喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应

陈崇瑛^{1,2}, 刘再华^{1*}

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, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

2017-03-16 收稿, 2017-06-29 修回, 2017-06-30 接受, 2017-08-25 网络版发表

国家自然科学基金委员会-贵州喀斯特科学研究中心联合基金重大项目(U1612441)、国家自然科学基金(41430753)和国家重大科学研究计划(2013CB956700)资助

摘要 碳汇研究是全球碳循环研究的重要内容. 近年来, 陆地水生生态系统的碳汇日益受到重视, 被认为是“遗失碳汇”的重要组成部分. 最新研究发现, 碳酸盐风化碳汇占岩石风化碳汇的94%, 因此, 喀斯特地表水生生态系统的碳汇显得尤为重要. 生物碳泵效应作为一种稳碳和固碳过程, 是形成长期稳定碳酸盐风化碳汇的重要机制, 是碳循环的重要环节. 生物碳泵效应的核心控制元素是碳元素, 该效应在富含溶解无机碳(DIC)的喀斯特地表水生生态系统中发挥着重要作用. 目前生物碳泵效应的研究主要集中在两个方面: (1) 内外源有机碳的区分是准确评价和计算生物碳泵效应碳汇的关键; (2) 发现生物碳泵效应影响水环境指标和水质状况. 未来, 一方面应精确地对陆地水生生态系统碳汇量进行估算, 研究不同气候和土地利用对碳汇量的影响; 另一方面, 揭示生物碳泵效应与水环境的相互作用机制. 重点包括以下4个方面: (1) 验证地表水生生态系统“元素比值控制假说”; (2) 生物碳泵效应对水体元素化学计量比的调控潜力; (3) 形成不同碳汇机制(生物碳泵效应和富营养化机制)的根本原因; (4) 生物碳泵效应通过物理-化学-生物耦合作用改善水环境的可能机制. 最后, 探究微生物碳泵效应应用于陆地水生生态系统的可能性.

关键词 碳汇, 水环境改善, 生物碳泵效应, 碳酸盐风化, 富营养化缓解

人类活动的影响, 如化石燃料的燃烧、森林退化和工业排放, 导致大气中的二氧化碳含量急剧增加. 这不仅导致了温室效应, 也引起全球碳循环的变化, 同时, 还影响着其他物质的循环过程, 比如氮循环^[1]. 为了充分地了解碳排放量增加对整个生态系统的影响, 需要对碳的归趋有正确的认识. 近年来, 全球碳汇研究成为研究热点. 全球碳汇可分为海洋碳汇和陆地生态系统碳汇^[2-4], 陆地生态系统碳汇分布于森林、土壤和淡水生态系统^[5,6]. IPCC第五次评估报

告提出, 2002~2012年约有2.5 Pg C/a碳存储于陆地生态系统, 被认为是“残留碳汇”^[7]. 若有1.5 Pg C/a的残留碳汇分布于土地生态系统^[7], 则仍然有10亿吨左右碳排放量的碳汇情况尚不清楚. 关于这部分“遗失碳汇”, 已经有研究工作正在开展. 目前认为, 这部分碳汇主要存储于陆地水生生态系统^[6,8]. 传统认为, 陆地风化碳汇主要为硅酸盐风化碳汇, 碳酸盐风化在长时间尺度上没有碳汇^[9]. 但是近年来的研究表明^[10-13], 硅酸盐的风化速率低, 从短时间尺度上来

引用格式: 陈崇瑛, 刘再华. 喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应. 科学通报, 2017, 62: 3440-3450

Chen C Y, Liu Z H. The role of biological carbon pump in the carbon sink and water environment improvement in karst surface aquatic ecosystems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3440-3450, doi: 10.1360/N972017-00298

看,碳酸盐风化才是陆地水生生态系统的主要风化碳汇,占岩石风化碳汇的94%,占人类碳排放的10%,占“残留碳汇”总量的29%^[6,8]。碳酸盐风化碳汇主要集中于碳酸盐岩系统中,生物碳泵效应是陆地水生生态系统长期稳定碳酸盐风化碳汇形成的关键机制,陆地碳酸盐风化产生的碳汇能够通过生物碳泵效应被固定下来,并储存于湖泊、河流,或者最终流入海洋,成为稳定的碳汇^[14,15]。

生物碳泵效应的稳碳和固碳作用不仅能够解释部分全球丢失的碳汇,而且还会影响陆地水生生态系统中其他物质(如氮、铁、锌等)的循环过程,相关变化反过来再对生物碳泵效应产生反馈机制^[16~18]。这种相互反馈机制对于水环境的利弊,目前并没有受到广泛的关注。

总之,生物碳泵效应是地表水生生态系统的重要机制,该机制影响水生生态系统的碳汇量和水质状况,因此,使得富溶解无机碳(DIC)和富钙的喀斯特地表水生生态系统成为重要的研究对象。

1 生物碳泵效应的碳汇机制、碳汇量和内外源碳汇的区分

1.1 生物碳泵效应的碳汇机制

生物碳泵效应最初在海洋领域的研究中被提出。

研究指出^[19~21],海洋作为重要的碳汇埋藏地,碳不仅通过无机碳的形式被储存,海洋生物(藻类、水生植物)还通过光合作用将无机碳以有机碳的形式稳定下来,然后以颗粒有机碳(POC)的形式沉降到海底,进行储存。

经过进一步研究,刘再华等人^[14]将海洋生物碳泵机制应用于陆地水生生态系统,认为陆地水生生态系统也存在类似的碳埋藏机制,并提出了陆地生物碳泵效应。陆地生物碳泵效应是指受到DIC浓度控制(DIC施肥效应)的光合作用,即生物量的累积过程和累积强度受到DIC施肥效应的影响,即DIC浓度越高,稳碳过程越强,形成碳汇量越多^[22,23],其机制如图1所示。

