

doi: 10.12029/gc20190207

覃彤, 汤庆佳, 张强, 杨平恒. 2019. 桂西大型岩溶地下河系统离子来源及碳稳定同位素信息——以坡心地下河流域为例[J]. 中国地质, 46(2): 302–315.

Qin Tong, Tang Qingjia, Zhang Qiang, Yang Pingheng. 2019. Chemical ions source analysis and stable isotope implications of different water bodies in large karst underground river system: A case study of Poxin groundwater basin in Guangxi[J]. Geology in China, 46(2): 302–315(in Chinese with English abstract).

## 桂西大型岩溶地下河系统离子来源及碳稳定同位素 信息——以坡心地下河流域为例

覃彤<sup>1,2</sup>, 汤庆佳<sup>1</sup>, 张强<sup>1</sup>, 杨平恒<sup>2</sup>

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004;  
2. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

**摘要:**为探讨坡心地下河系统内地表和地下水体的水化学离子特征、来源及其控制因素, 无机碳来源及其稳定性。运用水化学计量法和同位素法对采自坡心地下河流域的 38 个采样点的水化学和碳稳定同位素样品数据进行分析。结果表明, 地下河干流沿程受到局部岩性和支流稀释作用的影响明显, 各水化学离子均有所变化。化学离子比例分析发现: 大气降水对部分泉水的 Cl<sup>-</sup>和 Na<sup>+</sup>影响较大; 碳酸盐岩溶解类型主要以灰岩溶解为主, 地表水和地下河天窗的 Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>摩尔比值与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>呈负相关, 说明在宏观上灰岩溶解程度越强烈, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>值就越高, 并且 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 HNO<sub>3</sub>积极参与流域内碳酸盐岩风化。硅酸盐岩的风化对地表和地下水体的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>有一定的贡献。此外, 人为采矿活动和农业活动对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的产生有较大的影响。质量平衡正推模型结果显示: 受到区域岩性和水文条件的影响, 地表和地下河天窗水体主要受碳酸盐岩溶解影响, 硅酸盐岩溶解和大气输入也有一定的贡献, 三大来源的相对比例在空间上变化较大。水体内的可溶性无机碳(DIC)主要来源于碳酸盐岩的溶解和土壤内 CO<sub>2</sub>的贡献。地表水和地下水的 DIC 浓度和 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值差别较大, DIC 值与 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 呈反相关关系, 这说明来自土壤 CO<sub>2</sub> 贡献的 DIC 越多, 其对碳酸盐岩矿物的溶解能力越强。根据本研究区的数据与前人在西江干流的上、中、下游进行对比, 结果表明碳酸盐岩风化产生的 DIC 可以被西江干流的水生植物利用, 从而形成稳定的碳汇。

**关键词:**坡心地下河 不同水体 水文地球化学 碳稳定同位素

中图分类号: P641 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2019)02-0302-14

## Chemical ions source analysis and stable isotope implications of different water bodies in large karst underground river system: A case study of Poxin groundwater basin in Guangxi

QIN Tong<sup>1,2</sup>, TANG Qingjia<sup>1</sup>, ZHANG Qiang<sup>1</sup>, YANG Pingheng<sup>2</sup>

收稿日期: 2018-09-15; 改回日期: 2019-03-12

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20160305)、广西基金面上项目(2015GXNSFAA139236)、国家自然科学基金(41202184)及广西科技计划项目(AD17129047)联合资助。

作者简介: 覃彤, 男, 1992 年生, 硕士生, 自然地理学专业, 研究方向为水文地球化学; E-mail: qintong334@outlook.com。

通讯作者: 张强, 男, 1982 年生, 副研究员, 长期从事岩溶环境学研究; E-mail: zhangqiang@karst.ac.cn。

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi Zhuang Autonomous Region, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** To explore the characteristics, sources and main controlling factors of water chemical ions in surface or groundwater of Poxin underground river system and the implications of carbon stable isotope, the authors collected hydrochemical and carbon stable isotopic data from 38 water sites in the Poxin underground river basin and did analysis with stoichiometry and isotopic method. The results show that spatially, the chemical ions in the mainstream of underground river vary significantly due to the effect of the regional rock types and the dilution of the tributaries. Ion proportional analysis shows that the precipitation has great influence on  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  in some springs, and the main type of carbonate dissolution seems to be limestone in the study area. The  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  molar ratios of surface water and water in ground river skylight are negatively correlated with  $\text{HCO}_3^-$ , indicating that, at the macroscopic scale, the dissolution will become more intense with the higher  $\text{HCO}_3^-$  value, and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  will participate during the weathering of carbonate rocks actively. Silicate rocks weathering has contributed to  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  of surface water and groundwater. Mining activities and agricultural activities have a great impact on the generation of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ . The forward model of mass balance shows that, owing to regional rock types and hydrological conditions, water in surface and underground river skylights is mainly dominated by carbonate dissolution, whereas silicate dissolution and atmospheric input also contribute some components, and hence the ratios of three sources vary greatly spatially. The dissolved inorganic carbon (DIC) in the water is mainly derived from the dissolution of carbonate rocks and the soil  $\text{CO}_2$ . DIC and the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values are obviously different between surface water and groundwater, and are negatively correlated with  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , implying that the more DIC from the soil  $\text{CO}_2$ , the more intense the dissolution capacity of the carbonate minerals. Based on the data from this study area and previous study in upper, middle and lower reaches of Xijiang River, the authors detected that both of data support the argument that the aquatic algae can apply DIC transport to organic carbon, and forms a stable carbon sink.

**Key words:** Poxin groundwater basin; different water bodies; hydrogeochemistry; carbon stable isotope

**About the first author:** QIN Tong, male, born in 1992, majors in physical geography, engages in research on hydrogeochemistry; E-mail: qintong334@outlook.com.

**Fund support:** Supported by Geological Survey Projects of China Geological Survey (No. DD20160305), Guangxi Fund (No. 2015GXNSFAA139236), National Natural Science Foundation of China (No. 41202184).

## 1 引言

中国西南地区岩溶地貌分布连片,面积约55万 $\text{km}^2$ ,占全国岩溶面积的16%(刘丛强等,2007),是全球岩溶区中连片分布面积最大,岩溶发育最为强烈的地区之一。由于岩溶环境质量本身的脆弱性、地貌形态的多样性、水资源空间分布的不均一性以及人类活动影响,导致岩溶区出现了一系列生态环境问题(胡泽斌,2007),如水土流失、石漠化、水污染、干旱、洪涝灾害等。因此,对岩溶区地表和地下水的研究有助于加深人们对岩溶系统水资源状况的理解,继而进行科学的管理、利用和保护。

水化学溶质受到自然作用和人类活动的双重影响,可以用来反映区域内的环境状况(许鹏等,2018)。通过不同的水化学离子比例法,可以提供

地表水和地下水受到大气降水输入、水岩作用、人类活动等因素影响的相关信息。结合水化学平衡法,可对影响水体溶质的来源进行定量化分析(Chetelat et al., 2008)。碳稳定同位素可以反映流域碳的地球化学循环特征,对土壤微生物作用,植物呼吸作用和碳酸盐岩风化过程都具有重要的指示意义(Martin et al., 2016)。

坡心地下河流域为南方大型岩溶地下河系统,流域总面积约为790 $\text{km}^2$ ,碳酸盐岩总面积约为442 $\text{km}^2$ ,占流域总面积的56%。由于岩溶环境本身具有脆弱性,该流域经常受到一系列自然灾害的影响(廖凤琴,2017;宋德荣,2018)。前人对于凤山坡心流域的研究主要在有机氯农药污染(张俊鹏等,2017)、地下水资源评价(谭啸明,2013)、流域内涝分析及防灾减灾(黄秀凤,2014)以及旅游资源的开

发探讨(李科,2007),而对该流域的水文地球化学的系统研究涉及较少。掌握该流域的水文地球化学空间特征、控制因素和人类活动对其的影响有利于提高人们对流域岩溶环境的认识,为当地的资源开发和保护提供科学依据。此外,在全球尺度上,碳酸盐岩是地球最大的碳库,对地球大气和生命演变起到重要作用(曹建华等,2017)。但岩溶作用是否产生净碳汇一直具有争议(Curl, 2012; Liu et al., 2010),探讨该流域的无机碳来源及碳本身的稳定性有助于在一定程度上解释岩溶碳汇的机理。鉴于上述原因,本文的研究旨在掌握和探讨该岩溶地下河系统水文地球化学在空间上的演变特征,提高人们对该地下河流域水质状况的认识;结合本研究区内的岩性、水文条件、人类活动条件的资料,探讨水质演变的成因,并对水化学离子来源进行定量分析,为该地区的水资源管理和利用提供科学依据;确定流域内不同水体的溶解性无机碳(DIC)来源,并结合有机碳浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值,进行西江流域的碳稳定性探讨,为“碳酸盐岩风化碳汇”学说(Liu et al., 2010)提供一定的支撑依据。

