

典型枯水年长江干流硅的分布、输送与滞留*

冉祥滨^{1,2}, 刘 军¹, 于志刚¹, 姚庆祯¹, 郭鸿博^{1,3}, 陈洪涛^{1**}

(1: 中国海洋大学, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

(2: 国家海洋局第一海洋研究所, 海洋生态研究中心, 青岛 266061)

(3: 天津环境监测中心, 天津 300191)

摘 要: 于特枯水情年对三峡水库溶解硅和长江干流自涪陵至河口段悬浮颗粒物、溶解硅、生物硅和叶绿素 a 浓度等进行调查。研究表明, 在平水期和汛期末, 长江干流水体溶解硅和生物硅浓度和通量在其上游受大坝“滞留”效应的影响呈现沿程降低的趋势, 中、下游受“两湖”和汉江等的补充作用有明显升高。在枯水年, 长江干流水体生物硅浓度占活性硅(溶解硅和生物硅之和)浓度的 2%~5%, 显著低于平水年的比例(13%), 同时也低于世界河流的平均水平(16%)。三峡水库在 4—12 月份减少溶解硅向下游的输送通量, 而在 1—3 月份增加溶解硅的输送通量; 水库在枯水年滞留了大约 3%~6% 的溶解硅。三峡水库内低的初级生产水平和高的生物硅再生速率是其难以对溶解硅形成有效滞留的主要因素。大坝下游会因清水下泄产生潜在的滞留效应, 不过还需要更多的数据去量化。

关键词: 三峡水库; 溶解硅; 生物硅; 滞留效应; 长江

Distribution, transport and retention of silica in the main channels of the Yangtze River in exceptionally low water discharge year

RAN Xiangbin^{1,2}, LIU Jun¹, YU Zhigang¹, YAO Qingzhen¹, GUO Hongbo^{1,3} & CHEN Hongtao^{1**}

(1: *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, P.R.China*)

(2: *Research Center for Marine Ecology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, P.R.China*)

(3: *Tianjin Environment Monitoring Center, Tianjin 300191, P.R.China*)

Abstract: Water samples were obtained in the Three Gorges Reservoir (TGR) and Fuling to Jiangyin reaches of the Yangtze (Changjiang) River from April 2006 to March 2007 after the TGR filling, in order to explore the reservoir influence on silica transport in the Yangtze River. The results reveal that the TGR would affect the silica delivery from the Yangtze River. In April and September-October, the dissolved silicate (DSi) concentration decreases along the reservoir due to the retention by the man-made lake, and increases in downstream reaches of the TGD due to the contributions from tributaries in the middle Yangtze River. The TGR trapped approximately 3%–6% DSi in 2006. The huge reservoir tends to remove DSi from the water column during the period between April and December; while it would add DSi from January to March. Biogenic silica (BSi) accounted for 2%–5% of total reactive silica in the Yangtze River. The diatom production plays a minor role in controlling BSi level in the Yangtze River. The retention of DSi loading in downstream reaches of the TGD was observed after impoundment, which would be concerned in the future.

Keywords: Three Gorges Reservoir; silica retention; dissolved silica; biogenic silica; Yangtze River

陆源物质自河流向海洋的输送及其对海洋环境的影响一直是陆-海相互作用研究的重要内容^[1-3]。河流是海洋获取陆地来源硅的主要途径, 占陆地向海洋输入溶解硅总量的 80% 以上^[3-4]。鉴于河流在区域和全球

* 国家自然科学基金项目(41211120435, 41106073, 30490232)资助。2016-03-31 收稿; 2016-08-19 收修改稿。冉祥滨(1980~), 男, 博士, 副研究员; E-mail: rxb@fio.org.cn.

** 通信作者; E-mail: chenht@ouc.edu.cn.

环境问题中的重要作用,各国均开展了大量关于河流物质输送及其对海洋环境影响方面的研究.与近年来河流氮通量显著增加趋势不同的是^[2,5-6],世界范围内河流硅的入海通量由于受水库滞留效应的影响呈下降的趋势^[7-9];氮硅比值的变化对近海以硅藻为基础的生态系统产生了不利的影响^[6,8,10].

河道水库化最为显著的变化是提高水体的透明度和延长水力停留时间,这些变化将有利于游硅藻生物量的增加,而随后的生物遗骸的沉积与保存过程,使生物硅临时或永久地埋藏于水库中,从而提高河流溶解硅滞留的总量,即所谓的“水库滞留效应”^[7-9].提高的水停留时间是产生水库滞留效应的基础^[7],其与水库库容和径流量有关;河流在枯水年具有较常年偏低的径流量,在库容稳定的前提下,水停留时间会较其他年份更长,并可能增加水库对溶解硅的滞留量.

国内外虽然已开展了一些水库硅滞留的研究^[6-9],但多局限于一般观测研究,对河口段的溶解硅观测较多^[6,8-9],对于流域的研究相对较少,同时也缺少水库效应对大坝下游河道物质输送的影响分析.因筑坝产生的水库清水下泄会改善水库下游河道的透明度,这可能提高水库下游河道硅藻的初级生产力,从而在中下游河道产生潜在的滞留效应;这可能也对河流硅输送产生重要的影响,但类似的研究极为匮乏,使得我们无法准确把握河流硅循环的基本规律.无疑,筑坝对于河流硅的滞留十分重要;定量研究、过程研究以及系统的综合性研究是十分必要的.

近50年来,长江溶解硅浓度和通量也呈显著下降的趋势^[6,11],这可能加剧长江口硅酸盐限制^[6,9]的趋势以及影响河口生态系统的稳定.河流筑坝^[12]、流域富营养化^[13]以及流域土地利用的改变^[14]等人类活动是影响长江硅浓度和入海通量变化的主要因素.目前长江流域内已建成4.8万座水库^[15],流域水库化进程可能改变长江硅的输送规律,特别是三峡工程建设后.因此,在长江开展溶解硅和生物硅的分布与输送研究,有助于从整体上了解长江干流的水化学变化特征,揭示水库化进程对河流的影响.

近20年来,有关长江溶解硅的研究较多^[2,5-6,11,15],但对于水库库容变化对河流硅输送影响和水库效应对河流硅输送影响的研究还不够系统,缺少不同水文条件下硅输送规律的研究.因此对于典型枯水年进行研究,有助于系统分析长江硅输送的特征,并可为河流水库化条件下流域和河口环境变化研究提供科学依据,这在长江硅滞留^[11]和长江口海域硅限制^[9]日益增强的今天尤为关键.本文根据三峡水库2006—2007年一个完整水文年的定点连续观测数据和长江干流两个季节的综合调查以及相关的文献资料,分析了长江干流水体溶解硅和生物硅的含量和分布,讨论了影响河流硅输送的主要生物地球化学循环过程,计算了蓄水前后三峡河段在枯水年溶解硅的通量和三峡水库硅的滞留量,评估了大坝下游潜在的滞留效应,旨在评估影响河流硅循环的主要过程,识别大坝在特枯水文年水库库容增加对长江物质输送的影响.