喀斯特地表水生生态系统(如湖泊、河流、水库)含有较高的DIC浓度,水生生物通过生物碳泵效应将水中的溶解无机碳(DIC)转化为有机碳(OC),进一步埋藏下来成为长期稳定的碳汇^[15]。因此,陆地水生生态系统是重要的碳埋藏地^[14]。表1给出了各种不同碳汇机制形成的碳汇量。

1.2 有机碳汇内外源的区分和生物碳泵效应的碳汇量

(i) 内外源的区分。水生生态系统的内源有机碳是指水生光合生物通过光合作用利用水中的DIC

图1 喀斯特地表水生生态系统生物碳泵机制图。据文献[14]修改,CH₂O是指通过生物碳泵效应吸收溶解无机碳DIC₁,并将DIC₁转化为有机碳CH₂O

Figure 1 Schematic diagram of biological carbon pump in karst surface aquatic ecosystems. Modified from Ref. [14], CH₂O refers to organic carbon transformed from dissolved inorganic carbon DIC₁ through the biological carbon pump effect

表1 不同碳汇机制的碳汇量

Table 1 Carbon sinks by different carbon sink mechanisms

碳汇类型	碳汇量(Pg C/a)
海洋	2.4 ^[7]
大气	4.3 ^[7]
土地生态系统	1.5 ^[7,24,25]
陆地水生生态系统内源有机碳OC	0.233 ^[6]
遗失碳汇 陆地河流DIC	0.244 ^[6]
雨水沉降DIC	0.228 ^[6]

转化形成的OC; 外源有机碳指来自陆地植物凋零谢落后腐烂代谢产物和人类生产、生活产生的有机物^[26]. 内外源有机碳的精确区分是正确认识生物碳泵效应的效率和准确估算全球碳汇的基础. 目前, 关于内外源有机碳的区分方法中应用广泛的有元素比值法和单同位素法($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$)^[27,28]. 元素比值法主要应用C/N比值区分内外源有机碳, 一般来说, C/N大于17被认为是外源有机碳, C/N处于5~7时, 被认为是内源有机碳^[29]. 单同位素法很难鉴定复杂系统的内外源有机碳, 因为同位素值存在重叠和交叉^[30,31]. 这两种方法由于区分效果差、误差范围大, 其准确性受到很大的争议和质疑. 近年来, 双碳同位素法和生物标志物法被提出, 并受到广泛关注. 下面, 重点介绍这两种方法在内外源区分中的应用.

双碳同位素 ^{13}C 和 ^{14}C 联合用于内外源有机碳汇的区分^[32]. 内外源有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围有差异, 通过分析有机碳的同位素值, 确定有机碳的来源. 对于不能够明确区分的样品, 联合 ^{14}C 的定年技术共同进行源区分.

生物标志物是有良好的稳定性, 来源明确, 能够指示生物体特异性的有机物^[33]. 不同来源有机碳, 其生物标志物(甾醇、正构烷烃、脂肪酸)的含量和种类有差异, 例如, 陆地植物正构烷烃以长链为主(如 C_{27} , C_{29} , C_{31}), 而内源有机碳以短链正构烷烃(如 C_{17})为主^[34]. 长链饱和脂肪酸被看作陆源有机碳, 短链脂肪酸和单不饱和脂肪酸常被当作内源碳汇^[34]. $28\Delta^5$ 和 $29\Delta^{5,22}$ 被认为是来自于陆源植物的甾醇^[34,35]. 2016年的文献[34]提到, 通过生物标志物法对中国珠江内外源碳进行区分的结果是: 冬季和夏季平均的内源有机碳占总有机碳的65%和54%. 这也说明了生物碳泵碳汇对碳酸盐风化碳汇乃至全球碳汇的重要贡献. 表2列出了区分内外源有机碳汇的主要方法和指标.

表2 内外源有机碳区分方法及指标^{a)}

Table 2 Methods and indicators for distinguishing autochthonous and allochthonous organic carbon

方法	指标
元素比值法 ^[29]	C/N
单同位素法 ^[27,28]	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$
双碳同位素法 ^[32]	$\delta^{13}\text{C} + ^{14}\text{C}$
正构烷烃 ^[34]	C_{27} , C_{29} , C_{31} , C_{17} 等
生标法 脂肪酸 ^[34]	SCFAs, MUFAs, LCFAs, PUFAs
甾醇 ^[34]	$29\Delta^5$, $28\Delta^5$, $29\Delta^{5,22}$ 等

a) SCFAs, 饱和短链脂肪酸; MUFAs, 单不饱和脂肪酸; LCFAs, 饱和长链脂肪酸; PUFAs, 多不饱和脂肪酸

(ii) 生物碳泵效应的碳汇量. 正确评价地表水生生态系统生物碳泵效应在碳循环中所扮演的角色, 需要精确地评价稳态和固碳过程形成内源有机碳的总量和内源有机碳占总碳埋藏的比例. 生物碳泵效应产生内源有机碳的关键机制是光合作用, 但是, 与光合作用形成内源有机碳相反的是, 呼吸作用会消耗内源有机碳, 进而转变为无机碳而被释放. 那么, 评价内源有机碳总量是评价生物碳泵效应强度的关键. 近年来, 已经有研究对地表水生生态系统形成内源有机碳的碳汇量进行了分析. Waterson和Canuel^[36]的研究表明, 美国密西西比河的内源有机碳占总有机碳的比例约为60%. 最新模拟实验研究也显示^[37], 对来自喀斯特地区不同土地利用下形成地下水的地表水进行生物碳泵效应研究, 得到的结论是, 与草地相关的生物碳泵效应的碳汇量能达到 $493 \pm 165 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$. 因此说明, 虽然地表水生生态系统中存在碳源和碳汇这两个相反的过程, 但是, 总的来说, 生物碳泵效应以碳汇过程为主.