## 2 研究区概况

研究区位于广西西北部河池市凤山县及凌云县境内,地理坐标为 $106^{\circ}43'31''\sim 107^{\circ}03'50''\text{E}$ , $24^{\circ}15'13''\sim 24^{\circ}35'50''\text{N}$ 。属于中国西江流域的范围内,植被覆盖率约为59.5%(贾志强等,2012),属于亚热带季风气候,多年平均降雨量为1569 mm(1958—2008年平均),历年平均气温为 $19.2^{\circ}\text{C}$ 。该流域出露的岩石主要以沉积岩为主,从老到新依次为石炭系下统大塘组( $C_1d$ )灰岩和上统( $C_2$ )碳酸盐岩;石炭系上统一二叠系下统马坪组碳酸盐岩( $C_2P_1m$ );二叠系中统茅口组( $P_2m$ )和栖霞组( $P_2q$ )碳酸盐岩,二叠系上统( $P_3$ )碳酸盐岩;三叠系下统逻楼组( $T_1l$ )碳酸盐岩夹碎屑岩,中统百蓬组上段( $T_2b^1$ )和下段( $T_2b^2$ )砂页岩和第四系沉积物。部分硅质岩夹杂于石炭系、二叠系和三叠系的碳酸盐岩地层中;火成岩零星分布于研究区西南侧,呈岩脉分布,岩性为酸性石英斑岩,为中生代印支—燕山运动的产物(图1,图2)。

在地貌上,岩溶区内均属峰丛洼地,构造上处于更新一坡心背斜的中南部,区内北东向与北西向

断裂呈棋盘状集中发育。区内岩溶极为发育,地下岩溶以管道状发育为主,地表岩溶密布,洼地呈串珠状发育,每个洼地发育有个体岩溶形态,普遍的为消水洞、地下河天窗等,为降雨的入渗提供了有利的条件。岩溶石山的山脚和山腰上发育多处表层岩溶泉。地下河干流和支流在形态特征上呈树枝状发育,区内水体汇流至岩溶管道,由位于三门海景区内的坡心地下河出口处集中排泄。地下河周围被碎屑岩包围,海拔高,因此岩溶区的地下管道是来自碎屑岩区的地表水、地下水的唯一排泄通道。

研究区内主要的工业活动为采矿业,开采的矿物有金矿和硫铁矿。农业活动主要以种植业为主,在地形陡峭处的山坡用作人工林种植,在一些岩溶洼地内主要以种植玉米,水稻等植物为主。受自然条件的影响,居民点比较分散,人口较少并且集中在乡镇地区。

## 3 材料和方法

本次采样工作时间处在2017年4—6月期间,共计38个采样点。地下水样26个,其中泉水样共计21个,编号为PS-1~PS-21;地下河天窗水样共计5个,编号为PG-11~PG-15。地表水样共计12个,编号为PL-1~PL-12,除PL-5和PL-3位于地表河中游和PL-10位于水库外,其余均位于岩溶消水洞处,具体位置见图1和图2。在现场利用多参数水质仪(法国PONSEL)进行水温( $T$ )、电导率( $EC$ )和pH值测定,测定精度分别为 $0.01^{\circ}\text{C}$ 、 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $0.01\ \text{pH}$ 单位。用2个600 mL高密度聚乙烯瓶分别进行阴阳离子取样,在阳离子样瓶内加入适量的1:1硝酸使其pH值 $<2$ 。用1个50 mL高密度聚乙烯瓶分别碳稳定同位素取样,并在样瓶内添加2滴 $\text{HgCl}_2$ 以抑制微生物活动。所有样品在取样前先用待采水样把采样瓶润洗三遍,以免发生污染,封盖后不留气泡。

阴阳离子( $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )使用全谱直读等离子光谱仪(IRIS Intrepid II XSP)进行测定,分析误差 $<5\%$ 。碳稳定同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )使用同位素质谱仪(MAT253, Finnigan, Germany)测定,测试结果以V-PDB标准给出,分析误差 $<0.15\%$ 。以上样品的测试在中国地质科学院岩溶地质研究所内的岩溶地质与资源环境测试中

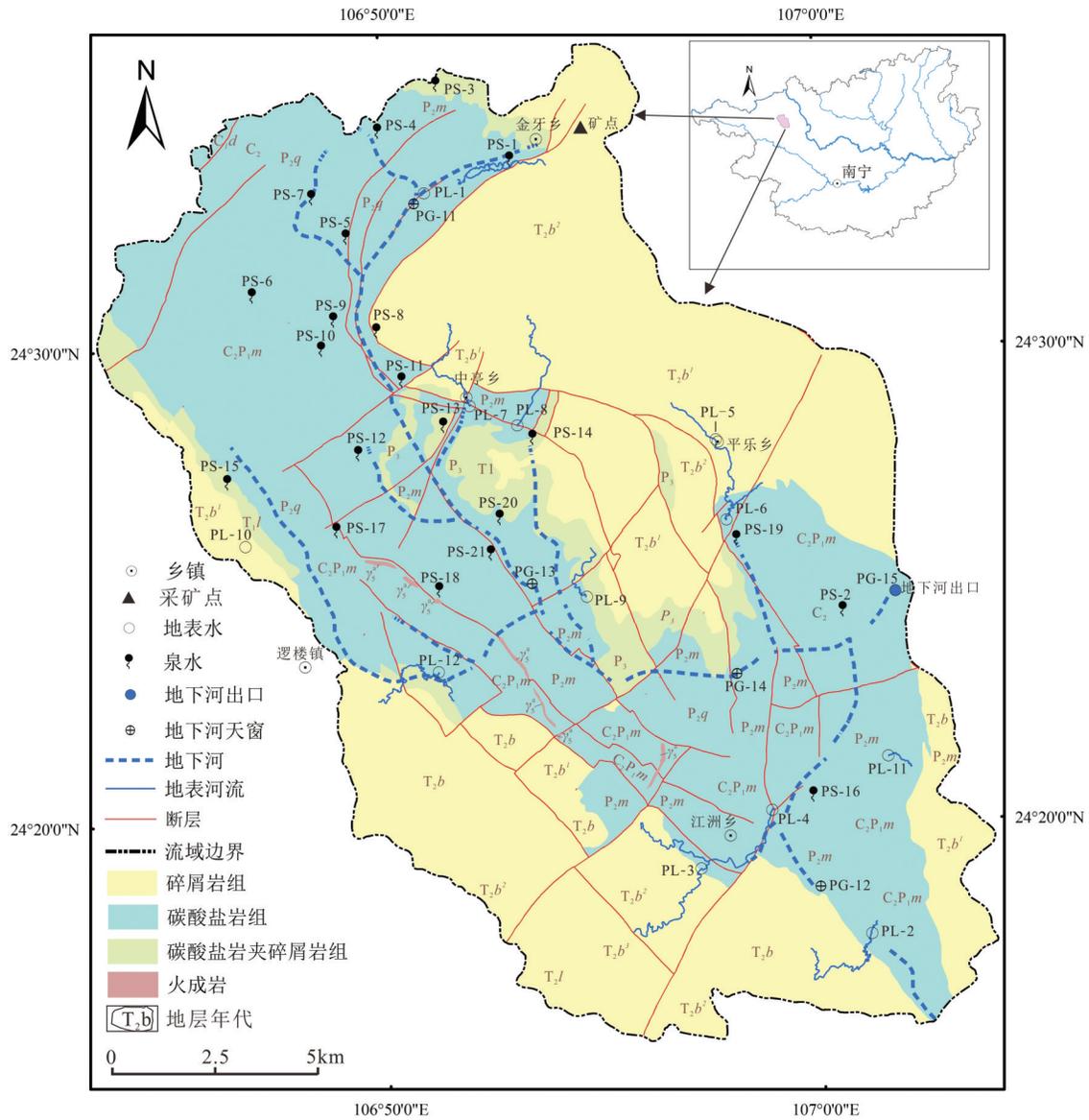


图1 凤山坡心地下河流域水文地质示意图(据凤山1:50000水文地质报告●修改)

$\gamma_5$ —印支—燕山运动侵入岩脉;  $T_2b$ —三叠系中统百逢组;  $T_1l$ —三叠系下统逻楼组;  $P_3$ —二叠系上统;  $P_2m$ —二叠系中统茅口组;  $P_2q$ —二叠系中统栖霞组;  $C_2P_1m$ —石炭系上统一二叠系下统马坪组碳酸盐岩;  $C_2$ —石炭系上统;  $C_1d$ —石炭系下统大塘组  
 Fig.1 Hydrogeology of the Poxin underground river basin (modified after 1:50000 Hydrogeological Report of Fengshan County)  
 $\gamma_5$ —Indo-Yanshanian movement intrusive dykes;  $T_2b$ —Baipeng Formation of Triassic;  $T_1l$ —Lower Triassic Luolou Formation;  $P_3$ —Upper Permian;  $P_2m$ —Maokou Formation of middle Permian;  $P_2q$ —Qixia Formation of middle Permian;  $C_2P_1m$ —Maping Formation of Upper Carboniferous and Lower Permian;  $C_2$ —Upper Carboniferous;  $C_1d$ —Datang Formation of lower Carboniferous

心完成。

### 4 结果与分析

本次采样所测的数据见表1,经检验,除位于农业用地内的水样PS-6外,所有的水化学数据都能通过阴阳离子无机电荷平衡检验[NIBC=(TZ<sup>-</sup>-TZ<sup>+</sup>)/TZ<sup>+</sup>],表明所测数据可信。

