

文章编号: 1008-2786-(2020)1-019-12
DOI:10.16089/j.cnki.1008-2786.000487

龙滩水库溶解无机碳来源及变化特征

赵宗权^{1,2}, 张洁^{1,2}, 焦树林^{1,2*}, 莫跃爽^{1,2}, 曹玉平^{1,2}

(1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵阳 550025;
2. 贵州省山地资源与环境遥感应用重点实验室, 贵阳 550025)

摘 要: 河流在碳的运输过程中扮演着重要角色。为探究河流筑坝拦截后龙滩水库溶解无机碳(DIC)的来源和变化特征,于2016年7月和2017年1月采集水样,然后分析了河水DIC及其碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)值。研究结果表明:(1) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值具有显著的时空差异,表明两个季节影响DIC的主要因素和DIC的来源并不相同。雨季,DIC及其 $\delta^{13}\text{C}$ 主要分布在 $2.04 \sim 4.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $-5.52\text{‰} \sim -2.87\text{‰}$ 的范围内;旱季,水体DIC为 $3.33 \sim 4.61 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 显著低于雨季为 $-15.90\text{‰} \sim -9.12\text{‰}$ 。雨季,稀释效应显著降低了DIC浓度,由于水体热分层使得DIC在水柱剖面上差异显著,而旱季由于混合作用影响,在剖面上差异较低。(2)在雨季,河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 较早季明显偏正,碳酸盐岩的强烈风化输入大量 HCO_3^- 是DIC的主要来源。在旱季,DIC和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 成反比关系, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在旱季变得更低,其大部分的DIC来自于土壤 CO_2 输入和原位有机呼吸作用。旱季水体热分层消失,混合作用使得底部具有较低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的含碳水体上涌,并与表水层混合导致其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值低于雨季。这种季节性模式与自然河流不同,而是与湖泊的季节变化特征更为类似,说明河流拦截蓄水后逐渐湖泊化,并显著影响了DIC的循环。

关键词: 溶解无机碳;碳稳定同位素;筑坝;龙滩水库;红水河

中图分类号: P593;P951

文献标志码: A

大气 CO_2 在气候变化过程中的作用备受关注,碳循环过程及其与气候变化间的关系成为当前环境变化研究的热点,对碳循环过程进行量化有助于全面理解自然碳循环过程^[1-3]。河流是陆地碳输送到海洋的重要通道^[4-7],在碳循环中起着重要作用^[8]。溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)是碳循环的重要组成部分,同时也是水环境中碳的主要存在形式之一^[9],与河流中的有机碳和颗粒碳相比,溶解无机碳通常在河流总碳库中占有最大比

例^[10-11]。在全球尺度上,河流每年向海洋输送陆地碳的过程中,约有一半为无机碳(0.51 Gt)^[7]。

碳作为水体中重要的生源要素,参与了生态系统中的大多数生物地球化学过程^[9],河流中碳的组成因受到诸多生物地球化学过程的影响而发生变化^[4,12-13]。河流输送的DIC可以通过光合/呼吸作用直接与有机碳(Organic carbon, OC)库相连,具有重要的生物地球化学意义。DIC来源于生物和非生物源,其来源很大程度上取决于河流所经过的地理

收稿日期(Received date):2019-08-05;改回日期(Accepted date):2020-01-23

基金项目(Foundation item):国家自然科学基金(41263011);贵州省国内一流学科建设项目“贵州师范大学地理学”(黔教科研发[2017]85号)。
[National Natural Science Foundation of China (41263011); Guizhou Province First-Class Subject Construction Project “Geography of Guizhou Normal University” (85[2017])]]

作者简介(Biography):赵宗权(1992-),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要研究方向:环境变化与地表水体碳循环。[ZHAO Zongquan (1992-), male, born in Fuyang, Anhui province, M. Sc. candidate, research on environmental change and carbon cycle of surface water]
E-mail:zhaozq1992@126.com

*** 通讯作者**(Corresponding author):焦树林(1969-),男,教授,博士生导师,主要研究方向:流域地表过程与环境变化。[JIAO Shulin (1969-), male, professor, Ph. D. supervisor, research on surface process and environmental change in watershed] E-mail: jiaoshulin@gznu.edu.cn

位置及其周围环境^[7,14-15]。一些学者认为岩石风化和有机物分解过程中的溶解产物是河流 DIC 的主要来源^[7,16-17],而在一些热带河流中,陆地有机物分解产生的 CO₂ 则成为影响河流 DIC 浓度的主要因素^[14-18]。同时,人类活动对河流 DIC 浓度的影响愈益显著,如河流在筑坝拦截后,其水体中的碳循环可能会受到水体热分层的影响,同时生物活动也加速了河流—水库系统中的碳循环^[19-21]。此外,在不同年份、季节,甚至在昼夜尺度上,DIC 浓度也会因控制因素的变化而受到影响^[22-23]。

目前,同位素示踪技术已成为研究水体碳循环的有效手段^[1],通过测定 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可区分各种来源对河流中 DIC 的贡献,并据此探究生态系统中碳的迁移与转化。从其组成角度来看,许多生物地球化学循环过程发生的同时也伴随其 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化,不同 $\delta^{13}\text{C}$ 值可区分每个端元对 DIC 的贡献率,对 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析使跟踪生物系统中的物质和能量流动、评估许多生态过程的速率成为可能^[4,24-25],各种来源输入的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 有助于确定 DIC 在河流中的来源、输送及

转化。关于水库 DIC 的研究较多,如喻元秀等^[26]、Han 等^[27]一些学者通过高时空分辨率的走航观测研究了水库 DIC 的行为和来源。本文选取中国西南岩溶山区的红水河上游河段为研究对象的主要原因是此区域迄今为止还未有过类似研究,且此河段存在筑坝拦截现象导致天然河流转变为“湖泊型”生态系统,使 DIC 行为异于天然河流。本文通过分析水体理化性质、DIC 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 特征,为明确河流—水库系统中 DIC 动态变化以及来源辨析提供参考,以期加深对亚热带岩溶地区河流溶解无机碳循环等区域尺度上的碳循环过程的理解。

1 数据与方法

1.1 研究区概况

红水河流域位于贵州省西南部和广西壮族自治区西北部之间(图 1),是珠江水系西江的主流,其主源为南盘江,在贵州省望谟县蔗香乡的双江口进入北盘江后称为红水河,至广西石龙纳入柳江,全长

