

# 喀斯特河流生物碳泵效应的营养盐限制及对富营养化缓解的意义——以漓江流域为例

柴琦浓<sup>1,2,#</sup>, 薛云凤<sup>1,2,#</sup>, 孙海龙<sup>1,\*</sup>, 贺海波<sup>1</sup>, 马震<sup>3</sup>, 曹文芳<sup>3</sup>, 邵明玉<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;  
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 合肥学院, 合肥 230601)

**摘要:** 生物碳泵效应是形成长期稳定碳酸盐风化碳汇的关键机制之一。富营养化是生物碳泵效应的特殊阶段, 表现为水体水质差, 有害蓝藻占主导地位。喀斯特水体中生物碳泵效应的限制性营养元素不仅有氮和磷, 还包括碳。目前, 喀斯特水体中生物碳泵效应的碳施肥(碳限制)及其对蓝藻型富营养化的缓解已经在大型模拟实验场和湖库中取得了初步的验证, 但针对喀斯特河流的相关研究则尚未见报道。本研究在2022—2023年期间选择典型的喀斯特河流-漓江流域进行了系统采样, 以研究喀斯特河流中生物碳泵效应的碳限制及对富营养化的缓解。研究结果表明漓江流域各监测点的水化学受岩性的影响存在空间差异, 水化学的季节性动态规律则更多地受到雨水稀释效应和生物碳泵效应的协同影响; 漓江流域水体初级生产力首先受到P限制的影响, 其次是C限制的影响。与以往的研究不同, 蓝藻/(绿藻+硅藻)比例与溶解态CO<sub>2</sub>呈现出正的相关关系, 这可能与蓝藻二氧化碳浓缩机制(CCM, CO<sub>2</sub> Concentrating Mechanism)的遗传多样性和生理灵活性以及水动力条件有关。因此, 在喀斯特水体中采取人工充入CO<sub>2</sub>强化生物碳泵强度的措施仍需谨慎, 尤其是在水质未达到富营养化且流速较快的河流系统。

**关键词:** 喀斯特河流; 生物碳泵效应; 营养盐限制; 碳增汇; 富营养化缓解

**中图分类号:** P593; X522 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.017

近年来, 全球大气二氧化碳浓度不断升高, 已远超过工业革命前的大气CO<sub>2</sub>浓度水平<sup>[1]</sup>。由此引起的全球变暖已成为学界和各国政府关注的焦点。自然界某些物理化学过程, 如岩石风化作用可实现对大气CO<sub>2</sub>的捕获和储存, 从而达到碳中和的目的<sup>[2]</sup>。碳酸盐风化是岩石风化的一种类型, 也是全球碳循环的重要组成部分<sup>[3]</sup>。Liu等<sup>[4-5]</sup>提出的耦联碳酸盐风化碳汇学说认为, 由于碳酸盐溶解的快速动力学特性以及水生光合作用对碳酸盐风化产生的溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, 简称DIC)的利用(生物碳泵效应), 使得碳酸盐风化碳汇成为了全球碳循环中的重要组成部分。

生物碳泵效应是陆地水生生态系统中碳酸盐风化碳汇稳定的关键机制, 陆地碳酸盐风化产生的无机碳汇通过生物碳泵效应被固定下来, 并存储于湖泊、河流中或者最终流入大海, 成为稳定的碳汇<sup>[6]</sup>。生物碳泵效应

的一个重要特征是DIC施肥效应, 即水生光合作用受到碳限制, 水体的DIC浓度越高, 水生光合生物的生产力越高, 形成稳定的碳汇量越多。因此高pH、高DIC的内陆岩溶地表水具有巨大的碳汇潜力, 并在调节陆地-海洋间的碳迁移转换中发挥着重要作用<sup>[7]</sup>。富营养化是生物碳泵效应的一个特殊阶段<sup>[8]</sup>。受人类活动和气候变化的影响, 水体富营养化引起的强烈光合作用使得内陆水体向大气排放CO<sub>2</sub>减少, 同时水体的溶解有机碳(Dissolved Organic Carbon, 简称DOC)浓度增加和碳埋藏增加<sup>[9-10]</sup>, 但富营养化导致水质下降的问题也愈发严峻, 尤其是浮游植物生物量增加, 出现蓝藻水华, 威胁水生生态系统功能<sup>[11]</sup>。因此, 在促进碳酸盐风化碳汇过程中, 应在力争提高生物碳泵效应的同时, 避免喀斯特水体向蓝藻型富营养化发展, 以实现水质安全和水体碳增汇的双赢<sup>[8]</sup>。

收稿日期: 2024-01-23; 改回日期: 2024-03-29

基金项目: 广西重点研发专项(桂科AB21196050); 2019年贵州省补助资金(GZ2019SIG); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB40000000); 国家自然科学基金项目(41977298)。

#第一作者简介: 柴琦浓(1997—), 女, 硕士生, 研究方向为环境工程。email: [chaiqinong@mail.gyig.ac.cn](mailto:chaiqinong@mail.gyig.ac.cn)。

薛云凤(1998—), 女, 硕士生, 研究方向为环境工程。email: [xueyunfeng23@mails.ucas.ac.cn](mailto:xueyunfeng23@mails.ucas.ac.cn)。

\*通信作者: 孙海龙(1980—), 男, 博士, 项目研究员, 研究方向为喀斯特作用动力学与全球变化。email: [sunhailong@vip.gyig.ac.cn](mailto:sunhailong@vip.gyig.ac.cn)。

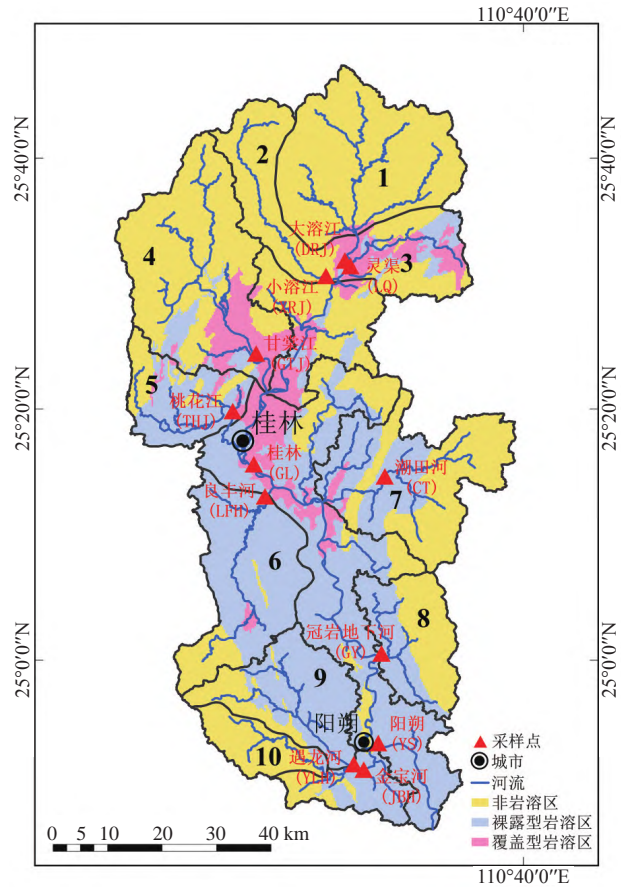
© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

近年研究发现,氮、磷、碳都可能是水生生物生长的限制性营养元素<sup>[12-13]</sup>。由于喀斯特水体的pH值高,其溶解二氧化碳[CO<sub>2</sub>(aq)]含量普遍偏低,尤其是当pH值大于8.2时,CO<sub>2</sub>(aq)仅占DIC的1%;水生光合作用消耗CO<sub>2</sub>(aq)并促使pH值升高,由此引发的低CO<sub>2</sub>(aq)可能是喀斯特水体水生光合作用碳限制的主要原因<sup>[14]</sup>。此外,水体中的CO<sub>2</sub>(aq)浓度也可以对水体浮游植物和沉水植物的群落结构造成影响<sup>[15]</sup>。蓝藻由于进化出了CO<sub>2</sub>浓缩机制(CCM),即利用碳酸酐酶将环境中的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化为CO<sub>2</sub>供机体光合作用,因此蓝藻相对于其他藻类更适应较低的CO<sub>2</sub>(aq)浓度<sup>[16-17]</sup>。最新的研究发现当水体C:N和C:P比值较高时,绿藻和硅藻比蓝藻更具竞争优势;喀斯特大型模拟试验场的研究也发现向试验场中喀斯特泉-池系统地表水体充入CO<sub>2</sub>有助于缓解水体富营养化和增加地表水DIC的固定,实现碳增汇和富营养化缓解双赢的效果<sup>[8,18-19]</sup>。但这些研究主要基于模拟试验场或是湖泊等静水环境,而在河流等流动水体中,C-N-P及其比例如何控制水体浮游植物的群落结构仍然需要进一步的研究。