1 样品的采集

1.1 采样期间流量

由径流量可知,2006年的长江水情属于典型枯水年^[16],宜昌以上河段在汛期来水较常年偏少20%,约为1978年(为典型枯水年,3960×10⁸ m³/a^[16])的67%.4月份三峡水库入库(寸滩)平均流量为4040 m³/s,出库(宜昌)平均流量为5400 m³/s,大通段平均流量为18700 m³/s,属于枯水年中的平水期;9—10月份入库(寸滩)平均流量为10300 m³/s,出库(宜昌)平均流量为8300 m³/s,大通段平均流量为17900 m³/s,长江上、中游处于汛期(丰水期末期),而下游接近于平水期.值得说明的是在汛期末(9—10月份),三峡水库正在进行156 m(三期)运行模式下的初次扩容蓄水.

1.2 站点布设

分别于2006年4月5—13日和9月23日—10月1日对长江干流进行调查,自涪陵至江阴段共设31个采样点(图1).所有采样点均通过搭载清河608#运输船在河道中泓线利用聚乙烯水桶采集表层水样(采样水深0~0.2 m);为保证样品的代表性,每个采样点样品均为3次采样的混合水样,即在船行进过程中连续取水3次,采样的起点和终点纵向跨度约为200 m.长江干流的调查项目包括:悬浮颗粒物(SPM)、溶解硅(DSi)、生物硅(BSi,由高等植物和浮游植物生长产生的一类无定形硅)和叶绿素a(Chl.a)浓度.另外于2006年6月1日—2007年3月31日,分别在三峡水库上游河段的涪陵(同图1涪陵(1[#]),作为三峡水库入库控制点)和下游河段的归州(邻近图1秭归(16[#]),作为三峡水库出库控制点)进行逐日定点采样,采集0~

0.2 m 表层水样,分析水体溶解硅.

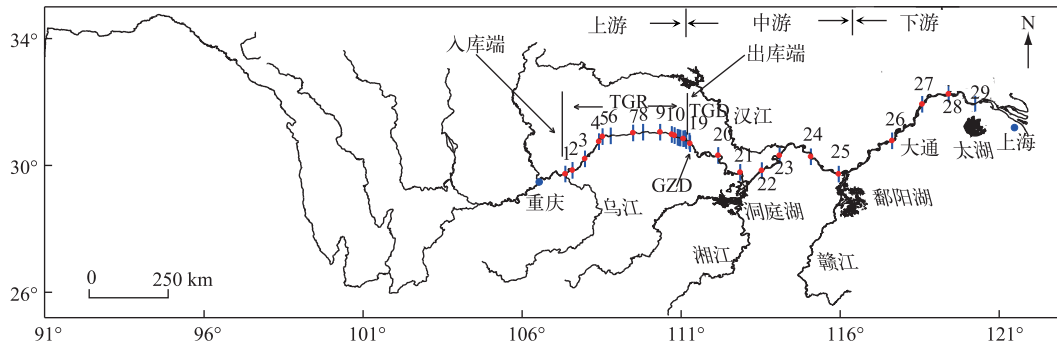


图1 长江干流采样站分布(1:涪陵;2:丰都;3:忠县;4:万州;5:云阳;6:云阳镇;7:奉节;8:巫山;9:巴东;10:香溪;19:葛州坝下游;20:荆州;21:城陵矶;22:洪湖;23:汉阳;24:黄石;25:湖口;26:大通;27:南京;28:镇江;29:江阴;GZD:葛洲坝;TGD:三峡大坝;TGR:三峡水库)

Fig.1 Distribution of sampling stations along the main channels of the Yangtze River

1.3 样品的采集和分析

水样同时取两份,一份用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的醋酸纤维滤膜(预先用 $1:1000 \text{ HCl}$ 浸泡 24 h,并以 Milli-Q 水洗至中性)过滤于聚乙烯样品瓶中(样品瓶预先在 $1:5 \text{ HCl}$ 中浸泡 48 h 以上,用 Milli-Q 水清洗数遍,然后包上洁净的塑料袋,备用),加入氯仿 1 滴,常温避光保存,用于溶解硅浓度的测定;另将滤膜对折,吸干水分,放入铝箔中,铝箔放入封口塑料袋中,加入硅胶干燥, -20°C 冷冻保存,用于测定叶绿素 a 浓度. 另一份水样用孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜收集(预先用 $1:1000 \text{ HCl}$ 浸泡 24 h,并以 Milli-Q 水洗至中性, 45°C 烘箱, 72 h 烘干称重,其质量计为 w_1)并冷冻保存,用于测定悬浮颗粒物生物硅浓度的滤膜置于 45°C 烘箱烘干 72 h 后称重(质量计为 w_2),过滤前后膜重量的差值(w_2-w_1)即为膜上颗粒物的质量(SPM).

溶解硅浓度用营养盐自动分析仪(QuAatro,德国 SEAL 公司)进行测定,检出限为 $0.03 \mu\text{mol/L}$,相对标准偏差 $<3\%$. 生物硅用 NaOH 溶液提取法测定^[17],并结合硅铝校正获得生物硅浓度,相对标准偏差 $<10\%$;叶绿素 a 用 $1:9$ 丙酮提取后,采用荧光法分析,相对标准偏差 $<5\%$.

1.4 数据处理与分析

为减少样点空间差异对结果的影响,采用距离加权平均值来平滑样点数据特征,各站位的权重公式为:

$$L_n = (L_{n+1} + L_{n-1}) / 2. \quad (1)$$

式中, L_n 为第 n 个站点数据的权重, L_{n+1} 为距上游相邻站位的距离, L_{n-1} 为距下游相邻站位的距离.

长江流量数据来源于水利部长江水利委员会水文局和文献[18],无水文记录的站点采用线性插值获取流量数据. 长江水体溶解硅的历史数据收集于文献[18]. 涪陵与归州两地溶解硅的监测数据则采用算术平均值.

1.5 输送系数

为评价流量变化对物质输送的影响,采用输送系数的概念^[19]:

$$\lambda = M_o / M_i \quad (2)$$

式中, λ 为输送系数(无量纲单位); M_o 为输出界面的物质通量 (kg/s , kg/月 或 kg/a ; 依据计算的时间尺度而定,下文同)或流量 (m^3/s , $\text{m}^3/\text{月}$ 或 m^3/a); M_i 为输入界面的物质通量 (kg/s , kg/月 或 kg/a) 或流量 (m^3/s , $\text{m}^3/\text{月}$ 或 m^3/a). 当 $\lambda > 1$ 时, 流量变化对物质有添加作用,相反有滞留作用.

1.6 固硅能力的计算

对浮游硅藻利用溶解硅酸盐能力的估算采用叶绿素 a 与初级生产力的经验关系模式^[20],之后用碳硅转化系数 ($\text{C:Si} = 106:15$)^[21] 进行换算,计算公式为:

$$P = P_s \cdot Z \cdot t / 2 \quad (3)$$

式中, P 为真光层浮游植物日光合作用固碳量($\text{mg C}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); P_s 为表层水体中浮游植物的潜在生产力($\text{mg C}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$); Z 为真光层深度(m); t 为每日光照时间(h/d), $t=4\sim 5 \text{ h}/\text{d}$.

$$P_s = \text{Chl.a} \cdot T \quad (4)$$

式中, Chl.a 为叶绿素 a 的浓度(mg/m^3); T 为同化系数(h^{-1}), $T=1.13 \text{ h}^{-1}$ [22].

真光层的深度计算公式为:

$$Z = 4.605/k_d \quad (5)$$

式中, k_d 为漫射衰减系数($1/\text{m}$),在长江湖泊中为 $1.74\sim 2.45$ [23].

