土地利用变化对喀斯特水体溶解无机碳、 总氮和总磷输出的影响

——以贵州普定沙湾模拟试验场为例

武 $\Pi^{1,2}$,刘再华^{1,*},于青春²,韩翠红¹,夏 Λ^{1} ,鲍 乾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. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083)

摘 要: 耦联水生光合作用的碳酸盐岩风化碳汇是全球碳循环研究的关键问题,生物碳泵效应不仅能够稳定碳酸盐风化碳 汇,也有利于改善水环境,而过量输入氮、磷会导致水环境变差。土地利用变化作为全球变化重要内容之一,对流域碳氮磷的 输出具有重要影响,但关于土地利用变化对喀斯特水体溶解无机碳、总氮和总磷输出影响的研究有待进一步加强。本研究以 贵州普定沙湾喀斯特试验场为研究对象,以研究土地利用变化对水文、水化学、溶解无机碳汇通量、总氮通量和总磷通量的影 响。结果表明,流量、径流深、土壤CO2 浓度、pCO2、HCO3 浓度和电导率呈现出夏秋季节高、春冬季节低的变化特征,与 pH 变 化相反。样地间,土壤 CO2 浓度、pCO2、HCO3 浓度和电导率表现为草地>灌丛地>农耕地>裸土地>裸岩地,与 pH 变化相反。 参与岩溶作用的土壤 CO2 是造成水化学变化的主要原因。溶解无机碳汇通量和总氮通量呈现出夏秋季节高、春冬季节低的 变化特征,总磷通量秋季最高、春季最低。样地间,草地溶解无机碳汇通量最大,HCO3 浓度是决定溶解无机碳汇通量大小的 主导因素。有植被覆盖的土地利用方式的总氮、总磷浓度及其通量明显低于无植被生长的类型,总氮通量灌丛地最小,总氮 浓度是决定总氮通量大小的主导因素,总磷通量草地最小,而流量是决定总磷通量大小的主导因素。综上,我们认为可以通 过调整土地利用方式来达到增加岩溶碳汇和改善水环境双赢的目标。

关键词:土地利用;喀斯特;水化学;溶解无机碳汇通量;总氮通量;总磷通量 中图分类号:X253 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2022)04-0547-11 **doi**:10.14050/j.enki.1672-9250.2022.50.002

自工业革命以来,由于森林砍伐、化石燃料燃 烧等人类活动的影响,全球大气 CO₂ 收支存在明显 不平衡,IPCC 报告指出,陆地生态系统中的碳汇储 量被低估,这已成为研究碳循环及全球变化的关键 问题^[1]。随着研究的深入与系统化,目前认为可能 有更多的碳储存在陆地水生生态系统中^[2]。岩石 风化碳汇研究的最新进展^[3-4]表明,碳酸盐风化速 率比硅酸盐快几个数量级,促使碳酸盐风化碳汇 占整个岩石风化碳汇的94%,而硅酸盐风化碳汇 占整个岩石风化碳汇的94%,而硅酸盐风化仅占 6%左右。同时,水生光合生物能够利用水中溶解 无机碳(DIC),将其转换为内源有机碳(AOC)进 行埋藏形成稳定碳汇^[5-7],即生物碳泵效应(Biological carbon pump effect),这使得由水循环驱动的 碳酸盐风化碳汇变得十分重要、不可忽视^[8-9]。 碳、氮、磷作为生物生长所必需的营养元素,其浓 度会影响水环境中生物的种类和水质,过量氮、磷 排入水体会促使蓝绿藻等浮游植物大量繁殖,沉 水植物逐渐消亡,导致水质恶化,水环境变 差^[10-11]。而参与生物碳泵效应的水生生物主要以 沉水植物和除蓝绿藻以外的藻类为优势种,沉水 植物能够降低水体中的氮、磷,有利于形成良好的 水环境^[12]。土地利用和覆被变化作为人类活动对 碳循环过程影响最直接的方式,并且可受人类调 控。同时,土地利用类型对流域土壤和植被氮磷 固定、径流氮磷输出也有重要影响^[13]。因此我们 可以通过调整土地利用类型来控制喀斯特水体中

收稿日期: 2021-04-13; 改回日期: 2021-07-05

基金项目:国家自然科学基金委—贵州喀斯特科学研究中心联合项目(U1612441)。

第一作者简介:武阳(1995-)男.硕士研究生,主要研究方向为水文地质与工程地质。E-mail: 2105180048@ cugb.edu.en.

^{*} 通讯作者: 刘再华(1963-), 男,博士,研究员,研究方向为碳酸盐风化(喀斯特作用)动力学与全球碳循环。E-mail: liuzaihua@ vip.gyig.ac.en.

