

喀斯特洞穴甲烷研究进展

曾广能^{1,2,3}, 罗维均^{2,3,*}, 王彦伟^{2,3,4}, 李勇^{2,3,4}, 王世杰^{2,3}

(1. 贵州民族大学 生态环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 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; 3. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 甲烷是最主要的温室气体之一。此前对全球甲烷进行了大量的观测和模拟研究,但在源汇关系和通量的认识上仍存在较大的不确定性。近期研究发现,广泛分布的喀斯特地下空间(洞穴和裂隙等)是大气甲烷重要的汇;其作用机制主要有微生物氧化作用和物理化学作用,但对二者的影响大小认识不足;喀斯特洞穴甲烷碳库大小及其对喀斯特生态系统的影响认识尚不清楚。下一步工作应该加强洞穴甲烷的系统研究,分析甲烷的碳汇机制以及估算碳库大小;同时,加强喀斯特生态系统大气、土壤和洞穴甲烷通量的研究,以揭示喀斯特地下空间对生态系统碳循环的影响。

关键词: 喀斯特洞穴; 甲烷; 源汇关系; 碳汇机制; 通量

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2019)02-0227-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.038

1 大气甲烷研究背景

甲烷(CH₄)是大气中的痕量物质,也是最重要的温室气体之一,其单位质量的增温潜势是CO₂的21倍,对全球增温贡献率约为15%^[1]。自全新世开始直至工业革命前,大气CH₄均维持在较低且相对稳定的浓度水平^[2]。从千年尺度来看,CH₄浓度的变化主要受控于低纬度气候、水文条件^[3-4]和C3/C4植物比^[2]等因素,而百年及更短时间尺度上,则与人类活动(包括水稻种植和牲畜养殖等)密切相关^[2,5-6]。工业革命前(1~1750AD),全球大气CH₄的年平均增长速率约为 0.04×10^{-9} ,工业革命以来(1750~1990AD)则为 4×10^{-9} ^[7],在过去20年中,CH₄浓度则以平均每年0.9%的速度增长,远高于CO₂的浓度增长速率,较大的增长速率使得大气中CH₄的浓度快速升高至 1800×10^{-9} ^[8],约为工业革命前的2.5倍。

通常认为,大气CH₄的来源主要为:(1)生物源,包括湿地、水稻田、垃圾填埋场等区域内产甲烷菌的作用产生及白蚁和反刍动物排放等;(2)地质源,包括泥火山、断层气流、化石燃料开采过程排放

和海洋释放等;(3)火成源,包括生物质和化石燃料的燃烧过程所排放^[3,5]。厌氧条件下产生的CH₄有一部分被氧化成CO₂,但大部分则通过维管束植物蒸腾或直接扩散进入大气^[3]。在所有的源中,约有69%是通过产甲烷菌的新陈代谢产生^[8]。

大气CH₄的去除途径主要包括:(1)对流层中由于O₃被太阳辐射光解产生激发态氧原子,与H₂O作用产生羟基自由基(OH·),CH₄与OH·作用,经过一系列反应被去除^[3,9-10];(2)进入土壤被甲烷氧化菌分解^[11-13];(3)向平流层逸散损失^[5]及甲烷的厌氧氧化^[14]等。在所有的汇中,约有90%是由大气光化学反应所贡献,土壤中的甲烷氧化菌氧化分解则占4%~7%^[15-17]。

总体来看,陆地厌氧环境下的产甲烷菌还原有机物和对流层大气中OH·氧化分解分别是大气CH₄最重要的源和汇,二者共同作用控制大气CH₄的浓度变化。但是,当前对于CH₄的源汇机制和变化趋势等的认识还存在诸多不足^[18-19],如喀斯特洞穴CH₄碳汇效应^[20],导致在厘定CH₄排放清单时存在不确定性,对制定合理的减排措施和评估减排效果形成了制约^[21]。

收稿日期: 2018-09-28; 改回日期: 2018-11-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0502300); 国家自然科学基金项目(41663015); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合KY字[2016]159); 贵州民族大学引进人才科研基金资助项目(16yjrcxm023)。

第一作者简介: 曾广能(1988-),男,副教授,博士,主要从事环境地球化学研究。E-mail: augustinezeng@gzmu.edu.cn.

* 通讯作者: 罗维均(1978-),男,研究员,博士,主要从事环境地球化学研究。E-mail: luoweijun@vip.gyig.ac.cn.

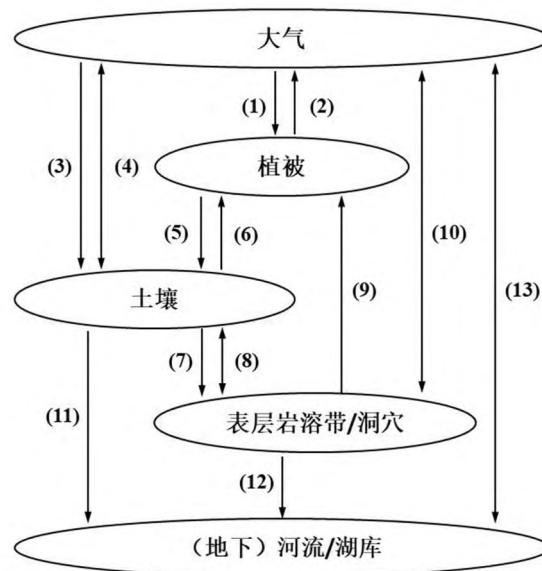
2 喀斯特研究背景

喀斯特(Karst)作为最重要的陆地地貌单元之一,是水对可溶岩进行以化学溶蚀作用为主,流水冲蚀、潜蚀和崩塌等机械作用为辅的地质作用,以及由这些作用所产生的现象的总称。其集中连片分布于东亚、地中海沿岸及北美和加勒比等3个片区,总面积约为2200万 km^2 [22],占地球陆地总面积的15%左右[23]。我国喀斯特分布区的面积为363.1万 km^2 ,约占全国陆地面积的1/3,主要分布在以贵州高原为中心的西南地区。

