DOI: 10. 13718/j. cnki. xdzk. 2023. 05. 015

"21·7"河南暴雨前后鸡冠洞 CO₂ 变化的对比研究

叶枝茂^{1,2}, 杨琰^{1,2}, 李一冬^{1,2}, 陈小敏^{1,2}, 段军伟³, 许彦智³

- 1. 岩溶环境重庆市重点实验室/西南大学 地理科学学院, 重庆 400715;
- 2. 重庆金佛山喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 重庆 400715;
- 3. 河南省鸡冠洞旅游发展有限公司,河南 洛阳 471500

摘要:岩溶洞穴 CO_2 的传输机制对于碳循环研究意义重大,但旅游洞穴中人为活动和天然岩溶作用产生 CO_2 的贡献很难区分,其影响因素不明确.该研究以 2021 年 7 月(" $21 \cdot 7$ ")河南特大暴雨前后鸡冠洞景区关闭为契机,利用高分辨率在线洞穴 CO_2 监测设备和现场昼夜监测及采样,对河南栾川县鸡冠洞(旅游洞穴)和毗邻的东石崖洞(天然洞穴)进行不同时空的连续监测对比研究,结果表明:①昼夜尺度上,鸡冠洞和东石崖洞 CO_2 摩尔分数变化的驱动因素不同.旅游活动人为产生的 CO_2 是鸡冠洞 CO_2 变化的一个主要来源.东石崖洞内 CO_2 主要源于天然岩溶作用,受控于上覆土壤 CO_2 的变化;但在强降雨事件期间,会受东石崖洞上覆土壤 CO_2 和洞内水体脱气(CO_2)的共同影响。②鸡冠洞人为活动产生的 CO_2 摩尔分数是没有游客时(" $21 \cdot 7$ "河南特大暴雨造成景区关闭期间)的 $2\sim 3$ 倍.虽然游客呼吸在短期内对鸡冠洞洞穴 CO_2 摩尔分数变化贡献较大,但并没有达到可以抑制洞内滴水脱气的程度,不会影响方解石沉积。③短时间尺度内由人类活动产生的 CO_2 会积极参与岩溶洞穴系统 CO_2 的传输循环过程,在岩溶区"碳中和"目标实现的不同尺度评估过程中,此影响不容忽视。

关 键 词:二氧化碳;强降水;旅游活动;洞穴滴水;

鸡冠洞; 东石崖洞

中图分类号: **P59** 文献标志码: **A** 文 章 编 号: 1673 - 9868(2023)05 - 0160 - 12

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 🖺

Comparative Study on the Changes of CO₂ in Jiguan Cave before

YE Zhimao^{1,2}, YANG Yan^{1,2}, LI Yidong^{1,2}, CHEN Xiaomin^{1,2}, DUAN Junwei³, XU Yanzhi³

and after the "21 • 7" rainstorm in Henan Province

收稿日期: 2022-07-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(42277048, 41877450, 41672160).

作者简介:叶枝茂,硕士研究生,主要从事岩溶记录与全球变化研究.

通信作者: 杨琰, 博士, 教授, 博士研究生导师.

- Chongqing Key Laboratory of Karst Environment/School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;
- 2. Chongqing Jinfo Mountain Karst Ecosystem National Field Scientific Observation and Research Station, Chongqing 400715, China;
- 3. Henan Jiguan Cave Tourism Development Co . Ltd , Luoyang Henan 471500 , China

Abstract: The transport mechanism of CO₂ in karst caves is of great significance for the study of carbon cycle, but the contribution of CO₂ produced by human activities and natural karstification in tourism caves is difficult to distinguish, and its influencing factors are not clear. This study seized the opportunity of the closure of Jiguan Cave scenic spot before and after the "21 • 7" rainstorm in Henan (July 2021), and used high-resolution online cave CO2 monitoring equipment and on-site day-night monitoring and sampling to carry out continuous monitoring and comparative research in Jiguan Cave (tourist cave) and adjacent Dongshiya Cave (natural cave) in different time and space in Luanchuan County, Henan Province. ① On the diurnal scale, the driving factors of CO2 concentration change in Jiguan Cave and Dongshiya Cave were different. The anthropogenic CO2 generated by tourism activities was a major source of CO2 change in Jiguan Cave. The CO2 in Dongshiya Cave mainly came from natural karstification and was controlled by the change of CO2 in the overlying soil. However, during the heavy rainfall event, it was jointly affected by the overlying soil CO₂ and the water degassing (CO₂) in the cave. ② The concentration of CO₂ generated by human activities in Jiguan Cave was 2-3 times higher than that without the tourists (during the closure of the scenic area due to the "21 • 7" Henan heavy rain). Although, the respiration of tourists contributed greatly to the change of CO2 concentration in Jiguan Cave in a short period of time. It did not reach to the level that can inhibit the drip water degassing in the cave and will not affect the calcite deposition. 3 CO₂ generated by human activities in a short time scale could actively participate in the process of CO₂ transmission and circulation in the karst cave system. This impact cannot be ignored in the assessment process of different scales to achieve the goal of "carbon neutrality" in karst areas.

