, 2012 年 8 月和 2013 年 7 月). 30 cm 和 60 cm 处  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  变化范围分别为  $0.85\% \sim 3.78\%$  和  $1.78\% \sim 4.16\%$ , 平均值分别为



2.08%和 2.98%,  $P_{CO_2-soil}$  随深度增加而升高, 与已有研究结果(刘再华和袁道先, 2000; Frisia *et al.*, 2011)一致.

土壤  $CO_2$  主要来源于植物根系的呼吸作用和微生物对有机质的分解(Knorr *et al.*, 2005; Davidson and Janssens, 2006), 这些生物活动主要受温度控制(Hess and White, 1993; Sherwin and Baldini, 2011), 因此  $P_{CO_2-soil}$  变化与温度变化具有一致性, 即: 冷季  $P_{CO_2-soil}$  低; 暖季  $P_{CO_2-soil}$  较高. 整体上, 雪玉洞上覆  $P_{CO_2-soil}$  符合这一变化规律, 且王晓晓等(2013)测得雪玉洞上覆土壤  $CO_2$  浓度 2011 年也呈现夏秋高、冬春低的特点; 然而, 雪玉洞上覆  $P_{CO_2-soil}$  与上述变化规律也具有不一致性, 如图 5 所示, 在温度最高的 7、8 月份,  $P_{CO_2-soil}$  却降至低值区. 研究区 7、8 月份受副热带高压控制, 温度高, 降水相对较少, 蒸发旺盛, 雪玉洞上覆表层土壤常出现 0~0.5 cm 的裂缝. 一方面高温少雨的环境使生物活动强度减弱, 产生的  $CO_2$  总量减少; 另一方面, 土壤裂缝的出现有利于土壤  $CO_2$  向大气扩散, 使土壤  $CO_2$  浓度降低. 因此,  $P_{CO_2-soil}$  在 7、8 月份降至最低值. 图 7 展示了雪玉洞上覆  $P_{CO_2-soil}$  与降雨量、温度之间的相关性, 30 cm 和 60 cm 处  $P_{CO_2-soil}$  与降雨量的相关系数  $R^2$  分别为 0.351 ( $P < 0.05$ )、0.387 ( $P < 0.05$ ), 呈显著性正相关关系; 而  $P_{CO_2-soil}$  与温度的相

关性均不显著 ( $P > 0.05$ ). 说明在雪玉洞地下河流域降雨量对  $P_{CO_2-soil}$  的影响比温度更重要, 这与章程(2011)得出在我国南方岩溶区影响溶蚀速率的气候因子中, 降水比气温更重要的结论相吻合.

### 4.2 洞穴 $P_{CO_2}$ 变化原因

雪玉洞洞内裂隙发育良好, 次生沉积物(如石钟乳、石笋等)丰富, 但洞内只有 3 个明显滴水点, 且滴水量较小, 对洞内  $CO_2$  浓度影响不大(王晓晓, 2014), 因此本研究暂不考虑滴水脱气对洞穴  $P_{CO_2}$  的影响.

**4.2.1 土壤  $P_{CO_2}$  变化** 岩溶洞穴  $CO_2$  主要来源于上覆土壤, 土壤中  $CO_2$  浓度的高低控制着  $P_{CO_2-cave}$  的大小(Baldini *et al.*, 2008), 土壤  $CO_2$  转化为洞穴  $CO_2$  具有一定滞后性(Frisia *et al.*, 2011). 总的来看, 在温度高、降雨多的月份, 有更多土壤  $CO_2$  进入雪玉洞, 使  $P_{CO_2-cave}$  维持在高值区; 低温、少雨月份, 进入洞穴内的土壤  $CO_2$  减少,  $P_{CO_2-cave}$  维持在低值区. 然而, 2012 年 11 月  $P_{CO_2-cave}$  已下降到低值区, 而  $P_{CO_2-soil}$  在 2012 年 12 月才开始下降; 2013 年 3 月  $P_{CO_2-cave}$  已上升到较高值, 而此时  $P_{CO_2-soil}$  仍维持在较低值, 似乎  $P_{CO_2-cave}$  较  $P_{CO_2-soil}$  下降、上升都具有提前性(图 5). 因此, “ $P_{CO_2-cave}$  随  $P_{CO_2-soil}$  变化而变化”这一规律已不能很好解释雪玉洞  $P_{CO_2-cave}$  随时间变化的规律性, 更不能说明雪玉洞  $P_{CO_2-cave}$  在 2012 年 11 月