此前有关碳酸盐风化碳汇及其相关的富营养化缓解效应的研究主要基于大型模拟试验场或喀斯特湖库开展,而对喀斯特河流系统的针对性研究尚未开展。虽然一些研究发现在珠江、黄河和长江等大江大河存在生物碳泵效应<sup>[20-21]</sup>,但未对生物碳泵效应的营养盐限制进行研究。因此,需要在河流生态系统中验证耦合碳汇过程与水环境效应作为探索双赢策略的解决方案。本研究选取典型喀斯特流域-桂林漓江流域进行研究,以解决上述问题。

### 1 研究区概况

漓江流域属于西江水系,地处广西壮族自治区东北部,位于110°02'~110°44'E,24°38'~25°54'N,全长约229 km,面积约5 831 km<sup>2</sup>,具有典型的喀斯特地貌。漓江流域为长形多支流水系,整个流域以漓江干流为轴线,呈南北狭长带状分布,整体海拔为北高南低(图1)。源头自桂林市兴安县猫儿山东麓(海拔2 141.5 m),自北向南包括兴安县、灵川县、桂林市、阳朔县。漓江流域属于中亚热带季风气候区,雨热同期,年平均气温为16.5~20.0℃,年平均降雨量1 367.5~1 932.9 mm,3月到8月为丰水期,9月至次年2月为枯水期。年平均日照时数为1 614.7 h,多年平均无霜期为320 d,全年气温、光照和热量条件均较适合浮游藻类和沉水植物的生长发育。漓江中下游河道水草丰茂,特别是在桃花江到金宝



数字代表支流流域

图1 漓江流域采样点位置示意图

Fig.1 Sampling locations in Lijiang River catchment

河之间,例如*Vallisneria natans* L.、*Poamogeton distinctus* A.Benn.和*Hydrilla verticillata*,占水下水生植被的90%,河岸主要是枫杨林和竹子<sup>[22-24]</sup>。

漓江流域上游为非岩溶区,下游为岩溶区。GL(桂林)以上河段主要为花岗岩、碎屑岩非岩溶区,GL(桂林)到YS(阳朔)河段主要为覆盖型及裸露型岩溶区(图1)。漓江流域裸露型岩溶区分布面积约2 135.3 km<sup>2</sup>,占总面积的42%;覆盖型岩溶区分布面积约366.1 km<sup>2</sup>,占总面积的7%;非岩溶区分布面积约2 648.0 km<sup>2</sup>,占总面积的51%<sup>[25]</sup>。

本研究在漓江干流选取了GL(桂林)、YS(阳朔)两个采样点,在漓江支流上,从上游到下游支流处依次选取了DRJ(大溶江)、LQ(灵渠)、XRJ(小溶江)、GTJ(甘棠江)、THJ(桃花江)、CT(潮田河)、LFH(良丰河)、GY(冠岩地下河)、YLH(遇龙河)和JBH(金宝河)10个采样点(图1)。从岩性划分上,漓江流域选取XRJ和DRJ代表非岩溶小流域采样点(DIC<0.8 mmol/L),在岩溶区小流域可根据岩溶区占比排序:良丰河(83.2%)>遇龙河

(75.6%)>桃花江(71.4%)>灵渠(53.6%)>冠岩地下河(46.7%)>潮田(43.1%)>甘棠江(25.4%)>小溶江(7.1%)>金宝河(5.7%)>大溶江(1.2%)。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集

本研究主要采用野外现场监测和室内实验分析相结合的研究方法。根据气候周期,在春季(2022年4月)、夏季(2022年7月)、秋季(2022年10月)和冬季(2023年2月)对漓江干流及10条支流进行了现场监测及取样。在野外,用法国生产的PONSEL ODEON多参数水质仪现场记录水温、pH、电导率(EC, 25 °C)、溶解氧(DO)等水化学参数,分辨率分别为0.01 °C、0.01 pH、0.1 μS/cm和0.01 mg/L。野外监测之前,仪器pH探头用pH=4和pH=7的标准缓冲液进行校正,电导率探头用电导率为1 412 μS/cm的标准校正液校正,溶解氧探头用饱和湿空气法进行校正。

此外,使用德国Merck公司生产的Aquamerck碱度测试盒进行现场滴定,测定水体中溶解无机碳的浓度,其分辨率为0.05 mmol/L<sup>[26]</sup>。由于研究区地表水pH在8.14~9.40之间,碱度主要由HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>组成<sup>[27]</sup>。因此,碱度滴定的结果主要反映HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度。

在野外现场采集用于测定阴阳离子、总氮(TN)、总磷(TP)、总有机碳(Total Organic Carbon,简称TOC)、DOC、叶绿素(Chl-a)的样品,除叶绿素需要冷冻保存以外所有样品都保存在低温(0~4 °C)避光的冷库中,以待测试。用于测试阴阳离子的水样用装有0.45 μm醋酸纤维滤膜的过滤器采集,水样装在预先酸洗过的20 mL聚乙烯塑料瓶中,密封且内部不留气泡。用作分析阳离子的水样加超纯HNO<sub>3</sub>酸化至pH<2后密封放于暗箱中保存,用于测定阴离子的样品直接密封保存。采用120 mL的棕色玻璃瓶收集水样,测试TN、TP,并在取样后滴加浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,使样品pH<2。使用预先经过高温(450 °C 4 h)灼烧处理的0.7 μm的Whatman GF/F玻璃纤维滤膜用于颗粒有机碳(Particulate Organic carbon,简称POC)和DOC样品的过滤,然后将TOC样品和过滤后的DOC样品装到棕色玻璃瓶中,向TOC和DOC样品中滴加浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,酸化至pH<2,以去除DIC,并尽快进行分析测试,以避免有机质发生氧化或酸解。在每个采样点收集1.5 L水样用于Chl-a含量的测定,使用玻璃纤维膜富集叶绿素,并在每个水样中添加2 mL饱和碳酸镁(MgCO<sub>3</sub>)溶液以保护色素,仔细用镊子夹取过滤后的滤膜置于无菌离心管中,冷冻保存(-20 °C)。

浮游植物定性样品的采集使用200目浮游生物网,在水下0.15 m处作“∞”字形来回慢慢拖动采集,将收集到的浮游植物样品装于50 mL离心管,加入2%的卢戈氏碘溶液。采集1.5 L水样于样品瓶中用于浮游植物定量分析,并加入20 mL的卢戈氏液保存标本,带回实验室浓缩至30 mL,装于50 mL离心管。

### 2.2 样品室内分析与测定

本研究采集的所有样品的分析测试工作均在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成,水中阳离子(K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)浓度的分析采用美国Varian公司生产的电感耦合等离子发射光谱仪(Vista-MPX),阴离子(Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)浓度测试采用美国Dionex公司生产的ICS-90型离子色谱仪。Chl-a浓度的测定采用“热乙醇法”,方法参照《水质叶绿素的测定分光光度法》(HJ 897—2017)并使用紫外光谱仪测定Chl-a浓度<sup>[28-29]</sup>。TN浓度的测定采用碱性过硫酸钾分光光度法;TP浓度的测定采用钼酸铵分光光度法。使用美国OI公司生产的总有机碳分析仪(OI·Aurora 1030W)进行TOC和DOC的测定。

通过倒置显微镜在种/属水平上进行浮游藻类的定性定量分析,浮游植物鉴定以《中国淡水藻类——系统、分类及生态》为准<sup>[30]</sup>。

### 2.3 数据分析方法

溶解CO<sub>2</sub>浓度(CO<sub>2</sub>(aq))和二氧化碳分压(pCO<sub>2</sub>)的计算均用PHREEQC软件计算<sup>[31]</sup>。数据分析采用SPSS 20.0、Origin 2021和Excel 2019软件。使用Arcgis 10.8和Origin 2021绘图。

## 3 结果与分析

### 3.1 水体理化参数时空变化特征

表1是四次采样期间(2022年4月、2022年7月、2022年10月和2023年2月)漓江流域各采样点的水化学参数基本统计情况,图2是漓江流域各采样点水体理化参数的时空变化图。由图2与表1可知,漓江流域各监测点的水温、pH、DO、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>2</sub>(aq)等水的理化参数具有明显的时空变化特征(图2)。水温受气温的影响显著,水温变化范围为11.9~34.3 °C;pH变化范围为6.94~9.16,均值为8.04,冬季最高,秋季次之,春季最低;DO的变化范围为4.1~15.9 mg/L,均值为9.8 mg/L。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>变化范围为18.3~231.8 mg/L,均值为111.63 mg/L,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的季节变化相对不明显,DRJ、XRJ等监测点甚至无季节变化,中下游则表现出冬季高,而夏季低的季节变化趋势,说明夏季漓江下游各监测点的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>明显受

