

典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算

熊佰炼^{1,2}, 张进忠³, 彭韬^{4,5}, 郝卓², 高扬^{2*}

(1. 遵义师范学院资源与环境学院, 遵义 563006; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 生态网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101; 3. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 4. 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 550002; 5. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 中国生态系统研究网络, 普定 562100)

摘要: 溶解性无机碳(DIC)和溶解性有机碳(DOC)是岩溶作用、碳汇与碳循环研究的重要指标。为增进对小流域岩溶泉 DIC 和 DOC 运移特征的认识,提升离散、有限的水质监测数据条件下碳通量的估算精度,研究了贵州普定陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 浓度的变化特征,采用 LOADEST 模型建立了估算 DIC 和 DOC 日通量的回归方程,并估算了陈旗岩溶泉的岩溶碳汇强度。结果表明,陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 的浓度分别为 16.47~42.31 mg·L⁻¹ 和 0.87~6.89 mg·L⁻¹, 它们分别随瞬时径流量的增加呈指数减小和增加。从 LOADEST 模型构建的回归方程可知, DIC 日通量主要受径流量的影响, DOC 日通量受径流量和时间的影响; 陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 的估算通量分别为 9490.01 kg·a⁻¹ 和 1704.87 kg·a⁻¹, 陈旗岩溶泉的岩溶碳汇强度为 3.40 g·(m²·a)⁻¹。LOADEST 模型是低频率水质监测条件下估算岩溶泉 DIC 和 DOC 通量的有效工具。

关键词: 岩溶泉; 溶解性无机碳(DIC); 溶解性有机碳(DOC); LOADEST 模型; 碳通量

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-4991-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201803118

Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area

XIONG Bai-lian^{1,2}, ZHANG Jin-zhong³, PENG Tao^{4,5}, HAO Zhuo², GAO Yan^{2*}

(1. College of Resources and Environment, Zunyi Normal College, Zunyi 563006, China; 2. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 4. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 5. Puding Karst Ecosystem Research Station, Chinese Ecosystem Research Network, Chinese Academy of Sciences, Puding 562100, China)

Abstract: Dissolved inorganic carbon (DIC) and dissolved organic carbon (DOC) are two important indices for studying karstification, carbon sinks, and the carbon cycle. In order to further understand the migration characteristics of DIC and DOC in karst springs in small watersheds and improve the estimation accuracy of carbon flux under conditions of discrete and limited water quality monitoring data, the concentration variations of DIC and DOC were studied in karst outlet springs of Chenqi small watershed in Puding County, Guizhou Province, China. The flux estimation regression equations of DIC and DOC were established by the LOADEST model, and the carbon sink intensity in Chenqi karst spring basin was estimated. The results showed that the concentrations of DIC and DOC were 16.47–42.31 mg·L⁻¹ and 0.87–6.89 mg·L⁻¹, which displayed exponential decrease and increase with increased instantaneous runoff, respectively. Based on the regression equations constructed by the LOADEST model, the daily flux load of DIC was mainly affected by runoff, whereas that of DOC was affected by both time and runoff. The estimated total fluxes of DIC and DOC were 9490.01 kg·a⁻¹ (95% confidence interval of 11293.58–7972.33 kg·a⁻¹) and 1704.87 kg·a⁻¹ (95% confidence interval of 1895.24–1553.24 kg·a⁻¹), respectively. The carbon sink intensity of the Chenqi karst spring basin was 3.40 g·(m²·a)⁻¹ [95% confidence interval of 2.85–4.05 g·(m²·a)⁻¹]. The LOADEST model fully utilized discrete and limited water quality data to improve flux estimation accuracy from the monthly average to the daily average. Therefore, it is an effective tool to estimate the fluxes of DIC and DOC in karst springs under low frequency water quality monitoring conditions.

Key words: karst spring; dissolved inorganic carbon(DIC); dissolved organic carbon(DOC); LOADEST model; carbon flux

碳酸盐类岩石是岩溶地貌的物质基础,可与水产生岩溶作用,将大气和土壤中的 CO₂ 以溶解性无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)的形式储存在岩溶水体中,被认为是最重要的全球遗漏碳汇之一^[1]。我国碳酸盐岩石出露面积约为 130 万 km², 由岩溶作用产生的碳汇量估计达 4.74 Tg·a⁻¹^[2]。溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)是水体

中有机碳的重要组成部分,占由大陆向海洋排放碳

收稿日期: 2018-03-19; 修订日期: 2018-05-08

基金项目: 国家自然科学基金中英合作重大项目(41571130043); 贵州省千层次创新型人才项目(遵市科合人才[2017]号); 遵义师范学院博士基金项目(遵师 BS[2014]04号)

作者简介: 熊佰炼(1978~),男,博士,副教授,主要研究方向为喀斯特关键带环境地球化学过程, E-mail: xblxq@126.com

* 通信作者, E-mail: gaoyang@igsnr.ac.cn

的 22% , 约为陆地遗失碳汇的 1/3^[3]. 同时, DOC 是岩溶生态系统中活性碳库的重要组成部分^[4] 和岩溶作用的重要驱动力之一^[5], 在岩溶地区碳循环中发挥着重要作用. 因此, 岩溶水体中的 DIC 和 DOC 是岩溶作用、碳汇与碳循环研究的重要指标. 表层岩溶带处于岩体近地表层, 裂隙张开度较高, 连通性好, 是进行岩溶作用的重要场所. 由于其发育深度浅, 常常在山坡或洼地中一定部位形成岩溶泉. 据报道, 西南岩溶区有岩溶泉系统 1 152 个, 是该地区岩溶作用、碳汇与碳循环的重要研究对象^[6].

