

# 第四纪研究

DISIJI YANJIU

第37卷 第6期 2017年11月

徐志方(1970-),中国科学院地质与地球物理研究所研究员,博士生导师,入选“中国科学院特聘研究员”特聘骨干人才。1992年本科毕业于中国地质大学(武汉),2002年在中国科学院地质与地球物理研究所获地球化学博士学位,2010年获得第十三届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖。长期从事环境地球化学研究,重点开展大陆岩石风化侵蚀与碳循环、流域生源物质循环及其与全球变化和人类活动的响应关系、大气降水物质来源及其环境效应等方面的工作。在国内外学术刊物发表论文40余篇,主持承担国家自然科学基金重点项目、面上项目、国家重点基础研究发展计划(973计划)课题、中国科学院重点部署项目课题等多项研究工作。



特邀编审介绍

## 目次

### “季风区地表关键带过程”专题研究

黄土高原聚淤沉积旋回、土壤侵蚀及区域差异 .....	金章东 王夏青 张信宝 肖军 张飞(1161)
黄土塬区包气带土壤 CO <sub>2</sub> 的特征及成因 .....	宋超 韩贵琳 宁卓 刘丛强 魏杰 石迎春 王攀 柳满(1172)
黄土关键带深层土壤水分动态模拟与主控因素 .....	童永平 贺美娜 孙慧 赵亚丽 宋怡 苏李君 单鱼洋 卢玉东 王云强(1182)
渭河流域 1980~2010 年土地利用变化的时空异质性研究 .....	王李婧 邱临静 吴一平 金章东 陈修文 孙彭成 赵富波(1193)
延安治沟造地小流域水库氮氮对降雨变化的响应 .....	余云龙 林杭生 金钊 褚光琛 张晶(1204)
物理剥蚀影响硫酸风化的小流域水化学研究及其对碳循环的启示意义 .....	李来峰 孙明照 李乐 吴卫华 陈旻 李高军(1219)
喜马拉雅山南坡海拔梯度表土 GDGTs 分布特征及其指示意义 .....	李秀美 朱二雷 王明达 梁洁 王兆峰 梁尔源 侯居峙(1226)
典型喀斯特流域降水与径流特征分析及径流年际变化的影响因素贡献分解 .....	徐森 狄崇利 李思亮(1238)
岩溶关键带 C-N 耦合循环与碳酸盐岩风化	
——以重庆雪玉洞观测站为例 .....	胡刘婵 蒋勇军 曾思博 雷佳琪(1251)
基于探地雷达解译的喀斯特坡地表层岩溶带空间分布特征研究 .....	彭韬 周长生 宁茂岐 付磊 戴德求 王世杰(1262)
硫酸对典型岩溶流域碳酸盐岩溶蚀及碳循环意义:以广西平果岩溶流域为例 .....	谢银财 朱同彬 杨慧 黄芬 张春来 罗为群 黄奇波(1271)
桂林潮田河溶解无机碳来源与昼夜动态变化 .....	章程 汪进良 肖琼(1283)

### 第四纪地质学研究

邛山黄土 L <sub>5</sub> 以来的常量元素地球化学特征及其对物源的指示意义 .....	陈立业 张珂 傅建利 梁浩 李忠云 李肖杨(1293)
西宁地区新近纪风尘堆积的元素组成特征及物源指示意义 .....	曾方明(1309)
泥河湾盆地虎头梁剖面河湖相沉积物磁组构特征及其环境意义 .....	姜重听 沈中山 秦华峰 王建 邓成龙(1320)
IODP 341 航次之阿拉斯加湾 U1417 站位磁性地层学研究 .....	陈曦 葛淑兰 刘建兴 杨刚(1334)
浙江望东垅亚高山沼泽泥炭磁性特征及其环境意义 .....	周云鹏 胡忠行 张曼 刘日林 龚亚玲 叶玮 张卫国(1348)
贵州草海南屯泥炭记录的中全新世以来的气候变化 .....	牛蕊 周立旻 孟庆浩 王琳 孙诚诚 刘婷 王振 郑祥民(1357)
石笋记录的西南地区 MIS 4 阶段夏季风的演化 .....	孙喜利 杨勋林 史志超 崔古月 方默勤 王宝艳(1370)
内蒙古中东部查干淖尔湖流域 7000 年以来的气候演变 .....	韩鹏 刘兴起(1381)
内蒙古呼伦贝尔岗嘎考古遗址的孢粉记录及古植被定量重建 .....	许耀中 李宜垠 刘国祥 周力平(1391)
基于有壳变形虫的大兴安岭洛古河泥炭沼泽古水位定量重建 .....	李帅 李鸿凯 王升忠 王松梅 刘小冬(1403)
南黄海西部日照至连云港海域表层沉积物粒度特征及其指示意义 .....	秦亚超(1412)
中国北方温带针阔叶混交林主要植物相对花粉产量和相关花粉源范围研究 .....	张攀攀 许清海 Marie-jose Gaillard 穆会双 张娅红 卢静瑶(1429)
东北地区芦苇植硅体分形特征初步研究 .....	史吉晨 介冬梅 刘利丹 刘洪妍 高桂在 李德晖 李楠楠(1444)
唐大明宫遗址土壤重金属含量及潜在生态风险评价 .....	赵春燕 李春林 龚国强(1456)
我即我食 vs. 我非我食	
——稳定同位素示踪人体代谢异常初探 .....	尹粟 李恩山 王婷婷 屈亚婷 Benjamin T. Fuller 胡耀武(1464)

### 研究简报

激光扫描共聚焦显微镜在古气候纹层学的应用 .....	赵景耀 程海(1472)
----------------------------	--------------

### 简讯

《第四纪研究》期刊论文入选第二届中国科协优秀科技论文 .....	封底
2017 年《第四纪研究》总目次 .....	i~viii

特邀编审:徐志方

责任编辑:杨美芳 赵淑君

封面照片:贵州省遵义市仁怀市高坪乡水堰村喀斯特岩溶地貌以及观音寺河的河流下向切割侵蚀现象

照片提供:徐森

# QUATERNARY SCIENCES

(DISJI YANJIU)

Vol. 37 No. 6, November 2017

## CONTENTS

- Soil erosion recorded by deposition couplets in landslide-dammed reservoirs on the Chinese Loess Plateau and its regional difference ..... Jin Zhangdong, Wang Xiaqing, Zhang Xinbao, Xiao Jun, Zhang Fei(1171)
- The characteristics and origin of CO<sub>2</sub> in unsaturated zone at loess tableland of Northwestern China.....  
..... Song Chao, Han Guilin, Ning Zhuo, Liu Congqiang, Wei Jie, Shi Yingchun, Wang Pan, Liu Man(1181)
- Simulation and controlling factors of deep soil moisture dynamics in the critical zone in the Chinese Loess Plateau.....  
.....Tong Yongping, He Meina, Sun Hui, Zhao Yali, Song Yi, Su Lijun, Shan Yuyang, Lu Yudong, Wang Yunqiang(1192)
- Spatial-temporal heterogeneity of land use changes in the Wei River basin during 1980 and 2010 A.D. ....  
..... Wang Lijing, Qiu Linjing, Wu Yiping, Jin Zhangdong, Chen Xiuwen, Sun Pengcheng, Zhao Fubo(1203)
- Ammonia dynamics in reservoirs in response to rainfall events in a gully-filled loess catchment in Yan'an City, Shaanxi Province ..... Yu Yunlong, Henry Lin, Jin Zhao, Chu Guangchen, Zhang Jing(1218)
- The effect of physical erosion on sulphuric acid weathering based on water chemistry of small catchments and its implication for carbon cycle ..... Li Laifeng, Sun Mingzhao, Li Le, Wu Weihua, Chen Yang, Li Gaojun(1225)
- Distributions of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids along an altitudinal transect on the southern slope of Mt. Himalaya and their indicating significance .....  
..... Li Xiumei, Zhu Erlei, Wang Mingda, Liang Jie, Wang Zhaofeng, Liang Eryuan, Hou Juzhi(1237)
- Analysis of characteristics of precipitation and runoff in the typical karst catchment and contribution decomposition on influencing factors of interannual runoff variation..... Xu Sen, Di Chongli, Li Siliang(1250)
- C-N coupling cycle and carbonate weathering in karst critical zone: A case study from Chongqing Xueyudong Observatory.....  
..... Hu Liuchan, Jiang Yongjun, Zeng Sibao, Lei Jiaqi(1261)
- Study on spatial distribution of epikarst zone on plateau karst slope based on Ground-Penetrating Radar .....  
..... Peng Tao, Zhou Changsheng, Ning Maoqi, Fu Lei, Dai Deqiu, Wang Shijie(1270)
- Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid in typical karst catchment and its implication for carbon cycle: A case study in karst catchment in Pingguo, Guangxi Province, Southwest China .....  
..... Xie Yincai, Zhu Tongbin, Yang Hui, Huang Fen, Zhang Chunlai, Luo Weiqun, Huang Qibo(1282)
- The sources and diurnal changes of dissolved inorganic carbon in Chaotian River, Guilin, China .....  
..... Zhang Cheng, Wang Jinliang, Xiao Qiong(1292)
- Major element geochemical characteristics of Mangshan loess since L<sub>5</sub> and its implications for provenance .....  
..... Chen Liye, Zhang Ke, Fu Jianli, Liang Hao, Li Zhongyun, Li Xiaoyang(1308)
- Element compositions of Neogene eolian deposits in Xining area and their implication for provenance tracing.....  
..... Zeng Fangming(1319)
- Magnetic fabrics of the Hutouliang fluvio-lacustrine sequence and its implication for sedimentary evolution in Nihewan Basin .....  
..... Jiang Chongxin, Shen Zhongshan, Qin Huafeng, Wang Jian, Deng Chenglong(1333)
- Magnetostratigraphy of IODP Expedition 341 Site U1417 in the Gulf of Alaska.....  
..... Chen Xi, Ge Shulan, Liu Jianxing, Yang Gang(1347)
- Magnetic properties of the Wangdongyang subalpine peatland in Zhejiang Province, Eastern China and its paleoenvironmental implications .....  
..... Zhou Yunpeng, Hu Zhongxing, Zhang Man, Liu Rilin, Gong Yaling, Ye Wei, Zhang Weiguo(1356)
- The paleoclimate variations of the Nantun peat in the Caohai area since the Middle Holocene.....  
..... Niu Rui, Zhou Limin, Meng Qinghao, Wang Lin, Sun Chengcheng, Liu Ting, Wang Zhen, Zheng Xiangmin(1369)
- The evolution of summer monsoon in Southwest China during MIS 4 as revealed by stalagmite  $\delta^{18}O$  record .....  
..... Sun Xili, Yang Xunlin, Shi Zhichao, Cui Guyue, Fang Moqin, Wang Baoyan(1380)
- The climate evolution inferred from Chagan-Nuur in middle-east part of Inner Mongolia since the last 7000 years .....  
..... Han Peng, Liu Xingqi(1390)
- Quantitative reconstruction of past vegetation around Gangga archaeological site in Hulunbuir steppe, China .....  
..... Xu Yaozhong, Li Yiyin, Liu Guoxiang, Zhou Liping(1402)
- The quantitative reconstruction of the paleo-water table of Luoguhe peatland in Daxing'anling Mountains based on testate amoebae assemblages ..... Li Shuai, Li Hongkai, Wang Shengzhong, Wang Songmei, Liu Xiaodong(1411)
- Grain-size characteristics of bottom sediments and its implications offshore between Rizhao and Lianyungang in the western South Yellow Sea ..... Qin Yachao(1428)
- Research of main plant species's relative pollen productivities and relevant source area of temperate coniferous and broad-leaved mixed forest in Northern China .....  
..... Zhang Panpan, Xu Qinghai, Marie-jose Gaillard, Mu Huishuang, Zhang Yahong, Lu Jingyao(1443)
- The preliminary research on the fractal characteristics of *Phragmites communis* phytolith in Northeast China .....  
..... Shi Jichen, Jie Dongmei, Liu Lidan, Liu Hongyan, Gao Guizai, Li Dehui, Li Nannan(1455)
- Measurement and evaluation on content of heavy metal pollution of soil at the Tang Daming Palace Site.....  
..... Zhao Chunyan, Li Chunlin, Gong Guoqian(1463)
- You are what you eat vs. you are not what you eat—Tracing human metabolism abnormality by stable isotopic analysis .....  
..... Yin Su, Li Enshan, Wang Tingting, Qu Yating, Benjamin T. Fuller, Hu Yaowu(1471)
- Applications of laser scanning confocal microscope to paleoclimate research: Characterizing and counting laminae .....  
..... Zhao Jingyao, Cheng Hai(1474)