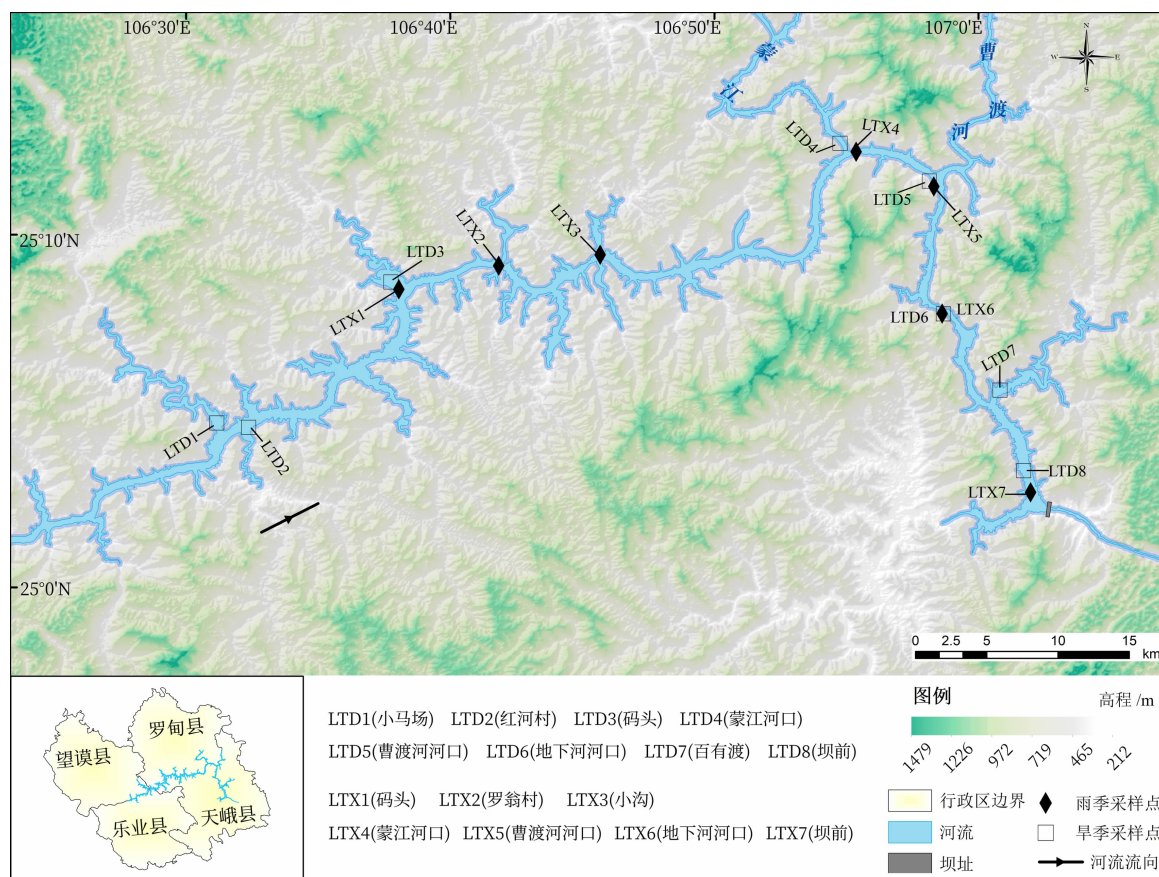


图 1 研究区域采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling sites in the study area

659 km,流域面积为 $5.4 \times 10^4 \text{ km}^2$,总落差达 254 m。研究河段处于云贵高原东南部边缘的山地向广西丘陵的斜坡过渡地带,地势总体上北高南低,多山地、丘陵,间有峡谷和盆地,发育土壤主要为红壤、黄壤和石灰土等。出露的地层以石炭系、二叠系和三叠系为主,碳酸盐岩分布范围较广,因而岩溶地貌发育,多分布峰丛洼地,且伏流、地下暗河较多。流域内主要属于亚热带季风气候,雨热同期,干湿季明显,年均气温在 16°C 左右,河谷区稍高,在 $18^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 之间,年均降水量可达 1200 mm 以上,多集中于 5 月—10 月。研究区河段下游建有龙滩水库,兼具发电、航运及防洪等众多功能,坝址位于广西壮族自治区河池市天峨县城境内。水库正常蓄水位为 375 m,水域面积 85 km^2 ,具有年际调节性能,水体滞留时间长,年均径流量 $508 \times 10^8 \text{ m}^3$,最大库容可达 $273 \times 10^8 \text{ m}^3$ [28]。

1.2 数据来源及实验方案

于 2016 年 7 月 16 日(晴,雨季)和 2017 年 1 月 7 日(晴,旱季)从坝前至上游逆流采集水样,按照预先指定的区域进行水样的采集、尽量使样点均匀分布整个河段;在特定断面增加垂直剖面采样(如支流交汇口、地下河出口等),根据李磊 [29] 前期研究,此次垂直剖面每隔 10 m 采集一次水样,根据实际深度确定采样个数。使用 GPS 定位并记录采样点经纬度位置,以便后续监测,采样点的分布位置如图 1 所示。样品采集时尽量靠近河流的中心以减少外界因素干扰。使用美国麦隆公司所产的便携带手持式多参数水质分析仪(Ultrameter-Ⅱ(6P), Myron L Company, America)在现场测定水样的 pH、总溶解固体物(Total Dissolved Solid, TDS)、氧化还原电位(Reduction Potential, Eh)、电导率(Electric Conductivity, EC)和水温(Water Temperature, T),使用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准稀盐酸以甲基橙为指示剂,现场测定碱度(Alkalinity, ALK)。所有指标均测试 3 次,并记录均值。

采用 $0.45 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜对水样进行过滤,并装入洁净的聚乙烯瓶中不留气泡,使用 HANNA—HI83200 多参数离子浓度测定仪测定水样离子含量。参照文献 [30] 方法进行 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样品的采集与预处理,在中国科学院地球化学研究所测定样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值,测定标准与国际通用的 PDB 标准相同, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} (\text{‰}) = [R_{\text{sample}}(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) / R_{\text{VPDB}}(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

式中, R_{sample} 为样品碳同位素丰度比; R_{VPDB} 为国际标准碳同位素丰度比,所有 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的测定误差 $< 0.15\text{‰}$ 。

根据河流碳酸盐平衡体系中的 pH 值、温度和碱度以及与之相关的碳酸盐平衡体系的反应常数 K_0 、 K_1 和 K_2 ,计算水体 CO_2 分压和 DIC 浓度 [31-32]。 $p\text{CO}_2$ 计算公式为:

$$p\text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / K_0 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / K_0 K_1 \quad (2)$$

文中所有图件均使用 ArcGIS10.2 和 Origin Pro 9.0 进行绘制与分析。

2 结果

2.1 水环境特征

如图 2a 所示,监测期间雨季平均水温为 27.33°C ,表层水温无明显差异,但垂直方向上热分层现象显著且水温随水深增加而降低;旱季水温变化范围为 $18.7^\circ\text{C} \sim 22.5^\circ\text{C}$,均值为 20.13°C ,水柱面上温度差异较小且热分层消失。根据袁热林等 [32] 划分方法将 0.5 m 左右水深作为表水层,0.5~10 m 为温跃层、10~110 m 为滞水层。雨季和旱季 pH 均值分别为 7.99 和 7.69,呈弱碱性,均随水深增加而逐渐降低,但雨季的降低速率大于旱季(图 2b)。雨季, Eh 的变化范围在 43~152 mV 之间(均值为 78.29 mV);旱季, Eh 的极值相差 138 mV,均值 100.98 mV(图 2c)。总体上旱季 Eh 值约为雨季的 1.3 倍左右,不同时期 Eh 水柱剖面的差异较小。但 LTX7 和 LTD8 的 Eh 显著高于其余点,这可能与水动力条件变化(筑坝拦截所致)和网箱养鱼等人类活动有关。EC 反映了水体中离子强度,雨季 EC 从 $191.2 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 到 $377.5 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 不等(均值为 $312.08 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$),表水层 EC 值最低;旱季 EC 在 $338.4 \sim 393.3 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间(均值为 $363.84 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$),其垂向、横向上的差异显著低于雨季(图 2d),这与水体热分层现象及稀释效应相关。雨季 ALK 在 $2.0 \sim 4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (均值为 $3.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 之间且随水深增加而变大。旱季, ALK 在 $3.2 \sim 4.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (均值为

