

土地利用变化对贵州印江喀斯特小流域水体 DIC 含量及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响

黄俊^{1,2}, 李晓东^{3,*}, 杨周⁴, 李亲凯^{1,2}, 崔高仰^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072; 4. 铜仁学院旅游与地理系, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 以印江流域水体为研究对象, 分别于 2014 年夏季和冬季采集印江河主干与支流表层水样品, 测定并分析其基本物理化学参数、主量离子浓度和溶解性无机碳 (DIC) 含量及其碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)。结合流域内不同的气候条件和土地利用强度与方式等生态环境条件, 对表层水体中 DIC 的来源及其时空变化特征进行探讨。结果表明: 印江河流域表层水 pH 值呈中性到碱性, 水化学组成主要受碳酸盐岩风化的控制, 阳离子主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主, 阴离子主要以 HCO_3^- 为主, 而且主量离子在冬夏季表现出较为显著的差异。印江河流域干、支流水体 DIC 和主量离子含量向下游总体呈现递增趋势, 并随季节呈现夏低冬高的变化趋势, 可能与研究区水体上游土地利用强度低而下游存在大量的农耕地以及当地冬夏季降雨量差异有关。相比之下, 印江河流域干流水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均值为 -10.39‰ 、支流水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均值为 -8.29‰ , 差异相对显著, 反映了作为源头支流水体主要受碳酸盐岩风化影响, 支流汇入干流水体过程周边土地利用强度增大、方式多样, 影响较为明显。而且该流域干、支流水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的季节性差异显著, 支流水体 DIC 主要由于水-岩交换在冬季更加富集 ^{13}C , 而干流水体 DIC 则主要由于生物量效应在夏季相对富集 ^{13}C , 极有可能与当地土地利用强度和方式的季节性变化有关。

关键词: 土地利用; 喀斯特小流域; DIC; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

中图分类号: P592 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)01-0084-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.01.011

近年来, 由全球气候变暖直接或间接导致的极端气候灾害频频发生, CO_2 的排放和运移已日益受到关注^[1-2]。碳酸盐岩作为全球最大的碳库, 其收支平衡的研究对揭示全球碳循环规律与评估全球碳减排具有重要意义^[3-4]。我国西南以贵州为中心的岩溶地区是世界上最为典型的喀斯特地区, 发育有丰富的岩溶地貌类型^[5]。一方面, 该地区具有海拔梯度大、地势格局复杂、生态脆弱等自然特征; 另一方面, 作为生存和发展基础, 当地的土地正面临人为的过度开发和利用^[6]。

研究表明, 土地利用可使土壤理化性质产生一系列的变化, 从而影响到喀斯特作用的方向和强度。因此, 研究土地利用变化对陆地生态系统碳循环的影响已成为当今全球碳循环研究的一个热点内容^[7]。

河流作为连接陆地和海洋两大生态碳库的关键纽带, 目前已经成为全球气候变化或碳循环研究的前沿阵地之一^[8-9]。研究表明, 受流域的各种自然因素(岩石及土壤类型、侵蚀速率、地貌特征、降水强度、季节特征等)和人为活动因素(土地利用方式与强度等)的影响, 河流中不同形式碳(溶解性无机碳、颗粒有机碳等)的来源及其贡献存在显著的差异, 而且经历不同过程或不同来源的碳具有独特的稳定碳同位素组成^[10-11]。另外, 针对特定小流域水体-河流中溶解性无机碳含量及其稳定同位素组成变化的研究, 能够相对敏感地表征该流域内碳的地球化学行为和循环特征, 这对于进一步探讨流域内环境变化、生态过程、元素循环以及它们的相互作用具有重要的指示意义。小流域较大流域来说特点比较明显, 时空变化更灵敏。小流域水量少,

收稿日期: 2016-10-08; 改回日期: 2016-11-28

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(2013CB956703)。

第一作者简介: 黄俊(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地表与地球化学。E-mail: huangjun199209@foxmail.com.

* 通讯作者: 李晓东(1973-), 男, 博士, 教授, 从事地表水地球化学研究工作。E-mail: xiaodong.li@tju.edu.cn.