2 生物碳泵效应与水环境改善

2.1 生物碳泵效应与富营养化

生物碳泵效应和富营养化作用虽然都属于光合作用机制, 有将水中无机碳转化为有机碳的能力, 但是, 两个过程却有本质差别. 两种机制分别受到不同的元素控制, 生物碳泵效应的控制元素是碳(C)元素^[22,23], 富营养化的控制元素是氮(N)和磷(P)^[38~40].

研究表明, 水生生物可以将水中DIC或者大气 CO_2 作为碳来源, 通过光合作用将无机碳转化为内源OC^[41]. 生物碳泵效应中, 水体主要以沉水植物和部分藻类为主, 沉水植物能使水中的pH和溶解氧(DO)

增加,水的浊度降低,水的透明度增加,形成良好的水生生态系统光环境^[42~44]。然而,当水体发生富营养化时,以蓝绿藻类为主的生物大量繁殖,水体pH和DO降低,水中浊度增加,透明度降低,导致恶劣的水体光环境和脆弱的生态结构^[44~47]。表3给出了生物碳泵效应和水体富营养化机制对水环境影响的异同点。

根据富营养化的综合评价方法,富营养化程度通过叶绿素浓度、透明度、总氮、总磷、COD_{Mn}五项指标进行综合评价,各项指标对富营养化程度的影响权重不同^[48,49]。生物碳泵效应的过程,会对以上水环境指标产生影响。下面,通过生物碳泵效应对水体光环境和磷的浓度分布的影响,说明生物碳泵的水环境改善过程。

(i) 生物碳泵效应与光环境。2009年Karlsson等人^[50]的研究表明,光影响水生生态系统的光合作用强度,进而影响生物累积量。对于浊度小、营养程度低的湖泊,光是最主要的限制因子,该生态系统受到能量泵的控制,光的辐照度越高,生物累积量越大,生物量主要来自底栖生物;然而,对于营养程度较高的湖泊,浮游生物大量爆发降低了水中的光照条件,阻碍了底栖生物的生长。

生物碳泵效应和富营养化作用都被作为一种光合作用过程和水生生态系统中稳碳和固碳过程,是形成生物碳汇的机制^[10,45]。但是,从环境净化角度来看,沉水植物的生长改善了水中的光环境、降低浊度,有利于形成良好的水环境状态^[44];然而,浮游藻类(蓝绿藻为主)的大量繁殖会释放有害物质、降低水体透明度和DO,使沉积有机物发生强烈的厌氧分解反应,导致鱼类大量死亡,破坏生态系统稳定性^[51]。富营养化过程既不利于稳定碳汇的形成,也导致恶劣的水环境状况。因此,生物碳泵效应通过对光环境的改善,达到水环境改善的目的。

(ii) 生物碳泵效应的除磷机制。磷元素是富营养化过程的主要控制元素,降低水中的溶解态磷对缓解富营养化具有重要的意义。一方面,喀斯特水生

生态系统的生物碳泵效应可引起碳酸钙的沉积^[14];另一方面,沉水植物在光合作用过程中通过叶片释放钙离子,钙离子与水中碳酸根结合也形成碳酸钙(CaCO₃)沉淀^[52]。研究表明,CaCO₃沉淀过程会一并吸附水中的磷,与磷酸根形成共沉淀,降低水中的溶解态活性磷含量^[50,53]。因此,生物碳泵过程可以看作是一种去磷过程。

碳、氮、磷作为生物生长的必需营养元素,在水环境中,营养物质能够被水生生物所吸收,然后形成自身有机成分。最早在海洋领域提出了Redfield比值^[54,55],即海洋水生藻类以一定的比例吸收营养物质,形成藻类的C:N:P大约为106:16:1。该比值也被应用到陆地水生生态系统。生物碳泵效应通过光合作用吸收营养物质并形成有机物^[14,23,56],因此,也能使过量的氮、磷最终通过汇的形式从水中去除,缓解富营养化。目前,生物修复已经被应用到了水体富营养化治理^[57,58]。生物碳泵效应的强度(DIC施肥效应强度)会影响生物生成总量^[37],因此,这也就涉及磷的去除情况。但是,将DIC施肥效应与氮、磷的去除效率相联系的研究还鲜有报道,有待进一步的研究。

2.2 元素耦合关系影响水生生物种类和水质

氮、磷作为生物生长必需的营养元素,是决定水体是否发生富营养化的关键因素。自从水安全问题受到关注以来,水体氮、磷元素的研究一直处于水质研究的重要地位。在早期的研究报道中,大多将氮、磷元素作为单独的研究对象来进行讨论^[38,39]。近年来,随着研究的深入,氮磷的耦合作用已经逐渐受到研究人员的关注。

1983年Smith^[40]提出,对许多湖泊进行对比研究发现,当TN/TP的比值小于29时,水中的生物种类主要是蓝绿藻,当TN/TP高于29时,蓝绿藻的比例极低,形成富营养化的可能性也越小。2009年,Elser^[59]提出,当TN/TP小于44.2时,生物量与磷浓度不相关,当TN/TP大于110时,生物量与氮浓度不相关,当TN/TP处于两者之间时,生物量既受到氮浓度的影

表3 生物碳泵效应和水体富营养化机制对水环境的影响

Table 3 Effects of biological carbon pump and water eutrophication on water environment

机制	生物生长控制元素	DO	pH	优势生物	光照条件	碳汇的形成
生物碳泵	碳	高	高	沉水植物和部分藻类	良好	是
富营养化	氮、磷	低	低	单一优势藻类(蓝绿藻)为主	差	是

响,也受到磷浓度的影响. Guildford和Hecky^[60]也提出,当TN/TP小于20(摩尔比)时,氮限制水生生物生长,当TN/TP大于50(摩尔比)时,磷限制水生生物生长,当比值处于中间值时,既有氮限制,也有磷限制. 以上研究说明氮、磷的耦合关系也会影响水环境的生物种类和水质状况. 虽然以上研究都给出了限制生物生长的氮、磷比值,但是,得到的具体比值却相差较大.

