

分类号

密级

U D C

编号

中国科学院地球化学研究所

博士后研究工作报告

高原湖泊有机碳来源与迁移转化的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  示踪

——以滇池为例

杨海全

工作完成日期 2016年7月—2019年6月

报告提交日期 2019年6月

中国科学院地球化学研究所（贵阳）

2019年6月

高原湖泊有机碳来源与迁移转化的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  示踪——以滇池为例

**Use of  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  for tracing the sources and transformation  
processes of organic carbon in plateau lake: A case study of Lake  
Dianchi**

博 士 后 姓 名            杨海全

流动站（一级学科）名称   地质学

专 业（二级学科）名称   地球化学

合 作 导 师            陈敬安

研究工作起始时间   2016 年 7 月 1 日

研究工作期满时间   2019 年 6 月 30 日

中国科学院地球化学研究所

2019 年 6 月

## 原创性声明

本人声明所呈交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名：杨海全 日期：2019年7月1日

## 关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密（年）（保密的论文在解密后应遵守此规定）

博士后签名：杨海全

合作导师签名：陈静如

日期：2019年 7月 1日

## 摘要

湖泊碳循环对氮、磷等生源要素循环和水生生态系统有重要影响，是全球碳循环的重要组成部分。湖泊有机碳是湖泊碳的关键组分，包括溶解有机碳（DOC）和颗粒有机碳（POC）。研究富营养化湖泊水体有机碳及其碳同位素的空间分布特征与控制因素有助于揭示湖泊水体有机碳来源、迁移转化过程与机制，为精细刻画高原湖泊碳循环以及与其密切关联的氮-磷循环提供坚实科学数据，为高原湖泊营养盐控制和富营养化防治提供科学指导。本论文选滇池作为研究对象，对水体 POC、DOC 及其碳同位素时空分布特征与控制因素进行系统研究，联合利用  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  示踪水体有机碳来源，主要取得了如下结论和认识：

1. 滇池水体 DIC 和 DOC 含量具有明显的季节性差异。夏季 DIC 平均含量为 24.0 mg/L, 冬季为 20.6 mg/L。夏季 DOC 平均含量为 10.7 mg/L, 冬季为 7.7 mg/L。POC 含量季节性差异较小，夏季平均含量为 2.00 mg/L, 冬季为 2.17 mg/L。滇池水体 DIC 的储存量为  $321\text{-}374 \times 10^8 \text{ g C}$ , POC 的储存量为  $31\text{-}33 \times 10^8 \text{ g C}$ , DOC 的储存量为  $120\text{-}167 \times 10^8 \text{ g C}$ 。

2. 夏季滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值为 6.7‰, 冬季为 2.7‰, 季节性差异明显，但垂向上差异较小。夏季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值-17.5‰, 较冬季（-18.4‰）偏正。水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  季节差异较显著，夏季平均值为-22.9‰, 较冬季（-21.0‰）偏负。

3. 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  夏季平均值为-28‰, 冬季为-25‰, 季节性差异较小，比大气  $\text{CO}_2$  的  $\Delta^{14}\text{C}$  平均偏负约-38‰。夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值为-39‰, 冬季为-111‰, 冬季较夏季明显偏负。夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为-192‰, 冬季为-71‰。滇池老碳主要来源于流域陆源输入。

4. 研究建立了利用  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  定量示踪湖泊水体有机碳来源的方法。利用 SAIR 模型定量估算了滇池水体 POC 和 DOC 不同来源贡献率。结果显示藻类是滇池水体 POC 最主要的来源，夏季贡献率达 78.7%，冬季略低，为 64.2%。陆源输入对滇池 POC 的贡献具有明显的季节性差异，夏季仅为 6.5%，而冬季达 21.2%。沉积物再悬浮作用对水体 POC 的贡献季节性差异很小，夏季和冬季分别

为 14.8% 和 14.6%。夏季藻类对水体 DOC 的贡献率为 22.4%，陆源输入贡献率为 42.1%，沉积物孔隙水释放贡献 35.5%。冬季藻类对水体 DOC 的贡献率最大，达 44.6%，陆源输入贡献率为 27.1%，沉积物孔隙水释放贡献 28.2%。

5. 藻类控制着滇池水生生态系统的物质循环和能量流动，对滇池水体有机碳迁移转化具有重要影响。滇池水体老碳主要来源于夏季流域陆源输入，这些老碳可能会长时间滞留在湖泊水体中，对水体生态系统产生持续影响。沉积物内源释放对滇池水体碳循环和水生生态系统有重要影响。本研究首次对中国富营养型湖泊系统地开展 POC 和 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  研究，是世界大湖生态系统放射性碳同位素研究的拓展，为高原湖泊营养盐控制和富营养化防治提供科学指导。

**关键词：**滇池，有机碳，放射性碳同位素，来源，迁移转化

## ABSTRACT

The lake carbon cycle which is an important component of the global carbon cycle, may exercise a great influence upon nitrogen, phosphorus and other biogenic elements circulation as well as the aquatic ecosystems. Organic carbon including dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC), is a key component of the lake carbon pool. Investigation on DOC and POC in lake water will help to reveal the organic carbon sources, transformation processes and mechanisms and the fate of organic carbon and provides solid scientific data for characterizing the lake carbon cycle. The Dianchi Lake (DC) was chosen as objects for comparative studies. The spatial-temporal distribution characteristics and controlling factors of DOC, POC and carbon isotope were systematically studied, and the sources of organic carbon in the lake were distinguished quantitatively using of water  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ . Main conclusions are as follows:

1. There existed a significant seasonal variability in contents of DIC and DOC in Lake Dianchi. The mean contents of DIC were 24.0 mg/L and 20.6 mg/L in summer and winter respectively. While the contents of DOC were 10.7 mg/L in summer and 7.7 mg/L in winter. Seasonal differences in POC content were not significant, with average contents of 2.00 mg/L in summer and 2.17 mg/L in winter. The abundance of DIC, POC and DOC in the lake were  $321\text{-}374 \times 10^8$  g C,  $31\text{-}33 \times 10^8$  g C and  $120\text{-}167 \times 10^8$  g C respectively.

2. The mean of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  was 6.7‰ and 2.7‰ in summer and winter respectively, which had a significant seasonal variability but uniform in depth. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  were  $^{13}\text{C}$ -riched in summer (-17.5‰) than in winter (-18.4‰) because of algae photosynthesis. The mean of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  in summer was -22.9‰, which was  $^{13}\text{C}$ -depleted than winter (-21.0‰).

3. The mean  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  was -28‰ in summer and -25‰ in winter, which were

depleted about -38‰ than CO<sub>2</sub> ( $\Delta^{14}\text{C} = -13\text{‰}$ ). The mean  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  in summer was -39‰, while the oldest POC (-99‰) was seen in surface water of DC-1. The mean of  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  in winter (-111‰) was <sup>14</sup>C-depleted relative to summer. While the mean of  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  in summer was -192‰, which <sup>14</sup>C-depleted than winter (-71‰). The <sup>14</sup>C-depleted (old) carbon of OC pool may be attributed to older terrestrial input.

4. The  $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$  method was established to trace the sources of organic carbon. Estimates from SAIR model showed that algae was the most important source of POC in Dianchi Lake, with a contribution of 78.7% in summer and 64.2% in winter. The contribution of terrestrial POC had significant seasonal variability, only 6.5% in summer but 21.2% in winter. The contribution of sediment resuspension to water POC were 14.8% and 14.6% in summer and winter, respectively, that could not be ignored. For DOC, the contribution of algae, terrestrial input, and the release of sediment pore water were 22.4%, 42.1% and 35.5% respectively in summer. While the contribution of algae, terrestrial input, and the release of sediment pore water were 44.6%, 27.1% and 28.2% respectively in winter.

5. Algae control the cycle of material and energy flow of the aquatic ecosystem in Dianchi Lake, and had an important impact on the transformation of organic carbon. The terrestrial old carbon entering the lake in summer may remain in the lake water for a long time and have a continuous impact on the aquatic ecosystem in Lake Dianchi. Meanwhile, The release of sediments had an important impact on the carbon cycle and aquatic ecosystem.

**Key Words:** organic carbon, radiocarbon, sources, transformation processes, Lake Dianchi

# 目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	V
插图清单.....	VII
附表清单.....	IX
第一章 绪论.....	1
第一节 国内外研究进展.....	1
1.1 全球碳循环研究.....	1
1.2 湖泊碳循环研究.....	3
1.3 碳同位素组成特征及其在环境示踪中的应用.....	8
1.4 湖泊有机碳及其来源示踪方法.....	14
第二节 选题依据与研究意义.....	30
第三节 研究目标与研究内容.....	31
第二章 研究区概况.....	32
第一节 云贵高原湖泊自然地理特征.....	32
第二节 滇池流域概况与污染现状.....	35
2.1 滇池流域自然地理特征与社会经济概况.....	35
2.2 滇池流域水文气象与水环境特征.....	37
第三章 样品采集与分析方法.....	41
第一节 样品采集.....	41
1.1 采样点布设.....	41
1.2 采样前准备.....	41
1.3 样品采集与现场分析.....	44
第二节 样品前处理与分析测试.....	45
2.1 水体、土壤、植物有机碳含量测定.....	47
2.2 稳定碳同位素组成分析.....	47
2.3 放射性碳同位素组成分析.....	48
第四章 滇池水体有机碳时空分布特征.....	51
第一节 滇池水环境特征.....	51
1.1 滇池水环境年际变化特征.....	51
1.2 滇池夏季和冬季温度与溶解氧剖面变化特征.....	53
第二节 滇池水体 DIC 含量与碳同位素组成分布特征.....	55
2.1 滇池水体 DIC 含量时空分布特征.....	55
2.2 滇池水体 DIC 稳定碳同位素组成时空变化特征.....	56
2.3 滇池 DIC 放射性碳同位素组成时空变化特征.....	57
第三节 滇池水体 POC 含量与碳同位素组成分布特征.....	59
3.1 滇池水体 POC 含量时空分布特征.....	59
3.2 滇池水体 POC 稳定碳同位素组成时空变化.....	61
3.3 滇池 POC 放射性碳同位素组成时空变化特征.....	64
第四节 滇池水体 DOC 含量与碳同位素组成时空分布特征.....	66

4.1 滇池水体 DOC 含量时空分布特征 .....	66
4.2 滇池水体 DOC 稳定碳同位素组成时空变化.....	67
4.3 滇池 DOC 放射性碳同位素组成时空变化特征.....	69
小结.....	71
第五章 滇池水体 POC 和 DOC 来源定量示踪.....	72
第一节 有机碳来源端元与同位素混合模型 .....	72
1.1 水体 POC 来源端元特征值确定方法 .....	72
1.2 水体 DOC 来源端元特征值确定方法.....	73
1.3 同位素混合模型.....	74
第二节 滇池水体 POC 来源定量示踪 .....	76
2.1 滇池水体 POC 各来源端元 $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ 特征.....	76
2.2 滇池水体 POC 各来源定量示踪 .....	78
第三节 滇池水体 DOC 来源定量示踪 .....	80
3.1 滇池水体 DOC 各来源端元特征值确定.....	80
3.2 滇池水体 POC 各来源定量示踪 .....	82
第四节 滇池与抚仙湖水体有机碳分布与来源对比.....	85
小结.....	88
第六章 主要结论与展望.....	89
主要结论.....	89
特色与创新.....	91
主要问题与展望.....	92
参考文献.....	94
致谢.....	111
博士期间发表学术论文与研究成果.....	112
博士后期间发表学术论文与研究成果.....	113
博士后期间主持（或参加）课题.....	115
作者简介.....	116
永久通讯地址.....	116

## 插图清单

图 1-1 全球碳循环示意图.....	2
图 1-2 大气 CO <sub>2</sub> 浓度变化图-美国夏威夷 Mauna Loa 观测站.....	3
图 1-3 湖泊碳循环示意图.....	5
图 1-4 湖泊有机碳动态质量平衡模型.....	6
图 1-5 不同环境介质中稳定碳同位素组成分布图.....	8
图 1-6 碳 14 循环示意图.....	11
图 1-7 放射性碳同位素 ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) 在自然环境中的分布.....	12
图 1-8 中国五大湖区湖泊水体 DOC 储量.....	20
图 1-9 中国各省水库水体 DOC 储量.....	20
图 1-10 不同来源有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ -C/N 值.....	24
图 1-11 有机质特征分析方法汇总.....	26
图 1-12 湖泊水体 POC 不同来源端元的 $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 特征.....	27
图 1-13 湖泊水体 DOC 不同来源端元的 $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 特征.....	28
图 2-1 中国五大湖区空间分布图.....	33
图 2-2 滇池流域地理位置图.....	36
图 2-3 滇池流域水系分布图.....	38
图 2-4 滇池外海水质变化趋势.....	39
图 3-1 滇池采样点分布图.....	43
图 3-2 二氧化碳纯化系统示意图.....	49
图 3-3 石墨合成系统示意图.....	49
图 4-1 滇池 2014-2015 年各湖区水体总磷 (TP) 与氨氮 (NH <sub>3</sub> -N) 含量变化.....	51
图 4-2 滇池 2014-2015 年各湖区水体叶绿素 a 与悬浮固体(SS)含量变化.....	52
图 4-3 滇池 2014-2015 年各湖区水体 DO 含量变化.....	52
图 4-4 滇池夏季与冬季水体温度 (T) 剖面变化.....	53
图 4-5 滇池夏季与冬季水体溶解氧 (DO) 剖面变化.....	54
图 4-6 滇池夏季与冬季水体透明度 (SD) 变化.....	54
图 4-7 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 DIC 含量空间分布.....	55
图 4-8 滇池水体 DIC 含量频数分布.....	56
图 4-9 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 空间分布.....	56
图 4-10 滇池水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值垂向对比.....	57

图 4-11 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 空间分布.....	57
图 4-12 滇池水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值垂向对比.....	58
图 4-13 滇池水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 频数分布.....	58
图 4-14 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 POC 含量空间分布.....	59
图 4-15 滇池水体 POC 含量平均值垂向对比.....	60
图 4-16 滇池水体 POC 含量频数分布.....	60
图 4-17 滇池水体 POC 与 DIC 相关关系.....	61
图 4-18 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 空间分布.....	62
图 4-19 滇池水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 平均值垂向对比.....	62
图 4-20 滇池水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 含量频数分布.....	63
图 4-21 滇池水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的相关关系.....	64
图 4-22 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 空间分布.....	64
图 4-23 滇池水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 平均值垂向对比.....	65
图 4-24 滇池水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 频数分布.....	65
图 4-25 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 DOC 含量空间分布.....	66
图 4-26 滇池水体 DOC 含量平均值垂向对比.....	66
图 4-27 滇池水体 DOC 含量频数分布.....	67
图 4-28 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 空间分布.....	67
图 4-29 滇池水体 DOC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值垂向对比.....	68
图 4-30 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 空间分布.....	69
图 4-31 滇池水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 平均值垂向对比.....	70
图 4-32 滇池水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 频数分布.....	70
图 5-1 滇池水体 POC 各来源端元特征.....	76
图 5-2 滇池水体 POC 来源分布特征.....	77
图 5-3 滇池水体 POC 各来源端元贡献率.....	79
图 5-4 滇池水体 POC 各端元贡献率统计图.....	79
图 5-5 滇池水体 DOC 各来源端元特征.....	81
图 5-6 滇池水体 DOC 来源分布特征图.....	82
图 5-7 滇池水体 DOC 各来源端元贡献率.....	83
图 5-8 滇池水体 DOC 各端元贡献率统计图.....	85

## 附表清单

表 1-1 溶解性有机质分离、富集与纯化方法及其优缺点.....	17
表 3-1 滇池流域采样点坐标、采样深度.....	42
表 3-2 水样分析方法汇总.....	47
表 5-1 滇池流域主要污水处理厂 DOC 含量与碳同位素组成.....	74
表 5-2 滇池水体 POC 端元 $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ 特征值.....	77
表 5-3 滇池夏季水体 POC 各来源端元贡献率.....	78
表 5-4 滇池冬季水体 POC 各端元贡献率.....	80
表 5-5 滇池水体 DOC 端元 $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ 特征值.....	81
表 5-6 滇池夏季水体 DOC 各来源端元贡献率.....	83
表 5-7 滇池冬季水体 DOC 各来源端元贡献率.....	84

## 第一章 绪论

### 第一节 国内外研究进展

#### 1.1 全球碳循环研究

虽然碳元素的地球丰度不高,仅为 0.03%,地壳丰度为 0.28%,但是碳元素是地球上生命赖以生存的物质基础,是生命有机体的主要组成元素,约占有机体生物质重量的 46%~48% (黎彤, 1990; Elser *et al.*, 2000)。碳的存在形式非常复杂,化合物种类繁多,以各种价态存在于地球中,主要存在形式包括自然碳(金刚石、石墨)、氧化碳( $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{CO}$  等)和还原碳(煤、石油、天然气等有机化合物)。碳是生态系统中最重要生源要素之一,是有机质的重要组成成分,与其他元素的生物地球化学循环过程密切相关(刘丛强, 2007)。

全球碳循环如图 1-1 所示。地球生态系统碳库主要包括岩石圈碳库、大气碳库、陆地生态系统碳库及海洋碳库四种类型。岩石圈是最大的碳储存库,循环周期最长,地壳岩石中约含有  $6.55 \times 10^{11}$  Gt C,但储存的绝大多数碳不参与碳循环,一般认为短时间尺度(数十年至数千年)上并不影响全球碳循环(Houghton, 2013),因此学术界对该部分碳的关注较少。

陆地生物圈是碳循环非常重要的碳库,陆地生态系统碳循环受人类活动影响较大,是全球碳循环中最复杂的碳库,与其他生态系统碳库存在较快交换,周转时间较短。其碳储存量约为 2477 Gt C,主要分为植物碳库和土壤碳库,分别储存了  $500 \pm 100$  Gt 和 1500-2400 Gt C (Cao & Li, 2000; WBGU, 1998; Houghton, 2013)。陆地生物和土壤经过各种作用产生无机碳与有机碳,经河流每年向海洋输送约 0.9 Gt C (Cole *et al.*, 2007; Tranvik *et al.*, 2009)。

海洋是碳循环的另一个巨大碳库,储存碳量高达 38000 Gt,约为陆地生态系统碳库的 70 倍,是大气  $\text{CO}_2$  的汇(曲建升等, 2003)。海洋中的碳主要以溶解无机碳、溶解有机碳以及生物有机碳的形式存在,其中溶解无机碳占海洋碳库的 87% 以上。表层海水碳储量(700-1000 Gt C)较深层海域(37100 Gt C)小很多,但与大气圈存在活跃的交流,在短尺度时间内起主要作用。生物泵和溶解度泵作

用使得深层海域碳的周转时间长达千年，基本退出了表层海水和大气的碳交换过程 (Houghton, 2013; Zhang *et al.*, 2018)。

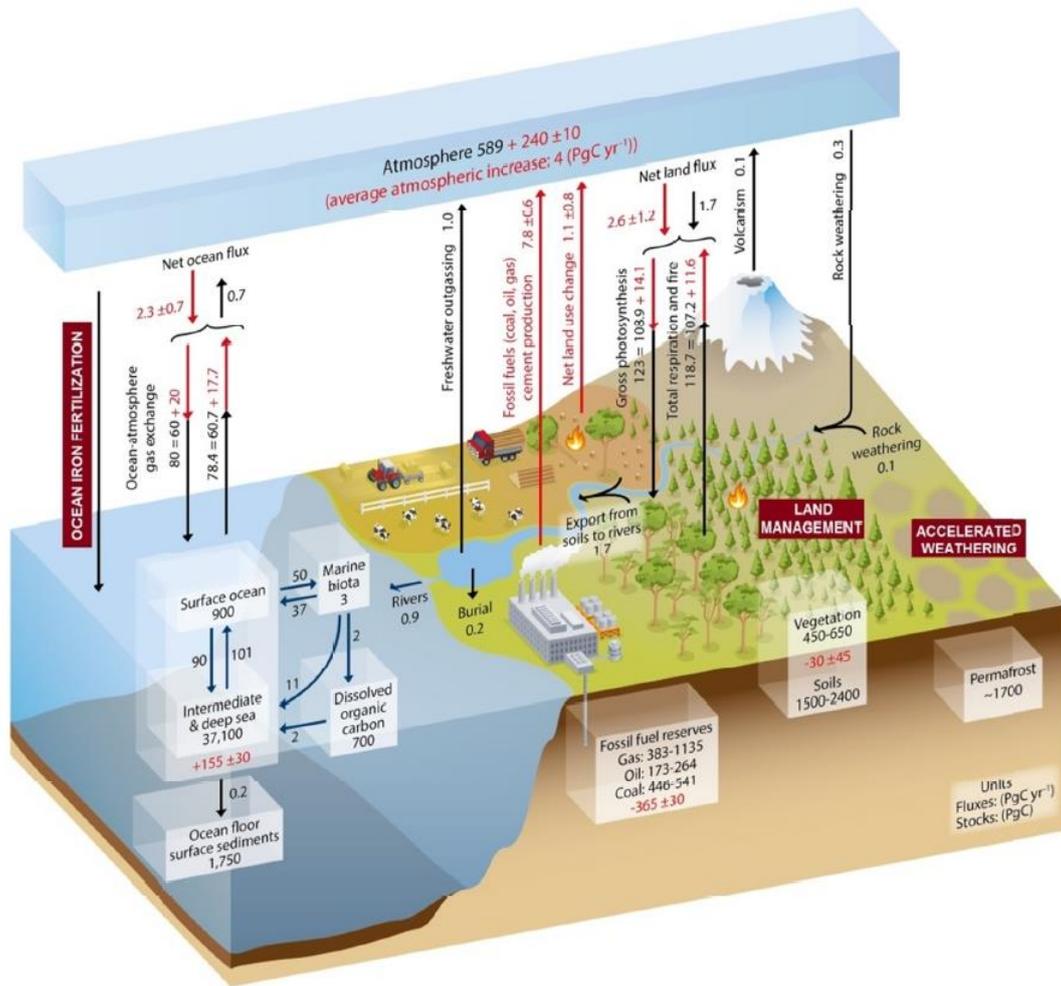


图 1-1 全球碳循环示意图

(黑色表示自然过程，红色表示人为过程，来源：National Academy of Sciences)

大气圈碳库储存了约 730 Gt C (IPCC, 2001)，主要为以  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  形式存在的含碳气体及气溶胶粒子。大气每年向海洋输送约 2.3Gt C (陈泮勤, 2004; Houghton, 2013)。虽然大气碳库储存量最小，却直接影响着全球生态系统的物质循环和能量流动。随着人类对化石燃料的使用和森林砍伐行为的加剧，碳作为人类活动的废弃物以  $\text{CO}_2$  形式不断进入大气中，基于  $\text{CO}_2$  的大量排放可能是导致全球变暖的重要影响因素这一认识，全球碳循环受到了广泛的关注 (Post *et al.*, 1990; Siegenthaler & Sarmiento, 1993; Zhang *et al.*, 2018)。过去 200 年人类活动已经明显地改变了全球碳循环 (Falkowski *et al.*, 2000)。工业革命以来，人类生产生活向大气中排放了大量的碳，同时人类对自然的改造 (诸如森林砍伐) 使得大

自然对碳的吸收能力下降,这些人为活动都导致全球大气中 CO<sub>2</sub> 浓度不断升高,据美国国家海洋和大气管理局下属夏威夷 Mauna Loa 观测站数据显示,2019 年 5 月大气 CO<sub>2</sub> 浓度达 414.66 ppm,这是地球有人类出现后的最高值(图 1-2)。人类活动向大气中排放的 CO<sub>2</sub> 等温室气体将导致大气温度升高,引起全球变暖(曲建升等, 2003; 秦大河, 2014)。20 世纪 80 年代开始实施的以全球变化为核心的国际地圈-生物圈计划(IGBP)推动了全球碳循环研究,人们逐渐认识到碳循环是连接诸如温室气体排放、土地利用、海平面上升等全球性环境问题的纽带(陈宜瑜等, 2002; 王中良等, 2011),碳循环已成为学术界研究的热点。

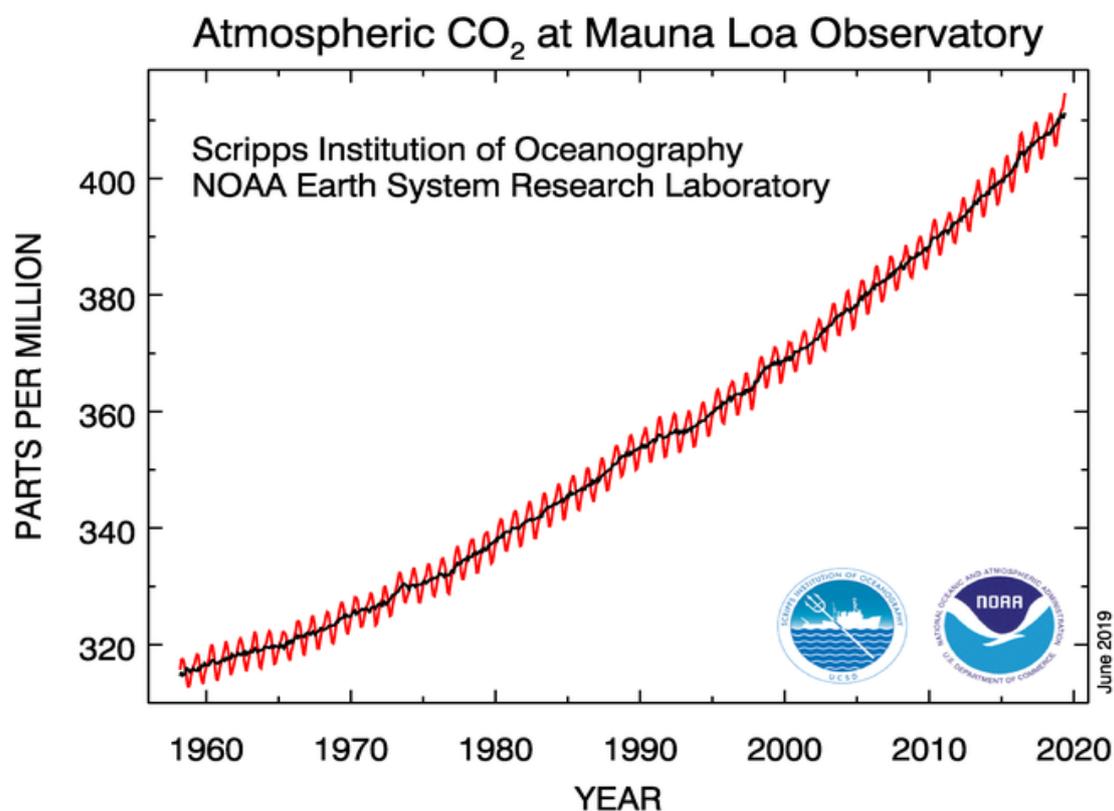


图 1-2 大气 CO<sub>2</sub> 浓度变化图-美国夏威夷 Mauna Loa 观测站  
(<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>)

## 1.2 湖泊碳循环研究

湖泊是陆地水生生态系统的重要组成部分,湖泊生态系统与陆地生态系统发生着频繁的物质、能量交换。湖泊碳循环不仅是全球碳循环的重要组成部分,在全球碳循环中发挥重要作用,是碳循环过程研究的热点(Cole *et al.*, 2007; Tranvik *et al.*, 2009, 2018)。湖泊是有机碳的活跃的处理,通过控制陆地和水生生态系统产生的有机碳的迁移转化,矿化分解和埋藏(Stimson *et al.*, 2017; Mccullough *et*

*al.*, 2018), 此外, 湖泊还对水体生源要素循环和富营养化起着重要控制作用 (Bratkič *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2018b)。

湖泊碳循环是全球碳循环的重要组成部分, 对全球碳的源和汇都有重要影响。一方面, 全球湖泊每年向大气释放  $\text{CO}_2$  量达 0.11 (变化范围 0.07-0.15) Pg C, 是河流每年向海洋输入无机碳量 0.26 Pg C 的一半 (Cole *et al.*, 1994, 2007)。据统计, 全球湖泊和水库 (其中湖泊占 91.3%) 面积仅为地球陆地面积的 2.2%, 但是湖库每年排放的  $\text{CO}_2$  量竟然达 0.32 Pg C。同时每年约有 0.15 (范围 0.06-0.25) Pg C 埋藏在湖库沉积物中, 其中湖泊埋藏量约为 0.09 (范围 0.04-0.18) Pg C (Raymond *et al.*, 2013; Mendonça *et al.*, 2017)。而海洋每年碳埋藏量仅为 0.14 Pg C (Dean & Gorham, 1998; Cole *et al.*, 2007; Zigah *et al.*, 2012a)。虽然全球湖泊面积仅为海洋总面积的 2%, 但是碳埋藏量却占海洋的 64%。

湖泊碳循环对氮、磷、硅等生源要素的循环过程和水生生态系统有重要影响。与湖泊富营养化密切相关的氮、磷、硅等生源要素的迁移转化过程往往以有机质为主要载体, 湖泊初级生产和有机质降解过程将湖泊碳循环与营养元素 (氮-磷-硅) 循环紧密耦合在一起 (Bratkič *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2018a)。浮游植物的生长过程必然伴随着营养元素的吸收, 而有机质降解过程则常常伴随着碳、氮、磷向水体的释放。大多数湖泊是异养的, 沉积封存的有机碳能够为湖泊提供碳和能源, 在湖泊碳循环中扮演着重要角色。

对湖泊碳循环过程的精细刻画不仅可深化对全球碳循环和碳收支的科学认识, 还有助于揭示与湖泊富营养化密切相关的氮-磷循环过程及控制因素, 进而为制定合理的湖泊富营养化防控策略提供科学指导。

湖泊水体中碳的存在形式主要有溶解无机碳 (Dissolved Inorganic Carbon, 简称 DIC)、颗粒无机碳 (Particulate Inorganic Carbon, 简称 PIC)、溶解有机碳 (Dissolved Organic Carbon, 简称 DOC) 以及颗粒有机碳 (Particulate Organic Carbon, 简称 POC)。对湖泊 DIC 和 PIC 的组成、迁移转化研究表明湖泊 DIC 主要由溶解的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  组成, 主要来源包括岩石风化和大气  $\text{CO}_2$  的溶解。而 PIC 主要由  $\text{CaCO}_3$  等碳酸盐矿物组成, 湖水 DIC 和 PIC 的转化主要受  $\text{CO}_2$  与碳酸盐矿物之间的溶解-沉淀平衡控制。湖泊有机碳 (DOC 和

POC) 是湖泊碳的关键组分。DOC 主要来源于土壤渗滤、污水排放及生物有机体分泌等 (Raymond and Bauer, 2001; Zigah *et al.*, 2011, 2012a; Morana *et al.*, 2014)。POC 则可分为外源输入和自生来源两部分, 外源输入包括陆源植物碎屑和土壤有机质, 自生来源包括水生维管束植物、浮游生物、藻类及其新陈代谢产物与残体等 (Zigah *et al.*, 2012a; McCullough *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2018b)。

湖泊碳循环模式如图 1-3 所示, 主要包括以下过程: 陆源含碳物质 (POC、DOC、DIC) 通过地表径流输入到湖泊 (A); 陆生植物通过光合作用固定大气  $\text{CO}_2$  (B); 大气湿沉降 (C); 湖泊季节性作用, 如冰冻-融化、混合-分层等 (D); 湖泊内源性生产 (E); 微生物降解 (F); 光降解 (G); 沉积物矿化分解 (H)。

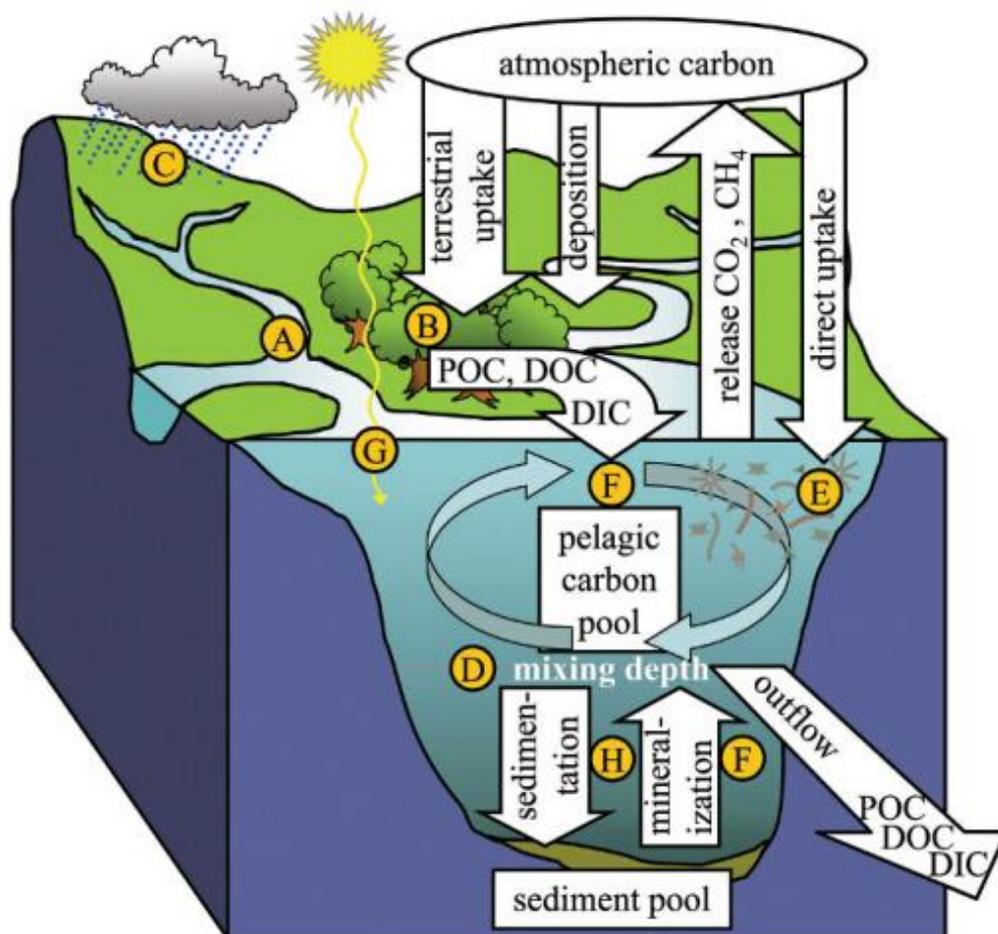


图 1-3 湖泊碳循环示意图 (Tranvik *et al.*, 2009)

关于湖泊碳循环的研究是从估算湖泊碳储库开始的。据 Downing 等 (1993) 研究估算, 贮存在湖泊的生物体有机碳大约为  $0.036 \text{ Gt a}^{-1}$ , 以溶解态有机碳 (DOC)

沉积率为 30% 计, DOC 将有  $0.015 \text{ Gt a}^{-1}$  沉积在湖泊中, 故全球范围内总有机碳 (TOC) 则有约  $0.051 \text{ Gt a}^{-1}$  滞留在湖泊中, 其中  $0.035 \text{ Gt a}^{-1}$  来源于大气  $\text{CO}_2$ 。Urban 等 (2005) 通过对 Superior 湖进行长达 3 年野外监测, 分析了有机碳库时空分布与光合作用、呼吸作用等速率, 揭示 Superior 湖为净异养型湖泊, 建立了 Superior 湖碳循环模型。Bastviken 等 (2011) 指出以往在计算生态系统碳收支平衡时未考虑湖泊等水生生态系统的作用, 湖泊可能是大气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的潜在源, 他们研究得出全球淡水湖泊每年向大气中排放的  $\text{CH}_4$  的量约为  $103 \text{ Tg}$ 。Knoll 等 (2013) 通过对北美 Acton 与 Burr Oak 两个水库沉积物碳埋藏、 $\text{CO}_2$  释放等碳通量的高分辨率对比研究, 发现温带水库是重要的有机碳库, 而对  $\text{CO}_2$  释放的贡献较小。Pacheco 等 (2013) 发现湖泊富营养化将对全湖碳收支产生重要影响。Kruger 等 (2016) 将多种同位素技术应用于湖泊有机碳迁移转化研究中。Hanson 等 (2014) 综合分析了已报道的湖泊碳循环研究, 并提出了未来湖泊有机碳循环研究方面需要解决的 10 个科学问题和研究框架, 包括湖泊外源负荷及其来源区分、有机碳负荷及其归宿、有机碳循环与其他营养元素之间的关系等。McCullough 等 (2018) 开发了一种湖泊生态系统有机碳动态质量平衡模型, 该模型包括了基于有机碳的外源和内源输入、沉积物长期埋藏, POC 分解产生 DOC、DOC 分解成  $\text{CO}_2$ 、向外输出等过程 (图 1-4)。

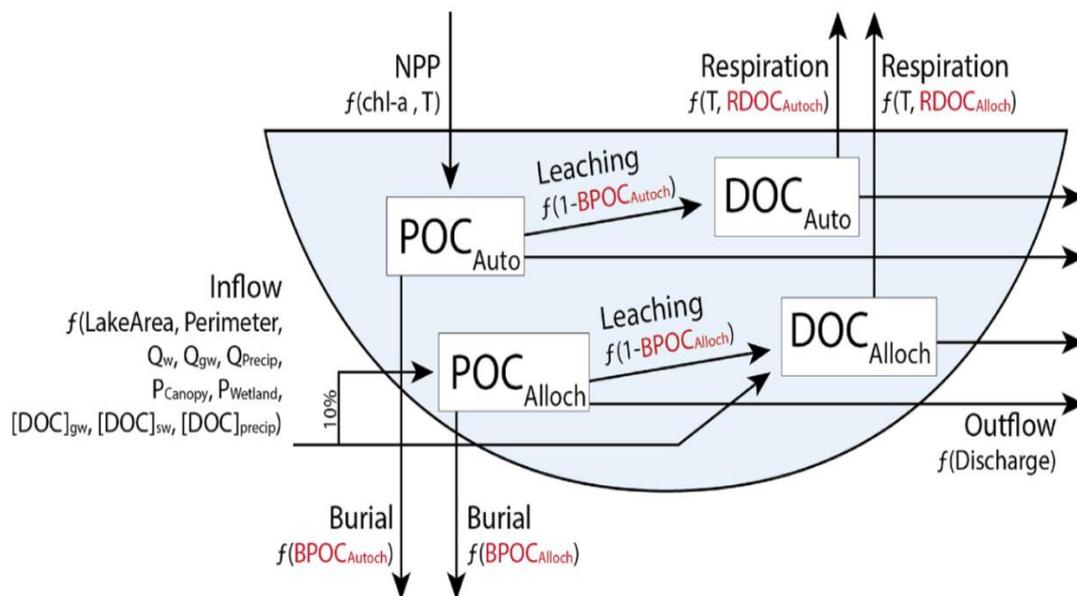


图 1-4 湖泊有机碳动态质量平衡模型 (McCullough *et al.*, 2009)

我国学者关于湖泊碳循环的研究开展较晚,但近年来对我国五个不同湖区湖泊水库的碳循环也开展大量研究。陈毅凤等(2001)对草海湖泊碳循环进行了研究,建立了草海湖泊碳循环的简单模式。杨洪(2004)对武汉东湖碳循环过程与碳收支进行了研究,估算了2003年4月至2004年3月东湖碳收支清单。喻元秀等(2008)通过对乌江梯级水库溶解无机碳碳同位素组成的研究发现,溶解无机碳碳同位素在一定程度上可用于示踪水库演化过程。张发兵等(2008)在垂直压缩三维水动力模型的基础上,建立了包括无机碳、有机碳、二氧化碳、浮游植物态碳、浮游动物态碳、鱼类态碳、沉水植物态碳、底泥中的有机碳、底泥中的无机碳、底泥间隙水中的有机碳和无机碳等状态变量的太湖碳循环三维模型。毛海芳(2009)对乌梁素海和岱海沉积物有机碳形态研究发现,湖泊沉积物中有机质的矿化作用大于腐殖化作用,草型浅水湖泊沉积物中腐殖质参与再循环的能力及其对湖泊生态系统碳循环的贡献大于藻型湖泊。金章东(2010)对青海湖溶解无机碳(DIC)输入和沉积物组成研究发现,近50年来,湖泊沉积物的碳累积速率主要取决于布哈河雨季输入的DIC通量变化,青海湖湖水的碳并不处在一个稳定的状态,碳酸盐过饱和的湖水很可能成为大气CO<sub>2</sub>的源,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>中的碳将随着湖泊水位的下降和温度的升高返回到大气中。吴庆龙等(2013)对湖泊有机碳的转化与微生物的关系及其对湖泊碳循环的影响进行研究,探讨了湖泊碳循环的微生物驱动机制。Liu等(2017)发现中国11个湖泊表层水DIC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 显示明显的差异,开放型湖泊DIC比封闭性湖泊具有更负的 $\Delta^{14}\text{C}$ 。根据简单的湖泊水循环模型显示水体DIC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 随着平均居留时间增加增加,最终接近大气CO<sub>2</sub>的 $\Delta^{14}\text{C}$ 。Su等(2018)研究发现青藏高原六个湖泊中浮游动物的 $\Delta^{14}\text{C}$ 是偏负的(-45‰~-264‰),而河流和湖泊中DOC和POC也是偏负的(-49‰~-569‰),说明浮游动物不但同化了老有机碳而且以利用偏负DIC合成的藻类和水生植物为主要食物来源。

### 1.3 碳同位素组成特征及其在环境示踪中的应用

#### 1.3.1 稳定碳同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) 特征及其应用

自然界中碳有三种同位素： $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ 。其中  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  为稳定同位素，丰度分别为 98.892% 和 1.108%； $^{14}\text{C}$  为放射性同位素，丰度为  $1.2 \times 10^{-10}\%$ ，其半衰期约为 5730 年。稳定碳同位素组成分析标准为 PDB，即产于美国南卡白垩系皮迪组 (Pee Dee Formation) 的拟箭石 (Belemnite)，通常以  $\delta^{13}\text{C}$  表示，单位为‰，用符号“ $\delta$ ”表示，R 表述为  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 。即：

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [ (R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} ] \times 1000 \quad (1-1)$$

自然界中碳库包括有机碳和无机碳，其稳定碳同位素组成差异明显，后者相对富集  $^{13}\text{C}$ 。 $\delta^{13}\text{C}$  变化范围约为 -90‰~+20‰。地表不同环境介质中稳定碳同位素组成分布在相对较小范围内，具体见图 1-5 (刘丛强, 2007; 何伟等, 2016)。

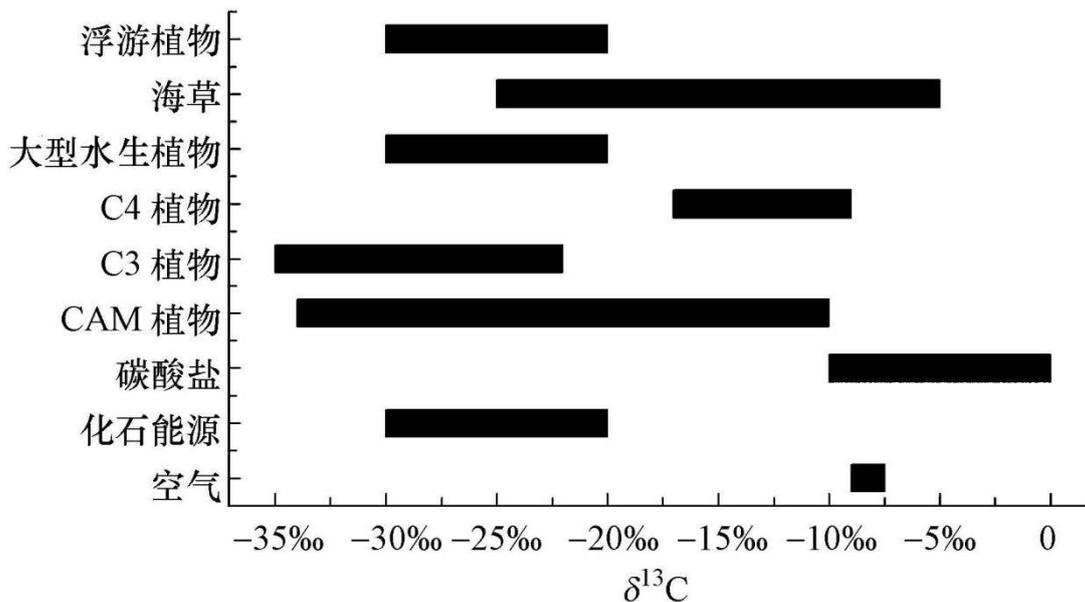


图 1-5 不同环境介质中稳定碳同位素组成分布图 (刘丛强, 2007; 何伟等, 2016)