受季节性变化影响较大,且其采样密度较大,影响因素相对较少,碳的来源相对单一,更适合利用稳定碳同位素示踪。河流中无机碳的来源主要有四种:碳酸盐矿物的溶解、土壤有机质的分解、植物呼吸以及 CO_2 通过水-气界面的交换(即大气 CO_2)^[12-16]。不同碳库的 $\delta^{13}\text{C}$ 差异较大,所以利用碳同位素能很好地示踪流域中碳的来源及演化^[17]。通过 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的大小可以很好地指示碳酸盐岩地区土地利用方式及强度,有利于掌握碳酸盐岩环境的潜在变化及变化因素。

基于此,本研究以贵州印江河小流域水体为研究对象,试图通过分析干、支流水体溶解性无机碳(DIC)含量及其碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$),结合流域内不同土地利用强度与方式等生态环境条件,以期揭示土地利用变化对流域水体中DIC的含量及其稳定碳同位素组成时空变化特征的影响。

1 研究区概况

印江河地处贵州省铜仁地区,属长江水系乌江流域,河长96 km,其中印江自治县境内82.4 km。流域面积为1245 km²,其中自治县境内达861 km²,松桃县、德江县内流域面积为384 km²。主要支流包括新业河、新民河和永义河。流域属于中亚热带季风湿润气候,气候温和,日照充足,冬短夏长。年均降水1100 mm,最高1356.77 mm(1983年),最低897.4 mm(1988年),汛期是4~10月份,短时暴雨多。年均气温16.3℃,极端高温39.9℃,极端低温-9℃,无霜期299 d。流域露出地层主要包括二叠系、三叠系,少量志留系、奥陶系、寒武系地层,岩性主要是碳酸盐岩,少量碎屑岩、硅质岩和煤层。地形东南高、西北低,向乌江流域倾斜。土壤以黄壤和黄棕壤为主。植被为中亚热带常绿阔叶林,主要植物种包括马尾松(*Pinus massoniana*)、柏木(*Cupressus funebris*)、香樟(*Cinnamomum camphora*)、麻栎(*Quercus acutissima*)、青冈(*Cyclobalanopsis glauca*)、绵竹(*Lingnania intermedia*)、火棘(*Pyracantha fortuneana*)、悬钩子(*Rubus corchorifolius*)和小芒(*Miscanthus sinensis*)等。流域内现有人口20.18万人,以河水为饮用水源的有6.32万人;现有耕地8373公顷,直接引用河水有效灌溉面积为1900公顷。

2 土地利用现状

从印江县2012年土地利用图(来源于印江县

国土局)可以看出(图1),印江流域植被主要为马尾松林、栎林和枫香林以及白茅、芒、野古草草地,少量盐肤木林。流域上游森林覆盖率高,占土地面积的65%以上,草地面积约占15%。印江流域起源于梵净山,上游以山地为主,农耕地和建设用占地面积很少,农作物主要为水稻、小麦为主的农作物组合以及玉米、土豆为主的农作物组合,其中水稻、小麦等农作物占地面积10%左右,玉米、土豆等农作物约占5%,建设用地约占5%。水稻、小麦等农作物集中分布在河道两侧,建设用地也相对较为集中的分布在河道附近,玉米、土豆等农作物则分布较为散乱,这与上游多为山地的地势有关。流域上游人为活动很少,土地利用强度低。

印江流域中游地势变缓,山地面积减少,森林覆盖率降低,约50%,草地占15%左右的土地面积。中游农耕地面积增加,农作物主要为水稻、小麦为主的农作物组合以及玉米、土豆为主的农作物组合和柑橘林。水稻、小麦等作物占约15%的土地面积,集中分布在支流流经地势较缓的一个区域;玉米、土豆等作物约占5%,分布与小麦等农作物相类似;柑橘林占10%左右的土地面积,集中分布在干流河道附近;建设用地占地约5%,分布与农作物类似,乡镇驻地范围内人口较为集中。流域中游人为活动较上游增强。

流域下游森林覆盖率约45%,草地占约10%的土地面积,主要农作物与中游相同。水稻、小麦等农作物占10%左右的土地面积,分布在印江县城周围以及支流附近;玉米、土豆等农作物约占10%的土地面积,分布散乱;柑橘林土地面积约占5%,集中分布在印江县城周围;下游建设用地增加,占10%左右,集中在印江县城内。流域下游的土地利用方式增加,支流上的子房沟出现少量的板栗、核桃林,中坝乡有少量的茶园,另外在郎溪镇下游印江县上游河道附近的区域出现5%左右的裸岩。流域下游人为活动大大增加,土地利用方式多样,土地利用强度较高。