表1 漓江流域基本水化学参数

Table 1 Basic hydrochemical parameters of the Lijiang River

采样点	<i>t</i> /°C	pH	EC/ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$[\text{HCO}_3^-]$ / ( $\text{mg}/\text{L}$ )	DO/ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$p\text{CO}_2$ / pa	$\text{CO}_2$ (aq)/ ( $\mu\text{mol}/\text{L}$ )	Chl- <i>a</i> / ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	DOC/ ( $\text{mg}/\text{L}$ )
DRJ	11.1~25.7 <sup>(a)</sup>	7.1~8.2	59.7~123.1	30.5~73.2	8.0~11.3	21.4~294.4	11.0~97.1	0.31~0.68	0.7~1.2
	19.5 <sup>(b)</sup>	7.6	85.8	45.8	9.5	169.0	61.6	0.53	0.9
LQ	11.3~28.3	7.9~8.4	190.8~325	103.7~146.4	7.8~11.1	41.9~145.7	16.9~68.3	0.20~1.99	1.0~1.7
	20.1	8.2	235.7	122	9.8	93.9	38.4	0.89	1.3
XRJ	11.1~22.4	6.9~8.0	27.7~56	18.3~30.5	4.1~9.9	22.0~286.6	11.2~137.6	0.03~0.87	0.8~1.0
	17.1	7.3	40.1	25.9	7.7	166.9	69.8	0.34	0.9
GTJ	12.8~29.1	8.1~9.1	150.1~276	67.1~134.2	9.9~15.9	35.4~59.6	2.1~19.1	0.38~1.53	1.7~3.1
	21.3	8.5	184.4	91.5	12.5	44.8	12.9	0.83	2.4
THJ	12.1~32.7	7.3~7.9	214~390	73.2~115.9	6.5~8.7	125.3~549.4	48.0~228.9	1.04~2.42	2.2~3.6
	21.6	7.6	284.8	99.1	7.2	287.3	107.8	1.53	2.9
GL	13.1~32.7	7.3~9.0	140.7~257	67.1~97.6	8.2~12.0	9.7~529.2	2.6~215.9	0.47~18.91	1.9~2.9
	22.5	8.0	188.4	83.9	10.6	178.8	72.2	5.59	2.4
LF	13.6~31	7.6~8.3	306~471	128.1~231.8	5.6~10.5	106.2~600.9	50.0~172.9	0.74~1.20	1.7~2.4
	22.3	7.8	385.0	199.8	7.9	353.0	118.5	0.97	2.1
CT	16.5~26.3	8.3~9.0	92.4~226	42.7~140.3	9.3~11.9	4.4~59.2	1.4~24.1	0.16~2.86	0.7~0.8
	21.4	8.6	191.1	108.3	10.3	36.9	14.4	1.02	0.8
GY	17.5~29.8	8.1~8.7	209~321	122~183	10.3~15.3	33.0~110.6	13.7~44.2	0.60~10.10	0.8~0.9
	23.1	8.4	269.0	154.0	12.1	69.1	24.9	3.18	0.9
YS	15~31.7	8.4~8.8	170.8~338	76.3~183	7.4~13.7	16.2~45.9	6.8~17.5	0.22~1.33	1.2~2.0
	23	8.6	234.2	121.2	10.8	31.7	11.1	0.76	1.6
YLH	14.3~31	8.0~8.2	269~355	170.8~219.6	10.3~10.6	129.7~172.7	39.4~65.1	0.47~1.76	1.1~1.3
	22.3	8.1	310.8	186.1	10.5	145.2	53.6	0.82	1.2
JBH	14.2~31.2	7.7~8.0	192.1~246	97.6~109.8	7.0~10.4	109.3~212.0	37.5~72.2	0.32~3.08	1.8~2.0
	22.2	7.9	211.7	103.7	8.7	140.8	51.1	1.05	1.9

注: (a)参数的最大值和最小值;(b)参数的平均值。

到生物碳泵效应和雨水稀释效应的影响<sup>[32]</sup>。

漓江流域各监测点 $\text{CO}_2$  (aq)和 $p\text{CO}_2$ 的变化范围分别为1.4~228.87  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 和4.4~600.9 pa, 均值分别为54.1  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 和145.2 Pa, 两者的季节变化不明显, 但总体趋势可以看出在监测点CT以前,  $\text{CO}_2$  (aq)和 $p\text{CO}_2$ 都表现为春-夏季高, 而秋-冬季低; 监测点CT以后,  $\text{CO}_2$  (aq)和 $p\text{CO}_2$ 的季节变化不明显。自然水体 $p\text{CO}_2$ 大小受到原位微生物矿化有机碳和陆源土壤 $\text{CO}_2$ 的直接输入调控<sup>[33]</sup>, 丰水期(3~8月), 降雨促使大量陆源有机质和土壤 $\text{CO}_2$ 进入河流, 从而导致水体的 $p\text{CO}_2$ 升高。 $\text{CO}_2$  (aq)和 $p\text{CO}_2$ 也受到水体pH的影响, pH越低,  $\text{CO}_2$  (aq)和 $p\text{CO}_2$ 越高, 监测点CT以后各监测点的 $\text{CO}_2$  (aq)和 $p\text{CO}_2$ 明显受到pH的影响。

漓江流域各监测点的TN变化范围为0.83~11.69  $\text{mg}/\text{L}$ , 平均值为4.55  $\text{mg}/\text{L}$ 。TN的季节变化明显, 表现出秋-冬季高, 而春-夏季低的变化趋势; 而TP的变

化范围为4.72~370.22  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 平均值为82.37  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 秋季TP的浓度明显高于其他3个季节。DOC的变化范围为0.6~3.67  $\text{mg}/\text{L}$ , 平均值为1.70  $\text{mg}/\text{L}$ , DOC没有明显的季节变化, 秋季的DOC浓度最高。

空间变化上, 各采样点理化参数指标的空间变化趋势同时受到岩性与土地利用的影响。监测点DRJ和XRJ属于硅酸盐岩占主导的流域, 因此DRJ和XRJ的pH值和 $\text{HCO}_3^-$ 浓度最低, 反映了流域岩性对水化学的控制<sup>[34]</sup>。从上游到下游, 随着流域内碳酸盐岩占比的增加, 下游各监测采样点pH值和 $\text{HCO}_3^-$ 浓度逐渐升高。

此外, 流域水体的TP、TN还受到人类活动(土地利用)变化的影响, 从而呈现明显的空间变化。漓江自上游向下游流动过程中, 中游途经桂林市, 下游则流经阳朔县城, 人口密集且耕地和林地众多。由图2所示, 在经过城区时, TP和TN明显上升, 在经过非城区时又再次下降。氮肥和磷肥施用、农业排污与城市生活污水的汇

