DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2026.54.063 **CSTR:** 32253.14.EE.1672-9250.2026.54.063

人为活动影响下岩溶峰丛洼地土壤水碳氮来源及岩溶碳汇响应

周天彤[1,2]，肖 琼[2,3,*]，陈发家[2,3]，郭永丽[2,3]，张馨瑶[2,4]，孙平安[2,3]，苗 迎[2,3]，张 宁[2,3]，周 宏[1]

(1. 中国地质大学(武汉) 自然资源调查研究院，武汉 430074；2. 中国地质科学院 岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室/联合国教科文组织国际岩溶研究中心，广西 桂林 541004；3. 广西平果喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站，广西 平果，531406；4. 西南大学 地理科学学院/岩溶环境重庆重点实验室，重庆 400715)

摘 要： 岩溶峰丛洼地是西南岩溶关键带中水—碳—氮耦合高度敏感的景观单元，人为活动影响下岩溶峰丛洼地土壤水碳氮来源及岩溶碳汇响应研究可为精确计量岩溶碳汇提供数据支撑。本文以广西融安典型峰丛洼地为研究对象，选取草地、灌丛、林地、耕地和园地5类土地利用类型，于2024年雨季(4—9月)开展月尺度土壤水与土壤CO_2监测，综合水化学、硝酸盐同位素(δ^{15}N-NO_3^-、δ^{18}O-NO_3^-)与碳同位素($\delta^{13}C_{CO_2}$、$\delta^{13}C_{DIC}$)示踪，并结合贝叶斯混合模型与离子当量关系，解析硝酸盐来源及其对碳酸盐岩风化与碳汇效应的影响。结果表明：(1)研究区土壤水化学总体受碳酸盐岩风化控制，自然植被区以HCO_3-Ca型为主，而人为干扰区出现明显NO_3^-富集，其中耕地和园地土壤水NO_3^-平均浓度分别为45.26 mg/L与100.88 mg/L，显著高于自然植被区(0.78~7.77 mg/L)；(2)硝酸盐同位素示踪表明，自然植被区NO_3^-主要来源于土壤有机氮矿化与大气沉降；耕地和园地则主要受施肥输入及其硝化过程控制，并叠加动物粪便及废污水影响，贝叶斯定量结果显示，研究区NO_3^-以硝化来源(含NH_4^+肥料输入和土壤氮转化)为主，贡献约65.6%，动物粪便及废污水约27.6%，降雨及大气沉降约6.7%；(3)离子计量关系与碳同位素结果进一步表明，自然植被区碳酸盐岩溶蚀主要由土壤生物源CO_2形成的碳酸驱动，而人为干扰区外源硝酸参与增强，导致DIC中来源于岩石的碳比例升高，表现为表观溶蚀增强，但有效碳汇衰减。园地中硝酸驱动风化贡献超过碳酸驱动贡献，有效岩溶碳汇已显著削弱。人类活动干扰、改变外源氮输入和硝化产酸过程，削弱了岩溶系统的有效碳汇功能，加剧了岩溶区碳–氮耦合的复杂性与碳汇效应评估的不确定性。

关键词： 岩溶峰丛洼地；硝酸盐来源；δ^{15}N-NO_3^-和δ^{18}O-NO_3^-；δ^{13}C同位素；岩溶碳汇；土地利用

中图分类号： X142 **文献标识码：** A **文章编号：** 1672-9250(2026)04-0668-14

岩溶地貌是全球重要的地质景观类型，约占全球陆地面积的12%，中国岩溶面积达344万km^2，约占国土面积的33%，是世界上岩溶面积最大的国家[1]。西南岩溶区作为全球最大的连片岩溶分布区，以峰丛洼地为典型地貌单元，其生态环境具有土层薄、保水性差、石漠化敏感等脆弱性特征[2]。岩溶地区在全球碳循环中发挥着重要作用，碳酸盐岩风化(尤其是以碳酸风化为主的溶蚀过程)通过消耗大气或土壤CO_2并产生溶解无机碳(DIC，主要以HCO_3^-形式迁移)[3]，形成岩溶碳汇，其通量被认为可贡献全球陆地碳汇的重要组成部分[4]，每年可固定约0.824 Pg C，约占全球“遗漏汇”的29.4%[5]。

随着人口增长和农业开发强度增加，岩溶区传统的灌丛、林地、草地等自然植被系统逐渐被耕地、园地等人工生态系统替代。农业活动特别是化学肥料和有机肥料的大量施用，向土壤系统输入了大量N、S元素，导致硝酸盐和硫酸盐污染日益严重[6-7]。硝酸盐作为最常见的地下水污染物，其浓度超标不仅威胁饮用水安全和人体健康，形成的外源酸(HNO_3)还会通过干扰自然碳酸盐岩溶蚀过程，使溶蚀增加并不等价于CO_2净消耗增加，从而导致碳汇评估偏差[8-9]。研究指出，硝酸能够显

收稿日期： 2025–12–31；**改回日期：** 2026–03–21

基金项目： 中国国家自然科学基金(42377069)；中国广西重点研发计划(桂科AB25069498)；中国地质调查项目(DD202607303301)；中国–斯洛文尼亚岩溶地质“一带一路”联合实验室建设运行(YRPT2025021)。

第一作者简介： 周天彤(2002—)，女，硕士研究生，研究方向为岩溶地质作用与碳循环。email：ztt592935059@163.com。

***通信作者：** 肖 琼(1984—)，女，博士，研究员，研究方向为岩溶碳循环与岩溶碳汇。email：xiaoqiong-8423@163.com。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY–NC–ND license.

著参与并控制部分岩溶水体的离子组成与DIC形成过程，需要在碳汇核算框架中显式扣除其对碳酸盐岩溶蚀的非碳酸贡献[8,10]。现有研究多聚焦于单一污染源识别或碳循环过程，缺乏硝酸盐迁移转化与岩溶作用耦合机制的系统性分析，特别是不同土地利用方式对这一耦合过程影响的定量研究仍需深入[11]。目前，岩溶区自然植被系统（灌丛、林地、草地等）不断向耕地、园地及生活用地转化，氮肥、有机肥及生活源排放将大量氮素输入土壤–地下水系统，引发硝酸盐污染并重塑关键带的生物地球化学过程[12-13]，该过程体现了典型的碳氮耦合：氮的硝化作用决定H^+供给来源与强度，而酸度结构又反过来控制碳酸盐岩风化速率、DIC组成及其碳同位素特征[14]。准确识别硝酸盐来源与转化过程，是揭示上述耦合机制的关键，而传统水化学方法难以有效区分不同来源的硝酸盐。相较之下，硝酸盐稳定同位素$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$和$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$独特的端元特征可以有效识别硝酸盐的来源和转化过程[13,15]。近年来，国内外学者围绕岩溶区硝酸盐污染及其对碳汇功能的潜在影响开展了一系列研究：Liu等[6]基于同位素示踪揭示了外源酸输入对岩溶碳循环的干扰机制，为理解人类活动驱动下的碳酸盐体系响应提供了证据；Wang等[7]结合地球化学参数和稳定同位素技术，定量解析了济南泉域硝酸盐的来源结构与转化过程，体现了多指标联合约束在复杂岩溶水系统中的适用性。在此基础上，进一步引入碳同位素示踪（$\delta^{13}C_{DIC}$、$\delta^{13}C_{CO_2}$），并结合硝酸盐同位素与水化学指标，通过氮源输入—氮转化过程—碳酸盐岩溶蚀过程及碳汇效应的过程，系统分析土地利用方式对土壤水化学组成、硝酸盐污染以及碳酸盐岩溶蚀过程的综合影响，为岩溶区绿色发展提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　研究区概况

研究区位于广西壮族自治区柳州市融安县大良镇官村岩溶地下河流域，属典型岩溶峰丛洼地地貌，平均海拔约420 m[16]。地理坐标为24°52′~24°58′N、109°19′~109°23′E，距柳州市约60 km，流域面积30.58 km^2，见图1。出露地层以灰岩含白云岩夹层的泥盆系上统融县组（D_3r）为主，基岩均由碳酸盐岩构成，岩溶发育强烈，地表可见溶蚀沟槽、落水洞和天窗等典型岩溶地貌。

研究区属于亚热带季风湿润性气候，多年平均温度约18.50 ℃，年平均降雨量为1 645 mm，降水时空分布极不均匀。雨季从每年4月下旬持续至9月上旬，其中

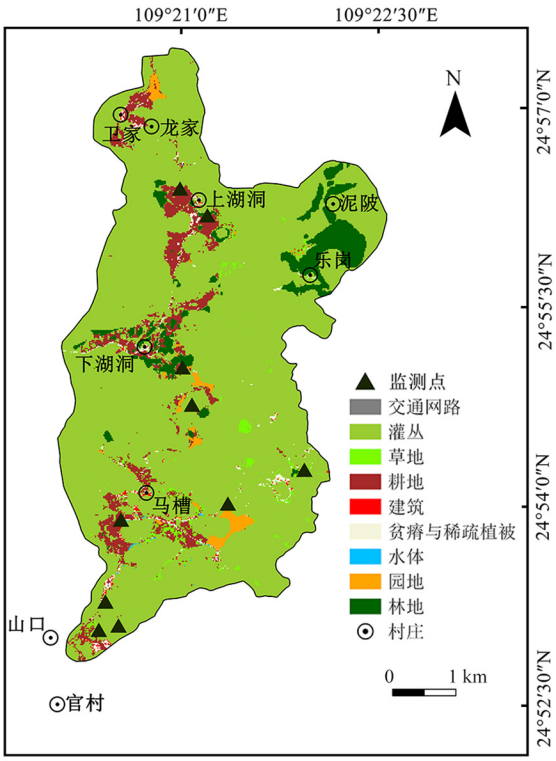


图1　研究区地理位置及土地利用图（据文献[17]）

Fig. 1　Geographic location and land use of the study area (from ref.[17])

