

土地利用变化对典型碳酸盐岩流域风化碳汇的影响——以云南小江岩溶流域研究为例

刘长礼¹ 林良俊² 宋 超¹ 王秀艳¹
侯宏冰¹ 张 云¹ 王俊坤¹ 姜建梅¹ 王晶晶¹ 裴丽欣¹

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 2. 中国地质调查局, 北京 100037)

摘要:地球陆地岩石的风化过程要消耗大气或土壤中的 CO₂, 成为大气 CO₂ 巨大的汇。以中国云南小江流域为例, 研究了典型岩溶地区碳酸盐岩风化吸收 CO₂(碳汇)强度与土地利用变化之间的关系。选择了有代表性的 12 块土地及其利用变化的 25 个地下水监测点, 分析了 1982 年、2003 年这些监测点的 600 多组地下水化学监测数据。12 块土地利用变化中, 有 4 块为林地变耕地, 3 块未利用地变耕地, 4 块未利用地变林地, 1 块为林地变建设用地。研究结果表明: 首先, 土地利用变化后, 地下水化学成分变化极大; 第二, 将风化过程中吸收大气或土壤中 CO₂ 的那部分 C(用 HCO₃⁻表示)与整个风化过程中参与风化的全部 C 的百分比, 定义为碳酸盐岩化学风化对土壤或大气 CO₂ 吸收强度(简称为 CIS, %), 推出了计算式子为 $CIS(\%) = 100 \times [1 - (Ca^{2+} + Mg^{2+})_{total\ waters} / HCO_3^-_{total\ waters}]$ 。估算了 4 种土地利用类型从 1982 年到 2003 年 22 年间 CIS 的变化值。结果是, (1)林地的 CIS 比未利用地高, 前者为 48.84%, 后者 47.66%; (2)未利用地转变为耕地后, CIS 平均减少了 7.85%; 林地转变为耕地后, CIS 平均减少了 8.59%; 林地转变为建设用地后, CIS 平均减少了 1.66%, 而未利用地转变为林地后, CIS 平均增加了 1.74%。(3)讨论了土地利用变化对 CIS 的影响机理, 如未利用地或林地变为耕地后, (NH₄)₂PO₄、CO(NH₂)₂、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄ 等氮肥的大量使用, 硝化后产生的硝酸等干扰或抵消了碳酸对碳酸盐岩化学风化作用, 导致了岩溶地下水中 Ca²⁺、Mg²⁺离子的相对增多, HCO₃⁻离子相对减少, 促使 CIS 减小。

关键词:二氧化碳吸收强度; 土地利用变化; 化学风化; 喀斯特地区; 地下水

中图分类号: P66 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2011)02-0479-10

1 引言

大气 CO₂ 增加引起了全球气候变化异常, 威胁着人类的生存发展已受到了世界各国政府与相关组织的高度重视。地球陆地岩石的风化过程要消耗大气或土壤中的 CO₂, 成为 CO₂ 巨大的汇^[1]。在全球尺度上, 全球大气中 CO₂ 含量及温度变化受到碳酸盐岩或硅酸岩风化吸收的 CO₂ 效应的调节^[2]。

土地利用/覆盖变化是除了工业化之外, 人类对

自然生态系统的最大影响因素^[3]。土地利用/覆盖类型是决定陆地生态系统碳储存的重要因素, 土地覆盖形式由一种类型转变为另一种类型往往伴随着大量的碳交换。在全球碳平衡的计算中, 土地利用/覆盖变化是估测陆地生态系统碳储存和碳释放中最大的不确定因素。

土地利用方式对大气 CO₂ 影响极大。Houghton 等^[4]研究表明, 热带、温带和寒带森林在采伐后, 土壤中碳会进一步下降 35%、50%和 15%, 在进一步开

收稿日期: 2010-08-10; 改回日期: 2010-11-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)“西南喀斯特山地石漠化与适应性生态系统调控”(2006CB40320), 国土资源大调查计划项目“全国主要城市环境地质调查评价”(1212010535501)及水文地质环境地质研究所基本科研业务费项目(SK200906)联合资助。

作者简介: 刘长礼, 男, 1963 年生, 博士, 研究员, 长期从事环境地质调查与研究工作; E-mail: liuchangli@vip.163.com。

垦过程中碳损失可达 50% 以上。另一方面,减少地面生物量的土地利用活动也会加快土壤有机碳的分解速率,促进土壤碳(CO₂、CH₄)的排放^[5]。Sands^[6] 研究认为,如果火烧或耕种的频率或强度加大,土壤中的碳会显著减少。Schlesinger^[7] 发现森林采伐后实行农业种植将使土壤碳减少 21%。Houghton 等^[8] 对 1700—1990 年间美国土地利用对碳影响研究揭示,在 1945 年土地利用变化向大气中释放了(27±6)PgC。

全球碳酸盐岩储存了 6.1×10^{16} t 碳,是最大的碳储库。碳酸盐岩分布面积达到了 2200 万 km²^[9]。我们知道,岩溶过程即是地球表面的碳酸盐岩风化吸收 CO₂ 的过程^[10],也是大气碳循环转换非常重要的过程^[10,11],且在全球碳循环中占了相当大的比例。中国碳酸盐岩石的分布面积达 344 万 km², 出露面积为 90.7 万 km², 是全球碳酸盐岩石分布面积最大的国家。因此,国内许多科学家特别重视岩溶及其土壤 CO₂ 研究,他们发现碳酸盐岩分布地区土壤中的 CO₂ 浓度是大气中 CO₂ 浓度的数十甚至上百倍^[12,13];此外,还有学者对大气中 CO₂ 浓度变化进行了探索,估算了中国碳酸盐岩地区岩溶作用对大气 CO₂ 源汇的贡献等^[9,11]。

但是通过地下水中水化学成分的变化分析,来研究中国岩溶地区土地利用变化对碳酸盐岩风化对 CO₂ 吸收强度的专门研究不多。本项研究的目的在于以中国西南地区云南小江流域为对象,通过分析研究区 1982 年与 2003 年两个时期的岩溶地下水化学成分观测数据,探索岩溶地区土地利用变化对风化碳汇的影响。

