

岩溶系统中土壤氮肥施用对岩溶碳汇的影响

黄芬^{1,2}, 肖琼^{1,2}, 尹伟璐^{1,2}, 胡刚^{1,2},

杨利超^{1,2}, 刘芝灵^{1,2}, 曹建华^{1,2}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所 / 国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西 桂林 541004)

摘要:有资料显示陆地碳酸盐岩风化消耗大气 CO₂ 的碳通量与世界森林碳汇通量量级相当。但农业地区过量施用氮肥形成的硝酸对碳酸盐岩的溶解会减弱岩溶碳汇效应,其量可达到 7%~38%,而适量施用氮肥在增加农作物产量的同时,能降低土壤 C/N 比,增加土壤微生物活性,促进有机物料分解,从而提高土壤 CO₂ 浓度,提高土下碳酸盐岩的溶解速率。因此,要从两方面分析岩溶系统中土壤氮肥施用对岩溶碳汇效应的影响。同时,岩溶区碳酸盐岩风化形成的土壤具有较高的 pH 值及盐基饱和度,对 H⁺ 有较强的缓冲作用,可能是导致自然条件下,河流中溶解无机碳(DIC)与水体中钙、镁等离子并不守恒的原因之一,因此,运用端元法可能过高估算了硝酸对碳酸盐岩的溶解量。岩溶区土壤环境中硝化作用产生的硝酸到底多少能对碳酸盐岩产生溶蚀,并影响到岩溶碳汇效应还有待研究。应结合土壤本身的特性及河流生物地球化学过程,综合研究不同施氮水平、土壤硝化产酸及其影响下的土下碳酸盐岩溶解及碳汇效应过程,客观评价岩溶区土壤氮肥施用对岩溶碳汇的影响,并寻求适宜氮肥施用量及促进岩溶碳循环,提高岩溶碳汇效应的技术方法。

关键词:岩溶系统;氮肥;岩溶碳汇;土壤硝化;盐基饱和度

中图分类号:P641.25;S154.1

文献标识码:A

刘再华等人在综合考虑碳酸盐岩溶解、全球水循环和水生生物光合作用等因素,发现陆地碳酸盐岩风化形成的大气 CO₂ 净汇是 4.77 亿 t C/a^[1-2],约占 1990—2007 年间世界森林碳汇(11 亿 t C/a)^[3] 的 43%,足以说明碳酸盐岩风化碳汇在全球碳循环中的重要性。但是,水体中的 DIC 不完全是碳酸溶蚀碳酸盐岩的结果^[4-9],人类活动带来的硝酸^[10-15]和硫酸^[16-19]也对碳酸盐岩产生溶蚀作用,而这种溶蚀作用并不消耗大气或土壤中的 CO₂,但是会增加碳酸盐岩的溶蚀量和水体中溶解无机碳(DIC)的浓

度^[1-2],因此在岩溶碳汇计算中需扣除其它酸产生的岩溶作用。

近 40 年来,我国化肥(主要为氮肥)施用不断增加,1980 年我国的氮肥使用量仅 934.2 万吨,1998 年已增至 2 234.4 万吨^[20]。我国耕地和其他播种土地上化肥施用量平均分别达到了 314.3 kg/hm² 和 201.4 kg/hm²,高于世界平均水平,高于美国和前苏联等国家的施肥水平^[21-22],按照氮肥、磷肥、钾肥、复合肥和混配肥中 N、P₂O₅、K₂O 的实际养分量计算(其三种养分综合比例为 1:0.45:0.182),1998 年

基金项目:国家自然科学基金(41302289);广西自然科学基金(2014GXNSFBA118225);中国地质调查项目(12120113005300);国土资源部公益性行业科研专项基金(201211086-05)

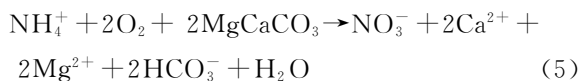
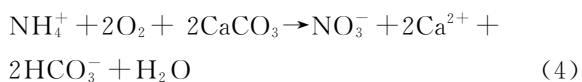
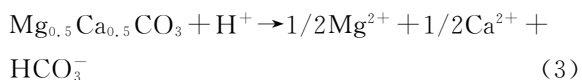
第一作者简介:黄芬(1984-),女,助理研究员,主要从事岩溶环境学研究。E-mail:hfen@karst.ac.cn。

