

李大帅, 吴少景, 李建鸿, 等. 岩溶水库热结构变化对水体溶解无机碳及其同位素的影响过程[J]. 中国岩溶, 2022, 41(2): 183-196.

DOI: 10.11932/karst2022y02

岩溶水库热结构变化对水体溶解无机碳及其同位素的影响过程

李大帅^{1,2}, 吴少景³, 李建鸿², 张陶²

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 上林县大龙洞水利工程管理所, 广西 南宁 530500)

摘要:以中国南方亚热带地区典型的地下水补给型水库——大龙洞水库为对象,于2018年1月、4月、7月、10月、12月分别在上、中、下游三个监测点进行采样,探究水库热结构变化对于水体无机碳及其同位素的影响过程及机理。结果表明:(1)大龙洞水库水体在一个水文年中呈现周期性的混合期—分层期—混合期的热结构变化,4月热分层开始显现,7月逐渐显著呈现完整的热分层,10月以后热分层逐渐消失,水体逐渐实现混合;(2)水体热分层是溶解无机碳(DIC)浓度与碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)值变化的主要驱动力。表水层中DIC主要受水—气界面二氧化碳脱气、水生生物光合作用控制,其DIC浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分别为 $3.22\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -9.15% ;温跃层中DIC主要受有机质降解过程影响,其DIC浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分别为 $3.43\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -9.70% ;底水层中DIC主要受碳酸盐沉淀过程影响,其DIC浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分别为 $4.32\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -11.89% ;(3)三种过程伴随水库热结构的变化而变化,驱动DIC浓度及其同位素的变化梯度 $G(\text{DIC})$ 与 $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 的变化,表现为底水层 $<$ 表水层 $<$ 温跃层。热分层结束进入混合期后,DIC浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的时空差异均逐渐消失,最终表现出DIC浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的均一化。

关键词:溶解无机碳;稳定碳同位素;热分层;二氧化碳脱气

中图分类号: P641; TV697.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810(2022)02-0183-14 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



0 引言

湖泊和水库,以及包括溪流河流、湿地和池塘在内的其他淡水系统,在全球碳循环中发挥着重要作用^[1-3]。传统的陆海大气碳循环模型中,很少考虑内陆水体将碳从陆地输送到海洋中的过程以及水体内部生物地球化学过程对碳循环的影响^[4-5]。最近研

究表明,内陆水体积极参与陆地碳循环,成为联系陆地各圈层碳循环的纽带,其碳汇、碳源量对于区域乃至全球碳收支评估具有十分重要的作用^[6-7]。近几十年来,自然水体系统已越来越受到人类活动的影响^[6-7],尤其是大量修筑的水坝对河流及流域的生态系统产生广泛影响^[8-10]。由于修建大坝,河流破碎化,形成河流—水库系统,使得流域中原有的碳循环格

基金项目:中国地质科学院基本科研业务费项目(2017006,2020004);国家自然科学基金项目(41977166,41907172,41572234);广西自然科学基金项目(2017GXNSFFA198006)

第一作者简介:李大帅(1994—),男,硕士研究生,主要研究方向:岩溶环境与碳循环。E-mail: Bigshuai0220karst@163.com。

通信作者:李建鸿(1988—),男,助理研究员,博士,研究方向:岩溶环境、岩溶水文地球化学等。E-mail: jianhonglikarst@163.com。

收稿日期:2020-12-01

局发生改变,碳循环过程变得更加复杂。

中国西南岩溶地区是河流—水库系统密集分布的地区^[11]。水库的大量修建,使得原有以岩溶河流为传输纽带的碳循环体系转变为岩溶河流—岩溶水库相结合的碳循环体系,相关碳的生物地球化学过程变得十分复杂。影响碳酸盐地区水体碳循环的因素有很多,如水气界面二氧化碳脱气、水生植物的光合作用、原生初级生产过程对碳酸盐的去除,有机质的分解以及水体底部碳酸盐的沉淀与溶解等。碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)成为追踪碳来源过程的重要指标,被广泛运用于河流、湖泊、水库等内陆水体的碳循环研究中^[12-13]。湖泊水库的分层与混合交替通过对营养循环、浮游植物动态和氧化还原状态条件的改变而影响 CO_2 的脱气^[14]。Aberg等^[15]发现在分层期间水库表层保持着较低的 $p\text{CO}_2$,而混合期却表现出更大的脱气量。乌江渡水库在分层期,地表水中二氧化碳分压值较低,在混合期库区水体的 $p\text{CO}_2$ 值比分层期高得多,这也使混合期 CO_2 脱气远大于分层期,水体表面脱气时,同时发生同位素分馏,二氧化碳从水体释放到大气中,导致 ^{13}C 富集在剩余的DIC中^[16-18]。而对隔河岩水库和五里峡水库的研究也发现夏季表水层分层期的 $p\text{CO}_2$ 远小于冬季混合期^[19-20]。千岛湖水体中溶解氧(DO)的垂向分布特征与水温分布基本一致,在分层期期间水体下部出现缺氧,从氧化环境逐渐转变为还原环境,有机碳(OC)被大量分解^[21]。乌江渡水库在夏季分层期水温随着深度的增加而显著降低,而 $p\text{CO}_2$ 增加,因此溶解无机碳(DIC)在底水层富集,虽然有机质(OM)的分解发生在底水层,但对DIC的影响不大^[16]。在小型富营养化湖泊和蓄水池中,OC和无机碳的年埋藏率最高^[22]。在大龙洞水库中,岩溶作用生成并通过地下水补给进入的无机碳经过生物碳泵作用被藻类等水生光合生物转化为内源有机碳,然后,由内源有机碳与外源有机碳混合组成的水中沉降颗粒物(SPOC)发生沉降作用,部分沉降到大龙洞水库底层形成表层沉积物,随后一部分有机碳被分解回到水体中,另一部分继续沉积埋藏,最终形成相对稳定的有机碳^[23]。

关于大龙洞水库的研究已取得不少成果:吴飞红等^[24]初次对大龙洞水库热结构进行分析,由于夏季热分层效应,水库水体温度、水生生物的分布及新陈代谢的强度和方向在不同水层存在显著差异,致使水库水体理化性质、DIC均呈现垂向分层性特征;

DIC浓度变化在表水层中主要受到碳酸盐岩沉淀过程及浮游植物光合作用的影响,进而影响水中DIC稳定同位素的分馏;在温跃层则主要由生物呼吸作用及有机质分解过程控制。李建鸿等^[25]对大龙洞水库表层无机碳时空变化特征及影响因素的研究也涉及到浮游植物昼夜垂向运动及光合作用和呼吸作用昼夜变化控制着水库表层水体溶解性无机碳的昼夜循环过程。Pu J等^[26]经过对大龙洞水库23个月 CO_2 脱气的研究表明, CO_2 脱气受热结构变化的控制,由于表水层更强的水生光合作用,水气界面二氧化碳的排放是有限的,热分层时由于分层的存在, CO_2 储存在底部不容易逸出,使得水体上、下部 $p\text{CO}_2$ 产生巨大的差异,其他理化指标也由于热分层的存在而上、下部差值较大;而当水库混合时,由于水库翻库,底部的 CO_2 翻腾至表水层可造成更大的 CO_2 排放,水库水体的其他理化指标也随着水体混合变得均一化。以上研究涉及对大龙洞水库热结构的初次探讨(夏季热分层导致的DIC浓度及其同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的一般分布特征和影响因素),并未对各个水层DIC浓度及其同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在不同季节的变化及其成因做出解释;涉及表层水体溶解性无机碳的昼夜循环过程中浮游植物昼夜垂向运动及光合作用和呼吸作用昼夜变化的控制,并未对整个水层垂向上的DIC浓度及其同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的分布做出系统分析;涉及热结构的产生和发展影响着水气界面脱气的过程和效率。

本文以中国西南岩溶区典型的地下水补给型水库——广西大龙洞水库为研究对象,利用DIC浓度、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值、水温、DO、SIC、二氧化碳分压、二氧化碳扩散通量等指标,研究水库热结构的变化过程和热结构变化对各水层DIC浓度及其同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响因素,讨论各水层DIC浓度及其同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的梯度差异及其成因,深入揭示岩溶水库碳循环过程,以期为陆地水体碳收支的准确评估提供支撑。

1 研究区概况

大龙洞水库位于广西壮族自治区南宁市上林县,红水河支流清水江上游。水库始建于1958年,是一座利用天然岩溶谷地并堵塞洞穴、落水洞和一些裂隙而形成的以灌溉为主结合发电的大型水库,总集

雨面积 310 km², 总库容 1.51 亿 m³。水库水源主要由上游大龙洞地下河及遐龙地下河供给, 占总补给量的 95% 以上。水库流域内主要出露的地层为下石灰统 (C₁) 和中泥盆统东岗岭组 (D₂d³) 碳酸盐岩。受亚热带季风气候影响, 库区多年平均气温 21 °C, 多年平均降雨量 1 837.3 mm, 雨季为 4-9 月。水库周围主要人类活动是农业和旅游业, 由于峰丛洼地的限制, 一般分布在洼地底部^[27]。

