

李丹阳, 张连凯, 李灿锋, 等. 泸江流域水体溶解无机碳来源定量解析[J]. 中国岩溶, 2024, 43(1): 92-104.

DOI: 10.11932/karst2023y35

## 泸江流域水体溶解无机碳来源定量解析

李丹阳<sup>1,2</sup>, 张连凯<sup>1</sup>, 李灿锋<sup>1</sup>, 王晓宇<sup>1</sup>, 王兴荣<sup>1</sup>, 杨镇飞<sup>1</sup>, 钱龙藤<sup>1</sup>

(1. 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心/自然资源部自然生态系统碳汇工程技术创新中心, 云南 昆明 650100; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

**摘要:** 溶解无机碳(DIC)是研究流域水体碳循环的重要指标之一。泸江流域内岩溶断陷盆地发育, 水文地质条件独特, 是研究流域水体碳迁移转化的良好选区。为了研究泸江流域河流水体水化学类型及DIC的来源问题, 分析了该流域雨季14个地表水点、8个暗河点、10个泉点的水化学和碳同位素采样数据。结果表明: (1)流域内水化学类型主要是HCO<sub>3</sub>-Ca型, 属于“碳酸盐岩风化型”; (2)通过分析离子关系图进一步确定了SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>参与了流域岩石风化过程; (3)基于离子比值法计算得出, 碳酸风化碳酸盐岩贡献比例平均为68.8%, 硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献比例平均为27.2%, 硅酸盐岩风化对HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>贡献比例平均为3.9%, 泸江流域水体岩石风化过程中, 以碳酸风化碳酸盐岩为主; (4)根据碳同位素法验证, 与实测值相比, 暗河水和泉水理论平均值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-Th}}$ 比较接近, 而地表水则过于偏正, 说明地表水中DIC来源不仅由岩石风化控制, 还有河流水体内部的生物地球化学过程。相比较而言, 地表河流处城镇化严重且存在明显农业活动, 受人类活动影响显著。

**关键词:** 水化学特征; 溶解无机碳; 碳同位素; 离子比值法

**创新点:** 对不同类型水体(泉水、暗河水、地表水)DIC来源的比例贡献进行定量分析, 并通过碳同位素法加以验证, 同时还考虑了人类活动对地表水DIC来源的影响。

中图分类号: P342 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2024)01-0092-13

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## 0 引言

流域碳循环是全球碳循环的重要一环, 对于寻求全球遗漏碳汇具有重要作用<sup>[1]</sup>, 因而受到国际气候变化研究学者的关注。流域系统的碳循环是一个复杂的过程。来自大气的碳被植物光合作用吸收, 成为生物碳固定在系统内, 而在水文循环过程中部分凋落物有机碳进入水体。此外, 在大气中的碳通过水气交换过程, 由气态变为液态, 进入水体。进入水体的碳则通过底泥沉积、水生生物固碳、水气交换、搬运转移等作用<sup>[2-5]</sup>使碳在流域系统内发生物理化学

生物的转化。查明流域碳循环过程、解析流域系统的碳来源及其影响因素, 对于掌握流域系统的碳源/汇关系具有重要意义。

由于内陆水域面积较小, 仅占陆地表面的1%。长期以来, 研究碳通量的重点往往放在陆地—海洋系统上, 而忽略了内陆水域系统对全球碳通量的贡献<sup>[6]</sup>。近年来的研究发现, 内陆水域不仅是陆地碳输入海洋的渠道<sup>[6-7]</sup>, 而且在矿化、运输和埋藏碳的过程中起到关键作用。其中, 在岩溶系统里, CO<sub>2</sub>以不同形态在水—气—岩—生中不断进行转换, 是研究碳循环和水循环的重要场所<sup>[8]</sup>。有研究显示, CO<sub>2</sub>是岩

资助项目: 中国地质调查局地质调查项目(ZD20230111)

第一作者简介: 李丹阳(1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶作用碳循环。E-mail: 15512977611@163.com。

通信作者: 张连凯(1981—), 男, 研究员, 研究方向为自然生态系统碳循环。E-mail: Zhang\_liankai@126.com。

收稿日期: 2023-01-20

石化学风化的主要驱动力, 每年大气中约有  $0.7 \times 10^9$  t  $\text{CO}_2$  在流域岩石化学风化作用下输送到海洋中<sup>[9]</sup>。可见, 岩溶系统中水体碳来源途径及迁移转化的研究具有重要意义。

水体碳存在形式有4种: 溶解有机碳(DOC)、溶解无机碳(DIC)、颗粒有机碳(POC)和颗粒无机碳(PIC), 其中溶解无机碳(DIC)是最重要的组成部分, 主要包括  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和溶解态  $\text{CO}_2$  等<sup>[10]</sup>, 溶解无机碳(DIC)是河流中最重要的化学成分之一, 其稳定的碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )可以提供有关岩性地层、土壤、气候变化和流域生物活动的信息<sup>[11-12]</sup>。离子比值法和碳同位素法被广泛用于流域碳来源的研究。作为一种重要的示踪剂, 碳同位素可以有效地指示水中碳循环的过程, 跟踪水中 DIC 的来源, 并量化端元来源的贡献率<sup>[13-14]</sup>。大量学者对河水和地下水等内陆水体的 DIC 及其同位素进行了广泛的研究<sup>[15-16]</sup>。徐森等<sup>[17]</sup>通过稳定碳同位素揭示了地下水中碳的主要来源, 并指示其环境意义, 表明在岩溶地区地下水中碳主要源自于土壤  $\text{CO}_2$  和岩石风化。Xuan 等<sup>[18]</sup>指出, 珠江三角洲人类活动产生的外源酸加速了岩石风化, 改变了 DIC 来源的分布, 导致不同支流 DIC 来源的差异。探究不同水体 DIC 来源的比例贡献有助于了解人为活动影响下地下水 DIC 的来源和循环, 为水资源管理提供科学参考。

泸江流域是珠江的一个分支, 其碳酸盐岩分布面积占流域面积的 53.89%, 作为一个典型高原岩溶流域, 是研究流域水体碳迁移转化的良好基地。近年有学者对泸江流域水体在水质及其成因进行了相关研究<sup>[19]</sup>、但对水体碳来源及碳循环的相关研究甚少。近年来, 全球变化被进一步关注, 人为活动对流域碳循环产生一定影响, 流域内水体 DIC 来源需将人为活动影响考虑其中。受地质环境条件的影响, 利用离子比值法分析水体 DIC 的贡献往往存在一定程度的误差, 为了更加清晰地描述水体 DIC 来源, 本文在基于离子比值法的基础上, 运用  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  法进行定量校正, 以期为流域水体 DIC 来源分析提供更加可靠的方法依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

泸江流域位于云南省东南部, 属珠江上游南盘

江流域, 行政区划涉及红河州蒙自市、个旧市、开远市、建水县及石屏县, 生态区位十分重要。流域面积  $4\,647.87\text{ km}^2$ , 流域内碳酸盐岩分布面积  $2\,505.04\text{ km}^2$ , 占流域总面积的 53.89%。泸江流域属北亚热带季风气候区, 大部分盆地区年降水量在  $800\sim 900\text{ mm}$ , 山区降水量在  $1\,170\sim 1\,260\text{ mm}$ 。流域年内降水量季节分配不均, 雨季(5—10月)占全年总降水量的 69.77%, 旱季(11月—次年4月)占全年总量的 30.22%。

泸江流域主要岩石类型为碳酸盐岩、碎屑岩、花岗岩等, 流域内地貌类型多样, 总体地势南部、东南部较高, 北部较低, 主要特征是中部发育一系列断陷盆地。不同的地貌格局, 控制了区内地下水的富存运移和空间分布特征。赋存于碳酸盐岩洞穴或溶隙中的地下水, 以地下河、泉水或分散流的形式排出地表。

### 1.2 样品采集与分析

本研究自 2022 年 7 月 3 日—4 日采集水样, 共设置 32 个采样点, 分布于上中下游(图 1), 包括 14 个地表水点、8 个暗河点和 10 个泉点。采样时尽量靠近河流中心区域以减少外界因素干扰。使用便携式多参数水质分析仪(Ultrameter-II (6P), Myron L Company, 美国)现场测定水样 pH、水温(T)、溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh)和电导率(EC)。采用德国 Aquamerck 公司生产的碱度计和硬度计进行测定, 碱度(主要为  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{pH}>8.2$  时有少量  $\text{CO}_3^{2-}$ ), 现场滴定水样  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。用于测定  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  阳离子的水样先经  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤, 后用  $\text{HNO}_3$  酸化至  $\text{pH}<2$ , 在实验室用电感耦合等离子体发射光谱仪测定(Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA); 阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )使用离子色谱测定(861 advanced compact IC Metrohm, Switzerland); 可溶性硅用硅钼黄比色法测定(DZ/T0064.62-1993)。上述测试分析在中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心完成。