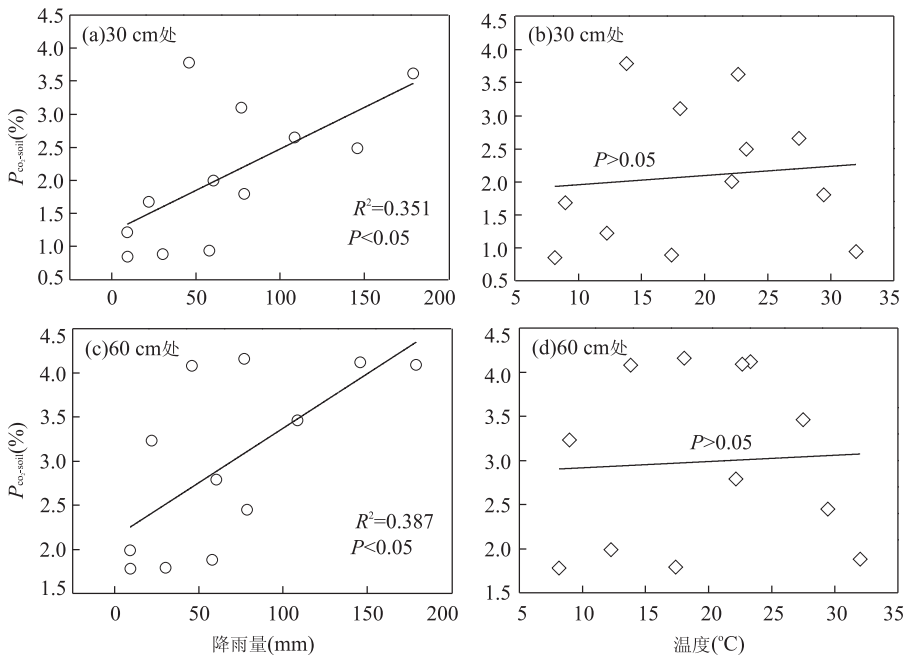


图 7 土壤  $P_{CO_2}$  与降雨量、温度的相关性

Fig. 7 Correlations of  $P_{CO_2-soil}$  vs. precipitation and  $P_{CO_2-soil}$  vs. temperature

迅速降低,2013 年 3、4 月份快速上升的“突变”现象,所以需要从其他方面进行探讨.

**4.2.2 气流交换** 洞内空气流通常会致其中湿度、 $\text{CO}_2$  浓度等环境条件的调整,以致某些洞穴碳酸盐沉积物或溶蚀现象在洞内分布具有一定规律性(袁道先和蔡桂鸿, 1988). 如图 8 所示,当洞内温度( $T_{\text{内}}$ ) $>$ 洞外( $T_{\text{外}}$ )时,洞内大气密度( $\rho_{\text{内}}$ ) $<$ 洞外( $\rho_{\text{外}}$ ),洞外低温、低  $P_{\text{CO}_2}$ 、高密度气流向洞内运动,对高  $P_{\text{CO}_2}$  的洞内大气具有稀释作用,因此  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  由洞内 C4 处的 0.16% 降低至洞口处的 0.05%; 洞外气流进一步向洞内深处运动时,由于“活塞效应”,推动洞内气流向洞穴上部运动,上升的气流可以进入包气带的孔隙、溶隙及裂隙进而阻挡  $P_{\text{CO}_2}$  相对较高的土壤气流(与洞内相比)进入洞穴中,称为“顶托效应”; 洞内温度高,空气密度小,使原本含有高  $P_{\text{CO}_2}$  的洞内气流沿着孔隙、溶隙及裂隙向上运动(烟囱效应),进一步“拖拽”低洞口洞外气流进入洞内.“烟囱效应”、“顶托效应”和“活塞效应”相互作用、相互促进,促使洞内外气流频繁交换,最终雪玉洞  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  在较冷季节稳定在低值区. 当  $T_{\text{内}} < T_{\text{外}}$  时,  $\rho_{\text{内}} > \rho_{\text{外}}$ , 洞内低温、高  $P_{\text{CO}_2}$ 、高密度气流由低洞口流出,而此时具有更高  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  的气流通过孔隙、溶隙及裂隙扩散进入洞穴或以水为媒介进入洞内. 雨季虽有部分洞内气流流出洞外,但由于高  $P_{\text{CO}_2}$  的土壤气流及时补充,且此时低  $P_{\text{CO}_2}$  的洞外气流稀释作用较弱,因此在整个微生物活动强烈的较暖季节,  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  一直维持在较高值. 受副热带高压控制的 7、8 月份, 30 cm 处  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  降为 0.94%~1.80%, 60 cm 处  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  降为 1.87%~2.45%, 但仍高于同时间段  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  (0.64%~0.71%), 因此  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  在 7、8 月份并没有明显降低.