2 研究方法

2018 年 1 月、4 月、7 月、10 月、12 月分别在大龙洞水库上、中、下游典型位置设置三个采样点分别记为 SU、SM、SD(1、4、7、10 月分别代表冬、春、夏、秋季节, 为更直观了解一个水文年的热结构周期性变化, 取 12 月作为补充数据, 体现冬季再次实现水体混合的参照), 进行季节性采样监测。每个采样点从表层至底层, 每隔 2.5 m 进行水样收集。表层取样位置没入水面约 20 cm。为防止底部取样时引起底部沉积物扰动, 取样水泵并未触底, 取样位置距离库底约 20 cm。采样期间利用静态浮游箱在水体表层进行水气界面二氧化碳交换通量监测。相关采样点见图 1。

野外现场用 YSI 多参数水质测定仪测定水温 (T)、DO(溶解氧)、pH、总溶解性固体(TDS)、叶绿素(Chl-a)等参数, 相关测试精度分别为 0.1 °C、0.01 mg·L⁻¹、0.001 pH 单位、0.01 mg·L⁻¹、0.1 μg·L⁻¹; 用 KANOMAX6036 手持式风速仪(日本 KANOMAX 公司)测定风速, 精度为 0.01 m·s⁻¹; 用碱度试剂盒(德国 Merck 公司)滴定 HCO₃⁻与 Ca²⁺, 滴定精度为 0.01 mg·L⁻¹; 野外分别收集 100 mL 通过 0.45 μm 微孔滤膜过滤后的水样用于主要离子测定。用于阳离子测定的过滤后样品, 立即加入 3~4 滴浓硝酸保存。野外另取 30 mL 水样用于测定水体 δ¹³C_{DIC}, 过滤后的水样储存于高密度聚乙烯瓶中并加入 3~4 滴饱和 HgCl₂, 以抑制水体微生物活动。所有野外水样, 在采集时和前处理后均存入便携式冰袋中, 运回实验室后, 4 °C 保存直到测试。样品中 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等阴离子采用美国戴安公司 ICS-900 离子色谱仪分析, K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子采用美国 Perkin Elmer Optima 2100 ICP-OES 测定, 阴阳离子分析误差 < 5%。

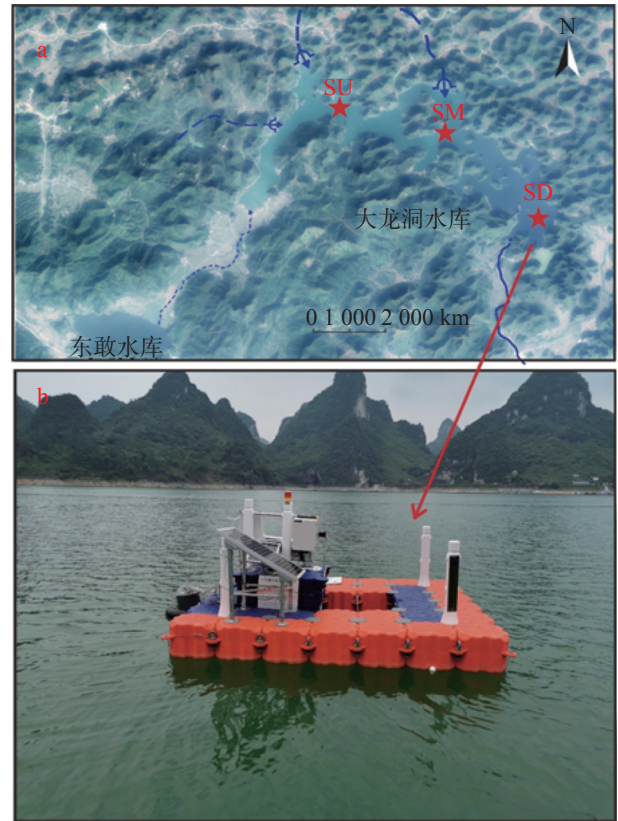


图 1 大龙洞水库采样点分布图

a. 大龙洞水库遥感图 b. 大龙洞水库实景图

注: a 图中的红星为采样点, SU、SM、SD 分别代表水库上、中、下游; 带箭头和弧线的蓝色短虚线代表地下河流, 蓝色细虚线表示间歇性地表水流, 右下部蓝色实线代表人工水渠, 曲线上的虚线代表引水涵洞, 水库通过底部涵洞引水和发电, 并排泄到下游水渠中, 供灌溉使用。

Fig. 1 Map of sampling points of Dalongdong reservoir

采用浮游静态箱进行水气界面 CO₂ 交换通量观测^[28]。取气之前, 接通风扇电源并将箱体倒置 5 min, 使箱内气体混合均匀, 静态箱下水后, 利用 100 mL 针筒采集采样箱内气体作为背景浓度, 每隔 5 min 采集一次气样, 共采集 5 次。气体样品在实验室用 Agilent7890B 气相色谱仪进行 CO₂ 浓度分析。每个气体检测两次, 标准偏差控制在 1% 以内, 气体浓度变化的线性要求相关系数 R 大于 0.9, 否则剔除该点气体数据。

通过测定气样浓度变化率计算水—气界面的 CO₂ 交换通量, 计算公式为^[22]:

$$Flux = \frac{slope \times F_1 \times F_2 \times V}{2a \times S} \quad (1)$$

式中: *slope* 为时间—浓度关系图中的斜率(×10⁻⁶·min⁻¹); F₁ 为分子摩尔质量(CO₂, 44 g·mol⁻¹; CH₄, 16 g·mol⁻¹); F₂ 为 min 和 h 的转换系数(60); V 为浮游箱内套入的空气体积(m³); a 为 μg 和 mg 的转换系数(1000), S

为水上浮游箱的表面积(m^2); $Flux$ 为温室气体通量 [$\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$].

通过 pH、T、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等指标运用 WATSPEC^[29] 软件计算出水体二氧化碳分压 ($p\text{CO}_2$) 和方解石饱和指数 (Saturation Index of Calcite, SIC):

$$p\text{CO}_2 = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{K_h K_1} \quad (2)$$

$$\text{SIC} = \frac{\lg(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_s} \quad (3)$$

式中: K_h 和 K_1 分别为 H_2CO_3 和 CO_2 的平衡常数; K_s 为方解石平衡常数。

利用 MAT253(美国热电公司)与 Gas-bench 连续流同位素质谱仪,利用磷酸法对水样溶解无机碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 进行测试。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 以 V-PDB 标准给出,分析误差 $<0.15\text{‰}$ 。TOC 和 DOC 使用 multi N/C 3100 测定。测定值相对于国际标准 PDB $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分析误差为 $\pm 0.02\text{‰}$,其使用公式为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(\text{‰}) = [(R_{\text{SA}} - R_{\text{PDB}})/R_{\text{PDB}}] \times 1000 \quad (4)$$

式中: R_{SA} 表示样品测量值; R_{PDB} 表示国际标准值。

3 结果与讨论

3.1 水库水温的变化特征

夏季水库表层水体吸收太阳能使水温升高,当

风浪不足以将整个水团扰动时,系统就不能维持均匀的水温,则垂直温差就会增大,继而导致水密度产生差异,这种差异会在一定深度下消失,此时水库就会出现热分层^[30]。关于湖泊水库热结构的研究, Khairul Hasan 等^[31]做了较为全面的分析,指出中纬度地区水体足够深的湖泊、水库等,至少在某些较长时期内,会呈现出水温的垂直分层,冬季水体处于混合状态,水体上、下部温差较小,春季水库水体开始受热并逐渐体现表水层特征,夏季表水层受热逐渐加深,而底部温度较低,至秋季表水层逐渐深入,冷水层厚度逐渐变小,至冬季热力因素导致热分层逐渐消失,水体从而实现一个水文年的周期性运动过程。

大龙洞水库水温范围为 $16.20\sim 29.50\text{ }^\circ\text{C}$, 平均为 $21.24\text{ }^\circ\text{C}$ 。总体来看,三个研究点夏、秋季水温高于冬、春季节,显示出比较明显的季节变化特征。由图 2 和表 1 可知,大龙洞水库水体水温 1 月(冬季)处于混合状态,上、中、下游三个水点水体上、下部温差分别为 $0.01, 0.02, 0.04\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$,表层至底部温差不大,水温垂向上呈现均匀特征。4 月(春季)上、中、下游三个点水温垂向上开始出现差异,逐渐开始出现热分层现象,7 月(夏季)水库上、中、下游均呈现明显的热分层现象,三个监测点表层至 2.5 m 深度的温度梯度分别为 $0.08, 0.44, 0.60\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$; $2.5\sim 5\text{ m}$ 温度梯度分别为 $1.76, 1.60, 1.56\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$; $5\sim 12.5\text{ m}$ 温度梯度分别为 $0.28, 0.42, 0.70\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ 。结合温度梯度