3.52 mmol · L⁻¹)之间,垂直方向上规律性不明显(图 2e)。

2.2 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 特征

如图 2f 所示,雨季水体 $p\text{CO}_2$ 从 983.61 ~ 5094 μatm 不等(均值为 2310.14 μatm),而旱季 $p\text{CO}_2$ 相较于雨季更高、分布范围更广,均值达到 4541.35 μatm 。表水层 $p\text{CO}_2$ 分布集中且均小于 2000 μatm ,而旱季则整体上大于 3000 μatm 。相对于大气 $p\text{CO}_2$ (401 μatm)而言,不同时期 $p\text{CO}_2$ 约为大气 $p\text{CO}_2$ 的 2 到 19 倍,均表现为大气 CO_2 的源。

雨季表层水体 $p\text{CO}_2$ 分布在 983.61 ~ 2000 μatm 范围内,整体上沿着水流方向呈现出波动降低的趋势(图 4b);除去坝前的 LTX7 采样点,其余各样点 $p\text{CO}_2$ 在垂直方向上基本都随水深增加而显著升高(图 2f),表水层、温跃层和滞水层的 $p\text{CO}_2$ 差异显著。旱季,表水层 $p\text{CO}_2$ 沿河流流向呈先减少再增加的趋势,这与雨季相反;垂直方向上, $p\text{CO}_2$ 表现出与雨季相同的规律。此外,两个时期内,由于 LTX4、LTX5 及 LTD4、LTD5 处于支流汇入主干道附近区域,支流水体的 $p\text{CO}_2$ 异于主流,汇入后导致表水层

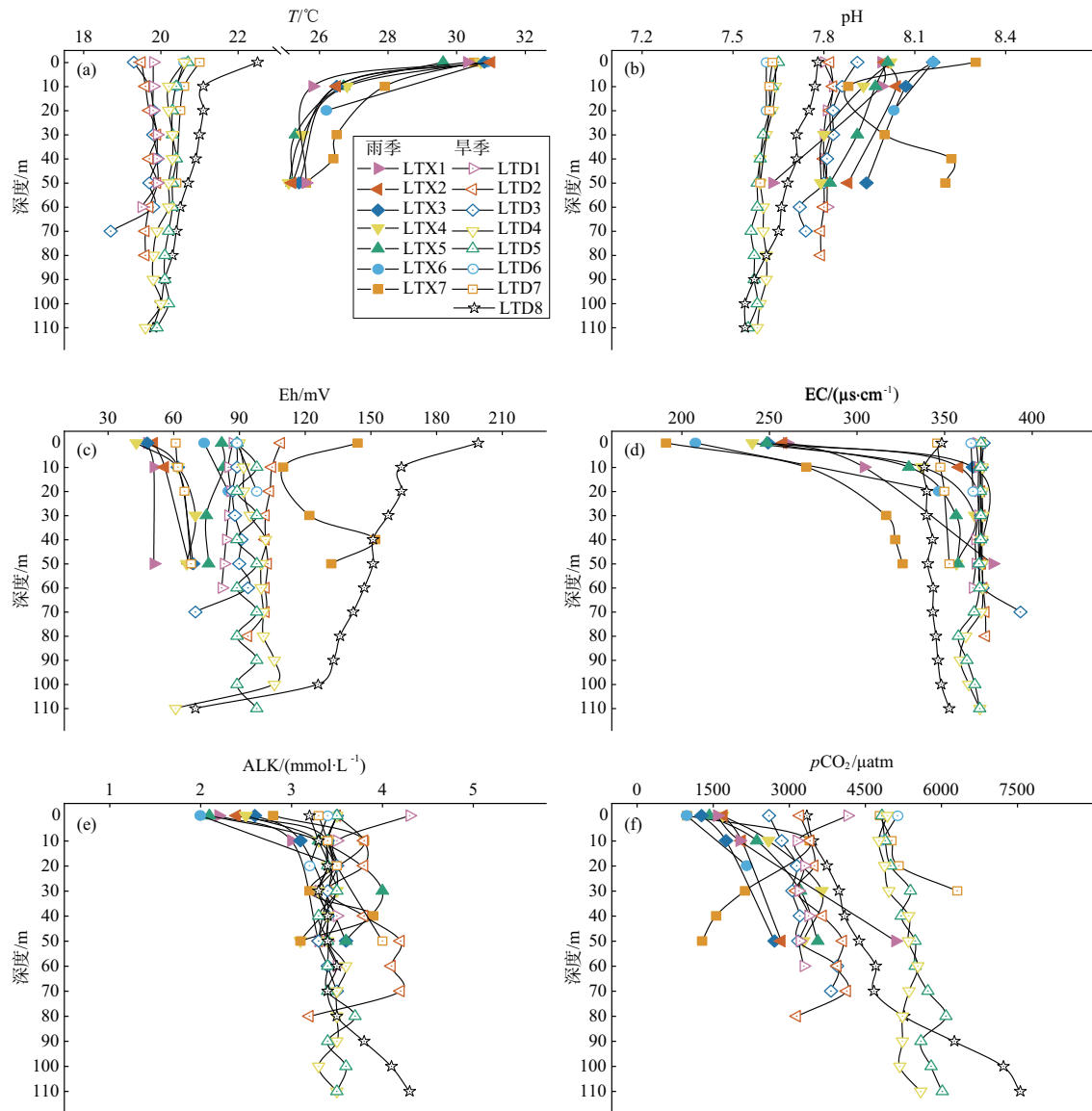
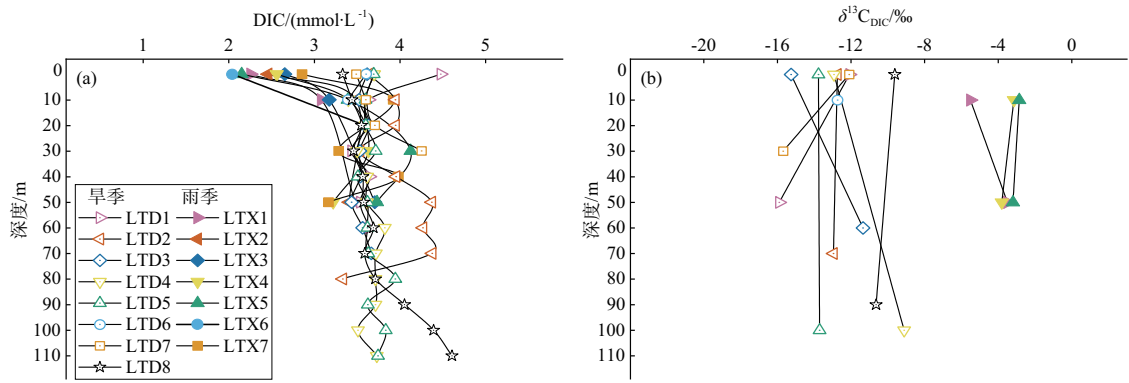
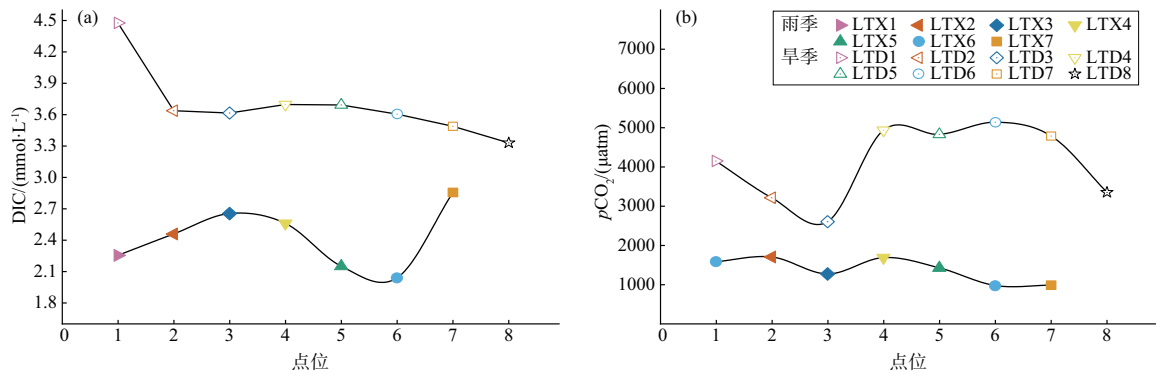