随着碳循环研究的深入,寻找遗失碳汇(missing carbon)成为研究的热点之一[24]。喀斯特地区由于水-岩-土-气-生耦合作用,具有显著的碳汇效应[25],但喀斯特具有地表-地下二元三维结构,物质迁移路径和循环过程复杂,难以准确估算碳汇效应的大小[26],需要长期的原位观测和模拟实验,如流域尺度的水文地球化学[27-28]、样地尺度的地-气通量[29-31]和洞穴系统的水文水化学、微环境[32-34]等观测研究以及径流场的定位模拟研究[35,36],以期揭示喀斯特碳循环的路径、过程及岩溶碳汇量。综述前人研究结果,对喀斯特地区碳循环足迹梳理如图1,可以发现表层岩溶带(包括洞穴、裂隙等)作为特有的次级空间在喀斯特地区碳循环研究中不可忽视,需纳入考虑。

洞穴广泛分布于喀斯特地区,是可溶性岩石(主要成分为 CaCO_3 和 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)的层面、节理或断层在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 体系的化学溶蚀和水流的物理侵蚀等作用下形成的,是喀斯特表层岩溶带的重要组成部分。由于其可进入性,洞穴成为研究喀斯特地下空间物质地球化学循环的窗口[37]。

通过对洞穴空气 CO_2 进行研究,发现其浓度较外部大气高[38],为 $500 \times 10^{-6} \sim 10\,000 \times 10^{-6}$ [30,39],初步估算喀斯特地下空间 CO_2 总量约为 $2 \times 10^{15} \text{g}$ [40-41];同时,洞穴空气 CO_2 浓度具有显著的日、季节动态变化特征,结合碳同位素研究,构建了洞穴空气 CO_2 的土壤和大气二端元模型[42-44];此外,对西班牙Sierra de Gador地区草地生态系统碳通量观测发现白天的 CO_2 通量为正值,这与理论上由于植物光合作用(图1(1))白天应为负通量相反,深入分析认为是喀斯特地下空间(洞穴等)向大气排放 CO_2 (图1(10))所致[29-31]。洞穴通风是洞穴与大气进行物质交换的主要途径,主要受控于洞穴形态和



注: (1) 植被光合作用吸收大气中的 CO_2 ; (2) 植被呼吸释放 CO_2 进入大气; (3) 降水溶解大气中的 CO_2 进入土壤; (4) 土壤呼吸释放 CO_2 进入大气及大气中的 CO_2 向土壤扩散; (5) 植被向土壤输送枯枝落叶等有机质; (6) 植被利用土壤水中的DIC进行光合作用; (7) 土壤水中的DIC下渗至洞穴; (8) 因土层薄、且下覆基岩层布满裂隙和孔洞,土壤和洞穴中的 CO_2 会相互扩散; (9) 植被利用表层岩溶带水中的DIC进行光合作用; (10) 通过空气流通作用,洞穴与外部大气进行气体交换; (11) 土壤水携带的DIC、TOC进入河流和湖泊; (12) 表层岩溶带水携带的DIC通过地下河系统进入河流和湖泊; (13) 大气与河流/湖泊发生 CO_2 交换。

图1 喀斯特地区碳循环足迹示意图[26]

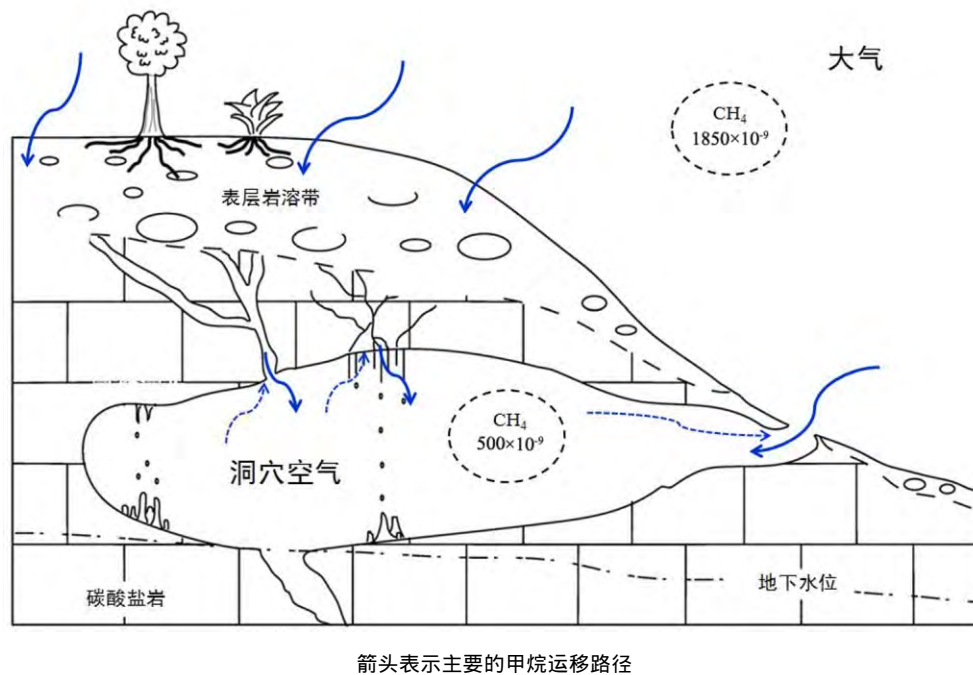
Fig.1 Cartoon of carbon footprint in Karst areas[26]

