

# 荔波板寨小流域水化学和溶解 无机碳的稳定同位素特征

韩蕊荫<sup>1</sup>, 唐 杨<sup>2\*</sup>, 吴起鑫<sup>1</sup>

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 通过采集贵州荔波自然保护区内的板寨地上河小流域的地表和地下水样品, 测试了阴阳离子含量及其  $\text{HCO}_3^-$  中的  $\delta^{13}\text{C}$  同位素值, 分析不同季节该流域水体的水化学特征, 并结合  $\delta^{13}\text{C}$  同位素值探讨水体溶质的来源和水化学过程。结果表明: 小流域水体的主要阴离子为  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 二者分别占了水体总阴离子当量的 86.2% 和 10.4%, 主要阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  则分别占总阳离子当量的 76.9% 和 20.5%。河水较多的  $\text{Mg}^{2+}$  表明其可能受白云岩风化的影响。小流域水体 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值在  $-16.87\text{‰}$  至  $-10.80\text{‰}$  之间, 夏季相对于冬季偏负, 并且  $\text{HCO}_3^-$  含量与其  $\delta^{13}\text{C}$  值之间存在负相关关系, 这可能是不同季节温度和降水强度共同作用的结果。水体的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量与 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  同位素值之间存在明显正相关性, 这说明  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可能参与了小流域内碳酸盐岩的风化过程。

**关键词:** 溶解无机碳(DIC); 稳定碳同位素; 水化学; 喀斯特

中图分类号: X14; P593 文献标识码: A 文章编号: 1004-8227(2020)05-1199-07

DOI: 10.11870/cjlyzyyhj202005015

河流是地表最重要的元素循环通道, 河流水化学特征是流域内水文过程中水体与流经的环境相互作用的结果, 河水的水化学组分对河流流经地区的环境具有指示作用<sup>[1-2]</sup>。通过分析流域水体的化学组成, 不仅可以了解当地的水质和生态环境状况, 更能通过各种化学组分之间的关系来示踪元素循环的过程, 进而可以估算流域的风化侵蚀速率, 以及各种物质来源的比例等<sup>[3-6]</sup>。在水化学组分中, 溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)的主要表现形态为  $\text{HCO}_3^-$ , 是大多数天然水体中最重要的阴离子<sup>[7]</sup>。而水体 DIC 则是地表碳循环中不可忽视的载体<sup>[8-11]</sup>。

我国西南喀斯特地区分布着大面积的碳酸盐岩<sup>[12]</sup>, 碳酸盐岩风化速率远高于硅酸盐岩, 其风化作用释放 DIC 的可达硅酸盐岩的 15 倍<sup>[10]</sup>, 因此该地区也是全球碳循环中重要的碳汇地区之一。同时该地区临近我国主要的南方酸雨地

区<sup>[13,14]</sup>, 人为活动释放的大量的酸性物质( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  等)通过降水进入到地表, 参与了碳酸盐岩的风化<sup>[15,16]</sup>; 对局部地区地下水 DIC 的研究表明, 这些酸性物质的参与改变了碳酸盐岩的自然风化过程, 进而影响到地下水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  同位素组成<sup>[17]</sup>。在西南喀斯特地区岩溶参与的碳循环过程方面, 学者们进行了大量的研究。然而不同季节下环境变化对碳酸盐岩风化影响的机理, 以及  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 同位素对环境变化的响应方面的研究则相对较少。本研究选取了典型的喀斯特小流域板寨河作为研究对象, 通过在该地区开展不同季节水体化学组成及 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  同位素研究, 探讨在碳酸盐岩风化研究中的应用, 并用于揭示喀斯特风化的过程和机理, 以及人为活动释放的酸性物质对碳酸盐岩风化速率以及对  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 同位素组成的影响, 从而为探索西南喀斯特地区的碳循环过程提供科学依据。

收稿日期: 2019-09-10; 修回日期: 2019-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403109); 国家重点基础研究发展计划项目(2013CB956703); 贵州大学国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室开放课题

作者简介: 韩蕊荫(2000~), 女, 本科生, 主要研究方向环境科学专业。E-mail: 806871392@qq.com

\* 通讯作者 E-mail: tangyang@mail.gyig.ac.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