Key words: CO₂; heavy rainfall; tourism activities; cave drip water; Jiguan cave; Dongshiya cave

全球陆地碳酸盐岩作为陆地上最大的碳库,其碳容量占全球总碳量的 99.5%,关系着整个地球系统的碳循环^[1].2020 年国家主席习近平在第 75 届联合国大会中提出我国在 2030 年达到"碳达峰"和 2060 年达到"碳中和"的目标^[2],越来越多的学者更加关注地球系统碳循环.地球系统科学研究地球各个圈层之间物质能量的传输和转化及其耦合关系,对实现"双碳"目标有很好的启示作用^[3].地球系统科学在岩溶学的重要表现就是对岩溶关键带的研究^[4].岩溶洞穴作为岩溶关键带地下系统中的子系统之一,与地表各个圈层之间存在大量的物质迁移和能量转换,是各圈层相互作用,相互耦合的重要地带,有极其重要的研究意义^[5].就洞穴系统而言,洞外水热环境改变驱动洞穴上覆土壤 CO_2 升高,与人渗的雨水共同成为岩溶作用发生的条件,使得岩溶水化学具有年际、季节、昼夜等不同时间尺度的特征^[6-8].除此之外,土壤 CO_2 还通过岩石裂隙或者雨水溶解渗入到达岩溶洞穴^[9],是洞穴 CO_2 的主要来源之一^[10].而这些 CO_2 又会通过不同的路径重新参与岩溶碳循环,或者通过地下河与不同水文单元区间的其他物质交换,从而驱动陆地和水生生态系统中的生物地球化学过程^[11].

国内外已有大量研究表明洞穴内的 CO_2 会受到旅游活动 $^{[12-13]}$ 、洞穴结构 $^{[14-15]}$ 、洞穴内外温差 $^{[16-17]}$ 、洞内滴水和地下河脱气 $^{[18-19]}$ 、洞穴上覆土壤 CO_2 $^{[20-21]}$ 等多种因素的影响.如 Faimon 等 $^{[12]}$ 对捷克 C(sarská洞的监测表明,人类呼吸产生的 CO_2 会对洞内环境造成明显影响. Lang 等 $^{[14]}$ 通过对捷克 Bal-

carka 洞的研究,认为洞穴内部 CO_2 会受与之相邻的洞厅之间气流交换的影响。Breitenbach 等 $^{[17]}$ 对印度 东北部 Mawmluh 洞的研究表明,洞穴 CO_2 会表现出旱季和雨季两种不同的通风模式,且存在从日尺度 到年尺度的变化。Cao 等 $^{[19]}$ 对重庆雪玉洞的监测表明,洞内地下河和洞内空气的 CO_2 分压之间的差异 越大,洞穴水体的脱气速率越快,洞内 CO_2 也会随之升高。Pu 等 $^{[20]}$ 对雪玉洞的连续 4 年监测发现,洞穴上覆土壤 CO_2 也会对洞内空气 CO_2 产生影响。此外,还有一部分研究侧重洞内 CO_2 与滴水化学性质的联系 $^{[22-25]}$ 。如 Baldini 等 $^{[23]}$ 对爱尔兰两个洞穴的研究表明,洞内 CO_2 存在日尺度和季节尺度的变化,会影响洞穴沉积物的沉积过程,从而影响利用石笋进行古气候重建。而 Spötl 等 $^{[24]}$ 对奥地利 Obir 洞的监测也表明洞穴空气 CO_2 会影响洞内滴水的水化学性质,冬季时,洞穴内外气流交换会使脱气作用增强,进而导致滴水过饱和。这些研究表明洞穴内部 CO_2 在不同时间、空间尺度上的传输过程和控制因素十分复杂,尤其是关于人类活动对旅游洞穴 CO_2 的影响研究仍不充分,因此需要长期高分辨率的洞穴监测来探求其变化特征和影响因素。

前人研究表明,年际和季节尺度上鸡冠洞洞穴空气 CO_2 受游客活动、通风效应、洞穴结构以及洞穴外部水热环境的影响 $[^{26-27}]$,而短时间昼夜尺度上洞穴 CO_2 的变化特征和影响因素仍然不明确,不利于区分旅游洞穴中人为活动和天然岩溶作用产生 CO_2 的贡献. 基于此,在前期洞外在线观测的基础上,笔者所在研究团队于 2021 年 6 月在鸡冠洞和东石崖洞对应滴水点附近分别安装洞穴空气 CO_2 在线自动监测仪,每 15 min 记录一组数据,实时监测洞穴内部 CO_2 变化状况;滴水点下方放置滴速仪,每 1 min 记录一个数据. 此外,河南省 2021 年 7 月发生特大暴雨,尤其郑州市出现创纪录的单日降水量 (624.1 mm) 和单小时降水量 (201.9 mm),在 6 h 内获得了相当于其全年降水量一半的降水量 (201.9 mm),在 6 h 内获得了相当于其全年降水量一半的降水量 (201.9 mm),在 6 h 内获得了相当于其全年降水量一半的降水量 (201.9 mm),在 (201.9

1 研究区概况与研究方法

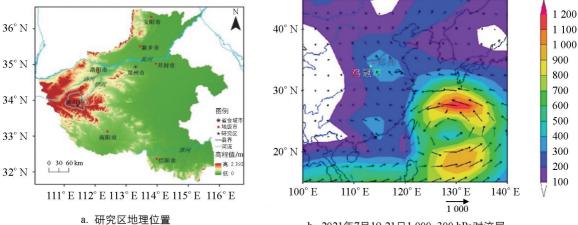
1.1 研究区概况

鸡冠洞和东石崖洞(111°34′E,33°46′N)位于黄土高原东南缘,河南省西部的栾川县内(图 1a).鸡冠洞位于栾川县城西 4 km 处的鸡冠山上,洞口海拔约 900 m,上下落差约 138 m. 目前已开发洞长 1 800 m,观赏面积 23 000 m³,属于典型的双通风口洞穴^[26].洞道呈"V"字形,先下后上.东石崖洞位于鸡冠洞东方向约 3 km 的石笼沟乡内(图 1c),洞口海拔 840 m 左右,是一处未经开发的天然洞穴,与鸡冠洞受同一堆覆断层构造控制,但两洞彼此独立,且东石崖洞为单通风口洞穴,洞道向下.该地区的地形以山地为主,处于秦岭淮河一线北侧,是中国地理南北分界线,湿润区与半干旱区过渡地带的边界处,长江和黄河流域分水岭北麓.岩石主要出露蓟县系大理岩,青白系硅质白云石大理岩,二叠系变质大理岩.构造以三川一栾川复向斜为主体,次级褶皱发育,在次级褶皱构造的轴部,因构造应力集中,各种性质的裂隙以及低次级构造面发育,特别是垂直于轴部走向的张裂呈羽毛状排列,碳酸盐岩岩溶作用强烈^[29].研究点所在区域多年均温 12.4 $^{\circ}$ C,多年平均降水量为 838 mm(1957—2019 年) $^{[30]}$,主要集中于夏秋季(6—9月).植被主要是次生落叶阔叶林,松柏科乔木和低矮灌木 $^{[27]}$.