地球上物质稳定碳同位素组成的变化遵循如下规律：1) 氧化碳富集  $^{13}\text{C}$ ，还原碳亏损  $^{13}\text{C}$ ；2) 大气  $\text{CO}_2$  平均  $\delta^{13}\text{C}$  为 -8‰；3) 海相沉积碳酸盐的  $^{13}\text{C}$  值变化范围很小 (-1‰~2‰)，平均值为 0‰，淡水沉积碳酸盐岩比同类海相岩石亏损  $^{13}\text{C}$ ；4) 深源火成碳酸岩和金刚石的  $\delta^{13}\text{C}$  值大多集中在  $(-5 \pm 2)\%$  (郑永飞和陈江峰, 2000; Hoefs, 2004)。

稳定碳同位素分馏机理主要包括：(1) 碳同位素交换引起的碳同位素分馏，即  $\text{CO}_2$ - $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{CaCO}_3$  体系， $\text{CO}_2$  气体与各种水溶碳酸根原子团之间的碳同位素交换反应使碳酸盐富集  $^{13}\text{C}$ 。气态  $\text{CO}_2$  溶于水形成溶解  $\text{CO}_2$ ，两者之间的碳同位素分馏受温度控制，温度越高，分馏越小。在  $0\sim 40^\circ\text{C}$  内，分馏值在  $-1\%$  左右，也即气态  $\text{CO}_2$  比溶解态  $\text{CO}_2$  的碳同位素比值低  $1\%$  (Wachniew, 2006)。溶解态  $\text{CO}_2$ - $\text{HCO}_3^-$  间的碳同位素分馏在  $0^\circ\text{C}$  时为  $-12.0\%$ ， $20^\circ\text{C}$  时为  $-9.5\%$ ，前者更富集重同位素； $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  间的碳同位素分馏在  $0^\circ\text{C}$  时为  $-0.7\%$ ， $20^\circ\text{C}$  时为  $-0.4\%$ ，后者更富集重同位素； $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CaCO}_3$  间的碳同位素分馏在  $0^\circ\text{C}$  时为  $-0.4\%$ ， $20^\circ\text{C}$  时为  $-0.7\%$ ，随温度的变化，后者由富集重同位素变为富集轻同位素 (刘从强, 2007)。(2) 生物过程中的动力学分馏，光合作用是最主要的动力学分馏机制，光合作用过程中  $^{12}\text{CO}_2$  键比  $^{13}\text{CO}_2$  键更易断裂，植物光合作用中优先吸收  $^{12}\text{CO}_2$ ，在 RUBP 酶作用下溶解  $^{12}\text{CO}_2$  优先参与生化反应，使得形成的有机质富集  $^{12}\text{C}$  (郑永飞&陈江峰, 2000)。

随着分析技术的进步， $\delta^{13}\text{C}$  早已应用于 Suess 效应、大气  $\text{CO}_2$  变化、估算海水 DIC 吸收率等研究中，在全球碳循环研究中越来越受到重视 (陈中笑和赵琦, 2011)。不同来源的有机质具有相异的稳定碳同位素组成， $\delta^{13}\text{C}$  是识别水体有机质来源的有效手段，因此  $\delta^{13}\text{C}$  已被广泛应用于海洋和河口等水生生态系统的研究，并提供了大量关于碳来源和迁移转化过程的宝贵信息。此外， $\delta^{13}\text{C}$  经常与  $\delta^{15}\text{N}$  联合应用于水环境介质中鉴别水体有机质来源 (Peterson *et al.*, 1985; Guo & Santschi, 1996; Wilkinson *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2019)、污水输入 (Holmes *et al.*, 2000; Hughes *et al.*, 2000; Roger, 2003)、食物链营养传输 (Vander *et al.*, 2001; Rautio *et al.*, 2007; Kruger *et al.*, 2016)、水环境中碳通量与收支 (Abreu *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2015) 等。Wilkinson 等将  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^2\text{H}$  相结合，对比研究了北美威斯康辛州和密歇根州 39 个高原湖泊陆源输入对湖泊有机碳的贡献，发现湖泊有机碳主要来源于陆源输入，湖泊是陆源碳向大气分解传输的重要通道 (Wilkinson *et al.*, 2013)。

我国研究人员应用  $\delta^{13}\text{C}$  在水体有机碳示踪方面也取得了一定的成果。魏秀国等 (2003) 利用  $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$  植物的  $\delta^{13}\text{C}$  值研究珠江水体 POC 的组成和来源，发现东江受控于  $\text{C}_4$  植物，北江受控于  $\text{C}_4$  植物而西江同时受  $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$  植物影响。侯

青叶等（2011）利用  $\text{C}_3$  植物和  $\text{C}_4$  植物具有不同的  $\delta^{13}\text{C}$  值，推测乌裕尔河 POC 主要源于未受玉米残体影响的深层土壤。王中良等（2011）通过分析水体 POC 和 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  特征，揭示天津地表水体 POC 主要来源于藻类活动和污水排放，DOC 主要来源于污水排放。梁越等（2014）结合水生植物  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  特征，对比分析了蚌湖和象湖 2 个不同类型湖泊水体无机氮与有机质来源。郭凯等（2015）对白石水库水体和沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  进行分析，发现白石水库水中和沉积物中的有机质主要来源于浮游生物和土壤有机质。Xu 等（2019）利用  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  对太湖水华期间 POM 来源研究发现藻类并不是 POM 的唯一来源，其对 POM 的平均贡献率为 57.2%。藻类来源 POM 的比例具有明显的季节性变化，主要受蓝藻生物量，营养成分和气象要素的影响。随着水深的增加，藻源贡献比例减少，陆源贡献逐渐增加，而由水动力条件引起的沉积物再悬浮也对水体 POM 有重要贡献。

### 1.3.2 放射性碳同位素组成 ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) 特征及其应用

放射性碳同位素  $^{14}\text{C}$  的来源主要有两种：一是天然源，由宇宙射线轰击大气中的  $^{14}\text{N}$  而生成 (Suess, 1958, 1968)，其反应式如下： $^{14}\text{N} + \text{n} \rightarrow ^{14}\text{C} + \text{p}$  (n 是中子，P 是质子)；二是人为源，由人类核试验产生。在大气层中， $^{14}\text{C}$  迅速与氧结合形成  $^{14}\text{CO}_2$ ，遍布于大气圈中，参与全球碳循环 (Libby, 1955; McNichol & Aluwihare, 2007)。在自然界中  $^{14}\text{CO}_2$  通过水-气交换作用和植物光合作用等过程进入地表生物圈、水圈等各个圈层，与其他各圈层的碳库发生交换，并参与全球碳循环过程 (图 1-6)。

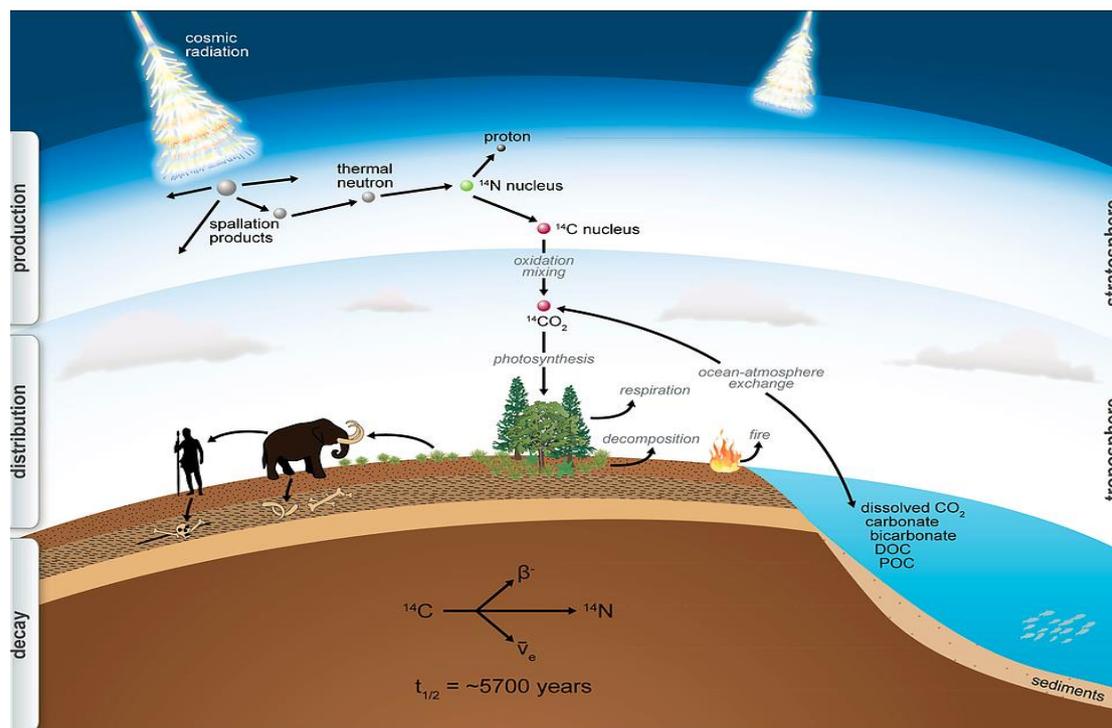


图1-6 碳14循环示意图 (Schuur *et al.*, 2016)

放射性碳同位素组成 ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) 在自然界中的分布特征如图1-7所示。当有机体衰老或死亡后, 与大气的碳交换停止, 随着时间流逝, 死亡有机体的 $^{14}\text{C}$ 浓度逐渐降低, 考虑到地质年代, 沉积岩中的碳酸盐 $^{14}\text{C}$ 浓度实际上为0, 即 $\Delta^{14}\text{C}$ 为-1000‰。在其他无机碳源中也观察到较低的 $^{14}\text{C}$ 浓度, 比如水体DIC和通过火山活动释放的 $\text{CO}_2$ 。虽然水生生态系统中 $^{14}\text{C}$ 浓度普遍低于现代大气环境, 但是水体不同有机碳和无机碳库之间的 $^{14}\text{C}$ 浓度仍然存在较大差异, 主要是由于多种来源碳混合造成的复杂性。随着深度增加, 海洋中POC和DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 越负 (Larsen *et al.*, 2018)。人类活动造成环境中 $^{14}\text{C}$ 浓度发生了显著变化。工业革命以来, 化石燃料的燃烧向大气中释放出大量偏负的 $^{14}\text{CO}_2$  (Suess效应), 导致大气 $^{14}\text{CO}_2$ 浓度持续降低。20世纪50~60年代的人类核试验又导致大气 $^{14}\text{C}$ 浓度急剧增加, 非常偏正的 $^{14}\text{C}$ “bomb spike”信号进入了大气碳库和食物链。随后由于核试验的禁止, 大气 $^{14}\text{CO}_2$ 浓度又急剧下降。有机和无机碳库中 $^{14}\text{C}$ 浓度与当前大气中 $^{14}\text{C}$ 浓度存在差异, 这主要取决于它们的停留时间、与其他碳源的交换程度及核爆“bomb spike”效应 (Schuur *et al.*, 2016; Larsen *et al.*, 2018)。

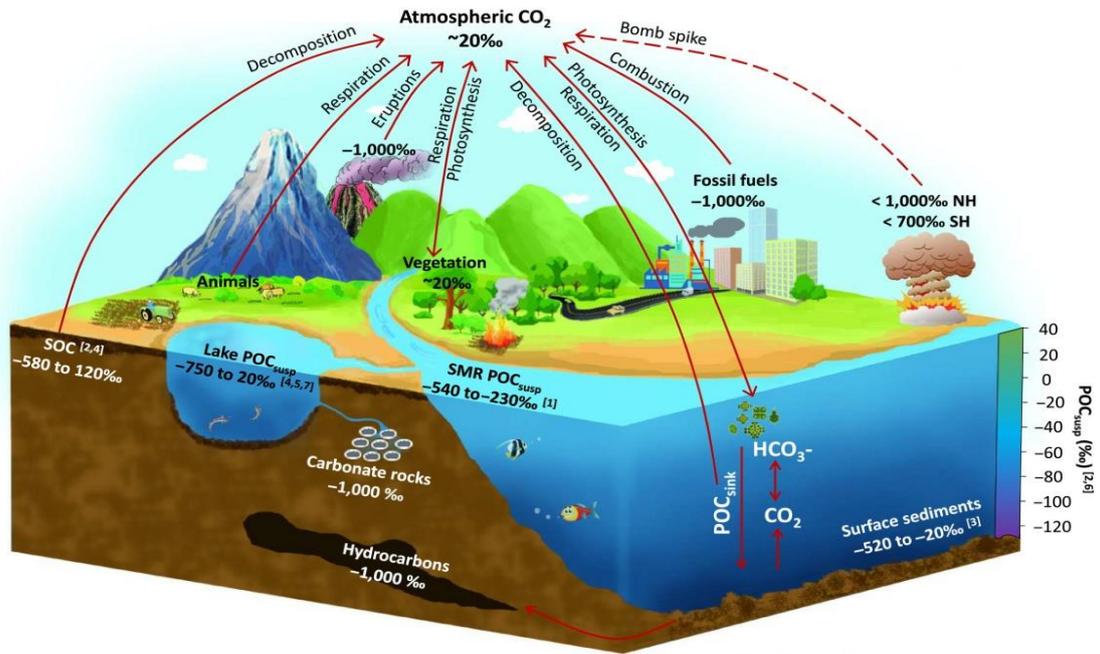


图1-7 放射性碳同位素 ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) 在自然环境中的分布 (Larsen *et al.*, 2018)

活体植物的  $^{14}\text{C}$  信号与其吸收利用的碳源 (如大气  $\text{CO}_2$ ) 的  $^{14}\text{C}$  信号保持一致, 一旦植物死亡, 植物体与周边环境的碳交换作用即停止, 只有  $^{14}\text{C}$  的衰变而没有新  $^{14}\text{C}$  的补充, 放射性碳衰变计时开始 (Bauer & Bianchi, 2011)。因此, 通过测定样品中放射性碳的含量, 经国际  $^{14}\text{C}$  标准样品的校正, 即可计算出有机体死亡的时间。由于  $^{14}\text{C}$  的半衰期为 5730 a, 经过大约 10 个半衰期后样品中的放射性碳就所剩无几, 因此年龄大于 6 万年的有机质几乎不含  $^{14}\text{C}$  (Petsch *et al.*, 2001; McNichol & Aluwihare, 2007; Schuur *et al.*, 2016)。放射性碳的测定通常是通过测定样品中  $^{14}\text{C}$  与  $^{12}\text{C}$  的比值 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) 并与已知现代  $^{14}\text{C}$  年龄的国际  $^{14}\text{C}$  标准 (常用的是 1950 年生产的具有 95% 天然  $^{14}\text{C}$  浓度的草酸) 进行比较, 表述为样品  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  与国际  $^{14}\text{C}$  标准的比值 F:

$$F = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}} \quad (1-2)$$

为校正大气中  $^{14}\text{C}$  浓度变化以及植物碳同位素分馏对样品  $^{14}\text{C}$  浓度的影响, 公式 (1-2) 中样品 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) 比值需校正到其稳定同位素  $\delta^{13}\text{C}$  值为 -25‰、对应 1950 年时的值。样品的  $^{14}\text{C}$  年龄可根据 F 值直接计算 (Stuiver *et al.*, 1977; McNichol & Aluwihare, 2007; Schuur *et al.*, 2016) :

$$^{14}\text{C} \text{ 年龄} = -8033 \times \ln F \quad (1-3)$$

为了研究的方便，地球化学家常常采用 $\Delta^{14}\text{C}$ 值，即样品 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) 比值偏离国际 $^{14}\text{C}$ 标准的千分数：

$$\Delta^{14}\text{C} = [({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{standard}} - 1] \times 1000 \quad (1-4)$$

如前所述，除宇宙射线产生的天然 $^{14}\text{C}$ 外，人类核试验也是 $^{14}\text{C}$ 的另一个重要来源。20世纪50~60年代，核试验使北半球大气层中的 $^{14}\text{C}$ 浓度增加了近一倍（McNichol & Aluwihare, 2007; Bauer & Bianchi, 2011），使得传统的 $^{14}\text{C}$ 计年方法变得复杂。但另一方面，核试验所产生的 $^{14}\text{C}$ 峰给自然碳库增加了一个有用的现代标记，将 $^{14}\text{C}$ 的应用从过去主要用于百年-万年尺度的计年拓展到可用于现代年-十年尺度的表生地球化学过程研究和物质来源示踪（McCallister *et al.*, 2004; McNichol & Aluwihare, 2007; Bauer and Bianchi, 2011; Zigah *et al.*, 2011, 2012a; Xu *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018b; Larsen *et al.*, 2018）。

在示踪有机碳来源和迁移转化过程方面， $\Delta^{14}\text{C}$ 具有明显优势：（1）有机质的 $\Delta^{14}\text{C}$ 具有更宽的变化区间（-1000‰~+250‰），远大于 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围（-32‰~-12‰），这可能为区分有机碳的来源提供了一个更灵敏的方法（Raymond & Bauer, 2001a; Bauer, 2002; McCallister *et al.*, 2004; Larsen *et al.*, 2018）。（2）有机质的 $\Delta^{14}\text{C}$ 不受后期有机质结构改变所影响，保留了可靠的碳来源信号（即吃什么是什么），有利于开展示踪研究（Raymond & Bauer, 2001a, 2001c; Aluwihare, 2007; Zigah *et al.*, 2011）。（3）在 $\Delta^{14}\text{C}$ 的分析测试和计算过程中，已经对植物碳同位素分馏进行了校正，因此特定物质的 $\Delta^{14}\text{C}$ 只随时间发生变化， $\Delta^{14}\text{C}$ 不仅提供碳库来源信息，还提供了年龄与居留时间等独特信息（McNichol & Aluwihare, 2007; Bauer & Bianchi, 2011; Zigah *et al.*, 2012a; Larsen *et al.*, 2018）。（4） $\Delta^{14}\text{C}$ 是线性变量，可直接应用于同位素混合模型计算，有利于对有机碳来源的定量区分（McNichol & Aluwihare, 2007; Zigah *et al.*, 2012b）。

正是由于在示踪有机碳来源和迁移转化过程方面的独特优势， $\Delta^{14}\text{C}$ 已被广泛应用于海洋（Bauer *et al.*, 2002; McNichol & Aluwihare, 2007; Walker *et al.*, 2016）、河口（Raymond & Bauer, 2001a, 2001b; Bauer & Bianchi, 2011）、河流（Raymond & Bauer, 2001a; Marwick *et al.*, 2015; Xue *et al.*, 2017）等水生生态系统的研究，并提供了大量关于碳来源与迁移过程的宝贵信息。例如，发现海洋POC比DOC

能更快地从表层进入深层海水；河口DOC相对于POC更加富集 $^{14}\text{C}$ ，但海水却是POC比DOC更富集 $^{14}\text{C}$ ，表明河口和海洋DOC、POC的来源和迁移转化存在显著差别（Raymond & Bauer, 2001a; Bauer & Bianchi, 2011）。目前只有少量研究利用 $\Delta^{14}\text{C}$ 在湖泊环境中示踪DOC和POC来源和循环过程（Zigah *et al.*, 2011, 2012a, 2012b; Kruger *et al.*, 2015; Keaveney *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2018b）。

这些研究提供了一些大型湖泊水体DOC、POC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 数据，而且也获得了一些很有价值的新认识。研究发现浮游动物优先摄食湖泊初级生产形成的藻类有机质，排斥陆源有机质（McCallister & Giorgio, 2008）。Superior湖水体DOC是半活性的，其周转时间远小于海洋，水体DOC相对于POC更加富集 $^{14}\text{C}$ ，这一现象与海洋相反（Zigah *et al.*, 2011），湖泊下层滞水带POC具有比表层湖水更负的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值，即更老的年龄，这些老碳主要来源于沉积物释放，反映了沉积物再悬浮释放对水质和生态系统具有重要影响（Zigah *et al.*, 2012b; Chen *et al.*, 2018b）；陆源POC在水体中沉降更快，而藻源POC在水体中停留时间更长，对水生生态系统产生更持续的影响（Chen *et al.*, 2018b）。

## 1.4 湖泊有机碳及其来源示踪方法

湖泊水体中有机碳的存在形式有三种：溶解有机碳、颗粒有机碳和挥发性有机碳，而由于挥发性有机碳具有含量低、易挥发等特点，目前对其取样、分离和保存尚未找到可靠和统一的方法（Bauer & Bianchi, 2011）。按照过滤操作划分，通过  $0.7\mu\text{m}$  滤膜的为溶解有机碳（DOC），留在滤膜上的为颗粒有机碳（POC）。

### 1.4.1 湖泊颗粒有机碳（POC）研究

水体中的颗粒有机碳从广义上是指从最小的胶体颗粒到浮游生物、鱼等大颗粒物质。McCallister 等（1961）指出，东北太平洋表层水体中非生命 POC、浮游植物、浮游动物和鱼的浓度比为 125:20:2:0.02。由此可见，大颗粒物质所占的比重相对很小，因此可以忽略不计。而  $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$  的粒径大约也是在光学显微镜下能详细观察到沉降物质的最低界限，它处在能发生沉积而不显示任何明显布朗运动的颗粒范围的下端。因此在实际操作中，POC 一般采用孔径为  $0.7\mu\text{m}$  滤膜过滤收集，保留在滤膜上的颗粒物所含有有机碳称为 POC。这种操作上的定义忽

略了粒径小于滤膜孔径而过滤不到的那部分小颗粒物质,以及滤膜不能收集到的像螃蟹、虾和鱼之类的大颗粒物。

POC 来源比较复杂,按照来源途径大致分为陆源输入、水体自生、沉积物再悬浮等 (Zigah *et al.*, 2011; Adams *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2018b)。陆源包括河流输入与大气沉降。河流输入 POC 主要源于流域植物碎屑、土壤有机质及人类活动排放等;大气沉降是大气中有机质通过降雨、干沉降等方式进入湖体。对于面积较小的湖泊,该部分可忽略不计。水体自生 POC 包括浮游植物、浮游动物及其残骸碎屑、粪便、分泌物及微生物。浮游植物通过光合作用生产了大量 POC,而这些 POC 又不断地被浮游动物摄食和微生物分解。微生物也是 POC 的重要组成部分,在加利福尼亚海盆和台湾浅滩上升流区,细菌有机碳占总 POC 的 10% 以上 (Azam, 1992; Zheng, 1993),但在 Superior 细菌对 POC 的贡献比例很小,基本可以忽略不计 (Zigah *et al.*, 2012b)。湖泊底部沉积物在受到风浪、湖流、地表径流或底栖动物扰动等外部干扰时,就会发生再悬浮作用重新进入水体。此外,水体 DOC 吸附于无机矿物上,形成有机聚合物,也是 POC 的一个重要来源 (Bianchi, 2007)。

湖水 POC 在整个湖泊碳循环与生态系统中举足轻重,在一定程度上控制着水体溶解有机碳 (DOC)、胶体有机碳 (COC) 以及溶解无机碳 (DIC) 的生物地球化学行为,而且还是生物摄食—代谢的主体,对湖泊生态系统食物链结构影响巨大。湖泊 POC 对湖泊碳循环、能量流动其重要作用,还控制着营养元素(氮、磷、硅)、重金属及有机污染物的迁移转化过程 (Walling, 2005; Adams *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016)。POC 对水生生态系统微生物循环、沉积作用、元素生物地球化学循环及颗粒动力学都具有重要意义。

大多数水生生态系统尤其是海洋和大型湖泊(面积大于 10000 m<sup>2</sup>)中, POC 含量通常远小于 DOC;但在河流和河口系统中, POC 与 DOC 含量属于同一个数量级 (Richey *et al.*, 1990; Fisher *et al.*, 1998)。Th 同位素研究结果表明悬浮 POC 的居留时间一般为 5~10 年,因此认为悬浮 POC 具有现代  $\Delta^{14}\text{C}$  值, POC 在海洋碳循环中占据十分重要的地位,有机物主要以 POC 的形式由透光层向沉积物运移 (McNichol & Aluwihare, 2007)。Bauer 等 (2002) 对大西洋 POC 的时空分

布研究发现夏季 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值随水体深度增加呈偏负趋势。Zigah 等 (2011, 2012b) 对 Superior 湖 POC 的浓度和碳同位素组成研究发现, Superior 湖水体 POC 的主要来源为藻源有机碳, 其次为沉积物再悬浮有机碳, 陆源有机碳和细菌来源有机碳贡献较小, POC 的碳同位素值亏损主要是沉积物再悬浮作用释放出老碳造成的。

近年来, 国内学者也开始重视对水环境中 POC 的研究, 目前的研究多集中在海洋和河流, 对湖泊水体 POC 的研究开展的还比较少。魏秀国等 (2003) 研究了珠江水体 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  的组成及分布特征, 发现东江受  $\text{C}_4$  植物影响最大, 北江受  $\text{C}_3$  植物影响较大, 而西江同时受两种植物的影响。Tao 等 (2009) 利用  $\delta^{13}\text{C}$  值研究贵州沅江 POC 来源时发现清水江 POC 主要来自藻源有机碳-藻类光合作用的产物。程君等 (2011) 研究了黄东海 POC 的时空分布特征和来源, 黄东海 POC 呈现出近岸浓度较高而远岸浓度较低的特点, 远岸 POC 的来源呈现海洋的性质, 主要来源于海洋自生; 近岸 POC 的来源主要源于陆源输入。徐丹等 (2014) 对百花湖分层期水体有机碳研究发现水体 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值随水体深度增加呈偏负趋势, 上下层水体藻类生产力差异和沉积物再悬浮作用可能是导致该现象的主要原因。郭凯等 (2015) 对白石水库水体颗粒物有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  进行分析, 发现白石水库水体有机质主要来源于浮游生物和土壤有机质。

#### 1.4.2 湖泊溶解有机碳 (DOC) 研究

溶解有机碳 (DOC) 通常是指能够通过  $0.1\text{-}0.7\ \mu\text{m}$  滤膜的一类有机化合物, 在水体中主要以溶解性有机物 (DOM) 形式存在, 是浮游细菌生长的重要碳源。广义上, 溶解性有机质包含一切溶解于水中的有机化合物, 以分子大小划分为小分子化合物的单糖、氨基酸等, 大分子化合物的多糖、蛋白质、木质素和腐殖质等; 狭义上, 溶解性有机质多指生物代谢物或残体分解产生的大分子化合物或大分子降解物, 如溶解性有机质主要成分腐殖质 (胡敏酸、富里酸和非腐殖化有机物) (Thurman, 1985; 吴丰昌, 2010)。DOC 按其来源可分为内源性和外源性 DOC。内源性 DOC 主要来源于浮游植物光合作用产物的释放以及内源性碎屑物质的分解, 外源性 DOC 主要来源于流域的陆源输入。DOC 一部分通过呼吸作用被分解为  $\text{CO}_2$  形式被释放, 另外一部分被颗粒物吸附, 下沉到底沉积物或最终进入食

物链 (Jansson *et al.*, 2007)。

地表水体中 DOC 浓度较低, 通常未达到元素分析、化学键 (官能团) 分析等表征技术所需要的质量, 大量的无机盐离子也会影响到仪器表征。虽然有些表征手段如光谱法可以对溶解性有机质的特征进行一定程度的表征, 但得到的结果并不精确。因此水体中的溶解性有机质分离与提纯方法尤为重要, 表 1-1 对比了不同分离与纯化方法的优缺点。

表 1-1 溶解性有机质分离、富集与纯化方法及其优缺点 (何伟等, 2016)

方法	优点	缺点
膜过滤技术 (微滤超滤、纳滤、透析和反渗透)	依据孔径分离, 高效和大量	无机离子难除去, 膜污染
非离子大孔树脂	pH 范围宽, 可再生树脂, 大量, 高负载	不可逆吸附, 柱流失, 解析需高 pH 淋洗液
离子交换树脂	离子, 大量, 高负载	再生能力弱, 柱流失, 不可逆吸附
冷冻干燥	保护结构	较慢, 需大量预处理, 无法直接获得有机质
真空旋转蒸发	常温保护结构, 浓缩较快	无机离子难排除
吸附 (如 C18)	排除无机盐类	部分物质溶解少, 部分不可逆吸附
氧化铝	高吸附, 无有机物渗出	不可逆吸附, 化学变化
活性炭	高吸附	强不可逆吸附, 生物淤积

DOC 是具有复杂化学组成和分子结构的混合物, 普遍存在于自然水体中 (Xu & Guo, 2017)。DOC 是大多数水系统中的一种重要的还原碳库, 并且是异养微生物的能量来源 (Volk *et al.*, 1997; Muylaert *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2018)。研究表明, 微生物的呼吸作用消耗 DOC, 因此 DOC 库可能是微生物活动的最大食物来源 (Hobbie, 1992), 13% 的内源性 DOC 支持了 30%-65% 的细菌生长代谢活动 (Kragh *et al.*, 2006)。水体 DOC 还是连接生命形态碳和无机碳的关键纽带, 对食物网中碳循环和能量传递起重要作用, 又与营养元素、有机污染物、痕量元素等迁移转化过程密切相关 (Riedel *et al.*, 2013, Mann *et al.*, 2015; Hitchcock *et al.*, 2016), 是全球碳循环与全球气候变化的潜在指示剂 (Dautović *et al.*, 2017)。DOC 在全球碳循环中的重要性体现为 DOC 是海洋和大型淡水系统中最大的有机碳汇 (约 90%), 并且是地球上最大的活性碳汇之一。因此, DOC 碳汇的变化对

于全球生物地球化学系统具有重要影响。水环境中 DOC 向大气  $\text{CO}_2$  转化的速率及程度的变化对于局部、区域内及全球范围内的气候变化都有重要的指示意义。DOC 一定程度上影响着营养元素循环和水体生物地球化学过程。DOC 不仅是异养细菌和浮游生物的食物源, 而且还能降低中波紫外线的伤害、保护 DNA 和色素, 也是 pH 缓冲剂, 可调节污染物和微量金属元素的毒性与生物可利用性 (Hedges *et al.*, 1992; Balakrishna *et al.*, 2006; Klaminder *et al.*, 2006)。

DOC 是湖泊水体有机碳的主要存在形式, 是连接水体初级生产和呼吸作用的桥梁, 为湖泊微生物提供营养物质和能源。研究表明天然有机质中溶解性有机质占到 97.1%, 而且由光合作用产生的颗粒有机碳 (POC) 又有一半经过生物化学作用转化成 DOC (Anderson & Tang, 2010)。湖泊水体 DOC 不仅是水体微生物的碳源, 而且对营养元素的生物地球化学循环过程有重要影响。湖泊水体 DOC 主要包括小分子的单糖、氨基酸等, 大分子的多糖、蛋白质、木质素、腐殖质等 (吴丰昌, 2010; Bauer & Bianchi, 2011), 其主要来源包括: 陆源输入、藻类与水生植物分解、沉降颗粒物的分解、沉积物释放、流域废水排放等 (Raymond & Bauer, 2001; Zigah *et al.*, 2011; Morana *et al.*, 2014; 叶琳琳等, 2014), 细菌分解 (Bauer & Bianchi, 2011) 等。大气湿沉降也是 DOC 的重要来源, 甚至在某些地区, 降雨输入对水体 DOC 的贡献与河流输入相当 (Monteith *et al.*, 2007; Xing *et al.*, 2019)。DOC 的汇主要包括: 通过食物链进入更高营养级、随颗粒物沉降并被埋藏、通过光化学和微生物矿化, 以  $\text{CO}_2$  形式排放至大气 (Coppola *et al.*, 2014; Vachon *et al.*, 2016)。

Urban (2005) 对 Superior 湖泊碳循环的研究发现 DOC 库存 17 Tg 碳, 其居留时间约为 8 年, 明显短于湖泊水力停留时间 (170 年), DOM 的 C/N 值表明 DOM 主要来源于陆源。Zigah 等 (2011, 2012a) 对 Superior 湖水体有机碳及其同位素特征进行了深入研究, 发现: (1) 分层期水体 DOC 浓度随水体深度的增加而升高, 混合期上下水体 DOC 浓度混合均匀; (2) 分层期 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值未表现出显著的空间变化; (3) DOC 的周转时间  $\leq 60$  年, 湖泊水体 DOC 是半活性的, 其周转周期远小于海洋。一些研究联合应用同位素质量平衡法进行了富营养化水库 DOC 来源辨识 (Pierson-Wickmann *et al.*, 2011)。总体来看, 现有研究对湖泊 DOC 的控制因素及来源仍缺乏系统深入的认识。

国内关于 DOC 方面的研究常见于海洋、河流等，湖泊 DOC 研究较少。张婷等（2011）对黄东海 DOC 的分布特征进行了研究，发现 DOC 浓度在平面上呈现近岸浓度高、远岸浓度低的特点，垂直方向上除底层外，DOC 浓度呈现随深度增加而降低的特点。黄道建等（2012）研究了大亚湾 DOC 的时空分布，研究表明大亚湾 DOC 浓度的季节变化趋势为：夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季，并且发现浮游生物对大亚湾 DOC 浓度的影响不明显。王骏博（2015）研究了 DOC 湿氧化-质谱法分析  $\delta^{13}\text{C}$  的方法，并对比分析了九龙江春夏季水体 DOC 来源及其控制因素。黎文等（2006）利用 C/N 比值对 DOC 的浓度趋势进行研究，表明 DOM 发生了降解，而且湖泊水体分层会对 DOM 的迁移转化产生影响。Li 等（2008）利用 Chl-a 和 C/N 值等分析百花湖和红枫湖 DOC 的来源，发现湖泊水体 DOC 来源于陆源输入和藻类活动。王中良等（2011）对天津地区地表水中的 POC 和 DOC 的来源进行了探讨，发现天津地表水 POC 主要来源于城市污水释放和水体自身的浮游植物，DOC 主要来源于污水排放。Song 等（2018a, 2018b）系统地评估了中国五大湖区 367 个湖泊 DOC 浓度和储量的空间分布特征，发现人类活动对中国内陆水体中溶解性碳的分布及储量具有较大影响。咸水湖 DOC 浓度（50.5 mg/L）明显高于淡水湖泊（8.1 mg/L）。人类活动导致的富营养化可能会增加湖泊 DOC 水平，促进藻类生长和有机碳的积累。青藏高原湖泊水体的 DOC 储量最大（13.39 Tg），其次是蒙新高原湖泊群（1.75 Tg），云贵高原湖泊水体的 DOC 储量最小（0.13 Tg）（图 1-8）；全国水库水体中的 DOC 储量为 1.54 Tg（图 1-9）。

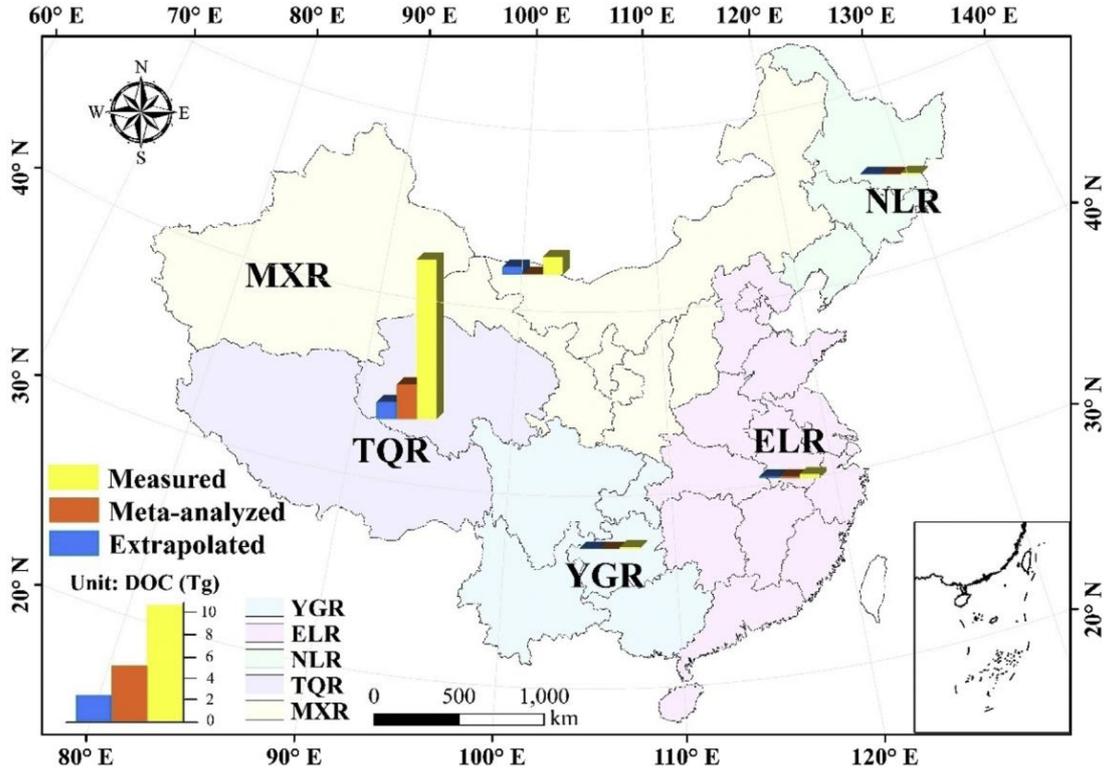


图 1-8 中国五大湖区湖泊水体 DOC 储量 (Song *et al.*, 2018a)

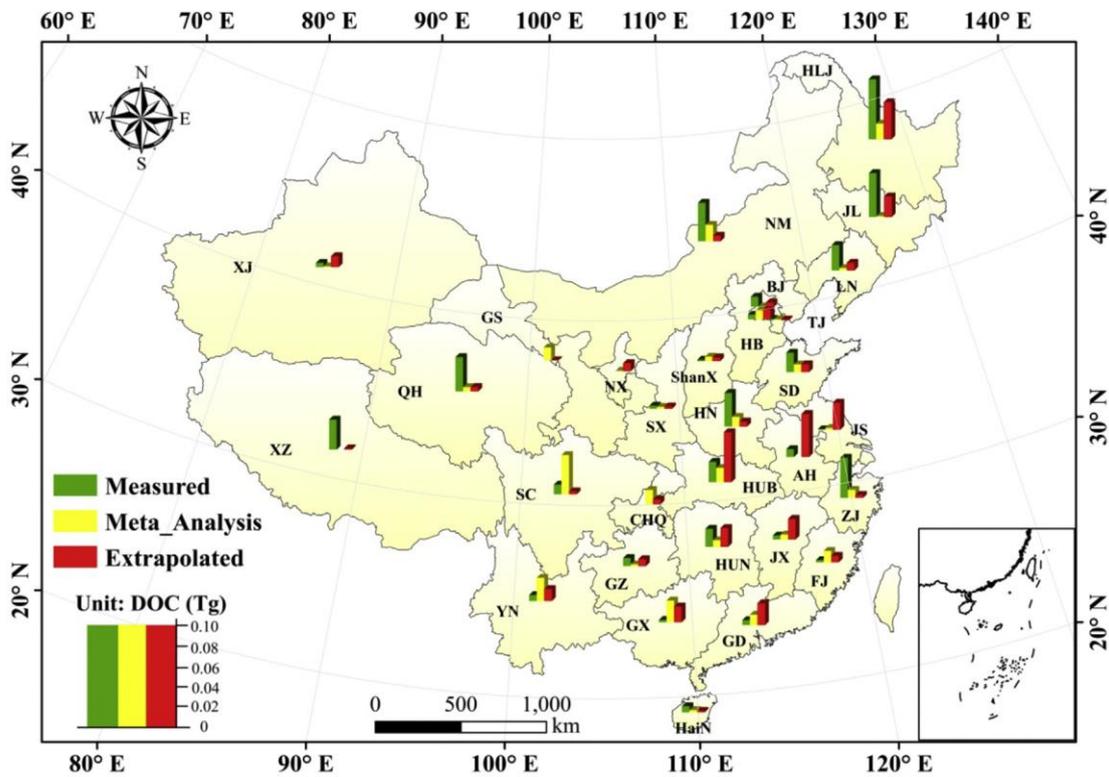


图 1-9 中国各省水库水体 DOC 储量 (Song *et al.*, 2018a)

### 1.4.3 有机碳来源示踪方法研究

由于来源的复杂性、具有不同的规模及分子分布形式、不同的成岩转化及生物地球化学沉积等多种因素的控制导致了有机碳来源和循环十分复杂(Hedges, 1992; Guo *et al.*, 1996; McCallister *et al.*, 2004; Beaupre & Druffel, 2007, 2009; Bauer & Bianchi, 2011; Chen *et al.*, 2018b)。常用的有机碳来源示踪方法如下:

#### (1) 光谱特征

荧光光谱分析法是进行物质分析的主要光学方法之一,具有较高的灵敏度、较快的分析速率、高的选择性、所需样品少和对样品结构无损害等特点,因此常被用于研究河流湖泊海洋湿地中不同来源的有机质。荧光光谱仪(FS)常用于表征可以激发获得荧光的溶解性有机质,可反映的物质包括类胡敏素物质、类富里酸物质、类蛋白质物质等(Henderson *et al.*, 2009; Lv *et al.*, 2019)。目前,对有机质来源进行识别的荧光光谱法很多,如荧光激发光谱、荧光发射光谱以及三维荧光光谱等(傅平青等, 2004)。Zhang等(2013)利用吸光系数 $a_{350}$ 说明浮游植物和大型水生植物产生溶解性有机质的差异,前者该值为 $0.5 \text{ m}^{-1}$ ,而后者该值达到 $28 \text{ m}^{-1}$ 。溶解性有机质的三维荧光解析得到不同的组分,类胡敏酸和类富里酸主要来源于陆源性植物代谢物或生物残体(外源性),而类蛋白或类氨基酸主要来源于水生生物(藻类、大型水生植物)的代谢或生物残体(内源性)(Lapierre & Frenette, 2009; 卢松等, 2015)。

紫外可见光谱特征在反映溶解性有机质本身性质(共轭体系、腐殖化程度、腐殖物质组成变化)基础上可反映其来源。光谱斜率比值较低说明高分子量、芳香性强及维管束植物产生溶解性有机质的输入是重要的来源指标(Spencer *et al.*, 2012; 卢晓漩等, 2018)。核磁共振技术(NMR)已广泛应用于溶解性有机质的表征,可定性或定量测定溶解性有机质不同类型碳(脂肪基团碳、羧基碳、羰基碳、芳香基团碳等)及不同类型氢(脂肪基团氢、羧基氢、羟基氢、芳香基团氢等)(Zigah *et al.*, 2014; Nebbioso & Piccolo, 2013; Moody *et al.*, 2018)。

## (2) 生物标志物

生物标志物存在于现代和古代沉积有机质、原油、煤等有机矿产中, 来源于活生物体的比较稳定、复杂的有机化合物, 能保持原有生物碳骨架等相关信息。随着近年来分子生物学和分子有机地球化学的发展, 生物标志物分析技术已被广泛应用于有机质来源解析 (吴丰昌, 2010; Bale *et al.*, 2016)。作为一种新的地球化学指标, 生物标志物具有来源明确, 在地质年代中能够稳定存在等特点, 可以用来重建过去的环境和生态 (丁玲等, 2007)。类脂化合物是目前研究最多的生物标志物, 主要包括正烷烃、脂肪酸、酮、醇、醛及甾、萜等。通常高等植物的类脂化合物 (脂肪酸、正构烧烃以及烷醇) 的碳数一般为 24-36, 具有强烈的奇碳优势 (Eglinton & Hamilton, 1963), 而细菌、浮游生物等的脂肪酸或正构烷烃一般以短链为主 ( $<C_{20}$ ), 而来源于水生藻类的正烷烃分布在  $C_{17}$ - $C_{21}$  之间, 无明显的奇偶优势 (Han *et al.*, 1968)。生物标志物对陆源植物的针对性更强, 因此在区分陆源植物方面更加准确可靠。另一类被利用的脂类化合物是甘油二烷基甘油四醚脂类化合物 (GDGT), 这类化合物最早被应用于海洋柱状沉积物中, 用来反映古气候变化。该指标的优势是这些化合物是大分子化合物, 相对难降解, 可以在沉积物中经历长时间的保存。但该技术还不成熟, 比如支链 GDGT 的源细菌还是未知。并且由于其反映的是土壤的输入, 在以新鲜植物为主要来源的河流系统则可能会导致对陆源有机质输入的低估 (Walsh *et al.*, 2008)。