在实验室使用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜过滤水样, 将过滤后水样装入清洗干净的聚乙烯瓶中, 不留气泡, 用赛默飞 MAT253Plus 稳定同位素质谱仪测定离子指标。参照文献[20]的方法进行  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  样品的采集与预处理, 用于 DIC 碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )测定的样品装入 50 mL 聚乙烯瓶中, 在中国地质调查局成都

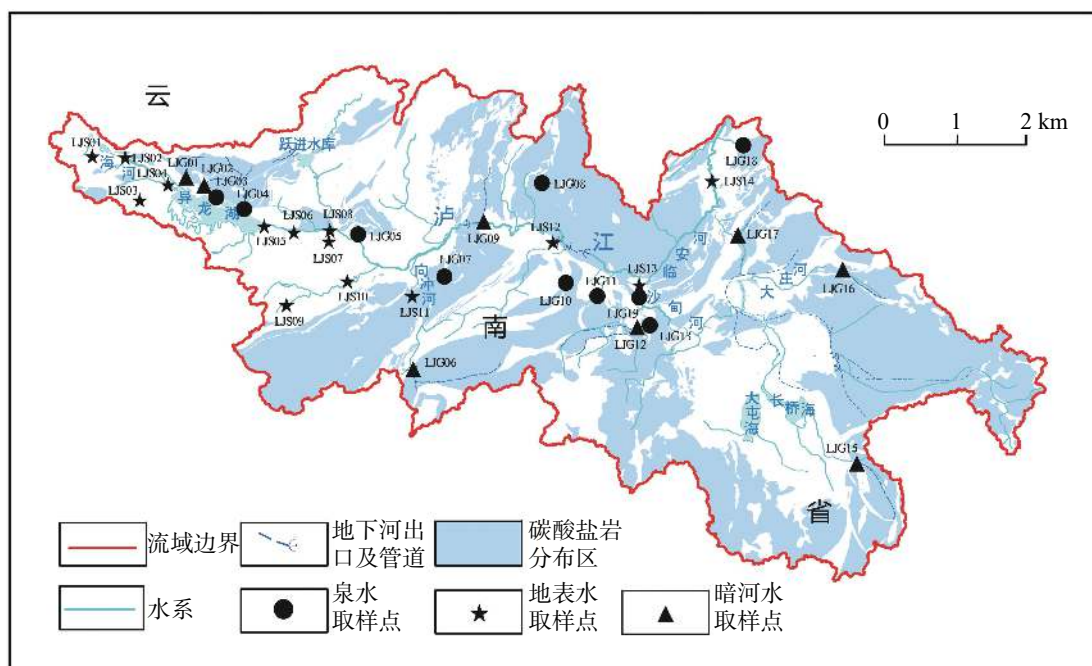


图1 泸江流域采样点位布设图(底图来自2011年开展的1:25万水文地质调查图)

Fig. 1 Layout map of sampling points in the Lujiang river basin (The base map is taken from the 1:250,000 hydrogeology survey map in 2011.)

地质调查中心测定  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值,测定标准与国际通用 PDB 标准相同,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{VPDB}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中:  $R_{\text{VPDB}}$  为国际标准碳同位素丰度比;  $R_{\text{sample}}$  为样品碳同位素丰度比。  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  测定精度为  $\pm 0.15\text{‰}$ 。

### 1.3 数据分析

使用 Excel 2013 软件对测定数据进行处理和计算,使用 MAPGIS 67 软件绘制研究区图,其余图件由 Origin 2022 和 SPSS 25 软件绘制与分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 水化学特征

地下水水化学特征及其演变的研究是基于水文地球化学参数的统计分析。水文地球化学参数可以反映研究区域在一定时期内地下水成分的状态<sup>[21]</sup>。根据该流域水体的出露特征划分为三个类型的采样点,包括泉水、暗河及地表水(表1)。

如表1,暗河的 pH 为 7.5~8.0,平均值为 7.7;  $\text{HCO}_3^-$  变化范围为 248.0~374.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 300.1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度变化范围为 8.1~70.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 21.9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;电导率 (EC) 变化范围为

407.5~651.0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,平均值为 551.3  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;总溶解固体 (TDS) 的变化范围为 231.0~720.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 365.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

地表水的 pH 为 7.1~8.2,平均值为 7.8;  $\text{HCO}_3^-$  变化范围为 21.0~275.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 162.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度变化范围为 7.1~47.1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 18.4  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; EC 变化范围为 88.7~564.0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,平均值为 319.1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; TDS 的变化范围为 58.7~513.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 277.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

泉水的 pH 为 8.1~8.5,平均值为 8.2;  $\text{HCO}_3^-$  变化范围为 323.0~485.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 410.9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度变化范围为 9.5~18.3  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 13.3  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; EC 变化范围为 366.9~787.0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,平均值为 538.7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; TDS 的变化范围为 213.0~709.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 413.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

将上述结果进行对比分析,三种采样点的 pH 均值排序为泉水>暗河>地表水,均呈弱碱性。这主要是由于泉水和暗河的水岩接触作用时间更长,岩石与水和  $\text{CO}_2$  作用生成的  $\text{HCO}_3^-$  含量更大,而地表水流动更新快,以及受地表蒸发作用的影响,碱度偏低,这符合地表水和岩溶地下水的特征。该研究区的理化指标电导率与总溶解固体成正相关,与大量研究结论相吻合<sup>[22-26]</sup>。其电导率和总溶解固体均值排序为泉水>



表 1 不同类型水体各指标  
Table 1 Indicators of different types of water bodies

| 类型  | 参数   | 指标             |                 |                  |                  |                               |                 |                              |                               |                                |     |       |       |
|-----|------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|-------|-------|
|     |      | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | pH  | TDS   | EC    |
| 暗河水 | 最小值  | 0.4            | 0.3             | 57.3             | 11.7             | 248.0                         | 0.8             | 6.6                          | 3.1                           | 8.1                            | 7.5 | 231.0 | 407.5 |
|     | 最大值  | 2.9            | 10.6            | 98.7             | 25.3             | 374.0                         | 9.3             | 21.2                         | 70.7                          | 70.6                           | 8.0 | 720.0 | 651.0 |
|     | 均值   | 1.5            | 2.4             | 79.3             | 17.1             | 300.1                         | 3.1             | 12.7                         | 19.1                          | 21.9                           | 7.7 | 364.6 | 551.3 |
|     | 标准差  | 0.9            | 3.4             | 16.7             | 4.6              | 45.7                          | 2.7             | 5.1                          | 23.9                          | 20.1                           | 0.2 | 154.3 | 96.8  |
|     | 变异系数 | 0.6            | 1.4             | 0.2              | 0.3              | 0.2                           | 0.9             | 0.4                          | 1.3                           | 0.9                            | 0.0 | 0.4   | 0.2   |
| 地表水 | 最小值  | 0.8            | 1.2             | 2.2              | 1.1              | 21.0                          | 0.8             | 0.3                          | 5.4                           | 7.1                            | 1.8 | 58.7  | 88.7  |
|     | 最大值  | 17.4           | 17.9            | 71.5             | 30.4             | 275.0                         | 34.6            | 20.5                         | 114.0                         | 47.1                           | 8.2 | 513.0 | 564.0 |
|     | 均值   | 8.3            | 10.0            | 41.3             | 14.6             | 162.5                         | 15.9            | 5.8                          | 33.6                          | 18.4                           | 7.4 | 277.0 | 319.1 |
|     | 标准差  | 6.1            | 5.6             | 23.1             | 8.9              | 76.4                          | 13.9            | 6.0                          | 30.8                          | 10.6                           | 1.6 | 136.8 | 152.9 |
|     | 变异系数 | 0.7            | 0.6             | 0.6              | 0.6              | 0.5                           | 0.9             | 1.1                          | 0.9                           | 0.6                            | 0.2 | 0.5   | 0.5   |
| 泉水  | 最小值  | 0.3            | 0.5             | 71.4             | 7.0              | 323.0                         | 0.4             | 0.7                          | 3.7                           | 9.5                            | 7.1 | 213.0 | 366.9 |
|     | 最大值  | 2.1            | 11.4            | 136.0            | 42.7             | 485.0                         | 18.0            | 28.7                         | 51.7                          | 18.3                           | 7.8 | 709.0 | 787.0 |
|     | 均值   | 1.1            | 2.4             | 100.4            | 25.2             | 410.9                         | 3.4             | 10.1                         | 13.0                          | 13.3                           | 7.5 | 412.8 | 538.7 |
|     | 标准差  | 0.6            | 3.2             | 21.6             | 14.2             | 41.0                          | 5.3             | 8.4                          | 14.6                          | 2.9                            | 0.2 | 123.0 | 162.7 |
|     | 变异系数 | 0.6            | 1.4             | 0.2              | 0.6              | 0.1                           | 1.6             | 0.8                          | 1.1                           | 0.2                            | 0.0 | 0.3   | 0.3   |

注: pH为无量纲, 电导率(EC)为 $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 其他指标为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 变异系数为%。  
Note: pH is dimensionless; electrical conductivity (EC) is  $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; other indexes are  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; variable coefficient is %.

