

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2024.0154

刘浩, 王琴淋, 于霞, 等. 2024. 喀斯特地区水库夏季溶解性有机碳来源解析及输入通量估算[J]. 环境科学学报, 44(8): 383-392

LIU Hao, WANG Qinlin, YU Xia, et al. 2024. Analysis of summer DOC in karst reservoirs includes source identification and estimation of input flux[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 44(8): 383-392

# 喀斯特地区水库夏季溶解性有机碳来源解析及输入通量估算

刘浩<sup>1</sup>, 王琴淋<sup>1</sup>, 于霞<sup>1,2,3,4,\*</sup>, 邱泽琼<sup>5,6</sup>, 陈小草<sup>1</sup>, 程鹏<sup>2,3</sup>, 安艳玲<sup>1,5,6</sup>

1. 贵州理工学院资源与环境工程学院, 贵阳 550003
2. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061
3. 陕西省加速器质谱技术及应用重点实验室西安加速器质谱中心, 西安 710061
4. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081
5. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025
6. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025

**摘要:** 在“岩溶效应”背景下, 对典型喀斯特地区水库中溶解性有机碳(DOC)进行探究, 有助于提高对水体有机碳循环过程及机理的认识. 本研究联合运用双碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ ), 对喀斯特地区夏季开放型水库(阿哈水库)和封闭型水库(观山湖)的DOC来源进行示踪, 定量其端元贡献率, 辨析差异性. 并结合阿哈水库入库水流量, 对丰水期生物源和岩石源DOC输入量分别进行估算, 进一步细化了水库碳源汇过程. 结果显示, 夏季阿哈水库DOC平均含量( $(5.39 \pm 0.39) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )低于观山湖( $(6.29 \pm 0.47) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 其中, 入库河流携带的DOC是阿哈水库DOC的主要来源(贡献值为 $55\% \pm 22\%$ ), 其次为藻类( $29\% \pm 10\%$ ), 最小的是沉积物( $16\% \pm 7\%$ ), 而观山湖DOC的主要来源为藻类( $60\% \pm 15\%$ ). 河流向阿哈水库输入岩石碳通量为 $0.24 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{月}^{-1}$ , 生物源碳通量为 $0.43 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{月}^{-1}$ , 所以夏季水库汇集岩石碳量不可忽视. 本研究表明, 喀斯特地区开放和封闭型水库DOC的迁移转化过程差异显著, 入库河流向水库输送生物源碳量较大, 水库对岩石源“老碳”具有汇的作用.

**关键词:** 喀斯特地区; 水库; 溶解性有机碳;  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ ; 碳源汇

文章编号: 0253-2468(2024)08-0383-10 中图分类号: X142 文献标识码: A

## Analysis of summer DOC in karst reservoirs includes source identification and estimation of input flux

LIU Hao<sup>1</sup>, WANG Qinlin<sup>1</sup>, YU Xia<sup>1,2,3,4,\*</sup>, QIU Zeqiong<sup>5,6</sup>, CHEN Xiaocao<sup>1</sup>, CHENG Peng<sup>2,3</sup>, AN Yanling<sup>1,5,6</sup>

1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003
2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061
3. Shaanxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and Application, Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061
4. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081
5. Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment (Guizhou University), Ministry of Education, Guiyang 550025
6. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025

**Abstract:** In the background of the “karst effect”, investing the migration and transformation of dissolved organic carbon (DOC) in karst reservoirs will help to improve the understanding of the process and mechanism of the organic carbon cycle. We used the two-carbon isotope method ( $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ ) to trace the sources of DOC in an open reservoir (Aha reservoir) and a closed reservoir (Guanshan Lake) in summer, and assess its sources (biospheric and petrogenic DOC from rivers, i.e.  $\text{DOC}_{\text{bio}}$  and  $\text{DOC}_{\text{petro}}$ , respectively). The results showed that the DOC in Aha Reservoir ( $(5.39 \pm 0.39) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) was lower than that in Guanshan Lake ( $(6.29 \pm 0.47) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). In the Aha reservoir, the inflow rivers were the largest contributor of DOC, which accounted for  $55\% \pm 22\%$ , followed by the algae ( $29\% \pm 10\%$ ), and the last was sediment ( $16\% \pm 7\%$ ). While in the Guanshan Lake, the algae played as the largest contributor ( $60\% \pm 15\%$ ). In the open reservoir, the inflow rivers transported about  $0.24 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{mon}^{-1}$   $\text{DOC}_{\text{petro}}$  and  $0.43 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{mon}^{-1}$

收稿日期: 2024-01-04 修回日期: 2024-04-10 录用日期: 2024-04-12

基金项目: 中国科学院战略性先导项目(B类)课题(No.XDB4000000); 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金(No. SKLLQG2036); 贵州省科技支撑计划(No. 黔科合基础-ZK[2024]一般511); 2023年贵州理工学院高层次人才科研启动项目(No.2023GCC082)

作者简介: 刘浩(2002—), 男, E-mail: 2048289941@qq.com; \* 责任作者, E-mail: yuxia@git.edu.cn

DOC<sub>bio</sub>. Hence there exists a significant difference between open and closed reservoirs regarding the migration and transformation of DOC in karst areas, and the open reservoirs played as a huge sink for “old carbon” derived from rocks.

**Keywords:** karst area; reservoir; DOC;  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ ; carbon source and sink

## 1 引言(Introduction)

目前,  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$  的结合和互补使用多被用于研究地表地球环境中有机碳的来源和循环(Marwick *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2020; Qu *et al.*, 2020). 此前, 常用浓度、荧光光谱和稳定碳氮同位素等信息来探究溶解性有机碳(DOC)的迁移转化过程(Raymond *et al.*, 2001b; McNichol *et al.*, 2007), 但由于氮同位素易受到成岩作用的影响(Macko *et al.*, 1993),  $\delta^{13}\text{C}$  的变化范围相对有限(-32‰~-12‰), 且不同端元的  $\delta^{13}\text{C}$  数据相互叠加, 容易导致不同来源信号交杂(McCallister *et al.*, 2004), 降低对碳来源的示踪精度. 不同源的  $\Delta^{14}\text{C}$  值差别较大(-1000‰~200‰), 更容易区分各个端元(Raymond *et al.*, 2001b; Raymond *et al.*, 2004). 而放射性碳同位素  $\Delta^{14}\text{C}$ 、稳定碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  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, 可为定量示踪水库 DOC 的来源和迁移转化过程提供有效途径. 此外, 结合基于同位素质量守恒的 IsoSource 模型, 可以准确定量各个来源端元的贡献率, 为水体 DOC 的迁移转化过程探究提供了便利.

