河—库连续体中溶解性无机碳及其同位素的时空分异特征——以澜沧江云南段为例*

袁 博¹, 吴 巍¹, 郭梦京¹, 周孝德^{1**}, 谢曙光²

(1: 西安理工大学西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安 710048)

(2: 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘 要: 河流及水库等水生态系统中的溶解性无机碳(DIC)是全球碳循环与大气、陆地和海洋之间碳相互作用的重要组成部分. 以澜沧江云南段上游天然河段及下游梯级水库群形成的连续体为研究对象, 分析了河—库连续体表层水体中水化学特征、溶解性无机碳浓度及其碳同位素时空分布特征. 研究表明: 河—库连续体水体中溶解无机碳(DIC)及其同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)组成特征总体表现为: DIC 浓度丰水期较低, 枯水期较高, 平均值分别为 2.59 ± 0.44 和 3.30 ± 0.37 mmol/L; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值丰水期偏负、枯水期偏正, 平均值分别为 $-8.52\text{‰} \pm 0.38\text{‰}$ 和 $-6.95\text{‰} \pm 0.53\text{‰}$, 与自然河流的季节变化特征相似. 水体 DIC 来源主要包括土壤及水体有机质分解生成的 CO_2 、碳酸盐风化和水—气界面 CO_2 的交换过程. 澜沧江河—库连续体中 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成的时空异质性特征与流域岩性、土壤生物地球化学过程以及微生物活动强度等均有较大关系. 当前, 澜沧江梯级水库群建库时间短, 梯级联合运行下调度复杂, 水文条件多变, 梯级水库对河流重要生源要素——碳累积影响方面的“水库效应”还不明显.

关键词: 澜沧江; 溶解性无机碳; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; 梯级水库; 河—库连续体

Spatio-temporal variations of dissolved inorganic carbon and its isotopes in river-reservoir continuum: A case study on Yunnan Section of the Lancang River*

YUAN Bo¹, WU Wei¹, GUO Mengjing¹, ZHOU Xiaode^{1**} & XIE Shuguang²

(1: State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P.R. China)

(2: College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, P.R. China)

Abstract: Dissolved inorganic carbon (DIC) in river and reservoir aquatic ecosystems is an important component of global carbon cycle and the interaction among atmospheric, terrestrial and marine carbon. The hydrochemical characteristics, dissolved inorganic carbon concentration, and spatial and temporal distribution characteristics of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the surface water of the natural reach and cascade reservoirs in Yunnan Section of the Lancang River were analyzed. The results show that the composition of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the river-reservoir continuum was generally characterized by lower DIC concentration in wet season and higher in dry season, with the mean values of 2.59 ± 0.44 and 3.30 ± 0.37 mmol/L, respectively and negative value of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in wet season and positive in dry season, with the mean values of $-8.52\text{‰} \pm 0.38\text{‰}$ and $-6.95\text{‰} \pm 0.53\text{‰}$, respectively. The changing characteristics in the Lancang River were similar with the natural rivers. The sources of DIC in water body mainly include CO_2 generated by decomposition of organic matter in soil and water body, weathering of carbonate and CO_2 exchange at water-atmosphere interface. The temporal and spatial heterogeneity of DIC concentration and the composition of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in river-reservoir continuum is closely related to the lithology of river basin, soil biogeochemical process and microbial activity. At present, the Lancang River cascade reservoirs are short in construction age, complex in operation and changeable in hydrological conditions. The ‘hydrological effect of reservoir’ of cascade reservoirs on the accumulation of carbon, the important biogenic elements, is not obvious.

* 2019-04-30 收稿; 2019-06-22 收修改稿.

国家自然科学基金项目(91747206)资助.

** 通信作者; E-mail: zhoudx@mail.xaut.edu.cn.

Keywords: Lancang River; dissolved inorganic carbon; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; cascade reservoir; river-reservoir continuum

河流是联系陆地与海洋生态系统的主要纽带,水体中携带的溶解性有机质(DOM)的迁移转化是维持不同尺度下地表水营养盐平衡、碳平衡、沉积物平衡的关键组成部分,并在很大程度上控制着水生态系统的功能^[1]. 河—库生态系统是碳(C)、氮(N)、磷(P)等生源物质的重要“源汇”转化场所^[2];碳作为所有水生生物必需的生源要素,也是水生生物地球化学研究中最关注的元素之一^[3]. 溶解性无机碳(DIC)作为河流及水库等淡水系统中最丰富的无机形态碳^[4],是全球碳循环与大气、陆地和海洋之间碳相互作用的重要组成部分^[5]. DIC与溶解性有机碳(DOC)之间耦合关系与相互转化在影响水体中光合作用及呼吸作用、有机质的氧化分解、水体养分的生物有效性以及作为微生物底物重要来源等方面发挥着重要作用^[6]. 在阐明碳在大气—陆地—海洋系统中的循环机制方面,之前的研究已经认识到在河流等地表水输移过程中确定DIC来源和归宿的重要性^[7-8]. 通过水体中DIC($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)和DOC($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$)浓度和碳同位素的组成可以确定这些体系中溶解性碳的种类和浓度^[9].

湖泊与水库等通常是作为单独的河流溶解性碳输移实体来进行研究的,而针对河流—水库/湖泊等连续体中溶解性碳的输移机制仍然缺乏深入探索^[4]. 河流是单一的水流传输通道或是包括河漫滩在内的一个更大的河网系统^[10]. 因此,在不考虑河网内有湖泊或水库存在的情况下,河流中碳的输移主要按照从源头到河口的连续统进行研究^[11-12]. 然而,河流和水库形成的组合体应被视为水—陆两相耦合的碳输移通道和反应系统^[13]. 因此,应将河网中水库对碳的滞留及转化过程涵盖在内,以量化河流—水库连续体的生物地球化学作用. 当前国内外大多数对溶解性碳动力学研究都集中在寒带和温带地区^[14-15],其结论可能并不一定反映出热带及亚热带流域的研究结果^[14],且大部分研究仍集中在单一湖泊/水库上,鲜有针对大型河流(流域面积>200 km²)上的梯级水库DIC来源和时空变化特征的研究.

在水利工程梯级开发引发的河—库连通性阻隔的背景下,针对河—库系统生物地球化学循环的研究越来越受关注,这已经成为水利、环境及地球科学新兴的交叉研究前沿. 梯级水库中DIC的生物地球化学循环与单级水库/湖泊在影响因素和累积效应上存在显著差异,对其生物地球化学过程的认识还很有限^[16]. 澜沧江—湄公河作为亚洲最大国际河流,其水资源利用和生态环境影响备受下游国家关注^[17],而澜沧江云南段作为中国西南地区河流水电开发的重要基地,其干流集中了若干不同建成时期、不同污染来源、不同调节方式的水库,但对其DIC来源及归趋特征的研究鲜有报道. 基于此,本研究以西南地区梯级开发重点河流——澜沧江云南段河流—梯级水库连续体为研究对象,通过识别DIC在水体中的浓度输移变化特征和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 同位素组成,确定控制DIC动力学的主要来源、输移转化的地球化学过程及驱动因素,探讨在不同水文时期水库在河—库连续体中溶解性碳输移的源汇机制,对维护河流生态健康和促进流域生态环境管理具有重要研究价值.