暗河>地表水,表现出其强烈的水岩相互作用,以至水体离子含量增加。三个不同地貌类型的水点表现出不同的阴阳离子及  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度大小排序,则可能与其不同的水文地质条件、人类活动类型有关<sup>[27]</sup>。

2.2 水化学类型

为进一步确定水化学组成,利用 Piper 三线图和舒卡列夫分类确定不同水体的水化学类型。由泸江流域的水化学 Piper 三线图可知,暗河点和泉点的水化学类型表现出相对集中的空间分布,将两类型统称为地下水。在阳离子三角图中,  $\text{Ca}^{2+}$  是主要的阳离子,其次是  $\text{Mg}^{2+}$ , 阳离子浓度均值排序为  $\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}>\text{Na}^+>\text{K}^+$ , 地下水中  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  占总阳离子的 96% 以上;地表水中  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  占总阳离子的 78% 以上。在阴离子三角图中,  $\text{HCO}_3^-$  是主要的阴离子,其次是  $\text{SO}_4^{2-}$ , 阴离子均值排序为  $\text{HCO}_3^->\text{SO}_4^{2-}>\text{Cl}^->\text{F}^-$ , 地下水中  $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$  占总阴离子的 96% 以上;地表水中  $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$  占总阴离子的 90% 以上。

从图 2 可以看到,研究区内无论是何种类型地貌的水体,水化学类型主要是  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型,这是因为流域内碳酸盐岩广泛分布,主要以灰岩为主,受岩石中的灰岩溶解影响所致<sup>[28]</sup>。暗河和泉水水样中的主

要离子浓度均超过地表水水样,这是由于泉水长期水岩相互作用,水化学离子浓度相对较高,而地表水主要通过降雨径流使离子快速流动和快速更新。

2.3 碳同位素分析

DIC 含量与河流 DIC 碳同位素组成的变化规律揭示了河流溶解无机碳来源的变化。如图 3 所示,泉水的碳同位素值的变化范围在  $-12.7\text{‰}\sim-9.3\text{‰}$  之间,平均值为  $-10.7\text{‰}$ ,暗河点的碳同位素值的变化范围在  $-15.8\text{‰}\sim-10.2\text{‰}$  之间,平均值为  $-12.6\text{‰}$ ,地表水的碳同位素值的变化范围在  $-20.7\text{‰}\sim-3\text{‰}$  之间,平均值为  $-12.7\text{‰}$ 。水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的值较为稳定,流域水点的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  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  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值 ( $-14\text{‰}$ ) 十分接近<sup>[29]</sup>,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背景,水体的  $\text{HCO}_3^-$  可能有多来源的混合,如图 3 显示,地表水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值变化范围较大,这区别于地下水的长期水岩相互作用,主要是其通过降雨径流使溶质快速流动和快速更新,且受到周围差异化环境影响的原因。地下水水体  $\text{HCO}_3^-$  含量与其  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值之间存在明显的负相关关系(图 3b、

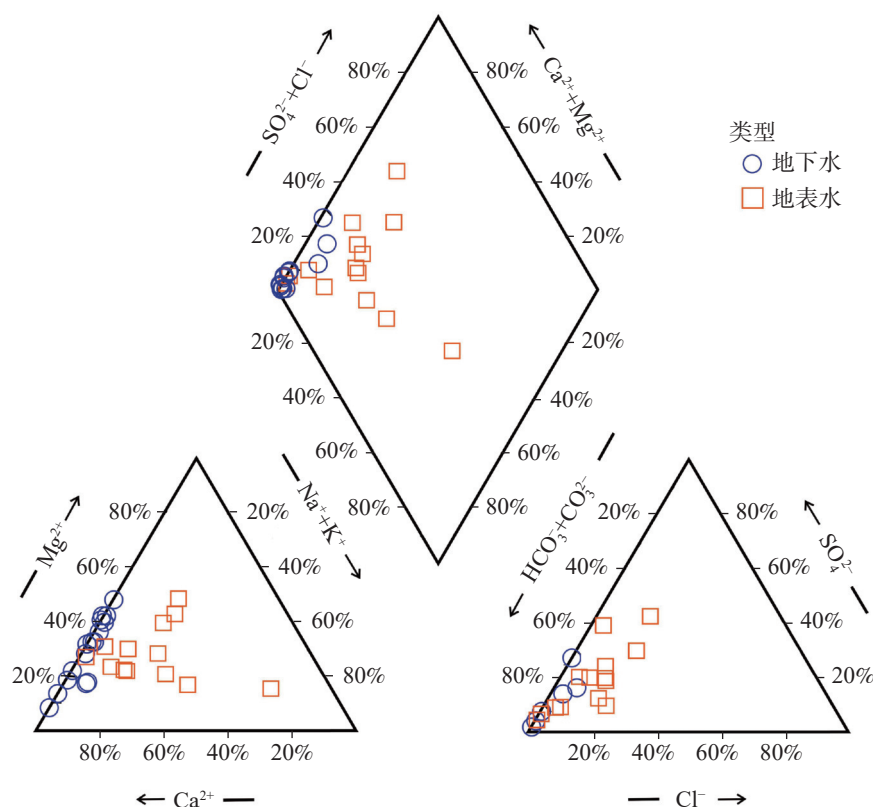


图2 泸江流域夏季水化学 Piper 三线图

Fig. 2 Piper three-line diagram of summer hydrochemistry in the Lujiang river basin

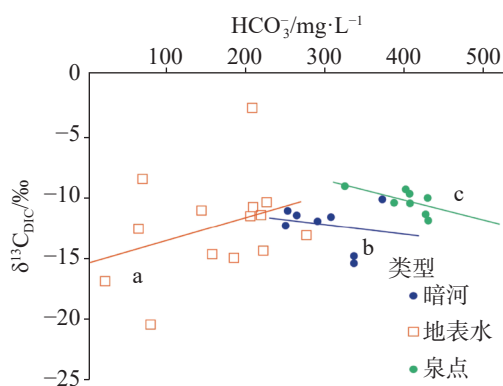


图3 泸江流域溶解无机碳同位素的变化特征

(a.地表水拟合线  $y=0.02x-15.72$ ,  $R^2$  线性=0.119; b.暗河水拟合线  $y=-7.8e^{-3}x-10.26$ ,  $R^2$  线性=0.035; c.泉水拟合线  $y=-0.02x-3.71$ ,  $R^2$  线性=0.547)

Fig. 3 Changes of dissolved inorganic carbon isotopes in the Lujiang river basin

(a. the fitting line of surface water,  $y=0.02x-15.72$ ,  $R^2$  linearity=0.119; b. the fitting line of underground river water,  $y=-7.8e^{-3}x-10.26$ ,  $R^2$  linearity=0.035; c. the fitting line of spring water,  $y=-0.02x-3.71$ ,  $R^2$  linearity=0.547)

c 线), 随着水体  $\text{HCO}_3^-$  含量的升高,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  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, 降雨对土壤冲刷严重, 使得土壤中  $\text{CO}_2$  被携带至径流中, 部分转化成水体

$\text{HCO}_3^-$ , 土壤  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  比水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  偏负, 因而雨季会导致水体的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值会偏负<sup>[30]</sup>。

### 3 讨论

#### 3.1 水中离子来源分析

Gibbs 的半对数坐标图解可以对河流的离子特征及来源进行分析<sup>[31]</sup>。Gibbs 图可以较直观地反映出河水主要组分趋于“降水控制类型”、“岩石风化类型”或“蒸发—浓缩类型”, 可以判断区域岩石、大气降水及蒸发—浓缩作用等对河流水化学的影响。从图 4 可知地表水和地下水水样的 TDS 均为中等, 且具有较低的离子浓度比值, 分布在 Gibbs 图中的中部左侧, 说明地下水和地表水的水化学组成、变化及起源机制具有一致性, 受控机制属于“岩石风化溶滤型”, 主要来源于岩石和土壤的风化水解 (包括矿物溶解), 主要原因是研究区内碳酸盐岩所占面积比例大, 地下水与地表水对碳酸盐岩的溶解作用时间较长, 水岩相互作用时间长, 碳酸盐岩风化速率快, 因此泸江流域水体属于碳酸盐岩风化类型。在图 4 中可以看出溪水点 LJS09 位于大气降水区, 该点属于

