

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

李干蓉¹, 刘丛强^{2*}, 陈椽¹, 王宝利², 李军², 李思亮², 刘小龙², 汪福顺³

(1. 贵州师范大学生命科学学院, 贵阳 550001; 2. 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 550002; 3. 上海大学环境与化工学院, 上海 201800)

摘要: 于 2007 年 7 月(夏季)、10 月(秋季)2 次对猫跳河流域河流-水库水体样品进行了采集, 分析其水化学组成特征, 溶解无机碳(DIC)含量及其同位素组成, 研究了猫跳河流域河流-水库的碳元素地球化学行为, 目的是阐明梯级水库拦截后河流的碳元素含量和碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)组成的分布特征. 水体 DIC 及其同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)组成的总体特征为: DIC 含量夏季低于秋季, 夏季 DIC 含量为 1.35~2.84 mmol/L, 平均值为 2.12 mmol/L, 秋季 DIC 含量为 2.03~3.98 mmol/L, 平均值为 2.67 mmol/L; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则相反, 夏季较秋季偏正, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值流域夏季为 -10.3‰~-5.1‰, 平均值是 -8.6‰, 秋季为 -13.0‰~-6.9‰, 平均值为 -9.0‰, 表明夏季藻类光合作用优先富集¹²C, 水体富集¹³C. 夏季水库的 DIC 含量随着深度的加深而增大, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则随着深度的加深而偏负, 表明表层水体受藻类生物作用影响较大, 下层水体主要受有机质的降解影响. DIC 含量从上游至下游呈逐渐降低的趋势, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值从上游至下游呈逐渐偏负的趋势, 表明河流受水坝拦截后河流水化学性质发生了改变, 水坝建成对于河流生源要素 C 具有一定的拦截作用.

关键词: 猫跳河; 溶解无机碳; 碳同位素

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2891-07

Dissolve Inorganic Carbon and Its Carbon Isotope Composition in Cascade Reservoir of the Maotiao River During Summer and Autumn

LI Gan-rong¹, LIU Cong-qiang², CHEN Chuan¹, WANG Bao-li², LI Jun², LI Si-liang², LIU Xiao-long², WANG Fu-shun³

(1. School of Life Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, University of Shanghai, Shanghai 201800, China)

Abstract: Water samples along water column in the front of dams and samples at 0.5 m below surface water from tributary rivers were collected in July and October, 2007. The water chemistry, concentrations of dissolve inorganic carbon and its carbon isotopic compositions were determined, in order to investigate the geochemical behavior of carbon in the Maotiao River. This study aimed to understand the variations of the concentrations of dissolved inorganic carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ during its transport along the cascade reservoirs and river system. The results showed that DIC concentrations in summer were lower than that in autumn. In summer, the DIC concentrations were 1.35-2.84 mmol/L, with an average value of 2.12 mmol/L; and in autumn they fell into 2.03-3.98 mmol/L, with an average value of 2.67 mmol/L. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in surface water along Maotiao River ranged from -10.3‰ to -5.1‰ in summer, with a value of -8.6‰ in average, and in autumn, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ became more negative, and had a range from -13.0‰ to -6.9‰, with an average value of -9.0‰. Generally, DIC in surface water showed a trend to decrease from the upper reaches to lower reaches along Maotiao River, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ gradually became more negative downstream. On the water column, DIC concentrations were higher in hypolimnion, while $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ had a reverse trend with higher values occurred in epilimnion. The results indicated that the hydrochemistry of river could be significantly changed by river damming processes. As for carbon, reservoir should be an important place for the transformation among the different carbon species.

Key words: Maotiao River; dissolved inorganic carbon(DIC); carbon isotopes

随着人类活动的日趋频繁, 对能源资源的利用速率加快, 尤其对水能资源的利用不断加大, 导致河流的自然性质和作用过程正受到人文活动的强烈冲击^[1,2]. 其中, 兴修水利开发水能、南水北调等对河流的拦截和调蓄可算是对河流及流域生态系统最为突出的人为影响事件. 然而, 随着大坝建设的快速发

展, 河流水化学环境逐步受到重要影响, 河流-水库

收稿日期: 2008-11-01; 修订日期: 2009-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(90610037, 40721002, 40873066); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403205)

作者简介: 李干蓉(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物地球化学, E-mail: liganrong2008@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

系统生源要素的生物地球化学循环也因此而发生明显变化。

河流中的生源要素和各类污染物经历着非常复杂的迁移、转化等环境生物地球化学过程,导致不同的生态效应。利用碳同位素可以判别流域生态系统中碳的来源及迁移转化途径。20世纪80年代以来,国内外一些单一岩性的河流流域^[3-7]已经开展了对河流 DIC 库的研究, Miyajima 等^[8]认为其变化同时还具有季节性。同时,国内外对于水库的研究,主要集中在以下几个方面:河流水文情势改变^[9,10]、泥沙淤积^[11]、以及鱼类回游^[12,13]、水坝建设对生源要素的拦截^[14-18]、水库内部生物地球化学循环^[17]、水库温室气体^[17,19]等。已有的这些研究大多只针对单一河流、水库或几个位于不同流域的独立水库进行研究,而对同一流域梯级开发形成的“蓄水河流”中水环境演化的过程缺乏深入的了解,也不能清楚地解释河流梯级拦截后形成的“蓄水河流”对水体环境的影响过程及其强度。