在全球气候变化和增汇减排的大背景下, 岩溶碳汇与碳循环成为热点研究领域^[7, 8]. 西南岩溶地区广泛存在岩溶小流域, 目前常运用水化学径流法对其碳汇进行估算^[9, 10]. 该方法的精确度建立在对流域水文流量和水中 HCO₃⁻ 连续精确观测的基础之上, 由于难以实现对水体中 HCO₃⁻ 的连续实时监测, 大多利用每月一次至数次定期监测获得的月均 HCO₃⁻ 浓度来估算流域的碳汇强度^[2, 11, 12]. 但是, 岩溶水体中 HCO₃⁻ 浓度会随时间发生变化, 导致估算结果出现较大误差. 尽管地表水体 DOC 的运移输送研究较为充分, 同样由于难以对水体 DOC 实现连续实时监测, 地表江河中 DOC 的通量估算精确也较差^[13~15]. 另外, 关于小流域尺度上岩溶泉 DOC 浓度变化及通量估算的研究尚未见报道.

LOADEST(load estimator) 是由美国地质调查局采用 FORTRAN 语言编写的数学模型. 该模型利用连续的日径流量数据和有限的、离散的水质监测数据, 建立水质负荷量回归方程, 估算不同时间尺度下水体中物质的输送负荷, 具有水质监测频度依赖性小、结果准确可靠的优点, 被国内外学者广泛运

用^[16~19]. Strauch 等^[18] 和 Cai 等^[20] 运用该模型估算了地表河流中不同形态碳的通量, 但运用该模型估算岩溶泉碳通量的研究尚未见报道. 本文以典型岩溶封闭小流域岩溶泉—— 贵州普定陈旗岩溶泉为研究对象, 连续监测降雨和泉水径流数据, 定期采样分析泉水中 DIC 和 DOC 浓度, 探讨二者对降雨和径流量变化的响应特征, 运用 LOADEST 模型建立 DIC 和 DOC 通量与径流量、时间等变量的回归方程, 估算 DIC 和 DOC 通量, 以期增进对小流域岩溶泉溶解性碳运移特征的认识, 并为利用有限的水质监测数据精确估算小流域岩溶泉碳汇强度提供参考.

1 研究区域概况

陈旗岩溶泉位于贵州省普定县陈旗小流域 [图 1(a)] (N26° 15' 36" ~ 26° 15' 756", E105° 43' 30" ~ 105° 44' 42"), 汇水面积为 1. 319 km² ^[9], 是该小流域表层地下水的总出口. 普定县陈旗小流域属亚热带季风气候区, 年均气温为 14. 2℃, 多年年均降雨量约为 1300 mm, 降雨主要集中分布在 5 ~ 10 月^[21]; 流域由岩溶槽谷外围的峰丛和谷底的洼地构成, 山体中上部植被以混交林为主, 中下部以灌草地为主; 洼地覆盖第四系松散土层, 以水田为主; 以地形分水岭为汇水边界, 地表分水岭和地下分水岭基本一致, 是一封闭流域^[21]. 流域地层主要由中三叠统关岭组第二段 (T_{2g}²) 至第三段 (T_{2g}³) 厚层灰岩、白云岩夹少许薄层泥灰岩组成^[9]. 流域岩溶裂隙发育, 30 min 内最大降雨强度小于 30 mm·h⁻¹ 难以在流域坡地产生地表径流; 降雨大多经过岩溶裂隙进入地面以下, 经粗大裂隙管道在流域出口以泉水形式集中排泄^[21, 22]. 谷底洼地分布有

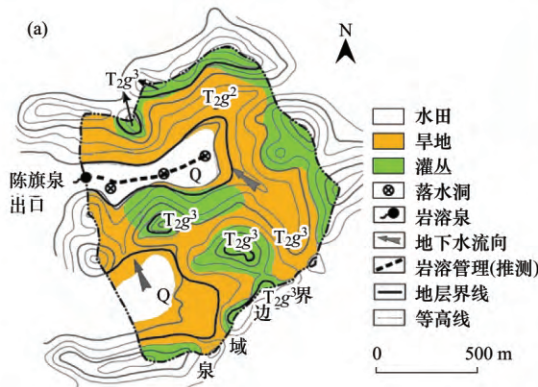


图 1(a) 是在文献[9]相关图片基础上修改获得

图 1 陈旗小流域概况和泉水取样口

Fig. 1 General location of Chenqi small watershed and sample outlets

落水洞, 洞中可见小鱼, 表明发育有一定规模的岩溶管道空间^[9].

2 研究方法

2.1 野外仪器在线记录

在陈旗岩溶泉出口处设置用于观测流量的导流渠和三角堰 [图 1(b) 右侧渠], 利用 HOBO 水位记录仪 (U20 型, 美国 ONSET 公司) 每隔 5 min 监测获得连续的泉水位数据, 根据堰流公式计算流量值. 在陈旗小流域设有 HOBO 小型自动气象站 (U30 型, 美国 ONSET 公司), 观测降雨量, 精度为 1.0%, 间隔为 5 min.