板寨河小流域位于荔波县洞塘乡西南面，地处茂兰喀斯特原始森林自然保护区核心区域（ $107^{\circ}55'E \sim 108^{\circ}05'E$ ， $25^{\circ}12'N \sim 25^{\circ}15'N$ ）。除小流域附近有少量传统农耕地（约  $40 \text{ hm}^2$ ），周边均为喀斯特原始森林所覆盖。该地属亚热带季风气候，全年日照时数平均为  $1\ 100 \text{ h}$ ，平均日照率为  $22\%$ ，无霜期  $305 \sim 315 \text{ d}$ ，年均降水量  $1\ 050 \text{ mm}$ ，年均温度  $18^{\circ}\text{C}$ ，极端最高温度为  $38.3^{\circ}\text{C}$ 、极端最低温度  $-7.4^{\circ}\text{C}$ 。板寨小流域所处区域为典型的溶岩地貌，主要分布有石炭系下统大塘阶上段、石炭系中统和第四系地层。在板寨河上游出口附近局部范围内分布有石炭系下统大塘阶上段地层，主要为层状白云岩、石灰岩。其外围分布着石炭系中统（C2）的细粒灰岩夹白云岩及生物碎屑灰岩。而在山间及洼地地表则为第四系（Q）的残坡积和冲洪积成因的粘土和粉质粘土。流域地层岩性多为石灰岩与白云岩，仅在下游排泄区附近分布有少量硅质岩地层。

### 1.2 采样与分析

本次研究的板寨河的地表河部分及周边区域位于茂兰自然保护区核心区域内。其中板寨地上河的长度约为  $4 \text{ km}$ ，分别在源头出水点（上游）、距离出水点  $1.3 \text{ km}$ （中游）、以及距离出水点  $2.6 \text{ km}$ （下游）处共设置 3 个地表水体采样点，同时在流域周边的黎明关、老瑶寨、希望小学（学校）三地设置了地下水采样点（图 1）。采样时间从 2013 年 12 月至 2014 年 9 月，按季节采集水样 4 次，共取得水样 24 个。

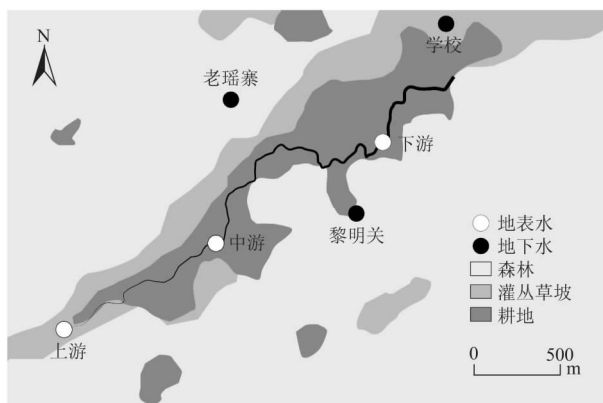


图 1 板寨河小流域和采样点位置

Fig. 1 Sample locations in Banzhai basin

在采集水样的同时现场测试其 pH 值、电导率（EC）、总溶解固体（TDS）等水化学参数，并采用酸碱中和滴定法测定其中  $\text{HCO}_3^-$  的含量。水样采用  $0.22 \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤后，装入清洁的 PP 塑料瓶中密封，采用冰袋低温保存，带回实验室作后进行后续分析测试。水样的阴离子（ $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ）采用 ICS-90 型离子色谱仪测试，分析过程中插入标样的测试误差为  $\pm 5\%$ ，阳离子（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ）采用 ICP-OES 测试，插入标样的测试误差为  $\pm 5\%$ 。水样的 DIC 采用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  酸化转为  $\text{CO}_2$  后，在真空系统中分离提纯，然后采用 Thermo Scientific MAT 253 型稳定同位素质谱仪测试其中的  $\delta^{13}\text{C}$  同位素比值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水体离子来源分析

小流域水体的主要阴阳离子含量见表 1，其中主要阴离子为  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SiO}_4^{2-}$ ，主要阳离子为  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。其中  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  分别占了水体总阴离子当量的  $86.2\%$  和  $10.4\%$ ，而  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  则占了总阳离子当量的  $76.9\%$  和  $20.5\%$ 。值得注意的是河水含有较多的  $\text{Mg}^{2+}$ ，平均可占总阳离子当量的  $33.0\%$ ，而在地下水  $\text{Mg}^{2+}$  仅占总阳离子当量的  $10.1\%$ ，表明河水流经的地区可能有较多的白云岩参与风化<sup>[18]</sup>。而在学校采样点的地下水中，则存在较多的  $\text{SO}_4^{2-}$ ，可占总阴离子当量的  $27.9\%$ ，这可能与附近地层中存在的石膏岩层有关<sup>[19]</sup>。板寨流域不同季节水体的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  离子均表现出明显的正相关关系（图 2），其中夏秋季水体的这种线性关系为极显著水平（ $r^2 > 0.99$ ），表明该地的水体可能受到海洋输送的降水的影响，而在该地雨水主要集中在夏秋季节，盛行西南季风，此时更容易接受来自大洋的水汽形成降雨，因而雨水中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  相关性更为显著<sup>[20]</sup>。