1.2 研究方法

鸡冠洞的监测点设在 LYXS, 东石崖的监测点设于 DSY1 # 和 DSY2 # (图 1c). 其中, DSY1 # 下方有

一条宽约 20 cm 的小型河道, DSY2 # 所处的位置较为平坦, 降水较多时从 DSY1 # 至 DSY2 # 的步道会被淹没. 目前, 这种情况只有在 2021 年 8 月底至 9 月初发生.



b. 2021年7月19-21日1 000~300 hPa对流层 整层积分水汽输送辐合辐散平均图



c. 鸡冠洞和东石崖洞洞穴卫星投影图及监测点分布

(a) 底图审图号: GS(2020)4619号; (b) 底图来源于中国气象局国家气候中心; 图中矢量为水汽输送 qv, 阴影区为水汽输送大小, 单位为 kg/(s·m²); (c) 底图来源于 Google Earth; 蓝色部分代表 2021年8月被水淹没部分.

图 1 研究区位置、水气输送及洞穴监测点分布图

研究团队在 2021 年 7 月 17 日至 8 月 6 日对鸡冠洞滴水点(LYXS)和东石崖洞滴水点(DSY1 #)洞内温湿度和洞穴空气 CO_2 以及滴水滴速分别进行连续的高分辨率(30 min,1 min)监测. 空气 CO_2 以及温湿度高分辨率在线监测用英国 Goodsellsystems 公司生产的 GSS1 型监测仪记录. 滴速数据用 Stalagmate MK 3 型滴速记录仪(driptych 公司,英国)每隔 1 min 记录滴水速率. 使用德国多参数水质分析仪(WTW3430)现场测定滴水 pH 值和水温,精度分别为 0.1 和 0.1 $\mathbb C$. 气温和降水量由放置于鸡冠洞洞顶的美国 Davis 气象观测站记录,每 15 min 记录一组数据. 鸡冠洞洞内气体的采集用自吸式气泵,抽取 1 L之后封存于复合聚乙烯铝箔采样袋中. 为避免造成交叉污染,采样前先用气泵抽取采样袋内残留气体. 气体碳同位素测定于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,采用 MAT 252 气体同位素质谱仪测得. 洞内滴水样品用 25 mL 聚乙烯瓶采集. 采样前,取样瓶在实验室清洗后用约 15 %硝酸浸泡 48 h,然后用去离子水清洗并烘干. 取样时,用 0. 22 μ m 的微孔硝基过滤器过滤水样. 采样之后,样品密封运至实验室,4 $\mathbb C$ 封存冷藏直至分析. 滴水稳定碳同位素测定于国土资源部岩溶地质资源

环境监督检测中心,采用 MAT 253 稳定同位素比质谱仪与 Gas Bench II 联机测试. 碳同位素的测定结果均对标 V-PDB(ViennaPee Dee Belemnite)标准,分析结果精度比 δ^{13} C 高 0.2% (1σ) . 游客数据来源于鸡冠洞旅游发展有限公司.



a. 鸡冠洞CO,连续监测仪



c. 东石崖洞CO,连续监测仪



b. 气象站(红圈)和土壤CO,记录仪(绿圈)



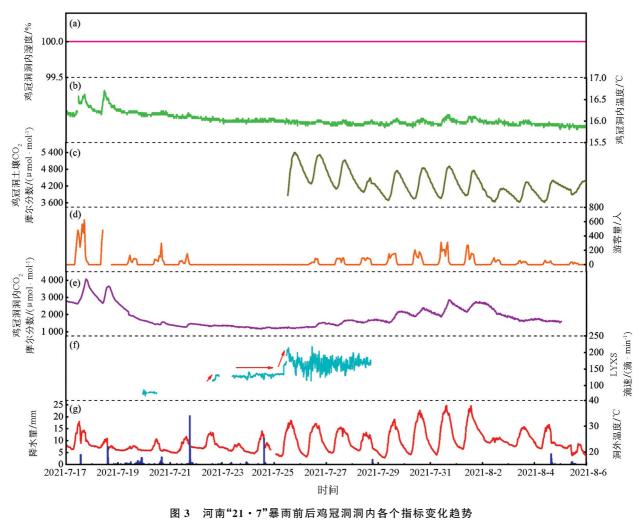
d. 洞穴滴水滴速记录仪

图 2 高分辨率在线监测设备

2 监测结果与分析

通过对鸡冠洞和东石崖洞连续的温湿度监测发现,2021 年 7 月 17 日至 8 月 6 日,两个洞穴的相对湿度均为 100% (图 3a、图 4a). 鸡冠洞的洞内气温(图 3b)约为 $16 \, \mathbb{C}$,东石崖洞的气温(图 4b)约为 $11 \, \mathbb{C}$. 总的来说,鸡冠洞和东石崖洞洞内温湿度较为稳定,变化幅度较小.