当地气候条件,由此构建了不同的通风模式,这些模式在物质交换量和速率方面均存在显著差异,但核心驱动力主要为洞内外热力学差。洞穴温度基本不变,大气温度的变化则会产生洞内外温差,进而驱动洞穴内外的物质交换。Kowalczk和Froelich[44]利用 CO_2 、 ^{222}Rn 质量平衡模型对由Hollow Ridge洞排入大气的 CO_2 通量进行了估算,发现夏天和冬天分别约为 4 mol/h 和 0.5 mol/h 。

综上所述,由于喀斯特地下空间碳库储量巨大且不断与大气进行碳交换,因此对地区碳循环有很大影响。

3 喀斯特洞穴系统甲烷研究进展

CH_4 作为增温贡献仅次于 CO_2 的温室气体,逐渐被重视;其在喀斯特非饱和带中的丰度和地球化学过程尚不清楚[20],有待深入研究。



箭头表示主要的甲烷运移路径
图2 喀斯特洞穴甲烷源汇关系示意图^[44]

Fig.2 Cartoon of karst cave methane source-sink relationship^[44]

3.1 甲烷变化特征

Sarbu 等^[45]和 Hutchens 等^[46]较早地关注到洞穴 CH_4 , 发现在蝙蝠、昆虫和化能自养型细菌存在的情况下, 洞穴空气的 CH_4 浓度较高; Darling 和 Goody^[47]对地下水研究发现, 水中 CH_4 的平均含量高达 $1\ 500 \times 10^{-9}$, 分析认为主要来自于 CH_3COOH 发酵和 CO_2 还原, 此外, 还有少量周围生物源 CH_4 的混入。Waring 等^[48]对洞穴 CH_4 研究发现, 其浓度在 $200 \times 10^{-9} \sim 1\ 700 \times 10^{-9}$ 范围内变化; Altamira 洞的研究显示, 午夜 23:17 CH_4 浓度最高 (610×10^{-9}), 早上 8:30 最低, 为 0^[49]; Matthey 等^[20]对 St. Michaels 洞进行研究, 发现洞穴空气 CH_4 浓度存在昼夜、季节变化规律, 均值约为 $500 \times 10^{-9} \sim 10^{-9}$ (图 2)。Fernandezcortes 等^[50]对西班牙的 7 个洞穴研究发现, 随着洞穴深度的增加, 洞穴空气 CH_4 的浓度整体呈现降低的趋势。此外, 洞穴上覆土壤中 CH_4 的浓度在 $500 \times 10^{-9} \sim 1\ 500 \times 10^{-9}$ 范围内波动, 但无显著季节变化^[20]; 洞穴和土壤 CH_4 的浓度均低于大气 CH_4 浓度^[8, 20, 51]; 洞穴 CH_4 浓度变化速率大, 可在数小时内发生 $1\ 000 \times 10^{-9}$ 的变化^[48]。

3.2 甲烷来源解析

喀斯特洞穴空气 CH_4 的来源可能有: (1) 大气

CH_4 通过空气流动进入 (图 2); (2) 经土壤中甲烷氧化菌氧化后残留的或者在深层土壤中的产甲烷菌产生^[52]的 CH_4 通过裂隙扩散进入 (图 2); (3) 洞内或者与洞内相连部位的生物作用产生, 如开放洞穴内的蝙蝠、昆虫等生物或较封闭洞穴的产甲烷菌^[20]。3 种不同来源的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -47‰ ^[15, 53]、 -20‰ ^[12, 54]和 $-110\text{‰} \sim -50\text{‰}$ ^[55]。通常情况下, 由于洞内生物作用强度很小^[45-46], 大气和土壤被认为是喀斯特洞穴 CH_4 的主要贡献源^[20]。

通过对洞内空气 CH_4 与 CO_2 浓度对比研究发现, 二者呈相反的变化规律; 同时, 洞内 CH_4 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 结果显示, 当 CH_4 浓度高时, 对应的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值低, 反之, 当 CH_4 浓度低时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值高; 进一步分析可知, 当洞穴内外物质交换强烈时, 如风通过洞口从外向内吹, 会携带大气中较高浓度的 CH_4 进入洞穴, 导致洞内 CH_4 浓度升高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 降低; 反之, 则通过其他来源 (土壤、裂隙等) 补给, 补给总量较小, 此时 CH_4 浓度较低, 但 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值高^[20]。综上, 大气是喀斯特洞穴甲烷的主要来源^[20, 50, 52]。此外, 还存在一些 CH_4 浓度高而其对应的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值低于大气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值的情况, 说明可能有少量生物源的 CH_4 混入, 这种生物成因的 CH_4 可能是来自于洞内或者上覆土壤及岩石裂隙中产甲烷菌的作用^[20]。