泉水的pH值变化范围为5.11~8.34,平均值为7.47;电导率变化范围为164~470  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,平均值为370  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;水温的变化范围为18.1~23.7 $^{\circ}\text{C}$ ,平均值为20.1 $^{\circ}\text{C}$ 。阳离子浓度均值排序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$ ,除水样点PS-6外, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 占总阳离子的85%以上。阴离子均值排序为 $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-} > \text{Cl}^{-}$ , $\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-}$ 占总阴离子的90%以上。

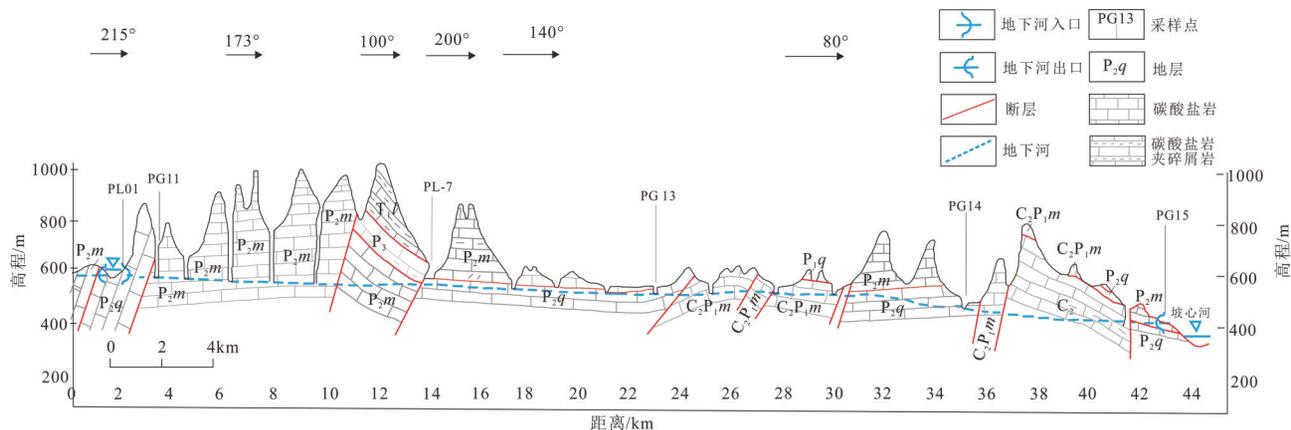


图2 坡心地下河水文地质剖面图(根据凤山1:50000水文地质报告<sup>①</sup>修改)

Fig.2 Hydrogeological profile of the Poxin underground river basin  
(modified after 1:50000 Hydrogeological Report of Fengshan County)

TDS的变化范围为148~412 mg/L,平均值为314 mg/L。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围为 $-15.74\text{‰}$ ~ $-9.2\text{‰}$ ,平均值为 $-13\text{‰}$ 。

地下河天窗水的pH值变化范围为7.37~7.58,平均值为7.48;电导率变化范围为198~322  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,平均值为284  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;水温的变化范围为19.6~24.4 $^{\circ}\text{C}$ ,平均值为21.16 $^{\circ}\text{C}$ ;阳离子浓度均值排序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$ , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 占总阳离子的85%以上;阴离子均值排序为 $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-} > \text{Cl}^{-}$ , $\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-}$ 占总阴离子的95%以上;TDS的变化范围为180~287 mg/L,平均值为248 mg/L; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围为 $-13.97\text{‰}$ ~ $-10.6\text{‰}$ ,平均值为 $-12.3\text{‰}$ 。

地表水的pH值变化范围为7.32~8.76,平均值为7.97,电导率的变化范围为139~315  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,平均值为199  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。水温的变化范围为19.9~26.1 $^{\circ}\text{C}$ ,平均值为23.6 $^{\circ}\text{C}$ ;阳离子浓度均值排序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$ , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 占总阳离子的88%以上;阴离子均值排序为 $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-} > \text{Cl}^{-}$ , $\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-}$ 占总阴离子的88%以上;TDS变化范围为70.3~273 mg/L,平均值为166 mg/L; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围为 $-15.01\text{‰}$ ~ $-8.5\text{‰}$ ,平均值为 $-10.54\text{‰}$ 。

将上述结果进行对比,可见地表水的pH均值高于地下水。泉水的电导率和TDS均值高于地表水和地下河天窗水体,表现出其强烈的水岩相互作用。按照舒卡列夫分类法划分,绝大多数水样的水化学类型为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}$ 型(图3)。三类水点表现出不同的阴阳离子浓度大小排序,则与其受到不同的

水文地质条件、人类活动的影响有关。泉水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值普遍低于地下河天窗和地表水体,而地下河天窗的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值介于地表水和泉水之间,则是地下水与地表水相互混合的结果。

## 5 讨论

### 5.1 地下河干流水化学离子的沿程变化及支流的影响探讨

根据图2内容以及采集的数据绘制了地下河干流水化学离子沿程变化及各补给区的影响示意图(图4)。由图4可见,干流自地表PL-1转入地下水点PG-13时,由于沿途路程较长,水岩作用反应很充分,水化学离子总浓度达到顶峰, $\text{HCO}_3^{-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 达到最大值。这是由于有着较低方解石饱和指数的外源水对碳酸盐岩的溶解速率要强于岩溶水(孙厚云等,2018),使得岩溶地下水迅速溶解。采样点PG-14和PG-15的离子总浓度持续下降(图4),这可能是由于受到沿途支流稀释效应的影响。 $\text{SO}_4^{2-}$ 于干流沿程一直下降,而支流的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度平稳,说明岩溶地下河干流的上游地区可能是其来源地,沿途不断受到稀释作用而降低。 $\text{NO}_3^{-}$ 浓度变化并无明显规律,对上游或支流没有继承性,这一现象这可能是与地区内不同的农业活动强度有关。PL-1和各大支流的 $\text{Na}^{+}$ 高于岩溶地下水,这是由于受到土壤阳离子交换作用有关,导致 $\text{Na}^{+}$ 降低, $\text{Ca}^{2+}$ 被交换出来(Kaushal et al., 2017)。 $\text{Cl}^{-}$ 浓度比较稳定,这是由于 $\text{Cl}^{-}$ 具有保守的化学行为,不受其他过程影响(Olliver et al., 2010)。

表1 研究区内的水化学离子组成和碳稳定同位素测试结果

Table 1 Chemical composition and stable isotope ratio of water from the study area

地貌类型	采样点	pH	电导率	水温	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS	δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub>	
地下河天窗	PG-11	7.42	198	24.4	4.02	2.02	33	3.18	1.89	14.7	103	4.26	180	-10.6	
	PG-12	7.58	269	22.2	2.04	1.18	47.6	2.28	2.12	5.1	151	5.74	234	-10.96	
	PG-13	7.37	318	19.6	1.45	0.66	65.9	1.93	2.14	8.19	196	1.11	288	-13.43	
	PG-14	7.49	322	19.8	1.63	0.83	60.5	2	2.3	8.3	181	4.02	275	-12.55	
	PG-15	7.54	312	19.8	1.62	0.74	57.5	1.88	2.02	7.06	173	6.88	264	-13.97	
地表水	PL-1	8.47	276	26.1	6.46	1.54	42.5	5.1	2.34	26.4	134	2.2	235	-11.19	
	PL-2	7.32	315	22.2	2.44	1.54	56.8	2.29	2.44	5.63	183	1.22	273	-11.09	
	PL-3	8.76	178	26.0	2.71	0.6	24.7	2.42	1.56	3.99	88	3.54	146	-9.5	
	PL-4	8.12	228	26.2	2.9	0.76	36.5	2.72	1.95	5.47	127	1.08	197	-10.15	
	PL-5	7.81	163	23.1	3.49	0.66	23.3	2.64	1.7	4.9	85.8	2	147	-9.9	
	PL-6	8.27	196	23.5	3.59	0.72	29.8	2.88	2	6.07	104	4.17	174	-9.17	
	PL-7	7.69	165	21.2	3.38	0.5	23.8	2.77	1.64	4.82	85	4.4	146	-8.75	
	PL-8	8.12	151	24.4	3.52	0.47	26.7	2.9	1.58	5.39	97.6	1.09	158	-8.5	
	PL-9	7.66	139	19.9	3.72	0.73	22.2	2.98	1.95	4.39	85.8	1.34	145	-9.22	
	PL-10					1.55	0.22	5.81	1.39	1.24	3.26	33.8	3.46	70.3	-11.27
	PL-11	7.74	170	22.7	2.34	0.53	20.1	1.54	1.66	21.7	42.5	6.37	118	-12.68	
	PL-12	7.76	213	24.5	2.42	0.58	34	2.02	2.53	5.13	110	4.4	184	-15.01	
泉水	PS-1	7.39	349	19.6	9.64	1.08	55.5	7.04	2.98	33.4	180	1.14	308	-13.16	
	PS-2	7.35	470	19.2	0.53	0.11	96	0.24	1.54	7.08	268	4.36	383	-15.74	
	PS-3	7.47	437	18.6	3.36	0.18	80.5	4.79	0.75	7.53	257	2.13	381	-13.94	
	PS-4	7.70	409	21.2	0.6	0.13	81.9	0.28	1.32	6.38	230	5.74	329	-13.68	
	PS-5	7.39	372	18.7	0.28	0.14	80.1	0.4	3	7.92	224	7.72	328	-14.47	
	PS-6	7.45	451	19.4	0.86	0.085	76.3	9.22	12.11	5.21	233	14.87	357	-13.5	
	PS-7	7.66	263	20.9	0.48	0.1	58	0.59	1.09	6.17	167	1.6	239	-13.02	
	PS-8	8.34	175	18.1	2.77	0.18	30.1	2.75	0.89	17.1	91.3	1.46	163	-9.96	
	PS-9	7.48	394	18.2	0.69	0.13	85.9	0.24	1.6	8.18	234	7	342	-14.87	
	PS-10	7.52	352	18.6	0.5	0.06	77.1	0.28	1.34	8.35	219	1.94	313	-14.94	
	PS-11	7.52	437	18.7	0.54	0.23	81.5	10.12	1.57	6.93	280	3.26	393	-13.72	
	PS-12	7.23	397	20.2	0.45	1.67	52.8	0.9	0.9	4.61	171	1.24	235	-10	
	PS-13	7.37	318	19.6	0.63	0.47	59.6	3.06	1.56	7.73	178	5.9	268	-10.94	
	PS-14	7.913	405	19	0.85	0.6	84.8	2.25	0.88	15.77	241	1.35	358	-12.1	
	PS-15	7.196	433	19	2.59	0.36	76.6	4.62	1.48	5.7	260	2.91	382	-14.13	
	PS-16					0.24	0.087	73.3	0.34	1.11	5.37	222	0.05	308	-14.38
	PS-17	5.11	325	23.3	0.21	0.02	66.5	0.14	1.25	6.29	202	0.05	281	-12.8	
	PS-18	8.847	163.9	26	2.94	23.67	16.3	0.49	1.49	7.02	90	0.05	147	-9.2	
	PS-19	7.452	333	21.5	0.12	0.02	72	0.17	1.1	5.11	220	0.05	304	-12.05	
	PS-20	7.281	477	21.9	0.25	0.02	103	0.58	1.55	46.36	252	0.05	412	-11.98	
	PS-21	7.806	451	23.7	0.16	0.02	78.6	3.53	1.2	6.54	255	0.05	351	-14.35	