2 研究区概况

2.1 水文、气候与环境

研究区小江流域(地理坐标为:24°12′~24°45′N, 103°32′~104°00′E) 位于中国西南云南省潞西县,流域面积为 1009.28 km²。小江河为珠江支流南盘江左岸一级支流。研究区气候为旱、雨两季分明的亚热带高原季风气候,多年平均气温 15.2℃,多年平均降水量 966.8 mm。区内出露地层以二叠系为主,其中碳酸盐岩面积 730 km²,占流域面积的 72.34%,土壤以红壤为主,农产品以水稻、玉米、烤烟为主。因此,该流域是以种植业为主的典型岩溶农业区。

该流域位于中国南方生态环境脆弱地带,近年来,该地区石漠化大面积扩展,流域水土流失与土壤

退化严重,不合理的土地利用方式变化、耕地扩张,化肥、农药大量施用及废物不合理处置,引起地下水水质污染等一系列环境问题。

2.2 地质、地貌与水文地质

区内分布广泛二叠纪、三叠纪石灰岩,岩溶地貌发育,为一典型岩溶流域(图 1)。流域中上游为椭圆形的岩溶盆地,盆底沉积平坝区海拔 1700 m 左右,面积 78.1 km²,地形较平坦;盆地周围裸露型岩溶中山区域海拔 1800~2459 m,各种岩溶形态发育齐全;盆地以南流域下游的小江河谷,为流域地下水的排泄基准面,最低点海拔 820 m,横剖面呈“V”字型,切割深度 500~1639 m。小江流域岩溶生态地质环境类型复杂多样,从岩溶水的补给区到排泄区,历经岩溶山地、岩溶槽谷、岩溶丘陵、峰丛洼地、岩溶平坝、岩溶河谷等不同类型的岩溶形态组合单元(图 1)。小江流域地表落水洞、溶井、溶沟、溶槽、漏斗等密布,地表水漏失严重。地下岩溶发育极不均匀,岩溶水导水与储水空间以溶洞、溶管为主。岩溶水水位埋深从几米到 100 多米不等。研究区地表水与地下岩溶水相互补排,交替迅速。

3 研究材料与方法

3.1 研究材料

3.1.1 地下水化学数据

综合考虑岩溶地下水水化学观测数据与土地利用变化种类等的完整性、典型性与代表性,笔者选取的地下水化学数据分别来自于流域 1982 年、2003 年 12 块典型土地及其用途变化的 25 个地下水监测点(图 1)。12 种典型土地利用变化类型分别为:林地变耕地 4 种、未利用地变耕地 3 种、未利用地变林地 4 种、林地变建设用地 1 种。25 个监测点 1982 年与 2003 年的地下水化学数据根据文献^[14]计算而来。

3.1.2 土地利用数据

通过转绘、解译流域 1982 年的航片和 2004 年的 TM 影像,并经过野外的调查验证,得到流域 1982 和 2004 年 1:50000 的土地利用数据。其他数据来源于 1:50000 地形图、1982 年和 2004 年统计年鉴、土地志、农业志及实地调查等^[15]。

3.2 碳酸盐岩化学吸收 CO₂ 强度的计算

3.2.1 基本原理

IPCC 认为,所有碳酸盐岩溶解后最终都要转变为 CO₂,生物化学理论认为碳酸盐岩矿物的溶解

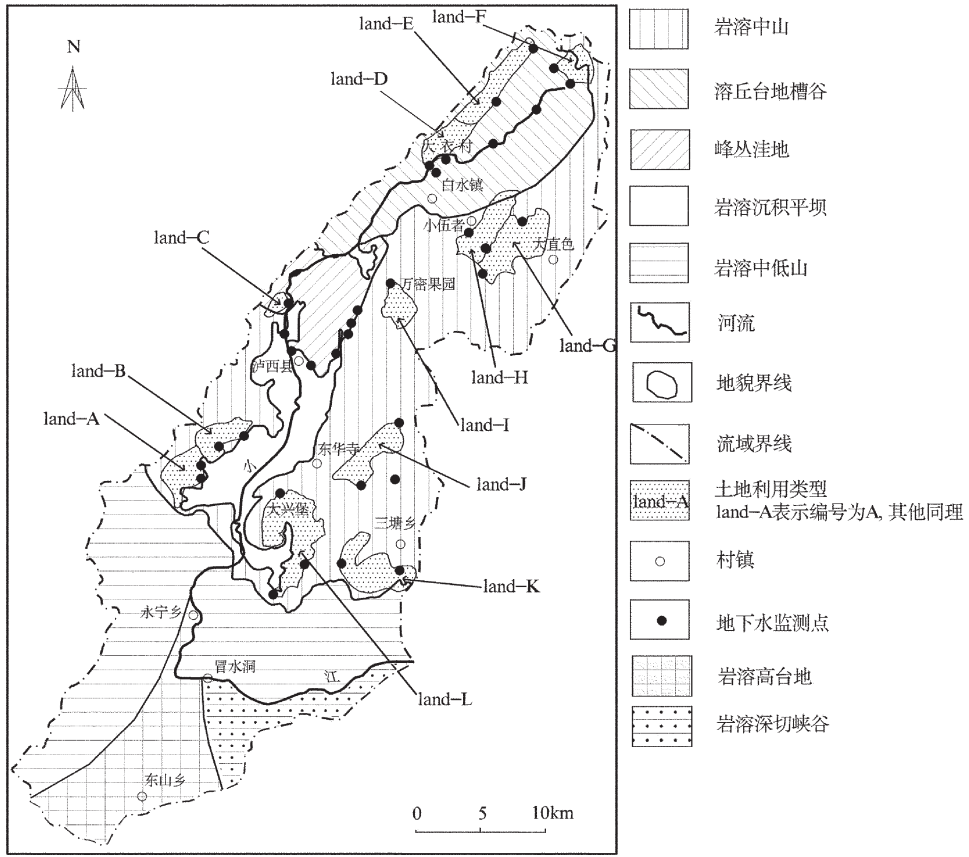
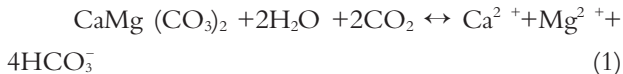


图 1 云南小江流域地貌、陆地使用变化及地下水监测点分布图

Fig.1 Distribution of landforms, land use changes and groundwater monitoring points in Xiaojiang River basin, Yunnan Province