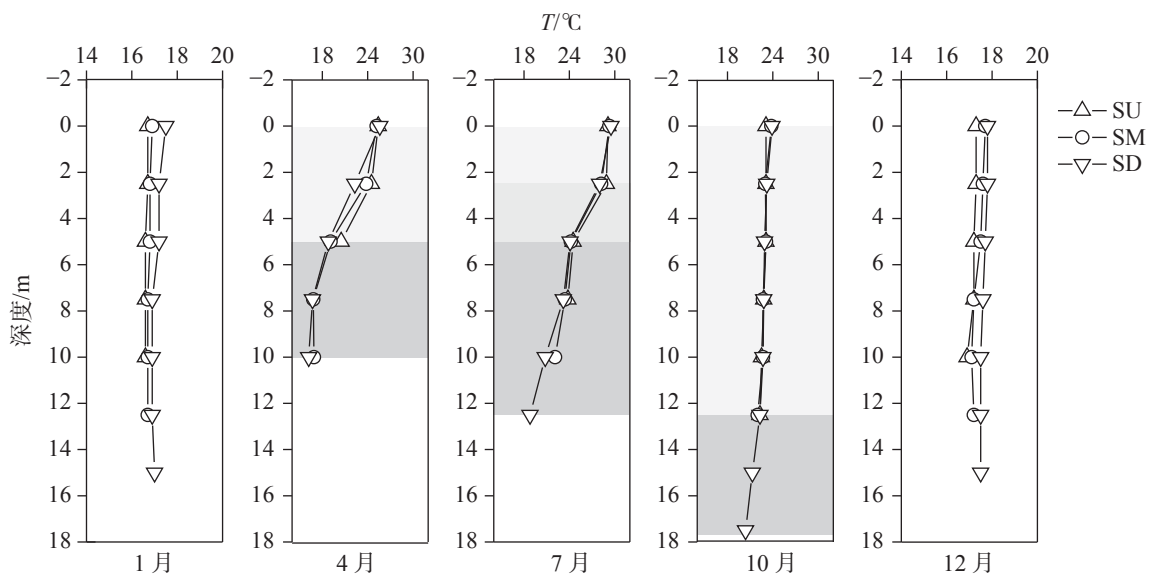


图 2 大龙洞水库水温分布

注:热分层期间 4、7、10 月水体从上至下分别为表水层、底水层;表水层、温跃层、底水层;表水层、底水层。

Fig. 2 Vertical distribution of water temperatures in Dalongdong reservoir in different seasons

表 1 监测期间各水层物理化学参数平均值

Table 1 Mean values of physical and chemical parameters of each water layer during monitoring

	位置	T/ °C	pH	DIC/ mmol·L ⁻¹	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}/$ ‰	Ca ²⁺ / mg·L ⁻¹	DO/ mg·L ⁻¹	Chl-a/ μg·L ⁻¹	pCO ₂ / μatm	SIC
1月	SU-Mix	16.64	8.25	3.64	-9.55	68.80	9.27	34.36	1072.16	0.85
	SM-Mix	16.77	8.16	3.75	-10.35	74.00	8.23	25.66	1339.14	0.80
	SD-Mix	17.09	8.04	3.83	-11.29	73.43	7.12	20.02	1763.48	0.69
	SU-E	23.47	7.91	2.70	-6.95	48.00	6.70	20.43	5255.04	0.28
	SM-E	22.70	7.84	2.93	-7.61	52.67	6.29	27.53	4347.72	0.32
4月	SM-H	17.60	7.38	3.97	-11.64	70.67	1.43	15.07	8917.20	0.06
	SD-E	22.23	7.93	3.07	-8.01	54.67	7.49	29.97	3614.85	0.42
	SD-H	17.23	7.46	3.83	-11.49	71.33	1.63	13.37	7139.43	0.13
	SU-E	29.00	8.60	1.40	-3.96	23.00	9.98	22.52	215.41	0.54
	SU-T	26.70	7.99	2.80	-8.15	50.00	8.02	12.50	4384.21	0.39
7月	SU-H	24.15	7.38	4.30	-11.30	89.00	6.58	2.95	10550.32	0.27
	SM-E	28.75	8.11	2.30	-6.18	43.00	9.68	22.75	1758.55	0.49
	SM-T	26.20	7.59	3.60	-9.83	63.00	7.36	17.75	6356.10	0.30
	SM-H	23.23	7.21	4.50	-11.53	82.00	3.10	4.67	16852.67	0.08
	SD-E	28.75	8.16	2.80	-7.68	50.00	11.17	21.80	1409.36	0.69
10月	SD-T	26.05	7.63	3.85	-11.12	68.00	7.40	23.60	7838.70	0.39
	SD-H	21.73	7.16	4.30	-12.33	81.00	1.69	7.65	16850.80	-0.01
	SU-E	22.82	7.63	3.51	-10.74	65.17	6.19	6.88	5528.57	0.30
	SM-E	22.88	7.70	3.82	-11.39	70.00	6.78	9.60	5976.82	0.43
	SD-E	22.97	7.66	3.83	-10.96	73.67	6.12	8.12	7099.00	0.42
12月	SD-H	21.33	7.15	4.87	-12.85	90.33	1.09	1.43	19570.08	0.06
	SU-Mix	17.18	8.20	3.55	-10.21	77.20	9.05	23.50	1178.11	0.82
	SM-Mix	17.38	8.02	3.59	-10.73	75.00	7.47	12.90	1791.03	0.67
	SD-Mix	17.63	7.92	3.76	-11.41	79.43	6.52	8.60	2441.43	0.62

注: SU(上游), SM(中游), SD(下游), E(表水层), T(温跃层), H(底水层), Mix(混合期)。

和相关文献^[30-31], 定义温度梯度大于 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ 为温跃层, 大龙洞水库夏季热分层期 2.5~5 m 为温跃层, 温跃层以上 0~2.5 m 温度梯度较小, 为表水层, 温跃层以下 5~12.5 m 温度梯度也较小, 为底水层。4 月热分层刚开始出现, 大气昼夜温差较大, 此时水表层至 5 m 温差较大, 上、中、下游温度梯度分别为 0.98 、 1.22 、 $1.36\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$, 而 5~10 m 深度中、下游稳定相对恒定, 温度梯度分别为 0.44 、 $0.52\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ (上游由于水深不够不能显示相应特征层, 未收集到相应深度样品), 所以 0~5 m 为表水层, 5 m 至底部为底水层。10 月(秋季)热分层开始消退, 表水层逐渐深入且厚度增大, 可到水深 12.5 m 处, 温度梯度分别为 0.06 、 0.14 、 $0.13\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$, 而 12.5~17.5 m 为底水层, 温度梯度为 $0.38\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ 。12 月(冬季)水体水温上、下部较为均一, 热分层期结束, 处于混合期, 三个点表层至底层温度梯度分别为 0.04 、 0.05 、 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ 。从水库垂向剖面水温的季节变化来看, 水库在年际尺度上随季节呈现出混合期—分层期—混合期的热

结构变化特征, 属于暖单次混合型水库^[32]。

3.2 溶解无机碳及其同位素特征

大龙洞库区表层水体 pH 范围在 7.07~8.68 之间, 水体中溶解无机碳以 HCO_3^- 为主, 占总溶解无机碳的 90% 以上, 因此以 HCO_3^- 浓度代表水中溶解无机碳浓度 (DIC) 进行分析^[33]。图 3 和图 4 显示大龙洞水库溶解无机碳及其同位素表现出显著的时空分异。

由图 3 和表 1 可知, 大龙洞水库上、中、下游表层水体 DIC 浓度平均值混合期 ($3.62\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 大于分层期 ($2.35\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 而上、中、下游表层水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值混合期 (-10.39‰) 偏轻于分层期 (-5.89‰)。在分层期的不同阶段 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值也表现出差异性: 在分层期初期(4 月)上、中、下游 DIC 浓度平均值为 $1.90\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值为 -3.30‰ ; 分层显著期(7 月)DIC 浓度平均值为 $1.73\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值为 -4.60‰ ; 分层消退期(10 月)DIC 浓度平均值为 $3.42\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