2.2 样品采集与分析

泉水样采样时间为 2016 年 8 月至 2017 年 7 月, 每月至少采集 2 个水样. 其中, 2016 年 8 月 10 ~ 15 日和 2017 年 6 月 30 日每天采样 12 次, 第一次采样时间为 09:00, 第二次为 12:00, 随后每 30 min 采一个水样. 采集水样时遇有降雨, 则同时采集雨水样. 水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 封装于 100 mL 聚乙烯瓶中, 4℃ 保存. 用总有机碳分析仪 (Vario TOC, Elementar, 德国) 测定样品中的溶解性碳 (dissolved carbon, DC) 和 DIC 浓度, 二者之差即为 DOC 浓度. 水样 pH 用多功能水质参数仪 (Ultrameter II TM, Myron L Company, USA) 现场测定.

2.3 LOADEST 模型

LOADEST 模型利用连续的径流量和有限、离散的水质数据, 构建以水体瞬时流量 (一般为日尺度) 及其它辅助解释参数 (十进制时间和对数流量) 为变量的瞬时通量 (一般为日尺度) 估算方程, 预测未观测的瞬时通量, 估算研究时段的物质负荷量^[23], 其工作原理、预设的 11 个用于优选的通量回归方程在文献 [16, 23] 中有详细介绍. 该模型根据 AIC 准则 (akaike information criterion) 和 SPPC 准则 (schwarz posterior probability criteria) 从 11 个预设回归方程中自动获取 AIC 值和 SPPC 值最小的方程作为最优回归方程.

3 结果与讨论

3.1 岩溶泉中 DIC、DOC 浓度变化特征

图 2 为日降雨量、日径流量和 DIC、DOC 浓度的关系. 从中可知, 无雨天 DIC 的浓度范围为 27.86 ~ 42.31 mg·L⁻¹, 降雨天则为 16.47 ~ 35.84 mg·L⁻¹; *t* 检验表明, 无雨天的浓度显著大于降雨

天 ($t = -0.4039$, $df = 30.87$, $P < 0.01$). 监测结果表明, 本研究时段内降雨 pH 值范围为 6.49 ~ 8.41, 可以排除由降雨带来的外源酸对岩溶泉水中 DIC 浓度的影响. 相关分析结果表明, DIC 与日降雨量、日径流量呈负相关 (表 1), 雨水对 DIC 呈现出稀释效应, 与其他学者的研究结果一致^[24, 25]. 无雨天 DOC 的浓度范围为 0.87 ~ 2.55 mg·L⁻¹, 降雨天则为 1.21 ~ 6.89 mg·L⁻¹; *t* 检验表明, 降雨天的浓度显著大于无雨天 ($t = 3.457$, $df = 33$, $P < 0.01$); DOC 与日降雨量、日径流量呈正相关 (表 1). 丁虎等^[26]在桂西北典型峰丛洼地的研究表明, 降雨可显著提高岩溶地下水中 DOC 的浓度; 王巧莲等^[27]和 Mudarra 等^[28]发现降雨和径流量可提高岩溶地下水和泉水中总有机碳 (total organic carbon, TOC) 的浓度, 岩溶地下水和泉水中 DOC 占 TOC 的绝大部分^[27], 因此 DOC 浓度会随降雨量和径流量的增加而增大, 与本研究的结论一致. 导致陈旗岩溶泉 DOC 浓度随降雨量变化的原因可能是: 陈旗小流域岩溶发育较强烈, 土壤水、地表水可通过岩溶裂隙、落水洞等快速进入到地下, 随着降雨量的增大, 雨水对土壤有机物的冲蚀增加, 导致垂向渗透进入地下水中的 DOC 相应增加; 随着降水的增加, 流量和流速增大, 水力扰动加剧, 使得地下管道沉积物中的有机物再悬浮, 导致 DOC 浓度升高^[27].

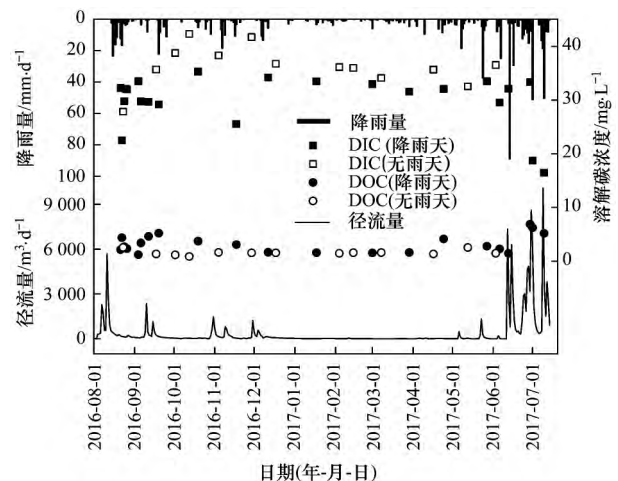


图 2 日降雨、日径流量和 DIC、DOC 浓度的关系

Fig. 2 Relationship between daily rainfall, runoff, and concentrations of DIC and DOC

3.2 瞬时径流量对岩溶泉中 DIC、DOC 浓度的影响

有研究表明, 岩溶地下水 DIC 和 DOC 浓度受降水量、径流量的影响较大^[10, 24, 27]. 为研究不同降雨强度下陈旗岩溶泉水中 DIC 和 DOC 浓度对径流

量的响应特征,连续监测了2016年8月10~15日和2017年6月30日的DIC、DOC浓度及径流量的变化,获得如图3所示的结果.其中,2016年8月10~15日的日降雨量分别为12.4、16.6、0、2.8、3.8、3.2 mm,降雨强度较小;2017年6月30日的降雨量为51.2 mm,降雨强度较大.

