

筑坝对喀斯特河流水体溶解性无机碳地球化学行为的影响

彭希^{①②}, 刘丛强^①, 王宝利^{①*}, 赵颜创^{①②}

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 550002;

② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: baoliwang@163.com

2013-04-16 收稿, 2013-08-08 接受, 2013-12-20 网络版发表

国家重大科学研究计划(2013CB956703)和国家自然科学基金(41021062)资助

摘要 为探究筑坝对河流溶解性无机碳(DIC)地球化学行为的影响, 对乌江流域的水库及河流进行了半月 1 次为期 1 年的现场监测和取样分析. 相对于入库河流, 库区叶绿素 *a* 浓度平均提高了 5.6 倍, 库区表层 DIC 中 HCO_3^- 和溶解 CO_2 比重下降, CO_3^{2-} 比重和 DIC 碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)上升, 而水库下泄水中 DIC 各组分却表现出与库区表层相反的地球化学行为. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围为 -10.2‰ ~ 2.5‰ , 表明碳酸盐岩风化、光合作用及呼吸作用共同控制了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化. 河流筑坝后浮游植物生物活动增强, 显著影响了原始河流 DIC 的地球化学行为, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可以用来判断这种变化过程. 河流-水库水体高频率监测对于准确评估筑坝河流 CO_2 释放通量和明确碳循环过程中的源汇关系是非常必要的.

关键词

筑坝
溶解性无机碳
碳同位素组成
浮游植物
乌江

地球系统的碳循环, 制约着一系列资源环境问题的形成和发展^[1]. 河流是海洋-陆地物质和能量交换的主要通道, 在全球碳循环中占有重要地位. 河流将陆地风化侵蚀作用的产物以溶解或颗粒态携带进入海洋, 输送的离子浓度和有效通量是区域气候、地层、岩石、土壤、农业活动和人为排放等环境因子的函数^[2]. 近年来, 河流的自然性质和作用过程受到流域内不断加强的人文活动的强烈冲击^[3,4]. 到 1996 年为止, 世界范围内已建有 42000 座大坝^[5]. 筑坝引发的“水库效应”对河流中生源要素循环的改变是目前科学研究关注的热点之一.

碳是基本的生源要素. 筑坝对河流碳循环影响显著, 溶解性无机碳(DIC)含量及其碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)变化可以反映梯级水库的各个演化过程^[6,7]. DIC 包括: CO_2^* (溶解态的 CO_2 和 H_2CO_3), HCO_3^- 和 CO_3^{2-} . 河流筑坝形成的水体湖沼化发育显著, 浮游

植物的生长呈现出明显的昼夜、季度和年度变化^[8]. 因此, 要准确地了解筑坝对河流碳循环的影响, 必须提高监测和采样频率; 而前期的研究多采用年度和季度的监测和采样频率^[2,6,9,10]. 为此, 本研究于 2011 年 5 月~2012 年 5 月对乌江流域上建造于不同时期的水库和相应的河流点进行了每半月 1 次的密集监测和取样, 旨在明确筑坝对河流水体中 DIC 生物地球化学行为的影响.

1 研究区域

乌江是长江南岸的一条支流, 长 1037 km, 径流量为 534 亿 m^3 , 落差为 2124 m, 是中国西电东输工程的主要河流之一. 乌江流域将建成 11 级梯级水库. 研究区为亚热带季风湿润气候区, 年平均气温为 12.3°C , 最高气温 35.4°C , 最低气温 -10.1°C , 最冷月(1 月)平均气温为 3.5°C , 最热月(7 月)平均气温为

引用格式: 彭希, 刘丛强, 王宝利, 等. 筑坝对喀斯特河流水体溶解性无机碳地球化学行为的影响. 科学通报, 2014, 59: 366-373

英文版见: Peng X, Liu C Q, Wang B L, et al. The impact of damming on geochemical behavior of dissolved inorganic carbon in a karst river. Chin Sci Bull, 2014, 59, doi: 10.1007/s11434-014-0153-5

26℃. 年均降雨量约 1100~1300 mm, 主要集中在 5~10 月, 其降雨量约占全年总降雨量的 75%. 乌江流域岩性分布特征以前侏罗系地层为主, 碳酸盐岩分布广泛. 乌江上游主要分布二叠系、三叠系碳酸盐岩、含煤岩组及玄武岩. 乌江中游, 二叠系、三叠系石灰岩、白云质灰岩、白云岩分布广泛. 乌江下游, 在大片分布的碳酸盐岩类岩组中, 分布有泥岩、页岩、粉砂岩, 局部地段有前震旦系的基性超基性火山碎屑岩及岩浆岩出露.

位于乌江干流中上游的洪家渡水库、东风渡水库以及乌江渡水库分别在 2001, 1989 和 1971 年截流, 位于乌江主要支流猫跳河上的红枫湖水库于 1959 年截流. 六冲河采样点的径流量约占洪家渡水库总量的 87.2%, 作为原始河流点代表; 六广河采样点处的径流量约占乌江渡水库总水量的 88.8%, 作为筑坝影响河流点代表.