阴阳离子三角图可以分析出不同端元的化学组成来源及不同类型的岩石风化类型对水体离子组分的影响。由于本研究区几乎全部为碳酸盐岩，硅酸盐岩风化的影响可以忽略<sup>[21]</sup>。阴阳离子三角图中如果是  $\text{CO}_2$  参与碳酸盐岩的风化，则其投影点应靠近  $\text{HCO}_3^-$  一侧；如果碳酸盐岩全部由  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与风化，则其投影应该位于阴离子三角

表 1 板寨小流域水体阴阳离子含量 (meq. L<sup>-1</sup>) 及 δ<sup>13</sup>C 同位素值  
Tab. 1 Content (meq. L<sup>-1</sup>) and δ<sup>13</sup>C isotopic values of water in Banzhai watershed

时间	采样点	δ <sup>13</sup> C (‰)	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
2013-12	黎明关	-13.42	3.65	0.42	0.06	0.02	3.76	0.46	0.03	0.05
2013-12	瑶寨	-14.05	3.74	0.60	0.02	0.00	3.99	0.32	0.03	0.12
2013-12	学校	-11.07	5.36	0.62	0.56	0.20	4.62	1.52	0.31	0.17
2013-12	上游	-15.42	2.89	1.38	0.03	0.02	3.79	0.21	0.04	0.10
2013-12	中游	-13.13	2.72	1.33	0.03	0.02	3.97	0.23	0.04	0.07
2013-12	下游	-12.04	2.70	1.21	0.05	0.02	3.51	0.30	0.05	0.02
2014-03	黎明关	-13.73	3.40	0.32	0.10	0.02	3.39	0.43	0.04	0.08
2014-03	瑶寨	-12.32	2.83	0.37	0.02	0.01	2.85	0.37	0.05	0.05
2014-03	学校	-10.80	5.18	0.59	0.46	0.24	3.88	2.04	0.40	0.33
2014-03	上游	-14.83	2.66	1.17	0.02	0.01	3.28	0.24	0.04	0.10
2014-03	中游	-13.13	2.43	1.13	0.02	0.01	3.39	0.26	0.04	0.10
2014-03	下游	-12.30	2.78	0.98	0.05	0.02	3.44	0.36	0.06	0.06
2014-06	黎明关	-16.11	4.06	0.33	0.03	0.02	3.96	0.28	0.03	0.04
2014-06	瑶寨	-16.16	4.03	0.51	0.03	0.00	4.40	0.23	0.03	0.03
2014-06	学校	-14.51	5.16	0.40	0.16	0.10	3.70	1.65	0.13	0.13
2014-06	上游	-14.99	2.77	1.19	0.02	0.01	3.82	0.18	0.02	0.07
2014-06	中游	-15.00	2.78	1.14	0.02	0.01	3.58	0.17	0.02	0.07
2014-06	下游	-14.91	2.94	0.99	0.02	0.01	3.77	0.20	0.02	0.06
2014-09	黎明关	-14.87	3.87	0.42	0.04	0.01	4.03	0.38	0.04	0.03
2014-09	瑶寨	-13.96	3.68	0.59	0.04	0.00	3.78	0.24	0.04	0.12
2014-09	学校	-12.84	4.00	0.55	0.45	0.18	3.31	1.52	0.31	0.17
2014-09	上游	-16.87	2.15	1.35	0.02	0.02	3.40	0.20	0.04	0.09
2014-09	中游	-13.68	2.45	1.33	0.02	0.02	3.36	0.21	0.04	0.06
2014-09	下游	-14.01	2.68	1.28	0.03	0.02	3.58	0.23	0.05	0.03