1.7 三峡水库滞留效应的计算

三峡水库入库和出库溶解硅瞬时通量的计算公式为:

$$F = 28.09k_1 \cdot C \cdot k_2 \cdot Q/k_3 \quad (6)$$

式中, F 为入库和出库物质的通量(kg/s), C 为溶解硅浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$), Q 为流量(m^3/s),并通过时间累积计算溶解硅的月通量($\text{t}/\text{月}$)和年通量(t/a),28.09为硅的原子量(g/mol), k_1 、 k_2 和 k_3 为单位转化系数,其中 $k_1 = 10^{-6} \text{ mol}/\mu\text{mol}$, $k_2 = 10^3 \text{ L}/\text{m}^3$, $k_3 = 10^3 \text{ g}/\text{kg}$.

水库滞留量的计算公式为:

$$L_R = (1+q)F_{in} - F_{out} \quad (7)$$

式中, L_R 是水库的滞留量, F_{in} 和 F_{out} 分别为溶解硅入库和出库的通量. F_{in} 和 F_{out} 基于公式(5)累加计算, q 代表支流贡献的部分,计算公式为:

$$q = (Q_{out} - Q_{in})/Q_{in} \quad (8)$$

式中, Q_{in} 和 Q_{out} 分别为三峡水库入库和出库水流量(m^3/a),2006年4月—2007年3月期间, q 为0.02.由于缺少支流的监测数据,我们假定三峡水库支流的溶解硅与其上游的溶解硅水平无显著差异,因此依据支流的径流量计算其溶解硅的通量,这在长江溶解硅通量与径流量呈显著正相关($P<0.05$)的前提下具有合理性[6].

水库滞留效率(R_{TCR} ,%)的计算公式为:

$$R_{\text{TCR}} = 100[(1+q)F_{in} - F_{out}]/(1+q)F_{in} \quad (9)$$

1.8 长江中、下游滞留效应的计算

长江中、下游(宜昌以下河段)滞留效率计算公式为:

$$R_{d \text{ TCR}} = 100(\lambda_w - \lambda_{\text{Si}})/\lambda_w \quad (10)$$

式中, $R_{d \text{ TCR}}$ 为三峡大坝下游的滞留效率(%), λ_w 和 λ_{Si} 分别为长江中、下游河段流出段水输运系数和硅输运系数,计算方法见公式(2).这一估算基于径流是控制河流物质通量的主要因素,这在长江流量与物质通量显著相关($P<0.05$)的前提下[6]有一定的合理性,可以大致表征不同河段物质输送规律的变化.

2 结果

2.1 长江干流悬浮颗粒物

平水期(4月),悬浮颗粒物浓度为 $2.25\sim 59.4 \text{ mg}/\text{L}$,平均值为 $25.5 \text{ mg}/\text{L}$.汛期末(9—10月),悬浮颗粒物浓度变化范围为 $6.75\sim 920 \text{ mg}/\text{L}$,平均值为 $73.6 \text{ mg}/\text{L}$.4月份,悬浮颗粒物入库(涪陵)通量为 $83.2 \text{ kg}/\text{s}$,出库(宜昌)为 $37.5 \text{ kg}/\text{s}$,大通段则为 $960 \text{ kg}/\text{s}$;9月底,悬浮颗粒物入库通量为 $10800 \text{ kg}/\text{s}$,出库仅为 $96 \text{ kg}/\text{s}$,大通段为 $1070 \text{ kg}/\text{s}$ (图2).

悬浮颗粒物通量沿程变化与悬浮颗粒物浓度变化一致.平水期,从涪陵至三峡大坝之间,悬浮颗粒物有一个小幅的下降趋势,并在近坝段浓度接近于0;宜昌至洞庭湖河段,悬浮颗粒物浓度小幅升高;洞庭湖以下河段,悬浮颗粒物浓度升高显著,过鄱阳湖后达到最高值,而后又有一定程度的下降(图2a).在汛期末,悬浮颗粒物的最高值出现在涪陵,而后迅速降低,至大坝附近达到干流监测范围的最低值;大坝至洞庭湖之间浓度有所上升;洞庭湖以下河段悬浮颗粒物浓度沿程升高,在大通以下有所降低(图2b).

2.2 长江干流各形态硅

2.2.1 溶解硅 平水期,溶解硅浓度变化范围为 $70.9\sim 110 \mu\text{mol}/\text{L}$,平均值为 $89.4 \mu\text{mol}/\text{L}$;在汛期末为 $131\sim$

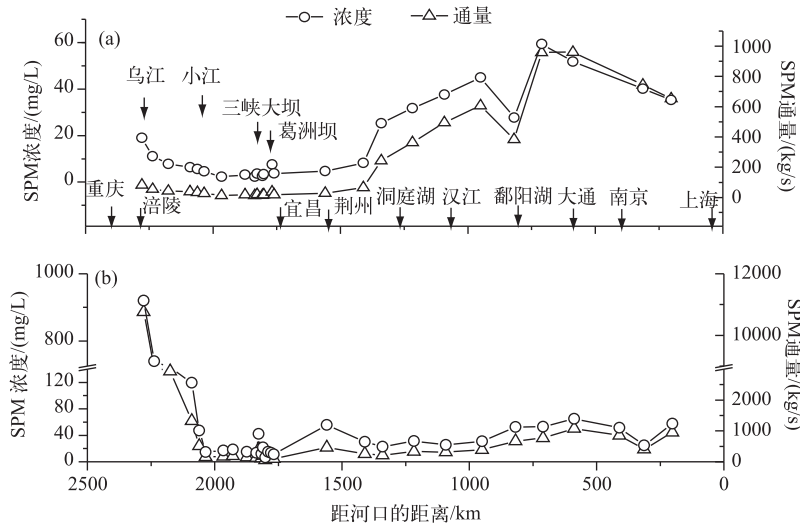


图2 干流长江悬浮颗粒物浓度的沿程变化 (a: 4月份; b: 9—10月)

Fig.2 Concentrations of SPM in the main channels of the Yangtze River (a: April; b: from September to October)

148 $\mu\text{mol/L}$, 其平均浓度为 135 $\mu\text{mol/L}$. 4 月份, 溶解硅入库通量为 11.6 kg/s, 出库为 12.3 kg/s, 大通段为 57.2 kg/s; 在 9 月底, 溶解硅入库通量为 44.7 kg/s, 出库为 30.8 kg/s, 大通段则为 65.8 kg/s (图 3).

平水期, 长江干流平水期溶解硅的浓度沿程分布特征表现为: 自涪陵至宜昌之间河段, 浓度变化不大; 宜昌至荆州间溶解硅浓度明显下降, 此后持续升高; 溶解硅通量在入三峡水库后变化较小, 出库后溶解硅浓度沿程呈升高趋势 (图 3a). 汛期末, 长江干流溶解硅浓度变化较小; 溶解硅通量则在三峡水库中沿水流方向上存在下降的趋势, 而三峡大坝下游则呈现一个显著升高的趋势. 汛期末和平水期宜昌以上河段对长江 (以大通段为准) 溶解硅的贡献率分别为 47.8% 和 24.0%, 低于宜昌以上河段水流量对大通段的贡献率 (49.9% 和 26.9%).

