顾昊晨，罗明明，周宏. 中国南方岩溶水系统氮素迁移机制研究进展[J]. 水利水电技术(中英文)，2026，57(8)：1-13. DOI：10.13928/j.cnki.wrahe.2026.08.001

GU Haochen，LUO Mingming，ZHOU Hong. Review of nitrogen migration mechanism in Karst water systems of Southern China[J]. Water Resources and Hydropower Engineering，2026，57(8)：1-13. DOI：10.13928/j.cnki.wrahe.2026.08.001

中国南方岩溶水系统氮素迁移机制研究进展

顾昊晨[1]，罗明明[1]，周　宏[2]

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院，湖北 武汉　430078；2. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院，湖北 武汉　430074)

摘　要：【目的】岩溶水系统氮迁移转化机制是岩溶地下水污染研究中的关键问题，对岩溶流域中污染物的运移过程具有关键控制作用。我国南方岩溶区由于其独特的地质结构和水文条件，氮迁移过程极为复杂，其物理过程刻画与模拟面临诸多挑战。【方法】通过系统梳理国内外相关研究成果，总结分析了氮迁移的来源识别、转化过程和影响因素，并指出了当前研究中的薄弱环节。【结果】薄弱环节主要在于当前多聚焦于岩溶流域补给区与排泄区的研究，而针对地下河内部研究相对有限；对于氮转化过程中矿化反应、异化还原等化学作用与微生物影响机制的研究有待深入；以及岩溶区氮运移模拟方法的研究仍处于起步阶段。【结论】进一步的研究应从加强岩溶地下河内部监测入手，获得更丰富全面的数据以供研究；深入研究微生物与氮转化的关系，揭示岩溶水系统中氮迁移的生物地球化学机制；开发适用于岩溶地区的氮迁移转化模型，加强研究岩溶区溶质运移机制；拓展研究范围至悬浮颗粒物等复合理化指标，探究多组分响应对氮迁移的影响机制。

关键词：地下水；岩溶；地下河；氮；影响因素；迁移转化；研究进展；生物地球化学

DOI：10.13928/j.cnki.wrahe.2026.08.001　　开放科学(资源服务)标志码(OSID)：

中图分类号：P641.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0860(2026)08-0001-13

与作者互动 听语音 聊科研

Review of nitrogen migration mechanism in Karst water systems of Southern China

GU Haochen[1], LUO Mingming[1], ZHOU Hong[2]

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan　430078, Hubei, China;
2. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan　430074, Hubei, China)

Abstract: [Objective] The mechanism of nitrogen transport in karst water system is a critical issue in the study of karst groundwater pollution and plays a key controlling role in the migration process of contaminants within karst watershed. Due to the unique geological structure and hydrological conditions in the karst regions of Southern China, the nitrogen transport process is extremely complex, posing significant challenges in characterizing and simulating its physical processes. [Methods] Relevant

收稿日期：2025-11-30；**修回日期**：2025-12-16；**录用日期**：2026-01-23；**网络出版日期**：2026-01-25

基金项目：广西重点研发计划项目(桂科 AB24010016)；国家自然科学基金面上项目(42172276)

作者简介：顾昊晨(2001—)，男，硕士研究生，主要从事岩溶地下水与环境方面的研究。E-mail：929523263@qq.com

通信作者：罗明明(1989—)，男，教授，博士研究生导师，博士，主要从事水文地质环境地质方面的教学与研究工作。E-mail：luomingming@cug.edu.cn

©Editorial Department of Water Resources and Hydropower Engineering. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

domestic and international studies are systematically reviewed. It summarizes and analyzes nitrogen source identification, transformation processes, influencing factors, and simulation approaches. Key gaps and weaknesses in current research are identified. [Results] The primary limitations of current research lie in the predominant focus on the recharge and discharge zones of karst catchments, while studies on the internal processes of underground rivers remain relatively limited. Furthermore, the understanding of chemical processes such as mineralization and dissimilatory reactions and microbial mechanisms driving nitrogen transformation requires further deepening. Additionally, modeling approaches for nitrogen transport and research on emerging contaminants in karst regions are still in their nascent stages. [Conclusion] Future research should commence with enhanced monitoring of karst water system to obtain more comprehensive data for further study; delve into the relationship between microbial and nitrogen transformation to reveal the biogeochemical mechanisms of nitrogen transport in karst water system; develop nitrogen transport models tailored to karst regions to strengthen the study of solute migration mechanisms; and expand the research scope to emerging pollutants such as suspended particulate matter, investigating their impact mechanisms on nitrogen transport.

Keywords: groundwater; karst; underground river; nitrogen; influence factor; migration and transformation; review; biogeochemistry

0 引 言

地下水污染是一个世界性的环境问题，地下水受到污染，不仅会威胁饮用者的生命健康，也会影响水生环境的生态。氮作为引起水体富营养化问题的重要元素[1]，会引发水质恶化、生态系统功能退化等问题。氮肥作为常见肥料在农业活动中运用广泛，它们的过度使用是导致农业活动区域土壤酸化的重要原因[2]。污水中也富含氮元素，导致氮污染与人类活动的输入高度重合[3]。因此，深入研究氮污染的来源、迁移和转化机制，对于保护水环境和生态系统具有重要意义。

岩溶含水层在全球范围内广泛分布，岩溶地下水是岩溶地区人类生产生活的重要水源，现如今有超过10亿人以岩溶地下水为饮用水源[4]，占全球人口的20%~25%[5]。特别在我国南方，与北方覆盖型岩溶及孔隙水系统不同，中国南方岩溶区处于亚热带季风气候区，水热条件充沛，岩溶发育强烈，具有土层浅薄不连续、表层岩溶带调蓄能力差异大、地下管道系统高度连通等显著特征[6-7]。这种独特的地质结构导致南方岩溶水系统对氮素污染的阻滞能力较弱，水文对降雨响应迅速，污染物极易通过落水洞等天然窗口直接进入含水层，形成了与其地质结构高度耦合的快速迁移机制[8]。南方岩溶区域岩溶发育充分，地下多发育地下河系。岩溶地下河是中国南方岩溶区地下水的主要赋存和运移通道，承担着流域内地下水的储存、运移和排泄功能，是岩溶区域水循环的关键环节[9]，一旦受到污染，将会对整个岩溶水系统的生态和附近人类活动产生深远影响。

迁移是岩溶水系统氮污染的关键驱动因素。由于岩溶管道和裂隙的渗透性强，水流流速迅速，导致氮快速远距离迁移，快速迁移加剧了岩溶地区的水污染问题，使其特别容易受到人为污染和气候变化的影响[10]；岩溶地区地表水与地下水联系紧密，地表水和地下水之间的快速迁移转化导致氮污染物容易进入岩溶区地表水体或岩溶地下河，这会进一步导致氮污染物的快速扩散并对脆弱的岩溶生态系统产生不利影响[11]；岩溶地区土壤脆弱、薄且侵蚀严重，岩溶结构中的天坑和裂缝网络使得氮污染物通过落水洞直接进入地下河系统[12]；迁移路径的差异也会导致化肥、粪便和污水等不同污染物对水体中氮污染贡献比例发生改变，这些比例与生活污水排放量[13]、矿化、硝化和反硝化作用[14]直接相关。这些特征共同导致岩溶地下河中的氮迁移机制特殊化，亟需单独进行探索研究。

如今在非岩溶区氮迁移转化机制的研究已经形成了完善的理论体系和方法论框架，其研究涵盖了氮元素从污染源到汇的全过程。在研究方法方面也发展出一套标准化的研究方法和技术体系，其包括成熟的试验模拟方法(如土柱试验、示踪试验、渗流场模拟等标准化室内外试验方法)和数值模拟技术(如PHREEQC、HYDRUS、MODFLOW-MT3DMS)。然而岩溶区域因碳酸盐岩强溶蚀性形成高度异质的管道-裂隙网络[15]，其氮污染受多尺度非均质性介质和快速水动力过程驱动，其氮迁移转化机制相较非岩溶区不可一概而论，同时强水动力条件会导致污染物迁移扩散风险加剧，使得岩溶区污染相比非岩溶区更加严重，亟需针对岩溶区的特殊机制开展专项研究。

尽管污染问题日益突出，但当前研究仍存在显著不足，氮迁移机制的认知尚浅，使得如今岩溶区氮污染治理效果不佳。本文旨在系统梳理岩溶地下河氮迁移机制的研究进展，并围绕“来源识别—转化过程

—影响因素”三条主线展开综述：首先，总结岩溶地下河氮的主要来源类型及其识别方法，评述氮溯源研究的进展与现状；其次，归纳氮在岩溶地下河中的关键转化过程，梳理氮迁移转化的地球化学研究脉络；最后，重点分析生物地球化学环境、含水介质结构与水动力条件等控制因素，综述氮迁移的驱动与影响机制研究进展。本文期望为相关研究提供系统参考，为岩溶地区氮污染防治与地下水生态系统保护提供科学依据与理论支持。