5—8月降水最集中，约占全年降水量的60%以上，降雨强度大且持续时间长；10月至次年3月为旱季，降水稀少，部分时段甚至出现土壤干裂现象。

研究区内土地利用呈现明显的垂直分异特征，详见表1。灌丛是研究区的主导土地利用类型，主要分布于峰丛山坡，基岩裸露率较高，土层薄且不连续。林地面积占5.05%，主要分布在洼地底部，以桉树等人工林为主。耕地面积占6.27%，集中分布于地势平缓的洼地区域，全年实行花生–油菜轮作制度，每年2月开始集中施肥。园地面积占2.33%，主要种植柑橘、柚子等经济果树，采用有机肥为主、化肥为辅的施肥模式。草地面积占1.52 %，分布在宽阔的洼地底部，以C4植物为主，受轻度放牧影响。

1.2　样品采集

综合考虑区域土地利用现状和地貌分布特征，共布设10个监测点，分别代表草地、灌丛、林地、耕地和园地5种典型土地利用类型，其中草地、灌丛和林地主要为自然植被，耕地和园地则受人类活动干扰较多。

土壤水采集采用自制收集装置，该装置由集水托盘和集水玻璃瓶两部分组成（见图2a）。在土下20 cm处埋设包有尼龙网纱的集水托盘，防止土壤颗粒进入；托盘内交叉放置两根玻璃棒以支撑网纱；集水瓶通过硅胶

表1 研究区土地利用情况表

Table 1 Land use status in the study area

土地利用类型	面积/km^2	面积占比/%	经度	纬度	海拔/m	植被类型
草地	0.46	1.52	109°20′24.53	24°52′13.62	173	草本(杂草)
林地	1.54	5.05	109°20′20.56	24°51′58.55	181	人工乔木(桉树)
灌丛	25.44	83.41	109°20′25.89	24°51′59.65	178	灌木及草本
园地	0.71	2.33	109°21′35.12	24°53′02.46	214	人工乔木(橘子树)
耕地	1.91	6.27	109°20′39.06	24°53′01.05	197	农田作物(花生、油菜)

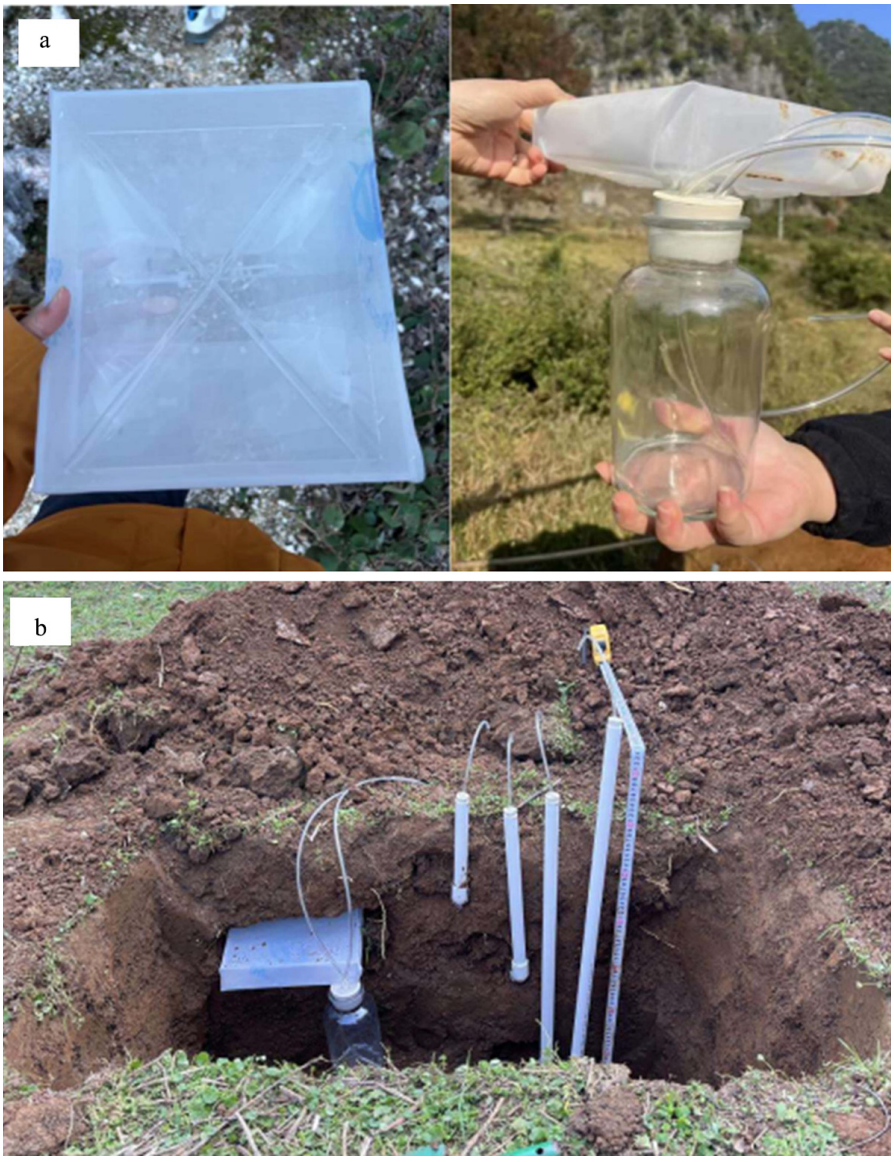


图2 土壤水收集装置及埋放示意图

Fig. 2 Soil water collection device and burial diagram

导流管与托盘相连,瓶口橡胶塞上设置三个孔洞,分别用于水样导入、地表抽取和大气压力平衡。非采样时段,通过专用夹具将硅胶管折叠压闭,可有效避免雨水直接通过硅胶管进入集水瓶,从而实现土壤重力水的持续收集和定向储存。为尽可能减少样品在收集装置中的停留时间及其与周围土壤CO_2之间的交换,降雨后需及时进行样品采集工作。土壤CO_2浓度监测采用改进的PVC管土壤气体采集装置,在选定的土壤剖面中按土

下5、20、50和100 cm深度埋放(如图2b)。水平埋设在土壤中的PVC管进行钻孔处理(用于土壤CO_2收集以及避免PVC管中土壤积水影响实验结果),钻孔表面均用100目尼龙网纱包裹以防土壤堵塞;装置的另一端垂直连接相同规格的PVC管延伸出地表,顶端用橡胶塞密封,塞孔中预制硅胶软管作为气体采样通道。非采样时段,通过专用夹具将硅胶管折叠压闭,有效阻隔土壤气体与大气的交换。从2024年1月起,每月采集1次土壤水、土壤CO_2气体样品,采集水样前用注射器吸取土壤水润洗聚乙烯采样瓶1~2次,同位素样品用直径50 mm、0.45 μm的醋酸纤维酯膜过滤,$\delta^{13}C_{DIC}$分析取样量为60 mL,δD、δ^{18}O分析取样量为30 mL,简分析的取样量为500 mL;采集气体样品之前对气瓶进行真空处理,以避免交叉污染。受旱季降水不足限制,2024年1—3月与10—12月未能采集到满足实验室检测体积要求的有效水样,实际用于统计分析的样本主要集中于2024年4—9月。因此,本文关于水化学特征、硝酸盐来源及其碳汇效应的讨论主要反映雨季条件下20 cm土层土壤水过程。

1.3　样品分析

(1)水化学分析

水化学分析包括现场测试和实验室分析两部分。pH、电导率(EC)和总溶解固体(TDS)等参数使用法国PONSEL公司的便携式水质多参数分析仪(YSI692)现场测定,测定精度分别为0.01、0.1 μS/cm和0.1 mg/L。主要阳离子(Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+})采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定,检测限为0.01 mg/L;主要阴离子(HCO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-、NO_3^-)采用离子色谱法(IC)测定,检测限为0.05 mg/L。硝酸盐氮氧同位素(δ^{15}N-NO_3^-和δ^{18}O-NO_3^-)测定采用细菌反硝化法结合同位素比值质谱仪(IRMS)分析,精度δ^{15}N为±0.2‰,δ^{18}O为±0.5‰[18]。碳同位素分析包括土壤CO_2的δ^{13}C值和土壤水溶解性无机碳(DIC)的δ^{13}C值。土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值采用磷酸法提取CO_2后测定,样品采集后立即加入两滴$HgCl_2$溶液抑制微生物活动,于4 ℃冰箱冷藏保存,测试精度为±0.2‰。同位素比值结果均以相对于国际标准物质的千分偏差(‰)表示,其中氮同位素相对于大气N_2(AIR),氧同位素相对于维也纳标准平均海水(V-SMOW),碳同位素相对于维也纳标准碳酸盐(V-PDB)。所有水化学分析都在中国地质科学院岩溶地质研究所地质与资源环境测试中心完成。

(2)贝叶斯混合模型的硝酸盐来源定量方法

为实现在同位素约束下多源硝酸盐的定量计算,本研究在δ^{15}N-NO_3^-和δ^{18}O-NO_3^-同位素示踪的基础上引用贝叶斯混合模型对硝酸盐来源贡献率进行概化估计[19]。水样中硝酸盐同位素δ^{15}N-NO_3^-和δ^{18}O-NO_3^-的分析精度分别为±0.2‰、±0.5‰。