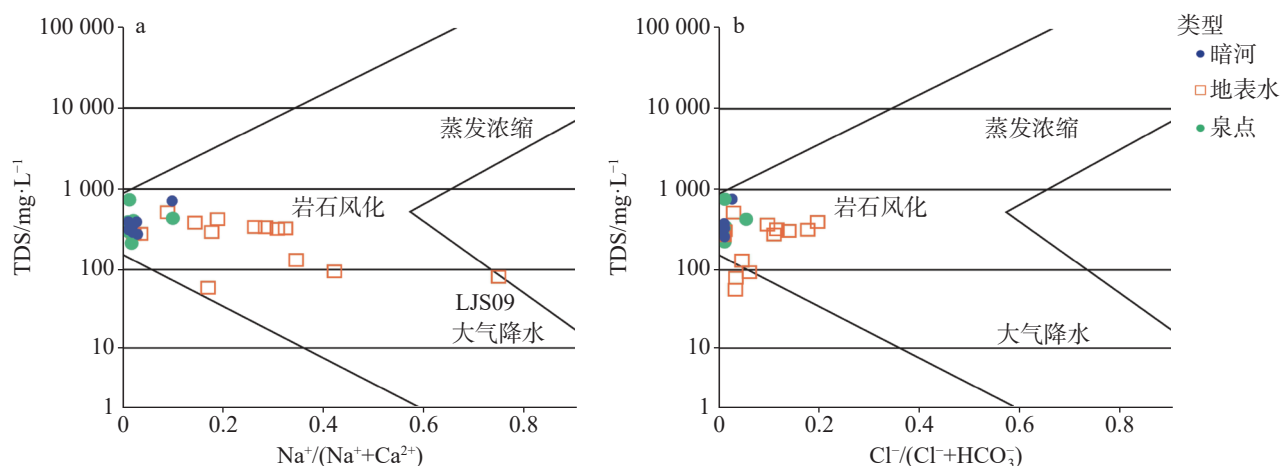


图 4 泸江流域水系 gibbs 图

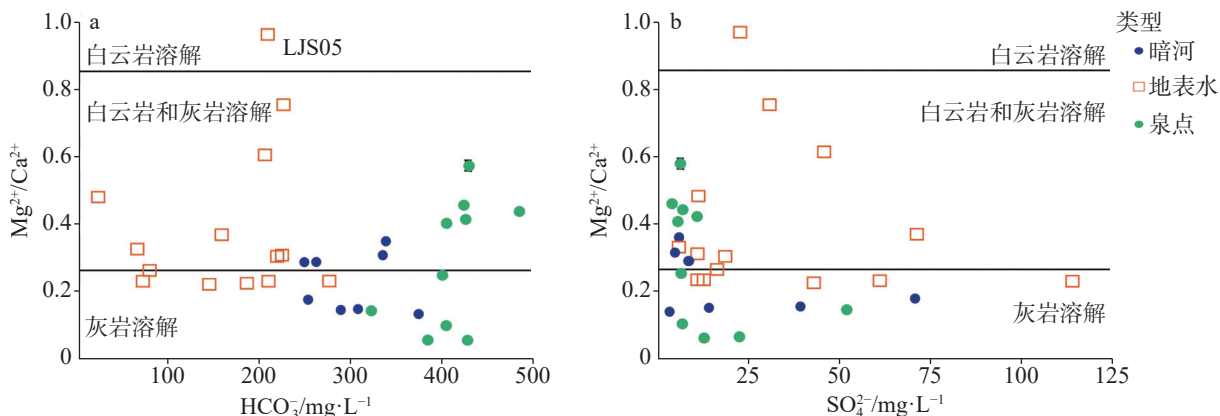
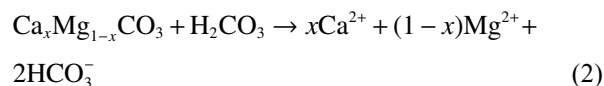
Fig. 4 Gibbs diagram of the Lujiang river basin

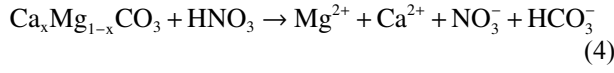
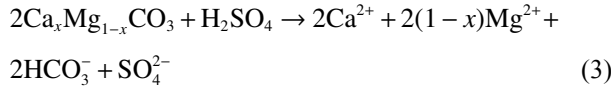
外源水, 其 TDS 值较低,  $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$  当量比小于 0.5,  $\text{Na}^+/( \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  当量比大于 0.5, 且采样时期天气晴朗, 并未下雨, 说明该点受水岩作用影响占比较大, 而不是大气降水。

### 3.2 碳酸盐岩溶解分析

碳酸盐岩在研究区内分布广泛, 为区分灰岩与白云岩溶解对流域内水体化学离子成分的相对贡献度, 绘制  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  关系图。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  摩尔比值能够反映水体所流经的含水层的岩性: 当地下水流经灰岩含水层时, 地下水的  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值介于 0.01~0.26; 而流经白云岩含水层时, 地下水中  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值大于 0.85<sup>[32]</sup>。从图 5 可见, 绝大多数的水样的  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值分布在受灰岩影响及受灰岩夹白云岩影响的范围内。只有位于碎屑岩区的湖泊出口 LJS05 有相对较高的  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值, 考虑到该点处于第四系第一阶地湖泊相碎屑岩范围内, 滞留时间长, 除

人为活动影响外, 相对高的  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  值也可能受其他岩类, 如河湖沉积物中含有较高的白云石类矿物的影响。与地表水相比, 暗河点和泉点  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  摩尔比值小, 说明水体  $\text{Ca}^{2+}$  含量高, 同时  $\text{HCO}_3^-$  在水体中的含量高, 说明地下水主要受到灰岩(灰岩夹白云岩)溶解的影响。地表水的  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  摩尔比值较为分散, 除人为活动影响外, 还因为地表水受大区域岩性控制, 而泉水和暗河点水样的  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  摩尔比值与  $\text{HCO}_3^-$  关联不大, 这说明各泉点所受到灰岩和白云岩矿物的影响程度不一, 并不能影响到  $\text{HCO}_3^-$ , 这是由于泉水更多是小区域的岩性控制, 各个小区域, 岩性差异较大。而各采样点的  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  摩尔比值与  $\text{SO}_4^{2-}$  没有特别明显的相关关系(图 5b), 说明两者之间关联不大。

图 5  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  关系图Fig. 5 Relationship between  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$



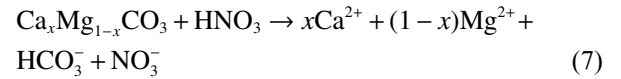
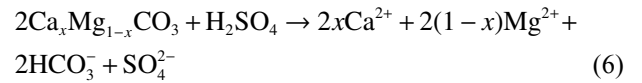
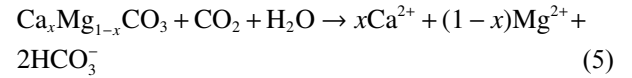
大气酸沉降或煤系地层中黄铁矿氧化形成的硫酸,溶蚀碳酸盐岩,把 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子带到地下水、地表水中,利用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 与 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ (当量比)关系图可以判断硫化物氧化或石膏溶解对水中的影响,如图6所示,大部分泉水、暗河水点都靠近 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ (当量比)为1,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (当量比)为0的点上,表明水中的 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子主要来源于碳酸盐岩的溶蚀,同时也表明 $\text{HCO}_3^-$ 并不足以平衡碳酸盐岩的溶解,这可能有额外来源的酸类( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 或其他有机类酸)参与风化过程<sup>[33, 34]</sup>,见反应式(3)和(4)。而较高浓度的 $\text{SO}_4^{2-}$ 主要源于含煤地层中硫化物的氧化或工矿业废水输入。如主要支流沙甸河(LJS13)  $\text{SO}_4^{2-}$ 的含量达  $140.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (当量比)达到了1.01,是因为沙甸河上游有大面积分布的第三系N的煤系地层。平石板暗河(LJG16)水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量  $70.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (当量比)为0.36,是由于上游有龙潭组P<sub>2</sub>l的煤系地层。上游干流点LJS01、溪水点LJS09的 $\text{SO}_4^{2-}$ 高,是由于其流域上游有陡山沱组Zbd地层分布,该地层局部铜、铁矿层存在。泸江总出口LJS14的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度也较高,达  $60.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (当量比)为0.37。表明硫酸明显参与了对流域的碳酸盐岩溶蚀。上游干流点LJS01中 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量达  $70.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而且 $\text{Cl}^-$ 浓度较高  $33.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,氨氮浓度达