碳氮磷的输出使其达到增加岩溶碳汇,同时改变 水体中植物种类,减少蓝绿藻等浮游植物的爆发, 增加沉水植物,这对于研究岩溶作用碳循环、改善 水环境具有重要意义。

在岩性和流域面积固定的情况下,岩溶碳汇 的强度主要受气候、土地利用和覆被变化的影 响^[3]。土地利用和覆被变化对碳汇通量产生影响 是由于岩溶水 DIC 形成过程中 CO, 来源于大气或 者土壤^[14]。同时,不同土地利用和覆被变化会对 水循环产生影响[15],而岩溶碳汇本质是一种由水 循环驱动的碳循环。多数研究认为,植被覆盖度 升高会促使 HCO₃ 浓度升高^[16-19],径流量减 小[20-22] 但关于土地利用和覆被变化导致土壤 CO。含量的差异与径流变化两者以何种关系对溶 解无机碳汇通量产生影响的研究较少。同时,不 同土地利用决定营养物输出的高低,人类活动强 的土地利用(城镇用地、农耕地)往往是水体营养 物的输出来源,而自然植被(灌丛地、草地、林地) 又有助于营养物的控制^[23-27]。但这些研究多数在 自然界进行,无法控制土地利用和覆被变化作为 单一影响因素。

因此,本研究以贵州普定沙湾模拟试验场的五 种土地利用作为研究对象,通过野外现场监测和室 内实验分析,对不同土地利用下水文、水化学、溶解 无机碳汇通量、总氮通量和总磷通量进行分析,并 从土地利用类型的角度分析变化的成因,以期为调 整土地利用方式来增加岩溶碳汇和保护水环境提 供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

模拟试验场(26°14′~26°15′N,105°42′~105° 43 ´E 1 200 m) 位于中国贵州省普定喀斯特生态系 统观测研究站内(图 1a), 气候类型属于湿润的亚热 带季风气候,冬无严寒,夏无酷暑,气候温和,年均 气温 15.1 ℃ 雨量充沛 多年平均降雨量达到 1 225 mm 但降雨时空变化分布很不均匀,主要集中在雨 季(5~10月),占年降雨量的80%以上^[28]。模拟试 验场旨在模拟不同土地利用条件下的岩溶水系统 (图 1b) 该试验场由五个相邻的混凝土大池组成, 每个池的汇水面积(20 m×5 m)、含水层厚度为 2.5 m、岩性和含水层性质(孔隙度为 0.5)相同^[29] 池内 壁涂有环氧树脂并铺设了高密度聚乙烯膜、防止岩 溶水与水泥等建材发生化学反应导致水化学发生 改变 模拟岩溶含水介质的白云质灰岩碎石采自普 定县陈旗乡采石场 ,1 号池为碳酸盐岩碎石的裸岩 地,无十壤和植被覆盖:2~5 号池,在碎石上覆盖约 0.5 m 厚的石灰土 2 号池土壤中无植被覆盖 模拟 裸土地:3 号池中种植玉米(5 月初种植、8 月底收 获) 模拟农耕地; 4 号池种植紫花苜蓿(播种于 2014 年 1 月),模拟草地;5 号池种植灌木刺梨 (2014年1月扦插)模拟灌丛地。为了模拟天然岩 溶水系统的排泄点,在每个大池外侧底部相同高度 处设置一个模拟泉水出口,每个大池外侧均安装一 个透明玻璃管用来观测池中水位^[30-31]。



图 1 普定沙湾模拟试验场地理位置(a)及全景(b)图 Fig.1 Location (a) and overview (b) of the Shawan Simulation Test Site

1.2 研究方法

本研究采用野外现场监测、样品实验室分析和 理论计算相结合的研究方法。模拟岩溶泉水的现 场监测和样品采集工作开始于 2019 年 9 月 1 日 结 束于 2020 年 8 月 31 日,涵盖了一个完整水文年。 每月取样 1~2 次 取样时间集中在 14:00~16:00 之 间 使用法国生产的 PONSEL ODEON 多参数水质仪 进行现场监测并记录 5 种土地利用下模拟岩溶泉水 的水化学参数,包括水温(T)、pH和电导率(EC), 分辨率分别为 0.01 ℃、0.01 pH 和 0.1 μS/cm。野 外采样之前,分别使用 pH = 4、pH = 7 和 pH = 10 的 三种标准缓冲液对 pH 探头进行校正。使用芬兰维 萨拉(VASALA) 公司生产的 GM70 手持式二氧化碳 测试仪测量土壤 CO, 浓度,采用量程为 0~20 000 mg/L的探头,其测试精度为+(1.5%量程+2%读 数) 裸岩地无土壤和植被覆盖 故土壤 CO, 浓度用 测得的大气 CO₂ 浓度代替 ,土壤 CO₂ 浓度测量与水 化学参数监测同步进行。现场碱度滴定采用德国 Merck 公司生产的碱度测试盒进行滴定,分辨率为 0.1 mmol/L。由于本研究模拟的是喀斯特环境,水 的 pH 值高,因此碱度滴定的结果,主要反映的是 HCO₃ 浓度^[32]。模拟岩溶泉水的流量通过容器法 测得 即通过精确记录每个水池模拟岩溶泉水装满 一个100 mL 的容器所需要的时间 再通过水量除以 时间获得模拟泉水出口的流量、模拟岩溶泉水水位 数据直接读取,试验场的气温、降雨量数据从普定 喀斯特生态系统观测研究站内的气象站获取。

野外采集样品的分析测试工作均在中国科学 院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 完成,对于待测泉水中阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 浓度的测定采用美国瓦里安公司生产的电感耦合 等离子发射光谱仪(ICP-OES),阴离子(F^- 、 CI^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})浓度的测定采用美国戴安公司生产的离 子色谱仪(ICS-90)。总氮(TN)浓度的测定采用碱 性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ636-2012),总 磷(TP)浓度的测定采用钼酸铵分光光度法 (GB11893-89)。