设第i个样品观测同位素为$y_i = (\delta^{15}N_i, \delta^{18}O_i)$,将硝酸盐来源划分为K类端元,其贡献率为$p_{ik}$ $(k = 1, ..., K)$,满足$\sum_{k=1}^{K} p_{ik} = 1, p_{ik} \geqslant 0$,模型假定样品同位素由端元同位素加权混合产生:$E(y_i) = \sum_{k=1}^{K} p_{ik}\mu_k$,其中$\mu_k = (\mu_{k,\delta^{15}N}, \mu_{k,\delta^{18}O})$为端元均值。贡献率先验通常采样Dirichlet分布,通过MCMC采样获得p_{ik}的后验分布,最终以“后验中位数+95%可信区间”报告各来源贡献率。

2　结果与讨论

2.1　土壤水化学特征

2.1.1　主要离子组成特征

研究区土壤水化学组成呈现出典型的岩溶水体特征[20-21],5种土地利用类型土壤水特征见表2,其中阳离子以Ca^{2+}为主,阴离子以HCO_3^-为主。不同土地利用类型之间的离子浓度存在显著差异,这一差异集中体现在Ca^{2+}、HCO_3^-和NO_3^-等关键指标上。耕地、园地土壤水Ca^{2+}浓度最高,分别比自然植被区高出5~6倍和3~5倍。相比之下,林地和草地土壤水Ca^{2+}、HCO_3^-浓度显著低于人为干扰区。

研究区土壤水pH范围为6.08~7.65,整体呈酸性至弱碱性,研究区内不同土地利用类型中耕地土壤水pH最高,林地土壤水pH最低。时间尺度上,土壤水pH呈现出一定波动,雨季(4—9月)整体偏低,随降雨持续入渗略有回升。但旱季有效土壤水样不足,本文不对旱季pH变化作稳健比较。

2.1.2　水化学类型成因

Gibbs图可以定性判断水化学组分的成因机制[22-23]。土壤水化学样品的Gibbs图通常以TDS浓度值为对数纵坐标,以离子当量浓度比值$Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$或$Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$为横坐标构建,能够直观地反映土壤水中主要离子来源于“大气降水作用”“矿物风化作用”或“蒸发结晶作用”。Piper图可以识别不同土地利用类型之间的水化学差异。

根据图3所示样点在Gibbs图中的分布,研究区土壤水的主要化学特征由岩石风化过程控制。大部分样

表2 不同土地利用类型土壤水化学特征统计表

Table 2 Statistics of soil hydrochemical characteristics across different land use types **mg/L**

土地利用类型	统计指标	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	pH
草地	最大值	3.98	18.15	1.51	0.45	55.95	1.02	6.12	10.25	7.23
	最小值	0.20	6.17	0.39	0.22	14.90	<0.05	0.40	0.95	6.56
	平均值	1.11	13.27	0.87	0.35	42.19	0.22	2.31	3.10	6.78
林地	最大值	0.86	67.51	12.35	1.54	260.28	3.56	5.67	9.91	7.35
	最小值	0.27	8.99	0.78	0.31	26.08	<0.05	0.70	0.32	6.08
	平均值	0.49	25.60	4.12	0.61	90.80	1.85	3.37	3.00	6.83
灌丛	最大值	0.51	69.52	12.16	2.33	225.64	35.52	13.99	2.66	7.63
	最小值	0.06	24.48	1.54	0.23	81.97	<0.05	1.07	0.22	6.97
	平均值	0.18	41.76	5.42	0.63	143.98	6.44	4.17	0.80	7.25
耕地	最大值	5.68	83.92	7.88	2.46	199.40	108.50	18.25	19.83	7.65
	最小值	0.33	26.48	1.97	0.36	75.56	1.04	1.95	0.56	6.91
	平均值	1.27	55.07	4.53	1.28	128.85	45.26	10.44	4.88	7.30
园地	最大值	3.45	66.56	4.26	4.94	40.93	190.79	21.77	9.18	7.36
	最小值	1.60	16.55	1.41	0.74	8.40	14.58	4.49	0.53	6.28
	平均值	2.46	40.93	2.29	2.06	28.51	100.88	10.99	3.14	6.74

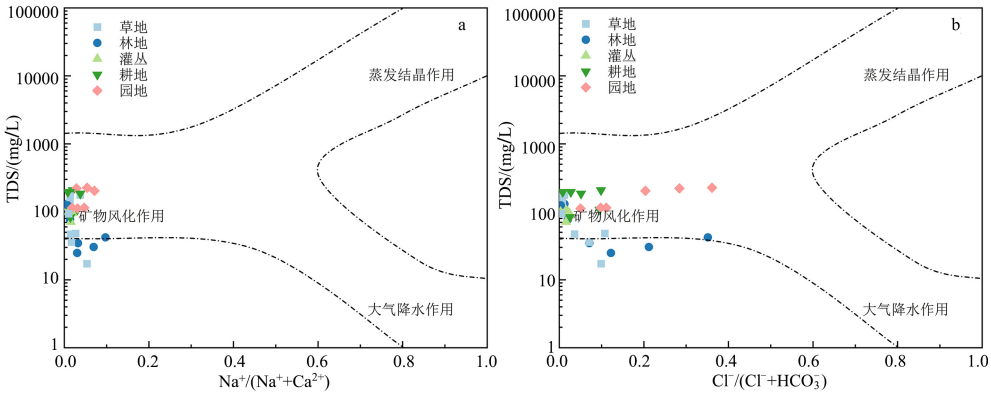


图3 研究区水化学Gibbs图

Fig. 3 Gibbs diagram of water chemistry in the study area

点集中在$Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$和$Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$值均较低的区域,同时TDS处于中低水平,反映出典型的碳酸盐岩溶解特征。阴、阳离子图中Ca^{2+}与HCO_3^-的共同优势进一步印证了碳酸盐矿物溶解对水化学组成的主导作用。少量样点偏离岩石风化控制区,呈现较高的Cl^-比值或轻微的TDS增幅,表明这类土壤水在一定程度上受到了农业活动或生活污水输入等外源扰动的影响[21,24]。部分样点靠近降水端元,说明大气降水会在一定程度上对研究区产生影响。

如图4所示的Piper图可以识别不同土地利用类型之间的水化学差异。在林地、灌丛和草地等自然植被区域,样点特征相对集中,主要落入岩石风化控制区,在Piper图中呈HCO_3-Ca型。该特征说明自然条件下的土壤水化学组成受人类活动干扰最弱,水化学特征体现的是成土母质碳酸盐岩矿物的溶解。相较之下,耕地与园地的样点分散度明显增大,表现出Cl^-、NO_3^-或SO_4^{2-}的增强,以及TDS不同程度的升高。这些变化与农业施肥、灌溉和地表径流输入密切相关,可溶性盐类在淋溶与蒸发条件下向土壤水中迁移,导致离子比例偏离自然风化端元。总体而言,研究区的水岩作用对水化学特征起主导作用,但局部区域存在人为干扰的迹象。

土壤水($Ca^{2+}+Mg^{2+}$)与HCO_3^-呈现显著正相关关系。如图5所示,自然植被区样品点主要分布在1∶1碳酸溶蚀理论线附近,$(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$摩尔比为1.03±0.03,接近碳酸溶蚀的理论值1.0,表明生物源CO_2驱动的碳酸盐岩溶蚀占主导地位。人为干扰区样品点明显偏离碳酸溶蚀理论线,向2:1硝酸溶蚀理论线靠近,$(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$摩尔比为3.43±3.15,表明外源