注:pH无单位,电导率、水温单位分别为μS/cm、℃,δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>单位为‰,其他为mg/L。

## 5.2 水化学离子来源分析

### 5.2.1 Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>来源分析

Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>摩尔比通常被用来判断研究区的Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>来源,这些来源包括雨水的输入或人类农业活动

影响(Roy et al., 1999)。韩贵琳等(2005)认为,来自海洋的大气降水输入的Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>摩尔比值为1.16,因此可以用Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值判断研究区的Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>是否来源于海水输入。将各采样点的Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>值投入到

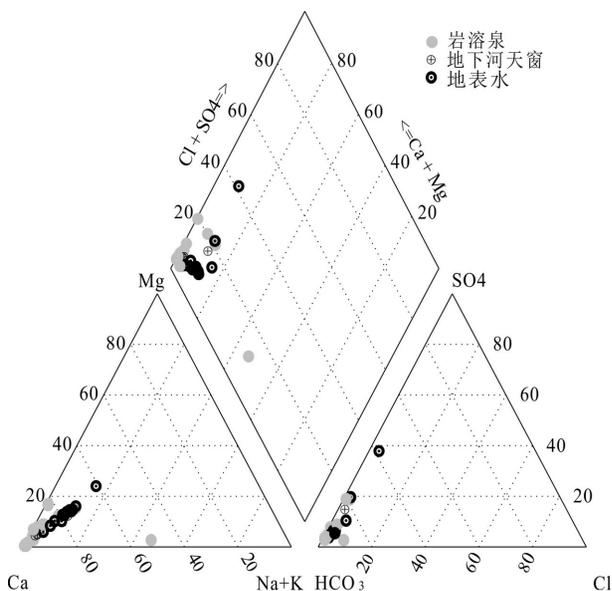


图3 坡心地下河流域地下水与地表水piper三线图  
Fig.3 Piper plot of surface water and groundwater in Poxin basin

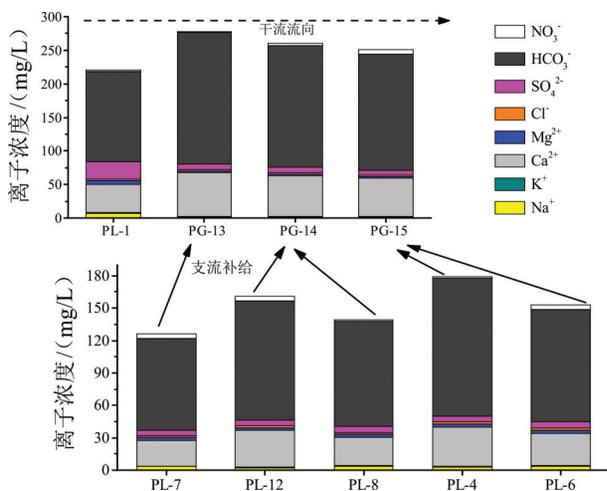


图4 地下河干流水化学沿程变化及支流影响示意图  
Fig.4 Variation of hydrochemistry along the main stream of the underground river and the influence of tributaries

Cl<sup>-</sup>与Na<sup>+</sup>的关系图中,可以看到,部分泉水的Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值接近1:1.16线,表明这些泉水深受海盐沉降的影响,其Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>可以认为是完全来源于雨水输入(图5)。但部分泉水和全部的地下河天窗、地表水的Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值明显低于1:1.16线,表明有额外的Na<sup>+</sup>参与研究区的化学反应,这些来源可能有:①硅酸盐岩的溶解产生额外的Na<sup>+</sup>。②来自人类活动的

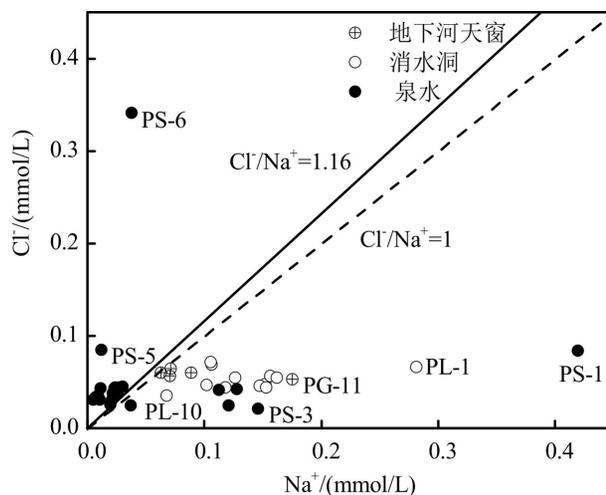


图5 不同水体的Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>关系图  
Fig.5 Convariation of Cl<sup>-</sup> with Na<sup>+</sup> in different water bodies

输入。部分泉水的Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值高于1:1.16,表明有额外的Cl<sup>-</sup>参与水化学反应,这可能来源于人类活动的输入,例如,位于农业区内的泉水PS-6有着最高的Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>,说明农业活动可以产生额外的Cl<sup>-</sup>。由此可知,大气降水对水化学离子有一定贡献。但由于研究区内有硅酸盐岩的溶解和人类活动的输入,完全由大气输入的水点只见于部分泉水中。

#### 5.2.2 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Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>关系图。Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>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Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值介于0.01~0.26;而流经白云岩含水层时,地下水中Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值大于0.85(Long et al., 2015)。从图6可见,绝大多数的水样的Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值分布在受灰岩影响的范围内。只有位于碎屑岩地区的水库PL-10有相对高的Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值,但该采样点处于三叠系百蓬组下段碎屑岩T<sub>2</sub>b<sup>1</sup>范围内(图1),相对高的Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>值也可能受其他岩类,如硅酸盐岩的影响。地下河天窗和地表水的Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>摩尔比值越小,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>在水体中的含量越高(图6a),说明水样受到灰岩溶解的影响程度和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>值的高低有关。地表水和地下河天窗则受大区域岩性控制,本研究区在宏观上的地层以灰岩为主(图1)。而泉水的Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>摩尔比值与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>关联不大,这说明各泉点所

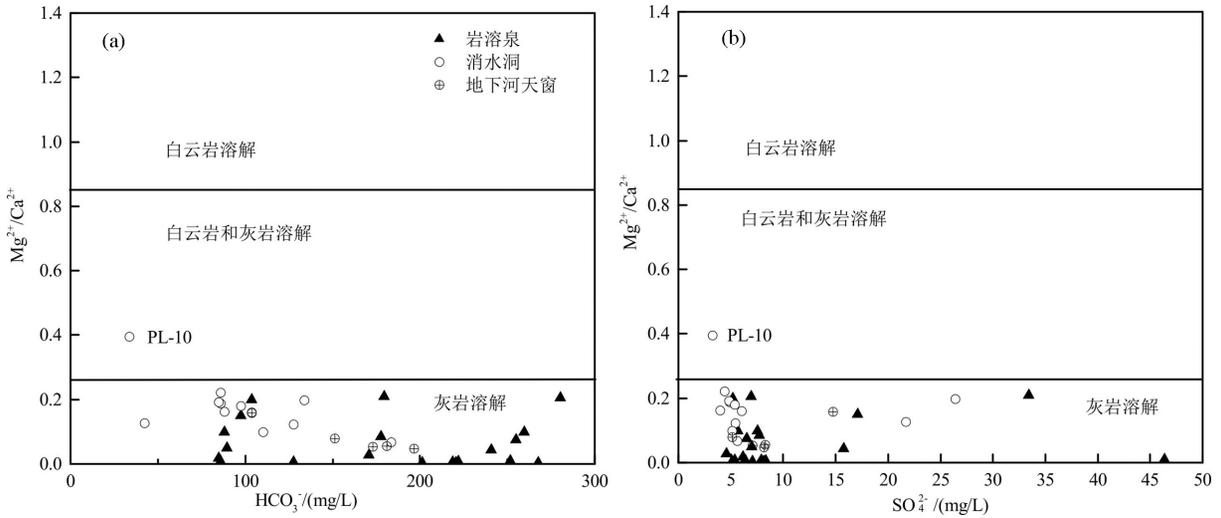


图6 Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>关系图

Fig. 6 Convariation of Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> with HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the study area