DOC 是水体中最主要的有机碳组分(Jiao *et al.*, 2010), 能表征水体中有机物的含量和生物活动水平(Bade *et al.*, 2007). 水库是 DOC 迁移转化过程中重要的一环(Jantze *et al.*, 2017), 大量陆地生态系统的有机碳通过河流进入水库, 全球每年约有 60 Tg 有机碳埋藏于水库中, 约占全球有机碳储量的 40%(Mendonça *et al.*, 2017), 因此, 剖析水库 DOC 的迁移转化过程对全球水生系统碳循环研究具有重要意义. 王亚(2020)对陕西省黑河水库夏季 DOC 进行了探究, 发现入库河流贡献高达 90%. Yi 等(2021)利用  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$  示踪发现夏季藻类对洪家渡水库 DOC 贡献最大(~50%), 即不同水库间 DOC 的来源端元示踪结果具有差异性. 为进一步对西南喀斯特地区水库 DOC 迁移转化过程进行精细刻画, 本研究利用双碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$ )结合同位素多端元混合模型对位于贵州省贵阳市的阿哈水库(开放型)和观山湖(封闭型)DOC 的来源进行示踪, 计算不同来源端元的贡献率, 并估算区域岩石碳和生物碳对开放型水库 DOC 的输入量, 解析导致水库 DOC 迁移转化过程差异的原因.

## 2 材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 研究区域概况

阿哈水库属于开放型水库, 位于贵阳市南明河支流小车河上, 属乌江水系, 有 5 条主要入库支流: 游鱼河、白岩河、金钟河、蔡冲沟、烂泥沟, 其中, 金钟河受到人为活动扰动较大, 主要受到城市工业废水和生物污水影响, 而游鱼河、白岩河和蔡冲河主要受到煤矿废水排放影响(蒋因梅等, 2004). 阿哈水库流域面积 190 km<sup>2</sup>, 库容 0.54 亿 m<sup>3</sup>, 平均水深约为 13 m(Ni *et al.*, 2022). 通常 1—4 月为枯水期, 5—9 月为丰水期, 10 月—来年 2 月为平水期(孟凡非等, 2020), 以城市供水和防洪为主. 该地区雨量充沛, 夏季暴雨多, 而冬季阴雨多, 夏季降雨量约占全年降雨量的 65%(陈银波, 2019), 因此, 夏季河流水量也较大. 本研究将河流数据的采集点设置在河流入库前, 靠近水库处, 以代表整条河流实际流入量.

观山湖属于封闭型人工观赏湖(亦称观山水库), 位于贵阳市观山湖区的中心区域, 水域面积约 0.2 km<sup>2</sup>, 水体主要由地下山泉喷涌形成(张永航, 2018), 该湖泊水量受降雨的影响, 采样时正处雨季, 为该湖泊丰水期. 湖周边林木茂盛, 森林资源丰富, 其所处的观山湖湿地公园湿地水体面积约 40 hm<sup>2</sup>.

### 2.2 采样与实验室分析

2020 年 12 月采集了沉积物样品, 2021 年 9 月对阿哈水库和观山湖以及入库河流的水体、周边土壤、植被、地下水等进行了采集. 在阿哈水库均匀设置 7 个采样点(A1~A7), 采样深度为 0.5 m, 同时采集 5 条主要入库支流的表层水样作为陆源输入来源. 观山湖设置 3 个采样点(G1~G3), 采样深度为 0.5 m(图 1). 考虑到阿哈水库与观山湖岩性同为碳酸盐岩, 地理位置较近, 因此, 共用同一地下水数据.

水样通过 Whatman GF/F 玻纤滤膜过滤. 取过滤水 2 L, 加入 5 mL 85% 磷酸以去除 DIC, 用旋转蒸发仪

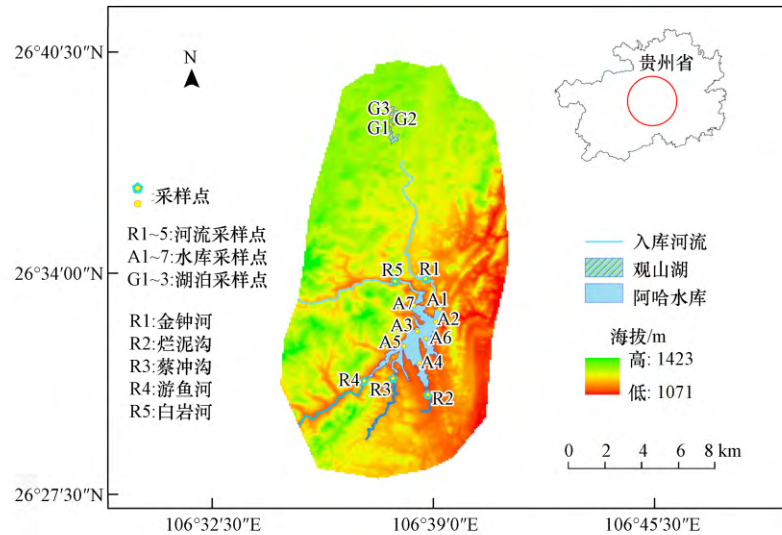


图1 采样点概况图

Fig.1 Overview of sampling points

50 °C浓缩至 20 mL以富集水样的 DOC,富集后的滤液装入离心管,抽真空至真空度小于 $1 \times 10^{-2}$  bar,用干净注射器注入 5 mL过硫酸钠氧化(纯度 99.99%),95 °C加热 30 min,连接真空线将生成的 $\text{CO}_2$ 纯化.纯化方法为异丙醇-液氮冷阱除水,若样品中含硫则用铜丝在加热条件下去除,后释放其他杂气得到纯净的 $\text{CO}_2$ .将 $\text{CO}_2$ 封锁在已知体积的空间中,记录压力值(于霞等, 2022).根据理想状态方程 $pV=nRT$ 计算出碳量,将气体分成 2 份.

土壤 DOC 处理如下:称取风干、研磨后的土样 10 g,加入没过土样的 Milli-Q ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , 德国 Millipore)超纯水,于 30 °C振荡加热 2 h,其上清液处理步骤同水样,取 2 份气体(Yu *et al.*, 2019).

植物样品冲洗干净后,烘干,剪碎,加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸浸泡 12 h,用超纯水洗中性,烘干,燃烧后连接真空系统,收集 2 份纯净 $\text{CO}_2$ 气体.将沉积物离心,分离水和土,将土加入盐酸酸化 24 h,用超纯水反复冲洗至中性,烘干研磨后,连接真空系统进行燃烧,最终获得的纯净 $\text{CO}_2$ 气体分成 2 份收集.

