

doi:10.7515/JEE201204002

$\delta^{13}\text{C}$ -DIC在河流风化和碳生物地球化学过程中的应用

李思亮, 刘丛强, 丁 虎, 韩贵琳

(中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 河流是联接陆地和水生生态系统间物质输送的重要纽带, 将陆地大量物质传输到海洋, 同时影响着全球碳循环。本研究利用 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 探讨了我国西南喀斯特地区不同尺度流域的河流风化过程, 以及可能的生物地球化学过程对河流碳来源估算的影响。通过分析碳同位素组成以及和水化学之间的联系, 建立了碳同位素与特征离子比端元混合模型, 直观证实和估算了西南北盘江流域硫酸对碳酸盐岩有强烈风化作用, 结果表明北盘江流域中约有 1/4 的 DIC 来源于硫酸风化的碳酸盐岩。然而在受农业活动影响显著的典型喀斯特小流域中, 地下河发育, 相对于大尺度流域有较高的碳酸盐岩风化速率, 水体中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 DIC 主要受到碳酸盐岩溶解和土壤 CO_2 影响, 同时农业输入还原态氮肥的硝化作用不容忽视。而且地下河出露到地表后有较高的 PCO_2 还将向大气返还一定量的 CO_2 。综上所述, $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 可以帮助我们更准确理解流域风化, 碳的生物地球化学过程乃至全球碳循环。

关键词: 溶解无机碳; 碳同位素; 河流; 化学风化

中图分类号: P597.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2012)04-0929-07

The application of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC on weathering and biogeochemical processes of carbon in rivers

LI Si-liang, LIU Cong-qiang, DING Hu, HAN Gui-lin

(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The river is the important link between land and aquatic ecosystem, which takes a large of material to ocean and impacts the global carbon cycle. Here, water chemical and carbon isotopic evidence from different scale catchments in Southwest China to ascertain the chemical weathering and carbon sources as well as impacting factors. The relationship of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC versus chemical ion ratios demonstrate that sulfuric acid derived from oxidation of pyrite is also an important agent of rock weathering in Beipan River. The result shows that around 25% of the HCO_3^- in Beipan River originated from the interaction between carbonate minerals and sulfuric acid based on the Mixing diagrams between carbonic acid weathering and sulfuric acid weathering according to the relationships between $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and major ions. There is high carbonate weathering in the Houzhai catchment relative to other catchment, Southwest China, which is a small typical karstic catchment with the developed subterranean conduits and frequent agricultural activity. The $\delta^{13}\text{C}$ and DIC characters in Houzhai catchment are thereby considered to be mainly impacted from soil CO_2 and weathering of carbonate rocks. Meanwhile, the nitrate derived from agricultural activity might shift the $\delta^{13}\text{C}$ -DIC. Furthermore, the higher PCO_2 contents in subterranean conduits compared to that of surface stream leads to part of CO_2 evasion to the atmosphere

收稿日期: 2012-07-03

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-102); 国家自然科学基金(41021062, 41130536)

通讯作者: 李思亮, E-mail: lisiliang@vip.skleg.cn

after groundwater discharging into streams. In brief, $\delta^{13}\text{C-DIC}$ can be useful to understand the carbon biogeochemical processes in rivers, which is important to assess the weathering and global carbon cycle.

Key words: Dissolved inorganic carbon; Carbon isotope; River; Chemical weathering

河流不仅仅是联系陆地和海洋的纽带,而且也是陆地水生生态系统重要的组成部分,针对河流的生物地球化学过程和物质循环研究可以促使我们更好地理解流域生态和环境状况及自然和人为活动的影响。在以往的河流物质循环研究中,科学家们更多地重视河流传输物质通量,尤其是河流各种碳形态通量和流域岩石化学风化 (Meybeck, 1987; Ludwig et al, 1996), 以及基于化学风化生成的 HCO_3^- 输出通量。由于地表不同碳库有相异的碳同位素值,利用河流溶解无机碳 (dissolved inorganic carbon, DIC) 碳同位素值的研究相继出现以确定河流中碱度的来源 (Hitchon and Krouse, 1972; Aucour et al, 1999; Das et al, 2005; Singh et al, 2005; Spence and Telmer, 2005; 刘丛强等, 2007; Li et al, 2008, 2010)。