2 样品采集与分析

2011 年 5 月~2012 年 5 月分别对乌江流域的六冲河(LCH)、洪家渡水库(HJD)、洪家渡水库下泄水(HJD-R)、东风渡水库(DFD)、东风渡水库下泄水(DFD-R)、六广河(LGH)、乌江渡水库(WJD)、乌江渡水库下泄水(WJD-R)以及红枫湖(HFH)进行半月 1 次的现场监测和样品采集(图 1), 水样采自表层水体 0.5 m 深处的水体.

用水质参数仪 YSI-6600(美国金泉公司生产)原位测定 pH、水温(T)、溶解氧(DO), 用德国 WALZ 公司的 Phyto-PAM 测定叶绿素 a(Chl-a)含量, 并用盐酸现场滴定水样碱度(ALK). 采集的水样在 24 h 内用 0.70 μm 的玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F)过滤, 分装于相应的容器中, 用于测定阴阳离子和 δ¹³C_{DIC}. 用于测定阳离子(Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺和 Na⁺)的水样中加入超纯

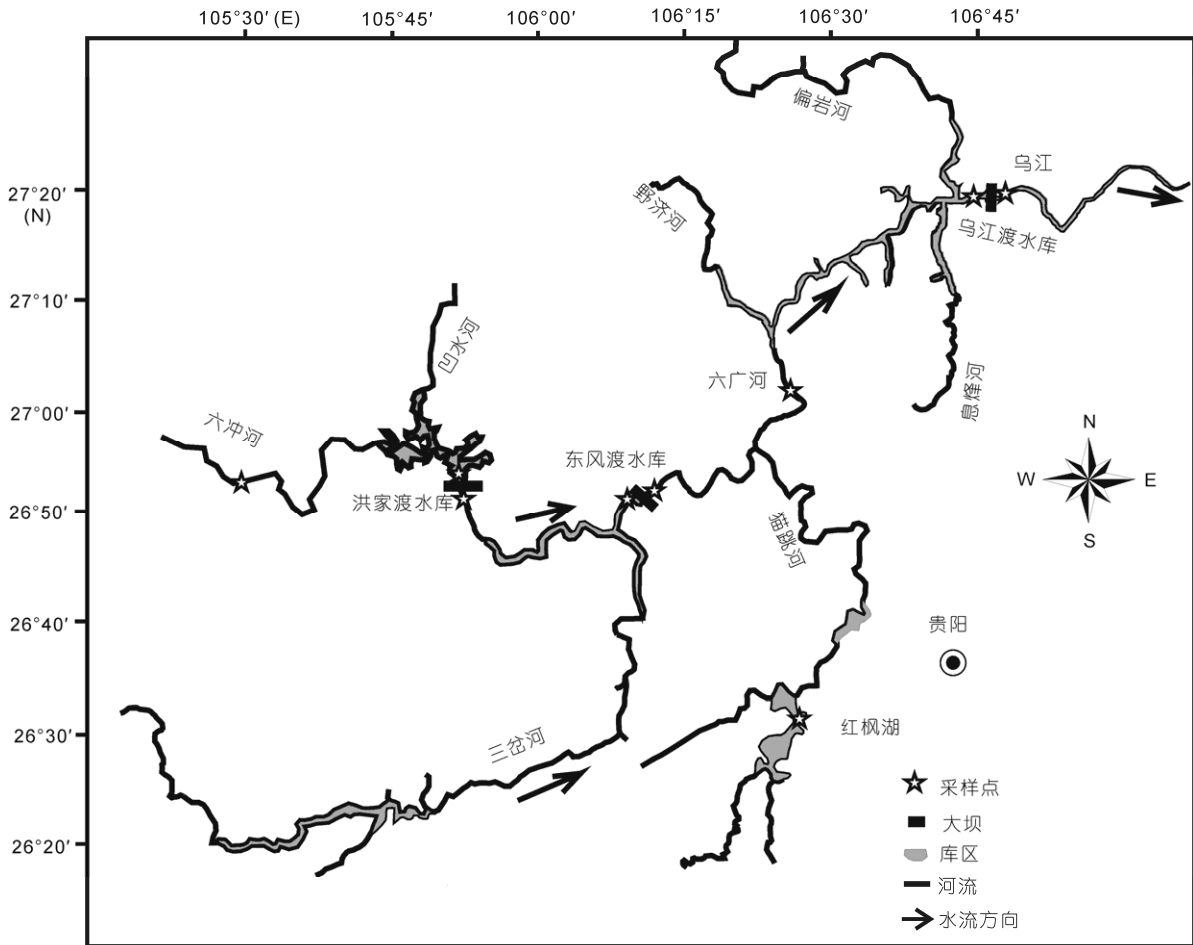


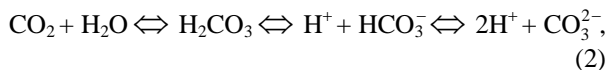
图 1 采样点分布示意图

HNO₃, 并酸化至 pH<2; 测定阴离子(SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻)的样品直接封装后冷藏保存. 阴离子采用 Dionex 公司 ICS-90 型离子色谱仪进行测定, 检测限为 0.01 mg L⁻¹. 阳离子用 ICP-OES 进行测定, 检测限为 0.01 mg L⁻¹. 测定 δ¹³C_{DIC} 的水样加入 HgCl₂ 毒化抑制微生物活动, 容器中不留气泡, 立刻用封口胶 (Parafilm) 密封后盖紧, 冷藏保存. 在实验室内将水样注入已抽好真空并放有浓磷酸和小磁棒的玻璃瓶中, 水浴 50℃ 加热, 高真空萃取, 通过冷阱分离, 收集纯 CO₂ 气体再用 MAT252 质谱仪测定 δ¹³C_{DIC}^[11]. δ¹³C_{DIC} 的分析误差为 0.1‰, 测定的值以千分比为单位(‰), 并与国际标准 PDB 相对应, 具体见式(1):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} (\text{‰}) = [(R_{\text{样品}} - R_{\text{PDB}}) / R_{\text{PDB}}] \times 1000. \quad (1)$$

3 各形态无机碳的计算

碳酸的第一级和第二级解离常数(pK₁, pK₂)、水的解离常数(pK_w)以及 CO₂ 平衡常数(pK_{CO2})通过水体温度进行校正^[8,12]:



$$pK_1 = (3404.71 / T) + 0.03279 T - 14.84, \quad (3)$$

$$pK_2 = (2902.39 / T) + 0.02379 T - 6.50, \quad (4)$$

$$pK_w = (4470.99 / T) + 0.01706 T - 6.09, \quad (5)$$

$$pK_{\text{CO}_2} = -7 \times 10^{-5} T^2 + 0.016 T + 1.11, \quad (6)$$