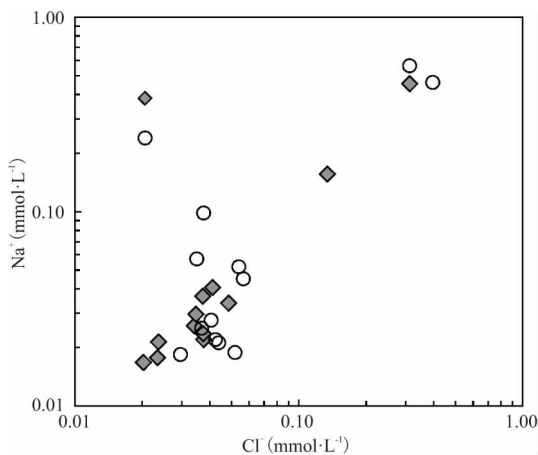


图 2 板寨河小流域水体 Cl<sup>-</sup>-Na<sup>+</sup>关系图

Fig. 2 Diagram of Cl<sup>-</sup> vs Na<sup>+</sup> in water of Banzhai watershed

图上 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 当量线正中。板寨小流域水体阴离子三角图(图 3)中,除了学校样点外,其余水体均靠近 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 一端,表明整个小流域水体主要是

CO<sub>2</sub>参与碳酸盐岩的风化的过程,而学校样点的水体还偏向 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 当量线一侧,表明该点的水体流经区域可能有额外的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 来源。而阳离子三角图上,小流域水体则分为 3 个类型,其中黎明关和瑶寨两个点的水体阳离子比较单一,几乎均为 Ca<sup>2+</sup> 离子,表明这些水体流经区域主要是有石灰岩风化。而板寨地上河水体阳离子为 Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> 混合型,说明该水体可能受石灰岩和白云岩共同风化的影响。学校样点的水体阳离子主要为 Ca<sup>2+</sup> 型,同时含有部分 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup>, 并且其 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量也远高于其余样点,因而该点水体可能有人为来源(如肥料,生活废水等)的混入。板寨小流域水体离子组成特征与同为北盘江干流水体特征相似,不同在于后者水体中 Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> 含量以及 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 稍微多一些,这可能是由于板寨水体溶质几乎全部来源于碳酸盐岩的自然风化,而北盘江干流水体则可能接受了流域内人为活动如化肥使用等的影响<sup>[21]</sup>。