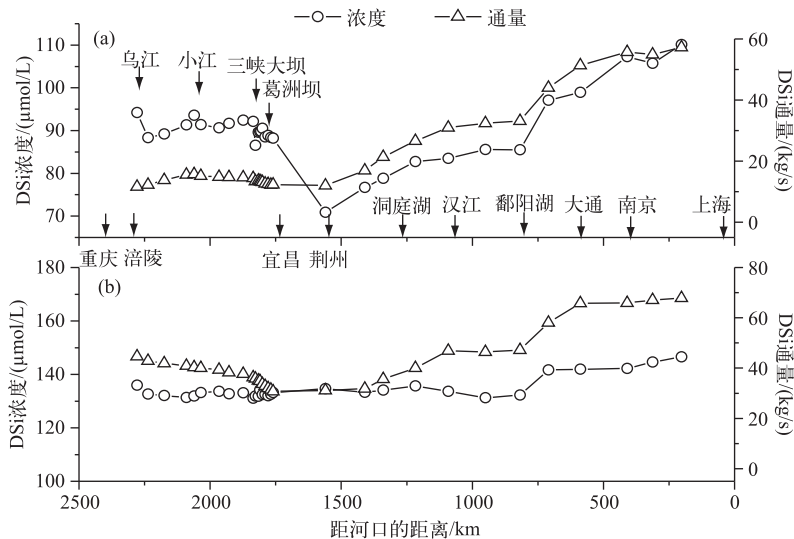


图3 长江干流溶解硅浓度及通量沿程变化 (a: 4月份; b: 9—10月)

Fig.3 Concentrations and fluxes of DSi in the main channels of the Yangtze River (a: April; b: from September to October)

2.2.2 生物硅 平水期,生物硅浓度范围为 $0.32\sim 12.8\ \mu\text{mol/L}$,平均值为 $5.98\ \mu\text{mol/L}$;在汛期末,生物硅浓度的变化范围为 $0.12\sim 7.49\ \mu\text{mol/L}$,平均值为 $3.15\ \mu\text{mol/L}$;长江干流水体生物硅浓度占活性硅(溶解硅和生物硅之和)浓度的 $2\%\sim 5\%$. 4月份,生物硅通量在万州河段为 $0.21\ \text{kg/s}$,至宜昌段降为 $0.05\ \text{kg/s}$,经鄱阳湖之后上升为 $5.06\ \text{kg/s}$,之后有所下降,在大通段的通量为 $1.45\ \text{kg/s}$;9月份,生物硅通量在云阳河段为 $0.90\ \text{kg/s}$,而在宜昌仅为 $0.10\ \text{kg/s}$,至大通段则达到 $3.47\ \text{kg/s}$ (图4).

生物硅浓度和通量的沿程变化一致. 平水期,生物硅浓度在三峡大坝以上河段较低,大坝至洞庭湖河段浓度显著上升,最高值位于洞庭湖出口处,过鄱阳湖后又有一个相对高值存在,其后呈下降趋势(图4a). 汛期末,生物硅浓度在水库内沿水流方向逐渐下降,宜昌至洞庭湖河段浓度变化幅度较大,总体呈降低趋势;鄱阳湖以下河段浓度逐渐升高,在大通段达到最高值,而后下降(图4b). 汛期末和平水期宜昌以上河段对长江(以大通段为准)生物硅的贡献率分别为 15.6% 和 17.2% ,低于宜昌以上河段水流量对大通段的贡献率.

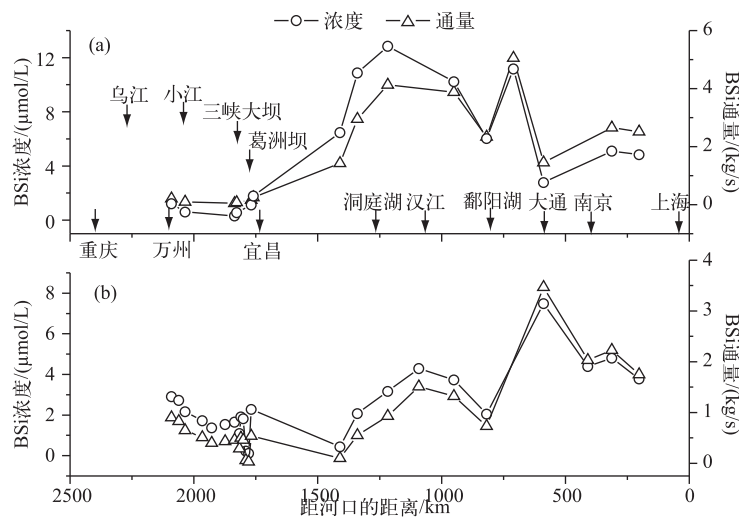


图4 长江干流生物硅浓度及通量沿程变化 (a: 4月份;b: 9—10月)

Fig.4 Concentrations and fluxes of BSi in the main channels of the Yangtze River (a: April; b: from September to October)

2.3 叶绿素 a

平水期叶绿素 a 浓度范围为 $0.22\sim 3.24\ \mu\text{g/L}$,平均值为 $1.24\ \mu\text{g/L}$;汛期末水体叶绿素 a 浓度明显低于平水期,范围为 $0.11\sim 0.89\ \mu\text{g/L}$,平均值为 $0.40\ \mu\text{g/L}$. 叶绿素 a 浓度总体表现为上游低、下游高的特征(图5). 平水期,长江干流叶绿素 a 浓度在涪陵至宜昌之间变化不大;宜昌至洞庭湖之间先是有个明显的下降过程,在荆州达到最低值,而后大幅上升,在城陵矶达到最大值;在洞庭湖以下河段,叶绿素 a 浓度持续下降. 值得注意的是,在洞庭湖、鄱阳湖附近均出现了叶绿素 a 浓度的较高值(图5a),汛期末,在大坝以上的观测河段,叶绿素 a 浓度自涪陵至万州呈现出降低的趋势,万州至宜昌则明显升高;宜昌至荆州河段叶绿素 a 浓度下降,荆州至洞庭湖河段浓度有所上升;在经过汉阳后,叶绿素 a 浓度有一个持续的降低过程(图5b). 依据公式(3)可知,硅藻生长所消耗的溶解硅速率大约为 $0.66\sim 19.3\ \text{mg Si}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

2.4 三峡水库溶解硅的变化特征与年滞留量

三峡水库入库(涪陵河段)溶解硅浓度介于 $72.5\sim 140\ \mu\text{mol/L}$ 之间,平均值为 $114\ \mu\text{mol/L}$;出库(归州河段)浓度介于 $77.7\sim 136\ \mu\text{mol/L}$ 之间,平均值为 $113\ \mu\text{mol/L}$. 入库与出库溶解硅浓度差异不大,均在6—10月间浓度较高;但156 m蓄水过程末期出库溶解硅浓度低于入库,在2—3月间出库溶解硅浓度高于入库(图6a).