二氧化碳分压(pCO_2)、方解石饱和指数(SI_c) 采用 PHREEQC 软件计算^[33]。计算时 ,向其中输入 实测的水温(t)、pH、碱度和实验室测得的阴阳离子 浓度即可获得结果。

溶解无机碳汇通量(*DICSF*)的计算公式^[34] 如下: $DICSF = 0.5 \times 12 \times Q \times [DIC]/A \quad (1)$

式中,系数 0.5 是碳酸盐岩风化吸收大气 CO_2 生成 HCO₃ 的过程中,只有一半的碳来源于大气,另一半 的碳来源于岩石矿物,不能算作大气碳汇; 12 是碳 的相对原子质量; Q 表示泉水出口流量(m^3/a), A为汇水面积,值为 100,Q/A(RD) 表示径流深(m/a)。水体中的 DIC 主要由碳酸(H_2CO_3)、重碳酸根 (HCO_3) 和碳酸根(CO_3^{2-})构成,而 DIC 中这三种成 分所占的比例受控于 pH,当 pH 在 7~9 的范围变化 时 95%的 DIC 主要以 HCO₃ 的形式存在。因此,对 于绝大多数岩溶水体而言, H_2CO_3 和 CO_3^{2-} 可以忽略 不计。在本研究中[DIC]等同于现场滴定的 HCO₃ 浓度(mmol/L)。碳汇通量的单位是 t C/(km²·a)。

土地利用变化影响岩溶碳汇判别参数的计算 公式^[31]如下:

$$LCIC_{N} = \frac{\left[\frac{[\text{DIC}]_{N} - [\text{DIC}]_{1}}{([\text{DIC}]_{N} + [\text{DIC}]_{1})/2}\right] \times 100\%}{\left[\frac{RD_{N} - RD_{1}}{(RD_{N} + RD_{1})/2}\right] \times 100\%}$$

$$(N = 2, 3, 4, 5)$$
(2)

式中 *LCIC* 是土地利用对岩溶碳汇通量影响(Land uses Change Impact on CSF)的首字母缩写,脚标的数字代表本研究中的土地利用编号,公式([DIC]_N-[DIC]₁)/[[[DIC]_N+[DIC]₁)/2]表示 DIC 的变化幅度,公式($RD_N - RD_1$)/[($RD_N + RD_1$)/2]表示 RD 的变化幅度。

总氮通量(TN flux)、总磷通量(TP flux)的计算 公式如下^[35]:

$$T_T = \sum C_i \times Q_i / 100 \tag{3}$$

式中, F_T 表示年通量,即十二个月通量总和(t N/(km²•a)、t P/(km²•a)), C_i 表示每月的总氮或总磷浓度(mg/L), Q_i 表示月平均流量(10⁸ m³),100 是单位转换系数。

1.3 数据分析与处理

采用 Sigmaplot14.0 和 Excel2010 对数据进行处理与分析,并进行图件绘制。

2 结果

2.1 土壤 CO₂ 浓度、水化学参数的变化特征

模拟岩溶泉水的水温、土壤 CO₂ 浓度、*p*CO₂、 HCO₃ 浓度和电导率呈现出夏秋季节高、春冬季节 低的变化特征(图 2),水温介于 10.32~27.27 ℃之 间,土壤 CO₂ 浓度变化范围为 324~6 874 mg/L,变





under different land uses

幅为 6 550 mg/L, pCO2 变化范围为 345×10⁻⁶~ 12 501×10⁻⁶, 变幅为 12 156×10⁻⁶, HCO₃ 浓度变化 范围为 1.5~5.0 mmol/L ,变幅为 3.5 mmol/L ,季节 变化显著,电导率变化范围为202.45~503.05 μS/

cm,变幅为 300.6 μS/cm。pH 季节变化规律与 pCO2 变化规律相反,呈现出夏秋季节低、春冬季节 高的变化特征 PH介于 7.36~8.36 之间,方解石饱 和指数整体达到饱和或过饱和状态。

样地间,土壤 CO₂ 浓度、 pCO_2 、pH、HCO₃ 浓度 和电导率也具有明显变化(图 2),水温变化规律与 气温变化规律一致,样地间变化不明显,土壤 CO₂ 浓度、 pCO_2 、HCO₃ 浓度和电导率表现为草地>灌丛 地>农耕地>裸土地>裸岩地,草地土壤 CO₂ 浓度明 显高于其他土地利用,约为裸岩地的 20 倍,草地 pCO_2 约为裸岩地的 8 倍,有植被覆盖的土地利用的 电导率明显高于无植被生长的土地利用,草地电导 率最大 约为裸岩地的 2 倍,夏秋季节变化更显著。 样地间 pH 变化规律与 pCO_2 变化规律相反,表现 为裸岩地>裸土地>农耕地>灌丛地>草地,有植被覆 盖的土地利用的方解石饱和指数明显高于无植被 生长的土地利用。