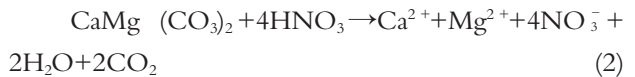
可能扮演 CO_2 源或汇的作用。在土壤微酸性 ($\text{pH} = 5 \sim 6.5$)、中性或碱性条件下,绝大多数碳酸盐岩矿物溶解都归功于碳酸风化作用,为碳酸盐岩自然风化的主要过程,产生 HCO_3^- 进入地表水或地下水中^[16]。从植物根部或微生物呼吸产生的溶解性 CO_2 与弱酸 H_2CO_3 之间存在平衡,土壤 CO_2 与碳酸盐岩矿物(方解石)存在下列化学反应:



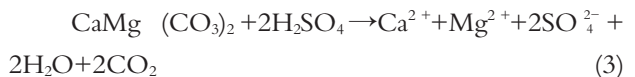
方程(1)说明,在碳酸盐岩所起的风化过程中,要从土壤吸收 1 mol 的 CO_2 ,要产生 2 mol 的 HCO_3^- ,同时有 1 mol 的碳酸盐岩的溶解(绝大部分土壤 $\text{pH} > 5$)。土壤 CO_2 的呼吸作用可使土壤 CO_2 分压高出空气中 CO_2 分压 1~2 个数量级,从而增强土壤中生物作用并使碳酸含量增多^[17]。

当 $\text{pH} < 5$ 时,岩溶系统中 NH_4^+ 要转换成 NO_3^- ,此时碳酸盐岩的溶解将产生 CO_2 ,起到了源而不是

汇的作用。反应式如下:

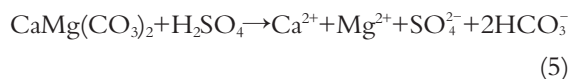
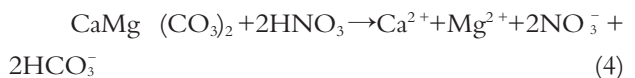


同样,当 $\text{pH} < 5$ 时,岩溶系统中 H_2SO_4 与碳酸盐岩的相互作用将产生 CO_2 ,起到了源而不是汇的作用。反应式如下:



在方程式(2)和方程式(3)反应中,没有 HCO_3^- 的产生。

在通常情况下,岩溶系统中 $\text{pH} > 5$,反应式方程(2)及方程(3)要分别变成方程(4)及方程(5):



从方程(4)及方程(5)可以看出,从岩石分解产

生的 HCO_3^- 要迁移到地表水或地下水中去, 岩石风化吸收 CO_2 的功能将减弱。

3.2.2 碳酸盐岩石化学吸收 CO_2 强度(CIS)的计算

地球表层物质, 无论是碳酸盐岩石或是硅酸盐岩, 其化学风化过程中都将吸收或消耗土壤或大气中的 CO_2 。以纯碳酸盐岩溶解为例, 如果没有强酸的参与, 化学风化反应按方程(1)进行; 如有硫酸或硝酸等强酸参与, 风化可能按照方程(1)与方程(2)或方程(1)与方程(3), 甚至 3 个反应式同时进行。

将风化过程中吸收大气或土壤中 CO_2 的那部分 C(用 HCO_3^- 表示)与整个风化过程中参与风化的全部 C 的百分比, 称为 CO_2 的风化吸收强度。其计算式如下:

$$\text{CIS}(\%) = 100 \times \text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} / (\text{HCO}_3^-_{\text{total waters}})$$

$$\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} = \text{HCO}_3^-_{\text{total waters}} - \text{HCO}_3^-_{\text{CaCO}_3}$$

碳酸盐岩溶解释放的 HCO_3^- ($\text{HCO}_3^-_{\text{CaCO}_3}$) 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 在摩尔数上相等的。水中从土壤或大气中吸收的 CO_2 ($\text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2}$) 摩尔数即可通过计算水中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 摩尔数算出^[1]。即:

$$\text{由 } \text{HCO}_3^-_{\text{CO}_2} = \text{HCO}_3^-_{\text{total waters}} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{total waters}}$$

换成:

$$\text{CIS}(\%) = 100 \times (\text{HCO}_3^-_{\text{total waters}} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{total waters}}) / (\text{HCO}_3^-_{\text{total waters}}) = 100 \times [1 - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{total waters}} / \text{HCO}_3^-_{\text{total waters}}] \quad (6)$$

在上述反应式中, 所有化学含量均用摩尔为单位计量。在方程(6)中, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{total waters}} / (\text{HCO}_3^-_{\text{total waters}})$ 为水中实测值。CIS 最大为 50%; 最小为 0, 即当纯粹的岩溶系统中, 如无人输入类强酸干扰, 岩石风化吸收 CO_2 强度为 50%(风化全为 CO_2 汇); 而如在强酸的作用下, 碳酸不发生任何作用时, 岩石风化吸收 CO_2 强度为 0(风化不吸收 CO_2)。

值得注意的是, 方程(6)只有在岩溶系统没有 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 输入时, 其计算值才反映真正的岩溶风化吸收的 CO_2 强度值; 如有诸如降水、施用肥料或人类排放废物等外部输入了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 其计算值就失真。因此, 用方程(6)计算 CIS 时, 必须排除外界输入的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的系统外输入来源主要为降水、土壤施肥及人类废物排放。相关资料表明, 研究区 1980—2003 年降水中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的平均值为 0.028 mmol/L^[14, 18-19]; 而土壤使用肥料输入的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 换

算成降水浓度后其平均值也仅为 0.00018 mmol/L^[20]; 而 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的人类废物排放量极小, 可以忽略^[21, 22]。因此, 外部输入系统 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的为降水与土壤施肥输入之和, 即 0.02818 mmol/L。在用方程(4)计算进行 CIS 计算前, 均将研究区地下水中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 扣除 0.02818 mmol/L, 以避免出现偏差。

4 结果与讨论

4.1 土地利用变化

1982—2003 年流域土地利用变化格局主要类型为未利用地变为耕地、未利用地变为林地、林地转变为耕地、耕地转变为林地、耕地转未利用地及林地转未利用地等, 而林地转建设用地则极少。

4.2 土地利用变化对地下水化学成分的影响

土地利用类型及其变化对地下水化学成分影响特别大。表 1 显示, 各类地块的地下水中 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 在 1982 年与 2003 年各期检测值都很低, 而 NO_3^- 则在 1982 年几乎检测不出, 只是在 2003 年土地利用变化后才能检测出来, 但也很低。各类地块地下水的 pH 值 2003 年都比 1982 年高。而地下水中的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 超过了阳离子总和的 90%, HCO_3^- 超过了阴离子总和的 80%, $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 超过了阴离子总和的 90%, 李思亮等^[23]对北盘江河水研究结果也说明了这一点。土地利用变化对地下水化学成分影响情况如下。

