

doi:10.12029/gc20221025002

# 广西会仙岩溶湿地水体主要离子和溶解无机碳来源及控制因素

赵一<sup>1,2</sup>, 邹胜章<sup>1,2</sup>, 申豪勇<sup>1,2,4</sup>, 蓝芙宁<sup>1,2</sup>, 谢浩<sup>1,2</sup>, 李军<sup>3</sup>

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西岩溶资源环境工程技术研究中心, 桂林 541004; 2. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 桂林 541004; 3. 河北建筑工程学院市政与环境工程系, 河北省水质工程与水资源综合利用重点实验室, 张家口 075000; 4. Department of Earth Sciences, University of the Western Cape, Cape Town 7535, South Africa)

**提要:** [研究目的]: 为查明会仙岩溶湿地水体主要离子和溶解无机碳(DIC)的来源及控制因素。[研究方法]: 于会仙岩溶湿地采集了地下水和地表水样品, 分析了水化学和溶解无机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )参数特征。[研究结果]: 会仙岩溶湿地大部分的地下水 and 地表水水化学类型为 Ca-HCO<sub>3</sub>。湿地水体 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来源于碳酸盐岩溶蚀; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来源为农业化肥和土壤有机氮的硝化; K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>主要来源为化肥、粪肥和污水等; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要来源为酸雨和硫铁矿的氧化。湿地地下水中 DIC 主要来源于土壤 CO<sub>2</sub> 和碳酸盐岩矿物的溶解, 据同位素质量平衡, 计算结果显示约 46%来自于土壤 CO<sub>2</sub>, 约 54%来源于矿物本身的贡献。会仙岩溶湿地不完全是 CO<sub>2</sub> 参与下碳酸盐岩风化的结果, 含硫矿物、酸雨和人类活动来源的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为侵蚀介质也参与碳酸盐岩的风化, 此外, 农业输入还原态氮肥的硝化作用不容忽视。湿地地表水中 DIC 主要来源于地下水。湿地地表水中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值受水生植物的光合作用和 CO<sub>2</sub> 脱气的影响, 组成较地下水相对富集偏正。[结论]: 水化学和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  可以帮助理解岩溶湿地的风化和生物地球化学过程, 同时还应结合湿地水文地质和人为活动等条件才能提供更准确的信息。

**关键词:** 岩溶湿地; 水化学; 溶解无机碳同位素; 来源; 控制因素; 水文地质调查工程; 桂林市; 广西

**创新点:** 利用水化学和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , 结合会仙岩溶湿地水文地质和人为活动条件, 探讨了会仙岩溶湿地水体主要离子和 DIC 的来源及控制因素, 揭示了会仙岩溶湿地的生物地球化学过程。

## Source and control factors of main ions and dissolved inorganic carbon in the lakes of Huixian Karst Wetland

ZHAO Yi<sup>1,2</sup>, ZOU Shengzhang<sup>1,2</sup>, SHEN Haoyong<sup>1,2,4</sup>, LAN Funing<sup>1,2</sup>, XIE Hao<sup>1,2</sup>, LI Jun<sup>3</sup>

(1. Guangxi Karst Resources and Environment Research Center of Engineering Technology, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. International Research Center on Karst Under the Auspices of United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Guilin 541004, China; 3. Hebei Key Laboratory of Water Quality Engineering and Comprehensive Utilization of Water Resources, Hebei University of Architecture, Zhangjiakou 075000, China; 4 Department of Earth Sciences, University of the Western Cape, Cape Town 7535, South Africa)

**Abstract:** [Objective] In order to find out the sources and control factors of main ions and dissolved inorganic carbon (DIC) in karst wetland water. [Method] Groundwater and surface water samples were collected from Huixian karst wetland, and the characteristics of hydrochemistry and dissolved inorganic carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) were analyzed. [Results] The hydrochemical type of most groundwater and surface water of Huixian karst wetland is Ca-HCO<sub>3</sub>. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> are mainly from carbonate rock dissolution; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> mainly from agricultural fertilizer and

**基金项目:** 中国地质调查局项目 (DD20230425、DD20221758) 及国家重点研发计划项目 (2017YFC0406104) 资助。

**作者简介:** 赵一, 男, 1989 年生, 硕士, 副研究员, 主要从事岩溶水文地质和环境地质工作; E-mail: 767337467@qq.com。

**通信作者:** 李军, 男, 1990 年生, 博士, 讲师, 主要从事岩溶水文地球化学研究工作; E-mail: lipshydro@163.com。

nitrification of soil organic nitrogen;  $K^+$ ,  $Na^+$  and  $Cl^-$  mainly from fertilizer, manure and sewage;  $SO_4^{2-}$  mainly from acid rain and pyrite oxidation. DIC in wetland groundwater mainly comes from the dissolution of soil  $CO_2$  and carbonate minerals. According to the isotopic mass balance, the calculation results show that about 46% comes from soil  $CO_2$ , and about 54% comes from the contribution of minerals themselves. Huixian Karst Wetland is not entirely the result of carbonate weathering under the participation of  $CO_2$ . Sulfur-containing minerals, acid rain, and human activity derived  $H_2SO_4$  also participate in the weathering of carbonate rocks as erosion media. In addition, the nitrification of agricultural input reduced nitrogen fertilizer cannot be ignored. Wetland surface water DIC mainly comes from groundwater. Wetland surface water  $\delta^{13}C_{DIC}$  value is affected by photosynthesis of aquatic plants and  $CO_2$  degassing, and its composition is relatively positive compared with that of groundwater. [Conclusion] Water Chemistry and  $\delta^{13}C_{DIC}$  can help understand the weathering and biogeochemical processes of karst wetlands, and it should also be combined with wetland hydrogeology and human activities to provide more accurate information.

Key words: karst wetland; hydrochemistry; dissolved inorganic carbon isotope; source; controlling factors; hydrogeological survey engineering; Guilin City; Guangxi

**Highlights:** Using hydrochemistry and  $\delta^{13}C_{DIC}$ , combined with the hydrogeological and human activity conditions of Huixian karst wetland, the sources and control factors of major ions and DIC in Huixian karst wetland water were discussed, and the biogeochemical process of Huixian karst wetland was revealed.

**About the first author:** ZHAO Yi, male, born in 1989, research associate, mainly engaged in hydrogeology and environmental geology; E-mail: 767337467@qq.com.

**About the corresponding author:** LI Jun, male, born in 1990, doctor, lecturer, mainly engaged in karst hydrogeochemical research; E-mail: lipshydro@163.com.

**Fund support:** Supported by the Projects of China Geological Survey (DD20230425, DD20221758) and National Key R&D Program (2017YFC0406104).

## 1 引言

湿地水化学组成是水体在循环过程中与赋存环境长期相互作用的结果,分析水化学组分不仅能够指示湿地水体的形成运移的历史(唐玺雯等, 2014),还可以识别其控制因素和环境特征(Pant et al., 2018; Meybeck et al., 1982; Li et al., 2018; 曾海鳌等, 2013; Abusaada et al., 2013)。在我国西南地区分布着大面积的碳酸盐岩,岩溶湿地作为一种特殊的湿地,是相对脆弱的生态系统,其资源环境问题也越来越受到人们的关注(Han and Liu, 2014; Wu et al., 2009)。在岩溶湿地生态系统中,碳酸盐岩风化作用的产物在很大程度上控制了水体中的化学组成,高浓度  $HCO_3^-$  是岩溶湿地水的显著特征之一(章程, 2015),同时也是水体中溶解无机碳(DIC)主要组成部分,可为一些水生植被的光合作用提供充足碳源。而当无机碳形态和组成发生转变时存在明显的同位素分馏效应,溶解性无机碳同位素( $\delta^{13}C_{DIC}$ )可用于示踪湿地生态系统 DIC 来源和影响其变化的生物地球化学过程(Stern et al., 2007; Zhu et al., 2011)。

国内外学者对岩溶参与的水循环和碳循环过程进行了大量的研究(任坤等, 2019; Jiang et al., 2008; Jiang, 2013; 李军等, 2010),然而在环境因素对岩溶湿地水化学和  $\delta^{13}C_{DIC}$  影响机理方面的研究则相对较少。会仙湿地是我国最大的岩溶湿地,也是广西热带、亚热带岩溶峰林地貌中最具研究价值的典型岩溶湿地。本文拟通过对会仙岩溶湿地地下水和地表水

的水化学和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  进行分析, 探讨主要离子和 DIC 的来源及控制因素, 对进一步认识岩溶湿地生态系统的生物地球化学过程有着重要意义。