doi: 10.11928/j.issn.1001-7410.2017.06.09

文章编号 1001-7410(2017)06-1251-11

# 岩溶关键带 C-N 耦合循环与碳酸盐岩风化\* ——以重庆雪玉洞观测站为例

胡刘婵 蒋勇军 曾思博 雷佳琪

(岩溶环境重庆市重点实验室, 西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

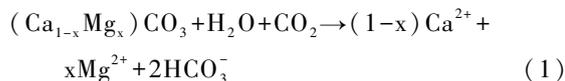
**摘要** 本文尝试利用重庆丰都雪玉洞岩溶关键带观测站 2015 年 7 月~2016 年 6 月大气 N 湿沉降、地下水化学以及  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{13}\text{C}$  同位素等数据, 探讨岩溶关键带 C-N 耦合循环过程与环境效应。结果表明: 1) 观测站大气 N 湿沉降通量为  $20.9 \times 10^3 \text{ kg N/a}$ , 其中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{NO}_3^--\text{N}$  分别占湿沉降量的 52% 和 48%; 2) 地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  分别介于 2.5‰~5.6‰ 和 3.3‰~15.6‰, 大气沉降 N 和土壤 N 是地下水  $\text{NO}_3^-$  的主要来源; 3) 变化于 -13.7‰~-10.4‰ 与 0.59~0.62 的地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  摩尔比证实岩溶关键带 C-N 耦合循环的存在, 并控制碳酸盐岩的风化过程; 4) C-N 耦合循环输出的  $\text{NO}_3^--\text{N}$  和 DIC-C 分别为  $11.4 \times 10^3 \text{ kg N/a}$  和  $287.1 \times 10^3 \text{ kg C/a}$ , 其中大气沉降与硝化过程形成的  $\text{HNO}_3$  风化碳酸盐岩形成的 DIC 占 DIC 输出总量的 3.5%。因此, 岩溶关键带的 C-N 耦合循环不但导致地下水  $\text{NO}_3^-$  的污染, 而且扰动了碳酸盐岩的风化过程。

**主题词** 岩溶关键带 C-N 耦合循环 碳酸盐岩风化 雪玉洞观测站

**中图分类号** P641.134, P597+.2 **文献标识码** A

地球关键带是指从植被冠层到含水层底部的异质的近地表环境, 岩石-土壤-水-大气-生物在其中发生着复杂的相互作用, 调节着自然生境并决定着维持生命的资源供应<sup>[1]</sup>, 它包括了近地表的生物圈和大气圈、土壤层的全部以及水圈和岩石圈的表层和近地表层。全球岩溶分布面积  $2200 \times 10^4 \text{ km}^2$ , 占陆地表面积的 15%<sup>[2]</sup>, 与其他地区相比, 岩溶地区关键带的特色主要表现为以下几个方面: 1) 岩石圈较快地参与作用, 其关键带的形成与演化受碳酸盐岩风化过程与风化速度的影响或控制, 并为关键带提供无机碳源, 同时也消耗大气/土壤  $\text{CO}_2$  而形成“碳汇”; 2) 存在较大的地下空间, 可溶性的碳酸盐岩水文地质背景形成地上、地下双层空间, 地下空间常常表现为洞穴、地下河或地下湖泊, 且存在从微生物到高等生物的地下生物群; 3) 关键带厚度较大, 由于碳酸盐岩的可溶性, 大多数岩溶区关键带的厚度较大, 在中国西南有些岩溶地区关键带厚度甚至超过 1000m; 4) 对气候变化和人类活动的敏感性。因此, 岩溶区关键带成为一个具有鲜明特色的地球关键带研究区域。

岩溶关键带一个重要特点是岩石圈中碳酸盐岩的风化过程将岩石圈的碳释放, 并消耗大气/土壤  $\text{CO}_2$ , 成为全球碳循环的重要组成部分, 碳在大气圈、生物圈、土壤圈、水圈和岩石圈之间进行积极的交换作用, 其风化过程可用以下方程表达:



碳酸盐岩风化过程消耗的大气/土壤  $\text{CO}_2$  成为全球遗漏汇的重要组成部分, 约占遗漏汇的 1/3<sup>[3-5]</sup>。

然而, 近来的野外观测和研究表明, 农业 N 肥的使用、大气沉降 N ( $\text{NO}_3^--\text{N}$  和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ) 以及人类和动物排泄物 N 对碳酸盐岩的风化过程产生明显的干扰作用<sup>[6-12]</sup>, 并导致岩溶地下水中溶解无机碳 (Dissolved Inorganic Carbon, 简称 DIC) 和  $\text{NO}_3^-$  的输出明显增加。全球 90% 的 N 肥成分为  $\text{NH}_4^+$ <sup>[13]</sup>, 从 1960 年至 2000 年全球 N 肥使用量增加了 800%, 达到  $81.7 \times 10^6$  吨<sup>[14]</sup>, 而农作物对 N 肥的利用率低于 40%<sup>[14]</sup>, 这样导致大量的 N 滞留在土壤或释放到大气中, 而  $\text{NH}_4^+$  在硝化细菌作用下形成硝酸 ( $\text{NH}_4^+$

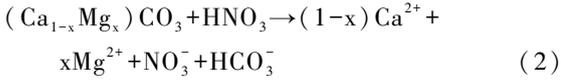
第一作者简介: 胡刘婵 女 26 岁 硕士研究生 水文地球化学研究 E-mail: huliuchan123@163.com

\* 国家自然科学基金项目 (批准号: 41472321) 和国家重点研发计划项目 (批准号: 2016YFC0502306) 共同资助

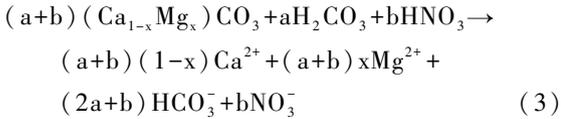
2017-05-21 收稿, 2017-08-11 收修稿稿

通讯作者: 蒋勇军 E-mail: jiangyj@swu.edu.cn

$2O_2 \rightarrow HNO_3 + H^+ + H_2O$ ), 同时, 大量的化石燃料消耗形成的  $NO_x$  释放到大气中可以被氧化为  $HNO_3$ , 从而风化碳酸盐岩, 其过程如下:



这样, 碳酸盐岩风化的 C-N 耦合过程可以下方程表示:



其中公式(3)中  $a$  和  $b$  分别代表参与溶蚀碳酸盐岩的  $H_2CO_3$  和  $HNO_3$  的系数。

我国是全球化肥使用量最高的国家之一, 1980~2010年N肥使用量由12Tg N/a增加到35Tg N/a,  $NH_3$  和  $NO_x$  释放量分别由1980年的不到2Tg N/a和6Tg N/a增加到2010年的6Tg N/a和15Tg N/a; 同时, 1980~2010年煤炭的消耗和汽车数量分别增加了3.2和20.8倍<sup>[15]</sup>。同时期, 我国N的湿沉降由1980年的13.2kg N/ha·a增加到2010年的21.1kg N/ha·a, 其中西南地区为N湿沉降增加速度最快区域之一, 年均增加量达0.53kg N/ha·a, 而2010年N的湿沉降量为22.2kg N/ha·a<sup>[15]</sup>。同时, 我国西南地区是全球连片分布、面积最大的碳酸盐岩分布区, 裸露岩溶面积达 $54 \times 10^4 km^2$ 。这样, 西南岩溶区成为关键带C-N耦合循环研究的一个典型区域。