2.2 溶解无机碳汇通量、总氮通量和总磷通量及其影响因素的变化特征

流量、径流深和 HCO₃ 浓度呈现出夏秋季节高、 春冬季节低的变化特征(图3),流量变化范围为 $6.718 \sim 37.271 \text{ m}^3$,变幅为 30.553 m^3 ;径流深介于 $0.07 \sim 0.37 \text{ m}$ 之间,变幅为 0.30 m季节变化显著; HCO₃ 浓度变化范围为 $1.64 \sim 4.73 \text{ mmol/L}$,变幅为 3.09 mmol/L;总氮浓度变化范围为 $0.39 \sim 4.21 \text{ mg/}$ L,变幅为 3.82 mg/L,季节变化不明显;总磷浓度秋 季最高、夏季最低,其变化范围为 $0.01 \sim 0.04 \text{ mg/L}$, 变幅为 0.03 mg/L,季节变化显著。溶解无机碳汇 通量和总氮通量呈现出夏秋季节高、春冬季节低的 变化特征,溶解无机碳汇通量变化范围为 $1.50 \sim$ 4.52 t,变幅为 4.02 t;总氮通量变化范围为 $0.047 \sim$ 1.293 t,变幅为 1.246 t;总磷通量呈现出秋季最高、 春季最低的变化特征,总磷通量变化范围为 $0.0016 \sim 0.0114 \text{ t}$,变幅为 0.0098 t。

样地间,流量、径流深、HCO₃ 浓度、总氮浓度、 总磷浓度、溶解无机碳汇通量、总氮通量和总磷通 量也具有明显变化(图3),流量和径流深表现为裸 岩地>裸土地>农耕地>灌丛地>草地,裸岩地的径流 深明显高于其他土地利用,约为草地的2倍,在试验 场,降雨和土地利用是径流深的影响因素,由于大 气降水是唯一补给水源,因此五种土地利用所接收 到的降雨量相同,故径流深主要受到土地利用所接收 到的降雨量相同,故径流深主要受到土地利用变化 的影响,而土壤和植被覆盖程度不同会导致蒸散发 量空间分布不同^[36],因此径流深的差异是由于不同 土地利用引起的蒸散发量不同造成的,草地植被覆 盖程度最高,导致大量降雨被截留和植物生长所消 耗,从而造成蒸散发量最大,径流深最小,约为0.55 m/a,占年降雨量的40%,裸岩地无土壤和植被覆盖 降雨未经土壤截留,直接补给含水层,导致蒸散发量最小,径流深最大,约为1.24 m/a,占年降雨量的90%,这与HCO3 浓度的变化规律相反,HCO3 浓度表现为草地>灌丛地>农耕地>裸土地>裸岩地,草地HCO3 浓度约为裸岩地的2.5倍。有植被覆盖的土地利用的总氮浓度、总磷浓度明显低于无植被生长的土地利用,总氮浓度表现为裸土地>菜糕地>マ、耕地>草地>灌丛地,裸土地约为灌丛地的8倍,总磷浓度表现为裸岩地>裸土地>草地>灌丛地,裸土地约为灌丛地的8倍,总磷浓度表现为裸岩地>マ和地。草地溶解无机碳汇通量最大,有植被覆盖的土地利用总氮通量、总磷通量明显低于无植被生长的土地利用,总氮通量灌丛地最小,总磷通量草地最小。

3 讨论

3.1 土地利用变化对土壤 CO₂ 浓度、水化学参数 的影响

土壤 CO, 浓度、pCO,、HCO, 浓度和电导率表现 出夏秋季节高、春冬季节低的变化特征,而 pH 表现 为夏秋季节低、春冬季节高的变化特征,这是由于 大气降水和土壤 CO₂ 是岩溶水水化学变化的主要 驱动力。由图2可知,气温和降雨量具有明显的季 节变化 而季节变化会对植被生长和土壤微生物活 性产生影响,从而控制土壤CO2的产生^[37],夏秋季 节温度高、降雨充沛,植被生长更为茂盛、土壤温度 更高 导致植物根系的呼吸作用和土壤微生物分解 有机质的能力更强,产生更多的土壤 CO2。降雨后, 土壤 CO2 随雨水进入含水层,导致水体中 pCO2 升 高 ,而 pCO_2 升高会导致 pH 和 SI_c 下降。同时 溶解 在水中的 CO, 形成碳酸并与碳酸盐岩相互作用,导 致 HCO₃ 浓度升高^[38] 由于本研究模拟的是喀斯特 环境 水体的电导率主要受 Ca²⁺和 HCO₃ 浓度的影 响^[39] 故电导率与 HCO₃ 浓度呈同步升高。但在夏 季 ,电导率的变化在不同降雨强度下的驱动力不 同 在强降雨条件下(6~7 月),由于土壤 CO₂ 的溶 解和渗透,导致 pCO2 升高和 pH 降低,但由于雨水 稀释效应强于土壤 CO₂ 效应 ,从而造成电导率下 降;相反在低降雨强度下(7~8月),稀释效应变 弱,虽然土壤 CO_2 含量下降会导致 pCO_2 下降和pH升高,但由于土壤 CO,效应强于稀释效应,从而造 成电导率升高。

