

# 梯级水库群水体碳、硫元素循环及耦合效应 ——以嘉陵江为例

杨梦迪<sup>1</sup> 崔高仰<sup>2,3</sup> 李亲凯<sup>1</sup> 黄俊<sup>2,3</sup> 李斯奇<sup>1</sup> 张俊<sup>1</sup> 陶月乐<sup>1</sup> 李晓东<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>天津大学表层地球系统科学研究院, 天津 300072; <sup>2</sup>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; <sup>3</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 河流筑坝拦截对水体碳、氮、硫等元素的生物地球化学循环产生了重要影响。为了研究在梯级水库影响下 C、S 元素循环的响应过程, 本研究以嘉陵江干流 4 座代表性的梯级水库为对象, 于 2016 年冬季 (1 月) 和夏季 (7 月) 采集各个水库的河流入库水、库区分层水和下泄水, 分析 DIC 浓度、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  及  $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 。结果表明: (1) 研究区水体的水化学组成主要受碳酸对碳酸盐风化控制, 同时, 来源于流域黄铁矿和大气  $\text{SO}_2$  氧化产生的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  也广泛参与到区域碳酸盐岩风化; (2) DIC 主要来源于土壤  $\text{CO}_2$  和碳酸盐岩风化,  $\text{SO}_4^{2-}$  主要受大气降水和黄铁矿氧化过程影响; (3) 水库水体 DIC 浓度、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度、 $\delta^{34}\text{S}$  值及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值两两之间存在相关性 ( $P < 0.05$ ), 表明水库水体 C、S 元素的时空演变受到相似过程 (物理、化学、生物) 的影响。经过筑坝拦截, 河流水环境及营养元素循环发生很大改变, 运用 C、S 双同位素可以有效示踪水库的湖沼化演化过程。

**关键词** 梯级水库; DIC 同位素组成;  $\text{SO}_4^{2-}$  同位素组成; C-S 耦合

**The cycle and coupling effect of carbon and sulfur in cascade reservoirs: A case study of Jialing River.** YANG Meng-di<sup>1</sup>, CUI Gao-yang<sup>2,3</sup>, LI Qin-kai<sup>1</sup>, HUANG Jun<sup>2,3</sup>, LI Si-qi<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>, TAO Yue-le<sup>1</sup>, LI Xiao-dong<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup> Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; <sup>2</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; <sup>3</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China).

**Abstract:** Damming on the rivers has important effects on biogeochemical cycles of carbon, nitrogen and sulfur. To clarify the responses of C and S elements under the influence of cascade reservoirs, four representative cascade reservoirs in Jialing River were selected as the research objects. Samples of inflow, outflow, and stratified water in four cascade reservoirs were collected in winter (January) and summer (July) of 2016. Dissolved inorganic carbon (DIC) concentration,  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration and isotopic compositions of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  were analyzed. The results showed that: (1) Water chemistry was mainly controlled by carbonic acid balance. At the same time,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , derived from pyrite and atmospheric  $\text{SO}_2$  oxidation, was widely involved in regional carbonate weathering; (2) DIC was mainly affected by soil  $\text{CO}_2$  and carbonate.  $\text{SO}_4^{2-}$  was mainly controlled by precipitation and pyrite oxidation process; (3) Significant correlations ( $P < 0.05$ ) existed among paired characters of reservoir water DIC concentration,  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration,  $\delta^{34}\text{S}$  value and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  value, indicating that the spatial and temporal dynamics of C and S elements in reservoir were affected by similar processes (physical, chemical, and biological). After interceding of the dam, the river water environment and nutrient cycle had undergone great changes. The use of C and S double isotopes can effectively track the limnetic evolution of reservoirs.

**Key words:** cascade reservoir; isotopic composition of DIC; isotopic composition of  $\text{SO}_4^{2-}$ ; C and S coupling.

国家重点研发计划项目 (2016YFA0601000) 和国家自然科学基金项目 (41373136) 资助。

收稿日期: 2017-10-16 接受日期: 2017-12-26

\* 通讯作者 E-mail: xiaodong.li@tju.edu.cn

河流作为海陆物质传输的通道,对陆地水体生源要素的迁移、循环和转化起着不可替代的作用 (Meybeck, 1982; Ittekkot, 1988; Kelly, 2001; 刘丛强, 2007)。近年来,由于人类的经济社会发展需求,水库的调蓄拦截极大地改变了河流-海洋的物质输送数量和特点,以及河流原始水体环境(刘丛强等, 2009; Ledec *et al.*, 2014)。目前,世界范围内 15 m 以上的高坝水库超过 58000 座,并且发展中国家计划另建 3800 座水库 (Poff *et al.*, 2016; Winemiller *et al.*, 2016)。中国是世界上水库数量最多的国家, 15 m 以上的高坝水库占全球的 46% (韩博平, 2010)。当前,国内外关于筑坝拦截效应的研究主要集中在水库水文情势改变(张远等, 2012; 段唯鑫等, 2016)、内部水体物理化学分层(夏品华等, 2011; 卢金锁等, 2014)、营养盐的迁移转化过程(林国恩, 2009; Jiao *et al.*, 2015)、温室气体释放(Wang *et al.*, 2015)、生源要素比例变化(范成新等, 2006; 冉祥滨等, 2009)、浮游生物群落组成和结构变化(张婷等, 2009)以及沉积物-水界面(孙清清等, 2017)和水-汽界面(李哲等, 2014)元素的生物地球化学过程。Wang 等(2015)通过对新安江水库表面不同季节不同位置的  $\text{CO}_2$  通量进行计算发现,冬季水库水体表面向大气中释放  $\text{CO}_2$ ,夏季反过来作为碳汇吸收一部分大气中的  $\text{CO}_2$ ,总体来说水库是一个碳源,在一定程度上影响着全球碳循环。Zuijdg-ees 等(2017)结合离散分析和传感器应用对赞比西河流域上水库中 C 和营养盐通量进行测定,研究表明水库的建立会导致河流中颗粒物和营养盐的滞留,但是碳的埋藏量和甲烷的排放量接近平衡。

对碳和硫这两种重要的生命元素的生物地球化学循环过程,之前的研究者已有较为系统和全面的研究 (Ivanov *et al.*, 1983; Mackenzie *et al.*, 1993; Hoefs, 1997; Cole *et al.*, 2007)。Veizer 等(1980)通过对前寒武纪 3000 多个碳酸盐碳同位素以及 1000 多个硫酸盐硫同位素数据进行分析发现,  $^{13}\text{C}$  与  $^{34}\text{S}$  之间存在一定负相关关系,这说明二者在海洋中的含量在地质历史时期是互补的。随着研究的深入,研究者发现不同元素生物地球化学循环之间的相互作用十分重要,而之前对于硫这个重要的生命元素的研究相对孤立,很少将其与全球变化有关的元素以及相关过程联系起来,例如,硫酸盐还原细菌的还原过程可以为有机碳的氧化提供氧气并增加水体的碱度 (Canfiel *et al.*, 1991),硫酸可以广泛参与流域