以上方程中与温度相关的解离常数用 Güntelberg 近似法进行校正^[13]:

$$pK' = pK + \frac{0.5(Z_{\text{HB}}^2 - Z_{\text{B}}^2)\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (7)$$

上式中 Z_{HB} 是液体中酸的电荷, Z_B 是碱的电荷, pK' 是经温度和离子强度(I)校正后的解离常数. 0.5 为 Debye-Hückel 常数, 不随温度变化. 用碱度、pH 和 pK' 根据以下公式计算水体中 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 和溶解 CO₂* 的平衡浓度(mmol L⁻¹)及二氧化碳分压 (pCO₂):

$$[\text{HCO}_3^-] = 1 / (1 + 2(10^{(\text{pH} - \text{pK}'_1)}) (\text{ALK} - [\text{OH}^-])), \quad (8)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (10^{(\text{pH} - \text{pK}'_2)}) / (1 + 2(10^{(\text{pH} - \text{pK}'_1)}) (\text{ALK} - [\text{OH}^-])), \quad (9)$$

$$[\text{CO}_2^*] = (10^{(\text{pK}'_1 - \text{pH})}) / (1 + 2(10^{(\text{pH} - \text{pK}'_2)}) (\text{ALK} - [\text{OH}^-])), \quad (10)$$

$$p\text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / K_{\text{CO}_2} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / (K_{\text{CO}_2} \times K_1). \quad (11)$$

4 结果分析

4.1 基本物理、化学及生物参数

河流水体 T 在 8.1~24.4℃ 之间, 平均为 17.0℃; 库区水体 T 在 6.6~29.7℃ 之间, 平均为 18.7℃; 下泄

水 T 在 9.2~24.6℃ 之间, 平均为 15.8℃(图 2(a)). 河流水体 pH 在 7.8~8.6 之间, 平均为 8.1, 季节差异较小(图 2(b)); 库区水体 pH 在 7.5~8.9 之间, 平均为 8.2, 暖季 pH 大于冷季 pH, HFH 这一特征明显; 下泄水 pH 在 7.4~8.1 之间, 平均为 7.8, 冷季 pH 大于暖季 pH. 河流水体 DO 在 7.4~11.1 mg L⁻¹ 之间, 平均为 9.2 mg L⁻¹; 库区水体 DO 在 3.9~12.5 mg L⁻¹ 之间, 平均为 8.3 mg L⁻¹; 下泄水 DO 在 4.5~11.8 mg L⁻¹ 之间, 平均为 7.8 mg L⁻¹. 河流水体和下泄水在冷季的 DO 含量高于暖季的 DO 含量, 而水库表层水体却是暖季的 DO 含量高于冷季的 DO 含量(图 2(c)).