## 2 研究区概况

会仙岩溶湿地位于  $110^{\circ}10'50''\sim 110^{\circ}14'21''\text{E}$ 、 $25^{\circ}5'20''\sim 25^{\circ}6'55''\text{N}$  之间, 地处珠江水系一级支流漓江(桂江流域)与柳江流域的分水岭地带, 为典型的峰林平原地貌。湿地主要出露地层有连续型碳酸盐岩含水岩组, 包括中泥盆东岗岭组 ( $\text{D}_2\text{d}$ )、上泥盆统东村组 ( $\text{D}_3\text{d}$ )、上泥盆统桂林组 ( $\text{D}_3\text{g}$ ), 岩性为灰岩、白云岩及白云质灰岩, 岩溶较发育, 主要分布在湿地西部、北部及中部; 夹层型碳酸盐岩含水岩组, 包括下石炭统岩关组 ( $\text{C}_1\text{y}$ ) 和大塘组 ( $\text{C}_1\text{d}$ ), 岩性为深灰色白云岩、白云质灰岩夹黑色碳质页岩和钙质泥灰岩, 呈条带状分布在湿地北部、西部和中东部; 碎屑岩含水岩组为信都组 ( $\text{D}_2\text{x}$ ) 地层出露较少, 分布在湿地北部; 同时湿地南部和东部大面积被第四系松散岩孔隙含水岩组覆盖, 但厚度较薄。会仙湿地睦洞湖和西龙村两个构造盆地平面形态呈近椭圆形, 底部为岩溶发育较弱的相对隔水层, 核部地表高程较低, 第四系粘土、湖泊相沉积在一定程度上起到了封闭界面作用, 为地表蓄水和地下水提供了良好的地质条件。

会仙岩溶湿地外源水补给较少, 为典型的雨源型补给, 湿地内地下水系统与地表水系统并存, 地下水整体由北部补给区呈扇状向中部睦洞湖、分水塘和古桂柳运河一带径流排泄, 湿地有一地下河发育, 起源于上村附近, 于八仙湖一带出露, 后以伏流形式穿过狮子岩后注入分水塘。区内狮子岩以西属柳江流域, 睦洞湖水通过古桂柳运河和睦洞河向西排入柳江支流相思江; 东部属桂江流域, 分水塘水多通过古桂柳运河向东排入漓江支流良丰江。

## 3 研究方法

根据研究区的水文地质、地层岩性和水体类型等条件, 于夏季采集了 12 处湿地地下水 ( $\text{G}1\sim\text{G}12$ ) 和 11 处地表水 ( $\text{R}1\sim\text{R}11$ ) 样品, 采样点分布详见图 1。本次采集的 12 处湿地地下水孔深均在 10 米内, 为浅层的孔隙水和岩溶水。水化学常规离子用 1500 mL 塑料瓶采集;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  样取 30 mL 过滤后的水样, 加 3~5 滴饱和  $\text{HgCl}_2$ , 封口膜密封, 水样  $4^{\circ}\text{C}$  冷藏待测。

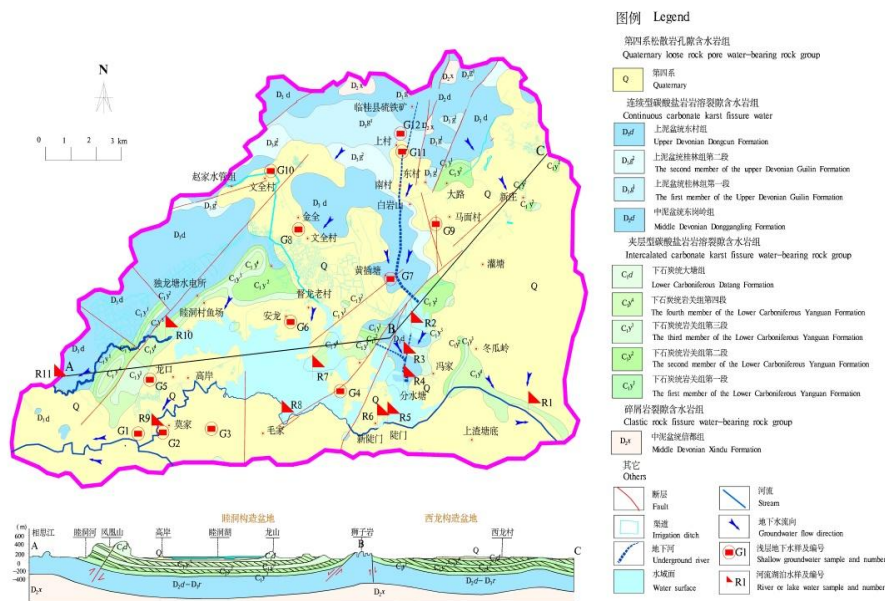


图 1 会仙岩溶湿地水文地质与采样点分布图

Fig. 1 Hydrogeological and sampling distribution of Huixian karst wetland

表 1 湿地水体水化学及溶解无机碳同位素参数

Table 1 Hydrochemical and dissolved inorganic carbon isotope parameters of wetland water

水体类型	编号	pH	Ca <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	TDS (mg L <sup>-1</sup> )	δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> (‰)	Log (pCO <sub>2</sub> )	SI <sub>C</sub>
地下水	G1	7.20	76.89	6.02	7.85	2.25	12.00	15.35	37.18	208.50	268.16	-12.92	-1.61	-0.16
	G2	7.35	73.45	4.43	1.99	3.11	4.04	16.46	3.11	220.90	224.25	-8.00	-1.58	-0.15
	G3	7.49	55.62	5.22	16.69	5.82	13.13	20.60	4.66	191.60	227.73	-13.79	-1.64	-0.33
	G4	6.96	22.81	6.21	3.73	2.34	8.89	9.94	31.03	54.10	117.72	-9.38	-2.17	-1.19
	G5	7.46	61.74	2.84	1.67	1.12	7.24	6.63	47.94	139.75	202.48	-6.93	-1.77	-0.40
	G6	7.44	81.25	11.94	14.75	63.80	20.08	48.49	79.24	258.10	453.77	-12.92	-1.52	-0.09
	G7	7.50	78.88	8.80	9.49	55.45	14.47	30.85	65.28	256.97	404.94	-12.40	-1.52	-0.09
	G8	7.13	112.70	5.47	7.24	0.35	12.84	6.32	116.75	240.06	386.72	-10.38	-1.55	0.04
	G9	7.35	67.26	4.54	21.58	31.44	18.08	47.92	26.47	207.38	329.30	-13.22	-1.61	-0.24
	G10	7.49	80.31	1.46	2.04	2.09	3.14	10.74	8.21	225.41	228.88	-11.77	-1.57	-0.10
	G11	7.44	70.71	5.10	0.87	0.82	2.33	16.53	1.43	207.38	207.40	-11.62	-1.61	-0.19
	G12	7.09	269.25	246.70	1.58	1.00	4.36	1374.8	28.70	254.72	2059.71	-10.06	-1.58	0.11
	平均值	7.33	87.57	25.73	7.46	14.13	10.05	133.72	37.5	205.41	425.92	-11.12	-1.64	-0.23
地表水	R1	7.54	59.91	6.11	4.74	6.04	9.20	8.31	<0.05	213.02	213.12	-9.63	-1.59	-0.25
	R2	7.55	65.15	5.75	1.72	2.95	5.32	11.92	<0.05	202.87	201.98	-7.45	-1.61	-0.23
	R3	7.37	54.20	4.56	1.58	2.31	3.74	7.66	2.18	175.82	170.89	-10.05	-1.67	-0.36
	R4	7.52	49.49	4.82	1.87	3.33	4.03	7.59	1.44	169.06	163.31	-6.27	-1.69	-0.41
	R5	7.35	50.23	4.62	2.02	2.49	2.96	7.76	2.00	166.80	161.52	-10.73	-1.70	-0.41
	R6	7.42	62.56	7.78	4.08	3.72	6.39	12.99	1.44	209.63	211.98	-11.47	-1.60	-0.24
	R7	7.32	42.50	5.82	2.39	6.10	5.54	6.78	1.46	153.28	152.64	-6.22	-1.73	-0.51
	R8	7.15	52.29	9.56	2.69	4.50	8.87	9.33	<0.05	185.96	189.35	-10.07	-1.65	-0.36
	R9	7.57	53.54	8.56	1.86	7.59	10.16	8.50	<0.05	229.92	226.65	-10.09	-1.56	-0.26
	R10	7.26	46.19	7.09	2.27	3.99	6.80	8.13	<0.05	162.30	164.10	-10.51	-1.71	-0.46
	R11	7.38	53.50	8.05	2.44	5.48	7.47	8.42	<0.05	196.11	195.30	-9.74	-1.63	-0.32
	平均值	7.40	53.60	6.61	2.51	4.41	6.41	8.85	-	187.71	186.44	-9.29	-1.65	-0.35

采用便携式水质参数仪 WTW3430 在现场测定水体 pH 和电导率。采用测试盒（德国 Merck 公司）进行  $\text{HCO}_3^-$  现场滴定，精度  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。其他阴离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 和阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ ) 用离子色谱仪 (Dionex ICS-1100) 和原子发射光谱 (ICP-AES) 测定； $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  用 MAT-253 连接 Gas Bench II 测定，绝对误差小于 0.15%。所有测试均在自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成。测试分析结果见表 1。SIc、 $\text{pCO}_2$  计算过程利用 PHREEQC v.2 软件进行计算，基于 PHREEQC 数据库，将溶液条件 pH 值，温度以及所有溶液组分 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 输入软件中，SIc 和  $\text{pCO}_2$  从输出文件中获取。