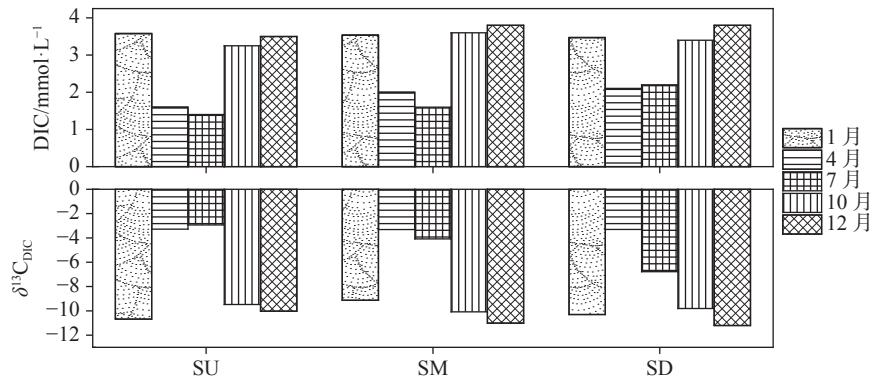


图3 大龙洞水库各采样点水体表层 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分布特征

Fig. 3 Distribution of DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in the surface water of each sampling point in Dalongdong reservoir

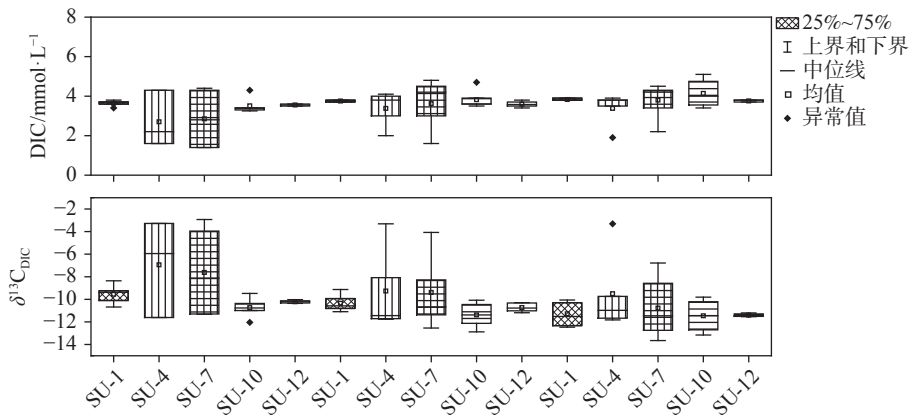


图4 大龙洞水库水体 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 季节变化图

Fig. 4 Diagram of the seasonal variation of DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in Dalongdong reservoir

平均值为 -9.79% 。DIC 浓度平均值表现出: 分层显著期(7月) $<$ 分层期初期(4月) $<$ 分层消退期(10月), 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值表现出: 分层消退期(10月) $<$ 分层显著期(7月) $<$ 分层期初期(4月)的变化特征。

由图4和图5可知, 大龙洞水体在 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的垂向差异性上, 总体表现出分层期大于混合期的特征, 而且在垂直尺度上大龙洞水库采样点 DIC 浓度随深度增加而呈增加趋势, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值随深度则逐渐偏负。大龙洞水库水体热分层形成后, DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 表水层平均为 $3.22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -9.15% ; 温跃层平均为 $3.43 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -9.70% ; 底水层为 $4.32 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -11.89% 。受水库热分层影响, 大龙洞水库垂直剖面上 DIC 及其同位素值在分层期和混合期表现出较大差异, 分层初期(4月)水体上、下部 DIC 及同位素差异较大, 上、中、下游水体上、下部 DIC 差值分别为 2.7 、 2.1 、 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而上、中、下游水体上下部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差值分别为: -8.34% 、 -8.41% 、 -8.82% 。分层显著期(7月), 上、中、

下游水体上、下部 DIC 差值分别为 3 、 3.2 、 $2.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而上、中、下游水体上、下部 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差值分别为 -8.34% 、 -6.59% 、 -3.88% 。分层消退期(10月)水体上、下部溶解无机碳及同位素差异较小, 上、中、下游水体上、下部 DIC 差值分别为 1.05 、 1.1 、 $1.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。混合期 1 月和 12 月水体上、下部 DIC 浓度及同位素差异较小, 上、中、下游水体上、下部 DIC 差值均小于 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差值均小于 1% 。总体上, 水体上、下部 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值呈现出: 分层显著期(7月) $>$ 分层初期(4月)或消退期(10月) $>$ 混合期。

3.3 影响过程

水库 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的变化受水体生物地球化学过程综合作用的影响, 涉及多种过程, 例如, 水气界面二氧化碳脱气, 表层水生光合生物光合作用和呼吸作用, 有机质的降解, 碳酸盐的沉淀与溶解, 微生物的呼吸作用等^[16-18,21]。这些过程伴

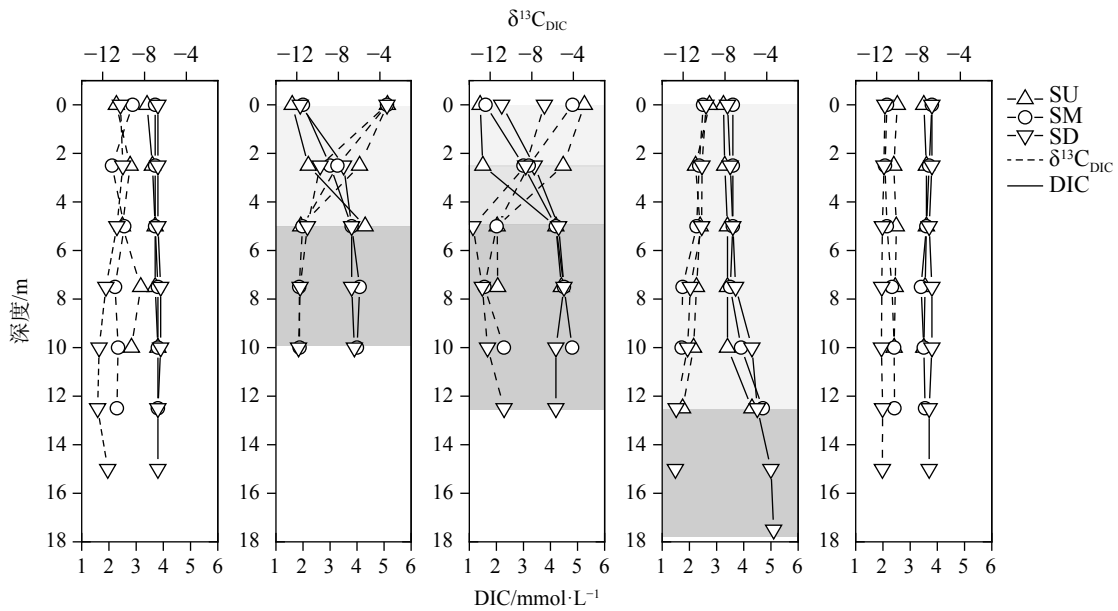


图 5 大龙洞水库样品 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 垂向分布

Fig. 5 Vertical distribution of DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in Dalongdong reservoir

随着水体热分层的产生—发展—消退而发生周期性的变化。

大龙洞水库水体上、中、下游在热分层期间均呈现 DIC 浓度随水深的增加而增加，而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐偏负的现象。为更好认识 DIC 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的垂向变化过程及机制，本文定义 DIC 浓度随水深增加的梯度为 $G(\text{DIC})$ 。则：

$$G(\text{DIC}) = \Delta(\text{DIC}) / \Delta D^{[16]} \quad (5)$$

式中： $G(\text{DIC})$ 为同一水体中 DIC 浓度变化梯度； $\Delta(\text{DIC})$ 为同一水体 DIC 浓度差值； ΔD 为同一局部水体上、下部深度差。

本文定义 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 随水深增加的梯度为 $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 。则：

$$G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}) = \Delta \frac{(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})^{[16]}}{\Delta D} \quad (6)$$

式中： $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 为同一水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化梯度； $\Delta(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 为同一水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化差值； ΔD 为同一局部水体上、下部深度差。

将表 2 中的各水层对应的 $G(\text{DIC})$ 与 $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 分别作为 $(G(\text{DIC}), G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}))$ 相关图 (图 6)。由表 2 和图 6 可知，在热分层期间各水层 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在不同深度的变化梯度明显不同，在梯度的变化程度上与图 2 温度的变化梯度表现出较好的一致性， $G(\text{DIC})$ 与 $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 变化梯度均为：底水层 < 表水层 < 温跃层。