因此,本研究以喀斯特地区猫跳河流域梯级水库为实验对象,对猫跳河流域的河流与水库溶解无机碳(DIC)同位素组成特征进行分析,目的在于揭示水库演化过程中 DIC 及其碳同位素组成的时空变化规律及控制因素,并进一步解释河流多次拦截后梯级水库的各个阶段演化过程、特征等生物地球化学信息提供科学依据。

1 研究区概况

贵州省处于世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、分布面积最大的东亚岩溶区域中,也是我国碳酸盐岩分布面积最大、岩溶最发育的省区。猫跳河流域是乌江南岸的一条支流,从安顺流经平坝、清镇、贵阳、修文等地最后入乌江,全长 181 km。河流总落差为 549.6 m,平均比降 0.306%,流域属亚热带温和湿润气候,雨量丰沛,年均气温 13.8℃,年均降雨量为 1300 mm。源头有 3 条来源,沿途有修文河汇入。猫跳河流域目前开发了 7 个梯级电站,分别是红枫(HF)、百花(BH)、李官(LG)、修文(XW)、窄巷子(ZXK)、红林(HL)、红岩(HY)。其发电时间分别为:1960年5月、1966年6月、1992年1月、1961年6月、1970年9月、1979年12月、1974年7月^[21]。截止2008年,运营时间分别为红枫 48 a、百花 42 a、李官 16 a、修文 47 a、窄巷子 38 a、红林 29 a、红岩 34 a。

2 采样及分析方法

本研究选取猫跳河流域河段(图 1),分别于

2007年7月和10月流域上河流与水库选取了17个样点,进行了2次观测和采样分析。其中在红枫湖分层采样(表层、3 m、6 m、10 m、15 m、25 m),其余百花湖、修文水库、红岩水库进行了分层采样(表层、5 m、10 m、15 m、25 m),受到野外实际采样条件的限制,未对李官进行样品采集,窄巷子未进行分层采样。采样期间河流正处于夏季丰水期和秋季平水期,现场测定温度(t), pH 值和溶氧(DO)等参数。用盐酸滴定法分析水样碱度。

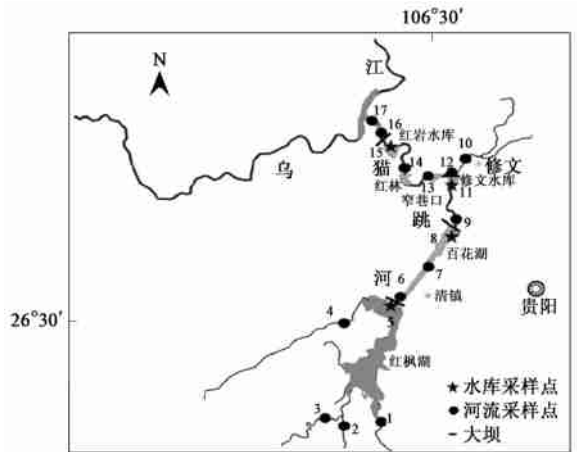


图1 研究区位置及采样点示意

Fig. 1 Map showing the location of the Maotiao River and the sampling sites

水样直接灌装入 100 mL 的塑料瓶中,且在水样中加入 $HgCl_2$ 毒化抑制微生物活动,不留气泡,用封口胶(Parafilm 膜)密封后盖紧,用于实验室测定 DIC 碳同位素组成。过滤部分水样分装,用于测定阳离子的(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+)的水样中加入超纯 HNO_3 酸化至 $pH < 2$,用于测定阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-)的样品直接灌装。所有的样品皆密封保存,在中国科学院地球化学研究所分别用 ICP-OES 和 IC (Dionex ICS. 90) 测定。按照 Atekwana 的方法,在实验室测定 $\delta^{13}C_{DIC}$ 。具体步骤是:将水样注入进 20 mL 已抽好真空并放有磷酸和小磁棒的玻璃瓶中,在水浴 50℃ 加热,在本实验室建立的真空线上萃取,通过冷阱分离,收集纯化的 CO_2 气体,再用 MAT-252 质谱仪测定 $\delta^{13}C$ 值。测定值相对于国际标准 PDB, $\delta^{13}C$ 分析误差为 $\pm 0.02\%$ 。其使用公式为:

$$\delta^{13}C_{DIC} (\text{‰}) = [(R_{SA} - R_{PDB}) / R_{PDB}] \times 1000 \quad (1)$$