DIC 测定过程如下:取 Whatman GF/F 玻纤滤膜过滤后的样品 300 mL 加入锥形瓶中,抽真空至  $10^{-2}$  torr 再加入 20~25 mL 85% 分析纯磷酸,振荡至基本无气泡产生.连接真空线将生成的 $\text{CO}_2$ 纯化,具体纯化方法与 DOC 处理步骤.

上述收集的 2 份气体分别用于测定 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}$ . $\delta^{13}\text{C}$ 值用中国科学院地球环境研究所 MAT251 稳定同位素质谱仪测定. $\Delta^{14}\text{C}$ 需将纯净的 $\text{CO}_2$ 以锌粒(分析纯)为还原剂,以 Fe 粉(分析纯)为催化剂合成石墨,将合成好的石墨压成石墨靶,在西安加速器质谱中心的 3MV 加速器质谱仪上进行 $\Delta^{14}\text{C}$ 值测定(王亚, 2020).

采集现场用手持 GPS 对采样点进行定位,运用 ArcGIS 10.8 和 QGIS 3.16 绘制采样点分布图,采用 Origin 2021 进行数据分析和绘图,来源端元贡献率使用 IsoSource 多端元混合模型计算.使用 Hydrolab 多参数水质分析仪现场测定水体酸碱度(pH)、水温( $T$ )、溶解氧(DO)、电导率(EC)、浊度和叶绿素(Chl.a).

### 2.3 $^{14}\text{C}$ 年龄测定

通过将样品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 与国际 $^{14}\text{C}$ 标准的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 相比可以得到 $F$ 值,具体见式(1).通过 $F$ 值可以计算出 $^{14}\text{C}$ 年龄(Stuiver *et al.*, 1977),具体见式(2).研究人员常采用 $\Delta^{14}\text{C}$ 值来分析,即样品 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值偏离国际 $^{14}\text{C}$ 标准的千分数,见式(3).

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

$$^{14}\text{C} \text{ 年龄} = -8033 \times \ln F \quad (2)$$

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

### 3 结果(Results)

#### 3.1 水质参数基本情况

在夏季,阿哈水库水温( $27.04 \sim 27.57 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,平均值为( $27.32 \pm 0.19$ )  $^\circ\text{C}$ )与观山湖水库水温( $27.05 \sim 27.22 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,平均值( $27.12 \pm 0.07$ )  $^\circ\text{C}$ )差异性较小(图2).两个水库水体皆为碱性,但阿哈水库水体( $\text{pH}=8.27 \pm 0.09$ )相对于观山湖( $\text{pH}=7.55 \pm 0.26$ )更偏碱性.由于阿哈水库的支流金钟河 pH 偏高为 8.28 且入库水量大,因此,推测阿哈水库的偏碱性受到金钟河的影响较大.

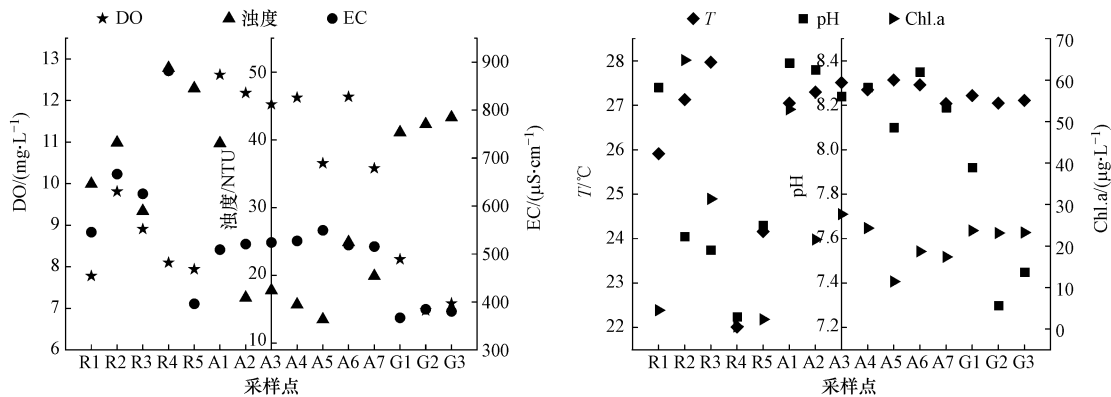


图2 阿哈水库及其入库河流与观山湖的水质参数

Fig.2 Water parameters of Aha Reservoir and its tributaries and Guanshan Lake

阿哈水库 DO 浓度为  $10.37 \sim 12.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为( $11.67 \pm 0.81$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,观山湖 DO 浓度为  $6.95 \sim 8.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为( $7.41 \pm 0.54$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,阿哈水库 DO 值显著高于观山湖(图2),且高于其入库支流.此外,阿哈水库 Chl.a 值为( $24.86 \pm 50.00$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,略高于观山湖的( $23.36 \pm 1.12$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,但阿哈水库不同区域 Chl.a 值波动较大,A1 处具有最大的 Chl.a 值( $64.82 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )(图2).阿哈水库属于开放型水库,而观山湖为相对封闭的湖泊,入库河流携带流域内较多的离子汇入阿哈水库是其 EC 大于观山湖的主要原因( $523.60 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} > 377.43 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),如 EC 较高的游鱼河流域内分布有多个废弃煤矿和含煤地层有关,虽然煤矿已关闭多年,但仍有少许酸性矿山废水流出(黄轶婧等, 2020).

#### 3.2 水库与湖泊 DOC 含量及其分布特征

阿哈水库 DOC 含量为  $4.80 \sim 5.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为( $5.39 \pm 0.39$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .库区内不同采样点的 DOC 含量呈现的规律为  $\text{A1}((5.89 \pm 0.01) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{A6}((5.76 \pm 0.03) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{A3}((5.69 \pm 0.04) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{A7}((5.41 \pm 0.06) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{A5}((5.27 \pm 0.05) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{A4}((4.92 \pm 0.02) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{A2}((4.80 \pm 0.52) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ,变异系数为 7%.阿哈水库 5 条入库河流 DOC 含量依次为  $\text{R5}((6.54 \pm 0.09) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{R1}((5.44 \pm 0.06) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{R2}((5.09 \pm 0.02) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{R3}((3.71 \pm 0.02) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{R4}((3.01 \pm 0.02) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$ (图 3a),变异系数为 7%.其中,A1、A4、A7 分别距离金钟河、烂泥沟、白岩河入库处较近,A5 在游鱼河与蔡冲沟入库附近,A2 位于水库大坝区,A3、A6 位于水库中心区域(图 1).即金钟河入库区域 A1 处 DOC 含量最高,阿哈水库大坝 A2 处 DOC 含量最低.