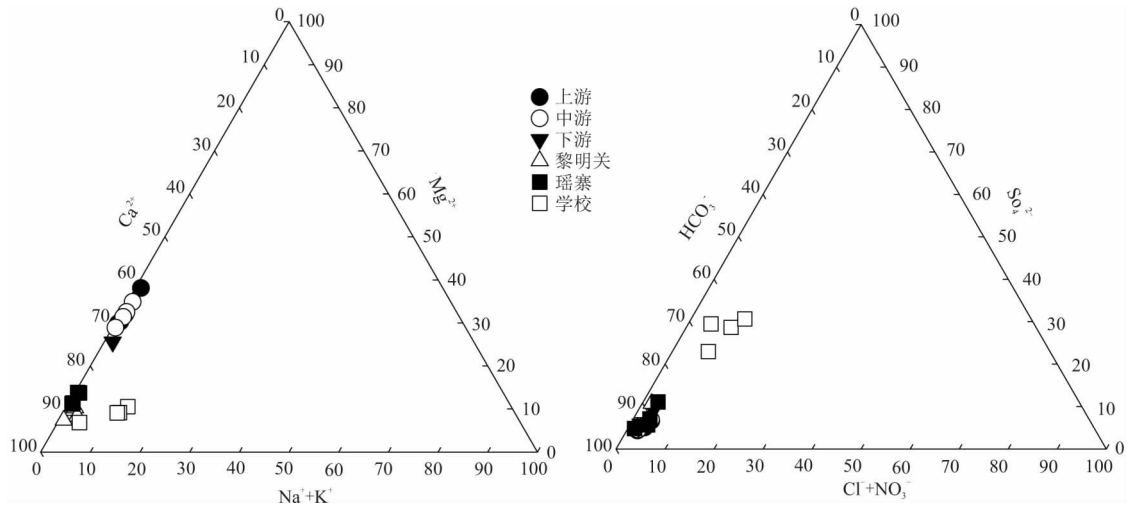


图 3 板寨流域水体阴阳离子三角图

Fig. 3 Anion and cation trigonometry of water samples in Banzhai watershed

2.2 水体 DIC 来源分析

小流域水体中的主要离子是  $\text{HCO}_3^-$ ，除了比较特殊的学校采样点， $\text{HCO}_3^-$  当量可占总阴离子当量的 85.9%~93.8%，该结果也符合喀斯特地区自然水体的阴离子特征(图 3)。作为水体溶解无机碳(DIC)的主要载体，本流域水体的  $\text{HCO}_3^-$  主要来源可能包括土壤水中溶解的  $\text{CO}_2$ ，碳酸盐岩矿物水解释放的  $\text{HCO}_3^-$ ，大气降水中溶解的  $\text{HCO}_3^-$ ，水-气界面交换进入水体的  $\text{CO}_2$ ，水生植物光合作用/呼吸作用释放的  $\text{CO}_2$  [23~25]，对于小尺度的流域来说，水-气交换和水生植物来源的  $\text{CO}_2$  相对较少 [26]。大气中  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  约为  $-8\text{‰}$ ，土壤中的  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  的值受植被类型的影响，其中 C3 植物主导的土壤有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  值平均为  $-26\text{‰}$ ，

而以 C4 植物为主的土壤有机质  $\delta^{13}\text{C}$  的值约为  $-12\text{‰}$  [27]，加上微生物对有机质的分解和植物呼吸过程中 C 同位素的分馏，土壤呼吸作用释放的  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  平均值约为  $-27\text{‰}$  [28]。在本研究区的碳酸盐岩属于海相沉积，一般认为其中的  $\delta^{13}\text{C}$  的值为  $0\text{‰}$  [24]。

整体上看，板寨小流域水体  $\text{HCO}_3^-$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值在  $-16.87\text{‰}$  至  $-10.80\text{‰}$  之间，平均为  $-13.92\text{‰}$ ，这个值与开放岩溶系统中，土壤  $\text{CO}_2$  溶解碳酸盐岩形成的地下水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值 ( $-14\text{‰}$ ) 十分接近 [29]。这就说明土壤呼吸作用释放的  $\text{CO}_2$  可能是本流域内水体 DIC 的重要来源。然而考虑到研究区内碳酸盐岩的岩溶背景，水体的  $\text{HCO}_3^-$  可能有多个来源的混合。板寨小流域水体  $\text{HCO}_3^-$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值在不同季节间存在差异，表现为夏季  $\delta^{13}\text{C}$  值 (平均  $-15.28\text{‰}$ ) 最低而春季  $\delta^{13}\text{C}$  值 (平均  $-12.58\text{‰}$ ) 最高，这种差异可能与不同季节的生物活动和降雨有关，在夏季微生物活性加强，对土壤有机质的分解速率加快，而更多的雨水也有利于土壤  $\text{CO}_2$  被携带至水体中，从而使得夏季的水体中的  $\delta^{13}\text{C}$  值更偏负，这与李思亮等在北盘江和普定后寨河等流域的研究结果是一致的 [30]。板寨小流域水体  $\text{HCO}_3^-$  含量与其  $\delta^{13}\text{C}$  值之间存在明显的负相关关系，图 4 显示，随着水体  $\text{HCO}_3^-$  含量的升高， $\delta^{13}\text{C}$  值会趋于偏负。这种负相关关系可能与不同季节的降水和温度有关，夏季为多雨季节，相对更多的降水使得土壤中更多的  $\text{HCO}_3^-$  被携带至径流中，因而其水体的  $\delta^{13}\text{C}$  值会偏负；

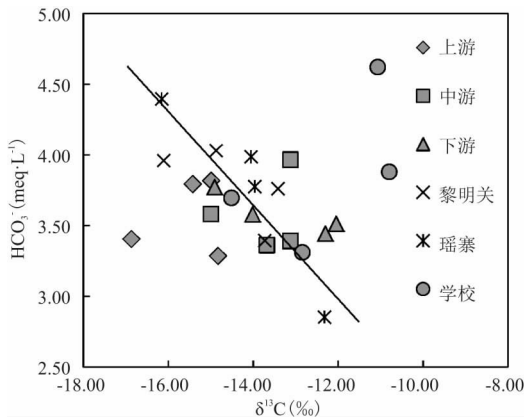


图 4 板寨河小流域水体  $\text{HCO}_3^-$  含量与 DIC- $\delta^{13}\text{C}$  之间的关系图

Fig. 4 Relationship between  $\text{HCO}_3^-$  content and DIC -  $\delta^{13}\text{C}$  in Banzhai watershed