目前很少有文献考虑碳浓度的影响,即C-N-P的耦合关系是否可以更准确地衡量营养元素的限制. 研究指出^[61],随着全球大气CO₂浓度的增加,导致大气CO₂对海水的侵蚀,海水的无机碳浓度增加,C-N-P比值发生了变化,这在一定程度上也影响Redfield比值. 另一研究表明^[60],对于较深的海洋水体,主要受到沉积物分解影响的下层水的TN:TP比值变化不大,接近Redfield比值,但是,其上水层的TN:TP却发生了较大变化,其原因可能是N沉降或者P沉降等. 无论如何,C-N-P的耦合关系会影响水环境的水质和水生生物. 因此,生物碳泵效应受到营养元素的共同控制.

那么,C-N-P耦合关系究竟如何影响生物碳泵生物,生物碳泵生物又如何控制C-N-P的关系,Redfield比值受到水体C-N-P关系的影响程度,这些都值得进一步的研究. 另一方面,当P浓度较低,限制了生物生长,这与生物碳泵效应促进生物生长相矛盾,这就涉及生物碳泵效应的强度. 因此,只用DIC浓度衡量生物碳泵的强度是不够的,下一步需要利用C-N-P的耦合化学计量比对生物碳泵效应强度进行深入评价.

3 生物碳泵效应研究展望

富含DIC的喀斯特陆地水生生态系统对全球碳汇具有非常重要的意义,一方面,生物碳泵效应的稳碳和固碳机制使碳酸盐风化碳汇形成长期稳定埋藏的碳汇^[9,10]. 另一方面,生物碳泵过程对水化学特征、水中元素形态浓度和整个水生生态系统的生物多样性和稳定性都具有重要的影响^[41,42,44].

虽然上述科学问题已经受到关注并针对具体问题已开展了相关研究,但是,当前研究仍然不足,未能形成完整的理论体系,尤其是生物碳泵效应碳汇的精确估算和水环境改善的机制. 急需世界范围的观测和研究工作. 未来研究的重点应包括以下3个

方面.

3.1 碳汇的精确估算

生物碳泵效应作为陆地的重要碳汇机制已经得到了证实,但是,不同类型陆地水生生态系统(河流、湖泊、水库)的碳汇情况并不十分清楚,不同的土地利用对碳汇量的影响也需要进一步的研究工作.

(i) 不同类型陆地水生生态系统的碳汇估算. 陆地水生生态系统包括河流、湖泊、水库和入海口等. 湖泊是陆地水生生态系统的重要组成,占陆地面积的1.8%,占全球淡水储量的0.26%,但是,有文献指出^[45],湖泊系统较高的稳定性和较长的水力停留时间,使湖泊能够将水中的有机沉淀物储存起来. 而且,相对稳定的湖泊环境有利于碳汇的长期储存,因此,湖泊是重要的碳埋藏地. 但是,水体深部的厌氧环境会导致沉积有机物的分解、反硝化作用和CH₄的形成^[47]. 因此,湖泊很可能通过水汽界面向大气释放CO₂的方式而被作为碳源. 关于湖泊的碳源、碳汇的问题,还缺乏系统的研究. 入海口拥有特殊物理化学特征,常常被认为产生碳源^[62]. 但是,随着微生物碳泵效应的提出,入海口是碳源的结论受到质疑,并提出入海口可能是碳汇而不是碳源^[63]. 总之,关于不同类型陆地水生系统的碳源汇问题存在较大的争议.

(ii) 不同土地利用对碳汇量的影响. 大气CO₂分压在工业革命前只有280 ppm (1 ppm=1 μL/L,余同),至2010年,上升到389 ppm^[10]. 然而,土壤CO₂的分压能够达到几千甚至上万ppm^[6]. 土壤CO₂通过径流和地下水被带入地表水,使地表水的DIC增加,水生生物通过光合作用利用水中DIC形成OC,最终成为重要的碳汇^[6]. 从土地的大量开发利用到近年来的退耕还林,土地利用的情况发生了很大的改变,这将会对土壤CO₂的含量产生影响. 而且,不同植被下的土壤CO₂含量也存在着差异. 这些都将影响生物碳泵效应的碳来源量和分布情况,进而影响全球碳汇的总量和分布^[25,64].

目前将土地利用情况和陆地水生生态系统碳汇量联系起来的研究还鲜有报道. 近年来,中国科学院地球化学研究所刘再华课题组在普定开展了相关内容的研究^[37]. 通过模拟不同土地利用状况,试图对相关碳汇进行准确深入的研究. 然而,将小范围的模拟实验应用于大尺度的流域的可行性,还有待进一

步的研究工作。

3.2 生物碳泵效应的水环境改善机制

生物碳泵效应影响水环境,如沉水植物能够增加水体的pH和溶解氧、降低磷的浓度,净化水质^[42,52]。但是,关于其生物碳泵效应的水环境改善机制目前还不是十分清楚。以下是对生物碳泵效应的水环境改善机制做出的4方面展望,应是未来研究的重点。