图 2 水体理化指标特征

(a) 水温(T); (b) pH; (c) 氧化还原电位(Eh); (d) 电导率(EC); (e) 碱度(ALK); (f) 水体 $p\text{CO}_2$

Fig. 2 Characteristics of riverine physicochemical indexes

(a) water temperature; (b) pH; (c) Eh; (d) EC; (e) ALK; (f) $p\text{CO}_2$

图3 水体 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分布Fig. 3 Distribution of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 图4 从上游至下游的表水层 DIC 和 $p\text{CO}_2$ 变化趋势Fig. 4 Changes of DIC and $p\text{CO}_2$ in the epilimnion from upstream to downstream

$p\text{CO}_2$ 从上游到下游的变化趋势被破坏^[29]。

雨季表水层 DIC 浓度低于旱季,温跃层以下两季节 DIC 浓度差异较小(图 3a)。同时,从上游到下游表层水的 DIC 值在雨季整体上表现出先增加后减少的趋势、而旱季则逐渐降低(图 3a)。雨季 DIC 在 $2.04 \sim 4.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间(均值为 $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),而旱季 DIC 分布范围较集中,平均为 $3.71 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这种季节变化趋势与喻元秀等^[19]、杨梦迪等^[21]结论相似。雨季水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 从 -5.6‰ 到 -2.87‰ 不等,而旱季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分布范围更广,在 $-15.9\text{‰} \sim -9.12\text{‰}$ 之间。总体上,雨季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 显著高于旱季,垂直剖面上则随水深增加偏负(图 3b)。

3 讨论

3.1 DIC 组成及影响因素

DIC 主要由 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 H_2CO_3^* (包括 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 和 H_2CO_3) 等成分组成,各种碳酸的分配比例

决定着水体 pH 值^[34]。如图 5b 所示,标识出 1:1 等值线,发现 DIC 浓度总是略微高于 ALK 值。这是因为所有样点 pH 均在 $7.54 \sim 8.30$ 之间,在此水平下,河水中的碳酸根离子几乎可以忽略,仅存在少量游离的 CO_2 和 H_2CO_3 ,ALK 成分基本上为 HCO_3^- ,而 HCO_3^- 在 DIC 组分中占绝对优势,故两季节的 DIC 与 ALK 显著相关。所不同的是,雨季表水层 ALK 值较低,这与上文所述的稀释效应和水体热分层现象有关。研究表明,DIC 浓度随河流量增减而表现出相应的季节性变化^[35]。由于研究区河段存在筑坝拦截现象,旱季水位和水量高于雨季,而 DIC 浓度也表现为随水量的增加而升高。

水体 EC 与 DIC 总体上呈正比(图 5a),表明 DIC 浓度随河水中溶质的增多随之升高。雨季,岩石风化强烈及被雨水冲刷进河流中的土壤富含无机碳,这有助于增加 DIC 浓度^[12]。但许多研究表明,在温带和热带河流中,DIC 浓度与流量成反比,这种稀释效应在我国西南的岩溶地区也很常见^[13,36-37]。雨季表水层较低的 EC、DIC 表明,由于雨季降水强

度较大,能够稀释水体中的离子浓度,进而降低了 EC,因此 DIC 浓度随之降低^[38]。但水柱面上存在热分层现象,加之稀释效应对温跃层及滞水层影响不显著,使温跃层和滞水层的 EC 和 DIC 处于较高水平,其结果是水柱面上的 DIC 存在显著差异。在旱季,整个水柱面上 DIC 均较高且差异很小(表层均值 $3.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,垂直剖面均值 $3.71 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),约为雨季表水层 DIC 的 1.5 倍,这与旱季垂直水体混合充分及稀释效应减弱有关。

如图 3a 所示,旱季表水层 DIC 的分布范围明显比雨季集中且高于雨季。此外,上游具有最大的 DIC 浓度至下游则逐渐降低。在水柱面上:雨季温跃层和滞水层的 DIC 均高于表水层,而滞水层 DIC 浓度增加速率低于温跃层。DIC 浓度随水深增加而升高,这是因为滞水层有机物降解释放 CO_2 ,由于存在热分层,故水体垂直方向上混合度较低,导致滞水层 CO_2 不能轻易进入表水层^[39];旱季,由于水体热分层消失,垂直剖面水体混合更加均匀,滞水层 CO_2

进入表水层使水柱面上 DIC 未表现出明显规律,除去上游两点(LTD1 和 LTD2),其余各点 DIC 浓度在水柱面上差异较小。雨季表水层 pH 与 DIC 呈正相关(图 6a),而温跃层和滞水层相关性则不明显;除雨季表层 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 为负相关外,其余均为正相关(图 6b),这主要是因为水生生物呼吸和有机质降解释放 CO_2 ,使水体 $p\text{CO}_2$ 增大、pH 降低,并进一步导致水体 DIC 浓度升高。通常,表水层中的光合作用更强会导致 pH 相对升高、 $p\text{CO}_2$ 和 DIC 降低,但雨季表水层 pH 却与 DIC 为正相关、 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 为负相关,这可能是由于雨季强烈的岩石风化等作用导致更多的 DIC 输入河流,加之稀释效应也降低了 DIC 浓度,从而掩盖了水生光合作用对 DIC 浓度的影响。

pH 与水生植物的生理过程密切相关,水生植物通过光合/呼吸作用直接影响水体 CO_2 浓度^[38],而 $p\text{CO}_2$ 是与 CO_2 的消耗和生产有关的生物过程中最敏感的指标^[34]。如图 7a 所示, pH 与 $p\text{CO}_2$ 为负相