河流 Chl-a 变化范围为 0.9~3.5 μg L⁻¹, 平均为 1.9 μg L⁻¹; 水库 Chl-a 变化范围为 1.5~49.3 μg L⁻¹, 平均为 10.6 μg L⁻¹; 下泄水 Chl-a 变化范围为 1.1~4.9 μg L⁻¹, 平均为 2.1 μg L⁻¹. 各个研究点均表现为暖季的浓度高于冷季的浓度(图 2(d)). 各水库表层水体中的 Chl-a 含量有明显的差异, Chl-a 浓度表现为: HFH>WJD>DFD>HJD(表 1).

4.2 DIC, HCO₃⁻, CO₃²⁻, pCO₂ 以及 δ¹³C_{DIC} 的时空变化

研究水体基本水化学由碳酸盐岩的风化控制; 主要阳离子为 Ca²⁺和 Mg²⁺, 主要阴离子为 HCO₃⁻和 SO₄²⁻^[14]. 河流水体 DIC 浓度在 1.68~2.82 mmol L⁻¹ 之间, 平均为 2.07 mmol L⁻¹; 水库表层水体 DIC 浓度在 0.83~2.48 mmol L⁻¹ 之间, 平均为 1.84 mmol L⁻¹; 下泄水 DIC 浓度在 1.66~2.74 mmol L⁻¹ 之间, 平均为 2.04 mmol L⁻¹. 河流水体和库区表层水体中的 DIC 浓度都表现为冷季 DIC 浓度略高于暖季浓度(图 2(e)). 3 类水体中, 库区表层水体中的 DIC 浓度最低; 4 个水库中 HFH 表层水体中的 DIC 浓度最低(表 1). HCO₃⁻ 是 DIC 的主要形式, 占 DIC 总量的 89.7%. 河流水体 HCO₃⁻ 变化范围为 1.39~2.64 mmol L⁻¹, 平均为 1.84 mmol L⁻¹, 冷季 HCO₃⁻ 浓度略高于暖季浓度; 水库水体 HCO₃⁻ 变化范围为 0.52~2.33 mmol L⁻¹, 平均为 1.58 mmol L⁻¹, 冷季 HCO₃⁻ 浓度明显高于暖季浓度; 下泄水 HCO₃⁻ 变化范围为 1.61~2.65 mmol L⁻¹, 平均为 1.92 mmol L⁻¹, 基本无季节差异(图 2(f)). HCO₃⁻ 浓度的时空分布特征与 DIC 的时空分布特征基本一致. CO₃²⁻ 占 DIC 总量的 5.2%. 河流水体 CO₃²⁻ 浓度在 0.05~0.27 mmol L⁻¹ 之间, 平均为 0.12 mmol L⁻¹; 库区表层水体中 CO₃²⁻ 浓度在 0.03~0.28 mmol L⁻¹ 之间, 平均为 0.13 mmol L⁻¹;