式中, R_{SA} 表示样品测量值, R_{PDB} 表示国际标准值。

3 结果与分析

3.1 水化学特征

河流水体温度夏季平均值 23.9℃, 秋季为 18.0℃; 水体 pH 值夏季在 7.24~ 9.37 之间, 平均值为 7.85; 秋季 pH 值在 7.45~ 8.05 之间, 平均值为 7.62. 水库温度表层平均值夏季为 25.1℃, 底部为 19.0℃; 秋季表层为 19.4℃, 底部为 17.0℃. 河流溶解氧夏季在 3.13~ 14.99 mg/L 之间, 秋季在 1.2~ 6.77 mg/L 之间; 水库上层水体 (≥ 10 m) 夏季溶氧在 1.73~ 14.99 mg/L, 而水库下部 10~ 30 m 范围溶解氧(除百花湖为厌氧环境外)平均值 2.44 mg/L, 秋季在 3.16~ 6.67 mg/L, 而水库下部 10~ 30 m 范围溶解氧平均值 3.4 mg/L.

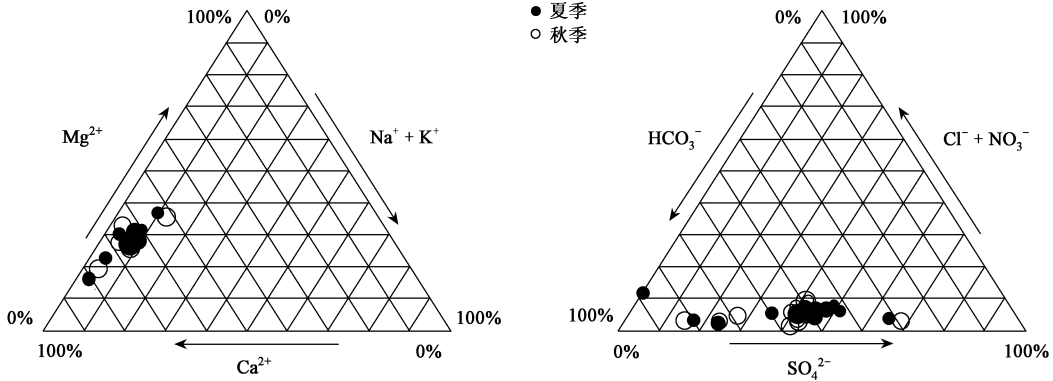


图 2 研究水体主要阴、阳离子组成的三角图

Fig. 2 Triangular diagrams for the major anions and cations in the Maotiao River

3.2 流域与水库碳酸钙的饱和指数

CaCO_3 的饱和指数 (saturation index, SI) 可以作为判定河水化学稳定性的指标^[17]. 其计算方法为:

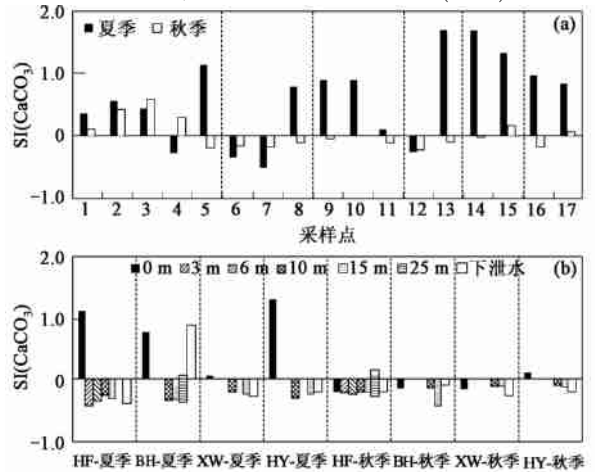
$$\text{SI}(\text{CaCO}_3) = \lg\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{sp}}}\right) \quad (2)$$

式中, $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 分别表示 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的活度; K_{sp} 为 CaCO_3 的溶度积. 当 $\text{SI} > 0$ 时, 溶液处于 CaCO_3 的过饱和状态, 在适宜条件下, 溶液可沉淀出固体 CaCO_3 , 故此时的水具有沉积性; 当 $\text{SI} < 0$ 时, 表示溶液中实有的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 含量小于饱和平衡时应有的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 浓度, 此时溶液处于碳酸钙未饱和状态, 这种水如果与固体 CaCO_3 相遇, 就会发生溶解作用, 故此时的水具有侵蚀性; 当 $\text{SI} = 0$ 时, 表示溶液中各种化合态的实有浓度等于该溶液饱和平衡时的应有浓度, 此时溶液恰好处于碳酸钙溶解饱和状态, 不会出现碳酸钙再溶解或沉淀的趋势, 故此时的水具有稳定性.