1 研究方法 & 材料

1.1 研究区概况

澜沧江—湄公河发源于青藏高原唐古拉山的格尔吉河和鄂穆楚河,两河自青海入西藏昌都汇合后成澜沧江,干流全长约4500 km,在中国境内全长2179 km,流域面积约164800 km²,多年平均径流量475 km³,天然落差约4583 m. 澜沧江云南段自云南省维西县入省境,于勐腊县出境入老挝,全长1240 km,区间流域面积90200 km²,落差1780 m,平均比降1.45‰. 澜沧江云南段主要地形特点为多高山峡谷,沟谷多呈V字形,随着河流深切谷底,高差悬殊,峰谷相对高差超过1000 m. 下游滇西南地区丘陵和盆地交错,属于亚热带或热带季风气候,干(11月—次年4月)、湿(5—10月)两季分明,约85%的降水量集中在湿季^[18]. 自上而下较大的支流有沱江、黑惠江(漾濞江)、罗扎河、小黑河、小黑江(威远江)、黑河(扎糯江)、罗梭江(补远江)、南腊河等. 根据澜沧江梯级水电开发规划将云南段分为上游、中游和下游段,上游段长约489 km,天然落差1036 m,规划有1库7级水电站,自上而下依次为古水、乌弄龙、里底、托巴、黄登、大华桥和苗尾,总装机容量为9580 MW. 中游段有1库4级水电站,自上而下分别是功果桥、小湾、漫湾和大朝山,总装机容量8110 MW. 下游段按照1库4级规划,自上而下分别为糯扎渡、景洪、橄榄坝和勐松,勐松电站目前开发条件不太确定,

其余 3 个电站合计装机容量 8360 MW,截止 2018 年已建成 7 级水电站,已建成水电站主要信息见表 1.

表 1 澜沧江云南段已建梯级水电站主要指标

Tab.1 Main characteristics of cascade hydropower stations in Yunnan Section of Lancang River

主要技术指标	苗尾	功果桥	小湾	漫湾	大朝山	糯扎渡	景洪
水库控制面积/万 km ²	0.13	0.33	1.61	0.12	0.65	2.37	0.44
平均流量/(m ³ /s)	960	985	1210	1230	1340	1730	1820
坝高/m	131	130	300	126	110	254	118
水库水面面积/km ²	—	16.72	189.10	23.60	26.25	320.00	32.81
回水长度/km	60	52	178	70	80	210	105
正常蓄水位/m	1408	1319	1236	994	895	807	602
有效库容/(×10 ⁸ m ³)	165	120	9900	257	367	12300	249
总库容/(×10 ⁸ m ³)	686	510	14560	920	933	22400	1233
装机容量/MW	1400	750	4200	1500	1350	5500	1500
调节性能	周调节	日调节	多年调节	季调节	季调节	多年调节	周调节
蓄水时间	2016 年	2011 年	2008 年	1993 年	2001 年	2014 年	2008 年
水体滞留时间/a	0.02	0.01	2.36	0.78	0.30	1.87	0.40
水库营养状况	贫营养	贫营养	贫—中营养	中营养	中营养	贫营养	中营养
首台机组发电时间	2018 年	2011 年	2009 年	1993 年	2001 年	2012 年	2008 年

1.2 样品采集及预处理

本研究共计采样 2 次,分别于 2018 年 8 月 11 日—25 日和 2019 年 1 月 14 日—25 日从澜沧江入云南省界沿程向下游采样(图 1)。澜沧江云南段上游规划河段比降较大,水流湍急,该河段未开设航道,在无船只的情况下,从桥梁或岸边以及尽可能远离河岸线的地方采集样品,该河段设置 9 个采样断面,分别为盐井(YJ)、古水(GS)、云岭(YL)、乌弄龙(WNL)、里底(LD)、白济汛(BJX)、托巴(TB)、黄登(HD)和大华桥(DHQ)。下游梯级水库河段采用走航船进行采样,根据水库形态结构和支流分布情况,从库尾到坝前将各水库依次划分为河流区、过渡区和湖泊区,按照水库回水长度和现场采样情况在每个分区设置 1~2 个采样断面;同时考虑支流的影响,分别在功果桥水库泄江(BJ)、小湾水库黑惠江(HHJ)和糯扎渡水库威远江(WYJ)等有大型支流汇入的主库区回水以上约 1.5 km 处设置采样断面。其中,苗尾库区设置 3 个采样断面(MiaoW1~MiaoW3),功果桥库区及支流设置 5 个采样断面(GGQ1~GGQ4,BJ),小湾库区及支流设置 8 个采样断面(XW1~XW7,HHJ),漫湾库区设置 8 个采样断面(MW1~MW8),大朝山库区及支流设置 5 个采样断面(DCS1~DCS5),糯扎渡库区及支流设置 10 个采样断面(NZD1~NZD9,WYJ),景洪水库设置 5 个采样断面(JH1~JH5),景洪水库下游橄榄坝(GLB)和勐腊(ML)分别设置 1 个采样断面。每个采样断面分别在距离河流左、右岸约 10 m 及河道中心布设采样点,将断面左、中、右所采水样混合后作为断面代表水样,每个断面采集 3 瓶混合水样作为平行样待测。

现场采用便携式有机玻璃采水器采集水面以下 0.5 m 水样,用 450℃ 预灼烧 Whatman GF/F 微孔滤膜过滤 200 mL 滤液于棕色聚乙烯瓶中保存,聚乙烯瓶采样前冲洗 3 次,加饱和 HgCl₂ 抑制微生物活性,不留气泡,采用 Parafilm 封口膜密封保存于 4℃ 车载冰箱,用于 δ¹³C_{DIC} 测定。另取 200 mL 滤液装入预酸洗的玻璃瓶中,密封冷藏,所有样品分析测试均在采样后两周内完成。

1.3 水体理化指标及 δ¹³C 同位素分析

采用 YSI EXO2 便携式多参数水质监测仪(YSI Inc., Yellow Springs, OH) 现场测定水温(T)、溶解氧(DO)、pH、电导率(EC)和氧化还原电位(ORP),并在测定前用 YSI 配套标准液对仪器进行调试和校准,仪器测试精度分别达到 0.01℃、0.01 mg/L、0.01、0.001 mS/cm 和 1 mV。采用 0.02 mol/L 盐酸化学滴定法测定碱度,用甲基橙作为指示剂,以 HCO₃⁻ 浓度计算碱度,水体 DIC 的浓度通过 pH 值和碱度换算得出结果。阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺)浓度的测定使用 IRIS(HR)型全谱制度等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES,TJA,美国),阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻)浓度的测定使用 ICS-1100 型离子色谱仪(Dionex,美国)测定,测试精度优于

图1 澜沧江云南段研究区及采样点(盐井(YJ)、古水(GS)、云岭(YL)、乌弄龙(WNL)、里底(LD)、白济汛(BJX)、托巴(TB)、黄登(HD)和大华桥(DHQ))

Fig.1 Study area and sampling sites in the Yunnan Section of Lancang River

0.5%. 未过滤水样用于测量总氮(TN)和总磷(TP)浓度,其中TP浓度采用总磷分析仪(IL 500, Hach)测定,TN浓度参照《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的方法进行测定. 铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)、亚硝态氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)浓度采用流动分析仪(SKALAR San++, 荷兰)测定,DOC浓度采用TOC分析仪(Elementar Vario TOC, 德国)测定.