$0.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与人类活动有关,如大量施肥、农药等。泉水LJG08的 $\text{NO}_3^-$ 浓度为  $28.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,为流域内水点的最高值,LJG08出口即为水田分布区,其水主要用于农田灌溉,表明 $\text{HNO}_3$ 参与了该泉碳酸盐岩化学风化反应。整体表现为 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{NO}_3^-$ 参与了流域岩石风化,使得流域水体水化学特征产生了较大的扰动。

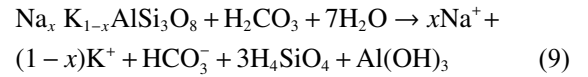
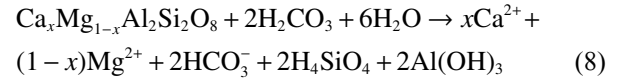
### 3.3 离子比值法

利用离子比值法进行验证,泸江流域为碳酸盐岩和硅酸盐岩混合流域,DIC以 $\text{HCO}_3^-$ 为主。如前所述,泸江流域 $\text{HCO}_3^-$ 主要源自碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化。其化学反应式如下:

碳酸盐岩风化( $0 \leq x \leq 1$ ):



硅酸盐岩风化( $0 \leq x \leq 1$ ):



因此:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_car}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_s/n}} \quad (10)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb\_car}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb\_s/n}} \quad (11)$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb\_car}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb\_s/n}} \quad (12)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_car}} = 2 \times ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb\_car}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb\_car}}) \quad (13)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_s/n}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{carb\_s/n}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{carb\_s/n}} \quad (14)$$

下标carb和sil分别代表碳酸盐岩风化和硅酸盐岩风化来源。 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 代表源自硅酸盐岩风化的 $\text{HCO}_3^-$ 。 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_car}}$ 和 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_s/n}}$ 分别代表源自碳酸风化碳酸盐岩和硫酸/硝酸风化碳酸盐岩的 $\text{HCO}_3^-$ 。 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{Mg}^{2+}]$ 的下标与 $[\text{HCO}_3^-]$ 相同。

基于 $[\text{Na}^+]$ 和 $[\text{K}^+]$ 可以计算 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ <sup>[33, 35-36]</sup>,当 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ 扣除 $[\text{Cl}^-]$ 后全部源自硅酸盐岩风化时,基于 $[\text{K}^+ + \text{Na}^+ - \text{Cl}^-]$ 计算的 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ 更为准确。实际上,

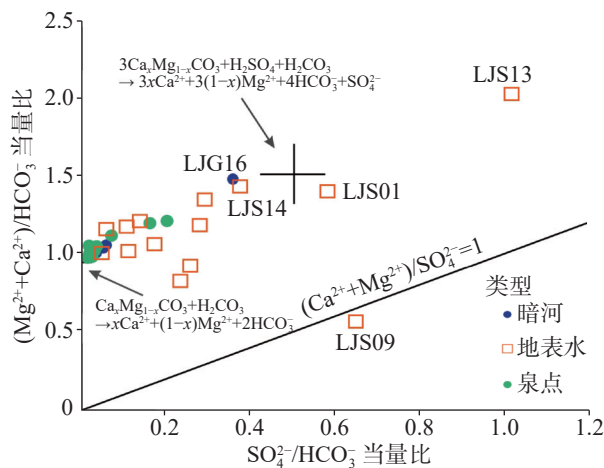


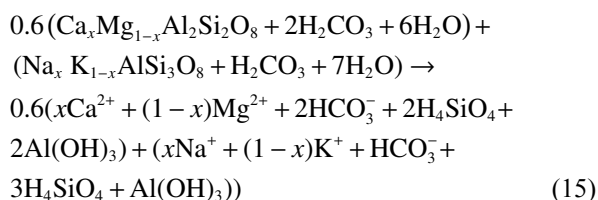
图6 碳酸盐岩溶解分析

Fig. 6 Dissolution analysis of carbonate rocks



泸江流域是受城镇及耕地影响的流域,如黑龙潭(LJG15)、沙甸河(LJS13)、泸江出口(LJS14)和异龙镇(LJS05、LJS06)点位  $[\text{Na}^+]$  和  $[\text{K}^+]$  要更高,受人类活动影响显著。可溶性硅(Si)主要受硅酸盐岩风化控制,也可用于计算  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$ ,但其也会受到水生生物的影响。因硅酸盐岩风化速率显著低于碳酸盐岩,即使部分支流硅酸盐岩面积比例更大,但硅酸盐岩风化对河流  $\text{HCO}_3^-$  的贡献比例仍旧较低,因而采用  $[\text{Na}^+]$  和  $[\text{K}^+]$  或  $[\text{Si}]$  计算  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}}$  都存在一定的误差,但对作为  $\text{HCO}_3^-$  最主要来源的  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_car}}$  和  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb\_s/n}}$  影响不大。

基于珠江流域纯硅酸盐岩流域数据<sup>[37]</sup>,硅酸盐岩风化的  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{K}^++\text{Na}^+)$  值可取 0.6。基于此,式(8)和式(9)可以合并为:



因而:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} = 0.57 \times [\text{Si}] \quad (16)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sil}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sil}} = 0.27 \times [\text{HCO}_3^-]_{\text{sil}} \quad (17)$$

硅酸盐岩风化对  $\text{HCO}_3^-$  贡献比例分布在 0.5%~61.5% 之间,平均 3.9%,暗河、地表水、泉点的平均值分别为 2.0%、7.1%、0.9%,碳酸风化碳酸盐岩贡献比例分布在 1.6%~97.1%,平均 68.8%,暗河、地表水、泉点的平均值分别为 83.6%、46.1%、88.8%。硫酸/

硝酸风化碳酸盐岩贡献比例分布在 0.9%~95.5%,平均 27.2%,暗河、地表水、泉点的平均值分别为 14.3%、46.8%、10.2%。图 7 所示为基于离子比值法计算的  $\text{HCO}_3^-$  来源贡献比例。

图 8 表示不同水体类型的三个主要  $\text{HCO}_3^-$  来源的贡献比例分布图,整体来看,泸江流域水体岩石风化过程中,以碳酸风化碳酸盐岩为主,暗河出口和泉水的贡献比例平均值达到了 83.6% 和 88.8%,相比于地表水中碳酸风化碳酸盐岩贡献比例平均值 46.1% 要大。这主要是由于地下水水岩作用时间长,该流域碳酸盐岩占比较大,暗河出口和泉水出口处  $\text{HCO}_3^-$  浓度高,随着水体流向汇入地表水后,部分  $\text{HCO}_3^-$  被水生植物吸收利用,泸江流域地表河流大多水深较低,表面积大,受温度影响,会促使水体中部分  $\text{HCO}_3^-$  转化为  $\text{CO}_2$ ,造成脱气现象,  $\text{HCO}_3^-$  浓度降低。其次是硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献,相较于暗河平均值 14.3% 和泉水平均值 10.2% 来说,地表水中硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献比例波动较大,且占比较大,平均值为 46.8%。这主要是地表河流受工业活动和农业活动等人为活动的影响,产生外源酸(硫酸、硝酸等)促进流域岩石化学风化<sup>[38]</sup>。化石燃料燃烧一直是大气氮氧化物和硫氧化物的主要来源,一些氧化物形成的硝酸或硫酸,以酸沉降的方式进入河流。最少的是硅酸盐岩风化对  $\text{HCO}_3^-$  贡献比例平均为 3.9%,硅酸盐岩风化贡献主要受岩性分布影响。

具体来看,泸江流域水体岩石风化过程中,受人为活动影响较大,硫酸/硝酸风化碳酸盐岩对  $\text{HCO}_3^-$  的贡献可观,泸江流域硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献平