受到灰岩和白云岩矿物的影响程度不一,并不能影响到HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。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Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>摩尔比值与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>没有明显的相关关系(图6b),说明两者之间关联不大。

若只有H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>参与碳酸盐岩风化时,其化学风化过程见方程(1),则HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>的当量比为1,但从绘制的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>的关系图中可见,仅有部分水点位于1:1等值线中及其周边,而部分泉水及消水洞则位于1:1等值线之下(图7a),表明HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>并不足以平衡碳酸盐岩的溶解,这可能有额外来源的酸类(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>或其他有机类酸)参与

风化过程(Han and Liu, 2004),见反应式(2)(3)。将研究区水样点投入到HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>的关系图中,可以看到,靠近1:1等值线的水点明显增多,但仍有泉水点PS-18和PS-6分别分布于1:1等值线上方和下方(图7b),这说明PS-18处有额外的Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>来源,而PS-6处则有其他酸参与化学风化反应。泉水PS-6的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度为14.87 mg/L,为流域内水点的最高值,表明HNO<sub>3</sub>参与了该泉碳酸盐岩化学风化反应。

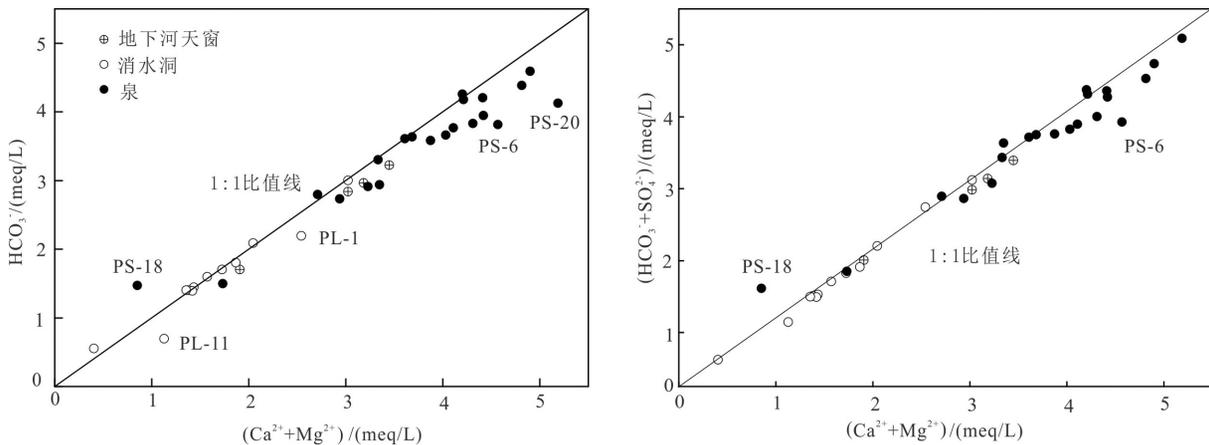
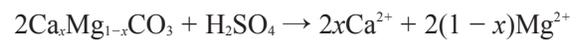
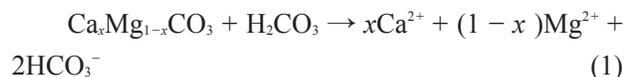
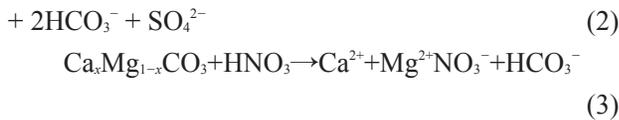


图7 碳酸盐岩溶解分析

Fig.7 Analyses of carbonate dissolution

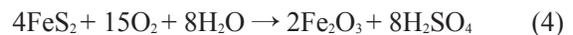


### 5.2.3 硅酸盐岩溶解及人类活动影响分析

研究区内并未发现含有石膏地层,因此可以排除石膏溶解的影响。水体中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 则有可能来源于碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化。若人为或硫化物氧化产生的外源酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{HNO}_3$ )仅仅用于平衡水体中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ ,则 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*$  ( $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ )就来源于碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化,因此, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值代表了碳酸盐的相对含量,该比值应小于1;同理 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^*([\text{Na}^+ + \text{K}^+] - [\text{Cl}^-])$ 来源于硅酸盐岩风化(Han and Liu, 2004)。因此,水体中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*/[\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^*/[\text{HCO}_3^-]$ 的比值就分别反映了碳酸盐岩和硅酸盐岩对水体的相对贡献程度。在图8中绝大多数地下水样点都落在 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^*/[\text{HCO}_3^-] = 0$ 和 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^*/[\text{HCO}_3^-] = 1$ 附近,说明流域内大多数水点主要受到碳酸盐岩控制,此外,地表水和部分泉水点分布在 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+]^*/[\text{HCO}_3^-] = 1$ 一线两侧,说明硅酸盐岩风化也对流域水体中的溶质有着重要贡献,泉水点PS-18的 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^*/[\text{HCO}_3^-]$ 比值较高,说明其受到硅酸

盐岩溶解的主导。这与该泉水位于位于火山岩附近相符合(图1),因而强烈受到硅酸盐岩溶解的影响。而泉水点PS-6异常,这可能是该水点位于农业耕种区,过高的 $\text{NO}_3^-$ 参与到水化学平衡中,因而其水样点分布于第四象限内。从图8来看,研究区的水体不同程度的受到硅酸盐岩溶解的影响,人类活动对阳离子的直接影响程度整体上较小。

一般而言, $\text{SO}_4^{2-}$ 来源于硫化物的氧化和人类活动以及大气沉降的输入(Wu and Han, 2015; Li et al., 2011), $\text{NO}_3^-$ 则直接来源于人类活动(袁建飞等, 2016; 詹兆君等, 2016)。坡心流域内各水点的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 浓度不一,最低值和最高值之间差了一个数量级,并且两者无明显的相关性,因此,两者的来源并非一致。考虑到研究区内石炭系岩层中会有硫化物(赵永贵等, 1990),并且研究区内主要存在硫铁矿和金矿的采矿活动。一方面,水体流经硫铁矿层时,硫铁矿会发生水解作用(Meybeck, 1987),反应式为(4)。另一方面,在采矿的过程中,废弃煤渣受到降雨的影响,随着水体入渗进入地下河流域中,会产生 $\text{SO}_4^{2-}$ 。 $\text{SO}_4^{2-}$ 较高的水点代表为PS-1, PL-1, PG-11,这些水点均位于有采矿活动金牙乡境内,根据地层资料,应是采矿活动和硫化物氧化的结果。而泉水点PS-18、PS-20没有采矿活动,但地处石炭系碳酸盐岩范围内(图1),则应是研究区内的硫化物氧化的结果。其余水点的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度不高,则应是由于上游水体携带 $\text{SO}_4^{2-}$ 的影响以及大气沉降的输入。研究区的农业类型主要为种植业,在施放含氮化肥后,水体携带含氮化合物进入地下水中与空气接触发生硝化反应生成 $\text{NO}_3^-$ (袁建飞等, 2016)。此外,生活污水的排放,大气干湿沉降过程也会带来一定的 $\text{NO}_3^-$ (张红波等, 2012),但相对来说贡献较小。因此,流域内的硫化物氧化和采矿活动是该地区 $\text{SO}_4^{2-}$ 产生的主要来源,而农业活动,生活污水的排放则是该地区 $\text{NO}_3^-$ 产生的主要来源。



### 5.2.4 离子来源定量化分析

综合上述分析,人类活动对阳离子的贡献较少。因此,笔者利用水化学正推模型对各地表水和地下河天窗来自大气输入、碳酸盐岩风化和硅酸盐岩风化的贡献率进行定量化分析。大气降水输入的端元选自表层全泉水PS-12,其 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 值为1.3,

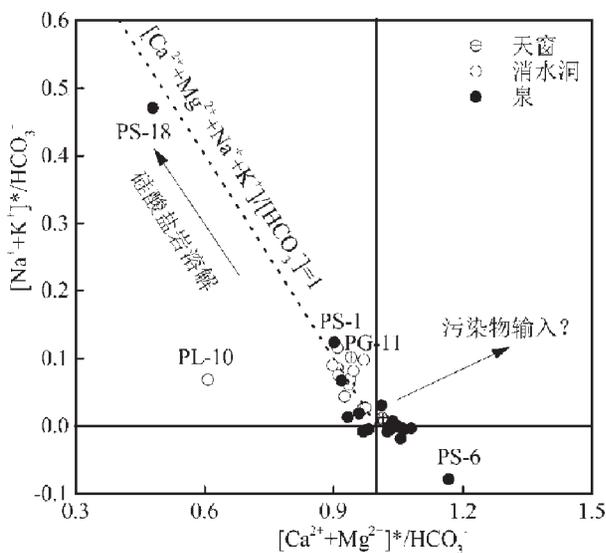


图8 碳酸盐岩和硅酸盐岩风化相对贡献  
Fig.8 Relative contribution of silicate and carbonate weathering by  $\text{H}_2\text{CO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$