1 岩溶水系统中氮的来源及识别

1.1 岩溶水系统中氮的来源

岩溶水系统氮素溯源是研究氮在岩溶水系统中迁移的第一步。岩溶水系统中氮元素的来源可分为自然成因和人为来源。

岩溶水系统中天然氮的自然成因主要归因于土壤中天然含氮有机质的矿化和大气沉降带来的干湿沉降[16-17]。土壤中的有机氮通过矿化作用可以在微生物的催化下转化为无机氮，进而被淋溶进入地下河[18]。其中，有机氮包括动植物残体、微生物体内的氮等，土壤中的有机质含氮量丰富，在好氧或厌氧条件下都能发生分解转化，是岩溶地下河氮素的重要来源之一[19]。湿沉降会在降雨事件发生时，将大气中的气态污染物或颗粒物污染物溶解或携带后沉降到地表[20]。目前许多研究都认为湿沉降是森林和城市系统降雨事件期间雨水径流中硝酸盐的主要来源[17,21]。

人类活动造成的氮污染通常是由肥料(包括有机肥、合成硝酸盐肥料和铵态肥)、牲畜粪便和城市垃圾(含化粪池废物)引起的[22-23]。氮的分布和来源与人类活动和土地利用类型密切相关[24-25]：在城市地区中地下水由于经常与受污染的地表水交换，或从下水道直接受到泄漏的粪污和污水污染，导致粪污和污水对地下水的贡献常常是城市地区氮的主要来源[26]；在森林和草地地区，因降雨等因素导致的地表径流冲刷地表土壤，土壤氮随径流大量流失，从落水洞等通道直接进入岩溶地下河，成为地下水中氮的关键来源[27-28]；在农业地区化肥和土壤有机氮是岩溶地下水的主要来源[29]。即便是不同类型的肥料也会极大地影响氮的动态，例如，与尿素施用相比，粪肥的硝化速率较慢，氮浸出量减少，粪污的缓慢矿化降低了NO_3^-的风险浸出[30]；岩溶奇观是地球上最引人注目的地质奇观之一，常常吸引大量游客前来观赏，当岩溶地区被改造为旅游胜地时，氮的输入受旅游高低峰期影响，粪便和生活污水成为旅游高峰期主要氮来源[31]。

1.2 岩溶水系统中氮的溯源方法

氮在地下水中的存在形态主要包括硝酸盐(NO_3^-)、氨氮(NH_4^+)、亚硝酸盐(NO_2^-)和有机氮。这些形态的氮在地下水中的分布受水文地质条件、土壤类型、土地利用方式等因素的影响[32]。在岩溶地下河中NO_3^-浓度最高，NH_4^+浓度其次，而NO_2^-浓度最低。NO_2^-中的氮为+3价，具有氧化性和还原性，其含量远低于其他两种氮[33]。而NH_4^+在地下水中的赋存条件较为特殊，通常只在富含有机质、滞缓、封闭、还原性的条件下形成[34]。同时NH_4^+因带正电荷，进入含水层时会通过阳离子交换作用而被吸附到沉积物表面，造成富集和滞留，迁移受阻[35]，所以硝酸盐比氨氮更易进入地下水，造成污染，成为岩溶地下河中主要污染物。因此在研究氮元素迁移时，往往通过追溯硝酸盐以研究氮元素在岩溶水系统中的长期迁移和转化趋势。

不同的硝酸盐来源在水环境中表现出不同的同位素特征[36]，因而硝酸盐的人为污染源常常通过水化学分析后利用稳定同位素识别[37]。稳定同位素识别原理是利用同一元素之间的同位素核质量差别而产生的同位素分馏效应。前人利用较重和较轻同位素之间的比例来衡量硝酸盐的污染源(如^{15}N与^{14}N,^{16}O和^{18}O)[38]。例如，当^{15}N的同位素值达到5‰~25‰之间时，通常认为粪便和污水是该处硝酸盐的主要污染源；而当^{15}N同位素值范围在−12‰~11‰之间时，雨水中的硝酸盐是主要污染源[39]。

现如今双同位素法($\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$和$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$)已广泛用于分析$NO_3^-$的污染源，但由于不同污染源中同位素特征值的覆盖范围重叠，由生物地球化学过程引起的同位素分馏也可能会改变初始同位素特征，导致单单通过稳定同位素识别无法准确溯源[40]。利用模型进一步精确辨别硝酸盐的污染来源已是如今主流的研究方法(见表1)。

2 氮在岩溶水系统中的转化过程

在岩溶水系统中，氮污染的形成与发展是一个复杂的过程。不同的污染源，如土壤氮、化肥、污水等，仅仅是氮污染的起始环节，而氮在岩溶水系统中的最终迁移与转化，受到多种因素的综合影响，包括水化学环境、水动力条件、微生物活动以及岩溶地貌特征等。这些因素共同作用，决定了氮在岩溶水系统中的转化过程及其存在形态。因此，深入研究岩溶水系统的环境因素对氮转化的影响，是揭示岩溶水系

表 1　岩溶地下河氮来源解析方法对比

Table 1　Comparison of nitrogen source apportionment methods for karst underground rivers

研究方法	溯源原理	使用场景	优　势	劣　势
稳定同位素混合模型 SIAR、SIMMR、MIXSIAR	基于稳定同位素分馏效应，利用贝叶斯框架构造逻辑提供概率分布形式的源贡献率估计[23]	研究成熟，可大量采集高质量同位素数据的研究区[24]	可精准源解析并量化多个特定污染源的相对贡献率，同时具有大量使用案例，成熟度高[26]	数据要求高、过程复杂，在数据稀缺的岩溶地区应用困难，如果发生强烈生物化学反应也会使结果偏差[29]
端元混合分析 EMMA	基于光谱或化学指标，通过选择代表不同来源的端元，并利用混合模型计算各端元对混合物的贡献比例[41]	生物地球化学过程相对简单、保守性示踪剂明显的区域[42]	可进行快速的初步筛查，区分水文端元，对数据量的要求远低于同位素模型[43]	完全忽略了硝化、反硝化等非保守过程，在过程活跃区域会使计算结果误差过大
空间参考流域属性回归模型 SPARROW	利用模型基于已有数据和机理进行预测，再与周边监测数据进行校准和验证，评估地下水氮的来源和分布[44]	大型流域的大尺度研究，需要获得系统、空间分布化的长时间序列监测数据，以及大量 GIS 数据[45]	具有大尺度、机制性、预测性的能力，整合多源数据，除了解析来源，还能模拟污染物从源到汇的迁移路径和通量，并预测管理措施的效果[46]	模型构建复杂，需要较强的建模能力。在局部研究区或者岩溶管道流发育的地区，其优势难以发挥
基于对流弥散方程 ADE 的解析模型	基于 1D-ADE 及其双区域非平衡(2RNE)解析解拟合穿透曲线(BTC)。该方法属于运移过程反演，可用于污染输入位置的追踪/缩小潜在源区[47]	能够获得高频、连续的示踪剂浓度监测数据的研究区；污染事件输入时间/形式相对清楚	可显著减少微生物或化学源追踪结果中重叠导致的歧义，为理解物理运移过程提供了独特视角	不直接给出氮源类型或贡献率，应用范围较窄，模型假设条件严格，无法处理多峰、反应性溶质和复杂的非平衡运移过程，目前研究仅存在个例

统氮迁移转化机制的关键所在。

2.1　矿化作用

土壤有机氮经过矿化作用转化为氨氮进入岩溶含水层是岩溶水系统氮的主要地质成因来源[48]。有机质矿化作用可分为两个阶段：第一阶段是氨基化阶段。在这一阶段，复杂的含氮有机质通过微生物酶的作用形成含氨基的简单化合物；第二阶段是铵化阶段，各种简单的氨基化合物分解成氨[49]。在最后释放的 NH_4^+ 会通过硝化作用将 NH_4^+ 进一步氧化成 NO_3^-，因此矿化作用也是硝酸盐富集的成因之一[50]。

除了土壤层，在岩溶地下河内部也有矿化作用发生，管道内沉积物和水中溶解态有机会发生矿化作用导致硝酸盐浓度增加[51]。岩溶地下河微生物富集是矿化作用发生的重要原因。因为矿化作用必须有异养型微生物参加，包括各种细菌、真菌、放线菌等[52]。这些微生物均以有机碳作为其生物能源，因而有机碳含量也是影响硝酸氮含量的重要因素。