通过计算 CaCO_3 的饱和指数, 发现夏季猫跳河流域源头支流 4 号, 与百花湖下泄水, 流域 7 号点修文水库下泄水外均呈过饱和状态, 秋季除 1、2、3 号源

研究区属碳酸盐岩地区, 流域盆地的地质背景基本控制了水体化学主要特征. 从图 2 可以看出, 研究区阳离子组成主要落在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 一侧, 说明研究区内的水体中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主要的阳离子. 阴离子组成主要落在 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 这一侧, 夏季 HCO_3^- 含量处于 31.7%~ 88.1%, 平均值为 52.3%, SO_4^{2-} 含量处于 2.5%~ 11.9%, 平均值为 6.0%; 秋季 HCO_3^- 含量处于 29.1%~ 82.2%, 平均值为 53.5%, SO_4^{2-} 含量处于 2.6%~ 7.1%, 平均值为 5.3%. 表明研究区水体均属于碳酸盐岩为主的水体.

头与入乌江口处之外, 均呈不饱和状态. 对于水库而言, 夏季表层水体过饱和, 下层水体不饱和, 而秋季除红岩水库外, 其他均不饱和. 总体上, 从河流的上游向下游 CaCO_3 的饱和指数呈逐渐增大的趋势, 水库表层与底层变化明显, 呈现出季节变化差异(图 3).



图(a)中虚线表示大坝位置

图 3 流域河流与水库 CaCO_3 的饱和指数的季节变化

Fig. 3 Seasonal variation of SI in reservoirs and the drainage basin of the Maotiao River

3.3 溶解无机碳含量及其同位素组成

从图 4 可以看出,对于猫跳河流域的 DIC 含量而言,夏季以百花湖下泄水最高(2.84 mmol/L),红枫湖库区表层水最低(1.35 mmol/L),秋季则以源头最高(3.98 mmol/L),红枫湖库区表层水仍为最低(2.09 mmol/L). 河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值夏季以百花湖为较偏正,为 -5.14‰ , 7 号点河流最低,为 -10.33‰ , 平均值为 -8.63‰ . 夏季以源头 4 号支流较偏正,为 -6.93‰ , 6 号点最低,为 -13.06‰ , 平均值为 -9.01‰ . 河流、水库表层水体 DIC 含量及其同位素值的季节性变化最为明显,在水体表层, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 显示出明显的季节性差异.

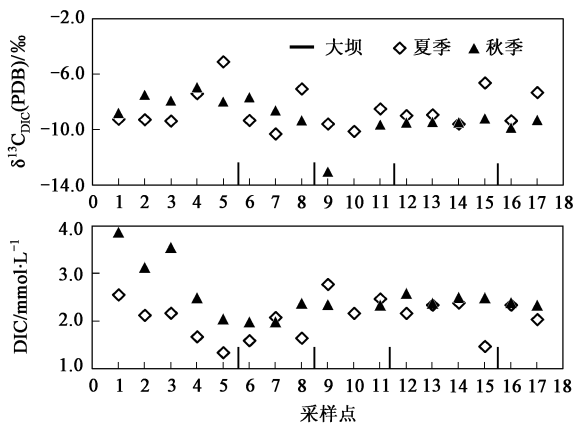


图 4 猫跳河 DIC 含量及其稳定同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

Fig. 4 DIC concentrations and its $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in river water along the Maotiao River

猫跳河流域各梯级水库的表层水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 较下泄水明显偏正,夏季变化较秋季变化明显. 表层水体的 CaCO_3 过饱和,下泄水呈现不饱和状态(图 5). 产生这种现象的原因由于表层光合作用吸收了大量的溶解 CO_2 , 下层水体由于光照强度不足,导致呼吸作用增强,释放 CO_2 , 同时下层水体中有机质的降解也会使得溶解的 CO_2 增加. 从而引起水体的 SI 上下逐渐减小.

在水柱剖面上,夏季表层水体 DIC 的平均含量为 1.76 mmol/L, 下层水体 DIC 的平均含量为 2.11 mmol/L; 秋季表层水体 DIC 的平均含量为 2.36 mmol/L, 下层水体 DIC 的平均含量为 2.36 mmol/L. 其中,夏季较秋季 DIC 含量垂直变化明显,表层和底层含量差异较大. 在水柱垂直剖面上, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 基本上是随着水深的增加而逐渐偏负,上层水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正. 夏季表层水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值为 -6.86‰ .