溶解性无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)采用 Atekwana 等^[19]的方法测定,水样带回实验室后注入已抽真空并放有浓磷酸和小磁棒的玻璃瓶中,50℃水浴加热,采用高真空线萃取,冷阱分离,收集纯 CO_2 气体再用气体稳定同位素质谱仪(MAT252/253)测定 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. 测定的值以千分比为单位(‰),分析误差 $\leq \pm 0.1\text{‰}$. 溶解性有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$)采用熔封石英管高温燃烧法测定^[19],取适量预处理样品(约含0.5~1.0 mg C)与2 g 线装CuO混合装入石英管内,经真空线系统抽真空后熔封,于马弗炉内850℃下燃烧5 h,缓慢待冷却后,导出 CO_2 ,经纯化系统纯化后使用气体稳定同位素质谱仪(MAT252/253)测定 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$. 有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 对应国际标准V-PDB(Vienna PeeDee Belemnite),以国际纤维素样标IAEA-C3($\delta^{13}\text{C} = -24.91\text{‰}$)为参考标准,分析误差 $\leq \pm 0.2\text{‰}$. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 的计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 10^3 \quad (1)$$

式中, R_{sample} 表示测量样品的 C 同位素比值, R_{standard} 表示国际标准 C 同位素比值.

2 结果

2.1 澜沧江梯级河段水化学特征

本研究采样监测数据显示上游规划河段与下游梯级水库河段中水体的基本理化性质在河流纵向上变差不大(表 2),7 个水库水体 pH 值在 7.70~8.95 之间,平均值为 8.43,总体呈弱碱性,显示了碳酸盐岩溶解对河流水化学的影响;枯水期 pH、EC 和 ORP 均高于丰水期,而 DO 低于丰水期,这主要是因为雨季澜沧江干流径流较大,通过雨水补给的径流源中离子浓度高和 pH 较低,旱季的雨水径流补给较少,下游库区周边泥沙入河负荷也减少,从而使得梯级水库河段形成的缓流水体水质浊度相对较低. 河段主要的阴离子浓度次序依次为: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,阳离子的浓度次序依次为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. 由水化学 Piper 图(图 2)可知,7 个水库中主要阴离子为 HCO_3^- (约占阴离子总量的 73%);丰水期和枯水期主要阳离子没有明显差异($P > 0.05$), Ca^{2+} 为主要阳离子(占阳离子总量的 63%),水体离子化学分布较为集中,阳离子主要组成落在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 一侧,阴离子主要靠近 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 一侧,这表明研究区水体属于 $\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^-$ 型以碳酸盐岩为主的水体^[20]. 研究河段水体中总溶解性阳离子当量浓度(TZ^+)的变化范围为 2.83~3.66 meq/L,平均值为 3.35 meq/L,阴离子当量浓度(TZ^-)的变化范围为 2.63~3.62 meq/L,平均值为 3.20 meq/L,均远高于世界主要河流的平均值 1.25 meq/L. 与陶正华等^[21]之前的研究相比,澜沧江中下游梯级河段的阴、阳离子当量浓度均有所升高,受梯级开发等人类活动的影响, Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 等离子浓度增加明显. 澜沧江云南段各梯级水库基本的运行方式为“冬蓄夏放”,雨季水位较低,旱季水位较高,干流受降雨及农业生产活动影响较为明显. 丰水期上游来流量较大,离子主要来源于动物排泄和流域非点源过程,小湾、漫湾和景洪水库的部分河段及重要支流由于人口密度增大,工农业较为发达,非点源贡献增加,河流中离子浓度逐渐升高,而枯水期由于蓄水作用,水库水体停留时间较长,离子浓度有所降低.

表 2 研究河段及水库水体主要水化学参数

Tab.2 The major hydrochemical parameters in studied river reaches and reservoirs

季节	水库	T/ ℃	pH	EC/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DO/ (mg/L)	ORP/ mV	阳离子总量/ (mg/L)	阴离子总量/ (mg/L)
丰水期 (2018 年 8 月)	规划河段	25.2±0.6	8.3±0.3	381.0±30.5	8.3±0.3	171.0±8.7	105.0±2.3	197.0±15.5
	苗尾	26.3±0.3	8.4±0.1	352.0±10.0	7.8±0.1	179.0±6.2	113.0±0.5	213.0±2.9
	功果桥	26.0±0.2	8.1±0.1	363.0±5.7	7.7±0.1	188.0±3.6	115.0±0.8	209.0±3.8
	小湾	29.1±0.7	8.5±0.3	301.0±21.3	9.0±0.7	157.0±7.1	114.0±5.1	214.0±15.4
	漫湾	28.2±0.4	8.5±0.1	288.0±11.5	7.3±0.1	178.0±10.5	116.0±0.7	219.0±3.2
	大朝山	27.6±0.2	8.2±0.1	293.0±8.3	6.9±0.1	152.0±6.6	109.0±10.3	196.0±16.7
	糯扎渡	29.3±0.6	8.4±0.3	242.0±14.4	8.1±1.4	166.0±12.4	94.8±5.5	174.0±10.6
	景洪	28.9±0.1	8.5±0.1	257.0±3.3	6.7±0.7	198.0±4.6	112.0±3.1	203.0±5.1
枯水期 (2019 年 1 月)	规划河段	9.1±1.8	8.5±0.3	458.0±22.7	8.8±0.4	188.0±13.9	104.0±3.6	189.0±12.3
	苗尾	10.3±0.7	8.9±0.5	485.0±9.2	9.2±0.3	169.0±15.1	110.0±1.7	197.0±4.5
	功果桥	14.4±0.5	8.4±0.1	494.0±2.9	8.4±0.1	170.0±5.5	113.0±1.9	197.0±5.9
	小湾	17.4±1.1	8.6±0.1	343.0±10.6	7.7±0.4	197.0±14.8	114.0±9.9	198.0±10.1
	漫湾	17.2±2.1	8.4±0.2	394.0±13.1	7.2±0.4	178.0±19.1	111.0±2.1	210.0±5.5
	大朝山	19.8±0.2	8.6±0.1	398.0±3.0	7.5±0.2	216.0±14.2	106.0±6.9	209.0±22.9
	糯扎渡	21.7±1.5	8.4±0.3	362.0±13.7	7.5±0.5	183.0±12.7	92.0±4.6	178.0±9.1
	景洪	23.1±1.3	8.4±0.2	341.0±8.3	7.4±0.3	203.0±10.8	107.0±3.0	201.0±10.5

2.2 澜沧江梯级河段 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成的时空变化特征

在河流纵向梯度上,DIC 浓度在丰水期和枯水期的变化趋势接近,从上游天然河段到下游梯级水库群均表现为先升高再降低再升高的趋势(图 3a),丰水期的最高值出现在小湾库区河段,枯水期的最高值出现在