4.2.1 地层及降水的影响

小江流域主要分布以石灰岩为主的碳酸盐岩地层, 个别地带虽然有其他岩石分布, 但极少, 所研究的 12 块土地都分布在碳酸盐岩地层中。从 25 个观测点得到的数据统计分析后可知, 在 1982 年, 除 land-D 及 land-G 两地块的地下水中 $\text{k}^+ + \text{Na}^+$ 含量分别为 0.242 mmol/L、0.270 mmol/L、比较高(可能与当时污水与垃圾排放有关)外, 其他点观测到的地下水中 $\text{k}^+ + \text{Na}^+$ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 都很低, 平均值分别为 0.075 mmol/L、0.037 mmol/L、0.017 mmol/L。 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 为含量 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的 3.21%, 表明所研究的 12 块土地, 其成土母质极少为碳酸盐岩以外的岩石, 对地下水阳离子的影响以碳酸盐岩为主。 $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 仅为 HCO_3^- 的 1.19%, 表明该区地层中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 成分极少, 对地下水影响不大。

有资料^[14]表明, 外来的降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 分别为 0.031 mmol/L、0.002 mmol/L, 二者之和不足 HCO_3^-

的 1%,对当地土壤及地下水成分的影响也不大。

4.2.2 土地利用方式的影响

土地利用变化或土地覆盖变化造成包括生物多样性、植被、土地生产力、土壤质量、地表径流和侵蚀沉积等方面的变化^[3]。特别是诸如森林破坏、林地开垦为耕地、未利用的荒草地变为耕地等,减少了植被生产力、土壤有机质的输入与有机碳含量和保护作用,改变了岩石或土壤物理、化学及生物风化活动,加之人类施用肥料、排泄污水与废物处置等活动的影响,改变了地球表层向地表水或地下水输入的物质组成(如 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 的输入),碳酸盐岩地区地下水地球化学成分及其浓度变化集中反映了当地碳酸盐岩风化与 CO_2 、 H_2O 、 HCO_3^- 等之间的相互作用及其动态变化规律。研究区土地利用变化导致了地下水化学成分变化如下:

(1)林地变耕地后,地下水中 pH 值及 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度分别上升了 0.74 及 0.125, 0.139、0.158 mmol/L, 而 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Na^+ + K^+ 及 Cl^- 浓度分别降低了 0.042、0.45、0.012 及 0.021mmol/L(表 1)。

(2)未利用地变耕地后,地下水中 pH 值及 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 浓度分别增加了 0.97 及 0.255、0.13、0.057 及 0.012 mmol/L, 而 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 及 Na^+ + K^+ 则分别降低了 0.300、0.601 及 0.201 mmol/L(表 1)。

(3)未利用地变林地后,地下水中 pH 值及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度分别增加了 0.70, 0.225、0.006、0.533、0.063 及 0.148 mmol/L, 但 Na^+ + K^+ 与 Cl^- 浓度降低了 0.049、0.087 mmol/L(表 1)。

(4)林地变建设用地后,地下水 pH 值及 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ + K^+ 浓度分别上升了 1.4、0.171、0.025、0.001 与 0.023 mmol/L, 而 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 与 Cl^- 浓度分别下降了 0.174、0.207 及 0.032 mmol/L(表 1)。

4.3 不同土地利用变化对碳酸盐岩风化吸碳的影响

4.3.1 碳酸盐岩风化吸碳强度(以 CIS 表示)

利用表 1 中的相关数据及方程(4),分别计算出未利用地变耕地(land D、A、G 地块)、未利用地变林地(land L、F、K、J 地块)、林地变耕地(land H、B、I、E 地块)及林地变建设地(land C 地块)的 CIS(表 2)。

4.3.2 土地利用类型变化与 CIS 的关系

对表 2 数据进行分析,发现土地利用类型变化与 CIS 的关系如下:

(1)未利用地变耕地后 CIS 减小

1982 年,未利用地 land-A、land-D、land-G 的 CIS 分别为 48.82%、49.21% 及 48.90%, 平均为 48.98%;而这些土地变为耕地后,2003 年,CIS 分别为 37.12%、42.65%、43.60% 平均为 41.13%;CIS 分别降低了 11.7%、6.56%、53%,平均降低 7.85% (图 2-A)。

表 1 土地利用类型变化后地下水化学成分的变化 (mmol/L)

Table 1 Change of groundwater chemical composition after land use conversion (mmol/L)

土地利用变化类型	土地编号	年	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	K^+ + Na^+	Cl^-	
未利用地变耕地	Land-D	1982	6.20	1.631	0.437	4.07	0.00	0.00	0.242	0.12	
		2003	7.50	1.343	0.611	3.41	0.17	0.07	0.076	0.12	
	Land-A	1982	7.50	1.219	0.558	3.47	0.06	0.04	0.057	0.05	
		2003	7.70	0.980	0.943	3.06	0.15	0.08		0.11	
	Land-G	1982	6.20	1.763	0.569	4.56	0.00	0.00	0.270	0.07	
		2003	7.61	1.390	0.775	3.84	0.13	0.07	0.035	0.05	
未利用地变林地	Land-L	1982	7.70	1.352	0.797	3.98	0.12	0.04	0.081	0.09	
		2003	7.90	1.602	0.719	4.42	0.24	0.33	0.069	0.12	
	Land-F	1982	6.90	1.270	0.571	3.62	0.01	0.014	0.159	0.14	
		2003	8.31	1.482	0.758	4.26	0.13	0.29	0.033	0.02	
	Land-K	1982	6.50	2.402	0.363	5.33	0.03	0.00	0.048	0.15	
		2003	7.40	2.626	0.319	5.80	0.06	0.00	0.019	0.02	
	Land-J	1982	7.10	2.646	0.336	5.30	0.02	0.00	0.048	0.15	
		2003	7.40	2.860	0.293	5.87	0.01	0.02	0.019	0.02	
	林地变耕地	Land-H	1982	6.70	2.096	0.340	4.93	0.00	0.00	0.171	
			2003	7.90	1.940	0.523	4.40	0.35	0.26	0.127	0.20
		Land-B	1982	6.90	1.250	0.520	3.36	0.15	0.04	0.067	0.16
			2003	7.77	1.599	0.622	3.02	0.20	0.15	0.054	0.09
Land-I		1982	7.30	1.277	0.800	4.00	0.00	0.00	0.000	0.20	
		2003	7.50	1.168	0.841	3.65	0.14	0.16		0.17	
Land-E		1982	7.60	1.770	0.725	4.90	0.05	0.05	0.019	0.00	
		2003	8.30	1.517	0.899	4.32	0.07	0.15	0.029	0.04	
林地变建设用地		Land-C	1982	6.00	1.685	1.571	6.41	0.00	0.00	0.097	0.07
			2003	7.40	1.856	1.397	6.20	0.03	0.00	0.120	0.04