内碳酸盐的风化,加速碳酸盐风化速率,因此可知碳和硫的生物地球化学循环过程是密不可分的。水库建设改变了河流原有的水动力条件,使水体出现热分层等“湖沼化”特征,并通过影响水生生物分布及其新陈代谢形式进而影响水体 C、S 元素循环 (Aberg *et al.*, 2004; Calmels *et al.*, 2007; Becker *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010)。同时,由于人为调蓄的特点,水库水体出现不同于天然湖泊的自身特性,进而影响库区水体的 C、S 元素的迁移转化和滞留过程,梯级水库的“累积效应”进一步强化了这些过程的表现程度。仅仅依靠主要离子组成和单一同位素组成不能很好地区分河流中物质的不同来源,稳定碳、硫同位素的运用可以示踪河流中物质的来源,更好地揭露碳、硫循环过程以及  $\text{CO}_2$  的源汇和收支平衡关系 (Aucour *et al.*, 1999)。刘丛强等(2008)通过对乌江河水和贵阳地下水中 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  以及  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  进行作图分析来推测端元物质特征,在贵阳地下水中,采自含有石膏的储水层地下水同时具有明显高的  $\delta^{13}\text{S}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值,乌江河水与贵阳地下水的情况有所不同,具有高  $\delta^{13}\text{S}$  值的河水的  $\delta^{13}\text{C}$  值并不高,表明石膏类蒸发盐矿物的溶解产物简单加入到碳酸盐岩溶解控制的地表水中。薛彦山(2009)通过对贵州红枫湖碳、硫稳定同位素组成特征相互变化进行分析,将黔中小流域河水溶解态 DIC 和硫酸盐的 C、S 稳定同位素特征绘于一张图上,图中具有较低的  $\delta^{13}\text{C}$  和较高的  $\delta^{13}\text{S}$  值的样点,可能反映了碳酸对碳酸盐矿物的风化反应的控制。

目前对河流筑坝后水体 C 或 S 元素的单一响应机制研究不乏陈述,但对梯级水库水体的 C-S 元素耦合或脱耦效应研究较少 (李干蓉等, 2009; 刘文等, 2014; Liu *et al.*, 2014)。嘉陵江是长江流域面积最大,长度仅次于雅砻江,流量仅次于岷江的大河,目前,对这一流域梯级水库水体 C、S 元素循环尚无研究。本文以嘉陵江中下游 4 座呈梯级排列的不同类型水库为研究对象,研究不同季节、不同水库水体的 DIC 及  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度及同位素变化,讨论在相同环境因子或过程影响下水库水体 C、S 元素的耦合或非耦效应,为河流-水库体系的环境管理和决策提供理论依据。

## 1 研究地区与研究方法

### 1.1 研究区概况

嘉陵江是长江上游的主要支流,发源于山西境

内的秦岭,沿途流经四川盆地中部的丘陵,并穿过川东平行脊谷。嘉陵江本身有四大支流,西汉水河、白江大河、渠江以及涪江。其干流长度达 1120 km,流域面积达 160000 km<sup>2</sup>,是长江流域最大的子流域,年径流量达 704.0×10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>。嘉陵江上游,岩性组成是碳酸盐岩与碳质板岩以及千枚岩互层,其中还含碳质页岩,含煤砂岩和泥岩。其中也有零星分布的花岗侵入岩露头。中下游部分从广元往南,地层岩性有白垩纪大陆岩体组成碎屑沉积岩,侏罗系紫红色砂泥岩,第四纪冰川和冰水积累形成的松散沉积物,还有下游河段零星分布的三叠纪碳酸盐岩的露头。

嘉陵江流域属亚热带季风湿润气候。嘉陵江中下游地区年平均降水量为 1010~1250 mm,主要集中在 5—10 月份,占全年降水量的 85% 左右。在四川盆地境内,水稻土占主导地位。在嘉陵江整个流域,分布最广泛的土壤是石灰质紫色土、中性紫色土壤、黄色土壤和冲积土。还有其他的土壤类型,比如红色土壤、棕色土壤。

## 1.2 采样及分析

本次研究的对象为嘉陵江流域的 4 座典型的水库,从中游到下游分别为亭子口水库、新政水库、东西关水库和草街水库,4 个水库具体特点如表 1 所示。

### 1.2.1 样品采集

本次研究采样时间为 2016 年 1 月(枯水期)和 7 月(丰水期),共采集从嘉陵江中游到下游的 80 个样品,包括入库水(表层水)、出库水(表层水)及库区剖面分层水。分层的依据是水库深度和热力学特征,例如水深在 60 m 左右时,选取的采样深度为 0、

5、10、15、30 和 60 m。入库水、出库水和剖面分层水的具体的取样地点如图 1 所示。图中 TZK-1、XZ-1、DXG-1 和 CJ-1 均入库水样品,TZK-4、XZ-4、DXG-4 和 CJ-4 都是出库水样品,TZK-2、TZK-3、XZ-2、XZ-3、DXG-2、DXG-3、CJ-A、CJ-2 和 CJ-3 为水库剖面分层水样品。

所有用来采集样品的 HDPE 瓶均提前在实验室用酸和蒸馏水清洗干净。所采集的样品均于室内用 0.45 μm 的微孔硝化纤维膜过滤,过滤后的水样中取 15 mL 于离心管中用于阴离子测量,另外 15 mL 过滤样用超纯硝酸酸化至 pH<2 用于阳离子测量。阴离子和阳离子样品均储存在温度为 4 °C 的冰箱内。另外 60 mL 水样用 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤并存储在已酸洗过的 HDPE 瓶内并将瓶盖密封,保存在 4 °C 冰箱用于 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 的测定,之后注射 HgCl<sub>2</sub> 来消毒样品保证 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 测定的准确性。对于硫酸盐中 δ<sup>34</sup>S 的测量,取过滤后的水样 1.5 L,加入适量浓 HCl 酸化以去除水样中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,防止 BaCO<sub>3</sub> 的影响,稍后加入适量饱和 BaCl<sub>2</sub> 将 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 沉淀,转为 BaSO<sub>4</sub> 进行测定。

**1.2.2 样品分析** 基础指标如水温、溶解氧和 pH 值使用校准过的 YSI 6920 进行原位测量。碱度(以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 计量)是用格兰氏滴定法用浓度为 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸在采样后 8 h 之内滴定测量。二氧化碳的收集使用离线真空系统,具体步骤是将野外采集的 40 mL 水样是通过注射器注入预加入 1 mL 85% (wt) 磷酸的玻璃瓶内,然后将生成的二氧化碳使用液态氮和液态氮-乙醇冷阱纯化。最后,将纯化后的 CO<sub>2</sub> 用于碳同位素测量(Li *et al.*, 2010)。δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>