河流溶解无机碳主要来源碳酸盐矿物溶解、土壤 CO_2 和大气 CO_2 溶解。一般情况下碳酸盐矿物和土壤 CO_2 是河流碱度的主要来源 (Das et al, 2005; Singh et al, 2005; Li et al, 2008)。溶解无机碳碳同位素 ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) 可以用来辨识河流中 DIC 来源,迁移和生物地球化学转化过程,从而科学地认识河流过程对区域/全球碳循环的影响。海相碳酸盐矿物碳同位素值一般认为在 0‰ 左右,土壤 CO_2 的碳同位素值依赖于流域植被类型和土壤 CO_2 与大气交换过程 (Clark and Fritz, 1997; Hoefs, 2009)。由于光合作用的途径不同, C_3 植物与 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有明显差异性, C_3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -27‰ 左右, C_4 植物在 -12.5‰ 左右 (Vogel, 1993), 有机质氧化生成土壤 CO_2 继承土壤有机质的同位素特征,但由于土气界面扩散等可导致土壤 CO_2 同位素值偏正达 +4.4‰ (Cerling et al, 1991)。

近年来的研究表明,河流碳及其同位素值不但受化学风化端元的影响,而且还受土地利用变化、硫化物氧化、人为施入氮肥、河流水文、矿山活动、酸沉降和藻类吸收转化等过程影响 (Spence and Telmer, 2005; Raymond et al, 2008; Ali and Atekwana, 2009; Li et al, 2010; 李军等, 2010; Brunet et al, 2011; Wang et al, 2011)。上世纪末有研究者通过测试加拿大 Lawrence 河 $\delta^{13}\text{C-DIC}$ 值指出河流呼吸作用和静水水体 (水库) 光合作用影响着河流碳循环 (Yang et al, 1996)。Hélie et al (2002) 在

Lawrence 河再次测试 $\delta^{13}\text{C-DIC}$ 值,经过分析发现与前期的研究结果有较大差别,他们认为不同采样时间的水文和气温等造成了这种差别,这表明了河流碳循环的复杂性。本文以西南喀斯特流域为例,探讨 $\delta^{13}\text{C-DIC}$ 在河流风化中的应用,以及河流碳生物地球化学过程对其同位素值的影响。

1 材料和方法

1.1 研究区

西南地区岩溶地貌集中连片,面积约 55 万 km^2 , 占全国岩溶面积的 15.97%, 是全球三大碳酸盐岩出露集中连片区中面积最大、岩溶发育最强烈的典型地区。主要分布在以贵州为中心的滇、黔、桂、湘、鄂、川、渝地区,横跨云贵高原和广西丘陵,地势总体上西高东低。贵州省地处东亚岩溶区域中心,也是我国碳酸盐岩分布面积最大、岩溶最发育的省区。贵州碳酸盐岩出露面积 13 万 km^2 , 占全省总面积的 73.6% (袁道先, 1993; 刘丛强等, 2007)。本研究选取了两个不同尺度流域为研究对象,一是北盘江流域,位于 $25^\circ \sim 27^\circ\text{N}$, $104^\circ \sim 106^\circ\text{E}$, 属珠江上游 (Li et al, 2008), 发源于云南省沾益县,主要流经贵州省。流域中上游碳酸盐岩分布广泛,在中上游区域二叠系、三叠系碳酸盐岩、含煤岩组分布广泛,下游部分区域分布碎屑岩。北盘江由西北流向东南,气候垂直变化大,地势西北高东南低,河谷切割较深,地面保水能力较差,地形起伏大,水土流失严重 (韩至均和金占省, 1996)。二是贵州中部高原面上普定后寨小流域,位于 $26^\circ 13' 3'' \sim 26^\circ 15' 3''\text{N}$, $105^\circ 41' 27'' \sim 105^\circ 43' 28''\text{E}$ (Li et al, 2010), 流域面积 81 km^2 , 年降水量 1400 mm, 地势起伏不大。流域内碳酸盐岩广为分布出露地层为三叠系中统关岭组,岩性为灰岩、白云岩、泥质灰岩及页岩夹泥质白云岩,流域地下河,落水洞广泛发育 (章程和袁道先, 2004; 王腊春等, 2007)。