东石崖洞内的 CO_2 (图 4c) 呈峰状起伏的昼夜变化特点,早上缓慢上升,中午达到顶峰,而后缓慢下降. 变化范围为 $400\sim600~\mu mol/mol$. 而在同时期,鸡冠洞内的 CO_2 值(图 3e) 变化幅度大于东石崖洞,范围为 $1~000\sim4~100~\mu mol/mol$. 其中,2021 年 7 月 17 日 0:00 至 7 月 19 日 0:00 变化最大,范围为 $2~000\sim4~100~\mu mol/mol$, 7 月 19 日 0:00 至 22 日 0:00 缓慢下降,中间略有波动,22 日 0:00 至 26 日 20:00 较为平稳. 20 7 月 20 日至 20 8 月 20 6 日再次出现波动,范围为 20 2 20 2 20 2 20 2 20 2 20 2 20 3 20 2 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 3 20 4 20 3 20 3 20 4 20 4 20 4 20 5 20 6 20 6 20 7 20 6 20 7 20 7 20 8 20 9 20



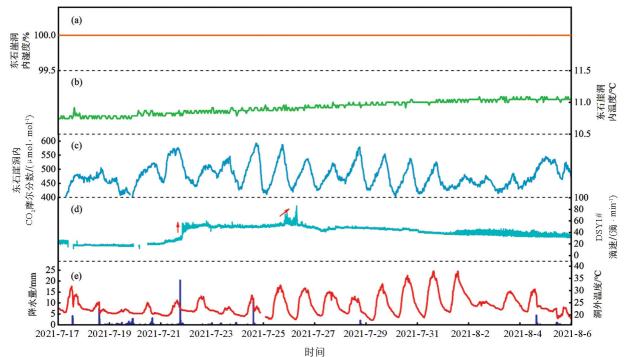


图 4 河南"21•7"暴雨前后东石崖洞洞内各个指标变化趋势

鸡冠洞内滴水点(LYXS)的滴速(图 3f)在 2021 年 7 月 20 日较为平稳,平均 78 滴/min,在经过 7 月 21 日的降水之后,加上洞内滴水对降水响应的滞后,滴水滴速于 7 月 22 日下午上升至平均 130 滴/min,在经历了 7 月 24 日第二轮降水的补充后,于 7 月 25 日早上 9 点之后升高至平均 167 滴/min.东石崖洞内滴水点(DSY1 #)的滴速(图 4d)在 7 月 17 日至 21 日 18 时较为平稳,平均 20 滴/min,在经历 7 月 21 日 18 时的降水后,于 20 时开始上升并一直持续至 7 月 25 日 19 时 30 分,平均 50 滴/min,在短暂的高峰期(平均 70 滴/min)之后,DSY1 # 的滴速开始略有下降(平均 45 滴/min),并于 7 月 31 日开始了第二轮的下降,直至 8 月 6 日(平均 35 滴/min).总的来说,两个洞穴滴水的滴速对洞穴外部的降水都有明显的滞后响应,但东石崖洞对降水的响应要快于鸡冠洞。以 7 月 21 日 18 时的强降水事件为例,尽管此时间段未能捕捉到鸡冠洞滴水滴速的详细变化过程,但鸡冠洞滴水的滴速在 7 月 22 日才有了上升的趋势,并在之后达到稳定,直至 7 月 24 日。而东石崖洞内滴水点的滴水在降水后的 2 h内就已经出现了明显的直线上升(从 7 月 21 日 18:30 至 20:30),这说明东石崖洞上部管道裂隙较为发育,对外部降水事件较为敏感。

3 讨论

3.1 昼夜尺度旅游活动对洞穴 CO₂ 摩尔分数变化的影响

洞穴内外温度差异所导致的气压差会使洞穴内外气流相互流动,本研究中,2021年7月17日至8月6日鸡冠洞和东石崖洞洞内温度均低于洞外温度(图3b,3g,4b,4f),说明鸡冠洞和东石崖洞的通风模式较为一致,洞穴内外气流流动较慢,洞穴通风较弱^[30].

基于 2021 年 7 月 17 日至 8 月 6 日对鸡冠洞洞穴空气连续的 CO_2 监测结果,人类活动在短期内对鸡冠洞 CO_2 的影响较大。7 月 17 日鸡冠洞的游客量达到了 3 841 人次,同一天,鸡冠洞洞内空气的 CO_2 摩尔分数也达到了最高的 4 072 μ mol/mol,7 月 18 日缺少部分游客数据无法作出完整的分析,但在游客量较少 (546 人次)的 7 月 21 日,鸡冠洞洞穴空气的 CO_2 摩尔分数最高只达到了 1 469 μ mol/mol。7 月 22 日至 26 日,受郑州暴雨的影响,鸡冠洞禁止游客人内。在此阶段,鸡冠洞内的 CO_2 摩尔分数并没有像 7 月 17 日至 22 日那样出现较大波动,而是一直处于相对平稳的状态。在 7 月 26 日之后,鸡冠洞恢复正常运营,洞内 CO_2 又重新出现起伏。从整个短时间尺度的过程来看,鸡冠洞游客量在不断减少的过程中,人类活动对鸡冠洞 CO_2 的影响也在不断减少(图 4)。

此外,鸡冠洞洞内空气 CO_2 的碳同位素 ($\delta^{13}C_{airCO_2}$)结果也表明(表 1),游客较多时洞内 CO_2 的碳同位素与无游客时存在差异. 鸡冠洞洞内空气 CO_2 的碳同位素在游客较多的 7 月 17 日为一21. 28‰,而在没有游客的 23 日和 24 日为一19. 07‰和一18. 76‰. 有研究表明 [$^{31-32}$],人类呼吸产生的 CO_2 碳同位素值约为一20. 00‰~一21. 00‰. 而据吴夏等 [33] 对桂林凉风洞(天然洞穴)的监测结果,凉风洞空气 CO_2 碳同位素值约为一10. 00‰~一18. 90‰,其中夏季明显偏负. 这与鸡冠洞在不受游客影响时期的空气 CO_2 碳同位素结果较为相似. 因此,在短时间内,游客呼出的 CO_2 是鸡冠洞内 CO_2 的来源之一.