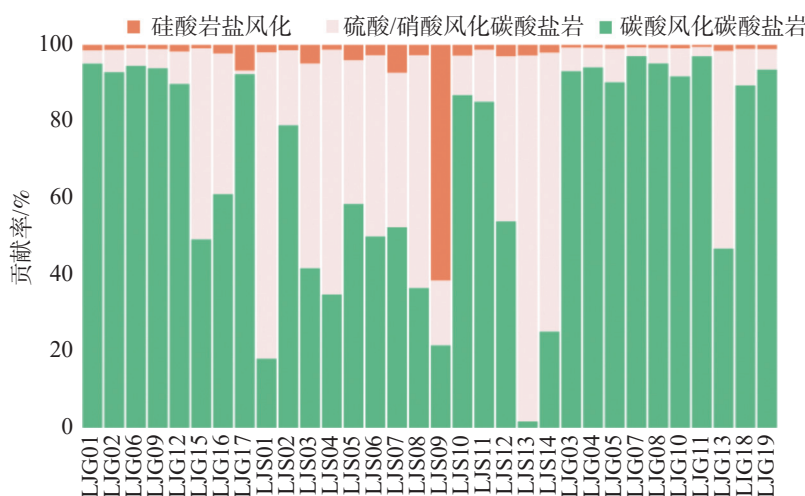


图 7 基于离子比值法计算不同来源  $\text{HCO}_3^-$  贡献比例累积图

Fig. 7 Cumulative ratios of  $\text{HCO}_3^-$  contribution from different sources calculated by the ion ratio method



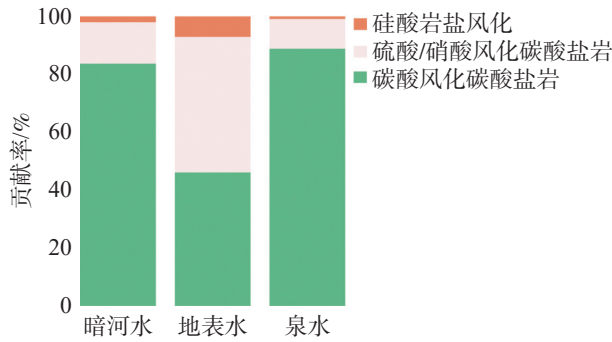


图8 不同水体类型的三个主要HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>来源的贡献比例分布图

Fig. 8 Distribution of contribution ratios of three main HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sources of different water body types

均值为 27.2%，硫酸/硝酸风化碳酸盐岩来源贡献比例波动较大，由以地表水为主，主要受硫酸/硝酸输入量控制。空间上，在岩溶区面积比例相当的 LJG01、LJG02、LJG03、LJG04、LJG06、LJG09、LJG15 水点中，受人类活动影响更为强烈的 LJG15 点硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献比例更大，因为黑龙潭(LJG15)暗河出口处有经常性人口聚集，此外，山上以种植石榴为主，存在大量农药输入等。而对于以非岩溶区为主 LJS01、LJS03、LJS06、LJS13、LJS14 水点，因 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度低，同样浓度硫酸/硝酸的输入，硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献比例更大，该比例的波动也更大。硅酸盐岩风化来源贡献比例在 LJS03、LJS07、LJS09 等硅酸盐岩分布范围大的位置较高，分别为 4.9%、7.3% 和 61.5%，大部分点位贡献比例在 2% 及以下。其中，LJS013 硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献最大，该点为沙甸河，属泸江一级支流，存在上游污水排放及垃圾堆放等活动，水体常年浑浊，水体滞留时间长。对于地质岩性的证明，尤其以硅酸盐岩分布范围较大地区，如 LJS09 水草冲，该地区分布有大量砂岩，如前面所述，属于外源水，该点基于离子比值法计算硅酸盐岩占比 61.5%，如是反映了该点的地质背景。

### 3.4 基于碳同位素的离子来源解析验证

除岩石风化外， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值还会受以下因素影响：(1)碳酸盐岩沉淀；(2)水气界面 CO<sub>2</sub> 交换；(3)土壤 CO<sub>2</sub> 直接进入水体；(4)河流生物呼吸和光合作用<sup>[39]</sup>。而仅考虑岩石风化作用的理论  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值可以根据公式(18)和(19)所计算的不同岩石风化来源 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 贡献比例计算：

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}} = a_{\text{sil}} \delta^{13}\text{C}_{\text{sil}} + a_{\text{carb\_car}} \delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_car}} + a_{\text{carb\_s/n}} \delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_s/n}} \quad (18)$$

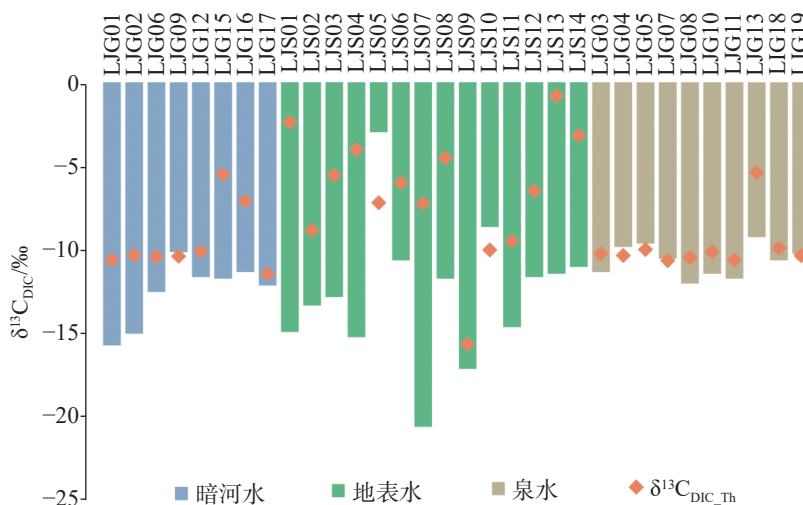
$$a_{\text{sil}} + a_{\text{carb\_car}} + a_{\text{carb\_s/n}} = 1 \quad (19)$$

式中： $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  代表仅基于碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化计算的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  理论值； $a_{\text{sil}}$ 、 $a_{\text{carb\_car}}$  和  $a_{\text{carb\_s/n}}$  分别代表硅酸盐岩风化、碳酸风化碳酸盐岩和硫酸/硝酸风化碳酸盐岩来源 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 贡献比例； $\delta^{13}\text{C}_{\text{sil}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_car}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_s/n}}$  分别代表硅酸盐岩风化、碳酸风化碳酸盐岩和硫酸/硝酸风化碳酸盐岩三个端元的理论  $\delta^{13}\text{C}$  值。

硅酸盐岩风化形成的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 都源自大气/土壤 CO<sub>2</sub>；硫酸/硝酸风化碳酸盐岩形成的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 都源自碳酸盐岩；碳酸风化碳酸盐岩形成的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>，一半源自大气/土壤 CO<sub>2</sub>，一半源自碳酸盐岩。泸江流域碳酸盐岩都是海相碳酸盐岩，其碳同位素值分布在 -4.40‰~2.90‰ 之间，平均 0‰<sup>[40]</sup>，因而， $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_s/n}}$  值为 0‰。土壤 CO<sub>2</sub> 浓度是大气 CO<sub>2</sub> 浓度的数倍到数十倍<sup>[41]</sup>，因而， $\delta^{13}\text{C}_{\text{sil}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_car}}$  值主要受土壤 CO<sub>2</sub> 碳同位素值( $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ )控制。泸江流域  $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$  值分布在 -27.15‰~-12.91‰ 之间，平均 -20.45‰。泸江流域岩溶泉和地下河  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值分布在 -20.7‰~-3‰ 之间，平均 -12.06‰，近乎于  $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$  值的一半。但这些样品也受到了硫酸/硝酸的影响，因而， $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_car}}$  值要小于 -12.06‰。CO<sub>2</sub> 从土壤空气进入土壤水中形成溶解 CO<sub>2</sub> 还会产生约 -1.3‰ 的分馏<sup>[42]</sup>，其碳同位素值应为 -21.75‰。基于此，泸江流域  $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$  值采用 -21.75‰，相应的， $\delta^{13}\text{C}_{\text{sil}}$  值和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb\_car}}$  值分别为 -21.75‰ 和 -10.88‰。

图9表示泸江流域水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  实测值与根据端元模型(式18和式19)估算出的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  结果对比，暗河水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  介于 -11.51‰~-5.55‰ 之间，均值为 -9.54‰，泉水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  介于 -10.71‰~-5.44‰ 之间，均值为 -9.86‰，地表水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  介于 -2.39‰~-10.07‰ 之间，均值为 -6.56‰。与实测值相比，暗河水和泉水理论值  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  比较接近，说明可以将水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的主要来源归为碳酸风化溶解碳酸盐岩、硫酸/硝酸风化碳酸盐岩、碳酸风化硅酸盐岩。而地表水理论平均值  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  与实测平均值相比过于偏正，存在一定差异，说明地表水中 DIC 来源由多种因素控制。

基于以上验证的计算结果进行分析，几乎所有

图 9  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  实测值与根据端元模型估算出的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$ Fig. 9 Measured values of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and estimated values based on the end element model  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$ 