通讯作者:曹建华(1963-),男,研究员,博士生导师,主要从事岩溶生态系统碳循环及生物地球化学研究工作。E-mail:jhcaogl@karst.ac.cn。

收稿日期:2014-08-13

我国氮肥的使用分别达到 192.6 kg/hm² 和 123.4 kg/hm², 且大部分随入渗的降雨或灌溉水进入深层土壤和地下水^[23]。我国西南 8 省市碳酸盐岩出露面积达 51.9 km²^[24], 形成碳酸盐岩石灰土土壤耕地面积 14 053.2 万亩^[25], 大量 N 肥的使用所增加的硝酸对土下碳酸盐岩溶蚀及岩溶碳循环过程的影响不容忽视。

农业活动使用的 N 肥通常以 NH₄NO₃ 或少量以 (NH₄)₂SO₄, CO(NH₂)₂, NH₃, (NH₄)₂PO₄ 的形式存在, 在一定条件下转变成的硝酸, 如铵态氮中的 N 在微生物作用下经硝化过程转变为硝酸^[11], (公式 1), 并对碳酸盐岩产生溶蚀(公式 2、式 3)^[13-14], 综合公式 1 与公式 2 和 3, 得出施 N 对碳酸盐岩溶蚀反应(公式 4, 公式 5), 产生 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻, 这种溶蚀作用并不消耗大气或土壤中的 CO₂, 但是增加了水体中 HCO₃⁻ (DIC) 的浓度, 因此在计算流域无机碳汇时需加以扣除。



近年来, 研究者对施用氮肥影响岩溶流域岩溶碳循环及碳汇效应的研究产生了较大的兴趣。一方面, 氮肥的施用能通过增加植被的初级生产力促进光合作用吸收更多的大气 CO₂; 另一方面, 氮肥的施用降低土壤 C/N 比, 增加有机物的分解, 产生更多的 CO₂, 一部分排放到大气, 一部分随降雨入渗到土壤底层, 增加对碳酸盐岩的溶蚀; 但如果氮肥使用过量, 将会发生上述公式 1—5 的反应, 发生减汇效应。

1 施用氮肥减少岩溶碳汇量

1.1 增施氮肥减少流域无机碳汇

利用元素守恒原理, Etchanchu 等^[13] 和 Semhi 等^[14] 分别研究了法国南部 2 个岩溶流域增施氮肥对碳酸盐岩风化及河流碱度的影响, 结果表明河流中大气(土壤)CO₂ 来源的 HCO₃⁻ 与总 HCO₃⁻ 的摩尔比值(CO₂ ATM-SOIL/HCO₃⁻ total)与 NO₃⁻ 浓度存在负相关的函数关系, 2 个流域分别有 30%、6% 的碳酸盐岩溶

蚀是因氮肥施用形成的硝酸导致, 也就是说流域无机碳汇应扣除 30% 或 6%。Perrin^[26] 监测了法国西南部 Garonne 河流域内含碳酸钙地层的 25 个小流域河流水化学发现, 在有强烈农业活动的流域, 地表水中 (Ca + Mg)/HCO₃ 的摩尔比(平均值 0.7)显著高于低人为活动压力的流域(平均值 0.5), 且与水体中 NO₃⁻ 的浓度呈现很好的负相关。同时, CO₂ ATM-SOIL/HCO₃⁻ total 小于 50% (碳酸盐岩流域理论值), 且随 NO₃⁻ 浓度的升高而降低。对有农业活动的 Garonne 河主要支流 Save 河流域过去 30 年的水化学数据也表明, 河流碱度降低的同时, NO₃⁻ 及 Ca + Mg 的含量上升, 因氮肥广泛使用, 大气 CO₂ 对河流 DIC 的贡献减少了 7%~17%; 同时, 在此基础上估算了法国和全球因氮肥硝化形成的硝酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC(折算成 CO₂) 分别为 0.22 ~ 0.53 Tg/a 和 12 ~ 29 Tg/a。

张兴波等^[27] 人发现在受农业活动影响强烈的重庆青木关地下河流域, 碳酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 的量为 14.67 × 10⁶ mol/a, 其中岩溶作用产生的净 CO₂ 汇量为 7.34 × 10⁶ mol/a, 而硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 总量为 7.48 × 10⁶ mol/a, 约占地下水总 DIC 的 33.8%。蒋勇军^[28] 对云南省南洞岩溶地下河水化学及 δ¹³C_{DIC} 观测发现, 在居民及农业区地下水 DIC 及 δ¹³C_{DIC} 值均高于森林及草地区。在居民及农业区, 40%~77% (平均值 62%) 的 DIC 来自于碳酸对碳酸盐岩的溶解, 23%~60% (平均值 38%) 来自于硝酸及硫酸的溶解, 对应的 δ¹³C_{DIC} 值为 -5‰~-11‰。森林及草地区 99% DIC 来自碳酸的溶解, δ¹³C_{DIC} 值约为 -14‰。

