

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
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·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

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

任坤^{1,2}, 潘晓东¹, 曾洁¹, 焦友军¹, 彭聪¹, 梁嘉鹏¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004; 2. 自然资源部广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 通过分析贵州洪家渡盆地地下水水化学和溶解无机碳 (dissolved inorganic carbon, DIC) 同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) 季节变化特征, 探讨岩溶区不同土地利用类型下影响地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 特征的自然过程和人为因素。结果表明: 洪家渡盆地地下水中 DIC 主要来源于碳酸盐岩风化和土壤 CO_2 。地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值冬季为 $-14.8\text{‰} \sim -4.1\text{‰}$, 平均值 -10.1‰ ; 夏季为 $-14.5\text{‰} \sim -6.3\text{‰}$, 平均值 -10.2‰ 。含煤地层中硫化物氧化和酸雨带来的 H_2SO_4 参与碳酸盐岩风化使地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值整体偏正。由于土壤 CO_2 效应, 人类活动干扰程度小的林地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季 $<$ 冬季。夏季农业活动施用的大量肥料产生的 HNO_3 参与了碳酸盐岩风化, 使耕地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季 $>$ 冬季。居住区人为输入的有机质降解对地下水 DIC 贡献较大, 冬夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值分别 -11.9‰ 和 -11.6‰ , 季节差异较小。不同季节、不同土地利用类型下, 人类活动方式不同导致地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与水化学存在差异。因此, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可以反映人类活动对岩溶含水层的影响, 具有良好的生态指示意义。

关键词: 土地利用; 碳同位素; 溶解无机碳 (DIC); 水化学; 地下水; 岩溶区; 洪家渡盆地

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4523-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904100

Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas

REN Kun^{1,2}, PAN Xiao-dong¹, ZENG Jie¹, JIAO You-jun¹, PENG Cong¹, LIANG Jia-peng¹

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi, Guilin 541004, China)

Abstract: Based on the seasonal characteristics of groundwater hydrochemistry and the carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) of dissolved inorganic carbon (DIC) in the Hongjiadu Basin, Guizhou Province, this paper discusses the natural processes and anthropogenic factors affecting the characteristics of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in karst groundwaters under different land use types. The results show that the main sources of DIC in groundwater are carbonate weathering and soil CO_2 . In winter, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values for groundwater ranged from -14.8‰ to -4.1‰ with an average of -10.1‰ and, in summer, ranged from -14.5‰ to -6.3‰ with an average of -10.2‰ . Sulfuric acid from sulfide oxidation in coal-bearing strata and acid rain is involved in carbonate weathering, resulting in the enrichment of groundwater with heavy carbon isotopes. Due to the soil CO_2 effect, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of woodland groundwater experiencing less disturbance from human activities are lower in summer than in winter. The degradation of organic matter input from residential areas is a significant contributor of DIC to groundwater. The average values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in winter and summer were -11.9‰ and -11.6‰ , respectively, and the seasonal difference was relatively small in residential areas. During different seasons and for different types of land use, human activities could lead to differences in groundwater $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values and hydrochemistry. Therefore, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ can reflect the impact of human activities on karst aquifers, which has important ecological significance.

Key words: land use; carbon isotope; dissolved inorganic carbon (DIC); hydrochemistry; groundwater; karst area; Hongjiadu Basin

碳是生命的核心元素, 所有重要元素的生物循环过程都与碳密切相关^[1,2]。不同碳库碳同位素值差异较大, 因此 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以用来辨别水体中 DIC 的来源、迁移和生物地球化学过程^[3-5], 进而揭示导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化的自然过程和人为因素。水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值主要受控于不同碳库的碳源所占的比例, 但人为活动能够影响碳源比例, 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值发生改变^[6]。土地利用作为人类活动的集中和直接体现, 其对水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响及相关的生态环境问题引起了学者的广泛关注^[7-14]。

肖时珍等^[9]发现石漠化治理后植被恢复, 土壤

CO_2 增多, 促进碳酸盐岩风化对大气 CO_2 的消耗, 有助于缓解全球变暖。Jiang 等^[10]发现云南小江岩溶流域近 20 年林地的减少和旱地的扩张导致地下水 DIC 浓度降低, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正。Sharma 等^[11]发现美国宾西法尼亚州一煤矿开采活动排放的废水及地下水位波动致使硫化物氧化带来的 H_2SO_4 参与了流域内碳酸盐岩风化, 导致地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正, SO_4^{2-} 浓度上升。Perrin 等^[12]对法国加龙河流域的

收稿日期: 2019-04-10; 修订日期: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41702278); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160285, DD20190326)

作者简介: 任坤 (1988 ~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为岩溶水文地质, E-mail: rkhlhk@163.com

25 条溪流调查发现氮肥大量施用的农耕区碳酸盐岩风化加速, NO_3^- 浓度上升, 地表水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比远大于人类施加强度小的河流. Jiang 等^[13] 发现人为输入的 H_2SO_4 和 HNO_3 参与了碳酸盐岩风化, 使云南南洞地下河流域耕地和居住区地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正于林地和草地. 而 Li 等^[14] 则发现由于污水中有机质的输入, 贵州遵义市中心的地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值更偏负.

关于人类活动在不同土地利用类型下对地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的影响有了详细的研究. 但在同一个流域, 不同土地利用类型下, 不同季节, 因人类活动作用于地下水强度不同导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化的报道相对较少. 本文在已有研究的基础上, 以贵州洪家渡盆地为例, 分析地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在不同土地利用类型下的季节变化特征, 剖析影响地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值季节变动

的因素, 探讨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的生态指示意义, 以期为岩溶区利用碳同位素研究不同土地利用类型和不同人类作用强度下对地下水环境的影响提供基础资料和理论依据.

1 研究区概况

洪家渡盆地面积 19.3 km^2 , 地处贵州西北部[图 1(a)]. 亚热带季风性气候, 多年平均气温 14.4°C , 年最高气温 33.5°C , 最低 -3°C . 年均降雨量 1479 mm , 集中在 5~10 月, 占全年降水量的 83.6%. 地层以二叠系、三叠系浅海相碳酸盐岩沉积为主[图 1(b)], 地下水补给区有含煤地层出露[图 1(c)]. 土壤以黄壤为主, 土层较薄, 基岩裸露. 土地利用类型以林地、耕地和居住地为主. 洪家渡盆地属于乌江流域, 盆地内落水洞和地下河发育.