监测点	时间	游客状态/人数	$\delta^{13} C_{air CO_2} (\%_0, VPDB)$
LYXS	2021-7-17	3 841	-21.28
LYXS	2021-7-23	0	-19.07
LYXS	2021-7-24	0	-18.76

表 1 "21・7"河南暴雨期间鸡冠洞洞内空气碳同位素变化

由于东石崖洞不受游客活动的影响,洞内 CO_2 摩尔分数的变化幅度并不如鸡冠洞 CO_2 摩尔分数变化幅度大,但依然呈现出明显的昼夜起伏,这主要受气温和降水的共同影响。白天气温高,土壤微生物活动强于夜晚,土壤 CO_2 也因此昼高夜低 [34],由于东石崖上部管道裂隙较为发育,一部分土壤 CO_2 会沿裂隙进入洞穴 [23],从而使得洞内 CO_2 摩尔分数发生变化。此外,2021 年 7 月 17 日至 8 月 6 日期间,东石崖洞内的 CO_2 高值都出现在降水后,而在没有降水的时候,洞内 CO_2 相对较低。研究区夏季气温较高,随着降

雨事件发生,土壤微生物活动受到刺激,土壤 CO_2 增多 $[^{34}]$,溶解了大量土壤 CO_2 的水体以滴水或者地下河的形式进入洞穴并发生脱气,增加洞内空气的 CO_2 摩尔分数. 以 7 月 19 日晚 22: 30 为节点,在此之前,东石崖洞内 CO_2 摩尔分数呈下降趋势,而到了 22: 30 之后,东石崖洞内 CO_2 摩尔分数有了上升趋势但幅度较小(图 4c),这是由于滴水的脱气作用是瞬时的,洞内 CO_2 对脱气作用的响应持续时间也较短. 与东石崖洞一致,2021 年 7 月 19 日晚强降水事件发生后,即使在滴速快速上升时期,鸡冠洞的 CO_2 摩尔分数也只发生了 $100~\mu$ mol/mol 左右的变化,之后就迅速下降. Frisia 等 $[^{35}]$ 对 Grotta di Ernesto 洞的监测也表明,当降水事件发生后,洞穴 CO_2 摩尔分数只是在几个小时内发生了变化,幅度大约为 $250~\mu$ mol/mol. 因此,笔者认为,只有当降水事件发生且持续较长时间时,脱气作用产生的 CO_2 才会引起洞穴 CO_2 较为明显地增加.

3.2 强降水事件对洞穴 CO₂ 摩尔分数变化的影响

在 2021 年 8 月 28 日至 9 月 3 日,本研究团队于东石崖洞捕捉到另外一次降水较强且持续时间较长的降水事件(图 5). 气象站记录显示,本次降水从 8 月 28 日上午开始,至 9 月 1 日下午结束,总降水量为 199.4 mm,是研究区 2021 年最大的一次降水过程,在此期间,东石崖洞滴水(DSY1 \sharp)滴速从 8 月 28 日晚开始上升,而在滴速上升后的 6 h 后,CO₂ 摩尔分数从 500 μ mol/mol 迅速上升至 2 000 μ mol/mol,这次上升从 8 月 29 日凌晨一直持续至 30 日凌晨. 8 月 31 日,随着降水停滞,东石崖洞内 CO₂ 摩尔分数下降至 1 500 μ mol/mol 左右. 到了 9 月 1 日,在第二轮降水之后,洞内 CO₂ 摩尔分数又重新升高,并在 9 月 2 日达到顶峰. 在此期间,由于洞穴上部裂隙较为连通,DSY2 \sharp 被水淹没,洞内存在大量水体. 这说明脱气作用产生的 CO₂ 只有在达到一定程度的情况下才会引起洞内 CO₂ 摩尔分数较为明显的变化(图 5).

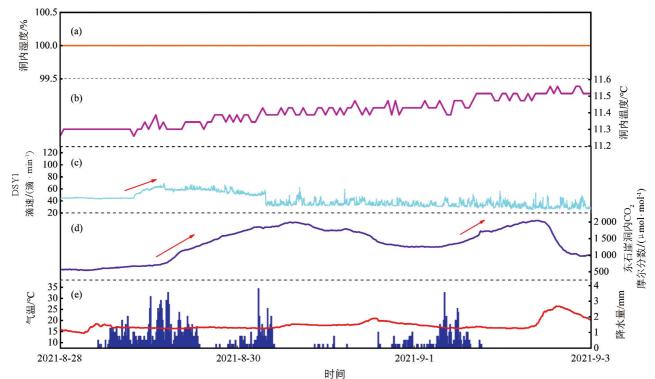


图 5 2021 年 8 月 28 日至 9 月 3 日强降水期间东石崖洞内各个指标变化趋势

此外,另一个值得考虑的洞内 CO_2 来源为洞穴上覆土壤 CO_2 . 而 9 月 1 日 DSY1 ‡滴水样品 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的 测试结果表明(表 2),此时 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的值相较于其他降水少的时期明显偏负(-13.98%),这是由于降水的增加会溶解更多碳同位素较为偏负的土壤 CO_2 ,使得滴水也表现出相似的特征. 这与 Li 等[36] 对芙蓉洞的研究结果较为一致. 从整个过程来看,由于 8 月 28 日至 30 日第一轮降水事件的发生,东石崖洞内水体脱气增强,土壤 CO_2 上升,使得洞内 CO_2 出现第一个峰值. 之后随着降水的减少,洞内 CO_2 出现回落. 9 月 1 日发生第二轮降水,虽然没有使 DSY1 ‡滴速发生明显变化,但由于前期洞内 CO_2 的累积,以及第二轮

降水导致的土壤 CO_2 上升,使东石崖洞内 CO_2 摩尔分数在 9 月 2 日达到最高峰. 总的来讲,短时间尺度上,游客活动呼出的 CO_2 是鸡冠洞内 CO_2 的主要来源之一,东石崖洞内 CO_2 的主要来源为上覆土壤 CO_2 . 但当降水量较大时,脱气作用产生的 CO_2 也会成为东石崖洞内 CO_2 的来源之一.