1.2 采样和分析

在北盘江流域采集雨季河水和泉水,在普定后寨河采集河水、地下河和泉水等,同时对该流域出口处地下河、未混合前河水及总出口水体进行了一个水文年的采样。用便携式仪器现场测定 pH、水温 (T)、电导 (EC), 用 HCl 滴定法分析水样碱度。用醋酸纤维滤膜过滤后分装水样,在用于测定阳离子

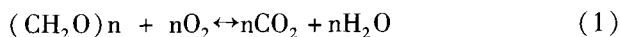
的水样中加入超纯 HCl 酸化至 $\text{pH} < 2$, 测定阴离子的样品不作处理, 皆密封保存, 分别用 ICP-OES 和 IC (Dionex ICS-90) 测定。对于测定 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 的水样, 加入 HgCl_2 毒化后用封口胶 (Parafilm 膜) 密封盖紧, 在实验室根据 Atekwana and Krishnamurthy 的方法 (1998), 将水样注入已抽好真空放有浓磷酸和小磁棒的玻璃瓶中, 水浴加热, 在高真空线上萃取, 通过冷阱分离, 收集纯的 CO_2 气体, 再用 MAT-252 质谱仪测定 $\delta^{13}\text{C}$ 值。测定值相对于国际标准 PDB, $\delta^{13}\text{C}$ 分析误差小于 0.1‰ 。

2 结果与讨论

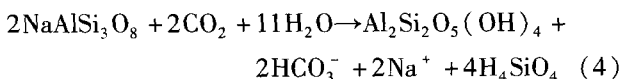
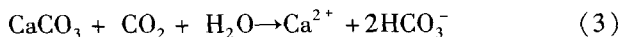
2.1 河流 DIC 主要来源

研究区域水体 pH 大都在 $7 \sim 8$, 结合水化学离子, 根据 Clark and Fritz (1997) 提供公式计算可以得知, 在研究区水体中, 绝大多数水样中 HCO_3^- 占 DIC 的 95% 以上, 表明 HCO_3^- 是 DIC 的主要组成部分。在以下的讨论中, 就以 HCO_3^- 为对象进行讨论。 HCO_3^- 浓度在 $1.0 \sim 5.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 北盘江河流中 HCO_3^- 浓度均值为 $2.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而后寨河流域均值为 $3.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水体中阴离子组成以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 在大多数水样中都超过阴离子总当量的 90%。一般认为河流中的 HCO_3^- 主要来源于 CO_2 驱动的碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化 (Amiotte-Suchet et al, 1999; Gaillardet et al, 1999), 即大气 CO_2 和土壤 CO_2 溶解水体后, 与岩石反应生成 HCO_3^- :

1) CO_2 溶解:



2) 碳酸盐岩 (以石灰岩为例) 和硅酸盐岩 (以钠长石为例) 风化:

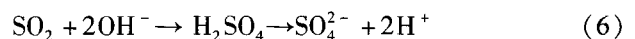
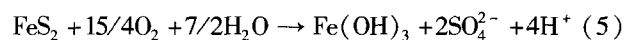


大气 CO_2 由于在纯水中的溶解度低, 平衡时水体中 DIC 约为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Karim and Veizer, 2000), 而喀斯特地区由于碳酸盐岩的快速溶解, 河流中的碱度远远高于大气 CO_2 的溶解, 所以在讨论河流中 DIC 主要来源时不考虑大气 CO_2 的贡献, 这也与大多数河流的研究类似 (Aucour et al, 1999; Galy and France-Lanord, 1999; Telmer and Veizer, 1999; Karim and Veizer, 2000; Barth et al, 2003;

Wachniew, 2006)。本研究流域中, 与主要阴离子相对的是, 在绝大多数水样中 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 占阳离子的 90%, 表明水化学主要特征由岩性控制为主 (Li et al, 2008, 2010)。同时喀斯特地区由于硅酸盐岩分布面积小, 且矿物溶解慢, 在本研究中主要考虑碳酸盐岩的风化作用。

2.2 碳酸盐岩风化影响因素

前期有学者在西南喀斯特乌江流域的研究认为硫酸可能是重要的碳酸盐岩风化因子 (Han and Liu, 2004), 发源于喜马拉雅山的河流中也有类似的发现 (Galy and France-Lanord, 1999; Karim and Veizer, 2000; 李军等, 2010)。由于硫化物在上地壳沉积岩中广泛存在, 同时煤等化学燃料也包含有机硫, 城市酸雨也含 SO_2 等 (Berner and Berner, 1996; Han and Liu, 2006; Lerman and Wu, 2006), 这些都可能是潜在的岩石风化酸来源:



Spence and Telmer (2005) 在加拿大河流测定了水体中溶解态碳硫同位素值, 发现还原态硫氧化生成硫酸风化岩石向水体贡献了大量 HCO_3^- , 同时同位素证据也支持这一研究结果。北盘江流域水体中 $[\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3]$ 在 $0 \sim 1$, 主要集中在 $0.1 \sim 0.4$, 而在有较高 $[\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3]$ 离子比的水样也有较正的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值, 同时 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值也随 $[\text{SO}_4]/[\text{Ca} + \text{Mg}]$ 升高而偏正, 随 $[\text{HCO}_3]/[\text{Ca} + \text{Mg}]$ 升高而偏负 (图 1)。蒋颖魁等 (2007) 利用硫同位素证明贵州乌江流域 SO_4^{2-} 主要来源于硫化矿物的氧化, 由此也表明该流域中硫酸应是重要的碳酸盐岩风化因子。仅是硫酸风化碳酸盐岩, $[\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3]$ 应为 1, 且 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值在 0‰ 左右。由于北盘江流域 POC 碳同位素值在 -24‰ 左右, 而仅是土壤 CO_2 风化碳酸盐岩, $[\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3]$ 应为接近 0, $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值则在 -12‰ 左右, 由于北盘江水力梯度大, 在不考虑河流过程如沉淀, 水生光合作用, 水气交换和硅酸盐岩风化贡献的条件下, 由图 1 可以设立两端元混合方程来估算硫酸参与北盘江碳酸盐岩风化的程度:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{riv}} \left(\frac{\text{HCO}_3}{\text{Ca} + \text{Mg}} \right)_{\text{riv}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{sulf}} \alpha_{\text{sulf}} \left(\frac{\text{HCO}_3}{\text{Ca} + \text{Mg}} \right)_{\text{sulf}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} \alpha_{\text{carb}} \left(\frac{\text{HCO}_3}{\text{Ca} + \text{Mg}} \right)_{\text{carb}} \quad (8)$$

$$\alpha_{\text{sulf}} + \alpha_{\text{carb}} = 1 \quad (9)$$

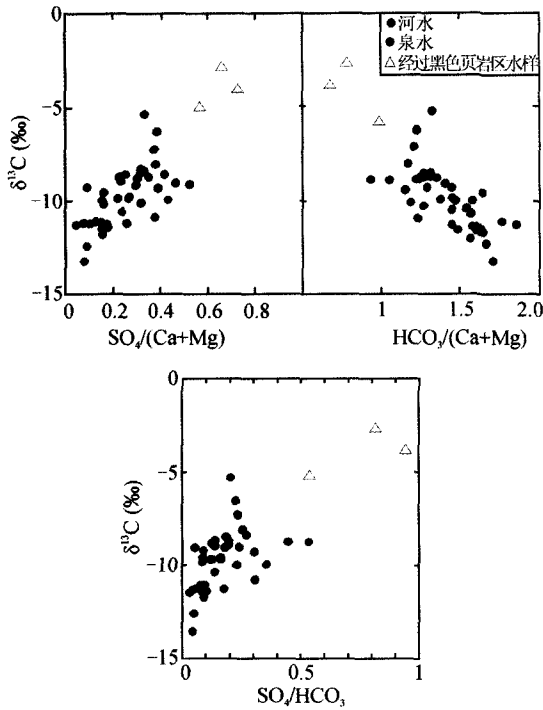
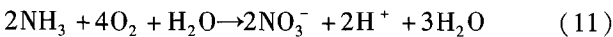


图1 贵州北盘江流域 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 与主离子比 (mol/mol) 关系
 Fig. 2 The relationships between carbon isotopes and major elemental ratios at the Beipan river in Guizhou province