1.2 高土壤 pH 值有利于土壤硝化作用

Dancer^[29] 的研究表明, 当土壤 pH 值从 4.7 增高到 6.5 时, 硝化速率增加 3~5 倍, 并指出, 土壤 pH 值是判断土壤硝化能力的一个重要的指标。李良谟等^[30] 的研究结果也表明, 土壤硝化率与土壤 pH 值呈极显著的正相关 (r=0.941**), pH=5.6 的土壤的硝化率很低, 在 pH 值在 5.6~8.0 范围内硝化率随土壤 pH 的升高而增大。Hayatsu 和 Kosuge^[31] 在研究茶园土壤的硝化活性时也发现, pH 值与硝化活性有很好的正相关 (r=0.87**), 而且富钙小区土壤的硝化活性明显高于缺钙小区, 其原因是前者的 pH 值比后者高 1.5 个单位。

岩溶土壤具有高的 pH 值, 石灰土植物根际土的 pH 值介于 6.22~7.63 之间, 平均值为 7.05, 而同地

区红壤上植物根际土的 pH 值介于 4.14~5.84 之间,平均值为 4.81^[32],岩溶区的石灰土有利于土壤硝化的进行。Laure Gandois 等人^[11]使用土柱淋滤模拟试验得出石灰土中添加的 NH_4Cl 经硝化作用产生的酸使碳酸盐岩风化,产生了 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 。

2 施用氮肥(可)增加岩溶碳汇量

2.1 有机物料分解过程土壤微生物对 C/N 比的需求

有机物料(有机质)分解过程中碳氮的比例十分重要,C/N 过高,在降解过程中产生土壤微生物与作物争夺无机氮的矛盾,如果添加相当于风干秸秆用量的 1.2%~1.7% 的无机氮素,可基本上满足微生物对氮的需要,缓和争氮矛盾^[33-35]。刘斌珍等^[36]研究表明,在供试地区的土壤气候条件下,小麦秸秆还田的碳氮比至少应调到 25:1 为宜,即添加的氮素相当于小麦秸秆(风干)用量的 1.2%。T. M. Henriksen 等^[37]在农用沙壤土分别添加相当于小麦秸秆干物质 0.5%、0.8%、1.2% 和 1.9% 的氮素,以添加及不添加小麦秸秆为对比,进行了 70 天的室内培养试验,结果发现在添加了小麦秸秆的土壤中,随着无机氮素的增加,土壤碳的矿化量、小麦秸秆的降解率及微生物生物量都显著增加,纤维素酶、木聚糖酶活性增强,但在 1.2% 和 1.9% 相差不显著,因此,认为 1.2% 为最适宜的氮素水平;而添加 0.5%、0.8%、1.2% 组,氮素第 9、9、22 天耗尽,1.9% 组在 70 天培养期结束时无机氮残留 68 mgN/kg;未添加小麦秸秆的对照组,在培养期内 0.5% 土壤有机碳矿化最大,达到 $120 \text{ mgCO}_2\text{-C/kg}$,而添加小麦秸秆的土壤矿化,有机碳降解最大达到 $3\,000 \text{ mgCO}_2\text{-C/kg}$ 。

2.2 增施氮肥提高微生物活性

诸葛玉平等^[38]发现有机肥和化肥的长期施用能显著增加黑土土壤呼吸释放的 $\text{CO}_2\text{-C}$ 的累积量,罗明等^[39]研究表明有机肥合理配施 N、P、K 化肥,可以促进土壤微生物量显著增长,土壤呼吸强度、纤维素分解强度等微生物活性指标明显提高。朱海平等^[40]研究了厩肥区、秸秆区、化肥区和无肥对照区 4 种不同培肥管理措施对土壤微生物生态特征的影响,结果表明,施入厩肥、化肥或秸秆还田均能明显增加土壤微生物生物量及呼吸量;土壤微生物生物量、土壤呼吸及代谢商等微生物指标均与土壤有机质的变化呈相同的变化趋势;BIOLLOG 生态盘测试亦揭示

