喀斯特地区梯级水库建造对水化学分布的影响*

王万发¹, 钟君^{1**}, 李彩², 易沅壁¹, 陈赛男¹, 陈率¹, 郎赞超¹, 李思亮¹

(1: 天津大学表层地球系统科学研究院, 天津 300072)

(2: 淮阴师范学院城市与环境学院, 淮安 223300)

摘要: 为深入了解河流梯级筑坝对喀斯特地区河流水化学分布的影响, 于2017年1、4、7和10月别对乌江干流洪家渡水库(多年调节)、乌江渡水库(季调节)和索风营水库(日调节)3个具有不同滞留时间的水库进行水样采集, 分析入库水、坝前剖面水和下泄水的水化学特征, 探讨河流梯级筑坝对水化学分布及风化速率估算的影响。研究结果表明: 3个水库深层水比表层水 HCO_3^- 浓度分别高 12.9%、5.5% 和 8.0%, Ca^{2+} 浓度分别高 15.9%、2.4% 和 8.5%。河流梯级筑坝一定程度上改变了水体水化学组成, 从而影响碳酸盐岩风化速率估算。整体上, 洪家渡水库、索风营水库和乌江渡水库的全年风化速率变化范围分别为: $-1.7\% \sim 15.4\%$ 、 $-5.6\% \sim 1.1\%$ 和 $-0.3\% \sim 3.4\%$ 。河流筑坝作用对风化速率估算及主量离子浓度的影响: HCO_3^- 与 Ca^{2+} 浓度分布均为: 洪家渡水库 > 乌江渡水库 > 索风营水库, 这与水体滞留时间长短规律一致, 表明水体滞留时间影响着水化学的组成分布。同时水体离子浓度表现出明显的季节性差异, 丰水期各水库变化率明显大于枯水期。上述结论表明喀斯特地区河流连续筑坝后水化学组成及分布特征发生了一定程度改变, 影响流域化学风化速率的估算, 且影响程度随水体滞留时间延长而增大, 并受气温影响。因此, 今后在估算流域风化速率及探究水化学空间变化时应应对筑坝作用加以考虑, 以便更加准确地评估喀斯特流域岩石风化在全球碳循环中的作用。

关键词: 梯级水库; 水化学; 滞留时间; 风化速率; 喀斯特

The influence of cascade reservoir construction on water chemistry distribution in Karst area*

WANG Wanfa¹, ZHONG Jun^{1**}, LI Cai², YI Yuanbi¹, CHEN Sainan¹, CHEN Shuai¹, LANG Yunchao¹ & LI Siliang¹

(1: Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, P.R.China)

(2: School of Urban and Environment Science, Huaiyin Normal University, Huai'an 223300, P.R.China)

Abstract: In order to better understand the effect of cascade damming on river chemistry distribution in the karst region, we collected water samples from Hongjiadu Reservoir (multi-yearly regulation), Wujiangdu Reservoir (seasonal regulation) and Suofengying Reservoir (daily regulation) in January, April, July and October of 2017. We analyzed the water chemistry characteristics of the inflow, outflow and stratified water samples of these three reservoirs and investigated the cascade damming effect on water chemistry. The results show that water chemistry distribution has been highly affected by the damming effect. The HCO_3^- concentration of the hypolimnion is 12.9%, 5.5% and 8.0%, and the Ca^{2+} concentration is 15.9%, 2.4% and 8.5% higher than that of the surface water, respectively, for the Hongjiadu Reservoir, Suofengying Reservoir and Wujiangdu Reservoir. Consequently, the chemical weathering rate estimation of carbonate rock has also been affected. The annual weathering rate variation of Hongjiadu Reservoir, Suofengying Reservoir and Wujiangdu Reservoir is $-1.7\% - 15.4\%$, $-5.6\% - 1.1\%$ and $-0.3\% - 3.4\%$. The calculated weathering rate and HCO_3^- and Ca^{2+} concentrations in decreasing order is Hongjiadu Reservoir > Wujiangdu Reservoir > Suofengying Reservoir, which is consistent with the water retention time, indicating that water retention time affects the redistribution of water chemistry. At the same time, the ions concentration showed obvious seasonal variations, and the change rates in the

* 2019-07-28 收稿; 2019-11-18 收修改稿。

国家重点研发计划项目(2016YFA0601002)、国家自然科学基金项目(41422303)和2019年天津市研究生科研创新项目(2019YJSB183)联合资助。

** 通信作者; E-mail: jun.zhong@tju.edu.cn.

three reservoirs were significantly greater during the flood season than that of the dry season. The above conclusions indicate that the water chemistry of rivers in karst area is highly affected by damming, which affects the estimation of chemical weathering rate. Water residence time and temperature are the main controlling factors on water chemistry redistribution. Therefore, we proposed that the damming effects should be taken into account to calculate the weathering rate accurately.

Keywords: Cascade reservoirs; water chemistry; water retention time; weathering rate; karst

全球范围内分布着约 2200 万 km^2 的喀斯特地貌, 占陆地表面积的 15%, 由于碳酸盐岩的风化作用, 每年约有 4.4%~24.3% 的遗失碳汇 (2.5 Pg C/a) 被固定^[1]. 喀斯特地区对区域乃至全球碳的收支平衡有重要的影响^[2]. 中国喀斯特地区面积约占全球的 1/7, 占我国国土面积的 1/3, 碳汇通量约为 12 Tg C/a ^[3-4]. 由于喀斯特地区碳酸盐岩的风化作用, 导致该地区的河流中溶解无机碳显著高于其他岩性地区, 形成独特的 $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 岩溶动力系统^[5-6]. 因此, 长期以来喀斯特地区河流碳酸盐岩风化作用一直被认为是重要的碳汇并潜在影响着全球碳循环^[2,7-8]. 然而 1990s 以来, 由于河流连续人为筑坝, 河流碎片化加剧, 作为海洋营养物质运移的重要通道作用破坏日益严重^[9-11]. 据报道, 全球长度大于 1000 km 的河流中仅有约 37% 的河流可以自由流动^[12], 河流被筑坝拦截后水体动力学条件发生明显改变, 在水库相对静稳的水体环境下, 各生源要素会不同程度被“拦截”, 从而影响下游输出河流中各营养物质, 如对泥沙和悬浮物拦截导致颗粒有机碳 (POC)、颗粒有机碳 (PON) 沉降速率加快^[13-15]; 对水体中营养物质如 NO_3^- 、 NH_4^+ 、Si 等生源要素在距离大坝不同区域以及库区不同水深处都产生明显差异^[14,16-17]; 向鹏等^[18] 在 2013 年对乌江上游 7 个水库水体总氮 (TN) 和总磷 (TP) 浓度进行了采样分析, 表明梯级筑坝对 TN、TP 有明显的拦截效应, 并引起水库中 N/P 比值发生明显变化; 在对乌江干流乌江渡水库的相关研究中, 发现由于筑坝作用对水体中碳的地球化学行为产生较大影响, 水体中溶解无机碳已由碳酸盐岩风化汇入为主, 逐渐过渡到以碳酸盐岩风化作用、库区有机质分解、藻类光合作用、碳酸盐岩沉淀与分解等作用共同影响的河流—水库体系^[19-20]. 因此, 筑坝之后由于生源要素被拦截, 伴随着水体流速至库区逐渐降低, 水库内藻类和微生物的活动加剧会进一步影响河流各生源要素的生物地球化学过程, 最终导致流域生态系统环境和质量的改变^[19-24]. 以往对于水质监测和河流风化研究时并未考虑筑坝作用影响. 本研究以乌江中上游的洪家渡水库、索风营水库和乌江渡水库 3 个具有不同滞留时间的水库为研究对象, 分析时空序列水化学数据, 目标主要包括以下 3 点: (1) 探讨喀斯特地区河流筑坝作用对水体水化学分布的影响; (2) 不同滞留时间水体水化学特征及环境效应对比; (3) 筑坝作用对不同滞留时间水库坝前和坝后碳酸盐岩化学风化速率估算的影响. 上述目的对了解水库效应的环境效应有重要意义, 同时也为今后估算喀斯特地区碳酸盐岩风化速率提供校正依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