观山湖 DOC 含量为  $5.62 \sim 6.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为( $6.29 \pm 0.47$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .湖泊不同区域 DOC 含量从高到低依次为  $\text{G1}((6.66 \pm 0.02) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{G2}((6.57 \pm 0.05) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}) > \text{G3}((5.62 \pm 0.02) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$ (图 3a),分别对应为湖的南部区域、中心区域、北部区域,其中,G3 与 G1、G2 之间 DOC 含量差异较明显.

#### 3.3 水库与湖泊 DOC 双碳同位素值分布特征

**3.3.1  $\delta^{13}\text{C}$  值分布特征** 阿哈水库 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值平均为  $-28.70\text{‰} \pm 0.58\text{‰}$ ,范围在  $-31.05\text{‰} \sim -29.75\text{‰}$  之间,不同区域由正到负依次为  $\text{A2}(-28.15\text{‰}) > \text{A6}(-28.25\text{‰}) > \text{A7}(-28.32\text{‰}) > \text{A3}(-28.55\text{‰}) > \text{A5}(-28.57\text{‰}) > \text{A4}(-29.10\text{‰}) > \text{A1}(-29.93\text{‰})$ (图 3c).其中,A1 点  $\delta^{13}\text{C}$  值最偏负,A2 点  $\delta^{13}\text{C}$  值最偏正,两者  $\delta^{13}\text{C}$  值相差约  $1.8\text{‰}$ .观山湖  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $-30.46\text{‰} \pm 0.53\text{‰}$ ,范围在  $-31.05\text{‰} \sim -29.75\text{‰}$  之间,不同区域由正到负依次为  $\text{G3}(-29.75\text{‰}) > \text{G2}(-30.59\text{‰}) > \text{G1}(-31.06\text{‰})$ (图 3c).观山湖 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值较阿哈水库偏负,平均相差约  $1.76\text{‰}$ .



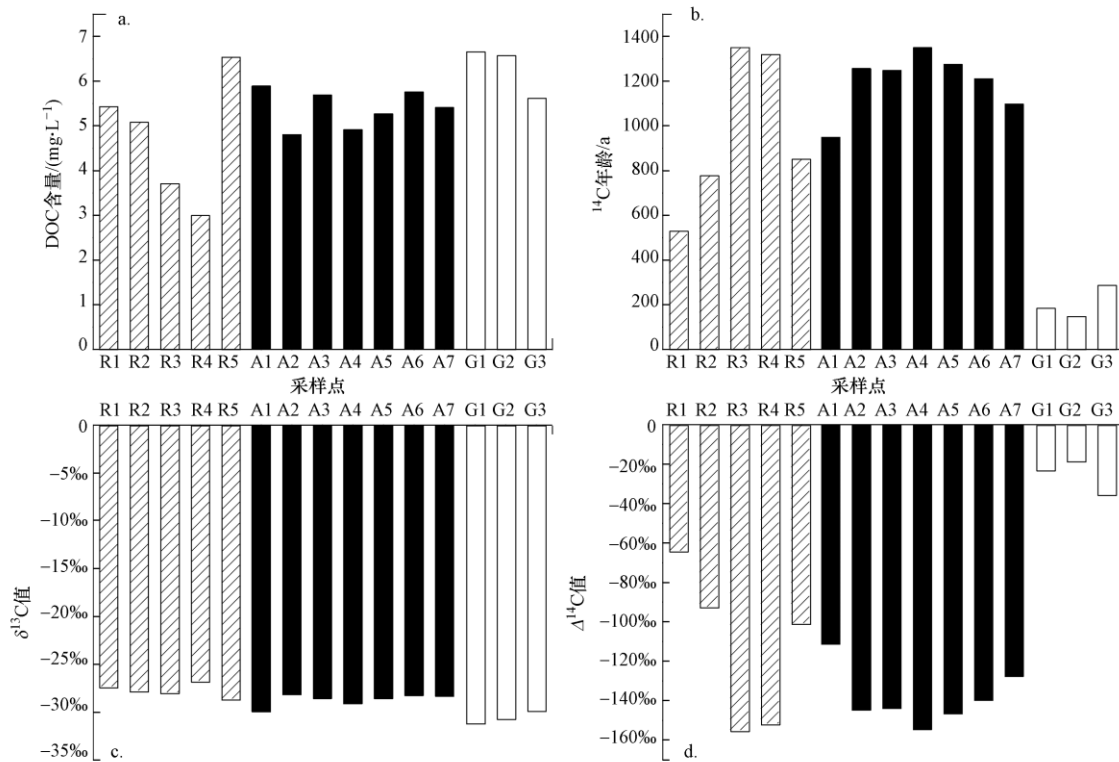


图3 阿哈水库及其入库河流与观山湖 DOC 含量及其同位素值分布特征

Fig.3 DOC content and isotope values distribution of Aha Reservoir and its tributaries and Guanshan Lake

**3.3.2  $\Delta^{14}\text{C}$  值分布特征** 阿哈水库 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  值范围在  $-154.70\text{‰}$ ~ $-111.40\text{‰}$  之间,平均值为  $-138.46\text{‰} \pm 13.38\text{‰}$ ,由正到负依次为 A1 ( $-111.40\text{‰}$ ) > A7 ( $-127.70\text{‰}$ ) > A6 ( $-139.90\text{‰}$ ) > A3 ( $-143.90\text{‰}$ ) > A2 ( $-144.80\text{‰}$ ) > A5 ( $-146.80\text{‰}$ ) > A4 ( $-154.70\text{‰}$ ) (图 3d),  $\Delta^{14}\text{C}$  呈现出自库北向库南偏负的趋势, A1 水域  $\Delta^{14}\text{C}$  最偏正, A4 点水体  $\Delta^{14}\text{C}$  最偏负, A2 与 A3 处水域 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  值差别不明显. 由于 A1 与 A7 为主要入库河流汇入口, 且该两条入库河流年龄皆显示出较 A1、A7 区域年轻的特征, 因此, 该区域偏正的  $\Delta^{14}\text{C}$  值与入库河流的汇人有极大相关性, 推测与河流冲蚀携带流域内植被和表层土壤中较年轻的碳有关.