是所有采样点中最为接近海盐输入的比例,其 $Cl^- = 0.025\text{mmol/L}$ 。我们的假设方程参照(Xu and Liu, 2007),具体如下

$$[Cl^-]_{cyclic} = 0.025 \text{ mmol/L} \quad (5)$$

$$[Cl^-]_{river} = [Cl^-]_{cyclic} + [Cl^-]_{agriculture} \quad (6)$$

$$[Na^+]_{river} = [Cl^-]_{cyclic} + [Cl^-]_{agriculture} + [Na^+]_{silicate} \quad (7)$$

$$[K^+]_{river} = [K^+]_{silicate} \quad (8)$$

$$[Ca^{2+}]_{river} = [Ca^{2+}]_{carbonate} + [Ca^{2+}]_{silicate} \quad (9)$$

$$[Mg^{2+}]_{river} = [Mg^{2+}]_{carbonate} + [Mg^{2+}]_{silicate} \quad (10)$$

$$[Mg^{2+}]_{silicate} / [K^+]_{silicate} = 0.5 \quad (11)$$

由于计算对碳酸盐岩和硅酸盐岩对河水的相对贡献率较为困难,我们采用(Galy and Frence, 1999)硅酸盐岩风化物质的 $Ca^{2+}/Na^+$ 比值为0.2和 $Mg^{2+}/K^+$ 比值为0.5,这样可以将上式改写为

$$[Ca^{2+}]_{river} = [Ca^{2+}]_{carbonate} + [Na^+]_{silicate} \times 0.2 \quad (12)$$

$$[Mg^{2+}]_{river} = [Mg^{2+}]_{carbonate} + [K^+]_{silicate} \times 0.5 \quad (13)$$

通过合并上述方程,可以计算出地下河系统的硅酸盐岩风化贡献率:

$$X_{silicate} = (1.4 \times [Na^+]_{silicate} + [K^+]_{silicate}) / ([Na^+]_{river} + 2 \times [Ca^{2+}]_{river} + 2 \times [Mg^{2+}]_{river}) \quad (14)$$

三大端元的计算结果见图9,在地表水样品中,碳酸盐岩风化的贡献范围为0.46~0.9,硅酸盐岩风化的贡献范围为0.06~0.42,大气输入的贡献范围为0.04~0.13(图9a);而在地下河天窗的样品中,碳酸盐岩的贡献范围为0.78~0.93,硅酸盐岩风化的贡献范围为0.06~0.09,大气输入的贡献范围为0.01~0.13(图9b)。结合图1可以看出,无论采样点是否处于岩溶区内,碳酸盐岩风化都占据相当大的比重。例如,地表水PL-5,PL-10位于非岩溶区内,碳酸盐岩

风化的贡献率依旧非常高。该结果与研究西江干流及其支流的结果类似:北流江、罗定江,新兴江处在在非碳酸盐岩主导的流域内,也有相当高的碳酸盐岩的贡献率,这与碳酸盐岩本身的高度可溶性密切相关(Xu and Liu, 2007)。处于岩溶区但接收外源水汇入的部分消水洞,如PL-3、PL-6、PL-7、PL-8、PL-9,其碳酸盐岩贡献率明显增加,但依旧低于PG-11除外的其他地下河天窗。来自硅酸盐岩风化贡献则与之相反。由于水文条件的影响,位于地表的采样点可以直接接收来自大气降水的输入,因此,地表水采样点中来自大气输入的贡献率普遍要高于经过强烈水岩作用地下河天窗(PG-11除外),地下河天窗PG-11由于与地下河管道的水体交换不够快,表层积累了大量的雨水,大气输入的贡献率较高。因此,这一计算结果比较符合各采样点的实际情况。流域内的地质条件、水岩作用和水文条件是决定三者相对贡献率的关键。

### 5.3 溶解无机碳来源与稳定性分析

溶解无机碳(DIC)是岩溶水环境中的重要组分,DIC浓度及其同位素组成受到岩溶地表及地下径流过程的影响,且随着岩溶系统受到外部环境影响的变化而变化。在岩溶系统中的DIC主要来源于碳酸盐岩的溶解、土壤中的 $CO_2$ 、植物根系的呼吸作用、微生物分解有机质,以及大气 $CO_2$ 的交换(Probst and Brunnet, 2005)。利用碳稳定同位素值可以判断岩溶区不同水体的DIC来源。研究区的pH值变化范围为5.11~8.76,在此状态下,DIC主要以 $HCO_3^-$ 为主,因此, $HCO_3^-$ 可以用来表征DIC(Górka et al., 2011)。雨水内的DIC含量很少

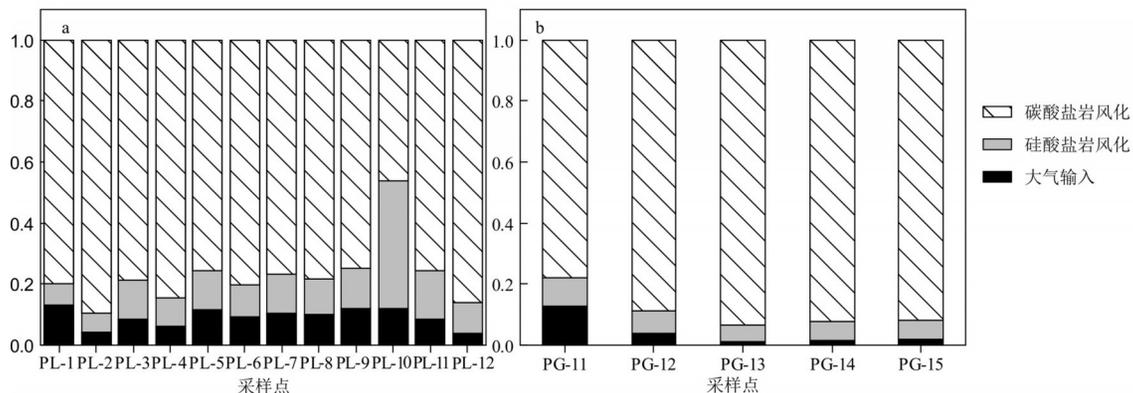


图9 不同来源的离子相对贡献比重图(a—地表水,b—地下河天窗)

Fig.9 Relative contributions of ions from different sources ( a—Surface water, b—Groundwater skylights)

(Romanek, 1992), 因此, 可以忽略。在 DIC 含量方面, 泉水的平均 DIC 含量为 213 mg/L, 地下河天窗的 DIC 平均含量为 161 mg/L, 地表水的平均 DIC 含量为 98.1 mg/L (表 1), 泉水和地表水的 DIC 平均浓度差一倍以上, 说明泉水经历了比较充足的水岩作用过程, 地下河天窗受到地下水和地表水双重混合的影响, DIC 含量居中, 地表水直接来源于非岩溶区, 因此 DIC 含量最低。

本文总结前人的研究成果设置了 4 个端元值, 以判断出该地区地表水和地下水中无机碳的来源。包括: (1) 大气  $\text{CO}_2$  的平均  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  为  $-7.8\text{‰}$  (Levin et al., 2010), 大气  $\text{CO}_2$  进入水体中由于水气界面交换导致 DIC 平衡分馏为  $9\text{‰}$ , 因此, 在大气平衡条件下水体中  $\text{HCO}_3^-$  的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值约为  $1\text{‰}$ 。(2) 根据 (赵海娟等, 2017) 所测的漓江流域碳酸盐岩  $\delta^{13}\text{C}$  的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$  值约为  $-0.6\text{‰}$ , 但碳酸盐岩溶解时由于碳同位素分馏而富集  $^{12}\text{C}$ , 此后  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  大约偏负  $1.0 \pm 0.2\text{‰}$  (Cerling, 1991), 因此水体  $\text{HCO}_3^-$  的  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  大约为  $-2\text{‰}$ 。(3) 在开放系统内来自有机质的降解产生的土壤  $\text{CO}_2$  的  $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  约为  $-23\text{‰}$  (李军等, 2010),  $\text{CO}_2$  进入水体中的 DIC 平衡分馏为  $9\text{‰}$ , 因此最终数值为  $14\text{‰}$ 。(4) 假设受河流冲刷作用产生的颗粒有机碳 (POC) 的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-26.6\text{‰}$ , 由于河道内的呼吸作用转换为 DIC, 在开放系统内 DIC 的平衡反应中富集  $\text{CO}_2$  增加 DIC 含量导致  $^{13}\text{C}$  值约为  $9\text{‰}$  (Mook et al, 1974), 因此对应的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值约为  $-17.6\text{‰}$ 。在图 9 中可见绝大多数样品处于端元 (2) 和 (3) 之间, 说明其受到碳酸盐岩和土壤  $\text{CO}_2$  的影响, 部分水点处于端元 (3) 和 (4) 之间, 说明 POC 转换为 DIC 过程的植物呼吸作用也有一定的贡献。