乌江是长江上游南岸最大的支流, 发源于云贵高原乌蒙山脉, 干流全长 1037 km, 总流域面积约 8.79 万 km^2 , 多年平均径流量 534 亿 m^3 , 与黄河 (580 亿 m^3) 多年平均径流量近乎相当^[22]. 乌江流域地处亚热带季风气候, 丰水期为 4—9 月, 枯水期为 10 月至次年 3 月. 丰水期降水量约占全年的 80%, 年均降雨量为 850~1600 mm, 水能资源极为丰富, 流域平均气温为 13~18℃^[19,25-27]. 我国喀斯特地貌面积约为 346.3 万 km^2 , 以贵州为中心涉及四川、云南和广西等 8 个省区的喀斯特地貌分布区, 是世界上最大的分布区之一^[1,7]. 乌江中上游流域岩性以侏罗系为主, 碳酸盐岩分布广泛^[28]. 碳酸盐岩分布 6.9 万 km^2 , 约占流域面积的 80%, 由于碳酸盐岩风化使得乌江水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$, 其中 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 分别为优势阴离子和阳离子^[29-32]. 本研究选取乌江中上游洪家渡水库、索风营水库和乌江渡水库 3 个具有不同滞留时间的峡谷型水库为研究对象, 采样点位置和水库基本特征参数详见图 1 和表 1. 本文选择的洪家渡水库、索风营水库和乌江渡水库在乌江水电站 12 座水库中具有重要的代表性: 洪家渡水电站是 12 个乌江水电站中水体滞留时间最长的“龙头水电站”, 主要对乌江梯级水电站起到优化与调控作用, 确保梯级水电站均能发电; 索风营水电站位于乌江中游六广河段, 地处黔中腹地, 是一座以发电为主要功能的日调节水电站; 乌江渡水电站是乌江干流运行时间最久的水电站, 是“西电东送”的重要组成部分, 发挥着重要的社会和经济效益^[28,33].

图 1 乌江梯级水电站采样点分布
Fig.1 Distribution of sampling sites in the Wujiangdu cascade reservoirs

表 1 研究区域各水库基本特征
Tab.1 Basic characteristics of the reservoirs in the study area

水库	坝址/集水面积/km ²	正常水位/m/ 死水位/m	总库容/(×10 ⁸ m ³)/ 年平均流量/(m ³ /s)	蓄水年份	滞留时间/d	调节方式
洪家渡	织金县/9900	1140/1076	49.5/155	2001	368.8	多年调节
索风营	黔西县/21862	835/813	2/427	2002	4.3	日调节
乌江渡	播州区/27790	760/720	23/502	1971	49.3	季调节

1.2 样品采集与分析

分别于 2017 年 1、4、7 和 10 月在 3 个水库进行同步采样,采样点位置如图 1 所示. 其中 W1(27°01'N, 105°27'E)和 W6(26°52'N,105°52'E)为洪家渡水库的入库水和下泄水,其水库内部 W2(26°53'N,105°33'E)、W3(26°49'N,105°35'E)、W4(26°57'N,105°38'E)为表层水,W5(26°53'N,105°51'E)为库区剖面水;W7(26°56'N,106°21'E)和 W8(27°10'N,106°26'E)为索风营水库剖面水和下泄水;W13(27°20'N,106°45'E)为乌江渡水库的下泄水,其水库内部 W9(27°08'N,106°24'E)、W10(27°13'N,106°30'E)、W11(27°18'N,106°40'E)为内部表层水,W12(27°24'N,105°27'E)为库区剖面水. 洪家渡、索风营、乌江渡 3 个水库在正常条件下均为底部放水,由于放水口根据发电的需要会开启坝后不同高度的放水口,因此根据死水位进行估算可知放水口分别距离正常蓄水位约 64、22 和 40 m,对应高程分别为 1076、813 和 720 m. 为了更加明晰坝前静水区采样点 W5、W7 和 W12 对应水体剖面上水体的水化学特征,我们根据前人研究以及根据现场水质参数仪投放数据资料,采集样品的水深 0.5、5、15、30 和 60 m 范围内均涵盖水体表层、真光层、温跃层和深层水区域的水样,这有利于我们更加明晰水体内部剖面上的水化学行为^[19-20]. 在本文中将 1 月和 10 月的样品作为枯水期样品,4 月和 7 月的样品作为丰水期样品. 所有样品均通过乘船至河道中间进行采集,以保证样品质量. 采集之后的样品除一部分现场处理外其余均保存在 10 L 储水袋(PVC)中,带回室内在 12 h 内根据测试指标要求预处理保存.