基于以上认识, 以西南岩溶区典型关键带观测站为研究对象, 获取大气N湿沉降、地下水化学以及 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 、 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 和 $\delta^{13}C$ 同位素等数据, 探讨岩溶关键带C-N耦合循环过程, 并定量评估岩溶关键带C-N耦合循环对碳酸盐岩风化过程的影响, 以为岩溶关键带的物质循环耦合过程以及对人类活动的敏感性提供科学依据, 也为地球关键带的研究提供典型案例。

## 1 研究区概况

雪玉洞岩溶关键带(29°42'~29°47'N, 107°43'~107°48'E)的观测站位于重庆市丰都县, 面积13.1km<sup>2</sup>; 海拔230~460m。地下河发育于方斗山背斜西翼的下三叠系飞仙关组(T<sub>1f</sub>)薄至中厚层状灰岩中(图1), 飞仙关组底部的泥岩为隔水层, NE-SW走向, 长度10.5km, 其内发育较大洞穴系统, 洞内次生沉积物类型丰富且大多都色泽雪白犹如玉石, 因而名为“雪玉洞”, 地下河顶板岩层厚

度约150~250m, 地势西南高而东北低, 地下河水注入长江的一级支流——龙河, 地下河流量变化于20~3500L/s, 年平均流量约180L/s。

监测站气候为亚热带湿润季风气候, 多年平均气温为16.5℃, 多年平均降水为1100mm, 降雨集中于4~9月, 大气降水是关键带的唯一补给水源; 植被为亚热带常绿阔叶林和灌木, 土壤为黄壤, 土层厚度约为0~50cm; 土地利用类型为林地和旱地(图1), 其中林地面积为10.7km<sup>2</sup>, 占流域面积的81.7%; 旱地面积为2.4km<sup>2</sup>, 占流域面积的18.3%。

## 2 数据来源与分析

### 2.1 野外自动监测

从2005年开始, 观测站建有气象和水文监测站(图1), 气温和降水数据(15分钟时间间隔)从HOBO小型气象站(美国Onset公司生产)获得, 精度分别为0.1℃和0.01mm, N湿沉降( $NH_4^+-N$ 和 $NO_3^- - N$ )数据从SYC-3型降水、降尘自动采样器(青岛崂山电子仪器总厂有限公司生产)获取, 利用降水、降尘自动采样器获取每场降水, 水样自动保存于采集器中的4℃冰箱中, 用DR850水质分析仪(美国HACH公司生产)测定 $NH_4^+-N$ 浓度(精度为0.01mg/L), 其余水样带回实验室测定 $NO_3^- - N$ 浓度; 利用水文监测站的Hydrolab MS5多功能野外自动化监测水质分析仪(美国HACH公司)获取地下水水位和水温(T)、电导率(Specific Conductance, 简称SpC)、pH、溶解氧(Dissolved Oxygen, 简称DO)和 $NO_3^- - N$ 数据, 精度分别为0.3cm、0.15℃、1μs/cm、0.01pH单位、0.1mg/L和0.01mg/L-N。

### 2.2 野外采样与现场测试分析

按月对地下河水和雨水采样分别12个, 野外现场监测使用Multi3430(德国WTW公司生产)便携式多参数水质分析仪现场测定pH、水温、SpC和DO, 测量精度分别为0.01pH单位、0.1℃、1μs/cm和0.1mg/L; 用德国Merck公司产的碱度计和硬度计现场分别测定各水体的 $HCO_3^-$ 和 $Ca^{2+}$ 浓度, 其精度分别为0.1mmol/L和2mg/L。

阴、阳离子分析的水样采集分别12个样品: 水样经0.45μm微孔滤膜过滤后, 分别置入清洗过的100ml和500ml的聚乙烯瓶中, 其中100ml的水样中加2~5滴1:1的硝酸(酸化至pH<2)用于阳离子分析, 500ml的水样用于阴离子分析。

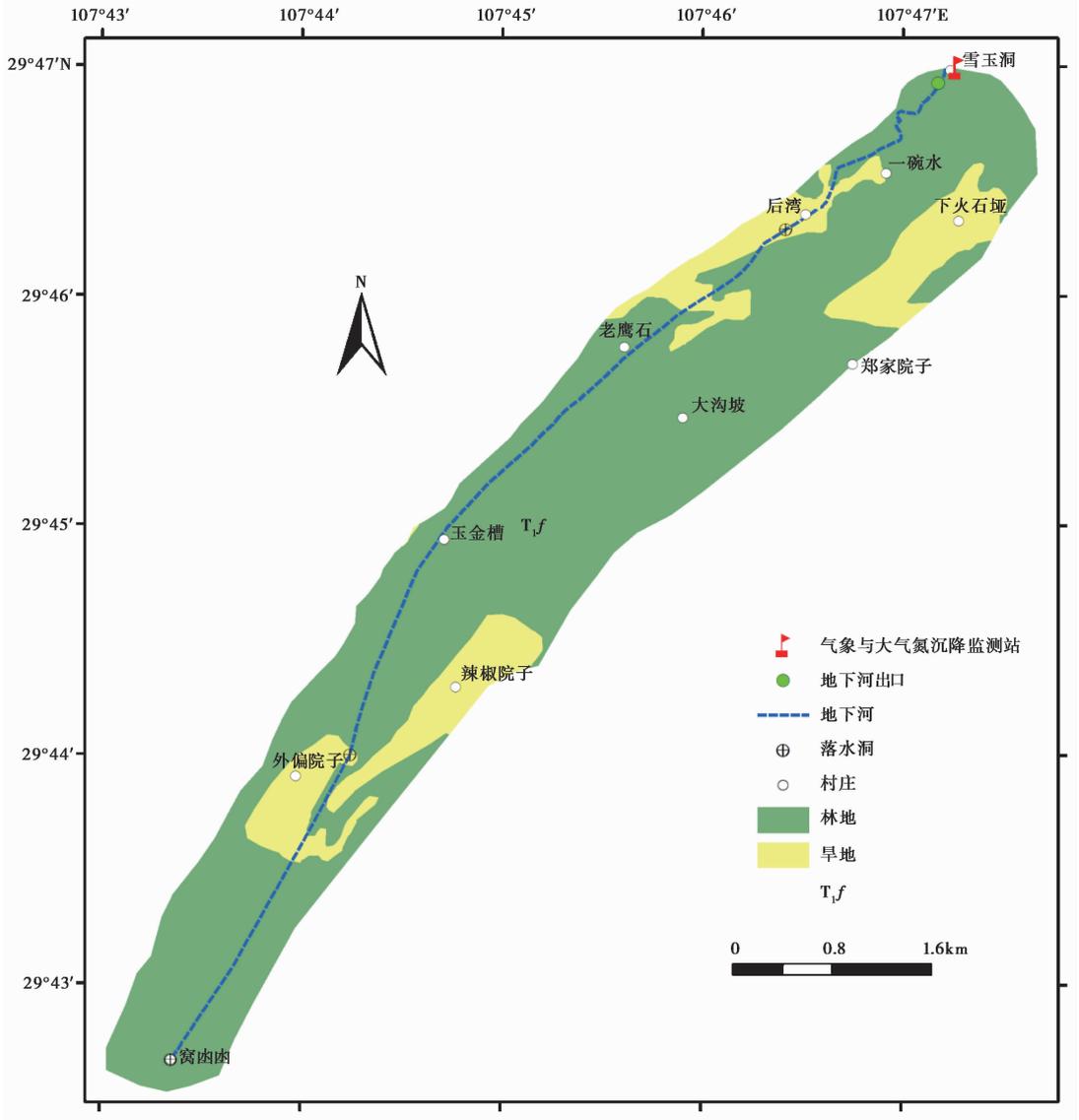


图 1 雪玉洞流域水文地质、土地利用和监测点分布图

Fig. 1 Location, geology, land use and samples distribution in critical zone observatory of Xueyudong

雨水样品利用小塑料桶收集, 雨水样品采集后, 一部分水样用于现场测定其电导率、pH 值、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$ ; 一部分经  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后, 分别装入清洗过的 100ml 和 500ml 的聚乙烯瓶子, 其中 100ml 的水样中加 2~5 滴 1:1 的硝酸(酸化至  $\text{pH}<2$ )用于阳离子分析, 500ml 的水样用于阴离子分析。用于盛放雨水样的小塑料桶在使用前用浓度为 1:3 的硝酸浸泡 24 小时以上, 然后用去离子水冲洗数次, 烘干之后放到野外。

地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  采样: 每月在地下河出口处采集地下水共 12 个样品, 将在 1:1 的  $\text{HNO}_3$  溶液中浸泡并用 Millipore 超纯水(电阻为  $18.2\text{M}\Omega/\text{cm}$ )清洗过的 10ml 的离心管现场润洗 3~4 遍, 装满水样后加入 2~3 滴  $\text{HgCl}_2$  溶液以抑制微生物活动用于  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  分析。

地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  采样: 每月在地下河出口处采集地下水, 共 12 个样品, 用  $0.22\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤, 将滤液转移到 50ml 洁净的聚乙烯瓶。

所有处理后水样 12 小时内运回实验室, 密封后放在  $4^\circ\text{C}$  冰箱中冷藏保存, 一周内送实验室测试分析。

岩石、植被和土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  样品采集: 采集飞仙关组灰岩 2 块 (10g), 3 种不同植被 (柏树、青冈和灌木) 叶、茎、根混合成一个植被样; 在不同植被 (林地和灌木) 覆盖下土壤深度 20cm 和 40cm 处用气体采样袋抽取土壤  $\text{CO}_2$  气体, 共 4 个样品, 见表 1。