木质素是仅存在于陆生维管束植物组织中的一种聚合物, 在植物中的含量仅次于纤维素, 具有较高的稳定性和抗降解性, 因此常用于物质的来源解析 (Hedges *et al.*, 1979; 林田等, 2005; Goni *et al.*, 2006)。木质素分解产物的单体有 P、V、C、S 四类, 其中 S/V 较高的值说明 DOM 来源于被子植物, 较低的值说明来源于裸子植物。一般而言, 在讨论非降解的植物组织时, S/V 的值大于 0.9 时, 说明是来源于木本被子植物, 而 C/V 的值在 0.3~1.2 时则说明是来源于草本植物 (Hedges *et al.*, 1979, 1982)。

虽然生物标志物有如上诸多优点, 但它本身也存在着一定的缺陷, 首先能用于鉴别生物标志物的种类远远落后于实际的需要; 其次是由于降解等作用的影响, 生物标志物会发生改变; 第三是使用生物标志物不适用于定量估算有机质来源,

而且需要的样品量较多；第四是不同的生物标志物示踪的结果可能存在很大差别（喻涛, 2002）。

### （3）元素组成

C/H、C/O、C/N 等元素比值法可用于判定有机碳来源，如 C/H 值在 12 左右时，该物质来源于土壤或者水体腐殖质的可能性较大，而当该值小于 9 时，来源于非腐殖质的可能性较大（Ma *et al.*, 2001）。较低的 C/O 值说明溶解性有机质中存在大量的糖类物质。C/N 值则是判定有机质来源最常用的指标。一般情况下陆生植物富含腐殖质，C/N 值较高，通常在 20~30 之间，而低等植物 C/N 值一般小于 10，浮游动物平均为 6.3，浮游植物为 6.0（Thompson & Calvert, 1994; Meyers *et al.*, 1999; Tao *et al.*, 2009）。此外，碳氮同位素也是示踪有机质来源的主要指标（Duan *et al.*, 2014; Kruger *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2019）。虽然  $\delta^{13}\text{C}$  是鉴别水系统中的物质来源和生物地球化学过程的重要工具，但由于  $\delta^{13}\text{C}$  的变化范围较小，而且不同的源区  $\delta^{13}\text{C}$  相互叠加，因此单纯的  $\delta^{13}\text{C}$  分析难以鉴别水系统有机碳来源（McCallister *et al.*, 2004; Wakeham *et al.*, 2006），而且不同化合物在迁移过程中同位素信号容易被改造，因此在示踪有机质来源时往往将两种或三种指标联合应用。

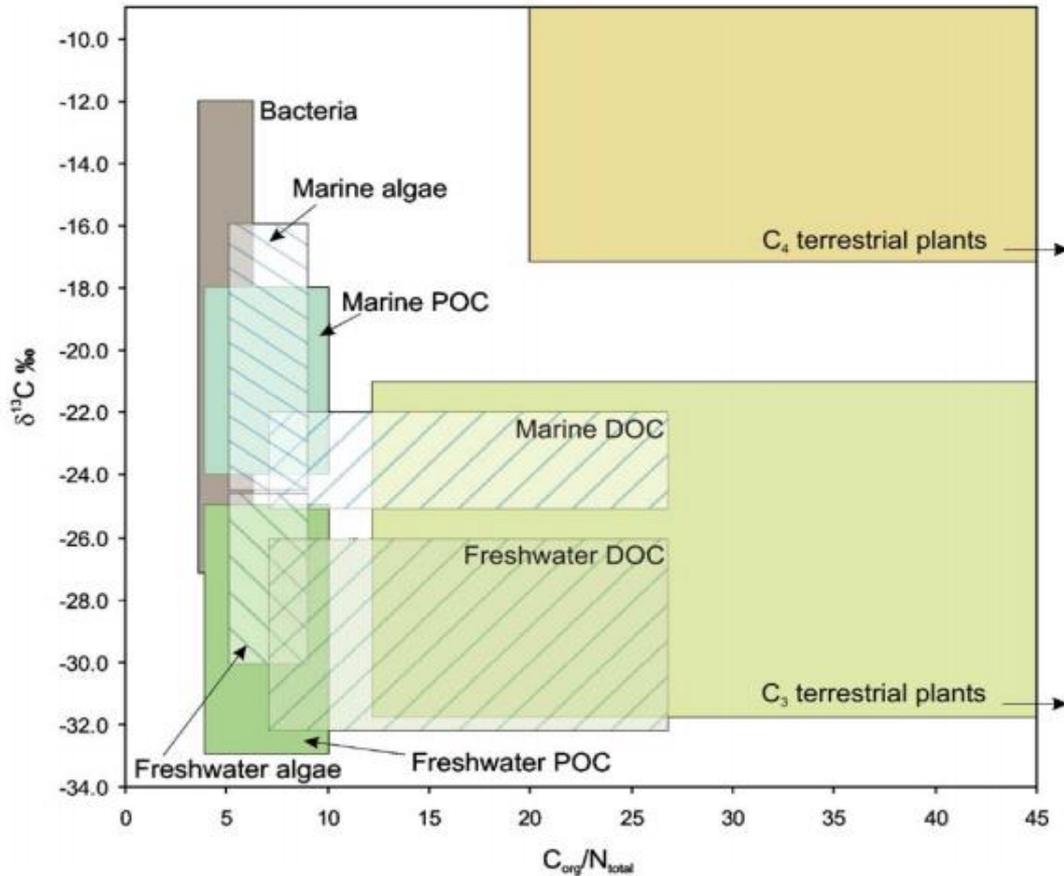


图 1-10 不同来源有机质的  $\delta^{13}\text{C}$ -C/N 值 (Lamb *et al.*, 2006)

由于不同生物所利用的碳源以及途径差异,  $\delta^{13}\text{C}$  与 C/N 值在各生物之间存在明显差异, 联合应用两种指标可对有机质来源进行更精确辨识, 图 1-10 显示了不同来源有机质的  $\delta^{13}\text{C}$ -C/N 关系 (引自 Lamb *et al.*, 2006)。Jaffé 等 (2012) 在研究北美河流上游水体溶解性有机质时发现, C/N 值为 17.2-46.3, 这说明有机质主要来源于陆生植物和大型水生植物,  $\delta^{13}\text{C}$  (-28.9‰~-24.8‰) 结果显示大型水生植物和 C3 植物的代谢或残体是溶解性有机质的主要来源。

Bauer 等 (2002) 利用  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  联合示踪大西洋 DOC 和 POC 的来源时发现, 除了大陆坡深部水体 POC 有亏损的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  外, 其余水体 DOC 和 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值受大陆坡初级生产力、陆源输入及底层有机质的释放等多种来源影响。Zigah 等 (2012b) 运用  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  定量示踪 Superior 湖泊水体 POC 的来源, 发现 Superior 湖 POC 的四种主要来源所占比例分别为藻源有机碳 (58%)、沉积物再悬浮有机碳 (33%)、陆源有机碳 (5%) 和细菌来源有机碳 (3%)。

目前在湖泊有机碳来源研究方面的认识还比较零散，尤其是缺乏对水体 POC 和 DOC 的来源同步定量区分和相互转化过程的耦合对比研究，因而对湖泊有机碳来源和迁移转化过程缺乏整体性的认识。在水生生态系统中，DOC 和 POC 来源广泛，且可相互转化，密不可分（Bauer & Bianchi, 2011）。综合来看，现有的有机碳来源分析方法很多，McCallister 等（2018）总结了现有各 DOM 来源分析的方法，大体分为光学、同位素、分子水平、及其组合四类（图 1-11）。图中白色虚线下部为整体（Bulk）DOM 理化性质特征分析方法，主要包括基于光学（黄色）的荧光指数法（Fluorescence Indexes）、光谱比值法（Spectral Ratio）、吸光度比值法（Absorbance ratios）等和基于同位素（红色）的加速器质谱法（AMS）、元素分析-稳定同位素比率质谱法（EA-IRMS）、光腔衰荡光谱系统法（CRDS）。这些方法分析的有机质形态较单一，结构复杂性较低，弱化了对分子内部结构的探查。图 1-11 中白色虚线以上部分的分析方法强化了对分子水平信息的获取，但这些方法应用的复杂程度也大大增加。主要包括：基于分子水平（蓝色）分析的核磁共振方法（ $^{13}\text{C}$ -NMR）、静电场轨道阱高分辨质谱法（Orbitrap MS）、傅里叶变换离子回旋共振质谱法（FT-ICR-MS）等，和基于分子与同位素相结合的分析方法（蓝色边框+红色），如单体化合物稳定同位素（CSIA）分析和单体化合物放射性同位素分析（CSRA）。由于同位素分析往往要求更高，程序更复杂，不能提供更详细的有机质分子水平信息（McCallister *et al.*, 2018）。

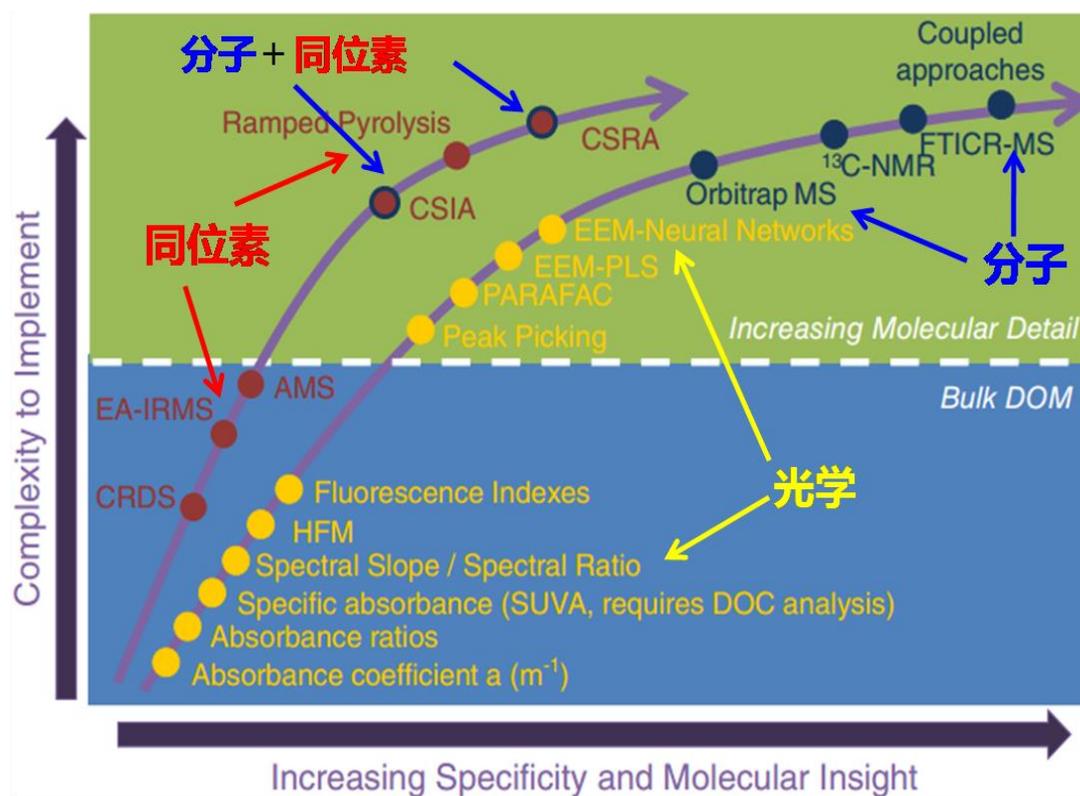


图 1-11 有机质特征分析方法汇总 (McCallister *et al.*, 2018)

湖泊水体颗粒有机碳 (POC) 来源主要有 4 种, 每种来源具有各自独特的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  特征, 根据已有研究结果, 湖泊水体 POC 不同来源端元的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  特征如图 1-12 所示。湖泊 POC 主要来源端元包括: 1) 藻类和水生植物光合作用来源的颗粒有机碳, 简称藻源 POC。藻源 POC 是藻类和水生植物通过光合作用吸收利用无机碳而形成的, 其  $\delta^{13}\text{C}$  值多分布在  $-30\pm 1\text{‰}$  (Zigah *et al.*, 2012a, 2012b), 而其  $\Delta^{14}\text{C}$  值则与水体 DIC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  值一致, 可通过测定湖水 DIC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  值来确定 (McCallister *et al.*, 2004; McCarthy *et al.*, 2011; Zigah *et al.*, 2012a, 2012b)。2) 陆源 POC。陆源 POC 是由陆源植物碎屑和土壤有机质组成的混合体, 由河流携带进入湖泊。对于一个具体的湖泊流域来说, 陆源 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值通常可通过测定主要入湖河流 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值来确定 (Zigah *et al.*, 2011, 2012b; Chen *et al.*, 2018b)。陆源 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值多分布在  $-27\pm 1\text{‰}$  (McCallister & Del, 2008; Zigah *et al.*, 2012b; Hemingway *et al.*, 2017), 但其  $\Delta^{14}\text{C}$  值在不同湖盆流域可能存在较大差别, Zigah *et al.* (2012b) 报道北美 Superior 湖的陆源输入有机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$  值分别为  $-27.3\text{‰}$  和  $7\text{‰}\sim 17\text{‰}$ , 抚仙湖陆源

POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  则明显偏负 (Chen *et al.*, 2018b)。3) 细菌来源有机碳。细菌微生物主要吸收利用水体溶解有机碳, 因此, 细菌来源有机碳的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值可通过测定水体 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值来确定 (Cotner *et al.*, 2004; Zigah *et al.*, 2012b)。4) 沉积物 POC, 是指表层沉积物发生再悬浮而进入上层水体的颗粒 POC, 其  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值可通过测定沉积物表层 0-2cm 处 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值来确定, 往往含有较早年代形成的有机碳, 其  $\Delta^{14}\text{C}$  值可反映湖泊碳循环程度和居留时间。

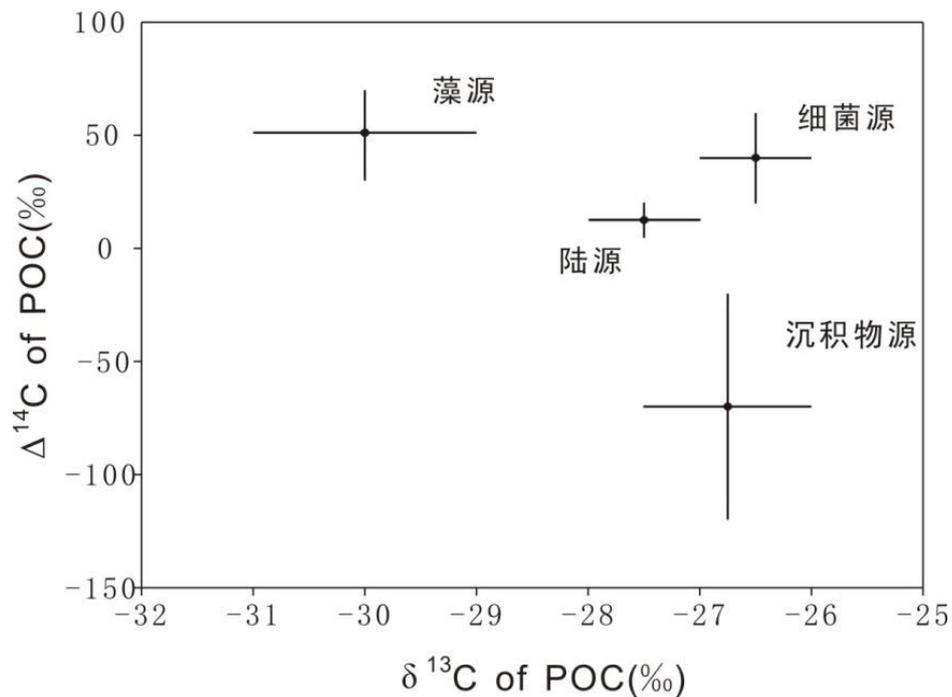


图1-12 湖泊水体POC不同来源端元的 $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 特征 (Bauer & Bianchi, 2011; Zigah *et al.*, 2012a, 2012b)

湖泊水体溶解有机碳 (DOC) 主要有4种来源, 各端元特征值如图1-13所示。湖泊DOC主要来源端元包括: 1) 陆源DOC。主要来源于陆源植物和土壤有机质分解, 由河流携带进入湖泊, 其 $\Delta^{14}\text{C}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值可通过测定主要入湖河流DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值来确定, 已有研究发现大部分河流的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 值为 $-28.8 \pm 0.6\text{‰}$ 和 $150 \pm 50\text{‰}$  (Raymond & Bauer, 2001a, 2001c; Bauer & Bianchi, 2011)。2) 藻类和水生植物来源DOC。已有研究表明, 藻类和水生植物释放的DOC约占其初级生产力的12-75% (Bertilsson & Jones, 2003; Bauer & Bianchi, 2011; Spilling *et al.*, 2019), 海水DOC含量通常与浮游生物量呈正相关关系 (Guo *et al.*, 1994; Santschi *et al.*, 1995)。藻类和水生植物来源DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般继承其母体藻源碳

的 $\Delta^{14}\text{C}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (Bauer & Bianchi, 2011)。3) 废水排放DOC。人为废水排放也可能是湖泊DOC的来源, 其 $\Delta^{14}\text{C}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值可通过测定废水DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值确定, 很多观测结果表明其 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为 $-24\pm 2\text{‰}$ , 而 $\Delta^{14}\text{C}$ 值明显偏负 (Van Dover *et al.*, 1992; Rogers, 1999, 2003; Nara *et al.*, 2010; Bauer & Bianchi, 2011)。4) 沉积物再悬浮和孔隙水释放的DOC。这部分DOC是现代碳 (modern carbon) 和老碳 (pre-aged carbon) 的混合体 (Burdige *et al.*, 2016), 其 $\Delta^{14}\text{C}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值可通过测定0-2cm沉积物悬浮层DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值获得。Superior湖的研究结果表明, 夏季湖水分层期表层0-2cm的孔隙水DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值为 $-158\text{‰}$ , 比上层水柱的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值明显偏负, 表明有老碳的存在 (Zigah *et al.*, 2011)。此外, 大气沉降和细菌分解等还可能输入少量的DOC, 但其总量很小, 通常可忽略 (Bauer & Bianchi, 2011; Guillemette & Del, 2012; Wang *et al.*, 2016)。

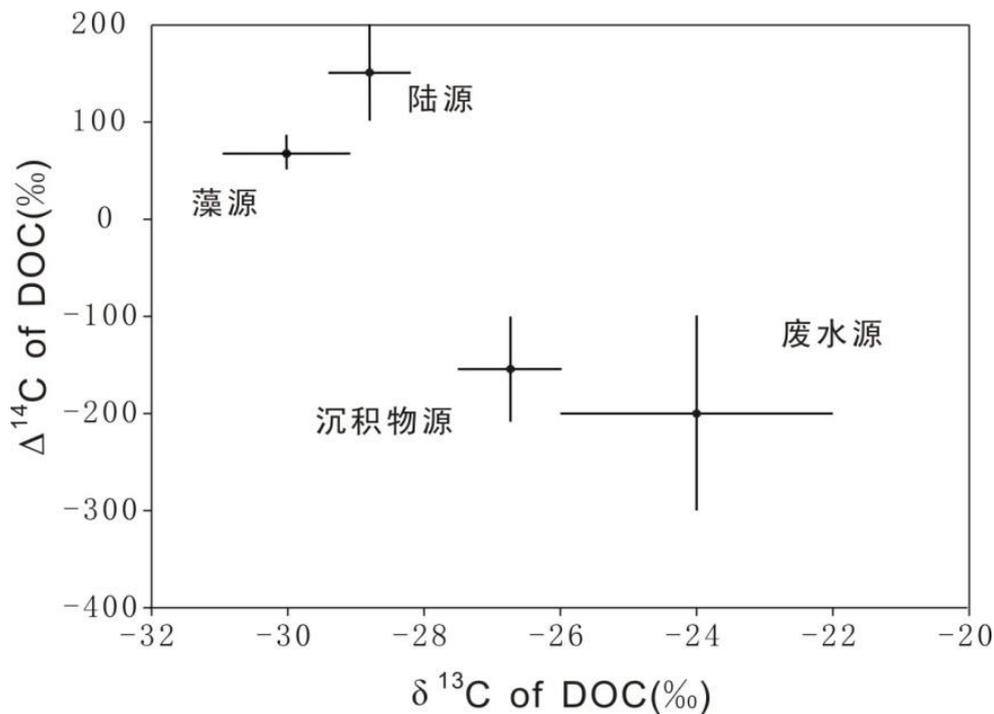


图1-13 湖泊水体DOC不同来源端元的 $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 特征 (Bauer & Bianchi, 2011; Zigah *et al.*, 2012a, 2012b)

目前对湖泊DOC和POC的来源与转化过程的认识远落后于对DIC和PIC的研究, 这主要是由于湖泊DOC和POC组成的复杂性 (数百万种单体化合物) 和采样分析的难度所致 (Wu & Tanoue, 2001; Kim *et al.*, 2003; Urban *et al.*, 2005; Bianchi, 2007; Li *et al.*, 2008; 吴丰昌等, 2010; Zigah *et al.*, 2012a, 2012b, 2017)。

湖泊水生生态系统中DOC和POC来源广泛,各端元信号交叉重叠,根据以往常用的浓度、荧光光谱和稳定碳氮同位素等信息很难定量区分其来源,而利用各种分离技术分离出的生物标志化合物虽然可识别其来源,但目前只能提取不足30%的有机质,无法揭示DOC和POC的全貌 (Raymond & Bauer, 2001a; McNichol & Aluwihare, 2007; 吴丰昌等, 2010; Bauer & Bianchi, 2011)。

随着加速器质谱仪 (Accelerator Mass Spectrometry) 分析测试技术的飞速发展使得高精度 (精确度达2-3‰)、大批量测定微量样品 (mg~ $\mu$ g级) 放射性 $^{14}\text{C}$ 成为可能 (Turnbull *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2007; Cherkinsky *et al.*, 2013; Delque-Kolic *et al.*, 2013; Zigah *et al.*, 2017)。放射性碳同位素 $\Delta^{14}\text{C}$ 与稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的联合可有效解决有机质来源信号交叉重叠的问题,并可提供年龄与居留时间等独特信息,为定量示踪湖泊DOC和POC的来源和迁移转化过程提供有效途径。

在确定水体有机碳各来源端元的 $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 特征值的基础上,根据同位素混合模型定量即可计算各来源端元对水体POC、DOC的贡献比例。目前广泛应用于不同端元贡献比例的计算的几种同位素混合模型软件包括Bayesian同位素混合模型 (Moore & Semmens, 2008; Semmens *et al.*, 2009) IsoSource (Phillips, 2001; Phillips *et al.*, 2014) SIAR (Parnell *et al.*, 2010) 等。

## 第二节 选题依据与研究意义

滇池的水环境治理不仅是地区生态环境优劣的重要标志,而且对当地经济社会发展影响巨大。作为云贵高原富营养化湖泊的典型代表,滇池为研究建立  $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$  定量示踪富营养型湖泊水体有机碳的来源与迁移转化过程提供了理想的研究场所。研究揭示滇池水体有机碳的来源、迁移转化过程及其生态环境效应将对该类型湖泊生态环境保护与治理提供有益借鉴。

目前国内外利用  $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$  在湖泊水体有机碳方面开展的研究工作较少,取得的结论和认识也比较零散,尤其是缺乏对水体 POC 和 DOC 的来源同步定量区分和迁移转化过程的耦合对比研究,因而对湖泊有机碳来源和迁移转化过程缺乏整体性的认识。在湖泊生态系统中,DOC 和 POC 来源广泛,且可相互转化,密不可分,只有在对 DOC 和 POC 的来源同步进行定量区分的基础上,通过对 DOC、POC 含量和来源的时空变化耦合对比分析,才能全面揭示湖泊有机碳的来源、迁移转化过程与机制。

为此,本论文选取滇池这一典型富营养湖泊作为研究对象,通过对湖泊-流域的系统调查和采样分析,首先研究确定湖泊水体POC各来源端元(藻源、陆源、沉积物再悬浮)和DOC各来源端元(藻源、河流输入、沉积物释放)的 $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$ 特征值。在此基础上利用多端元同位素混合模型定量计算各来源端元对湖泊POC和DOC的贡献比例,建立利用 $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$ 定量示踪湖泊有机碳来源及迁移转化过程的有效途径。通过对水体DOC、POC的含量及各来源端元贡献比例的时空变化同步对比研究,结合各种水环境参数的综合分析,探讨滇池水体DOC和POC的来源、迁移转化过程与控制因素,为精细刻画富营养型湖泊碳循环以及与其密切关联的氮-磷循环提供坚实科学数据,为高原湖泊营养盐控制和富营养化防治提供科学指导。

### 第三节 研究目标与研究内容

本论文选取富营养型湖泊滇池为研究对象，通过对湖泊-流域的系统调查和采样分析，分析湖水、沉积物、入湖河流、浮游生物、典型废水等样品的有机碳含量与碳同位素组成，研究确定湖泊水体 POC 各来源端元（藻源、陆源、沉积物再悬浮）和 DOC 各来源端元（藻源、河流输入、沉积物释放）的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  特征值，揭示水体有机碳时空分布特征及其控制因素。在此基础上利用多端元同位素混合模型定量计算各来源端元对湖泊 POC 和 DOC 的贡献比例，建立利用  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  定量示踪湖泊有机碳来源及迁移转化过程的有效途径。结合各种水环境参数的对比分析，探讨滇池水体 POC 和 DOC 的来源、迁移转化过程与控制因素，为精细刻画富营养型湖泊碳循环过程提供坚实科学数据，为高原湖泊营养盐控制和富营养化防治提供科学指导。本文研究内容主要包括以下 4 方面：

（1）建立系统的湖泊有机碳研究样品采集、前处理与分析测试方法。通过采集湖水、沉积物、入湖河流、浮游植物等样品，分析其碳含量及碳同位素组成，建立系统的湖泊有机碳样品采集、前处理与分析测试方法。

（2）研究湖泊水体有机碳时空分布特征及其控制因素。通过分析滇池水体 POC 与 DOC 含量及其碳同位素组成，研究有机碳在不同湖区、不同深度及不同季节的时空变化规律与控制因素。

（3）建立  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  示踪湖泊水体 POC 与 DOC 来源方法。通过流域野外调查与采样分析，查明湖泊水体 POC 与 DOC 各主要来源端元，研究 POC 与 DOC 各来源端元分析方法，确定湖泊水体 POC 与 DOC 各端元  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  特征值。

（4）湖泊水体有机碳迁移转化与来源定量示踪。基于湖泊水体 POC 与 DOC 各来源端元特征值，利用同位素混合模型定量计算各端元对湖泊 POC 与 DOC 的贡献比例，系统揭示富营养类型湖泊有机碳来源、迁移转化与控制因素。

## 第二章 研究区概况

### 第一节 云贵高原湖泊自然地理特征

云贵高原位于我国西南部,青藏高原隆起向东部丘陵平原过渡的斜坡面的内陆区,位于东经  $97^{\circ}\sim 112^{\circ}$ ; 北纬  $21^{\circ}\sim 34^{\circ}$ ; 包括云南省东部、贵州全省、广西壮族自治区西北部和四川、湖北、湖南等省边境。该地区纬度较低、海拔较高(1000~2000 m)、地面起伏崎岖,是我国断裂构造湖泊最发育,形态也最典型区域,自上新世晚期以来新构造运动强烈地貌结构由广泛的夷平面高山深谷和盆地等交错分布而构成。云贵高原是世界上喀斯特地貌发育最典型的地区之一,岩溶地貌发育。石灰岩在高温多雨的条件下,经过漫长的岁月,被水溶解和侵蚀,逐渐形成落水洞、漏斗、圆洼地、伏流、岩洞、峡谷等稀奇古怪的岩溶地貌。故云贵高原湖泊的空间分布格局深受构造与水系的控制,一般具有水深岸陡的形态特征,湖泊的入流水系较多而出流水系普遍较少,水力资源较丰富,换水周期长,生态系统较脆弱。此外该地区岩溶地貌分布较广,经溶蚀作用而形成的岩溶湖也甚为典型,草海即是我国最大的岩溶湖。云贵高原主要属印度洋季风气候区,年内干湿季节转换明显,降水主要受夏季风即西南季风控制,5~10月的降水量占全年降水量的80%以上,湖泊水位随降水量的季节变化而变化,湖水清澈,矿化度不高,全系吞吐型淡水湖,冬季亦无冰情出现(王苏明&窦鸿身,1998)。

自2007年起科技部中国湖泊水质水量和生物资源调查专项设专题对我国五大区湖泊进行卫星遥感调查。五大区是指青藏高原、蒙新高原、云贵高原、东北平原和长江中下游平原湖群(图2-1)。云贵高原区湖泊多为河流的水源地湖区,流域面积不大,四周山地,中部为较低海拔的天然汇水地貌,具有出入湖水量有限,换水周期长等特点。云贵高原为我国淡水湖泊分布较多的地区之一,其中面积  $1.0\text{ km}^2$  以上的湖泊60个,合计面积  $1199.4\text{ km}^2$ , 约占全国湖泊总面积的1.3%, 大于  $10.0\text{ km}^2$  的湖泊15个,合计面积  $1088.2\text{ km}^2$ , 占该地区湖泊面积的90.8%, 主要包括云南省的滇池、洱海、抚仙湖、程海、泸沽湖、杞麓湖、星云湖、异龙湖、阳宗海、大屯海和长桥海等11个湖泊,四川省的邛海和贵州的草海、红枫湖、百花湖(王苏明&窦鸿身,1998)。

云贵高原湖泊具灌溉、供水、航运、养殖、发电等多种功能，滇池、抚仙湖、泸沽湖和洱海等湖泊还是我国著名的风景旅游胜地。在自然状态下，湖泊氮磷等营养元素的含量一般较低，多属贫中营养型湖泊。但由于云贵高原湖泊多属于断裂陷落型的构造湖和石灰岩溶蚀湖，主要湖泊都分布在断裂带或各大水系的分水岭地带，湖泊水深岸陡，滩地发育远不如东部平原湖泊，因此对入湖污染物的净化能力较弱。该地区湖泊时空分布不均匀，入湖支流水系较多，而出流水系普遍较少，有的湖泊仅有一条出流河道，有的湖泊甚至没有出流河道，致使湖泊换水周期长，具有一定的封闭-半封闭特点，污染物在湖泊内长期累积。因此，云贵高原湖泊相对东部平原湖泊生态系统更脆弱（张治中, 2007）。

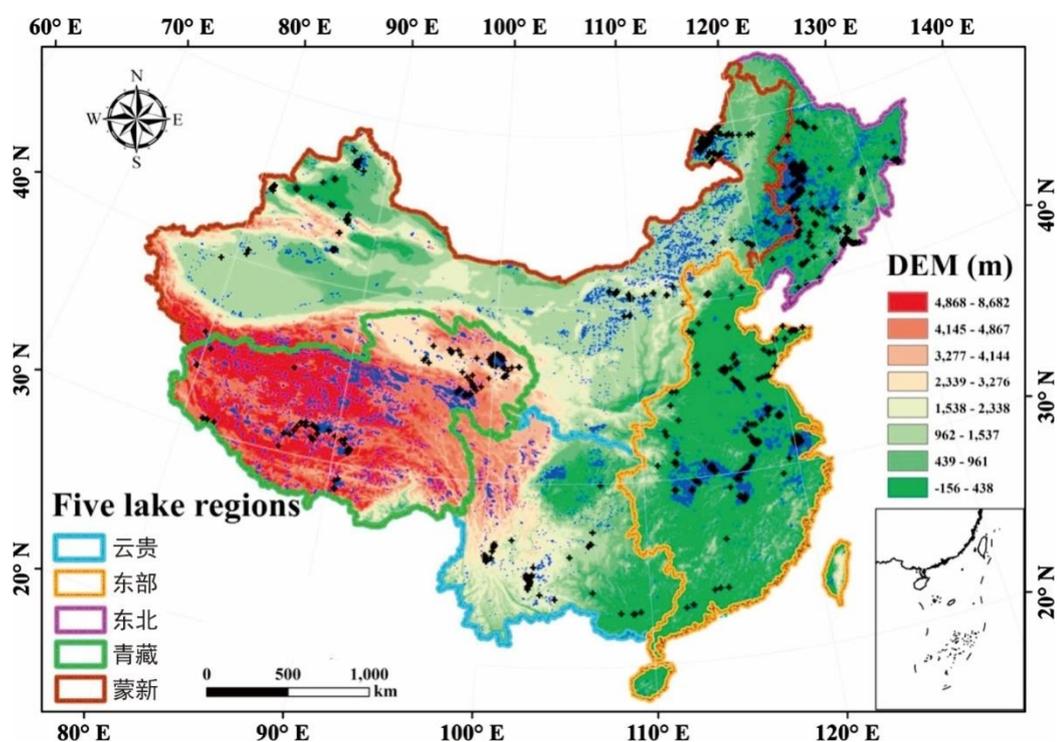


图 2-1 中国五大湖区空间分布图 (Song *et al.*, 2018b)

随着流域内工农业生产的发展以及人口增长，资源需求量急剧增加，长期以来对资源的不合理开发，特别是围湖造田、放水发电、对水生生物的过度捕捞，以及大量农业及生活污水的排放，致使水体污染严重，生物资源锐减，湖泊的生态环境遭到巨大破坏。近年来，云贵高原湖泊水环境问题越来越突出，滇池、抚仙湖、星云湖、杞麓湖、阳宗海和洱海等湖泊水质明显下降，严重制约了当地经济的发展(李晓玲等, 2010)。云贵高原湖泊污染负荷主要来自于沿岸经济的发展，

其中污染较重的湖泊流域也是人口数量较多，经济发展较为快速的地区，因此，该地区湖泊水体污染不断加剧，但不同的湖泊又具有不同的污染特点。如滇池的外污染物源主要包括来自流域的城镇生活污水和工业污染源的点源，主要分布于滇池北部、东部和西南部；抚仙湖水污染特征主要以面源污染为主，且污染源主要来自湖泊北部；洱海污染源以面源为主，湖面降水和内源释放次之，工业和城镇生活的污染贡献率相对较低。

目前洱海、阳宗海、程海、邛海、草海所受污染较轻，水质相对较好，属于中营养状态湖泊，但有污染加重的趋势。阳宗海 2008 年出现砷污染事件，而由于阳宗海换水周期时间长，预计需较长时间才能恢复；洱海出水口西洱河由于接纳了大量工业废水及生活污水已受到了严重污染；程海虽然远离污染源，水质较好，但是水体 pH、碱度等偏高，有咸化的趋势；邛海和草海由于旅游开发以及城市发展已经引起近城市端水质恶化。泸沽湖、抚仙湖属于贫营养湖泊，周围人口分布较少，水质较为清洁，但抚仙湖周边近年来开发加速已经对其水质产生影响。

云贵高原属亚热带湿润区，由于海拔高度、大气环流条件不同，气候差别显著。如云南昆明在纬度、海拔高度和大气环流三者综合影响下，气温季节变化较小，四季如春，故有“春城”之称。而贵州境内海拔一般在 1000 m 左右，既受控于西环流南支气流，又受西环流北支西南气流的影响，兼受东南季风和西南季风的作用，南北冷暖空气常在此交绥，形成云贵静止锋，是全球环境变化的敏感地区(万国江, 2009)。云贵高原湖泊这种类型的生态系统往往比较脆弱，一旦污染，治理和恢复将非常困难(于洋等, 2010)。随着人类活动影响加剧，云贵高原湖泊很容易发生富营养化，如在人类活动强烈干扰下的滇池等湖泊，已经迅速富营养化，基本丧失了湖泊应有的生态功能。社会经济的快速发展导致流域污染负荷总量进一步快速增加，这给云贵高原湖泊的生态环境带来巨大压力，原本就十分突出的水环境问题进一步恶化，数据显示，该区域湖泊中滇池、杞麓湖、红枫湖和草海已经面临不同程度的富营养化问题(万国江, 2010; 王敬富, 2012; Chen *et al.*, 2018a)。

## 第二节 滇池流域概况与污染现状

### 2.1 滇池流域自然地理特征与社会经济概况

滇池（ $24^{\circ}40' \sim 25^{\circ}01'N$ ， $102^{\circ}36' \sim 102^{\circ}47'E$ ）位于云贵高原中部，是我国第六大淡水湖，属长江流域金沙江水系（图 2-2）。滇池海拔 1886 m，南北长 39 km，东西宽 13 km，湖岸线长度为 163.2 km，流域面积达 2920 km<sup>2</sup>，湖面面积约为 300 km<sup>2</sup>，容积达 15.7 亿 m<sup>3</sup>，平均水深 5.3 m（王苏明&窦鸿身, 1998; 金相灿, 2000; 程庆霖, 2014）。滇池属于断陷湖泊，南北走向，换水周期约 3-8 年（Yang *et al.*, 2018）。滇池是昆明市生产、生活的主要供给水源，在 1996 年被海埂大坝分成北部的草海和南部的外海两部分（杨逢乐, 2009）。草海是水草生长的沼泽化湖湾，面积约 10.7 km<sup>2</sup>，水深约 1.5 m，而外海为滇池的主体，面积达 287.1 km<sup>2</sup>，占全湖面积的 96.7%，湖深 5~6 m（Zhang *et al.*, 2014）。

滇池流域地形可分为滇池水域、平原和山地丘陵，分别占 10.3%，20.2%和 69.5%（滇池流域水污染防治规划（2011-2015））。流域四周出露的岩石类型主要有石灰岩、玄武岩、白云岩、砂岩、页岩、泥岩、粉砂岩等。农业用地约占整个流域面积的 20%，南岸的晋宁县上蒜乡常年集中开采磷矿，是流域内最具代表性的富磷区域（孔燕, 2012）。

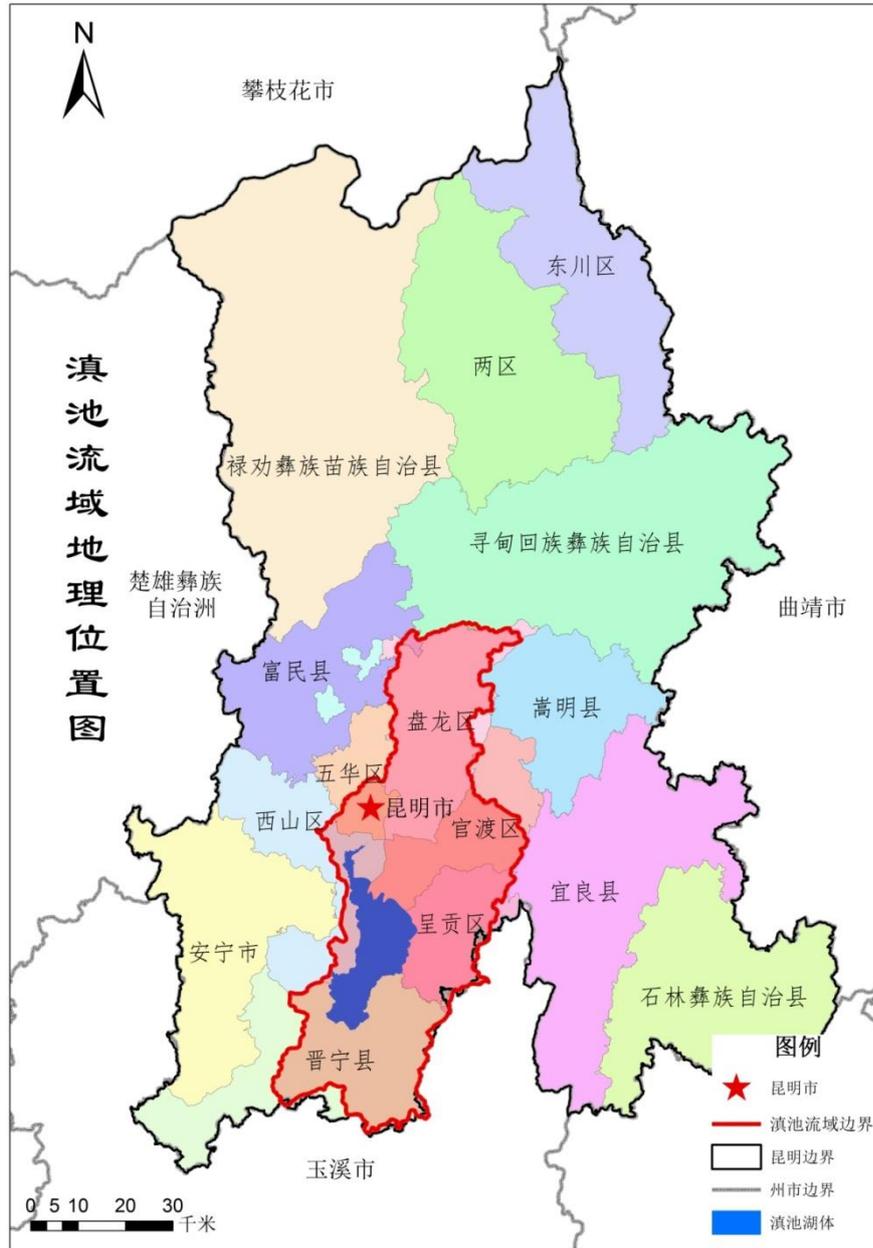


图 2-2 滇池流域地理位置图

滇池流域土壤主要包括红壤、水稻土、紫色土、黄棕壤、石灰土、冲击土及沼泽土等。小面积的棕壤和黄棕壤分布在海拔较高的山地，红壤和紫色土主要分布在低山丘陵区，平原和低台地水稻土分布最广。自然植被分布着亚热带常绿阔叶林、暖性针叶林、灌丛、草甸和水生植被，分别占自然植被总面积的 3.58%、18.51%、6.34%、1%和 1.02%，主要优势种为灌木、杉松和云南松。

滇池流域涉及昆明市主城区（包括五华、盘龙、官渡、西山、呈贡五区）、晋宁县及旅游度假、经济技术、高新技术产业基地三个开发区。滇池流域面积约

占云南省土地面积 0.75%，虽然只承载了全省 8% 的人口，但是产生的 GDP 却占全省的 24%，是云南省经济和社会发展水平最高的区域（Guo *et al.*, 2017）。2015 年末，滇池流域内常住人口 406.86 万人，约占昆明市总人口的 60%。流域人口主要集中在主城四区。“十三五”以来滇池流域经济迅速发展，综合经济实力不断增强。2015 年滇池流域国内生产总值达到 3168 亿元，约占昆明市的 80%。滇池流域的工业企业以烟草及配套、制药、装备制造、光电子信息、有色冶金、磷化工、能源、食品、轻纺、化工、医药、建材、冶金、机电等行业为主，农业以蔬菜、花卉种植为主，第三产业主要以旅游业为龙头，带动相关产业的发展。

## 2.2 滇池流域水文气象与水环境特征

滇池流域属西南亚热带湿润高原季风气候带，主要受西南季风与热带大陆气团交替控制，常年主导西南风，平均风速 2.2~3.0 m/s。年温度变化较小，多年平均气温 14.7 °C，其中一月平均气温 7.4 °C，七月平均气温 19.6 °C。流域内年均降雨量为 924 mm，明显低于年均蒸发量（1409 mm），相对湿度为 73%。滇池流域具有干湿分明的低纬度季风气候特征，85% 以上的年降雨集中在 5~10 月，7、8 月为汛期，11 月至次年 4 月盛行大陆西南季风，为干季（王苏民&窦鸿身, 1998）。滇池是低矿化度，低硬度的淡水湖，pH 偏碱性，平均值为 8.69，其离子总量平均为 327.2 mg/L，其中外海 321.4 mg/L，草海为 489.9 mg/L（邵晓华, 2003; 李勇, 2012）。湖水主要依赖地表径流和湖面降水补给，多年平均入湖地表径流量  $9.02 \times 10^8 \text{ m}^3$ （王小雷, 2011）。