(i) 生物碳泵效应和富营养化的“元素比值控制假说”。富营养化的研究已经开展了半个多世纪,学术界对引起富营养化的主要原因仍然存在部分争议。但是,普遍认为营养元素氮、磷是导致富营养化的主要原因,且磷元素是最主要的影响因素,磷含量较高时,认为水体处于“磷控制”^[39,40,59]。生物碳泵效应的相关研究将富含DIC的喀斯特水生生态系统作为主要研究对象,通过DIC浓度与生物量之间的正比关系,证明了生物碳泵效应的存在,DIC施肥效应也因此被作为生物碳泵效应的核心机制。生物碳泵效应的核心控制元素是碳元素,当DIC浓度较高时,认为水体处于“碳控制”^[34,42,43]。与“磷控制”导致水质恶劣的富营养化水体相反的是,“碳控制”的生物碳泵效应带来较为良好的水质^[42,44]。水质的好坏与水中的生物种类直接相关^[44]。因此推测,不同的“控制元素”形成水中不同的元素化学计量比,进而决定水生生物的种类。当水体长期处于某一元素的控制下,已经形成的水体生态结构反过来又会影响到水体的水质

状况,进而影响水生系统的稳定性和碳汇埋藏量。图2是水生生态系统生物-水质演化的“元素比值控制假说”逻辑图。

然而,对于“元素比值控制假说”是否能作为生物碳泵效应和富营养化之间的相互转化机制,生物碳泵效应和富营养化“元素比值控制”的准确元素化学计量比范围,以及喀斯特地区生物碳泵效应对富营养化的延缓机制,至今国内外还鲜有报道,值得进一步的研究和确定。

(ii) 生物碳泵效应对元素化学计量比的调控。此外,元素比值在控制生物碳泵效应的同时,生物碳泵效应可能也影响水体的元素化学计量比。已有文献报道^[65],当过量的氮来源使水中氮含量过高,并导致水中氮磷比失衡时,增加磷浓度,水生生物以一定的元素化学计量比吸收水中的营养元素,有利于氮的去除。单独通过化学方法控制磷元素浓度,忽略氮元素对水体富营养化的影响,并不能够真正缓解富营养化。

在生物碳泵效应中,是否存在类似的情况?即营养物质以一定的比例被生物碳泵生物所吸收,使元素的化学计量比维持良好的范围内,然后形成自身有机成分,最终通过汇的形式去除水中过量的氮磷,缓解富营养化。

因此,生物碳泵效应过程对元素化学计量比的调控情况,量化元素化学计量比与水质状况的关系,仍需要进一步的研究工作。

(iii) 生物生长碳来源是形成不同碳汇机制的根

图2 水生生态系统生物-水质演化的“元素比值控制假说”逻辑图

Figure 2 Logical diagram of “element ratio control hypothesis” for biological-water quality evolution in aquatic ecosystems

本成因. 生物碳泵效应和富营养化是两种不同的碳汇机制, 这两种机制形成两种截然不同的水质状况, 其主要原因是不同碳汇机制固碳生物的种类存在差异. 生物碳泵效应主要以沉水植物和除蓝绿藻以外的藻类为优势种^[42], 这些生物大多生长于水体中, 维持水体良好的光环境和较低的浊度^[44]; 而富营养化爆发的水体主要以悬浮于水体表面生长的蓝绿藻为主^[51]. 然而, 造成生物种类差异的原因目前还鲜有报道, 我们对其原因进行了理论分析.

碳是生物生长的必需元素, 不同的地表水生生态系统, 水中DIC不同, 因此, 我们推测生物生长的碳来源也存在差异, 碳来源差异是形成不同水生生物种类的根本原因. 碳酸盐含量较低的地区, 水中DIC偏低, 大气CO₂是重要的碳来源. 大多靠近水汽界面水体进行光合作用和呼吸作用的生物(如蓝绿藻)更易利用大气CO₂作为自身生长的碳源. 这些植物在水体表面大量繁殖时, 会遮蔽阳光到达更深的水层, 导致了不良的光环境. 而且, 光合作用产生的氧气很快被排放到大气, 水中呼吸作用产生的CO₂和水中的有机物分解加重了水体的厌氧环境, 进而发生反硝化作用和碳的还原过程, 引起沉积物的再悬浮和氮磷元素的溶解, 加重富营养化过程. 然而, 对于DIC含量较高的水体, 植物(沉水植物、部分藻类)能够直接利用水中的DIC(即CO₂+HCO₃⁻+CO₃²⁻, HCO₃⁻和CO₃²⁻可以通过碳酸酐酶经生物化学反应转化为CO₂)作为碳源^[66], 形成水体良好的光环境, 光合作用维持了良好的水中溶解氧和水环境状况. 相关形成机制如图3.

该机制预测了形成不同碳汇机制(生物碳泵效应和富营养化)的原因, 据此预测富含DIC的喀斯特水生生态系统可能不易形成水体富营养化. 但是, 目前相关研究较少, 有待进一步的实验工作.

(iv) 生物碳泵效应对营养元素和有害元素的去

除潜力. 文献表明^[52], 沉水植物叶部发生光合作用时, 会释放钙离子, 这促进了碳酸钙晶体在植物叶片上沉淀(叶片作为生成沉淀的核点, 有利于沉淀晶体的形成). 这个过程中, 水中的活性磷可以与碳酸钙晶体形成共沉淀, 随后活性磷转化为磷和钙的过渡态结晶, 然后转化为活性较小的磷灰石. 沉水植物光合作用吸收CO₂、释放氧气, 使pH增加. 理论分析^[67], 对于含有一定铁浓度的水体而言, 高氧化还原电位使铁离子呈现高价态, 高的pH有利于氢氧化铁胶体的形成, 氢氧化铁胶体具有较大的比表面积, 可以促使磷在氧化铁/氢氧化铁上吸附, 一同发生共沉淀. 而且, 钙磷也可以转化为活性更低的铁磷, 从而达到去磷的目的. 对喀斯特地表水而言, DIC含量高的水体, 钙离子含量也较高, 非常有利于磷的去除. 图4是喀斯特水生生态系统生物碳泵效应的除磷机制示意图.