表 1 典型水库基础数据

Table 1 Basic data of typical reservoirs

指标	亭子口水库	新政水库	东西关水库	草街(水库)
类型	高山峡谷型	峡谷-平原转换型	峡谷-平原转换型	河道型
年龄(截止 2017 年)	3	11	21	6
正常水位/洪水控制水位/死水位(m)	458/447/438	324/322/-	248.5/241/-	203/200/178
调节方式	年调节	日调节	日调节	日调节/周调节
库区水面面积(km <sup>2</sup> )	80.9	25.6	17.8	72.4
距离河口的距离(km)	574	429	223.6	62.1
水库容积(10 <sup>8</sup> ·m <sup>3</sup> )	40.67	3.402	1.65	22.12
流域面积(km <sup>2</sup> )	61089	69403	78247	156000
表面平均宽度(m)	600	-	-	400
年平均径流量(10 <sup>8</sup> ·m <sup>3</sup> )	188.8	246.6	277.2	669.5
平均流量(m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	598	781	891	2120
回水距离(km)	150	40	50	75
坝高(m)/海拔(m)	116/465	41/339	47.2/253	83/221.5

“-”表示无数据。

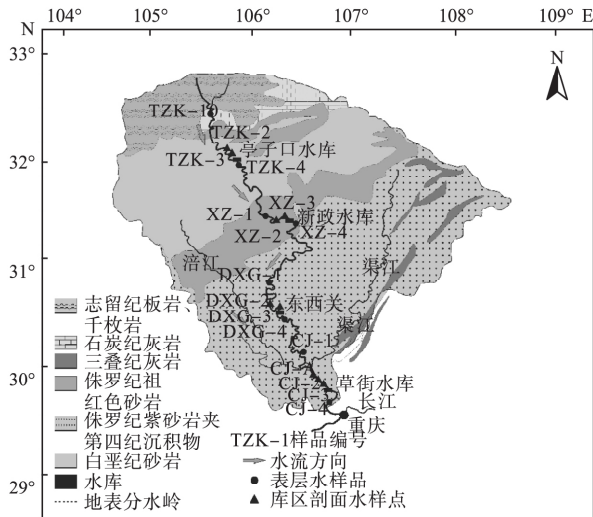


图1 采样位置以及嘉陵江流域中下游岩层分布示意图  
Fig.1 Sampling locations and the middle and lower strata distribution of Jialing River basin

由 Finnigan MAT252 质谱仪测得,其  $\delta$  值是以 PDB ( $\text{‰}$ ) 为参考标准计算得到的,精度为  $0.1\text{‰}$ ,其具体表示方法见公式(1):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} (\text{‰}) = \left( \left( R_{\text{sample}} / R_{\text{PDB}} \right) - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

硫酸盐中硫同位素的测定,首先是将沉淀得到的  $\text{BaSO}_4$  用温热的去离子水进行冲洗,然后在马弗炉中阶段升温煅烧。硫同位素比值的测量使用元素分析仪 (Carlo Erba 1108) 和同位素质谱仪 IRMS 测定 (Delta C Finnigan Mat)。类似于  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  是以 V-CDT 为标准计算而得到的相对同位素比值的千分偏差,美国国家标准中规定的 NBS127 中  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的值为  $(9.2 \pm 0.3)\text{‰}$  ( $1\sigma$ ,  $n=15$ ) 具体表示方法见公式(2):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} (\text{‰}) = \left( \left( R_{\text{sample}} / R_{\text{V-CDT}} \right) - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

所有样品化学成分以及同位素分析均在中国科学院地球化学研究所国家重点实验室完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值时空变化

**2.1.1 DIC 浓度时空变化** 嘉陵江梯级水库 DIC 浓度时空变化如图 2。所有的采样点表层水(除了东西关水库的出库水)冬季 DIC 浓度高于夏季 DIC 浓度,夏季表层水的 DIC 平均浓度为  $2.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,冬季 DIC 浓度平均浓度为  $2.76 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,与刘丛强(2007)、李思亮等(2012)、喻元秀等(2009)的研究结果类似。一方面,夏季为嘉陵江流域的丰水期,丰富的雨水补给对河水产生稀释作用使得夏季 DIC 浓度明显低于冬季;另一方

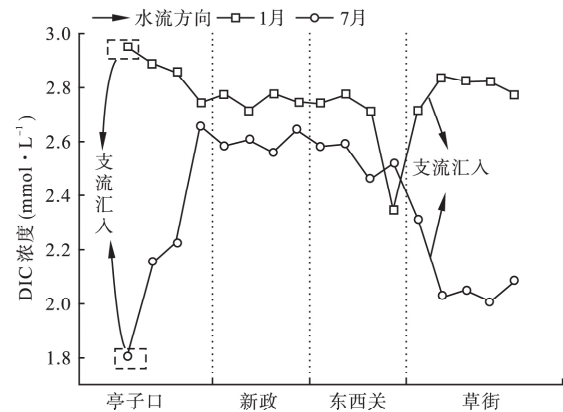


图2 梯级水库表层水体 DIC 浓度时空变化  
Fig.2 The spatiotemporal change of DIC concentration in cascade reservoirs

面,夏季水体温度较高,水生植物光合作用增强导致所利用的 DIC 增多,剩余水体中 DIC 浓度降低 (Yang *et al.*, 1996)。在冬天,由于下层水体中有机质的分解以及水生生物呼吸作用增强导致下层水体  $\text{HCO}_3^-$  增高,在热分层现象的消失的情况下会导致水体垂直混合更加充分,因而表层水体冬季 DIC 浓度高于夏季。

总体上,夏季,亭子口和草街水库 DIC 浓度低于新政和东西关水库而冬季则相反,这可能与支流汇入有关。具体来说,沿水流方向,在夏季,亭子口水库由于支流白龙江的汇入,导致 DIC 浓度出现最小值之后到出库点又有所上升。另外,亭子口水库为年调节型水库并且库容大,因此水体混合较慢,从入库-库区-出库, DIC 浓度变化较大,而其他 3 个水库则是周/日调节型水库,且库容较小,水体混合较快,导致新政和东西关水库总体来说 DIC 浓度变化不大,而在草街水库,由于涪江和渠江的汇入,使得 DIC 浓度明显降低。冬季,亭子口水库入库水由于白龙江的汇入, DIC 浓度有最大值,之后沿途新政水库和东西关水库 DIC 浓度变化不明显,直到在东西关的出库水达到最小值,分析水库周围环境可知,草街水库周围为居民区聚集地,可能由于生活废水中 DIC 浓度较低,使 DIC 浓度显著降低 (Cui *et al.*, 2017)。另外,由于渠江和涪江的汇入,从东西关水库到草街水库, DIC 浓度稍微升高。无论是在夏季还是冬季,嘉陵江上下游 DIC 浓度均有明显不同,上游亭子口水库为年调节型水库,入库、库区和出库水的 DIC 浓度变化最为明显,新政和东西关水库为日调节型水库,变化较小;草街水库为周调节型水库,变化相对较大,这表明不同调节方式的水库对库