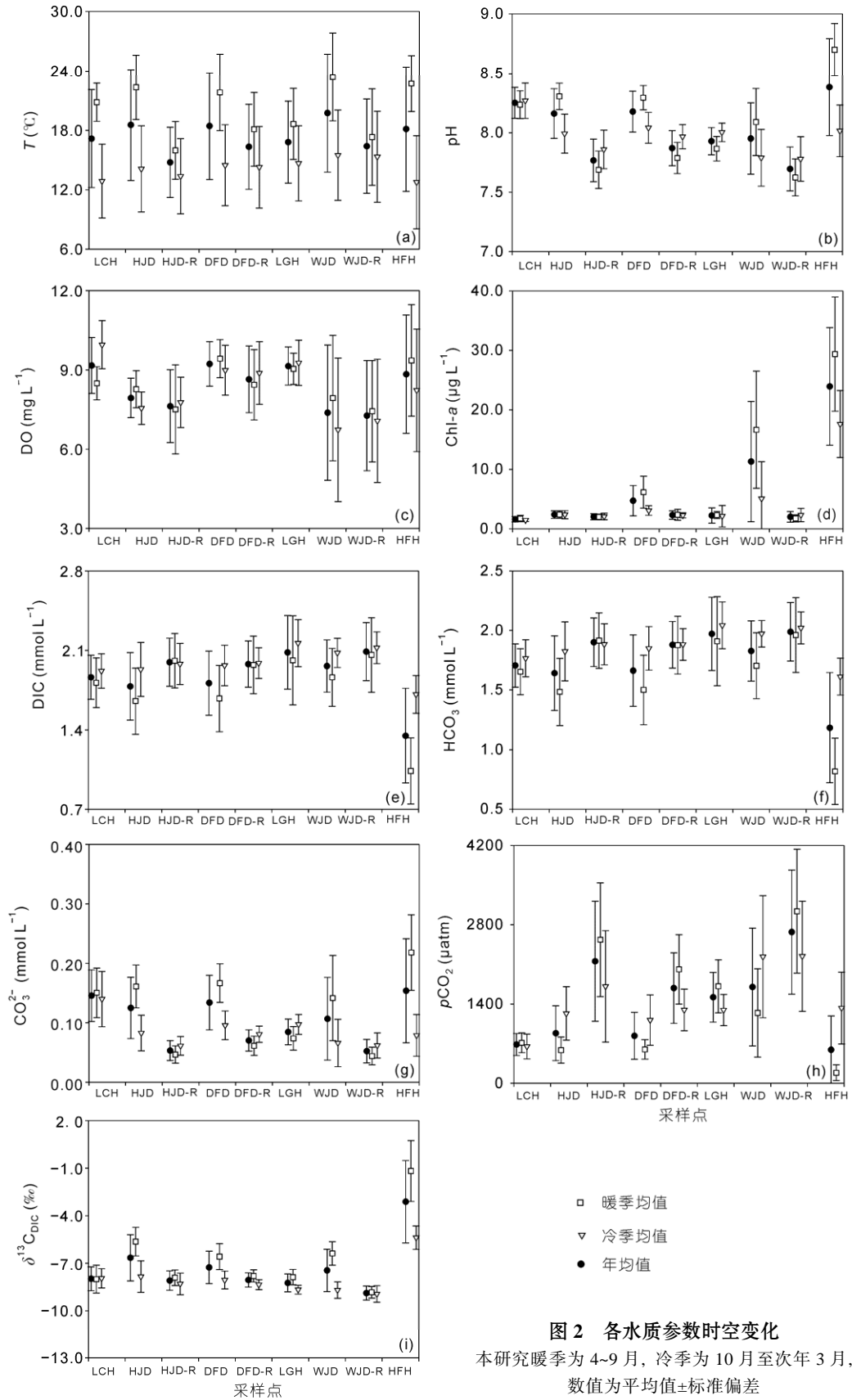


图2 各水质参数时空变化

本研究暖季为4~9月, 冷季为10月至次年3月, 数值为平均值±标准偏差

表1 各水质参数年平均值^{a)}

样点	T (°C)	pH	DO (mg L ⁻¹)	Chl- <i>a</i> (μg L ⁻¹)	CO ₂ (mmol L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mmol L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	δ ¹³ C _{DIC} (‰)
LCH	17.2±4.9	8.3±0.1	9.2±1.1	1.6±0.4	0.011±0.004	1.70±0.18	0.15±0.04	-8.0±0.8
HJD	18.5±5.6	8.2±0.2	7.9±0.8	2.4±0.6	0.016±0.012	1.64±0.31	0.12±0.05	-6.7±1.5
HJD-R	14.8±3.5	7.8±0.2	7.6±1.4	2.0±0.5	0.042±0.021	1.90±0.20	0.05±0.02	-8.1±0.6
DFD	18.4±5.4	8.2±0.2	9.2±0.8	4.7±2.5	0.014±0.010	1.66±0.30	0.13±0.05	-7.3±1.0
DFD-R	16.3±4.3	7.9±0.2	8.6±1.3	2.3±0.7	0.030±0.010	1.88±0.20	0.07±0.02	-8.1±0.4
LGH	16.8±4.1	7.9±0.1	9.1±0.72	2.2±1.3	0.026±0.008	1.97±0.31	0.08±0.02	-8.2±0.6
WJD	19.7±6.0	8.0±0.3	7.4±2.6	11.3±10.1	0.028±0.018	1.83±0.25	0.11±0.07	-7.4±1.3
WJD-R	16.4±4.8	7.7±0.2	7.3±2.1	2.0±0.9	0.048±0.020	1.99±0.25	0.05±0.02	-8.9±0.4
HFH	18.1±6.3	8.4±0.4	8.8±2.2	23.9±9.0	0.011±0.011	1.18±0.46	0.15±0.09	-3.1±2.6

a) 数值为平均值 ± 标准偏差

下泄水 CO₃²⁻浓度在 0.02~0.10 mmol L⁻¹之间, 平均为 0.06 mmol L⁻¹. 河流水体和下泄水中 CO₃²⁻浓度基本无季节变化(图 2(g)). 河流和库区 CO₃²⁻含量基本无差别, 下泄水中的 CO₃²⁻含量较低.

河流水体 pCO₂在 300~2555 μatm(1 atm=1.01 × 10⁵ Pa, 下同)之间, 平均为 1102 μatm, 季节变化较小(图 2(h)); 库区水体 pCO₂在 66~3770 μatm之间, 平均为 1523 μatm, 暖季 pCO₂低于冷季 pCO₂; 下泄水 pCO₂在 840~5312 μatm之间, 平均为 2169 μatm, 暖季 pCO₂明显高于冷季 pCO₂. 相比河流水体和库区水体, 下泄水 pCO₂较高. WJD 的 pCO₂最高, HFH 的 pCO₂最低(图 2(h)).