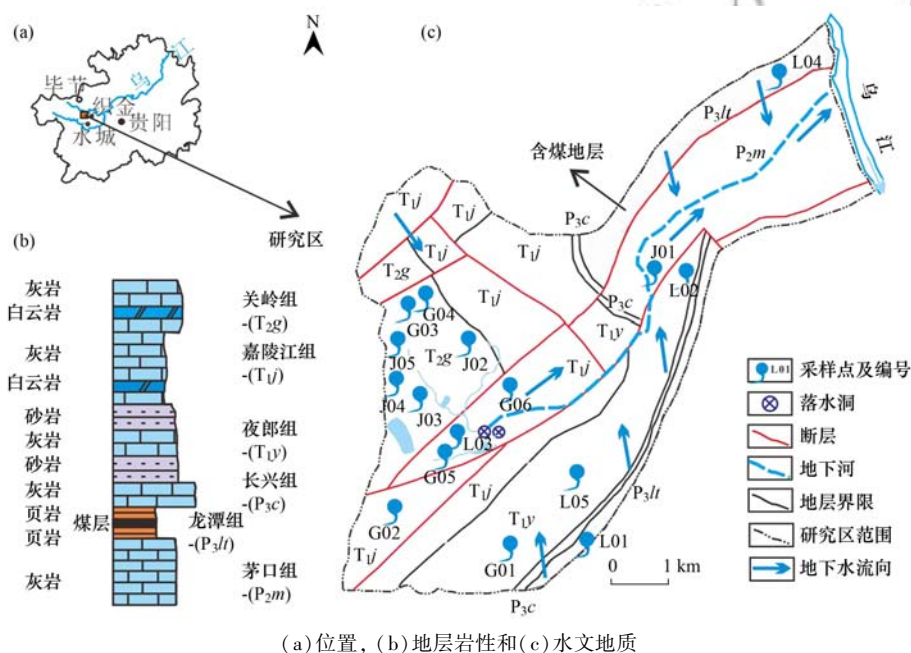


图 1 洪家渡盆地位置、地层岩性和水文地质

Fig. 1 Location, rock formations, and simplified hydrogeological map of the Hongjiadu Basin

2 样品采集和分析方法

从水文地质、地层岩性和土地利用类型等条件考虑, 于 2016 年 12 月 (冬季) 和 2017 年 8 月 (夏季) 分别采集了 16 个浅层地下水 (泉水) 样和 1 个雨水. 其中, 位于林地的水样 5 个 (L01~L05), 耕地 6 个 (G01~G06) 和居住区 5 个 (J01~J05), 共计 34 组样品. 泉水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值主要受地下水系统 DIC 影响^[15], 出露地表后则会受到 CO_2 吸气和脱气、碳酸盐岩溶解和沉淀、植物呼吸和光合作用以及河流水文等多种条件影响^[3,5]. 因此, 泉水在出露地表后立即采集.

用 WTW3430 现场测定水体 pH、溶解氧

(dissolved oxygen, DO) 和温度, 精度分别为 0.01 、 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.01°C . HCO_3^- 用碱度计 (德国 Merck 公司) 现场滴定, 精度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 水化学常规离子用 50 mL 聚乙烯塑料瓶采集, 过滤后的阳离子样加优级纯 HNO_3 至 $\text{pH} < 2$, 阴离子样不酸化; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样取 30 mL 过滤后的水样加 3~5 滴饱和 HgCl_2 , 封口膜密封. 采样前, 取样瓶用过滤 ($0.45 \mu\text{m}$) 后的水润洗 3~4 次. 水样 4°C 冷藏待测.

阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定, 精度分别为 0.011 、 0.013 、 0.005 和 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 阴离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 用离子色谱仪 (Dionex ICS-1100)

测定, 精度分别为 0.05、0.2 和 0.1 mg·L⁻¹. δ¹³C_{DIC} 用 MAT-253 连接 Gas Bench II 测定, 绝对误差 < 0.15‰. 样品测定工作在自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成.

方解石饱和度(SI_c)和二氧化碳分压(pCO₂)由 pH、水温、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、HCO₃⁻、SO₄²⁻和 Cl⁻, 经程序 WATSPEC 计算求得. 地下水冬季夏季阴阳离子电荷差(charge balance errors, CBEs)为 -3.46% ~ 2.3%, 数据可靠.

$$\begin{aligned} \text{CBEs} &= 100 \times (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / (\text{TZ}^+ + \text{TZ}^-); \\ \text{TZ}^+ &= \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+}; \\ \text{TZ}^- &= \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^- \end{aligned}$$

3 结果与分析

3.1 地下水物理化学参数

研究区地下水 pH 在 5.53 ~ 8.35 之间(表 1), 显示了 pH 受碳酸盐岩地质背景控制. 经计算, HCO₃⁻ 占 DIC 的 95% 以上, 可表征 DIC 特征^[16].

出露二叠系龙潭组含煤地层的 L01 冬夏季 pH 均最低, 分别为 5.63 和 5.53. 地下水冬夏季 TZ⁺ 分别在 2.63 ~ 12.2 meq·L⁻¹ 和 2.42 ~ 18.0 meq·L⁻¹ 之间, TZ⁻ 在 2.77 ~ 11.6 meq·L⁻¹ 和 2.51 ~ 19.0 meq·L⁻¹ 之间. 阳离子以 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 为主, 阴离子以 HCO₃⁻ 为主, 富集 SO₄²⁻. 地下水水化学类型以 Ca-HCO₃ 型和 Ca·Mg-HCO₃ 型为主, 其次为 Ca(Mg)-HCO₃·SO₄ 型.

夏季 L01 和 J02 的 SO₄²⁻ 浓度分别为 717 mg·L⁻¹ 和 558 mg·L⁻¹, 超过了生活饮用水卫生限值(GB 5749-2006; 250 mg·L⁻¹), 冬季未超标. 夏季 NO₃⁻ 在耕地地区超过生活饮用水卫生限值(GB 5749-2006; 50 mg·L⁻¹) 的为 G01、G02、G05 和 G06, 冬季为 G01 和 G05, 超标率夏季 > 冬季; 居住区超标率也为夏季 > 冬季, 林地未超标.