2012 年 10~11 月期间,当温度突然由  $T_{\text{内}} < T_{\text{外}}$  转为  $T_{\text{内}} > T_{\text{外}}$  时,洞外低温、低  $P_{\text{CO}_2}$ 、高密度气流迅速进入洞内,使  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  在 11 月下降低到最低值区; 2013 年 3~4 月期间,当温度由  $T_{\text{内}} > T_{\text{外}}$  转为  $T_{\text{内}} < T_{\text{外}}$  时,洞内气流部分流出,土壤  $\text{CO}_2$  由岩溶孔隙、溶隙及裂隙进入洞内补充,使  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  在 4 月骤升至高值区. 上述分析表明,由洞内外温差引起的气流交换是造成雪玉洞  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  突化的一个主要因素. 西班牙 Altamira 洞穴(Cuezva *et al.*, 2011)、斯洛文尼亚 Postojna 洞穴(Mandić *et al.*, 2013)  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  突变现象也是由温度变化引起的洞内外气流强烈交换所致.

**4.2.3 地下水吸气(脱气)** (王翱宇, 2010) 研究发现可以用地下水上下游二氧化碳分压差( $\Delta P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$ )来评估地下水吸气(脱气)状况,公式如下:

$$\Delta P_{\text{CO}_2\text{-eq}} = \text{上游}(P_{\text{CO}_2\text{-eq}}) - \text{下游}(P_{\text{CO}_2\text{-eq}}), \quad (12)$$

式中,上游  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  表示上游地下水二氧化碳分压; 下游  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  表示下游地下水二氧化碳分压;  $\Delta P_{\text{CO}_2\text{-eq}} > 0$ , 表示地下水脱气;  $\Delta P_{\text{CO}_2\text{-eq}} < 0$ , 表示地下水吸气;  $\Delta P_{\text{CO}_2\text{-eq}} = 0$ , 表示地下水处于平衡状态.

为弄清地下水吸气(脱气)对 11 月份  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  “突变”是否有影响,笔者在 2013 年 11 月初对雪玉洞地下水上下游  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$ 、 $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  进行 8 d 加密观测. 不幸的是,观测开始时,  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  已下降到 0.39%, 低于平均值(0.47%); 但仍观测到一个有趣现象:短短 8 d 内,  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  由 0.39% 攀升至 0.98% (表 2), 达到高值水平. 观测期间,地下水上游  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  皆大于下游  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$ ,  $\Delta P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  均为正值,笔者推测此阶段地下水主要以脱气为主.  $\Delta P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  与  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  的相关系

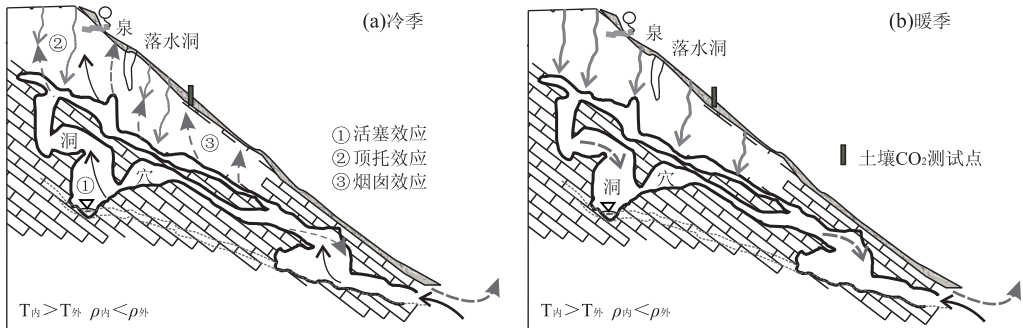


图 8 雪玉洞冷季、暖季气流交换示意

Fig. 8 Schematic summary of the two main types of air circulation in Xueyu cave

图中黑色粗箭头为洞外气流,灰色虚箭头为洞内气流,灰色实箭头为土壤气流

表 2 地下水上下游二氧化碳分压 (%)

Table 2 Water  $P_{CO_2}$  in upstream and downstream water of subterranean river (%)