图2 澜沧江云南段水化学离子 Piper 图

Fig.2 Piper plot of hydrochemical ions in Yunnan Section of Lancang River

功果桥水库河段,分别为 3.38 和 4.05 mmol/L;丰水期和枯水期的最低值均出现在糯扎渡库区的上游河段,分别为 1.54 和 2.36 mmol/L. 在时间变化上,澜沧江梯级河段 DIC 在丰水期(8 月)的浓度为 1.54~3.38 mmol/L,平均值为 2.59 ± 0.44 mmol/L;枯水期(1 月)浓度为 2.36~4.05 mmol/L,平均值为 3.30 ± 0.37 mmol/L,枯水期 DIC 浓度明显高于丰水期. 总体来看,梯级开发河段的 DIC 浓度在丰水期和枯水期均高于上游规划河段,澜沧江云南段 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在丰水期较枯水期偏负(图 3b),介于 $-9.60 \sim -7.70\text{‰}$ 之间,平均值为 $-8.52\text{‰} \pm 0.38\text{‰}$;冬季枯水期则偏正,在 $-7.60\text{‰} \sim -5.70\text{‰}$ 之间,平均值为 $-6.95\text{‰} \pm 0.53\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 同位素组成与 DIC 浓度变化表现出相似的特征,夏季丰水期澜沧江梯级水库河段中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值明显低于冬季枯水期. 在河流纵向梯度上,除两个运行时间较长梯级水库:漫湾(26 年)和大朝山(18 年)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负外,其他河段及库龄较短的梯级水库整体变化比较平稳,澜沧江云南段 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值整体呈现微弱升高的趋势. 随着水库运行时间的延长, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值呈现偏负趋势,表层水体可能体现最为明显.

3 讨论

3.1 澜沧江梯级水库 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的物源辨析

澜沧江流域主要岩层为碳酸盐岩、碎屑岩、花岗岩及第四系沉积物等^[22],流域的地质特征对水体化学性质有重要影响^[22]. 河水中 DIC 的来源主要包括矿物溶解、大气沉降以及人为输入等,而矿物则主要包括碳酸盐类、硅酸盐类、蒸发岩类以及硫化物等,其中蒸发岩类最先溶解,碳酸盐类矿物次之,硅酸盐矿物最难溶解^[21]. 澜沧江云南段上游干流地层主要为前寒武纪岩石,该河段由于人类活动较少,DIC 的外源输入相对低,以水体自生 DIC 为主;而下游梯级河段人类活动逐渐增多,外源输入增加,且研究区内功果桥、小湾等水库流域及大型支流(黑惠江、威远江)发育了广泛的冲洪积地层,地层中可能含有大量的碳酸盐类岩石,碳酸盐风化过程会生成大量 HCO_3^- ^[22-23]. 硅酸盐类矿物风化过程会消耗水体中 H_2CO_3 ,同时会释放 HCO_3^- 离子进入水体,进而增加水体 DIC 浓度,这一过程很缓慢,在自然情况下,土壤 CO_2 只有很小部分直接溶解形成 DIC,可以忽略不计,因此主要通过参与碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化过程形成 DIC. 陶正华等的研究表明碳酸盐矿物风化、硅酸盐矿物风化和蒸发岩矿物溶解在澜沧江干流河水中阳离子中的占比分别为 64%~74%、11%~23% 和 10%~11%^[21],由此可见碳酸盐矿物风化是河流 DIC 浓度的主要贡献.

图3 澜沧江梯级河段水体中 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的时空变化
Fig.3 Spatial and temporal variations of DIC concentration and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the cascade reservoir reach of Lancang River

河流及水库水体中 DIC 主要以 4 种形式存在,即溶解态 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 H_2CO_3 。通常认为 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}] \geq 2:1$, 则河水 HCO_3^- 离子来自 CO_2 参与下的碳酸盐/硅酸盐矿物的化学风化作用;若 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}] < 2:1$, 则说明控制河水 DIC 来源的机制复杂^[24]。在本研究中,澜沧江梯级河段 HCO_3^- 离子与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子摩尔含量之比均小于 2 (均值为 1.64 ± 0.16), 由此推断澜沧江河一库连续体水体中 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可能存在多个潜在来源,其输入、输出及相关生物地球化学行为主要包括土壤微生物及水体有机质分解生成的 CO_2 、碳酸盐风化和水—气界面 CO_2 的交换过程,其他如降水作用和水体内部光合呼吸作用对河流 DIC 的影响可以忽略^[25-26]。

研究显示,土壤及水体有机质分解产生的 CO_2 随地表径流汇入河流的过程会显著提高水体 DIC 的浓度^[27]。澜沧江云南段大部分属于热带及亚热带季风气候,温暖潮湿,土壤微生物活动强烈,土壤有机质来源 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 主要由当地的植被作用类型 (C_3 和 C_4 植物) 所控制,在不考虑 C_4 植物贡献及有机质分解过程中碳同位素分馏作用情况下,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值为 -27‰ 左右,分解过程中土壤 CO_2 向大气扩散过程中产生同位素分馏,最多可产生 4.4‰ 的正向分馏^[28]。本研究选取最高值,因此土壤中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 -22.6‰ , 这一过程主要受季节和径流大小的影响。夏季土壤呼吸作用强烈,土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值接近,而冬季则向大气平衡过程偏移 ($-7\text{‰} \sim -10\text{‰}$) 相对偏正。大气 CO_2 与水体 DIC 的交换主要受控于水—气界面 CO_2 的分压差,大气 CO_2 和 水体 DIC 不断交换,平衡状态下,气体 CO_2 与水体中溶解的 CO_2 (aq)、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 存在碳同位素分馏作用,分馏系数与温度 ($T, ^\circ\text{C}$) 有关,其表达式为:

$$\varepsilon_{\text{aq-g}} = - (0.0049 \pm 0.003) T - (1.31 \pm 0.06) \quad (2)$$

$$\varepsilon_{\text{HCO}_3^-\text{-g}} = - (0.141 \pm 0.003) T + (10.78 \pm 0.05) \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}\text{-g}} = - (0.052 \pm 0.03) T + (7.22 \pm 0.46) \quad (4)$$

根据 Das 等^[28] 的研究结果,全球大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 -8.1‰ , 澜沧江夏季水体的平均温度约为 25°C , 此时 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与大气 CO_2 的碳同位素分馏系数分别为 -1.49‰ 、 7.38‰ 和 6.73‰ , 则平衡状态下水体中 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的同位素值分别为 -9.59‰ 、 -0.72‰ 和 -1.37‰ 。可以看出,不同形式的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 存在明显差别,平衡状态下水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大小取决于不同形式 DIC 的存在比例。澜沧江水体呈弱碱性, DIC 主要以 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 存在,根据水体的 pH 计算得到 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的比例^[25], 进而计算得出水—气界面 CO_2 平衡时 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在 1.3‰ 左右。