雨水冬夏季 pH 分别为 5.48 和 5.43, SO₄²⁻ 浓度分别为 13.9 mg·L⁻¹ 和 15.9 mg·L⁻¹, 具有低 pH 和高 SO₄²⁻ 特征, 说明研究区雨水偏酸性.

表 1 洪家渡盆地采样点基本信息
Table 1 Summary information of the groundwater from the Hongjiadu Basin

采样季节	土地利用类型	pH	水温 /℃	DO /mg·L ⁻¹	K ⁺ /mg·L ⁻¹	Na ⁺ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	
冬季	林地	最小值	5.63	8.9	4.88	0.32	0.96	25	2.38	0	1.09	47.3	4.3
		最大值	8.35	14.8	10.02	4.41	3.71	107	13.78	269	4.70	123.1	33.3
		平均值	7.53	10.9	7.45	1.15	2.70	67	6.68	135	3.33	71.7	18.8
	耕地	最小值	6.98	2.7	3.52	2.80	2.09	49	5.50	104	1.83	21.9	5.3
		最大值	7.80	14.2	8.43	6.79	16.84	125	35.45	381	28.6	120.4	73.5
		平均值	7.53	10.7	5.56	4.63	7.57	86	23.57	276	13.2	64.1	38.7
	居住区	最小值	7.20	12.6	0.54	2.58	7.90	80	8.80	229	13.7	85.1	16.9
		最大值	7.74	18.1	5.16	8.55	38.93	147	38.44	463	33.6	153.7	56.1
		平均值	7.43	15.0	2.61	5.63	20.34	112	27.50	325	23.4	120.5	34.8
	雨水		5.48	9.3	9.37	2.00	0.26	6	0.47	11	1.81	13.9	1.7
夏季	林地	最小值	5.53	10.2	4.38	0.10	0.97	22	2.30	14	1.70	39.2	7.2
		最大值	7.98	14.2	8.37	1.58	11.91	270	48.76	264	6.22	717.4	49.9
		平均值	7.15	12.9	6.77	0.67	4.94	106	15.11	144	4.03	192.4	24.8
	耕地	最小值	7.16	12.7	3.01	1.56	1.69	47	5.02	99.6	3.10	27.3	22.1
		最大值	8.02	16.3	8.14	9.44	16.41	105	31.2	344	19.8	80.5	90.6
		平均值	7.61	14.3	5.22	5.61	7.20	75	21.4	229	8.19	51.7	51.0
	居住区	最小值	7.32	14.3	0.23	4.03	9.46	89	9.66	203	13.8	75.6	32.7
		最大值	7.64	18.8	4.82	8.95	39.72	161	82.2	457	54.0	557.5	66.1
		平均值	7.44	15.9	1.74	6.63	21.43	129	35.8	298	32.3	196.4	49.1
	雨水		5.43	20.6	7.36	0.28	0.28	8	0.65	9	0.84	15.9	4.5

3.2 地下水 SI_c、lg(pCO₂)和δ¹³C_{DIC}值

地下水 SI_c 冬季和夏季分别为 -5.45 ~ 0.66 和 -3.62 ~ 0.60(表 2), 平均值为 -0.10 和 0.07. 林地地下水 SI_c 平均值小于 0, 耕地和居住区平均值 SI_c > 0. SI_c 最小值在 L01, 冬夏季分别为 -5.45 和 -3.62, 说明 L01 地下水出露地表后仍有强溶蚀

性. 地下水 lg(pCO₂) 冬夏季分别为 -3.51 ~ -1.63 和 -3.05 ~ -1.46, 平均值为 -2.41 和 -2.25. 地下水 δ¹³C_{DIC} 值冬季为 -14.8‰ ~ -4.1‰, 平均值 -10.1‰; 夏季为 -14.5‰ ~ -6.3‰, 平均值 -10.2‰. 居住区地下水 δ¹³C_{DIC} 平均值偏负于耕地和林地, 冬季 δ¹³C_{DIC} 平均值林地 > 耕地, 夏季林地

表 2 洪家渡盆地采样点 SI_C 、 $\lg(pCO_2)$ 和 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值
Table 2 SI_C , $\lg(pCO_2)$, and $\delta^{13}C_{DIC}$ values for the groundwater from the Hongjiadu Basin

土地利用类型	采样点编号	SI_C		$\lg(pCO_2)$		$\delta^{13}C_{DIC}/\text{‰}$	
		冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季
林地	L01	-5.45	-3.62	-3.51	-1.46	-13.1	-14.5
	L02	0.51	0.50	-3.39	-2.82	-4.1	-8.6
	L03	0.12	-0.81	-3.08	-3.05	-8.2	-13.6
	L04	0.66	0.16	-2.93	-1.97	-4.4	-6.3
	L05	0.32	0.28	-2.21	-2.13	-9.0	-10.7
	平均值	-0.77	-0.70	-3.02	-2.28	-7.8	-10.7
耕地	G01	0.26	0.22	-2.53	-2.71	-7.1	-6.3
	G02	0.30	0.04	-2.02	-1.71	-10.9	-10.5
	G03	0.22	0.18	-2.10	-2.31	-11.2	-7.7
	G04	0.29	0.47	-2.45	-2.69	-11.1	-9.1
	G05	-0.81	-0.45	-2.05	-2.43	-9.5	-7.1
	G06	0.58	0.41	-2.16	-2.32	-12.9	-10.5
	平均值	0.14	0.15	-2.22	-2.36	-10.4	-8.6
居住区	J01	0.14	0.10	-2.16	-2.06	-11.1	-11.8
	J02	0.41	0.17	-2.40	-2.19	-10.2	-9.5
	J03	0.30	0.22	-2.08	-2.19	-13.2	-12.1
	J04	0.29	0.43	-1.63	-1.75	-14.8	-14.4
	J05	0.28	0.60	-1.81	-2.17	-10.4	-10.2
	平均值	0.28	0.30	-2.02	-2.07	-11.9	-11.6
雨水		-4.24	-4.08	-1.49	-1.49	-9.4	-5.1