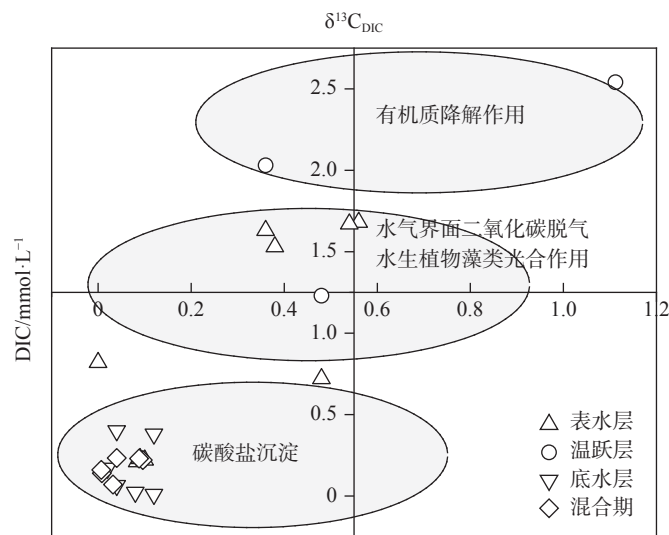
3.3.1 水气界面二氧化碳交换通量与光合作用的影响

水体上部主要涉及水气界面二氧化碳脱气与水体浮游植物光合作用两个过程。

图 7 显示水体上、下部 $p\text{CO}_2$ 在冬季比较均一，且上、中、下游同一深度 $p\text{CO}_2$ 变化趋势和变化梯度比较一致。混合期 1 月和 12 月上、中、下游水体上、下部 $p\text{CO}_2$ 变化梯度平均值分别为 51.73 、 $66.76 \mu\text{atm}\cdot\text{m}^{-1}$ ；而在热分层期间表现很大差异 (4 月、7 月、10 月水体上、下部 $p\text{CO}_2$ 差值平均分别为 1416.27 、 1789.33 、 $1056.39 \mu\text{atm}\cdot\text{m}^{-1}$)，尤其是分层显著期 (7 月) 水体上、下部 $p\text{CO}_2$ 值差异达到最大，分层初期和分层消退期次之。图 8 中水气界面二氧化碳交换通量上、中、下游三个监测点在分层初期 (4 月) 均表现为 CO_2 的汇，三个点分别吸收的大气 CO_2 为 3.43 、 3.63 、 $23.63 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，且越往下游 CO_2 吸收量越大；分层显著期 (7 月) 表现为 CO_2 弱源，上、中、下游三个点脱气量分别为 17.91 、 0.20 、 $19.91 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ；分层消退期 (10 月) 脱气量较大，上、中、下游脱气量分别为 37.02 、 57.19 、 $53.00 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ；混合期 (12 月) 上、中、下游脱气量较大，上、中、下游脱气量平均值分别为 12.32 、 52.86 、 $75.31 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。水体表面脱气时，同时发生同位素分馏，二氧化碳从水体释放到大气中，导致 ^{13}C 富集在剩余的 DIC 中^[18,34]。在热分层期间整个表水层、温跃层、底水层 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 有明显的正相关关系，其相关系数分别为 0.79 、 0.88 、 0.88

表 2 观测期间大龙洞水库各水层 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化梯度Table 2 Gradient differences of DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values at each water depth during study period (G (DIC), G ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$))

		1月	4月	7月	10月	12月
混合期	SU	(0.04, 0.23)				(0.01, 0.03)
	SM	(0.01, 0.14)				(0.03, 0.07)
	SD	(0.01, 0.16)				(0.01, 0.02)
表水层	SU		(0.54, 1.67)	(0, 0.82)	(0.08, 0.21)	
	SM		(0.36, 1.63)	(0.56, 1.68)	(0.10, 0.22)	
	SD		(0.38, 1.53)	(0.48, 0.72)	(0.09, 0.23)	
温跃层	SU			(1.11, 2.54)		
	SM			(0.48, 1.23)		
	SD			(0.36, 2.03)		
底水层	SU			(0.08, 0.02)		
	SM		(0.04, 0.06)	(0.12, 0.38)		
	SD		(0.02, 0.17)	(0.04, 0.40)	(0.12, 0.01)	

图 6 热分层期间各分层 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化梯度Fig. 6 Gradient differences of DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in each depth during thermal stratification

(图 9b), 同时其 $p\text{CO}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值表现出明显的负相关关系, 其相关系数分别为 -0.71 、 -0.96 、 -0.32 (图 9b), 这表明 $p\text{CO}_2$ 值越高时, DIC 浓度越高, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则偏负, 说明 $p\text{CO}_2$ 及水气界面脱气量是影响整个水层 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化的重要因素。

Chl-a 浓度对浮游植物的生物量具有很好的指示作用, 地表水体中浮游植物的初级生产力能对 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值产生显著影响^[35-36]。在温暖季节, 藻类(绿藻、蓝藻等)大量繁殖^[37-38], 导致水体上部叶绿素含量升高。本研究中热分层期间叶绿素峰值出现在表水层和温跃层上部(图 10), 表水层和温跃层叶绿素与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值表现为正相关关系(相关系数分别为 0.43 、 0.58 , 图 9a), 而与 DIC 表现为负相关关系(相关系数分别为 -0.38 、 -0.54 , 图 9a)。夏季光

合作用强烈, 导致水体中更多的溶解无机碳被藻类等浮游光合生物吸收, 导致水体 DIC 浓度下降^[39-40]。藻类光合作用优先同化吸收溶解无机碳中较轻的 ^{12}C ^[41-42], 因此水体上部在热分层期间 ^{13}C 比较丰富, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较高, 而 DIC 浓度较低。随着深度的升高, Chl-a 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的相关性逐渐低于上部的表水层和温跃层, 至底水层光合作用已显得微不足道(图 9a)。热分层期间 DO 浓度在表水层随着水深增加而逐渐降低, 在表水层 DO 浓度与 DIC 浓度表现为正相关关系, 而与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值表现为较强的负相关关系(相关系数分别为 0.70 、 -0.70), 在呼吸作用下将增加 DIC 浓度, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则偏负。

热分层期间影响表水层 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的过程主要是水气界面二氧化碳脱气效应和水生生物

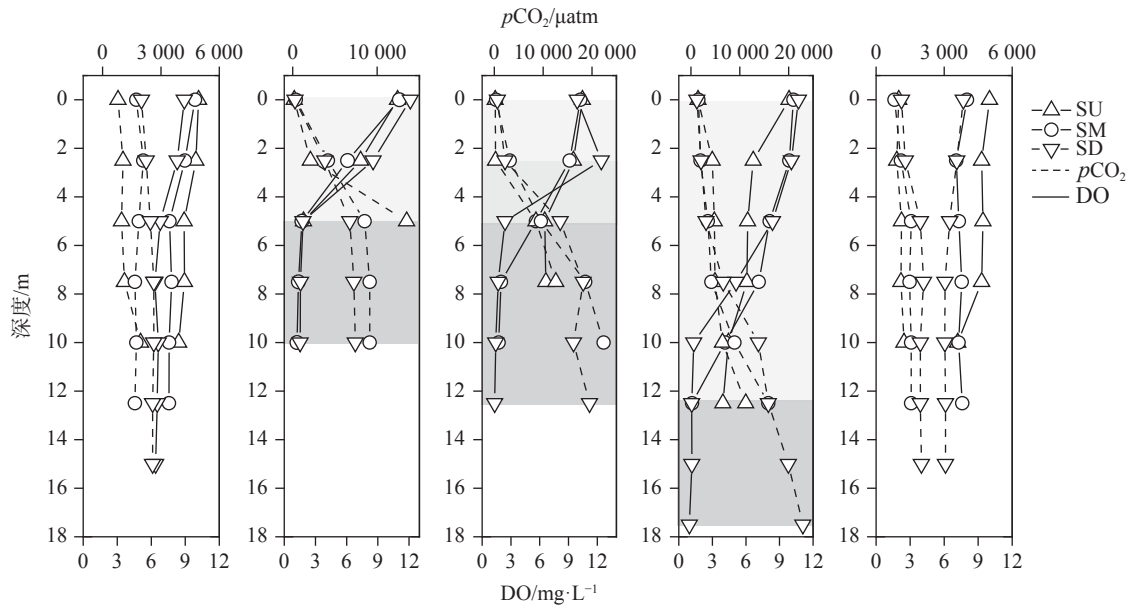


图 7 大龙洞水库各采样点剖面二氧化碳分压分布

Fig. 7 Vertical $p\text{CO}_2$ distribution in Dalongdong reservoir

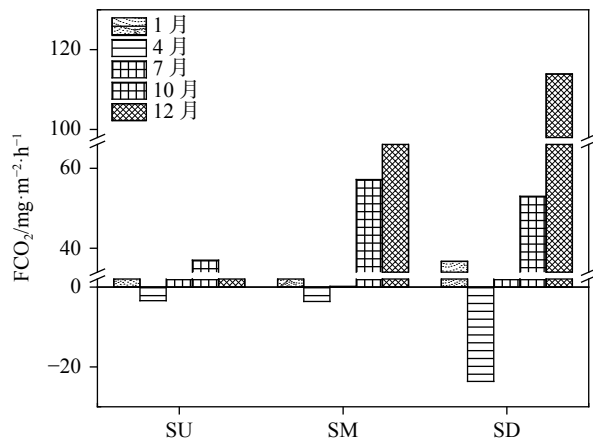


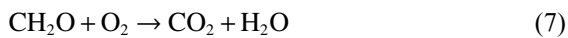
图 8 大龙洞水库各采样点水气界面 CO_2 交换通量

Fig. 8 CO_2 exchange flux at the water-air interface at each sampling site in Dalongdong reservoir