三峡水库入库和出库溶解硅浓度在同一月份中随流量的变化(图6b)也存在较为明显的波动,变化范

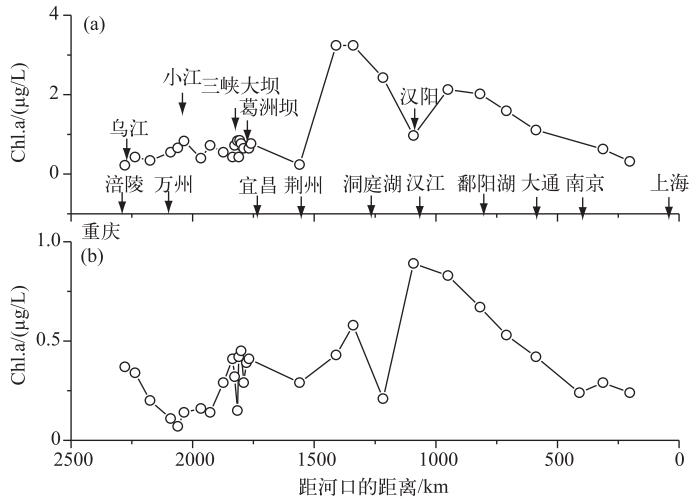


图 5 长江干流叶绿素 a 浓度的沿程变化 (a: 4 月份; b: 9—10 月)

Fig.5 Concentration of Chl.a in the main channels of the Yangtze River (a: April; b: from September to October)

围介于 13~30 µmol/L 之间;相比较而言,在涪陵河段各月溶解硅浓度的变化范围(月内最小值与最大值之间的跨度)大于在归州河段的变幅,尤其是在 7 月份和次年的 1—2 月份.

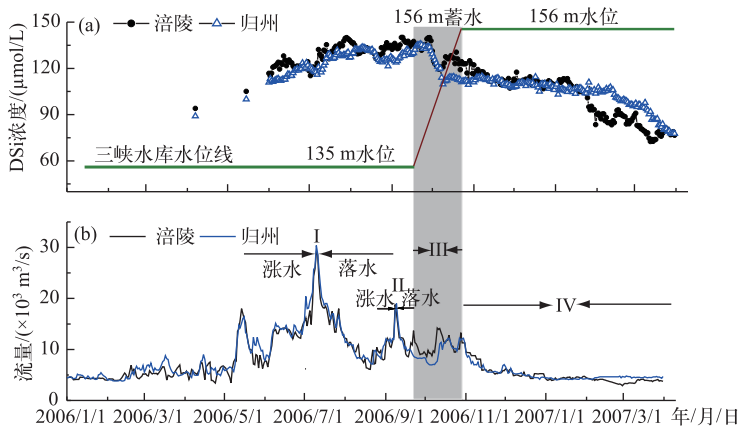


图 6 三峡水库涪陵(入库)和归州(出库)两地溶解硅浓度(a)与流量(b)的逐日变化 (5 月份数据采用 4 月和 6 月 1 日数据的线性插值,这在其他月份数据连续变化的前提下具有合理性)

Fig.6 Daily concentrations of DSi (a) and discharge (b) and their relationships at Fuling and Guizhou reaches of the Three Gorges Reservoir

三峡水库上游涪陵入库溶解硅总量为 88×10^4 t/a,归州出库溶解硅总量为 87×10^4 t/a,其中 6—10 月溶解硅的月通量较高,其 5 个月份月通量之和分别贡献了全年入库通量的 67% 和出库通量的 65%. 由公式(7)可知,三峡水库在枯水年滞留了 3.0×10^4 t 的溶解硅,占入库溶解硅通量的 3.3%. 另外,2—3 月份出库较入库的通量增加了 1.6×10^4 t 的溶解硅,约占三峡水库年滞留溶解硅的 53%.

由输运系数可知,三峡水库在 4—12 月份减少向下游河段输送的溶解硅通量,即表现为滞留作用,而在 1—3 月份则增加溶解硅的通量,即表现为源的作用,特别是在 2—3 月份,水库对溶解硅的添加作用尤为明显(图 7),增加的溶解硅部分应来自于生物硅的溶解作用.

与径流相似,2006年大坝所在河段溶解硅的流量仅为1978年($135 \times 10^4 \text{ t/a}$)的65%;不过,两个年份溶解硅的年平均浓度都为 $113 \mu\text{mol/L}$,且月径流量和溶解硅流量具有相似的变化特征.三峡河段在1978年出流和入流的水输送系数为1.02,溶解硅的输送系数为1.08.假定,蓄水前硅藻对三峡河段的转化与生物硅的溶解作用可以忽略,即滞留为0;根据收支平衡(公式(7)),水库河段内支流贡献了 $10 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的溶解硅,占上游入库通量的8%,蓄水后三峡水库对溶解硅的滞留效率为入库总量的3%~6%(图8).

2.5 三峡大坝下游河段的“滞留效应”

由通量的沿程变化可知,长江大通河段溶解硅在平水期主要来自宜昌-汉口段,其次是长江上游来水的贡献,而汉口-大通段对长江物质的添加作用最小;在汛期末则与之相反,长江上游来水对溶解硅的贡献最大,显著高于中、下游的贡献.蓄水后溶解硅在平水期的沿程变化与蓄水前相似,且流量极为相近,但在汛期末则差异较大(图9).

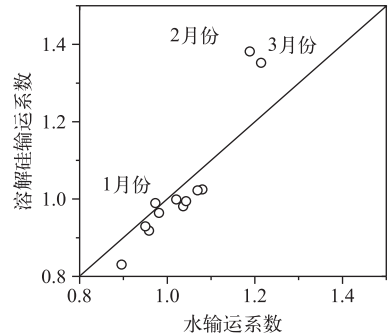


图7 三峡水库不同月份水和溶解硅输送系数(图中标示的月份为水库对溶解硅产生滞留的月份)

Fig.7 Monthly transport coefficients of water and dissolved silicate of the Three Gorges Reservoir

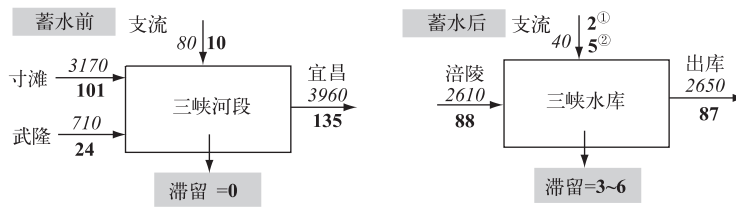


图8 三峡河段蓄水前后水流量与溶解硅收支(①:由 $q=0.02$ 计算得到;②:由蓄水前后支流径流量与溶解硅流量比得出;斜体数字为流量($\times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$);黑体数字为溶解硅流量($\times 10^4 \text{ t/a}$);蓄水前数据来自文献[5,18],蓄水后数据来自本研究)

Fig.8 Budgets of the water and dissolved silicate in the Three Gorges Reservoir channel before and after the filling of the Three Gorges Dam (①: calculated by q with a value of 0.02; ②: estimated by the discharge ratio between 1978 and 2006; Italics numbers mean runoff ($\times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$); Bold numbers represent dissolved silicate ($\times 10^4 \text{ t/a}$)

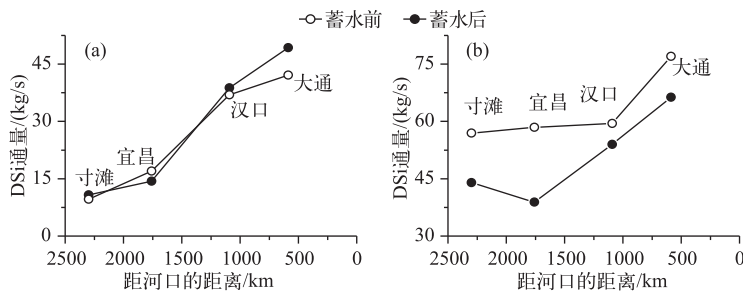


图9 长江溶解硅通量沿程分布(a: 4月份;b: 9-10月份;蓄水前为1978年数据,来自文献[5,18];蓄水后干流数据来自本研究,支流数据来自文献[25])

Fig.9 Fluxes of DSi in the Yangtze River system during two observation months (a: April; b: from September to October; the data for pre-filling is from 1978^[5,18]; and the after-filling data is from this study for main channels and Liu et al^[25] for tributaries, respectively)

与流量的输运系数相比,三峡大坝的下游宜昌至大通河段悬浮颗粒物无论在平水期还是在汛期末均表现为微弱的添加作用,生物硅在该河段(汛期末)也表现出添加的趋势(表1). 溶解硅在平水期长江中游宜昌-汉口段表现出滞留(6%,公式(9)). 蓄水前长江中游宜昌-汉口段表现为添加作用,为18%. 除溶解硅外,大通至江阴段悬浮颗粒物和生物硅均表现出被移出的趋势. 蓄水前后长江干流不同河段在平水期溶解硅贡献比例相对稳定(图9a),但蓄水后三峡水库在汛期末向其下游宜昌-汉口段输送的溶解硅通量明显降低(图9b).