### 2.3 样品处理与实验室分析

阴离子  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  均采用日本岛津公司生产的 UV2450 紫外分光光度计测试, 检测精度优于

表1 雪玉洞流域岩石、植被和土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值Table 1 The δ<sup>13</sup>C values of the carbonate, vegetation and soil CO<sub>2</sub> in Xueyudong watershed

样品类型	名称	δ <sup>13</sup> C/‰
岩石	飞仙关组灰岩 1	3.1
	飞仙关组灰岩 2	1.7
	平均	2.4
植被	柏树	-29.9
	青岗	-27.3
	灌木	-26.5
	平均	-27.9
土壤 CO <sub>2</sub>	灌丛土壤(20cm)	-25.7
	灌丛土壤(40cm)	-22.6
	林地土壤(20cm)	-24.6
	林地土壤(40cm)	-23.8
	平均	-24.2

0.01mg/L, 其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 使用硫酸钡比浊法, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 采用紫外分光光度法, Cl<sup>-</sup> 采用 AgNO<sub>3</sub> 滴定法; 阳离子 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 利用 ICP-OES(美国 Perkin-Elmer 公司)测定, 测试精度 < 0.01mg/L。样品测试在岩溶环境重庆市重点实验室完成。

岩石和植被的 δ<sup>13</sup>C 样品处理与分析: 岩石和植被用去离子水清洗、烘干(50℃, 48 小时)后, 研磨成粉末后, 取 1~2g 用于 δ<sup>13</sup>C 分析; 岩石和植被 δ<sup>13</sup>C 分析用元素分析器结合同位素质谱仪(EA-IRMS)完成; 土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 和 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 利用 Gas Bench II 连接 Delta V Plus 气体稳定同位素质谱仪(Gasbench-IRMS)完成, 精度为 ±0.2‰, 测试分析在岩溶环境重庆市重点实验室完成。

δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 测试分析: δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 采样反硝化法进行测试分析, 实验前使用致金色假单胞菌(*Pseudomonas aureofaciens* ATCC, 13985)将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反硝化为 NO<sub>2</sub> 或者 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 然后利用 Trace Gas 结合同位素质谱完成, 采用 USGS32、USGS 34、USGS 35 为标样, 用 2 点校正的方法对所测定的气体进行校正, 精度分别为 ±0.4‰ 和 ±1‰, 测试分析在中国农业科学院环境与可持续发展研究所环境稳定同位素实验室完成。

测定的同位素值用千分比单位(‰), 以 δ 符号来表示, 并与国际标准相对应:

$$\delta(\text{‰}) = \left[ \left( \frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

其中, R 分别为 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C、<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N 和 <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, δ<sup>13</sup>C 的国际标准为 VPDB, δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的国际标准为大气 N<sub>2</sub>(Air N<sub>2</sub>); δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的国际标准为 VSMOW。

## 2.4 地下水方解石饱和指数 (calcite saturation index) 和 CO<sub>2</sub> 分压(pCO<sub>2</sub>) 计算

地下水方解石饱和指数(SIc)和 CO<sub>2</sub> 分压(pCO<sub>2</sub>)<sup>[16]</sup> 利用 WATSPEC 软件计算得到。

同时, 利用每月测定的地下水 Ca<sup>2+</sup> 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和 SpC 的线性关系得到连续的地下水 Ca<sup>2+</sup> 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.1872 \times \text{SpC} + 13.452, R^2 = 0.92 \quad (4)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.4904 \times \text{SpC} + 43.036, R^2 = 0.91 \quad (5)$$

公式(4)和(5)中 Ca<sup>2+</sup> 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的单位为 mg/L, 电导率的单位为 μs/cm。

## 3 结果

### 3.1 流域岩石、植被和土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 特征

表 1 为研究区岩石、植被、土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值。研究区碳酸盐岩的 δ<sup>13</sup>C 平均值为 2.4‰; 植被 δ<sup>13</sup>C 变化于 -26.5‰ ~ -29.9‰, 均值为 -27.9‰, 反应了 C<sub>3</sub> 植被覆盖的特点(C<sub>3</sub> 植被的 δ<sup>13</sup>C 一般变化于 -30‰ ~ -24‰, 均值为 -27‰<sup>[17]</sup>); 土壤 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 变化于 -22.6‰ ~ -25.7‰, 均值为 -24.2‰。

### 3.2 流域雨水和地下水化学与同位素特征

雨水和地下水水化学与同位素按月采集的 12 个样品分析测试结果见表 2 以及连续的见图 2。

雨水 pH 值介于 5.7~6.1, 属于酸雨, 雨水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的平均值分别为 1.1mg/L 和 4.0mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均浓度为 6.3mg/L, Ca<sup>2+</sup> 浓度平均值 1.4mg/L, 而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 浓度极低(表 2)。雨水 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 分别为 0.01‰ 和 83.3‰。

如图 2, 雪玉洞地下河水温常年处于 16.3~16.5℃ 之间, pH 的值介于 6.9~8.3 之间, 平均值为 7.7; SpC 变化范围为 330~490μs/cm, 平均值为 396μs/cm; DO 变化于 7.6~10.7mg/L; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度变化于 195~278mg/L 之间, 平均为 237mg/L; Ca<sup>2+</sup> 浓度变化于 72~103mg/L 之间, 平均为 88mg/L; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 变化于 6.6~13.5mg/L, 平均为 10.6mg/L; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 变化于 14.2~23.3mg/L, 平均为 18.8mg/L; SIc 变化于 -0.3~0.8 之间, 平均为 0.38; pCO<sub>2</sub> 变化于 660~14740ppmv, 平均为 7300ppmv。地下河水中 Ca<sup>2+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主要离子, 阳离子以 Ca<sup>2+</sup> 为主, 占总阳离子的 94%, 阴离子以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主, 占阴离子总量的

表 2 雪玉洞流域雨水和地下水水化学与同位素 12 个月的分析结果

Table 2 Chemical compositions and isotopes of rainwater and groundwater of 12 months in Xueyudong watershed

取样 时间	T /°C	pH	SpC / $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	DO K <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>											实测 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ /‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的理论 值/‰	$\delta^{15}\text{N}$ - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /‰	$\delta^{18}\text{O}$ - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /‰	硝酸风化 碳酸盐岩 产生的 DIC 比例 /%	硝酸风化 碳酸盐岩 产生的 (Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> ) 比例/%
				/mg·L <sup>-1</sup>																
2015-07	16.3	7.6	382	9.1	0.6	0.8	90	2.0	237.9	8.0	0	21.0	3.5	-10.9	-14.6	3.2	14.0	3.3	5.3	
2015-08	16.4	7.7	440	9.1	0.8	1.2	92	2.2	256.2	9.0	0	21.3	5.0	-13.6	-14.6	3.1	15.6	3.5	5.8	
2015-09	16.3	7.3	443	9.0	0.8	1.2	95	2.0	262.3	8.5	0	22.5	5.0	-13.6	-14.6	5.0	8.1	3.2	5.4	
2015-10	16.5	7.3	445	9.0	0.3	0.3	99	2.1	268.4	8.1	0	17.6	2.1	-13.2	-14.7	2.6	6.0	3.0	4.9	
2015-11	16.5	7.3	440	9.0	0.5	1.0	96	2.1	256.2	8.4	0	14.2	2.2	-13.5	-14.6	3.3	5.2	3.2	5.3	
2015-12	16.4	8.0	357	9.9	0.4	0.8	78	1.8	213.5	8.2	0	14.5	2.6	-11.2	-14.5	2.5	7.6	3.8	6.3	
2016-01	16.4	8.0	326	9.9	0.5	1.0	74	1.9	201.3	8.6	0	14.5	2.7	-10.4	-14.5	5.0	7.8	4.2	6.9	
2016-02	16.4	8.1	335	10.0	0.5	1.0	75	1.9	201.3	8.5	0	14.1	2.7	-10.6	-14.5	3.1	7.1	4.2	6.7	
2016-03	16.4	8.3	386	9.8	0.5	0.9	83	1.9	219.6	9.0	0	19.0	2.6	-11.5	-14.5	5.4	5.7	4.0	6.5	
2016-04	16.3	7.7	425	9.4	0.5	0.8	97	1.2	256.2	8.2	0	22.4	2.8	-12.2	-14.6	5.4	3.3	3.1	5.2	
2016-05	16.3	7.4	430	9.5	0.4	0.8	96	1.2	256.2	8.0	0	20.3	2.8	-12.8	-14.7	5.6	4.6	3.1	5.2	
2016-06	16.3	7.4	433	9.5	0.6	2.3	97	1.4	262.3	8.3	0	23.0	2.8	-13.7	-14.7	3.7	13.4	3.1	5.3	
最小值	16.3	7.3	326	9.0	0.3	0.3	74	1.2	201.3	8.0	0	14.1	2.1	-13.7	-14.7	2.5	3.3	3.0	4.9	
最大值	16.5	8.3	445	10.0	0.8	2.3	99	2.2	268.4	9.0	0	23.0	5.0	-10.4	-14.5	5.6	15.6	4.2	6.9	
平均值	16.4	7.7	403	9.4	0.5	1.0	89	1.8	241.0	8.4	0	18.7	3.1	-12.3	-14.6	4.0	8.2	3.5	5.7	
2015-07	27.1	5.9	22	—	0.4	1.2	2.0	1.1	0	2.4	0.6	4.8	0.7	—	—	—	—	—	—	
2015-08	24.5	6.1	28	—	0.4	1.2	0.8	0.3	0	3.1	0.6	3.8	0.6	—	—	—	—	—	—	
2015-09	20.5	5.9	45	—	0.4	0.7	0.7	0.6	0	1.2	0.5	4.8	0.5	—	—	—	—	—	—	
2015-10	18.1	5.8	65	—	1.6	2.5	0.8	1.0	0	4.3	0.3	5.8	0.4	—	0.01	83.3	—	—	—	
2015-11	12.1	5.7	73	—	0.8	1.2	5.6	1.2	0	9.8	3.2	11.5	0.2	—	—	—	—	—	—	
2015-12	5.1	5.7	61	—	0.4	0.2	0.4	0.4	0	6.7	0.5	10.6	0.1	—	—	—	—	—	—	
2016-01	8.1	5.8	51	—	0.4	0.9	2.0	0.4	0	5.5	2.4	6.7	0.1	—	—	—	—	—	—	
2016-02	11.2	5.9	43	—	0.8	0.7	1.2	0.5	0	4.9	1.6	5.8	0.2	—	—	—	—	—	—	
2016-03	17.1	5.9	45	—	0.8	0.7	1.6	0.5	0	4.9	1.0	7.7	0.3	—	—	—	—	—	—	
2016-04	22.1	6.1	41	—	0.8	0.5	0.4	0.2	0	1.8	1.0	4.8	0.5	—	—	—	—	—	—	
2016-05	23.3	5.9	23	—	0.4	0.5	0.4	0.1	0	1.8	0.6	4.5	0.7	—	—	—	—	—	—	
2016-06	24.8	5.9	27	—	0.4	0.2	0.4	0.1	0	1.8	1.0	4.8	0.6	—	—	—	—	—	—	
最小值	5.1	5.7	22	—	0.4	0.2	0.4	0.1	0	1.2	0.3	3.8	0.1	—	—	—	—	—	—	
最大值	27.1	6.1	73	—	1.6	2.5	5.6	1.2	0	9.8	3.2	11.5	0.7	—	—	—	—	—	—	
平均值	17.8	5.9	43.7	—	0.6	0.9	1.4	0.5	0	4.0	1.1	6.3	0.4	—	—	—	—	—	—	