2.2　硝化作用

硝化作用是自养型微生物将 NH_4^+ 氧化至 NO_2^- 再继续氧化至 NO_3^- 的过程，其反应式为

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{\text{氨氧化菌(AOA/AOB)}} 2H^+ + H_2O + NO_2^- + \text{能量} \quad (1)$$

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{亚硝酸盐氧化菌(NOB)}} NO_3^- + \text{能量} \quad (2)$$

硝化反应过后会生成大量硝酸盐，因而岩溶地下河中高浓度的硝酸盐含量意味着矿化和硝化可能是岩溶水系统氮循环中最重要的过程。其中硝化作用被认为在大部分岩溶水系统中占据主导地位。

岩溶区域特殊水文地质条件(如土壤浅薄、渗透性强)导致硝酸盐更容易通过裂隙和管道快速进入地下含水系统，形成较高的硝酸盐浓度[53]。岩溶水系统中丰富的 NH_4^+，水中的高溶解氧和较短的运输时间都为硝化反应提供了有利条件。许多研究也证实了硝化反应是岩溶含水层主要的氮转化过程，反硝化作用只发生在局部[54-55]。

2.3　反硝化作用

反硝化作用是 NO_3^- 在厌氧条件下被微生物还原为 N_2 的过程，反应过程中会生成 NO_2^-、NO 和 N_2O 一系列中间产物。其总反应式为

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \xrightarrow{\text{反硝化菌}} N_2 + 6H_2O \quad (3)$$

这一过程可以减少水体中的硝酸盐含量，从而降低硝酸盐污染。反硝化作用发生与否也可以借助同位素鉴定[56]。反硝化过程会引领 δ^{15}N-NO_3^- 和 δ^{18}O-NO_3^- 分馏，并降低硝酸盐浓度[57]，同时反硝化细菌对轻同位素(如^{14}N 和^{16}O)的亲和力更强，会在反应过程中优先利用它们，导致剩余的硝酸盐中重同位素(如^{15}N 和^{18}O)相对富集[58]，所以同位素分馏作用也可作为反硝化作用发生的证据。

2.4 其他转化作用

氮元素的转化过程还有固定作用(生物固氮)、同化作用、异化硝酸盐还原为铵作用(DNRA)和厌氧氨氧化作用(Anammox)(见图 1)。固定作用是将游离态的氮(主要是大气中的氮气)转化为化合态氮的过程；同化作用是指生物体将外源的氮(如土壤中的硝酸盐、氨氮等)转化为自身生物分子(如蛋白质、核酸等)的过程；异化还原作用中硝酸盐异化被微生物还原为铵，这与反硝化作将硝酸盐还原为氮气(N_2)相区分；厌氧氨氧化作用一种新型的生物脱氮途径，其反应以 NO_3^- 或 NO_2^- 作为电子受体，将氨氮氧化为氮气。其中异化还原作用的反应式为

$$2H^+ + NO_3^- + 2CH_2O \xrightarrow{\text{DNRA 菌群}} NH_4^+ + 2CO_2 + H_2O \quad (4)$$

厌氧氨氧化作用的反应式为

$$NH_4^+ + NO_2^- \xrightarrow{\text{厌氧氨氧化菌}} N_2 + 2H_2O \quad (5)$$

$$5NH_4^+ + 3NO_3^- \xrightarrow{\text{厌氧氨氧化菌}} 4N_2 + 9H_2O + 2H^+ \quad (6)$$

虽然固定作用是重要的氮转化过程，但其转化过程与大气中游离态氮相关，所以通常发生在地表生态系统中，对地下水系统中的氮影响很小[59]；同化作用的发生与水生植物和浮游生物的富集相联系，因此往往在湖泊与河流等地表生态研究中充当“主角”。在岩溶地区的研究中，前人在补给区和排泄区讨论同化作用的影响，很少涉及其在岩溶地下河内部的反应[31,51]；在近期研究中，异化还原作用偶被提及，认为其会在岩溶地下河中发生作用并造成影响[31,60]；厌氧氨氧化作用目前在岩溶地区鲜有被研究，原因是岩溶地下河的环境条件难以满足其反应要求。地下河氮素转化作用发生条件以及主要控制因子如表 2 所列。

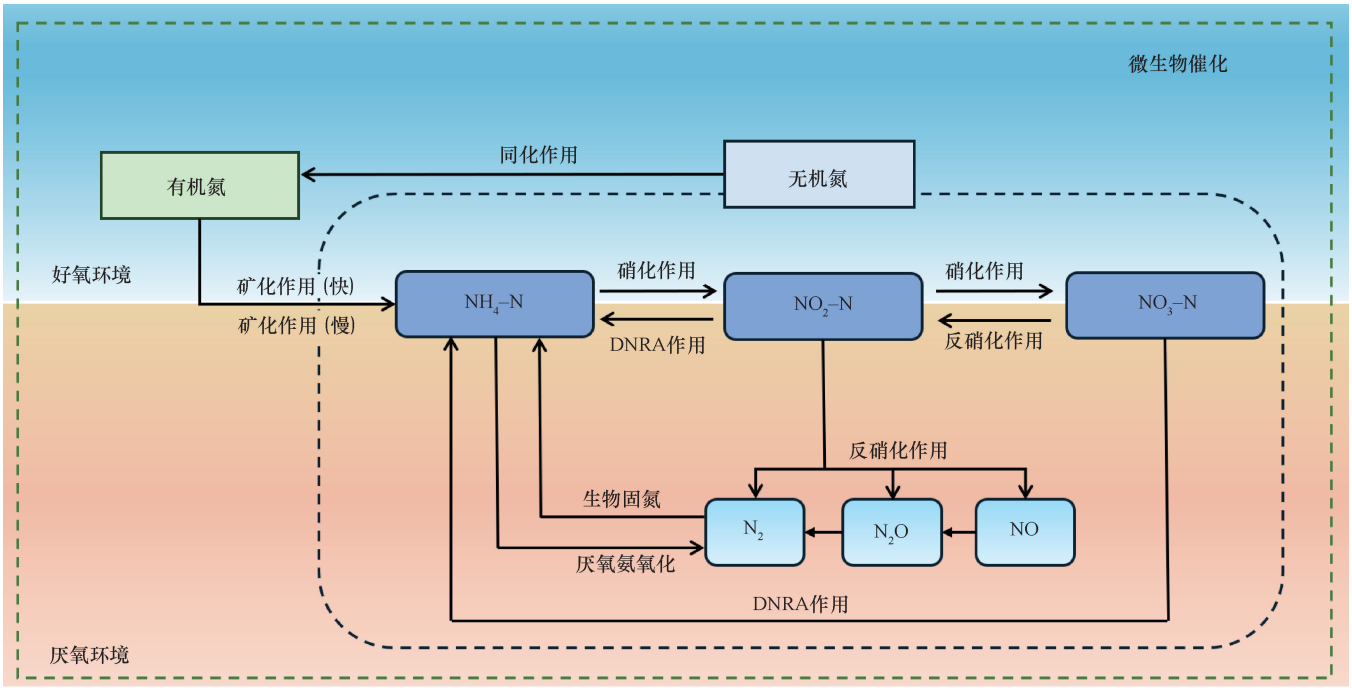


图 1 岩溶水系统中氮元素循环转化作用示意

Fig. 1 Schematic diagram of nitrogen cycle and transformation in karst water system

表 2 地下河氮素转化作用发生条件以及主要控制因子

Table 2 Occurrence conditions and main controlling factors of nitrogen transformation in underground rivers

转化作用	典型发生条件	主要控制因子
矿化作用	好氧厌氧环境皆可，好氧环境反应速率较快，厌氧则较慢；沉积物中有机质丰富；微生物富集	有机碳含量、微生物群落、含氮有机质含量
硝化作用	好氧环境(DO>2.0 mg/L)；氨氮丰富；氨氧化菌富集；	溶解氧浓度、pH 值、NH_4^+ 含量、氨氧化菌活性、温度
反硝化作用	厌氧环境(DO<0.5 mg/L)；氮的氧化物作为电子受体；存在可供电子供体；存在代谢能力的细菌	溶解氧浓度、pH 值、温度、有机碳含量、氮氧化物底物浓度
异化还原作用	厌氧环境；硝酸盐丰富；存在可供电子供体	溶解氧浓度、硝酸盐浓度、有机碳含量、微生物群落结构
厌氧氨氧化作用	严格厌氧环境；需同时存在 NH_4^+ 和 NO_2^- 或 NO_3^-	NH_4^+ 和 NO_2^-/NO_3^- 浓度、厌氧氨氧化菌活性

目前大量的岩溶水系统研究案例多聚焦于硝化和反硝化作用的研究，现已基本揭示岩溶地下河中以硝化作用为主，反硝化作用为辅的氮转化过程。岩溶地下河中高浓度的硝酸盐含量暗示了矿化作用是地下河氮转化机制中不可或缺的一环，但目前针对其的研究稀少。异化还原作用和厌氧氨氧化作用在岩溶水系统中的影响重要性在近年的研究中逐渐被认同但鲜有深入讨论。