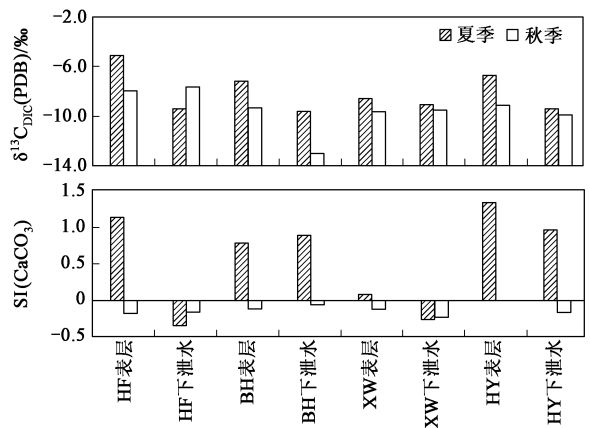


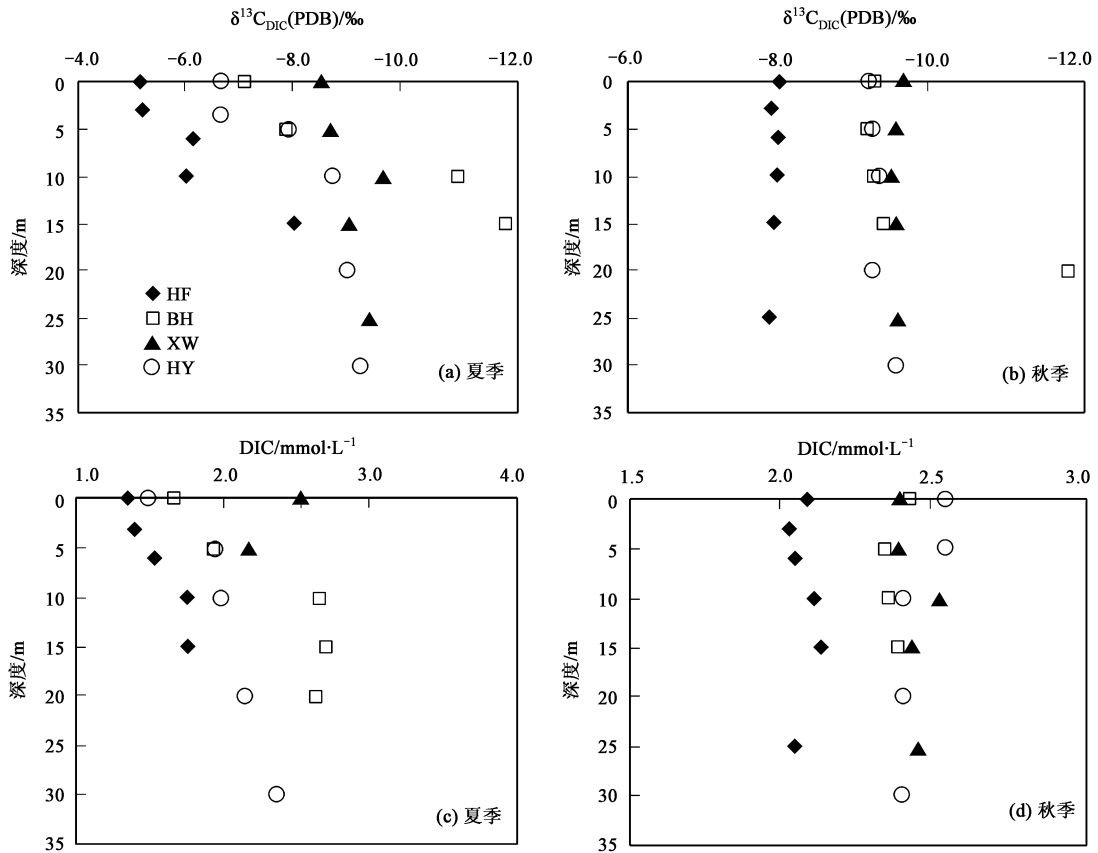
图 5 各水库表层水与下泄水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 CaCO_3 的饱和指数季节变化

Fig. 5 Seasonal variations of SI in the surface and release water of the reservoirs

秋季平均值为 -9.04‰ . 夏季底层水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负,平均值为 -8.53‰ , 秋季为 -9.11‰ ; 夏季表层水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值平均比底层水体偏正 1.67‰ , 秋季变化不大. 因此, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 比值显示出明显的季节性差异,夏季分层时上、下层水体间 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差异较秋季明显,如图 6.

4 讨论

研究表明水体溶解无机碳的同位素组成主要受以下 3 个方面因素影响: ①入库水体的 DIC 碳同位素组成; ②水-气界面 CO_2 交换; ③光合作用与呼吸作用^[17]. 由于猫跳河流域属于典型的碳酸盐岩区,其 DIC 的来源主要是流域碳酸岩石化学风化产物和流域输入的有机质分解释放的 CO_2 带入, 入库水体 DIC 的碳同位素组成主要受到输入水库中的河水和地下水的影响. 而一般说来,机械侵蚀以输送有机碳为主,化学侵蚀以输送无机碳为主^[6]. 研究报道: 乌江流域土壤有机质形成的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值冬季为 -19‰ , 夏季为 -16‰ , 流域碳酸盐岩风化形成的 DIC 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 $0\text{‰}\sim 2.0\text{‰}$ ^[17]. 其次,对于水-气界面的 CO_2 交换过程,大气 CO_2 溶于水中形成的 HCO_3^- 其 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 $0\text{‰}\sim 2.5\text{‰}$ ^[22,23]. 再次,水体内部生物光合、呼吸作用及有机质的降解矿化过程,也是影响水体中溶解无机碳的因素之一. 淡水中水生光合作用利用溶解 CO_2 合成有机碳的过程时存在大约为 $20\text{‰}\sim 23\text{‰}$ 的同位素分馏^[23-24], 从而使得剩余水体内的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成具有偏正趋势^[17, 25]; 而呼吸作用则使有