80%，水化学类型为 HCO<sub>3</sub>-Ca 型。地下水除 pH 和 SIc 值在雨季表现为低值外，其余各指标均在雨季表现出高值，旱季表现出低值。

地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的值在 -13.7‰~10.4‰ 之间，平均为 -12.3‰，且雨季偏负，旱季偏正； $\delta^{15}\text{N}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和  $\delta^{18}\text{O}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 分别位于 2.5‰~5.6‰ 和 3.3‰~15.6‰ 之间，平均值为 4.0‰ 和 8.2‰，雨季地下水  $\delta^{15}\text{N}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 低于旱季地下水  $\delta^{15}\text{N}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值，而雨季地下水  $\delta^{18}\text{O}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 高于旱季地下水  $\delta^{15}\text{N}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值。

### 3.3 流域 N 湿沉降量与 N、C 输出量

2015 年 7 月到 2016 年 6 月，流域 N 湿沉降量为 20.9×10<sup>3</sup> kg N/a，其中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 湿沉降量总共为

10.9×10<sup>3</sup> kg N/a，占总湿沉降量的 52% 左右，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 湿沉降量为 10.0×10<sup>3</sup> kg N/a，占总湿沉降的 48% 左右(表 3)。流域地下水 N 的输出以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为主，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的输出几乎为零，流域地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 输出量为 11.4×10<sup>3</sup> kg N/a，为流域 N 湿沉降总量的 54.5%；流域 DIC-C 的输出量为 287.1×10<sup>3</sup> kg C/a。

## 4 讨论

### 4.1 流域地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 来源与转化过程

水体中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要来源包括：1) 化肥的使用；2) 人类和动物粪便的排放；3) 大气干、湿沉降；

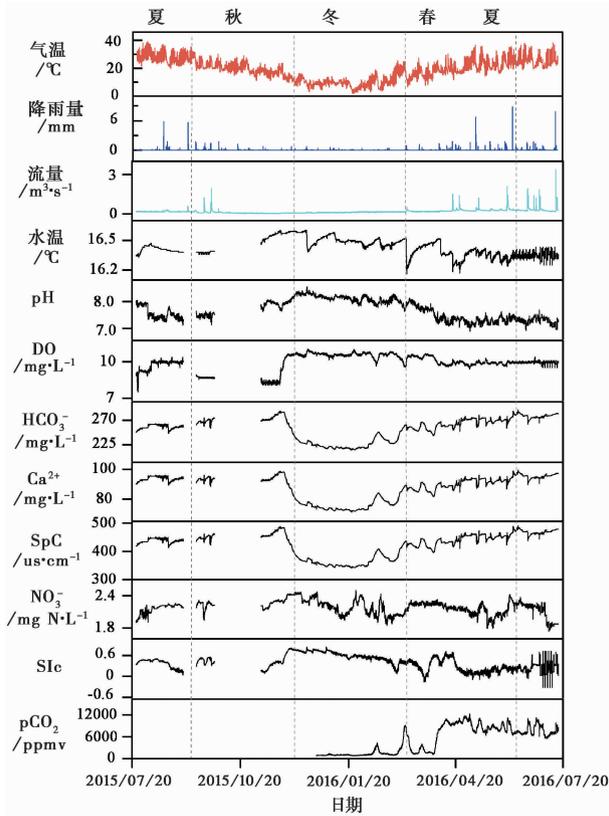


图2 2015年7月~2016年7月雪玉洞流域地下水文地球化学变化

Fig. 2 Variations of hydrogeochemistry of groundwater from July, 2015 to June, 2016 in Xueyudong watershed

4) 土壤 N。雪玉洞流域土地利用类型主要是林地, 尽管有 18.3% 的农业用地, 但为几乎不施肥的旱地, 同时流域内人口数量很少, 只有为数不多 (少于 100 人) 的农民居住, 也没有饲养多少猪、牛等

动物, 因此农业化肥以及人类和动物粪便对流域地下水  $\text{NO}_3^-$  基本没有贡献, 地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  也说明没有  $\text{NO}_3^-$  来源于农业化肥以及人类和动物粪便 (图 3)。流域地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  变化于  $2.5\text{‰} \sim 5.6\text{‰}$  和  $3.3\text{‰} \sim 15.6\text{‰}$  之间 (表 2), 为典型的大气沉降 N 和土壤 N 来源<sup>[18,19]</sup> (图 3); 雨季地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  偏低、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  偏高的特点与雨季大气湿沉降 N 的低  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $0.01\text{‰}$ ) 和高  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  ( $83.3\text{‰}$ ) 有关, 而旱季地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  偏高, 则与土壤 N 较高的  $\delta^{15}\text{N}$  有关, 一般土壤 N 的  $\delta^{15}\text{N}$  变化于  $0 \sim 8\text{‰}$ , 大多为  $2\text{‰} \sim 5\text{‰}$ <sup>[20-22]</sup>。

地下水 DO 变化于  $7.6 \sim 10.7\text{mg/L}$ , 为典型的氧化环境, 同时地下水没有检测出  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$ , 而雨水中含有较高浓度的  $\text{NH}_4^+$  ( $0.3 \sim 3.2\text{mg/L}$ ), 占湿沉降总量 (见表 2 和表 3) 的一半以上, 即流域 N 湿沉降量为  $20.9 \times 10^3\text{kg N/a}$ , 其中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  湿沉降量为  $10.9 \times 10^3\text{kg N/a}$ , 占总湿沉降量的 52% 左右,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  湿沉降量为  $10.0 \times 10^3\text{kg N/a}$ , 占总湿沉降的 48% 左右; 另外, 雨水  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值很高, 尽管我们没有分析大气  $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$  和水的  $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ , 不能直接计算出硝化过程形成的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值, 但地下水  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  呈现出较低的值 ( $3.3\text{‰} \sim 15.6\text{‰}$ ), 为典型的硝化过程产物 (硝化过程产生的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  位于  $-5\text{‰} \sim +15\text{‰}$ )<sup>[19]</sup>, 由此可以推论, 硝化过程是流域 N 的主要转化过程。

表 3 12 个月雪玉洞流域 N 湿沉降量及地下水  $\text{NO}_3^-$  和 DIC 输出量

Table 3 Fluxes of atmospheric nitrogen wet deposition, and  $\text{NO}_3^-$  and DIC of groundwater of 12 months in Xueyudong watershed

时间	降水量 /mm	流量 /m <sup>3</sup> ·月 <sup>-1</sup>	雨水 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /mg N·L <sup>-1</sup>	雨水 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mg N·L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 湿沉降量 /×10 <sup>3</sup> kg N·月 <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 湿沉降量 /×10 <sup>3</sup> kg N·月 <sup>-1</sup>	N 沉降 总量 /×10 <sup>3</sup> kg N·月 <sup>-1</sup>	地下水 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mg N·L <sup>-1</sup>	地下水 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 输出量 /×10 <sup>3</sup> kg N·月 <sup>-1</sup>	地下水 DIC 输出量 /×10 <sup>3</sup> kg C·月 <sup>-1</sup>
2015.7	144	683898	0.55	0.60	1.19	1.30	2.49	1.82	1.24	32.0
2015.8	76	522103	0.60	0.75	0.68	0.86	1.55	2.03	1.06	26.3
2015.9	178	493060	0.42	0.31	1.12	0.83	1.95	1.92	0.95	25.4
2015.10	89	242786	0.30	0.84	0.35	0.99	1.34	1.82	0.44	12.8
2015.11	14	166733	2.75	2.21	0.52	0.42	0.94	1.93	0.32	8.4
2015.12	33	250852	0.45	1.54	0.20	0.68	0.87	1.80	0.45	10.5
2016.1	28	336175	2.10	1.20	0.77	0.44	1.21	1.96	0.66	13.3
2016.2	39	402746	1.40	1.06	0.72	0.55	1.27	1.87	0.75	15.9
2016.3	75	520983	0.82	1.15	0.81	1.16	1.96	2.08	1.08	22.5
2016.4	118	709161	0.80	0.47	1.24	0.76	2.01	1.85	1.31	35.7
2016.5	132	784646	0.52	0.42	0.90	0.76	1.66	1.84	1.45	39.5
2016.6	204	863313	0.90	0.45	2.40	1.26	3.67	1.92	1.66	44.5
合计	1130	5976456	—	—	10.9	10.0	20.9	—	11.4	287.1