3 岩溶水系统中氮迁移转化的影响因素

在岩溶水系统中，氮的迁移是一个复杂的动态过程，涉及多种物理、化学和生物过程的相互作用。氮在岩溶地下河中的转化过程，如矿化作用、硝化作用、反硝化作用等，不仅受到污染物自身特性的影响，还与岩溶地下河的环境条件密切相关。这些环境条件包括生物地球化学环境、含水介质结构、水动力条件等。因此，讨论岩溶水系统中氮迁移机制时，必须深入探讨这些影响因素，因为它们共同决定了氮的迁移路径、转化速率和最终存在形态。

3.1 生物地球化学环境

岩溶水系统中的氮素迁移转化并非单纯的化学平衡移动，而是受氧化还原环境与微生物功能基因表达共同调控的生物地球化学过程。氧化还原环境在时空上的显著差异，通过溶解氧(DO)浓度的变化，直接调控着微生物氮代谢关键酶的活性与基因表达，从而决定了岩溶系统中氮素的最终归趋[16]。

岩溶管道系统作为高度开放的快速流通道，其水动力条件决定了其通常维持着较高的氧化还原电位和充足的溶解氧。这种富氧环境筛选出了具有高效好氧代谢能力的微生物群落，特别是氨氧化细菌(AOB)和氨氧化古菌(AOA)[61-62]。硝化作用主要由 *amoA* 基因编码的氨单加氧酶(AMO)催化[48]。该酶利用分子氧作为底物，将氨氧化为羟胺，进而生成亚硝酸盐[63]。研究表明，*amoA* 基因的丰度与溶解氧浓度呈正相关[64]。这些硝化细菌主要是自养型微生物，它们通过氧化氨氮获得能量，这个过程需要氧气作为电子受体。这些微生物在氧气充足的条件下能够高效地进行氨的氧化。在管道流中，持续的氧气补给解除了环境对硝化细菌的抑制，使硝化细菌(如 *Nitrospira*、*Ellin*6067 和 *MND*1)在岩溶水系统中成为优势类群[65]。即使在不同土地利用类型的地区，岩溶管道始终保持氧化环境，并以硝化作用为主导，进而导致地下水中氮素主要以硝酸盐形态累积[66-67]。

反硝化作用由一系列还原酶催化，其中 *narG*(硝酸盐还原酶基因)和 *nirK*(亚硝酸盐还原酶基因)是关键指标[68]。反硝化作用通常发生在还原环境下，*narG* 基因的表达对氧气非常敏感。当环境中氧气浓度开始下降(微氧条件)时，微生物就能感知到并迅速启动，*nirK* 及其编码的酶对氧气的抑制极度敏感[69]。传统观点认为，当溶解氧浓度超过 5 μmol/L(甚至微量至 200 nmol/L)时，该基因表达即受抑制[70]。岩溶水系统为相对开放系统(DO>2 mg/L)，高溶解氧环境通常不利于厌氧反硝化过程。同时岩溶地下水系统中由于溶解性有机碳(DOC)不足，这也限制了异养反硝化细菌的代谢活性[66]，从而使得氮素主要通过硝化作用而非反硝化作用进行转化。

生物地球化学过程在氮迁移转化过程中的重要性已然体现，然而目前大部分的研究依然从传统化学领域出发，缺少对研究区微生物群落等微生物资料的采集和深入探讨。更缺少利用宏基因组与宏转录组技术，突破单纯的物种丰度分析，聚焦氮转化关键基因表达的定量研究。管道(氧化/硝化)与裂隙(还原/反硝化)间的物质交换对微生物演替的影响目前还未厘清。

3.2 含水介质结构

在岩溶地下河上方，土壤下方或露头的碳酸盐岩中，岩石的最上层非饱和带被称为“表层岩溶带”[71]。因为岩溶地下河的氮来源主要来自地表，通过淋溶和径流作用通过表层岩溶带进入岩溶地下河，所以表层岩溶带在氮迁移过程中起着拦截、缓冲、储存的作用，对岩溶地下河氮迁移机制产生重要影响[72]。

表层岩溶带最显著的是其作为“氮库”的储存作用[73]。表层岩溶带的高渗透性和大存储空间使其能大量接纳入渗水，并因下部基岩渗透性低，减缓水的进一步渗漏，实现水的暂时储存[60]。表层岩溶带作为入渗水的暂时储存空间，在干旱或补给量低的时期会滞留入渗水和污染物，并时而与岩溶管道断开连接[54]。储存在表层岩溶带中的水的化学特性通常与原始渗透水的化学特性不同，这取决于停留时间和储存的有机物负荷衰减过程。同时表层岩溶带在补给条件下会表现为一个动态的传输区，通过裂隙将水传送到地下河中[74]，是岩溶水系统主要的补给来源之一[75]。

中国南方岩溶地域广阔，不同亚区的地质结构与水动力条件差异显著，深刻影响氮素的归趋。例如，在西南峰丛洼地区，发育深厚的包气带和密集的落水洞，氮素迁移以垂直管道快速淋滤为主，易受坡耕地

施肥和暴雨驱动[76]；而在岩溶平原或盆地区，地下水位较浅且地表-地下水转化频繁，氮素迁移更多受到侧向径流及地表河流顶托补给的影响，反硝化作用的发生场所与机制也因此呈现出明显的空间异质性[77]。

岩溶水系统本身也由不同的介质组成，例如管道、裂缝、孤立的洞穴[78]。最新研究通过水文地球化学和环境参数以及同位素证据证实了不同介质对氮转化的影响[79]：管道与地表径流具有丰富的水力联系和良好的开放性，其中氮的转化过程以硝化作用为主[51]；裂隙中容易出现暂时性缺氧或亚缺氧状态，其中氮的转化过程以反硝化作用为主[54]；孤立的洞穴中是长期还原环境，其中氮转化反应较弱（见图2）。研究也同时发现岩溶管道存在反硝化作用[80]，一种合理的解释是基于反硝化酶对氧气敏感性的最新发现，该研究发现多种微生物无论低氧还是有氧条件下都能成功将异化硝酸盐还原为亚硝酸盐[81-83]；另一项研究发现地下岩溶管道中的部分水体在一段时间内发生了大量的氧气消耗，据此认为管道局部会出现低氧或无氧条件，从而形成还原环境导致反硝化作用的发生[84-85]。

目前的研究大多仅针对岩溶地下河的入口和出口进行取样，通过入口和出口处的水化学数据推测岩溶地下河内部氮迁移。这种取样与分析方法使得岩溶地下河变成了一个黑箱模型，很难仅通过进出口数据准确推断出内部氮迁移转换细节。这导致岩溶地下河中