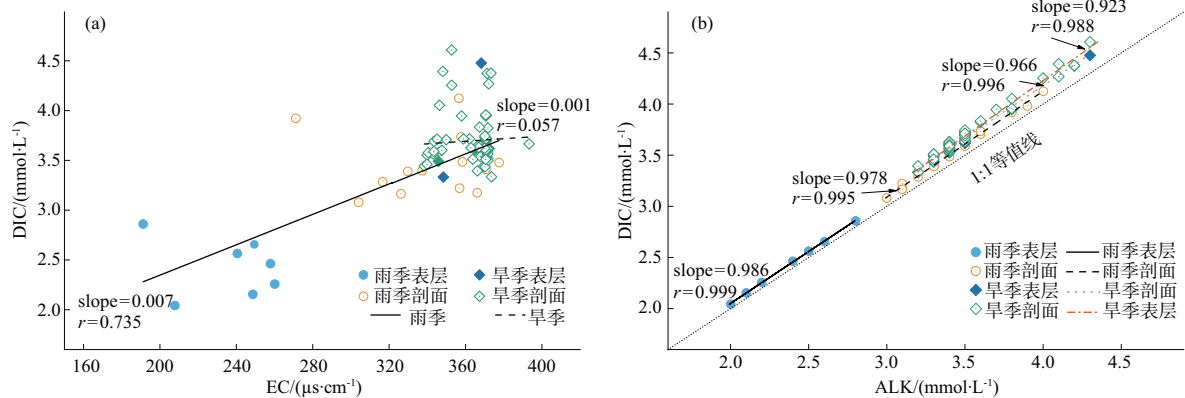


图 5 EC、ALK 与 DIC 的关系

Fig. 5 Correlations of DIC to EC and ALK

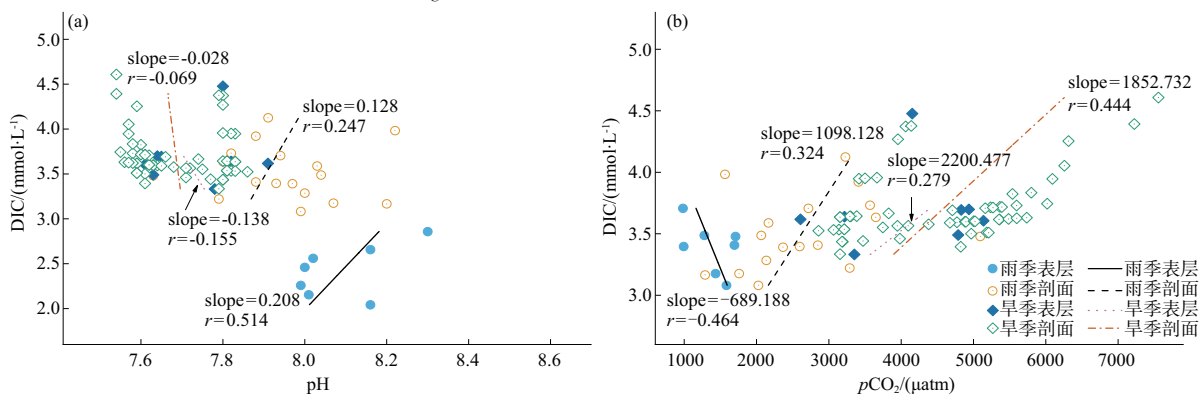
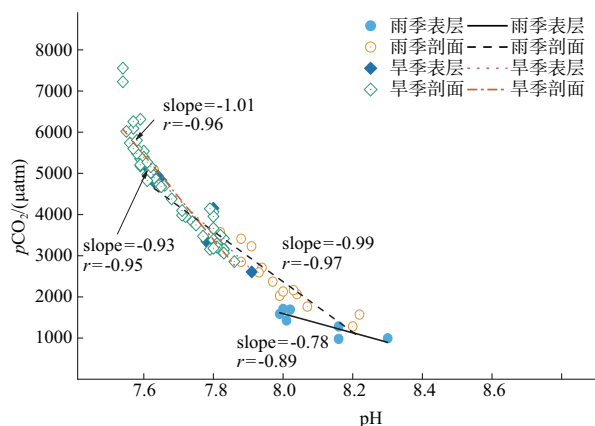


图 6 pH、 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 的关系

Fig. 6 Correlations of DIC to $p\text{CO}_2$ and pH

图7 pH与 $p\text{CO}_2$ 的关系Fig. 7 Correlations of $p\text{CO}_2$ to pH

关。雨季太阳高度角大,水生植物通过光合作用吸收 CO_2 的能力比旱季明显增强,光合作用吸收 $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ 使pH升高的同时降低了河水 $p\text{CO}_2$ 和DIC^[35]。另一方面,水温对各种水体理化性质具有显著影响,雨季表水层水温高于温跃层和滞水层,较高的水温使水中 CO_2 的溶解度降低。同时,水流速度快使水—气界面的 CO_2 交换速率加快,通过表面湍流增加了 CO_2 气体的传输速度^[40-41], CO_2 脱气能力增强,从而导致表水层 $p\text{CO}_2$ 和DIC降低。不同季节 $p\text{CO}_2$ 随水深增加整体上表现出升高趋势。由于雨季热分层效应明显, $p\text{CO}_2$ 从表水层到温跃层再到滞水层几乎呈直线增加的趋势,但垂直方向上的水体混合被严重限制,温跃层以下水体并不能及时复氧、有机质降解产生的 CO_2 也较难进入表水层,因而水柱面上 $p\text{CO}_2$ 差异显著。旱季,表水层的水温低、太阳辐射随水深增加对其影响减弱,更多 CO_2 溶进水体加之光合作用较雨季减弱都导致表水层

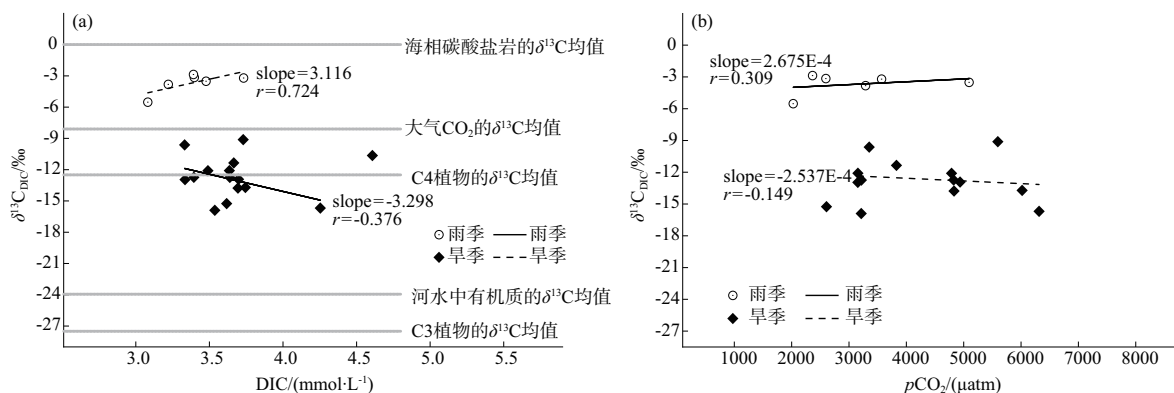
$p\text{CO}_2$ 升高。同时,水体热分层消失,滞水层中有机质降解释放大量 CO_2 与上层水体混合,使表水层 $p\text{CO}_2$ 升高、水柱面上 $p\text{CO}_2$ 和DIC差异缩小。

3.2 DIC的来源及变化特征

通常,DIC的潜在来源主要包括大气 CO_2 、土壤 CO_2 、有机呼吸以及碳酸盐矿物溶解^[13,38]。由于每个来源中的碳具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 特征,因此通过DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 值判断DIC的来源成为可能。大气 CO_2 一方面溶解在雨水和地表水中形成碳酸,碳酸随后与岩石矿物质反应生成 HCO_3^- ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$)^[38];另一方面大气 CO_2 也可被植物通过光合作用吸收转化为有机物,然后再通过根系呼吸和微生物作用释放为土壤 CO_2 ^[34]。岩石风化物质、土壤 CO_2 输入河流中以及河水中的生物过程等向河流提供溶解无机碳,这些来源的碳的混合比例在生物地球化学过程的影响下决定了河流中DIC的碳稳定同位素组成。