日期	下游 $P_{CO_2-eq}$	上游 $P_{CO_2-eq}$	$\Delta P_{CO_2-eq}$	$P_{CO_2-cave}$	$P_{CO_2-cave}$ 增加/减少量
2013-11-02	0.14	0.15	0.01	0.39	—
2013-11-03	0.20	0.24	0.04	0.50	0.11
2013-11-04	0.18	0.31	0.13	0.60	0.10
2013-11-05	0.34	0.43	0.09	0.73	0.13
2013-11-06	0.33	0.34	0.01	0.54	-0.19
2013-11-07	0.36	0.49	0.14	0.66	0.12
2013-11-08	0.61	0.76	0.15	0.91	0.25
2013-11-09	0.67	0.96	0.29	0.98	0.07
平均值	0.35	0.46	0.11	0.70	0.09

注:  $P_{CO_2-cave}$  为 4 个洞穴大气监测点的平均值;  $P_{CO_2-cave}$  增加/减少量为相邻 2 天数据之差。

数  $R^2$  为 0.734 ( $P < 0.01$ ), 呈极显著性正相关关系, 说明观测时间段  $P_{CO_2-cave}$  的增加与地下水脱气密切相关。另外, 随着  $CO_2$  从地下河水中脱出, 偏轻的  $\delta^{13}C_{DIC}$  进入洞穴大气中, 偏重的  $\delta^{13}C_{DIC}$  富集于地下水, 使下游的  $\delta^{13}C_{DIC}$  比上游偏重。Amundson and Kelly (1987) 发现美国加利福尼亚溪流由于脱气作用,  $\delta^{13}C_{DIC}$  由泉口的一 0.970% 增加到下游 47 m 的 0。周小萍等 (2013) 对重庆柏树湾泉溪流上、下游  $\delta^{13}C_{DIC}$  测试, 发现自泉水出露地表后,  $\delta^{13}C_{DIC}$  由泉口的一 1.275% 增加到下游 300 m 的一 0.608%。笔者观测期间, 雪玉洞地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  均值由上游的一 0.993% 增加到下游 1 166 m 的一 0.608%, 再次证实了地下水存在脱气现象。另外, 8 d 内地下水脱气速率为 0.11%/d,  $P_{CO_2-cave}$  增加速率为 0.09%/d, 说明地下水脱气在短期内对  $P_{CO_2-cave}$  增加具有重要贡献, 多出的 0.02%/d 可能是洞外气流稀释作用造成。笔者反向推知, 地下水短时间的强烈吸气也有可能造成洞穴  $CO_2$  浓度大幅度下降, 导致  $P_{CO_2-cave}$  骤减。然而, 地下水为什么会在这段时间内发生强烈的吸气(脱气)现象, 其机理仍不清楚, 有待进一步研究。

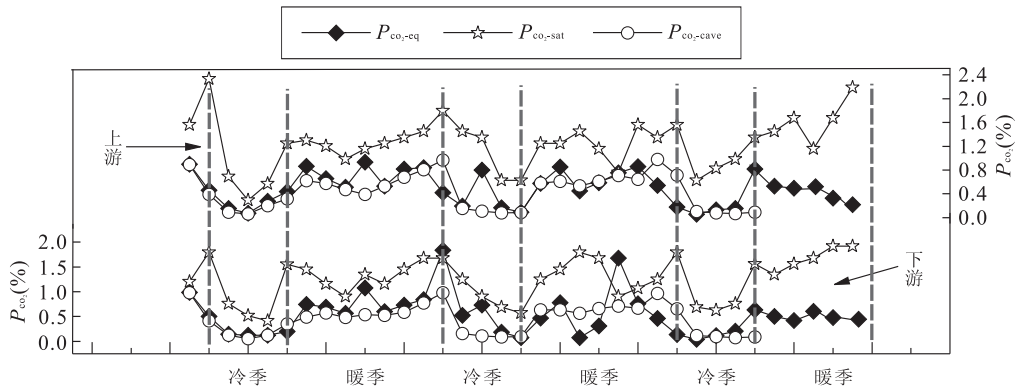
### 4.3 $-\lg(P_{CO_2-eq})$ vs. SIc 模型解译