## 4 结果

### 4.1 水化学组分及溶解性无机碳参数特征

会仙岩溶湿地地下水和地表水水化学参数统计（表 1）可以看出，：研究区水体 pH 介于 6.96~7.57，呈中性和弱碱性。TDS 变化范围为  $117.72 \sim 2059.71 \text{ mg L}^{-1}$ ，水样多为低矿化度的淡水 ( $\text{TDS} < 1000 \text{ mg L}^{-1}$ )，但 TDS 均高于世界平均值  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ，其中地下水 TDS 平均为  $425.92 \text{ mg L}^{-1}$ ，表现出地下水对可溶性岩盐的强烈侵蚀作用（周中枚等，2019）。会仙岩溶湿地地下水和地表水主要的阳离子为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ；主要的阴离子为  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。从会仙岩溶湿地水样 Durov 图可以看出（图 2），地下水和地表水阳离子整体偏向  $\text{Ca}^{2+}$  高的一端，阴离子整体偏向  $\text{HCO}_3^-$  高的一端，大部分为水化学类型为  $\text{Ca-HCO}_3$ ，说明水体水化学受碳酸盐岩平衡体系控制，碳酸盐岩的溶蚀-沉淀过程对会仙岩溶湿地的水化学有着控制作用。个别地下水样品分布较为离散，表现为其它水化学类型，如 G4 点水化学类型表现为  $\text{Ca Mg-HCO}_3$ ，该点及补给区为富含钙镁的  $\text{C}_{1y}$  和  $\text{C}_{1d}$  地层，地下水与白云岩和白云质灰岩等碳酸盐岩长期发生水岩作用，白云石类碳酸盐中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  逐渐被溶滤到地下水中；G12 点水化学类型表现为  $\text{Ca Mg-SO}_4$ ，其与附近废弃的硫铁矿有关；G6、G7 和 G9 点水化学类型表现为  $\text{Na Ca-HCO}_3 \cdot \text{Cl}$ ，这三点均分布于居民区，并且 TDS 较大，分析其与人为污染有着密切的关系。

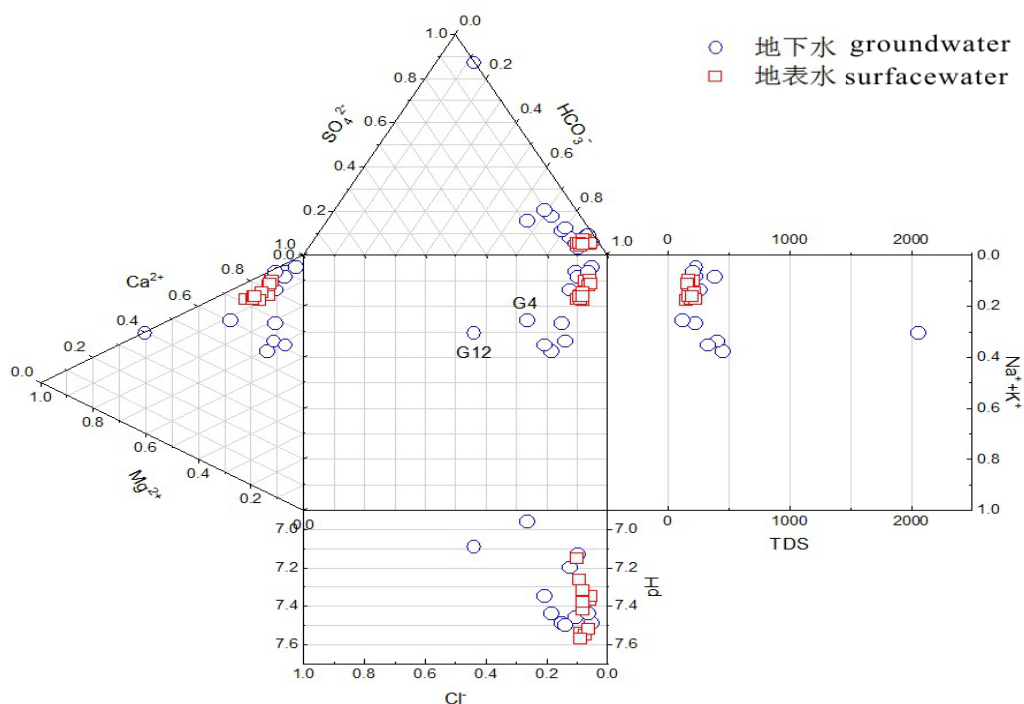


图 2 会仙岩溶湿地水体 Durov 图

Fig. 2 Durov diagram of Huixian karst wetland water

天然水体中 DIC 主要由  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  组成, 当水体 pH 值在 6.35~10.33 之间时, 水体中碳酸盐主要以  $\text{HCO}_3^-$  为主。本次研究水体 pH 均在此值范围内, 因此本文以水体中  $\text{HCO}_3^-$  含量换算后的 C 浓度作为 DIC 浓度, 结果显示会仙湿地地下水 DIC 浓度变化范围为 0.88~4.23  $\text{mmol L}^{-1}$ , 地表水的 DIC 浓度变化范围为 2.51~3.77  $\text{mmol L}^{-1}$ , 湿地地表水的 DIC 变化在地下水 DIC 变化范围内; 会仙湿地地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  变化范围为 -13.79‰~-6.93‰, 地表水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  变化范围为 -11.47‰~-6.22‰, 湿地地表水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  较地下水相对富集偏正。

#### 4.2 二氧化碳分压与碳酸钙饱和指数

会仙岩溶湿地水体中二氧化碳分压 ( $\text{pCO}_2$ ) 变化范围为  $10^{-2.17}$ ~ $10^{-1.52}$  atm, 均大于大气  $\text{pCO}_2$  均值  $10^{-3.4}$  atm, 如图 3 所示, G8 和 G12 地下水体碳酸钙饱和指数 (SIc) 大于 0, 其余水体碳酸钙饱和指数均小于 0, SIc 最小值为位于睦洞湖湖滨的 G4 民井, 反映该井水尚具有较强的溶蚀能力, 可能与该地区碳酸盐岩夹碎屑岩的地质环境有关。从图中还可以看出, 水体  $\log(\text{pCO}_2)$  越大, 其 SIc 越大, 表明水体  $\text{pCO}_2$  影响着会仙湿地碳酸盐岩的溶解。

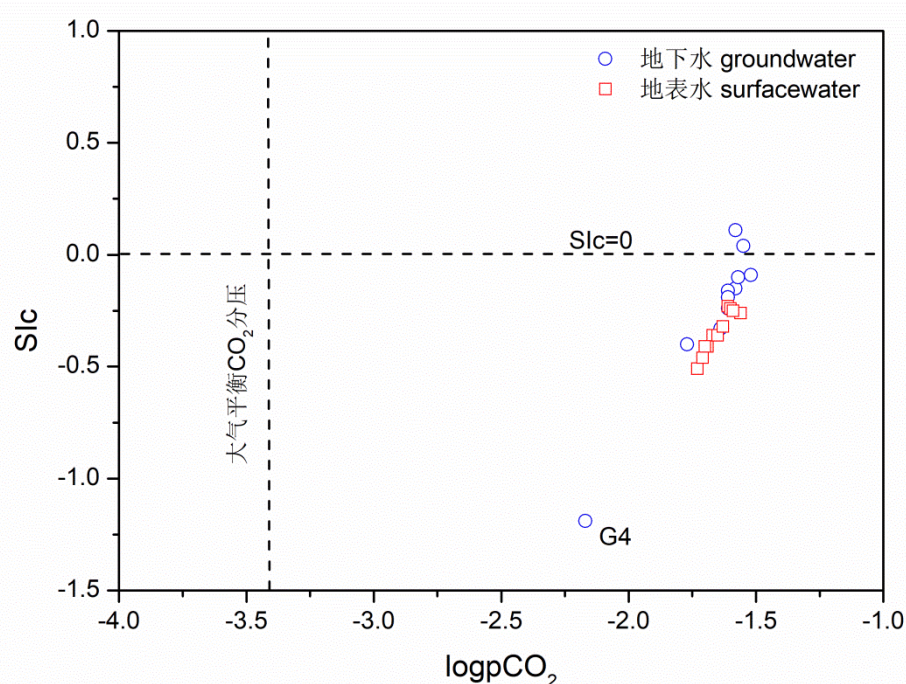


图 3 湿地水体  $\log(\text{pCO}_2)$  和 SIc 关系图

Fig. 3 Relationship between  $\log(\text{pCO}_2)$  and SIc in wetland water

## 5 讨论

### 5.1 主要离子来源及控制因素

#### 5.1.1 相关性分析

会仙岩溶湿地地下水和地表水离子间相关矩阵见图 4, 从图中可以看出不同离子和参数之间存在正相关或负相关关系。会仙湿地水体  $\text{Ca}^{2+}$  与 TDS、 $\text{HCO}_3^-$  之间存在极强的相关性, 前人研究显示这种特征在岩溶区尤为明显, 表明研究区明显的水岩反应 (曹星星, 2016)。一般来说, 岩石风化不产生  $\text{NO}_3^-$ , 水体中的  $\text{NO}_3^-$  来源有大气降水、农业化肥、家禽养殖、工业活动和天然水的硝化作用 (Wang et al., 2012)。 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  来源有自然来源 (降水和盐岩、硅酸盐溶解等) 和人为来源 (如化肥、粪肥和污水等) (曹星星, 2016)。桂林地区降水中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  含量极低, 分别为 0.08~0.47、0.14~0.24、2.37~6.91 和 0.09~0.27  $\text{mg/L}$  (邱晓娟等, 2012), 会仙湿地水体  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  含量均高出 10 倍以上, 说明大气