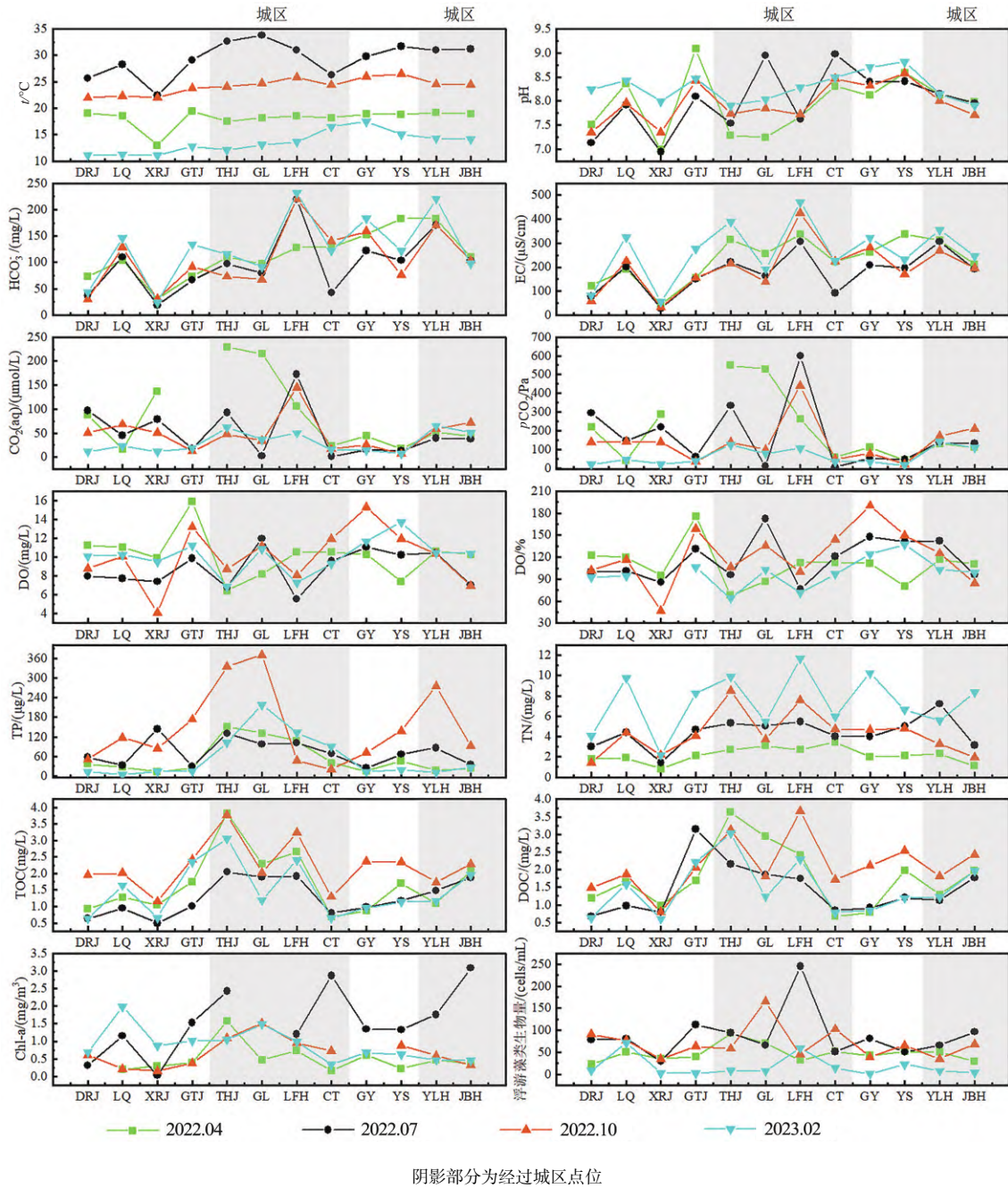


图2 漓江流域理化性质时空变化

Fig.2 Spatiotemporal variations in physiochemical properties of the Lijiang River

入贡献了TN和TP的增长<sup>[35-37]</sup>。

### 3.2 漓江流域初级生产力及浮游植物群落时空变化特征

漓江流域各监测点浮游植物的群落组成和藻类生物量如图3所示。在本研究取样期间,漓江流域的浮游植物组成在门水平上鉴定出有硅藻门(*Bacillariophyta*)、绿藻门(*Chlorophyta*)、蓝藻门(*Cyanobacteria*)、甲藻门(*Pyrrophyta*)、裸藻门(*Euglenophyta*)、金藻门(*Chryso-phyta*)、隐藻门(*Cryptophyta*)和红藻门(*Rhodophyta*)

8个类群。各采样点群落结构以硅藻门、绿藻门和蓝藻门为主,其中硅藻门占主要的优势地位。各监测采样点间群落结构存在较大差异,硅藻门、绿藻门和蓝藻门均存在较大的波动,硅藻门占比变化范围为5.22%~100%,绿藻门占比变化范围为0~97.94%,蓝藻门占比变化范围为0~82.61%。各监测点冬季和春季浮游植物群落以绿藻和硅藻为主,春季和夏季蓝藻门和绿藻门占比显著增加。其中,GTJ到LFH段的蓝藻门丰度最高,为0~83%,平均为22.4%;硅藻门占比以DRJ到GTJ段最高,

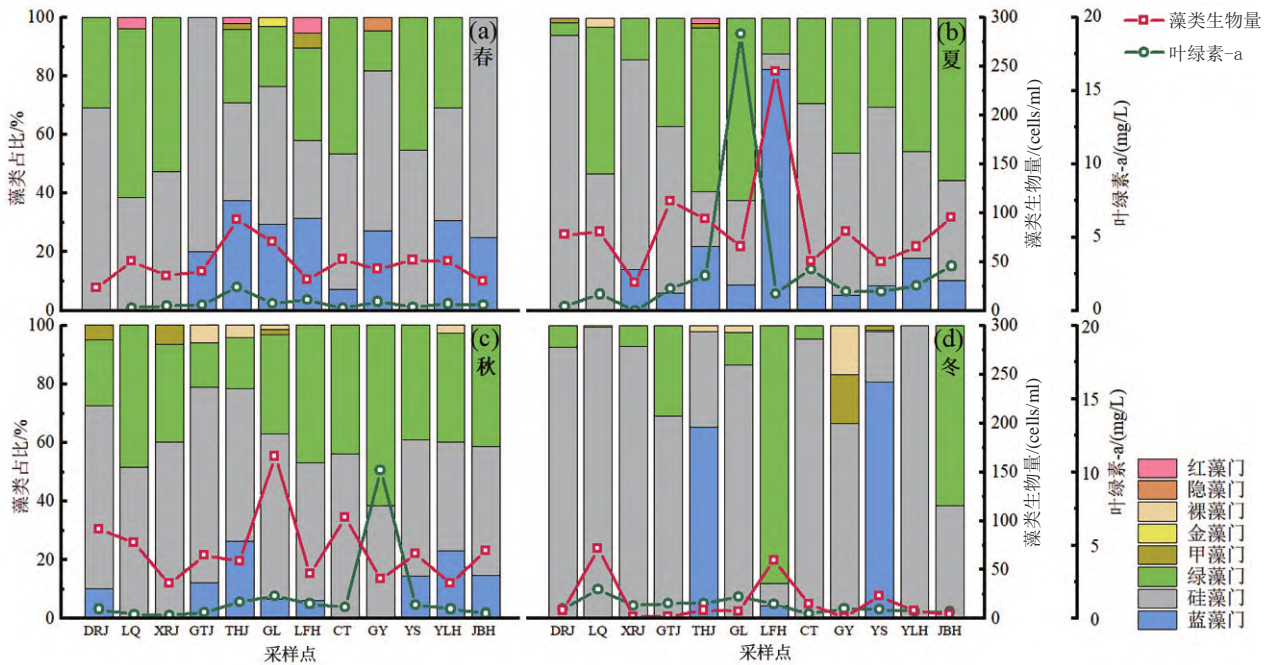


图3 漓江流域浮游藻类结构与浮游藻类初级生产力(叶绿素-a)时空变化

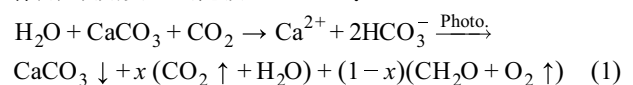
Fig.3 Spacialtemporal in the phytoplankton community structure and primary productivity (chlorophyll-a) in the Lijiang River catchment

在38.5%~99.5%之间,平均值为68.7%。硅藻门占藻类比例达50%以上,这能够证明目前漓江流域的水质状况良好,因为硅藻门为清洁型藻类<sup>[38]</sup>。漓江流域各监测点全年浮游藻类生物量变化范围为1~245 cells/mL,浮游藻类生物量具有明显的季节变化,不同季节浮游藻类生物量由大到小为:夏季(88 cells/mL)>秋季(71 cells/mL)>春季(48 cells/mL)>冬季(17 cells/mL)。叶绿素是植物光合作用中的重要光合色素,通过测定浮游藻类叶绿素,可反映水体的初级生产力情况,由图3所示,Chl-a随浮游藻类生物量呈现同步变化。由图3与表1所示,漓江流域Chl-a浓度范围为0.03~18.9 μg/L。夏-秋季的Chl-a浓度高于冬-春季,春季平均值为0.50 μg/L,夏季平均值为3.0 μg/L,秋季平均值为2.46 μg/L,冬季平均值为0.89 μg/L。温度作为浮游藻类生长的一个重要限制因素,浮游植物在冬季处于休眠状态,Chl-a浓度和浮游藻类生物量普遍较低;春季和夏季,温度升高,藻类生长迅速,Chl-a浓度增加。空间上夏季漓江流域各检测点的浮游藻类生物量和Chl-a具有明显的空间变化,从上游到下游增加了近2~10倍,其他季节空间变化较小。除秋季监测点GY的叶绿素浓度异常高外,从监测点GTJ到LFH段的浮游藻类生物量和Chl-a浓度在整个研究过程中都是最高的。漓江流域在4个采样季节间浮游植物群落组成变化明显,且沿河道呈现出不同的空间格局。