注:地下水化学成分 pH、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等检出限为小数点后 1 位,而 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 检出限为小数点后 2 位,因此,表中数据分别为小数点后 2 位或 3 位。

表 2 土地利用变化、CIS、 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$ 比值
Table 2 CO_2 -C sink strength, ratios of $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$ for land use conversions

土地变化类型	土地编号	CIS /%			$(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$			HCO_3^- 漏失		
		1982	2003	Δ CIS	1982	2003	Δ Ratio(%)	1982	2003	Δ loss
未利用地 变耕地	Land-D	49.21	42.65	-6.56	0.508	0.575	13.19	0.065	0.5011	0.437
	Land-A	48.82	37.12	-11.70	0.512	0.629	22.86	0.082	0.8653	0.784
	Land-G	48.90	43.6	-5.30	0.511	0.564	10.38	0.101	0.4911	0.390
	average	48.98	41.13	-7.85	0.510	0.589	15.55	0.082	0.619	0.537
未利用地 变林地	Land-L	45.97	47.56	1.59	0.540	0.524	-2.96	0.321	0.216	-0.105
	Land-F	47.49	49.18	1.69	0.525	0.508	-3.24	0.215	0.059	-0.156
	Land-K	48.14	49.21	1.07	0.519	0.508	-2.12	0.198	0.092	-0.106
	Land-J	43.72	46.32	2.60	0.563	0.537	-4.62	0.666	0.432	-0.234
	average	46.33	48.07	1.74	0.533	0.524	-1.69	0.311	0.239	-0.072
林地变耕 地	Land-H	49.36	44.07	-5.29	0.506	0.559	10.47	0.063	0.523	0.460
	Land-B	47.35	26.39	-20.96	0.527	0.736	39.66	0.178	1.425	1.247
	Land-I	48.06	44.96	-3.10	0.519	0.550	5.97	0.155	0.368	0.213
	Land-E	49.10	44.09	-5.01	0.509	0.559	9.82	0.089	0.511	0.422
	average	48.47	39.88	-8.59	0.515	0.601	16.70	0.121	0.707	0.586
林地变建 设用地	Land-C	49.20	47.54	-1.66	0.508	0.525	3.35	0.103	0.306	0.203

注: Δ CIS=2003 年与 1982 年 CIS 之差。 Δ Ratio (%)= $(Ratio_{2003}-Ratio_{1982})/Ratio_{1982}$, Δ Loss--2003 年与 1982 年 HCO_3^- 之差。

(2) 未利用地变林地 CIS 增加

1982 年, 未利用地 land-F、land-J、land-K 及 land-L 的 CIS 分别为 47.49%、43.72%、48.14%、48.82% 及 49.21%, 平均为 46.33%, 而这些未利用地变为林地后, 2003 年, CIS 分别变为 49.18%、46.32%、49.21% 与 47.56%, 平均变为 48.07%, 平均增加了 1.74% (图 2-B)。

(3) 林地变耕地后 CIS 减小

1982 年, 林地 land-B、land-E、land-I 及 land-H 的 CIS 分别为 47.35%、49.10%、48.06% 及 49.36%, 平均为 48.47%, 而这些林地变为耕地后, 2003 年, CIS 分别为 26.39%、44.05%、44.96% 及 44.07%, 平均为 39.88%, CIS 平均降低了 8.59% (图 2-C)。

(4) 林地变建设用地后 CIS 减小

1982 年, 林地 Land-C, CIS 为 49.20%; 2003 年, 其变为建设用地后, CIS 变成 47.54%, 降低了 1.66% (图 2-D)。

总之, 土地利用变化对碳酸盐岩风化吸收 CO_2 的影响很大。1982—2003 年这段时间里, 未利用地变耕地后, CIS 平均下降了 7.85%; 林地变耕地后,

CIS 平均下降了 8.59%; 林地变建设用地后, CIS 下降了 1.66%; 未利用地变林地后, CIS 平均增加了 1.74%。

4.4 CIS 的影响因素分析

地下水中 HCO_3^- 漏失 ΔHCO_3^- 可用式(7)计算。

$$\Delta HCO_3^- = \Delta HCO_3^-_{theoretical} - HCO_3^-_{measured} \text{ (mmol/L)} \quad (7)$$
 $HCO_3^-_{measured}$ = 地下水中实际测量值, $HCO_3^-_{theoretical}$ = 用地下水中实测的 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ (mmol/L), 用 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^- = 0.5$ 计算出。

如图 3, $SO_4^{2-}+NO_3^-$ 越大, HCO_3^- 越大; 图 4 与表 2 显示, $Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$ 之差 Δ Ratio ($(Ratio_{2003}-Ratio_{1982})/Ratio_{1982}$) 越大, 吸碳强度损失 Δ CIS 越小, 反之亦然。

由此可知, CIS 的变化与 $SO_4^{2-}+NO_3^-$ 有明显的关联性。而地下水中的 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 是人类活动的表针。1982 年, 研究区内地下水中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的含量很少, 表明人类活动不太剧烈。而 1982 年到 2003 年的这 21 年中, 随着土地使用的变化, 流域化肥 (通常施用 NH_4NO_3 、 $CO(NH_2)_2$ 、 $(NH_4)_2(PO_4)$ 和 $(NH_4)_2SO_4$) 使用量从 9.842×10^3 kg 增加到 28.981×10^3 kg 翻了 3