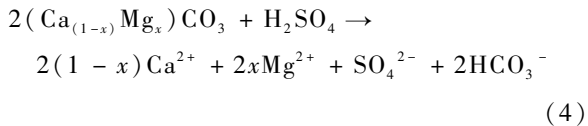
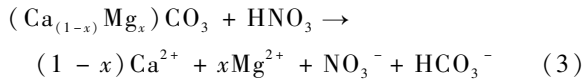
3.2.1 雨季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的控制因素

土壤 CO_2 源于生物呼吸产生的 CO_2 和通过扩散渗透到土壤中的大气 CO_2 ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 由这两种来源的相对贡献来控制^[34]。而生物源 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值取决于上覆植物的光合作用类型。据报道,C3植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $-20\text{‰} \sim -35\text{‰}$ 之间(均值为 -27.5‰),C4植物 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $-9\text{‰} \sim -17\text{‰}$ 之间(均值为 -12.5‰)^[42]。这些植物残体的氧化仍会释放 CO_2 到土壤中,且释放出的 $\delta^{13}\text{C}$ 与母体有机物的相同。研究区内碳酸盐岩储层为海相,其 $\delta^{13}\text{C}$ 接近 0‰ 。当土壤 CO_2 风化碳酸盐岩时,所产生的无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应介于碳酸盐岩和土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间^[38],即DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 应分别为 $-17.5\text{‰} \sim -10\text{‰}$

图8 DIC、 $p\text{CO}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的关系Fig. 8 Correlations of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ to DIC and $p\text{CO}_2$

与 $-8.5‰ \sim -4.5‰$ 。然而,雨季高呼吸速率下 CO_2 通过土壤孔隙的分子扩散引起的同位素分馏可能导致土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正约 $4.4‰^{[13]}$ 。

河水中同一地点的雨季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 高于旱季,这与其它一些研究相同^[26,43]。研究表明,除碳酸外,硫酸、硝酸也是风化碳酸盐岩的重要媒介,风化过程如式(3)和式(4)所示^[44]:



二者风化碳酸盐岩所产生的 $\delta^{13}\text{C}$ 均来自碳酸盐岩,故其 $\delta^{13}\text{C}$ 也为 $0‰^{[44]}$ 。肥料的硝化作用可加剧土壤退化,并导致碳酸盐岩溶解。土壤碳酸盐的强化学风化多发生在雨季,因此,土壤侵蚀加剧导致更多的土壤碳酸盐进入河流中,使河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在雨季更偏正。研究区分布有较广泛的硫化物矿物,硫酸风化碳酸盐岩产生的 HCO_3^- 占总量的比例约为 24.5% 。碳酸盐岩风化并输入到河流中的溶质对河水中总溶质的平均占比约为 $44.0\%^{[45]}$,因此碳酸盐岩风化对水体 DIC 的高贡献比例,显著影响了水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。雨季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在 $-5.52‰$ 到 $-2.87‰$ 之间,并不在 C3、C4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围内,但接近来自 C4 植物的土壤 CO_2 风化碳酸盐岩所产生的 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。考虑到雨季气温高、降水频繁,植物呼吸及生物活动显著,产生更多的土壤 CO_2 并强烈溶蚀碳酸盐岩^[46],加之硫酸、硝酸对碳酸盐岩的风化作用导致雨季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 高于旱季。大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 $-8.1‰^{[47]}$, CO_2 逃逸到大气中优先损失 $^{12}\text{C}^{[38]}$, 雨季温度高、外界因素扰动强度大,大气 CO_2 在水—大气界面交换频繁,这意味着河水中 DIC 会相对富集 ^{13}C 从而升高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。

3.2.2 旱季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的主要来源

DIC 的净产生主要来自于两方面:(1)有机物质的呼吸作用;(2)碳酸盐岩的风化作用。旱季降水少、水流速度慢,故稀释效应不明显,表水层 DIC 浓度相较于雨季显著上升,温跃层和滞水层也处于较高水平。由于样品所测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较雨季更偏负,有机物质的呼吸作用所产生的碳对河流 DIC 贡献比例应显著高于碳酸盐岩风化所产生的

HCO_3^- 。旱季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在 $-15.90‰ \sim -9.12‰$ 之间,显著低于雨季。如图 8a 所示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DIC 呈负相关。总的来说,呼吸直接加入亏损 ^{13}C 的生物源 CO_2 降低了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。一方面,来源于土壤 CO_2 的 DIC 输入增多,会降低河水中 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,因为土壤 CO_2 主要来源于同位素组成在 $-27.5‰$ 和 $-12.5‰$ 左右的有机物再矿化。另一方面,有机物的呼吸周转增加了同位素较轻的生物源 CO_2 , 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的负向迁移和 DIC 浓度的增加,它们可能造成了这段时间内观测到的更多的低 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。滞水层有机物呼吸产生大量 DIC,使滞水层 DIC 含量较高,且产生的低 $\delta^{13}\text{C}$ 的 DIC 与表水层混合,降低了表水层 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $p\text{CO}_2$ 为负相关(图 8b), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的降低伴随着 $p\text{CO}_2$ 的增加标志着有机物呼吸的显著作用。此过程产生的 DIC 贡献比例较高,因为大量 CO_2 的产生使 DIC 更富集 ^{12}C 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 降低。旱季较高的 $p\text{CO}_2$ 对应更低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, 具有明显的季节变化特征(图 3a 和 3c)。有机质降解释放 CO_2 进入水体会升高 $p\text{CO}_2$ 、降低 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, 但更为重要的是旱季水体热分层现象消失,滞水层中具有较低 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 DIC 与表水层的 DIC 得以较均匀的混合,降低了表层水体 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$, 并导致水柱面上 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差异变小,进而使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 随水深增加的规律变得不显著,这与已有的一些结果相一致^[10]。

4 结论

(1)龙滩水库的 DIC 受到不同时空尺度上诸多过程的平衡效应影响:雨季由于稀释效应占主导地位,表水层溶质留存量少。同时,热分层效应阻碍滞水层水体 DIC 向上混合导致表水层 DIC 浓度显著低于温跃层和滞水层;旱季水体热分层现象消失,水体混合较为充分,使得 DIC 在垂直剖面上浓度差异较小、随水深增加的变化规律不显著。此外,支流的注入显著影响了 DIC 的横向迁移趋势。

(2)在雨季,库区水表层 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最为偏正,这主要是大量碳酸盐岩溶解输入所致,水生生态系统中的初级生产力通过光合作用增强了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 正向迁移趋势,但垂直水体受到热分层的阻隔,滞水层中较低负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 未能与表水层混合,最终导致水柱

面上 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差异显著。土壤 CO_2 的大量输入和有机呼吸在旱季为贡献了更大比例的 DIC, 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 较雨季偏低约 3 倍, 但由于热分层消失水体混合充分, 水柱面上 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差异较小。

参考文献 (References)