## 4 讨论

### 4.1 漓江流域生物碳泵的碳施肥与碳增汇效应

喀斯特水体中碳酸盐岩风化作用形成的DIC在表层水体中被初级生产者光合吸收利用并形成有机碳,这使得碳酸盐风化产生的DIC并未全部以CO<sub>2</sub>的形式重新返回至大气。该过程产生的碳汇被称为耦联水生光合作用的碳酸盐风化碳汇<sup>[5-6,39-40]</sup>:



在这个过程中生物碳泵为DIC的固定起到了关键性的作用。同时,水中溶解无机碳(DIC)浓度越高,水生生产力越高,即所谓的“DIC施肥效应”,我们也称之为生物碳泵的碳施肥效应。虽然喀斯特水体DIC浓度高,但是受pH的影响,DIC的主要组成部分是HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,水中溶解CO<sub>2</sub>[CO<sub>2</sub>(aq)]的含量仅为DIC的1%~2%,但在相同pH下,DIC浓度越高,CO<sub>2</sub>(aq)浓度也就越高。CO<sub>2</sub>(aq)浓度的增加可以刺激水生光合作用的强度,从而起到正反馈的效果,即“碳施肥”效应。因此在全球变化背景下,增强的土壤呼吸与径流加强了碳酸盐风化通量,提高了喀斯特水体中DIC浓度,将提高耦联水生光合作用碳酸盐风化碳汇的固碳潜能<sup>[41-43]</sup>。

由图2、3所知,漓江流域存在明显的生物碳泵作用(DIC浓度、DO浓度、pH和Chl-a及藻类生物量之间存在相似的变化趋势)。从图4中可以看出,CO<sub>2</sub>(aq)、pCO<sub>2</sub>

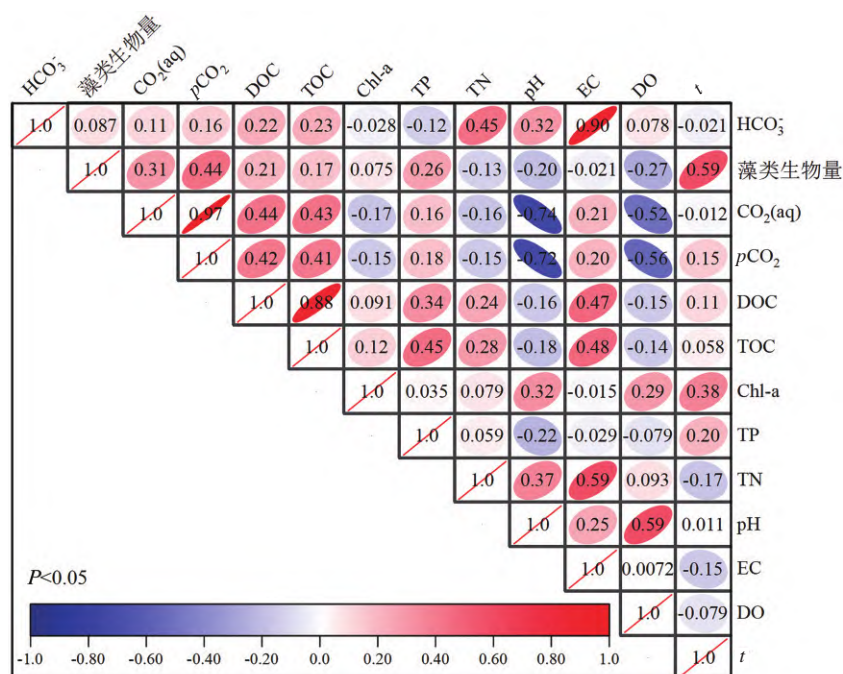


图4 漓江流域初级生产力与环境因子相关系数

Fig.4 Correlation coefficients between primary productivity and environmental factors in the Lijiang River basin

与DOC和TOC均呈显著的正相关关系; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与初级生产力指标(藻类生物量、DOC、TOC)也呈现正相关的关系,这些直接体现了碳施肥效应。

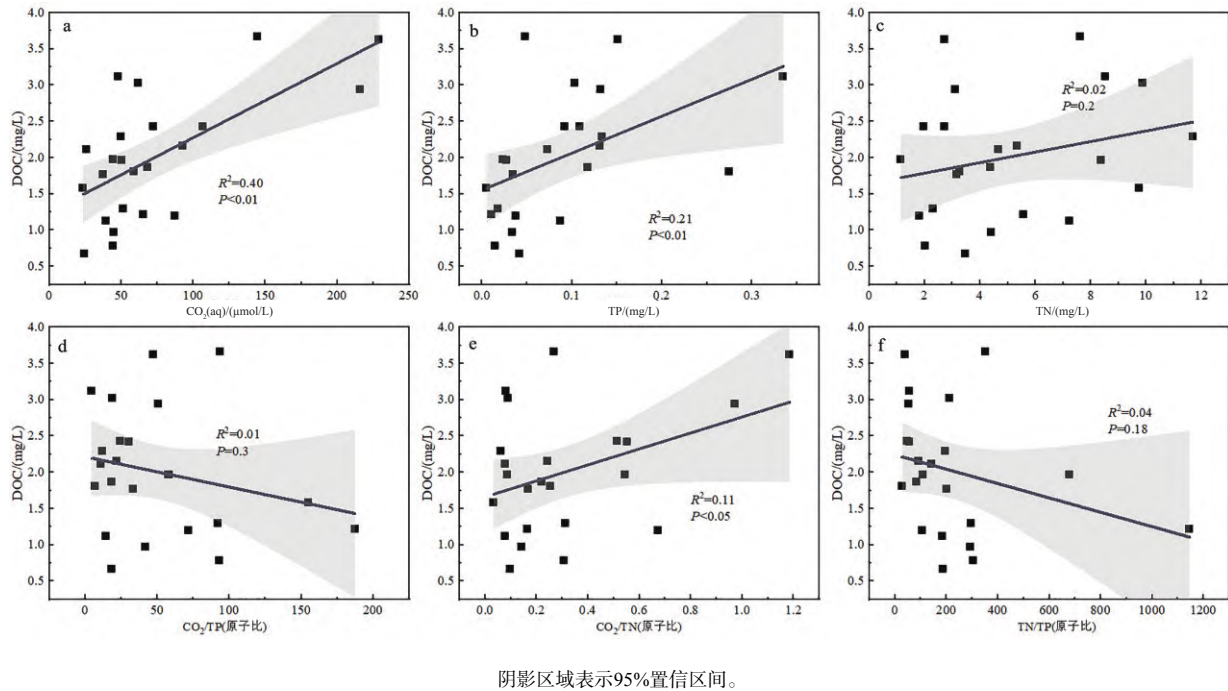
漓江流域不同季节各监测点的pCO<sub>2</sub>均值为145 Pa, 处于国内外河流较低水平,且大大低于世界河流平均值(314 Pa)<sup>[44]</sup>。相对于非喀斯特河流,如无定河(43~253 Pa)<sup>[45]</sup>和La Plata River(39~401 Pa)<sup>[46]</sup>,漓江具有较大的pCO<sub>2</sub>变化范围(4~601 Pa),且部分监测点的pCO<sub>2</sub>接近大气,这与其他喀斯特河流情况相似(如重庆后河(5~655 Pa)<sup>[47]</sup>和珠江东江(5~641 Pa)<sup>[48]</sup>)。由于喀斯特河流中生物碳泵效应的存在,在利用DIC形成有机质的同时,减少了河流向大气释放CO<sub>2</sub><sup>[49]</sup>。

#### 4.2 漓江流域营养盐(C-N-P)对初级生产力的限制

营养元素碳-氮-磷(C-N-P)是生物体生命活动过程中必要的生源要素,其浓度的改变对水生光合生物的生长具有显著影响,并且C-N-P元素都可以作为初级生产力的限制因子<sup>[50]</sup>。高浓度氮或磷的输入会引起地表水体的富营养化,因此一般认为富营养化的限制因子是氮或磷<sup>[51]</sup>,而生物碳泵效应的限制因子还包括碳<sup>[8]</sup>。如前文所述,Chl-a和浮游藻类生物量只能作为反映浮游藻类初级生产力的指标,并不能完全代表河流的初级生产力。因此,本文中选取DOC作为初级生产力指标。如图5所示,研究期间漓江流域DOC与CO<sub>2</sub>(aq)和TP呈显著的正相关关系( $R^2=0.40, P<0.01$ ;  $R^2=0.21,$