光合作用, 两种过程对 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化是同向的, 均使 DIC 浓度降低和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正, 其次还有呼吸作用的影响, 三种过程的综合作用使分层期间表水层 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化梯度较小。

3.3.2 有机质降解

陆地生态系统有机质的不断输入, 对水体 DIC 浓度影响很大^[43]。温跃层下部及底层氧化还原电位 (Eh 值) 逐渐偏负, 逐渐转变为还原环境。热分层期间下部水体温度下降, 光合作用变得很弱, 有机质分解变得更为重要, 有机质分解反应式如下:



此过程消耗水体中 DO, 从图 8 中可知温跃层 DO 下降的幅度明显, DO 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在温跃层呈现显著的正相关关系 ($r=0.79$, 图 9c), 与 DIC 浓度表现较强的负相关关系 ($r=-0.59$, 图 9c)。结合图 9a 中 Chl-a 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的相关性随深度加深而不断增强, 可说明在水体中、下部, 有机质的降解过程起关键作用。乌江渡水库系统在热分层期间的研究数据表明, 热分层期间随着水深的增加, 水体 DOC 浓度逐渐降低, 表明有机质的降解作用在水体下部明显^[16]。热分层期间 DO 浓度在温跃层随着水深增加而降低更快, 在表水层 DO 浓度与 DIC 浓度表现为正相关关系, 而与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值表现为较强的负相关关系 (相关系数分别为 0.79、-0.59), 在呼吸作用下将增加 DIC 浓度, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则偏负。有机质的降解也增加 DIC 浓度, 降低水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值^[44], 这与温跃层上部光合作用对 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的变化是反向的, 从而使温跃层 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值梯度最大, ($G(\text{DIC})$, $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$) 位于图 6 右上方。

3.3.3 碳酸盐的沉淀与溶解

大龙洞水库集水区经径流汇入水体 HCO_3^- 和 Ca^{2+} , 总体上秋冬季 DIC 浓度高于春、夏季。SIC 在温跃层与 DIC 浓度表现出明显的负相关关系 ($r=0.58$, 图 9d), 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值表现显著的正相关关系 ($r=0.75$, 图 9d)。如图 5 和图 11, 在热分层期间, 温跃层 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度显著增加, SIC 表现为温跃层大于底水层

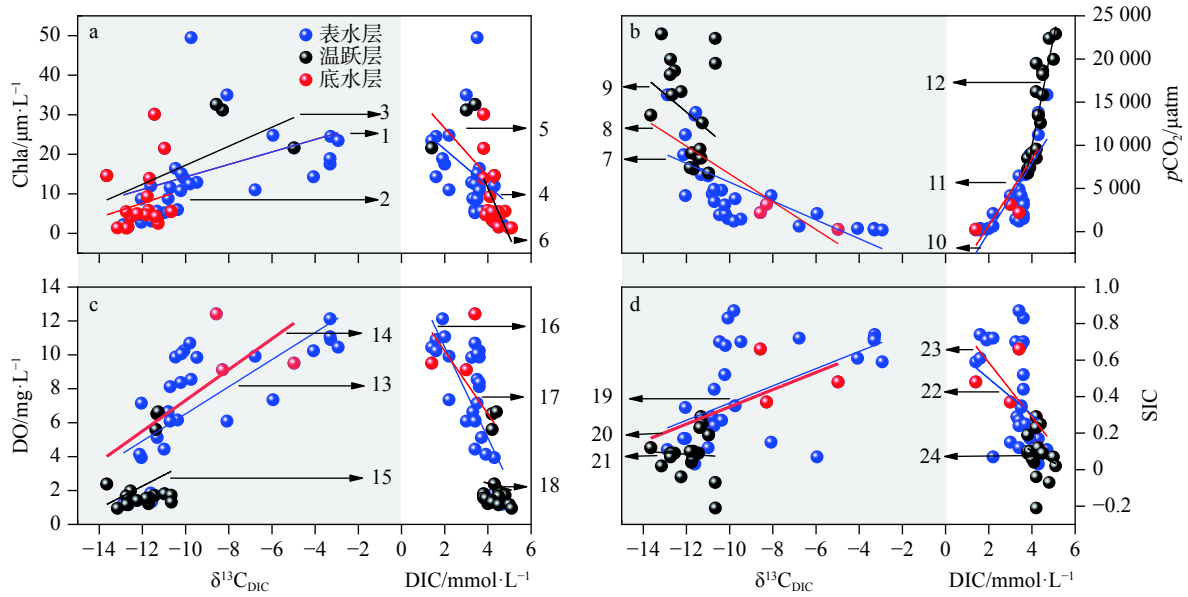


图 9 大龙洞水库各采样点分层期间各水层 DIC 浓度及 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值与主要指标相关关系

Fig. 9 Correlation between DIC concentrations and $\delta^{13}C_{DIC}$ values and the main parameters during the thermal stratification period in Dalongdong reservoir

(a: 1.y=1.58x+30.07,r=0.43; 2.y=2.40x+41.27, r=0.58; 3.y=1.79x+29.09, r=0.20; 4.y=-4.66x+30.60, r=-0.38; 5.y=-6.11x+38.82, r=-0.54; 6.y=-12.34x+60.77, r=-0.63; b: 7.y=-1 090.13x-5 182.74, r=-0.71; 8.y=-1 609.28x-9 414.79, r=-0.96; 9.y=-2 106.46x-11 434.47, r=-0.32; 10.y=4 009.81x-8 096.79, r=0.79; 11.y=3 871.66x-7 035.17, r=0.85; 12.y=12 545x-40 210.48, r=0.88; c: 13.y=0.80x+14.52, r=0.70; 14.y=0.91x+16.39, r=0.79; 15.y=0.65x+10.11, r=0.30; 16.y=-2.68x+15.81, r=-0.70; 17.y=-1.85x+13.93, r=-0.59; 18.y=-0.38x+3.93, r=-0.08; d: 19.y=0.047x+0.84, r=0.54; 20.y=0.047x+0.82, r=0.75; 21.y=-0.01x-0.01, r=-0.06; 22.y=-0.15x+0.88, r=-0.52; 23.y=-0.01x+0.70, r=-0.58; 24.y=-0.06x+0.36, r=-0.21)

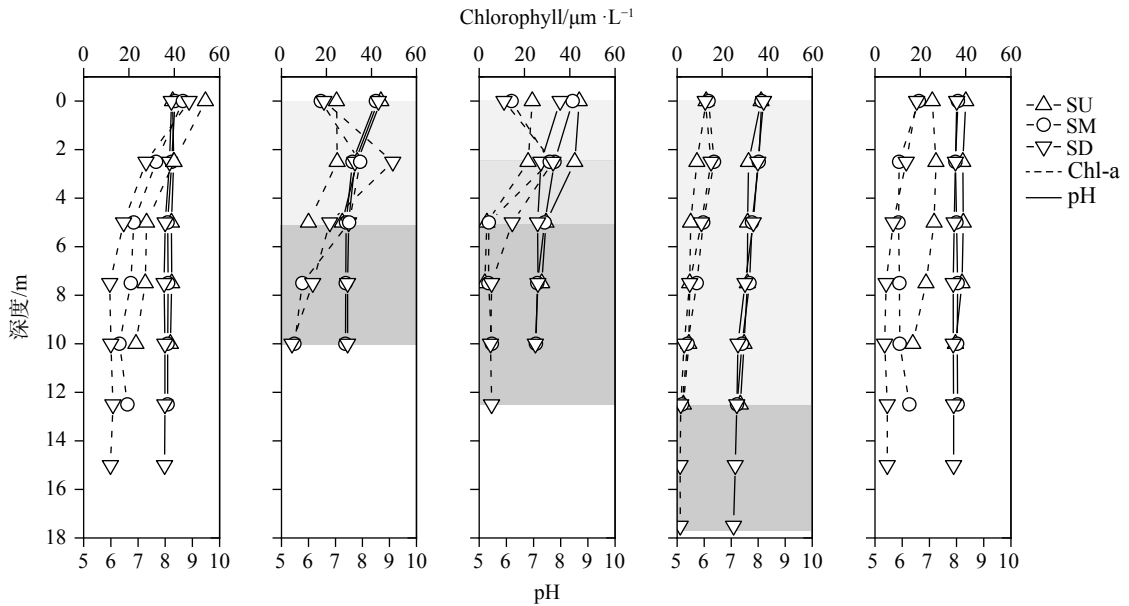
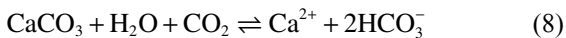