图6 各水库垂直剖面上的DIC含量及其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ Fig.6 Variations of DIC and its $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the reservoirs

机质分解产生呼吸作用 $\text{DIC}^{[25]}$, 该过程不存在较大的同位素分馏, 但有机质分解释放大量较轻的 ^{12}C , 可以使水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负 $^{[17, 22, 23]}$, 同时也增加水体 DIC 含量。

4.1 溶解无机碳含量及其同位素组成的时空分布特征

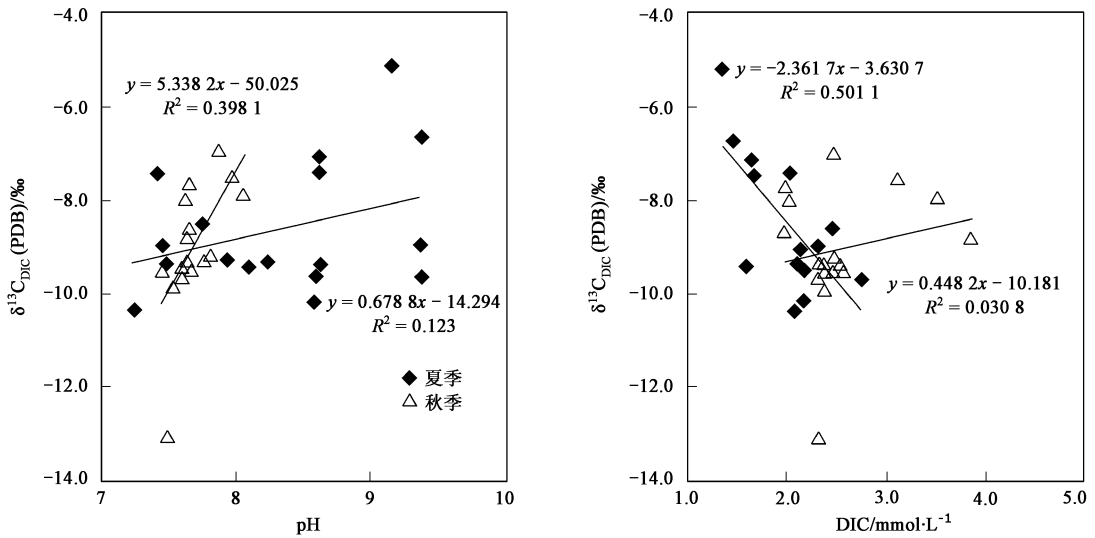
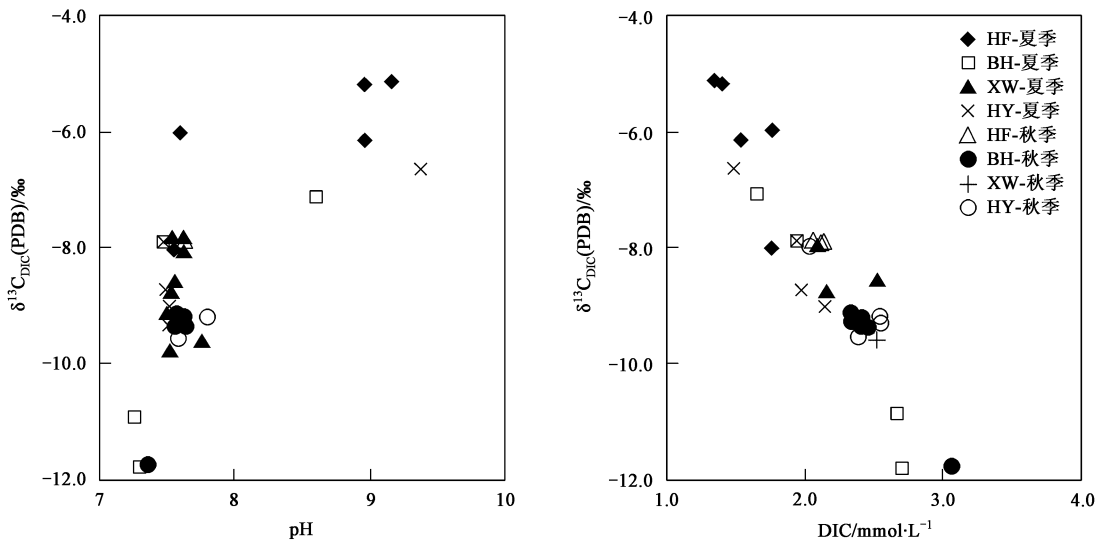
在本研究的观测期间, 河流水体夏季 DIC 含量及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈明显的负相关关系, 但在秋季则相关性较弱, pH 值则与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈较弱的正相关关系(图7)。总体上, 夏季的 pH 值, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较秋季高, 且夏季水体的 pH 值变化范围较秋季的更大。夏季 DIC 含量比秋季低。这可能因为: 首先, 丰水期入库水量增大, 对水库水体具有稀释作用, 使得其 DIC 含量较低; 其次, 夏季水-气界面的 CO_2 交换, 以及流域河流-水库表层水体 CaCO_3 的过饱和和沉淀(图3), 都可导致较 $^{12}\text{CO}_2$ 的释放进入水体中, 从而使得水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正; 第三, 由于夏季光照强度较强, 使得表层水体光合作用增强, 主要吸收无机碳中的 ^{12}C , 使得丰水期河流 DIC 含量降低, 同时也导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正。综合以上因素表明, 夏季新进水体降低水体的 DIC 含量, 但