地表水的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值总体上高于地下水, 并且地表水和地下水的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $\text{HCO}_3^-$  呈反相关关系 (图 10)。由于水体中 DIC 主要产生的过程是土壤包气带中大量有机质的分解以及植物根系呼吸作用产生的  $\text{CO}_2$  进入岩溶水系统, 大量  $\text{CO}_2$  与水相互作用生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶解碳酸盐岩而生成  $\text{HCO}_3^-$  (李思亮等, 2004)。因此, 虽然地表水和地下水都受到来自土壤  $\text{CO}_2$  的作用, 但这两者接受土壤  $\text{CO}_2$  补给的程度不一样, 地下水可以接受更多来自土壤  $\text{CO}_2$  的补给, 产生更多的  $\text{HCO}_3^-$ , 这也与前面同位素来源判断相对应。

研究区属于西江水系上游石灰岩地区的一条小支流, 代表地下河管道的 DIC 浓度值范围为  $2.84 \sim 3.23 \text{ mmol/L}$ , 均值为  $3.01 \text{ mmol/L}$ , DIC 同位素值变化范围为  $-13.97 \sim -12.55\text{‰}$ , 均值为  $-13.32\text{‰}$ 。在其上游红水河段的蕉香、红水河大桥、大湾码头所测的 DIC 浓度变化范围分别为  $2 \sim 3.2$ 、 $2.9 \sim 3$ 、 $2.8 \sim 3 \text{ mmol/L}$ , 均值分别为  $2.6$ 、 $3.1$ 、 $2.9 \text{ mmol/L}$  (孙海龙等, 2017)。(Gao and Wang, 2015) 测定为期一年的西江干流梧州站的 DIC 值变化范围为  $1.17 \sim 2.4 \text{ mmol/L}$ , 平均值为  $1.92 \text{ mmol/L}$ , DIC 同位素变化范围为  $-14.75\text{‰} \sim -8.25\text{‰}$ , 平均值为  $11.355$ 。(Sun et al., 2015) 的研究表明西江下游高要站附近的 DIC 值范围为  $1.48 \sim 2.21 \text{ mmol/L}$ , 平均值为  $1.89 \text{ mmol/L}$ , DIC 同位素变化范围为  $-11.1\text{‰} \sim -9.0\text{‰}$ , 平均值  $-10.05\text{‰}$ , 由此可见西江流域的 DIC 值自上游补给区到下游的 DIC 值一直沿程下降,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值则沿程偏正。

来自上游岩溶区内高浓度的 DIC 值流入河流干流之后会与非岩溶区的水体相互混合, 高浓度的 DIC 值会被稀释, 但由于流量大的原因, 碳通量实际上是增长的 (Meybeck et al., 2008)。有研究表明藻类光合作用在将无机碳转化为有机碳的过程中, 富含  $^{12}\text{C}$  的无机碳会优先被藻类吸收, 进而导致表层水体的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  增大 (类延斌等, 2011), 这也是导致 DIC 浓度减少, 而  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的原因之一。(张强, 2012) 通过研究草海地区的生物固碳率表明, 水生植物固碳能力达到  $58.8\%$  以上。因此, 依靠“生物泵”作用, 河道内的水生植物可以把 DIC 转化为有机碳, 从而使得

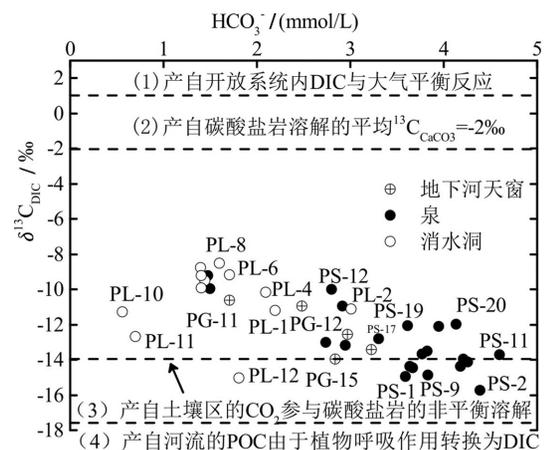


图 10  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $\text{HCO}_3^-$  关系图

Fig.10 Relationship between  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\text{HCO}_3^-$

岩溶碳汇是一个比较稳定的汇。

## 6 结 论

通过对坡心地下河流域的水化学及碳稳定同位素研究,本文得出以下结论:

(1)地下河干流管道内水体由沿途于不断受到支流稀释作用和水岩作用加强的综合影响,总离子浓度先降后升,再趋于稳定。由于本身的特性及来源,各水化学离子变化不一。部分泉点的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 受到大气降水影响较大。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比值表明研究区碳酸盐岩的风化主要以灰岩为主,地表水的 $\text{HCO}_3^-$ 随着 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比值增加而增加。 $\text{HCO}_3^-$ 主要来源于碳酸盐岩风化,部分水点内发现 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 积极酸参与碳酸盐岩的风化,增加了水体 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的含量。硅酸盐岩的风化对流域内地表水和部分地下水点 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 有所贡献。硫化物氧化和人类工业采矿活动是 $\text{SO}_4^{2-}$ 的主要来源,农业活动则是 $\text{NO}_3^-$ 产生的主要来源。

(2)利用水化学质量平衡法计算的结果显示:碳酸盐岩溶解是主导地区水化学特征的主导因素,在水化学来源计量中的占比最高;大气降水输入和硅酸盐岩风化随着水文条件和地质条件的不同而变化。

(3)流域内水体的DIC主要来源于碳酸盐岩风化以及土壤内的 $\text{CO}_2$ 的贡献,POC转换为DIC的过程也对部分水点的DIC有所贡献。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 具有负相关性说明来源于土壤 $\text{CO}_2$ 部分的DIC越多,则 $\text{HCO}_3^-$ 浓度越高。不同水体的DIC值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 同位素值差异说明两者受到土壤 $\text{CO}_2$ 的贡献程度不一样,在有更多土壤 $\text{CO}_2$ 溶于水体的情况下,使得岩石风化加剧。从整个西江流域来看,自上游到下游,DIC和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的减少和偏正表明稀释效应和“生物泵”作用在控制两者的变化,佐证了岩溶碳汇具有稳定性。

**致谢:**感谢审稿专家提出的宝贵修改意见,感谢吴锡松、陆来谋、归发钰在野外采样中提供的帮助。

### 注释

①广西地质调查研究院.2010.凤山1:50000水文地质报告[R].

### Reference

Cao Jianhua, Jiang Zhongcheng, YuanDaoxian, Xia Riyuan, Zhang

Cheng. 2017. The progress in the study of the karst dynamic system and global changes in the past 30 years[J]. *Geology in China*, 44(5): 874–900(in Chinese with English abstract).

Cerling T E, Solomon D K, Quade J, Bowman J R.1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3403–3405.

Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, Q L Wang, S L Li, B L Wang. 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17):4254–4277.

Curl R L. 2012. Carbon shifted but not sequestered[J]. *Science*, 335: 655.

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.

Gao Q, Wang Z. 2015. Dissolved inorganic carbon in the Xijiang River: Concentration and stable isotopic composition[J]. *Environmental Earth Sciences*, 73(1):253–266.

Górka M, Sauer P E, Lewicka-Szczębek D, Jędrysek M O. 2011. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric  $\text{CO}_2$ [J]. *Environmental Pollution*, 159 (1): 294–301.

Han G, 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): 1–21.

Han Guilin, Liu Congqiang. 2005. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwater from Guiyang, Guizhou Province, China[J]. *Environmental Chemistry*, 23(2):213–218 (in Chinese with English abstract).

Hu Zebin, 2007. Geology disaster statistic analysis and forecast method in Fengshan county[J]. *Journal of Meteorological Research and Application*, 28(2): 60–61 (in chinese).

Huang Xiufeng. 2014. Causes of and countermeasures for karst waterlogging in Poxin underground river basin[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 21(6): 42–46 (in Chinese with English abstract).

Jia Zhiqiang, Wu Hong, Xing Lixin. 2012. Remote sensing inversion and dynamic analysis of localized habitat index in karst peak cluster area: a case study of 6 Guangxi area[C]. *China Remote Sensing Conference*.

Kaushal S S, Duan S, Doody T R, Haq Shahan, Smith R M, Newcomer Johnson T A, Newcomb K D, Gorman J, Bowman N, Mayer P M, Wood K L, Belt K T, Stack W P. 2017. Human-accelerated weathering increases salinization, major ions, and alkalization in fresh water across land use[J]. *Applied Geochemistry*, 83: 121–135.