降水外，地下水中这些离子还有重要来源。会仙湿地地层中盐岩和硅酸盐矿物较少，且地下水体  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  之间存在着较强的相关关系，反映出它们主要为人为来源，同时也受控于湿地内相似的生物地球化学过程。会仙湿地水体  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、TDS 之间存在极强的相关性，反映了  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与下碳酸盐岩风化对湿地水体水化学的控制作用。 $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  相关性均较弱，说明人为来源可能性较小，结合湿地的水文地质条件，判断湿地水体  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源为酸雨和硫铁矿的氧化。

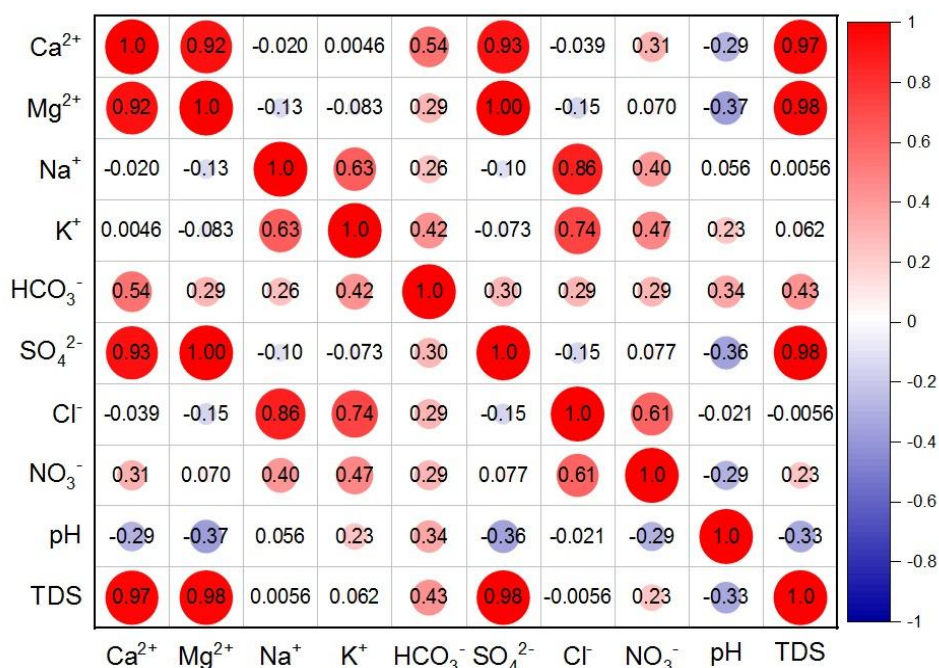


图 4 湿地水体离子间的相关性矩阵图

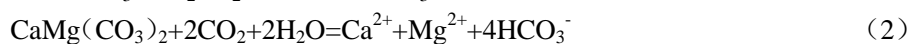
Fig. 4 Correlation coefficient diagram of wetland water ions

### 5.1.2 离子比分析

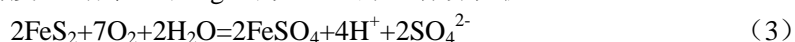
不同条件下形成的离子比值存在明显差异，因此离子比值常用来判断水体中溶质的来源（金阳等，2022）。

地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  主要来自碳酸盐、硅酸盐和蒸发岩的溶解，因此可以用  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  当量比值来判断  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的主要来源（李状等，2022）。由图 5 可知，研究区水样点大多位于 1:1 线上方和附近，表明  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  主要来源于碳酸盐与硅酸盐矿物，由于会仙湿地地层中硅酸盐矿物含量较少，因此它们主要来源于碳酸盐岩。

根据方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )、白云石 ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) 和岩溶水的溶蚀作用方程 (式 1, 2)。



可知纯方解石达到溶解平衡时  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  摩尔比值  $n[\text{Mg}^{2+}]/n[\text{Ca}^{2+}] = 0$ ，纯白云岩达到平衡时  $n[\text{Mg}^{2+}]/n[\text{Ca}^{2+}] = 1$ ，根据研究区水体的  $n[\text{Mg}^{2+}]/n[\text{Ca}^{2+}]$  与  $\text{HCO}_3^-$  浓度的变化关系 (图 6) 可知，大部分地下水和地表水  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  来源均表现一致性，主要来源于碳酸盐岩溶蚀，其中 G4 和 G12 与其他水体偏离较远，分析 G4 点是受到  $\text{C}_{1y}$  和  $\text{C}_{1d}$  地层中白云岩和白云质灰岩的影响，白云石类碳酸盐中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  逐渐被溶滤到地下水中；G12 则是受到附近废弃硫铁矿的影响，微生物菌群参与下的硫铁矿氧化会形成大量的  $\text{SO}_4^{2-}$  (式 3)，镁的碳酸盐和硫酸盐溶解度比钙高，而  $\text{Mg}^{2+}$  不如  $\text{Ca}^{2+}$  那么容易沉积。



通常利用  $n[\text{NO}_3^-]/n[\text{Cl}^-]$  来消除地下水浓缩作用或吸湿效应影响, 结合  $n[\text{NO}_3^-]/n[\text{Cl}^-]$  与  $\text{Cl}^-$  浓度关系可识别地下水中  $\text{NO}_3^-$  来源 (图 7), 图中可见湿地水体  $\text{NO}_3^-$  降水来源、污水来源和粪水来源较少, 其主要来源为农业化肥和土壤有机氮的硝化。

$\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  比值常用来判断水体  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  来源, 若水体中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  来自海洋气溶胶或盐岩溶解,  $n[\text{Na}^+]/n[\text{Cl}^-]$  值应为 0.86 或 1 (Li et al., 2010), 从图 8 中可知,  $n[\text{Na}^+]/n[\text{Cl}^-]$  值大部分偏离 0.86 和 1, 所以降水和盐岩主要来源排除。

水样中  $n[\text{Na}^++\text{K}^+]/n[\text{HCO}_3^-]$  与  $n[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/n[\text{HCO}_3^-]$  比值的变化 (图 8) 反映了碳酸盐岩和硅酸盐岩风化对溶质化学组成的贡献 (韩贵琳等, 2005)。图中大多数样品点都落在  $n[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/n[\text{HCO}_3^-]=0.5$  和  $n[\text{Na}^++\text{K}^+]/n[\text{HCO}_3^-]=0$  比值线的附近, 表明碳酸盐岩溶解是主要的。个别样品点落在第二象限, 表明其受到了硅酸盐的风化作用的影响。还有一部分样品点落在第一象限, 表明  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Na}^++\text{K}^+$  当量超出  $\text{HCO}_3^-$ , 这部分超出的阳离子很可能以  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的形式存在。结合会仙湿地广泛存在的农业活动, 判断水体中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  更多是来自人为污染 (化肥、粪肥和污水)。

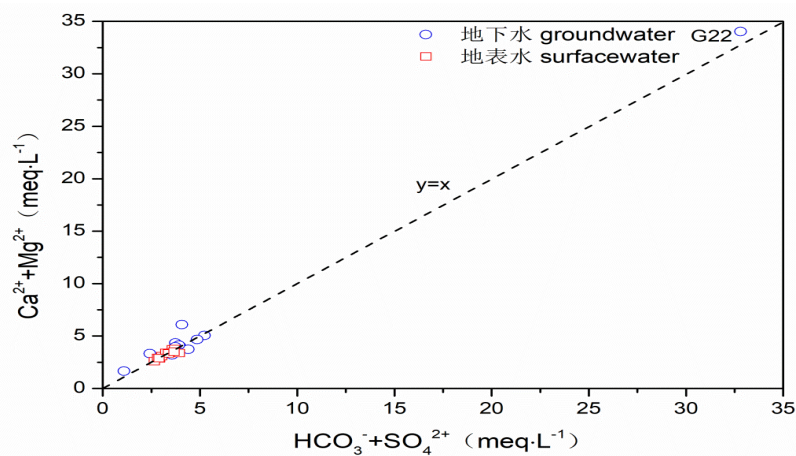


图 5 湿地水体  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$  当量浓度关系

Fig. 5 Relationship between  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$  equivalent concentration in wetland water