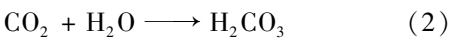
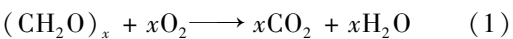
< 耕地。
雨水具有低 SI_C 和高 $\lg(pCO_2)$ 特征, 有较强的溶蚀性。

4 讨论

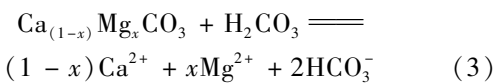
4.1 地下水中 DIC 来源

水体中 DIC 一般有 3 个来源: 大气 CO_2 、土壤 CO_2 (以根系呼吸作用、微生物活动和有机质分解为主) 和碳酸盐岩风化。大气 CO_2 和土壤 CO_2 溶于雨水和地表水后渗入地下水, 或参与碳酸盐岩风化后以 HCO_3^- 的形式存于水体中。

(1) CO_2 溶解和有机质氧化分解



(2) 碳酸参与碳酸盐岩风化



冬夏季雨水 pH 分别为 5.48 和 5.43, HCO_3^- 分别为 $11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于地下水 (表 1), 雨水对地下水 DIC 的贡献可以忽略。因此, 研究区地下水 DIC 主要来源于土壤 CO_2 和碳酸盐岩风化。

贵州以 C3 植被为主, 土壤 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值一般为 -24‰ [17]。贵州碳酸盐岩以二叠系和三叠系的海相沉积为主, 主要有灰岩和白云岩两类, 其 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值分别为 1.849‰ 和 1.821‰ [18]。地下水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值取

决于不同来源所占的比例。根据公式 (4), 可以粗略算出地下水 DIC 碳酸盐岩风化和土壤 CO_2 来源所占的比例:

$$\delta^{13}C_{DIC} = f_{carb} \times \delta^{13}C_{carb} + (1 - f_{carb}) \times \delta^{13}C_{soil} \quad (4)$$

式中, $\delta^{13}C_{DIC}$ 为地下水实测值, $\delta^{13}C_{carb}$ 和 $\delta^{13}C_{soil}$ 分别为碳酸盐岩 (2‰) 和土壤 CO_2 值 (-24‰), f_{carb} 和 $(1 - f_{carb})$ 分别为碳酸盐岩和土壤 CO_2 来源所占比例, 计算结果列于表 3。

从平均值看, 冬夏两季林地和耕地地下水中 DIC 来源均表现为: 碳酸盐岩 > 土壤 CO_2 , 居住区则相反; 林地土壤 CO_2 对地下水中 DIC 的贡献: 夏季 > 冬季; 耕地和居住区则表现为: 夏季 < 冬季。说明不同季节、不同土地利用类型下影响地下水 DIC 来源的因素不同。

4.2 H_2SO_4 和 HNO_3 参与碳酸盐岩风化

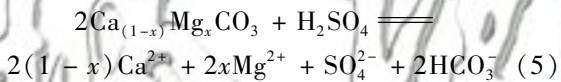
假设地下水中 DIC 仅来源于 H_2CO_3 参与碳酸盐岩风化, 且来自土壤 CO_2 和碳酸盐岩的 C 等量, $\delta^{13}C_{DIC}$ 值应接近 -11‰ [公式 (3) 和 (4)], 这与 Li 等 [5] 在贵州后寨流域计算的地下水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值一致。研究区地下水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值冬季为 $-14.8\text{‰} \sim -4.1\text{‰}$, 平均值 -10.1‰ ; 夏季 $-14.5\text{‰} \sim -6.3\text{‰}$, 平均值 -10.2‰ 。冬夏两季 $\delta^{13}C_{DIC}$ 平均值均偏正于 -11‰ , 指示地下水中有更多偏正的 C 输入。强酸 (如 H_2SO_4) 会参与碳酸盐岩风化, 但这个过程直接活

表 3 洪家渡盆地采样点地下水 DIC 不同来源所占比例¹⁾
Table 3 Proportions of the different DIC sources of the groundwater from the Hongjiadu Basin

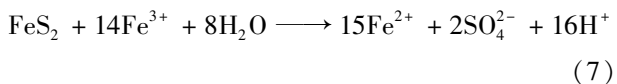
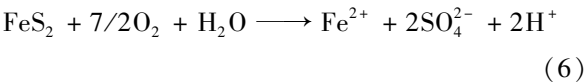
土地利用类型	采样点编号	冬季		夏季	
		碳酸盐岩源/%	土壤 CO ₂ 源/%	碳酸盐岩源/%	土壤 CO ₂ 源/%
林地	L01	42	58	37	63
	L02	77	24	59	41
	L03	61	39	40	60
	L04	75	25	68	32
	L05	58	42	51	49
	平均值	62	38	51	49
耕地	G01	65	35	68	32
	G02	51	49	52	48
	G03	49	51	63	37
	G04	50	50	57	43
	G05	56	44	65	35
	G06	43	57	52	48
	平均值	52	48	59	41
居住地	J01	50	50	47	53
	J02	53	47	56	44
	J03	42	58	46	54
	J04	36	65	37	63
	J05	52	48	53	47
	平均值	46	54	48	52

1) 文中未区分 DIC 的土壤 CO₂ 源和污水中有机质的降解源

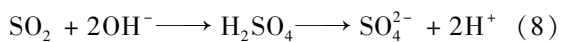
化岩石碳库, 而不消耗土壤 CO₂, 导致地下水中 DIC 的碳酸盐岩风化源比例增加, δ¹³C 值偏正^[13,19].



只有 H₂CO₃ 参与碳酸盐岩风化时, [HCO₃⁻]/[Ca²⁺ + Mg²⁺] 摩尔比为 2 [公式(3)]; 只有 H₂SO₄ 时为 1 [公式(5)]. 如果 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 来源于肥料, [HCO₃⁻]/[Ca²⁺ + Mg²⁺] 摩尔比趋于 0^[5] (图 2). 以往研究指出, 贵州高 S 煤广布, 采煤活动会使原本处于还原环境的煤层暴露在氧化环境中, 导致煤层中硫化物 (主要为 FeS₂) 氧化产生 H₂SO₄ [公式(6)或(7)], 参与碳酸盐岩风化^[5,20].