了培肥管理措施能明显影响土壤微生物的群落结构。

2.3 增施氮肥提高土壤 CO_2 浓度及碳酸盐岩的溶蚀

土壤呼吸作用的氮肥施用效应较为复杂。研究表明,随着施氮量的增加,土壤呼吸作用也增加^[41-42]。杨兰芳和蔡祖聪^[43]指出,氮肥促进土壤呼吸作用的可能原因包括:第一、增强植物光合作用,从而提供给根系呼吸作用和土壤呼吸作用的光合产物增加;第二、促使根系生长,使根系呼吸作用增加;第三、提供微生物有效氮,增加土壤微生物呼吸作用。但也有研究指出,氮肥对土壤呼吸作用影响的大小并不显著^[44],甚至可能抑制土壤呼吸作用^[45-46]。

施用有机农家肥对加快碳酸盐岩溶蚀作用不大,而无机化肥作用明显。刘长礼、张云等^[47-48]研究表明施用农家肥均降低了碳酸盐岩的溶蚀速率,且更利于土壤 CO_2 的产生,施肥剖面土壤中 CO_2 浓度比空白剖面 CO_2 平均高 93.94%;但同时提高了 67.64% 土壤 CO_2 排放;在贵州贵阳地区,施用农家肥减少土下碳酸盐岩溶解消耗大气/土壤 CO_2 量为 59.41%~62.73%。Song Chao^[49-50]对白云岩风化土壤淋溶实验表明,牛粪肥的施用对碳酸盐岩溶蚀作用的影响不大;而施用复混肥后,淋滤液中 NH_4^+ 、游离 CO_2 、 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、COD 等浓度均明显的变大,pH 却明显减低,增大白云岩和石灰岩试片的溶蚀量:与空白土柱中石灰岩和白云岩试片的溶蚀量均为 0.000 8 g 相比,复混肥土柱的中石灰岩和白云岩试片的溶蚀量分别为 0.003 4 g 和 0.001 5 g,降低了方解石和白云石的饱和指数。

3 以往研究存在的问题

3.1 未考虑岩溶区石灰土盐基离子对硝化产酸的缓冲能力

岩溶土壤系统是一个复杂而特殊的系统,石灰土具有高钙偏碱性、高土壤有机碳积累及高阳离子交换量和盐基饱和度等特点^[51],对土壤的硝化和 H^+ 的有效性产生很大的影响。

硝化作用强度表征土壤产生 NO_3^- 和 H^+ 的能力,土壤的交换性盐基离子含量则是描述土壤对酸性物质缓冲能力的重要指标。钱琛等^[52]以具有不同硝化强度的 3 个红壤样本为供试材料,分别加入铵态氮 0.150 和 300 mg/kg,进行 112 d 的室内土柱模拟淋溶实验,结果表明:酸性土壤的渗漏液并不一定呈酸性。土壤渗漏液 pH 取决于硝化作用产生 H^+

的速率与土壤酸缓冲能力的综合作用。当硝化作用使渗漏液中 NO_3^- 浓度升高至一定程度时, 渗漏液 pH 突然下降, 这一临界 NO_3^- 浓度与土壤盐基饱和度及加入土壤的铵态氮量呈线性正相关($p < 0.05$)。

W. W. McFEE 等^[53] 估算表明, 由于盐基离子对酸的巨大缓冲, 即使对美国中西部森林土壤进行 100 年($\text{pH}=4.0$, 共 10 000 cm 降水)酸雨模拟沉降实验, 仅能减少表层(20 cm)20% 的阳离子交换量, 降低 0.6 个 pH 单位。Anneli Agren 等^[54] 对瑞典北部森林 60 个河流融雪时期的 pH 值进行监测, 发现由于对森林的砍伐造成河流阳离子交换量降低 10 到 50 $\mu\text{e}/\text{L}$, pH 下降与阳离子交换量下降呈正相关关系。

只有当土壤中交换性盐基离子不能充分交换 H^+ 时, H^+ 将作为 NO_3^- 陪补离子而淋出, 进而溶蚀风化土壤或表层带碳酸盐岩。因此土壤硝化产生的硝酸能不能, 或者有多少能起到对碳酸盐岩的溶蚀还有待进一步研究。