图 10 大龙洞水库各采样点剖面叶绿素分布

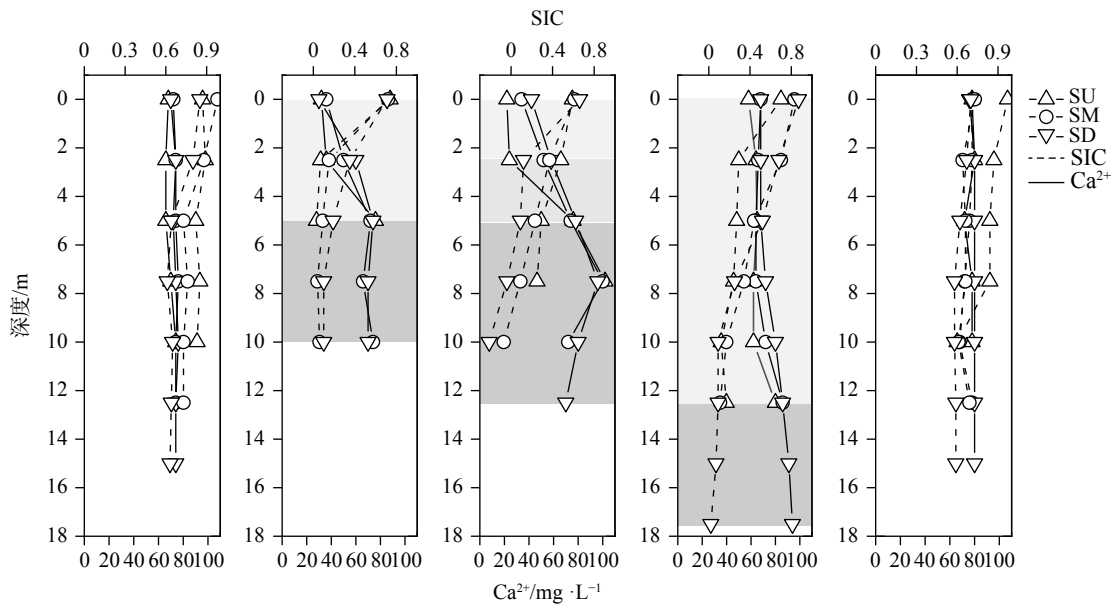
Fig. 10 Vertical distribution of chlorophyll in each sampling site in Dalongdong reservoir

(图 11), 则温跃层碳酸盐的沉淀变得更为重要:



反应式(8)倾向于向左反应, 由于上层水气界面 CO_2 脱气以及浅层水体光合作用, 导致方解石过饱

和^[45], 存在利于方解石析出的环境, 也触发 DIC 的碳同位素分馏。而在底层 pH 与 SIC 明显低于上部水体(图 10, 图 11), 在夏季的底水层 SIC 甚至小于 0, 体现底水层碳酸盐的溶解变得更为重要, 上述反应

图 11 大龙洞水库各采样点剖面 SIC 与 Ca^{2+} 浓度分布Fig. 11 Concentration distribution of SIC and Ca^{2+} in the profile of each sampling site in Dalongdong reservoir

式(8)倾向于向右发展。结合图 7 和图 11 可发现,底部碳酸盐的溶解产生大量 CO_2 , 由于温跃层的存在使底部环境有利于碳酸盐持续的沉淀与溶解, $G(\text{DIC})$ 与 $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 变化梯度小于上部的表水层和温跃层, 从而使底水层 ($G(\text{DIC}), G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$) 位于图 6 左下方。

综上所述, CO_2 脱气和叶绿素光合作用主要作用于表水层, 有机质的降解主要发生在温跃层, 底部则主要涉及碳酸盐的沉淀与溶解。各种过程耦合作用从而使各水层 $G(\text{DIC})$ 与 $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 变化梯度表现为底水层 < 表水层 < 温跃层。随着温暖季节的热分层逐渐消失, DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的季节差异、水平差异、垂直差异, 都会因水体的混合而变得均一, 即整个水体的理化过程随着热分层的显现—显著—减弱—消失而实现一个水文年的周期过程。

4 结论

(1) 大龙洞水库水体 4 月热分层开始显现(出现较薄的表水层和底水层), 7 月逐渐显著呈现完整的热分层(温跃层特征出现且随着表水层逐渐发展变厚), 10 月热分层逐渐消失(呈现表水层深入底部, 温跃层特征消失, 底部为底水层)。10 月以后水库水体逐渐进入混合期, 实现水体理化性质的整合, 呈现一个水文年周期性的热结构变化;

(2) 水体热分层是驱动 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变

化的动力, 热分层形成后, 上、中、下游 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在相同层面表现出相同特征, 且 DIC 浓度随深度加深不断上升, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则随深度加深而逐渐偏负。DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 表水层平均为 $3.22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -9.15% ; 温跃层平均为 $3.43 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -9.70% ; 底水层为 $4.32 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -11.89% ; 热分层结束进入混合期后, DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的垂直变化、水平变化、季节变化均逐渐消失, 最终实现 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的均一化, 从而实现一个水文年周期的混合与整合;

(3) 表水层中水气界面二氧化碳脱气、光合作用是优势作用; 温跃层中以有机质降解过程为主; 底水层中以碳酸盐的沉淀过程为主。三种过程伴随水库热结构的变化而变化, 驱动 $G(\text{DIC})$ 与 $G(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 的变化梯度表现出底水层 < 表水层 < 温跃层的特征。

参考文献

- [1] Barros N, Cole J J, Tranvik L J, Prairie Y T, Bastviken D, Huszar V. Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(9): 593-596.
- [2] Dean W E, Gorham E. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands[J]. *Geology*, 1998, 26(6): 535-538.
- [3] Tranvik L J, Downing J A, Cotner J B, Loiselle S A, Striegl R G, Ballatore T J, Dillon P, Finlay K, Fortino K, Knoll L B. Lakes

- and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate[J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54(6): 2298-2314.
- [4] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, McDowell W H, Tranvik L J, Striegl R G, Duarte C M, Kortelainen P, Downing J A, Middelburg J J, Melack J. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. *Ecosystems*, 2007, 10(1): 172-185.
- [5] Aufdenkampe A K, Mayorga E, Raymond P A, Melack J M, Doney S C, Alin S R, Aalto R E, Yoo K. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, 9(1): 53-60.
- [6] Dynesium M, Nilsson C. Fragmentation and flow regulation of river systems in the northern third of the world[J]. *Science*, 1994, 266(5186): 753-762.
- [7] Jaramillo F, Destouni G. Local flow regulation and irrigation raise global human water consumption and footprint[J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1248-1251.
- [8] Lehner B, Liermann C R, Revenga C, Smarty V R, Fekete B C, Crouzet P, Li P D, Endejan M, Frenken K, Magome J. High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, 9(9): 494-502.
- [9] Teodoru C R, DelGiorgio P A, Prairie Y T, Annick St-Pierre. Depositional fluxes and sources of particulate carbon and nitrogen in natural lakes and a young boreal reservoir in Northern Québec[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 113(1-3): 323-339.
- [10] Wen Z D, Song K S, Shang Y X, Fang C, Li L, Lv L L, Lv X G, Chen L J. Carbon dioxide emissions from lakes and reservoirs of China: a regional estimate based on the calculated $p\text{CO}_2$ [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 170: 71-81.
- [11] 刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 王宝利. 河流筑坝拦截的水环境响应: 来自地球化学的视角[J]. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(4): 384-396.
LIU Congqiang, WANG Fushu, WANG Yuchun, WANG Baoli. Responses of aquatic environment to river damming—from the geochemical view[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, 18(4): 384-396.
- [12] Anderson L G, Jutterström S, Hjalmarsson S, Wählström I, Semiletov I P. Outgassing of CO_2 from Siberian Shelf seas by terrestrial organic matter decomposition[J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36: 390-406.
- [13] van Geldern R, Schulte P, Mader M, Baier A, Barth J A. Spatial and temporal variations of $p\text{CO}_2$, dissolved inorganic carbon and stable isotopes along a temperate karstic watercourse[J]. *Hydrological Process*, 2015, 29(1515): 3423-3440.
- [14] Baehr M M, DeGrandpre M D. In situ $p\text{CO}_2$ and O_2 measurements in a lake during turnover and stratification[J]. *Limnology and oceanography*, 2004, 49(2): 330-340.
- [15] Aberg J, Jansson M, Jonsson A. Importance of water temperature and thermal stratification dynamics for temporal variation of surface water CO_2 in a boreal lake[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(G02024).
- [16] Wang W, Li S L, Zhong J, Li C, Yi Y, Chen S, Ren Y. Understanding transport and transformation of dissolved inorganic carbon (DIC) in the reservoir system using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and water chemistry[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 574: 193-201.
- [17] Khadka M B, Martin J B, Jin J. Transport of dissolved carbon and CO_2 degassing from a river system in a mixed silicate and carbonate catchment[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 513: 391-402.
- [18] Doctor D H, Kendall C, Sebestyen S D, Shanley J B, Ohte N, Boyer E W. Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream[J]. *Hydrological Process*, 2008, 22(14): 2410-2423.
- [19] 赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪. 隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 954-963.
ZHAO Dengzhong, TAN Debao, LI Chong, SHEN Shaohong. Tempo-spatial variations and influential factors of carbon dioxide emissions from the geheyan reservoir over the qingjiang river basin, China[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3): 954-963.
- [20] 刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟. 广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(8): 2959-2966.
LIU Wen, PU Junbing, YU Shi, ZHANG Cheng, QU Yiru, YUAN Daoxian, YANG Hui, TANG Wei. Preliminary research on the feature of dissolved inorganic carbon in wulixia reservoir in summer, Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 2959-2966.
- [21] Miao Liu, Yunlin Zhang, Kun Shi. Thermal stratification dynamics in a large and deep subtropical reservoir revealed by high-frequency buoy data[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 614-624.
- [22] Downing J A, Duarte C M. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments[J]. *Limnology and oceanography*, 2006, 51(5): 2388-2397.
- [23] 黄思宇. 典型岩溶地下水补给型水库碳埋藏机制研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2020: 1-125.
HUANG Siyu. Carbon Burial in a Typical Groundwater-fed Reservoir in Karst area[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Science, 2020: 1-125.
- [24] 吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶, 李丽, 黄思宇. 夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(8): 3210-3217.
WU Feihong, PU Junbing, LI Jianhong, ZHANG Tao, LI Li, HUANG Siyu. Impacts of thermal stratification on the hydrochemistry and dissolved inorganic carbon in a typical karst reservoir in summer[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(8): 3210-3217.
- [25] 李建鸿, 蒲俊兵, 袁道先, 刘文, 肖琼, 于爽, 张陶, 莫雪, 孙平安, 潘谋成. 岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素[J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 2833-2842.
LI Jianhong, PU Junbing, YUAN Daoxian, LIU Wen, XIAO