点位的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  实测值比理论值偏负, 这可能与雨季土壤层淋滤溶解大量  $\text{CO}_2$  后输入水体中有关, 其中 LJS01、LJS04、LJS07、LJS08、LJS13、LJS14 点位的实测值与理论值差距较大, 这几个点为泸江流域主要的干流支流, 可能受工业活动和城镇生活的影响较大, 干流 LJS01 点水体浑浊, 有时会存在倒流现象, 据访问存在工厂抽水、污水排放等行为; LJS04、LJS08、LJS13、LJS14 点水体浑浊, 且存在城镇居民生活垃圾排放等现象; 也可能跟岩性相关, LJS07、LJS13 水点位于碎屑岩区; LJS07 点水流较小, 无水生植物, 且存在家禽养殖, 污水排放等情况, 所以导致 LJS07 的实测值与理论值相差最大。这说明人为活动在影响着水体碳循环。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  实测值比理论值明显偏正的有 LYG04、LYG09、LJS05 和 LJS10 点位, 这可能与水生生物分布有关, 水生植物对  $\text{HCO}_3^-$  光合作用使无机碳同位素分馏,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值相对偏正, 其中 LYG04、LYG09 为暗河点, 这两点均有茂盛的水生生物分布, 且均存在明显的脱气现象; LJS05 为湖泊出口点, LJS10 存在部分截留现象, 水流缓慢, 温度适宜, 水生生物生长繁茂。

## 4 结 论

(1) 研究区内地下水的化学类型均以  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型为主, 地表水以  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$  型为主, 流域风化类型属于“碳酸盐岩风化型”, 地下水由于水岩相互作用时间较长, 岩石风化较地表水更明显。

(2) 泸江流域地表水有额外的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  来源, 而暗河点和泉水水体则有其他酸参与化学风化反应; 整体表现为  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{NO}_3^-$  参与了流域岩石风化, 使得流域水体水化学特征产生了较大的扰动。

(3) 基于离子比值法计算得出, 碳酸风化碳酸盐岩贡献比例平均为 68.8%, 表现为泉水 > 暗河 > 地表水, 硫酸/硝酸风化碳酸盐岩贡献比例平均为 27.2%, 表现为地表水 > 暗河 > 泉水, 硅酸盐岩风化对  $\text{HCO}_3^-$  贡献比例平均为 3.9%, 表现为地表水 > 暗河 > 泉水。泸江流域水体岩石风化过程中, 以碳酸风化碳酸盐岩为主。

(4) 根据碳同位素法验证, 与实测值相比, 暗河水体和泉水理论平均值  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  比较接近, 而地表水理论平均值  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC\_Th}}$  则过于偏正, 存在一定差异, 说明地表水中 DIC 来源不仅由岩石风化控制, 还有河流水体内部的生物地球化学过程。相比较而言, 地表河流处城镇化严重及存在明显农业活动, 受人类活动影响显著。存在个别点位实测值偏正, 主要考虑其水生生物分布情况。

## 参考文献

- [1] 刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的  $\text{CO}_2$  汇[J]. 科学通报, 2007, 52(20): 2418-2422.
- [2] Bai X, Chetelat B, Song Y L. Sources of dissolved inorganic carbon in rivers from the Changbaishan area, an active volcanic zone in North Eastern China[J]. Acta Geochimica, 2017, 36(3): 410-415.
- [3] Robert G, Peter S, Michael M, Alfons B, Johannes A C B. Spatial and temporal variations of  $\text{pCO}_2$ , dissolved inorganic carbon

- and stable isotopes along a temperate karstic watercourse[J]. *Hydrological Processes*, 2015, 29(15): 3423-3440.
- [4] McMahon P B, Chapelle F H. Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a coastal plain aquifer. 2. Modeling carbon sources, sinks, and  $\delta^{13}\text{C}$  evolution[J]. *Journal of Hydrology*, 1991, 127(1-4): 109-135.
- [5] Wang X C, Luo C L, Ge T T, Xu C L, Xue Y J. Controls on the sources and cycling of dissolved inorganic carbon in the Changjiang and Huanghe River estuaries, China:  $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  studies[J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(4): 1358-1374.
- [6] Battin T J, Luysaert S, Kaplan L A, Aufdenkampe A K, Richter A, Tranvik L J. The boundless carbon cycle[J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(9): 598-600.
- [7] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, McDowell W H, Tranvik L J, Striegl R G, Duarte C M, Kortelainen P, Downing J A, Middelburg J J, Melack J. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. *Ecosystems*, 2007, 10(1): 171-184.
- [8] 袁道先. 中国岩溶动力系统[M]. 北京: 地质出版社, 2002.  
YUAN Daoxian. Karst Dynamic systems of China[M]. Beijing: Geology Press, Beijing, 2002.
- [9] 李晶莹, 张经. 流域盆地的风化作用与全球气候变化[J]. 地球科学进展, 2002, 17(3): 411-419.  
LI Jingying, ZHANG Jing. Weathering of drainage basins and global climate change[J]. *Progress in Earth Science*, 2002, 17(3): 411-419.
- [10] 张连凯, 覃小群, 杨慧, 黄奇波, 刘朋雨. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. *环境科学*, 2013, 34(8): 3025-3034.  
ZHANG Liankai, QIN Xiaoqun, YANG Hui, HUANG Qibo, LIU Pengyu. Transported fluxes of the riverine carbon and seasonal variation in Pearl river basin[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(8): 3025-3034.
- [11] Gao Q, Wang Z. Dissolved inorganic carbon in the Xijiang river: Concentration and stable isotopic composition[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(1): 253-266.
- [12] Porowska Dorota. Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Otwock using stable carbon isotopes[J]. *Waste Management*, 2015, 39(5): 216-225.
- [13] Jiang Y J. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system: Evidence from major elements and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  in Nandong, Southwest China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 152(9): 1-11.
- [14] 任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏. 岩溶区不同土地利用地下水碳同位素地球化学特征及生态意义[J]. *环境科学*, 2019, 40(10): 4523-4531.  
REN Kun, PAN Xiaodong, ZENG Jie, JIAO Youjun, PENG Cong, LIANG Jiapeng. Geochemical characteristics and ecological significance of carbon isotopes in groundwater under the influence of different land use types in karst areas[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4523-4531.
- [15] Brown K A, McLaughlin F, Tortell P D, Yamamoto-Kawai M, Francois R. Sources of dissolved inorganic carbon to the Canada Basin halocline: A multitracer study[J]. *Journal of Geophysical Research Oceans*, 2016, 121(5): 2918-2936.
- [16] Godfrey Linda V, Herrera Christian, Burr George S, Houston John, Aguirre Igor, Jordan Teresa E.  $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  activity of groundwater DOC and DIC in the volcanically active and arid Loa basin of Northern Chile[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 595(1): 125987.
- [17] 徐森, 李思亮, 钟君. 西南喀斯特流域土地利用对河流溶解无机碳及其同位素的影响[J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 752-761.  
XU Sen, LI Siliang, ZHONG Jun. Effects of land use on dissolved inorganic carbon and its isotopes in rivers in the southwest karst basin[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(2): 752-761.
- [18] Xuan Y X, Cao Y J, Tang C Y, Li M. Changes in dissolved inorganic carbon in river water due to urbanization revealed by hydrochemistry and carbon isotope in the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(19): 24542-24557.
- [19] 王波, 王宇, 张贵, 张华, 代旭升, 康晓波. 滇东南泸江流域岩溶地下水质量及污染影响因素研究[J]. 地球学报, 2021, 42(3): 352-362.  
WANG Bo, WANG Yu, ZHANG Gui, ZHANG Hua, DAI Xusheng, KANG Xiaobo. A study of quality and pollution factors of karst groundwater in Lujiang river basin in southeast Yunnan[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2021, 42(3): 352-362.
- [20] Jiao S L, Tao Z, Gao Q Z, Liu K, She J W, Ding J, Liu Z F. Stable isotopic composition of riverine dissolved inorganic carbon of the Xijiang river inner estuary[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2008, 18(3): 363-372.
- [21] Li T K, Liu B S, Bi X H, Wu J H, Zhang Y F, Feng Y C. Size and chemical characteristics of particles emitted from typical rural biomass cookstoves in North China[J]. *Atmospheric Research*, 2021, 249(30): 105295.
- [22] Hilmi A, Ulfa A M, Wijaya A, Hadimi L I. Study of seawater intrusion in coastal aquifer using total dissolved solid, conductivity and salinity measurement in Labuhan Kertasari village, West Sumbawa[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1816(1): 12064.
- [23] Helard D, Indah S, Wilandari M. Spatial variation of electrical conductivity, total suspended solids, and total dissolved solids in the Batang Arau river, west Sumatera, Indonesia[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1041(1): 12027.
- [24] Godbole K, Mondal K. Effect of salinity, total dissolved solids, conductivity, and pH on corrosion behavior of different microstructures made from high-carbon rail steel[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022, 31(7): 5630-5640.