3.2 硝酸对碳酸盐岩的溶蚀量计算方法存疑

以往研究都是利用端元法来计算碳酸、硝酸及硫酸对碳酸盐岩的溶蚀, 在自然条件下, 河水流动过程中, DIC 及 Ca, Mg 等离子并不守恒, CO_2 脱气及水生生物利用能导致 DIC 及 Ca, Mg 的流失, 而在离子不守恒的情况下利用端元法计算结果是不准确的。有研究表明, 岩溶泉水从碳酸盐岩层中出露后, 脱气作用导致溪水的电导率(EC) 和 CO_2 分压沿流程逐渐递减、 CaCO_3 矿物的饱和指数增加^[55-63], 当水中 CaCO_3 浓度达到饱和浓度的 5 到 10 倍时出现方解石沉积^[64-65]。Lerman 等^[66] 揭示了水生植物通过碳酸酐酶的作用, 大量利用水体中的 HCO_3^- , 进行光合作用, 在生成有机碳的同时, 形成碳酸钙的沉积。刘彦(2010)^[67] 的模拟实验结果显示, 在岩溶水环境下单生卵囊藻利用 HCO_3^- 能力要高于非岩溶水环境(4.78 倍), 而在此过程中对水体中 CaCO_3 沉积的影响也更高(2.13 倍)。在岩溶水环境下, 有 42% (8.9%) 的 Ca 通过物理化学效应以 CaCO_3 形式沉积, 其余 Ca 可能被藻体生长而吸收利用。王培^[68] 等也发现土著小球藻能将 40.625% 的 HCO_3^- 通过其在食物链中的初级生产地位将岩溶碳汇转化进入到生态系统。另外, 岩溶土壤盐基离子对硝化产酸的缓冲释放出的盐基离子, 随着降雨入渗, 也会造成地下水 Ca, Mg 等离子的增加, 出现 $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{HCO}_3^-$ 的摩尔比值增加的现象。因此, 利用端元法有可能过高地

估计了硝酸(外源酸)对碳酸盐岩的溶蚀量。

4 展 望

(1) 在流域尺度开展增施氮肥对碳酸盐岩溶蚀及岩溶碳循环影响的定量研究

岩溶区石灰土高的 pH 值及施肥有利于硝化作用的进行, 但由于石灰土高的盐基饱和度, 只有当土壤中交换性盐基离子不能充分交换 H^+ 时, H^+ 将作为 NO_3^- 陪补离子而淋出, 进而溶蚀风化土壤或表层带碳酸盐岩, 增加水体中的 DIC 浓度, 在碳汇计算中需加以扣除; 另一方面, 氮肥的施用能通过增加植被的初级生产力促进光合作用吸收更多的大气 CO_2 , 同时提高土壤 CO_2 浓度, 从而促进土下碳酸盐岩的溶蚀, 增加水体中的 DIC 浓度, 在碳汇计算中无需扣除。二者作用的比例决定了流域无机碳汇减汇量。因此, 一方面需要开展不同浓度梯度氮肥施用下岩溶土壤对硝化产酸的缓冲量, 被交换的土壤钙、镁的通量及对碳酸盐岩的溶蚀量研究; 另一方面, 利用钙、碳、氮、氧等稳定同位素示踪 DIC、Ca、 HNO_3 等在土壤一包气带一饱水带的运移路径及其来源; 最后, 利用二者的结果校正用端元法计算的流域无机碳汇减汇量。通过开展流域尺度的增施氮肥对碳酸盐岩溶蚀及岩溶碳循环影响的定量研究, 可为合理使用氮肥促进碳汇的人为调控提供重要线索。

(2) 开展增施氮肥对有机碳汇的影响研究

岩溶碳循环并不是单纯的无机过程, 而是与陆地、水生生态系统耦合的无机+有机过程。刘再华等在综合考虑了水-岩-土-气-生的相互作用后, 计算得出我国岩溶作用净回收大气 CO_2 的量从 1 800 万 tC/a 提高到 3 600 万 tC/a ^[2], 其中关键的因素是增加了陆地水生生态系统光合生物对 DIC 的利用(这里称“生物碳泵作用”)以及由此形成的有机碳汇。而人为氮肥的加入, 改变了陆地、水生植物和微生物的 C/N 比, 一方面通过影响光合生物的光合作用而影响其对 DIC 的吸收利用, 另一方面影响微生物对有机碳的分解和利用从而影响有机碳汇量。从有机无机两方面来研究土壤氮肥施用对岩溶碳汇的影响有助于完善岩溶动力系统碳循环模式及阐明岩溶碳汇的稳定性。