观山湖较阿哈水库 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  值显著偏正, 接近现代  $\Delta^{14}\text{C}$  值 (0) 的特征. 观山湖 DOC 的  $\Delta^{14}\text{C}$  值平均为  $-25.63\text{‰} \pm 7.15\text{‰}$ , 范围在  $-35.40\text{‰}$ ~ $-18.50\text{‰}$  之间, 由正到负依次为 G2 ( $-18.50\text{‰}$ ) > G1 ( $-23.00\text{‰}$ ) > G3 ( $-35.40\text{‰}$ ), 湖泊的北部区域较其它区域偏负 (图 3d).

## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 周围植被和水生藻类影响水库 DOC

夏季观山湖 DOC 平均含量比阿哈水库高  $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 观山湖作为人工观赏湖, 水生植物茂盛, 尤其是 G2 区域种植着大片荷叶, G1 区域周围植被较为茂盛. 植被来源为水体 DIC 重要组成部分 (丁冰岚等, 2022; 于霞等, 2022), 植被夏季强烈的呼吸作用产生的  $\text{CO}_2$  会以离子或游离态在水体中存在. 阿哈水库偏碱性的水体进一步说明了其溶解态  $\text{CO}_2$  含量小于观山湖 (Madsen, 1993), 而观山湖 DIC 来源充足, DIC 进一步通过光合作途径转化为 DOC (Zhao *et al.*, 2021). 结合 DOC 与来源端元的双碳同位素值发现, 观山湖周围植被与 DOC 具有接近的同位素值, 且  $\Delta^{14}\text{C}$  值偏正 (图 4), 进而佐证了 G1、G2 较 G3 以及观山湖较阿哈水库的 DOC 含量较高与周围植物的碳输入有关.

观山湖面积小且水浅, 位于公园内受人为活动影响较大, DO 处于较低水平, 浊度较高, 这与其水体自净能力相对阿哈水库较差有关. 藻类在水动力较强的条件下繁殖能力容易受到限制 (王中良等, 2011), 本研究

发现主要入库河流 R1、R4、R5 的 Chl.a 值低于次要入库河流 R2、R3 和库区, 而观山湖不同区域 Chl.a 水平波动较小(图 2). 藻类等浮游植物光合作用会产生糖类从而导致水体 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值偏负(Ziegler *et al.*, 2003), 阿哈水库 A2 处 Chl.a 含量高于 A5~A7 且  $\delta^{13}\text{C}$  值偏负(图 3c). 该现象与 A2 位于水库大坝处属于静水区有关, 该区域有利于水生生物进行光合作用, 因此, 可推测较快的流速降低了藻类生产 DOC 的能力. 观山湖 DOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值较阿哈水库偏负, Mague 等(1980)认为夏季表层水体强烈的藻类活动是控制水体 DOC 含量的重要因素, 因此, 观山湖的藻类应具有较高生产 DOC 的能力. 根据 Tao 等(2011)研究, 高水流量时会增强细菌对水体中不稳定有机质的分解(Haynes, 2000), 使未被分解的部分表现出较老的年龄(Raymond *et al.*, 2001a). 阿哈水库 DOC 的  $^{14}\text{C}$  年龄((1198.12 $\pm$ 123.87) a) 较观山湖((208.81 $\pm$ 59.03) a) 偏老, 因此, 水流量可能是导致阿哈水库和观山湖 DOC 的  $^{14}\text{C}$  年龄产生差异的重要原因.

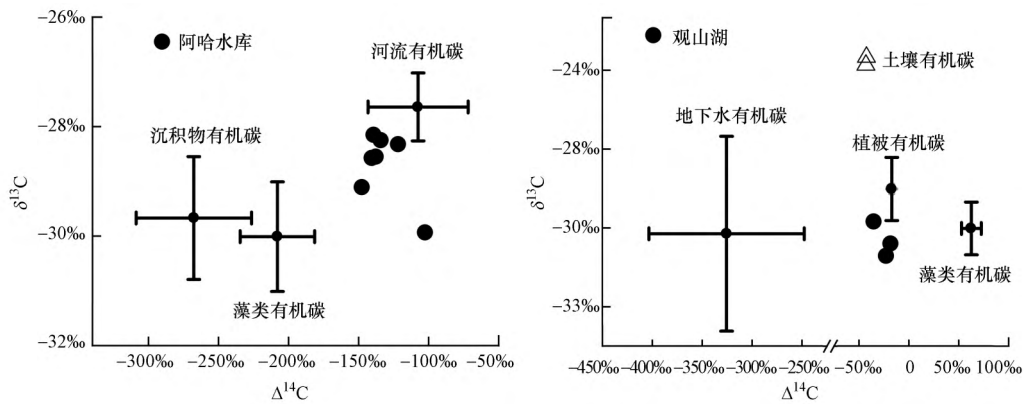


图4 阿哈水库与观山湖 DOC 来源端元同位素值分布图

Fig.4 Distribution of isotope values of DOC sources in Aha Reservoir and Guanshan Lake

综上所述, 本研究认为导致阿哈水库与观山湖 DOC 差异的主要原因一方面与水体周围植被覆盖情况有关; 另一方面与水体流速影响水生藻类等浮游植物生产能力、细菌降解作用相关, 流速高的阿哈水库中藻类生产 DOC 的能力较观山湖低.

## 4.2 阿哈水库与观山湖 DOC 来源端元及贡献度分析

### 4.2.1 来源端元确定

入库河流、藻类和沉积物通常为水体有机碳的主要来源(Zigah *et al.*, 2011), 因此, 本研究也将上述端元作为阿哈水库 DOC 的主要来源进行分析. 植物碎屑、土壤有机质往往为河流输入水库中有机碳的主要组成(Chen *et al.*, 2018), 所以, 本研究通过分析该部分碳对入库河流 DOC 的影响进一步探究对水库产生的影响. 由于观山湖的无河流补给, 因此, 雨水淋浴周围土壤、植被输入、地下水输入及藻类输入对其 DOC 具有较大影响, 也是其来源端元. 研究发现, 观山湖沉积物无机碳的  $\Delta^{14}\text{C}$  值接近“死碳”特征, 均值为  $-782.75\text{‰} \pm 15.25\text{‰}$ , 与水体有机碳的差别较大, 由此可以判断其几乎未参与水体有机碳循环过程(Chen *et al.*, 2018), 所以在观山湖 DOC 来源示踪中忽略其产生的影响.