表1 日降雨量、日径流量与DIC和DOC浓度的相关关系¹⁾

Table 1 Correlations between daily rainfall, runoff, and concentrations of DIC and DOC (n=34)

	降雨量	径流量	DIC	DOC
降雨量	1			
径流量	0.846 **	1		
DIC	-0.718 **	-0.728 **	1	
DOC	0.612 **	0.689 **	-0.649 **	1

1) **表示在 $\alpha=0.01$ 水平(双侧)上显著相关

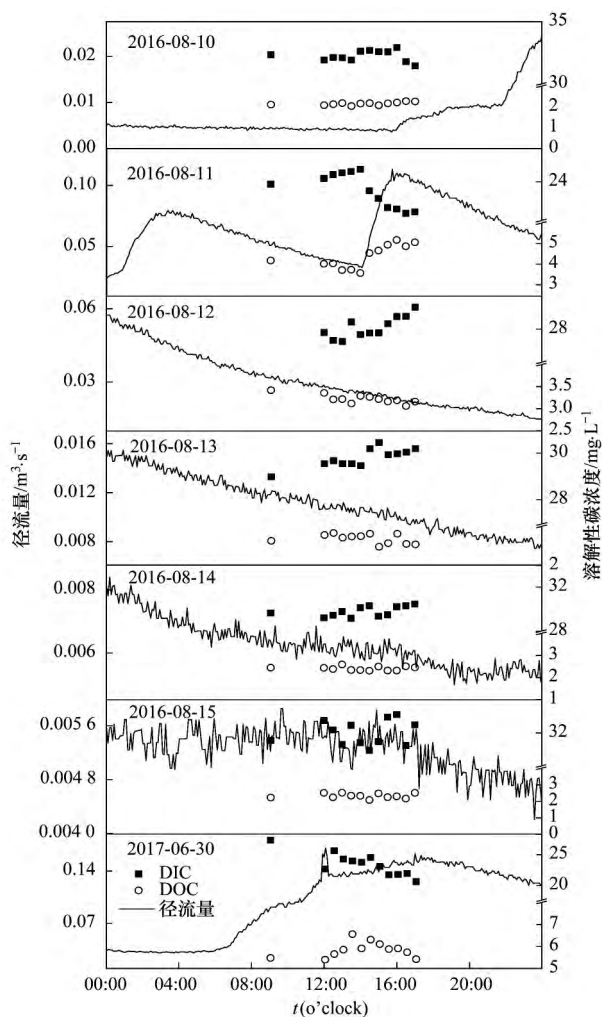


图3 瞬时流量与DIC、DOC浓度随时间的变化

Fig. 3 Variations of the concentrations of DIC and DOC in runoff over time

从图3可以看出,2016年8月10~15日DIC浓度随瞬时流量的增加而减小,DOC浓度恰好相

反,DIC和DOC浓度对瞬时流量变化响应迅速.例如,2016年8月11日,09:02~13:57瞬时径流量从 $0.051 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 持续减少至 $0.033 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,对应的DIC浓度从 $23.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 持续增加至 $26.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,DOC从 $4.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 持续减少至 $3.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;14:27瞬时径流量大幅增加至 $0.057 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,DIC浓度减少至 $22.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而DOC浓度增加至 $4.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.2017年6月30日,DIC浓度随瞬时径流量的增加而减少,响应同样较为迅速,但DOC对瞬时径流量的响应不是简单地随径流量的增加而增大;09:00时的径流量和DOC浓度分别为 $0.089 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而12:00时的径流量和DOC浓度分别为 $0.159 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,DOC浓度未随径流量的增大而增加;13:30时的径流量为 $0.139 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,此时DOC浓度达到最大值($6.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$);随后,径流量略有增加,但DOC浓度持续下降.2017年6月30日的降雨量达到51.2 mm,大强度的降雨除可使土壤中的有机质冲蚀、渗透进入到岩溶泉水中外,还会对岩溶泉水中的DOC产生稀释效应,可导致DOC浓度随径流量增大而下降.