滇池水系分布如图 2-3 所示，流域河流从北、东、南三面汇入湖区，并由滇池唯一出水口海口，经螳螂川、普渡河流入金沙江。滇池入湖河流既是滇池的补给水源通道，同时也是污染物的入湖主要通道。入湖河流上游地形以山地、丘陵为主，中下游为冲积平原，河流流经城镇、农田及工矿区，将大量污染物带入滇池。据统计进入滇池的河流有主要 29 条，分别为东南部的柴河和西南部的东大河、东北部的马料河、盘龙江、宝象河和东北部的洛河、梁王河，西部均为短小溪流，其中有 7 条流入草海，22 条流入外海，海口河是滇池唯一的出湖河流（文航, 2011; 王小雷, 2011; 李跃勋, 2010）。

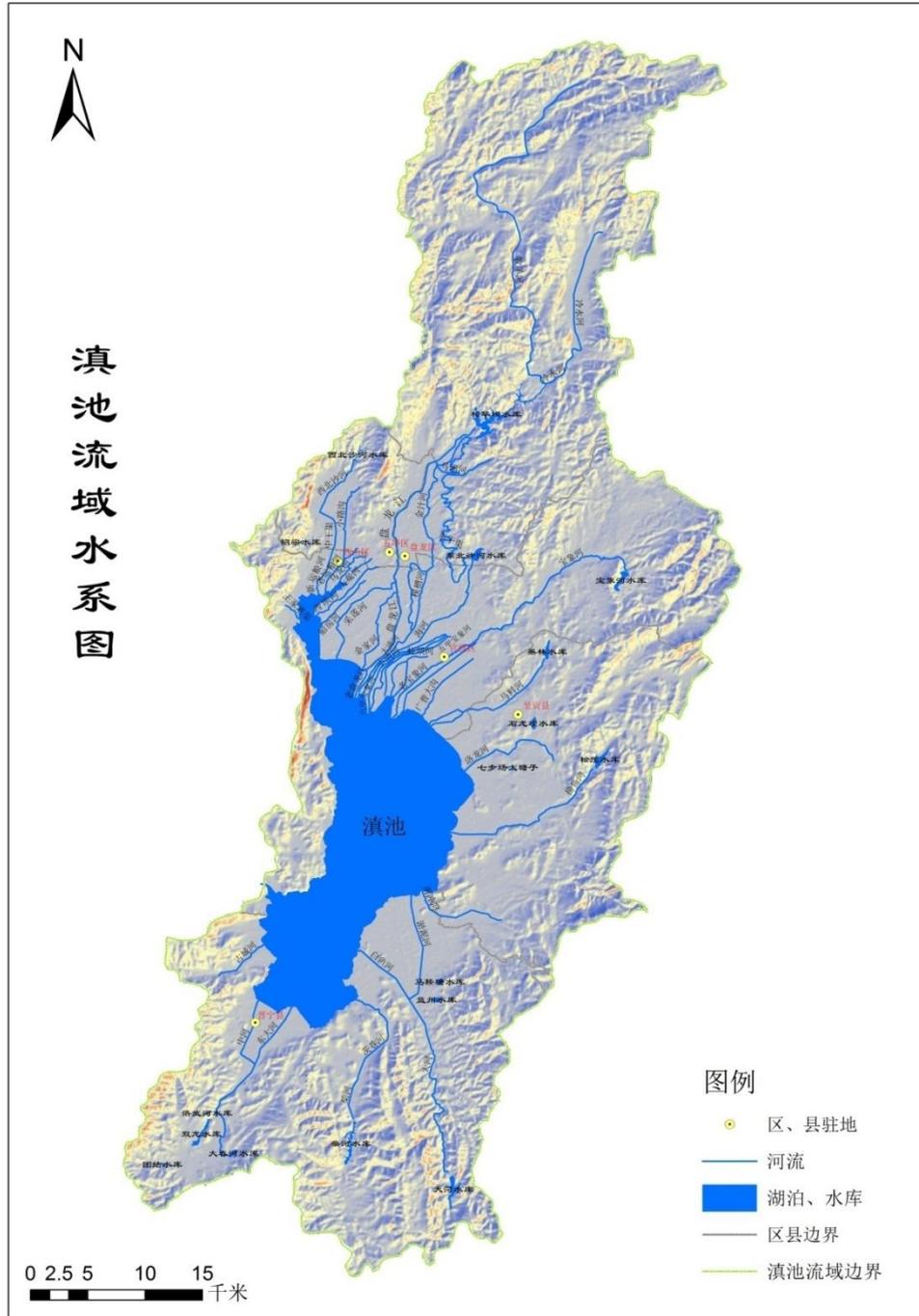


图 2-3 滇池流域水系分布图

随着流域人口快速增长、工农业飞速发展，滇池湖区受到严重污染，由于滇池水浅浪大且滞留时间较长，沉积物中的大量营养物质不断释放到上层水体，内源污染相当严重。特别是近三十年来，滇池区域经济发展和城市规模不断扩大，使得流域生态环境压力加重，水质不断在恶化，导致湖泊富营养化已十分严重。目前，滇池已属于劣 V 类重度富营养化湖泊，每到夏秋季，滇池蓝藻水华频繁

爆发，严重影响城市供水和湖泊生态环境。滇池主要的污染源包括流域内各种点源、面源污染以及沿湖工矿企业和昆明市的工业、城市生活排放，而北岸是流域污染最严重的区域（杨逢乐，2009；王小雷，2011）。滇池流域面临着水资源短缺与水环境污染双重压力，严重制约着流域内经济发展和生态环境建设，流域内居民正常生活和身体健康也受到严重影响。滇池流域水环境保护治理“十三五”规划（2016-2020年）显示：2015年，滇池流域污水排放量3.6亿立方米，陆域主要污染物入湖量分别为化学需氧量3.97万吨、氨氮5205吨、总氮7321吨、总磷614吨。

滇池外海水水质变化如图2-4所示，从1987年到2015年，主要污染物指标总体上呈波动的变化趋势。其中，化学需氧量在2012年达到历史最大值79.25 mg/L，2015年下降为50.05 mg/L；总氮呈缓慢上升的趋势，2007年达到最大值3.01 mg/L，2015年下降为1.65 mg/L；总磷在1987年到1999年期间呈波动的升高趋势，1999年达到历史最大值0.331 mg/L，至2015年下降到最低，为0.104 mg/L；氨氮呈波动上升趋势，2013年达到最大值，为0.38 mg/L，至2015年降至为0.22 mg/L。

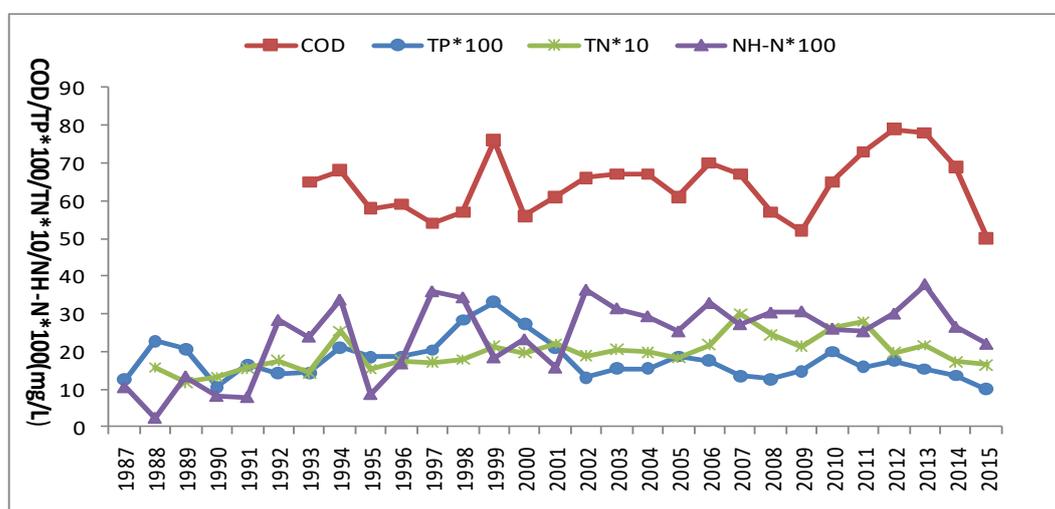


图 2-4 滇池外海水水质变化趋势

总体来看，自20世纪60年代至今，滇池大型水生植物多样性逐年降低，群落结构趋于简单化，植被资源严重衰退，沉水植物和浮游植物种类减少近90%，但浮游植物数量增长了近3000倍，且以蓝藻占据绝对优势，水质的变化在很大

程度上受水生植物的影响,水质每隔 10 年下降 1 个等级,水环境恶化迹象明显(倪兆奎, 2011)。滇池水体污染的总体变化趋势如下: 20 世纪 50、60 年代,滇池水体清澈见底,湖底水草丰富,外湖植被覆盖度很高,群落种类较多,湖水透明度高达 2 m,植物藻类和鱼类资源丰富,水体营养盐含量低,属于贫营养级。70 年代滇池水体富营养化形势加剧,水体理化性质发生迅速变化,沉水植物开始减少,水体营养盐含量明显提高,草海和外海水质发展为 II 类。80 年代初,滇池水体的植物种类和群落单位都发生了明显变化,植物群落下降到 11 个,沉水植物大量死亡。滇池水体中植物残骸腐烂沉积速度加快,形成水面浮岛,群落结构开始简化,分布逐渐变浅,湖泊生产力下降,水质为 III 类水平,属中-富营养水平。90 年代是水质恶化速度和强度最快的时期,90 年代初,滇池水体的水生植物种类下降到 46 种,分布面积也由原来的占全湖总面积的 90% 下降到 12.6%,较 50 年代时的水生植物组成发生了极大变化。云南海菜花轮藻等高原湖泊优势种消失,沉水植物几近消失。1990 年,在草海中心形成了由假丝微囊藻具缘微囊藻铜绿微囊藻为主的大面积水华,之后藻类大量繁殖,水华暴发频繁。1999 年,TP 浓度达到历史最高值,水华暴发也达到最高峰,水华覆盖面积达到 20 km<sup>2</sup>,厚度也达到几十厘米,此时滇池水体的水环境严重恶化,基本丧失了水体使用功能,水质为 V 类和劣 V 类。2000 年以后,微囊藻属和束丝藻属成为水华暴发的主要藻类,水华蓝藻数量达到  $1.3 \times 10^8$  个 L<sup>-1</sup>。外海水体中外源污染有降低趋势,草海外源污染物输入加大,仍有明显的继续恶化趋势。而 2000 年后则是滇池水体水质变化的关键时期,外海和草海水质发生了明显分化,外海污染物减少而草海外源污染物输入仍持续增加。根据云南省环境科学研究院资料显示,2015 年 1-7 月,滇池全湖水水质类别为劣 V 类,主要水质指标高锰酸盐指数为 7.89 mg/L、化学需氧量为 50.05 mg/L、五日生化需氧量为 3.44 mg/L、氨氮为 0.22 mg/L、总磷为 0.104 mg/L、总氮为 1.65 mg/L。

## 第三章 样品采集与分析方法

### 第一节 样品采集

#### 1.1 采样点布设

选取富营养化类型的代表性高原湖泊滇池作为研究对象。分别在夏季和冬季采集典型湖区分层湖水、主要入湖河流水样、代表性污水样、表层沉积物、沉积物柱芯、浮游植物、大气、流域典型土壤、主要植物等样品。

分别于夏季（2015年8月）和冬季（2016年1月）对滇池流域开展了系统采样。采样点地理坐标与水体采样深度见表3-1。滇池（外海）湖区共布设7个采样点，其中1号点（DC-1）位于滇池外海污染最严重的海埂区域；2号点（DC-2）位于外海北部；3号点（DC-3）位于北湖湖心；4号点（DC-4）位于全湖湖心；5号点（DC-5）为出水口海口河附近；6号点（DC-6）为南湖湖心；7号点（DC-7）为滇池最南端（图3-1）。在全湖7个采样点分别采集表层0.5 m、底部（沉积物以上约0.5 m）分层湖水，采集表层浮游植物和表层沉积物，此外DC-1、DC-3、DC-6点各采集1根沉积物柱芯与1袋大气样品。

流域内主要入湖河流采样点包括北部船房河（CFH）、新运粮河（XYLH），东北部盘龙江（PLJ）、新宝象河（XBXH）、洛河（LH）、马料河（MLH），南部白鱼河（BYH）、东大河（DDH），全湖唯一出水河流海口河（HKH）。同时采集昆明市第一、二、三、六污水处理厂的出水样品作为滇池流域污水代表。

#### 1.2 采样前准备

所有玻璃瓶容器先用自来水漂洗，再用去离子水清洗，然后用10%（V/V）盐酸浸泡24 h，再用去离子水和超纯水（[Millipore Milli-Q]）分别冲洗3遍，烘干后放入马弗炉内在450°C下灼烧4 h，待降至室温后用保鲜袋封装。铝箔纸剪成所需大小后放入马弗炉中450°C灼烧4 h。玻纤滤膜（Whatman GF/F；孔径0.7 μm）放入马弗炉中450°C灼烧4 h，以去除有机组分，再用高温烧过的铝箔纸包

好备用(徐丹, 2014; Chen *et al.*, 2018b)。硅胶管、过滤器、镊子、采样器等采样和  
操作工具, 其他如离心管、塑料瓶等器皿均先用 10% 稀盐酸淋洗, 再用超纯水淋  
洗, 烘干后备用。配制 6 N 盐酸溶液 (量取 50 mL 盐酸加超纯水稀释至 100 mL)  
和饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液 (100 g 水中加入 8 g  $\text{HgCl}_2$ , 充分搅拌, 静置后有少量晶体)。

表 3-1 滇池流域采样点坐标、采样深度

	采样点	位置描述	纬度 (N)	经度 (E)	采样水深 (m)	实际水深 (m)
湖水	DC-1	海埂	24°56'49"	102°39'49"	0.5, 4.0	4.5
	DC-2	滇池北	24°53'53"	102°41'30"	0.5, 4.8	5.3
	DC-3	北湖湖心	24°51'25"	102°43'02"	0.5, 6.0	6.5
	DC-4	湖心	24°48'43"	102°42'12"	0.5, 6.0	6.5
	DC-5	海口	24°45'44"	102°37'47"	0.5, 4.7	5.2
	DC-6	南湖湖心	24°44'23"	102°39'28"	0.5, 4.6	5.1
	DC-7	滇池南	24°41'54"	102°38'33"	0.5, 4.0	4.5
入湖河流	CFH	船房河	24°59'31"	102°39'11"	0.5	—
	XYLH	新运粮河	25°00'57"	102°28'51"	0.5	—
	PLJ	盘龙江	24°57'31"	102°41'22"	0.5	—
	XBXH	新宝象河	24°55'51"	102°43'26"	0.5	—
	MLH	马料河	24°54'51"	102°44'47"	0.5	—
	LH	洛河	24°52'58"	102°47'06"	0.5	—
	BYH	白鱼河	24°43'37"	102°41'43"	0.5	—
	DDH	东大河	24°40'34"	102°37'32"	0.5	—
	HKH	海口河	24°47'17"	102°35'07"	0.5	—
污水	W-1	一污	25°01'07"	102°40'52"	—	—
	W-2	二污	24°58'39"	102°42'58"	—	—
	W-3	三污	25°01'40"	102°39'25"	—	—
	W-6	六污	24°56'59"	102°44'38"	—	—

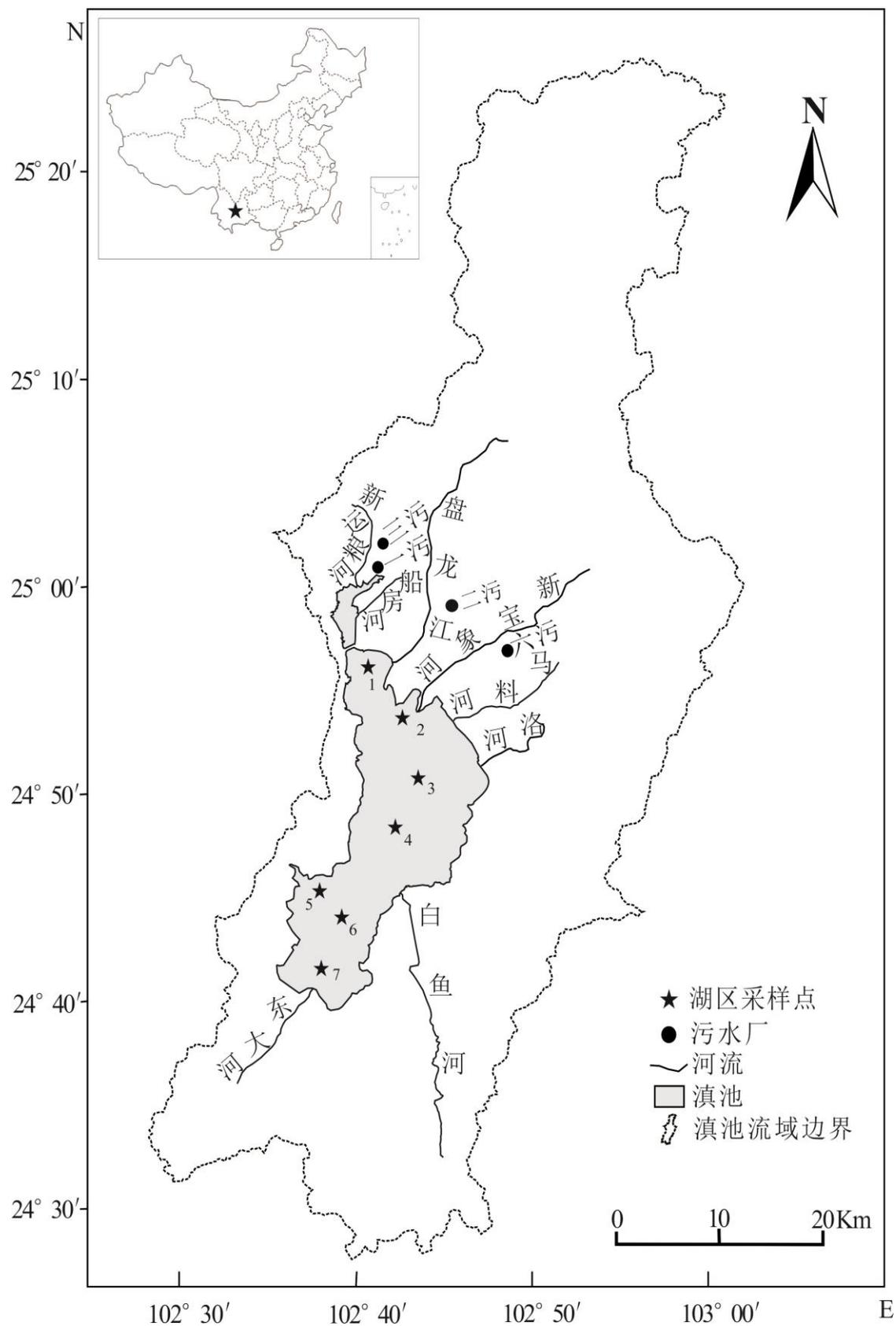


图 3-1 滇池采样点分布图

### 1.3 样品采集与现场分析

水样采集：用 Niskin 分层采水器采集湖区各采样点表层（0.5 m）和底层（沉积物以上 0.5 m）的分层水样，用不锈钢采水器采集表层（0.5 m）河水样品与污水处理厂出口排放的污水样品。采水器及其他采样工具在采样前现场用水样涮洗 3 次后使用。采集水样的同时用多参数水质监测仪（YSI-6600V2）对采样点水深（Depth）、水温（T）、电导率（EC）、总溶解性固体（TDS）、溶解氧（DO）、叶绿素（Chl-a）等水质参数进行现场测定。用塞氏盘测定湖区各采样点水体透明度（SD）。用 GPS 确定各采样点地理坐标。

采集的水样通过硅胶管转移至不锈钢过滤器后正压过滤。水体各分析指标样品前处理方法如下：

（1）水体 DIC 样品：水体 DIC 组成主要包括三种， $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ，他们的相对比例与水体 pH 有关。由于滇池 pH 值变化范围为 8-9，DIC 主要以  $\text{HCO}_3^-$  形式存在 (Das *et al.*, 2005)。因此，水体 DIC 含量用  $\text{HCO}_3^-$  含量代替。当水样杂质较少时现场用碱度测试盒（MColortest）直接滴定水体  $\text{HCO}_3^-$  含量，如果水样杂质较多，则在无压力情况下滴定过滤液  $\text{HCO}_3^-$  含量，DIC 测试精度为  $0.05 \text{ mM L}^{-1}$  (Chen *et al.*, 2018b; Zeng *et al.*, 2019)。另取约 250 mL 过滤液装于棕色聚乙烯瓶中，瓶口留约 5 mL 体积，加入饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液毒化抑制微生物活动，再用封口膜（Parafilm）密封（保证无气泡产生），带回实验室避光、低温保存，用于 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$  测定。

（2）水体 DOC 样品：约 100 mL 过滤液装于玻璃瓶中，滴加 6 N 盐酸酸化至 pH 约为 2，用封口膜（Parafilm）密封（无气泡），低温冷藏保存，用于 DOC 含量测定。另取 2L 过滤液装于玻璃瓶中，滴加 6 N 盐酸酸化至 pH 约为 2，冷藏保存，用于水体 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$  测定。

（3）水体 POC 样品：待过滤完成后记录过滤水样体积，用镊子取下玻纤滤膜，置于铝箔中，带回实验室冷冻保存，用于 POC 含量与碳同位素组成（ $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$ ）测定。

（4）水体营养盐与离子含量样品：用塑料瓶取 500mL 水样，现场加入约 2

mL 硫酸 (1:1) 酸化至 pH 小于 2, 低温保存带回实验室测定水体 TP (总磷)、TN (总氮)、NH<sub>3</sub>-N (氨氮)、COD (化学需氧量) 等营养盐含量。取约 15 mL 现场过滤的水样装于离心管, 加超纯 HNO<sub>3</sub> 酸化后用于分析阳离子, 另取约 15 mL 过滤水样装于离心管, 冷藏保存用于分析阴离子。

(5) 沉积物柱芯采用自行设计的湖泊沉积物-水界面重力采样器进行采集 (李键等, 2011)。采集到的沉积物柱芯无扰动, 泥水界面清晰。先用乳胶管将沉积物柱芯的上覆水抽出, 再按每 2 cm 对柱芯进行分割, 样品分别装于 50 mL 离心管中, 低温保存。表层沉积物用彼得逊抓斗采样器采集, 采集到的沉积物装入保鲜盒, 并滴加饱和 HgCl<sub>2</sub> 溶液毒化, 低温保存。

(6) 浮游植物样品: 用 25#浮游生物网 (孔径 64 μm) 在水面以下 0.5 m 处以 20~30 cm s<sup>-1</sup> 的速度分别水平和垂直方向作“∞”形循环缓慢拖网, 拖网时间视浮游植物多少而定, 将网垂直提出水面, 将样品转移至 250 mL 玻璃瓶, 用于藻类同位素分析。

(7) 大气样品: 用打气筒采集约 5 L 大气样品于铝箔气袋中, 记录采样时间。

(8) 流域代表性土壤和植物样品。在代表性河流两侧 200 m 范围内采集土壤样品, 先用不锈钢铲除去表层浮土, 然后铲取表层 20 cm 的土壤, 装入样品袋。在主要流域采集沿分布较广的不同种类的植物样品, 装入样品袋中。

为了避免人为污染, 采样人员全程佩戴无粉丁腈手套。

## 第二节 样品前处理与分析测试

本研究中样品 Δ<sup>14</sup>C 测定在西安加速器质谱中心完成, 其余指标分析测试均在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完成。

DOC 碳同位素分析水样: 酸化的样品带回实验室后用高纯 H<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub> 吹脱去除 CO<sub>2</sub>, 吹气时间约 30 min。然后低温保存, 并尽快利用旋转蒸发仪 (LabTech EV241) 蒸发浓缩至约 30 mL, 转移至 Teflon 杯中, 冷冻后经真空冷冻干燥仪 (TechcompFD-3-85-MP) 干燥, 装于棕色玻璃瓶, 放于干燥器中保存。

POC 滤膜：滤膜带回实验室后冷冻，用真空冷冻干燥仪冷冻干燥，然后置于玻璃干燥器内，用 12 N 的浓盐酸熏蒸 24 h 以除去无机碳，再经 60 °C 烘干后放于干燥器中保存用于分析 POC 含量及其碳同位素组成。

沉积物：表层沉积物带回实验室后通过离心分离孔隙水，取约 50 mL 孔隙水用于测定 DOC 含量，剩余部分通过玻纤滤膜（Whatman GF/F）过滤后加盐酸酸化至  $\text{pH} < 2$ ，再经旋转蒸发浓缩后冷冻干燥，用于测定沉积物 DOC 的碳同位素组成。土壤或沉积物柱芯样品带回实验室后先用真空冷冻干燥仪干燥，干燥后的样品除去砂砾、动植物残体后用玛瑙研钵研磨，过 120 目筛。称取适量干样置于烧杯中，用 1 mol/L 的稀盐酸浸泡 24 h，除去无机碳，然后用超纯水反复冲洗样品至 pH 为中性，冷冻干燥，研磨至 120 目装于玻璃瓶保存待测。

藻类样品：藻类浓缩样品纯化方法详见 Hamilton *et al.*, 2005 和 Marty & Plansa, 2008。具体步骤如下：先将浓缩藻类样品转移至 250 mL 离心瓶，再向离心瓶加入少量硅胶，硅胶为杜邦（Dupont）公司生产的 Ludox TM-50 型，密度为  $1.40 \text{ g/cm}^3$ 。样品震荡混匀后将离心瓶放入离心机，经 1000 rpm 离心 10 分钟。此时藻类基本都在表层富集，而密度较大的颗粒物则在离心瓶底部。用 50 mL 注射器小心地将上层富集的藻类转移至 50 mL 离心管中，再向离心管中添加 TM-50 硅胶，调整混合液密度至  $1.27 \text{ g/cm}^3$ ，再次经 1000 rpm 离心 10 分钟，此时硅胶上层全部为藻类，最后用注射器抽走离心管下层的硅胶和水的混合物，得到较纯的藻类样品。重复以上步骤以获得足够量的样品。纯化后的藻类样品经冷冻干燥后为海绵状、小心地转移至棕色小玻璃瓶中，放于干燥器中保存。

大气样品：气袋接入气体纯化系统后，打开阀门将大气缓慢导入系统中，在高真空线上通过酒精液氮和液氮冷阱逐级分离、纯化得到  $\text{CO}_2$  气体，将纯化后的  $\text{CO}_2$  气体转移到集气管，一部分用于测定大气  $\text{CO}_2$  的稳定碳同位素组成；另一部分纯化的  $\text{CO}_2$  熔封于玻璃管中（含碳量在 1 mg 左右），用于测定大气  $\text{CO}_2$  的放射性碳同位素组成。

## 2.1 水体、土壤、植物有机碳含量测定

水体营养盐与主要阴阳离子含量等分析方法见表 3-2。水体 DOC 含量测定采用高温催化氧化法，取约 20 mL 水样用 TOC 分析仪 (Elementar, high TOC II) 进行测定，以邻苯二甲酸氢钾为标准。仪器检出限 0.1 mg/L。分析时每个样品测定 3 次，并插入平行样和标样进行质量控制，相对分析误差 <5%。

表 3-2 水样分析方法汇总

水质指标	分析方法	备注
总磷 (TP)	钼酸铵分光光度法	GB11893-89
总氮 (TN)	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	HJ636-2012
氨氮 (NH <sub>3</sub> -N)	纳氏试剂分光光度法	HJ535-2009
化学需氧量 (COD)	快速消解分光光度法	HJ/T 399-2007
叶绿素	超声辅助热乙醇提取法	梁兴飞等, 2010

POC 滤膜用打孔器取约 20 mg 样品，土壤、沉积物称取约 30 mg，植物、藻类样品称取约 10 mg，包于锡杯中，利用元素分析仪 (Elementar-vario MACRO cube) 测定各类样品的总有机碳 (TOC)、总氮 (TN) 含量。并根据碳氮原子量计算得到 C/N 值。为保证分析测试的准确性，实验分析中插入沉积物标准样品 B2150(碳含量为 7.17%，氮含量为 0.57%)或燕麦标准 AR2026(碳含量为 41.59%，氮含量为 1.9%) 并设置平行样进行质量控制，标样 B2150 碳氮含量测量值分别为  $7.04 \pm 0.34\%$  和  $0.59 \pm 0.04\%$ ，标样 AR2016 碳氮含量测量值分别为  $41.02 \pm 0.24\%$  和  $1.86 \pm 0.03\%$ 。通过插入平行样控制分析误差，其中 TOC 相对分析误差  $\leq 1\%$ 、TN 相对分析误差  $\leq 3\%$ 、TP 相对分析误差  $\leq 5\%$ 。

## 2.2 稳定碳同位素组成分析

水体 DIC 稳定碳同位素组成：根据 Atekwana 等 (1998) 人的方法在玻璃瓶加入小磁棒，然后注入 85% 的浓磷酸 2 mL，塞紧瓶塞，在高真空线上抽真空至  $10^{-2}$  mbar 以下。用注射器注入一定量水样于已抽好真空的玻璃瓶中，此过程应尽快完成，并确保玻璃瓶真空度完好无损失。将玻璃瓶连接到高真空线上，用 50 °C 水浴加热，并在磁力搅拌器的搅拌作用下使水中的 DIC 完全转化为 CO<sub>2</sub> 气体。

导出的  $\text{CO}_2$  气体在高真空线上通过酒精液氮 ( $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和液氮 ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) 冷阱逐级分离、纯化并收集  $\text{CO}_2$  气体, 将纯的  $\text{CO}_2$  气体转移到集气管中用于测定  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值。

DOC 和 POC 样品的稳定同位素组成测定: 实验室采用熔封石英管高温燃烧法 (Sofer, 1980) 测定  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  值。将氧化铜和一端封口的石英管 ( $\Phi 9\text{ mm} \times \Phi 280\text{ mm}$ ) 预先置于马弗炉  $850\text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 2 h 去除有机碳。根据样品含碳量, 称取适量 (含碳量为 0.3-0.5 mg) 待分析样品 (POC 膜、浓缩后水体 DOC、沉积物、土壤、藻类、植物等), 装于烧过的石英管中, 再加 1-2 g 线状氧化铜, 在高真空线上抽真空后熔封, 然后放于马弗炉中于  $850\text{ }^\circ\text{C}$  下反应约 5 h, 样品中有机碳全部转化为  $\text{CO}_2$  气体。待石英管冷却后, 装于高真空系统上, 破碎石英管, 将  $\text{CO}_2$  气体导出, 经酒精液氮和液氮逐级低温纯化, 得到纯化的  $\text{CO}_2$ , 转移至集气管内, 利用 MAT-252/253 质谱仪 (Thermo Fisher, Germany) 测定样品的  $\delta^{13}\text{C}$  值。 $\delta^{13}\text{C}$  值测定结果以千分比为单位 (‰), 以 PDB 国际标准为参考标准, 分析测试过程中设置平行样, 并插入标准样品国际纤维素标样 IAEA-C3 ( $\delta^{13}\text{C} = -24.91\text{‰}$ ) 对分析实验过程进行质量控制, 分析误差  $< \pm 0.2\text{‰}$ 。

计算公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [({}^{13}\text{R}_{\text{sample}} - {}^{13}\text{R}_{\text{standard}}) / {}^{13}\text{R}_{\text{standard}}] \times 1000, \quad {}^{13}\text{R} = {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}, \quad (3-1)$$

上式中,  $\text{R}_{\text{sample}}$  表示样品测量值,  $\text{R}_{\text{standard}}$  表示国际标准值。

### 2.3 放射性碳同位素组成分析

该部分实验分析工作在西安加速器质谱中心碳十四实验室完成。样品的  $\text{CO}_2$  合成石墨合成方法: 水体 DIC 根据上述稳定碳同位素前处理方法进行  $\text{CO}_2$  气体制备; DOC、POC、藻类等固体样品根据其含碳量进行称取 (含碳量在 1 mg 以上), 参考稳定碳同位素组成测定方法进行  $\text{CO}_2$  制备。反应生成的  $\text{CO}_2$  导入高真空纯化系统 (图 3-2) 进行纯化, 根据系统压力值计算样品实际产生的  $\text{CO}_2$  含碳量。将纯化后的  $\text{CO}_2$  导入石墨合成系统 (图 3-3), 用 Zn-Fe 法进行石墨合成。用于放射性同位素组成分析的真空度要达到  $10^{-5}\text{ mbar}$ 。

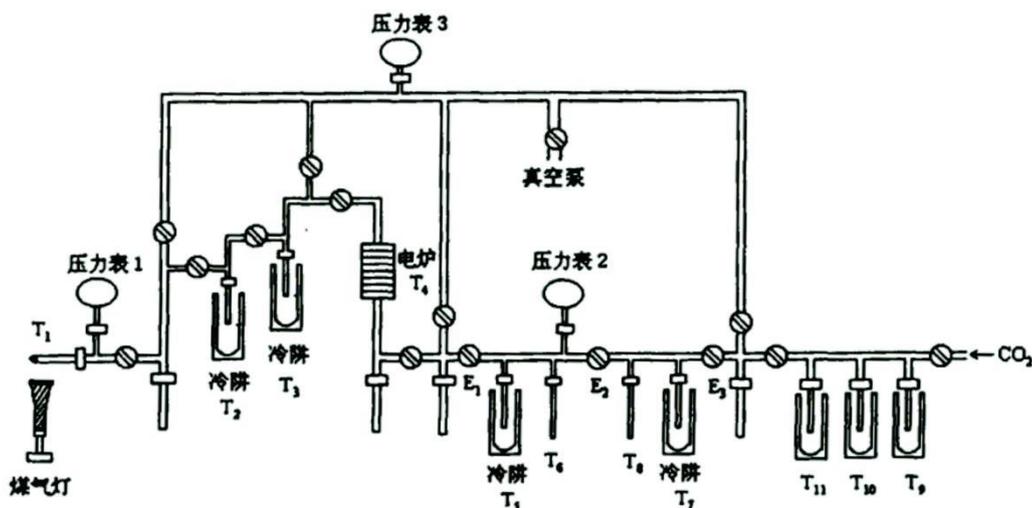


图 3-2 二氧化碳纯化系统示意图

Ze-Fe 法石墨合成过程：根据样品含碳量准确称取 2 倍碳量的 Fe 粉，装于石英管中，在另外一根石英管中加入 2 cm 左右 Zn 粒，将装 Fe 粉、Zn 粒的两根石英管分别连接到合成系统（图 3-4），抽真空，设定系统参数，活化约 15 分钟，然后将纯化后的 CO<sub>2</sub> 气体导入装 Fe 粉的石英管中，用电炉加热，石墨合成即合成。其中 Zn 粒石英管加热 426 °C，Fe 石英管加热 600 °C。

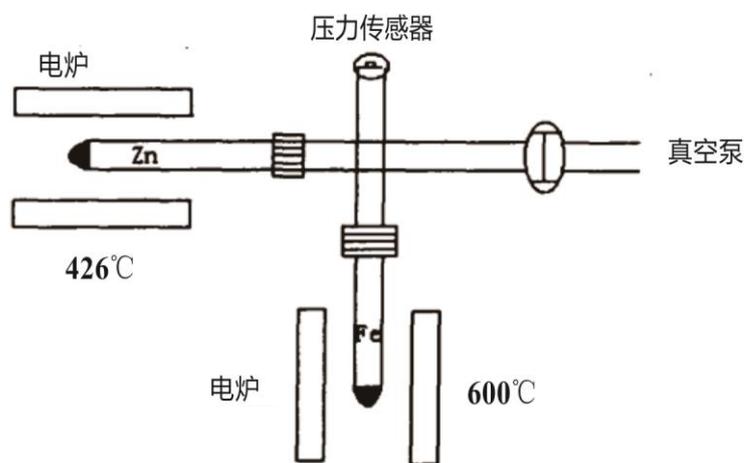


图 3-3 石墨合成系统示意图

将合成的石墨和 Fe 粉全部一起转移至特制的铝靶上，在压靶系统上压制成石墨靶，然后在西安加速器质谱中心 3 MV 加速器质谱（AMS）上完成样品的放射性碳同位素组成 ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) 测定，分析精度约 3% (Zhou *et al.*, 2014)。同时以国际无烟煤标样测定本底，插入标准样品 NBS Oxalic acid II (SRM-4900C) 进行质量控制。 $\Delta^{14}\text{C}$  计算公式如下：

$$\Delta^{14}\text{C} = [({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{standard}} - 1] \times 1000\text{‰}。 \quad (3-2)$$

式中 $({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}}$ 是指样品结果同位素质量分馏校正后的 ${}^{14}\text{C}$ 的同位素比值, $({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{standard}}$ 为国际标准 ${}^{14}\text{C}$ 的同位素比值。数据处理过程中,利用样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,根据 Stuiver 和 Polach (1997) 建立的方法进行同位素分馏校正,获得校正的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值。

## 第四章 滇池水体有机碳时空分布特征

### 第一节 滇池水环境特征

#### 1.1 滇池水环境年际变化特征

近年来,滇池水质长期处于V类或劣V类,水华频繁爆发,水体严重富营养化。根据云南省环境科学研究院提供的最新数据显示,2015年1~7月滇池全湖水水质为劣V类,属重度富营养化,总氮、总磷及化学需氧量等指标均严重超标。

2014年4月至2016年初滇池各采样点总磷(TP)与氨氮(NH<sub>3</sub>-N)含量变化如图4-1所示。TP含量常年属于V类或劣V类标准,夏秋季明显高于其他季节,2014年10月突然增加至最大值。NH<sub>3</sub>-N含量基本处于III类标准,与TP类似,夏秋季明显高于其他季节。已有研究表明滇池表层沉积物TP含量介于843.96~8144.44 mg/kg之间,是其他同类湖泊的3~12倍,处于较高水平(何佳等,2015)。滇池表层沉积物氨氮含量介于155.8~667.8 mg/kg之间,滇池大部分湖区氨氮释放潜能较大,释放风险非常高(邓伟明等,2015)。夏秋季水温较高,沉积物内源释放增加,水体TN与NH<sub>3</sub>-N含量突然升高可能与之有关。

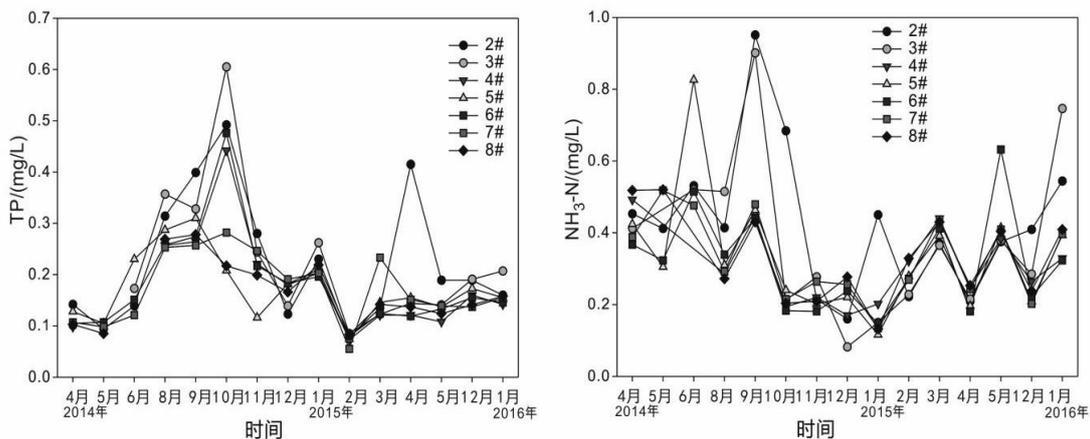


图 4-1 滇池 2014-2015 年各湖区水体总磷 (TP) 与氨氮 (NH<sub>3</sub>-N) 含量变化

富营养湖泊中 Chl-a 含量在一定程度上反映浮游植物的生长状况,可用来衡量浮游植物现存量、光合作用及湖水水质状况。美国环保局制定的富营养化标准

中, Chl-a > 10  $\mu\text{g/L}$  即为富营养水体, 滇池水体 Chl-a 含量正常月份基本处于 50  $\text{mg/L}$ ~100  $\text{mg/L}$ , 富营养化程度极高, 夏秋季水华发生时更是超过 300  $\text{mg/L}$ 。2014 年 9 月和 10 月, 滇池水体 Chl-a 含量出现显著升高现象。滇池水体悬浮物主要为浮游藻类, 故 SS 含量变化趋势与 Chl-a 非常接近 (图 4-2)。

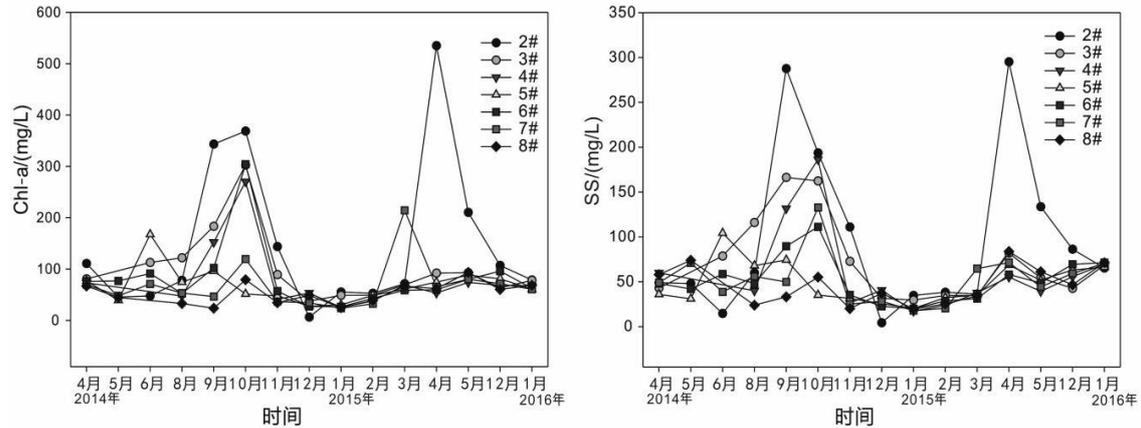


图 4-2 滇池 2014-2015 年各湖区水体叶绿素 a 与悬浮固体 (SS) 含量变化

水体溶解氧含量主要受到湖泊水动力条件、水生生物光合作用与新陈代谢等因素影响 (刘丛强, 2007), 同时也影响着无机营养盐 (氮、磷) 及其他元素的生物地球化学循环。2014 年 4 月至 2016 年初滇池水体 DO 含量变化如图 4-3 所示。除 2014 年 9 月与 10 月外, DO 含量基本保持在 7  $\text{mg/L}$ ~9  $\text{mg/L}$ , 全年在此水平上呈波动变化。2014 年 9 月突然降低至缺氧状态 (低于 4  $\text{mg/L}$ ), 10 月又突然上升至最大, 北部湖区 DO 含量甚至超过了 12  $\text{mg/L}$ 。

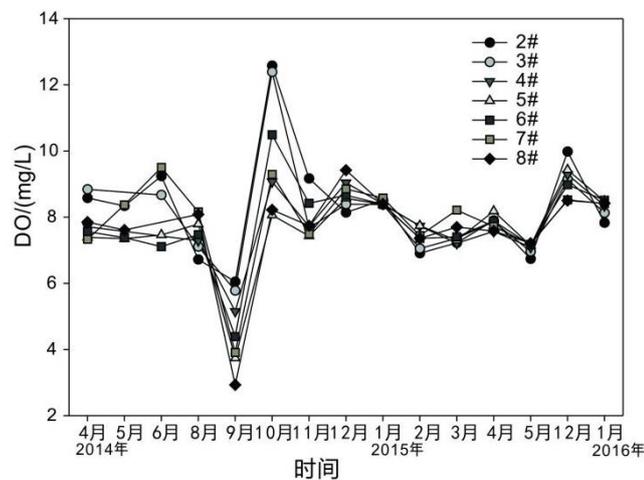


图 4-3 滇池 2014-2015 年各湖区水体 DO 含量变化

研究表明滇池浮游植物生长主要受到 DO、TN、TP、COD 等环境因子影响（王华等, 2016），叶绿素 a 含量与藻类现存量关系密切。滇池 2014 年 9 月 DO 含量下降到最低，TP 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量却为全年最高，Chl-a 与 SS 含量也远高于平均值，而 10 月 DO、Chl-a、SS、TP、TP 均达到年度最高值，而  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量突然降低至较低水平，研究发现氮已经取代磷成为滇池藻类生长的限制性营养因子（万能等, 2008）。 $\text{NH}_3\text{-N}$  与 TP 含量在全湖范围内的突然增加不可能是外源输入，因此可以判断 2014 年 9 月滇池沉积物内源释放强烈，水体营养物质的增加消耗了大量溶解氧，使湖水 DO 含量急剧下降，水体底部较低的 DO 水平更加促进了营养物质的内源释放，导致水体 TP 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  营养盐浓度迅速升高，藻类等浮游生物氮源得到充足补给，短期内呈现爆发式生长，水体 Chl-a 与 SS 含量随之急剧增加，而后水体  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量降低，但是 TP 仍处于较高水平。同时，由于水体表层藻类强烈的光合作用释氧，水体 DO 含量迅速升高。