同时在不饱和的条件下,夏季湿热的环境促进了土壤水对碳酸盐岩的溶蚀作用,进而也产生了相对较高的 DIC 浓度。

### 2.3 硫酸对水体 DIC 稳定碳同位素的影响

小流域水体中  $\text{NO}_3^-$  含量很低,约为总阴离子当量的 2%,其对风化影响的作用不大,因而本次讨论主要考虑  $\text{SO}_4^{2-}$  对 DIC 的影响。小流域大多水体中  $\text{SO}_4^{2-}$  也处于偏低的水平 ( $<0.5 \text{ meq. L}^{-1}$ ),表明外源酸对小流域碳酸盐岩的风化影响较小。尽管如此, $\text{SO}_4^{2-}$  与 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  之间却存在明显的正相关性,即随着  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的升高,水体 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正,这种正相关性可能揭示了流域内碳酸盐岩的风化受到了  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的影响。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩风化的过程如下化学式:  $2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2(1-x)\text{Ca}^{2+} + 2x\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 。在这个风化过程中,1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  完全反应将生成 2 mol 的  $\text{HCO}_3^-$ ,而这 2 mol 的  $\text{HCO}_3^-$  均来自于被反应的碳酸盐岩,所以在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与风化过程中生成的  $\text{HCO}_3^-$  完整的保留了碳酸盐岩的碳同位素特征值<sup>[29,31]</sup>。贵州喀斯特区的碳酸盐岩属于海相沉积,一般认为其  $\delta^{13}\text{C}$  值为 0‰,而生物成因的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般低于 -10‰<sup>[32]</sup>。而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的参与碳酸盐岩的风化溶解过程中释放的  $\text{HCO}_3^-$  完全来源于碳酸盐岩,如果流域内有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的参与碳酸盐岩的风化,则水体中来源于碳酸盐岩的  $\text{HCO}_3^-$  的比例增多,因而水体中 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值会逐渐偏正至 0‰。比较特殊的是学校附近的采样点,该样点的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量明显高于其余的采样点,其 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值与其余样点相比并没有明显的差异,而其  $\text{SO}_4^{2-}$  含量与 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值相关性亦不明

显。这就说明该采样点附近  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩风化的程度与其余样点是一致的,其水体中异常高的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量可能是有人为活动排放的污水混入所致。而对于  $\text{SO}_4^{2-}$  来源的进一步分析则需要硫同位素方面的研究。

### 3 结论

板寨小流域水体离子组成除了来自雨水的输入外,主要受该地碳酸盐岩风化的控制,其阴离子类型以为  $\text{HCO}_3^-$  主,兼有部分  $\text{SO}_4^{2-}$ ,而阳离子类型为  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  混合型。而在学校样点由于水体可能受到附近小范围人为活动输入的影响,水体中含有较多的  $\text{SO}_4^{2-}$  以及少量的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ 。

板寨小流域水体  $\text{HCO}_3^-$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值存在季节性变化,其中夏季  $\delta^{13}\text{C}$  值(平均 -15.28‰)相对偏负而春季  $\delta^{13}\text{C}$  值(平均 -12.58‰)相对偏正,这种差异可能与不同季节里的生物活动水平和降雨强度有关。夏季生物活动强度高,生物成因的土壤  $\text{CO}_2$  作用于水体,形成了更为偏负的  $\delta^{13}\text{C}$  值;而水体  $\text{HCO}_3^-$  含量与其  $\delta^{13}\text{C}$  值之间明显的负相关关系受温度和雨水共同作用下的风化淋溶强度的影响。

在小流域尺度范围内, $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与了碳酸盐岩风化的过程,并对水体 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值产生影响。主要表现为水体中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量与 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值之间存在明显的正相关性,即随着  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的升高,水体中完全来源于碳酸盐岩风化的 DIC 比例增加,因而其  $\delta^{13}\text{C}$  值相对偏正,这也揭示了流域内碳酸盐岩的风化受到了  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的影响。

### 参考文献:

- [1] WANG Z L, ZHANG J, LIU C Q. Strontium isotopic compositions of dissolved and suspended loads from the main channel of the Yangtze river [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1081-1088.
- [2] MEYBECK M. Global occurrence of major elements in rivers [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 5: 207-223.
- [3] MARKICH S J, BROWN P L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 217(3): 201-230.