各支流的建设用地均比干流上的低很多。为支流的昔平建设用地约占2%、尖峰村占5%、子房沟约占4.5%,为干流的芙蓉村建设用地约占10%、木黄8%、下寨31%、中坝乡占21%左右。尖峰村所在支流处于两个褶皱构造之间一块宽阔的平原地带,森林覆盖率较低,农耕地占地面积较大(70%以上),而昔平和子房沟两个点所处的支流森林覆

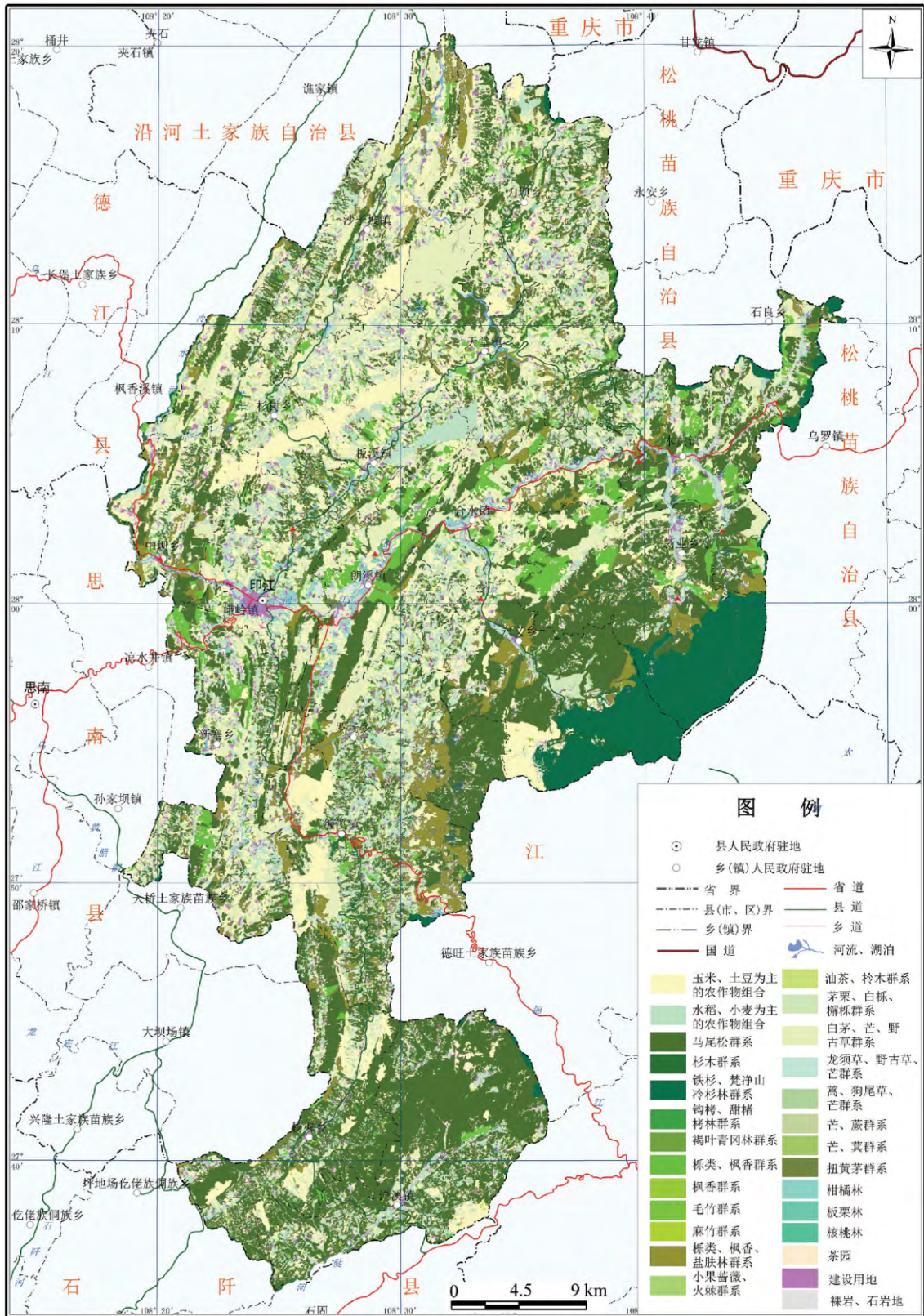


图1 印江县2012年土地利用图
 Fig.1 Land use map of Yinjiang County in 2012

盖率都比较高,尤其是昔平所处的支流,森林覆盖率达 85% 以上。干流上的建设用地较集中分布在各乡镇驻地范围内,农耕地从上游至下游增加,分布广泛,受人为活动影响较大。由此可见除了尖峰村所在支流,支流的人为活动少,土地利用强度低。