$P<0.01$ ),而DOC与TN不存在相关关系( $R^2=0.02, P=0.2$ ) (图5),这表明C和P同时影响着水体浮游植物的初级生产力。此外,DOC与CO<sub>2</sub>(aq)/TN呈现显著的正相关关系( $R^2=0.11, P<0.05$ ),与CO<sub>2</sub>(aq)/TP呈现负相关趋势( $R^2=0.01, P=0.3$ ),表明了漓江流域初级生产力主要受P限制的影响,其次是C限制(DIC施肥)的影响,最后受到N限制的影响。P限制在喀斯特水体是一个常见的现象,根据4.1所示的耦联碳酸盐风化碳汇模型公式,生物碳泵效应过程中形成碳酸钙沉淀和内源有机质,而碳酸钙可以与P形成共沉淀,从而达到对水体中P的去除作用<sup>[52-53]</sup>。春夏季节漓江流域TP浓度较低(图2),除了降水引起的稀释效应以外,生物碳泵磷去除作用可能进一步降低了水体中TP浓度,从而导致TP浓度无法满足BCP效应的消耗。使得漓江水体初级生产力出现磷限制。如图5可知,漓江流域水体中的TN:TP(原子比)大部分都大于51<sup>[54]</sup>,因此漓江流域的初级生产力明显受到了P的限制。

本研究也再一次证明了无机碳浓度的增加促进了喀斯特水体初级生产力的增加<sup>[13]</sup>。在喀斯特水体中普遍存在碳限制(或者是碳施肥),由于其独特的水化学特性,高pH制约了CO<sub>2</sub>(aq)在表层水体中的比例,同时由于CO<sub>2</sub>在水中的扩散速度很低,仅为大气中的万分之一<sup>[55]</sup>,且通常小于浮游植物固定CO<sub>2</sub>的速度<sup>[56]</sup>,导致了光合作用者无法获取到足够的碳源,即表现为初级生产力的碳限制。



阴影区域表示95%置信区间。

图5 漓江水体C-N-P浓度(CO<sub>2</sub>、TP、TN)及其比值(CO<sub>2</sub>/TP、CO<sub>2</sub>/TN、TN/TP)与DOC的关系

Fig.5 Relationships between the concentrations of carbon, nitrogen, and phosphorus (CO<sub>2</sub>, TP, TN) in the Lijiang River, as well as their ratios (CO<sub>2</sub>/TP, CO<sub>2</sub>/TN, TN/TP), with DOC

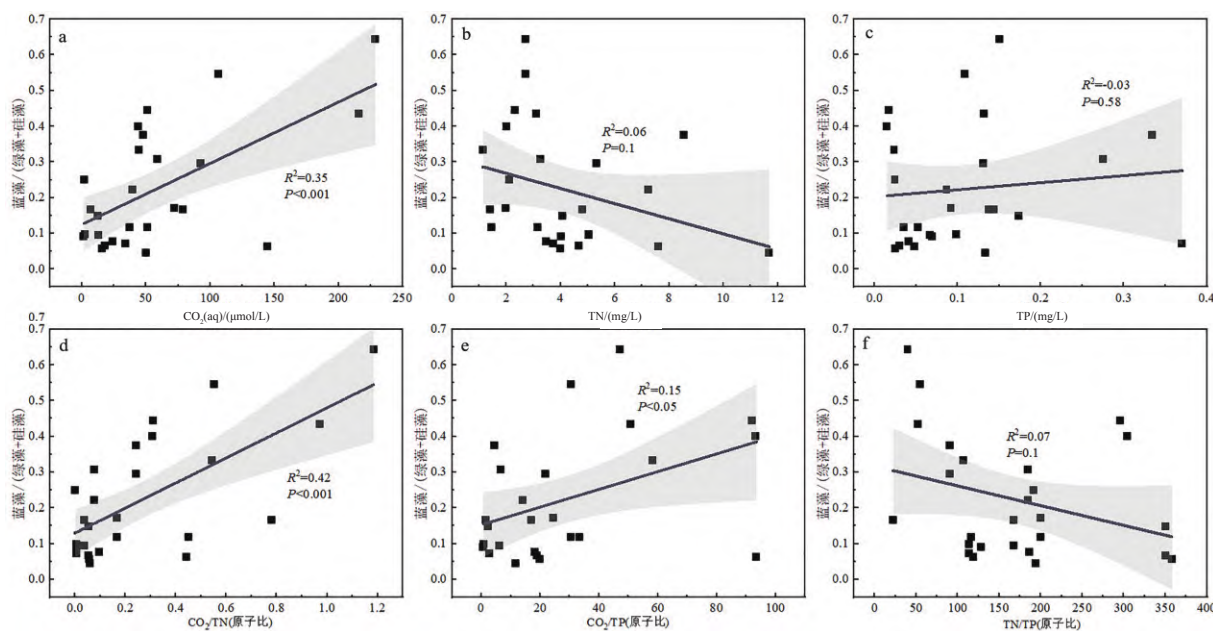
### 4.3 漓江流域C-N-P与浮游藻类结构变化及对河流水体富营养化缓解的启示

从图6中可以看出,蓝藻/(绿藻+硅藻)比例与CO<sub>2</sub>(aq)呈显著正相关关系( $R^2=0.35, P<0.001$ ),与TN呈现弱的负相关关系( $R^2=0.06, P=0.1$ ),与TP不存在相关性( $R^2=-0.03, P=0.58$ )。进一步分析蓝藻/(绿藻+硅藻)比例与营养盐比值的相关性,蓝藻/(绿藻+硅藻)比例与CO<sub>2</sub>(aq)/TN、CO<sub>2</sub>(aq)/TP也呈现显著的正相关关系( $R^2=0.42, P<0.001; R^2=0.15, P<0.05$ ),表明漓江流域水体溶解CO<sub>2</sub>(aq)的增加促进了蓝藻的生长,这与前人在模拟试验场<sup>[19]</sup>、草海<sup>[57]</sup>和洱海<sup>[58]</sup>的研究结果相悖。这可能与以下几个原因有关。首先,传统观点认为,蓝藻为了能够适应低CO<sub>2</sub>(aq)环境,进化出了复杂的CCM机制<sup>[16]</sup>,因此蓝藻通常被认为在低CO<sub>2</sub>(aq)环境和高pH值下是具有优势的竞争对手<sup>[15,59]</sup>。然而,最近的研究对这种长期存在的观点提出了挑战<sup>[60-61]</sup>。蓝藻有2种CO<sub>2</sub>吸收系统和3种HCO<sub>3</sub>吸收系统,并以不同的方式结合,因此不同种属的蓝藻对CO<sub>2</sub>(aq)反应有相当大的差异。Visser等<sup>[14]</sup>和Sandrini等<sup>[61]</sup>的研究发现具有高通量碳酸氢盐吸收系统的微囊藻种能够很好地适应高浓度的DIC,并在高CO<sub>2</sub>(aq)下成为强大的竞争对手。因此,蓝藻CCMs的遗传多样性和生理灵活性使得蓝藻能够快速适应不断上升的CO<sub>2</sub>(aq)浓度。

水动力的变化是决定河流中浮游藻类结构与湖泊不同的重要因素,浮游藻类受到流速、流量以及水扰动等多种因素的影响,使得水动力与藻类生长的关系变得更加复杂<sup>[62-63]</sup>,呈现出与湖泊中以蓝藻、绿藻作为优势浮游藻类不同的以硅藻、甲藻作为河流中优势浮游藻类的现象<sup>[64]</sup>。

在自然界,多个外部因素共同作用于当前的水体生态平衡。每一种藻类在其所处的环境下,其所需要的营养成分<sup>[63-65]</sup>、流速<sup>[66-67]</sup>、气候状况<sup>[68]</sup>和光照强弱<sup>[69]</sup>均会对其产生重要的影响。当水生态系统更接近某种藻类的最适宜环境时,该种藻类可能大量繁衍并占据优势地位,而当水生态环境改变时,优势藻类可能发生演替。由于蓝藻具有出色的资源利用效率,即使是处于能量和物质匮乏的环境中,也可以采用多种方式进行补充,从而实现自身的生长,这使得其具有显著的竞争优势<sup>[68,70-71]</sup>。我们的研究是一个有益的提醒,即当喀斯特河流未达到富营养化程度时,应慎重进行人工CO<sub>2</sub>的添加,以避免可能出现的蓝藻水华,此时虽然可能达到碳增汇的效果,但水质可能因此恶化。因此,仍然需要更多的野外研究实验,以探究喀斯特流动水体下达到碳增汇和蓝藻型富营养化缓解双赢的营养盐条件和藻类组成条件。本研究可能对HCO<sub>3</sub>-Ca型河流中进行碳施肥和蓝藻型富营养化缓解的工程实施具有重要的科学支撑意义。





阴影区域表示95%置信区间。

图6 漓江水体C-N-P浓度(CO<sub>2</sub>、TP、TN)及其比值(CO<sub>2</sub>/TP、CO<sub>2</sub>/TN、TN/TP)与蓝藻/(绿藻+硅藻)的关系