阿哈水库与观山湖 DOC 来源端元双碳同位素值分布如图 4 所示. 已有研究表明藻类有机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  值多分布在  $-30\text{‰} \pm 1\text{‰}$ (Zigah *et al.*, 2012), 因此, 本研究中藻类  $\delta^{13}\text{C}$  值使用该值替代, 同时, 其  $\Delta^{14}\text{C}$  值可通过测定水体 DIC 的值来进行表征(McCallister *et al.*, 2004; McNichol *et al.*, 2007). 通过来源端元比较发现, 观山湖藻类  $\Delta^{14}\text{C}$  值比阿哈水库明显偏正, Zigah 等(2012)对 Superior 湖的研究表明夏季藻类生产活动会导致水体偏正的  $\Delta^{14}\text{C}$  值和偏负的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 结合 4.1 节中讨论, 表明观山湖出现该现象的原因与藻类原位生产 DOC 有关.

### 4.2.2 定量 DOC 来源贡献

入库河流为阿哈水库主要来源端元, 平均贡献率为  $53\% \pm 8\%$ (图 5), 藻类与沉积物源为次要来源, 平均贡献率分别为  $28\% \pm 9\%$ 、 $19\% \pm 6\%$ (图 5). 藻类为观山湖主要来源端元, 平均贡献率为  $60\% \pm 15\%$ (图 5), 即藻类对观山湖 DOC 的单一贡献较高, 而存在入库河流的阿哈水库 DOC 不主要受藻类原位生产的影响. 结合阿哈水库 Chl.a 与 DOC、藻类生产 DOC 之间的线性拟合关系进一步佐证了该讨论结果(图 6), 即定量的藻类对阿哈水库 DOC 的贡献率与 Chl.a 之间的线性关系较 DOC 总量要显著.

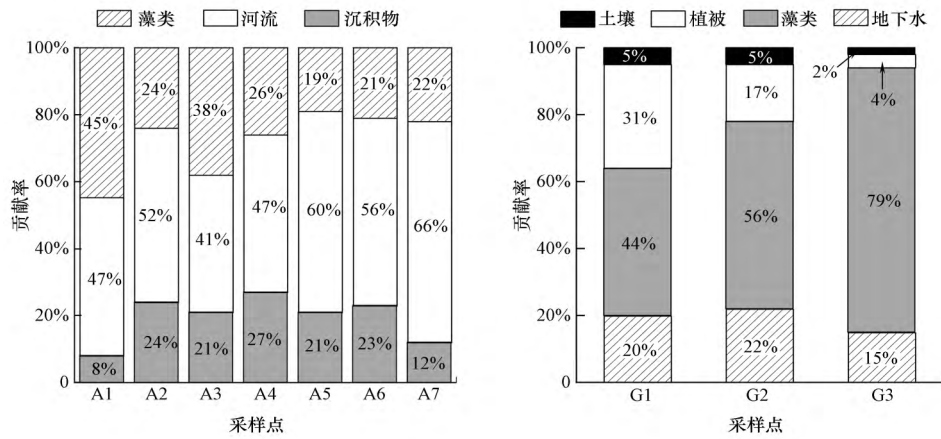


图5 阿哈水库与观山湖 DOC 来源端元贡献率

Fig.5 Sources contribution rate of DOC in Aha Reservoir and Guanshan Lake

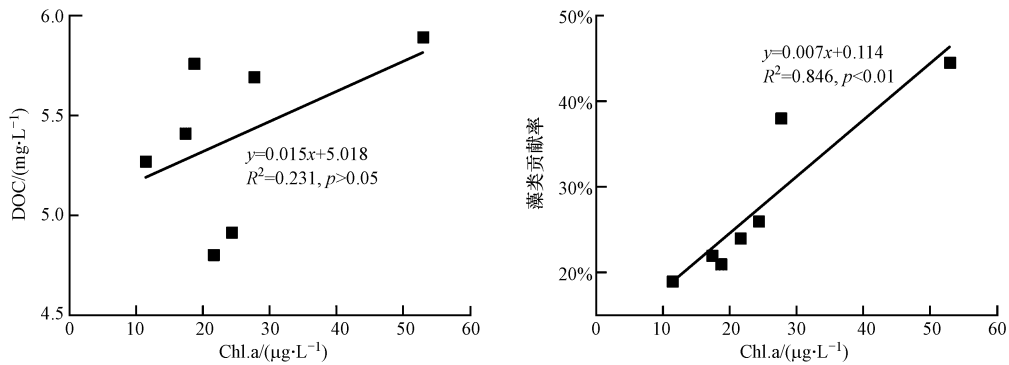


图6 阿哈水库 DOC 含量及藻类贡献与 Chl.a 线性关系分析

Fig.6 Analysis of the linear relationship between DOC and algal contribution and Chl. a in Aha Reservoir

造成阿哈水库与观山湖 DOC 的来源端元差异较大的主要原因是河流输入 (Guillemette *et al.*, 2015; Soares *et al.*, 2019) 和 水体富营养化程度 (韩一萱等, 2022). 即当水库存在河流输入或富营养化程度低时, 以入库河流为主的陆源输入 DOC 占较高比例.

### 4.3 定量河流不同来源 DOC 对阿哈水库输入量

河流 POC 来源端元可划分为岩石源、生物源(植被、土壤)(Qu *et al.*, 2020), POC 与 DOC 通常具有来源相关性 (Bauer *et al.*, 2011). 即本文中, 将 DOC 的来源也分为生物源和岩石源, 分别代表新碳和老碳来源. 本研究通过地下水反映岩石源老碳来源, 周围植被与土壤作为生物来源对河流 DOC 进行定量示踪 (端元同位素值见表 1). 结果表明, R1 地下水贡献率 (17%) 小于 R5 (36%) 与 R4 (56%) (图 7), 岩石源 DOC 输入量依次为 R1 (1.99 t·月<sup>-1</sup>) < R4 (5.02 t·月<sup>-1</sup>) < R5 (5.50 t·月<sup>-1</sup>) (表 2).

河流流速等数据引自文献 (黄轶婧等, 2020). 由于测定设备的缺失, 不能测定实际数据, 其次是通过实际观察发现, 每年进入水库水量差异性较小, 且本研究旨在对 DOC 通量进行估算. 因此, 引用前人的数据进行了计算.