不改变水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值; 水体的过饱和使得水-气交换对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值影响较小。所以光合作用是影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值季节变化的主要因子。

在垂直剖面上, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 随水体深度增加呈偏负趋势; 水体 DIC 含量随水深的增加逐渐上升, 这种趋势在夏季最为显著, 见图6。DIC 含量及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈明显的负相关关系, pH 值则与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈正相关关系, 见图8。这种现象在夏季较秋季更为明显。这一现象的原因在于: 随着秋季水体水温分层现象逐渐消失, 上下层水体混合, 在水库底部形成的吸呼作用 DIC 扩散致表层, 使得枯水期表层水体 DIC 含量增高, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负。由于水库水体垂直剖面上水温分层结构可以维持在整个夏季 $^{[13]}$, 有效限制了水库上、下水团的混合, 上下层水体交换不畅, 同时夏季为生物主要的生长季节, 这使得整个水柱剖面上 DIC 及其碳同位素组成发生显著差异(图6)。

4.2 水库拦截与溶解无机碳含量及其碳同位素组成的变化特征

已有研究报道, 水库拦截时间越长, 营养水平逐渐增高, 其演化水平越高 $^{[26]}$ 。水体 DIC 及其碳同位

图7 猫跳河流域水体 DIC 含量, pH 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的关系Fig. 7 Correlations of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ to DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ to pH along the Maotiao River图8 猫跳河流域水库 pH, DIC 含量与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的关系Fig. 8 Correlations of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ to DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ to pH in reservoirs along the Maotiao River

素组成受水库生物地球化学过程的影响也越大^[11]。从图4可以看出:由于受到梯级水坝拦截, DIC 含量从上游到下游整体呈减少趋势, 碳同位素值则逐渐偏负。由于受水坝拦截的影响, 进入库区水势相对平缓, 水量较大, 加之水库内部水生植物的光合作用, 因此, 必将对河流进来的 DIC 含量起到稀释的作用。但是, 由于水库内部过程的影响, 表层主要以光合作用为主, 而下层是以呼吸作用为主, 导致表层水体的 DIC 含量较下层低, 见图6。这一现象随着河流远离库区而不断减弱, 但是到了下一级水坝, 经过拦截之后, 又会出现相同的情况。同时在水库表层由于

CaCO_3 的过饱和也会降低溶解 CO_2 的量。因此, 由图4和图5可以看出, 水坝的拦截对于 DIC 含量的影响也同样显示出梯级效应。

由于上游到下游 CaCO_3 的过饱和, 即可能导致碳酸钙的大量沉淀, 同时支流河水的不断汇入, 向下游河水流速逐渐变得和缓。水体内部植物光合作用不断的加强, 吸收溶解态 CO_2 的量逐渐增大, 同时这也成为河水 DIC 含量向下游减少的一个重要原因。在垂直剖面上, 表层水体中碳酸钙的 $\text{SI} \geq 0$ (图3), 表明表层水体受光照的影响, 光合作用使得大量的 CO_2 被吸收; 而下层水体却 < 0 , 由于受到下层水

体中的有机质的降解,增加了水体中的溶解 CO_2 的浓度. 在每一个水坝之前, 作为一段河流而言猫跳河流域 DIC 向下游都是呈现出逐渐降低的趋势, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值也出现相应的偏负. 由于各水库均为中下层泄水, 下层水体由于受到呼吸作用导致溶解 CO_2 量的增加, 进而促使下泄水的 CaCO_3 的不饱和.

5 结论

(1) 天然河流被拦截形成片断化的“蓄水河流”后, 河流水化学性质发生了变化. 研究表明, 猫跳河流域河流-水库体系中的阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主, 河流拦截后水化学特征发生了显著的变化. 总体上, 研究结果可以表明: 水坝拦截对于河水中碳具有显著的拦截改造作用.