图4表示岩溶泉水DIC、DOC浓度对瞬时径流量的响应.从中可看出,在瞬时径流量为 $0.004 \sim 0.110 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 时,DIC浓度随瞬时径流量的增加而减少,DOC则与之相反;在瞬时径流量为 $0.133 \sim 0.163 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 时,DIC和DOC浓度均未随瞬时径流量的变化呈现出明显的规律性变化.为定量描述

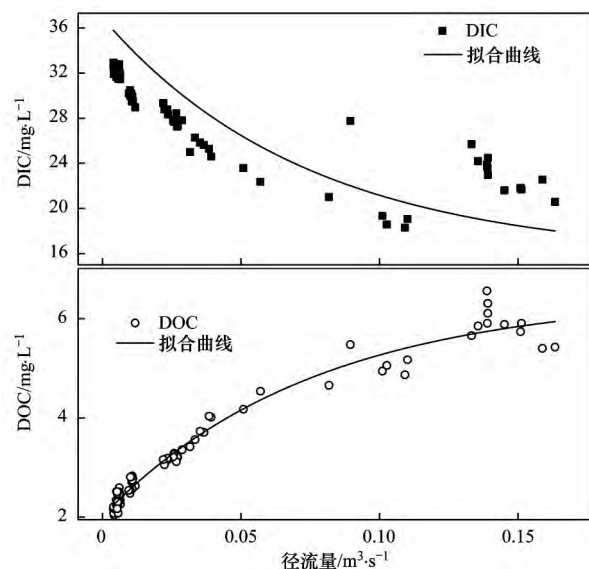


图4 DIC、DOC浓度对瞬时径流量的响应

Fig. 4 Responses of DIC and DOC concentrations to instantaneous runoff

DIC、DOC 浓度与瞬时径流量的关系,采用指数衰减模型[式(1)]拟合监测数据,获得的结果见表2.

$$y = y_0 + Ae^{-x/B} \quad (1)$$

式中, y_0 、 A 和 B 均为常数项.

从决定系数(R^2)和 P 值可以看出,指数衰减模型可以很好地描述陈旗岩溶泉水中 DIC、DOC 浓

度对瞬时径流量的响应, DIC 和 DOC 浓度分别随瞬时径流量的增加呈指数衰减和增加;表2中 DIC 和 DOC 的拟合参数 B 均大于 0,因此拟合模型实际上是以 $1/e$ 为底,径流量为指数的衰减模式,表示随着径流量的不断增大,其对 DIC 和 DOC 浓度的影响会逐渐减少.

表2 DIC、DOC 浓度响应瞬时径流量的拟合参数

Table 2 Fitted parameters of the responses of DIC and DOC concentrations to instantaneous runoff

项目	y_0	A	B	R^2	P
DIC	15.658	21.234	0.074	0.984	<0.001
DOC	6.464	-4.446	0.076	0.973	<0.001

3.3 陈旗岩溶泉碳汇估算

3.3.1 陈旗岩溶泉碳通量回归方程

运用 LOADEST 对陈旗泉日径流量(2016年8月1日~2017年7月31日)和每月至少两次的 DIC、DOC 浓度监测数据进行拟合,分别选取 AIC 和 SPPC 值最低的预设模型 2 和 7 为 DIC [式(2)] 和 DOC [式(3)] 的通量回归方程:

$$\ln(\hat{L}) = a_0 + a_1(\ln Q - \text{center of } \ln Q) + a_2(\ln Q - \text{center of } \ln Q)^2 \quad (2)$$

$$(AIC = -1.351, SPPC = 21.301,$$

$$a_0 = 9.675, a_1 = 0.945, a_2 = -0.014)$$

$$\ln(\hat{L}) = a_0 + a_1(\ln Q - \text{center of } \ln Q) + a_2 \text{dtime} \quad (3)$$

$$(AIC = 0.994, SPPC = -19.732,$$

$$a_0 = 7.103, a_1 = 1.175, a_2 = 0.469)$$

式中, \hat{L} 为碳日通量, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$; a_0 、 a_1 、 a_2 均为回归参数; Q 为监测的径流量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; center of $\ln Q$ 的值由模型计算获得,本研究中的值为 5.27; dtime = decimal time - center of decimal time, decimal time 为以十进制表示的监测时间, center of decimal time 的值由模型计算获得,本研究中的值为 2 017.034. 从回归方程的构成可知,陈旗岩溶泉 DIC 通量负荷主要受径流量的影响,而 DOC 通量负荷受径流量和时间的影

响. 统计检验发现, DIC 和 DOC 回归方程的决定系数(R^2)分别为 0.997 和 0.979, E 值(Nash-Sutcliffe 系数)分别为 0.949 和 0.956, 回归效果非常好. DIC 和 DOC 回归方程的残差序列相关系数(serial correlation of residuals, SCR)分别为 -0.052 和 -0.412, 表明残差不存在序列相关性; 概率曲线相关系数(probability plot correlation coefficient, PPCC)分别为 0.9855 和 0.968, 均接近于 1, 说明

DIC 和 DOC 通量回归方程的残差服从正态分布. 回归参数 a_0 、 a_1 、 a_2 的 t 检验 P 值均小于 0.05, 表明回归系数均具有统计学意义.