3 样品采集与分析

3.1 样品采集

喀斯特小流域印江河水样品的采集工作分 2014 年丰水期(7 月)和枯水期(12 月)两次进行。采样点布设于印江河的干流和支流,其中干流主要包括芙蓉村、木黄、下寨和中坝乡;支流主要有昔平、尖峰村和子房沟(图 2)。每个采样点每次采一个样品。



图 2 印江河流域采样位置示意图

Fig.2 Sampling locations in the Yinjiang watershed

现场用 Multi 3410(德国 WTW)便携式水质参数仪测定了水温、pH 值、电导率(EC)和溶解氧(DO),并用 0.02 mol/L 的稀盐酸进行碱度滴定。河水样品采用针头式过滤器(0.22 μm , Millipore 滤膜)正压(尽量减少大气 CO_2 混入)缓慢过滤,分装于 100 mL 玻璃瓶中,加入 HgCl_2 毒化剂(抑制微生物活动)后不留气泡盖紧,最后用封口胶(Parafilm 膜)密封并冷藏,直至用于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分析。用于测定阳离子的水样立即加入超纯 HCl,直至水样 pH<2,密封后置于暗箱中保存;而用于测定阴离子的水样直接置于暗箱中保存。

3.2 样品分析

阳离子的测定主要使用美国瓦里安(Varian)公司生产的 ICP-OES(型号 VISTA-MPX)电感耦合等离子体-光发射光谱进行,检测限为 0.01 mg/L;阴

离子的测定使用美国戴安(DIONEX)公司的 ICP-90 型离子色谱仪进行检测,检测限为 0.01 mg/L。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的测定参照 Atekwanae 和 Krishnamurthy 的方法:将带回的水样快速注入已抽真空并放有浓磷酸和小磁棒的玻璃瓶中,在确保玻璃瓶真空度完好的前提下,50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴加热直至溶解性无机碳完全转化为 CO_2 气体,经高真空线冷阱萃取分离并纯化 CO_2 ,最终纯化的 CO_2 气体用 MAT-252 质谱仪测定溶解无机碳同位素值。测定的值以千分比(‰)为单位,以 δ 符号表示,分析误差为 0.1‰,并与国际标准物质(Pee Dee Belemnite, PDB)相对应,具体为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(\text{‰}) = [(R_{\text{样品}} - R_{\text{PDB}}) / R_{\text{PDB}}] \times 1000\text{‰}$$

式中, $R_{\text{样品}}$ 为样品的碳同位素比值, R_{PDB} 为标准的碳同位素比值。

4 结果与讨论

4.1 基本物理化学参数

印江河流域基本物理化学参数(表 1)表明,流域表层水水体温度夏季平均值 22.1 $^{\circ}\text{C}$,冬季为 10.95 $^{\circ}\text{C}$,夏冬两季上游至下游水温为升高的趋势,主要是由于下游受人为活动的影响较大,各采样点基本上两季温差在 10 $^{\circ}\text{C}$ 以上;pH 值在 7.58~9.3 之间,夏季平均值为 8.68,冬季平均值为 8.15,呈中到碱性,pH 值夏季大于冬季,这是由于夏季丰水期水流量大使 pH 值升高;水体电导率(EC)夏冬两季均值分别为 178.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 227.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$,冬季 EC 值高于夏季,主要原因是夏季印江流域属于丰水期,低离子含量的雨水是河水的主要来源之一,而在冬季,印江流域属于旱季,雨水补给相对减少,EC