在野外通过多参数水质分析仪(YSI-EXO)现场测定水体 pH、水温(T)、溶解氧(DO)、叶绿素 a(Chl.a)、

总溶解颗粒物(TDS). 其中 Chl.a 浓度在采样之前都会用 625 mg/L 罗丹明 WT 染色剂溶液进行及时校准以保证数据质量,在本研究中我们采用的检测范围为 0~66 mg/L. 同时,在野外通过酸碱滴定器(Brand)使用预先配置好的 0.02 mol/L 盐酸溶液进行碱度滴定. 对采集的样品在采集后 12 h 内通过 0.45 μm 的 Whatman 醋酸纤维过滤膜过滤,并用预先酸洗过的 HDPE 瓶保存样品. 用于测定阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})的样品在过滤之后保存在保温箱中冷藏,在实验室中使用离子色谱(Thermo Aquion)进行测定. 用于测定阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+)的样品在过滤之后加入浓硝酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 后冷藏保存,在实验室使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)进行测定,测定的相对标准偏差小于 5%.

2 结果

2.1 梯级水库群表层水体水化学沿程时空变化特征

由于本文研究区属于碳酸盐岩广泛分布地区,水体显示弱碱性,pH 值范围为 7.3~8.5(图 2),在丰水期与枯水期范围分别为 7.3~8.5 和 7.4~8.1. 因此在本研究区的碳酸平衡体系中 HCO_3^- 是溶解无机碳的主要组成部分,本研究把碱度作为 HCO_3^- 浓度并以此来表征水体中溶解无机碳浓度^[34-35].

库区水体在暖季由于太阳辐射强度大引起较大的水体密度差,导致水体形成不同程度的热分层,最终会引起水化学参数的差异^[27, 35]. 在本研究中水温的变化范围为 12.1~29.8 $^{\circ}\text{C}$ ($18.3 \pm 3.8^{\circ}\text{C}$) (图 2),在丰水期变化范围为 12.1~29.8 $^{\circ}\text{C}$ ($19.1 \pm 4.4^{\circ}\text{C}$),在枯水期变化范围为 12.7~21.7 $^{\circ}\text{C}$ ($17.4 \pm 2.7^{\circ}\text{C}$),在丰水期的最低温度为 12.1 $^{\circ}\text{C}$,低于枯水期的 12.7 $^{\circ}\text{C}$,且洪家渡水库、索风营水库与乌江渡水库坝后下泄水较坝前表层水全年分别降低 26.4%、5.1%和 16.7%,在丰水期则分别高达 39.2%、10.8%和 31.6%,表明筑坝之后坝前水体已出现明显分层且在丰水期分层更为明显. 根据前人研究,通过表征特征以及稳定碳同位素值表明,3 个水库中

图 2 梯级表层水化学参数沿程变化

Fig.2 Longitudinal variations of hydrochemical parameters along the cascade reservoirs

的浮游植物的优势种群为绿藻、硅藻和蓝藻,河流水体以硅藻为主,库区主要以蓝藻、硅藻为主并对 Chl. *a* 浓度造成了影响^[36-38]. Chl. *a* 浓度可以有效表征水体光合作用强弱,本研究中其变化范围为 0~23.9 $\mu\text{g/L}$ ($3.8\pm 4.6 \mu\text{g/L}$) (图 2),在丰水期变化范围为 0~23.9 $\mu\text{g/L}$ ($3.8\pm 4.7 \mu\text{g/L}$),在枯水期变化范围为 0~16.3 $\mu\text{g/L}$ ($3.7\pm 4.6 \mu\text{g/L}$). DO 是水生生物新陈代谢及水汽界面交换的产物,能够有效表征水体受到生物作用的影响程度^[39]. Chl. *a* 浓度升高后最直观的影响在于水体溶解氧(DO)浓度会随之改变^[19],本研究中其变化范围为 0.3~16.2 mg/L ($7.6\pm 2.4 \text{ mg/L}$) (图 2),在丰水期变化范围为 4.3~16.2 mg/L ($8.5\pm 2.6 \text{ mg/L}$),在枯水期变化范围只有 0.3~9.4 mg/L ($6.7\pm 1.9 \text{ mg/L}$),在丰水期 DO 浓度变化范围更大,平均值更高. TDS 浓度变化范围为 211~352 mg/L ($274.2\pm 22.8 \text{ mg/L}$) (图 2),在丰水期变化范围为 211~352 mg/L ($276.5\pm 25 \text{ mg/L}$),在枯水期变化范围为 231~324 mg/L ($271.6\pm 19.9 \text{ mg/L}$),在 3 个水库的下泄水中 TDS 浓度全年变化幅度远大于坝前与入库水体,且 TDS 浓度远低于没有筑坝作用的喀斯特地貌地区的赤水河流域的 317.8 mg/L^[40]. 图 2 中可以观察到在库区,水化学参数均在丰水期取值范围明显大于枯水期.

HCO_3^- 是本研究区水体溶解无机碳的重要组成部分,其含量变化能够有效表征水体内部碳的生物地球化学特征,能够有效反映出河流-水库系统的演化过程^[2,20]. HCO_3^- 浓度范围为 89.1~193.6 mg/L ($139.5\pm 16.1 \text{ mg/L}$) (图 2),在丰水期变化范围为 89.1~193.6 mg/L ($142.7\pm 19.8 \text{ mg/L}$),在枯水期变化范围为 111.8~169.9 mg/L ($136.2\pm 9.9 \text{ mg/L}$),筑坝之后 HCO_3^- 浓度的变化范围明显高于未筑坝的喀斯特地区其他流域^[2, 41-42]. Ca^{2+} 浓度为 43.2~81.5 mg/L ($62.1\pm 6.5 \text{ mg/L}$),在丰水期变化范围为 43.2~81.5 mg/L ($62.2\pm 6.4 \text{ mg/L}$),在枯水期变化范围为 47.8~71.0 mg/L ($61.7\pm 6.4 \text{ mg/L}$) (图 2), Ca^{2+} 浓度的最大值与最小值均出现在丰水期. 在量离子中,阴离子 HCO_3^- 和阳离子 Ca^{2+} 分别是阴阳离子的主要优势离子,分别占据总阴阳离子的 50.2%~67.2%和 69.2%~80.0%,这与其他喀斯特地貌地区河流趋势一致^[2, 35, 43].

在沿程变化上,表层水体 pH、水温、DO、Chl. *a* 表现出沿河水流动方向经过洪家渡水库与乌江渡水库坝后数值明显降低,而 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 则明显升高. 上述水化学参数在索风营水库坝前表层水和下泄水的平均值与洪家渡水库和乌江渡水库相比差异较小. 整体上水体下泄水与坝前表层水水化学数值变化程度为:洪家渡水库>乌江渡水库>索风营水库. 但在离子浓度变化上, HCO_3^- 浓度与 Ca^{2+} 浓度在丰水期的表层水体均表现为:洪家渡水库<乌江渡水库<索风营水库,在枯水期则为:洪家渡水库<索风营水库<乌江渡水库.