- [1] MARCOTT S A, SHAKUN J D, CLARK P U, et al. A reconstruction of regional and global temperature for the past 11300 years [J]. *Science*, 2013, **339**(6124): 1198 – 1201.
- [2] IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2013: 866 – 871.
- [3] 吕书丛, 焦茹媛, 王芳, 等. 长江下游河-湖系统溶解性有机碳化学组成、变化特征及其与二氧化碳分压的关系 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(5): 2034 – 2044. [LV Shucong, JIAO Ruyuan, WANG Fang, et al. Characteristics and chemical compositions of DOC linking to the partial pressure of carbon dioxide in the lake-river systems of lower Changjiang River basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(5): 2034 – 2044]
- [4] MCCLANAHAN K, POLK J, GROVES C, et al. Dissolved inorganic carbon sourcing using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ from a karst influenced river system [J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2016, **41**(3): 392 – 405.
- [5] MEYBECK M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. *American Journal of Science*, 1987, **287**(5): 401 – 428.
- [6] HUOTARI J, OJALA A, PELTOMAA E, et al. Temporal variations in surface water CO_2 concentration in a boreal humic lake based on high-frequency measurements [J]. *Boreal Environment Research*, 2009, **14**(1): 48 – 60.
- [7] WANG Xuchen, LUO Chunle, GE Tiantian, et al. Controls on the sources and cycling of dissolved inorganic carbon in the Changjiang and Huanghe River estuaries, China: ^{14}C and ^{13}C studies [J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, **61**(4): 1358 – 1374.
- [8] HAGEDORN B, EL-KADI A I, WHITTIER R B. Controls on the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and alkalinity budget of a flashy subtropical stream (Manoa River, Hawaii) [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, **73**: 49 – 58.
- [9] 杨平, 金宝石, 谭立山, 等. 亚热带河口陆基养虾塘水体溶解性碳浓度及沉积物-水界面碳通量时空动态特征 [J]. *生态学报*, 2018, **38**(6): 1994 – 2006. [YANG Ping, JIN baoshi, TAN Lishan, et al. Spatial-temporal variations of water column dissolved carbon concentrations and dissolved carbon flux at the sediment-water interface in the shrimp ponds from two subtropical estuaries [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2018, **38**(6): 1994 – 2006]
- [10] CAO Xingxing, WU Pan, HAN Zhiwei, et al. Factors controlling the isotope composition of dissolved inorganic carbon in a karst-dominated wetland catchment, Guizhou Province, Southwest China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(14): 1103 – 1117.
- [11] BRUNET F, DUBOIS K, VEIZER J, et al. Terrestrial and fluvial carbon fluxes in a tropical watershed: Nyong basin, Cameroon [J]. *Chemical Geology*, 2009, **265**(3/4): 563 – 572.
- [12] TWEED S, LEBLANC M, BASS A, et al. Leaky savannas: the significance of lateral carbon fluxes in the seasonal tropics [J]. *Hydrological Processes*, 2016, **30**(6): 873 – 887.
- [13] LI Siliang, LIU Congqiang, LI Jun, et al. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints [J]. *Chemical geology*, 2010, **277**(3/4): 301 – 309.
- [14] RICHEY J E, MELACK J M, AUFDENKAMPE A K, et al. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 [J]. *Nature*, 2002, **416**(6881): 617 – 620.
- [15] RAYMOND P A, BAUER J E, CARACO N F, et al. Controls on the variability of organic matter and dissolved inorganic carbon ages in northeast US rivers [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **92**(1/4): 353 – 366.
- [16] CAI Weijun, GUO Xianghui, CHEN Chen Tung Arthur, et al. A comparative overview of weathering intensity and HCO_3^- flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers [J]. *Continental Shelf Research*, 2008, **28**(12): 1538 – 1549.
- [17] LAUERWALD R, HARTMANN J, MOOSDORF N, et al. What controls the spatial patterns of the riverine carbonate system? – A case study for North America [J]. *Chemical Geology*, 2013, **337/338**: 114 – 127.
- [18] MAYORGA E, AUFDENKAMPE A K, MASIELLO C A, et al. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers [J]. *Nature*, 2005, **436**(7050): 538 – 541.
- [19] 喻元秀, 汪福顺, 王宝利, 等. 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 [J]. *矿物学报*, 2009, **29**(2): 268 – 274. [YU Yuanxiu, WANG Fushun, WANG Baoli, et al. Response of dissolved inorganic carbon and its isotopic spatial and temporal characteristics to the earlier reservoir process: a case study on a new reservoir (Hongjiadu) [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2009, **29**(2): 268 – 274]
- [20] 李晓东, 刘小龙, 杨周, 等. 嘉陵江梯级水库群溶解无机碳同位素的时空变化特征 [J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2015, **21**(3): 286 – 293. [LI Xiaodong, LIU Xiaolong, YANG Zhou, et al. Spatial and seasonal variation of dissolved inorganic carbon isotope compositions in the cascade reservoirs of the Jialing River [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2015, **21**(3): 286 – 293]
- [21] 杨梦迪, 崔高仰, 李亲凯, 等. 梯级水库群水体碳、硫元素循

- 环及耦合效应——以嘉陵江为例[J]. 生态学杂志, 2018, **37**(3): 651 – 660. [YANG Mengdi, CUI Gaoyang, LI Qinkai, et al. The cycle and coupling effect of carbon and sulfur in cascade reservoirs: A case study of Jialing River [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, **37**(3): 651 – 660]
- [22] NIMICK D A, GAMMONS C H, PARKER S R. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review [J]. Chemical Geology, 2011, **283**(1/2, SI): 3 – 17.
- [23] 莫雪, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 亚热带典型岩溶区地表溪流溶解无机碳昼夜变化特征及其影响因素[J]. 第四纪研究, 2014, **34**(4): 873 – 880. [MO Xue, PU Junbing, YUAN Daoxian, et al. Diel variation and influence factors of dissolved inorganic carbon in a surface creek fed by a karst subterranean stream in subtropical area, SW China [J]. Quaternary Sciences, 2014, **34**(4): 873 – 880]
- [24] TIUNOV A V. Stable isotopes of carbon and nitrogen in soil ecological studies [J]. Biology Bulletin, 2007, **34**(4): 395 – 407.
- [25] LIU Weiguo, XING Meng. Isotopic indicators of carbon and nitrogen cycles in river catchments during soil erosion in the arid Loess Plateau of China [J]. Chemical Geology, 2012, **296**: 66 – 72.
- [26] 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, **53**(16): 1935 – 1941. [YU Yuanxiu, LIU Congqiang, WANG Fushun, et al. Dissolved inorganic carbon and its isotope differentiation characteristics in cascade reservoirs of Wujiang River basin [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, **53**(16): 1935 – 1941]
- [27] HAN Qiong, WANG Baoli, LIU Congqiang, et al. Carbon biogeochemical cycle is enhanced by damming in a karst river [J]. Science of The Total Environment, 2018, **616**: 1181 – 1189.
- [28] 李秋华. 贵州高原水库富营养化特征及评价[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2018, **36**(2): 1 – 8. [LI Qiuhua. Characteristics and evaluation of eutrophication in Guizhou plateau reservoirs [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2018, **36**(2): 1 – 8]
- [29] 李磊. 西南两座深水水库浮游植物功能群时空分布特征及其对富营养化的响应[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2016: 11 – 12. [LI Lei. Spatial and temporal distribution characteristics of phytoplankton functional groups and their responses to eutrophication in two deep reservoirs, southwest China [D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2016: 11 – 12]
- [30] 焦树林, 陶贞, 高全洲, 等. 2008. 西江河口段溶解无机碳稳定同位素组成的时空变化[J]. 地理学报, 2013, **63**(5): 553 – 560. [JIAO Shulin, TAO Zhen, GAO Quanzhou, et al. Spatio-temporal variation of the stable isotopic composition of riverine dissolved inorganic carbon of the Xijiang inner estuary [J]. Acta Geographica Sinica, 2013, **63**(5): 553 – 560]
- [31] 张永领, 杨小林, 张东. 小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站 $p\text{CO}_2$ 特征及扩散通量[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 40 – 48. [ZHANG Yongling, YANG Xiaolin, ZHANG Dong. Partial pressure of CO_2 and CO_2 degassing fluxes of Huayuankou and Xiaolangdi Station affected by Xiaolangdi Reservoir [J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 40 – 48]
- [32] 李凌宇, 于瑞宏, 田明扬, 等. 黄河二氧化碳逸出时空变化及其影响因素——以头道拐水文站为例[J]. 生态学报, 2017, **37**(22): 7636 – 7646. [LI Lingyu, YU Ruihong, TIAN Mingyang, et al. Spatial-temporal variations and influencing factors of carbon dioxide evasion from the Yellow River: An example of the Toudaoguai Gauging Station [J]. Acta Ecologica Sinica, 2017, **37**(22): 7636 – 7646]
- [33] 袁热林, 焦树林, 曹玉平, 等. 岩溶区峡谷型水库水体理化特征及其成因探究——以光照水库为例[J]. 人民珠江, 2018, **39**(1): 26 – 30. [YUAN Relin, JIAO Shulin, CAO Yuping, et al. Study on physicochemical characteristics of the water body of canyon type reservoir in karst area and its causes: A case study on Guangzhao Reservoir [J]. Pearl River, 2018, **39**(1): 26 – 30]
- [34] DAS A, KRISHNASWAMI S, BHATTACHARYA S. 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, 2005, **236**(1/2): 419 – 429.
- [35] RAYMOND P A, OH N H, TURNER R E, et al. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River [J]. Nature, 2008, **451**(7177): 449 – 452.
- [36] FERGUSON P R, DUBOIS K D, VEIZER J. Fluvial carbon fluxes under extreme rainfall conditions: Inferences from the Fly River, Papua New Guinea [J]. Chemical Geology, 2011, **281**(3/4): 283 – 292.
- [37] 刘再华, 袁道先. 中国典型表层岩溶系统的地球化学动态特征及其环境意义[J]. 地质论评, 2000, **46**(3): 324 – 327. [LIU Zaihua, YUAN Daoxian. Features of geochemical variations in typical epikarst systems of China and their environmental significance [J]. Geological Review, 2000, **46**(3): 324 – 327]
- [38] ZENG Fanwei, MASIELLO C A. Sources of CO_2 evasion from two subtropical rivers in North America [J]. Biogeochemistry, 2010, **100**(1/3): 211 – 225.
- [39] 邱华北, 商立海, 李秋华, 等. 水体热分层对万峰湖水环境的影响[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(5): 1039 – 1044. [QIU Huabei, SHANG Lihai, LI Qiuhua, et al. Impacts of seasonal thermal stratification on the water environment of Wanfeng Lake [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, **30**(5): 1039 – 1044]
- [40] MARX A, DUSEK J, JANKOVEC J, et al. A review of CO_2 and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective[J]. Reviews of Geophysics, 2017, **55**(2): 560 – 585.
- [41] BOLPAGNI R, LAINI A, MUTTI T, et al. Connectivity and