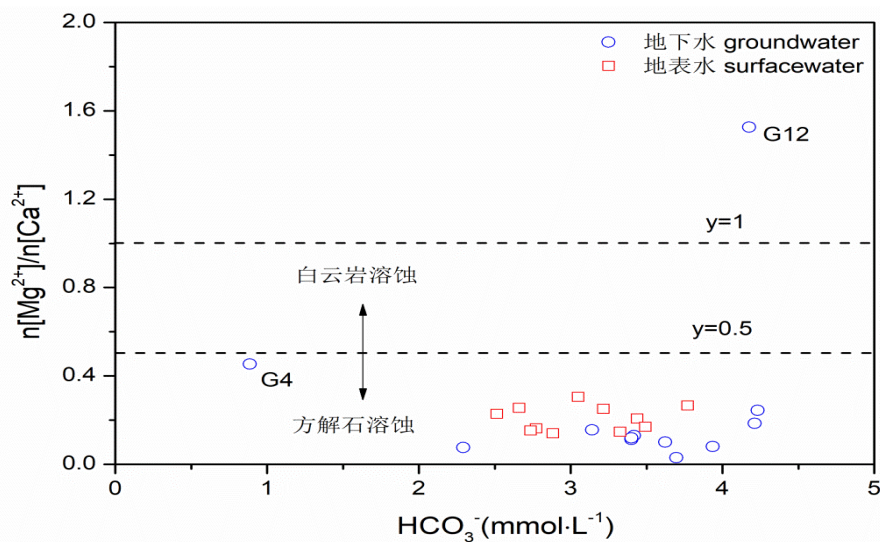


图 6 湿地水体  $n[\text{Mg}^{2+}]/n[\text{Ca}^{2+}]$  与  $\text{HCO}_3^-$  摩尔浓度的关系

Fig. 6 Relationship between  $n[\text{Mg}^{2+}]/n[\text{Ca}^{2+}]$  and  $\text{HCO}_3^-$  molar concentration in wetland water



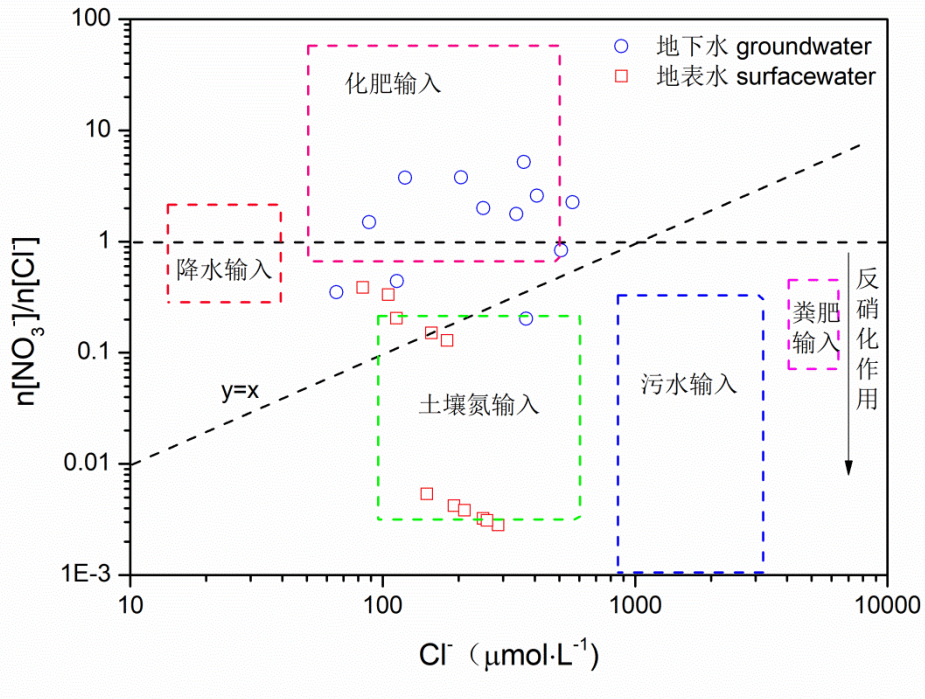


图 7 湿地水体  $n[\text{NO}_3^-]/n[\text{Cl}^-]$  与  $\text{Cl}^-$  摩尔浓度的关系

Fig. 7 Relationship between  $n[\text{NO}_3^-]/n[\text{Cl}^-]$  and  $\text{Cl}^-$  molar concentration in wetland water

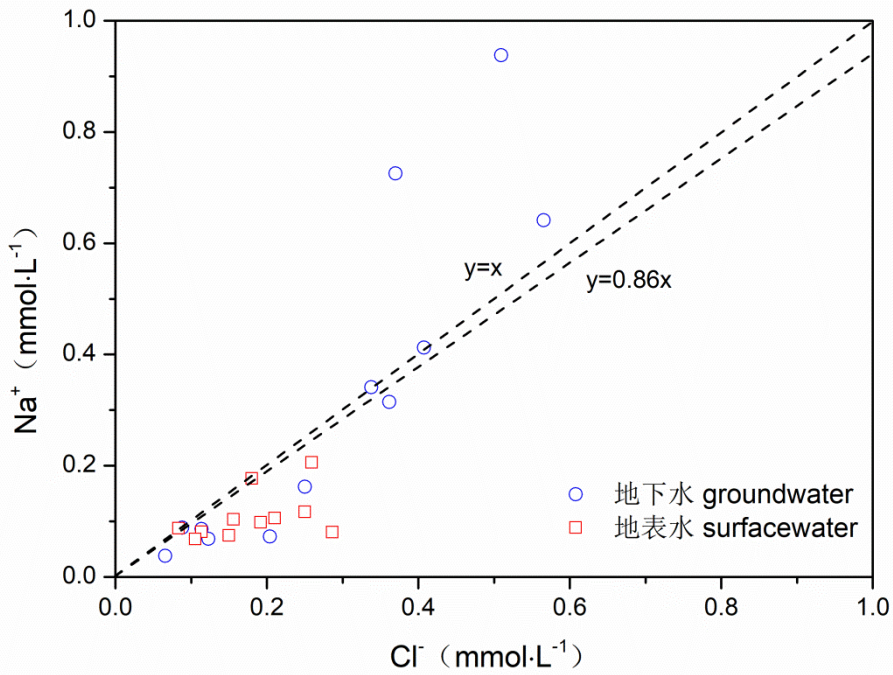


图 8 湿地水体  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  摩尔浓度的关系

Fig. 8 Relationship between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  molar concentration in wetland water

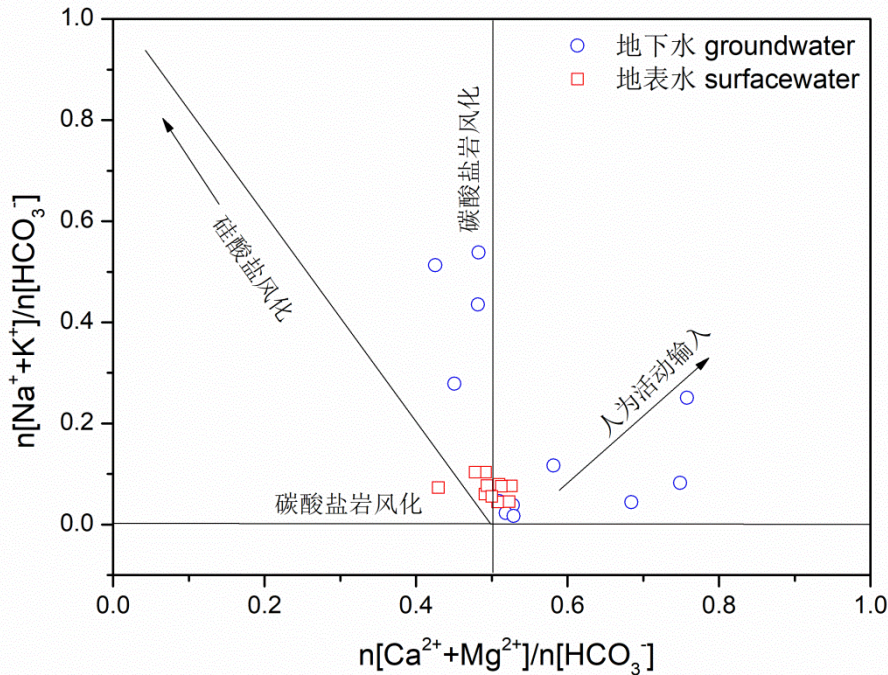


图9 湿地水体  $n[\text{Na}^+\text{K}^+]/n[\text{HCO}_3^-]$  与  $n[\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}]/n[\text{HCO}_3^-]$  的关系

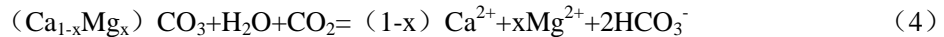
Fig. 9 Relationship between  $n[\text{Na}^+\text{K}^+]/n[\text{HCO}_3^-]$  and  $n[\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}]/n[\text{HCO}_3^-]$  in wetland water

## 5.2 溶解无机碳来源及控制因素

### 5.2.1 地下水无机碳来源及控制因素

会仙湿地地下水主要受碳酸盐岩含水层中方解石和白云石的溶蚀风化影响。一般来说,岩溶地下水中碳的相互作用主要受到土壤  $\text{CO}_2$  的驱动,首先碳酸盐岩溶解并继续后续在土壤和地下水蓄水层中的有机和无机反应(陈玲和王中良, 2012; Li et al., 2008)。地下水中的 DIC 主要有三个来源:(1) 碳酸盐岩被碳酸溶蚀;(2) 大气中  $\text{CO}_2$  溶解于水体中;(3) 陆地植被腐烂降解和植物根际的呼吸作用产生  $\text{CO}_2$ 。其中,大气中  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-8\text{‰}$