2.2 剖面理化性质的时空变化特征

坝前水体,人为调蓄之后,水动力明显改变且形成垂向上的稳定热分层. 从图 3 中可以明显看出,以多年调节和季调节为主的洪家渡水库和乌江渡水库水体表现出明显的热分层效应,水化学参数存在显著的空间与季节差异. 在丰水期热分层效应强,且水体 pH、水温、DO 浓度和 Chl. *a* 浓度均表现出随水深增加而降低的趋势,而 HCO_3^- 浓度和 Ca^{2+} 浓度呈相反趋势. 而在枯水期热分层减弱,垂直水体剖面上的差异相较于丰水期减小,水化学参数逐渐趋于平稳. 索风营水库垂直剖面上的水化学参数变化程度明显小于洪家渡水库与乌江渡水库,但在丰水期也可观察到热分层现象.

HCO_3^- 与 Ca^{2+} 作为主要的阴阳离子能够表征水库水体内部地球化学行为的强弱. 在丰水期洪家渡水库、索风营水库与乌江渡水库 HCO_3^- 浓度底层与表层比较分别高 16.8%、8.4%、11.5%, Ca^{2+} 浓度分别高 19.9%、5.2%和 14.2%;在枯水期 HCO_3^- 分别高 8.9%、2.5%、4.4%, Ca^{2+} 浓度分别高 11.8%、-0.4%和 2.8%. 全年 3 个水库深层水比表层水 HCO_3^- 浓度分别高 12.9%、5.5%、8.0%, Ca^{2+} 浓度分别高 15.9%、2.4%和 8.5%. 表明河流筑坝之后严重影响水体理化性质. 从图 3 可以看出,除 Na^+ 在垂直剖面上较稳定外,其他参数变化程度均为洪家渡>乌江渡水库>索风营水库,这与 3 个水库滞留时间关系一致,表明水体滞留时间越增长水体分层愈加明显,水体水化学性质被改变程度越大.

3 讨论

3.1 梯级筑坝引起湖沼学发育的特征分析

由于河流筑坝的影响,水体的理化性质发生改变. 通过与长江、黄河以及未筑坝喀斯特地区的赤水河等河流相比较,Gibbs 图(图 4a)可直观地反映出各河流的离子特征及影响因素,可根据 TDS 浓度与 $\text{Na}^+/(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的比值区分河流主要受大气降水、岩石风化、蒸发结晶以及海源的影响^[25,41,44-46]. 当 $\text{Na}^+/(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}) \leq$

图3 各水库水化学参数剖面变化

Fig.3 Vertical variations of hydrochemical parameters in the three reservoirs

0.5 且 TDS 浓度在 70~300 mg/L 时河流离子主要来源于岩石风化作用. 在本研究以及长江干流和赤水河、后寨河小流域, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值介于 0.01~0.5 之间, 表明河流水体离子组成主要受到岩石风化作用影响. 虽然本研究离子构成主要受岩石风化影响, 但在图 4b 中可以明显看出, 研究区水库的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 平均值明显大于乌江、赤水河和后寨小流域, 且呈横向带状分布, 自右下角至左上角在库区垂直剖面上深度逐渐升高, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 逐渐减小, 表明水体受到筑坝作用后, 表层水体受到藻类光合作用影响导致 pH 升高, 促进 CaCO_3 沉降, Ca^{2+} 浓度降低, TDS 浓度降低^[19]. 而底层区域由于受到有机质分解作用, 导致 pH 降低, 溶解 CaCO_3 引起 Ca^{2+} 与 TDS 浓度升高. 同时在 Na^+ 校正的元素比值分布图(图 4c)中可更加明显地观察到水体离子分布存在时空异质性, 在丰水期的表层水 $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^- / \text{Na}^+$ 更低而深层水体则更高, 且呈明显正相关. 图 4 表明, 喀斯特河流经过筑坝拦截之后, 水体水化学特征从受岩石风化调控的自然河流系统逐渐转变为受岩石风化与梯级筑坝作用共同调控的河流—水库系统, 河流主要离子受水库影响发生改变.

3.2 梯级筑坝引起湖沼学发育的控制因素

为了探究河流筑坝之后水体湖沼学发育的控制因素, 我们通过以下公式量化水体 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度变

化的程度:

$$\Delta\text{HCO}_3^- (\%) = (\text{HCO}_3^-_{\text{样品}} - \text{HCO}_3^-_{\text{入库水}}) \times 100 / \text{HCO}_3^-_{\text{入库水}} \quad (1)$$

$$\Delta\text{Ca}^{2+} (\%) = (\text{Ca}^{2+}_{\text{样品}} - \text{Ca}^{2+}_{\text{入库水}}) \times 100 / \text{Ca}^{2+}_{\text{入库水}} \quad (2)$$

式中, ΔHCO_3^- 与 ΔCa^{2+} 分别代表剖面水或下泄水样品的相对入库水变化率,用以表征水体水化学变化程度. 图 5a 中虚线 1 代表由于丰水期水体热分层显著, $\text{Chl.}a$ 浓度在水体真光层区域含量明显偏高(图 3), 浮游藻类进行光合作用吸收 CO_2 导致 pH 升高并引起碳酸钙沉淀^[35, 47-49]. 有学者在同一区域通过 $\text{Chl.}a$ 浓度与细胞体积计算生物量, 表明自洪家渡水库至乌江渡水库生物量从 0.06 mg/L 增加到 0.45 mg/L, 提高了 6.5 倍, 且存在明显的季节性差异, 在丰水期生物量相比于枯水期显著升高^[37], 这与我们的研究一致, 表明藻类在丰水期会通过光合作用影响水体中 HCO_3^- 浓度的分布. 虚线 2 为 CO_2 脱气作用导致的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度同时下降, 主要体现在水库分层效应减弱的枯水期; 虚线 3 表示由于有机质降解导致的 HCO_3^- 浓度升高而 pH 降低, 引起底部碳酸钙发生溶解^[19-20, 39]; 虚线 4 表示 HCO_3^- 减少而 Ca^{2+} 浓度增加, 主要可能是由于在枯水期水库分层逐渐被弱化且水库加快放水, 水体滞留时间变短导致上下水体混合. 表层水体光合作用吸收 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 沉淀响应较慢时也会有这一趋势. 在垂直剖面 5 m 处 DO 浓度和 pH 都呈急剧降低的趋势, 而 HCO_3^- 浓度呈升高的趋势(图 3), 表明虚线 5 代表 HCO_3^- 增加而 Ca^{2+} 减少, 可能是由于表层区域(约 5 m)光合作用减弱而浮游动植物呼吸作用加强所致. 有学者在对同一区域梯级水库群水体的氢氧同位素研究中发现, 水体随着滞留时间的增加会影响蒸发强度, 且表现为在丰水期蒸发强度大于枯水期^[27]. 在本研究中以优势离子 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 在剖面上的浓度为例, 在丰水期表层水体这两个离子浓度并没有明显受到水体蒸发影响升高, 反而低于枯水期表层以及深水层的浓度, 而深水层浓度均高于枯水期. 这进一步表明水体被筑坝拦截之后, 坝前水体会出现周期性热分层, 分层强度随水体滞留延长而加强, 形成了真光层与深水层水体分别以藻类光合作用为主和有机质分解为主的河流—水库系统.