- [25] Ariwibowo K L, Riski A M, Fajarulloh A S, Putranto T T. Analysis of the distribution of seawater intrusion using electrical conductivity and total dissolved solid data and intelligence for residents in Sayung district, Demak Regency[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 851(1): 12020.
- [26] Yan W H, Chen Y L, Han L F, Sun Y, Song F H, Yang Y, Sun H R. Pyrogenic dissolved organic matter produced at higher temperature is more photoactive: Insight into molecular changes and reactive oxygen species generation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127817.
- [27] Tréguer P J, Sutton J N, Brzezinski M, Charette M A, Devries T, Dutkiewicz S, Ehlert C, Hawkins J, Leynaert A, Liu S M, Monferrer N L, López-Acosta M, Maldonado M, Rahman S, Ran L H, Rouxel O. Reviews and syntheses: The biogeochemical cycle of silicon in the modern ocean[J]. *Biogeosciences*, 2021, 18(4): 1269-1289.
- [28] Gao Z J, Tong H, Su Q, Liu J T, Gao F S, Han C. Hydrochemical characteristics and cause analysis of natural water in the southeast of Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Water*, 2021, 13(23): 3345.
- [29] Schlavo M A, Hauser S, Povinec P P. Isotope distribution of dissolved carbonate species in southeastern coastal aquifers of Sicily (Italy)[J]. *Hydrological Processes*, 2007, 21(20): 2690-2697.
- [30] Li S L, Liu C Q, Lang Y C, Tao F X, Zhao Z Q, Zhou Z H. Stable carbon isotope biogeochemistry and anthropogenic impacts on karst ground water, Zunyi, Southwest China[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2008, 14(3): 211-221.
- [31] Feth J H, Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry: Evaporation-crystallization process[J]. *Science*, 1971, 172(3985): 870-872.
- [32] Long X, Sun Z Y, Zhou A G, Liu D L. Hydrogeochemical and isotopic evidence for flow paths of karst waters collected in the Heshang cave, Central China[J]. *Journal of Earth Science*, 2015, 26(1): 149-156.
- [33] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1-2): 1-21.
- [34] 莫春梦, 黄芬, 胡晓农, 曹建华, 辛胜林, 张连凯. 硫酸和硝酸对桂林毛村碳酸盐岩溶蚀的室内模拟[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(4): 608-616.
- MO Chunmeng, HUANG Fen, HU Xiaonong, CAO Jianhua, XIN Shenglin, ZHANG Liankai. Laboratory simulation of the dissolution of carbonate rocks sampled from Maocun, Guilin by sulfuric acid and nitric acid[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(4): 608-616.
- [35] Sun H G, Han J T, Li D, Zhang S R, Lu X X. Chemical weathering inferred from riverine water chemistry in the lower Xijiang basin, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 408(20): 4749-4760.
- [36] Xu Z F, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang river draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China[J]. *Chemical Geology*, 2007, 239(1-2): 83-95.
- [37] Zhang S R, Lu X X, Sun H G, Han J T, Higgitt D L. Major ion chemistry and dissolved inorganic carbon cycling in a human-disturbed mountainous river (the Luodingjiang river) of the Zhujiang (Pearl river), China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2796-2807.
- [38] 吕婕梅. 人类活动影响下喀斯特小流域岩石风化与大气CO<sub>2</sub>的源汇效应关系研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- LYU Jiemei. The hydrochemical characteristics and source-sink effects for atmospheric CO<sub>2</sub> of small karst river under the influence of anthropogenic activities[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [39] Sun H G, Han J, Zhang S R, Lu X X. Carbon isotopic evidence for transformation of DIC to POC in the lower Xijiang river, SE China[J]. *Quaternary International*, 2015, 380(9): 288-296.
- [40] 彭建堂, 胡瑞忠. 湘中锡矿山超大型锑矿床的碳、氧同位素体系[J]. *地质论评*, 2001, 47(1): 34-41.
- PENG Jiantang, HU Ruizhong. Carbon and oxygen isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, central Hunan[J]. *Geological Review*, 2001, 47(1): 34-41.
- [41] 曹建华, 杨慧, 康志强. 区域碳酸盐岩溶蚀作用碳汇通量估算初探: 以珠江流域为例[J]. *科学通报*, 2011, 56(26): 2181-2187.
- CAO Jianhua, YANG Hui, KANG Zhiqiang. Preliminary regional estimation of carbon sink flux by carbonate rock corrosion: A case study of the Pearl river basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(26): 2181-2187.
- [42] Zhang J, Quay P D, Wilbur D O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO<sub>2</sub>[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(1): 107-114.



## Quantitative analysis of dissolved inorganic carbon sources in water bodies in the Lujiang river basin

LI Danyang<sup>1,2</sup>, ZHANG Liankai<sup>1</sup>, LI Canfeng<sup>1</sup>, WANG Xiaoyu<sup>1</sup>,  
WANG Xingrong<sup>1</sup>, YANG Zhenfei<sup>1</sup>, QIAN Longteng<sup>1</sup>

( 1. Kunming Natural Resources Comprehensive Investigation Center, China Geological Survey/Technology Innovation Center for Natural Ecosystem Carbon Sequestration Engineering, MNR, Kunming, Yunnan 650100, China; 2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China )

**Abstract** The watershed carbon cycle is an important part of the global carbon cycle, playing an important role in seeking global carbon sinks that have been missed. Dissolved inorganic carbon (DIC) is one of the important indicators for studying the carbon cycle of water bodies in the basin. As an important component of terrestrial ecosystems, karst water bodies containing high DIC concentrations play an important role in the global carbon cycle. The Lujiang river basin, a typical development area of karst graben basin, is an applicable place for us to study the carbon migration and transformation of water bodies. In order to study the hydrochemical types and sources of DIC in the rivers of the Lujiang river basin, sampling data of hydrochemistry and carbon isotope from 14 surface water points, 8 underground river points, and 10 spring points during the rainy season were analyzed. It is believed that exploring the proportional contribution of DIC sources in different water bodies may help to understand the sources and cycles of groundwater DIC under the influence of human activities, providing scientific references for water resource management.

Firstly, this study determines the hydrochemical types of different water bodies through the Piper trilinear map and Schukalev classification. The results show that regardless of the type of water body in the study area, the hydrochemical type in the drainage basin is mainly  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , belonging to the "type of carbonate rock weathering". Due to the long interaction time between water and rock, the rock weathering in groundwater is more obvious than in surface water. Secondly, the analyses of ion sources in water bodies by Gibbs plot indicate the consistency in the hydrochemical composition, changes, and origin mechanisms between groundwater and surface water. The controlled mechanism belongs to the "leaching type of rock weathering". Thirdly, due to the widespread distribution of carbonate rocks in the study area, an analysis has been conducted on carbonate rock dissolution in order to distinguish the relative contribution of limestone and dolomite dissolution to the chemical ion compositions of water bodies in the watershed. It is found that there are additional sources of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in the surface water of the Lujiang river basin, while other acids participate in the chemical weathering reaction in the water bodies of the underground river points and spring points. Furthermore, it is determined that  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  are involved in the rock weathering in the basin, which has caused a large disturbance to the hydrochemical characteristics of water bodies in the basin. The Lujiang river basin is mixed with carbonate and silicate rocks. Therefore, the main sources of  $\text{HCO}_3^-$  in water are classified into three types: carbonate rocks weathered and dissolved by carbonic acid, carbonate rocks weathered by sulfuric acid/nitric acid, and silicate rocks weathered by carbonic acid. Based on the quantitative analysis by ion ratio method, carbonate rocks weathered by carbonic acid contribute average 68.8% to  $\text{HCO}_3^-$ , carbonate rocks weathered by sulfuric acid/nitric acid 27.2%, and silicate rock weathered by carbonic acid 3.9%. During the weathering process of water bodies in the Lujiang river basin, carbonate rocks are mainly weathered by carbonic acid. Finally, the verification by carbon isotope method has been compared with the measured values to show that the theoretical average values of underground river water and spring water  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-Th}}$  are relatively close, while the values of surface water are positive too, indicating that the source of DIC in surface water is not only controlled by rock weathering, but also by biogeochemical processes within river water bodies. In comparison, the areas of surface rivers are more significantly affected by human activities with severe urbanization and agricultural activities.

**Key words** hydrochemical characteristics, dissolved inorganic carbon, carbon isotope, ion ratio method

( 编辑 张玲 )