较暖季节高浓度土壤  $CO_2$  溶解于下渗的雨水使之具有溶蚀性, 地下水中  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  浓度增加, 称为“土壤  $CO_2$  效应”(刘再华和袁道先, 2000; Liu *et al.*, 2007; Pu *et al.*, 2014)。暖季降雨通过 2 种方式影响地下河的水化学特征: (1) 降雨强度较小时, 下渗带主要为慢速流, “土壤  $CO_2$  效应”起主导作用, 使地下水  $P_{CO_2-eq}$  增加, SIc、pHm 降低; (2) 降雨强度较大时, 以快速流为主, “雨水稀释效应”占主导,  $P_{CO_2-eq}$  快速增加, SIc、pHm 快速降低。(2) 又可以分 2 个方面作用于水化学过程: ① 流量大, 下渗带

水流  $P_{CO_2-eq}$  快速增加, pHm 快速降低, SIc 降低; ② 流速快, 下渗带水流  $P_{CO_2-eq}$  快速增加, pHm 迅速降低, 但流速过快, 水流来不及与围岩发生反应(固-液无法达到新的平衡状态),  $P_{CO_2-sat}$  相对稳定, SIc 降低 (Ford and Williams, 2007; Peyraube *et al.*, 2012)。(1) 与 (2) 都可以增加水流中的  $P_{CO_2-eq}$ , 使其流动过程中对可溶岩进行溶蚀,  $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  等离子增加, 地下水呈现低 SIc、高  $P_{CO_2-eq}$ 、高矿化度的特征。相对而言, 稀释作用占主导时, 流量大, 水流速较快, 水-岩-气作用时间不足,  $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  等离子浓度增加较少, 其对地下水矿化度的提高作用小于水流速度慢、水-岩-气作用时间充分的“土壤  $CO_2$  效应”。较冷季节, 土壤中的  $CO_2$  浓度低, 水流很慢, 水-岩-气作用时间长, 消耗掉大量  $CO_2$ , 地下水  $P_{CO_2-eq}$  降低, SIc 升高, 出现碳酸钙沉淀,  $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  等离子减少, 因此旱季地下水具有高 SIc、低  $P_{CO_2-eq}$  的特征, 矿化度小于雨季(图 6)。

图 9 展示了雪玉洞地下水上下游  $P_{CO_2-sat}$ 、 $P_{CO_2-eq}$  与各自  $P_{CO_2-cave}$  的变化规律: 较暖季节值均较高、较冷季节值均较低。上游  $P_{CO_2-eq}$  与  $P_{CO_2-cave}$  变化趋势具有一致性, 分别在 0.06% ~ 0.93% 和 0.06% ~ 0.98% 范围波动,  $P_{CO_2-eq}$  均值(0.48%)略高于  $P_{CO_2-cave}$ (0.47%);  $P_{CO_2-sat}$  在 0.29% ~ 2.33% 波动, 均值为 1.24%; 上游是地下河出露洞内地表出口, 当地下水流出洞内地表时, 压力减小, 存在脱气现象, 所以无论暖季还是冷季, 皆有  $P_{CO_2-sat} > P_{CO_2-eq}$ 、 $P_{CO_2-cave}$ , 故上游不会出现溶蚀现象 (Peyraube *et al.*, 2012)。下游  $P_{CO_2-eq}$  变化范围为 0.04% ~ 1.83%, 高于  $P_{CO_2-cave}$  的 0.05% ~ 0.98%,  $P_{CO_2-eq}$  均值(0.52%)高于  $P_{CO_2-cave}$ (0.47%);  $P_{CO_2-sat}$  在 0.41% ~ 1.92% 波动, 均值为 1.25%, 如图 9 所



图 9 雪玉洞内各相  $P_{\text{CO}_2}$  变化Fig. 9 Evolution of equilibrium and saturation values of  $P_{\text{CO}_2}$  from water in Xueyu cave

示,在较暖季节降雨多的个别月份,下游  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}} > P_{\text{CO}_2\text{-sat}}$ ,说明这些月份地下水具有溶蚀性,这与  $-\lg(P_{\text{CO}_2\text{-eq}})$  vs. SIc 模型得出的结论一致。

## 5 结论

(1)雪玉洞上覆  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  的 60 cm 处值  $> 30$  cm 处值,整体上呈现雨季高、旱季低的特点,降雨量与  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  呈显著性正相关关系,温度与  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  相关性不显著,说明在影响雪玉洞上覆  $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  的气候因子中,降雨量比温度更重要。

(2)雪玉洞  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  变化规律明显,较暖季节其值高,较冷季节其值低;3、4 月份升至较高值,之后稳定在高值区,11 月份迅速降至最低值。 $P_{\text{CO}_2\text{-soil}}$  控制着  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  的季节变化,但因温度变化产生的空气密度差,导致洞内外气流频繁交换才是  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  突变的重要原因;地下水脱气也能够在这段时间内让  $P_{\text{CO}_2\text{-cave}}$  上升到较高值。