区内部水化学条件影响较大,另外梯级水库的建立对河流 DIC 浓度有一定的影响。

**2.1.2  $\delta^{13}C_{DIC}$  值时空变化** 不同季节水库 DIC 主要来源不同,并且由于不同水库建库年龄不同,调节方式不同,以及水库内物质累积状况以及迁移转化过程不同,不同水库在不同季节以及不同空间位置  $\delta^{13}C_{DIC}$  值相应地会呈现出一定的变化特征。由图 3 可以看出,在不同季节,除亭子口水库外,冬季(均值  $-7.05‰$ ) 水库的  $\delta^{13}C_{DIC}$  值均高于夏季(均值为  $-10.2‰$ ) ,其原因可能是夏季土壤温度高且降雨增多,水库 DIC 更多地来自土壤  $CO_2$  (胡春华等, 2011)。亭子口水库夏季(均值  $-4.5‰$ ) 高于冬季均值( $-6.86‰$ ) ,其原因可能是夏季水库变温层光合作用较强,水生光合作用主要利用溶解  $CO_2$  合成有机碳,同位素分馏为值  $20‰ \sim 23‰$  (St Louis *et al.*, 2000; Hélie *et al.*, 2002),从而使得剩余水体内的 DIC 的碳同位素组成具有偏正趋势,而冬季水体水温分层现象逐渐消失,上下层水体混合,在水库底部,源于有机质分解的 DIC 扩散致表层,使得枯水期表层水体 DIC 含量增高,而  $\delta^{13}C_{DIC}$  偏负(刘丛强等 2008; Breugel *et al.*, 2005),同时,水库泄水采取底层泄水的方式,因此,水库出水继承水库深部水体较高 DIC 浓度和偏负的  $\delta^{13}C_{DIC}$  信号。这一现象类似于有湖泊特性的水库以及天然湖泊。

冬季 4 个水库  $\delta^{13}C_{DIC}$  值波动不大,亭子口水库的入库水由于白龙江支流的汇入,  $\delta^{13}C_{DIC}$  值出现最大值,在下游的草街水库出现最小值。在夏季,沿着水流方向,表层水  $\delta^{13}C_{DIC}$  值呈现变负的趋势。原因可能是上游水库的累积效应,使得越来越负的水流入下游水库,导致沿程出库  $\delta^{13}C_{DIC}$

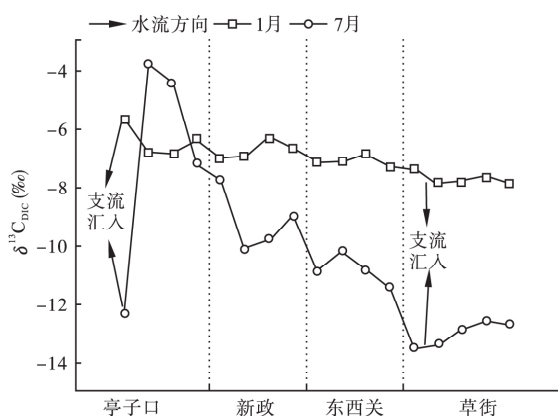


图 3 梯级水库水体  $\delta^{13}C_{DIC}$  时空变化  
Fig.3 Temporal and spatial variations of  $\delta^{13}C_{DIC}$  in cascade reservoirs

值呈现降低趋势,同时会使 DIC 浓度增高。亭子口水库的 2 号点出现最大值  $-3.81‰$ ,且均值最高为  $-4.15‰$ ,原因可能是 2 号点位于亭子口水库的回水区,夏季库区温度较高,光合作用较强,且浮游植物在利用水相  $CO_2$  进行光合作用过程中会优先利用  $^{12}C$ ,这个过程会产生  $20‰ \sim 23‰$  的分馏,这就导致剩余水体  $\delta^{13}C_{DIC}$  值相对偏正(Barth *et al.*, 2003; 刘文等 2014)。草街水库的入库水出现最小值,是由于支流涪江和渠江的汇入。

**2.1.3 DIC 浓度与  $\delta^{13}C_{DIC}$  值变化关系** 如图 4 所示,所有水样无论是夏季还是冬季二者相关性均不大。另外,根据几个主要来源端的同位素数据可知,研究区 DIC 主要来源于土壤  $CO_2$  及碳酸盐风化,除了受来源端同位素值影响之外,还会受水库内部环境变化和生物过程的影响和改变。冬季,水样在图中分布较集中, DIC 主要来源是碳酸盐风化,夏季由于温度、pH 及溶解氧变化, DIC 受控因素较多,除了碳酸岩风化之外,土壤  $CO_2$  以及浮游植物光合作用也产生较大影响(Yu *et al.*, 2008; Peng *et al.*, 2014; 李晓东等 2015)。

**2.2  $SO_4^{2-}$  浓度与  $\delta^{34}S$  值时空变化特征**

**2.2.1  $SO_4^{2-}$  浓度时空变化特征** 同 DIC 不同,对同一个采样点,表层水体冬季  $SO_4^{2-}$  浓度低于夏季(除草街水库外)(图 5)。冬季  $SO_4^{2-}$  浓度最高值为  $0.46 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,最低值为  $0.37 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均值为  $0.41 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,夏季  $SO_4^{2-}$  浓度最高值为  $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,最低值为  $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,均值为  $0.42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。出现这个结果的原因可能是夏季嘉陵江水体中  $SO_4^{2-}$  主要来自于硫化物矿物的氧化和大

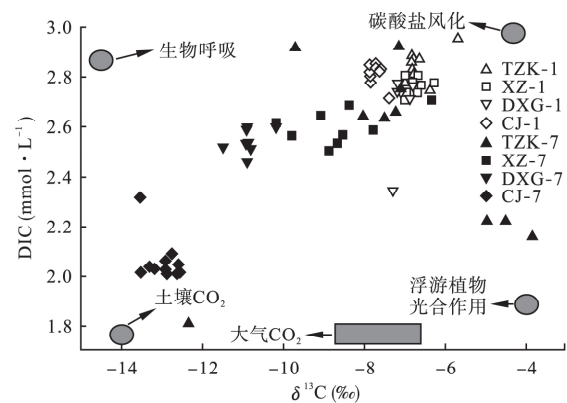
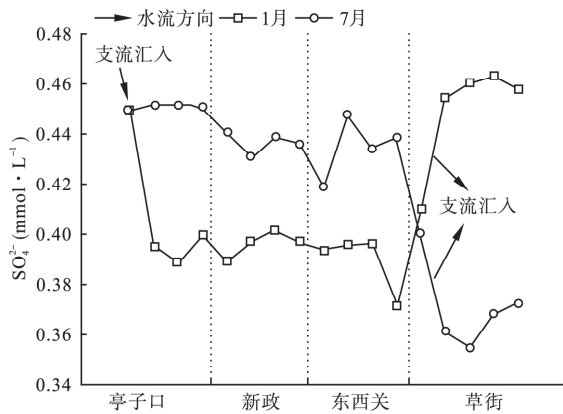