## 1.2 滇池夏季和冬季温度与溶解氧剖面变化特征

湖泊水体温度变化反映了水体对太阳辐射吸收的强弱，太阳辐射强度表现出明显的季节性差异，故水体温度也表现出强烈的季节性变化。由于温度的差异导致水体密度不同，从而使湖泊产生热分层，但滇池属浅水湖泊，大部分湖区水深在 5 m 左右，即使夏季也难以形成温跃层（图 4-4）。夏季表层水温仅比底部高  $1^\circ\text{C}$  左右，局部湖区由于混合作用强烈，从表层到底部水温无明显变化。冬季滇池上下层水温差异更小，绝大部分湖区水温随深度增加略微降低。

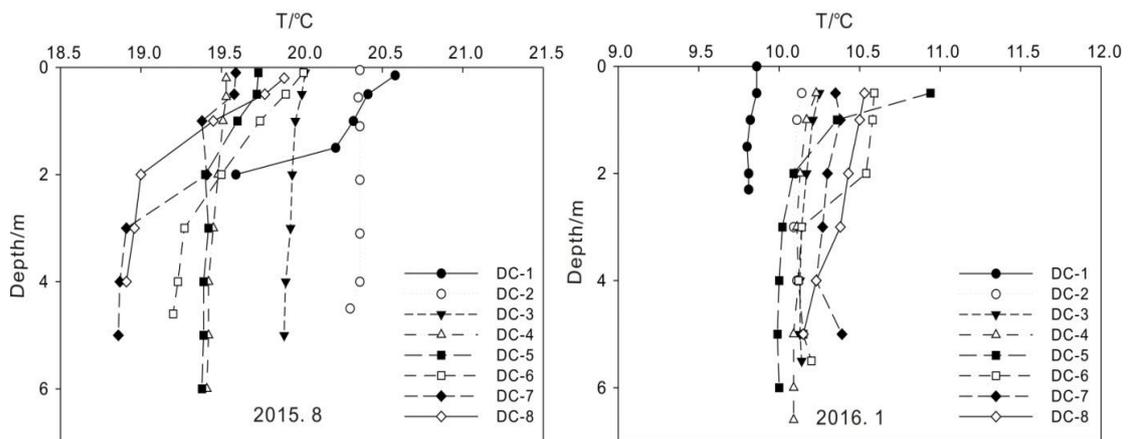


图 4-4 滇池夏季与冬季水体温度 (T) 剖面变化

水体溶解氧主要来源包括空气向水体的扩散、水体交换及水生生物光合作用释氧(王雨春等, 2005)。湖水中溶解氧分布主要与溶解平衡、湖泊水动力条件、光合作用强度、食物链新陈代谢等因素有关(王敬富, 2013)。滇池水体溶解氧夏、冬两季剖面变化如图 4-5 所示。夏季表层水体溶解氧较高, 随深度增加而逐渐降低, 表层水体 DO 含量较底部高 3~4 mg/L。其中草海湖区表层 DO 含量最高, 达到 14 mg/L, 底部 DO 最低, 接近 4 mg/L。上下层水体 DO 含量差异较大。冬季滇池由于温度垂向变化很小, 上下层水体密度差异较小, 混合作用强烈, 因此各采样点 DO 含量剖面变化较小。

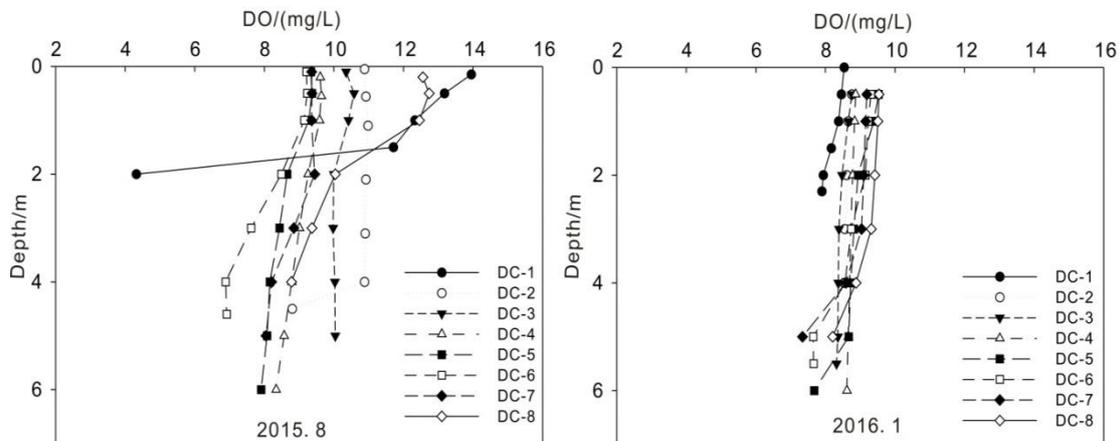


图 4-5 滇池夏季与冬季水体溶解氧 (DO) 剖面变化

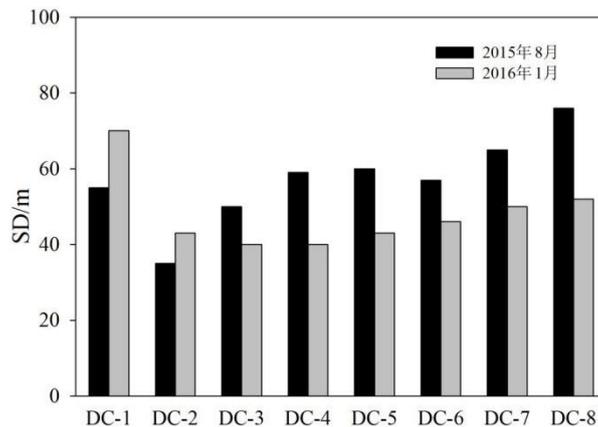


图 4-6 滇池夏季与冬季水体透明度 (SD) 变化

湖水透明度是描述湖泊光学的一个重要参数, 能够直观反映湖泊水下光场的分布情况, 而水下光场是湖泊水生生态系统的重要影响因子, 直接影响到水生植

物的生长和繁殖,是判断湖泊富营养化程度的重要参数(张运林等,2003)。透明度主要受悬浮物、藻类和可溶性有机物浓度的影响(李一平,2006)。滇池北部湖区紧邻昆明市区,是城市污水排入的主要区域,西北部湖区水质最差,南湖最好(方涛等,2004),且滇池常年盛行西南风,藻类易在北部湖区聚集,尤其海埂湖区呈“绿漆”状,因此越往北,藻类密度越大,水体透明度也越小(图4-7)。滇池水体透明度远低于抚仙湖,仅有40~60 cm。夏季藻类密度大于冬季,因此各采样点夏季透明度明显低于冬季。草海藻类生物量明显低于外海(施择等,2014),但是水体悬浮物较多,透明度高于临近的北湖湖区,达60 cm左右。

## 第二节 滇池水体 DIC 含量与碳同位素组成分布特征

### 2.1 滇池水体 DIC 含量时空分布特征

滇池水体 DIC 含量范围为 14.4~26.4 mg/L (图 4-7)。夏季水体 DIC 平均含量为  $24.0 \pm 2.0$  mg/L,表层水体 DIC 与底层相差不大。DC-1 点底层水体 DIC 含量最低(19.2 mg/L),其余各点 DIC 含量差异很小(23.4~26.4 mg/L),其中 DC-6 的底层水体和 DC-7 表层水体 DIC 含量最高(26.4 mg/L)。冬季水体 DIC 平均含量为  $20.6 \pm 2.9$  mg/L,各采样点 DIC 含量差异较显著。除 DC-6 和 DC-7 外,其余各点表层水体 DIC 含量高于底层水体,但差异并不明显。

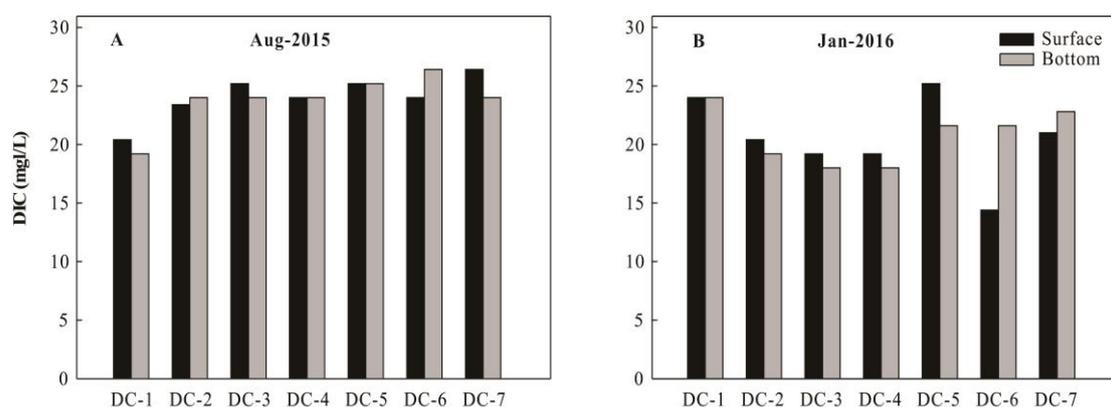


图 4-7 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 DIC 含量空间分布

滇池水体 DIC 含量分布较广,但主要集中在 22~24 mg/L 间(图 4-8),其次主要分布在 18~22 mg/L 和 24~26 mg/L 两个范围内,其他区间分布较少。

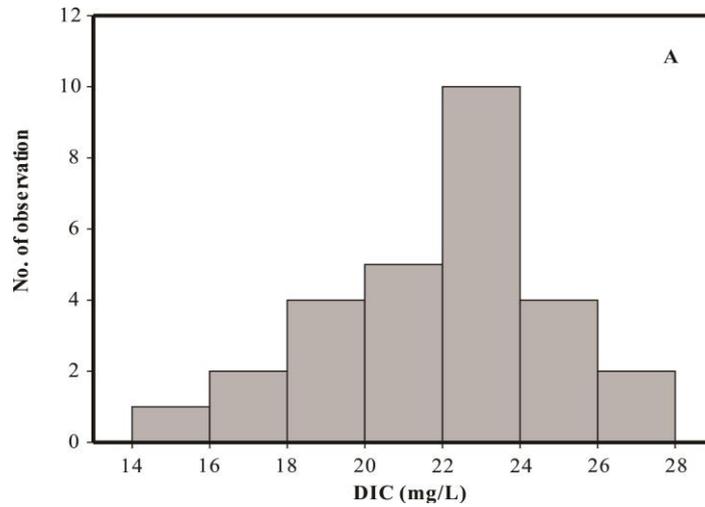
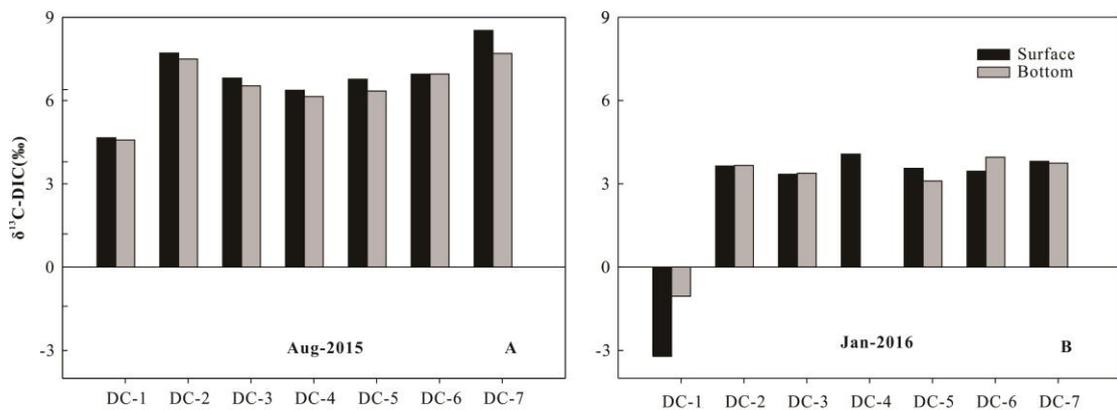


图 4-8 滇池水体 DIC 含量频数分布

## 2.2 滇池水体 DIC 稳定碳同位素组成时空变化特征

滇池水深较浅，混合作用强烈，因此  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  垂向上差异较小（图 4-9）。夏季滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  变化范围为 4.6‰~8.5‰，平均值为  $6.7 \pm 1.1\%$ 。表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  较底层水体略偏正。冬季变化范围为 -3.2‰~4.1‰，平均值为  $2.7 \pm 2.2\%$ ，较夏季偏负，表层与底层差异不大。夏季和冬季 DC-1 表层和底层水体的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  较调试器其他点明显偏负，可能是因为该采样点靠近主要河流入湖口，受陆源输入影响较大（入湖河流  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  范围在 -6.2‰~-11.2‰），而且该湖区位于滇池北部海埂湖湾内，与其他湖区的交换相对较少。因此，该采样点水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与其他湖区差异较大。

图 4-9 滇池夏季（八月）和冬季（一月）水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  空间分布

由图 4-10 可知，滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  垂向差异在冬夏两季均不显著。夏季滇池表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  均值和分布范围与地层水体均十分接近。冬季滇池表层水体总体上较底层水体分布范围小，但两者的均值和中值基本相同。

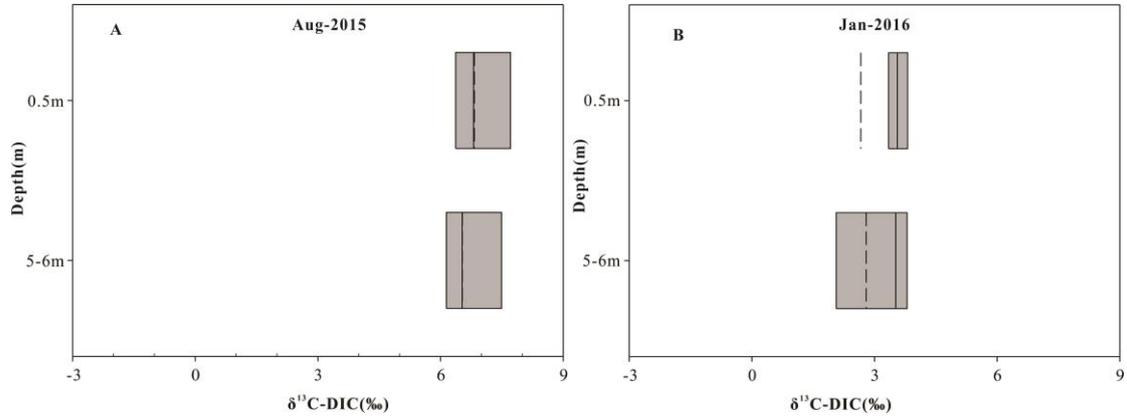


图 4-10 滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值垂向对比

### 3.3 滇池 DIC 放射性碳同位素组成时空变化特征

夏季滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值为  $-28 \pm 12\%$ ，冬季为  $-25 \pm 14\%$ ，季节性差异较小（图 4-11）。滇池大气  $\text{CO}_2$  的  $\Delta^{14}\text{C}$  的平均值为  $13\%$ 。由于人类核爆试验造成的“Bomb spike”效应，导致表层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  一般比大气  $\Delta^{14}\text{C}-\text{CO}_2$  偏正 (McNichol & Aluwihare, 2007; Zigah *et al.*, 2011)。但是滇池  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  比大气  $\Delta^{14}\text{C}-\text{CO}_2$  偏负约  $38\%$ 。这说明滇池水体 DIC 除了大气交换外，还有其他来源。位于北部新运粮河水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  为  $-172\%$ ，而且海埂湖区 (DC-1) 水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  明显偏负 (平均值  $-58\%$ )，这说明该区域可能存在明显的地下水 (死碳) 输入。此外，滇池  $\Delta^{14}\text{C}$  明显偏负的 POC，尤其是 DOC 分解产生的 DIC 同样具有偏负的  $\Delta^{14}\text{C}$ 。因此，滇池 DIC 的来源可能包括大气交换、地下水输入、水体有机碳的分解。

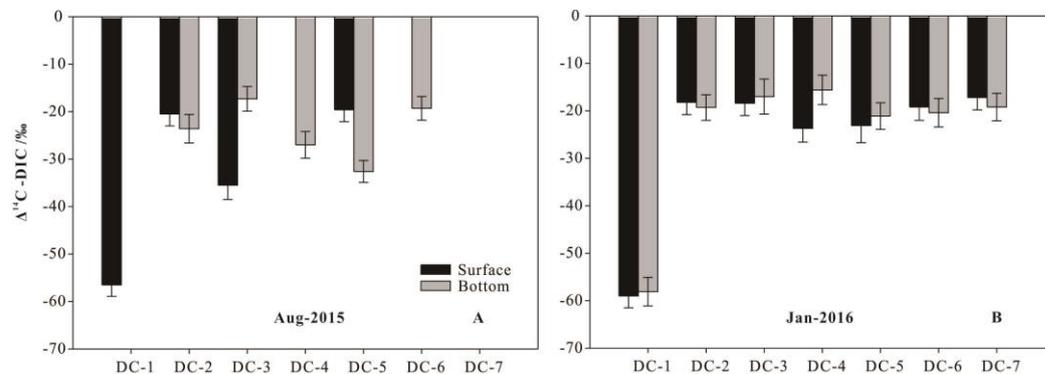


图 4-11 滇池夏季 (八月) 和冬季 (一月) 水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  空间分布

夏季滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  值变化范围为-57‰~-17‰，差异显著，可能与夏季陆源输入明显有关。其中 DC-1 (-57‰) 较其他采样点显著偏负。由于夏季部分采样点水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  数据缺失，暂不清楚表层和底层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  是否存在差异，但从冬季滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  数据来看，滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  值垂向差异不大(图 4-12)。

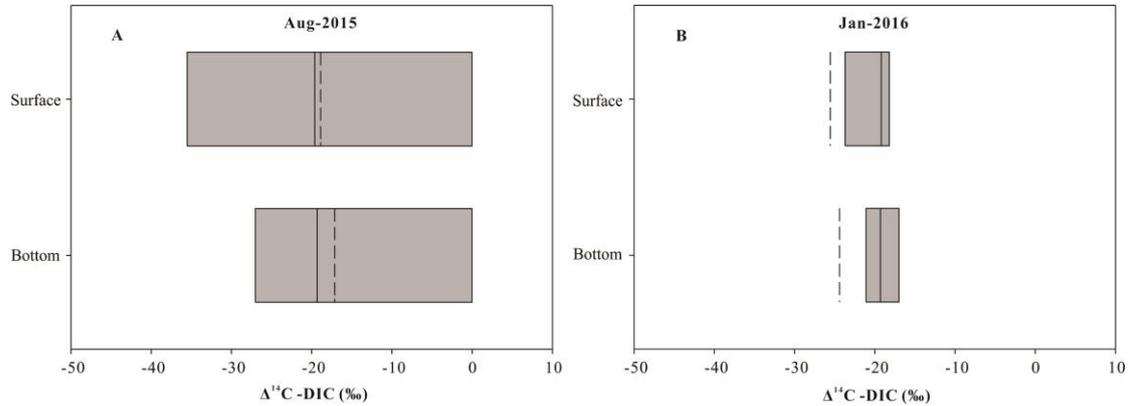


图 4-12 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值垂向对比

冬季滇池海埂湖区 (DC-1) 的  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  值明显偏负 (-58‰)，而其他采样点水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  差异较小，分布范围为-16‰~-24‰。总体上，滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  值垂向差异不大。滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  值频度分布特征如图 4-13 所示，主要集中在 -25‰~-15‰，其中-20~-15‰最高。海埂湖区 (DC-1) 夏季和冬季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  均明显偏负。

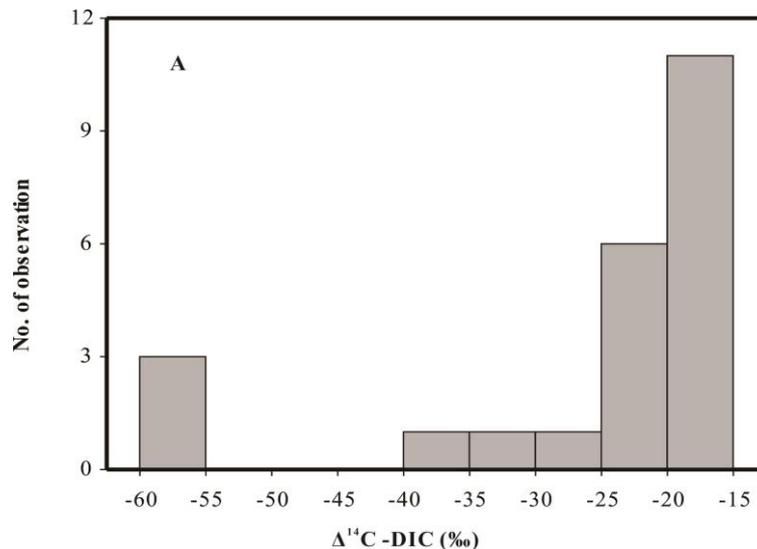


图 4-13 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  频数分布

### 第三节 滇池水体 POC 含量与碳同位素组成分布特征

#### 3.1 滇池水体 POC 含量时空分布特征

夏季滇池各采样点 POC 含量空间分布如图 4-14 所示。滇池水体夏季 POC 含量变化范围为 1.52~2.75 mg/L，平均值为  $2.00 \pm 0.40$  mg/L。表层水体 POC 含量与底层差异很小（图 4-15）。位于北湖湖湾的海埂湖区（DC-1）和 DC-2 湖区水体 POC 含量超过了 2.5 mg/L，明显高于其他湖区。DC-1、DC-5 和 DC-7 采样点水体 POC 含量均表现为表层高于底部，而 DC-2、DC-3、DC-4 采样点 POC 含量却呈现出底部高于表层，DC-2 和 DC-6 上下层差异不明显。夏季滇池水体 POC 含量呈现出从北至南逐渐降低的变化趋势。

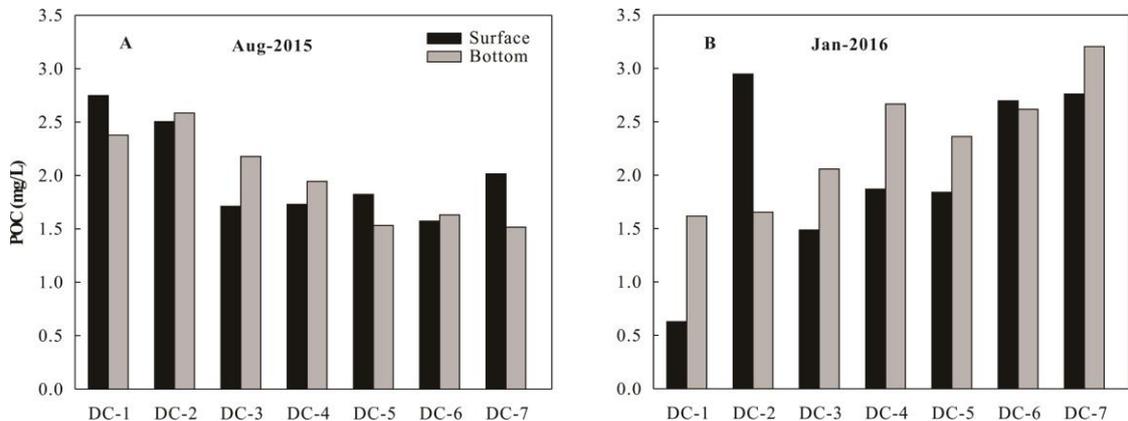


图 4-14 滇池夏季（八月）和冬季（一月）水体 POC 含量空间分布

冬季滇池各采样点水体 POC 含量变化范围为 0.63~3.20 mg/L，平均值为  $2.17 \pm 0.70$  mg/L，与夏季 POC 含量接近。冬季表层 POC 平均含量为 2.03 mg/L，低于底层（2.31 mg/L），表层与底层水体 POC 含量差异明显（图 4-15）。除 DC-2 表层明显高于底层外，其余湖区表层水体 POC 含量均低于底层（图 4-14）。海埂湖区（DC-1）水体 POC 含量最低，最南部 DC-7 湖区含量最高，冬季滇池水体 POC 含量呈现出从北至南逐渐升高的变化趋势，与夏季完全相反。

由于滇池属重度富营养化湖泊，夏季温度高，光照强，藻类生长迅速，水华爆发频繁。此外，滇池常年盛行西南风，导致湖面大量浮游藻类被输送到北湖，形成北高南低的分布特征，而 12 月（冬季）则与之相反，表现为南部和中部高于北部（李原等, 2005; 施择等, 2014）。滇池属雨热同季，流域内河流密布，北

部湖区为外源输入主要汇入区，北部湖区 POC 含量受外源输入明显。冬季北部的 DC-2 湖区表层水体 POC 含量仍然较高，说明冬季流域外源输入也是该湖区表层水体 POC 的重要来源。张红等（2011）通过光学活性物质吸收特性研究也发现滇池水体中总颗粒物的组成以浮游藻类为主导，陆源输入也是主要来源。

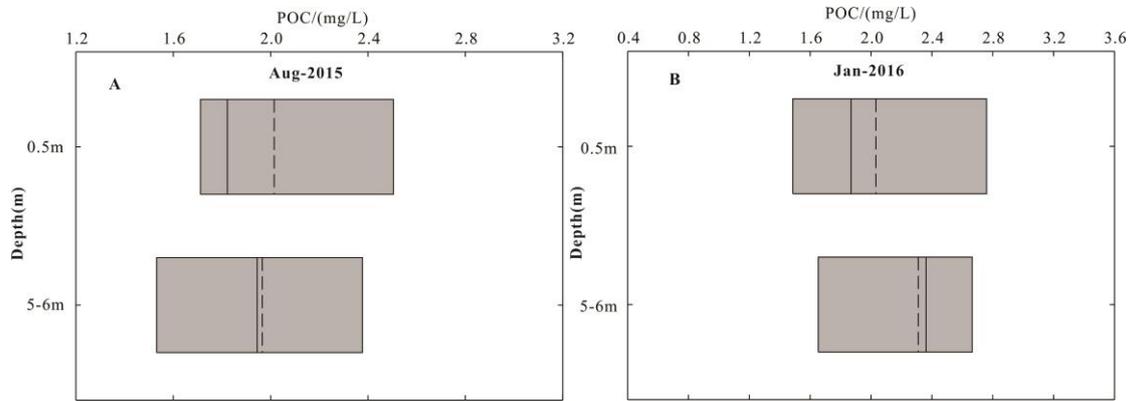


图 4-15 滇池水体 POC 含量平均值垂向对比

滇池水体 POC 含量分布范围较广（0.63~3.2 mg/L），冬季 DC-1 点的 POC 含量低于 1 mg/L，高于 2.8 mg/L 的样点仅 2 个（图 4-16），POC 含量主要集中在 1.6~2.8 mg/L 之间。

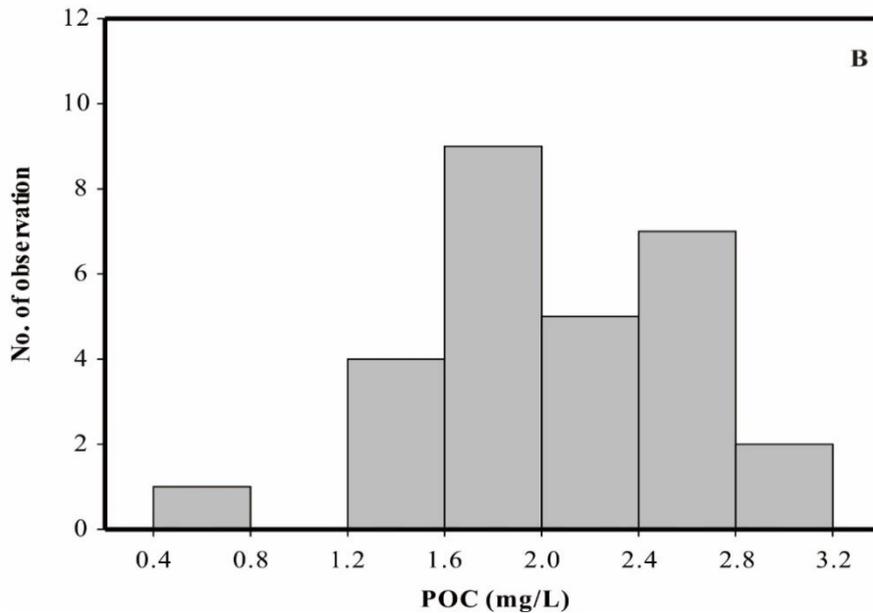


图 4-16 滇池水体 POC 含量频数分布

滇池水体表层水体 POC 含量与 DIC 含量呈现出负相关关系 ( $R^2=0.37$ , 图 4-17 左), 而深层水体两者基本不相关。由于滇池透明度低, 基本低于 60 cm (图 4-6), 藻类利用 DIC 进行光合作用主要发生在表层水体, 导致表层水体 DIC 含量下降, POC 含量升高。

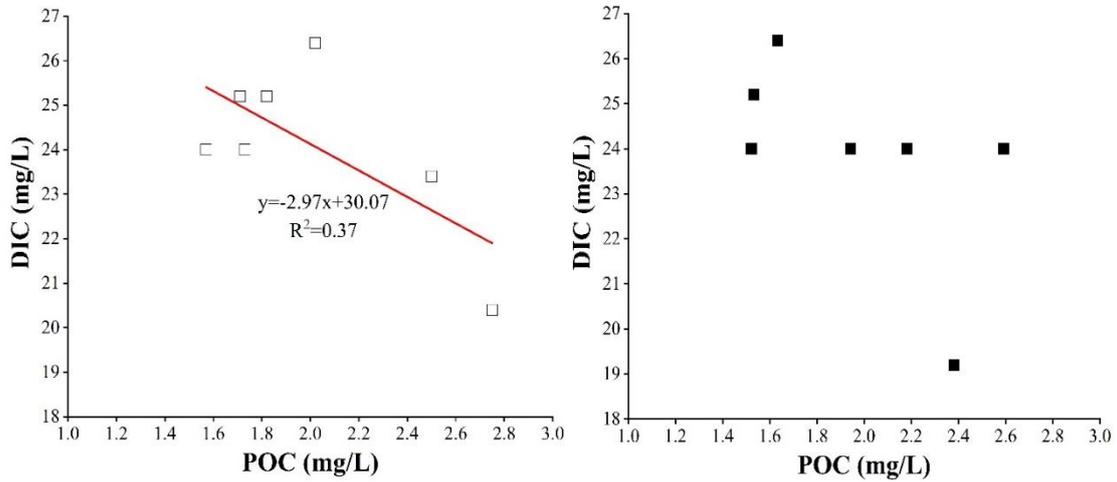


图 4-17 滇池水体 POC 与 DIC 相关关系

沉积物再悬浮也是上层水体 POC 的重要来源 (Komada & Reiment, 2001; Xu *et al.*, 2019), 滇池湖水水深浅, 沉积物易受扰动, 部分湖区底部水体 POC 含量大于表层, 且冬季采样期间也发现, 南湖湖区风力扰动明显大于北部, 说明沉积物再释放对滇池水体 POC 的贡献不容忽视。

综上所述, 滇池 POC 含量分布主要受浮游藻类生物量、陆源输入及沉积物再释放等因素控制, 夏季藻类生物量大, 北部外源输入明显, 水体 POC 含量整体呈现北湖高于南湖, 而冬季枯水期外源输入量较夏季丰水期减少, 受外源输入影响较大的北部湖区冬季 POC 含量明显降低, 水体 POC 含量主要受藻类和沉积物再悬浮控制, 表现为南湖高于北部。

### 3.2 滇池水体 POC 稳定碳同位素组成时空变化

夏季滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  变化范围为  $-18.1\text{‰} \sim 16.5\text{‰}$ , 平均值  $-17.5 \pm 0.5\text{‰}$ 。冬季变化范围为  $-20.5\text{‰} \sim -17.4\text{‰}$ , 平均值为  $-18.4 \pm 1.2\text{‰}$ 。夏季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  较冬季偏正 (图 4-18)。夏季 DC-1 和 DC-2 采样点水体表层  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  较底层偏负, 而 DC-5 点表层  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  较底层明显偏正, 但整体上夏季表层与底层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  差异较小 (图 4-19), 说明上下层水体 POC 来源相近。

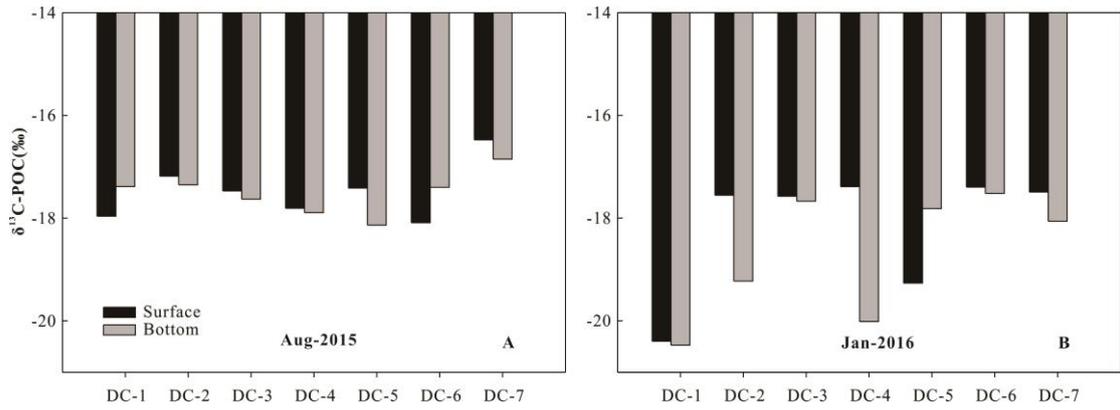


图 4-18 滇池夏季（八月）和冬季（一月）水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  分布

冬季滇池水体表层  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值为  $-18.2 \pm 1.2\text{‰}$ ，底部  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值为  $-18.7 \pm 1.2\text{‰}$ ，表层较底部略偏正（图 4-19）。冬季滇池水体 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值上下层差异比夏季大。大部分采样点水体表层  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  较底部偏正，DC-5 点的表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  较底层明显偏负，该区域除了受藻类光合作用外，还有其他因素影响  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  分布。

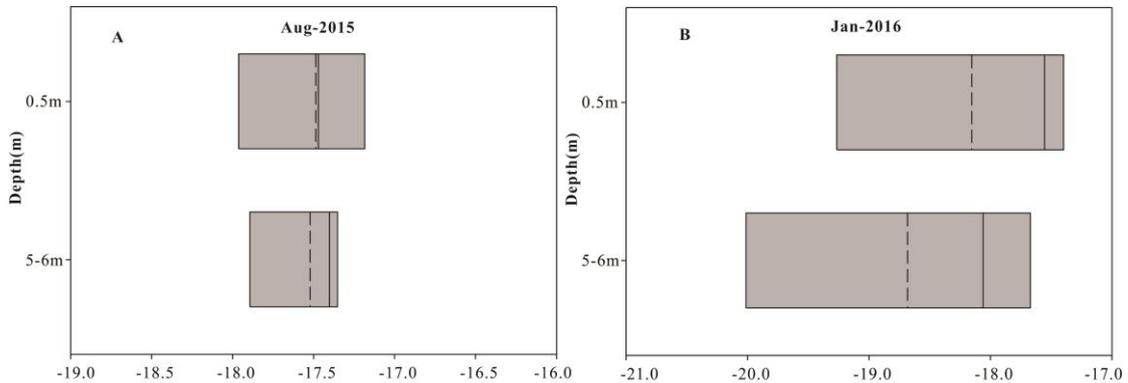


图 4-19 滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值垂向对比

夏季滇池藻类  $\delta^{13}\text{C}$  的平均值为  $-16.5 \pm 0.7\text{‰}$ ，冬季为  $-18.1 \pm 1.4\text{‰}$ 。表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $-21.4 \pm 0.6\text{‰}$ 。入湖河流 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  最偏负，平均值为  $-26.2 \pm 1.6\text{‰}$ 。水体 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  与藻类  $\delta^{13}\text{C}$  非常接近，说明滇池 POC 的主要来源为藻类，受光合作用控制。冬季 DC-1、DC-2、DC-4 采样点底层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ （约  $-20.0\text{‰}$ ）较藻类与沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值明显偏负，且 DC-4 位于湖心位置，外源输入对其影响较小，这说明 DC-4 湖区水体 POC 来源除了藻类外，沉积物再悬

浮也是重要的来源。部分湖区（DC-1、DC-2）表层和底层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  明显比其他湖区偏负，说明这些湖区可能还受到外源输入的影响。

滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  值的频数分布特征明显（图 4-20），主要分布在-18~-17‰之间，与藻类  $\delta^{13}\text{C}$  范围接近，全湖 28 个样品中有 18 个样品的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  值处于该区域内，其余 10 个样品的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  分布在其他范围内。这进一步说明滇池水体 POC 主要来源于藻类。少数区域还受到陆源输入和沉积物释放的影响。

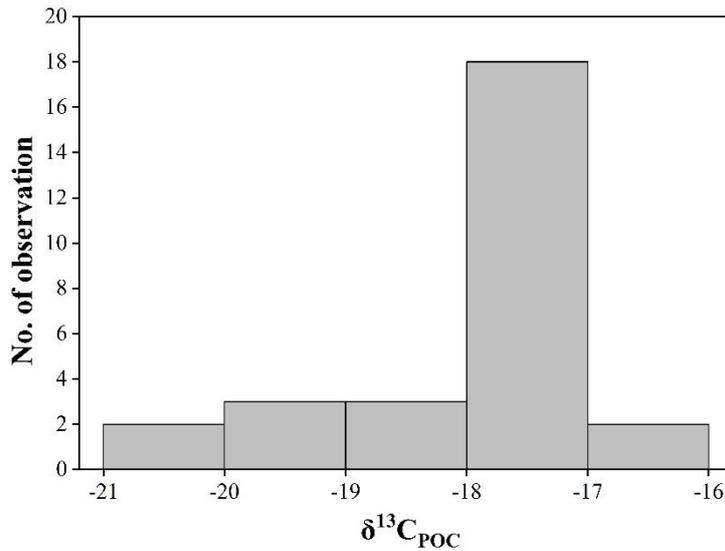
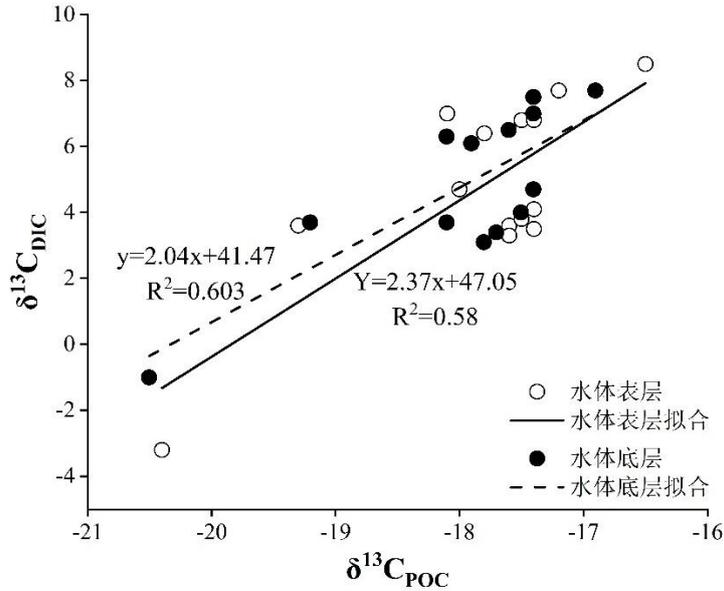


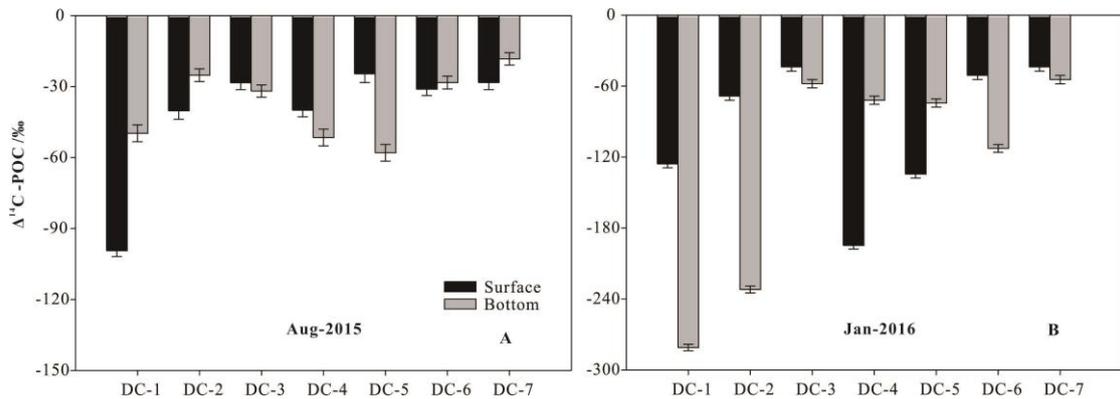
图 4-20 滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  含量频数分布

根据前文对滇池水体 POC 和 DIC 含量数据分析的结果，可推测自然水体的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  往往与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  间可能也具有较强的相关性。图 4-21 显示滇池表层和底层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  均呈正相关关系，进一步说明，滇池藻类利用水体中 DIC 作为碳源进行光合作用。滇池夏季水温高、光照强，浮游植物大量繁殖，夏季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  主要受藻类光合作用控制。夏季  $\text{CO}_2$  供应不足，浮游植物的光合作用主要利用水体 DIC 作为碳源，对  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  的选择性变弱，导致生成的 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正。冬季水温低，浮游植物光合作用强度相对夏季变弱，水体二氧化碳供给相对充足，产生的 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值较夏季偏负 (Zigah *et al.*, 2011; 徐丹等, 2014)，因此滇池表层水体的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  夏季较冬季偏正。

图 4-21 滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的相关关系

### 3.3 滇池 POC 放射性碳同位素组成时空变化特征

夏季滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  变化范围为  $-18\text{‰} \sim -99\text{‰}$  (146~837 yrs B.P.)，平均值为  $-39 \pm 20\text{‰}$  (320 yrs B.P.)。冬季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  变化范围为  $-44\text{‰} \sim -281\text{‰}$  (361~2650 yrs B.P.)，平均值为  $-111 \pm 76\text{‰}$  (945 yrs B.P.)，冬季较夏季明显偏负 (图 4-22)。夏季海埂湖区 (DC-1) 表层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  最负，其他区域表层和底层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  差异较小，表层较底层略偏负 (图 4-23)。

图 4-22 滇池夏季 (八月) 和冬季 (一月) 水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  空间分布

冬季滇池冬季各采样点水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  垂向上差异较大，DC-3 和 DC-4 表层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  较底层偏负，其余各采样点底层层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  较表层偏负，其中 DC-1 和 DC-2 底层水的  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  最负 (图 4-23)。

滇池藻类的  $\Delta^{14}\text{C}$  范围为-24‰~-41‰, 相比其他来源偏正。表层沉积物  $\Delta^{14}\text{C}$  平均值为-45‰, 河流 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  最偏负, 平均值为-221‰。老碳主要来自流域陆源输入。位于北部的 DC-1 和 DC-2 是河流入湖区, 该区域  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  明显偏负。其他湖区水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  与沉积物和藻类端元的  $\Delta^{14}\text{C}$  范围接近, 主要来源为藻类和沉积物再悬浮。