	WI WIE WITH MAN TO WOOD WITH A CONTROL OF THE WITH A CONTROL OF TH					
 监测点	时间	δ ¹³ C _{DIC water} (‰, VPDB)	降水量/mm			
DSY1#	2021-1	-10.61	3.6			
DSY1#	2021-2	-8.97	38.0			
DSY1#	2021-3	-12.39	35.2			
DSY1#	2021-4	-12.83	134.0			
DSY1#	2021-5	-12.06	50.2			
DSY1#	2021-6	-12.07	44.4			
DSY1#	2021-7	-12.10	204.0			
DSY1#	2021-8	-14.77	397.4			
DSY1#	2021-9	-13.98	472.4			
DSY1#	2021-10	-13.20	56.2			
DSY1#	2021-11	_	9.0			
DSY1#	2021-12	-12.45	11.6			

表 2 东石崖洞内滴水溶解无机碳碳同位素(δ¹³C_{DIC water})变化

注:一代表数据缺失.

3.3 旅游洞穴鸡冠洞水一土一气一生 CO₂ 循环的传输机制分析

岩溶动力系统以"碳一水一钙"循环为核心,研究碳酸盐岩的溶解、沉积及其动力条件,涉及大气圈、水圈、岩石圈、生物圈在内的多个圈层的物质转换、能量传输^[37].河南鸡冠洞是研究上述关键问题的较为理想的载体,鸡冠洞基底为花岗岩,洞体为大理岩,上覆盖层薄,对降水的响应较快(图 6).

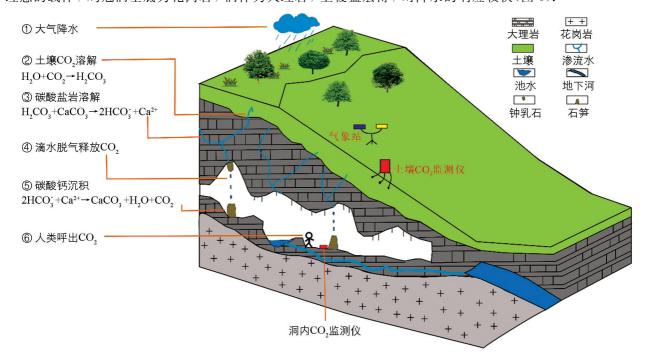


图 6 旅游洞穴鸡冠洞 CO₂ 传输过程概念模型图

在岩溶洞穴系统中,一部分大气圈中的 CO_2 遇水发生岩溶作用,溶蚀碳酸盐岩,之后转化为水中的 HCO_3 ,形成不同类型的岩溶形态. 夏季土壤微生物活动强烈,土壤 CO_2 较多,随着降水事件的发生,大量雨水进入土壤,溶解土壤 CO_2 ,形成富含 HCO_3 的具有溶蚀性的水体,这些具有溶蚀性的水体溶解洞穴

上部基岩,之后到达洞内发生脱气形成碳酸钙沉淀^[38]. 但对于鸡冠洞而言,短时间内,人类呼吸作用产生的 CO_2 使鸡冠洞内 CO_2 摩尔分数升高,当滴水的 CO_2 分压(pCO_2)低于洞内时,会影响洞内滴水的脱气作用,从而影响方解石的沉积.

为了判断鸡冠洞洞内 CO_2 是否会对洞穴沉积物的生长过程造成影响,需要计算滴水的 CO_2 分压和方解石饱和指数(SIc)来确定实际情况。当 SIc>0 时,表明方解石已经超过饱和,可能沉淀方解石;SIc=0 时,表明溶液中的方解石已呈平衡状态;当 SIc<0 时,表明溶液尚未饱和,可能发生更多溶解。根据计算结果(表 3),"21•7"河南特大暴雨观测期间鸡冠洞的方解石饱和指数均大于 0,滴水的 CO_2 分压(pCO_2)也始终大于洞内 CO_2 . 这表明监测期间溶液处于过饱和状态,方解石一直处于沉积态。即人类活动呼出的 CO_2 并没有使洞内 CO_2 达到可以抑制滴水脱气进而影响洞穴沉积物的程度。从整个过程来看,在 7月 17日至 8月 6日期间,鸡冠洞游客总量为 15 604 人次,按每人每小时呼出 $0.022~m^3$ 的 CO_2 ^[26],游览时间为 1.5~h,则此期间游客一共呼出了约 $514.9~m^3$ 的 CO_2 . 这些 CO_2 会以不同方式参与碳循环。就鸡冠洞而言,本研究时段内,当游客较多时,洞内的 CO_2 是没有游客时的 $2\sim3$ 倍,考虑到岩溶洞穴景观的脆弱性和不可再生性 [39],在之后的研究工作中应当更加注重短期内人为活动对旅游洞穴 CO_2 及其循环过程造成的影响。