图 4 所有水样  $\delta^{13}C_{DIC}$  值与 DIC 关系  
Fig.4 The relationship between  $\delta^{13}C_{DIC}$  and DIC of all water samples and isotopic characteristics of DIC from different sources

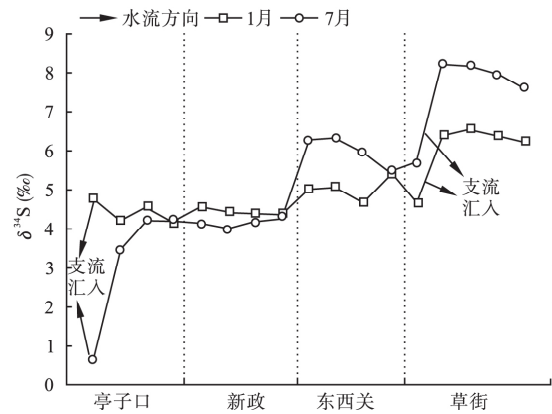
图5 梯级水库水体  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度时空变化Fig.5 The spatiotemporal change of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration in cascade reservoirs

气降水(Li *et al.*, 2011), 并且夏季雨水的硫酸盐浓度相对较高, 导致夏季嘉陵江水体中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度反而高于冬季。另外在夏季, 由于支流白龙江的汇入, 干流  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增加, 而冬季则相反。这可能因为冬季和夏季河流  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源不同导致支流水体中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度也不同。

从空间分布来看, 夏季上游的亭子口水库  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度均值最高, 草街水库  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度均值最低, 水库内部浓度也有一定波动。冬季, 草街水库  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度最高, 而亭子口水库最低, 水库内部整体波动较小, 受到支流汇入影响较大。总体来说, 库区内部和入库出库水体硫酸盐浓度均有不同, 受到水库调节方式、水体滞留时间不同, 水库内部生物活动等多种因素共同影响(李干蓉等, 2009)。

**2.2.2  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  时空变化特征** 总体来说, 夏季4个水库  $\delta^{34}\text{S}$  值均值为 5.5‰, 略高于冬季均值 5.1‰。夏季白龙江、涪江和渠江等支流的汇入均使干流  $\delta^{34}\text{S}$  值升高, 冬季白龙江的汇入使亭子口水库  $\delta^{34}\text{S}$  值降低, 而涪江和渠江的汇入则使草街水库的  $\delta^{34}\text{S}$  值升高(图6)。其原因可能是支流在不同的季节硫酸盐主要来源有所不同, 其同位素组成也会有较大差别, 一般地, 来自蒸发盐岩溶解和硫化物矿物氧化过程的硫酸盐其同位素组成偏正, 而来自大气降水的硫酸盐其  $\delta^{34}\text{S}$  值偏负(蒋颖魁等, 2006; 刘丛强等, 2008)。

空间上, 沿着水流方向,  $\delta^{34}\text{S}$  值在不同季节均呈现增大趋势, 下游的草街水库均出现最大  $\delta^{34}\text{S}$  值。这显示出梯级水库的建立对  $\delta^{34}\text{S}$  有一定的累积作用, 从上游到下游可能由于水库底部硫酸盐细菌还

图6 梯级水库水体  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的时空变化Fig.6 The spatiotemporal change of  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  in cascade reservoirs

原作用使得硫酸盐被还原导致  $\delta^{34}\text{S}$  不断升高, 由于水库为底层泄水模式, 因此越来越偏正的  $\delta^{34}\text{S}$  流入下游, 在下游草街水库表现出最高  $\delta^{34}\text{S}$  值。上游地区的亭子口和新政水库其  $\delta^{34}\text{S}$  值均是冬季高于夏季, 其  $\delta^{34}\text{S}$  值主要受入库河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  同位素组成的影响, 而下游的东西关水库和草街水库则相反, 冬季  $\delta^{34}\text{S}$  值均低于夏季, 其同位素组成主要受水库内部环境以及生物作用影响(蒋颖魁等, 2007)。另外, 硫同位素组成的区域性分异特征还可能与上下游不同的地质背景特征和人类活动强度有关, 采矿废水和生活废水的排放对整个流域硫酸盐浓度和硫同位素组成尤其有较大影响(吴攀等, 2007; 宋柳霆等, 2008)。

**2.2.3  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值变化关系** 研究区内  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值呈现出一定的相关关系(图7), 因为  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化以及  $\delta^{34}\text{S}$  二者不仅受到来源端硫酸盐浓度及同位素组成的影响, 也会同时受到水库内部物理化学环境以及生物过程的影响, 这就使得二者的变化呈现一定的相关关系。从图7可知, 整体上看研究区内硫酸盐来源主要为硫化物氧化(主要为黄铁矿)和大气降水, 且不同季节主要来源略有不同(薛彦山, 2009; 唐杨等, 2017)。夏季, 硫酸盐来源相对较复杂, 除了黄铁矿氧化和酸雨影响之外, 水库内部硫酸盐细菌还原的作用也不可忽视, 在此过程中,  $^{32}\text{S}$  会优先被利用, 使得剩余水体相对富集  $^{34}\text{S}$ 。结合硫酸盐浓度和硫同位素特征可知, 丰水期硫酸盐主要来源为大气降水, 枯水期则主要来源于黄铁矿氧化和蒸发岩溶解(Cui *et al.*, 2017), 另外, 草街水库冬季硫酸根离子浓度高且  $\delta^{34}\text{S}$  较高, 夏季硫酸根离子浓度较低但  $\delta^{34}\text{S}$  值较

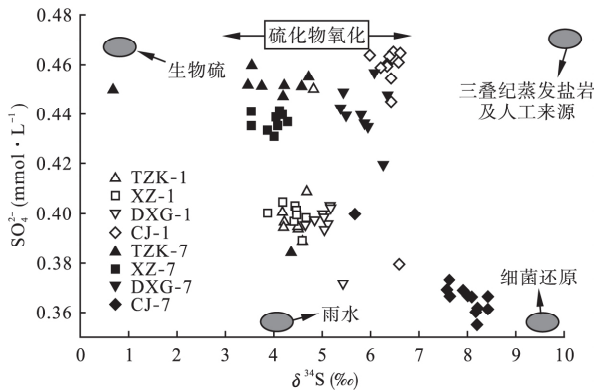


图7 所有水样 $\delta^{34}\text{S}$ 值与 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度关系以及不同来源硫酸盐同位素特征图

Fig.7 Relationship between  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration of all water samples and isotopic characteristics of sulfate from different sources

高,可以推测人类活动、生活废水的排放以及工业废水的排放均会对 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度和 $\delta^{34}\text{S}$ 值产生一定影响,一般会增加库区内 $\delta^{34}\text{S}$ 值(Li *et al.*, 2011)。