3.3 甲烷去除机制

前人对洞穴空气 CH_4 的去除机制分析认为主要有物理化学作用和微生物作用,但无论哪种机制都需要考虑去除量和去除速率。

3.3.1 物理化学作用

由于碳酸盐岩中 ^{238}U 衰变产生放射性的 ^{222}Rn ,影响人体健康,在旅游洞穴内较早的被关注^[56]。研究发现,洞内 ^{222}Rn 的浓度高达 $50\,000\text{ Bq/m}^3$ ^[57],且当洞内 ^{222}Rn 浓度达到 $2\,000\text{ Bq/m}^3$, CH_4 浓度降为0,因此,认为 ^{222}Rn 衰变过程中电离辐射引发的物理化学氧化可能是洞内 CH_4 去除的原因^[50]。其可能的作用机制主要有两种:一是 ^{222}Rn 衰变过程中产生的 α 离子直接撞击 CH_4 分子,并与空气中的 O_2 共同作用而氧化。但Fernandezcortes等^[50]对西班牙几个洞穴的研究发现,洞内 ^{222}Rn 浓度约为 $35\,000\text{ Bq/m}^3$,如需氧化 $2\ \mu\text{L}$ 的 CH_4 大约需要5千万年^[58];二是 ^{222}Rn 衰变过程中产生的 α 离子将洞内的水蒸气辐解为 $\text{OH}\cdot$,一次衰变产生的 $\text{OH}\cdot$ 为 $(4.31\pm 0.07)\times 10^5$ (相对湿度为3.4%~55.0%,温度为 $22\text{ }^\circ\text{C}$)^[59],但是计算结果显示,氧化 $2\ \mu\text{L}$ 的 CH_4 仍需大约116年^[58]。在室内,将 7.08 g 铀粉与 43 L 甲烷浓度为 23.5×10^{-6} 的空气置于湿润的聚乙烯袋中, CH_4 减少速率与空白对照基本一致,即扩散作用所致^[58]。

理论计算和实验模拟结果共同表明,物理化学作用氧化 CH_4 是一个动力学约束过程,无论从去除速率,还是去除量,都无法匹配洞穴 CH_4 的去除结果^[58]。

3.3.2 微生物作用

甲烷氧化菌氧化 CH_4 过程中的碳同位素分馏是瑞利分馏^[55]。据此,以大气 CH_4 浓度和 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值为背景,结合分馏系数建立瑞利分馏曲线,发现洞穴 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 均分布在该曲线上^[20,52];洞内 CH_4 的最低浓度及其对应的 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值与大气经瑞利分馏去除90%后残留的浓度和 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值基本一致;浓度较高的 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值靠近大气端元,浓度较低的则靠近另一端元^[20]。以上分析均表明甲烷氧化菌的氧化作用在洞内 CH_4 的去除过程中具有重要影响^[20,52];同时, CH_4 的去除速度很快^[20,48]。土壤中含有大量甲烷氧化菌^[52],且常常通过裂隙管道随水流进入洞穴^[60],因此,洞穴土壤沉积物和岩石表层中可能含有甲烷氧化菌。

将洞穴空气和采集于洞内的岩石置于 200 L 的聚乙烯袋中,其中一组用一定量的次氯酸钠溶液对岩石进行灭菌处理,另一组加入等量的水,结果发现处理组和空白对照组(即不放岩石,只充洞穴空气)中 CH_4 浓度几乎不变,而未经处理组的 CH_4 浓度降低了87%;进一步计算发现,洞穴岩石对 CH_4 的氧化速率约为 $1.3\sim 2.7\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ^[58],该值与农业系统、草地等研究结果相近^[61-62]。对这些岩石进行定量聚合酶链式反应(PCR)分析,发现存在 pmoA 基因(与甲烷氧化相关的功能基因),且 1 g 岩石生物膜中有 $1.0\sim 1.5\times 10^4$ 个含有 pmoA 基因的细菌,且洞穴生物膜中甲烷氧化菌的相对丰度占微生物群落的0.16%至1.48%^[58]。目前发现一些洞穴内的细菌主要为*Methylomonas*、*Methylococcus*和*Methylocysts/Methylosinus*等属^[46],且洞穴土壤16SrRNA基因检测结果显示16%为已知甲烷氧化菌^[52]。此外,其他研究^[63-68]也发现甲烷氧化菌在洞穴 CH_4 去除中具有重要作用。