3.2 梯级开发河段 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化特征

与众多的研究结果类似,澜沧江梯级开发河段 DIC 浓度也表现为夏季丰水期明显低于冬季枯水期,这主要是因为澜沧江流域全年 85% 的降水都集中在 5—10 月,雨季径流大量输入导致河水被稀释,降低了 DIC 浓度。在河流纵向上,由于澜沧江干流大致呈南北走向,跨越多个温度带,上游河段海拔高、温度低,人类扰动对其影响小,导致河水中 DIC 浓度低,进入梯级开发河段后,随着气温升高和不同类型梯级水库的调节作用,使得 DIC 均呈现先升高后降低再升高的变化。在丰水期 HCO_3^- 随径流进入干流河道,但由于水库的稀释作用, DIC 浓度没有明显增加,同时,支流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的汇入导致下游一些砂岩区的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相对上游偏负,但河段整体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变幅较小^[22-23]。

河流 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的时空变化受多种因素影响,河流水电开发等人类扰动对其影响明显。就单一水库、湖泊及天然河流的研究中,喻元秀等^[30] 对乌江上游新建的洪家渡水库中 DIC 的研究发现,入库水体中 DIC 浓度低于出库水体,出库水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值比入库水体和库区水体均偏负 30% 以上;吴起鑫等^[31] 对长江三峡水库坝前水体的研究表明,和天然河流相似, DIC 浓度在夏季小于冬季,而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则是丰水期较枯水期偏负;赖冬荣等^[32] 对南昌市湖泊水体的研究表明 DIC 浓度在春季高于秋季, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 则是秋季更为偏正;Wachniew^[33] 对波罗的海第二大支流 Vistula 河的研究发现 DIC 浓度在高流量期最低,而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在洪水期为 -14.2‰ , 平水期为 -9.6‰ ;Cai 等^[34] 对密西西比河下游的研究发现 DIC 浓度在丰水期偏低,而枯水期较高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 则在枯水期偏正。针对梯级水库开发河流 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化,李晓东等^[35] 对嘉陵江干流梯级水库河段的 DIC 进行研究发现,在丰水期和枯水期 DIC 的平均浓度分别为 2.02 和 3.15 mmol/L, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分别为 -8.6‰ 和 -6.0‰ ;类似的还有刘丛强^[36] 对沅江水系舞阳河、清水江,贾国东^[37] 等对珠江流域西江和北江

河和梁翠翠^[27]对九龙江西溪河北溪的研究,这些研究均表明河流溶解性无机碳同位素的组成存在季节变化特征,DIC 浓度在枯水期高于丰水期,冬季的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正,本研究结果与其一致.然而,前述研究结果与乌江梯级水库^[16](洪家渡、东风和乌江渡)和猫跳河梯级^[38]研究中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的季节变化规律不同,乌江梯级和猫跳河梯级的研究结果表明,丰水期水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值普遍比枯水期偏正(表 3),这可能与梯级水库库龄、河流水化学特征及水库的营养状况有较大关系,澜沧江梯级水库中碳的循环转化机制及累积特征还有待深入研究.

表 3 不同流域河流中 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化情况
Tab.3 Changes of DIC concentration and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in different river basins

河流	DIC 浓度/(mmol/L)		$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}/\text{‰}$		河流梯级开发及建设情况	河流营 养状况	河流营养 数据参考
	丰水期	枯/平水期	丰水期	枯/平水期			
乌江干流梯级 ^[16]	2.21	2.39	-8.10	-9.08	梯级开发河段,电站运行时间长	中-富营养	2018 年中国 生态环境状 况公报 ^[45]
金沙江 ^[21]	—	—	-4.90	—	梯级规划河段	贫-中营养	
怒江 ^[21]	—	—	-3.40	—	梯级规划河段	贫营养	
澜沧江上中游 ^[21]	—	—	-4.80	—	梯级规划河段	贫营养	
珠江流域西江 ^[24]	1.99	1.94	-13.03	-11.75	梯级开发晚,以径流式小水电为主	中-富营养	
九龙江西溪 ^[27]	0.55	0.40	-10.17	-9.12	下游干流主要为径流式小水电	中-富营养	
九龙江北溪 ^[27]	0.84	0.61	-8.78	-7.80	下游干流主要为径流式小水电	中-富营养	
嘉陵江干流梯级 ^[35]	2.01	3.15	-8.60	-6.0	梯级开发河段,以径流式为主	中营养	
舞阳河 ^[36]	2.96	4.25	-9.7	-8.4	梯级开发晚,以径流式小水电为主	中-富营养	
清水江 ^[36]	1.23	2.23	-8.7	-5.9	梯级开发晚,以径流式小水电为主	富营养	
珠江流域北江 ^[37]	1.38	1.64	-12.77	-12.44	梯级开发晚,以径流式小水电为主	中营养	
猫跳河梯级 ^[38]	2.12	2.67	-8.60	-9.0	梯级开发最早,电站运行时间长	富营养	
澜沧江梯级(本研究)	2.59	3.30	-8.52	-6.95	梯级开发河段,径流-调节交叉	贫营养	
长江干支流 ^[39]	1.90	—	-7.70	—	支流众多,梯级建设复杂	中营养	
桂江 ^[40]	1.58	—	-10.69	—	梯级开发晚,以径流式小水电为主	贫-中营养	
密西西比河 ^[34]	1.600~3.450		-8.67~-5.96		—	—	
亚马逊河 ^[41]	0.374~0.700		-16.0~-11.0		—	—	
汉江(韩国) ^[42]	0.76	0.79	-10.9	—	—	—	
多瑙河 ^[43]	—	—	-11.3	-10	—	—	
科罗拉多河 ^[44]	—	—	—	<-6.9	—	—	

—表示无相关数据.

3.3 澜沧江梯级水库 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的驱动因素

3.3.1 流域地质环境因素对梯级河段 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成的影响 澜沧江云南段河-库系统表层水体中 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈负相关关系,其中以丰水期表现较为明显(图 4a). 这主要可能是一方面在湿季受区域降雨增多影响,澜沧江径流入库水量增大,水体的稀释作用使得 DIC 浓度明显较低;另一方面,澜沧江云南段干热河谷中夏季温度较高,土壤有机质的分解速率增大,随降雨径流携带进入水体的有机质也会增多,水库形成的缓流开阔水体,有机质作为碳源可以促进表层水体中浮游植物的光合作用,在将无机碳转化为有机碳过程中富含 ^{12}C 的无机碳会优先被藻类吸收,一般会导致表层水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正^[27]. 然而,澜沧江纵向岭谷区山高坡陡,梯级上中游河段土壤侵蚀严重,样品采集期间正值雨季,大量陆源有机质汇入河道,在其运移过程中氧化分解释放轻碳,湿热环境导致土壤微生物呼吸作用增强、水岩作用充分,硅酸盐矿物溶解速率增大^[21, 23]. 与此同时,澜沧江水体在雨季长期处于高浊状态,抑制了浮游植物光合作用中的碳转化效率,这些过程均会使表层水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 向负向偏移. 随着旱季澜沧江流域降雨量的减少和温度降低,土壤有机质分解速率减缓,小湾和糯扎渡等大坝大库的水温稳定分层现象也逐渐消失,水库底部呼吸作用形成的 DIC 可能受水库水体翻转及循环作用扩散到表层,使得枯水期表层水体 DIC 浓度增高,进而促使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正^[38],

针对水库垂向 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化还有待深入研究.