### 2.3 水库水体 C-S 耦合关系初探

目前关于 C-S 元素相互关系集中在流域风化过程中硫酸盐对碳酸盐岩风化的贡献, Li 等(2008)对中国贵州省北盘江流域风化作用研究发现,流域内由人为活动产生的 $\text{SO}_2$ 形成的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,增加了西南地区 20%的碳酸盐风化速率,硫酸参与碳酸盐风化能够有效平衡碳酸参与的硅酸盐风化过程,在大尺度上可以调节大气 $\text{CO}_2$ 浓度。 $\text{HCO}_3^-$ 在海水中的滞留时间约为 0.083 Ma,远远低于 $\text{SO}_4^{2-}$ 在海水中的滞留时间 8.7 Ma,而碳酸盐在海水中的滞留时间约为 356 Ma(Berner *et al.*, 1987),因此硫酸与碳酸参与流域内碳酸盐的风化作用不同,硫化物矿物的氧化或其他低价态硫化化合物的氧化形成硫酸与碳酸盐矿物反应后向海洋释放 Ca、Mg 离子和重碳酸盐离子,并因为海洋中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的滞留时间远远大于 $\text{HCO}_3^-$ ,使得 $\text{HCO}_3^-$ 与之前形成的 Ca、Mg 离子重新结合而沉淀,并释放 $\text{CO}_2$ 进入大气中,从而使海洋成为净碳源(Li *et al.*, 2008; 刘丛强等, 2008; 邹君宇等, 2015)。近年来随着水库的建立,关于水库对 $\text{CO}_2$ 排放的源汇关系尚存在争议,因此,研究水库水体碳、硫元素生物地球化学循环过程中的相互关系就显得尤其重要。

梯级水库建立后,水体基本物化指标以及生物指标都发生了较大改变导致水库内水体与河水区别较大(刘丛强等, 2009)。水库内部基本生源要素 C、

S 来源以及同位素组成可能受到水库内部水温、氧化还原条件、DO 条件等因素共同调节。之前通过 $\delta^{34}\text{S}$ 值与 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度关系以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与 DIC 浓度关系可知,所有水样(包括入库水和出库水)相应的相关关系不太明显,因此选取库区内部水样,分别作出 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}-\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}-\text{DIC}$ 关系图,分析库区内部 DIC 浓度、 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度以及 C、S 同位素相互变化关系,认识物质在水库内部的循环过程。

由水库内部样点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度散点图可看出(图 8), 1 月份样点分布相对集中,明显分为两个区域, $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度相对变化加大,而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围较小,集中在 $-8\text{‰} \sim -6\text{‰}$ ; 7 月份样点分布比较分散, $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围都较大,这反映出夏季水体物理化学环境变化较大,控制因素较复杂。冬季 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈现负相关关系,而夏季则呈现正相关关系,这表明冬季和夏季碳、硫元素的主要控制因素有一定区别,推测可能主要是温度的影响,冬季温度低生物活动弱且水体剖面垂直混合均匀,而夏季温度高生物活动强且热分层明显(刘丛强等, 2009; 喻元秀等, 2009),导致夏季 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化均较大。对于 $\delta^{34}\text{S}$ 和 DIC 浓度关系(图 8),夏季呈现负相关关系,冬季相关关系不明显。夏季 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围较大,在硫的生物地球化学循环过程中,硫酸盐细菌的还原作用才会导致显著的硫同位素的分馏(Brimblecombe, 2013),并且 DIC 浓度变化也较大,因此,可推测夏季水库内部硫酸盐还原细菌活动较强,成为碳硫元素循环的主要控制因素。

对于碳硫两种元素的同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ ,其相关性有所增强(图 9)。时间上看,冬季样点分布较为集中,夏季比较分散。空间上,无论冬季还是夏季,从上游亭子口水库到下游草街水库, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 越来越偏负且 $\delta^{34}\text{S}$ 越来越偏正,且夏季更为明显,原因可能是上下游 DIC、 $\text{SO}_4^{2-}$ 来源以及控制 C、S 元素分馏的过程不同。上游亭子口水库 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 主要受上游来源端同位素组成的影响;下游草街水库主要受上游水库来水和水库内部过程影响。这种变化趋势也体现了梯级水库一定的累积作用。

样点主要分为两个端元,右下角 $\delta^{34}\text{S}$ 高但 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 低的样点可能主要由细菌还原作用以及生物呼吸作用控制;左上角 $\delta^{34}\text{S}$ 低但 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 高的样点可

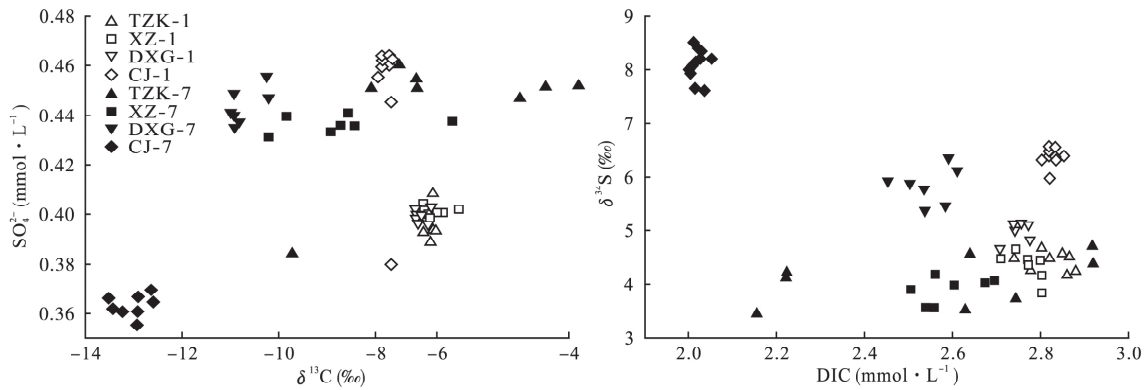


图 8  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\delta^{34}\text{S}-\text{DIC}$  浓度相关关系  
Fig.8 Relationship between  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  and DIC

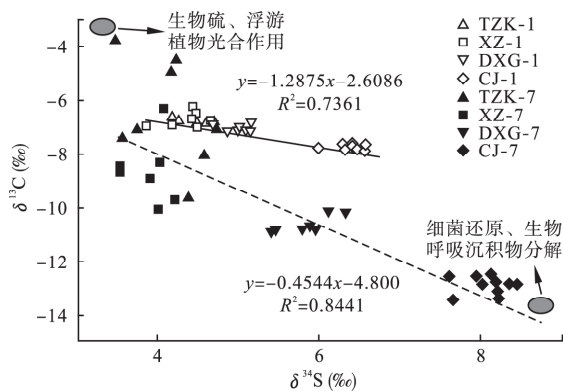


图 9  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}-\delta^{34}\text{S}$  相关关系  
Fig.9 Relationship between  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\delta^{34}\text{S}$