(Cosford et al., 2009),由于研究区地下水中  $\text{pCO}_2$  高于大气分压,因此大气  $\text{CO}_2$  的溶解对于会仙岩溶湿地地下水中无机碳同位素的组成影响较小。桂林地区 C3 植物发育,土壤碳库受到植被条件的控制,其碳酸盐岩区  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-29.35\text{‰} \sim -18.26\text{‰}$ ,平均为  $-22.68\text{‰}$ ,碎屑岩区为  $-29.21\text{‰} \sim -22.60\text{‰}$ ,平均为  $-26.21\text{‰}$ (曹建华等, 2011),综合取  $-24.4\text{‰}$ 。会仙湿地内出露的地层主要为泥盆系和石炭系碳酸盐岩和碳酸盐岩夹碎屑岩,其  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-4.4\text{‰} \sim 2.90\text{‰}$ ,平均约为  $0\text{‰}$ (黄奇波等, 2013)。 $\text{CO}_2$  风化碳酸盐岩产生两份份量相等但同位素组成不同的  $\text{HCO}_3^-$ ,分别来自土壤  $\text{CO}_2$  和碳酸盐岩,式 4,则  $\delta^{13}\text{C}$  取值为  $-12.2\text{‰}$ 。



因此两者对地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的贡献比可用如下两端元混合模型来计算:

$$\delta^{13}\text{C}_F = (1-x)\delta^{13}\text{C}_A + x\delta^{13}\text{C}_B \quad (5)$$

式中,  $\delta^{13}\text{C}_F$  代表地下水中的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值;  $\delta^{13}\text{C}_A$  代表土壤碳库的  $\delta^{13}\text{C}$  值;  $\delta^{13}\text{C}_B$  代表碳酸盐岩碳库的  $\delta^{13}\text{C}$  值;  $x$  代表碳酸盐岩碳库对地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的贡献比。

计算结果可见表 2,显示约 46% 来自于土壤  $\text{CO}_2$ ,矿物本身的贡献约为 54%。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的碳库来源能够用来指示人类活动对岩溶地下水的影响程度,具有良好的环境指示作用。会仙湿地地下水中 DIC 的来源表现为:大部分位于居住区的水点(G1、G3、G6、G7 和 G9)土壤  $\text{CO}_2$  大于碳酸盐岩;而大部分位于耕地和林地区的水点(G2、G4、G5、G8、G10、G11 和 G12)表现为碳酸盐岩大于土壤  $\text{CO}_2$ ,该研究结果与前人的研究相一致(任坤等, 2019;

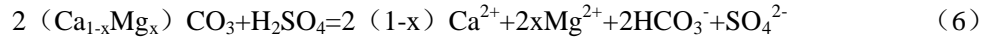
Jiang et al., 2008; Jiang, 2013)。

表 2 地下水中 DIC 不同来源所占比例

Table 2 Proportion of different sources of DIC in groundwater

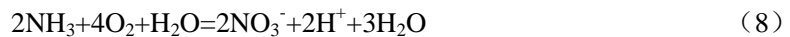
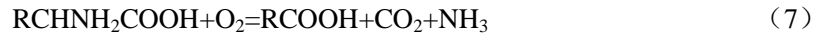
水体类型	编号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (V-PDB, ‰)	Log (pCO <sub>2</sub> )	SI <sub>C</sub>	土壤 CO <sub>2</sub> 源	碳酸盐岩源
地下水	G1	-12.92	-1.61	-0.16	0.53	0.47
	G2	-8.00	-1.58	-0.15	0.33	0.67
	G3	-13.79	-1.64	-0.33	0.57	0.43
	G4	-9.38	-2.17	-1.19	0.38	0.62
	G5	-6.93	-1.77	-0.40	0.28	0.72
	G6	-12.92	-1.52	-0.09	0.53	0.47
	G7	-12.40	-1.52	-0.09	0.51	0.49
	G8	-10.38	-1.55	0.04	0.43	0.57
	G9	-13.22	-1.61	-0.24	0.54	0.46
	G10	-11.77	-1.57	-0.10	0.48	0.52
	G11	-11.62	-1.61	-0.19	0.48	0.52
	G12	-10.06	-1.58	0.11	0.41	0.59
	平均值	-11.12	-1.64	-0.23	0.46	0.54

已有研究表明水体中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>不完全是 CO<sub>2</sub> 参与下碳酸盐岩风化的结果, 硫化物矿物、酸雨和人类活动来源的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为侵蚀介质也参与碳酸盐岩的风化 (李军等, 2010; Sun et al., 2010; 刘丛强等, 2008), 式 6, 其产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>全部来自碳酸盐矿物, 约为 0‰ (彭建堂和胡瑞忠, 2001; 唐文魁等, 2014), 因而如果有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 参与碳酸盐岩的风化, 水体中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值会逐渐偏正。



一般来说, 只有 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 参与碳酸盐岩风化时,  $n[\text{HCO}_3^-]/n[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  为 2; 只有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 参与碳酸盐岩风化时为 1; 如果 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 来源于肥料或 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 有其他来源时,  $n[\text{HCO}_3^-]/n[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  趋于 0。  $n[\text{HCO}_3^-]/n[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的关系见图 10, 可以看出, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 参与碳酸盐岩的风化会导致部分地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  偏正。比较特殊的是 G12 点, 该点处受硫铁矿氧化会产生大量 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $n[\text{HCO}_3^-]/n[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  趋于 0。

此外, Semhi (2000) 报道了肥料能够提高土壤 CO<sub>2</sub> 风化碳酸盐岩的能力。由于会仙岩溶湿地农业活动广泛存在, 并且取样时雨热同期, 微生物菌群参与下的还原态氮肥氧化过程会产生 H<sup>+</sup>, 促使碳酸盐岩风化并导致地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度升高, 式 7, 8。图 11 展示了会仙湿地水体  $n[\text{NO}_3^-]/n[\text{HCO}_3^-]$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的关系。水样中碳同位素伴随着比值增加而略有不断偏正的趋势, 表明硝酸可能参加了湿地中碳酸盐岩的风化, 式 9。



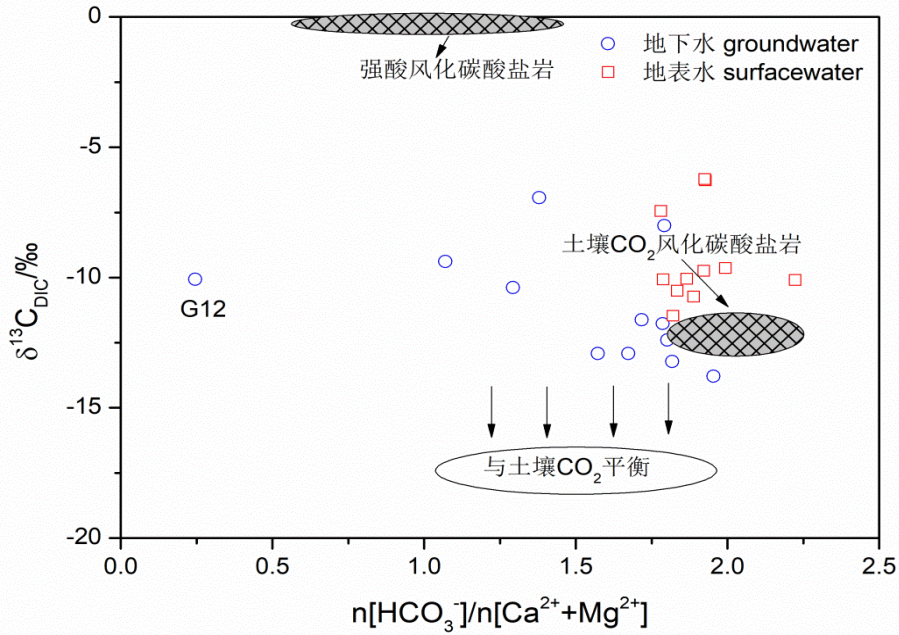


图 10 湿地水体  $n[\text{HCO}_3^-]/n[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$  与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的关系

Fig. 10 Relationship between  $n[\text{HCO}_3^-]/n[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  value in wetland water