3.3.2 陈旗岩溶泉溶解性碳通量估算

根据优选出的 DIC 和 DOC 通量回归方程, 计算获得 DIC、DOC 的日通量(图5)和月通量(表3), 同时计算出陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 的年通量分别为 $9490.01 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ (95% 置信区间为 $11293.58 \sim 7972.33 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$) 和 $1704.87 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ (95% 置信区间为 $1895.24 \sim 1553.24 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$). 比较图5和图2可知, DIC、DOC 通量的日变化趋势与径流量的日变化趋势一致. 从表3中可知, 2016年8月、2017年6月和2017年7月的 DIC 通量之和为 7461.43 kg , 占本研究时段总通量的 78.62%; DOC 通量之和为 1521.90 kg , 占研究时段总通量的 89.27%. 这3个月处于贵州的雨季, 径流量占总径流量的 82.15%. 2017年1~4月降雨少, 径流量只占总径流量的 1.14%, DIC 和

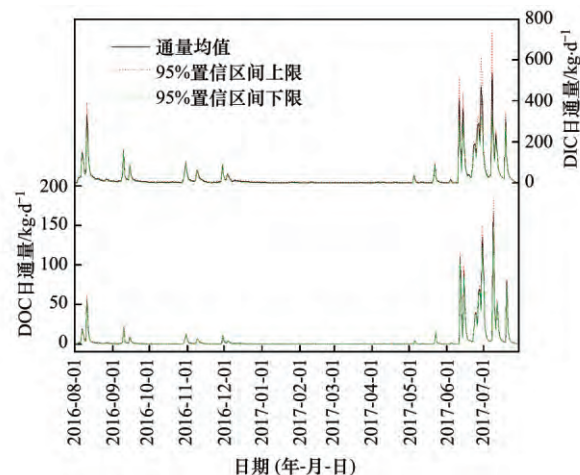


图5 DIC 和 DOC 日通量与 95% 置信区间估计

Fig. 5 Estimation of daily flux and its 95% confidence interval of DIC and DOC

DOC 的通量之和分别为 167.12 kg 和 9.20 kg, 分别仅占研究时段总通量的 1.76% 和 0.54%。因此, 陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 的输出和其径流量一样, 均具有明显的季节性, 雨季是溶解性碳输出的主要季节。从图 5 可知, DIC 和 DOC 日通量最大值出现在 2017 年 7 月 9 日, 分别达到 536.95 $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 166.09 $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。该天 DIC 的测定浓度为 16.47 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 是研究时段测定到的最小值;

表 3 DIC 和 DOC 月通量与 95% 置信区间估计/ $\text{kg}\cdot\text{mon}^{-1}$

Table 3 Estimation of monthly flux and its 95% confidence interval of DIC and DOC/ $\text{kg}\cdot\text{mon}^{-1}$

项目	类型	2016-08	2016-09	2016-10	2016-11	2016-12	2017-01	2017-02	2017-03	2017-04	2017-05	2017-06	2017-07
DIC	均值	1 345.15	596.86	255.78	447.92	319.38	54.83	41.58	21.41	49.8	241.02	3 301.34	2 814.94
	上限	1 515.68	694.28	352.65	523.74	411.81	150.51	128.14	117.69	142.46	337.14	3 846.02	3 073.46
	下限	1 179.48	499.44	169.44	378.33	227.28	0.23	1.7	0	2.14	184.17	2 769.87	2 560.25
DOC	均值	156.27	55.40	23.51	41.62	25.05	2.91	2.23	1.08	2.98	28.19	747.66	617.97
	上限	172.36	64.58	32.65	48.77	33.77	11.94	10.40	10.16	11.72	37.25	799.04	662.60
	下限	140.88	46.25	18.10	35.47	17.14	0	0.02	0	0	23.73	697.69	573.96

3.3.3 陈旗岩溶泉的岩溶碳汇强度估算

岩溶泉中 DIC 主要以 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 这 3 种形态存在, 比例大小取决于泉水的 pH 值。监测发现, 陈旗岩溶泉水的 pH 范围为 7.4 ~ 8.6, 计算出泉水中以 HCO_3^- 形态存在的 DIC 占 91.40% ~ 97.75%, 本文取其中值 94.57% 来计算岩溶碳汇强度。陈旗岩溶泉为陈旗小流域表层地下水的总出口, 按式 (4) 估算出陈旗岩溶泉的岩溶碳汇强度 F 为 $3.40 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$ [95% 置信区间为 $2.85 \sim 4.05 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$].

$$F = 94.57\% \times 0.5 \hat{L}/S \quad (4)$$

式中, \hat{L} 为 DIC 的年通量 $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$; S 为陈旗小流域的面积, km^2 。曾成等^[9]通过连续监测的泉水电导率 EC 计算获得连续的 HCO_3^- 浓度, 运用水化学径流法得到以 CO_2 表示的陈旗岩溶泉的岩溶碳汇强度为 $11.33 \times 10^3 \text{ kg}\cdot(\text{km}^2\cdot\text{a})^{-1}$, 换算成以 C 表示的通量为 $3.09 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$, 在本研究的 95% 置信区间内, 两研究的结果非常接近。

水文地质调查表明, 西南岩溶地区地下水资源丰富, 地下河系统和岩溶泉系统分别达到 1 179 个和 1 152 个^[6], 提高该地区地下水碳汇通量估算精度对于定量评估我国岩溶“遗漏的碳汇”具有重要意义。水化学径流法是估算碳汇通量的常用方法, 但其精度严重依赖高频度的水质监测数据。为减少工作强度和成本, 目前主要用每月一次至数次定期监测获得的月平均碳浓度来估算地下水碳通量, 估算精度较差^[12, 24, 25, 29]。本研究中, LOADEST 模型利

用连续的日径流数据和每月数次的碳浓度数据, 建立起陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 日通量回归方程, 将通量估算精度由月平均水平提升到了日平均水平。