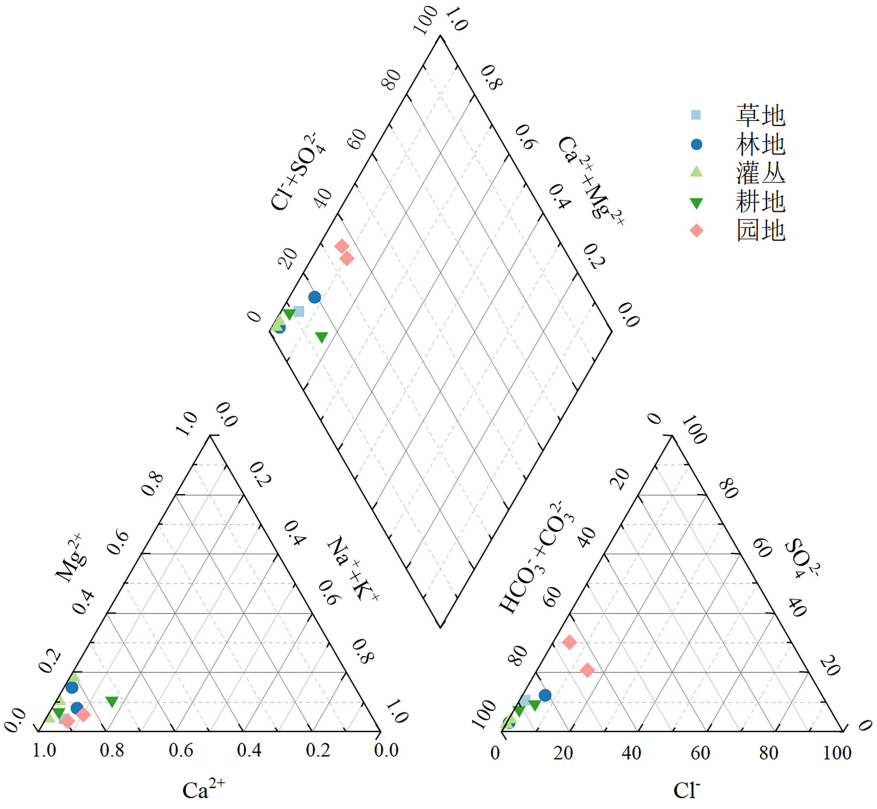


图4 研究区土壤水化学Piper图

Fig. 4 Piper diagram of soil water chemistry in the study area

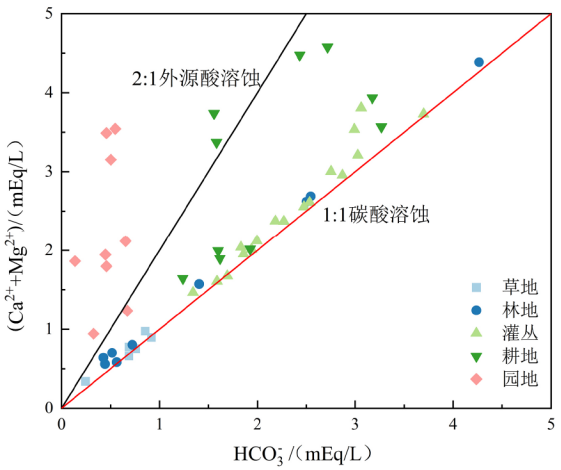


图5 土壤水化学(Ca^{2+}+Mg^{2+})与HCO_3^-关系图

Fig. 5 Relationship between soil hydrochemistry (Ca^{2+}+Mg^{2+}) and HCO_3^-

酸(HNO_3)参与了碳酸盐岩溶蚀过程。耕地和园地的样品点摩尔比全部超过1.0，证实了农业活动对自然岩溶过程的显著干扰。

2.2 硝酸盐特征及来源

2.2.1 NO_3^-浓度时空分异特征

研究区典型的亚热带季风气候与岩溶峰丛洼地地貌使得降雨与地形汇水耦合，对NO_3^-的淋溶与迁移起重要作用[25-26]。研究区土壤水NO_3^-浓度呈显著空间异质性。如图6a所示，自然植被区NO_3^-浓度为0.78~7.77 mg/L，整体处于较低水平。相比之下，耕地和果园的NO_3^-浓度均值为60.95~70.21 mg/L，部分果园样点是自然背景值的近90倍，说明人为干扰区存在农业面源污染的情况，类似岩溶区也存在农业面源污染造成高NO_3^-水平的情况[16,27]。本文将GB/T 14848—2017《地下水质量标准》Ⅲ类水(适用于集中式生活饮用水水源及工农业用水)中地下水硝酸盐限值的20 mg/L(以N计，约合88.5 mg/L以NO_3^-计)作为参照值，讨论土壤水作为潜在地下水可能会造成的影响。因此，人为活动能够显著增强包气带中可迁移氮的累积及其雨季淋失风险，且自然植被对氮素具有较强的截留能力和净化能力[28]。

图6b清晰地展示了不同土地利用类型下NO_3^-浓度随时间的分布变化。2—3月为春耕施肥高峰期，耕地与园地中所施肥料主要以易溶性氮肥、含NH_4^+肥料为主，总体表现为基肥与追肥叠加且施肥强度较高，粪肥还田与生活污水渗漏等进一步增加了外源氮输入。同时，灌溉等耕作措施还增加了土壤的渗入通量[29]。在此阶段，大量氮素经矿化、硝化作用迅速转化为高迁移性的NO_3^-[30-31]，

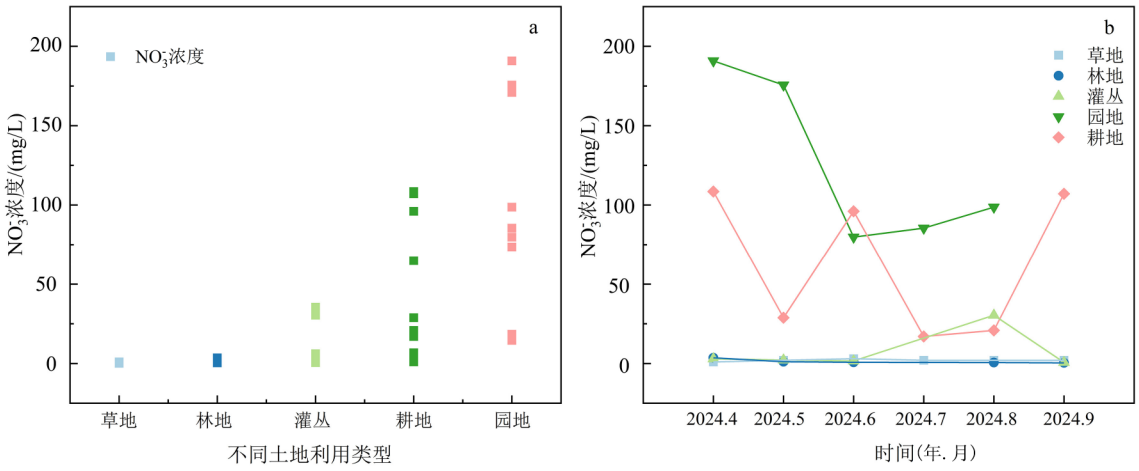


图6 不同土地利用类型NO_3^-浓度时空差异图

Fig. 6 Spatio-temporal variation of NO_3^- concentrations across different land use types

但由于作物生长初期根系浅、需氮量有限,部分无机氮未被及时吸收,滞留在表层土壤中[32-33]。进入4—6月雨季后,降水入渗显著增强,前期积累的NO_3^-被快速淋洗并向包气带深部迁移,从而导致土壤水NO_3^-浓度在雨季初期显著升高并达到峰值[34],体现了NO_3^-浓度的季节性特征[34-35],其变化过程体现了施肥输入—降雨触发—淋溶下渗的控制机制[36]。此后,随着持续降雨对氮素的不断淋洗,NO_3^-浓度逐渐下降但仍维持在较高水平,表明农业面源污染具有显著的滞后响应和累积效应[35]。

2.2.2 NO_3^-同位素分析与污染源识别

利用δ^{15}N-NO_3^-和δ^{18}O-NO_3^-同位素示踪技术,可有效识别化肥、动物粪便及废污水、土壤有机氮、大气沉降等多种硝酸盐来源[24,37-38]。研究区地表–地下水连通性强、入渗快、土层相对薄弱,人类活动输入的氮更易向下迁移。流域中不同土地利用类型土壤水NO_3^-氮氧同位素组成存在明显差异。图7清晰展示了研究区土壤水中硝酸盐来源,草地、灌丛与林地等自然植被区样点同位素的特征值主要落在“土壤氮”和“含铵态氮肥硝化”的重叠区间且δ^{15}N-NO_3^-值较低,说明该区域的硝酸盐主要来源于土壤有机氮[39]。

人为干扰较强的耕地与园地样点δ^{18}O-NO_3^-值偏低,这一特征与硝化作用形成的硝酸盐具有低δ^{18}O特征的认识一致,表明该类区域的NO_3^-主要受农业施肥输入及其后续硝化转化控制;此外,耕地与园地的部分样点显著向“动物粪便及废污水”端元偏移,部分样点(δ^{15}N-NO_3^-≥10‰)呈现典型的富δ^{15}N特征,证明外源有机氮的输入较为显著[21,40-42]。结合研究区土地利用现状,认为该外源有机氮可能来源于有机肥(动物粪便)与氮肥在耕地与果园中的施用、小规模养殖排放及生活污水对局部样点的叠加影响,与研究区中部分洼地及其边坡养殖牛羊的情况一致。部分高浓度样品点的δ^{15}N-NO_3^-和δ^{18}O-NO_3^-值同时富集,说明在该区域可能存在局部反硝化作用[24,43-44]。综合来看,研究区土壤水NO_3^-主要来源于农业施肥和动物粪便及废污水输入。

由于含NH_4^+肥料与土壤N的δ^{18}O端元值相同,在计算时合并为硝化源,最终将采用四端元方案对研究区土壤水的硝酸盐来源进行定量分析。同时为了避免忽略端元不确定性,将上述端元的同位素值区间转化为可用于贝叶斯混合模型的“均值±标准差”,假设端元服从均匀分布U(a, b),换算为$\mu=\frac{a+b}{2}$,$\sigma=\frac{b-a}{\sqrt{12}}$。不同土地利用类型硝酸盐来源贡献占比如图8。在所设端元与合并规则下,研究区样品的硝酸盐以“农业来源”为主导,其总贡献率约为65.6%,“动物粪便及污水”为次要来源,约占27.6%,大气降雨约占6.7%,计算结果与赵然等人的研究结果相似[45]。

2.3 土壤水DIC的来源解析

2.3.1 土壤CO_2的δ^{13}C值

不同土地利用类型土壤CO_2的δ^{13}C值呈现显著的空间分异特征,如图9所示。草地土壤$\delta^{13}C_{CO_2}$值(≈–15.55‰)特征与C4植物相符,林地土壤$\delta^{13}C_{CO_2}$值(≈–25.52‰)与C3植物相符。灌丛、耕地与园地介于二者之间,均属于C3植物主导的范围,但偏正程度略有差异,这与植被类型对土壤呼吸、$\delta^{13}C_{CO_2}$特征的已有研究认识一致[26,38],这些差异为DIC来源分析提供了背景端元参考。