表1 阿哈水库入库河流 DOC 不同来源双碳同位素值分布

Table 1 Distribution of double carbon isotope values of DOC in different sources of Aha Reservoir

来源	$\delta^{13}C$	$\Delta^{14}C$
土壤有机碳	-20.50‰±0.16‰	-65.07‰±1.90‰
地下水有机碳	-30.20‰±3.70‰	-326.00‰±77.70‰
植被有机碳	-30.60‰±0.50‰	-10.74‰±1.80‰

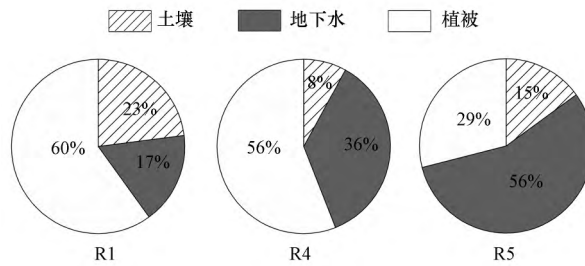


图7 阿哈水库岩石源与生物源碳对入库支流 DOC 的贡献

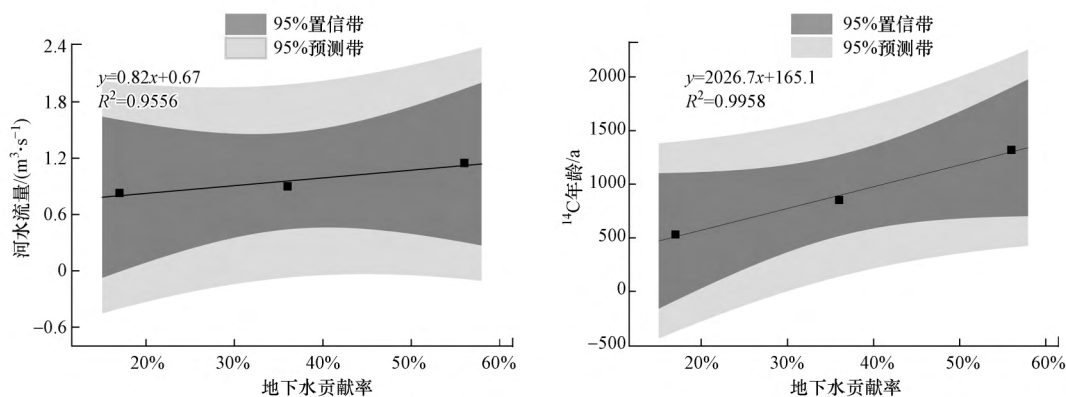
Fig.7 Contribution of rock and biological sources to DOC in Aha Reservoir

表2 阿哈水库主要入库河流不同来源 DOC 输入通量

Table 2 DOC input flux of different sources in the main inflowing river of Aha Reservoir

入库河流	流量/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	集水面积/ $\text{km}^2$	生物源输入量/ ( $\text{t} \cdot \text{月}^{-1}$ )	岩石源输入量/ ( $\text{t} \cdot \text{月}^{-1}$ )	生物源通量/ ( $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{月}^{-1}$ )	岩石源通量/ ( $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{月}^{-1}$ )
R1	0.83	65.9	9.71	1.99	0.15	0.03
R4	1.15	51.5	3.95	5.02	0.08	0.10
R5	0.90	47.5	9.77	5.50	0.21	0.12
总量			23.43	12.51	0.43	0.24

地下水的冲蚀作用可以携带更多岩石源老碳进入水体(于霞等, 2022), 通过地下水对河流 DOC 的贡献率与  $^{14}\text{C}$  年龄之间的线性关系表明本研究具有同样的结论(图 8). 结合 R4 与 R5 水流量较大且与地下水对 DOC 的贡献率具有正相关关系, 推测 DOC 老碳来源受该流域内地下水流量的影响. 因此, 对岩溶碳汇研究时建议加强对地下水流量的监测.

图8 阿哈水库入库支流 DOC 的  $^{14}\text{C}$  年龄、水流量与地下水贡献率线性关系Fig.8 The linear relationship between  $^{14}\text{C}$  ages, water flow and groundwater contribution rate of DOC of Aha Reservoir

水库汇集的由岩溶作用产生碳的年龄偏老(Liu *et al.*, 2017), 这部分碳最终以有机碳的形式在沉积物中保存起来(Price, 2011; Liu *et al.*, 2018), 这是沉积物有机碳的  $\Delta^{14}\text{C}$  值偏负的重要原因. 本研究发现地下水与沉积物  $\Delta^{14}\text{C}$  值存在交叉现象, 因此, 放射性同位素值分布证据进一步印证了岩溶地区的碳汇的埋藏机制. 本研究表明地下水反映的岩石源老碳对河流及水库 DOC 的贡献占有较大的比重, 所得数据可为地区碳汇评估及后续研究提供一定参考.

## 5 结论(Conclusions)

本研究通过联合利用  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$  同位素值、多端元混合模型等对喀斯特地区开放型和封闭型水库中 DOC 进行示踪. 结果表明, 夏季开放和封闭型水库 DOC 主要来源端元贡献度不一致, 阿哈水库主要是由入库河流



贡献(贡献度  $55\% \pm 22\%$ ),而观山湖水体主要由藻类贡献(贡献度  $60\% \pm 15\%$ )。入库河流是造成阿哈水库与观山湖 DOC 含量及不同来源差异的重要原因,入库河流输入的 DOC 中,岩石源碳贡献值为  $36\% \pm 16\%$ ,剩余贡献为生物碳产生,夏季月均输入库区岩石碳量约为  $0.24 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2}$ ,生物源碳约为  $0.43 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2}$ ,岩石碳输入量不可忽视。关于进入水库中的岩石碳是否能稳定存在,将意味着岩石风化强烈的喀斯特地区水库是否会重要的碳汇场所,该问题亟待后续探究。