其中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{riv}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{sulf}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 分别表示河水中、水中硫酸风化碳酸盐岩以及碳酸风化碳酸盐岩产生的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值, α_{surf} 和 α_{carb} 分别表示硫酸和碳酸风化岩石产生 DIC 占河水中 DIC 的比例。北盘江干流总出口水体中 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值为 -8.7‰ , 结合水化学离子比由此可粗略估算北盘江流域约有 63% 的碱度来源于碳酸盐岩, 37% 的碱度来源于土壤 CO_2 , 大多数水样中硫酸风化碳酸盐岩的碱度在 $1/5 \sim 1/3$, 而在流域总出口处其风化的碱度约占总碱度的 25%。尽管由于端元的不均一性和河流过程的复杂性, 其估算有一定偏差, 但肯定的是硫酸是北盘江流域重要的风化因子。

在流域中的碳硫耦合受到关注的同时, 由于还原态氮肥的广泛使用, 其氧化过程伴随着 H^+ 产生, 在喀斯特地区也会促使碳酸盐岩溶解:



Perrin et al (2008) 在法国南部几个农业流域的研究表明, 河水硝酸盐升高与其碱度下降呈相关性, 由此推断碳酸盐岩地区农业活动输入氮肥对岩石应当有较强的风化作用, 并据此估算硝酸参与的碳酸盐岩风化碳通量可占全球岩石风化碳通量的

1.3% ~ 3.1%。随后 Brunet et al (2011) 随后用 DIC 浓度、 $\delta^{13}\text{C}$ 与硝酸盐的相关关系更准确地证明了农业还原态氮氧化生成硝酸, 参与岩石风化向河流贡献了大量碱度。普定后寨流域有近 20% 的面积为耕地, 流域水体中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值在 $0 \sim 0.34$ (图 2), 由图可得知, 该流域尽管部分水样有较高的 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值, 但碳同位素值为 -11‰ 左右, 也许是硝态氮肥直接进入水体并未参与碳酸盐岩风化, 但夏季雨热同期, 同时也是农业施肥时期, 部分水样中碳同位素值随着 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值增加而略有不断偏正的趋势, 似乎表明硝酸可能参加了流域中碳酸盐岩风化。

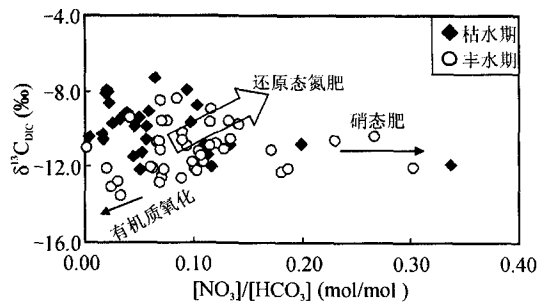


图2 普定后寨河 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 与 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 关系图
 Fig. 2 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC value against $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ ratio at Houzhai catchment, Puding

2.3 小流域 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 季节变化和影响因素

普定后寨河是典型的喀斯特小流域, 地表河和地下河相互关联和作用, 流域总出口处 (No. 13) 有流量接近的地下河 (No. 12) 和地表河 (No. 14), 最终地表河和地下河在总出口处汇合在一起流出。流域枯水期 DIC 浓度范围为 $2.4 \sim 5.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $4.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而丰水期均值为 $3.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 略低于枯水期。针对流域总出口处采样点一水文年每月采样也表明雨季有略低的 DIC 含量, 如图 3 示, DIC 和碳同位素有明显的季节变化, 即夏季有较低的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 和 DIC 含量, 地下河 (No. 12) 和地表河 (No. 14) 雨季 (5—10 月) $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 均值分别为 -10.2‰ 和 -9.1‰ , 干季分别为 -7.6‰ 和 -7.2‰ , 这说明 DIC 不仅仅受稀释作用影响, 而且还受夏季土壤呼吸产生的 CO_2 和季风条件下夏季降雨溶解土壤 CO_2 的影响。

$\delta^{13}\text{C}$ 和 DIC 季节变化的季节变化规律也与其他研究类似 (Cane and Clark, 1999; Doctor et al, 2000), 他们认为雨季稀释和生物活动有重要影响。Ottawa 河水样秋季相对于春季富集 ^{13}C , 是由于河流