- habitat typology drive CO_2 and CH_4 fluxes across land-water interfaces in lowland rivers [J]. *Ecohydrology*, 2019, **12**(1): e2036.
- [42] 张蕊, 赵钰, 何红波, 等. 基于稳定碳同位素技术研究大气 CO_2 浓度升高对植物-土壤系统碳循环的影响[J]. 应用生态学报, 2017, **28**(7): 2379–2388. [ZHANG Rui, ZHAO Yu, HE Hongbo, et al. Investigation on effects of elevated atmospheric CO_2 concentration on plant-soil system carbon cycling: Based on stable isotopic technique [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2017, **28**(7): 2379–2388]
- [43] 李干蓉, 刘丛强, 陈椽, 等. 猫跳河流域梯级水库夏-秋季节溶解无机碳(DIC)含量及其同位素组成的分布特征[J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 2891–2897. [LI Ganrong, LIU Congqiang, CHEN Chuan, et al. Dissolve inorganic carbon and its carbon isotope composition in cascade reservoir of the Maotiao River during summer and autumn [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(10): 2891–2897]
- [44] 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例[J]. 地球科学进展, 2012, **27**(4): 466–476. [ZHANG Xingbo, JIANG Yongjun, QIU Shulan, et al. Agricultural activities and carbon cycling in karst areas in southwest China: dissolving carbonate rocks and CO_2 sink [J]. *Advances in Earth Science*, 2012, **27**(4): 466–476]
- [45] 刘静, 李思亮, 钟君, 等. 西江上游河水中硫酸盐来源及其对化学风化的影响[J]. 生态学杂志, 2018, **37**(3): 714–722. [LIU Jing, LI Siliang, ZHONG Jun, et al. Sulfate sources and its impacts on chemical weathering in water of the upper reaches of Xijiang River [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, **37**(3): 714–722]
- [46] 刘子琦, 李开萍. 贵州石漠化地区降雨期间洞穴 CO_2 变化特征与其影响因素——以石将军洞为例[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2018, **36**(4): 13–17. [LIU Ziqi, LI Kaiping. Variation and its effect factors of cave air CO_2 during rainfall in rocky desertification area in Guizhou: A case study of Shijiangjun cave [J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2018, **36**(4): 13–17]
- [47] COSFORD J, QING Hairuo, MATTEY D et al. Climatic and local effects on stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ values at Lianhua Cave, China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, **280**(1/2): 235–244.

Sources and Variation Characteristics of Dissolved Inorganic Carbon in Longtan Reservoir, China

ZHAO Zongquan^{1,2}, ZHANG Jie^{1,2}, JIAO Shulin^{1,2*}, MO Yueshuang^{1,2}, CAO Yuping^{1,2}

(1. School of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Remote Sensing Application on Mountain Resources and Environment in Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

Abstract: Rivers are crucial in the transportation of carbon. In order to determine the composition and variation of dissolved inorganic carbon (DIC) in Longtan Reservoir after damming and interception, water samples were collected in July 2016 and January 2017 respectively, and then the DIC and its stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) values were analyzed. The results showed that: (1) The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of reservoir had significant temporal and spatial differences, indicating that the main factors and sources of DIC were different during dry and rainy seasons. In rainy season, the DIC and $\delta^{13}\text{C}$ of reservoir were distributed in the range of $2.04 \sim 4.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $-5.52\text{‰} \sim -2.87\text{‰}$ respectively; in dry season, the DIC of water was $3.33 \sim 4.61 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, while $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ was significantly lower than that in rainy season, which was $-15.90\text{‰} \sim -9.12\text{‰}$. In rainy season, the diluted effect significantly reduced the concentration of DIC. Because of the thermal stratification of water, the difference of DIC on the water column was significant, while in the dry season, due to the influence of mixing, the difference was lower on the water column. (2) In rainy season, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of the river was obviously more positive than that in dry season, and the strong weathering of carbonate rocks input a large amount of HCO_3^- , which was the main source of DIC. In dry season, DIC was inversely proportional to $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ became lower in the dry

season, indicating that most of the DIC came from soil CO₂ and situ organic respiration. The thermal stratification of reservoir disappeared in dry season, and the mixing action made the monimolimnion with lower $\delta^{13}\text{C}$ value upwelling, and mixing with the epilimnion subsequently resulted in its $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value lower than that in rainy season. This seasonal variation was different from that of natural rivers, but more similar to the seasonal variation of lakes, indicating that the river gradually became limnetic after interception and impoundment, which significantly affected the cycle of DIC.

Key words: dissolved inorganic carbon; stable carbon isotope; damming; Longtan Reservoir; Hongshui River