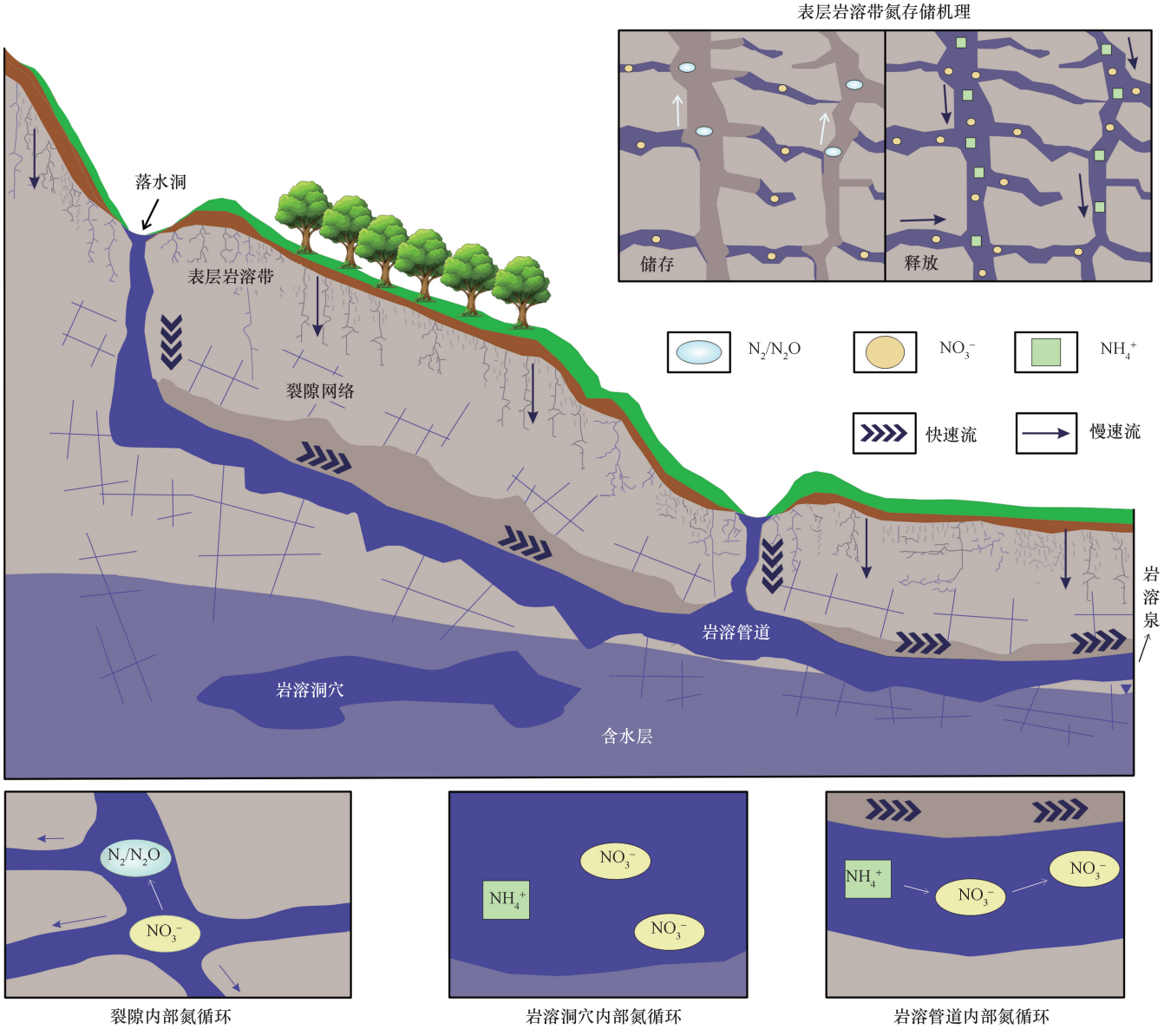


图2　岩溶地下河氮转化概念模型

Fig. 2　Conceptual model of nitrogen transformation in karst underground rivers

氮的迁移转化研究还存在大量空白，例如，不同介质之间的氮交换机理还尚未刻画、地下河不同区域的微生物群落类型难以查明。

3.3 水动力条件

水动力条件是影响岩溶地下河氮迁移转化的重要因素，决定着氮的输入量、迁移路径和水流速度。岩溶地下河的水动力条件受多种因素影响，包括地质构造、降雨等，这些因素相互作用，共同决定了地下河的水流速度、流量、水位变化等水动力特性，从而影响着氮迁移转化。

3.3.1 地质构造影响因素

岩溶地下河不同的介质在岩溶地下河运输过程表现出截然不同的水动力条件，这些条件受现有岩溶形式的控制。管道水循环时间短，更新能力强，水流通常表现为紊流；在岩溶裂缝中，渗透性相对较弱，流动速度慢，往往表现为层流[86]。最终形成了管道中流动路径为主体的快速流与裂隙和基质中流动路径为主体的慢速流，组成了独特的水文流动系统，影响着岩溶地下河溶质的转化和运移[55]。

快速流会减少岩溶管道中硝酸盐的停留时间。就污染物输送而言，管道系统是含水层系统中最重要的部分。它会将污染物保持在管道内运移，而不是羽状扩散到其他含水介质中[87]。管道中的快速流会携带着泄漏或其他事故引入的污染物将在几小时或几天内迅速通过含水层并到达岩溶地下河[55]，但这并不意味岩溶地下河是由快速流主导氮负荷。在强补给条件下，地表径流往往通过落水洞、大裂隙、溶斗等途径涌入岩溶地下河[60]，进而激活管道流系统，在管道中产生岩溶裂隙流和地下侧向流。此时快速流占大部分补给水量，但慢速流却主导了氮负荷[42]。这是由于岩溶地表渗透率高，这种快速流渗透的水与表层土壤的接触时间短暂，意味着硝酸盐的淋溶较少，水流含氮量较低[70]。由于稀释作用，快速流甚至会导致管道中氮浓度的下降。而慢速流经过充分淋溶，携带高浓度硝酸盐进入岩溶地下河，使硝酸盐浓度显著增加[18]；岩溶含水层在补给事件中同时展现出峰值滞后效应，其原因是快速流冲走了裂隙中的氮，而含氮的慢速流从土壤进入岩溶地下河的速度缓慢，导致硝酸盐浓度峰值滞后于流量峰值[55]；研究也发现岩溶裂隙可以暂时储存水和营养源并逐渐释放它们，这也对应了事件后期的慢速流氮贡献。这些现象可以总结为岩溶地下河中的氮因快速流而稀释，因慢速流而累积[43]。

3.3.2 降雨影响因素

降雨是岩溶地下河主要的补给条件和水动力驱动条件，对岩溶地下河氮迁移的影响十分显著。农业活动中使用的氮素在降雨期间通过地表径流和岩溶裂缝流失，这会导致地下河污染、地表水富营养化和其他生态环境问题[30]。在岩溶流域，由于土壤层较薄，土壤水储存能力有限，降雨带来的新水迅速与有限的土壤水混合，并通过快速流直接进入地下含水层，这种快速的水力连接使得岩溶流域的流量能够迅速增加到峰值[88]，并显著增强了岩溶流域的水文连通性。这种特性使得岩溶流域对降雨的响应更加迅速和敏感，流量变化更加剧烈，从而促进 NO_3^- 迁移[83]。

不同强度的降雨事件会对岩溶地下河造成不同的影响：在低强度降雨事件中，表层土壤在低降雨事件中不会通过浅层地下流与溪流相连[87]，初始水流中冲洗出的 NO_3^- 大多为局部来源[88]，例如来自岩溶洼地。雨水对地表的冲刷作用相对较弱，硝酸盐的迁移主要依赖于局部地区的浅层地下流路径。此时，硝酸盐的来源较为分散，不同区域的硝酸盐浓度差异较大[55]，岩溶地下河中硝酸盐浓度受此影响变化较大。大多数低强度降雨事件只能形成地下水文通道，而强降雨可以形成地表径流[17,50]。当降雨强度增加时，补给区内的水力连通性会增强，地表和地下径流都会与储存的硝酸盐建立联系[89]，这会增加硝酸盐从转换区或山坡区域的迁移，使得硝酸盐浓度在降雨初期提高。这种现象还有可能是源自于微生物作用，研究发现硝化基因丰度峰值在降雨过程中总是早于反硝化基因丰度峰，说明硝化细菌较反硝化细菌更先进入岩溶水循环的过程，从而加强硝化作用生成大量硝酸盐[65]。

既然单次不同强度的降雨事件就能对岩溶地下河造成显著影响，那么持续高强度的降雨(雨季)或长时间缺少降雨(旱季)对岩溶地下河造成的影响必然更为显著。特别在能够形成岩溶地下河的岩溶高度发育区，往往雨量充沛，雨季旱季区分明显，因此常见针对长时间尺度观测下雨季与旱季的氮迁移研究。

在雨季早期，土壤和表层岩溶带逐渐湿润并与岩溶地下河产生水力联系，土壤和表层岩溶带中长期积累的硝酸盐此时变成了岩溶水系统主要的氮补给来源[90]，岩溶地下河中硝酸盐含量将大幅升高，在雨季早期水流中硝酸盐浓度已上升到和雨季后期最大水文事件相当甚至更高的水平。而在雨季后期的硝酸盐浓度通常低于雨季早期[91]，这是由于随着表层积累的硝酸盐源的耗尽，渗漏减慢，此时的硝酸盐有两种

来源：储存在裂隙和管道中的硝酸盐释放[18]，以及从地表土壤中运输而来的硝酸盐(见图3)。

在旱季，岩溶地下河更加依赖慢速流中裂缝水的贡献。在经历长时间的旱季时，表层岩溶带会与地表水流和岩溶管道断开水力联系[54]。即使有一些来自深层土壤的渗透水流向裂隙或管道补给，由于反硝化作用，这也只会带来较少的硝酸盐[22]。裂隙在土壤和岩石覆盖下的微小空间中提供了厌氧环境，特别在干燥的条件下，有机物暂时被困在地下，水停留时间长且温度高使得其与反硝化细菌发生实质性相互作用，从而增强了反硝化作用，提高了硝酸盐的去除率[84]。因此岩溶地下河在旱季通常表现出硝酸盐浓度逐渐下降或相对稳定的模式。