时间	pH 值	水温/	洞内空气 CO ₂ /	滴水 pCO ₂ /	SIc
	рп ш	$^{\circ}$ C	$(\mu \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	$(\mu \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	SIC
7月20日4:30	8.09	16.5	1 566	3 235	1.15
7月20日6:00	8.07	16.4	1 536	3 162	1.09
7月20日7:00	7.93	16.6	1 533	4 365	0.95
7月20日9:00	8.06	16.6	1 467	3 162	1.07
7月20日10:00	8.07	16.5	1 441	2 951	1.06
7月20日11:00	8.13	16.8	1 443	2 754	1.15
7月20日12:00	8.06	16.5	1 446	3 090	1.05
7月23日10:00	8.00	16.4	1 347	3 467	0.97
7月23日16:00	7.93	16.2	1 288	4 168	0.92
7月23日22:00	7.94	16.3	1 280	3 981	0.91
7月24日1:00	8.05	16.3	1 255	3 235	1.04
7月24日4:00	8.03	16.4	1 249	3 548	1.03
7月24日7:00	8.00	16.3	1 187	3 715	0.99
7月24日10:00	7.92	16.2	1 184	4 365	0.84
7月24日13:00	7.98	16.4	1 185	3 630	0.94
7月24日16:00	8.11	16.4	1 220	2 754	1.08
7月24日19:00	8.02	16.4	1 256	3 630	1.01
7月24日22:00	7.96	16.3	1 201	4 168	0.94
7月25日10:00	7.98	16.2	1 251	3 981	0.99
7月25日12:00	8.03	16.6	1 205	3 467	1.03

表 3 "21·7"河南特大暴雨期间鸡冠洞内滴水 pCO₂ 和方解石饱和指数

4 结论

通过对鸡冠洞和东石崖洞短时间内的高分辨率在线观测,主要得到以下结论:

(1) 在昼夜尺度上,旅游活动人为产生的 CO_2 是鸡冠洞 CO_2 的一个主要来源. 而东石崖洞内 CO_2 由 天然岩溶作用产生,主要受控于洞穴上覆土壤 CO_2 的变化. 强降雨事件发生后,东石崖洞内 CO_2 摩尔分数

会受洞穴上覆土壤 CO。和洞内水体脱气的共同影响.

- (2) 鸡冠洞人为活动产生的 CO_2 是没有游客时("21•7"河南特大暴雨造成景区关闭期间)的 2~3 倍. 虽然游客呼吸产生的 CO_2 在短期内对鸡冠洞内 CO_2 摩尔分数变化贡献较大,但是鸡冠洞洞内滴水的 SIc 始终大于 0,即游客对鸡冠洞内 CO_2 的影响还没有达到可以抑制滴水脱气的程度,不会抑制方解石沉积.
- (3) 研究时段内,游客呼吸产生了约 514.9 m^3 的 CO_2 ,这些 CO_2 会以各种途径参与洞穴系统的碳循环过程.考虑到岩溶洞穴生态环境的脆弱性,之后的研究中要更加注重短时间内人类活动对岩溶洞穴 CO_2 及其循环过程的影响.

参考文献:

- [1] 袁道先,蒋勇军,沈立成.现代岩溶学 [M].北京:科学出版社,2016.
- [2] 新华社. 习近平在第七十五届联合国大会一般性辩论上发表重要讲话 [EB/OL]. (2020-09-22) [2022-05-07]. http://www.gov.cn/xinwen/2020-09/22/content_5546168. htm.
- [3] 曹建华,杨慧,张春来,等.中国西南岩溶关键带结构与物质循环特征[J].中国地质调查,2018,5(5):1-12.
- [4] 袁道先. 我国岩溶资源环境领域的创新问题[J]. 中国岩溶, 2015, 34(2): 98-100.
- [5] 吴泽燕,章程,蒋忠诚,等. 岩溶关键带及其碳循环研究进展[J]. 地球科学进展, 2019, 34(5): 488-498.
- [6] 张日萍,杨勋林,鄢应燃,等. 重庆羊子洞石笋记录的 92.3~60.1 ka 亚洲夏季风变化特征[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(7): 184-196.
- [7] 任坤, 沈立成, 袁道先, 等. 2012-2013 年重庆雪玉洞洞穴系统碳循环特征[J]. 地球科学, 2016, 41(8): 1424-1434.
- [8] CHEN D, MOLINA J A E, CLAPP C E, et al. Corn Root Influence on Automated Measurement of Soil Carbon Dioxide Concentrations[J]. Soil Science, 2005, 170(10): 779-787.
- [9] BALDINI J U L, BALDINI L M, MCDERMOTT F, et al. Carbon Dioxide Sources, Sinks, and Spatial Variability in Shallow Temperate Zone Caves: Evidence from Ballynamintra Cave, Ireland[J]. Journal of Cave and Karst Studies, 2006, 68(1): 4-11.
- [10] TRINH D, INSTITUTE V A E, TRINH Q, et al. First Assessment on the Air CO₂ Dynamic in the Show Caves of Tropical Karst, Vietnam[J]. International Journal of Speleology, 2018, 47(1): 93-112.
- [11] 高扬,于贵瑞. 流域生物地球化学循环与水文耦合过程及其调控机制[J]. 地理学报,2018,73(7):1381-1393.
- [12] FAIMON J, ŠTELCL J, SAS D, et al. Anthropogenic CO₂-Flux into Cave Atmosphere and Its Environmental Impact: a Case Study in the Císarská Cave (Moravian Karst, Czech Republic) [J]. Science of the Total Environment, 2006, 369 (1-3): 231-245.
- [13] LANG M, FAIMON J. A Show Cave Management: Anthropogenic CO₂ in Atmosphere of Výpustek Cave (Moravian Karst, Czech Republic) [J]. Journal for Nature Conservation, 2017, 35: 40-52.
- [14] LANG M, FAINMON J, EK C. A Case Study of Anthropogenic Impact on the CO₂ Levels in Low-Volume Profile of the Balcarka Cave (Moravian Karst, Czech Republic)[J]. Acta Carsologica, 2015, 44(1): 71-80.
- [15] MATTEY D P, ATKINSON T C, HOFFMAN D L, et al. External Controls on CO₂ in Gibraltar Cave Air and Ground Air: Implications for Interpretation of δ¹³C in Speleothems[J]. Science of the Total Environment, 2021, 777: 146096.
- [16] FERNÁNDEZ P L, GUTIERREZ I, QUINDÓS L S, et al. Natural Ventilation of the Paintings Room in the Altamira Cave[J]. Nature, 1986, 321(6070): 586-588.
- [17] BREITENBACH S F M, LECHLEITNER F A, MEYER H, et al. Cave Ventilation and Rainfall Signals in Dripwater in a Monsoonal Setting a Monitoring Study from NE India[J]. Chemical Geology, 2015, 402: 111-124.
- [18] PRELOVŠEK M, ŠEBELA S, TURK J. Carbon Dioxide in Postojna Cave (Slovenia): Spatial Distribution, Seasonal Dynamics and Evaluation of Plausible Sources and Sinks[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(7): 289.
- [19] CAO M, LEI J Q, HE Q F, et al. Rainfall-Driven and Hydrologically-Controlled Variations in Cave CO₂ Sources and Dynamics: Evidence from Monitoring Soil CO₂, Stream Flow and Cave CO₂[J]. Journal of Hydrology, 2021, 595(1): 126060.
- [20] PU J B, YUAN D X, ZHAO H P, et al. Hydrochemical and PCO₂ Variations of a Cave Stream in a Subtropical Karst