参考文献

- [1] 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): 95—102.
- [2] 刘再华, Wolfgang Dreybrodt. 碳酸盐风化碳汇与森林碳汇的对比: 碳汇研究思路和方法变革的必要性[J]. 中国岩溶, 2012, 31(4): 345—348.
- [3] Pan Y, Birdsey R A, Fang J, et al. A large and persistent carbon sink in the world's forests[J]. Science, 2011, 333(6045): 988—993.
- [4] 刘再华, 张加桂. 地热 CO₂—水—碳酸盐岩系统的地球化学特征及其 CO₂? [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2000, 30(2): 209—214.
- [5] Du J, Cheng W, Zhang Y, et al. Helium and carbon isotopic compositions of thermal springs in the earthquake zone of Sichuan, Southwestern China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2006, 26(5): 533—539.
- [6] Hren M T, Chamberlain C P, Hilley G E, et al. Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo - Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO₂ consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(12): 2907—2935.
- [7] Becker J A, Bickle M J, Galy A, et al. Himalayan metamorphic CO₂ fluxes: quantitative constraints from hydrothermal springs [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 265(3): 616—629.
- [8] Kerrick D M, McKibben M A, Seward T M, et al. Convective hydrothermal CO₂ emission from high heat flow regions[J]. Chemical Geology, 1995, 121(1): 285—293.
- [9] Gaillardet J, Galy A. Himalaya-carbon sink or source? [J]. Science, 2008, 320(5884): 1727—1728.
- [10] Barnes R T, Raymond P A. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds[J]. Chemical Geology, 2009, 266(3): 318—327.
- [11] Gandois L, Perrin A S, Probst A. Impact of nitrogenous fertilizer-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: a column experiment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(5): 1185—1198.
- [12] Oh N H, Raymond P A. Contribution of agricultural liming to riverine bicarbonate export and CO₂ sequestration in the Ohio River basin[J]. Global biogeochemical cycles, 2006, 20(3). DOI:10.1029/200500265.
- [13] Etchanchu D, Probst J L. Evolution of the chemical composition of the Garonne River water during the period 1971 - 1984 [J]. Hydrological sciences journal, 1988, 33(3): 243—256.
- [14] Semhi K, Suchet P A, Clauer N, et al. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(6): 865—878.
- [15] West T O, McBride A C. The contribution of agricultural lime to carbon dioxide emissions in the United States: dissolution, transport, and net emissions[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2005, 108(2): 145—154.
- [16] Ali H N, Atekwana E A. The effect of sulfuric acid neutralization on carbonate and stable carbon isotope evolution of shallow groundwater[J]. Chemical Geology, 2011, 284(3): 217—228.
- [17] Lerman A, Wu L, Mackenzie F T. CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance[J]. Marine Chemistry, 2007, 106(1): 326—350.
- [18] Li S L, Calmels D, Han G, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}$ DIC: examples from Southwest China[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 270(3): 189—199.
- [19] Yoshimura K, Nakao S, Noto M, et al. Geochemical and stable isotope studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan — chemical weathering of carbonate rocks by deep source CO₂ and sulfuric acid [J]. Chemical Geology, 2001, 177(3): 415—430.
- [20] 谢建昌. 世界肥料使用的现状与前景[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(4): 321—330.
- [21] 李家康, 林葆, 梁国庆, 等. 对我国化肥使用前景的剖析[J]. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(1): 1—10.
- [22] 李庆远, 朱兆良, 于天仁. 中国农业持续发展中的肥料问题 [M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1998: 112—127.
- [23] 张蔚榛, 张瑜芳, 沈荣开. 排水条件下化肥流失的研究: 现状与展望[J]. 水科学进展, 1997, 8(2): 197—204.
- [24] 李大通, 罗雁. 中国碳酸盐岩分布面积测量[J]. 中国岩溶, 1983, 2(2): 147—150.
- [25] 曹建华, 袁道先, 章程, 等. 受地质条件制约的中国西南岩溶生态系统[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 1—8.
- [26] Perrin A S, Probst A, Probst J L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(13): 3105—3123.
- [27] 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例[J]. 地球科学进展, 2012, 27(4): 466—476.
- [28] Jiang Y J. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system: evidence from major elements and $\delta^{13}\text{C}$ DIC in Nandong, Southwest China[J]. Journal of contaminant hydrology, 2013, 152: 1—11.
- [29] Dancer W S, Peterson L A, Chesters G. Ammonification and nitrification of N as influenced by soil pH and previous N treatments[J]. Soil Science Society of America Journal, 1973, 37(1): 67—69.
- [30] 李良谟, 潘映华, 周秀如, 等. 太湖地区主要类型土壤的硝化作用及其影响因素[J]. 土壤, 1987, 19(6): 289—293.
- [31] Hayatsu M, Kosuge N. Effects of difference in fertilization