砷作为有毒重金属而受到广泛关注, 研究表明, 在碳酸钙形成和沉降过程中, 也会吸附砷或与砷形成共沉淀从而将砷从水中去除^[68,69].

上述过程虽然能说明生物碳泵效应有去磷和除重金属的能力, 但生物碳泵效应对各种元素地球化学行为的影响机制研究较少, 未形成完整理论体系, 仍然有待下一步研究工作阐明.

3.3 陆地水生生态系统是否存在微生物碳泵效应

海洋生物碳泵理论自提出到被广泛接受已经经过了几十年, 该理论对研究陆地水生生态系统碳汇的研究具有指导意义. 近年来, 在海洋生物碳汇研究领域又提出了微生物碳汇机制, 认为微生物通过将DOC转化为RDOC的过程, 实现了更多的海洋碳汇^[70]. 微生物碳泵机制正逐渐受到关注, 厦门大学已经开始针对海洋微生物碳泵进行系统的研究^[71]. 那么, 该机制是否也适用于对陆地水生生态系统的碳汇过程, 值得进一步的思考和探索.

4 结论

综上所述, 喀斯特水生生态系统生物碳泵效应碳汇的精确计算、碳汇量受气候和不同土地利用影响的深入揭示、水体内外源有机碳的区分和生物碳泵效应对水环境的影响和水质净化作用, 是未来的主攻方向. 这些方面的突破将为全球碳汇的估算提供支持, 为温室效应的评价和水污染的控制提供理论基础, 为生态系统的管理和社会经济的可持续发展提供科学依据.

图3 不同碳来源的碳汇机制(生物碳泵效应和富营养化)模式图
Figure 3 Carbon sink mechanisms (biological carbon pump and eutrophication) with different carbon sources

图4 喀斯特水生生态系统生物碳泵效应的去磷机制图

Figure 4 Biological carbon pump effect on phosphorus removal in karst aquatic ecosystems

参考文献

- Hudson R J M, Gherini S A, Goldstein R A. Modeling the global carbon cycle: Nitrogen fertilization of the terrestrial biosphere and the "missing" CO₂ sink. *Glob Biogeochem Cycle*, 1994, 8: 307–333
- Kheshgi H S, Jain A K, Wuebbles D J. Accounting for the missing carbon-sink with the CO₂-fertilization effect. *Clim Change*, 1996, 33: 31–62
- Janssens I A, Freibauer A, Ciais P, et al. Europe's terrestrial biosphere absorbs 7% to 12% of European anthropogenic CO₂ emissions. *Science*, 2003, 300: 1538–1542
- Siegenthaler U, Sarmiento J L. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 1993, 365: 119–125
- Pan Y, Birdsey R A, Fang J, et al. A large and persistent carbon sink in the world's forests. *Science*, 2011, 333: 988–993
- Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Sci Rev*, 2010, 99: 162–172
- Ciais P, Sabine C, Bala G, et al. Carbon and other biogeochemical cycles. In: Stocker T F, Qin D, Plattner G K, et al, eds. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013
- Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A possible important CO₂ sink by the global water cycle. *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 402–407
- Liu Z H, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO₂ sink: silicate weathering or carbonate weathering? *Appl Geochem*, 2011, 26: S292–S294
- Liu Z H. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 95–102 [刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望. *科学通报*, 2012, 57: 95–102]
- Jacobson A D, Blum J D, Walter L M. Reconciling the elemental and Sr isotope composition of Himalayan weathering fluxes: Insights from the carbonate geochemistry of stream waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 3417–3429
- White A F, Bullen T D, Vivit D V, et al. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1939–1953
- Jacobson A D, Andrews M G, Lehn G O, et al. Silicate versus carbonate weathering in Iceland: New insights from Ca isotopes. *Earth Planet Sci Lett*, 2015, 416: 132–142
- Liu Z H, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H₂O-carbonate-CO₂-aquatic phototroph interaction on land. *Sci Bull*, 2015, 60: 182–191
- Liu Z H. Review on the role of terrestrial aquatic photosynthesis in the global carbon cycle. *Procedia Earth Planet Sci*, 2013, 7: 513–516
- Morel F M M, Reinfelder J R, Roberts S B, et al. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. *Nature*, 1994, 369: 740–742
- Falkowski P G. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature*, 1997, 387: 272
- Blain S, Quéguiner B, Armand L, et al. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature*, 2007, 446: 1070–1074
- Eppley R W. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 1979, 282: 677–680