河流水体 δ¹³C_{DIC}变化范围为-9.4‰~-6.4‰, 平均为-8.1‰; 库区水体 δ¹³C_{DIC}变化范围为-10.0‰~-2.5‰, 平均为-6.1‰; 下泄水 δ¹³C_{DIC}变化范围为-10.2‰~-7.1‰, 平均为-8.3‰. 河流水体和下泄水体中的 δ¹³C_{DIC}基本无季节变化(图 2(i)). 河流水体和下泄水中 δ¹³C_{DIC}比库区水体的偏负; HJD 的 δ¹³C_{DIC}比 DFD 和 WJD 的 δ¹³C_{DIC}偏正(表 1).

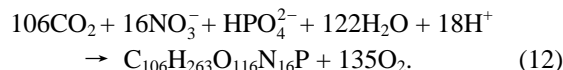
5 讨论

5.1 筑坝对河流基本水文地球化学的影响

河流筑坝拦截后, 水流减弱、温度升高、营养负荷增加, 更易于浮游植物生长^[15]. 此外, 喀斯特河流蓄水后易于形成深水水库, 进而发生物理化学分层现象. 水库底层泄水的发电方式致使下泄水反映水库底层水的地球化学特征. 所研究水库在 7~9 月平均表层水温为 25.6℃, 而下泄水平均为 20.8℃, 表明水库在暖季存在明显的温度分层. 这打断了河流连续

体, 使得水温在空间上表现为: 库区水体>河流水体>下泄水体.

水库浮游植物光合作用合成有机质, 吸收 CO₂ 放出 O₂, 同时提高了水体的 pH^[16]:



如 5~8 月伴随着温度的升高, WJD 中 Chl-*a* 含量从 5.3 μg L⁻¹增加到了 40.6 μg L⁻¹, 同时 pH 从 7.8 升至 8.5. 由于分层作用, 暖季水库底部有机物呼吸作用产生大量的 CO₂ 向上扩散受到限制, 造成底部水体 pH 偏低^[17]. 冷季水库温度分层消失后, CO₂ 向上输送. 因此下泄水暖季 pCO₂明显高于冷季 pCO₂.

5.2 筑坝对河流 DIC 地球化学特征的影响

河流 DIC 主要有以下几个来源: ① 碳酸盐岩的溶解; ② 土壤 CO₂; ③ 河流有机质呼吸作用; ④ 大气降水. 来源④对河流 DIC 贡献很小^[18], 在此忽略. 土壤中来源于 C₃ 植物呼吸作用的 CO₂ 的 δ¹³C 约为-23‰; 海相碳酸盐岩 δ¹³C 约为 0^[19]; 大气 CO₂ 的 δ¹³C 约为-7‰; 溶于水发生同位素分馏, δ¹³C 转变为-17‰; 这样碳酸盐岩的溶解产生 DIC 的 δ¹³C 约为-8.5‰. 由于河流的 pCO₂大于大气 pCO₂, 大气 CO₂ 和水面 DIC 的交换过程可忽略. 此外, 方解石沉淀可导致 δ¹³C_{DIC}偏正 0~3‰^[20].

LCH 的 δ¹³C_{DIC}变化较小, 且均值为-8.0‰, 表明原始喀斯特河流 δ¹³C_{DIC}主要由碳酸盐岩风化控制. 河流蓄水后, 浮游植物生长作用增强, 致使光合作用和呼吸作用成为影响 δ¹³C_{DIC}变化的主要因素(图 3). 水库表层水体光合作用主导, 光合作用吸收 CO₂, ¹²C 优先被吸收, 使得水体中的 DIC 富集 ¹³C, δ¹³C_{DIC}偏