表1 长江不同河段物质输送系数

Tab.1 Transport coefficients in the different channels of the Yangtze River

参数	平水期(4月)				汛期末(9-10月)			
	三峡水库河段 ¹⁾	宜昌-汉口 ²⁾	汉口-大通 ³⁾	大通-江阴 ⁴⁾	三峡水库河段	宜昌-汉口	汉口-大通	大通-江阴
流量	1.04	2.30	1.62	1.00	0.96	1.28	1.57	1.03
SPM	0.22 ↓	19.76 ↑	1.93 ↑	0.68 ↓	0.01 ↓	3.41 ↑	3.27 ↑	0.89 ↓
DSi	0.98 ↓	2.16 ↓	1.93 ↑	1.11 ↑	0.92 ↓	1.30 ↑	1.67 ↑	1.03
BSi	1.19 ↑	—	—	—	0.11	1.73 ↑	3.71 ↑	0.50 ↓
DSi+BSi	0.94 ↓	—	—	—	0.76	1.28	1.69	1.01 ↓

—:无数据;↑表示高于水输送系数,为添加;↓表示低于水输送系数,为滞留. 1)位于长江上游;2)位于长江中游;3)位于长江下游;4)位于长江河口段.

3 讨论

3.1 悬浮颗粒浓度分布与影响因素

一般而言,长江悬浮颗粒物浓度具有丰水期高、平水期低的变化特征^[24],这很大程度上受到流域地表侵蚀作用的影响. 由于悬浮颗粒物浓度受到水流量的影响^[24],在汛期末相对较高的流量致使其水体携沙能力高于平水期,这便导致汛期末悬浮颗粒物浓度明显高于平水期;悬浮颗粒物浓度与流量的正相关关系(平水期, $R^2=0.8245$, $P<0.01$;汛期末, $R^2=0.38$)也表明径流量是控制悬浮颗粒物浓度的重要因素. 与蓄水前(1997年)平水期相比^[25],蓄水后悬浮颗粒物浓度普遍较低,同时也低于2005年(平水年)同时期的数据^[26],枯水年较常年偏少的水量,使得水体悬浮颗粒物浓度普遍降低.

三峡水库内悬浮颗粒物浓度在4月和9-10月(涪陵-宜昌)均表现为降低趋势,在长江中、下游河段则表现为升高趋势,表明下游河流对干流悬浮颗粒物的添加作用. 对比大通和三峡入库与出库悬浮颗粒物通量可知,在平水期大通段输送的悬浮颗粒物主要来自于长江中下游河段,而在汛期末,三峡水库上游来沙显著高于大通的通量,其应是长江输送泥沙的主要贡献部分,但三峡水库对泥沙的滞留显著降低了大通泥沙通量. 三峡水库进行135~156 m蓄水时期,水流流速在入库后迅速降低,导致水库的排沙能力急剧降低,大量悬浮颗粒物在水库内“滞留”. 三峡水库对悬浮颗粒物的年滞留效率约为60%^[24],导致悬浮颗粒物在宜昌以上的河段对大通段的贡献率远低于水流量的贡献率,这必然会影响到长江硅的输送.

3.2 硅浓度分布与季节变化

1) 长江干流

相比较而言,平水期溶解硅浓度和通量明显低于汛期,表明风化强度的季节性变化对溶解硅输送的显著影响. 河流水体溶解硅水平主要受流域风化作用的影响,在汛期相对的高温及丰富的降水致使流域风化作用明显高于平水期,从而提高了汛期溶解硅浓度. 干流溶解硅浓度还与流量呈现出正相关关系(平水期, $R^2=0.255$;汛期末, $R^2=0.710$, $P<0.01$),表明流量也对溶解硅浓度产生明显的影响.

与溶解硅不同,长江干流生物硅的浓度在平水期较高,汛期末则较低. 在平水期,生物硅浓度与流量之间没有显著的相关关系,但在汛期末生物硅浓度与流量呈显著的正相关关系($R^2=0.671$, $P<0.05$). 两个时期,生物硅浓度与叶绿素a浓度无显著的相关关系($R^2=0.036$, $n=24$, $P=0.232$),这说明生物硅除来源于水体生长的硅藻外,还有来自流域的植物来源的硅质颗粒物,如植硅体;汛期末高的水流量和地表侵蚀作用会

致使流域内更多的植硅体进入水体,并成为水体生物硅的重要部分.不过,平水期水体透明度的改善会导致硅藻类生物量在平水期明显高于汛期,从而使得平水期生物硅浓度普遍高于汛期,因此浮游植物生长是控制生物硅浓度的重要因素.

在长江输送的硅中,生物硅浓度较低,仅为世界河流均值的 $1/5$ ^[10];生物硅浓度占活性硅(BSi+DSi)浓度的比例也低于世界大河的平均水平(16% ^[10]),同时明显低于2005年平水期的比例(13%)^[26].在平水期和汛期,大通段溶解硅的流量分别为宜昌段流量的5倍和2倍,长江溶解硅沿水流方向显著增加的流量(图3)表明中下游两湖和汉江等大型支流对河流输送硅的重要作用.不过,宜昌以上河段对大通溶解硅和生物硅的贡献低于其水流量,表明长江溶解硅和生物硅的输送流量还受到三峡水库滞留效应的显著影响.

2) 三峡水库

与长江干流相似,三峡水库一年的监测资料显示溶解硅在汛期(6—9月份)具有较高的浓度,显著高于平水期和枯水期,表明三峡水库及其之上流域风化速率的季节性差异对水体溶解硅水平的影响显著.除风化作用外,地表径流使得地表分散性的硅酸盐风化产物汇集到河流,也对三峡水库溶解硅浓度产生一定的影响.溶解硅浓度与流量的非线性动力学关系显示:在低流量情况下($3000\sim 7500\text{ m}^3/\text{s}$),流量对溶解硅浓度的影响较为明显,而当流量大于 $10000\text{ m}^3/\text{s}$ 时,流量的影响不再显著(图10).可见,控制三峡水库来水的主要因素应是流域风化作用和径流,且风化强度起到基础的作用,硅藻对溶解硅的吸收和生物硅的溶解作用因其总量较小对溶解硅的净调节作用在长时间尺度上应十分有限.但三峡水库内归州河段各月溶解硅浓度的变化幅度略低于其上游的涪陵河段,反映了因蓄水增加的水库水停留时间对上游来水的均一化作用.