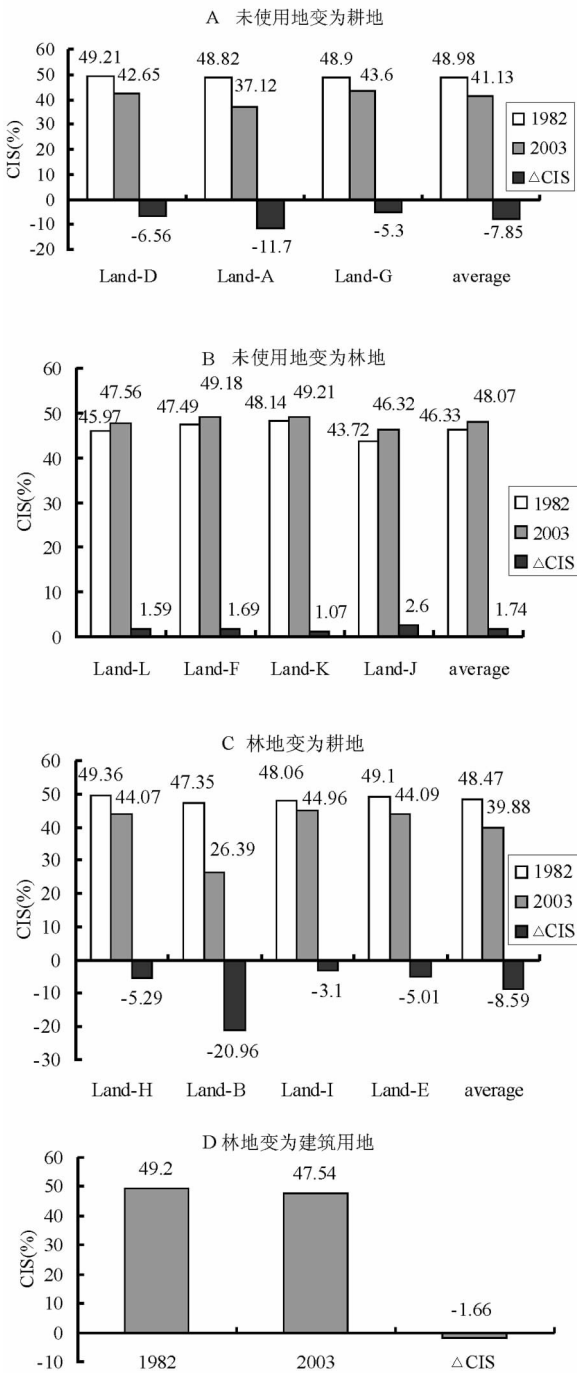
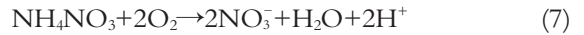


图 2 1982-2003 年 CIS 变化与陆地使用变化
Fig.2 CIS changes of land conversion from 1982 to 2003

倍^[4],监测结果也显示,流域林地转变为耕地或未利用地转变为耕地后,地下水中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子都有提高。

而施用氮肥后,氮肥中的 NH_4^+ 在自氧细菌作用下氧化为 NO_2^- 及 H^+ , 亚硝酸盐又在硝化菌作用下

产生 NO_3^- 。此硝化过程可用方程(7)描述:



如果用此硝化过程中硝酸取代方程(1)中的碳酸,碳酸盐岩石的溶解方程变成了方程(2)。如果用岩溶系统中存在 H_2SO_4 或 HNO_3 , 碳酸盐岩石的溶解方程变成了方程(3)。在方程(2)或(3)中均不产生 HCO_3^- , 而要释放 CO_2 。

根据方程(4), HCO_3^- 减少, CIS 也要减少。因此,在林地或未利用地变为耕地后 CIS 减小,是受施肥活动的影响。

此外,尽管有研究表明,包括乔木、灌木、草地等在内的土地覆被不仅具有保持土壤有机碳的功能,可以大幅度地提高土壤 CO_2 浓度、降低 pH、加快碳酸盐岩的溶蚀、增加岩溶地下水中 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 含量^[24],而森林、草地等开发转变为耕地等,则将大幅度减少土壤有机碳含量与 CO_2 浓度,增加 pH 值,减少碳酸盐岩的化学溶蚀,降低了地下水中 HCO_3^- 等^[4,24]。如果没有外源酸参加风化反应,根据方程(6),即使风化反应的速率因土壤 CO_2 浓度的升高而加快,仍然不会影响 CIS 值的改变。因此,该区的未利用地(实际上为灌木、草地与荒地的统称)变为林地后, CIS 平均增加 1.74 的原因较为复杂,可能是误差造成。而林地变为建筑用地是因为人类排污加强后造成的,也可能是误差造成的。

5 结论

(1)土地利用类型发生变化后,岩溶区地下水化学成分发生了巨大变化,表明土地利用变化后,必须采用相应措施保护地下水质量及饮用水安全。

(2)碳酸盐岩化学风化对土壤或大气 CO_2 吸收强度可以用 $CIS(\%) = 100 \times [1 - (Ca^{2+} + Mg^{2+})_{total\ waters} / HCO_3^-_{total\ waters}]$ 式子来计算。笔者估算了从 1982 年到 2003 年间 4 种土地利用变化时碳酸盐岩石风化吸碳强度 CIS 的变化,结果显示:未利用地变耕地后 CIS 从平均值 48.98% 减小到平均值为 41.13%, 平均降低了 7.85% 未利用地变林地后, CIS 从平均值 46.33% 增加到平均值为 48.07%, 平均增加了 1.74% 林地变耕地后, CIS 从平均值 48.47% 减小到平均值为 39.88%, 平均降低了 8.59% 林地变建设用地后, CIS 从 49.20% 变成 47.54%, 降低了 1.66%。

(3)地下水中 HCO_3^- 漏失与 $SO_4^{2-} + NO_3^-$ 浓度呈正相关。当 HCO_3^- 增加, $SO_4^{2-} + NO_3^-$ 也呈增加趋势, HCO_3^-