(2) 夏季光照较强, 光合作用优先使用 ^{12}C , 残余水体富集 ^{13}C , 秋季有机质降解强烈, 使得残余水体亏损 ^{13}C ; 对于水库而言, 水体表层 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较水库底层偏正, 这一结果在夏季尤为明显, 说明光合作用是影响水库水体的碳同位素组成的主要因素.

(3) 猫跳河流域的水体中溶解无机碳(DIC)及其同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)组成总体特征表现为: DIC 含量从上游至下游呈现逐渐降低的趋势, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值从上游至下游呈逐渐偏负的趋势. 猫跳河流域表层碳酸钙的饱和指数从上游至下游是逐渐增大. 上述结论表明流域内水体中 DIC 主要受流域碳酸盐岩风化影响为主, 同时水坝建成对于河流生源要素 C 具有一定的拦截改造作用.

致谢: 对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耿龙年工程师、安宁工程师在样品分析及文章撰写过程中给予的帮助表示衷心感谢!

参考文献:

[1] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, **282**(4): 401-450.

[2] Ittekkot V. Global trends in the nature of organic matter in the river suspensions[J]. *Nature*, 1988, **332**: 436-438.

[3] Amiotté S P, Aubert D, Probst J L, *et al.* $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France) [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**: 129-145.

[4] Wu Y, Zhang J, Liu S M, *et al.* Sources and distribution of carbon with in the Yangtze River system [J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2007, **71**: 13-25.

[5] Chen J, Wang F, Xia X, *et al.* Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chem Geol*, 2002, **187**: 231-255.

[6] 姚冠荣, 高全洲, 黄夏坤, 等. 西江下游溶解无机碳含量变化及其稳定同位素示踪 [EB/OL]. 中国科技论文在线 (<http://www.paper.edu.cn>).

www.paper.edu.cn).

[7] 蔡德陵, 李红燕, 周卫建, 等. 无定河流域碳氮同位素研究 [J]. *地球化学*, 2004, **33**(6): 619-626.

[8] Miyajima T, Yamada Y, Wada E, *et al.* Distribution of greenhouse gases, nitrate, and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Lake Biwa: Implications for hypolimnetic metabolism [J]. *Biogeochemistry*, 1997, **36**: 205-221.

[9] Dynesius M, Nilsson C. Fragmentation and flow regulation of river systems in the northern third of the world [J]. *Science*, 1994, **266**(4): 753-762.

[10] 叶守泽, 夏军, 郭生练, 等. 水库水环境模拟预测与评价 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 1998.

[11] 王兆卯 (译). 蓄水河流对环境的影响 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.

[12] Wu J, Huang J, Han X. Three Gorges Dam: Risk to ancient fish [J]. *Science*, 2003, **302**: 1149-1150.

[13] Friedl G, Teodoru C, Wehrli B. Is the Iron Gate I reservoir on the Danube River a sink for dissolved silica? [J]. *Biogeochemistry*, 2004, **68**: 21-32.

[14] Masahide W, Shuichi W, Yutaka W W, *et al.* Temporal change of dissolved inorganic carbon in the subsurface water at station Knot (44N, 155E) in the Western North Pacific Subpolar region [J]. *Journal of Oceanography*, 2004, **61**: 129-139.

[15] Barth J A C, Veizer J. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 107-128.

[16] 王雨春, 朱俊, 马梅, 等. 西南峡谷型水库的季节性分层与水质的突发性恶化 [J]. *湖泊科学*, 2005, **17**(1): 54-60.

[17] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.

[18] Milliaman J D. Blessed dams or damned dams? [J]. *Nature*, 1997, **386**: 325-327.

[19] 吕迎春. 贵州喀斯特地区水库中 CO_2 , CH_4 , N_2O 的产生与释放研究——以红枫湖、百花湖为例 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2007.

[20] 朱俊, 刘丛强, 王雨春, 等. 乌江渡水库中溶解硅的时空分布特征 [J]. *水科学进展*, 2006, **17**(3): 330-333.

[21] 刘义州. 猫跳河梯级电站型式各异的坝型简介 [J]. *贵州水力发电*, 1996, **26**(5): 10-16.

[22] Wachniew P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland [J]. *Chemical Geology*, 2006, **233**(3-4): 293-308.

[23] Hillier J F, Hillaire M C, Rondeau B. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River—isotopic and chemical constraint [J]. *Chemical Geology*, 2002, **186**(1-2): 117-138.

[24] Myrbo A, Shapley M D. Seasonal water column dynamics of dissolved inorganic carbon stable isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in small hardwater lakes in Minnesota and Montana [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**: 2699-2714.

[25] Aucour A M, Sheppard S M, Guyomar O, *et al.* Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhone river system [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**: 87-105.

[26] 朱俊. 水坝拦截对乌江生源要素生物地球化学循环的影响 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.