表 1 印江河流域基本物理化学参数

Table 1 The physical-chemical parameters in the Yinjiang watershed

采样点	pH		EC/($\mu\text{S}/\text{cm}$)		DO/(mg/L)		t/ $^{\circ}\text{C}$	
	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季
昔平	8.13	8.49	47.5	92.0	8.1	11.3	19.9	9.2
芙蓉村	7.95	7.63	39.3	53.9	8.1	10.7	21.8	8.5
木黄下游水坝	9.3	8.19	221.0	277.0	8.3	10.2	25.0	12.0
尖峰村	8.67	8.32	180.4	257	8.8	10.38	20.6	12.0
下寨河水	8.71	8.37	227.0	276.0	8.1	10.1	23.2	10.0
子房沟	9.11	8.67	266.0	292.0	8.7	11.5	27.4	13.0
中坝乡-印江县城下	8.89	7.58	266.0	344.0	8.06	9.78	25.5	13.0
均值	8.68	8.15	178.2	227.4	8.3	10.57	22.1	10.95
标准差	0.46	0.39	89.45	101.35	0.29	0.59	2.55	1.71

值上游至下游有升高趋势,可能是由于下游土地利用强度增大而增加水体中的离子浓度使 EC 升高;溶解氧(DO)夏冬两季平均值分别为 8.3 mg/L 和 10.57 mg/L,冬季 DO 大于夏季,这可能是由于氧气的溶解度随温度的降低而升高,小流域的水力作用相对较弱,冬季水流量小,容易受到大气扰动的影响,还有可能是冬季受到微生物活动减少的影响。

4.2 水体主要化学组成

印江流域表层水体阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,表明印江流域水化学主要受碳酸盐岩风化的控制。 Ca^{2+} 是最主要的阳离子,占阳离子总量的 60.3%~70.3%, HCO_3^- 是最主要的阴离子,占阴离子总量的 71%~95.8%。主量离子在冬夏季表现出较为显著的差异,冬季离子含量普遍大于夏季,主要是由于夏季丰水期水流量大,大量雨水输入的稀释作用。离子含量从上游至下游总体呈现递增趋势,可能是由于印江流域下游人为活动增加以及土地利用强度增大导致进入水体的离子浓度增加。

4.3 水体 DIC 含量的变化

研究区属碳酸盐岩地区,印江河流域表层水水体 pH 值呈中到碱性,在此碳酸平衡体系下,水体中溶解无机碳以 HCO_3^- 为主,一般以 HCO_3^- 浓度表征水中溶解性无机碳 DIC 浓度^[18-22]。由表 2 可知,印江流域 DIC 含量夏季平均值为 1.41 mmol/L,冬季平均值为 1.78 mmol/L,干、支流水体表层水夏季 DIC 浓度均小于冬季,且上游至下游整体呈现递增趋势,这主要是因为夏季 7 月是印江流域的丰水期,大量雨水输入产生的稀释作用导致夏季 DIC 浓

度较低^[2,23]。由图 1 可知,研究区上游由于是山地不易耕作而土地利用强度低,但下游存在大量的农耕地,导致下游水体 DIC 输入量增加。流域夏季干、支流表层水体 DIC 含量平均值分别为 1.63 mmol/L 和 1.12 mmol/L,冬季干、支流表层水体 DIC 含量平均值为 1.89 mmol/L 和 1.56 mmol/L,支流表层水体 DIC 值两季均低于干流水体,可能是因为支流相对干流人为活动减少,土地利用强度低导致水体 DIC 含量较低,这表明土地利用强度的变化将影响河流水体的 DIC 含量。

4.4 水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化分析

如表 2 所示,印江河流域表层水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 夏季均值为 -10.56‰,冬季均值为 -10.30‰,夏季(雨季) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负反应了夏季较大生物量的影响^[24],夏冬两季从上游至下游 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 整体呈递减趋势,流域表层水体受农作物影响较大,下游河流两岸的土壤富集 ^{13}C ,水体富集 ^{12}C ,存在大量的农耕地使印江流域下游 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负。夏季干、支流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均值分别为 -10.81‰和 -10.23‰,冬季干、支流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均值分别为 -9.97‰和 -6.35‰,支流水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相对干流偏正,这可能是由于支流土地利用强度低,农耕地少,生物量相对干流减少,使得水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较干流偏正。