用连续的第 4 高值。由此可见, DIC 和 DOC 通量的峰值与其浓度峰值在出现时间上不具有一致性。陈旗流域是一个封闭型的小流域^[21], 岩溶泉径流量受降雨控制, 降雨量是影响 DIC 和 DOC 通量的最主要因素。众多研究也表明, 由降雨控制的径流量是影响岩溶地下水碳通量的主导因素, 与本文的研究结果一致^[11, 12, 26]。

4 结论

(1) 陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 的浓度分别为 $16.47 \sim 42.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.87 \sim 6.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在径流量为 $0.004 \sim 0.163 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 可采用指数衰减模型描述 DIC、DOC 浓度对瞬时径流量的响应特征。

(2) LOADEST 模型能将每月数次监测条件下 DIC 和 DOC 的通量估算精度由月平均水平提升到日平均水平, 是低频率水质监测条件下精确估算岩溶泉 DIC 和 DOC 通量的有效工具。DIC 日通量负荷主要受径流量的影响, 而 DOC 日通量负荷受径流量和时间的影。

(3) 陈旗岩溶泉 DIC 和 DOC 的估算通量分别为 $9 490.01 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $1 704.87 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$, 陈旗岩溶泉的岩溶碳汇强度为 $3.40 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Liu Z H, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H_2O -carbonate- CO_2 -aquatic phototroph interaction on land [J]. Science Bulletin, 2015, 60(2): 182-191.
- [2] 宋贤威, 高扬, 温学发, 等. 中国喀斯特关键带岩石风化碳汇评估及其生态服务功能 [J]. 地理学报, 2016, 71(11): 1926-1938.
Song X W, Gao Y, Wen X F, et al. Rock-weathering-related carbon sinks and associated ecosystem service functions in the karst critical zone in China [J]. Acta Geographica Sinica, 2016, 71(11): 1926-1938.
- [3] Aitkenhead J A, McDowell W H. Soil C:N ratio as a predictor of