能受生物硫的氧化以及浮游植物光合作用控制,中间样点则可能受到几个因素共同影响。对于水库内部,可同时影响碳、硫同位素组成的过程有硫酸盐参与碳酸盐风化过程、水库底部硫酸盐还原过程等。对于硫酸盐参与碳酸盐岩风化过程,此过程中产生的 DIC 无分馏,其中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  将继承岩石中碳同位素信号,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  偏正,硫酸盐中  $\delta^{34}\text{S}$  组成则与来源端硫酸盐中硫同位素组成一致。对于水库底部发生的硫酸盐还原过程,若有机碳为电子供体,与硫酸盐反应被氧化产生的 DIC 将继承 OC 中的碳同位素信号,残留的硫酸盐中硫同位素组成则偏正;若水库深部为厌氧环境且  $\text{CH}_4$  含量较高,  $\text{CH}_4$  充当电子供体被氧化,则生成的 DIC 中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $\text{CH}_4$  中  $\delta^{13}\text{C}$  值以及厌氧氧化过程中碳同位素分馏值有关,剩余的硫酸盐中硫同位素值同样偏正。另外,夏季和冬季  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  与  $\delta^{34}\text{S}$  都呈负相关关系,推测水库内部碳硫元素同位素组成可能受相同的过程控制或者相同的环境因子影响,可能为水库内部温度及溶氧等环境因子,控制水库内部化学反应的进行以及生物活动

的强弱。由以上分析可推测,梯级水库水体碳、硫在一定程度上存在耦合关系,受到相同的因素制约或者相同的环境因子影响而呈现出一定关系的变化趋势,由梯级水库特征可推测这个因素可能是水库氧化还原条件以及生物过程。浮游植物在光合作用过程中利用  $\text{CO}_2$  生成的  $\text{O}_2$  可以氧化黄铁矿生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,相反地,由硫酸盐还原细菌还原  $\text{SO}_4^{2-}$  生成的  $\text{S}^{2-}$  被水中  $\text{Fe}^{2+}$  固定,氧化有机碳生成  $\text{CO}_2$  (Mitchell *et al.*, 1998),从而增加 DIC 浓度。这两个过程成为水库碳硫循环的主要过程,在这两个过程中,水库内部氧化还原电位可以影响水体内部化学反应的反应过程和反应方向,使与 C、S 元素相关的化学过程以一定的关系进行;水库溶氧和 pH 直接影响光合作用和呼吸作用的进行。另外,  $\text{SO}_4^{2-}$  相对于 DIC 的增多,河水中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  会逐渐变负,这说明电子受体或氧化剂 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的活跃会在一定程度上导致碳循环的进行,这也是 C、S 耦合关系发生的可能原因 (吴攀等 2007; Li *et al.* 2011)。

### 3 结论

梯级水库的建立对河流原始水深、水动力条件、水化学条件、水体滞留时间以及生物过程等产生了较大的影响,使水库逐渐朝着“湖泊型”发展,也会对河流携带的化学元素的生物地球化学循环过程产生影响。本文通过对嘉陵江夏季和冬季 4 个梯级水库 DIC 浓度以及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值、 $\delta^{34}\text{S}$  值与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度相互关系进行分析,得到以下结论:

(1) 研究区内主要阴离子为  $\text{HCO}_3^-$ ,河水离子化学组成主要受碳酸主导的碳酸盐岩风化控制;流域内以碳酸风化为主,但硫酸参与流域内碳酸盐岩风化过程也不可忽视。



(2) 根据 DIC 浓度变化特征以及同位素数据可知, 流域内 DIC 主要来源为土壤  $\text{CO}_2$  和碳酸盐岩风化; 根据硫酸盐浓度以及硫同位素数据判断, 硫酸盐主要来源于大气降水以及黄铁矿氧化; 且研究区内 DIC、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值和  $\delta^{34}\text{S}$  值均有一定的时空变化特征, 梯级水库的累积效应也有一定体现, 人为活动的影响也不可忽视。

(3) 通过对  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值、 $\delta^{34}\text{S}$  值与 DIC 浓度以及  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度进行相关性分析, 发现 C、S 存在一定的耦合关系, 二者受到相同环境因子制约或者相同生物过程控制, 其原因可能是水库内部氧化还原条件以及生物过程。

虽然国内外针对碳、硫元素的生物地球化学循环过程研究很丰富且深入, 但是有关水库碳、硫元素具体耦合过程的研究还有些欠缺, 梯级水库建设后究竟是如何影响 C、S 元素之间的关系还有待更深入的研究。

致谢 感谢在此次采样以及样品分析过程中给予帮助的贾国栋、杨周。

#### 参考文献

- 段唯鑫, 郭生练, 王 俊. 2016. 长江上游大型水库群对宜昌站水文情势影响分析. 长江流域资源与环境, 25(1): 120-130.
- 韩博平. 2010. 中国水库生态学研究的回顾与展望. 湖泊科学, 22(2): 151-160.
- 胡春华, 周文斌, 钟夏莲, 等. 2011. 江西省万安水库对氮、磷营养盐的滞留效应. 湖泊科学, 23(1): 35-39.
- 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 2006. 贵州乌江水系枯水期河水硫同位素组成研究. 地球化学, 35(6): 623-628.
- 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 2007. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究. 水科学进展, 18(4): 558-565.
- 李 哲, 姚 骁, 何 萍, 等. 2014. 三峡水库澎溪河水-气界面  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  扩散通量昼夜动态初探. 湖泊科学, 26(4): 576-584.
- 李干蓉, 刘丛强, 陈 椽, 等. 2009. 丰水期乌江上游干流水库-河流体系硫同位素组成. 长江流域资源与环境, 18(4): 350-355.
- 李干蓉, 刘丛强, 陈 椽, 等. 2009. 猫跳河流域梯级水库夏-秋季溶解无机碳(DIC)含量及其同位素组成的分布特征. 环境科学, 30(10): 2891-2897.
- 李思亮, 刘丛强, 丁 虎, 等. 2012.  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 在河流风化和碳生物地球化学过程中的应用. 地球环境学报, (4): 929-935.
- 李晓东, 刘小龙, 杨 周, 等. 2015. 嘉陵江梯级水库群溶解无机碳同位素的时空变化特征. 上海大学学报: 自然科学版, 21(3): 286-293.
- 林国恩. 2009. 流溪河水库氮磷营养盐动态与收支分析(硕士学位论文). 广州: 暨南大学.
- 刘 文, 蒲俊兵, 于 爽, 等. 2014. 广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究. 环境科学, 35(8): 2959-2966.
- 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 2008. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, (4): 404-414.
- 刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 等. 2009. 河流筑坝拦截的水环境响应——来自地球化学的视角. 长江流域资源与环境, 18(4): 384-396.
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环: 西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环. 北京: 科学出版社.
- 卢金锁, 李志龙. 2014. 热分层对水库水质的季节性影响——以西安黑河水库为例. 湖泊科学, 26(5): 698-706.
- 冉祥滨, 于志刚, 姚庆祯, 等. 2009. 水库对河流营养盐滞留效应研究进展. 湖泊科学, 21(5): 614-622.
- 宋柳霆, 刘丛强, 王中良, 等. 2008. 贵州红枫湖硫酸盐来源及循环过程的硫同位素地球化学研究. 地球化学, 37(6): 556-564.
- 孙清清, 陈敬安, 王敬富, 等. 2017. 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, 38(7): 2810-2818.
- 唐 杨, 韩贵琳. 2017. 荔波板寨小流域水体硫同位素特征及其对流域风化的指示意义. 地球与环境, 45(1): 91-95.
- 吴 攀, 刘丛强, 张国平, 等. 2007. 矿山环境地表水系的硫同位素研究——以贵州赫章后河为例. 矿物岩石学通报, 26(3): 224-227.
- 夏品华, 林 陶, 李存雄, 等. 2011. 贵州高原红枫湖水库季节性分层的水环境质量响应. 中国环境科学, 31(9): 1477-1485.
- 薛彦山. 2009. 亚热带小流域河流水体稳定碳、硫同位素特征及其对风化的指示意义(硕士学位论文). 北京: 首都师范大学.
- 喻元秀, 汪福顺, 王宝利, 等. 2009. 溶解无机碳及其同位素组成特征对初期水库过程的响应——以新建水库(洪家渡)为例. 矿物学报, 29(2): 268-274.
- 张 婷, 李 林, 宋立荣. 2009. 熊河水库浮游植物群落结构的周年变化. 生态学报, 29(6): 2971-2979.
- 张 远, 王丁明, 王西琴, 等. 2012. 太子河流域水库建设对河流水文情势的影响. 环境科学研究, 25(4): 363-371.
- 邹君宇, 韩贵琳. 2015. 河流中碳、硫稳定同位素的研究进展. 地球与环境, 43(1): 111-122.
- Aberg J, Bergström AK, Algesten G, et al. 2004. A comparison of the carbon balances of a natural lake (L. Ortrasket) and a hydroelectric reservoir (L. Skinmuddselet) in northern Sweden. *Water Research*, 38: 531-538.
- Aucour AM, Sheppard SMF, Guyomar O, et al. 1999. Use of  $^{13}\text{C}$  to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. *Chemical Geology*, 159: 87-105.
- Barth JAC, Cronin AA, Dunlop J, et al. 2003. Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: Evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland). *Chemical Geology*, 200: 203-216.
- Becker V, Huszar VLM, Naselli-Flores L, et al. 2008. Phytoplankton equilibrium phases during thermal stratification in a deep subtropical reservoir. *Freshwater Biology*, 53: 952-963.
- Berner EK, Berner RA. 1987. Global Water Cycle: Geochemis-