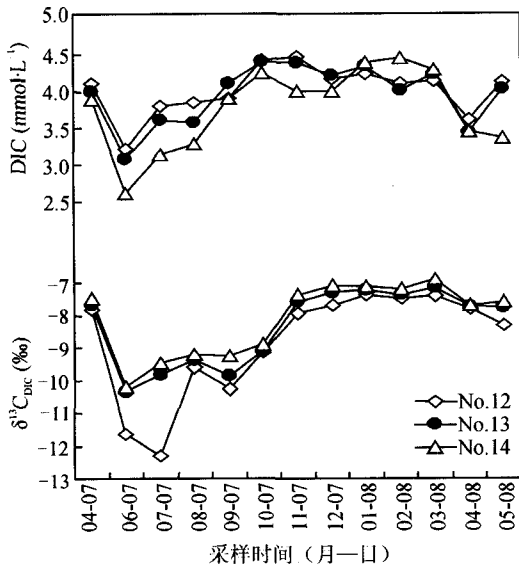


图3 后寨河出口处水体 DIC 和其同位素组成
Fig.3 Monthly variation of carbon isotopic composition and contents of DIC at the outlets of Houzhai catchment

光合作用和土壤呼吸作用不同时间起控制影响作用所导致 (Telmer and Veizer, 1999)。而Amiotte-Suchet et al (1999) 发现法国 Strengbach 小盆地里 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 夏季为 -20‰ , 而冬季为 -26‰ , 他们分析认为夏季土壤 CO_2 的快速扩散和冬季降雨提高土壤与水体 CO_2 交换率引起的。Wachniew (2006) 在波兰 Vistula 河研究表明 7 月相对 10 月温暖, 河水有相对多的土壤 CO_2 贡献, 所以有较负的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值。后寨河流域由于水体大多流动较快, 光合作用不显著, 故其季节变化主要由夏季土壤 CO_2 的较多供给和频繁的雨水将土壤 CO_2 带入水体所致。

2.4 河流过程对 $\delta^{13}\text{C}$ 和 DIC 的影响

河流过程影响着地表水生系统碳生物地球化学循环, 包括水气交换、水生光合作用、有机质降解和方解石沉淀等 (Karim and Veizer, 2000; Wang et al, 2007, 2011)。水气 CO_2 交换如达到同位素平衡, 将有约 $+8\text{‰}$ 的同位素分馏 (Zhang et al, 1995), 即大气 CO_2 同位素为 -8‰ , 如果水体长期与交换达到同位素平衡, 其水体中 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值将接近 0‰ 。方解石沉淀一般引起较小的同位素分馏 (Zhang et al, 1995; Clark and Fritz, 1997), 可以忽略。Yang et al (1996) 在加拿大 St. Lawrence 河发现由于水气 CO_2 同位素交换和水生光合作用大圣劳伦斯湖 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 相对支流偏正, 藻类一般优先利用 ^{12}C , 导致水体残余 DIC 富重同位素。也有研究表明西南乌江流域

水库中夏季水体表层有较正的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值, 而底层由于受呼吸作用影响而有较负的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值 (Yu et al, 2008; Wang et al, 2011)。

相对普定后寨河的水文条件, 光合作用和水体中的有机质降解应不是主要因素。经 pH 值、水化学组成计算得到方解石饱和常数 SI 多大于 0, 说明方解石沉淀作用是存在的。而地下河和地表河水不同季节的 $\log\text{PCO}_2$ 表现出地下河高于地表水、夏季明显高于冬季的特征, 且 $\log\text{PCO}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 呈一定的反相关 (图 4), 表明地下河的发育明显受土壤 CO_2 影响, 同时部分水样有较高的 PCO_2 , 其 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 可达 -14‰ 左右。后寨流域硅酸盐风化较少, 说明较负的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值主要由于高浓度土壤 CO_2 与水样中 DIC 部分平衡所致 (Clark and Fritz, 1997; Amiotte-Suchet et al, 1999)。

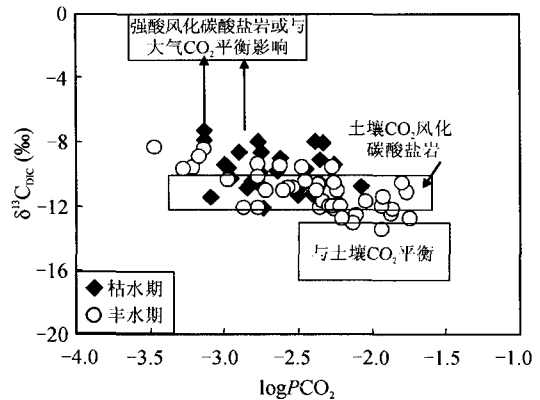


图4 后寨河流域水体 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 和 $\log\text{PCO}_2$ 之间的联系
Fig.4 Plot showing $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon against $\log\text{PCO}_2$ at the Houzhai catchment