2.3.2 土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$特征及其指示意义

土壤水与土壤CO_2反应的过程中会发生碳同位素

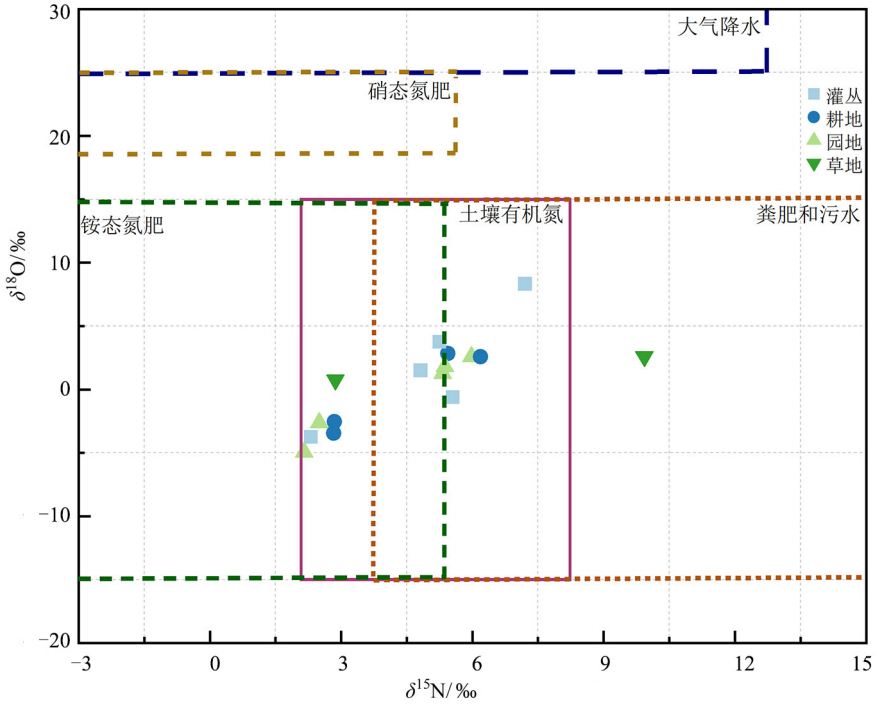


图7 研究区土壤水氮氧同位素分布图

Fig. 7 Distribution of nitrogen and oxygen isotopes in soil water of the study area

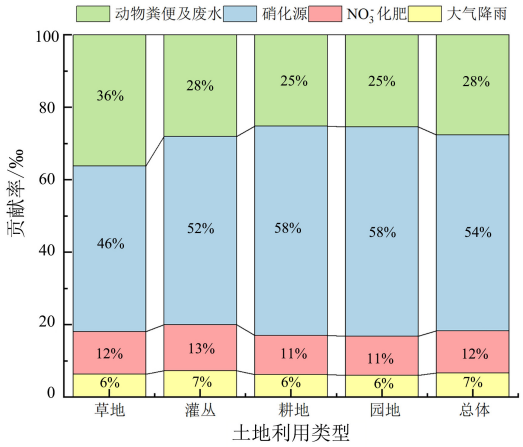


图8 不同土地利用类型土壤水硝酸盐来源贡献占比图

Fig. 8 Proportion of nitrate sources in soil water from different land use types

分馏，并在向下伏基岩运移的过程中不断对碳酸盐岩矿物进行侵蚀，岩溶作用过程越强烈，水中DIC来源于碳酸盐岩矿物的比例就越高。水体中溶解无机碳含量和$\delta^{13}C_{DIC}$变化反映了碳的地球化学行为和生物地球化学循环特征，其主要来源于土壤有机质的分解、植物呼吸、碳酸盐矿物的溶解以及水气界面CO_2交换[46]。研究区雨季土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$箱线图（如图10）进一步揭示了土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$分异特征，研究区不同土地利用类型的土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值在时间和空间上呈现出显著差异：草地土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值总体最为偏负，园地土壤水的$\delta^{13}C_{DIC}$值最偏正，林地、灌丛和耕地次之；从季节变化来看，耕地、园地和灌丛土壤水的$\delta^{13}C_{DIC}$值在雨季初期相对偏正，在雨季中后期升高，雨季末期略有回落；草地和林地土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值在整个雨季期间变化幅度较小，始终维持在偏负水平。这样的差异说明不同利用类型的土地对降水引起的碳循环响应程度不同。

通过对相应土层土壤CO_2的$\delta^{13}C$值与土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$进行线性拟合（如图11），表明二者存在显著的弱正线性关系（R^2=0.22，p<0.05），说明土壤水DIC的碳同位素组成在一定程度上受土壤CO_2来源及其转化过程控制，但并非唯一控制因素。由于该回归关系的决定系数较低，说明土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值并非单纯由土壤CO_2溶解所决定，而是受到多种碳源输入及地球化学过程的共同调控[47]。一般而言，土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$偏低通常指示DIC中生物源碳贡献较高，即主要来源于植物根系呼吸和微生物有机质分解产生的CO_2[48]，相反，当$\delta^{13}C_{DIC}$值偏高时，说明存在比例较高的无机碳源，例如碳酸盐岩溶蚀释放的岩石碳和地下水DIC的输入等[49-50]。本研究中，林地土壤水在雨季中呈现的最低$\delta^{13}C_{DIC}$值，说明雨季较强的土壤生物呼吸和较高的土壤CO_2供给增强了生物源碳对DIC的主导作用[51]。相比之下，耕地与园地土壤水

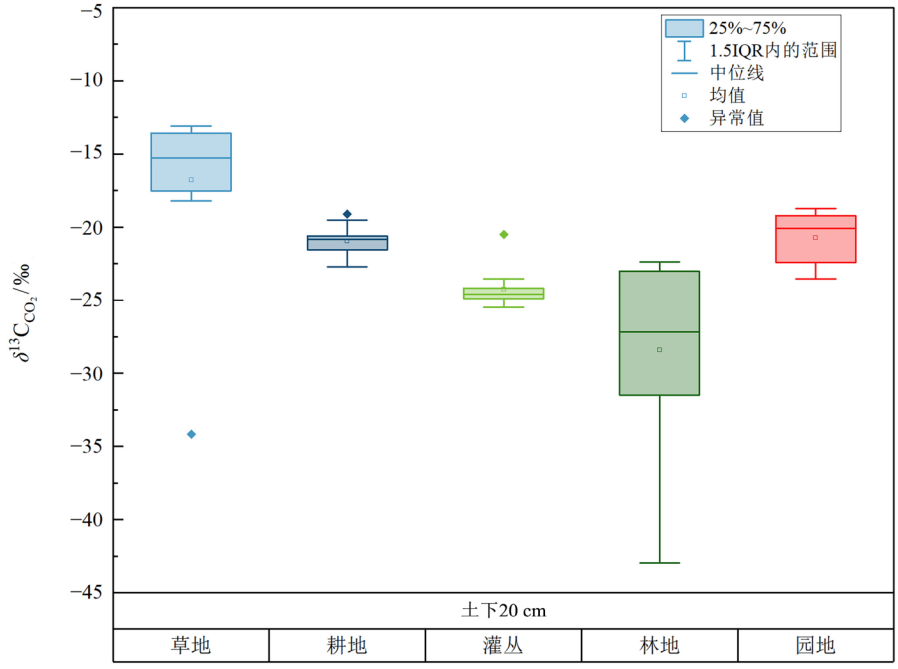


图9 不同土地利用类型土壤CO_2的$\delta^{13}C$特征

Fig. 9 $\delta^{13}C$ characteristics of soil CO_2 across different land use types

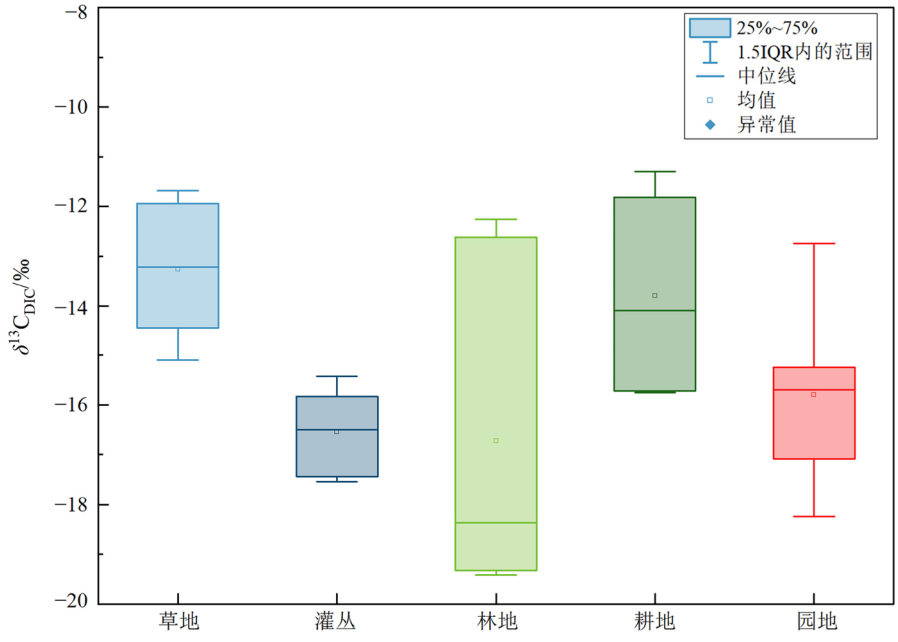


图10 研究区雨季土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$特征图

Fig. 10 Soil water $\delta^{13}C_{DIC}$ characteristics of the study area during the rainy season

$\delta^{13}C_{DIC}$值整体偏高(−18.24‰~−11.30‰),说明人为干扰区土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$中来源于无机碳($\delta^{13}C\approx0$‰)的比例增加,更可能受到碳酸盐岩溶解输入的影响[52]。结合区域高浓度NO_3^-的特征,推测农业氮输入可能通过硝化作用产生H^+,并以HNO_3参与碳酸盐岩溶解,提高来源于岩石的碳在DIC中的占比。有关硝酸盐驱动碳酸盐岩溶蚀的研究表明[53-54],硝酸参与碳酸盐岩溶蚀时,会改变DIC的来源结构并可能削弱传统意义上由碳酸驱动风化所对应的有效碳汇强度[4,55]。因此,土壤CO_2是土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值的重要组成因素,但会受到一定程度上碳酸盐岩溶解、外源酸驱动风化及水–气界面无机碳转化过程的影响[47]。同时,土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值变化特征也为后续