河段中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DIC 的负相关也表明水生呼吸作用对河流的 DIC 动力学有显著影响,这在以前温带地区的其他研究中也曾报道过^[46]. 与此类似, Dubois 等^[47] 的研究表明,与根据 1:1 混合土壤和碳酸盐来源的 DIC 估算的理论 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相比,密西西比河流域下游的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($-11.5\text{‰} \sim -7.0\text{‰}$) 明显偏负,并将其归因于有机质的呼吸作用,在密西西比河下游的无机碳库中加入了 ^{13}C 的耗尽碳. 土壤呼吸的 CO_2 作为贫 ^{13}C 来源之一也具有一定的影响,特别是在 8 月份强降雨时期,强降雨可能冲走澜沧江汇水区与让孔隙中积聚的高 ^{13}C 消耗 CO_2 ,并导致河道内 ^{13}C 整体下降. 这种效应在澜沧江中下游的亚热带/热带地区可能更明显,因为这些地区的土壤 CO_2 水平通常高于温带与高山地区^[47]. 河-库连续体中水化学参数对 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 也有显著影响, pH 与水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的关系研究表明(图 4b),碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 也有一定影响. 同时,澜沧江河湖连续体中的 DIC 动力学也可能受到碳酸盐风化作用的影响^[48],碳酸盐的风化过程会释放 Ca^{2+} 和/或 Mg^{2+} . 研究发现, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与研究区段 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度之间存在一定的相关关系, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的波动可能与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度变化的过程相同. 一般而言,风化作用作为是水域无机碳通量的主要驱动因素,尤其在低流量条件下具有显著影响^[48-49]. 在本研究中,枯水期期间所有水库的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 浓度偏高可能是高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 来源(如土壤碳酸盐风化)的 DIC 比例增加所致.

图 4 研究区表层水体不同季节 DIC 浓度和 pH 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的相关关系

Fig.4 The correlation between DIC concentrations, pH and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in surface waters of the study area in different seasons

3.3.2 生物地球化学机制驱动下河-库连续体中 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成的变化 水库 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的主要生物地球化学因素包括水库生产力与有机质的分解、水库水体与大气 CO_2 的交换程度、入库水体的 DIC 碳同位素组成、DIC 在水库中的滞留时间等^[16]. 研究表明,源于水库所在流域土壤有机质分解形成的 DIC 具有最负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值,而流域碳酸盐风化形成的 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最偏正. 对水-气界面的 CO_2 交换而言,大气 CO_2 溶于水形成的 DIC,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 $1.0\text{‰} \sim 2.0\text{‰}$,对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值改变较小. 对淡水湖泊碳循环过程的研究^[50] 表明,表层水体中浮游植物的光合作用和呼吸作用对 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化相互抵消,所以暂不认为其为控制 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的主要因素. 水体入库水体 DIC 的碳同位素组成主要源于河流径流携带和地下水交换过程,而库区周边土壤有机质的分解释放的 CO_2 和流域岩石风化也是 DIC 的一个主要来源.

DIC 滞留时间是水库 DIC 总量与损失速度的比值,其大小对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值有重要影响^[51]. 梯级水库中 DIC 总量主要取决于 DIC 浓度和水库库容,而 DIC 损失量包括水库水体与大气 CO_2 交换速度、碳酸盐矿物的沉淀和水库生物量高低等. 对于澜沧江梯级水库来说,水库 DIC 浓度与上游河段河水较为相近, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值差别也不大. 由于梯级水库的联合运行调度复杂,当前研究还无法得出澜沧江梯级水库群 DIC 准确的滞留时间,但通过水库河段与上游河段 DIC 浓度的对比可以看出,调节性能大的水库 DIC 滞留时间与水库水体

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 有较好的比例关系. 水库水体与上游河段 DIC 浓度差别越大, 水库中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化也越明显, 如小湾和糯扎渡水库.

受澜沧江梯级水库联合调度及电站错峰调节的影响, 冬季河流处于蓄水期, 水库水面面积增加, 库中水体的停留时间变长, 有利于水体中 DIC 与大气中 CO_2 之间建立同位素平衡, $^{12}\text{C}-\text{CO}_2$ 优先释放进入大气, 从而使水库水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值向正向偏移. 同时, 由于枯水期降水量减少, 水流变缓, 水体透明度提高, 滇西地区适宜的温度适合浮游植物生长, 光合作用大于呼吸作用, DIC 中 ^{12}C 优先被合成为有机质, 同样会使水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值向正向偏移, 这也是澜沧江干季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值高于湿季的原因.

3.3.3 梯级水电开发对河流 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 组成的影响 国内外环境水利学者对大型河流上梯级水利工程建设对径流、水温及常规水质的累积影响已经有诸多报道, 但包括水库自身调蓄能力、库龄、运行调度方式、水体停留时间、地质环境条件、库区周边的土地利用及植被覆盖情况对梯级河流物质循环的影响效应随着河流径流变化适应性利用和水库温室气体的研究, 最近几年才开始得到涉水工程学界的重视^[16-17, 27]. 澜沧江云南段梯级水库的建设, 改变了河流的水动力条件, 已建成的 7 个水库形成了首尾相接的水库群, 导致天然河段基本消失, 河流流速减缓, 生源物质及泥沙等被大坝截留在库中逐渐沉积或生物转化. 猫跳河流域梯级的研究表明, 水库的营养水平越高, 生物成因的 DIC 浓度贡献就越大, 从而水体内的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值越偏正^[38].

澜沧江云南段河-库连续体中 DIC 浓度在河流纵向上呈现复杂变化趋势, 与乌江流域的研究结果存在较大差异, 这可能主要是澜沧江梯级水库在河流纵向空间上建设时间的无序性所导致的^[16, 35, 38]. 云南段现已建成的自上而下“哑铃型”梯级水库布设模式也可能意味着其在碳循环累积影响并不严重, 上游多年调节型高坝水库(小湾)及下游多年调节型高坝水库(糯扎渡)中相对较高的 DIC 浓度和偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值随水库下泄水体分别进入其下一级水库(漫湾和景洪)的过程中, 并不一定会在空间上对其产生较强的累积影响, 相反 DIC 浓度可能会随着水流的稀释作用呈现沿程坦化或者衰减, 因此导致高坝大库下游的梯级中 DIC 的浓度并没有上游高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值也不会明显偏负. 同时, 本研究中发现, 水库水温与 DIC 浓度呈负相关, 即位于下游河段热带和亚热带的水库(糯扎渡和景洪), 河流水温越高其 DIC 浓度越低. 以水库为研究单元, 发现水体中 DIC 浓度为小湾 > 苗尾 > 功果桥 > 漫湾 > 大朝山 > 景洪 > 糯扎渡, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值则几乎相反, 为糯扎渡 > 景洪 > 大朝山 > 漫湾 > 苗尾 > 功果桥 > 小湾, 这表明澜沧江梯级水库 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的变化可能是水库水面面积及扩散系数、电站调节方式和调度运行共同作用的结果.