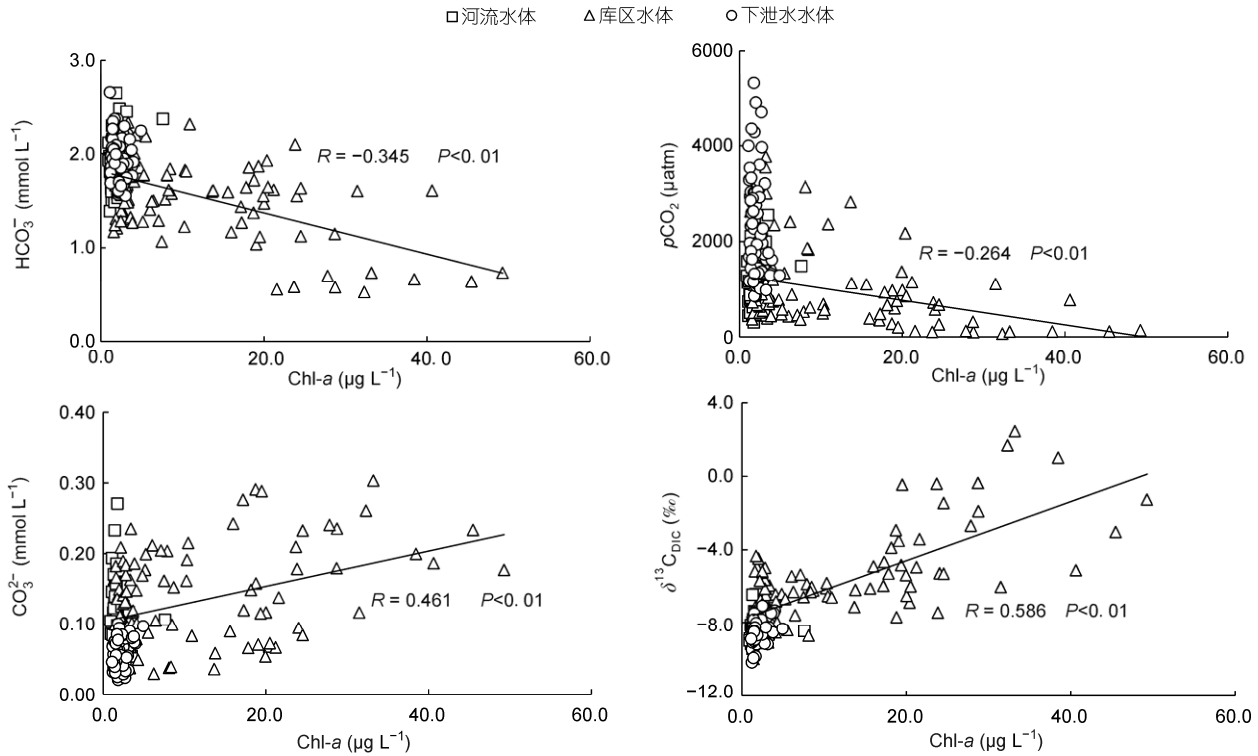


图3 Chl-a 与 HCO_3^- , $p\text{CO}_2$, CO_3^{2-} , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的相互关系
R 和 P 计算基于所有数据

正; 从而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 Chl-a 浓度表现为显著的正相关关系 ($R=0.727$; $P<0.01$)。水库底层水以呼吸作用为主, 呼吸作用释放 CO_2 , 导致下泄水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负(图 3)。因此, 水体富营养化水平可影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。HJD 为中营养化水平, DFD 为轻富营养化水平, WJD 和 HFH 均为重富营养化水平^[21]; 相应的 HFH 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最正; HJD 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最负。

此外, 水库浮游植物光合作用还影响了蓄水河流 DIC 组成成分的比重。浮游植物利用无机碳合成有机质过程中, CO_2^* 和 HCO_3^- 浓度降低, pH 和 CO_3^{2-} 浓度升高。因此, 水库表层 Chl-a 含量和 $p\text{CO}_2$ 显著负相关 ($R=-0.356$; $P<0.01$), 和 CO_3^{2-} 显著正相关 ($R=0.414$; $P<0.01$)。而水库底层发生的呼吸作用对 DIC 各组分的影响与水库表层的恰恰相反。这导致了溶解 CO_2 在下泄水中的含量明显增加, 所占 DIC 比例由库区表层水水体的 1.0% 增加为下泄水的 2.0%; 相应的 CO_3^{2-} 在下泄水中的含量减少, 所占 DIC 比例由库区表层水水体的 7.5% 减少为下泄水中的 2.9%; HCO_3^- 的含量在库区表层水中最低, 所占 DIC 比例由库区表层水水体的 91.5% 增加为下泄水中的 93.3%。

5.3 高频率监测

本研究表明: 相对于原始河流而言, 蓄水河流的地球化学特征发生了明显的变化。高频率的监测和取样分析则有助于详细了解其中的变化规律。以研究水域中的 $p\text{CO}_2$ 为例, 从图 4 中知各采样点 $p\text{CO}_2$ 的短期波动较大; 这表明如若按季度或按月监测, 计算 CO_2 的平均通量时与实际情况的误差可能较大。如 7 月 4 日 LCH 表层水 $p\text{CO}_2$ 为 916 μatm , 8 月 4 日为 932 μatm , 两次结果的差异较小; 但两次中间 7 月 19 日的 $p\text{CO}_2$ 为 622 μatm , 与 7 月 4 日获得结果相差 32.1%。可见如果没有这次的监测, 在估算水体 CO_2 通量时与实际的误差将增大。这种情况同样出现在其他各采样点。因而有必要提高监测和取样的频率。

6 结论

河流筑坝显著影响了原始河流溶解性无机碳的地球化学行为, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可以用来判断溶解性无机碳生物地球化学行为的改变。碳酸盐岩的化学风化是控制