Lei Yanbin, Li Junli, Yao Tandong, Zhang Enlou, Shen Yongwei, Li Junli, Wang Xiang. 2011. Characteristics of  $\delta^{13}\text{C}$  value in lakes on Qiangtang Plateau and its affected factors[J]. *Journal of Lake*

- Sciences, 23(5): 673–680.
- Levin B I, Kromer B, And D W. 2010. Carbon isotope measurements of atmospheric CO<sub>2</sub> at a coastal station in Antarctica [J]. *Tellus*, 39B(1/2): 89–95.
- Li Jun, Liu Congqiang, Li Longbo, Li Siliang, Wang Baoli, Chetelat B. 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 (in Chinese with English abstract).
- Li Ke, Jiang Guanghui, Xia Qing. 2007. Resources, environment and development ways of poxin underground river basin in Fengshan County[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 24(2): 6–9 (in Chinese).
- Li Siliang, Liu Congqiang, Tao Faxiang, Lang Yunchao, Han Guilin. 2004. Chemical and stable carbon isotopic compositions of the ground waters of Guilin City: Implications for biogeochemical cycle of carbon and contamination[J]. *Geochimica*, 33(2): 165–170 (in Chinese with English abstract).
- Li X D, Liu C Q, Liu X L, Bao L R. 2011. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(3): 370–380.
- Liao Fengqin. 2017. Distribution characteristics of main agro meteorological disasters in Fengshan[J]. *Global Human Geography*, 16: 153(in Chinese).
- Liu Congqiang. 2007. Biogeochemical Processes and Cycling of Nutrients in the Earth's Surface[M]. The Science Publishing Company, P4(in Chinese).
- Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. 2010. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms[J]. *Earth Science Reviews*, 99(3/4):162–172.
- Long X, Sun Z, Zhou A, Liu D. 2015. Hydrogeochemical and isotopic evidence for flow paths of karst waters collected in the Heshang Cave, central China [J]. *Journal of Earth Science*, 26(1): 149–156.
- Martin J B. 2016. Carbonate minerals in the global carbon cycle[J]. *Chemical Geology*, 449(2017): 58–72.
- Meybeck M. 1987. Global chemical-weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads[J]. *American Journal of Science*, 287(5): 401–428.
- Mook W G, Bommerson J C, Staverman W H. 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 22(2): 169–176.
- Ollivier P, Hamelin B, Radakovite O. 2010. Seasonal variations of physical and chemical erosion: A three-year survey of the Rhone River (France) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3): 907–27.
- Probst J L, Brunet F. 2005.  $\delta^{13}\text{C}$  tracing of dissolved inorganic carbon sources in major world rivers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10): 3321–3344.
- Romanek C S, Grossman E L, Morse J W. 1992. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 419–430.
- Roy S, Gaillardet J, Aaa Gre C J. 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine River, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1277–1292.
- Song Derong, Yang Siwei. 2012. The problems of ecological and control measures in Southwest karst area of China[J] *China Population, Resource and Environment*, 22(5): 49–53(in Chinese with English abstract).
- Sun Hailong, Liu Zaihua, Yang Rui, Chen Bo, Yang Mingxing, Zeng Qingrui. 2017. Spatial and seasonal variations of hydrochemistry of the Peral River and implications for estimating the rock weathering-related carbon sink[J]. *Earth and Environment*, (1):57–65 (in Chinese with English abstract).
- Sun Huiguo, Han Jingtai, Zhang Shurong, Lu Xixi. 2015. Carbon isotopic evidence for transformation of DIC to POC in the lower Xijiang River, SE China[J]. *Quaternary International*, 380:288–296.
- Sun Houyun, Mao Qigui, Wei Xiaofeng, Zhang Huiqiong, Xi Yuze. 2018. Hydrogeochemical characteristics and formation evolutionary mechanism of the groundwater system in the Hami basin[J]. *Geology in China*, 45(6): 1128–1141(in Chinese with English abstract).
- Tan Xiaoming, Fang Rongjie. 2013. Evaluation of Poxin underground river in Fengshan county[J]. *Water Conservancy Science and Technology and Economy*, 19(3): 89–91(in Chinese with English abstract).
- Wu Q, Han G. 2015. Sulfur isotope and chemical composition of the rainwater at the Three Gorges Reservoir [J]. *Atmospheric Research*, 155: 130–140.
- Xu Peng, Tan Hongbing, Zhang Yanfei, Zhang Wenjie. 2018. Geochemical characteristics and source mechanism of geothermal water in Tethys Himalaya belt[J]. *Geology in China*, 45(6): 1142–1154(in Chinese with English abstract).
- Xu Z, Liu C Q. 2007. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan–Guizhou Plateau, southwest China [J]. *Chemical Geology*, 239(1): 83–95.
- Yuan Jianfei, Deng Guoshi, Xu Fen, Tang Yeqi, Li Pengyue. 2016. The multivariate statistical analysis of chemical characteristics and influencing factors of karst groundwater in the northern part of Bijie City, Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 43(4):1446–1456(in Chinese with English abstract).
- Zhan Zhaojun, Chen Feng, Yang Pingheng, Ren Juan, Zhang Haiyue, Liu Daiwei, Lan Jiacheng, Zhang Yu. 2016. Comparison on the hydrogeochemical characteristics of typical karst groundwater

- system in southwest China, a case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing[J]. *Environmental Science*, 37(9): 3365–3374 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongbo, Yu Shi, He Shiyi, Liu Qi, Li Youling. 2012. Analysis on the chemical characteristics of the atmosphere precipitation in Guilin[J]. *Carsologia Sinica*, 31(3): 289–295 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Junpeng, Qi Shihua, Yao Huili. 2011. The distribution characteristics of OCPS residues in karst undergroundriver in Guangxi[J]. *Environmental Pollution & Control*, 33(4): 54–57 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qiang. 2012. The stability of carbon sink effect related to carbonate rock dissolution: A case study of the Caohai Lake geological carbon sink[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6):947–952.
- Zhao Hai Juan, Xiao Qiong, Wu Xia, Liu Fan, Miao Ying, Jiang Yongjun. 2017. Impact of human activities on water– rock interactions in surface water of Lijiang river[J]. *Environmental Science*, 38(10): 4108–4119 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yonggui. 1990. Study on Karst Groundwater System[M]. Beijing: Science Press, 145–146 (in Chinese with English abstract).
- 李科, 姜光辉, 夏青. 2007. 凤山县坡心地下河流域的资源、环境与发展途径 [J]. *农业资源与环境学报*, 24(2): 6–9.
- 李思亮, 刘丛强, 陶发祥, 朗赞超, 韩贵琳. 2004. 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*, 33(2): 165–170.
- 廖凤琴. 2017. 浅析凤山主要农业气象灾害的分布特征 [J]. *环球人文地理*, 16: 153.
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环[M]. 北京: 科学出版社, 4.
- 宋德荣, 杨思维. 2012. 中国西南岩溶地区生态环境问题及其控制措施 [J]. *中国人口·资源与环境*, 22(5): 49–53.
- 孙海龙, 刘再华, 杨睿, 陈波, 杨明星, 曾庆睿. 2017. 珠江流域水化学组成的时空变化特征及对岩石风化碳汇估算的意义[J]. *地球与环境*, (1): 57–65.
- 孙厚云, 毛启贵, 卫晓锋, 张会琼, 惠玉泽. 2018. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. *中国地质*, 45(6): 1128–1141.
- 谈啸明, 方荣杰. 2013. 凤山县坡心地下河水资源评价 [J]. *水利科技与经济*, 19(3): 89–91.
- 许鹏, 谭红兵, 张燕飞, 张文杰. 2018. 特提斯喜马拉雅带地热水化学特征与物源机制[J]. *中国地质*, 45(6): 1142–1154.
- 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 唐业旗, 李鹏岳. 2016. 毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素的多元统计分析[J]. *中国地质*, 43(4): 1446–1456.
- 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 蓝家程, 张宇. 2016. 西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例 [J]. *环境科学*, 37(9): 3365–3374.
- 张红波, 于爽, 何师意, 李奇, 李幼玲. 2012. 桂林岩溶区大气降水的化学特征分析 [J]. *中国岩溶*, 31(3): 289–295.
- 张俊鹏, 祁士华, 姚慧丽. 2011. 广西岩溶地下河水体中有机氯农药浓度分布特征研究 [J]. *环境污染与防治*, 33(4): 54–57.
- 张强. 2012. 岩溶地质碳汇的稳定性——以贵州草海地质碳汇为例[J]. *地球学报*, (6):947–952.
- 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军. 2017. 人类活动对漓江地表水体水–岩作用的影响 [J]. *环境科学*, 38(10): 4108–4119.
- 赵永贵. 1990. 岩溶地下水系统的研究 [M]. 北京: 科学出版社, 145–146.

## 附中文参考文献

- 曹建华, 蒋忠诚, 袁道先, 夏日元, 章程. 2017. 岩溶动力系统与全球变化研究进展[J]. *中国地质*, 44(5): 874–900.
- 韩贵琳, 刘丛强. 2005. 贵阳地区雨水化学与Sr同位素地球化学 [J]. *环境化学*, 23(2): 213–218.
- 胡泽滨. 2007. 凤山县地质灾害统计分析及其预报方法 [J]. *气象研究与应用*, 28(2): 60–61.
- 贾志强, 吴虹, 邢立新. 2012. 岩溶峰丛区定域生境指标遥感反演与动态分析研究——以广西6地区为例[C]. 中国遥感大会论文集.
- 类延斌, 姚檀栋, 张恩楼, Shen Yongwei, 王伟财, 李均力, 王翔. 2011. 羌塘高原湖水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值特征及影响因素分析[J]. *湖泊科学*, 23(5): 673–680.
- 李军, 刘丛强, 李龙波, 李思亮, 王宝利, Chetelat B. 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.