(3)较暖季节由于土壤  $\text{CO}_2$  效应,地下水具有低 SIc、高  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  特性,矿化度较高,并且部分月份地下水具有溶蚀性;较冷季节由于土壤  $\text{CO}_2$ 、降雨较少,地下水呈现高 SIc、低  $P_{\text{CO}_2\text{-eq}}$  特性,矿化度低,以沉积物主。

致谢:感谢西南大学地球化学与同位素实验室在样品测试中给予的帮助,感谢雪玉洞工作人员在采样时给予的支持,真诚地感谢审稿专家和编委会对本文提出的宝贵意见。

## References

Amundson, R., Kelly, E., 1987. The Chemistry and Mineralogy of a  $\text{CO}_2$ -Rich Travertine Depositing Spring in the

California Coast Range. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(11): 2883–2890. doi: 10. 1016/0016–7037(87)90364–4

Appelo, C. A. J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Taylor & Francis Press, London, 29–50.

Baldini, J. U. L., McDermott, F., Hoffmann, D. L., et al., 2008. Very High-Frequency and Seasonal Cave Atmosphere  $P_{\text{CO}_2}$  Variability: Implications for Stalagmite Growth and Oxygen Isotope-Based Paleoclimate Records. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1): 118–129. doi: 10. 1016/j. epsl. 2008. 04. 031

Boucot, A. J., Gray, J., 2001. A Critique of Phanerozoic Climatic Models Involving Changes in the  $\text{CO}_2$  Content of the Atmosphere. *Earth-Science Reviews*, 56(1–4): 1–159. doi: 10. 1016/S0012–8252(01)00066–6

Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A., et al., 2006. Microclimates of l'Aven d'Orgnac and other French Limestone Caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas). *International Journal Climatology*, 26(12): 1651–1670. doi: 10. 1002/joc. 1327

Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., et al., 2011. Short-Term  $\text{CO}_2$  (g) Exchange between a Shallow Karstic Cavity and the External Atmosphere during Summer: Role of the Surface Soil Layer. *Atmospheric Environment*, 45(7): 1418–1427. doi: 10. 1016/j. atmosenv. 2010. 12. 023

Davidson, E. A., Janssens, I. A., 2006. Temperature Sensitivity of Soil Carbon Decomposition and Feedbacks to Climate Change. *Nature*, 440(7081): 165–173. doi: 10. 1038/nature04514