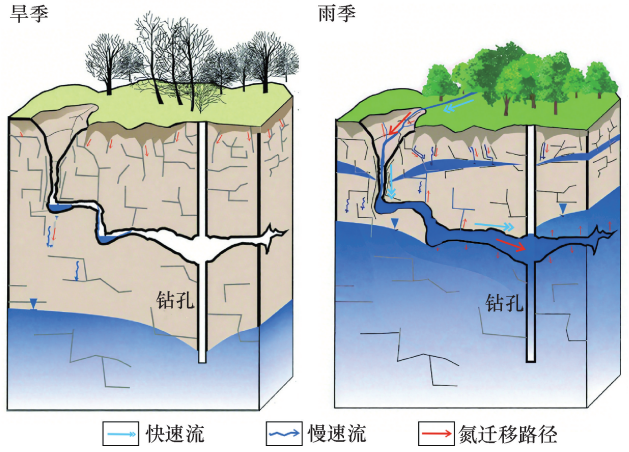


图3　在水动力条件主导下氮在旱季与雨季的迁移路径差异示意(据文献[92]修改)

Fig. 3　Schematic diagram showing differences in nitrogen migration pathways between dry and rainy seasons dominated by hydrodynamic conditions (according to Ref. [92])

现如今常常利用溶质运移数值模拟来反映水动力条件的影响，然而岩溶地下河具有介质各向异性和结构复杂的特点，且氮转化机制复杂，从而模拟难以选取合适的模型。例如，SWAT模型广泛用于水文和水质评估，但其在岩溶流域需要大量实测参数定制和完善模型，且无法解释非点源污染物迁移[93]；使用MODFLOW的CFPv2+CMT3D模型模拟岩溶地区比较常见，但其在模拟时将硝酸盐视为惰性溶质，无法考虑氮的转化[94]；SPARROW模型除了进行氮溯源，也可模拟迁移，但其仍存在用于小尺度岩溶区域时缺乏精确性的问题[46]。由此看来，传统的溶质运移模型不太适于岩溶地下河氮迁移的刻画，缺乏合适的模型匹配岩溶水系统氮迁移转化研究。

4　结论与展望

从前文的梳理和分析可知，前人对岩溶水系统氮迁移机制做了一定探索。现有研究在氮素来源识别已取得显著成果，特别是多同位素溯源技术的应用日益成熟。然而，针对岩溶地下河内部复杂的迁移转化机理研究仍有不足。

现有研究多关注硝化与反硝化作用的定性描述，缺乏对介质结构-水动力条件-微生物代谢耦合机制的深入刻画。特别是对于岩溶管道与裂隙之间因物质交换引发的代谢路径差异认识不足，更是忽略了环境中矿化、异化还原及厌氧氨氧化等多种氮转化路径的共存与竞争机制，导致生物地球化学机制的黑箱状态仍未打破；在对于中国南方岩溶区特有的暴雨脉冲响应机制研究不够精细，未能充分揭示极端水文事件对氮素生物地球化学循环的动态冲击效应，特别是剧烈的水动力波动如何重塑氮素的迁移转化路径尚不明确；现有的溶质运移模型在岩溶区应用时，往往侧重于物理流场的刻画，而难以将复杂的氮素转化过程有效耦合进双重介质运移模型中，导致对氮素迁移通量和归趋的预测存在较大不确定性。

为进一步推进岩溶地下河氮迁移机制研究，丰富岩溶水系统溶质运移机制的理论研究体系，针对目前研究中存在的问题，提出以下几点研究建议。

(1)为解决目前岩溶地下河内部氮迁移的研究缺陷，同时考虑到岩溶地下河难以取样的特点，沿着岩溶管道沿线多点取样似乎是一种可行的方法。取样点可以从钻孔、天然落水洞、天然泉口、生活生产用井中挑选，力求获得全面、完整的水化学数据，建立多介质(土壤-表层岩溶带-地下河)连续监测网络，从而捕捉污染物迁移的时空动态。

(2)微生物在氮转化中的重要性已经成为共识。岩溶管道中通常含有能够介导氮转化的沉积物和生物膜，岩溶洞穴中存在能够参与氮转化的细菌群落。现阶段我们对于硝化和反硝化微生物群落的原位活性、功能基因表达与岩溶介质异质性的关联知之甚少；未来研究可突破单纯的物种丰度分析，利用宏基因组与宏转录组技术，聚焦氮转化关键功能基因(如驱动硝化的*amoA*、启动反硝化的*narG*及限速基因*nirK*)的表达定量。聚焦岩溶地下河中的微生物是未来亟需进一步探索的研究方向。

(3)基于过程的机理模型已被广泛用于评估非岩溶盆地的营养物运输，这些模型在用于描述营养物与周围环境的途径和相互作用的模型结构和控制方程差

异很大，需要根据具体的研究目的和研究区域的特点选择合适的模型来获得更准确的模拟结果。目前现有的溶质运移模型在岩溶区的适用性受限，缺乏合适的模型匹配岩溶地下河系统。亟需开发适应双重流态、优先路径并能模拟氮等反应性溶质迁移转化的岩溶特异性模型。

(4)岩溶管道中的大孔径和高速湍流允许输送悬浮颗粒和较大的固体污染物碎片。悬浮颗粒物中含大量含氮化合物，如动植物碎屑、细菌等有机氮源及化肥颗粒等无机氮源。同时大颗粒悬浮物在管道中高速移动，易摩擦碰撞管道壁，扰动沉积物，使吸附其上的氮素重新释放，增加水体氮含量。往后的研究可以不局限于溶解态水化学成分的运移研究，开展悬浮物等复合理化指标研究帮助完善岩溶地下河中的溶质运移机制。

参考文献(References)：

[1] GÓRSKI J, DRAGON K, KACZMAREK P M J. Nitrate pollution in the Warta River (Poland) between 1958 and 2016: Trends and causes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(3): 2038-2046.

[2] ZHANG Y J, YE C, SU Y W, et al. Soil Acidification caused by excessive application of nitrogen fertilizer aggravates soil-borne diseases: Evidence from literature review and field trials [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2022, 340: 108176.

[3] DENG C N, LIU L S, PENG D Z, et al. Net anthropogenic nitrogen and phosphorus inputs in the Yangtze River economic belt: Spatiotemporal dynamics, attribution analysis, and diversity management[J]. Journal of Hydrology, 2021, 597: 126221.

[4] GOLDSCHEIDER N, CHEN Z, AULER A S, et al. Global distribution of carbonate rocks and karst water resources [J]. Hydrogeology Journal, 2020, 28(5): 1661-1677.

[5] FORD D, WILLIAMS P. Karst Hydrogeology and Geomorphology [M]. New York: Wiley, 2007.

[6] 张人权. 水文地质学基础 7 版. [M]. 北京：地质出版社, 2018.
ZHANG R Q. Fundamentals of Hydrogeology 7th ed. [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2018.

[7] 杨杨，赵良杰，夏日元，等. 珠江流域岩溶地下河分布特征与影响因素研究[J]. 中国岩溶，2022，41(4)：562-576.
YANG Y, ZHAO L J, XIA R Y, et al. Distribution and influencing factors of karst underground rivers in the Pearl River Basin [J]. Carsologica Sinica, 2022, 41(4): 562-576.

[8] 蒲俊兵，袁道先，蒋勇军，等. 重庆岩溶地下河水文地球化学特征及环境意义[J]. 水科学进展，2010，21(5)：628-636.
PU J B, YUAN D X, JIANG Y J, et al. Hydrogeochemistry and environmental meaning of Chongqing subterranean karst streams in China[J]. Advances in Water Science, 2010, 21(5): 628-636.

[9] 王雨旸，杨平恒，张洁茹. 重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别[J]. 环境科学，2022，43(10)：4470-4479.
WANG Y Y, YANG P H, ZHANG J R. Sources and biogeochemical processes of nitrate in the laolongdong karst underground river basin, Chongqing[J]. Environmental Science, 2022, 43(10): 4470-4479.

[10] LYU Y X, JIANG Y J, HU W, et al. A review of the effects of tunnel excavation on the hydrology, ecology, and environment in karst areas: Current status, challenges, and perspectives [J]. Journal of Hydrology, 2020, 586: 124891.

[11] TAYEFEH M, SADEGHI S M, ALI NOORHOSSEINI S, et al. Environmental impact of rice production based on nitrogen fertilizer use[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(16): 15885-15895.

[12] MCCLANAHAN K, POLK J, GROVES C, et al. Dissolved inorganic carbon sourcing using δ^{13}CDIC from a karst influenced river system [J]. Earth Surface Processes and Landforms, 2016, 41(3): 392-405.

[13] DONG Y, XU L Y. Anthropogenic intensification of urban reactive nitrogen inputs and potential to mitigate nitrogen pollution in Guangzhou, China [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 159: 104847.

[14] COSKUN D, BRITTO D T, SHI W M, et al. Nitrogen transformations in modern agriculture and the role of biological nitrification inhibition [J]. Nature Plants, 2017, 3: 17074.