由于水体过饱和作用, 河流水面向大气释放 CO_2 也是河流碳循环的重要环节 (Aucour et al, 1999; Wang et al, 2007)。Wang et al (2007) 对长江进行了估算, 结果展示在上世纪 90 年代, 每年有近 15.3 百万吨碳通过 CO_2 释放返还到大气。在本研究中, 由于小流域水面不易估算, 且地下河发育, 故此没有尝试估算水面向大气返还的 CO_2 量。但得一提的是, 后寨河流域水体的 PCO_2 高于大气 PCO_2 , 其在地下河水中尤其明显, 如果地下河水 PCO_2 在短时间内达到流域地表水的 PCO_2 状态, 则会向大气释放碳通量为 $1 \times 10^7 \text{ mol C} \cdot \text{a}^{-1}$, 可达流域总输出 DIC 的 6%。表明喀斯特流域过程中碳的演化有其特有的规律。

3 结论与展望

流域溶解无机碳和其同位素值,可以帮助理解河流的碳生物地球化学循环,包括流域风化和河流生物地球化学过程,但是需要注意的是 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 应当也必须结合水化学、流域地质和人为活动等条件才能提供准确的信息。本研究利用 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 和水化学证实了西南喀斯特流域不仅仅是 CO_2 驱动了碳酸盐岩的风化,硫酸和硝酸都是重要的影响因素,尽管在不同的流域中有相异的权重。同时河流过程有诸多因素影响 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 的取值,在利用其讨论端元应注意甄别。目前国内这方面的研究还比较分散,由于碳、氮、硫等生源要素循环的耦合关联过程、河流过程对生源要素的转化等,分析技术还需要综合集成,系统性的研究也许才能更好地评估流域碳生物地球化学循环以及其区域/全球碳循环的意义。

参考文献

- 韩至均,金占省. 1996. 贵州省水文地质志[M]. 北京:地震出版,1-96. [Han Z J, Jin Z S, 1996. Hydrology of Guizhou Province, China[M]. Beijing: Seismology Press, 1-96.]
- 李军,刘丛强,李龙波,等. 2010. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响[J]. 地球化学, 39(4): 305-313. [Li J, Liu C Q, Li L B, et al. 2010. The impacts of chemical weathering of carbonate rock by sulfuric acid on the cycling of dissolved inorganic carbon in Changjiang River water[J]. *Geochimica*, 39(4): 305-313.]
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环:西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京:科学出版社,1-264. [Liu C Q. 2007. Biogeochemical Processes and Cycling of Nutrients in the Earth's Surface: Chemical Erosion and Nutrient Cycling in Karstic Catchments, Southwest China [M]. Beijing: Science Press, 1-264.]
- 蒋颖魁,刘丛强,陶发祥. 2007. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究[J]. 水科学进展, 18(4): 558-565. [Jiang Y K, Liu C Q, Tao F X. 2007. Sulfur isotope composition characters of Wujiang river water in Guizhou province [J]. *Advances in Water Science*, 18(4): 558-565.]
- 王腊春,史运良,杨勇. 2007. 贵州普定后寨河流域岩溶离子径流特征分析[J]. 贵州科学, 25(2): 51-55. [Wang L C, Shi Y L, Yang Y. 2007. The analysis of ion flow characteristics at Houzhai underground river basin in Puding County[J]. *Guizhou Science*, 25(2): 51-55.]
- 袁道先. 1993. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1-67. [Yuan D X. 1993. Karst of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1-67.]
- 章程,袁道先. 2004. 典型岩溶地下河流域水质变化与土地利用的关系——以贵州普定后寨地下河流域为例[J]. 水土保持学报, 18(5): 134-137+183. [Zhang C, Yuan D X. 2004. Hydrochemical variation of typical karst subterranean stream basin and its relationship with landuse change [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 18(5): 134-137+183.]
- Ali H N, Atekwana E A. 2009. Effect of progressive acidification on stable carbon isotopes of dissolved inorganic carbon in surface waters[J]. *Chemical Geology*, 260(1-2): 102-111.
- Amiotte-Suchet P, Aubert D, Probst J L, et al. 1999. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment; the Strengbach case study (Vosges mountains, France)[J]. *Chemical Geology*, 159(1): 129-145.
- Atekwana E A, Krishnamurthy R V. 1998. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique [J]. *Journal of Hydrology*, 205(3-4): 265-278.
- Aucour A M, Sheppard, S M F, Guyomar O, et al. 1999. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system[J]. *Chemical Geology*, 159(1-4): 87-105.
- Barth J A C, Cronin A A, Dunlop J, et al. 2003. Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland)[J]. *Chemical Geology*, 200(3-4): 203-216.
- Berner E K, Berner R A. 1996. Global environment; water, air and geochemical cycles [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1-376.
- Brunet F, Potot C, Probst A, et al. 2011. Stable carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(19): 2682-2690.
- Cane G, Clark I D. 1999. Tracing Ground Water Recharge in an Agricultural Watershed with Isotopes [J]. *Ground Water*, 37(1): 133-139.
- Cerling T E, Solomon D K, Quade J, et al. 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3403-3405.
- Clark I D, Fritz P. 1997. Environmental isotopes in hydrogeology [M]. New York: Lewis Publishers, 111-169.
- Das A, Krishnaswami S, Bhattacharya S K. 2005. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India; Sources of DIC and their magnitudes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 236