- try and Environment. New Jersey: Prentice-Hall.
- Breugel Y, Schouten S, Paetzel M, et al. 2005. The impact of recycling of organic carbon on the stable carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a stratified marine system (Kyllaren fjord, Norway). *Organic Geochemistry*, **36**: 1163–1173.
- Brimblecombe P. 2013. The Global Sulfur Cycle. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Treatise on Geochemistry (Second Edition). Volume 10: 559–591.
- Calmels D, Gaillardet J, Brenot A, et al. 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology*, **35**: 1003–1006.
- Canfield DE, Raiswell R. 1991. Pyrite Formation and Fossil Preservation// Allison PA, Briggs DEG, eds. Taphonomy. Releasing the Data Locked in the Fossil Record. New York: Plenum Press: 337–387.
- Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF, et al. 2007. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, **10**: 172–185.
- Cui G, Li X, Li Q, et al. 2017. Damming effects on dissolved inorganic carbon in different kinds of reservoirs in Jialing River, Southwest China. *Acta Geochimica*, **36**: 581–597.
- Hélie JF, Hillaire-Marcel C, Rondeau B. 2002. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River: Isotopic and chemical constraint. *Chemical Geology*, **186**: 117–138.
- Hoefs J. 1997. Stable Isotope Geochemistry. Berlin: Springer.
- Ittekkot V. 1988. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature*, **332**: 436–438.
- Ivanov MV, Freney JR. 1983. The Global Biogeochemical Sulphur Cycle. Chichester: John Wiley and Sons.
- Kelly VJ. 2001. Influence of reservoirs on solute transport: A regional-scale approach. *Hydrological Processes*, **15**: 1227–1249.
- Ledec G, Quintero JD. 2014. Good Dams and Bad Dams: Environmental Criteria for Site Selection of Hydroelectric Projects. Latin America and Caribbean Region Sustainable Development Working Paper 16.
- Li SL, Calmels D, Han G, et al. 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, **270**: 189–199.
- Li SL, Liu CQ, Li J, et al. 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chemical Geology*, **277**: 301–309.
- Li XD, Liu CQ, Liu XL, et al. 2011. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **42**: 370–380.
- Liu W, Pu JB, Yu S, et al. 2014. Preliminary research on the feature of the dissolved inorganic carbon in Wulixia reservoir in summer, Guangxi, China. *Environmental Science*, **35**: 2959–2966.
- Mackenzie FT, Ver LM, Sabine C, et al. 1993. C, N, P, S global biogeochemical cycles and modeling of global change// Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change. Berlin: Springer: 1–61.
- Meybeck M. 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science*, **282**: 401–450.
- Mitchell MJ, Krouse HR, Mayer B, et al. 1998. Use of Stable Isotopes in Evaluating Sulfur Biogeochemistry of Forest Ecosystems. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Amsterdam: Elsevier: 489–518.
- Peng X, Liu CQ, Wang B, et al. 2014. The impact of damming on geochemical behavior of dissolved inorganic carbon in a karst river. *Chinese Science Bulletin*, **59**: 2348–2355.
- Poff NL, Schmidt JC. 2016. How dams can go with the flow. *Science*, **353**: 1099–1100.
- St Louis VL, Kelly CA, Duchemin E, et al. 2000. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate. *BioScience*, **50**: 766–775.
- Veizer J, Holser WT, Wilgus CK. 1980. Correlation of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  secular variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**: 579–587.
- Wang F, Cao M, Wang B, et al. 2015. Seasonal variation of  $\text{CO}_2$ , diffusion flux from a large subtropical reservoir in East China. *Atmospheric Environment*, **103**: 129–137.
- Winemiller KO, Mcintyre PB, Castello L, et al. 2016. Balancing hydropower and biodiversity in the Amazon, Congo, and Mekong. *Science*, **351**: 128–129.
- Yang C, Telmer K, Veizer J. 1996. Chemical dynamics of the “St. Lawrence River” riverine system:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfate}}$  and dissolved  $^{13}\text{C}/^{86}\text{Sr}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 851–866.
- Yu YX, Liu CQ, Wang FS, et al. 2008. Dissolved inorganic carbon and its isotopic differentiation in cascade reservoirs in the Wujiang drainage basin. *Chinese Science Bulletin*, **53**: 3371–3378.
- Zuijdgheest A, Wehrli B. 2017. Carbon and nutrient fluxes from floodplains and reservoirs in the Zambezi basin. *Chemical Geology*, **467**: 1–11.

作者简介 杨梦迪, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: 2016231014@tju.edu.cn  
责任编辑 魏中青