Dreybrodt, W., Scholz, D., 2011. Climatic Dependence of Stable Carbon and Oxygen Isotope Signals Recorded in Speleothems: From Soil Water to Speleothem Calcite.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (3): 734—752. doi:10.1016/j.gca.2010.11.002
- Faimon, J., Štelcl, J., Sas, D., 2006. Anthropogenic CO<sub>2</sub>-Flux into Cave Atmosphere and Its Environmental Impact; A Case Study in the Čišarská Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *Science of the Total Environment*, 369(1—3): 231—245. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.04.006
- Feng, W., Banner, J. L., Guilfoyle, A. L., et al., 2012. Oxygen Isotopic Fractionation between Drip Water and Speleothem Calcite; A 10-Year Monitoring Study, Central Texas, USA. *Chemical Geology*, 304—305(3): 53—67. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.02.004
- Ford, D., Williams, P., 2007. Karst Hydrogeology and Geomorphology. John Wiley & Sons Inc Press, New York, 103—144.
- Friend, A. D., Arneeth, A., Kiang, N. Y., et al., 2007. Fluxnet and Modelling the Global Carbon Cycle. *Global Change Biology*, 13 (3): 610—633. doi:10.1111/j.1365-2486.2006.01223.x
- Frisia, S., Fairchild, I. J., Fohlmeister, J., et al., 2011. Carbon Mass-Balance Modelling and Carbon Isotope Exchange Processes in Dynamic Caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 380—400. doi:10.1016/j.gca.2010.10.021
- Hess, J. W., White, W. B., 1993. Groundwater Geochemistry of the Carbonate Karst Aquifer, Southcentral Kentucky, USA. *Applied Geochemistry*, 8 (2): 189—204. doi:10.1016/0883-2927(93)90034-E
- Huang, Q. B., Qing, X. Q., Liu, P. Y., et al., 2015. Impact of Acid Rain to  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of Karst Groundwater and Carbon Sink in Dry Season in Guilin, China. *Earth Science*, 40 (7): 1237—1247 (in Chinese with English abstract).
- Knorr, W., Prentice, I. C., House, J. I., et al., 2005. Long-Term Sensitivity of Soil Carbon Turnover to Warming. *Nature*, 433 (7023): 298—301. doi:10.1038/nature03226
- Kowalczyk, A. J., Froelich, P. N., 2010. Cave Air Ventilation and CO<sub>2</sub> Outgassing by Radon-222 Modeling; How Fast Do Caves Breathe? *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1—2): 209—219. doi:10.1016/j.epsl.2009.11.010
- Liu, Z. H., Dreybrodt, D., Han, J., et al., 2005. Equilibrium Chemistry of the CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System and Discussions. *Carsologica Sinica*, 24 (1): 1—14 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z. H., Yuan, D. X., 2000. Features of Geochemical Variation in Typical Systems of China and Their Environment Significance. *Geological Review*, 46(3): 324—327 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z., Dreybrodt, W., 2015. Significance of Carbon Sink Produced by H<sub>2</sub>O-Carbonate-CO<sub>2</sub>-Aquatic Phototroph Interaction on Land. *Science Bulletin*, 60(2): 182—191. doi:10.1007/s11434-014-0682-y
- Liu, Z., Li, Q., Sun, H., et al., 2007. Seasonal, Diurnal and Storm-Scale Hydrochemical Variations of Typical Epikarst Springs in Subtropical Karst Areas of SW China; Soil CO<sub>2</sub> and Dilution Effects. *Journal of Hydrology*, 337(1—2): 207—223. doi:10.1016/j.jhydrol.2007.01.034
- Mandić, M., Mihevc, A., Leis, A., et al., 2013. Concentration and Stable Carbon Isotopic Composition of CO<sub>2</sub> in Cave Air of Postojnska Jama, Slovenia. *International Journal of Speleology*, 42(3): 279—287. doi:10.5038/1827-806X.42.3.11
- Milanolo, S., Gabrovšek, F., 2009. Analysis of Carbon Dioxide Variations in the Atmosphere of Srednja Bijambarska Cave, Bosnia and Herzegovina. *Boundary-Layer Meteorology*, 131 (3): 479—493. doi:10.1007/s10546-009-9375-5
- Perşoiu, A., Onac, B. P., Perşoiu, I., 2011. The Interplay between Air Temperature and Ice Mass Balance Changes in Scărişoara Ice Cave, Romania. *Acta Carsologica*, 40 (3): 445—456. doi:10.3986/ac.v40i3.4
- Peyraube, N., Lastennet, R., Denis, A., 2012. Geochemical Evolution of Groundwater in the Unsaturated Zone of a Karstic Massif, Using the P<sub>CO<sub>2</sub></sub>-SIc Relationship. *Journal of Hydrology*, 430—431 (14): 13—24. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.01.003
- Pu, J., Yuan, D., Zhao, H., et al., 2014. Hydrochemical and P<sub>CO<sub>2</sub></sub> Variations of a Cave Stream in a Subtropical Karst Area, Chongqing, SW China: Piston Effects, Dilution Effects, Soil CO<sub>2</sub> and Buffer Effects. *Environmental Earth Sciences*, 71 (9): 4039—4049. doi:10.1007/s12665-013-2787-z
- Schimmel, D. S., 1995. Terrestrial Ecosystems and the Carbon Cycle. *Global Change Biology*, 1 (1): 77—91. doi:10.1111/j.1365-2486.1995.tb00008.x
- Sherwin, C. M., Baldini, J. U. L., 2011. Cave Air and Hydrological Controls on Prior Calcite Precipitation and Stalagmite Growth Rates; Implications for Palaeoclimate Reconstructions Using Speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (14): 3915—3929. doi:10.1016/j.gca.2011.04.020
- Wang, A. Y., 2010. Study on Operation Regularity and Environment Information Reservation of Cave Karst Dynam-