- (1-2): 419-429.
- Doctor D H, Lojen S, Horvat M. 2000. A stable isotope investigation of the classical karst aquifer: evaluating karst groundwater components for water quality preservation[J]. *Acta Carsologica*, 29: 79-92.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 159(1): 3-30.
- Galy A, France-Lanord C. 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget[J]. *Chemical Geology*, 159(1-4): 31-60.
- Han G L, Liu C Q. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. *Chemical Geology*, 204(1-2): 1-21.
- Han G L, Liu C Q. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China [J]. *Science of The Total Environment*, 364(1-3): 165-174.
- Hélie J F, Hillaire-Marcel C, Rondeau B. 2002. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River-isotopic and chemical constraint [J]. *Chemical Geology*, 186(1-2): 117-138.
- Hitchon B, Krouse H R. 1972. Hydrogeochemistry of surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada—III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulphur [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(12): 1337-1357.
- Hoefs J. 2009. Stable isotope geochemistry [M]. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 48-53.
- Karim A, Veizer J. 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes [J]. *Chemical Geology*, 170(1-4): 153-177.
- Lerman A, Wu L. 2006. CO_2 and sulfuric acid controls of weathering and river water composition [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 427-430.
- Li S L, Calmels D, Han G L, et al. 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3-4): 189-199.
- Li S L, Liu C Q, Li J, et al. 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints [J]. *Chemical Geology*, 277(3-4): 301-309.
- Ludwig W, Probst J L, Kempe S. 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1): 23-41.
- Meybeck M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. *American Journal of Science*, 287(5): 401-428.
- Perrin A S, Probst A, Probst J L. 2008. 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*, 72(13): 3105-3123.
- Raymond P A, Oh N H, Turner R E, et al. 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River [J]. *Nature*, 451: 449-452.
- Singh S K, Sarin M M, France-Lanord C. 2005. Chemical erosion in the eastern Himalaya: Major ion composition of the Brahmaputra and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14): 3573-3588.
- Spence J, Telmer K. 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23): 5441-5458.
- Telmer K, Veizer J. 1999. Carbon fluxes, PCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [J]. *Chemical Geology*, 159(1-4): 61-86.
- Wachniew P. 2006. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland [J]. *Chemical Geology*, 233(3-4): 293-308.
- Wang F S, Wang Y C, Zhang J, et al. 2007. Human impact on the historical change of CO_2 degassing flux in River Changjiang [J]. *Geochemical Transactions*, doi: 10.1186/1467-4866-8-7.
- Wang F S, Liu C Q, Wang B L, et al. 2011. Disrupting the riverine DIC cycling by series hydropower exploitation in Karstic area [J]. *Applied Geochemistry*, 26: S375-S378.
- Yang C, Telmer K, Veizer J. 1996. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(5): 851-866.
- Yu Y X, Liu C Q, Wang F S, et al. 2008. Dissolved inorganic carbon and its isotopic differentiation in cascade reservoirs in the Wujiang drainage basin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 53(21): 3371-3378.
- Zhang J, Quay P D, Wilbur D O. 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(1): 107-114.