贵州自 20 世纪 80 年代已遭受酸雨危害^[21], 些年酸雨带来的 H₂SO₄ 参与流域内碳酸盐岩风化常有报道^[20,22].



出露于含煤地层的 L01 冬夏季 SI_c 值分别为 -5.45 和 -3.62, 说明 L01 处地下水远未达到饱和状态, 具有强溶蚀性. 研究区含煤地层分布于地下水补给区, 煤层中硫化物氧化带来的 H₂SO₄ 在流动的过程中会参与碳酸盐岩的风化. 研究区雨水中的

SO₄²⁻ 浓度冬夏季分别为 13.9 mg·L⁻¹ 和 15.9 mg·L⁻¹, 远高于贵州贵阳 (6.4 mg·L⁻¹, n = 3)^[23] 和云南南洞 (4.5 mg·L⁻¹, n = 3)^[24], 雨水形成地表水后在流动及下渗的过程中也会参与碳酸盐岩风化. 洪家渡盆地大部分地下水 [HCO₃⁻]/[Ca²⁺ + Mg²⁺] 摩尔比在 2~1 之间 (图 2), 说明来自雨水和煤层硫化物氧化产生的 H₂SO₄ 参与了流域内碳酸盐岩的风化导致地下水 δ¹³C_{DIC} 值整体偏正.

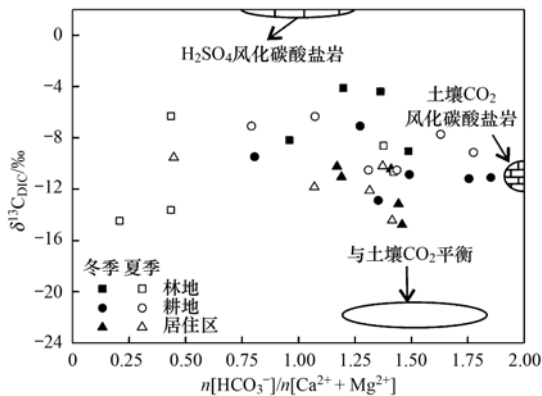
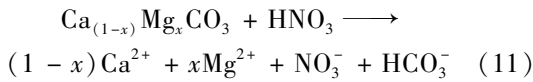
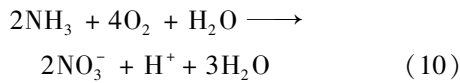
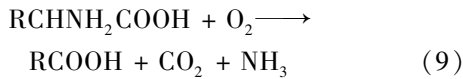


图 2 洪家渡盆地地下水 [HCO₃⁻]/[Ca²⁺ + Mg²⁺] 摩尔比与 δ¹³C_{DIC} 值之间的关系

Fig. 2 Plot showing the relationship between [HCO₃⁻]/[Ca²⁺ + Mg²⁺] molar ratios and δ¹³C_{DIC} values for the groundwater from the Hongjiadu Basin

施用化肥和有机肥是提高农作物单产量的重要措施, 肥料的施用会产酸, 参与碳酸盐岩风化^[4].



Semhi 等^[25]发现法国加龙河流域氨氮肥料的硝化作用促进了流域内碳酸盐岩的风化. Yue 等^[26]指出肥料的使用产生的 HNO_3 参与了贵州后寨盆地碳酸盐岩的风化过程, 导致地下水 NO_3^- 上升. 研究区地下水 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 无相关性, 总体而言 HNO_3 参与整个盆地碳酸盐岩风化的过程并不显著(图 3). 但从图 3 仍可看出, 采样点主要位于 3 个输入端的混合区: 含氮肥料-高 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比、中等 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 强酸风化-低 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比、高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 土壤 CO_2 -低 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比、低 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 与 Li 等^[5]在贵州后寨盆地的研究结果一致. 夏季耕地地下水 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈正相关关系 ($R^2 = 0.52$), 表明夏季农业活动施肥带来的 HNO_3 参与耕地碳酸盐岩风化的过程比较明显.

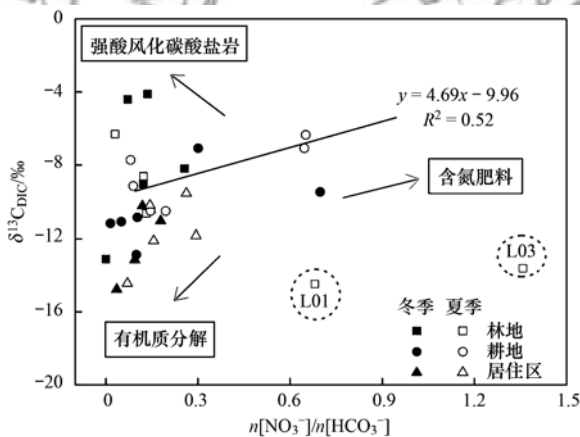


图 3 洪家渡盆地地下水 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的关系

Fig. 3 Plot showing the relationship between $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ molar ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values for the groundwater from the Hongjiadu Basin

4.3 地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 季节变化特征及影响因素

冬季气温降低, 雨水减少, 微生物活动减弱, 土壤 CO_2 浓度降低, 水-岩作用时间增加. 更多来自碳酸盐岩风化的 DIC 补给, 地下水 SI_c 升高, $p\text{CO}_2$ 降低, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正. 夏季气温升高, 土壤湿度增大, 微生物活动、植物根系呼吸作用和有机质的分解速度增强, 土壤 CO_2 浓度升高. 大量雨水溶解高浓度土壤 CO_2 快速补给, 地下水 SI_c 下降, $p\text{CO}_2$ 增加,

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负 (土壤 CO_2 效应)^[27]. 因此, 水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值常表现为冬季 > 夏季.

研究区地下水 $p\text{CO}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 没有明显、一致地季节变化特征(图 4), 这可能是不同土地利用类型下, 人类作用方式和活动强度不同造成的. 但整体而言(图 4), 低 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的地下水具有高 $p\text{CO}_2$ 的特征, 这说明土壤 CO_2 仍是影响研究区地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的一个重要因素.