- 20 Riebesell U, Schulz K G, Bellerby R G J, et al. Enhanced biological carbon consumption in a high CO₂ ocean. *Nature*, 2007, 450: 545–548
- 21 Suess E. Particulate organic carbon flux in the oceans—Surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, 1980, 288: 260–263
- 22 Liu Y, Liu Z H, Zhang J L, et al. Experimental study on the utilization of DIC by *Oocystis solitaria* Wittr and its influence on the precipitation of calcium carbonate in karst and non-karst waters. *Carbonate Evaporite*, 2010, 25: 21–26
- 23 Liu H, Liu Z H, Macpherson G L, et al. Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects. *J Hydrol*, 2015, 522: 407–417
- 24 Sabine C L, Feely R A, Gruber N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, 2004, 305: 367–371
- 25 Prentice I C, Farquhar G D, Fasham M J R, et al. *The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001
- 26 O'Reilly S S, Szpak M T, Flanagan P V, et al. Biomarkers reveal the effects of hydrography on the sources and fate of marine and terrestrial organic matter in the western Irish Sea. *Estuar Coast Shelf S*, 2014, 136: 157–171
- 27 Tao F X, Liu C Q, Li S L. Source and flux of POC in two subtropical karstic tributaries with contrasting land use practice in the Yangtze River Basin. *Appl Geochem*, 2009, 24: 2102–2112
- 28 Jiang Y, Ji H. Isotopic indicators of source and fate of particulate organic carbon in a karstic watershed on the Yunnan-Guizhou Plateau. *Appl Geochem*, 2013, 36: 153–167
- 29 Bianchi T S, Canuel E A. *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton: Princeton University Press, 2011
- 30 Gordon E S, Goni M A. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 2359–2375
- 31 Cloern J E, Canuel E A, Harris D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnol Oceanogr*, 2002, 47: 713–729
- 32 Raymond P A, Bauer J E. DOC cycling in a temperate estuary: A mass balance approach using natural ¹⁴C and ¹³C isotopes. *Limnol Oceanogr*, 2001, 46: 655–667
- 33 Castañeda I S, Schouten S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quat Sci Rev*, 2011, 30: 2851–2891
- 34 Yang M X, Liu Z H, Sun H L, et al. Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: Insights from lipid biomarker and geochemical analysis. *Appl Geochem*, 2016, 73: 132–141
- 35 Li W, Dagaut J, Saliot A. The application of sterol biomarkers to the study of the sources of particulate organic matter in the Solo River system and Serayu River, Java, Indonesia. *Biogeochemistry*, 1995, 31: 139–154
- 36 Waterson E J, Canuel E A. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}\text{C}$ TOC analyses. *Org Geochem*, 2008, 39: 422–439
- 37 Chen B, Yang R, Liu Z H, et al. Coupled control of land uses and aquatic biological processes on the diurnal hydrochemical variations in the five ponds at the Shawan Karst Test Site, China: Implications for the carbonate weathering-related carbon sink. *Chem Geol*, 2017, 456: 58–71
- 38 Schindler D W. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science*, 1977, 195: 260–262
- 39 Nagar B, Datta M, Khakhar M, et al. Eutrophication and recovery in experimental lakes: Implications for lake management. *Science*, 1974, 184: 897–899
- 40 Smith V H. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science*, 1983, 221: 669–671
- 41 Wang X, Veizer J. Respiration–photosynthesis balance of terrestrial aquatic ecosystems, Ottawa area, Canada. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3775–3786
- 42 Liu Z, Liu X, Liao C. Daytime deposition and nighttime dissolution of calcium carbonate controlled by submerged plants in a karst spring-fed pool: Insights from high time-resolution monitoring of physico-chemistry of water. *Environ Geol*, 2008, 55: 1159–1168
- 43 Yang R, Chen B, Liu H, et al. Carbon sequestration and decreased CO₂ emission caused by terrestrial aquatic photosynthesis: Insights from diel hydrochemical variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds in different seasons. *Appl Geophys*, 2015, 63: 248–260
- 44 Gulati R D, van Donk E. Lakes in the Netherlands, their origin, eutrophication and restoration: State-of-the-art review. *Hydrobiologia*, 2002, 478: 73–106
- 45 Yang H, Xing Y, Xie P, et al. Carbon source/sink function of a subtropical, eutrophic lake determined from an overall mass balance and a gas exchange and carbon burial balance. *Environ Pollut*, 2008, 151: 559–568
- 46 Schindler D E, Carpenter S R, Cole J J, et al. Influence of food web structure on carbon exchange between lakes and the atmosphere. *Science*, 1997, 277: 248–251
- 47 Smolders A J P, Lamers L P M, Lucassen E, et al. Internal eutrophication: How it works and what to do about it—A review. *Chem Ecol*, 2006, 22: 93–111