3.3.3 协同作用

尽管对全球范围内的微生物群落多样性已经开展了很多调研,但是对洞穴甲烷氧化菌的研究不够丰富和深入^[69],例如,很多洞穴由于营养限制,被认为可能难以供给足够的甲烷氧化菌的生存,但是微生物对极端环境有耐受限度^[70],在甲烷浓度含量很低的情况下,发现有高亲和力的甲烷氧化菌存在^[71]。此外,Fernandezcortes等^[50]系统采集洞内沉积物及岩石表面物质进行甲烷氧化菌的分析发现,在通风很差的洞穴内或者洞内较深的位置采集到的样品中并未检出甲烷氧化菌群,而这些区域的 CH_4 浓度很低甚至为0;同时,洞内 $\text{OH}\cdot$ 含量($0.2\times 10^3\sim 2.5\times 10^3/\text{cm}^3$)与 CH_4 浓度呈负相关,且洞穴内的相对湿度通常接近100%,在这种高湿度情况下,一次衰变产生的 $\text{OH}\cdot$ 是否更多,有待进一步研究确认。

综上所述,尽管微生物作用在洞穴 CH_4 的去除中占据主导,但在洞穴的一些部位可能还有物理化学作用的参与;至于物理化学作用在洞穴 CH_4 的去除中发挥多大作用,何种情况发挥作用,有待在今后工作中加强研究。

3.4 喀斯特洞穴系统中甲烷对区域碳循环的影响

科学家运用通量观测、全球大气模型以及同位素^[12]等手段定量研究湿地^[11]、稻田^[72]等生态系统的 CH_4 源汇通量,但全球尺度的 CH_4 研究结果仍存

在较大的不确定性^[1]。喀斯特洞穴系统由于与大气存在强烈的物质交换作用,无论从短时间还是长时间尺度来看,都是大气 CH₄ 的汇^[20, 48-50, 52, 58, 63, 65-66, 68, 73] 而该碳汇在此前的正向和反向模型(forward and inverse modeling)计算时,通常被纳入到土壤氧化分解中^[20, 50],导致计算结果出现偏差。

占据着陆地表面 15% 的喀斯特地区,洞穴、裂隙管道等地下空间广泛发育,且很多洞穴系统均发现有明显的物质交换现象^[29, 32, 74-77] 或烟囱效应^[37, 78],可以将大量的大气 CH₄ 携带进入洞穴,一部分被微生物利用作为碳源,一部分则被氧化成 CO₂ 参与后续的岩溶作用或者排入到外部大气。此外,尽管喀斯特地区土壤瘠薄,但土壤甲烷通量和非喀斯特地区基本一致^[79] 加之洞穴等地下空间的作用,使得喀斯特地区在甲烷碳汇研究方面尤为重要。

水-岩-土-气-生相互耦合作用是喀斯特地区物质循环的基础,对大气-土壤-洞穴体系进行系统地 CH₄ 的变化规律和源汇关系等的研究,有利于评估地下空间对生态系统 CH₄ 循环的影响。

4 问题及展望

洞穴作为研究喀斯特地下空间的窗口,且其对喀斯特地区物质循环的特殊影响,是全球碳循环研

究的新领域。目前在洞穴 CH₄ 等温室气体的时空分布和循环规律上已经取得了一些认识,尤其是明确了喀斯特洞穴是大气 CH₄ 的汇。然而,也存在诸多不足需要在今后加强:

1) 喀斯特洞穴 CH₄ 去除机制和碳储量研究。从目前研究结果来看,洞穴 CH₄ 的去除机制以微生物作用为主,物理化学作用为辅,但物理化学作用的影响多大,何时发挥作用尚不明确;此外,目前对地下空间 CO₂ 的储量已经进行了初步估算,但是由于 CH₄ 与 CO₂ 的变化规律、源汇关系都存在显著差异,无法直接用 CO₂ 的估算结果来估算 CH₄ 碳库大小。以上问题的解决一是需要对洞穴、大气和土壤等进行系统的采样,分析 CH₄ 浓度和 δ¹³CH₄;二是需要通过甲烷氧化基因(pmoA)的高通量测序,了解洞穴内甲烷氧化菌群落组成,同时通过定量 PCR 技术了解洞穴内甲烷氧化菌相对丰度;三是结合室内模拟培养实验,了解洞穴内甲烷氧化菌功能。

2) 喀斯特洞穴系统中 CH₄ 对区域及全球碳循环的影响研究。涡度协方差法被普遍用于观测大气 CO₂ 和 CH₄ 通量,但是,鲜见在喀斯特地区建立大气 CH₄ 通量观测系统。下一步可以考虑建立喀斯特土壤 CH₄ 通量(目前通常采用箱式法)和大气 CH₄ 通量观测系统(采用涡度协方差法),结合洞穴甲烷观测系统(廓线、碳同位素等),评估地下空间对区域甲烷碳循环的影响。