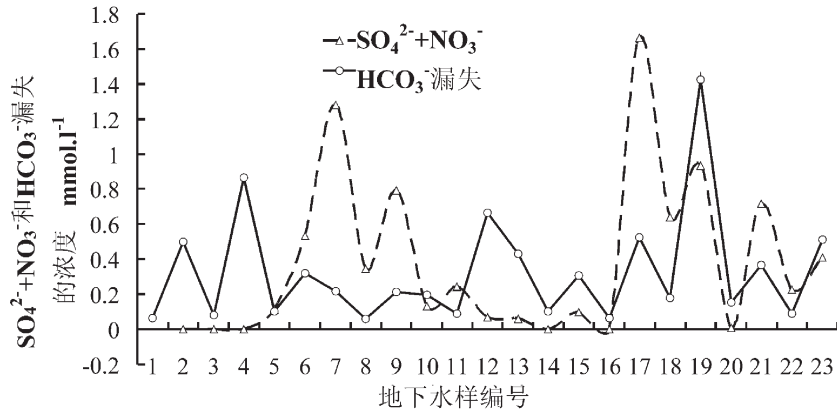


图3 地下水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 HCO_3^- 损失量的关系

Fig.3 Relationship between SO_4^{2-} 、 NO_3^- and loss of HCO_3^- in groundwater

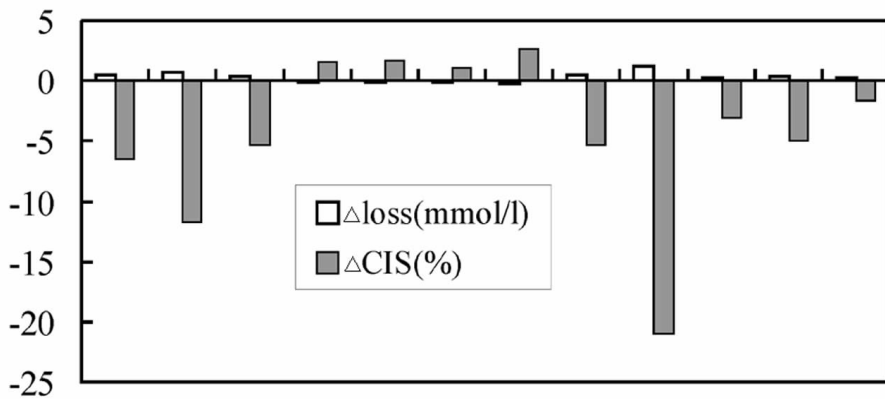


图4 ΔCIS 与 HCO_3^- 损失量的关系

Fig.4 Relationship between ΔCIS and loss of HCO_3^-

流失越多, CIS 越小, 反之亦然。经分析, 如当未利用地或林地变为耕地后, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等氮肥的大量使用, 硝化后产生的硝酸等强酸参与了岩石风化作用, 导致了岩溶地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的相对增多, HCO_3^- 相对减少, 促使 CIS 减小。而未利用地变林地及林地变为建筑用地后 CIS 的变化原因较为复杂, 需要进行进一步的精细研究。

(4) 利用地下水化学成分来研究土地利用变化引起的风化作用 CO_2 消耗量改变, 意义很大。如可用之估算中国南方岩溶石漠化后 CO_2 减排量, 以及估算其他土地利用变化后可能对排放 CO_2 的影响。

参考文献 (References):

- [1] Amiotte-Suchet P, Probst J L. Origines du carbone inorganique dissous dans les eaux de la Garonne. Variations saisonnières et interannuelles. Sci. Geol., Bull., Strasbourg, 1996, 49(1/4):101-126.
- [2] Anne-Sophie Perrin, Anne-Probst, et al. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO_2 uptake at regional and global scales [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72:3105-3123.
- [3] Turner B L II, Skole D L, Sanderson S, et al. Land use and land cover change[J]. Earth Science Frontiers, 1997, 4:26-33.
- [4] Houghton R A, Skole K L, Lefkowitz D S. Change in the landscape of Latin America between 185 and 1980: A net release of CO_2 to atmosphere[J]. Forest Ecology and Management, 1991, 38:173-199.

- [5] 聂道平, 徐德英, 王兵. 全球 CO₂ 平衡与森林的关系—发展与问题[J]. 世界森林研究, 1997, 5:33-41.
Nie Daoping, Xu Deying, Wang Bing, The relation between global CO₂ balance and forests —problems and developments [J]. World Forestry Research, 1997, 5:33 -41 (in Chinese with English Abstract).
- [6] Sands R. Physical changes to sandy soils planted to radiate pine[C] //Proc. IUFRO Symposium of Site and Continuous Productivity. USDA General Technical Report PNW-163, Seattle, WA, 1983: 146-152.
- [7] Schlesinger W H, et al. Change in soil carbon storage and associated properties with disturbance and recovery [C] // Trabalkka J R, Reichle D E (eds.). Spring-Verlag, New York, 1986:194-220.
- [8] Houghton R A, Hackler J L, Lawrence K I, et al. Carbon budget: Contributions from land use change [J]. Science, 1999, 285:574-577.
- [9] 袁道先. 中国岩溶动力学[M]. 北京:地质出版社, 2002:121-131.
Yuan Daoxian. Karst Dynamics of China [M]. Beijing:Geological Publishing House, 2002:121-131(in Chinese).
- [10] 袁道先, 全中国岩溶与碳循环[J]. 第四纪科学, 1993, 14(1):1-6.
Yuan Daoxian. Carbon cycle and karst over China [J]. Quaternary Sciences, 1993, 14(1):1-6(in Chinese with English Abstract).
- [11] 潘根兴, 孙玉华, 滕永忠, 等. 湿润亚热带峰丛洼地岩溶土壤系统中碳分布及其转移[J]. 应用生态学报, 2000, 11(1):69-72.
Pan Genxing, Sun Yuhe, Teng Yongzhong, et al. Distribution and transferring of carbon in kast soil system of peak forest depression in humid subtropical region [J]. 2000, 11(1):69-72(in Chinese with English Abstract).
- [12] Liu Zaihua, Cao Jianhua. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink [J]. Environmental Geology, 2000, 39:1053-1058.
- [13] 刘长礼, 宋超, 张云, 等. 施用农家肥对下伏碳酸盐岩溶蚀作用的影响及其环境意义[J]. 中国地质, 2009, 36(6):1395-1404.
Liu Changli, Song Chao, Zhang Yun, et al. Effect of farmyard manure application on dissolution of carbonate rocks and its eco-environmental impact [J]. Geology in China, 2009, 36 (6):1395-1404(in Chinese with English Abstract).
- [14] 蒋勇军, 袁道先, 张贵, 等. 岩溶流域土地利用变化对地下水水质的影响——以云南小江流域为例[J]. 自然资源学报, 2004, 19(6):707-715.
Jiang Yongjun, Yuan Daoxian, Zhang Gui, et al. Effect of land use change on groundwater quality in karst watershed——A case study in Xiaojiang watershed of Yunnan Provice [J]. Journal of Natural Resources, 2004, 19 (6):707 -715 (in Chinese with English Abstract).
- [15] 杨平衡, 高艳芳, 吴艳霞, 等. 典型喀斯特流域不同地貌静观结构变化研究——以云南小江流域为例 [J]. 云南地理环境研究, 2007, 19(4):102-109.
Yang Pingheng, Gao Yanfang, Wu Yuexia, et al. Study on the structural landscape of different landforms in typical karst watershed;a case of Xiaojiang watershed of yunnan province,China [J]. Yunnan Geographic Environment Research, 2007, 19(4):102-109(in Chinese with English Abstract).
- [16] Stumm W, Morgan J. Aquatic Chemistry:Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed.[M]. John Wiley, Hoboken, N. J. 1996, 1022.
- [17] Jones J B, Mulholland P J. Carbon dioxide variation in a hardwood forest stream: An integrative measure of whole catchment soil respiration[J]. Ecosystems, 1998, 1:183-196.
- [18] 赵艳霞, 等. 2005 年中国酸雨的时空分布[J]. 气候变化研究进展, 2006, 2(5):242-245.
Zhao Yanxia, et al. Spatial-Temporal Distribution of Acid Rain in China During 2005 [J]. Advances in Climate Change Research, 2006, 2(5):242-245(in Chinese with English Abstract).
- [19] 吴丹, 等. 中国酸雨研究综述[J]. 干旱气象, 2006, 24(2):70-77.
Wu Dan, et al. Progress in research of acid rain in China [J]. Arid Meteorology, 2006, 24(2):70-77(in Chinese with English Abstract).
- [20] 蒋勇军, 袁道先, 等. 典型岩溶农业区地下水质与土地利用变化分析——以云南小江流域为例[J]. 地理科学, 2006, 16, (4):405-414.
Jiang Yongjun, Yuan Daoxian, Xie Shiyu, et al. The groundwater quality and land use change in a typical karst agricultural region;a case study of Xiaojiang watershed, Yunnan [J]. Acta Geographica Sinica, 2006, 61(5):405-414(in Chinese with English Abstract).
- [21] 刘长礼, 等. 垃圾地质填埋的工程技术与方法[M]. 北京:地质出版社, 1999:42-44.
Liu Changli, et al. Theory Method and Engineering of Sanitary Landfill Disposal [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1999: 42-44(in Chinese).
- [22] 周建, 甘春娟, 等. ASBBR 反应器处理高盐榨菜废水的效能研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22 (17):77-82.
Zhou Jian, Gan Chunjuan, et al. Research on efficiency of anaerobic sequencing batch Biofilm Reactor for hypersalt mustard tuber wastewater treatment [J]. China Water & Waste Water, 2006, 22 (17):77-82(in Chinese with English Abstract).
- [23] 李思亮, 等. 硫酸参与喀斯特流域(北盘江)风化过程的碳同位素证据,地球与环境, 2006, 34(2):57-61.
Li Siliang, et al. Carbon istopic evidence for the invironmental of sulfuric acid in carbonate weathering of Belpan river catchment[J]. Earth and Environment, 2006, 34 (2):57-61 (in Chinese with English Abstract).
- [24] 曹建华, 袁道先, 等. 不同植被下土壤碳转移对岩溶动力系统中碳循环的影响, 地球和环境, 2004, 32(1):90-97.
Cao Jianhua, Yuan Daoxian, et al. Influence of soil carbon transfer under different vegetations on carbon cycle of karst dynamics system [J]. Earth and Evironment, 2004, 32(1):90-97(in Chinese with English Abstract).