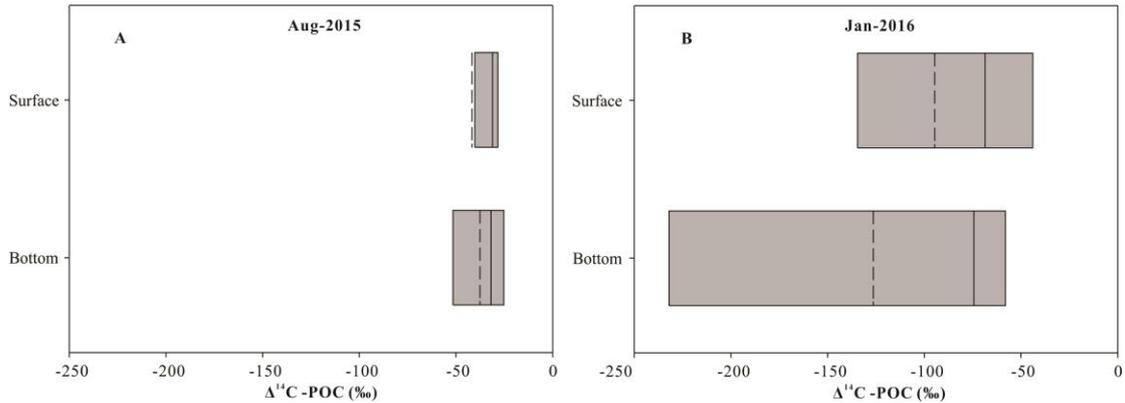


图 4-23 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值垂向对比

滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  值主要分布在-60~-10‰之间, 其他区间内的分布较少(图 4-24)。只要冬季少数样点分布在-285~-185‰的偏负区间内。夏季各采样点水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  分布较集中, 主要分布在-60~-10‰范围内, 冬季较分散, 反映出冬季滇池水体 POC 受多种因素控制。

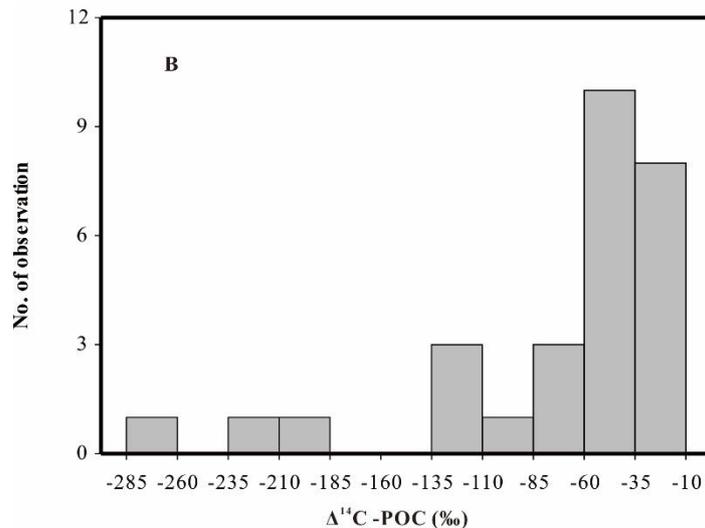


图 4-24 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  频数分布

## 第四节 滇池水体 DOC 含量与碳同位素组成时空分布特征

### 4.1 滇池水体 DOC 含量时空分布特征

滇池水体 DOC 含量季节性差异显著,夏季变化范围为 9.1 mg/L~11.9 mg/L,平均值为  $10.7 \pm 0.9$  mg/L。冬季变化范围为 5.6 mg/L~9.1 mg/L,平均值为  $7.7 \pm 0.9$  mg/L。夏季水体 DOC 含量明显高于冬季(图 4-25)。夏季表层水体 DOC 平均含量为 10.9 mg/L,底层为 10.5 mg/L,表层略大于底层。冬季水体 DOC 含量垂向上差异很小(图 4-26)。

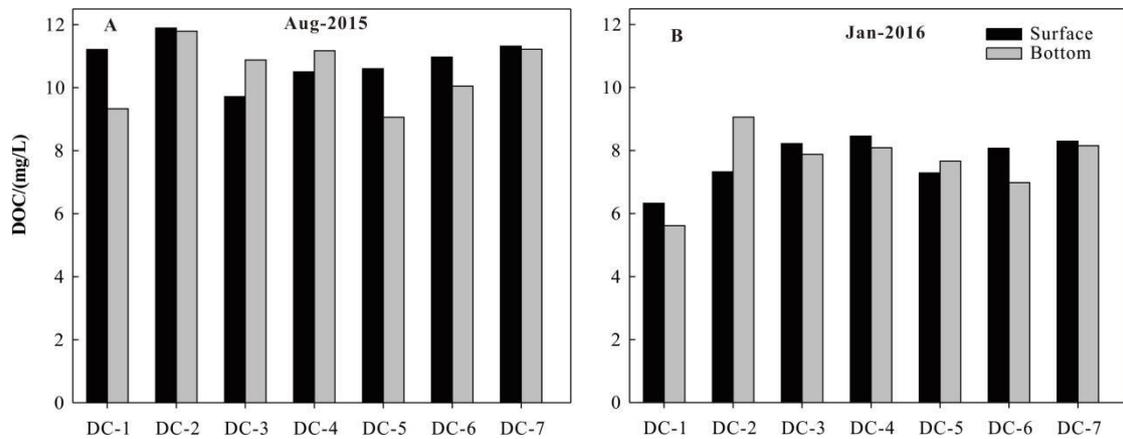


图 4-25 滇池夏季(八月)和冬季(一月)水体 DOC 含量空间分布

夏季滇池 DC-3 和 DC-4 采样点表层水体 DOC 含量小于底层, DC-1, DC-5 和 DC-6 点表层明显大于底层, DC-2 与 DC-7 点表层与底层含量接近。冬季滇池 DC-2 采样点底层水体 DOC 含量大于表层, DC-1 和 DC-6 采样点表层 DOC 含量大于底层 DOC 含量, 其余采样点 DOC 含量垂向差异较小。

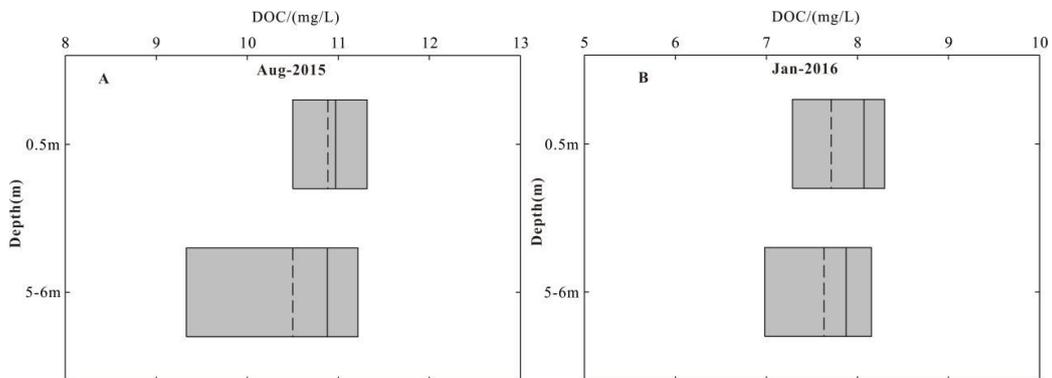


图 4-26 滇池水体 DOC 含量平均值垂向对比

滇池水体 DOC 含量分布比较均匀, 总体集中在 7~12 mg/L, 只有 5~7 mg/L 范围内分布较少。其中 8~9 mg/L 和 11~12 mg/L 频数最高 (图 4-27), 这也说明滇池水体 DOC 含量空间差异较小。

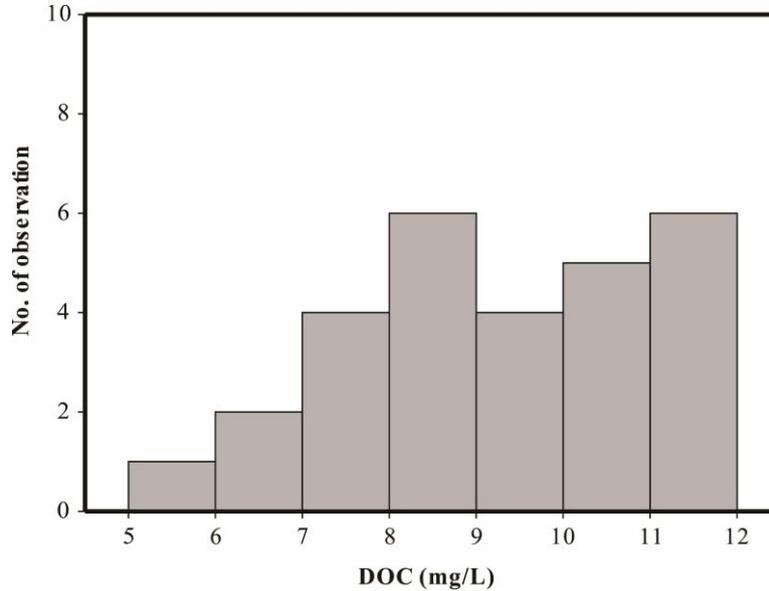


图 4-27 滇池水体 DOC 含量频数分布

水体 DOC 主要来源有浮游藻类、陆源输入以及沉积物释放等 (Zigah *et al.*, 2011; Zigah *et al.*, 2012b)。滇池为重度富营养湖泊, 水体藻类生长旺盛, 释放 DOC 是导致表层水体 DOC 较高的主要原因。由于夏季水体温度高, 藻类大量繁殖, 导致 DOC 的释放量增多。冬季水体温度低, 藻类生长速率慢, 藻类释放的 DOC 量相对减少, 所以夏季滇池水体 DOC 含量明显高于冬季。通常上层水体具有较高的生产力和较多的陆源有机质输入, 因此上层水体 DOC 浓度高于下层水体 (Raymond & Bauer, 2001a), 但滇池局部湖区底层 DOC 含量却大于表层, 说明底部 DOC 除了藻源和陆源输入外还有其他重要来源。研究表明沉积物释放也可导致上层水体 DOC 含量增加 (Komada & Reiment, 2001)。滇池水深较浅, 风浪扰动增强了沉积物释放, 增加了上覆水体 DOC 含量, 可能是部分湖区底部 DOC 含量高于表层的主要原因。

#### 4.2 滇池水体 DOC 稳定碳同位素组成时空变化

滇池水体 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  季节性差异明显, 夏季滇池  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  变化范围为 -25.5‰ ~ -21.2‰, 平均值为 -22.9±1.4‰, 冬季  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  变化范围为 -25.0‰ ~

-19.5‰, 平均值为  $-21.0 \pm 1.7\text{‰}$  (图 4-28)。夏季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  较冬季偏负 1.6‰。夏季滇池表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为 -22.5‰, 底部平均值为 -23.3‰, 底层较表层偏负约 0.8‰ (图 4-29)。滇池 DC-4, DC-6, DC-7 点表层和底层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  差异较大, 其中 DC-6 点表层较底层偏负, 其余点表层偏正。DC-1, DC-3, DC-5 点  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  上下层差异不大; DC-2 点底层水的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  较表层略偏负。

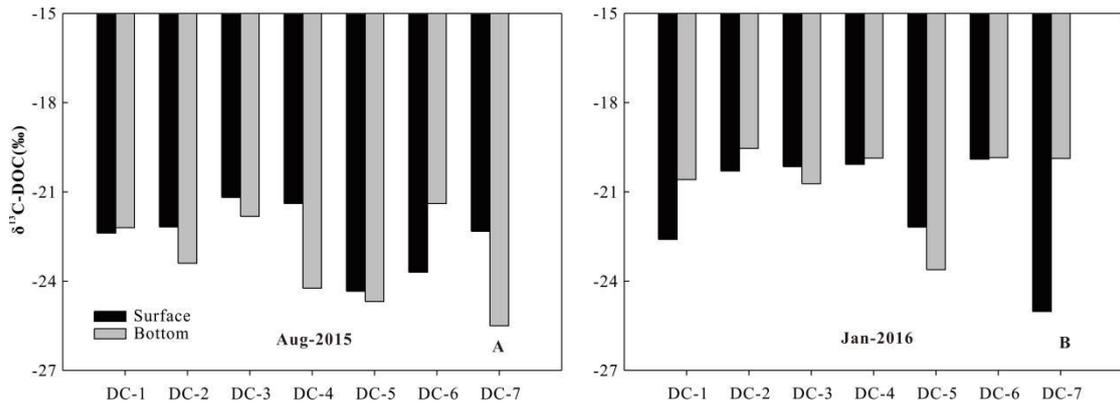


图 4-28 滇池夏季（八月）和冬季（一月）水体 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  空间分布

冬季滇池表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为 -21.5‰, 底部平均值为 -20.6‰, 表层较底部偏负约 0.9‰。其中 DC-1 和 DC-7 点表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  较底层更加偏负, DC-7 点表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  最负。DC-5 点表层水体的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  较底层偏正。其他采样点 (DC-2, DC-3, DC-4, DC-6) 上下层差异较小。夏季和冬季滇池底层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  季节差异较大, 夏季较冬季明显偏负 (图 4-29), 可能不同季节 DOC 的来源差异较大。

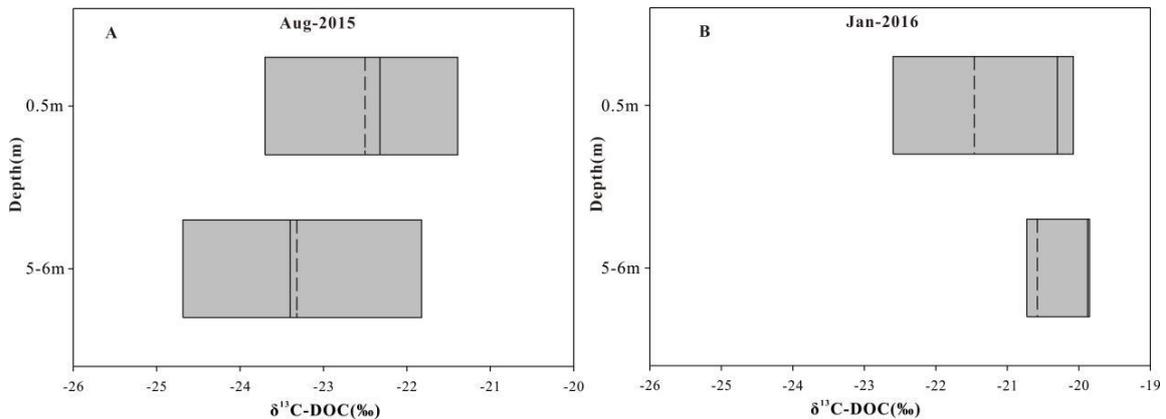


图 4-29 滇池水体 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  平均值垂向对比

夏季藻类光合作用较冬季强烈，产生较多有机质，如：糖类，这种有机质从浮游植物细胞中释放到水体会导致水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  偏负（Zeigler & Fogel, 2003），因此滇池夏季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  较冬季偏负。滇池河流水体  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-24.8 \pm 1.4\%$ ，沉积物孔隙水为  $-23.3 \pm 2.3\%$ ，夏季滇池藻类  $\delta^{13}\text{C}$  的平均值为  $-16.5 \pm 0.7\%$ ，冬季为  $-18.1 \pm 1.4\%$ 。由此可见，三种来源共同控制着滇池 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$ 。夏季陆源和沉积物源对水体 DOC 的影响大于冬季。滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  较  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  偏负，这可能是由于部分 DOC 是由 POC 分解产生。

### 4.3 滇池 DOC 放射性碳同位素组成时空变化特征

滇池夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  变化范围为  $-96\% \sim -388\%$ （811~3944 yrs B.P.），平均值为  $-192 \pm 93\%$ （1713 yrs B.P.）。冬季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  变化范围为  $-36\% \sim -120\%$ （294~1027 yrs B.P.），平均值为  $-71 \pm 28\%$ （592 yrs B.P.）（图 4-30）。夏季降雨量大，流域侵蚀作用加剧，陆源老碳输入明显（Drake *et al.*, 2019），较冬季明显偏负。

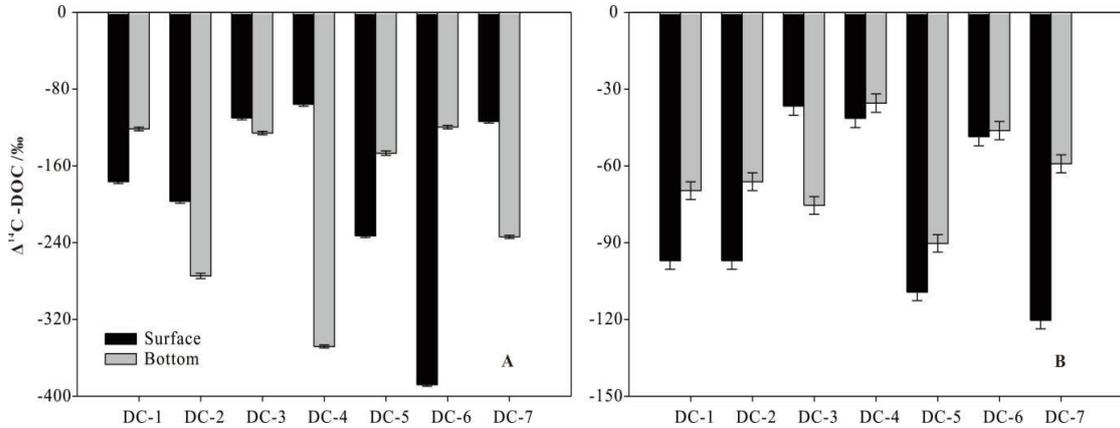


图 4-30 滇池夏季（八月）和冬季（一月）水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  空间分布

夏季滇池表层水体和底层水体的  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  差别不大，表层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为  $-188\%$ ，底层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为  $-196\%$ 。DC-3 点  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  值上下层水体相差较小。其余点位垂向上水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  差异较大。其中 DC-1, DC-5, DC-6 点表层较底层明显偏负，DC-2, DC-4, DC-7 表层较底层明显偏正。其中 DC-4 点表层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  和底层差异最大，表层为  $-96\%$ ，而底层为  $-348\%$ 。而 DC-6 点表层水体偏负（ $-388\%$ ），底层水体偏正（ $-120\%$ ）。冬季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  变化范围比夏季小，但各采样点水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  垂向差异较大。DC-1, DC-2, DC-5, DC-7,

表层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  明显偏负，其中 DC-7 最明显。DC-3 点底层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  较表层水体明显偏正。DC-4，DC-6 点表层与底层水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  差异较小。

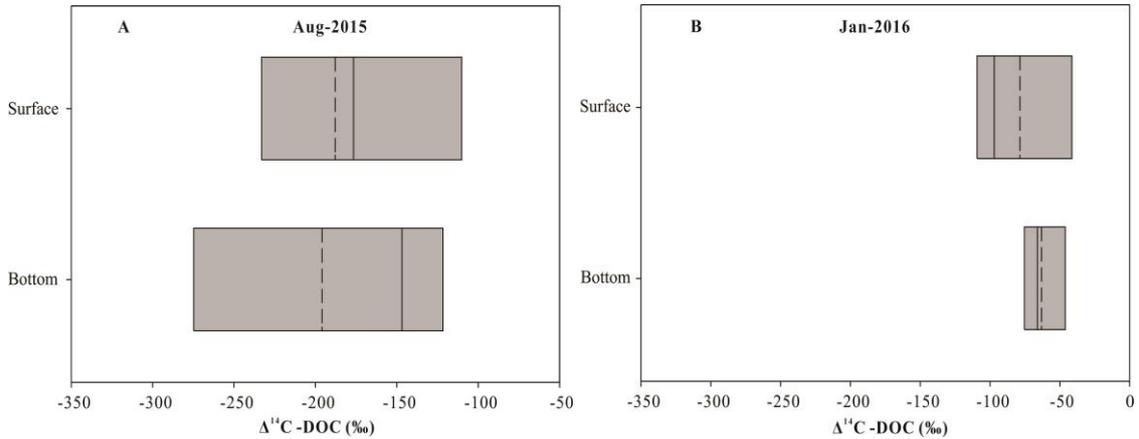


图 4-31 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值垂向对比

滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  频数分布显示，大部分 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  的分布集中在  $-120\text{‰} \sim -40\text{‰}$  范围内，少部分 DOC 分布在  $-240\text{‰} \sim -120\text{‰}$  和  $-40\text{‰} \sim 0\text{‰}$  之间。这也表明，滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  特征值主要分布在陆源和沉积物源的特征值范围内，且夏季藻类对滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  的贡献率较冬季显著。

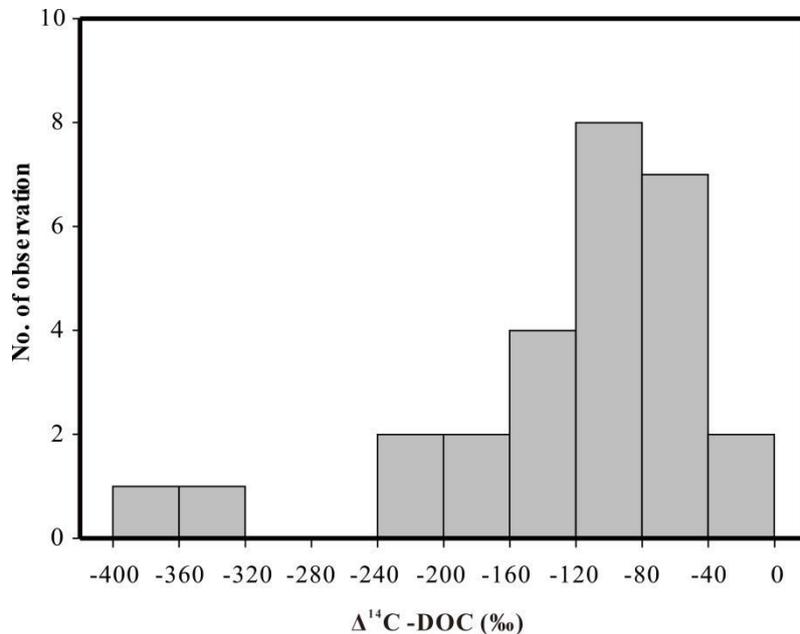


图 4-32 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  频数分布

滇池表层沉积物孔隙水 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  平均值为  $-126\text{‰}$ ，夏季河流 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-299 \pm 141\text{‰}$ ，冬季  $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-86 \pm 31\text{‰}$ 。藻类的  $\Delta^{14}\text{C}$  范围为  $-24\text{‰} \sim -41\text{‰}$ ，相比其

他来源偏正。滇池水体DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 受三种来源共同控制。偏负的DOC主要来源于陆源输入。总体而言,滇池水体DOC的 $\Delta^{14}\text{C}$ 受季节变化影响较大,下层水体差异尤为显著。夏季降雨量大,流域侵蚀作用加剧,陆源老碳输入明显。

### 小结

1、滇池水体 DIC 和 DOC 含量具有明显的季节性差异。夏季 DIC 平均含量为  $24.0 \pm 2.0 \text{ mg/L}$ , 冬季为  $20.6 \pm 2.9 \text{ mg/L}$ 。夏季 DOC 平均含量为  $10.7 \pm 0.9 \text{ mg/L}$ , 冬季为  $7.7 \pm 0.9 \text{ mg/L}$ 。POC 含量季节性差异较小,夏季夏季平均含量为  $2.00 \pm 0.40 \text{ mg/L}$ , 冬季为  $2.17 \pm 0.70 \text{ mg/L}$ 。估算得到滇池水体 DIC 的储存量为  $321\text{-}374 \times 10^8 \text{ g C}$ , POC 的储存量为  $31\text{-}33 \times 10^8 \text{ g C}$ , DOC 的储存量为  $120\text{-}167 \times 10^8 \text{ g C}$ 。

2、夏季滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值为  $6.7 \pm 1.1\text{‰}$ , 冬季为  $2.7 \pm 2.2\text{‰}$ , 季节性差异明显,但垂向上差异较小。夏季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值  $-17.5 \pm 0.5\text{‰}$ , 冬季平均值为  $-18.4 \pm 1.2\text{‰}$ 。水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  季节差异较显著,夏季平均值为  $-22.9 \pm 1.4\text{‰}$ , 较冬季 ( $-21.0 \pm 1.7\text{‰}$ ) 偏负。滇池  $\delta^{13}\text{C}$ 。

3、滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  夏季平均值为  $-28 \pm 12\text{‰}$ , 冬季为  $-25 \pm 14\text{‰}$ , 季节性差异较小,比大气  $\text{CO}_2$  的  $\Delta^{14}\text{C}$  平均偏负约  $-38\text{‰}$ 。夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值为  $-39 \pm 20\text{‰}$ , 冬季为  $-111 \pm 76\text{‰}$ , 冬季较夏季明显偏负。夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为  $-192 \pm 93\text{‰}$ , 冬季为  $-71 \pm 28\text{‰}$ 。滇池老碳来源主要来源于流域陆源输入。

## 第五章 滇池水体 POC 和 DOC 来源定量示踪

### 第一节 有机碳来源端元与同位素混合模型

湖泊水体中生命的和非生命的有机物按照来源可分为外源和自生两种类型。外源性有机物产生于湖泊外部，外源性 DOC 和 POC 主要来源于河流，包括陆地植物碎屑、土壤有机质、少量的浮游植物，城镇污水也是重要的 DOC 外源。代表性的内生有机物主要包括浮游植物、细菌类、底栖动物、水生植物、次级生产者（浮游动物、鱼、虾等）以及沉积物（McCallister *et al.*, 2004; Bianchi *et al.*, 2007; Zigah *et al.*, 2012b; Chen *et al.*, 2018b）。

#### 1.1 水体 POC 来源端元特征值确定方法

湖泊水体 POC 的来源主要有内生的水生生物（包括沉水植物、浮游植物、浮游动物、底栖生物等）碎屑，细菌，沉积物再悬浮，以及外源输入的陆源植物碎屑与土壤有机质等（Zigah *et al.*, 2012a, 2012b; Chen *et al.*, 2018b）。其中细菌微生物主要以水体 DOC 为食源，可能也是水体 POC 主要的重要组分（Cotner *et al.*, 2004; Jansson *et al.*, 2007），但是已有研究发现湖泊水体中细菌对 POC 贡献很小，仅占 3%（Cotner *et al.*, 2004; Zigah *et al.*, 2012b）。因此本研究认为细菌对滇池 POC 的贡献可以忽略不计。

根据前文对水体 POC 时空分布特征及其控制因素的分析，结合已有研究（Zigah *et al.*, 2012b; Chen *et al.*, 2018b），本研究将滇池水体 POC 主要来源分为藻源 POC、陆源 POC 和沉积物源 POC 三个主要来源端元。每个端元同位素特征值确定方法如下：

（1）藻源 POC 是藻类和水生植物通过光合作用吸收利用水体无机碳而形成的，藻源 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$  值可通过直接测定藻类生物体的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$  值来确定。

（2）陆源 POC 是河流携带进入湖泊的陆源植物碎屑和土壤有机质混合体。由于陆源有机物即有现代碳也有老碳，其来源端元较难确定。最近形成的陆源有机碳反映了大气  $\text{CO}_2$  的  $\Delta^{14}\text{C}$  值，而且在大空间尺度下，流域内大气  $\text{CO}_2$  的  $\Delta^{14}\text{C}$

值差异很小,一般可用一年生植物如玉米叶片的  $\Delta^{14}\text{C}$  值代替 (Zigah *et al.*, 2012a, 2012b; )。然而考虑到流域内土壤侵蚀也会使大量有机碳,很可能是老碳进入河流,从而被带入湖泊,因此一般情况下用流域内主要入湖河流 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值代替陆源输入端元的碳同位素特征值 (Zigah *et al.*, 2012b; Chen *et al.*, 2018b)。

(3)沉积物 POC 是指表层沉积物发生再悬浮而进入上层水体的颗粒 POC,研究表明水体 POC 老碳可能来源于沉积物再悬浮,这些老碳甚至可影响到表层水体 (Urban *et al.*, 2005; Zigah *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2018b)。沉积物再悬浮的 POC 可以通过湖泊水体交换(湖水翻转作用)到达表层水体。沉积物再悬浮来源的 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值可通过测定表层 2 cm 沉积物悬浮层 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值来确定。

## 1.2 水体 DOC 来源端元特征值确定方法

湖泊水体 DOC 来源陆源输入、藻类与水生植物分解、沉降颗粒物的分解、沉积物释放、流域废水排放等 (Raymond and Bauer, 2001; Zigah *et al.*, 2011; Morana *et al.*, 2014; 叶琳琳等, 2014), 细菌分解和大气湿沉降也是可能的来源 (Monteith *et al.*, 2007; Bauer and Bianchi, 2011; Xing *et al.*, 2019)。废水排放是主要的来源之一,但研究发现滇池流域几个主要污水处理厂出水 DOC 含量范围为 4.0~5.9 mg/L,与河流 DOC 含量相当(丁薇, 2016),且远低于湖水 DOC 含量,废水对湖泊 DOC 的贡献很小,而且废水 DOC 的碳同位素组成在陆源 DOC 端元范围内(表 5-1)。本研究认为废水不是滇池水体 DOC 主要的来源端元。

表 5-1 滇池流域主要污水处理厂 DOC 含量与碳同位素组成

采样点	夏季			冬季		
	DOC/(mg/L)	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰}$	DOC/(mg/L)	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰}$
一污	-	-28.6	-34.3	4.0	-	-
二污	5.9	-28.4	-114.3	4.2	-	-118.2
三污	5.2	-26.2	-158.0	5.0	-22.6	-
六污	4.4	-	-	5.4	-22.5	-72.0

滇池水体 DOC 的主要来源包括藻源、陆源和沉积物源三个端元，各端元同位素特征值确定方法如下：

(1) 陆源输入 DOC。与陆源 POC 类似，陆源 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值通过测定主要入湖河流 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$  值来确定。

(2) 藻源 DOC。藻类和水生植物来源 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值一般继承其母体藻源碳的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值 (Bauer & Bianchi, 2011)，可直接用测定的藻类生物体的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值代替。

(3) 沉积物源 DOC。沉积物释放 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值可通过测定表层沉积物悬浮层孔隙水的 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  值获得。

### 1.3 同位素混合模型

在确定滇池水体 POC 和 DOC 各来源端元的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  特征值的基础上，根据同位素混合模型定量计算各来源端元对湖泊水体 POC、DOC 的贡献比例。目前常用的来源计算模型软件包括 IsoSource (Phillips, 2001; Phillips *et al.*, 2014)、Bayesian MixSIR (Moore & Semmens, 2008; Semmens & Moore, 2009) 及 SIAR (Parnell *et al.*, 2010) 等。IsoSource 是一款基于微软 Visual Basic 语言的 Windows 操作系统软件，由 Robert Gibson (Computer Sciences Corp.) 公司开发完成。当有太多的来源而无法确定唯一的解时 ( $n$  个同位素值而却有  $> n+1$  种来源)，通过同位素信息来确定可能的来源对混合物的贡献率范围。每种来源贡献范围 (0-100%) 的所有可能组合在小范围的增量 increments (如 1%) 中都将检查分析。把各个组合中观测到的混合同位素信息相加，如果之和在一个较小的忍受范围内 tolerance (如  $\pm 0.01$ )，那么这个组合就被认为是合适的解。从而确定各来源贡献的频率和范围。Phillips 等人 (2003, 2005) 对其进行了详细的描述。当有机碳只有 3 种主要来源时，可简化采用双同位素质量平衡法计算这三种来源的贡献比例：

$$I_{\text{mix}} = f_1 \times I_1 + f_2 \times I_2 + (1-f_1-f_2) \times I_3, \quad (5-1)$$

上式中  $I_{\text{mix}}$  是有机碳的  $\Delta^{14}\text{C}$  或  $\delta^{13}\text{C}$  值,  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$  分别是 3 种来源有机碳的  $\Delta^{14}\text{C}$  或  $\delta^{13}\text{C}$  值,  $f_1$ 、 $f_2$  和  $(1-f_1-f_2)$  分别代表这 3 种来源有机碳占水体总有机碳的相对比例。

本研究采用同位素混合模型软件 SIAR 计算滇池水体 DOC 和 POC 的各来源端元的贡献率 (Parnell *et al.*, 2010)。SIAR 模型是由 Parnell 等人开发的一个基于贝叶斯统计方法的, 利用 R 语言统计软件的同位素混合模型。该模型基于狄利克雷 (Dirichlet) 分布作为对贡献率的先验分布, 然后利用贝叶斯方法解析出的各个污染源贡献率的后验分布特征。用其估算得出的各个污染源的贡献率是一个概率分布, 而非特定的值。当定义有  $N$  个测量值、 $J$  种同位素、 $K$  种污染源, SIAR 模型可表示为:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^K P_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (5-2)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \quad (5-3)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \quad (5-4)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2) \quad (5-5)$$

上式中,  $X_{ij}$  表示第  $i$  个样品中第  $j$  中同位素的值 ( $i=1, 2, 3, \dots, N$ ;  $j=1, 2, 3, \dots, J$ );  $P_k$  表示由 SIAR 模型计算得到的第  $k$  个来源的贡献率 ( $k=1, 2, 3, \dots, K$ );  $S_{jk}$  表示第  $k$  个来源中第  $j$  种同位素比值, 服从  $\mu_{jk}$  为平均值,  $\omega_{jk}^2$  为标准偏差的正态分布;  $C_{jk}$  表示第  $j$  种同位素在第  $k$  种源上的分馏系数, 服从  $\lambda_{jk}$  为平均值,  $\tau_{jk}^2$  为标准偏差的正态分布;  $\varepsilon_{ij}$  为残余误差, 表示各混合物之间剩下的未量化的变异, 服从平均值为 0, 标准偏差为  $\sigma_j^2$  的正态分布。SIAR 模型更多的细节请参考如下文献 (Phillips *et al.*, 2005; Moore & Semmens, 2008; Parnell *et al.*, 2010)。

## 第二节 滇池水体 POC 来源定量示踪

根据滇池流域水环境特征确定其 POC 端元包括藻源、陆源、沉积物源，由于不同季节藻源  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$  特征差异较大，因此将滇池藻源 POC 分为夏季藻源 POC 和冬季藻源 POC。夏季暴雨期和冬季河流输入 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  基本一致，但  $\Delta^{14}\text{C}$  差异较大，夏季河流 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  明显偏负，因此将滇池陆源 POC 又分为夏季陆源 POC 和冬季陆源 POC。

### 2.1 滇池水体 POC 各来源端元 $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ 特征

根据前文所述 POC 来源端元确定方法，得到滇池水体 POC 端元特征值（表 5-1）。滇池夏季和冬季藻类样品的碳同位素差异明显，因此藻类分为夏季和冬季两种端元，其中夏季藻源 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-16.5 \pm 0.7\%$ ， $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-27 \pm 11\%$ ，冬季藻源 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-18.1 \pm 1.4\%$ ， $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-39 \pm 3\%$ 。滇池陆源 POC 以暴雨期几条主要入湖河流（新运粮河、东大河、新宝象河、白鱼河等）POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为代表，陆源 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-26.2 \pm 1.6\%$ ， $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-221 \pm 100\%$ 。滇池沉积物 POC 源的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-21.4 \pm 0.6\%$ ， $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-45 \pm 38\%$ 。

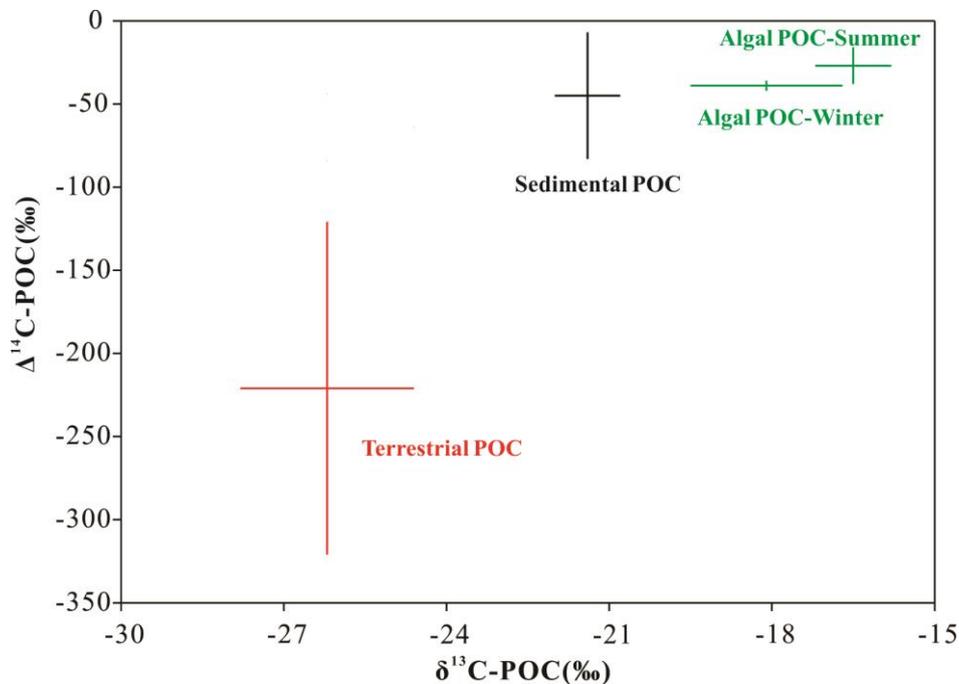


图 5-1 滇池水体 POC 各来源端元碳同位素特征

根据以上端元特征值，得到滇池水体 POC 各来源端元特征分布图，如图 5-1 所示。除了藻类端元略有重叠外，其它端元的特异性都比较明显，相互之间并无重叠，具有较好的区分度。一般情况下，湖泊水体老碳主要来源于沉积物再悬浮，新生产的 POC 在沉降过程中大都被分解，沉积物中保存的都是难降解的老碳（Zigah *et al.*, 2012a; Chen *et al.*, 2018b）。但是从图 5-1 可以看出滇池 POC 的老碳主要来源于夏季陆源输入而不是沉积物，这与以往研究明显不同。

表 5-2 滇池水体 POC 端元  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$  特征值

POC 端元	藻源-夏	藻源-冬	陆源	沉积物源
$\delta^{13}\text{C}$ -‰	$-16.5 \pm 0.7$	$-18.1 \pm 1.4$	$-26.2 \pm 1.6$	$-21.4 \pm 0.6$
$\Delta^{14}\text{C}$ -‰	$-27 \pm 11$	$-39 \pm 3$	$-221 \pm 100$	$-45 \pm 38$

将滇池水体 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\Delta^{14}\text{C}$  值投点到端元特征图（图 5-1），得到滇池水体 POC 来源分布特征（图 5-2）。可以发现大部分采样点，特别是夏季 POC 均靠近藻类来源。这说明滇池水体 POC 主要来源为藻类，沉积物再悬浮和陆源输入对水体 POC 贡献较小。部分采样点冬季 POC 偏负，说明冬季藻类对这些区域冬季 POC 的贡献率有所降低，陆源贡献增加。

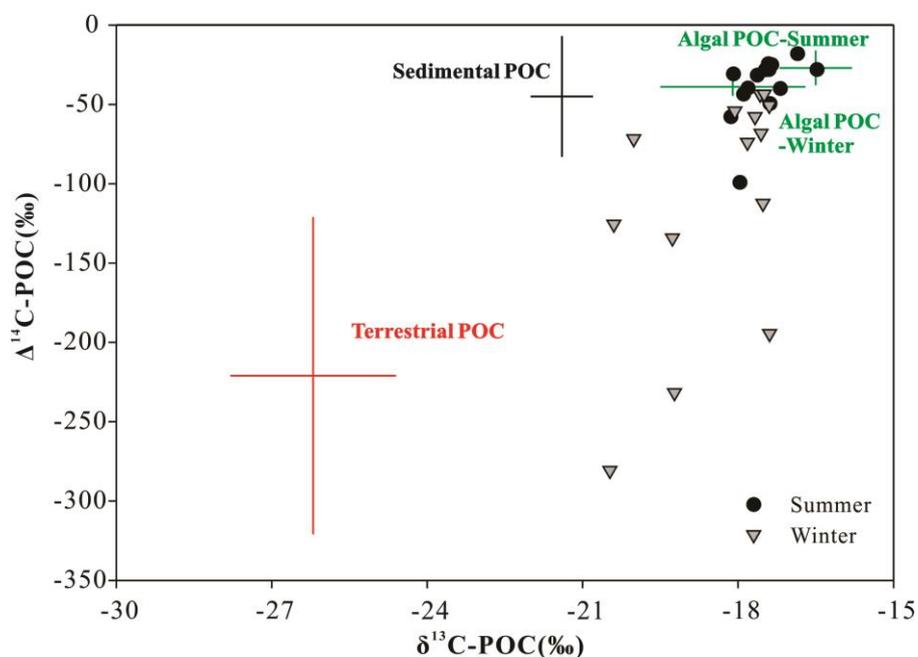


图 5-2 滇池水体 POC 来源分布特征

## 2.2 滇池水体 POC 各来源定量示踪

滇池水体 POC 主要来源包括藻源, 沉积物再悬浮, 陆源。根据滇池 POC 各端元特征值和夏冬季水体 POC 测定值, 利用 SIAR 软件计算得到滇池夏季和冬季各采样点水体 POC 来源相对贡献率 (详见表 5-2 和表 5-3)。

表 5-3 滇池夏季水体 POC 各来源端元贡献率

采样点	POC/(mg/L)	藻源 POC/%	陆源 POC/%	沉积物 POC/%
DC-1-1	2.75	70.8	20.6	8.7
DC-1-2	2.38	79.7	7.4	13.0
DC-2-1	2.50	82.6	5.3	12.1
DC-2-2	2.59	81.2	4.2	14.6
DC-3-1	1.71	80.2	4.5	15.3
DC-3-2	2.18	78.5	5.0	16.5
DC-4-1	1.73	75.5	6.4	18.2
DC-4-2	1.94	73.8	7.1	19.0
DC-5-1	1.82	81.2	4.1	14.7
DC-5-2	1.53	70.4	10.1	19.5
DC-6-1	1.57	70.9	5.7	23.4
DC-6-2	1.63	81.3	4.3	14.4
DC-7-1	2.02	89.2	3.1	7.7
DC-7-2	1.52	86.6	3.0	10.4

滇池夏季水体 POC 主要来源为藻类, 平均贡献率为  $78.7 \pm 5.8\%$ , 其中 DC-7 表层贡献率最大 ( $89.2\%$ )。藻类对表层与底层水体 POC 的贡献差别不大。陆源 POC 的贡献率范围为  $3.0 \sim 20.6\%$ , 平均贡献率为  $6.5 \pm 4.5\%$ 。陆源 POC 对 DC-1 表层的贡献最大。沉积物再悬浮对水体 POC 的贡献范围为  $7.7\% \sim 23.4\%$ , 平均贡献率为  $14.8 \pm 4.4\%$ , 对底部水体 POC 的贡献略高于表层水体 (图 5-3)。

滇池冬季藻类 POC 的平均贡献率为  $64.2 \pm 15.8\%$ 。藻类对表层水体 POC 的贡献为  $68.2\%$ , 略大于底层 ( $60.1\%$ )。冬季陆源 POC 的平均贡献率为  $21.2 \pm 17.3\%$ , 对底层水体的平均贡献率为  $24.7\%$ , 明显大于表层 ( $17.8\%$ )。陆源输入贡献率变化范围较大, 对 DC-4 区域表层水体 POC 的贡献率仅为  $4.2\%$ , 但在 DC-2 底层贡献率达  $58\%$ 。这可能与两个采样点位置有关。DC-4 位于湖心, 离岸较远, 而 DC-2 位于主要入湖河流盘龙江的入湖口附近, 陆源对该区域影响较大。冬季沉

积物再悬浮对滇池水体 POC 的平均贡献率为  $14.6 \pm 7.5\%$ ，与夏季相差不大。沉积物再悬浮且对底层水体 POC 的贡献大于表层，其中对 DC-5 底层水体 POC 的贡献最高（33.6%）。这可能由于该点位于全湖唯一出湖河流海口河区域，水动力条件较强烈，导致沉积物再悬浮。