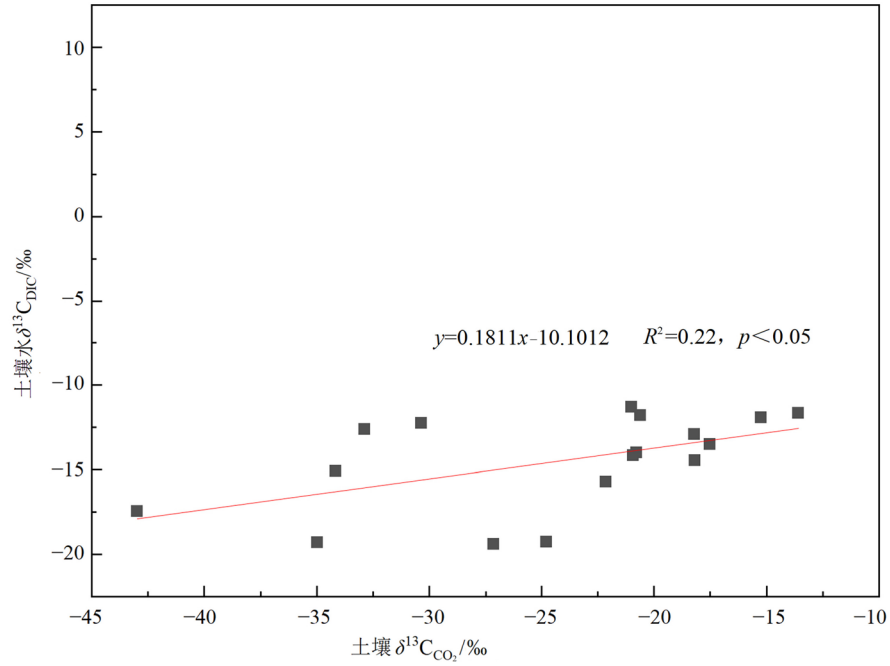


图11　土壤CO_2与土壤水$\delta^{13}C_{DIC}$值关系图

Fig. 11　Relationship between soil CO_2 and $\delta^{13}C_{DIC}$ values of soil water

评估农业氮输入对岩溶区碳循环过程及碳汇效应的影响提供关键的同位素约束。

2.4　C-N耦合对岩溶碳汇削弱的定量评估

2.4.1　碳酸盐岩风化机制

岩溶碳汇并不等同于HCO_3^-输出的简单增加，而是指土壤–植被系统产生的CO_2经碳酸盐岩风化进入水体溶解无机碳(DIC)库，并在一定时间尺度内体现为外源CO_2净消耗的过程[56–58]。在岩溶关键带中，碳循环与氮循环通过土壤呼吸、氮矿化、硝化、NO_3^-迁移、反硝化以及水–岩作用紧密结合[59–61]。在本研究中，农业施肥、动物粪便及废污水等氮输入会显著改变风化酸源结构和DIC来源组成，成为岩溶碳汇的重要不确定性来源[57,60,62]。

在自然背景下，碳酸盐岩风化主要受土壤CO_2形成的碳酸驱动，其本质是外源CO_2向溶解无机碳库的转移[56–58]：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad (1)$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (2)$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^- \quad (3)$$

其有效碳汇可近似按HCO_3^-输出量的一半估算[56,58,63]：

$$n(CO_2\text{consumed}) = \frac{1}{2}n(HCO_3^-) \quad (4)$$

只有由土壤和大气CO_2形成的碳酸参与风化所产生的HCO_3^-才能真正代表有效的岩溶碳汇[58]；因此，区分HCO_3^-来源可以使岩溶碳汇核算的结果更加准确。

当外源氮输入增强时，C-N耦合对碳酸盐岩风化的干扰主要通过硝化产生H^+—硝酸淋失—碳酸盐岩溶蚀的反应链实现[59,64]，土壤中NH_4^+经硝化作用产生H^+：

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \quad (5)$$

生成的H^+或其对应的HNO_3可进一步参与碳酸盐岩溶解：

$$CaCO_3 + HNO_3 \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + NO_3^- \quad (6)$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- + 2NO_3^- \quad (7)$$

与碳酸驱动风化不同，硝酸驱动风化虽然也会增加Ca^{2+}、Mg^{2+}和HCO_3^-浓度，但其新增DIC主要来自岩石释放的碳而非外源CO_2，因此属于表观溶蚀增强而非有效碳汇增强[55,65-66]。在河流/泉水脱气或次生碳酸盐沉淀过程中，这部分来源于岩石的碳还可能重新以CO_2的形式释放，从而进一步削弱甚至抵消碳汇效应[67–69]。然而，NO_3^-升高并不意味着所有H^+都被直接用于碳酸盐岩溶解，植物同化、反硝化、水–岩反应等过程均会改变NO_3^-与DIC之间的计量关系。例如在局部还原微环境中，反硝化可消耗H^+并重分配无机碳[60–61]：

$$5CH_2O + 4NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 7H_2O \quad (8)$$

因此对C-N耦合强度的判别应综合离子计量关

系、土地利用方式、$\delta^{13}C_{DIC}$、$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$、$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$等同位素示踪进行[61,70]，而不能简单认为$HCO_3^-$通量增加等效于碳汇增强。

2.4.2 外源硝酸驱动下的岩溶碳汇削弱响应

从机理上看，在碳酸盐岩体系中，区分DIC增加与外源CO_2净消耗是定量评估碳汇效应的关键[57-58]。基于离子当量平衡关系，本研究以$[NO_3^-]_{eq}$表征外源硝酸对碳酸盐岩风化体系的影响，则硝酸参与风化时常满足如下近似关系：

$$[Ca^{2+}]_{eq}+[Mg^{2+}]_{eq}\approx[HCO_3^-]_{eq}+[NO_3^-]_{eq} \tag{9}$$

硝酸对HCO_3^-的贡献$[HCO_3^-]_{HNO_3^-}$可以用下式定义：

$$[NO_3^-]_{eq}\approx[HCO_3^-]_{HNO_3^-} \tag{10}$$

硝酸对HCO_3^-的贡献率可定义为：

$$\text{贡献率}=\frac{[HCO_3^-]_{HNO_3^-}}{[HCO_3^-]_{实测}}\times 100\% \tag{11}$$

土壤与大气CO_2对HCO_3^-的贡献量可定义为：

$$[HCO_3^-]_{CO_2}=[HCO_3^-]_{实测}-[HCO_3^-]_{HNO_3^-} \tag{12}$$

当$[HCO_3^-]_{CO_2}>0$时，说明由土壤和大气CO_2溶解产生的HCO_3^-在抵消外源酸后仍有剩余贡献，体系表现为净碳汇；当$[HCO_3^-]_{CO_2}=0$时，说明有效碳汇已被外源硝酸的扰动完全抵消；当$[HCO_3^-]_{CO_2}<0$时，表明外源硝酸的干扰已超过碳酸驱动贡献，体系不再表现为净碳汇，并逐渐由碳汇向碳源转变[55,64]。（表3）

表3 不同酸源对岩溶碳汇的贡献率

Table 3 Contributions rate of different acid sources to karst carbon sinks

土地利用类型	$[HCO_3^-]_{HNO_3^-}$ /(mEq/L)	硝酸对HCO_3^-的贡献率/%	$[HCO_3^-]_{CO_2}$ /(mEq/L)
草地	0.004	0.52	0.688
灌丛	0.104	4.40	2.256
林地	0.030	2.01	1.458
耕地	0.730	34.56	1.382
果园	1.627	348.25	–1.160

本研究的计算结果见下表：

基于硝酸驱动碳酸盐岩溶蚀的化学计量关系，不同土地利用类型下来源于硝酸的HCO_3^-的贡献率存在显著差异。草地中$[HCO_3^-]_{HNO_3^-}$仅为0.004 mEq/L，对实测HCO_3^-的贡献率为0.52%在所有土地利用类型中最低；林地和灌丛的硝酸贡献也相对有限，分别为2.01%和4.40%。表明在草地、林地和灌丛等自然植被区中，HCO_3^-的形成主要受土壤–大气CO_2参与的碳酸盐岩风化控制，外源硝酸对岩溶碳汇的削弱作用较弱，整体仍表现为净碳汇贡献，类似差异说明不同土地利用类型通过调控土壤CO_2供给及离子淋溶强度来影响碳汇效应[62]。

相比之下，耕地中$[HCO_3^-]_{HNO_3^-}$达到0.730 mEq/L，占实测HCO_3^-的34.56%。说明耕地中的净碳汇量尚未被外源硝酸的削弱作用完全抵消。果园表现出最强的硝酸干扰特征，其$[HCO_3^-]_{HNO_3^-}$达到1.627 mEq/L，对实测HCO_3^-的贡献率高达348.25%，计算得到的$[HCO_3^-]_{CO_2}$值为–1.160 mEq/L。表明外源氮输入显著改变了风化酸源结构，硝化产生的强酸负荷已经超过了$[HCO_3^-]_{实测}$所能表征的碳酸驱动风化贡献，硝酸淋失已经成为驱动碳酸盐岩溶解的主要原因。因此，果园中表观HCO_3^-浓度的升高不能被解释为碳汇增强，而是C-N耦合导致的表观碳汇增强、有效碳汇衰减，甚至向碳源转化的趋势[64,71]。总体上，硝酸对岩溶碳汇的削弱强度表现为园地>耕地>灌丛>林地>草地。综合来看，不同土地利用类型下C-N耦合对岩溶碳汇的影响强度取决于土壤CO_2供给、施肥强度、硝化作用、水–岩反应等因素的共同调控。

3 结论

研究基于典型岩溶峰丛洼地地下河流域土壤水水化学特征监测及C、N稳定同位素示踪，系统刻画了岩溶关键带土壤水、C-N分布，来源构成及其参与碳酸盐岩溶蚀过程的碳汇效应。