3.3 梯级筑坝对流域化学风化速率估算的影响

河流筑坝后, 水动力学条件被严重改变, 河流已逐渐演化成为新的河流—水库系统. 在 2.1 与 2.2 节中已说明坝前和坝后 pH、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 等理化学参数均发生明显改变, 已完全不同于自然喀斯特河流的水化学性质^[45, 50-51]. 主要原因是在丰水期太阳辐射加强, 坝前水体热分层显著, 水体不同深度发生不同的生物地球化学过程^[20], 最终导致水化学参数的差异. 在传统化学风化速率计算时会综合考虑河流对应流域面积以及流量等水化学参数直接进行计算^[25, 40, 45]. 但通常在计算碳酸盐岩风化速率时不考虑河流筑坝作用, 因此我们假设河流连续筑坝作用会对化学风化速率产生影响. 本文以碳酸盐岩风化速率为例, 具体计算了 3 个水库坝前剖面水体、表层水体和坝后水体在丰水期以及枯水期碳酸盐岩风化速率及其变化率. 相关计算借鉴前人在乌江流域的研究方法并重新整合^[20, 25, 30, 45, 52-53], 具体计算公式为:

图 4 乌江梯级水库 Gibbs 图(a,b)及 Na^+ 校正的元素比值分布图(c)

Fig.4 Gibbs chart (a and b) and Na^+ normalized molar ratio of the samples (c) in the Wujiang cascade reservoirs

图5 乌江梯级水库中 ΔHCO_3^- 与 ΔCa^{2+} 的关系Fig.5 The relationship of ΔHCO_3^- and ΔCa^{2+} in the Wujiang cascade reservoirs

$$\text{Cl}_{\text{atm}} = 0.024 \text{ mmol/L} \quad (3)$$

$$\text{Na}_{\text{river}} = \text{Na}_{\text{atm}} + \text{Na}_{\text{anthro}} + \text{Na}_{\text{sil}} \quad (4)$$

$$\text{Ca}_{\text{river}} = \text{Ca}_{\text{carb}} + \text{Ca}_{\text{sil}} \quad (5)$$

$$\text{Mg}_{\text{river}} = \text{Mg}_{\text{carb}} + \text{Mg}_{\text{sil}} \quad (6)$$

$$\text{K}_{\text{river}} = \text{K}_{\text{atm}} + \text{K}_{\text{sil}} \quad (7)$$

$$\text{CWR} = ([\text{Ca}]^{\text{CCW}} + [\text{Mg}]^{\text{CCW}} + 0.5[\text{HCO}_3^-]^{\text{CCW}}) \text{Q/A} \quad (8)$$

$$\text{变化率} = (\text{坝后风化速率} - \text{坝前风化速率}) / (\text{坝前风化速率}) \quad (9)$$

式中,下标 atm、river、anthro、sil、carb、eva、CWR、CCW、Q 和 A 分别代表大气、河流、人为输入、硅酸盐岩、碳酸盐岩、蒸发岩、碳酸对碳酸盐岩的风化速率、碳酸对碳酸盐岩的风化、径流量和流域面积。

本文假设坝上和坝下控制的流域面积及其流量相同,计算结果如图6所示,具体计算数值及变化率如表2所示。沿河流方向由于流量的增加风化速率逐渐升高,数值与变化范围也逐渐加大。图6中由于梯级水库群中洪家渡水库流量相较于其他两个水库较小因此数值整体较小(表1),而在表2中,经过整合不同水体及季节计算之后,整体上洪家渡水库、索风营水库、乌江渡水库的风化速率变化范围分别为-1.7%~15.4%、-5.6%~1.1%和-0.3%~3.4%。风化速率正向增长趋势为:洪家渡水库>乌江渡水库>索风营水库。这与3个水库水体的滞留时间相对应,表明滞留时间不同的水库对应的风化速率不同。在以多年调节的洪家渡水库和季调节的乌江渡水库的下泄水体中,DO、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 平均浓度明显升高,而pH、水温、Chl.a浓度的平均值则明显降低,且整体上洪家渡水库水化学参数变化幅度更大(图2),说明水体滞留时间的长短会导致水体内部生物地球化学活动的差异。

前人在同一流域乌江渡等水库中也观察到类似现象并表明,在丰水期滞留时间越长的水库,热分层越明显。水体表层主要受藻类光合作用影响,而底部区域主要受到有机质与碳酸钙分解的影响,最终引起坝前

图 6 梯级水库坝前与坝后碳酸盐岩风化速率的对比

Fig.6 Comparison of weathering rates of carbonate rocks in front and behind the dams of cascade reservoirs

表 2 梯级水库坝前与坝后碳酸盐岩风化速率的差异*

Tab.2 The difference of weathering rate of carbonate rocks in front and behind the dams of cascade reservoirs

位置	指标	剖面水体		表层水体		枯水期		丰水期	
		风化速率/ (t/(km ² ·a))	变化率/ %	风化速率/ (t/(km ² ·a))	变化率/ %	风化速率/ (t/(km ² ·a))	变化率/ %	风化速率/ (t/(km ² ·a))	变化率/ %
HJD 坝前	平均值	1.11	7.1	1.05	13.3	1.08	-1.7	1.15	15.4
	标准偏差	0.11		0.15		0.10		0.11	
HJD 坝后	平均值	1.19		1.19		1.06		1.33	
	标准偏差	0.16		0.16		0.10		0.02	
SFY 坝前	平均值	7.12	-2.4	7.05	-1.4	6.89	1.1	7.36	-5.6
	标准偏差	0.57		0.35		0.37		0.65	
SFY 坝后	平均值	6.95		6.95		6.96		6.95	
	标准偏差	0.29		0.29		0.48		0.14	
WJD 坝前	平均值	10.91	0.1	10.56	3.4	10.90	0.4	10.92	-0.3
	标准偏差	0.65		0.52		0.71		0.62	
WJD 坝后	平均值	10.92		10.92		10.94		10.89	
	标准偏差	0.52		0.52		0.75		0.49	

* HJD、SFY 和 WJD 分别代表洪家渡水库、索风营水库和乌江渡水库.