Fig.6 Relationships between the concentrations of carbon, nitrogen, and phosphorus (CO<sub>2</sub>, TP, TN) in the Lijiang River, as well as their ratios (CO<sub>2</sub>/TP, CO<sub>2</sub>/TN, TN/TP), with cyanophyta (comprising chlorophyta and bacillariophyta)

## 5 结论

本研究对漓江流域进行了4次(2022年4月至2023年2月)野外采样工作,研究了漓江流域各监测点的水化学、TN、TP、DOC及藻类组成的时空动态变化特征,利用C-N-P元素绝对浓度与比值,同时结合DOC与浮游植物群落结构指标,研究了在喀斯特流动水体及碳限制(碳施肥)背景条件下,C-N-P对浮游藻类生长的限制以及生物群落结构的调控作用。研究表明:

1)由于喀斯特水体独特的高pH和高碱性环境,DIC施肥效应在提高漓江河流初级生产力方面发挥了重要

作用,水体初级生产力受到P限制其次是C限制的影响;

2)研究期间CO<sub>2</sub>(aq)、CO<sub>2</sub>(aq)/TN、CO<sub>2</sub>(aq)/TP与蓝藻/(绿藻+硅藻)比例呈现正相关关系,表明在未达到富营养化的水体中充入经过净化处理的CO<sub>2</sub>并不一定能够实现蓝藻型富营养化的缓解。因此在贫营养化的水体中充入CO<sub>2</sub>以寻求碳增汇与蓝藻型富营养化缓解的双赢需要慎重。

本研究结果对HCO<sub>3</sub>-Ca型河流中进行碳施肥和蓝藻型富营养化缓解的工程实施具有重要的科学支撑。

## 参考文献

- [1] Hossain M F. Extreme level of CO<sub>2</sub> accumulation into the atmosphere due to the unequal global carbon emission and sequestration[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2022, 233(4): 105.
- [2] Berner R A. Weathering, plants, and the long-term carbon cycle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(8): 3225-3231.
- [3] Liu Z H, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO<sub>2</sub> sink: silicate weathering or carbonate weathering?[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26: S292-S294.
- [4] Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms[J]. Earth Science Reviews, 2010, 99(3): 162-172.
- [5] Liu Z H, MacPherson G L, Groves C, et al. Large and active CO<sub>2</sub> uptake by coupled carbonate weathering[J]. Earth-Science Reviews, 2018, 182: 42-49.
- [6] Liu Z H, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H<sub>2</sub>O-carbonate-CO<sub>2</sub>-aquatic phototroph interaction on land[J]. Science Bulletin, 2015, 60(2): 182-191.
- [7] Andersen M R, Kragh T, Martinsen K T, et al. The carbon pump supports high primary production in a shallow lake[J]. Aquatic Sciences, 2019, 81(2): 24.
- [8] 刘再华. 岩溶湖库生产力的溶解无机碳施肥及碳增汇和富营养化缓解效应[J]. 科学通报, 2023, 68(8): 915-926.
- [9] Finlay K, Vogt R J, Bogard M J, et al. Decrease in CO<sub>2</sub> efflux from northern hardwater lakes with increasing atmospheric warming[J]. Nature, 2015, 519(7542): 215-218.

- [ 10 ] Ran L, Lu X X, Richey J E, et al. Long-term spatial and temporal variation of CO<sub>2</sub> partial pressure in the Yellow River, China[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(4): 921–932.
- [ 11 ] Huisman J, Codd G A, Paerl H W, et al. Cyanobacterial blooms[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2018, 16(8): 471–483.
- [ 12 ] Abell J M, Özkundakci D, Hamilton D P. Nitrogen and phosphorus limitation of phytoplankton growth in new zealand lakes: implications for eutrophication control[J]. *Ecosystems*, 2010, 13(7): 966–977.
- [ 13 ] Chen B, Yang R, Liu Z H, et al. Coupled control of land uses and aquatic biological processes on the diurnal hydrochemical variations in the five ponds at the Shawan Karst Test Site, China: implications for the carbonate weathering-related carbon sink [J]. *Chemical Geology*, 2017, 456: 58–71.
- [ 14 ] Visser P M, Verspagen J M H, Sandrini G, et al. How rising CO<sub>2</sub> and global warming may stimulate harmful cyanobacterial blooms[J]. *Harmful Algae*, 2016, 54: 145–159.
- [ 15 ] Low-Décarie E, Fussmann G F, Bell G. Aquatic primary production in a high-CO<sub>2</sub> world[J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2014, 29(4): 223–232.
- [ 16 ] Price G D, Badger M R, Woodger F J, et al. Advances in understanding the cyanobacterial CO<sub>2</sub>-concentrating-mechanism (CCM): functional components, Ci transporters, diversity, genetic regulation and prospects for engineering into plants[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2008, 59(7): 1441–1461.
- [ 17 ] Price G D, Howitt S M. The cyanobacterial bicarbonate transporter BicA: its physiological role and the implications of structural similarities with human SLC26 transporters[J]. *Biochemistry and Cell Biology-Biochimie et Biologie Cellulaire*, 2011, 89(2): 178–188.
- [ 18 ] 柳星, 贺海波, 刘再华. 水体CO<sub>2</sub>施肥及其碳增汇和富营养化缓解效应 [J]. *第四纪研究*, 2023, 43(2): 573–585.
- [ 19 ] Bao Q, Liu Z H, Zhao M, et al. Role of carbon and nutrient exports from different land uses in the aquatic carbon sequestration and eutrophication process[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 813: 151917.
- [ 20 ] Zhao M, Sun H L, Liu Z H, et al. Organic carbon source tracing and the BCP effect in the Yangtze River and the Yellow River: insights from hydrochemistry, carbon isotope, and lipid biomarker analyses[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 812: 152429.
- [ 21 ] Yang M X, Liu Z H, Sun H L, et al. Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: insights from lipid biomarker and geochemical analysis[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 73: 132–141.
- [ 22 ] 赵海娟. 漓江水生生态系统C-N耦合过程研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [ 23 ] 孙平安, 肖琼, 郭永丽, 等. 混合岩溶流域碳酸盐岩溶蚀速率与岩溶碳汇: 以漓江流域上游为例[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(5): 825–834.
- [ 24 ] 胡金龙, 周志翔, 滕明君, 等. 基于土地利用变化的典型喀斯特流域生态风险评估: 以漓江流域为例[J]. *应用生态学报*, 2017, 28(6): 2003–2012.
- [ 25 ] 范佳鑫. 桂林漓江干流水体有色溶解有机质(CDOM)的来源和影响因素[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [ 26 ] Zeng Q R, Liu Z H, Chen B, et al. Carbonate weathering-related carbon sink fluxes under different land uses: a case study from the Shawan Simulation Test Site, Puding, Southwest China[J]. *Chemical Geology*, 2017, 474: 58–71.
- [ 27 ] Zeng S B, Liu H, Liu Z H, et al. Seasonal and diurnal variations in DIC, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and TOC concentrations in spring-pond ecosystems under different land-uses at the Shawan Karst Test Site, SW China: carbon limitation of aquatic photosynthesis [J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 574.
- [ 28 ] Párista É, Ács É, Böddi B. Chlorophyll-a determination with ethanol: a critical test[J]. *Hydrobiologia*, 2002, 485(1): 191–198.
- [ 29 ] 陈宇炜, 陈开宁, 胡耀辉. 浮游植物叶绿素a测定的“热乙醇法”及其测定误差的探讨[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(5): 550–552.
- [ 30 ] 胡鸿钧, 魏印心. 中国淡水藻类: 系统、分类及生态[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [ 31 ] Parkhurst D L, Appelo C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[J]. *US geological survey techniques and methods*, 2013, 6(A43): 497.
- [ 32 ] Liu Z H, Li Q, Sun H L, et al. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical Karst areas of SW China: soil CO<sub>2</sub> and dilution effects[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 337(1/2): 207–223.
- [ 33 ] Li S Y, Lu X X, He M, et al. Daily CO<sub>2</sub> partial pressure and CO<sub>2</sub> outgassing in the Upper Yangtze River Basin: a case study of the Longchuan River, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 466/467: 141–150.
- [ 34 ] Bluth G J S, Kump L R. Lithologic and climatologic controls of river chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(10): 2341–2359.
- [ 35 ] Galloway J N, Dentener F J, Marmer E, et al. The environmental reach of Asia[J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2008, 33: 461–481.
- [ 36 ] Boardman E, Danesh-Yazdi M, Foufoula-Georgiou E, et al. Fertilizer, landscape features and climate regulate phosphorus retention and river export in diverse Midwestern watersheds[J]. *Biogeochemistry*, 2019, 146(3): 293–309.
- [ 37 ] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences[J]. *Ecological Applications*, 1997, 7(3): 737–750.
- [ 38 ] 扎西拉姆, 张驰, 王万良. 拉萨河下游周丛藻类群落结构特征及其与环境因子的关系[J]. *水生生物学报*, 2023, 47(7): 1168–1177.
- [ 39 ] Liu Z H, Yan H, Zeng S B. Increasing autochthonous production in inland waters as a contributor to the missing carbon sink[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 620513.
- [ 40 ] Liu Z H. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(2/3): 95–102.
- [ 41 ] Zeng S B, Liu Z H, Groves C. Large-scale CO<sub>2</sub> removal by enhanced carbonate weathering from changes in land-use practices[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 225: 103915.
- [ 42 ] 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(1): 5749.