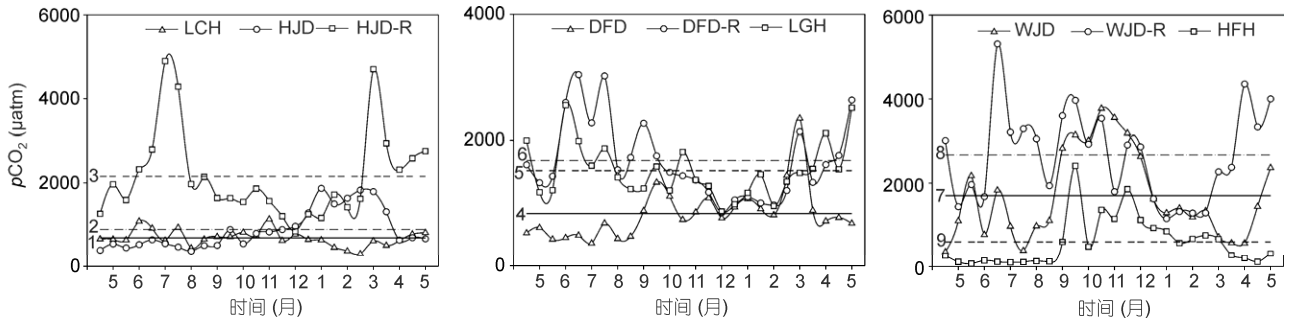


图4 $p\text{CO}_2$ 每半月变化情况

图中线条 1~9 分别是 LCH, HJD, HJD-R, DFD, DFD-R, LGH, WJD, WJD-R, HFH 的 $p\text{CO}_2$ 平均值

乌江原始河流水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的主要因素; 河流蓄水建库后, 光合作用和呼吸作用成为控制 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的主要因素. 此外, 筑坝还改变了 HCO_3^- , CO_3^{2-} 和溶解 CO_2 所占 DIC 的比重. 通过河流、水库水体高频率监测,

能更加详细和真实地了解河流、水库水体中 DIC 的循环特点. 因此, 要准确评估筑坝河流 CO_2 释放通量和明确碳循环过程中的源汇关系, 提高监测和采样频率是非常必要的.

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所博士研究生杨周、崔丽峰、范百龄和蔡虹明在样品采集过程中予以的帮助以及安宁工程师和耿龙年工程师在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 测定中予以的指导.

参考文献

- 1 袁道先. 地球系统的碳循环和资源环境效应. 第四纪研究, 2001, 21: 223-232
- 2 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环. 北京: 科学出版社, 2007
- 3 Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. Am J Sci, 1982, 282: 401-450
- 4 Ittekkot V. Global trends in the nature of organic matter in the river suspensions. Nature, 1988, 332: 436-438
- 5 Rosenberg D M, Mccully P, Pringle C M. Global-scale environmental effects of hydrological alterations introduction. Bioscience, 2000, 50: 746-751
- 6 喻元秀, 刘丛强, 汪福顺, 等. 乌江流域梯级水库中溶解无机碳及其同位素分异特征. 科学通报, 2008, 53: 1935-1941
- 7 Myrbo A, Shapley M D. Seasonal water-column dynamics of dissolved inorganic carbon stable isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in small hardwater lakes in Minnesota and Montana. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70: 2699-2714
- 8 Maberly S C. Diel, episodic and seasonal changes in pH and concentrations of inorganic carbon in a productive lake. Freshw Biol, 1996, 35: 579-598
- 9 王敏, 张龙军, 桂祖胜. 长江干流有机碳的时空运输特征及三峡工程对其影响. 中国海洋大学学报, 2011, 41: 117-124
- 10 Wang S L, Yeager K M, Wan G J, et al. Carbon export and HCO_3^- fate in carbonate catchments: A case study in the karst plateau of southwestern China. Appl Geochem, 2012, 27: 64-72
- 11 Atekawana E A, Krishnamurthy R V. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface water: Application of a modified gas evolution technique. J Hydrol, 1998, 205: 265-278
- 12 Mackereth F J H, Heron J, Talling J F. Water Analysis: Some Revised Methods for Limnologists. Ambleside: Freshwater Biological Association, 1989
- 13 Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry. New York: Wiley, 1981
- 14 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. Chem Geol, 2004, 204: 1-21
- 15 Wetzel R G. Limnology: Lake and River Ecosystems. Salt Lake: Academic Press, 2001
- 16 Aucour A-M, Sheppard S M, Guyomar O, et al. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. Chem Geol, 1999, 159: 87-105
- 17 张玉超, 钱新, 钱瑜, 等. 太湖水温分层现象的监测与分析. 环境管理与科学, 2008, 33: 117-121

- 18 Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. *Chem Geol*, 1999, 159: 61–86
- 19 Andrews J E, Greenaway A M, Dennis P F, et al. Isotopic effects on inorganic carbon in a tropical river caused by caustic discharges from bauxite processing. *Appl Geochem*, 2001, 16: 197–206
- 20 Wachniew P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland. *Chem Geol*, 2006, 233: 293–308
- 21 Wang B, Liu C Q, Wang F, et al. The distributions of autumn picoplankton in relation to environmental factors in the reservoirs along the Wujiang River in Guizhou Province, SW China. *Hydrobiologia*. 2008, 598: 35–45