表层与坝后下泄水中水化学的差异^[27,54-55]。上述现象可以在图3中观察到,洪家渡与乌江渡水库底部区域,由于有机质分解产生 CO_2 进而促进 CaCO_3 的溶解,导致 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 显著升高,最终使得下泄水体中碳酸盐岩的化学风化速率估算升高。而在索风营水库中,由于水体滞留时间短,相比于洪家渡水库与乌江渡水库,水化学数据相对更稳定,对碳酸盐岩化学风化速率估算影响较小。

4 结论

通过对乌江中上游洪家渡水库、索风营水库和乌江渡水库2017年丰水期与枯水期入库、出库表层与库区剖面水样的理化性质进行对比分析,评估筑坝拦截对流域化学风化速率估算的影响,主要得到以下结论:

1) 河流筑坝之后,天然水体被分割成片段化的河流—水库系统,水库下泄水水化学性质较坝前发生明显变化。水库下泄水与表层水比较,水温、pH、DO浓度、Chl. *a* 浓度明显降低而 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 平均浓度明显升高,变化程度均为:洪家渡水库>乌江渡水库>索风营水库。 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度逐渐上升,表明梯级筑坝可能对大量离子产生了一定的累积效应,对河流水化学分布产生了季节性影响。

2) 水体滞留时间越长水体热分层程度愈强,湖沼学发育特征愈加明显。水体热分层后会引起库区真光层以藻类光合作用为主和深水层以有机质分解作用为主的生物地球化学过程,最终水体理化性质发生变化。以本文滞留时间最长的洪家渡水库丰水期为例, HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度自表层至底层分别升高16.8%和19.9%,而在枯水期则分别仅升高4.4%和2.8%。这主要是由于枯水期太阳辐射减弱,气温降低,水体热分层减弱,水体水化学特征较丰水期趋于稳定。

3) 由于研究区水库为底部放水,下泄水中 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 浓度与坝前深水层相似,较坝前表层明显升高。这就对喀斯特地区流域碳酸盐岩风化速率估算造成一定程度的影响。具体来说,洪家渡水库(多年调节)在丰水期坝后的风化速率较坝前水体约偏高近15.4%,枯水期约偏低1.7%,全年均值约偏高7.1%,而以季调节和日调节的乌江渡水库与索风营水库的全年风化速率变化率仅为0.1%和-2.4%。这表明随水体滞留时间延长流域碳酸盐岩风化速率估算结果偏大,且存在明显的季节差异。筑坝之后下泄水体相对于入库与坝前垂直剖面水体的水化学特征发生显著变化,但在下泄水体流动一定距离之后水体水化学性质又逐渐向河流状态恢复,直到流至下一级水库后又会再一次被改变。最终河流逐渐演化成为湖沼学发育程度不一的河流—水库系统。

4) 以往关于流域风化的相关研究往往忽视水库的作用,今后应将河流筑坝作用考虑在内,提高计算结果的准确性。同时,在采集河流水体样品时,也应在准确评估水库影响之后,选取合理地点和时间进行采样分析研究。在进行化学风化速率估算时应重点关注滞留时间较长的水库,增加剖面采样点,增加丰水期的采样频率,以进一步提高化学风化速率估算的准确性。为了更加明晰梯级水库群对水体水化学性质以及流域风化速率估算的影响,未来还应进一步选取更多不同地质背景、滞留时间等不同特征的水库进行对比研究论证。

5 参考文献

- [1] Song XW, Gao Y, Wen XF *et al.* Rock-weathering-related carbon sinks and associated ecosystem service functions in the karst critical zone in China. *Acta Geographica Sinica*, 2016, **71**(11): 1926-1938. DOI: 10.11821/dlxb201611005. [宋贤威, 高扬, 温学发等. 中国喀斯特关键带岩石风化碳汇评估及其生态服务功能. 地理学报, 2016, **71**(11): 1926-1938.]
- [2] Liu CQ ed. Bio-geochemical processes and cycling of nutrients in the earth's surface: erosion of karstic catchment and nutrient cycling in Southwest China. Beijing: Science Press, 2007. [刘从强. 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.]
- [3] Yan JH, Wang YP, Zhou GY *et al.* Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, Southwest China. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2015, **116**(G4): 327-336. DOI: 10.1029/2011JG001686.
- [4] Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink. *Environmental Geology*, 2000, **39**(9): 1053-1058. DOI: 10.1007/s002549900072.
- [5] Pu JB, Jiang ZC, Yuan DX *et al.* Some opinions on rock-weathering-related carbon sinks from the IPCC fifth assessment