- 48 Wang M C, Liu X Q, Zhang J H. Evaluate method and classification standard on lake eutrophication (in Chinese). *Environ Monitor China*, 2002, 18: 47–49 [王明翠, 刘雪芹, 张建辉. 湖泊富营养化评价方法及分级标准. *中国环境监测*, 2002, 18: 47–49]
- 49 Cai Q H. On the comprehensive evaluation methods for lake eutrophication (in Chinese). *J Lake Sci*, 1997, 9: 89–94 [蔡庆华. 湖泊富营养化综合评价方法. *湖泊科学*, 1997, 9: 89–94]
- 50 Karlsson J, Byström P, Ask J, et al. Light limitation of nutrient-poor lake ecosystems. *Nature*, 2009, 460: 506–509
- 51 Zhong C H. A study on the eutrophication of the Three Gorges reservoir (in Chinese). Doctor Dissertation. Chengdu: Sichuan University, 2004 [钟成华. 三峡库区水体富营养化研究. 博士学位论文. 成都: 四川大学, 2004]
- 52 Zhu D W, Zhu H, Ni L S, et al. Relationship between calcium pump driven by submerged macrophytes and phosphorus cycle in water (in Chinese). *J Lake Sci*, 2012, 24: 355–361 [朱端卫, 朱红, 倪玲珊, 等. 沉水植物驱动的水环境钙泵与水体磷循环的关系. *湖泊科学*, 2012, 24: 355–361]
- 53 Yi W L. Effects of submerged macrophytes on migration and transformation of phosphorus at sediment-water interface in lake (in Chinese). *Acta Agric Jiangxi*, 2011, 23: 137–139 [易文利. 沉水植物对磷素在湖泊沉积物-水界面迁移转化的影响. *江西农业学报*, 2011, 23: 137–139]
- 54 Redfield A C. On the proportions of organic derivatives in a sea water and their relation to the composition of plankton. In: James Johnstone Memorial Volume. Liverpool: University press of Liverpool, 1934. 177–192
- 55 Redfield A C. The biological control of chemical factors in the environment. *Am Sci*, 1958, 46: 230A, 205–221
- 56 Jiang Y, Hu Y, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool. *J Hydrol*, 2013, 478: 157–168
- 57 He P, Xu S, Zhang H, et al. Bioremediation efficiency in the removal of dissolved inorganic nutrients by the red seaweed, *Porphyra yezoensis*, cultivated in the open sea. *Water Res*, 2008, 42: 1281–1289
- 58 Song G L. Application of the bioremediation technology in eutrophic waterbody treatment (in Chinese). *J Anhui Agric Sci*, 2007, 35: 8597–8598 [宋关玲. 生物修复技术在水体富营养化治理中的应用. *安徽农业科学*, 2007, 35: 8597–8598]
- 59 Elser J J, Andersen T, Baron J S, et al. Shifts in lake N:P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition. *Science*, 2009, 326: 835–837
- 60 Guildford S J, Hecky R E. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: Is there a common relationship? *Limnol Oceanogr*, 2000, 45: 1213–1223
- 61 Pahlow M, Riebesell U. Temporal trends in deep ocean Redfield ratios. *Science*, 2000, 287: 831–833
- 62 Frankignoulle M, Abril G, Borges A, et al. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science*, 1998, 282: 434–436
- 63 Jiao N, Tang K, Cai H, et al. Increasing the microbial carbon sink in the sea by reducing chemical fertilization on the land. *Nat Rev Microbiol*, 2011, 9: 75–75
- 64 Post W M, Kwon K C. Soil carbon sequestration and land-use change: Processes and potential. *Glob Change Biol*, 2000, 6: 317–327
- 65 Finlay J C, Small G E, Sterner R W. Human influences on nitrogen removal in lakes. *Science*, 2013, 342: 247–250
- 66 Badger M R, Price G D. The role of carbonic anhydrase in photosynthesis. *Annu Rev Plant Biol*, 1994, 45: 369–392
- 67 Fytianos K, Voudrias E, Raikos N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *Environ Pollut*, 1998, 101: 123–130
- 68 Wang J W, Bejan D, Bunce N J. Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical pH adjustment and coprecipitation with iron hydroxide. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4500–4506
- 69 Song S, Lopez-Valdivieso A, Hernandez-Campos D J, et al. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Res*, 2006, 40: 364–372
- 70 Jiao N Z, Herndl G J, Hansell D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean. *Nat Rev Microbiol*, 2010, 8: 593–599
- 71 Jiao N Z, Luo T W, Zhang Y, et al. Microbial carbon pump in the ocean—From microbial ecological process to carbon cycle mechanism (in Chinese). *J Xiamen Univ*, 2011, 50: 387–401 [焦念志, 骆庭伟, 张瑶, 等. 海洋微生物碳泵——从微生物生态过程到碳循环机制效应. *厦门大学学报*, 2011, 50: 387–401]

Summary for “喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应”

The role of biological carbon pump in the carbon sink and water environment improvement in karst surface aquatic ecosystems

CHEN ChongYing^{1,2} & LIU ZaiHua^{1*}

¹ State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

Carbon sink research constitutes a significant topic in the study of the global carbon cycle. Recently, carbon sinks from terrestrial aquatic ecosystems, known as missing carbon, have been attracting increased attention. Since recent studies have found that carbonate-weathering-related carbon sinks comprise 94% of rock-weathering-related carbon sinks, carbon sinks in karst surface aquatic ecosystems play a particularly important role. In addition, the biological carbon pump effect, as a carbon stability and sequestration process, functions as an essential mechanism for the formation of long-term carbonate-weathering-related carbon sinks and a critical part of the carbon cycle. Carbon forms the core of the biological carbon pump, which plays a central role in the karst surface aquatic system, which is replete with dissolved inorganic carbon (DIC). At present, research into the biological carbon pump mainly focuses on two aspects: (1) the distinction between autochthonous and allochthonous sources for CO₂ sinks, which is crucial for accurate evaluation and calculation of carbon sequestration of the biological carbon pump. These methods, including elemental ratio analysis (C/N ratios), single isotope composition, natural ¹⁴C and ¹³C isotopes and biomarker methods, have been utilized to distinguish the OC sources in aquatic ecosystems. Natural ¹⁴C and ¹³C isotopes composition and biomarker methods have great development prospects because of good stability and accuracy; and (2) the biological carbon pump effect on water environment indicators and water quality. In this paper, the differences between biological carbon pump and eutrophication, biological carbon pump effect on phosphorus removal and the influence of elemental-coupling relationship on biological species were discussed, which provided further evidence for studying biological carbon pump effect on water environmental improvement. In the future, the amount of carbon sinks of terrestrial aquatic ecosystems should be accurately estimated, and the effects of different climates and land use on carbon sinks should be determined precisely. In addition, it is necessary to elucidate the interaction mechanism between the biological carbon pump effect and the water environment. Important study topics include: (1) the validity of the “element ratio control hypothesis” regarding the surface aquatic ecosystem (the underlying reasons causing the different biological species in surface aquatic ecosystems are the different elemental-coupling stoichiometric ratios and the differences in biological species further explain the water quality); (2) the regulation of the biological carbon pump effect on the stoichiometric ratio; (3) the root causes of the formation of different carbon sink mechanisms (biological carbon pump effects and eutrophication); (4) the possible mechanism of the biological carbon pump effect on water environmental improvement through physical-chemical-bio-coupling, such as colloidal effects and adsorption coprecipitation. Finally, the possibility of applying the microbial carbon pump effect to terrestrial aquatic ecosystems was discussed.

carbon sink, water environmental improvement, biological carbon pump, carbonate weathering, eutrophication mitigation

doi: 10.1360/N972017-00298