样地间 ,土壤 CO_2 浓度、 pCO_2 、 HCO_3 浓度和电





导率表现为草地>灌丛地>农耕地>裸土地>裸岩地, 这是由于从裸岩地依次到裸土地、农耕地、灌丛地 和草地,土壤和植被覆盖程度、生物量以及土壤中 微生物和有机质含量升高,导致土壤中微生物分解 有机质过程中产生的 CO₂ 含量升高^[40-41],土壤 CO₂ 含量升高促使溶解在土壤水中的 CO₂ 增多 *p*CO₂ 也 升高,导致土壤水溶蚀能力增强,对碳酸盐岩溶蚀 增加,从而造成 pH 和 SI_c 下降,HCO₃ 浓度和电导 率升高,有很多研究得出类似的结论^[42-44]。 3.2 土地利用变化对溶解无机碳汇通量的影响 溶解无机碳汇通量的式(1)表明,*RD* 和 HCO₃

浓度是决定溶解无机碳汇通量大小的因素,不同土 地利用通过影响*RD*和 HCO₃浓度进而影响溶解无 机碳汇通量的大小,而从前文结果可知,土地利用 对 RD 和 HCO3 浓度的影响呈相反关系,这使得精 准评价土地利用对溶解无机碳汇通量的影响变得 复杂。为此 通过建立一个土地利用变化影响岩溶 碳汇判别参数(LCIC),来比较土地利用变化造成 RD 和 HCO; 浓度的差异 继而推测出不同土地利用 对溶解无机碳汇通量的影响^[31]。在本研究中,以裸 岩地作为基准,分析有土壤和(或)植被覆盖后,溶 解无机碳汇通量如何变化 以 2019~2020 水文年的 四季和全年的 $\Delta DICSF$ 为纵坐标 以与之相对应的 |LCIC| 为 横 坐 标 绘 制 图 4, 横 向 虚 线 上 半 部 分 △DICSF>0 表示将裸岩地调整为其他土地利用类 型 ,DICF 增加; 下半部分 ΔDICSF<0 ,表示将裸岩地 调整为其他土地利用,DICSF减少,纵向虚线左侧 |LCIC|<1,表示将裸岩地调整为其他土地利用,RD 下降幅度大于 HCO3 浓度升高幅度,前者对 DICSF 改变影响更大;纵向虚线右侧|LCIC|>1 表示 RD 下 降幅度小于 HCO; 浓度升高幅度,后者对 DICSF 影 响更显著。

落在左下 "RD 降低导致 DICSF 减少区"的数据 点主要是裸土地、春季各土地利用和夏季除草地之

外各土地利用(图4) 裸土地与裸岩地相比,仅有土 壤、无植被,土壤 CO2 来源只有微生物的呼吸作用, 导致其 HCO3 浓度升高幅度仅为 9.58% ,但土壤对 降雨截留造成 RD 明显降低,其降低幅度达到 23.63% ,明显高于 HCO3 浓度升高幅度 ,从而造成 溶解无机碳汇通量减少。对春季各土地利用而言, 春季的低温限制了土壤微生物活动和植物生长 从 而造成土壤中 CO, 含量偏低,水中 HCO; 浓度与裸 岩地相比,升高幅度为44.56%,但春季降雨量小导 致 RD 明显降低,其降低幅度达到 73.85%,明显高 于 HCO; 浓度升高幅度,从而造成溶解无机碳汇通 量减少。对夏季除草地之外的各土地利用而言,夏 季温度高 植物根系的呼吸作用和土壤微生物分解 有机质能力增强 相较于裸岩地 ,HCO; 浓度明显升 高,升高幅度为35.11%,虽然夏季降雨量大,导致 径流深增大,但与裸岩地相比,除草地之外各土地 利用的土壤截留和植物生长消耗的水分增多,蒸散 发量明显增大,导致 RD 降低幅度达到 61.62%,明 显高于 HCO; 浓度升高幅度 ,从而造成溶解无机碳 汇通量减少。而其他的数据点均落在右上"HCO3



图 4 2019~2020 水文年 Δ*DICSF* 与参数 | *LCIC* | 之间的关系 Fig.4 Relationship between Δ*DICSF* and parameter | *LCIC* | in 2019–2020 hydrological year 浓度升高导致 *DICSF* 增加区",也就是说,将裸岩地 调整为有植被覆盖的土地利用后,HCO₃ 浓度升高 幅度大于 *RD* 降低幅度,前者对 *DICSF* 改变影响更 大。Δ*DICSF* 与1*LCIC*1之间呈明显正相关关系(图 4),说明改变土地利用后,HCO₃ 浓度升高幅度与 *RD* 降低幅度相差越大,其溶解无机碳汇通量越大。 综上所述,将裸岩地调整为裸土地时,无法促进 HCO₃ 增加,反而造成 *RD* 下降,因此不会增加岩溶 碳汇;而将裸岩地依次调整为农耕地、灌丛地和草 地时,HCO₃ 增加越能抵消 *RD* 下降,因而增加岩溶 碳汇,这表明,土壤 CO₂ 的产生在控制不同土地利 用下岩溶碳汇的产生中起主导作用。