从时间分布来看, 由于澜沧江云南段所建梯级水库水体中 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的季节变化特征与许多自然河流和三峡水库坝前水体表现出一致性^[35], 而与乌江和猫跳河等较早建设梯级的结果差别明显^[16, 38]. 除地质背景差异外, 这可能与澜沧江梯级水库群建库时间短、联合运行条件下调度方式复杂和水文条件多变密切相关, 梯级电站的“水库效应”还没体现出来. 已有的研究表明^[51-52], 水库水体停留时间越长, 水体中营养物质生物地球化学循环的转化过程越强烈, 其演化和湖沼化水平也越高; 澜沧江云南段的梯级水库因停留时间较短, 水库内转化过程相对较弱.

4 结论

本研究对澜沧江云南段河-库连续体丰水期和枯水期水体中溶解性有机碳及其同位素的时空变化特征、物源特征及影响因素进行了分析. 研究表明, 澜沧江水体 DIC 浓度及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值存在显著的季节变化特征, 均为冬季(枯水期)高于夏季(丰水期). 丰水期 DIC 浓度明显低于枯水期, 主要可能是夏季上游流域降雨增多、入库水量增大所产生的水体稀释作用导致的; 丰水期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负的原因可能是夏季澜沧江纵向岭谷区湿热环境导致土壤微生物呼吸作用增强、水岩作用充分、碳酸盐矿物溶解速率增强; 丰水期澜沧江水体处于高浊状态, 抑制了浮游植物光合作用过程中碳的转化效率. 梯级水库的拦截后会导致河流水化学性质发生改变, 但本研究结果与前人研究所证实的自然河流的季节变化特征相似, 而与天然湖泊、库龄较长的水库不同, 这可能与澜沧江梯级水库纵向空间上建设时间无序、水库累积影响不显著、联合调度运行复杂和水文条件改变等因素有关, 综合表明澜沧江梯级水库群水体的“水库效应”并不明显.

5 参考文献

- [1] Gong Y, Yu ZG, Yao QZ *et al.* Seasonal variation and sources of dissolved nutrients in the Yellow River, China. *Int J Environ Res Public Health*, 2015, **12**: 9603-9622.
- [2] Bastviken D, Tranvik LJ, Downing JA *et al.* Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, 2011, **331**: 50.
- [3] Zhen X, Jun XY. Dissolved carbon transport in a river-lake continuum: A case study in a subtropical watershed, USA. *Science of the Total Environment*, 2018, **643**: 640-650.
- [4] Shin WJ, Lee KS, Park Y *et al.* Tracing anthropogenic DIC in urban streams based on isotopic and geochemical tracers. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(3): 1-11.
- [5] Marx A, Dusek J, Jankovec J *et al.* A review of CO₂ and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Reviews of Geophysics*, 2017, **55**(2): 560-585.
- [6] Battin TJ, Luyssaert S, Kaplan LA *et al.* The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, 2009, **2**(9): 598-600.
- [7] Mayorga E, Aufdenkampe AK, Masiello CA *et al.* Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. *Nature*, 2005, **436**(7050): 538-541.
- [8] Miller RL. Carbon gas fluxes in re-established wetlands on organic soils differ relative to plant community and hydrology. *Wetlands*, 2011, **31**(6): 1055-1066.
- [9] Ye LL, Wu XD, Liu B *et al.* Dynamics and sources of dissolved organic carbon during phytoplankton bloom in hypereutrophic Lake Taihu (China). *Limnological-Ecology and Management of Inland Waters*, 2015, **54**: 5-13.
- [10] Bouwman AF, Bierkens MF, Griffioen J *et al.* Nutrient dynamics, transfer and retention along the aquatic continuum from land to ocean: towards integration of ecological and biogeochemical models. *Biogeosciences*, 2013, **10**: 1-22.
- [11] Dubois KD, Lee D, Veizer J. Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2015, **115**(G2): 02018-11.
- [12] Iwata T, Suzuki T, Togashi H *et al.* Fluvial transport of carbon along the river-to-ocean continuum and its potential impacts on a brackish water food web in the Iwaki River watershed, northern Japan. *Ecological Research*, 2013, **28**(5): 703-716.
- [13] Tranvik LJ, Downing JA, Cotner JB *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6): 2298-2314.
- [14] Pacheco FS, Roland F, Downing JA. Eutrophication reverses whole-lake carbon budgets. *Inland Waters*, 2014, **4**(1): 41-48.
- [15] Ming C, Lai CC, Kuo HY *et al.* Long-term trends and dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in a subtropical reservoir basin. *Water*, 2017, **9**(7): 545.
- [16] Yu YX, Liu CQ, Wang FS. Dissolved inorganic carbon and its isotopic differentiation in cascade reservoirs in the Wujiang drainage basin. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(16): 1935-1941. [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. 科学通报, 2008, **53**(16): 1935-1941.]
- [17] Fan H, He D, Wang H. Environmental consequences of damming the mainstream Lancang-Mekong River: A review. *Earth-Science Reviews*, 2015, **146**: 77-91.
- [18] Cui BS, Yang ZF, Dong SK *et al.* eds. Interaction between major engineering construction and regional ecosystem change in longitudinal ridge-valley region. Beijing: Science Press, 2009: 5-30. [崔保山, 杨志峰, 董世魁等. 纵向岭谷区重大工程建设与区域生态系统变化交互作用. 北京: 科学出版社, 2009: 5-30.]
- [19] Atekawana EA, Krishnamurthy RV. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface water: Application of a modified gas evolution technique. *J Hydrol*, 1998, **205**(3/4): 265-278.
- [20] Li LJ, Li HB, Wang J. Analysis on hydrological and water quality character and their spatial and temporal distribution in Lancangjiang River. *Scientia Geographica Sinica*, 2002, **22**(1): 49-56. [李丽娟, 李海滨, 王娟. 澜沧江水文与水环境特征及其时空分异. 地理科学, 2002, **22**(1): 49-56.]
- [21] Tao ZH, Zhang D, Li XD *et al.* Chemical weathering in the three rivers (Jingshajiang, Lancangjiang, and Nujiang) Watershed, Southwest China. *Chinese Journal of Ecology*, 2015, **34**(8): 2297-2308. [陶正华, 张东, 李晓东等. 西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域化学风化过程. 生态学杂志, 2015, **34**(8): 2297-2308.]