印江流域的中下游采样点中,除了支流的子房沟,干流上的下寨河水和中坝乡-印江县城以及支流的尖峰村均出现了冬季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相对夏季偏负的现象。下寨河水和印江县城居民住宅集中,由于冬季枯水期水量大大减少,河流更易受到人为活动的影响,尤其生活污水的影响较大。生活污水多富含有机质,易降解的有机质氧化分解释放含轻同位素的 CO_2 ^[25],其溶于水后使生活污水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 -12.9‰^[26],这些生活污水排入印江后导致印江县城下游水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值冬季偏负。印江县城人口相对下寨来说更为集中,受人为活动产生的生活污水的影响较大,所以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相对偏负。而尖峰村所处的地理位置比较特殊,上游为永义乡,对比其他采样点的周围环境,尖峰村周围只有少量的林地覆盖,农耕地占较大的比例(70%以上),而其他采样点周围都有山地,森林覆盖率较高,农耕地相对尖峰村较少。所以尖峰村不仅仅受到来自上游乡镇生活污水的影响,还有周围占地面积较大的农耕地以及部分建设用地的影响。冬季水流量小,更易受到人为活动的影响,采样点周围土地利用强

表 2 印江流域 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值

Table 2 The concentrations of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in the Yinjiang watershed

采样点	$\text{HCO}_3^- / (\text{mmol/L})$		$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} / \text{‰}$	
	夏季	冬季	夏季	冬季
昔平	0.31	0.73	-11.0	-6.1
芙蓉村	0.27	0.31	-11.3	-5.7
木黄下游水坝	1.94	2.07	-10.4	-10.4
尖峰村	1.53	1.75	-11.2	-18.14
下寨河水	1.99	2.15	-10.7	-11.4
子房沟	1.53	2.20	-8.5	-6.6
中坝乡-印江县城下	2.31	2.77	-10.84	-12.39
均值	1.41	1.78	-10.56	-10.30
标准差	0.75	0.81	0.000 9	0.004 1

度较高,冬季大量还田的秸秆造成土壤有机质分解形成的 DIC 具有最负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值^[27],土壤有机质氧化产生的 CO_2 进入水体以及植物根系的呼吸作用都会使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负以及 DIC 含量的增加^[28],可能在尖峰村冬季来自土壤有机质分解的 DIC 对河流总 DIC 的影响要高于夏季,多种因素综合导致尖峰村的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负很多。

5 结 论

印江喀斯特小流域上游海拔高,温度低,人为影响较少,以水-岩交换为主要控制因素,具有偏重

的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值和较低的 DIC 含量;下游随着土地利用方式的改变和利用强度的增加,即人为活动影响增加, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值呈递减趋势,DIC 含量逐渐升高。流域支流较干流而言建设用地少,土地利用强度低,受人为影响较小, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正,DIC 含量较低。研究区 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值表现出了明显的季节性差异,冬季 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均值总体高于夏季均值,但人为活动产生的生活污水对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值有较大影响。综上,本研究表明土地利用变化对印江喀斯特小流域 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值有一定影响,但对这方面的工作仍需要长期的监测。

参 考 文 献

- [1] 王绍强,陈育峰. 陆地表层碳循环模型研究及其趋势[J]. 地理科学进展,1998,17(4):64-72.
- [2] 高全洲,沈承德. 河流碳通量与陆地侵蚀研究[J]. 地球科学进展,1998,13(4):369-375.
- [3] 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 South-west China: Isotopic and chemical constraints [J]. Chemical Geology, 2010, 277(3-4): 301-309.
- [4] Tue-Ngeun O, Sandford R C, Jakmune J, et al. Determination of dissolved inorganic carbon(DIC) and dissolved organic carbon(DOC) in freshwaters by sequential injection spectrophotometry with on-line UV photo-oxidation [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 554(1-2): 17-24.
- [5] 龙健,江新荣,邓启琼,等. 贵州喀斯特地区土壤石漠化的本质特征研究[J]. 土壤学报, 2005, 42(3): 419-427.
- [6] 李阳兵,邵景安,王世杰,等. 岩溶生态系统脆弱性研究[J]. 地理科学进展,2006,25(5):1-9.
- [7] 李龙波,刘涛泽,李晓东,等. 贵州喀斯特地区典型土壤有机碳垂直分布特征及其同位素组成[J]. 生态学杂志,2012,31(2):241-247.
- [8] Raymond P A, Bauer J E, Caraco N F, et al. Controls on the variability of organic matter and dissolved inorganic carbon ages in northeast US rivers [J]. Marine Chemistry, 2004, 92(1-4): 353-366.
- [9] Mayorga E. Carbon cycle: Harvest of the century [J]. Nature, 2008, 451(7177): 405-406.
- [10] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers [J]. American Journal of Science, 1982, 282(4): 401-450.
- [11] Josette G, Leporeq B, Sanchez N, et al. Biogeochemical mass-balances(C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin(France) [J]. Biogeochemistry, 1999, 47(2): 119-146.
- [12] 李思亮,刘丛强,陶发祥,等. 碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用[J]. 地球化学,2004,33(2):165-170.
- [13] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1-4): 61-86.
- [14] Aucour A M, Sheppard S M F, Guyomar O, et al. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1-4): 87-105.
- [15] Amiotte-Suchet P, Aubert D, Probst J L, et al. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: The Strengbach case study(Vosges mountains, France) [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1-4): 129-145.
- [16] Yang C, Telmer K, Veizer J. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(5): 851-866.
- [17] Fritz P, Fontes J C, Frape S K, et al. The isotope geochemistry of carbon in groundwater at Stripa [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(8): 1765-1775.
- [18] Das A, Krishnaswami S, Bhattacharya S K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon(DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2005, 236(1-2): 419-429.
- [19] Dreybrodt W. Processes in karst systems: physics, chemistry, and geology [J]. Springer-Verlag, 1987.
- [20] 姚冠荣,高全洲,王振刚,等. 西江下游溶解无机碳含量的时空变异特征及其输出通量[J]. 地球化学,2008,37(3):258-264.
- [21] 赵敏,曾成,刘再华. 土地利用变化对岩溶地下水溶解无机碳及其稳定同位素组成的影响[J]. 地球化学,2009,38(6):565-572.
- [22] 刘再华,Chris GROVES,袁道先,等. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例[J]. 水文地质工程地质,2003,30(4):13-18.