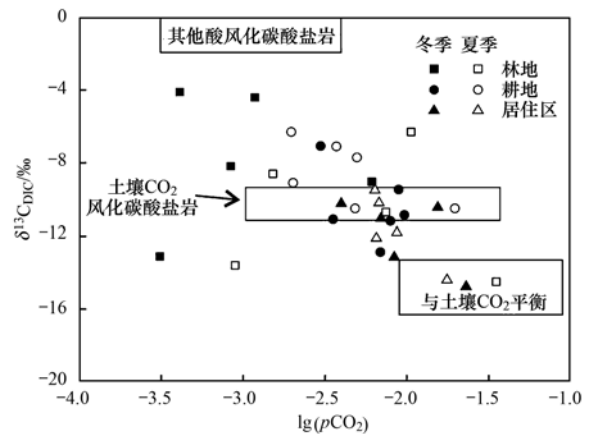


图 4 洪家渡盆地地下水 $\lg(p\text{CO}_2)$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的关系

Fig. 4 Plot showing the relationship between $\lg(p\text{CO}_2)$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values for the groundwater from the Hongjiadu Basin

人类作用强度弱的林地地下水 SI_c 夏季 < 冬季, $\lg(p\text{CO}_2)$ 夏季 > 冬季(表 2 和图 5), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季 (-10.7‰) < 冬季 (-7.8‰)(表 2), 即夏季地下水 SI_c 下降, $p\text{CO}_2$ 增加, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负, 说明夏季土壤 CO_2 效应起重要作用. 图 5 中所有采样点的 $\lg(p\text{CO}_2)$ 都大于大气, 进一步说明大气 CO_2 源对地下水 DIC 的贡献不明显.

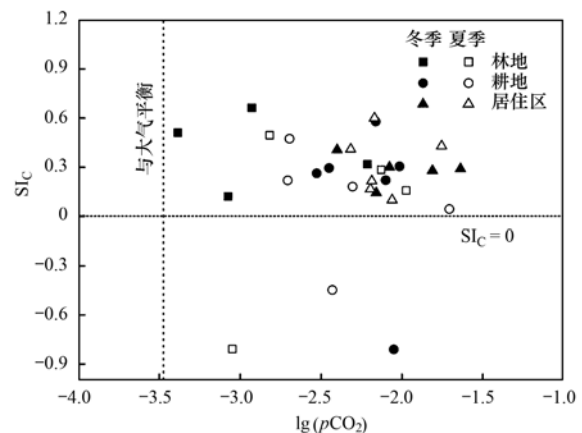


图 5 洪家渡盆地地下水 $\lg(p\text{CO}_2)$ 与 SI_c 值之间的关系

Fig. 5 Plot showing the relationship between $\lg(p\text{CO}_2)$ and SI_c values for the groundwater from the Hongjiadu Basin

人类作用强度大的耕地和居住区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则表现为夏季 > 冬季[图 6(a)], 说明人类活动改变了地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 季节变化规律.

夏季耕地地下水 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈正相关关系(图 3), NO_3^- 浓度季节变化特征与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 一致, 夏季 > 冬季[图 6(b)]. 夏季是农作物生长旺季, 也是肥料大量施用时间段. 当地农户使用的化学肥料主要有碳酸氢铵(总氮 $\geq 17.1\%$)、尿素(总氮 $\geq 46.4\%$)和复合肥(中氮, N:P:K = 27:10:5), 有机肥主要为家禽和牲畜粪便. 未被农作物吸收利用的肥料残留在地表或土壤层, 经过生物地球化学作用产生酸性物质[公式(9)和(10)]. 酸性物质会参与碳酸盐岩风化, 使地下水中 DIC 的土壤 CO_2 源小于碳酸盐岩风化源(表 3), 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季 > 冬季, 且地下水 NO_3^- 浓度上升.

前期工作发现, 研究区地下水 NO_3^- 有肥料和生活污水两个来源^[28]. 其中, 生活污水是居住区地下水 NO_3^- 的主要来源. 夏季为当地居民用水量最大的季节, 生活污水也随之增加. 夏季大量抽取地下水降低了地下水水位, 使更多的污水进入含水层^[29], 因此居住区地下水中 NO_3^- 浓度也呈现出夏季 > 冬季的特征. Vitòria 等^[30]指出污水中有机物的氧化分解会使水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负, DO 降低. Li 等^[14]的研究表明由于人为污染物的输入, 贵州遵义市市区的地下水 DIC 浓度增加, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负. Li 等^[31]在贵州水城研究发现由于受到污水的影响, 地下水 $[\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-]$ 和 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ 摩尔浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值呈负相关性, 尤其在居住区. 冬夏两季, 研究区居住区地下水中 DIC (HCO_3^-)、 $[\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-]$ 和 $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ 摩尔浓度平均值皆大于林地和耕地, DO 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值皆小于林地和耕地(表 1 和表 2), 说明居住区污水中有机质的强烈降解导致了地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负. 污水中有机质成分相对稳

定^[32], 因此居住区地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的季节差异小于耕地和林地.

NO_3^- 在环境中具有高溶解性、高迁移性, 岩溶含水层一旦有高浓度 NO_3^- 出现, NO_3^- 会随水流迁移至更远的距离, 扩大污染范围. 因此林地地下水中 NO_3^- 浓度也呈现夏季 > 冬季的趋势, 且林地 L01 和 L03 处地下水 $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ 摩尔比达到了最大值, 分别为 0.68 和 1.36(图 3). 但林地地下水中夏季 NO_3^- 浓度远小于耕地, 其对地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响小于土壤 CO_2 效应, 因此林地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值并未表现出夏季 > 冬季的特征.

与 NO_3^- 相反, SO_4^{2-} 浓度表现为夏季 < 冬季[图 6(c)], 这是雨水的稀释效应造成的, 与李思亮等在贵阳地下水的研究结果一致^[4]. SO_4^{2-} 浓度季节变化特征说明与 HNO_3 相比, H_2SO_4 驱动的地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 季节变化并不明显.