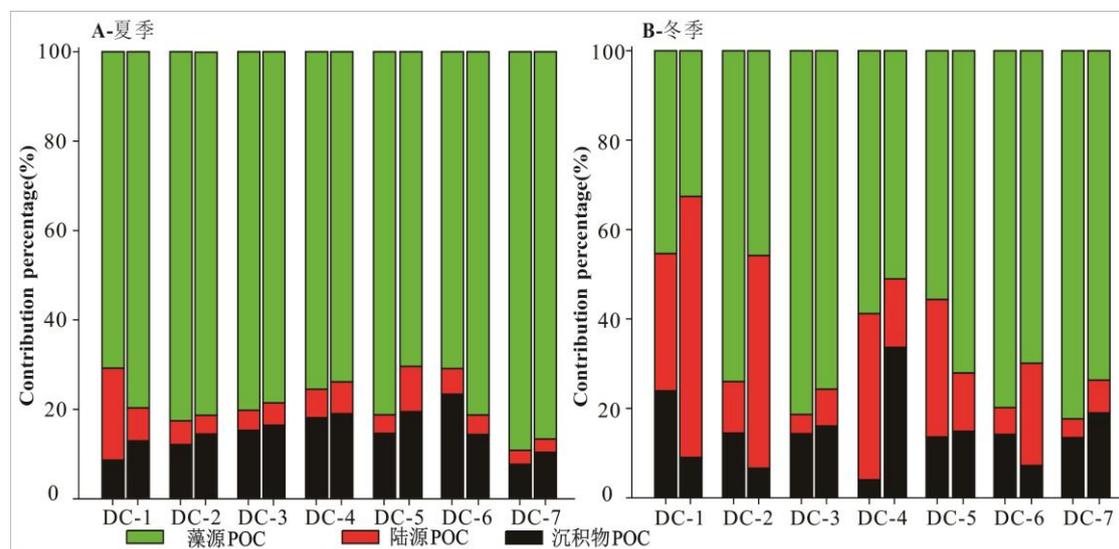


图 5-3 滇池水体 POC 各来源端元贡献率

与其他湖泊类似 (Zigah *et al.*, 2012a; Chen *et al.*, 2018b; Xu *et al.*, 2019), 藻类仍是湖水 POC 最主要的来源, 明显高于其他来源 (图 5-4)。但是滇池富营养化程度高, 藻类平均贡献率超过 70%, 局部湖区甚至达到 89% (DC-8 表层)。藻源 POC 的贡献在夏季明显高于冬季, 且夏季表层和底部差异很小, 而冬季对表层平均贡献率高于底层。

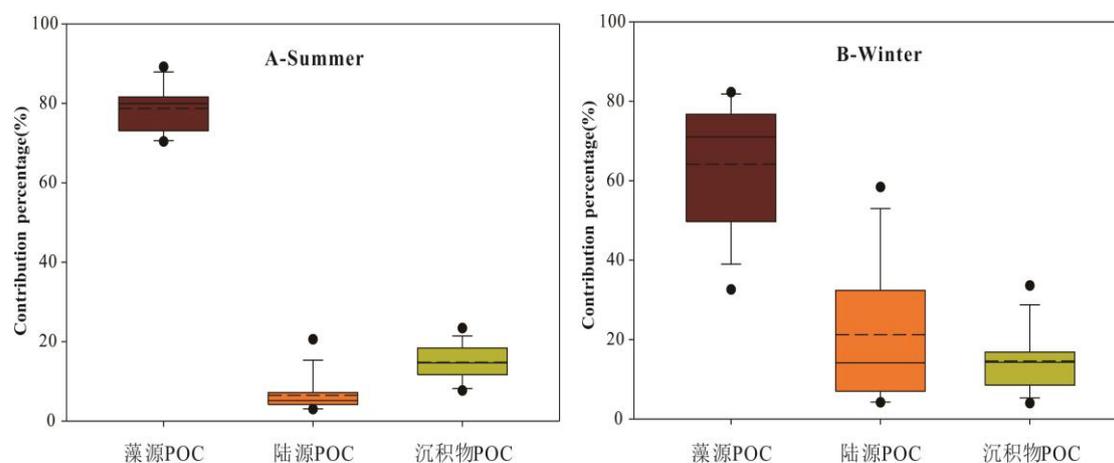


图 5-4 滇池水体 POC 各端元贡献率统计图

滇池陆源输入 POC 具有明显的季节性差异, 夏季贡献率仅为 6.5%, 而冬季则达到 21%。夏季陆源对滇池 POC 的贡献在垂向上几乎一样, 但冬季对底层水体贡献大于表层。沉积物再悬浮作用对水体 POC 的贡献率季节性差异很小。

表 5-4 滇池冬季水体 POC 各端元贡献率

采样点	POC/(mg/L)	藻源 POC/%	陆源 POC/%	沉积物 POC/%
DC-1-1	0.63	45.4	30.7	23.9
DC-1-2	1.62	32.6	58.4	9.0
DC-2-1	2.95	74.0	11.5	14.5
DC-2-2	1.65	45.8	47.6	6.6
DC-3-1	1.49	81.4	4.3	14.4
DC-3-2	2.06	75.7	8.2	16.1
DC-4-1	1.87	58.8	37.2	4.0
DC-4-2	2.67	51.0	15.3	33.6
DC-5-1	1.84	55.6	30.8	13.6
DC-5-2	2.36	72.1	13.0	14.9
DC-6-1	2.70	79.8	6.0	14.2
DC-6-2	2.62	69.9	22.9	7.2
DC-7-1	2.76	82.3	4.2	13.5
DC-7-2	3.20	73.7	7.3	19.0

### 第三节 滇池水体 DOC 来源定量示踪

#### 3.1 滇池水体 DOC 各来源端元特征值确定

滇池水体 DOC 的主要来源包括藻源、陆源和沉积物源三个端元, 每个端元特征值见表 5-5。藻源 DOC 与 POC 来源端元特征值相同, 分为夏季和冬季两种端元, 其中夏季藻源 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-16.5 \pm 0.7\%$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-27 \pm 11\%$ , 冬季藻源 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-18.1 \pm 1.4\%$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-39 \pm 3\%$ 。滇池陆源 DOC 端元值以几条主要入湖河流 (新运粮河、东大河、新宝象河、白鱼河等) DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为代表, 由于陆源 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  夏季和冬季区别较大, 也将其分为冬季陆源 DOC 和夏季陆源 DOC。陆源 POC 的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-24.8 \pm 1.4\%$ , 夏季陆源 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-299 \pm 141\%$ , 冬季  $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-86 \pm 31\%$ 。滇池沉积物孔隙水释放的 DOC 源的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-23.3 \pm 2.3\%$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$  为  $-126 \pm 75\%$ 。根据表 5-5 中各端元  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$  特征值, 得到滇池水体 DOC 各来源端元特征分布图, 如图 5-5 所示。

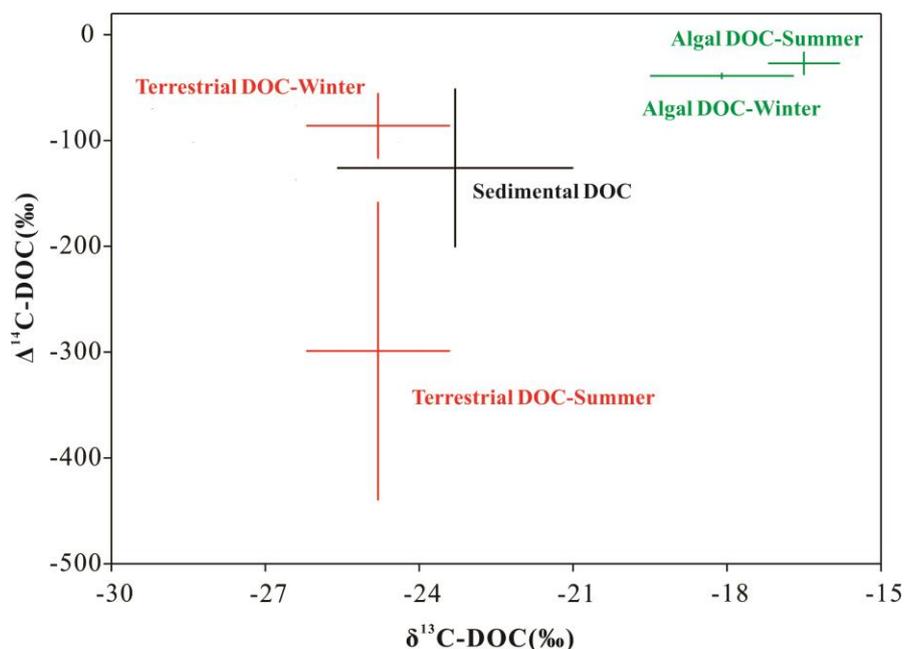


图 5-5 滇池水体 DOC 各来源端元碳同位素特征

滇池 DOC 的藻类端元的  $\delta^{13}\text{C}$  略有重叠。冬季陆源 DOC 和沉积物源 DOC 有部分重叠，夏季陆源的特异性较强，与其他端元明显不同。与 POC 类似，滇池 DOC 的老碳主要来源为夏季陆源输入，而不是沉积物释放，这与以往研究明显不同 (Zigah *et al.*, 2012b, 2017)。

表 5-5 滇池水体 DOC 端元  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$  特征值

DOC 端元	藻源-夏	藻源-冬	陆源-夏	陆源-冬	沉积物源
$\delta^{13}\text{C}$ -‰	$-16.5 \pm 0.7$	$-18.1 \pm 1.4$	$-24.8 \pm 1.4$	$-24.8 \pm 1.4$	$-23.3 \pm 2.3$
$\Delta^{14}\text{C}$ -‰	$-27 \pm 11$	$-39 \pm 3$	$-299 \pm 141$	$-86 \pm 31$	$-126 \pm 75$

将滇池水体 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\Delta^{14}\text{C}$  值投点到 DOC 端元特征图 (图 5-5) 后，可以发现夏季水体 DOC 的年龄明显老于冬季，而且更靠近陆源和沉积物源，说明夏季陆源输入和沉积物释放对滇池水体 DOC 具有重要影响。冬季大部分采样点比较靠近藻类端元，而且离具有明显老碳特征的陆源 DOC 端元较远，说明冬季滇池水体 DOC 主要来源为藻类，陆源输入的 DOC 以年轻碳为主 (图 5-6)。

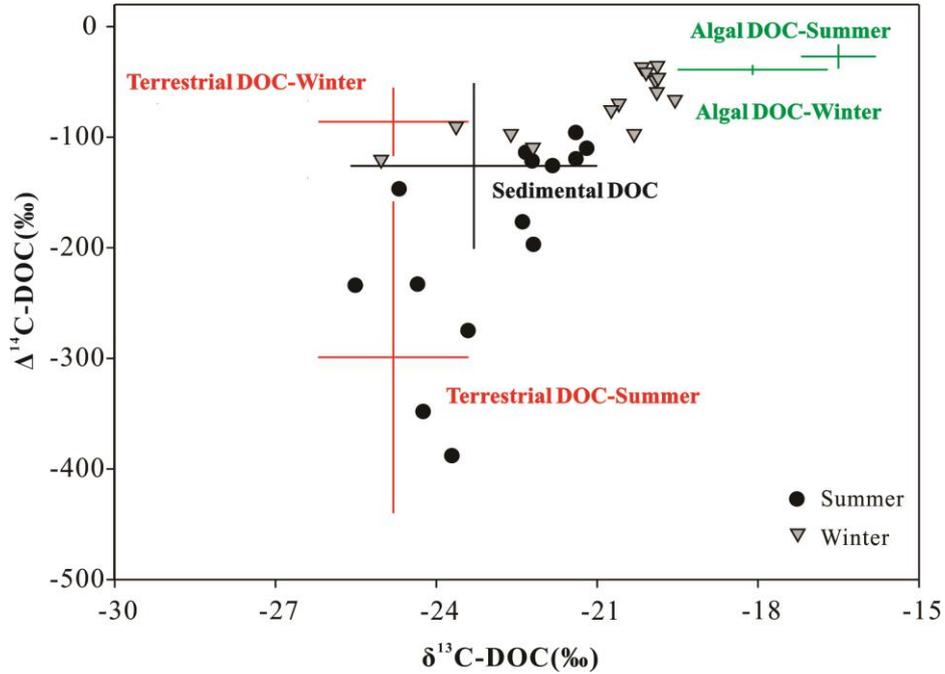


图 5-6 滇池水体 DOC 来源分布特征图

### 3.2 滇池水体 POC 各来源定量示踪

滇池水体 DOC 主要来源包括藻源，沉积物孔隙水释放和陆源输入。根据滇池 DOC 各端元特征值和水体 DOC 测定值，利用 SIAR 模型计算得到滇池各采样点不同季节水体 DOC 来源贡献率（表 5-6，表 5-7）。

如图 5-7 所示，夏季滇池水体 DOC 的 3 个来源端元中藻类的平均贡献率最小 ( $22.4 \pm 11.2\%$ )，对表层水体 DOC 的贡献率为 24.9%，明显大于底层 (19.8%)。其中对 DC-3 和 DC-4 表层水体的贡献最大，分别是 37.3% 和 36.2%，对 DC-4 和 DC-7 底层水体贡献最小，仅为 9.4% 和 7.1%。陆源输入是夏季滇池水体 DOC 的主要来源，平均贡献率达  $42.1 \pm 13.3\%$ ，垂向上贡献率差异并不明显。沉积物孔隙水释放对滇池水体 DOC 的贡献较大，平均值为  $35.5 \pm 6.3\%$ ，对底层水体的 DOC 贡献略大于表层。

表 5-6 滇池夏季水体 DOC 各来源端元贡献率

采样点	DOC/(mg/L)	藻源 DOC/%	陆源 DOC/%	沉积物 DOC/%
DC-1-1	11.2	25.0	38.9	36.1
DC-1-2	9.3	29.0	32.7	38.3
DC-2-1	11.9	25.6	40.4	34.0
DC-2-2	11.8	14.4	53.0	32.6
DC-3-1	9.7	37.3	28.0	34.7
DC-3-2	10.9	32.0	31.7	36.3
DC-4-1	10.5	36.2	27.6	36.1
DC-4-2	11.2	9.4	64.5	26.0
DC-5-1	10.6	11.0	50.0	38.9
DC-5-2	9.1	11.4	41.1	47.4
DC-6-1	11.0	10.6	68.1	21.2
DC-6-2	10.1	35.4	29.7	34.9
DC-7-1	11.3	28.4	32.6	39.0
DC-7-2	11.2	7.1	50.8	42.1

冬季滇池水体 DOC 的主要来源为藻类，平均贡献率为  $44.6 \pm 16.2\%$ ，远大于另外两种端元。藻类对底层水体 DOC 的贡献（49.2%）大于表层（40.0%），这与夏季相反。可能是因为冬季水动力条件相对夏季较弱，表层产生的藻类大部分下沉到底层水体后发生腐烂分解，产生 DOC。陆源输入对水体 DOC 的平均贡献率为  $27.2 \pm 10.0\%$ ，与沉积物孔隙水释放（ $28.2 \pm 7.2\%$ ）接近。陆源输入对靠近湖岸的 DC-1、DC-5、DC-7 三个点的贡献较大，而对位于湖心区域（DC-4，DC-6）贡献较小。沉积物孔隙水释放对水体 DOC 的贡献率差异性较小，冬季明显小于夏季。可能是因为夏季水动力条件强，底层释放的 DOC 能很快与表层混合。

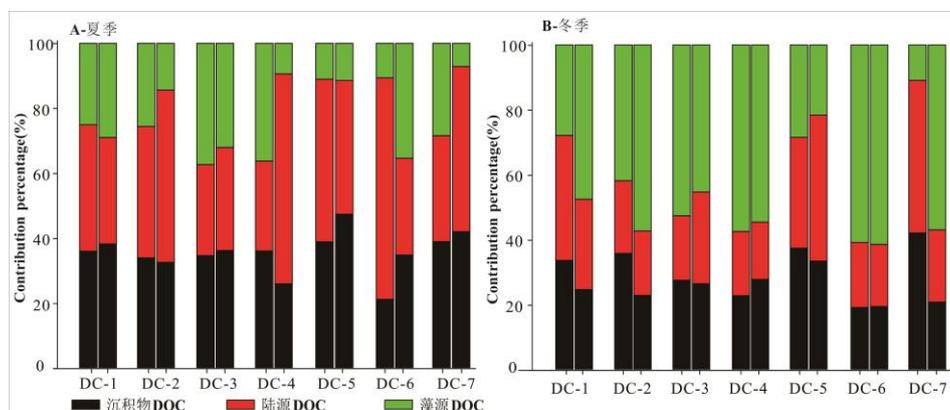


图 5-7 滇池水体 DOC 各来源端元贡献率

滇池水体 DOC 来源贡献率的特点如下：第一，藻源对 DOC 的贡献率具有明显的季节性差异，夏季贡献率（22.4%）仅为冬季（44.6%）的一半，而且夏季藻源对表层水的 DOC 贡献高于底层，但冬季对底层水体 DOC 的贡献高于表层。第二，夏季陆源输入对水体 DOC 的贡献率显著大于冬季，指示夏季（雨季）陆源输入对滇池水体 DOC 具有重要影响。沉积物孔隙水释放对水体 DOC 的贡献夏季大于冬季，可能是内源释放强烈所致。

表 5-7 滇池冬季水体 DOC 各来源端元贡献率

采样点	DOC/(mg/L)	藻源 DOC/%	陆源 DOC/%	沉积物 DOC/%
DC-1-1	6.3	27.8	38.4	33.7
DC-1-2	5.6	47.5	27.8	24.7
DC-2-1	7.3	41.8	22.4	35.8
DC-2-2	9.1	57.2	19.8	23.0
DC-3-1	8.2	52.6	19.8	27.6
DC-3-2	7.9	45.2	28.2	26.5
DC-4-1	8.5	57.4	19.8	22.9
DC-4-2	8.1	54.5	17.6	27.9
DC-5-1	7.3	28.4	34.1	37.5
DC-5-2	7.7	21.6	44.9	33.5
DC-6-1	8.1	60.8	20.0	19.2
DC-6-2	7.0	61.4	19.1	19.5
DC-7-1	8.3	10.9	46.9	42.2
DC-7-2	8.2	56.9	22.2	20.9

滇池富营养化程度很高，藻类水华严重，藻类吸收水体 DIC 进行光合作用生成的藻体 POC，是水体 POC 的主要成分。这些 POC 一部分被高等生物以食物吸收吸收，一部分经呼吸降解作用分解成 DOC 或直接矿化为 DIC，以上过程还伴随着其他生源要素（氮、磷）的循环。因此藻类控制着滇池水生生态系统物质循环和能量流动，对滇池水体有机碳迁移转化具有重要影响。

滇池流域水系发达，河流众多，流域内大量陆源有机物经河流被带入湖泊，参与水体碳循环过程。流域土地利用类型发生变化，森林覆盖率降低，人类活动加剧，地表径流和土壤侵蚀的速度增加，将导致深层难降解的老碳，通过土壤侵蚀等作用使流域老碳进入河流 (Ekblad & Bastviken, 2019; Drake *et al.*, 2019)，并

最终被带到湖泊中，这些之前稳定的土壤有机碳重新释放进入现代碳循环。滇池水体老碳主要来源于夏季流域陆源输入，由于这些老碳难降解，可能会长时间滞留在湖泊水体中。对水体生态系统产生持续影响。

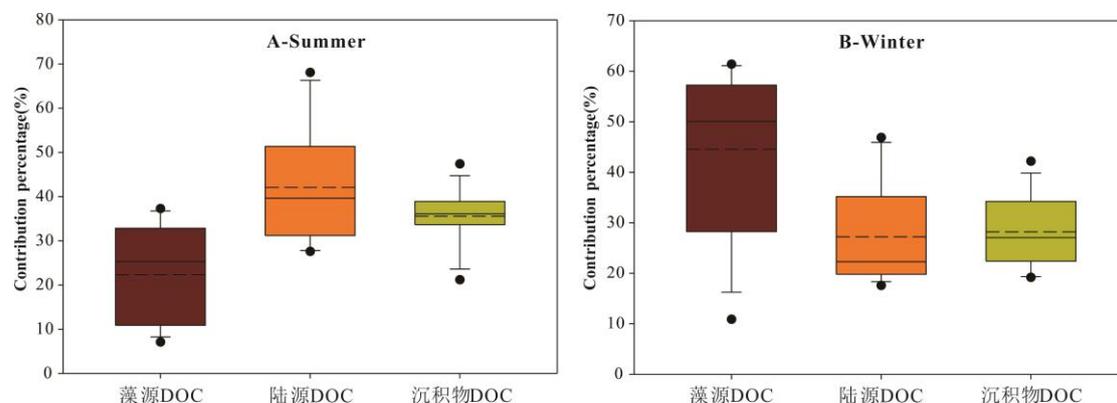


图 5-8 滇池水体 DOC 各端元贡献率统计图

滇池水深较浅（平均深度 5 m），沉积物颗粒物再悬浮作用和孔隙水释放显著影响上覆水体有机碳含量和分布，而且沉积物中氮磷，重金属等有害物质也伴随着有机物的释放向上覆水体迁移，这不但增加了滇池藻类爆发的风险，也造成严重的水质污染，严重影响着滇池水体生态环境。具有内源负荷高，强封闭性较的湖泊，一旦沉积物被污染，则很难修复到清水状态。

#### 第四节 滇池与抚仙湖水体有机碳分布与来源对比

滇池在水位 1887.4 m 时，湖面面积约 309 km<sup>2</sup>，湖容 15.6 亿 m<sup>3</sup>。夏季 DIC 平均含量为 24 mg/L，POC 平均含量为 2.0 mg/L，DOC 平均含量为 10.7 mg/L。估算得到夏季滇池水体 DIC 的储存量为 374×10<sup>8</sup> g C，POC 的储存量为 31×10<sup>8</sup> g C，DOC 的储存量为 167×10<sup>8</sup> g C。冬季 DIC 平均含量为 20.6 mg/L，POC 平均含量为 2.1 mg/L，DOC 平均含量为 7.7 mg/L。估算得到冬季滇池水体 DIC 的储存量为 321×10<sup>8</sup> g C，POC 的储存量为 33×10<sup>8</sup> g C，DOC 的储存量为 120×10<sup>8</sup> g C。因此，滇池水体 DIC 的储存量为 321~374×10<sup>8</sup> g C，POC 的储存量为 31~33×10<sup>8</sup> g C，DOC 的储存量为 120~167×10<sup>8</sup> g C。

滇池和抚仙湖分属富营养型湖泊和寡营养型湖泊，其水体 POC 和 DOC 的含

量、稳定碳同位素组成,放射性碳同位素组成,来源贡献方面存在一定的相似之处、但也存在一些差异。

(1) 滇池为富营养型湖泊,水体 POC 平均含量夏季与冬季差异不大,但绝对含量较高,超过了 2.00 mg/L。抚仙湖属寡营养型湖泊,水体 POC 平均含量仅为 0.085 mg/L。滇池 POC 含量是抚仙湖的 24 倍。夏季水体 DOC 平均含量为 10.7 mg/L,明显大于冬季(7.7 mg/L)。抚仙湖水体 DOC 含量为 2.16~2.77 mg/L,季节性差异不明显。滇池 DOC 含量远大于抚仙湖。滇池水深较浅,水体有机碳含量时空分布主要受到混合作用、藻类光合作用、外源输入、沉积物释放等共同影响。藻类光合作用和混合作用是主要控制因素,水体 POC 和 DOC 含量在垂向上差异并不明显,但由于滇池水体藻类分布存在明显的空间差异,导致以藻源贡献为主的 POC 和 DOC 的含量在水平方面差异较大。抚仙湖水体有机碳含量时空分布主要受温跃层形成与去分层作用、藻类光合作用、外源输入、沉积物释放等共同影响,其中光合作用和温跃层的形成和去分层作用影响最大。抚仙湖平均水深达 95 m,夏季温跃层的存在导致表层产生的有机颗粒物在温跃层滞留分解,并消耗水体 DO,温跃层 POC 和 DOC 含量与表层接近,甚至高于表层,温跃层以下随深度逐渐降低。

(2) 滇池夏季和冬季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值分别为-17.5‰和-18.4‰,而抚仙湖分层期(夏季)和混合期(冬季)水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值分别为-26.1‰和-28.5‰。夏季藻类光和作用较强,导致两个湖泊水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  均表现为夏季较冬季偏正。但是滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均比抚仙湖偏正约 8.6‰~-10.1‰之多。滇池夏季和冬季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值分别为-22.9‰和-21.0‰。抚仙湖混合期和分层期  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值分别为-24.8‰和-24.9‰,滇池较抚仙湖偏正。滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  夏季为 6.7‰,冬季为 2.7‰,而抚仙湖水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  范围为-1.8‰~0.2‰。这说明对于富营养型的滇池由于异常强烈的光合作用和呼吸降解过程,使得水体 DIC 明显偏正,相应的有机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  较特别偏正。滇池有机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  主要受藻类光合作用影响,抚仙湖垂向分布受水体温跃层影响较大,同时也是受到底层呼吸作用和沉积物释放的影响。

(3) 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  夏季平均值为-39‰,冬季为-111‰,冬季较夏季明

显偏负。抚仙湖  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  季节性差异较小, 平均值约为-25%。冬季滇池水体藻类对 POC 的贡献降低后, 水体 POC 的  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  明显偏负, 而抚仙湖夏季和冬季差异很小, 这说明外源老碳输入对滇池水体 POC 的影响更大, 尤其在冬季。滇池 POC 比抚仙湖明显偏老, 主要是因为滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  偏负(老)。滇池夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为-192‰, 冬季为-71‰。抚仙湖夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为-263‰, 冬季为-355‰。两个湖泊  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  的均较  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  偏负, 说明水体 DOC 在湖泊中滞留时间很长, 以藻类贡献为主的 POC 生产之后大部分很快被分解。此外滇池水体 POC 年龄老于抚仙湖, 但滇池水体 DOC 平均年龄(319~945 yrs B.P.) 却比抚仙湖(2451~3522 yrs B.P.) 年轻很多, 可能与抚仙湖(167 年) 水里停留时间远大于滇池(3-8 年) 有关。

(4) 滇池和抚仙湖 POC 主要来源有三种, 藻源, 沉积物源和陆源。但是每种端元对水体 POC 的贡献率不同。藻源对滇池 POC 的贡献夏季达 79%, 冬季为 64%。而藻源对抚仙湖 POC 的贡献季节性差异很小, 平均贡献率为 61%。虽然藻源是水体 POC 的最主要来源, 但是富营养湖泊藻源贡献率显著大于寡营养湖泊, 而且夏季藻类爆发期藻类的贡献率更高, 最高达 89%。陆源对滇池 POC 的贡献具有明显的积极性差异, 夏季仅为 6.5%, 冬季达 21%, 而抚仙湖陆源对水体 POC 的平均贡献为 22%, 无明显的季节性差异。沉积物释放对水体 POC 的贡献在两个湖泊均没有显著的积极性差异, 在滇池平均贡献率为 15%, 而抚仙湖则为 17%。而且滇池和抚仙湖水体 POC 含量季节性差异也很小, 因此在时间尺度上沉积物再悬浮对滇池和抚仙湖水体 POC 的绝对贡献量是稳定的。不同来源对滇池水体 POC 的贡献垂向上差异不明显, 但是在夏季(分层期) 各来源对抚仙湖不同层位水体 POC 的贡献差异显著。陆源对底层水体 POC 的贡献(31%) 远大于对表层贡献(18%), 藻类对表层水体 POC 的贡献达 76%, 大于对底层水体的贡献(43%)。

## 小结

1、研究确定了滇池水体 POC 和 DOC 各来源端元的  $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$  特征值，建立了利用  $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$  定量示踪湖泊水体有机碳来源的方法。根据滇池水体有机碳不同来源端元特征值，利用 SAIR 模型定量估算了滇池水体 POC 和 DOC 不同来源贡献率。

2、夏季滇池藻类对水体 POC 的贡献率为 78.7%，陆源输入贡献率为 6.5%，沉积物再悬浮的贡献率为 14.8%。冬季藻类对水体 POC 的贡献率为 64.2%，陆源输入贡献率为 21.2%，沉积物再悬浮贡献 14.6%。

3、夏季滇池藻类对水体 DOC 的贡献率为 22.4%，陆源输入贡献率为 42.1%，沉积物孔隙水释放贡献 35.5%。冬季滇池藻类对水体 DOC 的贡献率最大，达 44.6%，陆源输入贡献率为 27.1.1%，沉积物孔隙水释放贡献 28.2%。

4、藻类控制着滇池水生生态系统物质循环和能量流动，对滇池水体有机碳迁移转化具有重要影响。滇池水体老碳主要来源于夏季流域陆源输入，这些老碳可能会长时间滞留在湖泊水体中，对水体生态系统产生持续影响。沉积物内源释放对滇池水体碳循环和水生生态系统有重要影响。

## 第六章 主要结论与展望

### 主要结论

本研究通过对滇池水体 DIC、DOC、POC 含量、稳定碳同位素、放射性碳同位素组成的时空分布特征与控制因素进行了系统研究, 联合应用  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  定量示踪水体有机碳的来源和迁移转化过程, 取得如下主要结论:

1. 建立了系统的湖泊有机碳样品采集、前处理与分析测试方法, 研究确定了湖泊水体颗粒有机碳 (POC) 和溶解有机碳 (DOC) 各来源端元的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  特征值, 建立了利用  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  定量示踪湖泊水体有机碳来源的方法。

2. 滇池水体 DIC 和 DOC 含量具有明显的季节性差异。夏季 DIC 平均含量为  $24.0 \pm 2.0$  mg/L, 冬季为  $20.6 \pm 2.9$  mg/L。夏季 DOC 平均含量为  $10.7 \pm 0.9$  mg/L, 冬季为  $7.7 \pm 0.9$  mg/L。POC 含量季节性差异较小, 夏季平均含量为  $2.00 \pm 0.40$  mg/L, 冬季为  $2.17 \pm 0.70$  mg/L。估算得到滇池水体 DIC 的储存量为  $321 \sim 374 \times 10^8$  g C, POC 的储存量为  $31 \sim 33 \times 10^8$  g C, DOC 的储存量为  $120 \sim 167 \times 10^8$  g C。

3. 夏季滇池水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值为  $6.7 \pm 1.1\text{‰}$ , 冬季为  $2.7 \pm 2.2\text{‰}$ , 季节性差异明显, 但垂向上差异较小。夏季水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值  $-17.5 \pm 0.5\text{‰}$ , 冬季平均值为  $-18.4 \pm 1.2\text{‰}$ 。水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  季节差异较显著, 夏季平均值为  $-22.9 \pm 1.4\text{‰}$ , 较冬季 ( $-21.0 \pm 1.7\text{‰}$ ) 偏负。

4. 滇池水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  夏季平均值为  $-28 \pm 12\text{‰}$ , 冬季为  $-25 \pm 14\text{‰}$ , 季节性差异较小, 比大气  $\text{CO}_2$  的  $\Delta^{14}\text{C}$  平均偏负约  $-38\text{‰}$ 。夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$  平均值为  $-39 \pm 20\text{‰}$ , 冬季为  $-111 \pm 76\text{‰}$ , 冬季较夏季明显偏负。夏季水体  $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  平均值为  $-192 \pm 93\text{‰}$ , 冬季为  $-71 \pm 28\text{‰}$ 。滇池老碳来源主要来源于流域陆源输入。

5. 根据水体有机碳不同来源端元特征值, 利用 SAIR 模型定量估算了滇池水体 POC 和 DOC 不同来源贡献率。结果显示夏季滇池藻类对水体 POC 的贡献率为 78.7%, 陆源输入贡献率为 6.5%, 沉积物再悬浮的贡献率为 14.8%。冬季藻类对水体 POC 的贡献率为 64.2%, 陆源输入贡献率为 21.2%, 沉积物再悬浮贡

献 14.6%。夏季滇池藻类对水体 DOC 的贡献率为 22.4%，陆源输入贡献率为 42.1%，沉积物孔隙水释放贡献 35.5%。冬季滇池藻类对水体 DOC 的贡献率最大，达 44.6%，陆源输入贡献率为 27.1.1%，沉积物孔隙水释放贡献 28.2%。

6. 藻类控制着滇池水生生态系统的物质循环和能量流动，对滇池水体有机碳迁移转化具有重要影响。滇池水体老碳主要来源于夏季流域陆源输入，这些老碳可能会长时间滞留在湖泊水体中，对水体生态系统产生持续影响。沉积物内源释放对滇池水体碳循环和水生生态系统有重要影响。本研究为高原湖泊营养盐控制和富营养化防治提供科学指导。

## 特色与创新

湖泊碳循环是全球碳循环的重要组成部分，对氮、磷等生源要素循环和水生生态系统有重要影响。目前国内外针对湖泊水体有机碳开展的研究较少。本文选择富营养类型代表性湖泊（滇池）作为研究对象，通过采集湖水、沉积物、浮游植物等样品，分析其碳含量及碳同位素组成，建立了系统的湖泊水体有机碳采样、前处理与分析测试方法。

对水体 DOC、POC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  组成的时空变化进行了对比分析，建立利用  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  对湖泊溶解有机碳（DOC）和颗粒有机碳（POC）的来源进行同步定量示踪方法，通过对 DOC、POC 总量及各来源端元的时空变化耦合对比研究，揭示湖泊有机碳的来源、迁移转化过程与控制因素，将为精细刻画高原富营养湖泊碳循环过程提供坚实科学数据。

本研究建立利用  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  定量示踪湖泊有机碳来源及迁移转化过程的有效途径，极大丰富了目前有关湖泊碳循环的  $\Delta^{14}\text{C}$  研究数据。

## 主要问题与展望

虽然本研究在湖泊有机碳来源示踪方面取得了一定成果,但仍存在一些不足和缺陷,希望在未来的研究工作中有所改进。

第一、湖泊水体 DOC 含量低,碳同位素分析需要的样品量大,而且分析测试周期长。因此,湖泊水体 DOC 碳同位素分析的前处理方法仍需改进。目前水体 DOC 样品要先经过旋蒸浓缩再进行干燥成固体样品,然后燃烧制备成 CO<sub>2</sub> 气体。此过程不但需要大量水样,而且干燥得到 DOC 固体样品中盐分含量高,制备 CO<sub>2</sub> 时容易发生爆管,导致样品损失。计划在实验室建立一套可靠、高效的水体 DOC 样品前处理方法。初步方案是采用化学湿法氧化法 (Zhou *et al.*, 2015; Lang *et al.*, 2012, 2016) 用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 做氧化剂, AgNO<sub>3</sub> 做催化剂, 100°C 水浴条件下将水体 DOC 氧化生成 CO<sub>2</sub> 气体。如此每个样品仅需采集 1 L 即可满足碳同位素组成分析需要,而且可在数小时时间内即可完成从水样到 CO<sub>2</sub> 气体的转化,大大降低时间成本。

第二、水体 DOC 是有机碳的主要存在形式,组成复杂,来源广泛,导致其来源端元值范围较宽,交叉重叠,严重制约着 DOC 来源的定量示踪。主要是由于水体 DOM 是不同分子量的多种有机成分的混合物。已有研究表明海洋水体有机质的分子量与年龄存在如下关系: POM (最年轻,循环周期短) > 高分子量 DOM > 低分子量 DOM (最老,循环速率慢)。但是河流有机质却表现为相反的关系 (Raymond and Bauer, 2001; Beaupré *et al.*, 2007; Walker, 2016)。DOM 的化学组成指示特定的来源信息,比如糖类是水生生物 (藻类、细菌、真菌) 结构的主要组成部分,脂肪碳可能来自陆源,芳香族与陆源相关 (Kim *et al.*, 2006; Cawley *et al.*, 2013; Zigah *et al.*, 2014)。因此有机质的分子量、年龄及其化学组成共同控制其迁移转化行为。将湖泊水体 DOM 进一步分成不同组分,研究其分子量-年龄-化学组成之间的关系,这将有助于系统揭示湖泊水体 DOM 来源与循环过程。

第三、外源输入与湖泊内生的有机体以颗粒物形式沉降到水体底部形成沉积物,在此过程中又不断分解释放到水体,重新进入生态系统。水体 POM 是生

源要素 C-N-P-Si 的载体，其循环过程对湖泊生态系统其非常重要的作用。利用沉积物捕获器定期收集湖泊水体沉降颗粒物，分析沉降颗粒物中碳、氮、磷、硅含量与同位素组成，研究湖泊水体颗粒物时空变化特征及其控制因素，揭示湖泊水体 C-N-P-Si 沉降通量与循环过程。

## 参考文献

1. Abreu P C, Costa C S B, Bemvenuti C, et al. Eutrophication processes and trophic interactions in a shallow estuary: Preliminary results based on stable isotope analysis ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ )[J]. *Estuaries & Coasts*. 2006, 29(2):277-285.
2. Adams J, Tipping E, Bryant C L, et al. Aged riverine particulate organic carbon in four UK catchments[J]. *Science of the Total Environment*. 2015, 536:648–654.
3. Atekwana E and Krishnamurthy R. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and  $\delta^{13}\text{C}$  of surface waters: application of a modified gas evolution technique[J]. *Journal of Hydrology*. 1998, 205(3): 265-278.
4. Azam F. Bacterial transformation and transport of organic matter in the southern California Bight[J]. *Progress In Oceanography*. 1992, 30(4):151-166.
5. Balakrishna K I, Kumar T, Srinikethan G, et al. Natural and anthropogenic factors controlling the dissolved organic carbon concentrations and fluxes in a large tropical river, India[J]. *Environmental Modeling and Assessment*. 2006, 122(1-3): 355-364.
6. Bale N J, Hopmans E C, Schoon P L, et al. Impact of trophic state on the distribution of intact polar lipids in surface waters of lakes[J]. *Limnology and Oceanography*. 2016, 61(3):1065-1077.
7. Bastviken D, Tranvik L J, J A Downing, et al. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink[J]. *Science*. 2011, 331(6013):50-50.
8. Bauer J E and Bianchi T S. Dissolved Organic Carbon Cycling and Transformation. In Wolanski E. and McLusky D. (Editors), *Treatise on Estuarine and Coastal Science Volume 5: Biogeochemistry*[M]. Elsevier Inc, 2011.
9. Bauer J E, Druffel E R M, Wolgast D M, et al. Temporal and regional variability in sources and cycling of DOC and POC in the northwest Atlantic continental shelf and slope[J]. *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*. 2002, 49(20):4387-4419.
10. Beaupr é S R, Druffel E R and Griffin S. A low-blank photochemical extraction system for concentration and isotopic analyses of marine dissolved organic carbon[J]. *Limnology and Oceanography*. 2007, 5(5):174-184.
11. Beaupr é S R, Steven R, Druffel E R M. Constraining the propagation of bomb-radiocarbon through the dissolved organic carbon (DOC) pool in the northeast Pacific Ocean[J]. *Deep-Sea Research Part I*. 2009, 56(10):1717-1726.
12. Bertilsson S, Jones J B. Supply of dissolved organic matter to aquatic systems: autochthonous sources. In: Findlay S E G. and Sinsabaugh R L. (Editors), *Aquatic*

- Ecosystems, Interactivity of Dissolved Organic Matter[M]. Academic Press/Elsevier. San Diego, CA, 2003, 3-24.
13. Bianchi T S. Biogeochemistry of Estuaries[M]. Oxford University Press: Oxford, 2007.
  14. Bratkič A, Šturm M, Faganeli J, et al. Semi-annual carbon and nitrogen isotope variations in the water column of Lake Bled NW Slovenia[J]. Biogeosciences. 2012, 9(1):1-11.
  15. Burdige D J, Komada T, CédricMagen, et al. Modeling studies of dissolved organic matter cycling in Santa Barbara Basin (CA, USA) sediments[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 2016, 195:100-119.
  16. Cao M, Li k. Perspective on terrestrial ecosystem climate interaction[J]. Advance in Earth Sciences, 2000, 14(4):446-452.
  17. Chen J A, Wang J F, Guo J Y, et al. Eco-environment of reservoirs in China: characteristics and research prospects[J]. Progress in Physical Geography: Earth and Environment. 2018a, 42(2), 185-201.
  18. Chen J A, Yang H Q, Zeng Y, et al. Combined use of radiocarbon and stable carbon isotope to constrain the sources and cycling of particulate organic carbon in a large freshwater lake, China[J]. Science of the Total Environment. 2018b, 625:27-38.
  19. Cherkinsky A, Prasad G V R and Dvoracek D. AMS measurement of samples smaller than 300  $\mu$ g at center for applied isotope studies, University of Georgia. Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B[J]. Beam Interactions With Materials And Atoms. 2013, 294:87-90.
  20. Cole J J, Caraco N F, Kling G W, et al. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes[J]. Science. 1994, 265(5178):1568-1570.
  21. Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, et al. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. Ecosystems. 2007, 10(1):172-185.
  22. Coppola A I, Ziolkowski L A, Masiello C A, et al. Aged black carbon in marine sediments and sinking particles[J]. Geophysical Research Letters. 2014, 41(7):2427-2433.
  23. Cotner J B, Biddanda B A, Makino W. et al. Organic carbon biogeochemistry of Lake Superior[J]. Aquatic Ecosystem Health. 2004, 7(7): 451-464.
  24. 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 and Planetary Science Letters. 2015, 236, 1-2: 419-429.