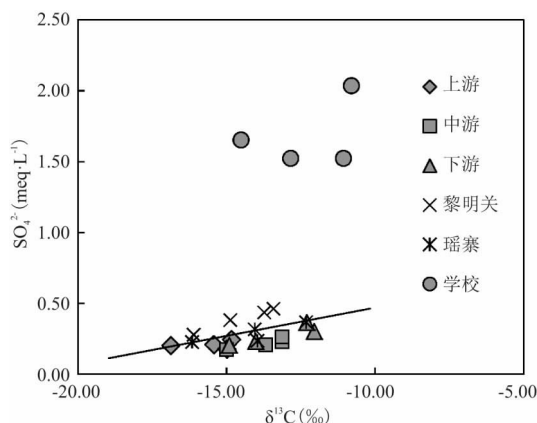


图5 板寨小流域水体  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\delta^{13}\text{C}$  关系图

Fig. 5 Effect of  $\text{SO}_4^{2-}$  on  $\delta^{13}\text{C}$  in Banzhai watershed

- [4] 陈静生,陶 澎,邓宝山,等. 水环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社,1988: 45-46.  
CHEN J S, TAO S, DENG B S, et al. Water environmental chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 45-46.
- [5] 李晶莹,张 经. 长江南通站含沙量及水化学变化与流域的风化过程[J]. 长江流域资源与环境, 2003, 12(4): 363-369.  
LI J Y, ZHANG J. Variations of solid content and water chemistry at Nantong station and weathering processes of the Changjiang watershed [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2003, 12(4): 363-369.
- [6] 张 倩,焦树林,梁 虹,等. 西南喀斯特地区河流水化学研究综述与展望[J]. 贵州科学, 2017, 35(3): 36-41.  
ZHANG Q, JIAO S L, LIANG H, et al. Review and prospect of river hydrochemical researches in karst regions of Southwest China [J]. Guizhou Science, 2017, 35(3): 36-41.
- [7] BARTH J A C, CRONIN A A, DUNLOP J, et al. 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, 2003, 200(3-4): 203-216.
- [8] HELIE J F, HILLAIRE-MARCEL C, RONDEAU B. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River - isotopic and chemical constraint [J]. Chemical Geology, 2002, 186(1-2): 117-138.
- [9] HAN G L, TANG Y, WU Q X. Hydrogeochemistry and dissolved inorganic carbon isotopic composition on karst groundwater in Maolan, southwest China [J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 60(4): 893-899.
- [10] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J]. 科学通报, 2012, 57(2-3): 95-102.  
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.
- [11] NORBY R. Carbon cycle: inside the black box [J]. Nature, 1997, 388(6642): 522-523.
- [12] 李阳兵,侯建筠,谢德体. 中国西南岩溶生态研究进展[J]. 地理科学, 2002, 22(3): 365-370.  
LI Y B, HOU J J, XIE D L. The Recent Development of Research on Karst Ecology in Southwest China [J]. Scientia Geographica Sinica, 2002, 22(3): 365-370.
- [13] HAN G L, WU Q X, TANG Y. Acid rain and alkalization in southwestern China: chemical and strontium isotope evidence in rainwater from Guiyang [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2011, 68(2): 139-155.
- [14] WU Q X, HAN G L, TAO F X, et al. Chemical composition of rainwater in a karstic agricultural area, Southwest China: The impact of urbanization [J]. Atmospheric Research, 2012, 111: 71-78.
- [15] 刘仁军. 中国南方典型酸雨区酸沉降特性及其环境效应研究[D]. 中南大学博士论文, 2012.  
XIANG R J. Characteristics of acid deposition and environmental effects of typical acid rain areas in southern China [D]. Doctoral thesis of Central South University, 2012.
- [16] 刘丛强,蒋颖魁,陶发祥,等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J]. 地球化学, 2008, 379(4): 404-414.  
LIU C Q, JIANG Y K, TAO F X, et al. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in southwest China [J]. Geochimica, 2008, 379(4): 404-414.
- [17] JIANG Y J. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system: Evidence from major elements and delta C-13(DIC) Nandong, Southwest China [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2013, 152: 1-11.
- [18] 黄奇波,覃小群,刘朋雨,等. 乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1780-1787.  
HUANG Q B, QIN X Q, LIU P Y, et al. Major ionic features and their controlling factors in the upper-middle reaches of Wujiang river [J]. Environmental Science, 2016, 37(5): 1780-1787.
- [19] 汪炎林,周忠发,田袁琿,等. 池武溪流域岩溶水  $\text{SO}_4^{2-}$  的空间变化特征及其来源分析[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2690-2700.  
WANG Y L, ZHOU Z F, TIAN Z H, et al. Analysis of the spatial variation and sources of  $\text{SO}_4^{2-}$  in karst water of Chiwu river [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2690-2700.
- [20] 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,等. 贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1566-1572.  
LV J M, AN Y L, WU Q X, et al. Hydrochemical characteristics and sources of Qingshuijiang river basin at wet season in Guizhou province [J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1566-1572.
- [21] GAILLARDET J, DUPRE B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1-4): 3-30.
- [22] 吴起鑫,韩贵琳,李富山,等. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析[J]. 环境化学, 2015, 34(7): 1289-1296.  
WU Q X, HAN G L, LI F S, et al. Characteristic and source analysis of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang at the upper Pearl river during the wet season [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(7): 1289-1296.
- [23] TELMER K, VEIZER J. Carbon fluxes,  $\text{pCO}_2$  and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1-4): 61-86.
- [24] 李思亮,刘丛强,陶发祥,等. 碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用[J]. 地球化学, 2004, 33(2): 165-170.