4.4 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的生态指示作用

地下水污染影响碳的生物地球化学循环, 碳的演化也能够反映地下水的污染状况, 示踪污染物来源^[4]. 洪家渡盆地受人类影响较小的林地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 季节变化规律与多数研究结果一致, 即夏季 < 冬季. 然而, 耕地受到农业活动的强烈影响, 夏季大量的施用肥料, 参与了碳酸盐岩的风化, 使耕地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季 > 冬季. 居住区的地下水受到人为输入有机质的影响冬夏两季相差不大, 但却偏负于林地和耕地. 综上, 在不同土地利用类型下, 不同季节, 人类活动影响地下水的方式和强度不同, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值会表现出不一样的地球化学特征. 因此, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 能够用来指示人类活动对岩溶区地下水的影响程度, 具有良好的生态指示作用.

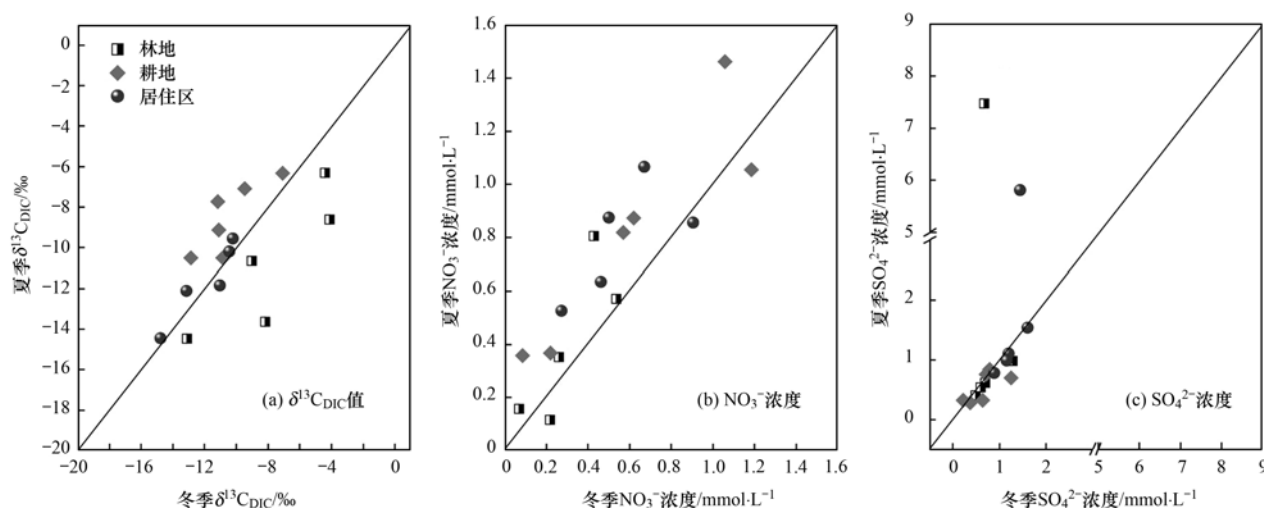


图 6 洪家渡盆地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度季节变化特征

Fig. 6 Plot showing the seasonal variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values, NO_3^- , and SO_4^{2-} concentrations in the groundwater from the Hongjiadu Basin

然而,单一的碳同位素在示踪地下水污染物来源时也存在不足.如污水中有机质降解^[30]和土壤CO₂的输入^[27]都能够导致地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负,但污水常导致地下水Na⁺、K⁺、Cl⁻和NO₃⁻等离子浓度升高^[31],土壤CO₂源对这些离子影响则较小.硫化物氧化、酸雨带来的H₂SO₄^[20]和农业施肥产生的HNO₃^[12]都能够导致地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正,但肥料的施用会导致地下水NO₃⁻浓度升高^[12,26]. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与水化学相结合,可清晰区分地下水DIC和污染物来源.因此,在研究碳的生物地球化学过程及示踪污染物来源时应当也必须与水化学、流域地质、人为活动等条件相结合才能提供准确的信息^[33].

5 结论

(1)地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值冬季为-14.8‰~-4.1‰,夏季为-14.5‰~-6.3‰.地下水中DIC主要来源于碳酸盐岩风化和土壤CO₂,林地和耕地地下水DIC来源所占比例碳酸盐岩风化>土壤CO₂,居住区则相反.

(2)夏季地下水在L01和J02处SO₄²⁻超标,G01、G02、G05、G06、J01、J02和J05处NO₃⁻超标,冬季G01、G05和J05处NO₃⁻超标,经过适当处理后方可饮用.

(3)土壤CO₂是影响地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的一个重要因素,土壤CO₂效应使林地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季<冬季.但煤层中硫化物氧化和酸雨带来的H₂SO₄参与碳酸盐岩风化使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值整体偏正,农业活动施用的肥料使农耕地地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季>冬季,居住区地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值季节性差异较小.

(4) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与水化学相结合,可以清晰区分岩溶区不同土地利用类型下地下水中DIC和污染物来源.

参考文献:

- [1] 朱文博,张静静,崔耀平,等.基于土地利用变化情景的生态系统碳储量评估——以太行山淇河流域为例[J].地理学报,2019,74(3):446-459.
- [2] Zhu W B, Zhang J J, Cui Y P, *et al.* Assessment of territorial ecosystem carbon storage based on land use change scenario: a case study in Qihe River Basin[J]. Acta Geographica Sinica, 2019, 74(3): 446-459.
- [3] Jiao S L, Tao Z, Gao Q Z, *et al.* Stable isotopic composition of riverine dissolved inorganic carbon of the Xijiang River inner estuary[J]. Journal of Geographical Sciences, 2008, 18(3): 363-372.
- [4] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, in rivers of the Canadian Cordillera[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(23): 5441-5458.
- [5] Li S L, Liu C Q, Tao F X, *et al.* Chemical and stable carbon isotopic compositions of the ground waters of Guiyang City, China: implications for biogeochemical cycle of carbon and contamination[J]. Geochimica, 2004, 33(2): 165-170.
- [6] Li S L, Liu C Q, Li J, *et al.* Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints[J]. Chemical Geology, 2010, 277(3-4): 301-309.
- [7] 曾思博,蒋勇军.土地利用对岩溶作用碳汇的影响研究综述[J].中国岩溶,2016,35(2):153-163.
- [8] Zeng S B, Jiang Y J. Impact of land-use and land-cover change on the carbon sink produced by karst processes: a review[J]. Carsologica Sinica, 2016, 35(2): 153-163.
- [9] 章程.不同土地利用下的岩溶作用强度及其碳汇效应[J].科学通报,2011,56(26):2174-2180.
- [10] Zhang C. Carbonate rock dissolution rates in different landuses and their carbon sink effect[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(35): 3759-3765.
- [11] 段世辉,蒋勇军,张远瞩,等.岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应:以重庆龙凤槽谷地下河系统为例[J].环境科学,2019,40(4):1715-1725.
- [12] Duan S H, Jiang Y J, Zhang Y Z, *et al.* Sources of nitrate in groundwater and its environmental effects in karst trough valleys: a case study of an underground river system in the Longfeng trough valley, Chongqing[J]. Environmental Science, 2019, 40(4): 1715-1725.
- [13] 肖时珍,熊康宁,蓝家程,等.石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响[J].环境科学,2015,36(5):1590-1597.
- [14] Xiao S Z, Xiong K N, Lan J C, *et al.* Impact of rocky desertification treatment on underground water chemistry and dissolved inorganic carbon isotope in karst areas[J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1590-1597.
- [15] Jiang Y J, Zhang C, Yuan D X, *et al.* 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, 2008, 16(4): 727-735.
- [16] Sharma S, Sack A, Adams J P, *et al.* Isotopic evidence of enhanced carbonate dissolution at a coal mine drainage site in Allegheny County, Pennsylvania, USA[J]. Applied Geochemistry, 2013, 29: 32-42.
- [17] Perrin A S, Probst A, Probst J L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(13): 3105-3123.
- [18] 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: 1-11.
- [19] Li S L, Liu C Q, Lang Y C, *et al.* Stable carbon isotope biogeochemistry and anthropogenic impacts on karst ground water, Zunyi, Southwest China[J]. Aquatic Geochemistry, 2008, 14(3): 211.
- [20] Jiang Y J, Hu Y J, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool[J]. Journal of Hydrology, 2013, 478: 157-168.

- [16] Pu J B, Li J H, Khadka M B, *et al.* In-stream metabolism and atmospheric carbon sequestration in a groundwater-fed karst stream[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 1343-1355.
- [17] Zhao M, Liu Z H, Li H C, *et al.* Response of dissolved inorganic carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ to changes in climate and land cover in SW China karst catchments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, **165**: 123-136.
- [18] Li T Y, Wang S J, Zheng L P. Comparative study on CO_2 sources in soil developed on carbonate rock and non-carbonate rock in central Guizhou[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2002, **45**(8): 673-679.
- [19] 宋贤威, 高扬, 温学发, 等. 中国喀斯特关键带岩石风化碳汇评估及其生态服务功能[J]. *地理学报*, 2016, **71**(11): 1926-1938.
- Song X W, Gao Y, Wen X F, *et al.* Rock-weathering-related carbon sinks and associated ecosystem service functions in the karst critical zone in China[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2016, **71**(11): 1926-1938.
- [20] 任坤, 潘晓东, 兰干江, 等. 黔中茶店桥地下河流域不同水体硫酸盐浓度特征及来源识别[J]. *地质学报*, 2016, **90**(8): 1922-1932.
- Ren K, Pan X D, Lang G J, *et al.* Sulfate concentrations and source identification in different water bodies of the Chadianqiao underground river basin in Central Guizhou[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, **90**(8): 1922-1932.
- [21] Galloway J N, Zhao D W, Xiong J L, *et al.* Acid rain: China, United States, and a remote area[J]. *Science*, 1987, **236**(4808): 1559-1562.
- [22] 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.
- [23] Liu C Q, Lang Y C, Satake H, *et al.* Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang, SW China: combined $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{34}\text{S}$ approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(15): 5421-5427.
- [24] Jiang Y. Sources of sulfur in the Nandong underground river system, southwest China: a chemical and isotopic reconnaissance[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(8): 1463-1470.
- [25] Semhi K, Suchet P A, Clauer N, *et al.* Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**(6): 865-878.
- [26] Yue F J, Li S L, Liu C Q, *et al.* Sources and transport of nitrate constrained by the isotopic technique in a karst catchment: an example from Southwest China[J]. *Hydrological Processes*, 2015, **29**(8): 1883-1893.
- [27] Yang R, Liu Z H, Zeng C, *et al.* Response of epikarst hydrochemical changes to soil CO_2 and weather conditions at Chenqi, Puding, SW China[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, **468-469**: 151-158.
- [28] 任坤, 潘晓东, 焦友军, 等. 贵州洪家渡盆地泉水水化学和碳同位素特征及成因[J]. *水文地质工程地质*, 2019, **46**(3): 9-17.
- Ren K, Pan X D, Jiao Y J, *et al.* Characteristics and controls of the hydrochemistry and carbon isotope of the spring water in the Hongjiadu Basin of Guizhou[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, **46**(3): 9-17.
- [29] 任坤, 师阳, 李晓春, 等. 典型岩溶槽谷区地下水化学特征及地球化学敏感性分析[J]. *中国岩溶*, 2014, **33**(1): 15-21.
- Ren K, Shi Y, Li X C, *et al.* Study of the chemical features and geochemical susceptibility of the groundwater system in a typical karst trough valley[J]. *Carsologica Sinica*, 2014, **33**(1): 15-21.
- [30] Vitòria L, Soler A, Canals ò, *et al.* Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: Example of Osona (NE Spain)[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(12): 3597-3611.
- [31] Li X D, Liu C Q, Harue M, *et al.* 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*, 2010, **25**(12): 1924-1936.
- [32] 王中良, 李军, 刘丛强, 等. 咸化水体中 DIC 的同位素组成及环境过程分析[J]. *地球化学*, 2011, **40**(6): 552-558.
- Wang Z L, Li J, Liu C Q, *et al.* Isotopic composition and environmental behavior of dissolved inorganic carbon in brackish surface water[J]. *Geochimica*, 2011, **40**(6): 552-558.
- [33] 李思亮, 刘丛强, 丁虎, 等. $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 在河流风化和碳生物地球化学过程中的应用[J]. *地球环境学报*, 2012, **3**(4): 929-935.
- Li S L, Liu C Q, Ding H, *et al.* The application of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC on weathering and biogeochemical processes of carbon in rivers[J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, **3**(4): 929-935.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)