- Qiong, YU Shi, ZHANG Tao, MO Xue, SUN Pingan, PAN Moucheng. Variations of inorganic carbon and its impact factors in surface-layer waters in a groundwater-fed reservoir in karst area, SW China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(8): 2833-2842.
- [26] Pu J, Li J, Zhang T, Martin J B, Yuan D. Varying thermal structure controls the dynamics of CO₂ emissions from a subtropical reservoir, south China[J]. *Water Research*, 2020, 178: 115831.
- [27] Huang S H, Pu J B, Cao J H, Li J, Bai B. Origin and effect factors of sedimentary organic carbon in a karst groundwater-fed reservoir, south china[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(8): 8497-8511.
- [28] 张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先. 桂江流域夏季水气界面CO₂脱气的空间变化及其影响因素[J]. *环境科学*, 2017, 38(7): 2773-2783.
- ZHANG Tao, LI Jianhong, PU Junbing, WU Feihong, LI Li, YUAN Daoxian. Spatial variations of CO₂ degassing across water-air interface and its impact factors in summer in Guijiang river, China[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 2773-2783.
- [29] Kelly C A, Rudd J W M, Bodaly R A, Roulet N P, Stlouis V L, Heyes A, Moore T R, Schiff S, Aravena R, Scott K J. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(5): 1334-1344.
- [30] Jacob K. 古滨河. 湖沼学: 内陆水生生态系统[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 154-180.
- Jacob K. Gu Binhe. *Limnology: Inland aquatic ecosystems*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011: 154-180.
- [31] Khairul Hasan, Kaosar Alam, Md Saidul Azam Chowdhury. The Use of an Aeration System to Prevent Thermal Stratification of Water Bodies: Pond, Lake and Water Supply Reservoir[J]. *Applied Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 2(1): 1-7.
- [32] Lewis W M Jr. A revised classification of lakes based on mixing[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1983, 40(10): 1779-1787.
- [33] 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*, 2005, 236(1-2): 419-429.
- [34] Khadka M B, Martin J B, Jin J. Transport of dissolved carbon and CO₂ degassing from a river system in a mixed silicate and carbonate catchment[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 513: 391-402.
- [35] Schindler D W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(1, part 2): 356-363.
- [36] Reynolds C S, Irish A E, Elliott J A. The ecological basis for simulating phytoplankton responses to environmental change (PROTECH)[J]. *Ecological Modelling*, 2001, 140(3): 271-291.
- [37] Gamier J, Billen G, Coste M. Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: observation and modeling[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(4): 750-765.
- [38] Yao G R, Gao Q Z, Wang Z G, Huang X, Tong Y, Zhang Y, Jiao S, Jian D. Dynamics of CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 376(1-3): 255-266.
- [39] Guo J H, Wang F S, Vogt R D, Zhang Y, Liu C Q. Anthropogenically enhanced chemical weathering and carbon evasion in the Yangtze Basin[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11941.
- [40] Wang X D, Yang S Y, Ran X B, Liu X M, Bataille, Clement. Response of the Changjiang (Yangtze River) water chemistry to the impoundment of Three Gorges Dam during 2010-2011[J]. *Chemical Geology*, 2018, 487: 1-11.
- [41] Bardhan P, Naqvi S W A, Karapurkar S G, Shenoy D M, Kurian S, Naik H. Isotopic composition of nitrate and particulate organic matter in a pristine dam reservoir of western India: implications for biogeochemical processes[J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(4): 767-779.
- [42] Maberly S C, Barker P A, Stott A W, Ville M D. Catchment productivity controls CO₂ emissions from lakes[J]. *Nature Climate Change*, 2012, 3(4): 391-394.
- [43] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, Sobek S, Guth P. Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 355-359.
- [44] De V M, Martin J B, Cohen M J, Foster C, Kurz M J. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river[J]. *Chemical Geology*, 2011, 283(1-2): 31-43.
- [45] Hartley A M, House W A, Leadbeater B S, Callow M E. The use of microelec trodes to study the precipitation of calcite upon algal biofilms[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 183(2): 498-505.

Influence process of thermal structure variations of a karst water reservoir on dissolved inorganic carbon and its stable carbon isotope

LI Dashuai^{1,2}, WU Shaojing³, LI Jianhong², ZHANG Tao²

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Institute of Karst Geology, CAGS/ Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China;

3. Management Institute of Dalongdong Water Conservancy Project, Shanglin County, Nanning, Guangxi 530500, China)

Abstract Dalongdong Reservoir, a typical groundwater recharge reservoir in karst area of southwest China, is located at 23°30'01"–23°40'08"N and 108°30'02"–108°36'04"E in Shanglin county, Nanning City, Guangxi. This large reservoir was built mainly for irrigation and power generation by blocking caves, sinkholes and some fissures in a karst valley in 1958. It covers a rainwater collecting area of 310 km², totaling storage capacity of 151 million m³. Approximately 95% of the recharge water comes from two karst subterranean streams. The principal strata in the reservoir catchment are carbonate rocks of Carboniferous (C1) and Devonian (D₂d³) era. Influenced by the subtropical monsoon climate, the average temperature in the reservoir area is 21 °C and the average rainfall is 1,837.3 mm. The rainy season in this area is from April to September. Samples were collected respectively by the plankton method at the upper, middle and downstream monitoring sites in January, April, July, October and December, 2018. Based on DIC concentration, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value, water temperature, DO, SIC, partial pressure of carbon dioxide, carbon dioxide diffusion flux and other indicators, the thermal structure change on DIC concentrations and isotope composition $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in each water layer of reservoir and its influencing factors are systematically studied. The gradient differences of DIC concentrations and isotopic composition $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in different water layers and their causes are also discussed.

In order to provide scientific and technological support for accurate assessment of carbon budget of land and water, the carbon cycle process of karst reservoirs was deeply revealed. The results show that Dalongdong reservoir presents periodic thermal structure changes in the mixing stage–stratification stage–in a hydrological year. The thermal stratification begins to appear in April, gradually presents complete thermal stratification in July, and gradually disappears after October.

Besides, thermal stratification is an important driving force of DIC concentration and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value. After the formation of thermal stratification, DIC concentrations in the upper, middle and lower reaches show the same characteristics as those of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values at the same layer, and DIC concentrations increase with depth, while $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values become negative. DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values are respectively 3.22 mmol·L⁻¹ and -9.15‰ in surface water, 3.43 mmol·L⁻¹ and -9.70‰ in thermocline, and 4.32 mmol·L⁻¹ and -11.89‰ in bottom water. After thermal stratification, the vertical, horizontal and seasonal variations of DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values gradually disappear, and finally show their homogenization.

Finally, carbon dioxide degassing and photosynthesis dominate the water-air interface in the surface water layer. Degradation of organic matter is the main process in thermocline, and carbonate precipitation can be mostly found in the bottom water layer. The change of these three processes with the reservoir thermal structure may drive the variation of DIC concentrations and isotope gradient G (DIC) and G ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), which shows the characteristics of bottom water layer < surface water layer < thermocline layer.

Key words dissolved inorganic carbon, stable carbon isotope, thermal stratification, carbon dioxide degassing

(编辑 黄晨晖)