- [22] Wu WH, Zheng HB, Yang JD *et al.* Chemical weathering of large river catchments in China and the global carbon cycle. *Quaternary Science Research*, 2011, **31**(3): 397-407. [吴卫华, 郑洪波, 杨杰东等. 中国河流流域化学风化和全球碳循环. 第四纪研究, 2011, **31**(3): 397-407.]
- [23] Huang L, Liu CQ, Benjamin C *et al.* Seasonal variation characteristics of weathering in the Three Rivers Basin, Southwestern China. *Earth and Environment*, 2015, **43**(5): 512-521. [黄露, 刘丛强, Benjamin C 等. 中国西南三江流域风化的季节性变化特征. 地球与环境, 2015, **43**(5): 512-521.]
- [24] Yao GR, Gao QZ, Huang XK *et al.* Variations of dissolved inorganic carbon and its stable isotopic tracing through the lower reaches of the Xijiang River, south China. Sciencepaper Online, 2006. [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. 中国科技论文在线, 2006.]
- [25] Lei YB, Yao TD, Zhang EL *et al.* Characteristics of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value in lakes on Qiangtang Plateau and its affected factors. *J Lake Sci*, 2011, **23**(5): 673-680. DOI: 10.18307/2011.0502. [类延斌, 姚檀栋, 张恩楼等. 羌塘高原湖水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值特征及影响因素分析. 湖泊科学, 2011, **23**(5): 673-680.]
- [26] Huang QB, Qin XQ, Liu PY *et al.* The impact of human activities to $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of karst groundwater and carbon sink in the upper and middle reaches of Wujiang river. *Quaternary Sciences Research*, 2016, (6): 1358-1369. [黄奇波, 覃小群, 刘朋雨等. 人为活动对乌江中上游段岩溶地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及碳汇效应的影响. 第四纪研究, 2016, (6): 1358-1369.]
- [27] Liang CC. The concentration and carbon isotope characteristics of dissolved inorganic carbon in Jiulong River tributaries and estuary [Dissertation]. Xiamen: Xiamen University, 2015. [梁翠翠. 九龙江干流-河口水体溶解无机碳含量及其碳稳定同位素地球化学特征[学位论文]. 厦门: 厦门大学, 2015.]
- [28] Das A, Krishnaswami S, Bhattacharya SK. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India; Sources of DIC and their magnitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, **236**: 419-429.
- [29] Zhang J, Quay PD, Wilbour DO. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(1): 107-114.
- [30] Yu YX, Wang FS, Wang BL *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). *Acta Mineralogica Sinica*, 2009, **29**: 268-274. [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. 矿物学报, 2009, **29**: 268-274.]
- [31] Wu QX, Han GL, Tang Y. Temporal and spatial variation of water chemistry and dissolved inorganic carbon isotope characterization in Three Gorges Reservoir. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(3): 654-661. [吴起鑫, 韩贵琳, 唐杨. 三峡水库坝前水体水化学及溶解无机碳时空分布特征. 环境科学学报, 2012, **32**(3): 654-661.]
- [32] Lai DR, Yan ZB, Chen YP *et al.* Dissolved inorganic carbon isotopes' characteristics and their influencing factors of lakes in Nanchang. *Journal of East China Institute of Technology: Natural Science*, 2012, **35**(2): 143-148. [赖冬蓉, 严兆彬, 陈益平等. 南昌市湖水可溶解无机碳与碳同位素特征及其影响因素分析. 东华理工大学学报: 自然科学版, 2012, **35**(2): 143-148.]
- [33] Wachniew P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland. *Chemical Geology*, 2006, **233**(3/4): 1-15.
- [34] Cai Y, Guo L, Wang X *et al.* Abundance, stable isotopic composition, and export fluxes of DOC, POC, and DIC from the Lower Mississippi River during 2006-2008. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(11): 2273-2288.
- [35] Li XD, Liu XL, Yang Z *et al.* Spatial and seasonal variation of dissolved inorganic carbon isotope compositions in the cascade reservoirs of the Jialing River. *Journal of Shanghai University: Natural Science Edition*, 2015, **21**(3): 286-293. [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. 上海大学学报: 自然科学版, 2015, **21**(3): 286-293.]
- [36] Liu CQ ed. Biogeochemical process and surface matter cycle: erosion and source element cycle in southwest Karst Basin. Beijing: Science Press, 2007: 169-193. [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. 北京: 科学出版社, 2007: 169-193]
- [37] Jia GD, Chen FJ, Deng WF. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon isotope in the Beijiang River. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2012, **37**(2): 365-369. [贾国东, 陈法锦, 邓文锋. 北江河水溶解无机碳同位素的季节变化. 地球科学: 中国地质大学学报, 2012, **37**(2): 365-369.]
- [38] Li GR, Liu CQ, Chen C *et al.* Dissolve inorganic carbon and its carbon isotope composition in cascade reservoir of the

- Maotiao River during summer and autumn. *Environmental Science*, 2009, **30**(10): 2891-2897. [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. 环境科学, 2009, **30**(10): 2891-2897.]
- [39] Li J, Liu CQ, Li LB *et al.* The impacts of chemical weathering of carbonate rock by sulfuric acid on the cycling of dissolved inorganic carbon in Changjiang River water. *Geochimica*, 2010, **39**(4): 305-313. [李军, 刘丛强, 李龙波等. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响. 地球化学, 2010, **39**(4): 305-313.]
- [40] Tang WK, Tao Z, Gao QZ *et al.* Biogeochemical processes of the major ions and dissolved inorganic carbon in the Guijiang River. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2099-2107. [唐文魁, 陶贞, 高全洲等. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程. 环境科学, 2014, **35**(6): 2099-2107.]
- [41] Druffel ERM, Bauer JE, Griffin S. Input of particulate organic and dissolved inorganic carbon from the Amazon to the Atlantic Ocean. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2005, **6**(3). DOI: 10.1029/2004GC000842.
- [42] Lee KS, Ryu JS, Ahn KH *et al.* Factors controlling carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon in two major tributaries of the Han River, Korea. *Hydrological Processes*, 2007, **21**(4): 500-509.
- [43] Pawellek F, Frauenstein F, Ján Veizer. Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**(21): 3839-3853.
- [44] Angradi TR. Trophic linkages in the lower Colorado river: Multiple stable isotope evidence. *Journal of the North American Benthological Society*, 1994, **13**(4): 479-495.
- [45] Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China. Bulletin on China's Ecological Environment in 2018, 2019. [中华人民共和国生态环境部. 2018 年中国生态环境状况公报, 2019.]
- [46] de Kluijver A, Schoon PL, Downing JA *et al.* Stable carbon isotope biogeochemistry of lakes along a trophic gradient. *Biogeochemistry*, 2014, **11**: 6265-6276.
- [47] Dubois KD, Lee D, Veizer J. Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River. *J Geophys Res Biogeosci*, 2010, **115**: 11.
- [48] Brook GA, Folkoff ME, Box EO. A worldmodel of soil carbon-dioxide. *Earth Surf Process Landf*, 1983, **8**: 79-88.
- [49] Marx A, Dusek J, Jankovec J *et al.* A review of CO₂ and associated carbon dynamics in headwater streams: a global perspective. *Rev Geophys*, 2017, **55**: 560-585.
- [50] Tank SE, Frey KE, Striegl RG *et al.* Landscape-level controls on dissolved carbon flux from diverse catchments of the circumboreal. *Glob Biogeochem Cycles*, 2012, **26**: 15.
- [51] Karim A, Dubois K, Veizer J. Carbon and oxygen dynamics in the Laurentian Great Lakes: implications for the CO₂ flux from terrestrial aquatic systems to the atmosphere. *Chem Geol*, 2011, **281**: 133-141.
- [52] Herczeg AL, Leaney FW, Dighton JC *et al.* A modern isotope record of changes in water and carbon budgets in a groundwater-fed lake: Blue Lake, South Australia. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**: 2093-2105.