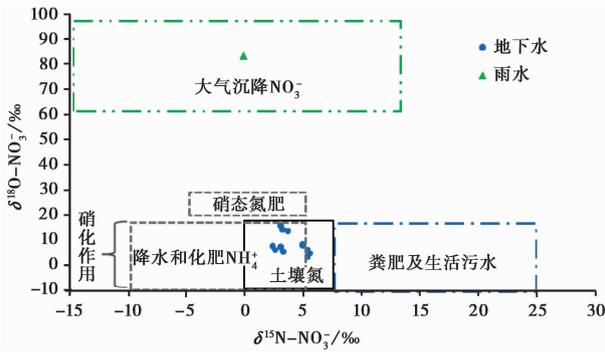


图3 雪玉洞流域地下水和雨水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  与  $\text{NO}_3^-$  源 (据 Kendall 等<sup>[18]</sup> 修改)

Fig. 3 Scatter diagram of  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  versus  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  of groundwater and rainwater in the Xueyudong watershed, and potential nitrate sources. The ranges of  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  values of potential nitrate sources are modified after Kendall *et al.*<sup>[18]</sup>

因此,根据以上分析,流域地下水  $\text{NO}_3^-$  主要来源包括大气沉降的  $\text{NO}_3^-$ , 以及微生物硝化作用将大气沉降的  $\text{NH}_4^+$  和土壤有机氮转化而来的  $\text{NO}_3^-$ 。

大量的监测表明我国西南地区大气干、湿沉降 N 量基本相等<sup>[23]</sup>, 这样监测期内流域大气 N 沉降量应该为  $41.8 \times 10^3 \text{ kg N/a}$ , 而监测期内流域地下水  $\text{NO}_3^-$ -N 的输出量仅  $11.4 \times 10^3 \text{ kg N/a}$  (仅占沉降总量的 27.3%), 而地下水输出的  $\text{NO}_3^-$ -N 还应该由土壤有机氮转化而来的  $\text{NO}_3^-$ -N (具体量不清楚), 由此可以推断流域大气沉降 N 大部分被生物生长所利用或滞留于土壤中。

#### 4.2 流域地下水 DIC 来源与转化过程

岩溶地下水 DIC 的来源包括: 1) 降水输入; 2) 水-气界面的大气  $\text{CO}_2$  输入; 3) 碳酸盐岩的风化。如前所述, 流域雨水的  $\text{HCO}_3^-$  基本为 0, 同时地下水  $p\text{CO}_2$  变化于 660~14740 ppmv, 远远高于大气的 400 ppmv<sup>[24]</sup>, 这样, 雨水和大气的输入对地下水 DIC 的影响可以忽略。因此, 流域地下水 DIC 主要是碳酸盐岩的风化产物。

当碳酸盐岩被大气/土壤  $\text{CO}_2$  溶解时, 地下水中  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  的摩尔比率应该为 0.5 (方程 1)。如图 4 所示, 流域地下水的  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  的摩尔比率偏离 0.5, 变化于 0.59~0.62 之间, 平均为 0.60, 表明除了碳酸溶解碳酸盐岩的自然风化过程外, 还有其他酸溶解碳酸盐岩的过程存在。

由于不同来源的 C 库具有明显差异的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  能够为 C 的生物地球化学过程提供重要

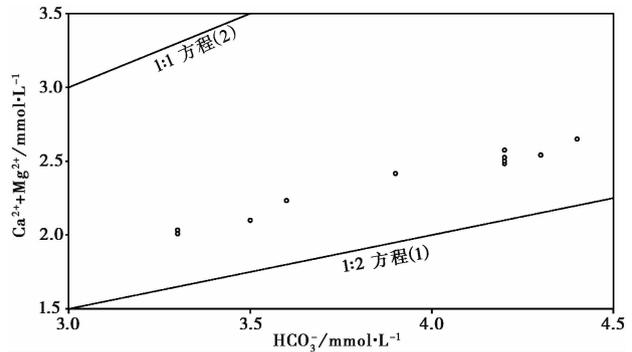


图4 雪玉洞流域地下水 ( $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ ) 与  $\text{HCO}_3^-$  关系

方程 (1) =  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow (1-x)\text{Ca}^{2+} + x\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$   
方程 (2) =  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow (1-x)\text{Ca}^{2+} + x\text{Mg}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^-$

Fig. 4 Cross plot of  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  in groundwater of Xueyudong watershed

的信息; 另外, 岩溶地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  主要受以下几个过程的控制: 1) 土壤  $\text{CO}_2$  溶蚀碳酸盐岩; 2) 碳酸钙的沉积; 3) 水-气界面  $\text{CO}_2$  的交换; 4) 碳酸以外的其他酸 (硝酸和硫酸等) 溶蚀碳酸盐岩。大气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般为  $-8.0\text{‰}$ <sup>[25]</sup>, 由于大气  $\text{CO}_2$  与地下水 DIC ( $\text{HCO}_3^-$ ) 之间 C 同位素的平衡分馏为  $+9.0\text{‰}$ <sup>[26]</sup>, 因此当地下水中  $\text{CO}_2$  分压与大气  $\text{CO}_2$  分压达到平衡时, 地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  约为  $0\text{‰}$ , 但是由于地下水  $\text{CO}_2$  分压远远高于大气  $\text{CO}_2$  分压, 大气  $\text{CO}_2$  输入对地下水 DIC 的贡献可以忽略。流域植被为典型的  $\text{C}_3$  植物, 测得的植物呼吸和有机质分解产生的土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  平均为  $-24.2\text{‰}$ , 碳酸盐岩的  $\delta^{13}\text{C}$  平均为  $+2.4\text{‰}$  (见表 1), 当土壤  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  形成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶蚀碳酸盐岩时, 地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  主要受控于系统的开放与封闭程度, 开放系统中地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  主要反应土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$ <sup>[27]</sup>, 而封闭系统中地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  受土壤  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  和碳酸盐岩  $\delta^{13}\text{C}$  的共同控制<sup>[27]</sup>。研究区地下水中 DO 值较高 (均值为  $9.4 \text{ mg/L}$ , 见表 2), 表明为一开放系统, 这样研究区土壤  $\text{CO}_2$  溶解碳酸盐岩形成的地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值应约为  $-15\text{‰}$  左右 (土壤  $\text{CO}_2$  与地下水 DIC 之间  $\delta^{13}\text{C}$  的分馏约为  $+9\text{‰}$  左右<sup>[27]</sup>)。而实际测得的地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值位于  $-13.7\text{‰} \sim -10.4\text{‰}$  之间 (平均  $-12.3\text{‰}$ , 见表 2), 稍微高于开放系统地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的理论值。因此, 流域地下水 DIC 主要来源于土壤  $\text{CO}_2$  形成的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  风化碳酸盐岩的产物, 地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  主要受  $\delta^{13}\text{C}_{\text{土壤CO}_2}$  的控制, 但数据表明还有其他过程控制地下水 DIC 来源与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的演化。

#### 4.3 C-N 耦合循环与碳酸盐岩风化

尽管土壤  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  形成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  风化碳酸盐

岩是岩溶关键带主要的自然过程,但并非唯一的,大气沉降  $N(NO_3^- - N$  和  $NH_4^+ - N)$  能对碳酸盐岩的风化过程产生明显的干扰作用<sup>[12]</sup>。如前所述,研究区地下水的  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  的摩尔比与  $\delta^{13}C_{DIC}$  表明除了碳酸溶解碳酸盐岩的自然风化过程外,还有其他过程影响碳酸盐岩的风化,而流域降水为酸雨,大气  $N$  沉降量较大,且流域  $N$  的转化主要为硝化过程,这样来自大气沉降的  $HNO_3$  以及大气沉降的  $NH_4^+$  和土壤  $N$  的硝化过程都将产生  $H^+$  ( $HNO_3$ ), 进而对碳酸盐岩的风化可能产生影响(方程(2))。在  $HNO_3$  溶解碳酸盐岩时,地下水中的  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  的摩尔比率应该为 1 (见图4), 产生的 DIC 的  $\delta^{13}C$  与碳酸盐岩的  $\delta^{13}C$  值相同 (+2.4‰), 从而导致地下水  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  的摩尔比与  $\delta^{13}C_{DIC}$  的升高。这样,观测到的地下水  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  的摩尔比与  $\delta^{13}C_{DIC}$  偏离碳酸溶解碳酸盐岩的理论值可以得到解释。

根据 C-N 耦合循环过程(方程3), 如果碳酸和硝酸以 1:1 的摩尔比溶蚀碳酸盐岩时,地下水的  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  的摩尔比应为 2/3 (0.67), 而研究区地下水的  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  摩尔比率变化于 0.59~0.62 之间,平均为 0.60 (图4), 这表明流域碳酸盐风化受 C-N 耦合循环的控制,但碳酸和硝酸不是按 1:1 的摩尔比风化碳酸盐岩。

由于流域  $N$  的转化以硝化过程为主,可以假设地下水中  $NO_3^-$  全部来自大气沉降的  $HNO_3$  以及大气沉降的  $NH_4^+$  和土壤  $N$  硝化过程形成的  $HNO_3$  进而风化碳酸盐岩的产物。这样,根据方程(2), 可以计算出地下水中 DIC 来自  $HNO_3$  风化碳酸盐岩形成的 DIC 和  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  的量。从表2看到,  $HNO_3$  风化碳酸盐岩形成的 DIC 占地下水 DIC 总量的 3.0%~4.2%, 平均为 3.5%;  $HNO_3$  风化碳酸盐岩形成的  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  占地下水中  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  总量的 4.9%~6.9%, 平均为 5.7%。