- annual riverine DOC flux at local and global scales [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, **14**(1): 127-138.
- [4] 张春来, 黄芬, 杨慧, 等. 岩溶生态系统中的碳循环特征与碳汇效应[J]. *地球与环境*, 2013, **41**(4): 378-387.
Zhang C L, Huang F, Yang H, *et al.* Characteristics of carbon cycle and the effect of carbon sink in karst ecosystem[J]. *Earth and Environment*, 2013, **41**(4): 378-387.
- [5] 曹建华, 潘根兴, 袁道先, 等. 岩溶地区土壤溶解有机碳的季节动态及环境效应[J]. *生态环境*, 2005, **14**(2): 224-229.
Cao J H, Pan G X, Yuan D X, *et al.* Seasonal changes of dissolved organic carbon in soil: its environmental implication in karst area[J]. *Ecology and Environment*, 2005, **14**(2): 224-229.
- [6] 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, **44**(5): 874-900.
Cao J H, Jiang Z C, Yuan D X, *et al.* The progress in the study of the karst dynamic system and global changes in the past 30 years[J]. *Geology in China*, 2017, **44**(5): 874-900.
- [7] Lechleitner F A, Dittmar T, Baldini J U L, *et al.* Molecular signatures of dissolved organic matter in a tropical karst system [J]. *Organic Geochemistry*, 2017, **113**: 141-149.
- [8] Liao J, Hu C Y, Wang M, *et al.* Assessing acid rain and climate effects on the temporal variation of dissolved organic matter in the unsaturated zone of a karstic system from southern China [J]. *Journal of Hydrology*, 2018, **556**: 475-487.
- [9] 曾成, 赵敏, 杨睿, 等. 岩溶作用碳汇强度计算的溶蚀试片法和水化学径流法比较——以陈旗岩溶泉域为例[J]. *水文地质工程地质*, 2014, **41**(1): 106-110.
Zeng C, Zhao M, Yang R, *et al.* Comparison of karst processes-related carbon sink intensity calculated by carbonate rock tablet test and solute load method: a case study in the Chenqi karst spring system [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2014, **41**(1): 106-110.
- [10] 胡毅军, 蒋勇军, 李林立. 表层岩溶泉域短时间尺度岩溶作用碳汇效应初步研究——以重庆市金佛山水房泉域为例[J]. *中国岩溶*, 2011, **30**(2): 169-174.
Hu Y J, Jiang Y J, Li L L. Preliminary study on short-time carbon absorption in epikarst spring basin — A case of the Shuifang spring in Jinfo mountain, Chongqing [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, **30**(2): 169-174.
- [11] 查小森, 谢世友, 李林立. 短时间尺度下岩溶泉碳汇效应研究——以重庆金佛山水房泉为例[J]. *地下水*, 2015, **37**(2): 42-45.
Zha X S, Xie S Y, Li L L. Study on carbon sink effect in karstic spring of short time scale—A case of the Shuifang spring in Jinfo mountain, Chongqing [J]. *Ground Water*, 2015, **37**(2): 42-45.
- [12] 曾成, 赵敏, 杨睿, 等. 贵州典型岩溶流域水循环驱动的岩溶碳汇通量及其主控因素分析[J]. *地球与环境*, 2017, **45**(1): 74-83.
Zeng C, Zhao M, Yang R, *et al.* Karst related carbon sink flux driven by water cycle in typical karst catchments of Guizhou province and its main controlling factors [J]. *Earth and Environment*, 2017, **45**(1): 74-83.
- [13] Dornblaser M M, Striegl R G. Switching predominance of organic versus inorganic carbon exports from an intermediate-size subarctic watershed [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, **42**(2): 386-394.
- [14] Worrall F, Burt T. Predicting the future DOC flux from upland peat catchments [J]. *Journal of Hydrology*, 2005, **300**(1-4): 126-139.
- [15] Worrall F, Howden N J K, Burt T P, *et al.* Declines in the dissolved organic carbon (DOC) concentration and flux from the UK [J]. *Journal of Hydrology*, 2018, **556**: 775-789.
- [16] Runkel R L, Crawford C G, Cohn T A. Load estimator (LOADEST): a FORTRAN program for estimating constituent loads in streams and rivers [EB/OL]. U. S. Geological Survey Techniques and Methods Book 4, Chapter A5. <https://pubs.usgs.gov/tm/2005/tm4A5/pdf/508final.pdf>, 2005-09.
- [17] 李娜, 盛虎, 何成杰, 等. 基于统计模型 LOADEST 的宝象河污染物通量估算[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2012, **20**(3): 355-366.
Li N, Sheng H, He C J, *et al.* Pollutant fluxes estimation for Baoxiang River, Dianchi Lake by using LOADEST model [J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2012, **20**(3): 355-366.
- [18] Strauch A M, MacKenzie R A, Giardina C P, *et al.* Influence of declining mean annual rainfall on the behavior and yield of sediment and particulate organic carbon from tropical watersheds [J]. *Geomorphology*, 2018, **306**: 28-39.
- [19] Zhou P, Huang J L, Hong H S. Modeling nutrient sources, transport and management strategies in a coastal watershed, Southeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **610-611**: 1298-1309.
- [20] Cai Y H, Guo L D, Wang X R, *et al.* Abundance, stable isotopic composition, and export fluxes of DOC, POC, and DIC from the Lower Mississippi River during 2006-2008 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2015, **120**(11): 2273-2288.
- [21] 彭韬. 西南喀斯特高原面峰丛洼地多尺度下水文循环及土壤流失研究[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院, 2011. 16-17.
Peng T. Multi-scale research on the hydrology processes and soil loss on the karst peak-cluster depression in southwest of China [D]. Guiyang: Graduate University of Chinese Academy of Science, 2011. 16-17.
- [22] 郑雪, 陈喜, 张志才. 贵州普定陈旗喀斯特泉的降雨-径流响应特征分析[J]. *地球与环境*, 2014, **42**(1): 221-227.
Zheng X, Chen X, Zhang Z C. Rainfall - runoff response characteristic analysis of Chenqi karst watershed in southern China [J]. *Earth and Environment*, 2014, **42**(1): 221-227.
- [23] 盛虎, 郭怀成. 数据缺失下流域模拟方法研究[M]. 北京: 科学出版社, 2015. 45-56.
Sheng H, Guo H C. Methodologies for Watershed Modeling with Missing Data [M]. Beijing: Science Press, 2015. 45-56.
- [24] 曹敏, 蒋勇军, 蒲俊兵, 等. 重庆南山老龙洞地下河流域岩溶地下水 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及其流域碳汇变化特征[J]. *中国岩溶*, 2012, **31**(2): 145-153.
Cao M, Jiang Y J, Pu J B, *et al.* Variations in DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of the karst groundwater and in carbon sink of Laolongdong subterranean stream basin at Nanshan, Chongqing [J]. *Carsologica Sinica*, 2012, **31**(2): 145-153.
- [25] 王晓晓, 王凤康, 徐尚全. 暴雨过程中重庆雪玉洞地下河水文地球化学变化及碳汇量估算[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2013, **35**(12): 97-103.

- Wang X X, Wang F K, Xu S Q. Hydrogeochemical variations of groundwater during a rainstorm in Xueyu cave, Chongqing and the estimation of its carbon sink [J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2013, **35** (12): 97-103.
- [26] 丁虎, 刘丛强, 郎赞超, 等. 桂西北典型峰丛洼地降雨过程中地表水溶解性碳和 $\delta^{13}C_{DIC}$ 变化特征 [J]. *地学前缘*, 2011, **18**(6): 182-189.
- Ding H, Liu C Q, Lang Y C, *et al.* Variations of dissolved carbon and $\delta^{13}C_{DIC}$ of surface water during rainfall events in a typical karst peak cluster-depression catchment, SW China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, **18**(6): 182-189.
- [27] 王巧莲, 蒋勇军, 陈宇. 岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析: 以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1788-1797.
- Wang Q L, Jiang Y J, Chen Y. Export of total organic carbon (TOC) from karst watershed and its influencing factors: an example from Xueyudong underground river system, Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1788-1797.
- [28] Mudarra M, Andreo B, Baker A. Characterisation of dissolved organic matter in karst spring waters using intrinsic fluorescence: relationship with infiltration processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(18): 3448-3462.
- [29] 康志强, 梁礼革, 何师意, 等. 广西弄拉表层岩溶动力系水循环碳汇效应研究 [J]. *地球学报*, 2014, **35**(4): 481-486.
- Kang Z Q, Liang L G, He S Y, *et al.* The carbon sink during karst water cycle in the epikarst dynamical system of Nongla, Guangxi [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, **35**(4): 481-486.