- [23] Liu Z , Li Q , Sun H , *et al.* Seasonal , diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO₂ and dilution effects [J]. *Journal of Hydrology* , 2007 , 337(1-2) : 207-223.
- [24] Maunoury F , Berveiller D , Lelarge C , *et al.* Seasonal , daily and diurnal variations in the stable carbon isotope composition of carbon dioxide respired by tree trunks in a deciduous oak forest [J]. *Oecologia* , 2007 , 151(2) : 268-279.
- [25] Przemyslaw Wachniew. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula , Poland [J]. *Chemical Geology* , 2006 , 233(3) : 293-308.
- [26] 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.
- [27] 李晓东 , 刘小龙 , 杨周 , 等. 嘉陵江梯级水库群溶解无机碳同位素的时空变化特征 [J]. *上海大学学报: 自然科学版* , 2015(3) : 286-293.
- [28] Vitòria L , Soler A , Àngels Canals , *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.

Effects of Land Use Change on DIC Contents and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ Values of Surface Water in a Small Karst Catchment in Yinjiang County , Guizhou Province

HUANG Jun^{1 2} , LI Xiaodong³ , YANG Zhou⁴ , LI Qinkai^{1 2} , CUI Gaoyang^{1 2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China; 3. Institute of Surface-Earth System Science , Tianjin University , Tianjin 300072 , China; 4. Department of Economics and Management Science , Tongren University , Tongren 554300 , China)

Abstract: Surface water samples were collected from main stream and tributaries of Yinjiang watershed in the summer and winter , 2014. Basic physical and chemical parameters as main ions concentration , dissolved inorganic carbon(DIC) content and their carbon isotopic composition($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) were studied. Combined with different weather conditions and ecological environment settings , such as land use intensity and patterns in the basin , the sources and temporal-spatial variations of DIC were discussed. Results showed that pH values were between neutral and alkaline. Chemical compositions of surface water were mainly derived from carbonate rock weathering , and Ca²⁺ and Mg²⁺ were major cations while HCO₃⁻ was preponderant anion. Differences of main ions content were obvious between summer and winter. The contents of DIC and main ions increased from upstream to downstream , and those were lower in the summer than in the winter , which would be due to strong land use intensity in downstream and differences of rainfall between winter and summer. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of main stream and tributaries were -11.6‰ and -9.8‰ , respectively , indicating that primary sources of DIC in tributaries were affected by carbonate rock weathering. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of main stream and tributaries had significant seasonal difference , as enrichment of ¹³C value in winter was found in tributaries mainly because of water-rock exchange while opposite phenomenon was found in main stream mainly because of effect of biomass , which most likely related to seasonal changes of local land use intensity and patterns.

Key words: land use; small karst catchment; DIC; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$