参 考 文 献

- [1] Bartlett K B and Harriss R C. Review and assessment of methane emissions from wetlands[J]. *Chemosphere*, 1993, 26(93): 261-320.
- [2] Sowers T. Atmospheric methane isotope records covering the Holocene period[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29(1-2): 213-221.
- [3] Yang J W, Ahn J, Brook E J, et al. Atmospheric methane control mechanisms during the early Holocene[J]. *Climate of the Past Discussions*, 2016: 1-22.
- [4] Singarayer J S, Valdes P J, Friedlingstein P, et al. Late Holocene methane rise caused by orbitally controlled increase in tropical sources[J]. *Nature*, 2011, 470(7332): 82-85.
- [5] Sapart C J, Monteil G, Prokopiou M, et al. Natural and anthropogenic variations in methane sources during the past two millennia[J]. *Nature*, 2012, 490(7418): 85-88.
- [6] Ruddiman W F, Guo Z, Zhou X, et al. Early rice farming and anomalous methane trends[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2008, 27(13-14): 1291-1295.
- [7] Macfarling Meure C, Etheridge D, Trudinger C, et al. Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(14): 70-84.
- [8] Ghosh A, Patra P K, Ishijima K, et al. Variations in global methane sources and sinks during 1910-2010[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, 15(5): 2595-2612.
- [9] 吴海宝. 大气中甲烷起源、演化、归宿过程及其环境效应[J]. *农业环境科学学报*, 1990(5): 10-14.
- [10] 王文兴, 谢英, 林子瑜, 等. 甲烷光氧化反应速率常数及其在大气中的寿命[J]. *中国环境科学*, 1995(4): 258-261.
- [11] Whalen S C and Reeburgh W S. Consumption of atmospheric methane by tundra soils[J]. *Nature*, 1990, 346(6280): 160-162.
- [12] King S L, Quay P D, Lansdown J M. The ¹³C/¹²C kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1989, 94(15): 18273-18277.
- [13] Roslev P, Iversen N, Henriksen K. Oxidation and assimilation of atmospheric methane by soil methane oxidizers[J]. *Applied & Environmental Mi-*