3.3 土地利用变化对总氮通量、总磷通量的影响

由等式(3)可以看出,总氮浓度、总磷浓度和流 量是影响总氮通量、总磷通量的因素。在本研究 中,降雨是岩溶泉水流量的影响因素,降雨季节性 变化造成流量季节性差异,进而导致水体总氮通 量、总磷通量的季节性变化,而高流量影响氮、磷通 量主要有两种方式:第一,营养盐浓度较低,但岩溶 水系统流量大,导致营养盐通量较高;第二,强降雨 冲刷土壤积累的营养盐进入岩溶水系统,导致营养 盐浓度升高,高浓度和高流量共同作用造成营养盐 通量增加^[45-46]。总氮通量与流量季节变化一致,呈 现出夏秋季节高、春冬季节低的变化特征(图3),这 是由于在试验场,大气沉降和土壤中冲刷出的氮、 磷是水体中总氮、总磷浓度的影响因素,而氮、磷作 为植物生长所必需的营养元素,其在植物生长、发 育过程中发挥着重要作用^[47],夏秋季节温度高、降 雨充沛,使得植被生长更加茂盛,消耗更多的总氮, 导致水体总氮浓度较低,但夏秋季节充足的降雨导 致流量大,从而造成总氮通量较高。总磷通量呈现 出秋季最高、春季最低的变化特征(图3),这是因为 秋季充足的降雨导致流量增大,同时降雨冲刷土壤 中的磷进入水体,导致总磷浓度升高,两者共同作 用造成总磷通量最高,而在春季,由于降雨少、温度 较低,植物生长缓慢,消耗的总磷较少,导致水体中 总磷浓度较高,但由于春季降雨少导致流量最小, 从而造成总磷通量最低。

对总氮、总磷通量与其影响因素进行相关性分 析(图5),发现总氮通量与总氮浓度相关性(R^2 = 0.730)更加显著,说明总氮通量主要受总氮浓度的 影响,而总磷通量与流量的相关性(R^2 = 0.656)更 加显著,总磷通量主要受流量的影响。有植被生长 的土地利用总氮、总磷通量明显低于无植被生长的 土地利用(图3),这是因为流量和总氮、总磷浓度是 营养盐通量的影响因素,有植被生长的土地利用生



Fig.5 Relationships between total nitrogen fluxes and total phosphorus fluxes and their influencing factors

物量大、光合作用强,植物生长过程会消耗氮、磷, 导致水体中总氮、总磷浓度较低,约为无植被生长 土地利用的 1/3,同时,与无植被生长的土地利用 相比,其植被覆盖度更高,植被生长消耗水分更 多,造成蒸散发量增大,流量明显减小,约为无植 被生长土地利用的 3/5,两者共同作用造成总氮、 总磷通量明显低于无植被生长的土地利用,总氮 通量约为无植被生长土地利用的 1/5 总磷通量约 为1/2。总氮通量灌丛地最小,约为裸土地的 1/10 这是由于总氮通量主要受总氮浓度的影响, 而灌丛地中植被生长过程中消耗的氮最多 ,导致 水体中总氮浓度最低,从而造成灌丛地总氮通量 最低。总磷通量草地最小,约为裸岩地的1/3,这 是因为流量在总磷通量的估算中起主导作用,而 草地中植被生长最为茂盛,土壤截留和植被生长 消耗的水分最多,蒸散发量最大,流量最小,导致 其总磷通量最小。

由以上分析可知,在喀斯特地区,植被覆盖度 高的土地利用会导致水体输出的溶解无机碳汇通 量增大,总氮和总磷通量减小。因此,我们可以通 过人工调控土地利用类型来控制水体中碳氮磷的 输出。 系统进行 17 次采样(2019 年 9 月~2020 年 8 月)分析,研究了不同土地利用下土壤 CO₂ 浓度、水化学参数、碳氮磷通量及其影响因素的时空变化特征,得到了以下结论:

1) 参与岩溶作用的土壤 CO₂ 是造成水化学变 化的主要原因。水温、土壤 CO₂ 浓度、*p*CO₂ 和电导 率呈现出夏秋季节高、春冬季节低的变化特征,与 pH 变化相反。样地间,土壤 CO₂ 浓度、*p*CO₂ 和电导 率表现为草地>灌丛地>农耕地>裸土地>裸岩地,与 pH 变化相反。

(2) 径流深、HCO₃ 浓度和溶解无机碳汇通量呈 现出夏秋季节高、春冬季节低的变化特征。样地 间,HCO₃ 浓度表现为草地>灌丛地>农耕地>裸土地 >裸岩地,而径流深则表现为裸岩地>裸土地>农耕 地>灌丛地>草地。草地溶解无机碳汇通量最大, HCO₃ 浓度是决定溶解无机碳汇通量大小的主导 因素。

3) 总氮浓度季节变化不明显,总磷浓度秋季最高、夏季最低,总氮通量呈现出夏秋季节高、春冬季节低的变化特征,总磷通量秋季最高、春季最低。 样地间,有植被生长的土地利用总氮、总磷浓度及 通量明显低于无植被生长的土地利用。总氮通量 灌丛地最小,总氮浓度是决定总氮通量大小的主导 因素。总磷通量草地最小,流量是决定总氮通量大 小的主导因素。