- Area, Chongqing, SW China: Piston Effects, Dilution Effects, Soil CO₂ and Buffer Effects[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 71(9): 4039-4049.
- [21] 李涛, 曹建华, 张美良, 等. 桂林盘龙洞岩溶表层带土壤 CO₂ 浓度的季节变化研究[J]. 中国岩溶, 2011, 30(3): 348-353.
- [22] TREBLE P C, FAIRCHILD I J, GRIFFITHS A, et al. Impacts of Cave Air Ventilation and In-Cave Prior Calcite Precipitation on Golgotha Cave Dripwater Chemistry, Southwest Australia [J]. Quaternary Science Reviews, 2015, 127: 61-72.
- [23] BALDINI J U L, MCDERMOTT F, HOFFMANN D L, et al. Very High-Frequency and Seasonal Cave Atmosphere $p \text{CO}_2$ Variability: Implications for Stalagmite Growth and Oxygen Isotope-Based Paleoclimate Records[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 272(1/2): 118-129.
- [24] SPÖTL C, FAIRCHILD IJ, TOOTH AF, et al. Cave Air Control on Dripwater Geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for Speleothem Deposition in Dynamically Ventilated Caves[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(10): 2451-2468.
- [25] 张结,周忠发,汪炎林,等. 短时间高强度旅游活动下洞穴 CO₂ 的变化特征及对滴水水文地球化学的响应[J]. 地理学报,2018,73(9):1687-1701.
- [26] 田宁,杨琰,袁海英,等. 鸡冠洞 CO₂ 和²²² Rn 变化特征以及与旅游活动关系研究[J]. 地球与环境,2020,48(2):210-219.
- [27] 张萍,杨琰,孙喆,等. 河南鸡冠洞 CO₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 60-69.
- [28] NIE Y B, SUN J Q. Moisture Sources and Transport for Extreme Precipitation over Henan in July 2021[J]. Geophysical Research Letters, 2022, 49(4): e2021GL097446.
- [29] 任小凤,杨琰,彭涛,等. 豫西鸡冠洞洞穴水及现代沉积物 Mg, Sr 和 Ba 记录及其意义[J]. 中国岩溶, 2014, 33(1): 57-63.
- [30] LI Y D, YANG Y, JIANG X Y, et al. The Transport Mechanism of Carbon Isotopes Based on 10 Years of Cave Monitoring: Implications for Paleoclimate Reconstruction[J]. Journal of Hydrology, 2021, 592: 125841.
- [31] BREECKER D O, PAYNE A E, QUADE J, et al. The Sources and Sinks of CO₂ in Caves under Mixed Woodland and Grassland Vegetation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 96: 230-246.
- [32] SCHOELLER DA, KLEIN PD, WATKINS JB, et al. ¹³C Abundances of Nutrients and the Effect of Variations in ¹³C Isotopic Abundances of Test Meals Formulated for ¹³CO₂ Breath Tests[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 1980, 33(11): 2375-2385.
- [33] 吴夏,潘谋成,殷建军,等. 桂林凉风洞洞穴空气及滴水水化学对区域环境的响应[J]. 中国岩溶,2021,40(3):513-520
- [34] 施晓,杨琰,李一冬,等. 岩溶关键带土壤—洞穴系统 CO_2 运移的时空变化:以河南鸡冠洞为例[J]. 中国岩溶,2021,40(4):580-591.
- [35] FRISIA S, FAIRCHILD I J, FOHLMEISTER J, et al. Carbon Mass-Balance Modelling and Carbon Isotope Exchange Processes in Dynamic Caves[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(2): 380-400.
- [36] LI T Y, LI H C, XIANG X J, et al. Transportation Characteristics of δ¹³C in the Plant-Siol-Bedrock-Cave System in Chongqing Karst Area [J]. Science China Earth Sciences, 2012, 55(4): 685-694.
- [37] 袁道先,章程. 岩溶动力学的理论探索与实践[J]. 地球学报,2008,29(3):355-365.
- [38] 袁道先,刘再华,蒋忠诚.碳循环与岩溶地质环境[M].北京:科学出版社,2003.
- [39] 邓亚东, 陈伟海, 罗书文, 等. 旅游洞穴景观脆弱性概念与评价研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2020, 42(8): 129-137.