The impact of land use on CO₂ intake of chemical weathering in a typical karst region: a case study of Xiaojiang watershed, Yunnan Province

LIU Chang-li¹, LIN Liang-jun², SONG Chao¹, WANG Xiu-yan¹, HOU Hong-bing¹,
ZHANG Yun¹, WANG Jun-kun¹, JIANG Jian-mei¹, WANG Jing-jing¹, PEI Li-xin¹

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China;

2. China Geological Survey, Beijing 100037, China)

Abstract: The weathering process of terrestrial strata consumes atmospheric/soil CO₂, forming an important sink of atmospheric CO₂. This study intends to highlight the relationship between CO₂ intake by carbonate weathering and land use changes in a typical karst area at Xiaojiang watershed of Yunnan Province. The authors analyzed more than 600 groups of groundwater composition data collected from 25 monitoring points in 1982 and 2003. These monitoring points were chosen from 12 typical areas of land use conversion in the watershed that consisted of four change areas from forestland to cultivated land, three from unused land to cultivated land, four from unused land to forestlands and one from forestland to construction land at Xiaojiang watershed. CO₂ intake strength (CIS, %) by carbonate chemical weathering is presumedly defined as the percent of carbon from atmospheric/soil CO₂ (representation with HCO₃⁻) in the total carbon during chemical weathering (representation with HCO₃⁻), and its formula is expressed as CO₂ intake strength (CIS, %)=100×[1-(Ca²⁺+Mg²⁺total waters)/HCO₃⁻ total waters]. The estimated results of CIS changes of four land use conversions from 1982 to 2003 show that CIS of forestland (48.84%) is higher than that of unused land (47.66%). From 1982 to 2003 the average CIS decreases in these three land use change areas (unused land to cultivated land, forestland to cultivated land and forestland to construction land) were -7.85%, -8.59% and -1.66%, respectively. CIS increase of the change area from unused land to forestland was 1.74% on average. As for cultivated lands changed from unused land and forestland, construction land from forestland from 1982 to 2003, the ratios of Ca²⁺+Mg²⁺/HCO₃⁻ in groundwater were from 0.510 to 0.589, from 0.515 to 0.601, and from 0.508 to 0.525, respectively. All the ratios increased. For the conversion of unused land into forestland, the ratio declined from 0.533 to 0.524. The more the ratio increased, the less CIS and vice versa. In addition, it is found that loss of HCO₃⁻ is positively correlated to SO₄²⁻+NO₃⁻ concentrations (in mmol/l) measured in groundwater, SO₄²⁻+NO₃⁻ tends to increase while loss of HCO₃⁻ increases. The more the loss of HCO₃⁻ is, the less the CIS and vice versa. Adding N-fertilizer such as (NH₄)₂PO₄, (CO (NH₂)₂), NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄ after changing from unused land or forestland to cultivated land interferes or counteracts with carbonate weathering due to carbonic acid because such N-fertilizers can become HNO₃ by nitrification. This results in a relative increase of Ca²⁺, Mg²⁺ and a relative decrease of HCO₃⁻ in karst water. When this occurs, it lessens the CIS.

Key words: CO₂ intake strength; land use change; chemical weathering; karst area; groundwater

About the first author: LIU Chang-li, male, born in 1963, doctor and senior researcher, mainly engages in the study of geological environment; E-mail: liuchangli@vip.163.com.