4 结论

本研究对试验场 5 种土地利用下的模拟岩溶水

参考文献

- Liu Z, Macpherson G L, Groves C, et al. Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering [J]. Earth Science Reviews, 2018, 182: 42-49.
- [2] Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A possible important CO₂ sink by the global water cycle [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(3): 402 -407.
- [3] 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.
- [4] Jacobson A D, Andrews M G, Lehn G O, et al. Silicate versus carbonate weathering in Iceland: New insights from Ca isotopes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 416: 132-142.
- [5] Yang M, Liu Z, Sun H, et al. Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: Insights from lipid biomarker and geochemical analysis [J]. Applied Geochemistry, 2016, 73: 132–141.
- [6] 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 [J]. Applied Geochemistry , 2015 , 63: 248 -260.
- [7] Liu H, Liu Z, Macpherson G L, et al. Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects [J]. Journal of Hydrology, 2015, 522: 407–417.
- [8] 蒋忠诚,蒋小珍,雷明堂.运用 GIS 和溶蚀试验数据估算中国岩溶区大气 CO2 的汇 [J].中国岩溶,2000,19(3):212-217.
- [9] 袁道先. 碳循环与全球岩溶[J]. 第四纪研究, 1993, 13(1): 1-6.
- [10] 秦伯强,高光,朱广伟,等.湖泊富营养化及其生态系统响应[J].科学通报,2013,58(10):855-864.
- [11] Qin B , Zhu G , Gao G , et al. A drinking water crisis in lake Taihu , China: Linkage to climatic variability and lake management [J]. Environmental Management , 2010 , 45(1): 105-112.

- [12] Srivastava J, Gupta A, Chandra H. Managing water quality with aquatic macrophytes [J]. Reviews in Environmental Science & Bio/technology, 2008, 7(3): 255-266.
- [13] 苏孟白,王克勤,宋娅丽,等. 滇中尖山河流域不同土地利用类型产流及氮磷流失特征[J]. 水土保持研究, 2020, 27(5): 24-31.
- [14] White W B. Thermodynamic equilibrium, kinetics, activation barriers, and reaction mechanisms for chemical reactions in Karst Terrains [J]. Environmental Geology, 1997, 30(1-2): 46-58.
- [15] Bronstert A, Niehoff D, Bürger G. Effects of climate and land-use change on storm runoff generation: Present knowledge and modelling capabilities [J]. Hydrological Processes, 2002, 16(2): 509-529.
- [16] Yan J, Wang W, Zhou C, et al. Responses of water yield and dissolved inorganic carbon export to forest recovery in the Houzhai karst basin, southwest China [J]. Hydrological Processes, 2014, 28(4): 2082-2090.
- [17] 赵瑞一,梁作兵,王尊波,等.旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异[J].环境科学,2015,36(5):1598-1604.
- [18] 章程. 不同土地利用下的岩溶作用强度及其碳汇效应[J]. 科学通报, 2011, 56(26): 2174-2180.
- [19] 蓝家程,肖时珍,杨龙,等.石漠化治理对岩溶作用强度的影响及其碳汇效应[J].水土保持学报,2016,30(3):244-249.
- [20] ztürk M, Copty N K, Saysel A K. Modeling the impact of land use change on the hydrology of a rural watershed [J]. Journal of Hydrology, 2013, 497: 97-109.
- [21] Zhang J, Bian Z, Dai M, et al. Differences and influencing factors related to underground water carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwestern China [J]. Solid Earth, 2016, 7(4): 1259–1268.
- [22] Lei C , Zhu L. Spatio-temporal variability of land use/land cover change (LULCC) within the Huron River: Effects on stream flows [J]. Climate Risk Management , 2018 , 19: 35-47.
- [23] 许尔琪. 土地利用对水体营养物影响的研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2019, 27(12): 1880-1891.
- [24] Shupe S M. High resolution stream water quality assessment in the Vancouver, British Columbia region: A citizen science study [J]. Science of the Total Environment, 2017, 603: 745-759.
- [25] Mello K D, Valente R A, Randhir T O, et al. Effects of land use and land cover on water quality of low-order streams in Southeastern Brazil: Watershed versus riparian zone [J]. Catena, 2018, 167: 130-138.
- [26] 项颂,庞燕,窦嘉顺,等.不同时空尺度下土地利用对洱海入湖河流水质的影响[J].生态学报,2018,38(3):876-885.
- [27] 梁旭,刘华民,纪美辰,等.北方半干旱区土地利用/覆被变化对湖泊水质的影响:以岱海流域为例(2000—2018年) [J].湖泊科学, 2021,33(3):727-736.
- [28] Yang R, Liu Z, Zeng C, et al. Response of epikarst hydrochemical changes to soil CO₂ and weather conditions at Chenqi, Puding, SW China [J]. Journal of Hydrology, 2012, 468: 151-158.
- [29] Zhu H, Zeng C, Liu Z H, et al. Karst-related carbon sink flux variations caused by land use changes: An example from the Puding karst test site in Guizhou [J]. Hydrogeology Engineering & Geology, 2015, 42(6): 120–125.
- [30] Hu Y, Liu Z, Zhao M, et al. Using deuterium excess, precipitation and runoff data to determine evaporation and transpiration: A case study from the Shawan Test Site, Puding, Guizhou, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 242: 21-33.
- [31] Zeng Q, Liu Z, 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.
- [32] 韩翠红,孙海龙,魏榆,等.喀斯特筑坝河流中生物碳泵效应的碳施肥及对水化学时空变化的影响──以贵州平寨水库及红枫湖为例 [J].湖泊科学,2020,32(6):1683-1694.
- [33] Parkhurst D L, Appelo C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations [R]. US Geological Survey, 2013.
- [34] Liu Z , Dreybrodt W , Wang H. 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 [J]. Earth-Science Reviews , 2010 , 99(3-4) : 162-172.
- [35] Wang Y, Xie X, Liu C, et al. Variation of net anthropogenic phosphorus inputs (NAPI) and riverine phosphorus fluxes in seven major river basins in China [J]. Science of the Total Environment, 2020, 742: 140514.
- [36] 张殿君,张学霞,武鹏飞.黄土高原典型流域土地利用变化对蒸散发影响研究[J].干旱区地理,2011,34(3):400-408.
- [37] Zhao M, Zeng C, Liu Z, et al. Effect of different land use/land cover on karst hydrogeochemistry: A paired catchment study of Chenqi and Dengzhanhe, Puding, Guizhou, SW China [J]. Journal of Hydrology, 2010, 388(1-2): 121-130.
- [38] Lan F, Qin X, Jiang Z, et al. Influences of land use/land cover on hydrogeochemical indexes of karst groundwater in the Dagouhe Basin, Southwest China [J]. Clean Soil Air Water, 2015, 43(5): 683–689.
- [39] 陈波,杨睿,刘再华,等.水生光合生物对茂兰拉桥泉及其下游水化学和δ¹³C_{DIC}昼夜变化的影响[J].地球化学,2014,43(4):375-385.
- [40] Frank A B, Liebig M A, Tanaka D L. Management effects on soil CO₂ efflux in northern semiarid grassland and cropland [J]. Soil & Tillage Research, 2006, 89(1): 78-85.