[15] 梁金同，文华国，李笑天，等. 碳酸盐岩储层埋藏溶蚀改造与水岩模拟实验研究进展[J]. 地球科学，2023，48(2)：814-834.
LIANG J T, WEN H G, LI X T, et al. Research progress of burial dissolution and modification of carbonate reservoirs and fluid-rock simulation experiments[J]. Earth Science, 2023, 48(2): 814-834.

[16] HAN L L, WANG H L, GE L H, et al. Transition of source/sink processes and fate of ammonium in groundwater along with redox gradients[J]. Water Research, 2023, 231: 119600.

[17] WANG Z J, YUE F J, LU J, et al. New insight into the response and transport of nitrate in karst groundwater to rainfall events[J]. Science of the Total Environment, 2022, 818: 151727.

[18] 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.

[19] SHENG T, YANG P H, XIE G W, et al. Nitrate-nitrogen pollution sources of an underground river in karst agricultural area using (15)N and (18)O isotope technique[J]. Huanjing Kexue, 2018, 39(10): 4547-4555.

[20] VINER B. Coming and Going: Transport and Tracking [M]// Conceptual Boundary Layer Meteorology. New York: Academic Press, 2023: 217-241.

[21] 文浩龙，杨平恒，华茂松，等. 岩溶地下河硝酸盐转化与来源对比研究[J]. 西南大学学报(自然科学版)，2023，45(5)：172-184.
WEN H L, YANG P H, HUA M S, et al. Comparative study of nitrate transformation and sources in karst underground rivers[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2023, 45(5): 172-184.

[22] CHEN J, LUO M M, MA R, et al. Nitrate distribution under the influence of seasonal hydrodynamic changes and human activities in Huixian karst wetland, South China[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, 234: 103700.

[23] ZHANG J, CAO M D, JIN M G, et al. Identifying the source and transformation of riverine nitrates in a karst watershed, North China: Comprehensive use of major ions, multiple isotopes and a Bayesian model[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2022, 246: 103957.

[24] XU B Y, LIN Y, WU Y Z, et al. Identifying sources and transformations of nitrate in different occurrence environments of carbonate rocks using a coupled isotopic approach (δ(15)N, δ(18)O, (87)Sr/(86)Sr) in karst groundwater system, North China[J]. Science of the Total Environment, 2024, 912: 169300.

[25] 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.

[26] YE H J, HAN Z W, WU P, et al. Disentangling sources and transformation mechanisms of nitrogen, sulfate, and carbon in water of a Karst Critical Zone[J]. Science of the Total Environment, 2024, 922: 171310.

[27] CHEN J, LI Z W, XIAO H B, et al. Effects of land use and land cover on soil erosion control in Southern China: Implications from a systematic quantitative review[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 282: 111924.

[28] MELESE T, SENAMAW A, BELAY T, et al. The spatiotemporal dynamics of land use land cover change, and its impact on soil erosion in tagaw watershed, blue Nile Basin, Ethiopia[J]. Global Challenges, 2021, 5(7): 2000109.

[29] LI J, ZHU D N, ZHANG S, et al. Application of the hydrochemistry, stable isotopes and MixSIAR model to identify nitrate sources and transformations in surface water and groundwater of an intensive agricultural karst wetland in Guilin, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 231: 113205.

[30] ZHANG P, YUE F J, WANG X D, et al. Dynamic transformation and leaching processes of nitrogen in a karst agricultural soil under simulated rainfall conditions[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2025, 269: 104494.

[31] MING X X, GROVES C, WU X Y, et al. Nitrate migration and transformations in groundwater quantified by dual nitrate isotopes and hydrochemistry in a karst World Heritage site[J]. Science of the Total Environment, 2020, 735: 138907.

[32] 陆帅帅，周念清，蔡奕，等. 洞庭湖湿地潜流带地下水中氮磷迁移转化过程及驱动机制分析[J]. 水资源保护，2024，40(5)：122-130.
LU S S, ZHOU N Q, CAI Y, et al. Analysis of nitrogen and phosphorus migration and transformation and driving mechanism in hyporheic zone groundwater of Dongting Lake wetland[J]. Water Resources Protection, 2024, 40(5): 122-130.

[33] 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.
REN K, PAN X D, LIANG J P, et al. Sources and fate of nitrate in groundwater in a typical karst basin: Insights from carbon, nitrogen, and oxygen isotopes[J]. Environmental Science, 2021, 42(5): 2268-2275.

[34] 杜尧，熊耀劲，邓娅敏，等. 地质成因高铵地下水研究进展[J]. 水文地质工程地质，2025，52(1)：23-31.
DU Y, XIONG Y J, DENG Y M, et al. Research progress on geogenic-contaminated high ammonium groundwater[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2025, 52(1): 23-31.

[35] 张安广，梁莹，马瑞. 地表水-地下水相互作用下 NH_4-N 的吸附/解吸行为及其对 N 迁移转化的影响[J]. 地球科学，2024，49(10)：3761-3772.
ZHANG A G, LIANG Y, MA R. Adsorption/desorption behavior of NH_4-N under surface water-groundwater interaction and its impact on N migration and transformation[J]. Earth Science, 2024, 49(10): 3761-3772.

[36] ZHANG Y, LI F D, ZHANG Q Y, et al. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface-and ground-waters using environmental isotopes[J]. Science of the Total Environment, 2014, 490: 213-222.

[37] CHEN X, JIANG C L, ZHENG L G, et al. Identification of nitrate sources and transformations in basin using dual isotopes and hydrochemistry combined with a Bayesian mixing model: Application in a typical mining city[J]. Environmental Pollution, 2020, 267: 115651.

[38] CARREY R, BALLESTÉ E, BLANCH A R, et al. Combining multi-isotopic and molecular source tracking methods to identify nitrate pollution sources in surface and groundwater[J]. Water Research, 2021, 188: 116537.

[39] NIKOLENKO O, JURADO A, BORGES A V, et al. Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: A review[J]. Science of the Total Environment, 2018, 621: 1415-1432.

[40] TORRES-MARTÍNEZ J A, MORA A, MAHLKNECHT J, et al. Determining nitrate and sulfate pollution sources and transformations in a coastal aquifer impacted by seawater intrusion-a multi-isotopic approach combined with self-organizing maps and a Bayesian mixing model[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126103.

[41] WANG S Y, GAO Y, JIA J J, et al. Vertically stratified water source characteristics and associated driving mechanisms of particulate organic carbon in a large floodplain lake system[J]. Water Research, 2022, 209: 117963.

[42] HAO Z, GAO Y, YANG Y, et al. Determining nitrogen fate by hydrological pathways and impact on carbonate weathering in an agricultural karst watershed[J]. International Soil and Water Conservation Research, 2023, 11(2): 327-338.

[43] HUSIC A, FOX J, MAHONEY T, et al. Optimal transport for assessing nitrate source-pathway connectivity[J]. Water Resources Research, 2020, 56(10): e2020WR027446.

[44] SMITH R A, SCHWARZ G E, ALEXANDER R B. Regional interpretation of water-quality monitoring data[J]. Water Resources Research, 1997, 33(12): 2781-2798.