- report. *Advances in Earth Science*, 2015, **30**(10): 1081-1090. [蒲俊兵, 蒋忠诚, 袁道先等. 岩石风化碳汇研究进展: 基于 IPCC 第五次气候变化评估报告的分析. 地球科学进展, 2015, **30**(10): 1081-1090.]
- [6] Yuan DX, Zhang C. Karst dynamics theory in China and its practice. *Acta Geoscientia Sinica*, 2008, **29**(3): 355-365. [袁道先, 章程. 岩溶动力学的理论探索与实践. 地球学报, 2008, **29**(3): 355-365.]
- [7] Jiang ZC, Qin XQ, Cao JH *et al.* Calculation of atmospheric CO₂ sink formed in karst progresses of the karst divided regions in China. *Carsologica Sinica*, 2011, **30**(4): 363-367. [蒋忠诚, 覃小群, 曹建华等. 中国岩溶作用产生的大气 CO₂ 碳汇的分区分计算. 中国岩溶, 2011, **30**(4): 363-367.]
- [8] Liu CQ, Jiang YK, Tao FX *et al.* Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China. *Geochimica*, 2008, **37**(4): 404-414. [刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. 地球化学, 2008, **37**(4): 404-414.]
- [9] Grill G, Lehner B, Lumsdon AE *et al.* An index-based framework for assessing patterns and trends in river fragmentation and flow regulation by global dams at multiple scales. *Environmental Research Letters*, 2015, **10**(1): 015001. DOI: 10.1088/1748-9326/10/1/015001.
- [10] Liu SW, Zhang XF, Lv PY *et al.* Effects of cascade reservoirs in the lower reaches of Jinsha River on nitrogen and phosphorus retention. *J Lake Sci*, 2019, **31**(3): 656-666. DOI: 10.18307/2019.0305. [刘尚武, 张小峰, 吕平毓等. 金沙江下游梯级水库对氮、磷营养盐的滞留效应. 湖泊科学, 2019, **31**(3): 656-666.]
- [11] Van CP, Maavara T. Rivers in the Anthropocene: global scale modifications of riverine nutrient fluxes by damming. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 2016, **16**(2): 106-111. DOI: 110.1016/j.eohyd.2016.1004.1001.
- [12] Grill G, Lehner B, Thieme M *et al.* Mapping the world's free-flowing rivers. *Nature*, 2019, **569**(7755): 215-221. DOI: 210.1038/s41586-41019-41111-41589.
- [13] Kondolf GM, Rubin ZK, Minear JT. Dams on the Mekong: cumulative sediment starvation. *Water Resources Research*, 2014, **50**: 5158-5169. DOI: 5110.1002/2013wr014651.
- [14] Liu XL, Li SL, Wang ZL *et al.* Sources and key processes controlling particulate organic nitrogen in impounded river-reservoir systems on the Maotiao River, southwest China. *Inland Waters*, 2018, **8**: 167-175. DOI: 110.1080/20442041.20442018.21462612.
- [15] Yang SL, Zhang J, Zhu J *et al.* Impact of dams on Yangtze River sediment supply to the sea and delta intertidal wetland response. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2005, **110**. DOI: 10.1029/2004jg000271.
- [16] Ran XB, Liu S, Liu J *et al.* Composition and variability in the export of biogenic silica in the Changjiang River and the effect of Three Gorges Reservoir. *Science of the Total Environment*, 2016, **571**: 1191-1199. DOI: 1110.1016/j.scitotenv.2016.1107.1125.
- [17] Ran XB, Yao QZ, GY *et al.* Nutrient budget of three gorges reservoir pre-and-post impoundment. *Journal of Hydroecology*, 2009, **30**(2): 1-8. DOI: 10.15928/j.1674-3075.2009.02.014. [冉祥滨, 姚庆祯, 巩瑶等. 蓄水前后三峡水库营养盐收支计算. 水生态学杂志, 2009, **30**(2): 1-8.]
- [18] Xiang P, Wang SL, Lu WQ *et al.* Distribution and retention efficiency of nitrogen and phosphorus in cascade reservoirs in wujiang river basin. *Earth and Environment*, 2016, **44**(5): 492-501. [向鹏, 王仕禄, 卢玮琦等. 乌江流域梯级水库的氮磷分布及其滞留效率研究. 地球与环境, 2016, **44**(5): 492-501.]
- [19] Han Q, Wang BL, Liu CQ *et al.* Carbon biogeochemical cycle is enhanced by damming in a karst river. *Science of the Total Environment*, 2017, **616**: 1181-1189. DOI: 1110.1016/j.scitotenv.2017.1110.1202.
- [20] Wang WF, Li SL, Zhong J *et al.* Understanding transport and transformation of dissolved inorganic carbon (DIC) in the reservoir system using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and water chemistry. *Journal of Hydrology*, 2019, **574**: 193-201. DOI: 110.1016/j.jhydrol.2019.1004.1036.
- [21] Chen J, Xu H, Zhan X *et al.* Mechanisms and research methods of phosphorus migration and transformation across sediment-water interface. *J Lake Sci*, 2019, **31**(4): 907-918. DOI: 10.18307/2019.0416. [陈洁, 许海, 詹旭等. 湖泊沉积物-水界面磷的迁移转化机制与定量研究方法. 湖泊科学, 2019, **31**(4): 907-918.]
- [22] Chi SY, Chen S, Li SX *et al.* Effects of high-head dams on macroinvertebrate communities in the lower reaches of Wujiang River. *J Lake Sci*, 2019, **31**(2): 469-481. DOI: 10.18307/2019.0216. [池仕运, 陈胜, 李嗣新等. 高坝对乌江下游底栖动物群落结构的影响. 湖泊科学, 2019, **31**(2): 469-481.]
- [23] Palmer MA, Reidy Liermann CA, Nilsson C *et al.* Climate change and the world's river basins: anticipating management

- options. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2008, **6**(2): 81-89. DOI: 10.1890/060148.
- [24] Zhou JJ, Zhang M, Li Z. Dams altered Yangtze River phosphorus and restoration countermeasures. *J Lake Sci*, 2018, **30**(4): 865-880. DOI: 10.18307/2018.0401. [周建军, 张曼, 李哲. 长江上游水库改变干流磷通量、效应与修复对策. 湖泊科学, 2018, **30**(4): 865-880.]
- [25] Han G, Liu CQ. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 2004, **204**(1): 1-21. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.1009.1009.
- [26] Liang L, Zhang HX, Huang W. Analysis of climate change characteristics of cascade reservoirs in the main stream of Wujiang river. *Yangtze River*, 2017, **48**(2): 68-72. [梁俐, 张和喜, 黄维. 乌江干流梯级水库段气候变化特征分析. 人民长江, 2017, **48**(2): 68-72.]
- [27] Wang BL, Zhang HT, Liang X *et al.* Cumulative effects of cascade dams on river water cycle: Evidence from hydrogen and oxygen isotopes. *Journal of Hydrology*, 2019, **568**: 604-610. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2018.11.016.
- [28] Han ZW, Liu CQ, Wu P *et al.* Damming effect on water dissolved chemistry components—a case study of Wujiangdu reservoir water in summer, southwest China. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, **18**(4): 361-367. [韩志伟, 刘丛强, 吴攀等. 大坝拦截对河流水溶解组分化学组成的影响分析——以夏季乌江渡水库为例. 长江流域资源与环境, 2009, **18**(4): 361-367.]
- [29] Huang QB, Qin XQ, Liu PY *et al.* Influence of sulfuric acid to karst hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the upper and middle reaches of the Wujiang River. *Environment Science*, 2015, **36**(9): 3220-3229. DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.09.013. [黄奇波, 覃小群, 刘朋雨等. 硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响. 环境科学, 2015, **36**(9): 3220-3229.]
- [30] Li C, Ji HB. Chemical weathering and the role of sulfuric and nitric acids in carbonate weathering: Isotopes (^{13}C , ^{15}N , ^{34}S , and ^{18}O) and chemical constraints. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, **121**(5): 1288-1305. DOI: 10.1002/2015jg003121.
- [31] Zeng J. Chemical characterization of rainwater and spatial-temporal variation of nitrogen deposition in a small Karst catchment [Dissertation]. Guizhou: Guizhou University, 2018. [曾杰. 喀斯特小流域降水化学特征及氮沉降时空差异 [学位论文]. 贵州: 贵州大学, 2018.]
- [32] Li SL, Zhong J, Li C *et al.* The transport processes of carbon and nitrogen under various hydrological conditions in the carbonate-rich areas, Southwest China: example from the Xijiang river. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, **38**: 1-9. [李思亮, 钟君, 李彩等. 中国西南河流碳、氮运移机制及其对水文条件变化的响应: 以西江为例. 矿物岩石地球化学通报, 2019, **38**: 1-9.]
- [33] Wu XL, Zhang X, Xiang XH *et al.* Runoff and sediment variations in the upstream of Wujiang River Basin and the influences of hydropower station construction. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, **37**(3): 642-650. DOI: 10.13292/j.1000-4890.201803.027. [吴晓玲, 张欣, 向小华等. 乌江流域上游水沙特性变化及其水电站建设的影响. 生态学杂志, 2018, **37**(3): 642-650.]
- [34] 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 & Planetary Science Letters*, 2005, **236**(1): 419-429. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.1005.1009.
- [35] Yu YX, Liu CQ, Wang FS *et al.* Dissolved inorganic carbon and its isotopic differentiation in cascade reservoirs in the Wujiang drainage basin. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(21): 3371-3378. [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.]
- [36] Han Q, Wang BL. Mechanism of stable carbon isotope fractionation by phytoplankton and its environmental applications. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, **36**(5): 1436-1443. DOI: 10.13292/j.1000-4890.201705.019. [韩琼, 王宝利. 浮游植物稳定碳同位素分馏机制及环境应用. 生态学杂志, 2017, **36**(5): 1436-1443.]
- [37] Peng X. Carbon biogeochemistry and quantitative identification of sources of particulate organic carbon in a dammed river [Dissertation]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013. [彭希. 筑坝河流碳生物地球化学及颗粒有机碳来源定量辨识 [学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2013.]
- [38] Wang B, Qiu XL, Peng X *et al.* Phytoplankton community structure and succession in karst cascade reservoirs, SW China. *Inland Waters*, 2018, **8**: 229-238. DOI: 10.1080/20442041.20442018.21443550.
- [39] Wu FH, Pu JB, Li JH *et al.* Impacts of thermal stratification on the hydrochemistry and dissolved inorganic carbon in a