- LI S L, LIU C Q, TAN F X, et al. Chemical and stable carbon isotopic compositions of the ground waters of Guiyang city, China: implications for biogeochemical cycle of carbon and contamination [J]. *Geochimica*, 2004, 33(2): 165-170.
- [25] AUCOUR A M, SHEPPARD S M F, GUYOMAR O, et al. Use of C-13 to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhone river system [J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1-4): 87-105.
- [26] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源 [J]. *地理学报*, 2007, 62(7): 764-775.
- LI T T, JI H B, JIANG Y B, et al. Hydro-geochemistry and the sources of DIC in the upriver tributaries of the Ganjiang river [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(7): 764-775.
- [27] AMIOTTE-SUCHET P, AUBERT D, PROBST J L, et al. Delta C-13 pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France) [J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1-4): 129-145.
- [28] CERLING T E, HARRIS J M, MACFADDEN B J, et al. Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary [J]. *Nature*, 1997, 389(6647): 153-158.
- [29] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的影响 [J]. *环境科学*, 2015, 36(9): 3221-3229.
- HUANG Q B, QIN X Q, LIU P Y, et al. Influence of sulfuric acid to Karst hydrochemical and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  in the upper and middle reaches of the Wujiang river [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(9): 3221-3229.
- [30] 李思亮, 刘丛强, 丁 虎, 等.  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 在河流风化和碳生物地球化学过程中的应用 [J]. *地球环境学报*, 2012, 3(4): 929-934.
- LI S L, LIU C Q, DING H, et al. The application of  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC on weathering and biogeochemical processes of carbon in rivers [J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, 3(4): 929-934.
- [31] SPENCE J, TELMER K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric  $\text{CO}_2$  fluxes: Evidence from major ions, delta C-13(DIC), and delta S-34( $\text{SO}_4$ ) in rivers of the Canadian Cordillera [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(23): 5441-5458.
- [32] LI S L, CALMELS D, HAN G L, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by delta C-13(DIC): Examples from Southwest China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 270(3-4): 189-199.

## Stable Carbon Isotope Characteristics of Dissolved Inorganic Carbon and Hydrochemistry in Banzhai Watershed, Libo

HAN Rui-yin<sup>1</sup>, TANG Yang<sup>2</sup>, WU Qi-xin<sup>1</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** In this study, the surface and groundwater samples of Banzhai River, in Libo Nature Reserve, Guizhou Province were collected; the contents of main anions and cations and stable carbon isotopes of  $\text{HCO}_3^-$  were measured. The hydrochemical characteristics of Banzhai watershed in different seasons were analyzed, and the source of water solutes and the hydrochemical processes were discussed based on the isotope values of  $\delta^{13}\text{C}$ . The results showed that the main anions of the watershed were  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  which accounted for 86.15% and 10.37% of the total anion equivalent respectively, while the main cations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  accounted for 76.92% and 20.50% of the total anion equivalent respectively. The relatively large amount of  $\text{Mg}^{2+}$  in river water indicates that it may be partly derived from dolomite weathering. The relatively higher  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  in the groundwater of school sampling sites indicated this site may be influenced by anthropogenic sources. The  $\delta^{13}\text{C}$  values of DIC in Banzhai watershed ranges from -16.87‰ to -10.80‰, which is negative in summer and positive in winter, and there is a negative correlation between  $\text{HCO}_3^-$  content and its value of  $\delta^{13}\text{C}$ , which may be the result of the combined action of temperature and precipitation intensity in different seasons. There is a significant positive correlation between  $\text{SO}_4^{2-}$  content and the  $\delta^{13}\text{C}$  values of DIC, which indicates that  $\text{H}_2\text{SO}_4$  may contribute to the weathering process of carbonate rocks in Banzhai watershed.

**Key words:** dissolved inorganic carbon (DIC); stable carbon isotope; hydrochemistry; karst