[41] 曾思博,蒋勇军,姜光辉.土地利用对岩溶作用碳汇的影响研究综述[J].中国岩溶,2016,35(1):1-4.

[42] 赵敏,曾成,刘再华.土地利用变化对岩溶地下水溶解无机碳及其稳定同位素组成的影响[J].地球化学,2009,38(6):565-572.

[43] 覃小群,蒙荣国,莫日生.土地覆盖对岩溶地下河碳汇的影响——以广西打狗河流域为例[J].中国岩溶,2011,30(4):372-378.

[44] 赵敏,曾成,叶文炳,等.不同土地利用分布格局下的岩溶泉水化学变化研究[J].地球与环境,2009,37(3):214-220.

[45] 杨尚,罗潋葱,翟海涛,等.大沙河水库主要入库河流氮磷营养输入分析[J].生态科学,2013,32(2):158-164.

[46] 李凤清, 叶麟, 刘瑞秋, 等. 三峡水库香溪河库湾主要营养盐的入库动态[J]. 生态学报, 2008, 28(5): 2073-2079.

[47] 周俊妞,黄婧,马姜明,等.桂林喀斯特石山50种常见植物叶片养分特征及其适应性差异[J].生态学报,2020,40(17):6126-6134.

Effects of Land Use Change on Dissolved Inorganic Carbon, Total Nitrogen and Total Phosphorus Export to Karst Groundwater: A Case Study from the Shawan Simulation Test Site, Puding, Guizhou

WU Yang^{1 2} ,LIU Zaihua¹ ,YU Qingchun² ,HAN Cuihong¹ ,XIA Fan¹ ,BAO Qian¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2.School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing),

Beijing 100083, China)

Abstract: Carbonate weathering coupled with aquatic photosynthesis (biological carbon pump-BCP) on the continents is a key issue in the study of global carbon cycle. The BCP can not only stabilize carbonate weathering-related sinks , but also improve water environment. The excessive import of nitrogen and phosphorus will lead to the deterioration of water environment. Land use change is one of the important contents of global change, which has an important impact on the output of carbon, nitrogen and phosphorus. However, the relationship between land use change and dissolved inorganic carbon, total nitrogen and total phosphorus export to karst groundwater needs further investigation. In this study, the Shawan Karst Test Site in Puding, Guizhou Province, was taken as the research object to study the effects of land use change on hydrology , hydrochemistry , dissolved inorganic carbon sink flux , total nitrogen flux and total phosphorus flux. The results showed that the discharge (Q), runoff depth (RD), soil CO₂ concentration, pCO_2 , HCO₃ concentration and electrical conductivity (EC) are higher in summer and autumn and lower in spring and winter, which is opposite to the change of pH. Between sample plots, soil CO₂ concentration, pCO_2 , HCO_3^- concentration and EC showed grassland > shrub land > agricultural land > bare soil land > bare rock land , which is opposite to the change of pH. The main cause of hydrochemical change is soil CO₂ which is involved in karstification. Dissolved inorganic carbon sink flux and total nitrogen flux are higher in summer and autumn and lower in spring and winter. Total phosphorus flux is the highest in autumn and the lowest in spring. Between sample plots , dissolved inorganic carbon sink flux of grassland is the largest, and the HCO3 concentration is the dominating factor of dissolved inorganic carbon sink flux. The concentrations and fluxes of TN and TP in land use with vegetation cover were significantly lower than those without vegetation. The total nitrogen flux of shrub land is the smallest, and the total nitrogen concentration is the dominating factor of total nitrogen flux. The total phosphorus flux of grassland is the smallest , and the discharge is the dominating factor of total phosphorus flux. To sum up, we think that we can achieve the win-win goal of increasing carbonate weathering-related sink and improving water environment by adjusting land use.

Key words: land use; karst; hydrochemistry; dissolved inorganic carbon sink flux; total nitrogen flux; total phosphorus flux