- typical karst reservoir in summer. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3209-3217. DOI: 10.13227/j.hjlx.201703138. [吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿等. 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. 环境科学, 2017, **38**(8): 3209-3217.]
- [40] An YL, Lv JM, Luo J *et al.* Chemical weathering and CO₂ consumption of Chishuihe river basin, Guizhou Province. *Advance In Earth Science*, 2018, **33**(2): 179-188. [安艳玲, 吕罗进, 吴起鑫等. 赤水河流域岩石化学风化及其对大气 CO₂ 的消耗. 地球科学进展, 2018, **33**(2): 179-188.]
- [41] Li SL, Liu CQ, Li J *et al.* Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Chemical Geology*, 2010, **277**: 301-309. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.1008.1013.
- [42] Zhong J, Li SL, Cai HM *et al.* The response of carbon geochemistry to hydrological events within an urban river, Southwestern China. *Geochemistry International*, 2018, **56**: 462-473. DOI: 10.1134/s0016702918050099.
- [43] Wu QX, Han GL, Li FS *et al.* Characteristic and source analysis of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang at the upper Pearl River during the wet season. *Environment Chemistry*, 2015, **34**(7): 1289-1296. [吴起鑫, 韩贵琳, 李富山等. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析. 环境化学, 2015, **34**(7): 1289-1296.]
- [44] Zhang LK, Qin XQ, Liu PY *et al.* Sulfuric acid is involved in the chemical weathering of rocks and atmospheric CO₂ in the Yangtze river basin. *Acta Geologica Sinica*, 2016, **90**(8): 1933-1943. [张连凯, 覃小群, 刘朋雨等. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气 CO₂ 消耗. 地质学报, 2016, **90**(8): 1933-1943.]
- [45] Xu S, Li SL, Zhong J *et al.* Hydrochemical characteristics and chemical weathering processes in Chishui river basin. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, **37**(3): 667-678. DOI: 10.13292/j.1000-4890.201803.031. [徐森, 李思亮, 钟君等. 赤水河流域水化学特征与岩石风化机制. 生态学杂志, 2018, **37**(3): 667-678.]
- [46] Fan BL, Zhao ZQ, Tao FX *et al.* Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, **96**: 17-26. DOI: 10.1016/j.jseas.2014.1009.1005.
- [47] Yan XC, Wang MY, Xu XG *et al.* Migration of carbon, nitrogen and phosphorus during organic matter mineralization in eutrophic lake sediments. *J Lake Sci*, 2018, **30**(2): 306-313. DOI: 10.18307/2018.0203. [闫兴成, 王明玥, 许晓光等. 富营养化湖泊沉积物有机质矿化过程中碳、氮、磷的迁移特征. 湖泊科学, 2018, **30**(2): 306-313.]
- [48] Wang SL, Yeager KM, Wan GJ *et al.* Dynamics of CO₂ in a karst catchment in the southwestern plateau, China. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **73**(5): 2415-2427. DOI: 10.1007/s12665-014-3591-0.
- [49] Wang FS, Lang YC, Liu CQ *et al.* Flux of organic carbon burial and carbon emission from a large reservoir: implications for the cleanliness assessment of hydropower. *Science Bulletin*, 2019, **64**(9): 603-611. DOI: 10.1016/j.scib.2019.03.034.
- [50] Qin CQ, Li SL, Yue FJ *et al.* Spatiotemporal variations of dissolved inorganic carbon and controlling factors in a small karstic catchment, Southwestern China. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2019, DOI: 10.1002/esp.4672.
- [51] Zhong J, Li SL, Liu J *et al.* Climate variability controls on CO₂ consumption fluxes and carbon dynamics for monsoonal Rivers: Evidence from Xijiang River, Southwest China. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2018, **123**(8): 2553-2567. DOI: 10.1029/2018jg004439.
- [52] Li C. Research on weathering and erosion in Wujiang karst watershed: elemental and multi-isotope indicators [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017. [李彩. 乌江喀斯特流域风化、侵蚀示踪研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2017.]
- [53] Zhong J, Li SL, Tao FX *et al.* Impacts of hydrologic variations on chemical weathering and solute sources in the Min River basin, Himalayan-Tibetan region. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(23): 19126-19137. DOI: 10.1007/s11356-017-9584-2.
- [54] Phyo WW, Wang FS. A review of carbon sink or source effect on artificial reservoirs. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, **16**(4): 2161-2174. DOI: 10.1007/s13762-019-02237-13762.
- [55] Wang FS, Maberly SC, Wang BL *et al.* Effects of dams on riverine biogeochemical cycling and ecology. *Inland Waters*, 2018, **8**(2): 130-140. DOI: 10.1080/20442041.20442018.21469335.