同时,根据流域土壤  $CO_2$  和碳酸盐岩的  $\delta^{13}C$  值(分别为 -24.2‰和 +2.4‰)(表1)以及土壤  $CO_2$  和  $HCO_3^-$  之间的 C 同位素分馏值(+9‰)<sup>[26]</sup>, C-N 耦合循环形成的地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  可用方程(6)计算出来:

$$\delta^{13}C_{DIC} = \left[ \sum_0^i (mCi) (\delta^{13}Ci) \right] / \left[ \sum_0^i (mCi) \right] \quad (6)$$

其中  $mC_i$  为第  $i$  个 DIC 源的摩尔比率,  $\delta^{13}C_i$  为第  $i$  个 DIC 源的  $\delta^{13}C$  值,计算的地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  见表2。从表2看到,地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  计算值变化于 -14.5‰~

-14.7‰(平均 -14.6‰), 略低于实际测定的地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  (-10.4‰~-13.7‰, 平均 -12.3‰)。这一方面与流域大气 S 沉降有关,从表2中看到雨水与地下水中均含有较高浓度的  $SO_4^{2-}$ , 雨水  $SO_4^{2-}$  来自大气  $SO_2$  氧化形成的  $H_2SO_4$ , 而  $H_2SO_4$  也可以溶蚀碳酸盐岩,从而升高地下水的  $\delta^{13}C_{DIC}$ <sup>[10,28,29]</sup> 与  $SO_4^{2-}$  浓度;另一方面则与地下水的脱气作用有关,从图2中看到流域地下水  $pCO_2$  远远高于大气  $pCO_2$ , 地下水 SIc 一般 >0 (雨季有部分 SIc < 0), 且旱季地下水的 SIc 与 pH 远远高于雨季地下水 SIc 与 pH, 说明旱季地下水存在明显的脱气过程,而脱气作用能引起地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  与 pH 的升高,这样可以解释旱季测得的地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  相应高于其雨季值。

如图5所示,地下水的  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  与  $\delta^{13}C_{DIC}$  之间表现出明显的正相关性 ( $R^2 = 0.5$ ), 表明流域 C-N 耦合循环引起地下水  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  的升高,进而导致地下水  $\delta^{13}C_{DIC}$  值的升高。因此,变化于 0.59~0.62 的地下水  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  摩尔比与 -10.4‰~-13.7‰的地下水的  $\delta^{13}C_{DIC}$  表明流域碳酸盐岩的风化受 C-N 耦合循环的控制。

#### 4.4 C-N 耦合循环的环境效应

根据以上分析和讨论,岩溶关键带 C-N 耦合循环过程可以概化为图6。可以看到,随着大气沉降  $N$ 、农业化肥  $N$  以及人类和动物排泄物中  $N$  进入岩溶关键带后,在微生物硝化作用下,将  $NH_4^+$  转变为  $HNO_3$ , 形成 C-N 耦合循环过程,进而风化碳酸盐岩。一方面反映了岩溶关键带对人类活动的敏感性,关键带  $N$  的输入、转化与 C-N 耦合循环导致岩溶地下水  $NO_3^-$  的污染,在本研究中流域  $N$  湿沉降量为  $20.9 \times 10^3 \text{ kg N/a}$ , 地下水  $NO_3^- - N$  的输出量为  $11.4 \times 10^3 \text{ kg N/a}$  (表3);更重要的是随着  $N$  的输入在岩溶关键带形成 C-N 耦合循环,扰动了岩溶关键带的碳循环过程,在没有  $HNO_3$  或其他酸作用时,岩溶关键带的碳酸盐岩风化过程将消耗土壤/大气  $CO_2$  而形成 DIC, DIC 被河流带入海洋,其中 1/2 的 DIC 形成大气的碳汇(水体中 1/2 的 DIC 来自土壤/大气  $CO_2$ ), 而 C-N 耦合循环作用导致地下水中  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  和 DIC 的升高,但升高的 DIC 并不是来自土壤/大气  $CO_2$ , 而是全部来自碳酸盐岩,并不构成碳汇,从而扰动了岩溶关键带的碳循环过程。本研究中地下水 DIC-C 的输出量为  $287.1 \times 10^3 \text{ kg C/a}$  (表3), 由于 C-N 耦合循环的影响,其中 3.5% 的 C 来自硝酸溶蚀的碳酸盐岩。同时,在

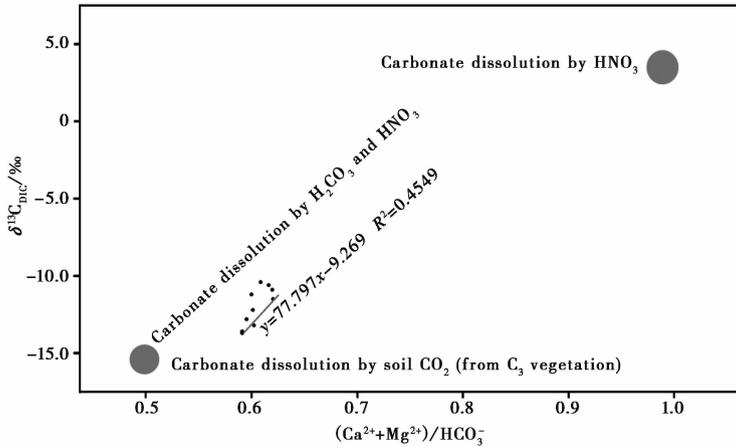
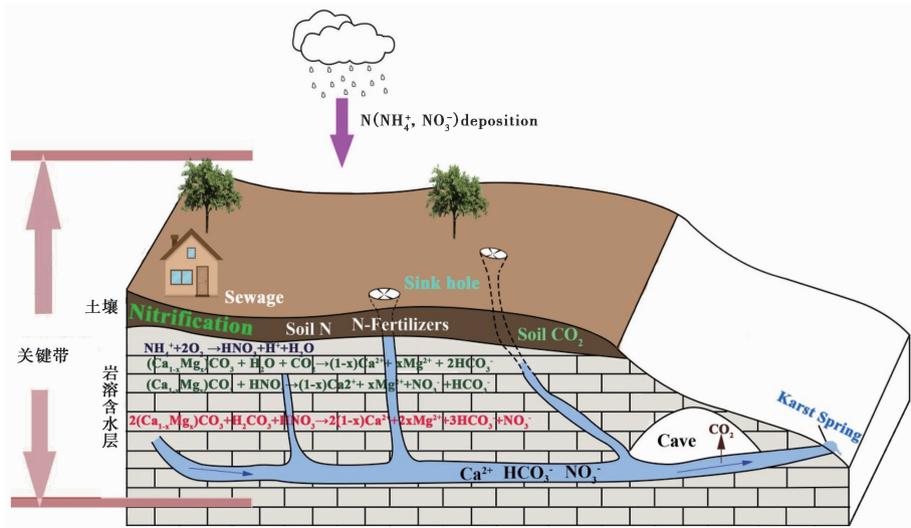
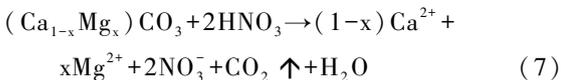
图 5 流域地下水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ Fig. 5 Plot of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  vs.  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  in groundwater of Xueyudong watershed

图 6 岩溶关键带 C-N 耦合循环模式

Fig. 6 The C-N coupling cycle in karst critical zone

某些情形下,  $\text{HNO}_3$  风化碳酸盐岩为以下过程:



这样, 岩溶关键带中碳酸盐岩的风化过程就形成一个碳源。因此, 岩溶关键带 C-N 耦合循环不但扰动了碳循环过程, 甚至改变了碳酸盐岩风化过程的碳源/汇格局。

## 5 结论

尽管我们选择了一个 N 输入比较简单(仅有大气沉降 N 输入)的岩溶关键带观测站来研究 C-N 耦合循环过程, 但同位素  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  及水化学数据表明岩溶关键带 C-N 耦合循环过程的存在, C-N 耦合循环扰动了岩溶关键带的碳循环过程, 并对地下水水质产生明显的影响。

(1) 监测期内流域大气 N 湿沉降通量为  $20.9 \times 10^3 \text{ kg N/a}$ , 其中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{NO}_3^--\text{N}$  沉降分别占湿沉降总量的 52% 和 48%;

(2) 地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  分别位于  $2.5\text{‰} \sim 5.6\text{‰}$  和  $3.3\text{‰} \sim 15.6\text{‰}$  之间, 大气沉降 N 和土壤 N 是地下水  $\text{NO}_3^-$  的主要来源, 且关键带输入的 N 的转化以硝化过程为主;

(3) 地下水  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  摩尔比与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  分别变化于  $0.59 \sim 0.62$  与  $-10.4\text{‰} \sim -13.7\text{‰}$ , 表明 C-N 耦合循环控制了关键带碳酸盐岩的风化过程;

(4) C-N 耦合循环过程输出的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和 DIC-C 通量分别为  $11.4 \times 10^3 \text{ kg N/a}$  和  $287.1 \times 10^3 \text{ kg C/a}$ , 其中大气沉降的  $\text{HNO}_3$  及大气沉降的  $\text{NH}_4^+$  与土壤 N 在硝化过程形成的  $\text{HNO}_3$  风化碳酸盐岩形成的 DIC 占 DIC 输出总量的 3.5%;

(5) C-N 耦合循环一方面导致岩溶关键带地下水  $\text{NO}_3^-$  的污染, 更重要的是改变了以往对碳酸盐岩风化过程主要受土壤/大气  $\text{CO}_2$  控制的认识, C-N 耦合循环扰动了岩溶关键带碳酸盐岩的风化过程。