- crobiology, 1997, 63(3): 874–880.
- [14] 鞠俊, 马宏璞, 陈忠礼, 等. 湿地甲烷厌氧氧化的重要性和机制综述[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9): 3506–3514.
- [15] Dlugokencky E J, Nisbet E G, Fisher R, et al. Global atmospheric methane: Budget, changes and dangers[M]. Philosophical Transactions. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2011(1943): 2058–2072.
- [16] Naik V, Voulgarakis A, Fiore A M, et al. Preindustrial to present day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2013, 13(10): 5277–5298.
- [17] Khalil M A K and Rasmussen R A. Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1983, 88(9): 5131–5144.
- [18] Möller L. Independent variations of CH₄ emissions and isotopic composition over the past 160,000 years [J]. Nature Geoscience, 2013, 6(10): 885–890.
- [19] Kirschke S, Bousquet P, Ciais P, et al. Three decades of global methane sources and sinks [J]. Nature Geoscience, 2013, 6(10): 813–823.
- [20] Matthey D P, Fisher R, Atkinson T C, et al. Methane in underground air in Gibraltar karst [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 374: 71–80.
- [21] 鲁易, 张稳, 李婷婷, 等. 大气甲烷浓度变化的源汇因素模拟研究进展 [J]. 地球科学进展, 2015(7): 763–772.
- [22] 袁道先. 现代岩溶学和全球变化研究 [J]. 地质前缘, 1997(1): 17–25.
- [23] 曹建华, 蒋忠诚, 袁道先, 等. 岩溶动力系统与全球变化研究进展 [J]. 中国地质, 2017(5): 874–900.
- [24] Liu Z and Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink [J]. Environmental Geology, 2000, 39(9): 1053–1058.
- [25] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望 [J]. 科学通报, 2012, 57(2–3): 95–102.
- [26] 王世杰, 刘再华, 倪健, 等. 中国南方喀斯特地区碳循环研究进展 [J]. 地球与环境, 2017, 45(1): 2–9.
- [27] Liu Z and Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H₂O – carbonate – CO₂ – aquatic phototroph interaction on land [J]. Science Bulletin, 2015, 60(2): 182–191.
- [28] Zhang C, Wang J, Junbing P U, et al. Bicarbonate daily variations in a karst river: The carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2012, 86(4): 973–979.
- [29] Were A, Serrano-Ortiz P, Jong C M, et al. Ventilation of subterranean CO₂ and Eddy covariance incongruities over carbonate ecosystems [J]. Biogeosciences, 2010, 7(3): 859–867.
- [30] Cuezva S, Fernandez-Cortes A, Benavente D, et al. Short-term CO₂(g) exchange between a shallow karstic cavity and the external atmosphere during summer: Role of the surface soil layer [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(7): 1418–1427.
- [31] Kowalski A S, Serrano-Ortiz P, Janssens I A, et al. Can flux tower research neglect geochemical CO₂ exchange? [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2008, 148(6–7): 1045–1054.
- [32] Faimon J, Troppova D, Baldik V, et al. Air circulation and its impact on microclimatic variables in the Cisarska Cave (Moravian Karst, Czech Republic) [J]. International Journal of Climatology, 2012, 32(4): 599–623.
- [33] Milanolo S and Gabrovsek F. Analysis of carbon dioxide variations in the atmosphere of Srednja Bijambarska Cave, Bosnia and Herzegovina [J]. Boundary-Layer Meteorology, 2009, 131(3): 479–493.
- [34] Linan C, Vadillo I, Carrasco F. Carbon dioxide concentration in air within the Nerja Cave (Malaga, Andalusia, Spain) [J]. International Journal of Speleology, 2008, 37(2): 99–106.
- [35] 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 [J]. Chemical Geology, 2017, 456: 58–71.
- [36] Zeng Q R, Liu Z H, Chen B, et al. Carbonate weathering-related carbon sink fluxes under different land uses: A case study from the Shawan Simulation Test Site, Puding, Southwest China [J]. Chemical Geology, 2017, 474: 58–71.
- [37] 罗维均, 王世杰, 刘秀明, 等. 喀斯特洞穴系统碳循环的烟囱效应研究现状及展望 [J]. 地球科学进展, 2014, 29(12): 1333–1340.
- [38] Sanchez-Cañete E P, Serrano-Ortiz P, Kowalski A S, et al. Subterranean CO₂ ventilation and its role in the net ecosystem carbon balance of a karstic shrubland [J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38(9): L09802.
- [39] Baldini J U L, Medernoth F, Hoffmann D L, et al. Very high-frequency and seasonal cave atmosphere P_{CO2} variability: Implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimate records [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2008, 272(1–2): 118–129.
- [40] Serrano-Ortiz P, Roland M, Sanchez-Moral S, et al. Corrigendum to “Hidden abiotic CO₂ flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: Review and perspectives” [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2011, 151(4): 529–529.
- [41] Serrano-Ortiz P, Roland M, Sanchez-Moral S, et al. Hidden abiotic CO₂ flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: Review and perspectives [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2010, 150(3): 321–329.
- [42] Peyraube N, Lastennet R, Denis A, et al. Estimation of epikarst air P_{CO2} using measurements of water δ¹³C_{TDIC}, cave air P_{CO2} and δ¹³C_{CO2} [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2013, 118(2): 1–17.
- [43] 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.
- [44] Kowalczyk A J and Froelich P N. Cave air ventilation and CO₂ outgassing by radon-222 modeling: How fast do caves breathe? [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2010 ,289(1–2) : 209–219.
- [45] Sarbu S M ,Kane T C ,Kinkle B K. A chemoautotrophically based cave ecosystem[J]. *Science* ,1996 ,272(5270) : 1953–1955.
- [46] Hutchens E ,Radajewski S ,Dumont M G ,et al. Analysis of methanotrophic bacteria in Movile Cave by stable isotope probing [J]. *Environmental Microbiology* 2004 ,6(2) : 111–120.
- [47] Darling W G and Goody D C. The hydrogeochemistry of methane: Evidence from English groundwaters [J]. *Chemical Geology* 2006 ,229(4) : 293–312.
- [48] Waring C L ,Griffith D W T ,Wilson S ,et al. Cave atmosphere: A guide to calcification and a methane sink [C]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2009 ,73(13) : A1419.
- [49] Garciaanton E ,Cueza S ,Fernandezcortes A ,et al. Daily variations of CO₂ , $\delta^{13}\text{C}\text{O}_2$ and CH₄ of cave air controlled by external weather conditions: Example of rapid survey in Altamira cave (north of Spain) [C]. *Egu General Assembly* 2012 ,14: 4859.
- [50] Fernandezcortes A ,Cueza S ,Alvarezgallego M ,et al. Subterranean atmospheres may act as daily methane sinks [J]. *Nature Communications* , 2015 ,6(7003) : 1–11.
- [51] Lowry D ,Holmes C W ,Rata N D ,et al. London methane emissions: Use of diurnal changes in concentration and $\delta^{13}\text{C}$ to identify urban sources and verify inventories [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 2001 ,106(7) : 872–885.
- [52] McDonough L K ,Iverach C P ,Beckmann S ,et al. Spatial variability of cave-air carbon dioxide and methane concentrations and isotopic compositions in a semi-arid karst environment [J]. *Environmental Earth Sciences* 2016 ,75(8) : 700.
- [53] Menon S ,Denman K L ,Brasseur G ,et al. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry [M]. *Lawn Brly Naonal Laboraoiry* 2007: 499–587.
- [54] Tyler S C ,Crill P M ,Brailsford G W. C13/C12 Fractionation of methane during oxidation in a temperate forest [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* ,1994 ,58(6) : 1625–1633.
- [55] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. *Chemical Geology* ,1999 ,161(1–3) : 291–314.
- [56] Dueñas C ,Fernández M C ,Cañete S ,et al. ²²²Rn concentrations ,natural flow rate and the radiation exposure levels in the Nerja Cave [J]. *Atmospheric Environment* ,1999 ,33(3) : 501–510.
- [57] Lario J ,ánchez-Moral S ,Cueza S ,et al. High ²²²Rn levels in a show cave (Castaña de Ibor , Spain) : Proposal and application of management measures to minimize the effects on guides and visitors [J]. *Atmospheric Environment* 2006 ,40(38) : 7395–7400.
- [58] Lennon J T ,Nguyen-Thù D ,Pham T M ,et al. Microbial contributions to subterranean methane sinks [J]. *Geobiology* 2016 ,14(2) : 1–5.
- [59] Ding H ,Hopke P K. HOx production due to radon decay in air [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry* ,1993 ,17(4) : 375–390.
- [60] Baker A ,Barnes W L ,Smart P L. Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in Lower Cave ,Bristol [J]. *Hydrological Processes* ,1997 ,11(11) : 1541–1555.
- [61] Suwanwaree P and Robertson G P. Methane oxidation in forest ,successional ,and no-till agricultural ecosystems [J]. *Soil Science Society of America Journal* 2005 ,69(6) : 1722–1729.
- [62] VonFischer J C ,Butters G ,Duchateau P C ,et al. In situ measures of methanotroph activity in upland soils: A reaction – diffusion model and field observation of water stress [J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences* 2009 ,114(1) : 588–591.
- [63] Webster K D ,Mirza A ,Deli J M ,et al. Consumption of atmospheric methane in a limestone cave in Indiana ,USA [J]. *Chemical Geology* 2016: 1–9.
- [64] Brankovits D ,Pohlman J W ,Niemann H ,et al. Methane- and dissolved organic carbon-fueled microbial loop supports a tropical subterranean estuary ecosystem [J]. *Nature Communications* 2017 ,8(1) : 1835.
- [65] Nguyễn-Thu ý D ,Schimmelmann A ,Nguyễn-Văn H ,et al. Subterranean microbial oxidation of atmospheric methane in cavernous tropical karst [J]. *Chemical Geology* 2017 ,466: 229–238.
- [66] Waring C L ,Hankin S I ,Griffith D W T ,et al. Seasonal total methane depletion in limestone caves [J]. *Scientific Reports* 2017 ,7(1) : 1–12.
- [67] Karwautz C ,Kus G ,Stöckl M ,et al. Microbial megacities fueled by methane oxidation in a mineral spring cave [J]. *Isme Journal* 2018 ,12(1) : 87–100.
- [68] Webster K D ,Drobnik A ,Etiopé G ,et al. Subterranean karst environments as a global sink for atmospheric methane [J]. *Earth & Planetary Science Letters* 2018 ,485: 9–18.
- [69] Jones D S and Macalady J L. The Snotty and the Stringy: Energy for Subsurface Life in Caves [M]. Hurst C J ,*Their World: A Diversity of Microbial Environments* ,*Advances in Environmental Microbiology* 1.2016.
- [70] Hoehler T M and Jørgensen B B. Microbial life under extreme energy limitation [J]. *Nature Reviews Microbiology* 2013 ,11(2) : 3–94.
- [71] Bull I D ,Parekh N R ,Hall G H ,et al. Detection and classification of atmospheric methane oxidizing bacteria in soil [J]. *Nature* ,2000 ,405(6783) : 175–178.
- [72] Bachelet D and Neue H U. Sources and Sinks of Methane [M]. *Atmospheric Methane: Sources ,Sinks ,and Role in Global Change* ,Khalil M A K.