#### 参考文献(References):

- Bade D L, Carpenter S R, Cole J J, *et al.* 2007. Sources and fates of dissolved organic carbon in lakes as determined by whole-lake carbon isotope additions[J]. *Biogeochemistry*, 84(2):115-129
- Bauer J E, Bianchi T S. 2011. Dissolved organic carbon cycling and transformation[J]. *Treatise on Estuarine Coastal Science*, 5:7-67
- Chen J, Yang H, Zeng Y, *et al.* 2018. 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*, 625:27-38
- Chen P, Zhou M, Wang S, *et al.* 2020. Effects of afforestation on soil  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  fluxes in a subtropical karst landscape[J]. *Science of the Total Environment*, 705:135974
- 陈银波. 2019. 喀斯特小流域水-气界面二氧化碳释放及其影响因素研究—以阿哈湖入湖河流为例[D]. 贵阳:贵州大学
- 丁冰岚,姜德娟,李新举,等. 2022. 山东大清河溶解性碳的时空分布及影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 41(3):670-680
- Guillemette F, McCallister S L, Giorgio P. 2015. Selective consumption and metabolic allocation of terrestrial and algal carbon determine allochthony in lake bacteria[J]. *The ISME Journal*, 10(6):1373-1382
- Haynes R. 2000. Labile organic matter as an indicator of organic matter quality in arable and pastoral soils in New Zealand[J]. *Soil Biology Biochemistry*, 32(2):211-219
- 韩一萱,李彪,荀凡,等. 2022. 水库浮游细菌生产和呼吸过程代谢内外源有机碳研究[J]. *湖泊科学*, 34(1):162-173
- 黄秋婧,吴起鑫,安艳玲,等. 2020. 贵州阿哈湖喀斯特小流域 DOC 输出特征[J]. *长江流域资源与环境*, 29(3):706-713
- Jantze E J, Laudon H, Dahlke H E, *et al.* 2017. spatial variability of dissolved organic and inorganic carbon in sub-arctic 1 headwater streams[J]. *Ecosystems*, 10:171-184
- Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, *et al.* 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 8(8):593-599
- 蒋因梅,詹苏,程宁生. 2004. 阿哈水库浮游植物与富营养化[J]. *贵州环保科技*, (2):41-45
- Liu Z, Macpherson G, Groves C, *et al.* 2018. Large and active  $\text{CO}_2$  uptake by coupled carbonate weathering[J]. *Earth-Science Reviews*, 182:42-49
- Liu Z, Zhao M, Sun H, *et al.* 2017. "Old" carbon entering the South China Sea from the carbonate-rich Pearl River Basin: coupled action of carbonate weathering and aquatic photosynthesis[J]. *Applied Geochemistry*, 78:96-104
- Macko S A, Engel M H, Parker P L. 1993. Early Diagenesis of Organic Matter in Sediments, *Organic Geochemistry*[M]. Springer. 211-224
- Madsen T V. 1993. Growth and photosynthetic acclimation by *Ranunculus aquatilis* L. in response to inorganic carbon availability[J]. *New Phytologist*, 125(4):707-715
- Mague T H, Friberg E, Hughes D J, *et al.* 1980. Extracellular release of carbon by marine phytoplankton A physiological approach[J]. *Limnology Oceanography*, 25(2):262-279
- Marwick T R, Tamooch F, Teodoru C R, *et al.* 2015. The age of river-transported carbon: A global perspective[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(2): 122-137
- McCallister S L, Bauer J E, Cherrier J E, *et al.* 2004. Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: A multiple-isotope ( $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) approach[J]. *Limnology Oceanography*, 49(5):1687-1702
- McNichol A P, Aluwihare L I. 2007. 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*, 107(2):443-66
- Mendonça R, Müller R A, Clow D, *et al.* 2017. Organic carbon burial in global lakes and reservoirs[J]. *Nature Communications*, 8(1):1694
- 孟凡非,杨成,彭艳,等. 2020. 阿哈水库枯水期入库河流可溶性氮、磷含量分布特征[J]. *地球与环境*, 48(5):10
- Ni M, Ma Y, Wang Z, *et al.* 2022. A distinctive mode of dissolved organic carbon biodegradation in karst lakes and reservoirs: Evidence from trophic controls and compositional transformations[J]. *Journal of Cleaner Production*, 368:133217
- Price G D. 2011. Inorganic carbon transporters of the cyanobacterial  $\text{CO}_2$  concentrating mechanism[J]. *Photosynthesis Research*, 109(1):47-57
- Qu Y, Jin Z, Wang J, *et al.* 2020. The sources and seasonal fluxes of particulate organic carbon in the Yellow River[J]. *Earth Surface Processes Landforms*, 45(9):2004-2019
- Raymond P A, Bauer J E. 2001a. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean[J]. *Nature*, 409(6819):497-500
- Raymond P A, Bauer J E. 2001b. 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*,32(4):469-485
- Raymond P A, Bauer J E, Caraco N F, *et al.* 2004. Controls on the variability of organic matter and dissolved inorganic carbon ages in northeast US rivers [J].*Marine chemistry*,92(1/4):353-366
- Soares A R A, Berggren M. 2019. Indirect link between riverine dissolved organic matter and bacterioplankton respiration in a boreal estuary[J].*Marine Environmental Research*,148(6):39-45
- Stuiver M, Polach H A. 1977. Discussion reporting of  $^{14}\text{C}$  data[J].*Radiocarbon*,19(3):355-363
- Tao Z, Gao Q, Wang Z, *et al.* 2011. Estimation of carbon sinks in chemical weathering in a humid subtropical mountainous basin[J].*Chinese Science Bulletin*,56:3774-3782
- 王亚. 2020. 碳同位素示踪天然水库与人工湖溶解有机碳来源的研究[D]. 北京:中国科学院大学
- 王中良, 李军, 刘丛强, 等. 2011. 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*,39(1):1-8
- Yi Y, Zhong J, Bao H, *et al.* 2021. The impacts of reservoirs on the sources and transport of riverine organic carbon in the karst area: A multi-tracer study [J].*Water Research*,194(3):116933
- Yu X, Zhou W, Cheng P, *et al.* 2019. Soil organic carbon fractions and  $^{14}\text{C}$  ages through 70 years of cropland cultivation[J].*Soil and Tillage Research*,195: 104415
- 于霞, 刘浩, 田瑞, 等. 2022.  $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{14}\text{C}$  探究黄土高原治沟造地区水库溶解性无机碳的迁移转化过程[J]. *矿物岩石地球化学通报*,41(5):974-980
- Zhao H, Jiang Y, Xiao Q, *et al.* 2021. Coupled carbon-nitrogen cycling controls the transformation of dissolved inorganic carbon into dissolved organic carbon in karst aquatic systems[J].*Journal of Hydrology*,592:125764
- Ziegler S E, Fogel M L. 2003. Seasonal and diel relationships between the isotopic compositions of dissolved and particulate organic matter in freshwater ecosystems[J].*Biogeochemistry*,64(1):25-52
- Zigah P K, Minor E C, Werne J P. 2012. Radiocarbon and stable-isotope geochemistry of organic and inorganic carbon in lake superior[J]. *Global Biogeochemical Cycles*,26(1):1-20
- Zigah P K, Minor E C, Werne J P, *et al.* 2011. Radiocarbon and stable carbon isotopic insights into provenance and cycling of carbon in lake superior[J]. *Limnology Oceanography*,56(3):867-886
- 张永航, 李梅, 杜莹. 2018. 观山湖湿地公园水体中氮·磷分布及富营养评价[J]. *安徽农业科学*,46(2):60-62