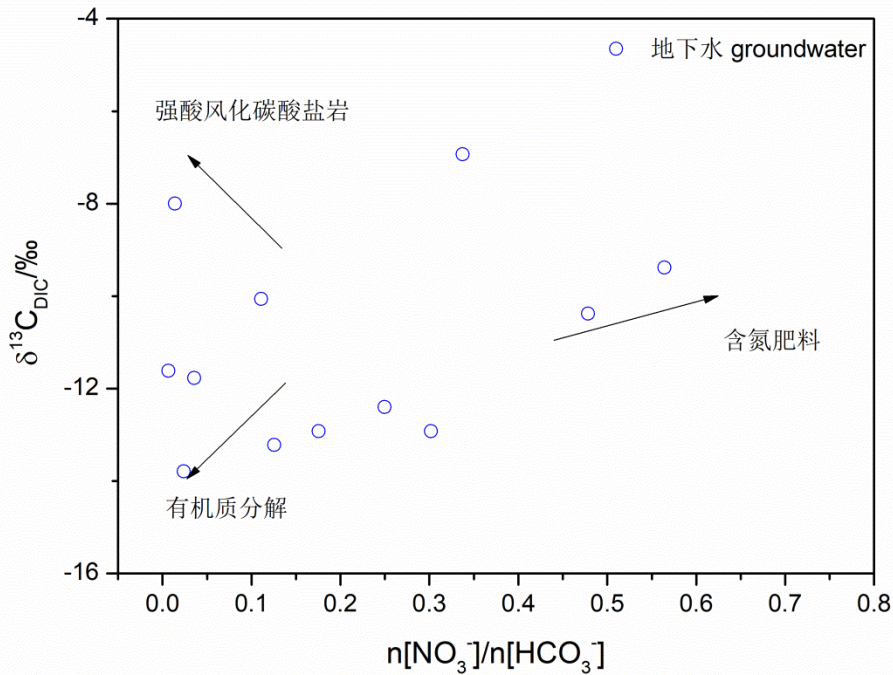


图 11 湿地水体  $n[\text{NO}_3^-]/n[\text{HCO}_3^-]$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值的关系

Fig. 11 Relationship between  $n[\text{NO}_3^-]/n[\text{HCO}_3^-]$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  in wetland water

### 5.2.2 地表水无机碳来源及控制因素

湿地地表水的 DIC 来源包括外源和内源两种，外源包括径流带来的 DIC 以及所携有机质的分解、大气  $\text{CO}_2$  的溶解等，内源主要来自水生生物呼吸作用产生  $\text{CO}_2$  的溶解、有机质的分解等途径。而主要去向为  $\text{CO}_2$  脱气、碳酸盐岩沉淀、通过光合作用转化为有机质等 (Bade et al., 2004)。

会仙湿地水体 DIC 与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的关系可见图 12, 可见湿地地表水 DIC 变化大部分在地下水 DIC 变化范围内, 显示地下水可能贡献了大部分地表水中的 DIC。地表水 DIC 与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  呈反比例关系, 且地表水的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  相对地下水富集偏正, 这主要受控于岩溶湿地的生物地球化学过程, 一方面, 会仙湿地地表水体相对大气具有较高的  $\text{CO}_2$  分压, 脱气作用可使地表水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  正向偏移; 另一方面会仙岩溶湿地特殊的汇水结构, 致使地表水体滞留时间较长, 营养水平较高, 水体中浮游植物和藻类较多, 夏季光合作用较强, 光合作用形成有机质时,  $^{12}\text{C}$  被优先利用, 使水体中 DIC 浓度降低, 碳同位素组成相对富集偏正 (Li et al., 2010; 闫慧等, 2011)。

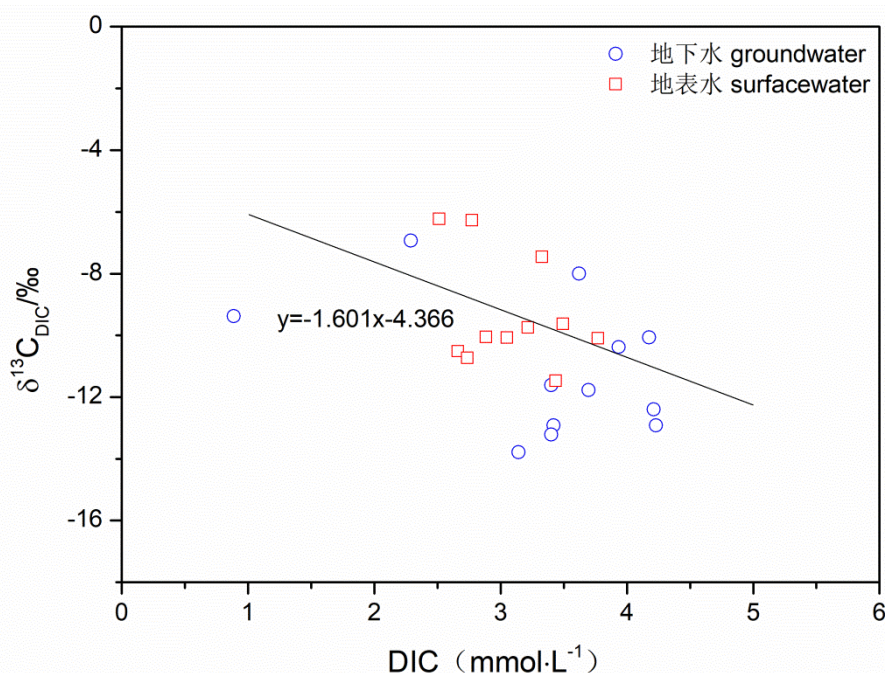


图 12 湿地水体 DIC 与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的关系

Fig. 12 Relationship between DIC and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  in wetland water

## 6 结论

本文探讨了会仙岩溶湿地水体主要离子和 DIC 的来源及控制因素, 揭示了岩溶湿地内影响水质和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值变化的生物地球化学过程。通过研究得到以下主要结论:

(1) 会仙岩溶湿地大部分的地下水和地表水水化学类型为  $\text{Ca-HCO}_3$ 。湿地水体  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  主要来源于碳酸盐岩溶蚀,  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源为酸雨和硫铁矿的氧化,  $\text{NO}_3^-$  主要来源为农业化肥和土壤有机氮的硝化,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  主要来源为化肥、粪肥和污水等。

(2) 会仙岩溶湿地地下水中 DIC 主要来源于土壤  $\text{CO}_2$  和碳酸盐岩矿物的溶解, 根据同位素质量平衡, 计算了岩溶湿地地下水 DIC 来自土壤  $\text{CO}_2$  和碳酸盐岩矿物溶解的比例, 计算结果显示约 46% 来自于土壤  $\text{CO}_2$ , 约 54% 来自于矿物本身的贡献。会仙岩溶湿地不完全是  $\text{CO}_2$  参与下碳酸盐岩风化的结果, 含硫矿物、酸雨和人类活动来源的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为侵蚀介质也参与碳酸盐岩的风化, 此外, 农业输入还原态氮肥的硝化作用不容忽视。湿地地表水 DIC 主要来自地下水, 由于受水生植物的光合作用和  $\text{CO}_2$  脱气的影响较大, 湿地地表水中碳同位素组成较地下水相对富集偏正。

(3) 水化学和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  可以帮助理解岩溶湿地的风化和生物地球化学过程, 同时还应结合湿地水文地质和人为活动等条件才能提供更准确的信息。

致谢：中国地质科学院岩溶地质研究所武美玲、杨志明和蒋浪在样品采集工作中给予帮助，张连凯副研究员在本论文修改过程中提供帮助，在此一并致谢。

## References

- Abusaada Muath, Sauter Martin. 2013. Studying the flow dynamics of a karst aquifer system with an equivalent porous medium model[J]. *Groundwater*, 51(4): 641–650.
- Bade D L, Carpenter S R, Cole J J, Hanson P C, Hesslein R H. 2004. Controls of  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in lakes: Geochemistry, lake metabolism, and morphometry[J]. *Limnology and Oceanography*, 49(4): 1160-1172.
- Cao Jianhua, Zhou Li, Yang Hui, Lu Qian, Kang Zhiqiang. 2011. Comparison of carbon transfer between forest soils in karst and clastic areas and the karst carbon sink effect in Maocun village of Guilin[J]. *Quaternary Sciences*, 31(3): 431-437.(in Chinese with English abstract).
- Cao Xingxing. 2016. Study on geochemical process of karst wetland basin based on changes of water chemistry and stable isotope[D]. Guizhou University (in Chinese with English abstract).
- Chen Ling, Wang Zhongliang. 2012. Applications of carbon isotopic method in wetland carbon cycle and related research advances[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 31(7): 1862-1869 (in Chinese with English abstract).
- Cosford Jason, Qing Hairuo, Matthey Dave, Eglinton.Bruce, Zhang Meiliang. 2009. Climatic and local effects on stalagmite  $\delta^{13}\text{C}$  values at Lianhua Cave, China[J]. *Palaeogeography, Palaeogeography, Palaeogeography*, 280(1): 235-244.
- Han Guilin, Liu Cong Qiang. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 204(1-2): 1-21.
- Han Guilin, Liu Congqiang. 2005. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou province, china: constraints on crustal weathering in karst terrain[J]. *Advances In Earth Science*, 20(4)394-406.
- Huang Qibo, Qin Xiaoqun, Tang Pingping, Liu Pengyu. 2013. The characteristic and significance of carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) and oxygen isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ) value in different type of karst water in Guilin[J]. *Geochimica*, 42(1): 64-72 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Yongjun. 2013. 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*, 152: 1-11.
- Jiang Yongjun, Zhang Cheng, Yuan Daoxian, Zhang Gui, He Raosheng. 2008. Impact of land use change on groundwater quality in a typical karst watershed of southwest China: a case study of the Xiaojiang watershed, Yunnan Province[J]. *Hydrogeology Journal*, 16(4):727-735.
- Jin Yang, Jiang Yuehua, Dong Xianzhe, Yang Guoqiang, Liu Hongying, Lei Changzheng, Zhou Quanping, Zhang Hong, Mei Shijia, Yang Hui, Lü Jinsong, Li Yun. 2022. Chemical characteristics and eco-environmental effect of groundwater in Ningbo Plain, Zhejiang Province[J]. *Geology in China*, 49(5): 1527-1542(in Chinese with English abstract).
- 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 Zhuang, Su Jingwen, Dong Changchun, Ye Yonghong, Yang Yang. 2022. Hydrochemistry characteristics and evolution mechanisms of the groundwater in Dangtu area, Ma'anshan City, Anhui Province[J]. *Geology in China*, 49(5): 1509-1526(in Chinese with English abstract).
- Li Qianyu, Wu Jinglu, Shen Beibei, Zeng Haiao, Li Yanhong. 2018. Water chemistry and stable isotopes of different water types in Tajikistan[J]. *Environmental Processes*, 5(S1): 127-137.
- Li Siliang, Liu Congqiang, Li Jun, Lang Yunchao, Ding Hu, Li Longbo. 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints[J]. *Chemical Geology*, 277(3-4): 301-309.
- Li S L, Liu C Q, Lang Y C, Tao F, Zhao Z Q, Zhou Z H. 2008. Stable carbon isotope biogeochemistry and anthropogenic impacts on karst ground water, Zunyi, Southwest China[J]. *Aquatic Geochemistry*, 14(3): 211-221.