- treatments on nitrification activity in tea soils[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1993, 39(2): 373–378.
- [32] 卢玫桂, 曹建华, 何寻阳. 桂林毛村石灰土和红壤元素生物地球化学特征研究[J]. *广西科学*, 2006, 13(1): 58–64.
- [33] Pinck L A, Allison F E, Sherman M S. Maintenance of soil organic matter: II. Losses of carbon and nitrogen from young and mature plant materials during decomposition in soil[J]. *Soil Science*, 1950, 69(5): 391–402.
- [34] Lueken H, Hutcheon W L, Paul E A. The influence of nitrogen on the decomposition of crop residues in the soil[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1962, 42(2): 276–288.
- [35] Recous S, Robin D, Darwis D, et al. Soil inorganic N availability: effect on maize residue decomposition[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1995, 27(12): 1529–1538.
- [36] 刘臧珍, 王淑敏. 秸秆还田添加氮素调节碳氮比的研究[J]. *河北农业大学学报*, 1995, 18(3): 31–35.
- [37] Henriksen T M, Breland T A. Nitrogen availability effects on carbon mineralization, fungal and bacterial growth, and enzyme activities during decomposition of wheat straw in soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31(8): 1121–1134.
- [38] 诸葛玉平, 张旭东, 刘启. 长期施肥对黑土呼吸过程的影响[J]. *土壤通报*, 2005, 36(3): 391–394.
- [39] 罗明, 文启凯. 不同施肥措施对棉田土壤微生物量及其活性的影响[J]. *土壤*, 2002, 34(1): 53–55.
- [40] 朱海平, 姚槐应. 不同培肥管理措施对土壤微生物生态特征的影响[J]. *土壤通报*, 2003, 34(2): 140–142.
- [41] 张庆忠, 吴文良, 王明新, 等. 秸秆还田和施氮对农田土壤呼吸的影响[J]. *生态学报*, 2005, 25(11): 2883–2887.
- [42] 王立刚, 邱建军. 黄淮海平原地区夏玉米农田土壤呼吸的动态研究[J]. *土壤肥料*, 2002(6): 13–17.
- [43] 杨兰芳, 蔡祖聪. 不同生长期盆栽大豆的土壤呼吸昼夜变化及其影响因素[J]. *生态学报*, 2004, 24: 2955–2960.
- [44] 孟凡乔, 关桂红, 张庆忠, 等. 华北高产农田长期不同耕作方式下土壤呼吸及其季节变化规律[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(6): 992–999.
- [45] 陈述悦. 华北平原典型农田土壤呼吸的研究[D]. 北京林业大学, 2004.
- [46] Mo Jiangming, Zhangwei, Zhuweining. Nitrogen addition reduces soil respiration in a mature tropical forest in southern China[J]. *Global Change Biology*, 2008, 14(2): 403–412.
- [47] 刘长礼, 张云, 宋超, 等. 施用农肥对岩溶溶蚀作用的影响及其生态环境意义[J]. *中国地质*, 2009, 36(6): 1395–1404.
- [48] 张云, 刘长礼, 宋博, 等. 碳酸盐岩山地土壤施用有机肥的溶蚀作用探讨[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2): 260–267.
- [49] Song Chao, Liu Changli, Wang Junkun, et al. Impact of the addition of a compound fertilizer on the dissolution of carbonate rock tablets: A column experiment[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: 170–173.
- [50] 宋超, 刘长礼, 王俊坤, 等. 施用牛粪肥和复混肥对碳酸盐岩试片溶蚀作用影响的室内模拟研究[J]. *地球与环境*, 2011, 39(4): 597–604.
- [51] 曹建华. 受地质条件制约的中国西南岩溶生态系统[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 21–22.
- [52] 钱琛, 蔡祖聪. 硝化作用驱动下红壤渗漏液的酸化[J]. *土壤学报*, 2010(1): 77–83.
- [53] McFee W W, Kelly J M, Beck R H. Acid precipitation effects on soil pH and base saturation of exchange sites[J]. *Water, air, and soil pollution*, 1977, 7(3): 401–408.
- [54] Agren A, Buffam I, Bishop K, et al. Sensitivity of pH in a boreal stream network to a potential decrease in base cations caused by forest harvest[J]. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, 2010, 67(7): 1116–1125.
- [55] Drysdale R N, Taylor M P, Ihlenfeld C. Factors controlling the chemical evolution of travertine - depositing rivers of the Barkly karst, northern Australia[J]. *Hydrological Processes*, 2002, 16(15): 2941–2962.
- [56] Drysdale R N. Factors controlling the hydrochemistry of Louie Creek, a travertine-depositing stream in the seasonally wet tropics of northern Australia[J]. *Marine and Freshwater Research*, 2001, 52(5): 793–804.
- [57] Pentecost A. Geochemistry of carbon dioxide in six travertine-depositing waters of Italy[J]. *Journal of hydrology*, 1995, 167(1): 263–278.
- [58] Wicks C M, Engeln J F. Geochemical evolution of a karst stream in Devils Icebox Cave, Missouri, USA[J]. *Journal of Hydrology*, 1997, 198(1–4): 30–41.
- [59] Omelon C R, Pollard W H, Andersen D T. A geochemical evaluation of perennial spring activity and associated mineral precipitates at Expedition Fjord, Axel Heiberg Island, Canadian High Arctic[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(1): 1–15.
- [60] Wang H, Liu Z, Zhang J, et al. Spatial and temporal hydrochemical variations of the spring-fed travertine-depositing stream in the huanglong ravine, Sichuan, SW China[J]. *Acta Carsologica*, 2010, 39(2): 248–259.
- [61] 周小萍, 蓝家程, 张笑微, 等. 岩溶溪流的脱气作用及碳酸钙沉积[J]. *沉积学报*, 2013, 31(6).
- [62] 王海静, 刘再华, 曾成, 等. 四川黄龙沟源头黄龙泉泉水及其下游溪水的水化学变化研究[J]. *地球化学*, 2009, 38(3): 307–314.
- [63] 刘再华, 张美良, 游省易, 等. 碳酸钙沉积溪流中地球化学指标的空间分布和日变化特征: 以云南白水台为例[J]. *地球化学*, 2004, 33(3): 269–278.
- [64] Suarez D L. Calcite supersaturation and precipitation kinetics in the Lower Colorado River, All - American Canal and East Highline Canal[J]. *Water Resources Research*, 1983, 19(3): 653–661.
- [65] Chen J, Zhang D D, Wang S, et al. Factors controlling tufa deposition in natural waters at waterfall sites[J]. *Sedimentary Geology*, 2004, 166(3): 353–366.
- [66] Lerman A, Mackenzie F T. CO₂ air - sea exchange due to calcium carbonate and organic matter storage, and its implica-