三峡水库在丰水期较高的溶解硅(占全年65%以上)流量表明流量的确是控制溶解硅流量季节变化的最为显著的因素.尽管溶解硅浓度在枯水年(本研究)与平水年^[26]相近,但由于涪陵以上河段径流量显著低于常年(偏少 $>20\%$),入库端溶解硅年流量仅为平水年($120\times 10^4\text{ t/a}$)^[27]的73%,再次表明流量对三峡水库溶解硅流量的影响最大.

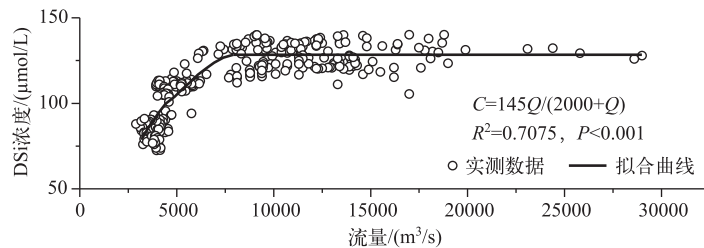


图10 三峡水库涪陵河段溶解硅浓度与流量的相关关系

Fig.10 Relationship of dissolved silicate concentration and discharge at Fuling reach of the Three Gorges Reservoir

3.3 叶绿素 a 与悬浮颗粒物浓度对生物硅浓度的影响

叶绿素 a 与生物硅浓度具有一定的正相关关系,表明硅藻类浮游植物生长对生物硅水平的影响.与生物硅浓度相似,叶绿素 a 浓度在平水期显著高于汛期($P<0.05$),表明水体浊度(以悬浮颗粒物浓度表示)和水流速(以水流量表示)对浮游植物的影响显著,一般而言,汛期水浊度和流速较高,不利于浮游植物的发育,致使叶绿素 a 浓度在汛期普遍低于平水期.另外,在平水期悬浮颗粒物中生物硅含量(BSi/SPM)在涪陵至大坝河段较低,大坝至洞庭湖之间较高,洞庭湖以下河段逐渐降低,这与生物硅的沿程变化规律相一致,表明悬浮颗粒物来源与浓度也是控制生物硅浓度的重要因素.如在汛期末,悬浮物中生物硅的含量在万州以上监测范围内较低,这主要是因为上游涨水过程导致大量的泥沙输入,悬浮颗粒物中硅质物质含量相对降低;万州至大坝河段悬浮物中生物硅含量则较高,这很大程度上是由于水库水流流速降低,水库对泥沙的滞留改善了水体透明度,导致硅藻生物量小幅增加的结果.

在大坝至洞庭湖河段,叶绿素 a 浓度和生物硅浓度在平水期和汛期末都有明显的升高,这很大程度上是由于水库对泥沙的滞留致使大坝以下河段水体透明度得到明显改善,清水下泄使得以硅藻为主^[27]的浮游生物得到了大量繁殖,从而提高了叶绿素 a 浓度和生物硅浓度;提高的硅藻生物量又会提升悬浮颗粒物浓

度,并对生物硅的组成和浓度产生直接的影响,这应是长江中下游河段悬浮颗粒物、生物硅和叶绿素 a 浓度普遍高于三峡水库的重要原因之一。

与 2005 年同期^[26]相比,长江干流叶绿素 a 浓度在 2006 年平水期较高,但生物硅浓度和悬浮颗粒物浓度却相对较低。Ran 等^[26]的研究还表明,长江输送的生物硅中仅有大约 5.2% 是由硅藻构成的,可见在河流输送的生物硅中硅藻的贡献并不大,干流较低的生物硅浓度也反映了干流较低的生物量水平。长江干流生物硅浓度与叶绿素 a 浓度之间相关性不显著($R^2=0.036, n=24, P=0.232$),加之叶绿素 a 浓度普遍较低,从一个侧面说明硅藻对长江溶解硅浓度的影响有限。由于长江浮游植物均以硅藻为主^[26],硅藻生长^[20]所消耗溶解硅的速率大约为 $0.66\sim 19.3 \text{ mg Si}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,明显小于水体溶解硅的存量($1990\sim 4140 \text{ mg Si}/\text{m}^3$),可见硅藻生物量很难对长江溶解硅水平产生实质的影响。长江干流生物硅可能的来源为:1)上游产生的硅藻类生物硅^[28];2)底层沉积物的再悬浮;3)陆地土壤中的植硅体^[29]。因此,流域降水的减少会导致进入河流的陆源生物硅总量的减少,这是生物硅浓度在枯水年偏低的原因。

3.4 三峡水库“滞留效应”

在三峡水库,溶解硅的滞留效率季节性差异应该是水库水量调解、生物利用和生物硅溶解综合作用的结果,而年滞留量应是净沉积和埋藏作用的结果。在枯水年中,三峡水库对溶解硅的滞留与平水年^[28]的结果极为接近,且都有限,说明即便在枯水年上游来水减少以及相应的水停留时间增加的情况下,水库内硅藻对溶解硅的转化-沉积作用仍然十分有限。尽管硅藻生长会在一定程度上减少溶解硅的通量,但三峡水库属于峡谷河道型水库,水面狭窄且流量较大,这很大程度上限制了硅藻生物量的提高。三峡水库干流水体叶绿素 a 浓度相对较低,明显低于库湾水体^[30],因此难以对干流水体溶解硅浓度产生实质性的影响。加之,水库生物硅的净滞留(沉积)相对于初级生产而言是很小的部分($\sim 3\%$)^[4-5,25],在生物硅浓度和叶绿素 a 浓度普遍不高的情况下,三峡水库对溶解硅的滞留应十分有限。水库干流低的初级生产(公式(2))和埋藏速率^[28]以及高的生物硅再生速率^[28]是三峡水库难以对硅形成有效滞留的主要因素。Zhang 等^[31]的研究也证实三峡水库并没有显著改变长江溶解有机碳的输送,一定程度上反映了长江低的生物量,本文的研究结果与其相吻合。

3.5 三峡大坝下游河段的“滞留效应”

蓄水前后溶解硅在平水期的沿程变化相似,且通量极为相近,但在汛期则差异较大(图 9),结合三峡水库对溶解硅的滞留效率可知水库会对大坝下游物质输送产生短暂的影响。三峡大坝的下游宜昌至大通河段悬浮颗粒物无论在平水期还是在汛期均表现为微弱的添加作用,生物硅在该河段(汛期)也表现出添加的趋势(表 1),这与下游相对较高的生物量(由叶绿素 a 浓度代表,图 5)有关。与之相对应,在平水期长江中游宜昌-汉口段对溶解硅表现出滞留(6%,公式(9)),这与水库产生的清水下泄关系密切,其促进了下游浮游植物的发育,并对溶解硅产生滞留。蓄水前长江中游宜昌-汉口段对溶解硅的添加作用(+18%)也说明“清水”下泄的确提高了大坝下游河段对硅的滞留能力。大通至江阴段悬浮颗粒物和生物硅均表现出被移出的趋势,而溶解硅浓度则相对稳定或有所增加,这很可能源于生物硅的溶解。

尽管长江大通段溶解硅浓度在近 50 年里有一定幅度的降低^[5,11,24],但近些年的浓度却极为相近,如 1978 年^[18]与 2006 年三峡河段溶解硅浓度并未出现显著的变化,这表明三峡水库对溶解硅浓度的影响有限。不过,三峡大坝蓄水后长江输沙量仅为蓄水之前的 40%^[24],表明水库对泥沙的滞留效应显著高于对溶解硅的滞留。通过生物硅和悬浮颗粒物的相关性可以推断生物硅的通量和输沙量具有相似的变化趋势。作为潜在的生物可利用的活性硅^[24],水库所在河段水停留时间延长可能增加生物硅在水库内的溶解量,这会从客观上降低水库对溶解硅的滞留效率,并与下游滞留效应一道改变长江硅的输送规律,值得进一步研究。

致谢:中华人民共和国水利部陈祖华为本研究提供了长江水流量数据,美国马里兰大学段水旺博士提供了长江溶解硅的历史数据,荷兰乌特列支大学 Lex Bouwman 教授和德国汉堡大学 Jens Hartmann 教授对本文撰写提供了理论上的帮助,在此表示感谢!