- ic System (Dissertation). Southwest University, Chongqing, 15–17 (in Chinese with English abstract).
- Wang, A. Y., Pu, J. B., Shen, L. C., et al., 2010. Natural and Human Factors of CO<sub>2</sub> Concentration Variations in Xueyu Cave, Chongqing. *Tropical Geography*, 30 (3): 272–277 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. X., 2014. The Character of Carbon Variation and Source of CO<sub>2</sub> in Xueyu Cave (Dissertation). Southwest University, Chongqing, 17–36 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. X., Yin, J. J., Xu, S. Q., et al., 2013. The Variations of Soil CO<sub>2</sub> and Hydrochemistry of Epikarst Spring above Xueyu Cave. *Journal of Water and Soil Conservation*, 27(2): 85–89 (in Chinese with English abstract).
- Were, A., Serrano-Ortiz, P., Moreno de Jong, C., et al., 2010. Ventilation of Subterranean CO<sub>2</sub> and Eddy Covariance Incongruities over Carbonate Ecosystems. *Biogeosciences*, 7 (3): 859–867. doi: 10. 5194/bg-7-859-2010
- Wu, K. Y., Shen, L. C., Zhang, T., et al., 2015. Links between Host Rock, Water, and Speleothems of Xueyu Cave in Southwestern China: Lithology, Hydrochemistry, and Carbonate Geochemistry. *Arabian Journal of Geosciences*, 8(11): 8999–9013. doi: 10. 1007/s12517-015-1876-6
- Xu, S. Q., Yang, P. H., Jin, J. J., et al., 2013. Research on the Sensitivity of Geochemical of Underground River in Chongqing Xueyu Cave. *Environment Science*, 34(1): 77–83 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. Q., Yin, J. J., Yang, P. H., et al., 2012. Impacts of Tourism Activities on Cave Environments and Self-Purification Ability of the Cave: A Case Study of Xueyu Cave, Chongqing. *Tropical Geography*, 32(3): 286–292 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, D. X., 1999. Progress in the Study on Karst Processes and Carbon Cycle. *Advance in Earth Sciences*, 14(5): 425–432 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, D. X., Cai, G. H., 1988. Karst Environment. Chongqing Press, Chongqing, 23–126 (in Chinese).
- Zhang, C., 2011. Carbonate Rock Dissolution Rates in Different Landuses and Their Carbon Sink Effect. *Chinese Science Bulletin*, 56(26): 2174–2180 (in Chinese).
- Zhou, X. P., Lan, J. C., Zhang, X. W., et al., 2013. CO<sub>2</sub> Outgassing and Precipitation of Calcium Carbonate in Karst Stream: A Case Study in Baishuwan Spring in Nanchuan, Chongqing. *Acta Sedimentologica Sinica*, 31 (6): 1014–1021 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等, 2015. 酸雨对桂林枯水期岩溶地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  及碳汇效应的影响. *地球科学*, 40(7): 1237–1247.
- 刘再华, Dreybrodt, W., 韩军, 等, 2005. CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 岩溶系统的平衡化学及其分析. *中国岩溶*, 24(1): 1–14.
- 刘再华, 袁道先, 2000. 中国典型表层岩溶系统的地球化学动态特征及其环境意义. *地质论评*, 46(3): 324–327.
- 王翔宇, 2010. 洞穴岩溶动力系统运行规律与环境信息保存的研究(硕士学位论文). 重庆: 西南大学, 15–17.
- 王翔宇, 蒲俊兵, 沈立成, 等, 2010. 重庆雪玉洞 CO<sub>2</sub> 浓度变化的自然与人为因素探讨. *热带地理*, 30(3): 272–277.
- 王晓晓, 2014. 雪玉洞洞穴系统碳的变化特征及洞内 CO<sub>2</sub> 来源研究(硕士学位论文). 重庆: 西南大学, 17–36.
- 王晓晓, 殷建军, 徐尚全, 等, 2013. 雪玉洞上覆土壤 CO<sub>2</sub> 变化及对表层岩溶泉水化学特征的影响. *水土保持学报*, 27(2): 85–89.
- 徐尚全, 杨平恒, 殷建军, 等, 2013. 重庆雪玉洞岩溶地下河地地球化学敏感性研究. *环境科学*, 34(1): 77–83.
- 徐尚全, 殷建军, 杨平恒, 等, 2012. 旅游活动对洞穴环境的影响及洞穴的自净能力研究——以重庆雪玉洞为例. *热带地理*, 32(3): 286–292.
- 袁道先, 1999. “岩溶作用与碳循环”研究进展. *地球科学进展*, 14(5): 425–432.
- 袁道先, 蔡桂鸿, 1988. 岩溶环境学. 重庆: 重庆出版社, 23–126.
- 章程, 2011. 不同土地利用下的岩溶作用强度及其碳汇效应. *科学通报*, 56(26): 2174–2180.
- 周小萍, 蓝家程, 张笑微, 等, 2013. 岩溶溪流的脱气作用及碳酸钙沉积——以重庆市南川区柏树湾泉溪流为例. *沉积学报*, 31(6): 1014–1021.