- Li Xiaodong, Liu Congqiang, Harue Masuda, Li Siliang, Liu Xiaolong. 2010. The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on karst groundwater quality: a case study of the Shuicheng Basin, SW China[J]. *Applied Geochemistry*, 25(12): 1924-1936.
- Liu Congqiang, Jiang Yingkui, Tao Faxing, Lang Yunchao, Li Siliang. 2008. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China[J]. *Geochimica*, 37(4): 404-414 (in Chinese with English abstract).
- Meybeck Michel. 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 282(4): 401-450.
- Pant Ramesh Raj, Zhang Fan, Rehman Faizan Ur, Wang Guanxing, Ye Ming, Zeng Chen, Tang Handuo. 2018. Spatiotemporal variations of hydrogeochemistry and its controlling factors in the Gandaki River Basin, Central Himalaya Nepal[J]. *Science of the Total Environment*, 622(1): 770-782.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong. 2001. Carbon and oxygen isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, central Hunan[J]. *Geological Review*, 47(1): 34-41 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Xiaojuan, Yan Zhiwei, Wei Lanlan, Qin Zhuoping, Huang Xiangping. 2012. Study on chemical characteristics of atmospheric precipitation in GUT[J]. *Environmental Science and Management*, 37(11): 68-71 (in Chinese with English abstract).
- Ren Kun, Pan Xiaodong, Zeng Jie, Jiao Youjun, Peng Cong, Liang Jiapeng. 2019. Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas[J]. *Environmental Science*, 40(10): 4523-4531 (in Chinese with English abstract).
- Semhi Khadija, Suchet Philippe Amiotte, Clauer Norbert, Probst Jean-Luc. 2000. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin[J]. *Applied Geochemistry*, 15(6): 865-878.
- Stern J, Wang Y, Gu B, Newman J. 2007. Distribution and turnover of carbon in natural and constructed wetlands in the Florida Everglades[J]. *Applied Geochemistry*, 22(9): 1936-1948.
- Sun H, Han J, Li D, Zhang S R, Lu X X. 2010. Chemical weathering inferred from riverine water chemistry in the lower Xijiang Basin, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 408(20): 4749-4760.
- Tang Wenkui, Tao Zhen, Gao Quanzhou, Mao Hairuo, Jiang Guanghui, Jiao Shulin, Zheng Xiongbo, Zhang Qianzhu, Ma Zanwen. 2014. Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River[J]. *Environmental Science*, 35(6): 2099-2107 (in Chinese with English abstract).
- Tang Xiwen, Wu Jinkui, Xue Liyang, Zhang Mingquan, Frauke B, Lutz B, Hans G F. 2014. Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls[J]. *Environmental Science*, 35(1): 131-142 (in Chinese with English abstract).
- Wang Bing, Lee Xinqing, Yuan Honglin, Zhou Hui, Cheng Hongguang, Cheng Jianzhong, Zhou Zhihong, Xing Ying, Fang Bin, Zhang Like, Yang Fang. 2012. Distinct patterns of chemical weathering in the drainage basins of the Huanghe and Xijiang River, China: Evidence from chemical and Sr-isotopic composition[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 59(S1): 219-230.
- Wu P, Tang C, Zhu L, Liu C Q, Cha X F, Tao X Z. 2009. Hydrogeochemical characteristics of surface water and groundwater in the karst basin, southwest China[J]. *Hydrological Processes*, 23(14): 2012-2022.
- Yan Hui, Li Zhongxuan, Chen Jie. 2011. Seasonal variations in dissolved inorganic carbon and  $\delta^{13}\text{C}$  of the Huaxi River[J]. *Earth and Environment*, 39(3): 300-304 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Haiao, Wu Jinglu, Liu Wen, Ma Long, Jilili Abuduwaili, Saparov A.S. 2013. Characteristics of hydrochemistry and hydrogen, oxygen isotopes of waters in Kazakhstan[J]. *Arid Land Geography*, 36 (4): 662-668 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Cheng. 2015. Diel aqueous chemistry and biogeochemical processes in streams of karst areas[J]. *Carsologica Sinica*, 34(1):1-8 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jinmei, Jiang Zhongcheng, Xu Guangli, Qin Xiaoqun, Huang Qibo, Zhang Liankai. 2019. Major ionic characteristics and controlling factors of karst groundwater at Xiangshui, Chongzuo[J]. *Environmental Science*, 40 (5): 2143-2151 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Zhengjie, Chen Jing'an, Zeng Yan, Li Huang, Yan Hui, Ren Shicong. 2011. Research on the carbon isotopic composition of organic matter from Lake Chenghai and Caohai Lake sediments[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 30(1): 107-113.

## 附中文参考文献

- 曹建华, 周莉, 杨慧, 卢茜, 康志强. 2011. 桂林毛村岩溶区与碎屑岩区林下土壤碳迁移对比及岩溶碳汇效应研究[J]. 第四纪研究, 31(3): 431-437.
- 曹星星. 2016. 基于水化学与稳定同位素的岩溶湿地流域地球化学过程研究[D]. 贵州大学.
- 陈玲, 王中良. 2012. 碳同位素在湿地碳循环研究中的应用及进展[J]. 生态学杂志, 31(7): 1862-1869.
- 韩贵琳, 刘从强. 2005. 贵州喀斯特地区河流的研究--碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. 地球科学进展, 20(4):394-406.
- 黄奇波, 覃小群, 唐萍萍, 刘朋雨. 2013. 桂林地区不同类型岩溶地下水中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的特征及意义[J]. 地球化学, 42(1): 64-72.
- 金阳, 姜月华, 董贤哲, 杨国强, 刘红樱, 雷长征, 周权平, 张鸿, 梅世嘉, 杨辉, 吕劲松, 李云. 2022. 浙江宁波平原地下水水化学特征及其生态环境效应[J]. 中国地质, 49(5): 1527-1542.
- 李军, 刘从强, 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.
- 李状, 苏晶文, 董长春, 叶永红, 杨洋. 2022. 安徽马鞍山市当涂地区地下水水化学特征及演化机制[J]. 中国地质, 49(5): 1509-1526.
- 刘从强, 蒋颖魁, 陶发祥, 郎赟超, 李思亮. 2001. 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. 37(4): 404-414.
- 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]. 地质评论, 47(1): 34-41.
- 邱晓娟, 闫志为, 韦兰兰, 覃卓萍, 黄香萍. 2012. 桂林大气降水化学特征及其经树木枝叶淋滤后的变化[J]. 环境科学与管理, 37(11): 68-71.
- 任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏. 2019. 岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义[J]. 环境科学, 40(10): 4523-4531.
- 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 毛海若, 姜光辉, 焦树林, 郑雄波, 张乾柱, 马赞文. 2014. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程[J]. 环境科学, 35(6): 2099-2107.
- 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke B, Lutz B, Hans G F. 2014. 锡林河流域地表水水化学主要离子特征及控制因素[J]. 环境科学, 35(1): 131-142.
- 闫慧, 李中轩, 陈杰. 2011. 花溪河水溶解无机碳同位素的季节变化[J]. 地球与环境, 39(3): 300-304.
- 曾海鳌, 吴敬禄, 刘文, 马龙, 吉力力 阿不都外力, A.S.Saparov. 2013. 哈萨克斯坦东部水体氢、氧同位素和水化学特征[J]. 干旱区地理, 36 (4): 662-668.
- 章程. 岩溶区河流水化学昼夜变化与生物地球化学过程[J]. 中国岩溶, 2015. 34 (1): 1-8.
- 周中枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯. 2019. 崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素[J]. 环境科学, 40(5) : 2143-2151.