4 参考文献

[1] Syvitski JPM, Vörösmarty CJ, Kettner AJ *et al.* Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal o-

- cean. *Science*, 2005, **308**(5720): 376-380.
- [2] Yan WJ, Mayorga E, Li XY *et al.* Increasing anthropogenic nitrogen inputs and riverine DIN exports from the Changjiang River basin under changing human pressures. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, **24**: GB0A06.
- [3] Tréguer P, Nelson DM, Van Bennekom AJ *et al.* The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science*, 1995, **268**(5209): 375-379.
- [4] Tréguer PJ, De La Rocha CL. The world ocean silica cycle. *Annual Reviews of Marine Science*, 2013, **5**: 477-501.
- [5] Duan SW, Xu F, Wang LJ. Long-term changes in nutrient concentrations of the Changjiang River and principal tributaries. *Biogeochemistry*, 2007, **85**(2): 215-234.
- [6] Dai ZJ, Du JZ, Zhang XL *et al.* Variation of Riverine material loads and environmental consequences on the Changjiang Estuary in recent decades (1955–2008). *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(1): 223-227.
- [7] Bennekom VAJ, Salomons W. Pathways of nutrients and organic matter from land to ocean through rivers. In: Martine JM, Burton JD, Eisma D eds. *River inputs to ocean systems*. Rome; UNEP/UNESCO, 1981; 33-51.
- [8] Humborg C, Ittekkot V, Cociasu A *et al.* Effect of Danube river dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 1997, **386**(6623): 385-388.
- [9] Beusen AHW, Bouwman AF, Dürr HH *et al.* Global patterns of dissolved silica export to the coastal zone: Results from a spatially explicit global model. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, **23**: GB0A02.
- [10] Conley DJ. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(4): 774-777.
- [11] Li Maotian, Sun Qianli, Wang Hong *et al.* The filter effect of big reservoirs on dissolved silicate flux decrease in the Yangtze River drainage basin. *J Lake Sci*, 2014, **26**(4): 505-514. DOI: 10.18307.2014.0403. [李茂田, 孙千里, 王红等. 长江流域水库“过滤器效应”对入海溶解硅通量的影响. 湖泊科学, 2014, **26**(4): 505-514.]
- [12] Humborg C, Smedberg E, Medina MR *et al.* Changes in dissolved silicate loads to the Baltic Sea: The effects of lakes and reservoirs. *Journal of Marine Systems*, 2008, **73**(3/4): 223-235.
- [13] Cugier P, Billen G, Guillaud JF *et al.* Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical, present and future riverine nutrient loading. *Journal of Hydrology*, 2005, **304**(1): 381-396.
- [14] Carey JC, Fulweiler RW. Watershed land use alters riverine silica cycling. *Biogeochemistry*, 2013, **113**(1/2/3): 525-544.
- [15] Wang Fushun. Evolution of water quality and human activities in the Changjiang River basin. Shanghai: The East China Normal University, 2005: 21-39. [汪福顺. 长江流域水质演化与流域人为活动. 上海: 华东师范大学博士后研究报告, 2005: 21-39.]
- [16] Zhao Junkai, Li Jiufa, Dai Zhijun *et al.* Analysis of water exchange between river and lakes in the middle and lower Yangtze River in low flow years. *Journal of Natural Resources*, 2011, **26**(9): 1613-1627. [赵军凯, 李九发, 戴志军等. 枯水年长江中下游江湖水交换作用分析. 自然资源学报, 2011, **26**(9): 1613-1627.]
- [17] Ragueneau O, Savoye N, Yolanda DA *et al.* A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters: Using Si: Al ratios to correct for the mineral interference. *Continental Shelf Research*, 2005, **25**(5): 697-710.
- [18] Changjiang River Water Resource Committee ed. Hydrological yearbooks of the People's Republic of China. Beijing: China Water Power Press, 1955-1999. [长江水利委员会. 中华人民共和国水文年鉴. 北京: 中国水电出版社, 1955-1999.]
- [19] Kelly VJ. Influence of reservoirs on solute transport: A regional-scale approach. *Hydrological Processes*, 2001, **15**(7): 1227-1249.
- [20] Cadée GC, Hegeman J. Primary production of phytoplankton in the Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research*, 1974, **8**: 240-259.
- [21] Brzezinski MA. The Si: C: N ratio of marine diatoms: Interspecific variability and the effect of some environmental variables. *Journal of Phycology*, 1985, **21**: 347-357.
- [22] Behrenfeld MJ, Falkowski PG. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**: 1-20.
- [23] Zhang Y, Qin B, Hu W *et al.* Temporal-spatial variations of euphotic depth of typical lake regions in Lake Taihu and its ecological environmental significance. *Science China Earth Sciences*, 2006, **49**: 431-442.

- [24] Yang SL, Zhao Q, Belkin IM. Temporal variation in the sediment load of the Yangtze River and the influences of the Human activities. *Journal of Hydrology*, 2002, **263**(1): 56-71.
- [25] Liu SM, Zhang J, Chen HT *et al.* Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 2003, **62**(1): 1-18.
- [26] Ran XB, Yu ZG, Chen HT *et al.* Silicon and sediment transport of the Changjiang River (Yangtze River): Could the Three Gorges Reservoir be a filter? *Environmental Earth Sciences*, 2013, **70**(4): 1881-1893.
- [27] Zeng H, Song LL, Yu ZG *et al.* Distribution of phytoplankton in the Three-Gorge Reservoir during rainy and dry seasons. *Science of the Total Environment*, 2006, **367**: 999-1009.
- [28] Ran XB, Yu ZG, Yao QZ *et al.* Silica retention in the Three Gorges Reservoir. *Biogeochemistry*, 2013, **112**(1/2/3): 209-228.
- [29] Cary L, Alexandre A, Meunier JD *et al.* Contribution of phytoliths to the suspended load of biogenic silica in the Nyong basin rivers (Cameroon). *Biogeochemistry*, 2005, **74**(1): 101-114.
- [30] Ran XB, Yu ZG, Yao QZ *et al.* Major ion geochemistry and nutrient behavior in the mixing zone of the Changjiang (Yangtze) River and its tributaries in the Three Gorges Reservoir. *Hydrological Processes*, 2010, **24**(17): 2481-2495.
- [31] Zhang LJ, Xue M, Wang M *et al.* The spatiotemporal distribution of dissolved inorganic and organic carbon in the main stem of the Changjiang (Yangtze) River and the effect of the Three Gorges Reservoir. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2014, **119**: 741-757.