## 参考文献 (References)

- Committee on Basic Research Opportunities in the Earth Sciences, Board on Earth Sciences and Resources. National Research Council. Basic Research Opportunities in Earth Science. In: 37 National Research Council (NRC): Research Opportunities in the Earth Sciences. Washington D C, USA: National Academy Press, 2001. 2
- Ford D, Williams P. Karst Hydrogeology and Geomorphology. Chichester: Wiley & Sons, 2007. 576
- 袁道先. 地球系统的碳循环与资源环境效应. 第四纪研究, 2001, **21**(3): 223~232  
Yuan Daoxian. Carbon cycle in Earth system and its effects on environment and resources. *Quaternary Sciences*, 2001, **21**(3): 223~232
- 刘再华. 大气  $\text{CO}_2$  两个重要的汇. 科学通报, 2000, **45**(21): 2348~2351  
Liu Zaihua. Two important carbon sinks of atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(21): 2348~2351
- Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric  $\text{CO}_2$  budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Science Reviews*, 2010, **99**(3): 162~172
- 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. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**(6): 865~874
- Perrin A-S, Probst A, Probst J-L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering  $\text{CO}_2$  uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(13): 3105~3123
- Barnes R T, Raymond P A. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds. *Chemical Geology*, 2009, **266**(3~4): 327~336
- Gandois L, Perrin A-S, Probst A. Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: A column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(5): 1185~1198
- Jiang Y. 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. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, **152**(152C): 1~11
- 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. *Hydrological Processes*, 2015, **29**(8): 1883~1893
- Chen Y, Jiang Y. The effects of agricultural activities and atmospheric acid deposition on carbonate weathering in a small karstic agricultural catchment, Southwest China. *Acta Carsologica*, 2016, **45**(2): 161~172
- Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of earth's nitrogen cycle. *Science*, 2010, **330**(6001): 192~196
- Fixen P E, West F B. Nitrogen fertilizers: Meeting contemporary challenges. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2002, **31**(2): 169~176
- Liu X, Zhang Y, Han W *et al.* Enhanced nitrogen deposition over China. *Nature*, 2013, **494**(7438): 459~463
- Wigley T M L. WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium of aqueous solutions. *British Geomorphological Research Group Technical Bulletin*, 1977, **20**: 1~48
- Vogel J C. Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. In: Ehleringer J R, Hall A E, Farquhar G D eds. Stable Isotopes and Plant Carbon-water Relations. San Diego, C A: Academic Press, 1993. 29~38
- Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: Michener R, Lajtha K eds. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science (second ed). Malden, USA: Blackwell Publishing, 2007. 375~449
- Elliott E M, Kendall C, Wankel S D *et al.* Nitrogen isotopes as indicators of  $\text{NO}_3^-$  source contributions to atmospheric nitrate deposition across the midwestern and northeastern United States. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(22): 7661~7667
- Singleton M J, Esser B K, Moran J E *et al.* Saturated zone denitrification: Potential for natural attenuation of nitrate contamination in shallow groundwater under dairy operations. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(3): 759~765
- Spoelstra J, Schiff S L, Hazlett P W *et al.* The isotopic composition of nitrate produced from nitrification in a hardwood forest floor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(15): 3757~3771
- Xue D, Botte J, Baets B *et al.* Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater. *Water Research*, 2009, **43**(5): 1159~1170
- Xu W, Luo X S, Pan Y P *et al.* Quantifying atmospheric nitrogen deposition through a nationwide monitoring network across China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(21): 12345~12360  
<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccggtrends>
- Giais P, Tans P P, Trolier M *et al.* A large northern hemisphere terrestrial  $\text{CO}_2$  sink indicated by the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Science*, 1995, **269**(5227): 1098~1102
- Zhang J, Quay P, Wilbour D. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of  $\text{CO}_2$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(1): 107~114
- Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, **38**(7): 1147~1164
- Li S, Calmels D, Han G *et al.* Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, **270**(3~4): 189~199
- 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪——以重庆南山老龙洞地下河系统为例. 第四纪研究, 2014, **34**(5): 1044~1053  
Jiang Yongjun, Yuan Daoxian. Geochemical tracers to characterize effects of urbanization on karst groundwater quality from Nanshan underground river system, SW China. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(5): 1044~1053

## C-N COUPLING CYCLE AND CARBONATE WEATHERING IN KARST CRITICAL ZONE: A CASE STUDY FROM CHONGQING XUEYUDONG OBSERVATORY

Hu Liuchan Jiang Yongjun Zeng Sibao Lei Jiaqi

(Chongqing Key Laboratory of Karst Environment & School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715)

### Abstract

Increase of sewage discharge from urbanization, use of N fertilizers and nitrogen deposition could have influenced the biogeochemical processes of the karst critical zone, but information on the magnitude and consequences of any change has been lacking. Xueyudong karst critical zone observatory is located in Fengdu County of Chongqing, Southwest China, and the geographical coordinate is  $29^{\circ}42' \sim 29^{\circ}47'N$ ,  $107^{\circ}43' \sim 107^{\circ}48'E$ . The area of watershed is approximately  $13.1 \text{ km}^2$  and the elevation is between  $230 \sim 460 \text{ m}$  above average sea level. The climate is subtropical monsoonal with annual mean precipitation of  $1100 \text{ mm}$  and mean air temperature of about  $16.5^{\circ}\text{C}$ . The underground river is developed in the Triassic Feixianguan Formation ( $T_{1f}$ ) with a length of  $10.5 \text{ km}$ , which consists of limestone with the thickness of about  $150 \sim 250 \text{ m}$ . The thickness of soil is heterogeneous, varying from about  $0$  to  $50 \text{ cm}$ . The types of land use are mainly forest land and dry land, and accounted for  $81.7\%$  and  $18.3\%$ , respectively. The vegetation is mainly composed of evergreen and broad-leaf forests, and shrubs. The nitrogen deposition, chemical and stable isotopic compositions of nitrogen and carbon from groundwater and rainwater, collected from July 2015 to June 2016, are used to discuss the C-N coupling cycle and evaluate its effects on the carbonate weathering in Xueyudong karst critical zone observatory. The results show that: (1) The concentrations of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  in rainwater range from  $0.3 \text{ mg/L}$  to  $3.2 \text{ mg/L}$  with a mean value of  $1.1 \text{ mg/L}$  and  $1.2 \text{ mg/L}$  to  $9.8 \text{ mg/L}$  with a mean value of  $4.0 \text{ mg/L}$ , respectively. The total wet N deposition fluxes is  $20.9 \times 10^3 \text{ kg N/a}$ , of which  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  and  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  accounted for  $52\%$  and  $48\%$ , respectively; (2) While, the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  in groundwater vary from  $6.6 \text{ mg/L}$  to  $13.5 \text{ mg/L}$  with a mean value of  $10.6 \text{ mg/L}$ , and no any  $\text{NH}_4^+$  is found in groundwater; (3) The dominant dissolved ions and anions in groundwater are  $\text{Ca}^{2+}$  ( $88 \text{ mg/L}$ ) and  $\text{HCO}_3^-$  ( $237 \text{ mg/L}$ ), respectively. The hydrochemical type of the groundwater is  $\text{HCO}_3-\text{Ca}$ ; (4) The  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  range from  $2.5\%$  to  $5.6\%$  with a mean value of  $4.0\%$ , and  $3.3\%$  to  $15.6\%$  with a mean value of  $8.2\%$  in groundwater, respectively, suggesting that the  $\text{NO}_3^-$  in groundwater is derived from the N deposition and soil N, and the nitrification is the dominant nitrate transformation process; (5) The  $\delta^{13}\text{C}$  values of limestone, plants and soil  $\text{CO}_2$  vary from  $1.7\%$  to  $3.1\%$  with a mean value of  $2.4\%$ ,  $-26.5\%$  to  $-29.9\%$  with a mean value of  $-27.9\%$  indicating the vegetation in watershed is  $\text{C}_3$  dominant, and  $-22.6\%$  to  $-25.7\%$  with a mean value of  $-24.2\%$ , respectively; (6) The carbonate rocks are dissolved by  $\text{CO}_2$  from  $\text{C}_3$  vegetation under open system conditions which the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of groundwater has a value of around  $-15\%$  with a molar ratio between  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  and  $\text{HCO}_3^-$  of around  $0.5$  in groundwater, and by  $\text{HNO}_3$  introduced from N deposition and nitrification of soil N which the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of groundwater approaches a value of  $2.4\%$  with a molar ratio between  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  and  $\text{HCO}_3^-$  of around  $1$  in groundwater. While the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  vary from  $-13.7\%$  to  $-10.4\%$  with a mean value of  $-12.3\%$ , and the molar ratio between  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  and  $\text{HCO}_3^-$  range from  $0.59$  to  $0.62$  with a mean value of  $0.60$  in groundwater, indicating that the carbonate rocks are not only attacked by carbonic acid, but also by the nitric acid introduced from N deposition and nitrification of soil N. The carbonate rocks are dissolved by  $\text{HNO}_3$  should be responsible for the elevated the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and the molar ratio of  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  of groundwater; (7) The contributions of carbonate dissolution by  $\text{HNO}_3$  to total  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  and  $\text{HCO}_3^-$  in groundwater vary from  $4.9\%$  to  $6.9\%$  with an average of  $5.7\%$ , and  $3.0\%$  to  $4.2\%$  with an average of  $3.5\%$ , respectively; (8) The total fluxes of  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  and  $\text{DIC}-\text{C}$  derived from C-N coupling cycle in Xueyudong karst critical zone observatory are  $11.4 \times 10^3 \text{ kg N/a}$  and  $287.1 \times 10^3 \text{ kg C/a}$ , respectively. Thus, this study indicates that the C-N coupling cycle not only impacts the groundwater quality, but also has a significant perturbation to the carbon cycling in karst critical zone.

**Key words** karst critical zone, C-N coupling cycle, carbonate weathering, Xueyudong observatory