- tions for the global carbon cycle[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2005, 11(4): 345—390.
- [67] Liu Y, Liu Z, Zhang J, 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[J]. *Carbonates and evaporites*, 2010, 25(1): 21—26.
- [68] Wang P, Hu Q, Yang H, et al. Preliminary study on the utilization of Ca^{2+} and HCO_3^- in karst water by different sources of *Chlorella vulgaris*[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2014, 29(2): 203—210.

The effects of using N-fertilizers in soil on karst carbon sink in karst system

HUANG Fen^{1, 2}, XIAO Qiong^{1, 2}, YIN Wei-lu^{1, 2}, HU Gang^{1, 2},

YANG Li-chao^{1, 2}, LIU Zhi-ling^{1, 2}, CAO Jian-hua^{1, 2}

(1. *Institute of Karst Geology, CAGS/Karst Dynamics Laboratory, MLR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China;*

2. *International Research Centre on Karst, under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi 541004, China*)

Abstract: In previous research, it has been shown that the carbon flux of atmospheric CO_2 caused by terrestrial carbonate weathering has a similar magnitude with that of the global forests. However, the dissolution of carbonate rocks by nitric acid due to the overuse of N-fertilizers in agricultural areas will greatly weaken the karst carbon sinks, which proportion may up to 7%—38%. The moderate use of N-fertilizers will not only increase the crop yield, but also decrease the ratio of C/N in soil, enhance the microbial activities in soil, and promote the decomposition of organic matters, thereby increasing the CO_2 concentration in soil and the dissolution rate of carbonate rocks under subsoil. Therefore, it should be analyzed from two aspects to the effects of using N-fertilizers in soil on karst carbon sink in karst system. Meanwhile, the soil formed by carbonate weathering in karst areas has higher pH and base saturation, which will has a stronger buffer action to H^+ . This may be one of the reasons why the DIC in rivers and the Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc. are not conservative in natural condition. In this view, the quantity of carbonate rocks dissolved by nitric acid may be overestimated using end element method. In addition, how much nutritive acid caused by the nitrification in the soil environment of karst area can be used to dissolve the carbonate rocks and then has an effect on karst carbon sinks still needs to be studied further. Accordingly, it is necessary to objectively evaluate the effect of N-fertilizer using in soil on karst carbon sink in karst system by considering the characteristics of soil and biogeochemical process of rivers and comprehensively studying the N-fertilizer using level, soil nitrification and the dissolution of carbonate rocks under subsoil and karst carbon sink process under the influence of them. And we can find the technical method of improving karst carbon sink effect through the research on moderate using of N-fertilizer how to promote the karst carbon cycle process.

Key words: karst system; N-fertilizer; karst carbon sink; soil nitrification; base saturation

(编辑 吴华英)