- 1993 Springer Berlin Heidelberg: Berlin ,Heidelberg: 457-468.
- [73] Waring C L ,Hankin S I ,Griffith D W T ,et al. Author Correction: Seasonal total methane depletion in limestone caves [J]. 2018 ,8: 1.
- [74] Fernandezcortes A ,Sanchezmoral S ,Cuezva S ,et al. Annual and transient signatures of gas exchange and transport in the Casta ar de Ibor cave (Spain) [J]. International Journal of Speleology 2009 ,38(2) : 763-770.
- [75] 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 Ballynamitra Cave ,Ireland[J]. Journal of Cave & Karst Studies 2011 ,68(1) : 4-11.
- [76] Lecoq N ,Magne L ,Rodet J ,et al. Evidence of daily and seasonal inversions of airflow in Petites Dales cave ,Normandy ,France[J]. Acta Carsologica 2017 ,46(2-3) : 179-197.
- [77] Sánchez-Cañete E ,Serrano-Ortiz P ,Domingo F ,et al. Cave ventilation is influenced by variations in the CO₂-dependent virtual temperature[J]. International Journal of Speleology 2013 ,42(1) : 1-8.
- [78] Atkinson T C ,Smart P L ,Wigley T M L. Climate and natural radon levels in Castleguard Cave ,Columbia Icefields ,Alberta ,Canada[J]. Arctic & Alpine Research 1983 ,15(4) : 487-502.
- [79] 房彬 李心清 张立科,等.西南喀斯特地区灌丛土壤 CO₂、CH₄ 通量研究[J]. 地球化学 2013 ,42(3) : 221-228.

Research Progresses of Methane in Karst Caves

ZENG Guangneng^{1 2 3} , LUO Weijun^{2 3} , WANG Yanwei^{2 3 4} , LI Yong^{2 3 4} , WANG Shijie^{2 3}

- (1. School of Eco-Environmental Engineering , Guizhou Minzu University , Guiyang 550025 , China;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences ,
Guiyang , 550081 , China; 3. Puding Karst Ecosystem Research Station , Chinese Academy of Sciences ,
Puding , Guizhou 562100 , China; 4. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

Abstract: Methane is one of the most potential greenhouse gases. A large number of monitoring and simulating studies have been carried on global methane and uncertainties still exist in source-sink relationship and fluxes among different reservoirs. Recent studies indicate that subterranean environments (include caves , fractures , et al.) distributed widely in karst zone are important sinks of atmospheric methane. The mechanisms of methane sink are thought to be microbial oxidation and physiochemical oxidation , but little is known about their effectiveness. Also , the sizes of cave air methane pool and its impacts on karst ecosystems are unclear. Therefore , it is necessary to catch up with scientific studies on consumption mechanisms and methane reservoirs of karst caves. Meanwhile , studies on methane fluxes of atmosphere , soil and cave in karst ecosystems are fundamental in revealing the influences of karst subterranean atmosphere on regional methane cycle.

Key words: karst cave; methane; source-sink relationship; consumption mechanism; flux