1）研究区土壤水化学总体受碳酸盐岩风化控制，水化学类型以HCO_3-Ca型为主，但风化反应并非仅由碳酸主导，外源强酸已明显参与风化过程。

2）以农业和畜牧业为主的典型岩溶峰丛洼地区，人类活动是控制土壤水NO_3^-累积及其来源结构的关键因素。同位素示踪及贝叶斯混合模型共同证明研究区NO_3^-以硝化来源（含NH_4^+肥料输入和土壤氮转化）为主，动物粪便及废污水为重要补充来源，大气沉降贡献较小，说明人类活动显著增强了包气带可迁移氮负荷。

3）$\delta^{13}C_{CO_2}$与$\delta^{13}C_{DIC}$结果进一步表明，自然植被区DIC主要受土壤呼吸产生的生物源CO_2控制，碳酸盐岩风化主要受碳酸驱动；人类活动频繁的区域碳酸盐岩释放的碳占比增加，说明当外源硝酸参与碳酸盐岩溶蚀

时，HCO_3^-浓度升高更多反映的是表观溶蚀增强，而非有效岩溶碳汇增强。

4）含NH_4^+肥料等外源氮通过硝化产H^+—硝酸迁移—碳酸盐岩溶蚀的路径改变了风化酸源结构，是削弱研究区有效岩溶碳汇的重要机制。人类活动对岩溶碳汇具有显著影响：施肥程度低的草地、灌丛、林地和耕地在雨季仍表现为净碳汇，但均受到不同程度的硝酸干扰；施肥量最高的园地受硝酸干扰程度最高，表征土壤、大气CO_2净消耗的指标转为负值，证明其有效碳汇削弱效应最为显著。

参 考 文 献

[1] 路路, 戴尔阜, 程千钉, 等. 基于水环境化学及稳定同位素联合示踪的土地利用类型对地下水体氮素归趋影响[J]. 地理学报, 2019, 74(9): 1878–1889.

[2] 陆萌. 喀斯特峰丛洼地水体水化学演化与硝酸盐来源及途径研究[D]. 贵阳: 贵州民族大学, 2023.

[3] Zeng C, Liu Z H, Zhao M, et al. Hydrologically-driven variations in the karst-related carbon sink fluxes: insights from high-resolution monitoring of three karst catchments in Southwest China[J]. Journal of Hydrology, 2016, 533: 74–90.

[4] Wu L H, Bai X Y, Li C J, et al. Assessment of carbon sinks caused by the chemical weathering of carbonate rocks under the influence of exogenous acids: methods, progress, and prospects[J]. Science China Earth Sciences, 2025, 68(6): 1785–1804.

[5] 李强. 岩溶土壤有机碳库分配、更新及其维持的微生物机制[J]. 微生物学报, 2022, 62(6): 2188–2197.

[6] Liu X R, Han Z W, Li Q Y, et al. Quantitative identification of nitrate pollution sources in karst water in carbonate basins combined with stable isotope tracer techniques[J]. Ecohydrology & Hydrobiology, 2025, 25(3): 573–585.

[7] Wang K R, Fan M Y, Wu Z, et al. Using geochemistry, stable isotopes and statistical tools to estimate the sources and transformation of nitrate in groundwater in Jinan spring catchment, China[J]. Toxics, 2025, 13(5): 393.

[8] Kong J, Zhou Z F, Xie R K, et al. Anthropogenic exogenous nitric and sulfuric acids in karst plateau reservoirs and their impact on carbon sinks[J]. Journal of Hydrology, 2025, 660: 133394.

[9] Zeng S B, Liu Z H, Kaufmann G. Sensitivity of the global carbonate weathering carbon-sink flux to climate and land-use changes[J]. Nature Communications, 2019, 10: 5749.

[10] He X H, Zhou H, Wan J W, et al. A method for quantifying the role of carbonic acid, sulfuric acid, and nitric acid in carbonate weathering after accounting for the effects of evaporites in the Qingjiang karst catchment[J]. Environmental Earth Sciences, 2022, 81(19): 473.

[11] Chang L R, Ming X X, Groves C, et al. Nitrate fate and decadal shift impacted by land use change in a rural karst basin as revealed by dual nitrate isotopes[J]. Environmental Pollution, 2022, 299: 118822.

[12] Yue F J, Waldron S, Li S L, et al. Land use interacts with changes in catchment hydrology to generate chronic nitrate pollution in karst waters and strong seasonality in excess nitrate export[J]. Science of the Total Environment, 2019, 696: 134062.

[13] Niu C, Zhai T L, Zhang Q Q, et al. Research advances in the analysis of nitrate pollution sources in a freshwater environment using $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ and $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021, 18(22): 11805.

[14] 胡刘婵, 蒋勇军, 曾思博, 等. 岩溶关键带C-N耦合循环与碳酸盐岩风化：以重庆雪玉洞观测站为例[J]. 第四纪研究, 2017, 37(6): 1251–1261.

[15] Zhang Y, Shi P, Song J X, et al. Application of nitrogen and oxygen isotopes for source and fate identification of nitrate pollution in surface water: a review[J]. Applied Sciences, 2019, 9(1): 18.

[16] 王开然. 桂林东区峰林平原岩溶水系统氮的运移机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.

[17] 刘艺飞, 肖琼, 沈立成, 等. 峰丛洼地土壤剖面CO_2浓度双向梯度效应及其影响因素[J]. 地球与环境, 2025, 53(5): 713–723.

[18] 何怡, 邓天龙, 吴怡, 等. 氮同位素示踪技术在研究地下水硝酸盐污染中的应用[J]. 世界科技研究与发展, 2009, 31(2): 215–218.

[19] 高艺雄, 刘玉玉, 刘爱华, 等. 基于水化学与氮氧同位素的丘陵区水库农业流域硝酸盐来源解析[J]. 农业工程学报, 2024, 40(21): 202–211.

[20] 蒋忠诚. 岩溶动力系统中的元素迁移[J]. 地理学报, 1999, 54(5): 438–444.

[21] Wang K R, Chen X Q, Wu Z, et al. Traceability and biogeochemical process of nitrate in the Jinan karst spring catchment, North China[J]. Water, 2023, 15(15): 2718.

[22] Sheng C, Wu D, Yu D L, et al. Nitrate sources and migration in rural karst aquifers: a case study in Pingyin karst catchment, North China[J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2025, 61(5): 455–472.

[23] Zhang Y F, Yu D L, Wu D, et al. Tracing nitrate pollution sources of karst groundwater in water resources using environmental isotopes[J]. Carbonates and Evaporites, 2023, 38(4): 80.

[24] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, et al. Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators[J]. Chemical Geology, 2001, 179(1/2/3/4): 113–128.

[25] 申春华, 韩志伟, 郭永丽, 等. 典型岩溶地下河系统不同水体中硝酸盐时空分布规律 及其影响因素分析[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(8): 1255–1264.

[26] Huang H, Chen Z H, Wang T, et al. Nitrate distribution and dynamics as indicators to characterize karst groundwater flow in a mined mineral deposit in southwestern China[J]. Hydrogeology Journal, 2019, 27(6): 2077–2089.

[27] 汪进良. 桂林毛村地下河出口电导率及NO_3动态变化研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2005.

[28] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 71–75.

[29] Chen R, Chen X F, Li H, et al. Evaluating soil water and nitrogen transport, nitrate leaching and soil nitrogen concentration uniformity under sprinkler