[45] MORALES-MARÍN L A, WHEATER H S, LINDENSCHMIDT K E. Assessment of nutrient loadings of a large multipurpose prairie reservoir[J]. Journal of Hydrology, 2017, 550: 166-185.
[46] DAI Y B, LANG Y C, WANG T J, et al. Modelling the sources and transport of ammonium nitrogen with the SPARROW model: A case study in a karst basin[J]. Journal of Hydrology, 2021, 592: 125763.
[47] SCHIPERSKI F, ZIRLEWAGEN J, STANGE C, et al. Transport-based source tracking of contaminants in a karst aquifer: Model implementation, proof of concept, and application to event-based field data[J]. Water Research, 2022, 213: 118145.
[48] 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.
[49] STROCK J S. Ammonification[M]//Encyclopedia of Ecology. Amsterdam: Elsevier, 2008: 162-165.
[50] WANG Z J, LI S L, YUE F J, et al. Rainfall driven nitrate transport in agricultural karst surface river system: Insight from high resolution hydrochemistry and nitrate isotopes[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, 291: 106787.
[51] HUSIC A, FOX J, ADAMS E, et al. Quantification of nitrate fate in a karst conduit using stable isotopes and numerical modeling[J]. Water Research, 2020, 170: 115348.
[52] HUSIC A, FOX J, FORD W, et al. Sediment carbon fate in phreatic karst (Part 2): Numerical model development and application[J]. Journal of Hydrology, 2017, 549: 208-219.
[53] 吴志强，潘林艳，代俊峰，等. 漓江流域岩溶与非岩溶农业小流域水体硝酸盐源解析[J]. 农业工程学报，2022，38(6)：61-71.
WU Z Q, PAN L Y, DAI J F, et al. Nitrate source apportionment of water in karst and non-karst agricultural sub-basins in the Lijiang River Basin of Guilin, Guangxi, China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, 38(6): 61-71.
[54] 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.
[55] YUE F J, LI S L, WALDRON S, et al. Rainfall and conduit drainage combine to accelerate nitrate loss from a karst agroecosystem: Insights from stable isotope tracing and high-frequency nitrate sensing[J]. Water Research, 2020, 186: 116388.
[56] 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.
[57] RIVETT M O, BUSS S R, MORGAN P, et al. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes[J]. Water Research, 2008, 42(16): 4215-4232.
[58] YAO X W, WANG J Q, HE M Y, et al. Methane-dependent complete denitrification by a single Methylomirabilis bacterium[J]. Nature Microbiology, 2024, 9(2): 464-476.
[59] XIA X H, ZHANG S B, LI S L, et al. The cycle of nitrogen in river systems: Sources, transformation, and flux[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2018, 20(6): 863-891.
[60] VISSER A N, LEHMANN M F, RÜGNER H, et al. Fate of nitrate during groundwater recharge in a fractured karst aquifer in Southwest Germany[J]. Hydrogeology Journal, 2021, 29(3): 1153-1171.
[61] BOSHERS D S, GRANGER J, TOBIAS C R, et al. Constraining the oxygen isotopic composition of nitrate produced by nitrification[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(3): 1206-1216.
[62] MENNING D M, CARRAHER-STROSS W A, GRAHAM E D, et al. Aquifer discharge drives microbial community change in karst estuaries[J]. Estuaries and Coasts, 2018, 41(2): 430-443.
[63] PRONK M, GOLDSCHEIDER N, ZOPFI J. Dynamics and interaction of organic carbon, turbidity and bacteria in a karst aquifer system[J]. Hydrogeology Journal, 2006, 14(4): 473-484.
[64] HE Q F, YANG P H, YUAN W H, et al. The use of nitrate, bacteria and fluorescent tracers to characterize groundwater recharge and contamination in a karst catchment, Chongqing, China[J]. Hydrogeology Journal, 2010, 18(5): 1281-1289.
[65] ZHAO W H, LUO M M, CHEN J, et al. Nitrogen response and transformation processes in karst water system using bacterial indicators[J]. Journal of Hydrology, 2025, 660: 133442.
[66] GAI R X, BAO J, XIU W, et al. Linking microbial communities and molecular transformations of dissolved organic matter to the fate of nitrogen in karst aquifers[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2025, 130(9): e2025JG008961.
[67] SUOLANG Y, LUO W X, MA J W, et al. Extreme precipitation alters soil nitrogen cycling related microbial community in karst abandoned farmland[J]. Applied Soil Ecology, 2024, 197: 105345.
[68] CHEN X L, PELTIER E, STURM B S M, et al. Nitrogen removal and nitrifying and denitrifying bacteria quantification in a stormwater bioretention system[J]. Water Research, 2013, 47(4): 1691-1700.
[69] MEDRIANO C A, CHAN A, DE SOTTO R, et al. Different types of land use influence soil physiochemical properties, the abundance of nitrifying bacteria, and microbial interactions in tropical urban soil[J]. Science of the Total Environment, 2023, 869: 161722.
[70] ZOU H, HE J T, CHU Y J, et al. Revealing discrepancies and drivers in the impact of lomefloxacin on groundwater denitrification throughout microbial community growth and succession[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133139.
[71] BAO J, WU X S, ZHANG Q, et al. Unveiling the nitrogen transport and transformation in different karst aquifers media[J]. Journal of Hydrology, 2023, 620: 129335.
[72] ZHANG Z C, CHEN X, CHENG Q B, et al. Coupled hydrological and biogeochemical modelling of nitrogen transport in the karst critical zone[J]. Science of the Total Environment, 2020, 732: 138902.
[73] FIDELIBUS M D, BALACCO G, GIOIA A, et al. Mass transport triggered by heavy rainfall: The role of endorheic basins and epikarst in a regional karst aquifer[J]. Hydrological Processes, 2017, 31(2): 394-408.
[74] ZHANG Z C, CHEN X, LI S L, et al. Linking nitrate dynamics to water age in underground conduit flows in a karst catchment[J]. Journal of Hydrology, 2021, 596: 125699.
[75] HUSIC A, FOX J, ADAMS E, et al. Nitrate pathways, processes, and timing in an agricultural karst system: Development and

application of a numerical model[J]. Water Resources Research, 2019, 55(3): 2079-2103.

[76] MO X N, BAO J, ZHANG Q, et al. Spatial heterogeneity of nitrogen transformation in karst groundwater: Influences of porosity types and land use[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 118176.

[77] YANG P H, WANG Y Y, WU X Y, et al. Nitrate sources and biogeochemical processes in karst underground rivers impacted by different anthropogenic input characteristics [J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 114835.

[78] WHITE W B. Contaminant transport in karst aquifers: Systematics and mechanisms[C]//Karst Groundwater Contamination and Public Health. Cham: Springer, 2018: 55-81.

[79] SU C, ZHANG X Q, SUN Y W, et al. Hydrochemical characteristics and evolution processes of karst groundwater in Pingyin karst groundwater system, North China[J]. Environmental Earth Sciences, 2023, 82(2): 67.

[80] 陈余道，程亚平，蒋亚萍，等. 岩溶地下河反硝化作用的有限性：一个碳酸盐岩管道的实验研究[J]. 环境科学学报，2016，36(10)：3629-3635.
CHEN Y D, CHENG Y P, JIANG Y P, et al. Limitation of denitrification in karst subterranean river: A carbonate-conduit experimental study[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10): 3629-3635.

[81] ROCO C A, BERGAUST L L, SHAPLEIGH J P, et al. Reduction of nitrate to nitrite by microbes under oxic conditions[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2016, 100: 1-8.

[82] ZHOU S L, ZHANG Y R, HUANG T L, et al. Microbial aerobic denitrification dominates nitrogen losses from reservoir ecosystem in the spring of Zhoucun reservoir [J]. Science of the Total Environment, 2019, 651: 998-1010.

[83] COJEAN A N Y, ZOPFI J, GERSTER A, et al. Direct O_2 control on the partitioning between denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in lake sediments[J]. Biogeosciences, 2019, 16(23): 4705-4718.

[84] ZHANG P, WANG X D, YUE F J, et al. Dynamic characteristics of nitrogen transport in various land use in a typical karst catchment during rainfall events[J]. Environmental Earth Sciences, 2023, 82(13): 332.

[85] HUSIC A, FOX J, AL AAMERY N, et al. Seasonality of recharge drives spatial and temporal nitrate removal in a karst conduit as evidenced by nitrogen isotope modeling[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2021, 126(10): e2021JG006454.

[86] 罗明明，陈静，季怀松，等. 岩溶管道与裂隙介质间溶质交换研究进展[J]. 地球科学，2023，48(11)：4202-4213.
LUO M M, CHEN J, JI H S, et al. Review of solute exchange between karst conduit and matrix[J]. Earth Science2023, 48(11): 4202-4213.

[87] YUE F J, LI S L, WALDRON S, et al. Source availability and hydrological connectivity determined nitrate-discharge relationships during rainfall events in karst catchment as revealed by high-frequency nitrate sensing[J]. Water Research, 2023, 231: 119616.

[88] CHEN X, ZHANG Z C, SOULSBY C, et al. Characterizing the heterogeneity of karst critical zone and its hydrological function: An integrated approach[J]. Hydrological Processes, 2018, 32(19): 2932-2946.

[89] BLAEN P J, KHAMIS K, LLOYD C, et al. High-frequency monitoring of catchment nutrient exports reveals highly variable storm event responses and dynamic source zone activation[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2017, 122(9): 2265-2281.

[90] VAUGHAN M C H, BOWDEN W B, SHANLEY J B, et al. High-frequency dissolved organic carbon and nitrate measurements reveal differences in storm hysteresis and loading in relation to land cover and seasonality[J]. Water Resources Research, 2017, 53(7): 5345-5363.

[91] HUEBSCH M, FENTON O, HORAN B, et al. Mobilisation or dilution? Nitrate response of karst springs to high rainfall events[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2014, 18(11): 4423-4435.

[92] ÇALLı K Ö, CHIOGNA G, BITTNER D, et al. Karst water resources in a changing world: Review of solute transport modeling approaches [J]. Reviews of Geophysics, 2025, 63(1): e2023RG000811.

[93] DAI J F, PAN L Y, DENG Y, et al. Modified SWAT model for agricultural watershed in karst area of southwest China [J]. Agriculture, 2025, 15(2): 192.

[94] GAO Y, XU Z X, LI S, et al. Modeling monthly nitrate concentration in a karst spring with and without discrete conduit flow[J]. Water, 2022, 14(10): 1622.

（责任编辑　李贶家）