- [ 43 ] Zeng S B, Liu Z H, Goldscheider N, et al. Comparisons on the effects of temperature, runoff, and land-cover on carbonate weathering in different Karst Catchments: insights into the future global carbon cycle[J]. *Hydrogeology Journal*, 2021, 29(1): 331–345.
- [ 44 ] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. *Nature*, 2013, 503: 355–359.
- [ 45 ] Ran L S, Li L Y, Tian M Y, et al. Riverine CO<sub>2</sub> emissions in the Wuding River catchment on the loess plateau: environmental controls and dam impoundment impact[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122(6): 1439–1455.
- [ 46 ] Sorribas M V, da Motta Marques D, dos Reis Castro N M, et al. Fluvial carbon export and CO<sub>2</sub> efflux in representative nested headwater catchments of the eastern La Plata River Basin[J]. *Hydrological Processes*, 2017, 31(5): 995–1006.
- [ 47 ] Wang J L, Wang X F, Liu T T, et al. pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> evasion from two small suburban rivers: implications of the watershed urbanization process[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 788: 147787.
- [ 48 ] Liu B Y, Tian M Y, Shih K M, et al. Spatial and temporal variability of pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> emissions from the Dong River in south China [J]. *Biogeosciences*, 2021, 18(18): 5231–5245.
- [ 49 ] Ni M F, Luo J C, Li S Y. Dynamic controls on riverine pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> outgassing in the Dry-hot Valley Region of Southwest China[J]. *Aquatic Sciences*, 2019, 82(1): 12.
- [ 50 ] Hayes N M, Vanni M J, Horgan M J, et al. Climate and land use interactively affect lake phytoplankton nutrient limitation status[J]. *Ecology*, 2015, 96(2): 392–402.
- [ 51 ] Schindler D W, Carpenter S R, Chapra S C, et al. Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 8923–8929.
- [ 52 ] Hamilton S K, Bruesewitz D A, Horst G P, et al. Biogenic calcite-phosphorus precipitation as a negative feedback to lake eutrophication[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2009, 66(2): 343–350.
- [ 53 ] Otsuki A, Wetzel R G. Coprecipitation of phosphate with carbonates in a marl lake[J]. *Limnology and Oceanography*, 1972, 17(5): 763–767.
- [ 54 ] Paerl H W, Scott J T, McCarthy M J, et al. It takes two to tango: when and where dual nutrient (N & P) reductions are needed to protect lakes and downstream ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 10805–10813.
- [ 55 ] Stumm W, Morgan J. Precipitation and dissolution [J]. *Aquatic Chemistry*, 1981, 230–322.
- [ 56 ] Ihnken S, Roberts S, Beardall J. Differential responses of growth and photosynthesis in the marine diatom *Chaetoceros muelleri* to CO<sub>2</sub> and light availability[J]. *Phycologia*, 2011, 50(2): 182–193.
- [ 57 ] Zhang Y, Liu Z H, Wu Y, et al. Relationships between biomass of phytoplankton and submerged macrophytes and physicochemical variables of water in Lake Caohai, China: implication for mitigation of cyanobacteria blooms by CO<sub>2</sub> fertilization[J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 617: 129111.
- [ 58 ] Lai C W, Ma Z, Liu Z H, et al. Alleviating eutrophication by reducing the abundance of Cyanophyta due to dissolved inorganic carbon fertilization: insights from Erhai Lake, China[J]. *Journal of Environmental Sciences: China*, 2023, 131: 68–83.
- [ 59 ] Low-décarie E, Fussmann G F, Bell G. The effect of elevated CO<sub>2</sub> on growth and competition in experimental phytoplankton communities[J]. *Global Change Biology*, 2011, 17(8): 2525–2535.
- [ 60 ] Sandrini G, Matthijs H C P, Verspagen J M H, et al. Genetic diversity of inorganic carbon uptake systems causes variation in CO<sub>2</sub> response of the cyanobacterium *Microcystis*[J]. *The ISME Journal*, 2014, 8(3): 589–600.
- [ 61 ] Sandrini G, Ji X, Verspagen J M H, et al. Rapid adaptation of harmful cyanobacteria to rising CO<sub>2</sub>[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(33): 9315–9320.
- [ 62 ] Huisman J, Sharples J, Stroom J M, et al. Changes in turbulent mixing shift competition for light between phytoplankton species[J]. *Ecology*, 2004, 85(11): 2960–2970.
- [ 63 ] Yang Z J, Wei C Y, Liu D F, et al. The influence of hydraulic characteristics on algal bloom in Three Gorges Reservoir, China: a combination of cultural experiments and field monitoring[J]. *Water Research*, 2022, 211: 118030.
- [ 64 ] 刘艺. 三峡库区御临河藻类衰亡驱动碳行为变化及效应[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [ 65 ] Reynolds C S, Davies P S. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective[J]. *Biological Reviews*, 2001, 76(1): 27–64.
- [ 66 ] 颜润润, 逢勇, 陈晓峰, 等. 不同风等级扰动对贫富营养下铜绿微囊藻生长的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(10): 2749–2753.
- [ 67 ] 高月香, 张毅敏, 张永春. 流速对太湖铜绿微囊藻生长的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2007, 23(2): 57–60, 88.
- [ 68 ] Paerl H W, Huisman J. Climate. Blooms like it hot[J]. *Science*, 2008, 320(5872): 57–58.
- [ 69 ] Huisman J, Weissing F J. Biodiversity of plankton by species oscillations and chaos[J]. *Nature*, 1999, 402: 407–410.
- [ 70 ] Lund J W G. The ecology of freshwater phytoplankton [J]. *Biological Reviews*, 1965, 40(2): 231–290.
- [ 71 ] 孔繁翔, 宋立荣. 蓝藻水华形成过程及其环境特征研究[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

## Nutrient Limitation of Biological Carbon Pump in Karst Rivers and Implications for Eutrophication Mitigation: A Case Study of the Lijiang River Basin

CHAI Qinong<sup>1,2</sup>, XUE Yunfeng<sup>1,2</sup>, SUN Hailong<sup>1</sup>, HE Haibo<sup>1</sup>, MA Zhen<sup>3</sup>,  
CAO Wenfang<sup>3</sup>, SHAO Mingyu<sup>1,2</sup>

(1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Hefei University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** The biological carbon pump (BCP) is a key mechanism in forming long-term stable carbonate weathering carbon sinks. Eutrophication represents a distinct phase of the BCP, characterized by poor water quality and dominance of harmful cyanobacteria. In karst waters, limiting nutrients for the BCP extend beyond nitrogen and phosphorus to include carbon. Preliminary studies have been made in karst simulation experiments, and lakes/reservoirs on carbon fertilization (carbon limitation) of the BCP and its mitigation of cyanobacterial eutrophication, yet case studies in karst rivers remain scarce. In this study, water samples were systematically collected in a typical karst river, the Li River basin, from 2022 to 2023. The results revealed that spatial heterogeneity in hydrochemistry among monitoring sites contribute to lithology of basin. Seasonal dynamics in hydrochemistry reflected the combined influence of the dilution effect and the BCP effect. The primary productivity of water in Lijiang River was limited by Phosphorus firstly, then Carbon. Contrary to previous studies, a positive correlation was found between the ratio of cyanobacteria to (green algae + diatoms) and dissolved CO<sub>2</sub>, which may contribute to the cyanobacterial genetic diversity of CO<sub>2</sub> Concentrating Mechanism (CCM), physiological flexibility, and hydrodynamic conditions. Consequently, interventions such as artificial CO<sub>2</sub> enrichment to enhance BCP and alleviate eutrophication in karst waters should be approached with caution, especially in rivers that have not reached eutrophic conditions.

**Keywords:** karst river; biological carbon pump; nutrient limitation; carbon sequestration; eutrophication alleviation