irrigation and fertigation using numerical simulation[J]. Journal of Hydrology, 2025, 647: 132345.
[30] 王大鹏, 郑亮, 吴小平, 等. 旱地土壤硝态氮的产生、淋洗迁移及调控措施[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(12): 1731–1741.
[31] 徐翎清, 李佳佳, 常晓, 等. 土壤氮矿化相关机理的研究进展[J]. 中国农学通报, 2022, 38(34): 97–101.
[32] Zong M M, Yang X L, Li S E, et al. Mismatch between soil nitrate and cumulative crop nitrogen uptake shape stage-specific N_2O emissions with legume cover crops under nitrogen reduction in dryland wheat systems[J]. Field Crops Research, 2025, 333: 110110.
[33] 米慧玲, 孟庆健, 杨玉荣, 等. 不同苗情下冬小麦氮肥最佳追施时期和追施量[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(10): 62–65.
[34] Zhu X Q, Miao P, Zhu H, et al. Extreme precipitation accelerates nitrate leaching in the intensive agricultural region with thick unsaturated zones[J]. Science of the Total Environment, 2024, 918: 170789.
[35] Miao P, Zhu X Q, Zhang S F, et al. Long-term high nitrogen surplus in intensive apple-planting regions results in huge legacy nitrogen in the vadose zone: potential or real risk to the groundwater?[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2023, 357: 108682.
[36] 李冲, 檀康达, 郑文波, 等. 白洋淀流域厚包气带硝态氮迁移转化过程及其主控因素[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2025, 33(2): 314–323.
[37] 袁利娟, 庞忠和. 地下水硝酸盐污染的同位素研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(2): 108–113.
[38] 任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 等. 碳氮氧同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋[J]. 环境科学, 2021, 42(5): 2268–2275.
[39] 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 等. 基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 4936–4947.
[40] 邢萌, 刘卫国. 西安浐河、灞河硝酸盐氮同位素特征及污染源示踪探讨[J]. 地球学报, 2008, 29(6): 783–789.
[41] 王博. 西安浐河流域硝酸盐氮同位素及氮循环示踪研究[D]. 西安: 中国科学院大学(中国科学院地球环境研究所), 2018.
[42] Pan L Y, Han R H, Luo Z H. Research on the sources of nitrate in agricultural watershed in karst areas of Southwest China based on stable isotopes[J]. Advances in Engineering Innovation, 2025, 16(7): 21–28.
[43] 聂泽宇. 典型农业面源污染河流硝态氮及荧光溶解性有机质的源解析研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
[44] 李露, 秦大军, 郭艺, 等. 北京西山岩溶水中硝酸盐来源及迁移特征[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(4): 73–80, 96.
[45] 赵然, 韩志伟, 申春华, 等. 典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2664–2670.
[46] 李思亮. 喀斯特城市地下水C、N同位素地球化学[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2005.
[47] Zhong J, Ding H, Romero-Mujalli G, et al. A review of dissolved inorganic carbon isotopic fractionations in carbonate-bearing areas: processes, models and applications[J]. Earth-Science Reviews, 2025, 271: 105261.
[48] Li X Q, Han G L, Liu M. Seasonal and spatial variations of $\delta^{13}C_{DIC}$ values in the mun river, northeast Thailand[J]. Water, 2022, 14(9): 1340.
[49] 赵鹏宇, 翟召怀, 步秀芹, 等. 滹沱河源头地下水硝酸盐污染的氮氧同位素示踪[J]. 水资源与水工程学报, 2017, 28(6): 83–89.
[50] Atekwana E A, Fonyuy E W. Dissolved inorganic carbon concentrations and stable carbon isotope ratios in streams polluted by variable amounts of acid mine drainage[J]. Journal of Hydrology, 2009, 372(1/2/3/4): 136–148.
[51] Zhao M, Liu Z H, Li H C, et al. Response of dissolved inorganic carbon (DIC) and $\delta^{13}C_{DIC}$ to changes in climate and land cover in SW China karst catchments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 165: 123–136.
[52] Ren J, Han G L, Liu J K, et al. Distribution and controlling factors of dissolved inorganic carbon in urban rivers of a North China megacity: insights from $\delta^{13}C_{DIC}$ [J]. Journal of Environmental Management, 2025, 373: 123681.
[53] Ren K, Pan X D, Yuan D X, et al. Nitrate sources and nitrogen dynamics in a karst aquifer with mixed nitrogen inputs (Southwest China): revealed by multiple stable isotopic and hydro-chemical proxies[J]. Water Research, 2022, 210: 118000.
[54] Zhu M T, Chen J J, He C L, et al. Multi-method characterization of groundwater nitrate and sulfate contamination by karst mines in southwest China[J]. Science of the Total Environment, 2024, 946: 174375.
[55] Xie Y C, Huang F, Yang H, et al. Role of anthropogenic sulfuric and nitric acids in carbonate weathering and associated carbon sink budget in a karst catchment (Guohua), southwestern China[J]. Journal of Hydrology, 2021, 599: 126287.
[56] Martin J B. Carbonate minerals in the global carbon cycle[J]. Chemical Geology, 2017, 449: 58–72.
[57] Chen L F, Tan L C, Zhao M, et al. Karst carbon sink processes and effects: a review[J]. Quaternary International, 2023, 652: 63–73.
[58] 曹建华, 杨慧, 黄芬, 等. 岩溶碳汇原理、过程与计量[J]. 地学前缘, 2024, 31(5): 358–376.
[59] 胡刘婵, 蒋勇军, 曾思博, 等. 岩溶关键带C-N耦合循环与碳酸盐岩风化：以重庆雪玉洞观测站为例[J]. 第四纪研究, 2017, 37(6): 1251–1261.
[60] Chen W W, Huang H F, Li H X, et al. Coupled nitrogen transformation and carbon sink in the karst aquatic system: a review[J]. Blue-Green Systems, 2021, 3(1): 201–212.
[61] Zhao H J, Jiang Y J, Xiao Q, et al. Coupled carbon-nitrogen cycling controls the transformation of dissolved inorganic carbon into dissolved organic carbon in karst aquatic systems[J]. Journal of Hydrology, 2021, 592: 125764.
[62] Cao J H, Wu X, Huang F, et al. Global significance of the carbon cycle in the karst dynamic system: evidence from geological and ecological processes[J]. China Geology, 2018, 1(1): 17–27.
[63] 陈发家, 肖琼, 胡祥云, 等. 典型岩溶小流域碳酸盐岩风化过程及其碳汇效应[J]. 地学前缘, 2024, 31(5): 449–459.
[64] Li J, Xie H, Li J H, et al. Influences of anthropogenic acids on carbonate weathering and CO_2 sink in an agricultural karst wetland (South China)[J]. Ecological Indicators, 2023, 150: 110192.
[65] 王刚, 高宏斌, 龙焙, 等. 硝酸盐同位素耦合多示踪剂溯源地下水硝酸盐污染研究进展[J]. 应用生态学报, 2024, 35(4): 970–984.
[66] Huang Q B, Qin X Q, Liu P Y, et al. Impact of sulfuric and nitric acids on carbonate dissolution, and the associated deficit of CO_2 uptake in the upper-middle

reaches of the Wujiang River, China[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2017, 203: 18–27.

[67] Gao H B, Wang G, Fan Y R, et al. Tracing groundwater nitrate sources in an intensive agricultural region integrated of a self-organizing map and end-member mixing model tool[J]. Scientific Reports, 2024, 14: 16873.

[68] Zhao R Y, Liu Z Q, Dong L L, et al. The fates of CO_2 generated by H_2SO_4 and/or HNO_3 during the dissolution of carbonate and their influences on the karst-related carbon cycle[J]. Journal of Hydrology, 2021, 597: 125746.

[69] Zhao R Y, Huang S Q, Pu J B, et al. Effects of rainfall on the karst-related carbon cycle due to carbonate rock weathering induced by H_2SO_4 and/or HNO_3[J]. Journal of Hydrology, 2024, 630: 130664.

[70] Liu L, Lan J C, Ren K, et al. Enhanced carbonate weathering and CO_2 release in a typical karst watershed (Southwest China): evidence from hydrochemical and multi-isotopic data[J]. Science of the Total Environment, 2024, 957: 177372.

[71] Zhang Y Z, Jiang Y J, Yuan D X, et al. Source and flux of anthropogenically enhanced dissolved inorganic carbon: a comparative study of urban and forest karst catchments in Southwest China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 725: 138255.

Sources of Soil Water, Carbon, and Nitrogen, and Responses of Karst Carbon Sinks in Peak-Cluster Depression Landscapes Under the Influence of Human Activities

ZHOU Tiantong[1,2], XIAO Qiong[2,3,*], CHEN Fajia[2,3], GUO Yongli[2,3], ZHANG Xinyao[2,4], SUN Pingan[2,3], MIAO Ying[2,3], ZHANG Ning[2,3], ZHOU Hong[1]

(1. Institute of Natural Resources Survey Research, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory of Karst Dynamics Ministry of Natural Resources, Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin Guangxi 541004, China;
3. Pingguo Guangxi, Karst Ecosystem, National Observation and Research Station, Pingguo Guangxi 531406, China;
4. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographic Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Karst peak cluster depressions are landscape units within the Southwest Karst Key Zone that exhibit high sensitivity to water–carbon–nitrogen coupling. Investigating the sources of water, carbon and nitrogen in the soils of these depressions, along with the response of karst carbon sinks to human activities, can provide essential data for the precise quantification of karst carbon sinks. This study focuses on a typical karst peak cluster depression in Rong'an, Guangxi. Five land-use types—grassland, scrubland, woodland, cropland, and orchard—were selected for monthly monitoring of soil water and soil CO_2 during the rainy season of 2024 (April to September). By integrating water chemistry, nitrate isotope (δ^{15}N-NO_3^-, δ^{18}O-NO_3^-), and carbon isotopes ($\delta^{13}C_{CO_2}$, $\delta^{13}C_{DIC}$), we employed Bayesian mixture models and ion equivalence relationships to analyze nitrate sources and their impact on carbonate rock weathering and carbon sequestration. The results indicate that: (1) Soil water chemistry in the study area is generally controlled by carbonate rock weathering. The natural vegetation zone is dominated by the HCO_3-Ca type, whereas the anthropogenically disturbed zone exhibits significant NO_3^- enrichment. The average concentrations of NO_3^- in soil water from arable land and orchards were 45.26 mg/L and 100.88 mg/L, respectively, which are significantly higher than those found in the natural vegetation zone (0.78 to 7.77 mg/L); (2) Nitrate isotope tracing indicates that NO_3^- in natural vegetation areas primarily originates from the mineralization of soil organic nitrogen and atmospheric deposition. In contrast, concentrations in cultivated and orchard areas are primarily controlled by fertilizer inputs and nitrification processes, with additional contributions from animal manure and wastewater. Bayesian quantitative analysis indicates that nitrate in the study area is predominantly of nitrification origin (including NH_4^+ fertilizer inputs and soil nitrogen transformation), contributing approximately 65.6%, while animal manure and wastewater account for approximately 27.6%, and rainfall and atmospheric deposition for approximately 6.7%; (3) Ion stoichiometric relationships and carbon isotope results further indicate that carbonate rock dissolution in natural vegetation areas is primarily driven by carbonic acid formed from soil-derived CO_2. In contrast, in human disturbed areas, the involvement of exogenous nitrate is enhanced, leading to an increased proportion of rock-derived carbon in DIC. This phenomenon manifests as enhanced apparent dissolution but a decline in effective carbon sinks. In the study area, nitrate-driven weathering contributes more significantly than carbonate-driven weathering, resulting in a substantial weakening of the effective karst carbon sink. Human activities interfere with and alter exogenous nitrogen inputs and the nitrification-acid production process, thereby weakening the effective carbon sink function of the karst system and exacerbating the complexity of carbon-nitrogen coupling in karst areas as well as the uncertainty in assessing carbon sink effects.

Keywords: karst peak clusters and depressions; nitrate sources; δ^{15}N-NO_3^- and δ^{18}O-NO_3^-; δ^{13}C isotopes; karst carbon sinks; land use