25. Dautovć J, Vojvodić V, Tepić N, et al. Dissolved organic carbon as potential indicator of global change: A long-term investigation in the northern Adriatic[J]. *Science of The Total Environment*. 2017, 587-588:185-195.
26. Dean W and Gorham E. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands[J]. *Geology*. 1998, 26(6):535-538.
27. Delque-Kolic E, Comby-Zerbino C, Ferkane S, et al. Preparing and measuring ultra-small radiocarbon samples with the ARTEMIS AMS facility in Saclay[J]. France. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials And Atoms*. 2013, 294(294):189-193.
28. Downing J P, Meybeck M, Orr J C, et al. Land and water interface zones[J]. *Water Air and Soil Pollution*. 1993, 70(1):123-137.
29. Drake T W, Oost K V, Barthel M., Mobilization of aged and biolabile soil carbon by tropical deforestation[J]. *Nature Geoscience*. 2019, 12:541–546.
30. Duan S, Amon R M W, Brinkmeyer R L. Tracing sources of organic matter in adjacent urban streams having different degrees of channel modification[J]. *Science of The Total Environment*. 2014, 485-486:252-262.
31. Eglinton G, Hamilton R J. The distribution of alkanes. In: Swain Ted. *Chemistry plant Taxonomy*[C]. New York: Academic Press. 1963, 187-217.
32. Ekblad A & Bastviken D. Deforestation releases old carbon[J]. *Nature Geoscience*. 2019, 12: 499–500.
33. Elser J J, Fagan W F, Denno R F, et al. Schulz. Nutritional constraints in terrestrial and freshwater food webs[J]. *Nature*, 2000, 408(6812):578-580.
34. Falkowski P, Scholes R, Boyle E, et al. The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system[J]. *Science*. 2000, 290(5490):291-296.
35. Fisher T R, Hagy J D, Rochell-Newall E. Dissolved and particulate organic carbon in Chesapeake Bay[J]. *Estuaries*. 1998, 21(2):215-219.
36. Goni M, Monacci N, Gisewhite R, et al. Distribution and sources of particulate organic matter in the water column and sediments of the Fly River Delta, Gulf of Papua (Papua New Guinea)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2006, 69(s1-2):225-245.
37. Guillemette F, and Del G P A. Simultaneous consumption and production of fluorescent dissolved organic matter by lake bacterioplankton[J]. *Environmental Microbiology*. 2012, 14(6):1432-1443.
38. Guo L, Coleman C H, Santschi P H. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon in the Gulf of Mexico[J]. *Marine Chemistry*. 1994, 45(1-2):105-119.
39. Guo L, Santschi P H. Cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter

- in the Middle Atlantic Bight as revealed by carbon isotopic ( $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$ ) signatures[J]. *Limnology and Oceanography*. 1996, 41(6):1242–1252.
40. Guo W, Yang F, Li Y, et al. New insights into the source of decadal increase in chemical oxygen demand associated with dissolved organic carbon in DianchiLake. *Science of the Total Environment*. 2017, 603-604:699-708.
  41. Hamilton S K, Sippel S J and Bunn S E. Separation of algae from detritus for stable isotope or ecological stoichiometry studies using density fractionation in colloidal silica[J]. *Limnology and Oceanography*. 2005, 3(2): 149-157.
  42. Han J, Mccarthy E D, Van H W, et al. Organic geochemical studies. II.A preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria, and in a recent lake sediment[M]. *Proceedings National Academy of Science*. USA, 1968, 59(1):29-33.
  43. Hanson P C, Pace M L, Carpenter S R, et al. Integrating Landscape Carbon Cycling: Research Needs for Resolving Organic Carbon Budgets of Lakes[J]. *Ecosystems*. 2014, 18(3):363-375.
  44. Hedges J I and Ertel J R. Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products[J]. *Analytical Chemistry*. 1982, 54(2):174-178.
  45. Hedges J I, Hatcher P H, Ertel J R, et al. A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992, 56(4): 1753-1757.
  46. Hedges J L and Mann D C. The characterization of plant tissue by their lignin oxidation products[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1979, 43(11):1803-1807.
  47. Hemingway J D, Schefu, Spencer R G M, et al. Hydrologic controls on seasonal and inter-annual variability of Congo River particulate organic matter source and reservoir age[J]. *Chemical Geology*. 2017(466):454-465.
  48. Henderson R A, Baker K, Murphy A, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review[J]. *Water research*. 2009, 43(4):863-881.
  49. Hitchcock J N, Mitrovic S M, Hadwen W L, et al. Terrestrial dissolved organic carbon subsidizes estuarine zooplankton: An in situ mesocosm study[J]. *Limnology and Oceanography*. 2016, 61(1):254-267.
  50. Hobbie J E. Microbial control of dissolved organic carbon in lakes—research for the future[J]. *Hydrobiologia*. 1992, 229(1):169-180.
  51. Hoefs J. *Stable isotope geochemistry*[M]. Springer. Berlin, 2004.
  52. Holmes R M, Peterson B J, Gordeev W. Flux of nutrients from Russian rivers to

- the Arctic Ocean: can we establish a baseline against which to judge future changes[J]. *Water Resources Research*. 2000, 36(8):2309–2320.
53. Houghton R A. The Contemporary Carbon Cycle. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition*[M]. Elsevier Inc., 2013: 473-513.
54. Hughes J E, Deegan L A, Peterson B J, et al. Nitrogen flow through the food web in the oligohaline zone of a New England estuary[J]. *Ecology*. 2000, 81(2): 433-452.
55. IPCC. *China Change 2001:the Scientific Basis*[R]. NewYork: Combridge University Press. 2001.
56. Jaffé R, Yamashita Y, Maie N, et al. Dissolved organic matter in headwater streams: compositional variability across climatic regions of North America[J]. *Geochimica et CosmochimicaActa*. 2012, 94(4): 95-108.
57. Jansson M, Persson L, DeRoos A M, et al. Terrestrial carbon and intraspecific size-variation shape lake ecosystems[J]. *Trends in Ecology and Evolution*. 2007, 22(6):316-322.
58. Keaveney E M, Reimer P J, Foy R H. Young, old, and weathered carbon-part 1: using radiocarbon and stable isotopes to identify carbon sources in an alkaline, humic lake. *Radiocarbon*. 2015, 57(3), 407-423.
59. Kim S, Kramer R W and Hatcher P G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram[J]. *Analytical Chemistry*. 2003, 75(20):5336-5344.
60. Klaminder J, Bindler H, Laudon K, et al. Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in Northern Sweden and their implications for future water quality[J]. *Environment Science Technology*. 2006, 40(15):4639-4645.
61. Knoll L B, Vanni M J, Renwick W H, et al. Temperate reservoirs are large carbon sinks and small CO<sub>2</sub>sources: Results from high-resolution carbon budgets[J]. *Global Biogeochemical Cycles*. 2013,27(1):52-64.
62. Komada T, Reimers C E. Resuspension-induced partitioning of organic carbonbetween solid and solution phases from a river–ocean transition[J]. *Marine Chemistry*. 2001, 76(3):155–174.
63. Kragh T, Sondergaard M, Borch N H. The effect of zooplankton on the dynamics and molecular composition of carbohydrates during an experimental algal bloom[J]. *Journal of Limnology*. 2006, 65(1): 52-58.
64. Kruger B R, Werne J P, Branstrator D K, et al. Organic matter transfer in Lake Superior's food web: Insights from bulk and molecular stable isotope and radiocarbon analyses[J]. *Limnology and Oceanography*. 2016, 61(1):149-164.

65. Lamb A L, Wilson G P and Leng M J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material[J]. *Earth-Science Reviews*. 2006, 75(1-4): 29-57.
66. Lang S Q , Bernasconi S M, Gretchen L Früh-Green. Stable isotope analysis of organic carbon in small ( $\mu\text{g C}$ ) samples and dissolved organic matter using a Gas Bench preparation device[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012, 26(1):9-16.
67. Lang S Q, McIntyre C, Bernasconi S M, et al. Rapid  $^{14}\text{C}$  Analysis of Dissolved Organic Carbon in Non-Saline Waters[J]. *Radiocarbon*, 2016, 58(3):505-515.
68. Lapiere J F and Frenette J J. Effects of macrophytes and terrestrial inputs on fluorescent dissolved organic matter in a large river system[J]. *Aquatic Sciences*. 2009,71(1): 15-24.
69. Larsen T, Yokoyama Y, Fernandes R. Radiocarbon in ecology: Insights and perspectives from aquatic and terrestrial studies[J]. *Methods in Ecology and Evolution*. 2018, 9:181-190.
70. Lee K Y, Syakir M I, Clark I D, et al. Isotope Constraints on the Aquatic Carbon Budget: Langat Watershed, Malaysia[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2013, 19(5-6):443-474.
71. Li H, Song C L, Cao X Y, et al. The phosphorus release pathways and their mechanisms driven by organic carbon and nitrogen in sediments of eutrophic shallow lakes[J]. *Science of the Total Environment*. 2016, 572,280-288.
72. Li W, Wu F C, Liu C Q, et al. Temporal and spatial distributions of dissolved organic carbon and nitrogen in two small lakes on the Southwestern China Plateau[J]. *Limnology*. 2008, 9(2): 163-171.
73. Libby W L. *Radiocarbon Dating*[M]. Second ed. University of Chicago Press: Chicago. 1955.
74. Liu T, Zhou W, Cheng P, et al. A Survey of the  $^{14}\text{C}$  Content of Dissolved Inorganic Carbon in Chinese Lakes[J]. *Radiocarbon*. 2017:1-12.
75. Lv W, Yao X, Shao K, et al. Unraveling the sources and fluorescence compositions of dissolved and particulate organic matter (DOM and POM) in Lake Taihu, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019, 26(4): 4027-4040.
76. Ma H, Allen H E and Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent[J]. *Water research*.

- 2001, 35(4): 985-996.
77. Mann P J , Eglinton T I , McIntyre C P, et al. Utilization of ancient permafrost carbon in headwaters of Arctic fluvial networks[J]. *Nature Communications*. 2015, 6:7856.
78. Marty J and Planas D. Comparison of methods to determine algal  $\delta^{13}\text{C}$  in freshwater[J]. *Limnology Oceanography: Methods*, 2008, 6(1): 51-63.
79. Marwick T R, Tamooh F, Teodoru C R, et al. The age of river-transported carbon: a global perspective[J]. *Global Biogeochemical Cycles*. 2015, 29(2), 122-137.
80. McCallister C D, Parsons T R, Stephens K, et al. Measurements of primary production in coastal seawater using a large-volume plastic sphere[J]. *Limnology and Oceanography*. 1961, 6(1): 237-258.
81. McCallister S L & Del G P A. Direct measurement of the  $\delta^{13}\text{C}$  signature of carbon respired by bacteria in lakes: Linkages to potential carbon sources, ecosystem baseline metabolism, and  $\text{CO}_2$  fluxes[J]. *Limnology Oceanography*. 2008, 53(53): 1204-1216.
82. McCallister S L, Bauer J E, Cherrier J, et al. Assessing the sources and ages of organic matter supporting estuarine bacterial production: A novel multiple isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$ ) approach[J]. *Limnology Oceanography*. 2004b, 49(5): 1687-1702.
83. McCallister S L, Ishikawa N F, & Kothawala D N. Biogeochemical tools for characterizing organic carbon in inland aquatic ecosystems. *Limnology and Oceanography Letters*. 2018, 3(6), 444-457.
84. McCarthy M D, Beaupre S R, Walker B D, et al. Chemosynthetic origin of  $^{14}\text{C}$ -depleted dissolved organic matter in a ridge-flank hydrothermal system[J]. *Nature Geoscience*. 2011,4(1): 32-36.
85. McCullough, I M, Dugan, H A, Farrell, K J, et al. Dynamic modeling of organic carbon fates in lake ecosystems[J]. *Ecological Modelling*. 2018, 386:71-82.
86. McNichol A P and Aluwihare L I. The power of radiocarbon in biogeochemical studies of the marine carbon cycle: insights from studies of dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC)[J]. *Chemical Reviews*. 2007, 107(2): 443-466.
87. Mendonça R, Müller R A, et al. Organic carbon burial in global lakes and reservoirs[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1).1694.
88. Meyers P A, Lallier-Vergès E. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates[J]. *Journal of Paleolimnology*. 1999, 21(3): 345-372.
89. Monteith D T, Stoddard J L, Evans C D, et al. Dissolved organic carbon trends

- resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature*, 2007, 450(7169):537-540.
90. Moody C S, Worrall F, Clay G D, et al. A Molecular Budget for a Peatland Based Upon  $^{13}\text{C}$  Solid-State Nuclear Magnetic Resonance[J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*. 2018, 123(2):547-560.
91. Moore J W and Semmens B X. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models[J]. *Ecology Letters*. 2008, 11(5): 470-480.
92. Morana C, Sarmiento H, Descy J P, et al. Production of dissolved organic matter by phytoplankton and its uptake by heterotrophic prokaryotes in large tropical lakes[J]. *Limnology and Oceanography*. 2014, 59(4):1364-1375.
93. Muylaert K, Vander Gucht K, Vloemans N, et al. Relationship between bacterial community composition and bottom-up versus top-down variables in four eutrophic shallow lakes[J]. *Applied and environmental microbiology*. 2002, 68(10): 4740-4750.
94. Nara F W, Imai A, Matsushige K, et al. Radiocarbon measurements of dissolved organic carbon in sewage-treatment-plant effluent and domestic sewage[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*. 2010, 268(7-8):1142-1145.
95. Nebbioso A. and Piccolo A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2013, 405(1): 109-124.
96. Pacheco F S, Roland F and Downing J A. Eutrophication reverses whole-lake carbon budgets[J]. *Inland Waters*. 2013, 4(1): 41-48.
97. Parnell A C, Inger R, Bearhop S, et al. Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation[J]. *Plos One*. 2010, 5(3), e9672.
98. Peterson B J, Howarth R W, Garritt R H. Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs[J]. *Science*. 1985, 227(4692): 1361-1363.
99. Petsch S T, Eglinton T I and Edwards K J.  $^{14}\text{C}$ -Dead living Biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering[J]. *Science*. 2001, 292(5519): 1127-1131.
100. Phillips D L, Gregg J W. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources[J]. *Oecologia*. 2003, 136(2):261-269.
101. Phillips D L, Inger R, Bearhop S, et al. Best practices for use of stable isotope mixing models in food-web studies[J]. *Canadian Journal of Zoology*. 2014, 92(10): 823-835.
102. Phillips D L, Newsome S D, Gregg J W. Combining sources in stable isotope mixing models: alternative methods[J]. *Oecologia*. 2005, 144(4):520-527.

103. Phillips D L. Mixing models in analyses of diet using multiple stable isotopes: a critique [J]. *Oecologia*. 2001, 127(2):166-170.
104. Pierson-Wickmann A C, Gruau G, Gruau E, et al. Development of a combined isotopic and mass-balance approach to determine dissolved organic carbon sources in eutrophic reservoirs[J]. *Chemosphere*. 2011, 83(3): 356-366.
105. Post W M, Peng T-H, Emanuel W R, et al. The global carbon cycle[J]. *American scientist*. 1990, 78(4): 310-326.
106. Rautio M and Vincent W F. Isotopic analysis of the sources of organic carbon for zooplankton in shallow subarctic and arctic waters[J]. *Ecography*. 2007, 30(1): 77-87.
107. Raymond P A and Bauer J E. Use of  $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  natural abundances for evaluating riverine, estuarine and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis[J]. *Organic Geochemistry*. 2001a, 32(4): 469-485.
108. Raymond P A, Bauer J E. DOC cycling in a temperate estuary: a mass balance approach using natural  $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ [J]. *Limnology and Oceanography*. 2001c, 46(3): 655-667.
109. Raymond P A, Bauer J E. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean[J]. *Nature*. 2001b, 409(6819): 497-500.
110. Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. *Nature*. 2013, 503 (7476):355-359.
111. Richey J E, Hedges J I, Devol A H, et al. Biogeochemistry of carbon in the Amazon River[J]. *Limnology Oceanographic*. 1990, 35(2): 352-371.
112. Riedel T, Zak D, Biester H, et al. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2013, 110(25):10101-10105.
113. Rogers K M. Effects of sewage contamination on macro-algae and shellfish at Moa Point, New Zealand using stable carbon and nitrogen isotopes[J]. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*. 1999, 33(2): 181-188.
114. Rogers K M. Stable carbon and nitrogen isotope signatures indicate recovery of marine biota from sewage pollution at Moa Point, New Zealand[J]. *Marine Pollution Bulletin*. 2003, 46(7): 821-827.
115. Santos G M, Southon J R, Griffin S, et al. Ultra small-mass AMS C-14 sample preparation and analyses at KCCAMS/UCI Facility. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*[J]. *Beam Interactions With Materials And Atoms*. 2007, 259(1): 293-302.
116. Santschi P H, Guo L, Baskaran M, et al. Isotopic evidence for the contemporary origin of high-molecular-weight organic matter in oceanic environments[J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995, 59(3): 625-631.
- 117.Schuur E A G, Druffel E, Trumbore S E. Radiocarbon and Climate Change-Mechanisms, Applications and Laboratory Techniques[M]. Springer. 2016.
- 118.Semmens B X, Moore J W and Ward E J. Improving Bayesian isotope mixing models: a response to Jackson et al[J]. Ecology Letters. 2009, 12(12): 6-8.
- 119.Siegenthaler U, Sarmiento J L. Atmospheric carbon dioxide and the ocean[J]. Nature. 1993, 365(6442):119-125.
- 120.Sofer Z. Preparation of carbon dioxide for stable carbon isotope analysis of petroleum fractions[J]. Analytical Chemistry. 1980, 52(8): 1389-1391.
- 121.Song K S,Wen Z D, Shang Y X, et al. Quantification of Dissolved Organic Carbon (DOC) Storage in Lakes and Reservoirs of Mainland China[J]. Journal of Environmental Management. 2018a, 217: 391-402.
- 122.Song K S,Wen Z D, Xu Y J, et al. Dissolved carbon in a large variety of lakes across five limnetic regions in China[J]. Journal of Hydrology. 2018b, 563:143-154.
- 123.Spencer R G, Butler K D and Aiken G R. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences. 2012,117[G3]:34-37.
- 124.Spilling K, Fuentes-Lema A, Quemalinos D, et al.Primary production, carbon release, and respiration during springbloom in the Baltic Sea[J].Limnology and Oceanography. 2019, 1–11
- 125.Stimson A G, Allott T E H, Boulton S,et al. Reservoirs as hotspots of fluvial carbon cycling in peatland catchments[J]. Science of The Total Environment. 2017, 580, 398-411.
- 126.Stuiver M and Polach H A. Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  data[J].Radiocarbon. 1977,19(3): 355-363.
- 127.Su Y, Hu E, Liu Z, et al. Assimilation of ancient organic carbon by zooplankton in Tibetan Plateau lakes is depending on watershed characteristics[J]. Limnology and Oceanography. 2018, 63: 2359-2371.
- 128.Suess H E. Climatic changes, solar activity and the cosmic ray production rate of radiocarbon[J]. Meteorological Monographs. 1968, 8(30): 146-150.
- 129.Suess H E. Radioactivity of the atmosphere and hydrosphere[J]. Annual Review of Nuclear Science. 1958, 8: 243-256.
- 130.Tao F X, Liu C Q, Li S L. Source and flux of POC in two subtropical karstic tributaries with contrasting land use practice in the Yangtze River Basin[J]. Applied Geochemistry. 2009, 24(11): 2102-2112.

131. Thompson P A, Calvert S E. Carbon-isotope fractionation by a marine diatom: the influence of irradiance, daylength, pH, and nitrogen source[J]. *Limnological Oceanographic*. 1994, 39(8): 1835-1844.
132. Thurman E M. *Organic geochemistry of natural waters*[M]. Kluwer Academic. 1985:1-497.
133. Tranvik L J, Cole J J, Prairie Y T. The study of carbon in inland waters—from isolated ecosystems to players in the global carbon cycle[J]. *Limnology and Oceanography Letters*. 2018, 3(3), 41-48.
134. Tranvik L J, Downing J A, Cotner J B, et al. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate[J]. *Limnology & Oceanography*, 2009, 54(6):2298-2314.
135. Turnbull J C, Miller J B, Lehman S J, et al. Comparison of  $^{14}\text{CO}_2$ , CO, and SF<sub>6</sub> as tracers for recently added fossil fuel CO<sub>2</sub> in the atmosphere and implications for biological CO<sub>2</sub> exchange[J]. *Geophysical Research Letters*. 2006, 33(330), L01817.
136. Urban N R, Auer M T, Green S A, et al. Carbon cycling in Lake Superior[J]. *Journal of Geophysical Research*. 2005, 110(6):207-229.
137. Vachon D, Prairie Y T, François Guillemette, et al. Modeling Allochthonous Dissolved Organic Carbon Mineralization Under Variable Hydrologic Regimes in Boreal Lakes[J]. *Ecosystems*. 2016:1-15.
138. Van Dover C L, Grassle J F, Fry B, et al. Stable isotope evidence for entry of sewage-derived organic material into a deep-sea food web[J]. *Nature*, 1992, 360(6400): 153-156.
139. Vander Zanden M J and Rasmussen J B. Variation in delta N-15 and delta C-13 trophic fractionation: Implications for aquatic food web studies[J]. *Limnology and Oceanography*. 2001, 46(8): 2061-2066.
140. Volk C J, Volk C B, Kaplan L A. Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater[J]. *Limnological Oceanographic*. 1997, 42(1): 39-44.
141. Wachniew P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland[J]. *Chemical Geology*. 2006, 233(3): 293-308.
142. Wakeham S G, McNichol A P, Kostka J E, et al. Natural-abundance radiocarbon as a tracer of assimilation of petroleum carbon by bacteria in salt marsh sediments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(7): 1761-1771.
143. Walling D E. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. *Science of the Total Environment*. 2005, 344(1-3), 159-184.
144. Walker B D, Beaupré S R, Guilderson T P, et al. Pacific carbon cycling

- constrained by organic matter size, age and composition relationships. *Nature Geoscience*. 2016, 9:888–891.
145. Walsh E M, Ingalls A E, Keil R G. Sources and transport of terrestrial organic matter in Vancouver Island Qords and the Vancouver-Washington Margin: A multiproxy approach using  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , lignin phenols, and the ether lipid BIT index[J]. *Limnology and Oceanography*. 2008, 53(3): 1054-1063.
146. Wang X , Ge T , Xu C, et al. Carbon isotopic ( $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ ) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 2016, 73(2):207-221.
147. WBGU. WBGU Special Report: The Accounting of Biological Sinks and Sources Under the Kyoto Protocol[R]. 1998.
148. Wu F C, Tanoue E. Geochemical characterization of organic ligands for copper (II) in different molecular size fractions in Lake Biwa, Japan[J]. *Organic Geochemistry*. 2001, 32(11):1311-1388.
149. Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. Atmospheric wet deposition of dissolved organic carbon to a typical anthropogenic-influenced semi-enclosed bay in the western Yellow Sea, China: Flux, sources and potential ecological environmental effects[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019, 182, 109371.
150. Xu H, Guo L. Molecular size-dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters. *Water Research*. 2017, 117:115-126.
151. Xu J, Lyu H, Xu X, et al. Dual stable isotope tracing the source and composition of POM during algae blooms in a large and shallow eutrophic lake, All contributions from algae?[J]. *Ecological Indicators*. 2019, 102: 599-607.
152. Xue Y, Zou L, Ge T, et al. Mobilization and export of millennial-aged organic carbon by the Yellow River. *Limnology and Oceanography*. 2017, 62(S1), S95-S111.
153. Yang K, Yu Z, Luo Y, et al. Spatial and temporal variations in the relationship between lake water surface temperatures and water quality-A case study of Dianchi Lake[J]. *Science of the Total Environment*. 2018, 624:859-871.
154. Zeigler S E, Fogel M L. Seasonal and diel relationships between the isotopic compositions of dissolved and particulate organic matter in freshwater ecosystems[J]. *Biogeochemistry*. 2003, 64(1):25-52.
155. Zeng S, Liu H, Liu Z, et al. Seasonal and diurnal variations in DIC,  $\text{NO}_3^-$  and TOC concentrations in spring-pond ecosystems under different land-uses at the Shawan Karst Test Site, SW China: Carbon limitation of aquatic photosynthesis, *Journal of Hydrology*. 2019, 574: 811-821.

156. Zhang C L, Dang H Y, Azam F, *et al.* Evolving paradigms in biological carbon cycling in the ocean, *National Science Review*. 2018, 5(4): 481–499.
157. Zhang T, Zeng W H, Wang S R, *et al.* Temporal and spatial changes of water quality and management strategies of Dianchi Lake in southwest China. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*. 2014, 18(4), 1493-1502.
158. Zhang Y, Liu X, Wang M, *et al.* Compositional differences of chromophoric dissolved organic matter derived from phytoplankton and macrophytes[J]. *Organic Geochemistry*. 2013, 55(1): 26-37.
159. Zheng T L. The role of marine bacteria in the upwelling regions of the Minnan Taiwan Bank[J]. *Acta Oceanologica Sinica*. 1993, 12(2):5-16.
160. Zhou W, Wu S, Huo W. Tracing fossil fuel CO<sub>2</sub> using  $\Delta^{14}\text{C}$  in Xi'an City, China[J]. *Atmospheric Environment*. 2014, 94: 538-545.
161. Zhu Z Y, Wu Y, Liu S M, *et al.* Particulate organic matter composition and organic carbon flux in Arctic valley glaciers: examples from the Bayelva River and adjacent Kongsfjorden[J]. *Biogeosciences Discussions*. 2015, 12(18): 15655-15685.
162. Zigah P K, Minor E C, Abdulla H A N, *et al.* An investigation of size-fractionated organic matter from Lake Superior and a tributary stream using radiocarbon, stable isotopes and NMR[J]. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*. 2014, 127:264-284.
163. Zigah P K, Minor E C, McNichol A P, *et al.* Constraining the sources and cycling of dissolved organic carbon in a large oligotrophic lake using radiocarbon analyses[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017, 208:102-118.
164. Zigah P K, Minor E C, Werne J P, *et al.* An isotopic ( $\Delta^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\delta^{15}\text{N}$ ) investigation of the composition of particulate organic matter and zooplankton food sources in Lake Superior and across a size-gradient of aquatic systems[J]. *Biogeosciences*. 2012b, 9(9): 3663-3678.
165. Zigah P K, Minor E C, Werne J P, *et al.* Radiocarbon and stable carbon isotopic insights into provenance and cycling of carbon in Lake Superior[J]. *Limnology and Oceanography*. 2011, 56(3): 867-886.
166. Zigah P K, Minor E C, Werne J P. Radiocarbon and stable-isotope geochemistry of organic and inorganic carbon in Lake Superior[J]. *Global Biogeochemical Cycles*. 2012a, 26(1):1346-1366.
167. 陈泮勤. 地球系统碳循环[M]. 北京: 科学出版社. 2004.
168. 陈宜瑜, 陈泮勤, 葛全胜, 等. 全球变化研究进展与展望[J]. *地学前缘*. 2002, 9(1):11-18.
169. 陈毅凤, 张军, 万国江. 贵州草海湖泊系统碳循环简单模式[J]. *湖泊科学*.

- 2001, 13(1): 15-20.
- 170.陈中笑, 赵琦. 全球碳循环研究中的  $\delta^{13}\text{C}$  方法及其进展[J]. 地球科学进展. 2011, 26(11): 1225-1233.
- 171.程君. 黄东海颗粒有机碳的季节变化、分布和来源[D]. 中国海洋大学 2011.
- 172.程庆霖. 高原湖泊沉积物有机碳、氮来源与表征——以滇池为例[D]. 华东师范大学. 2014.
- 173.邓伟明, 徐晓梅, 陈春瑜, 等. 滇池表层沉积物中氨氮的释放特征[J]. 环境科学研究. 2015, 28(4):524-531.
- 174.丁玲, 邢磊, 赵美训, 等. 东海陆架区悬浮颗粒物中浮游植物生物标志物比例及种群结构意义[J]. 2007, 37(增刊II):143-148.
- 175.丁薇. 高原湖泊陆源有机碳的输入及其碳同位素特征研究[D]. 贵州大学. 2016.
- 176.方涛, 敖鸿毅, 刘剑彤. 滇池水体理化环境状况时空分布格局研究[J]. 水生生物学报. 2004, 28(2):124—130.
- 177.傅平青, 刘丛强, 尹祚莹, 吴丰昌. 腐殖酸三维荧光光谱特性研究[J]. 地球化学. 2004, 33(3):301 -308.
- 178.郭凯, 赵文, 王珊, 等. 白石水库颗粒有机物及沉积物中碳氮稳定同位素的分布特征[J]. 环境科学. 2015, 36(11): 4430-4435.
- 179.何佳, 陈春瑜, 邓伟明, 等. 滇池水-沉积物界面磷形态分布及潜在释放特征[J]. 湖泊科学. 2015, 27(5):799-810.
- 180.何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. 环境科学学报. 2016, 36(2): 359-372
- 181.侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 乌裕尔河流域颗粒有机碳的来源:碳同位素证据[J]. 地学前缘. 2011, (6): 150-160.
- 182.黄道建, 郭振仁, 綦世斌, 等. 大亚湾溶解有机碳的时空分布[J]. 生态科学. 2013, 32(3): 548-552.
- 183.金相灿. 中国湖泊 (第一册) [M]. 北京: 海洋出版社, 2000.
- 184.金章东. 青海湖的无机碳收支[J]. 第四纪研究. 2010, 30(6):1162-1168.
- 185.孔燕, 和树庄, 胡斌, 等. 滇池流域富磷地区暴雨径流中磷素的沉降及输移规律[J]. 环境科学学报. 2012, 32(9):2160-2166.
- 186.黎彤, 倪守斌. 地球和地壳的化学元素丰度[M]. 北京:地质出版社, 1990.
- 187.黎文, 吴丰昌, 傅平青, 等. 贵州红枫湖水体溶解有机质的剖面特征和季节变化[J]. 环境科学. 2006, 27 (10): 1979-1985.
- 188.李键, 张维, 陈敬安, 等. 一种可实现不同水深条件下采样的湖泊沉积物柱芯采样装置[J]. 地球与环境. 2011, 39(1):121-124.

189. 李晓玲, 李爱农, 刘国祥, 等. 云贵高原区湖泊空间分布格局[J]. 长江流域资源与环境. 2010, 19(Z1):90-96.
190. 李一平. 太湖水体透明度影响因子实验及模型研究[D]. 河海大学. 2006.
191. 李勇. 滇池近代沉积物营养盐记录及重金属污染特征研究[D]. 南昌大学. 2012.
192. 李原, 张梅, 王若南. 滇池的水华蓝藻的时空变化[J]. 云南大学学报(自然科学版). 2005, 27(3):272-276.
193. 李跃勋, 徐晓梅, 何佳, 等. 滇池流域点源污染控制与存在问题解析[J]. 湖泊科学. 2010, 22(5):633-639.
194. 梁兴飞, 郭宗楼. 超声辅助热乙醇提取法测定浮游植物叶绿素 a 的方法优化[J]. 水生生物学报. 2010, 34(4):856-860.
195. 梁越.  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  指示不同生态类型湖泊无机氮及有机质来源[J]. 湖泊科学. 2014, 26(5):691-697.
196. 林田, 郭志刚, 杨作升. 类脂化合物单体碳稳定同位素在古气候环境研究中的意义[J]. 地球科学进展, 2005, 20(8):910-915.
197. 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[M]. 科学出版社. 2007.
198. 卢松, 江韬, 张进忠, 等. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异[J]. 中国环境科学. 2015, 35(2):516-523.
199. 卢晓漩, 李强, 靳振江, 等. 桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征[J]. 环境科学, 2018, 39(5):2075-2085.
200. 毛海芳. 乌梁素海、岱海有机碳的地球化学特征[D]. 内蒙古大学. 2009.
201. 倪兆奎, 王圣瑞, 金相灿, 等. 云贵高原典型湖泊富营养化演变过程及特征研究[J]. 环境科学学报. 2011, 31(12):2681-2689.
202. 秦大河. 气候变化科学与人类可持续发展[J]. 地理科学进展. 2014, 33(7):874-883.
203. 曲建升, 孙成权, 张志强, 等. 全球变化科学中的碳循环研究进展与趋向[J]. 地球科学进展. 2003, 18(6): 980-987.
204. 邵晓华. 云南滇池底泥重金属元素分布规律研究[D]. 南京师范大学. 2003.
205. 施择, 李爱军, 张榆霞, 等. 滇池浮游藻类群落构成调查[J]. 中国环境监测. 2014, 30(05):121-124.
206. 万国江, 万恩源, 陈敬安, 等. 深水人工湖环境生物地球化学过程研究:以贵州红枫湖-百花湖为例[J]. 地球与环境. 2010, 38(03): 262-270.
207. 万国江. 云贵高原深水湖库环境过程及水源保护途径[J]. 中国工程学. 2009, 11(5): 60-71.

208. 万能, 宋立荣, 王若南, 等. 滇池藻类生物量时空分布及其影响因子[J]. 水生生物学报. 2008, 32(02):184-188.
209. 王华, 杨树平, 房晟忠, 等. 滇池浮游植物群落特征及与环境因子的典范对应分析[J]. 中国环境科学. 2016, 36(2):544-552.
210. 王敬富, 陈敬安, 杨永琼, 等. 红枫湖季节性热分层消亡期水体的理化特征[J]. 环境科学研研. 2012, 25(8):845-851.
211. 王敬富. 红枫湖沉积物-水界面磷的生物地球化学循环、驱动机制与生态环境效应[D]. 中国科学院地球化学研究所. 2013.
212. 王骏博. 溶解有机碳同位素测定方法研究及其在九龙江的应用[D], 国家海洋局第三海洋研究所. 2015.
213. 王苏明, 窦鸿身. 中国胡泊志[M]. 北京: 科学出版社. 1998.
214. 王小雷. 云南高原湖泊近现代沉积环境变化研究——以抚仙湖和滇池为例[D]. 南京师范大学. 2011.
215. 王雨春, 朱俊, 马梅, 等. 西南峡谷型水库的季节性分层与水质的突发性恶化[J]. 湖泊科学. 2005, 17(1):54-60.
216. 王中良, 李军, 刘丛强, 等. 天津地表水中有机碳来源的同位素示踪研究[J]. 地球与环境. 2011, 39(1):1-8.
217. 魏秀国, 沈承德, 孙彦敏, 等. 珠江水体悬浮物颗粒有机碳稳定同位素组成及分布特征[J]. 地理科学. 2003, (04): 471-476.
218. 文航, 蔡佳亮, 苏玉, 等. 滇池流域入湖河流丰水期着生藻类群落特征及其与水环境因子的关系[J]. 湖泊科学. 2011, 23(1):40-48.
219. 吴丰昌. 天然有机质及其与污染物的相互作用[M]. 北京:科学出版社. 2010.
220. 吴庆龙, 邢鹏, 李化炳, 等. 草藻型稳态转换对湖泊微生物结构及其碳循环功能的影响[J]. 微生物学通报. 2013, 40(1): 87-97.
221. 徐丹, 陈敬安, 杨海全, 等. 贵州百花湖分层期水体有机碳及其稳定碳同位素组成分布特征与控制因素[J]. 地球与环境. 2014, 42(5): 597-603.
222. 徐丹. 百花湖水体有机碳及其稳定碳同位素组成、分布特征与控制因素研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2014.
223. 杨逢乐, 吴文卫, 陈建中, 等. 滇池沉积物中磷的释放行为研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11):48-52.
224. 杨洪. 武汉东湖碳循环过程和碳收支研究[D]. 中国科学院研究生院(测量与地球物理研究所). 2004.
225. 叶琳琳, 孔繁翔, 史小丽, 等. 富营养化湖泊溶解性有机碳生物可利用性研究进展[J]. 生态学报. 2014, 34(4):779-788.
226. 于洋, 张民, 钱善勤, 等. 云贵高原湖泊水质现状及演变[J]. 湖泊科学. 2010,

- 22(6) :820-828.
- 227.喻涛. 南海北部表层沉积物不同粒级组分中有机质的来源研究[D]. 厦门:厦门大学. 2002.
- 228.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[J]. 科学通报. 2008, (16) :1935-1941.
- 229.张发兵, 胡维平, 胡雄星, 等. 太湖湖泊水体碳循环模型研究[J]. 水科学进展. 2008, 19(02):171-178.
- 230.张红, 黄家柱, 李云梅, 等. 滇池水体光学物质的吸收特性研究[J]. 环境科学, 2011, 32(2):452-463.
- 231.张婷, 王作华, 石晓勇, 等. 黄海、东海溶解有机碳的分布特征[J]. 海洋环境科学, 2011(02):162-166.
- 232.张运林, 秦伯强, 陈伟民, 等. 太湖水体透明度的分析、变化及相关分析[J]. 海洋湖沼通报, 2003(2):30-36.
- 233.张治中. 滇池氮与富营养化研究[J]. 环境科学导刊. 2007, 26(6):34-36.
- 234.郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 2000.

## 致谢

本研究得到国家自然科学基金项目“高原湖泊有机碳来源及迁移转化过程的  $\Delta^{14}\text{C}-\delta^{13}\text{C}$  示踪 (U1302231)”和“喀斯特筑坝河流水安全与调控对策 (U1612441)”联合资助，在此表示感谢！

本文从研究思路的提出、内容的确定、技术方案设计、样品采样测试、数据分析、成果总结都倾注了合作导师陈敬安研究员的大量心血。再此特别感谢陈老师对我的谆谆教诲！您渊博的学识、严谨的治学态度、求实创新的工作作风、高尚的品格情操令我终生难忘。您是我学业和人生的双重导师，您在科研和做人方面给我的教诲将使我受益终生。

本项目在采样过程中得到了云南省环境科学研究院李杰工程师大力支持。在样品测试过程中中科院地球环境研究所的周卫健院士、程鹏工程师提供了诸多便利。在此表示感谢！

感谢课题组郭建阳研究员、张润宇研究员、曾艳副研究员、王敬富副研究员，张在权老师在日常工作和学习中给予的指导和帮助！感谢课题组所有师弟师妹们对我工作的支持和鼓励！

感谢环境室王世杰研究员、冯新斌研究员、肖保华研究员、王仕禄研究员、李社红研究员、尹祚莹副主任等各位老师们在科研工作中给予的教导和帮助；感谢人事处，科技处，资产财务处等各部门老师们提供的诸多便利和帮助！

感谢我的父母亲和妻子在生活上给予我的支持、理解、包容和鼓励！你们是我努力的精神支柱和动力源泉。

感谢所有关心和帮助我的人！

杨海全

2019年6月于贵阳

## 博士期间发表学术论文与研究成果

### 发表的学术论文:

1. Jingan Chen, **Haiquan Yang**, David Dian Zhan, Dan Xu, Jing Luo, Jingfu Wang. A Particular River-Whiting Phenomenon Caused by Discharge of Hypolimnetic Water from a Stratified Reservoir. PLoS ONE, 2015, 10(9):1-9.
2. **杨海全**, 陈敬安, 刘文, 王敬富, 李键, 计永雪, 陈颜明. 草海沉积物营养元素分布特征与控制因素. 地球与环境, 2016, 44(3):297-303.
3. Wang Jingfu, Chen Jingan, Dai Zhihui, **Yang Haiquan**, Ma Chenyan. Sulfur Speciation in the Surface Sediments of Lakes from Different Regions, China: Characterization by S K-Edge XANES Spectroscopy. Journal of Chemistry, 2016(3):1-9.
4. Wang Jingfu, Chen Jingan, Ding Shiming, Guo Jianyang, Christopher Dallimore, Dai Zhihui, **Yang Haiquan**. Effects of seasonal hypoxia on the release of phosphorus from sediments in deep-water ecosystem: A case study in Hongfeng Reservoir, Southwest China. Environmental Pollution, 2016, 219:858-865.
5. Wang Jingfu, Chen Jingan, Christopher Dallimore, **Yang Haiquan**, Dai Zhihui. Spatial distribution, fractions, and potential release of sediment phosphorus in the Hongfeng Reservoir, southwest China. Lake and Reservoir Management, 2015, 31:214-224.
6. 徐丹, 陈敬安, **杨海全**, 王敬富, 计永雪. 贵州百花湖分层期水体有机碳及其稳定碳同位素组成分布特征与控制因素. 地球与环境, 2013, 42(5):597-603.
7. 宋以龙, 曾艳, **杨海全**, 陈敬安, 丁薇, 王敬富, 计永雪, 董泽琴. 贵州草海沉积物重金属时空分布特征与生态风险评价. 生态学杂志, 2016, 35(7):1-8.
8. 丁薇, 陈敬安, **杨海全**, 宋以龙, 陶红波, 罗婧. 云南抚仙湖主要入湖河流有机碳来源辨识. 地球与环境, 2016, 44(3):290-296.
9. 宋以龙, 陈敬安, **杨海全**, 丁薇, 陶红波, 罗婧, 王敬富. 抚仙湖沉积物有机碳来源与时空变化特征. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 34(4):618-624.

### 获得的专利:

1. **杨海全**, 陈敬安. 一种适用于江河湖泊船载喷洒装置. 实用新型专利, 201420652164.8
2. **杨海全**, 宋以龙, 陈敬安, 王敬富, 兰晨. 一种适用于湖泊水环境的沉积物捕获装置. 实用新型专利, 201520871549.

## 博士后期间发表学术论文与研究成果

### 已发表的学术论文:

1. **Haiquan Yang**, Kangkang He, Dingpan Lu, Jingfu Wang, Dan Xu, Zuxue Jin, Mingxian Yang, Jingan Chen. Removal of phosphate by aluminium-modified clay in a heavily polluted Lake, southwest China: Effectiveness and Ecological risks. *Science of The Total Environment*, 2019 (Under Review)
2. **Haiquan Yang**, Jingan Chen, Jingfu Wang, Jianyang Guo, Yan Zeng, Peng Cheng, Dan Xu. Use of radiocarbon and stable carbon isotope for evaluating the POC sources and cycling in a eutrophic lake, Lake Dianchi, China. *Science of The Total Environment*, 2019 (Under Review)
3. Jingan Chen, **Haiquan Yang**, Yan Zeng, Jianyang Guo, Yilong Song, Wei Ding. Combined use of radiocarbon and stable carbon isotope to constrain the sources and cycling of particulate organic carbon in a large freshwater lake, China. *Science of the Total Environment*. 2018, 625:27-38.
4. Tengfei Guo, **Haiquan Yang**, Qingyou Liu, Hannian Gu, Ning Wang, Wenbin Yu, Yang Dai. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using different types of red mud. *Water Science Technology*. 2018, 2017 (2): 570-577.
5. Jingan Chen, Yan Zeng, Jingfu Wang, **Haiquan Yang**, Yaoting Lu. Preferential regeneration of P relative to C in a freshwater lake. *Chemosphere*. 2019, 222:15-21.
6. Yu Pingping, Wang Jingfu, Chen Jingan, Guo Jianyang, **Yang Haiquan**, Quan Chen. Successful control of phosphorus release from sediments using oxygen nano-bubble-modified minerals. *Science of The Total Environment*, 2019, 663, 654-661.
7. Jingfu Wang, Jingan Chen, Quan Chen, **Haiquan Yang**, Yan Zeng, Pingping Yu, Zuxue Jin. Assessment on the effects of aluminum-modified clay in inactivating internal phosphorus in deep eutrophic reservoirs. *Chemosphere*, 2019, 215, 657-667.
8. Jingan Chen, Jingfu Wang, Jianyang Guo, Jia Yu, Yan Zeng, **Haiquan Yang**, Runyu Zhang. Eco-environment of reservoirs in China: characteristics and research prospects. *Progress in Physical Geography*, 2018, 1-17.
9. Jingfu Wang, Jingan Chen, Jianyang Guo, Qingqing Sun, **Haiquan Yang**. Combined Fe/P and Fe/S ratios as a practicable index for estimating the release potential of internal-P in freshwater sediment. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(3):1-12.
10. Chen Lan, Jingan Chen, Jingfu Wang, Jianyang Guo, Jia Yu, Pingping Yu, **Haiquan Yang**,

Yong Liu. Application of Circular Bubble Plume Diffusers to Restore Water Quality in a Sub-Deep Reservoir. International Journal of Environmental Research and Public Health. 2017, 14(11):1298.

11. **杨海全**, 陈敬安, 刘文, 王敬富, 李键, 张红, 杨永琼. 草海底泥原位钝化工程示范及其生态环境效应. 环境工程学报. 2017, 11(07):4437-4444.
12. 陈敬安, 王敬富, 于佳, 曾艳, **杨海全**, 张润宇, 郭建阳. 西南地区水库生态环境特征与研究展望. 地球与环境, 2017, 45(02):115-125.
13. 孙清清, 陈敬安, 王敬富, **杨海全**, 计永雪, 兰晨, 王箫. 阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征. 环境科学, 2017, 38(07):2810-2818.
14. 王敬富, 陈敬安, **杨海全**, 李键, 戴智慧. 贵州红枫湖沉积物磷的生物有效性研究. 地球与环境, 2016, 44(4):437-440.

### 专著

李杰, 杨逢乐, 黄玥, 陈敬安, **杨海全**. 云南高原湖泊藻类生长机制和防治工程, 科学出版社, 255 千字, 2018.

### 申请或已获得的专利:

1. 陈敬安, **杨海全**, 张红, 杨永琼, 王敬富, 宋以龙, 兰晨, 曾艳, 郭建阳. 一种富营养化湖泊沉积物原位钝化技术. 发明专利. 201510823659.1
2. **杨海全**, 陈敬安, 郭建阳, 王敬富, 兰晨, 陆顶盘. 组合式水体正压过滤装置. 实用新型专利. 201820574313.1
3. 郭建阳, 陈敬安, **杨海全**, 王敬富, 兰晨, 陆顶盘. 模块化水下沉积物双管采样装置. 实用新型专利. 201820574321.6

## 博士后期间主持（或参加）课题

1. 国家自然科学基金-青年基金：富营养湖泊溶解性有机碳来源与循环的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ -NMR 研究（编号：41807394），**主持**
2. 贵州省科学技术基金：百花湖水体颗粒有机碳来源与迁移转化过程研究（编号：黔科合基础[2018]1174），**主持**
3. 贵州省科技重大专项课题四：草海重污染区内源修复技术集成与示范（编号：黔科合重大专项字[20163022-04]），**主持**
4. 国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特科学中心项目：喀斯特筑坝河流水安全与调控对策（编号：U1612441），**项目骨干**
5. 湖泊水污染治理与生态景观恢复技术研究示范，中科院 STS 项目（编号：KFJ-STZ-ZDTP-038），**子课题负责**
6. 国家自然科学基金重点项目：高原湖泊有机碳来源及迁移转化过程的  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$  示踪（编号：U1302231），**参与**

## 作者简介

杨海全，男，汉族，中共党员，1987年10月出生，甘肃兰州人。

### 学习经历

- 2005.9-2009.7 西北师范大学，获环境科学专业理学学士学位；
- 2009.9-2016.6中国科学院地球化学研究所，硕博连续，获环境科学专业工学博士学位。

### 工作经历

- 2016.7-2019.6中国科学院地球化学研究所，从事博士后研究工作，合作导师：陈敬安 研究员。

### 博士后通讯地址

贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号，中国科学院地球化学研究所

邮编 550081

E-mail: [yanghaiquan@vip.skleg.cn](mailto:yanghaiquan@vip.skleg.cn)

## 永久通讯地址

联系电话：18786633749

贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号，中国科学院地球化学研究所

邮编：550081

E-mail: [yanghaiquan@vip.skleg.cn](mailto:yanghaiquan@vip.skleg.cn)