

喀斯特筑坝河流中生物碳泵效应的碳施肥及对水化学时空变化的影响——以贵州平寨水库及红枫湖为例*

韩翠红^{1,2}, 孙海龙^{1**}, 魏榆¹, 鲍乾^{1,2}, 晏浩¹

(1: 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 耦联水生光合作用的碳酸盐风化碳汇是全球碳循环的重要组成部分, 而生物碳泵效应是稳定碳酸盐风化碳汇的关键机制. 河流筑坝后, 生物碳泵效应的变化、控制因素及对水化学影响的研究甚少. 本研究对 2 个喀斯特筑坝河流平寨水库和红枫湖进行系统采样, 以研究河流筑坝后生物碳泵效应的变化、控制因素及对水化学的影响. 研究表明, 入库河流的水化学变化不明显, 而 2 个水库的水化学则表现出显著的季节变化特征, 具体表现为水库的水温和 pH 均呈现出夏季高、冬季低的变化特征, 而电导率(EC)、 HCO_3^- 浓度和 $p\text{CO}_2$ 则表现出夏季低、冬季高的季节变化特征. 以叶绿素 a (Chl. a) 浓度和溶解氧(DO)饱和度指代的生物碳泵效应则是在夏季最强、冬季最弱. 生物碳泵效应利用溶解性无机碳(DIC), 形成有机质并释放出氧气, 是造成夏季水库 pH 值和 DO 饱和度升高, 电导率(EC)、 HCO_3^- 浓度和 $p\text{CO}_2$ 降低的主要因素. 空间上, 水库的 Chl. a 浓度及 DO 饱和度均大于河水, EC、 HCO_3^- 浓度和 $p\text{CO}_2$ 均小于河水, 这表明河流筑坝后, 由于水库的“湖泊化”导致水库的生物碳泵效应显著提高. 通过对 Chl. a 与碳、氮和磷浓度及化学计量比的相关性分析发现, 平寨水库和红枫湖的生物碳泵效应受到碳施肥的影响. 平寨水库和红枫湖水生物碳泵效应碳施肥机制的发现, 表明在喀斯特地区, 生物碳泵效应不仅受到氮磷元素的控制, 也受到碳元素的控制, 因此在富营养化湖泊治理时, 也应考虑碳的影响.

关键词: 喀斯特筑坝河流; 平寨水库; 红枫湖; 生物碳泵效应; 水化学; 时空变化; 碳施肥

Spatiotemporal variations of hydrochemistry in karst dammed rivers and carbon fertilization effect of biological carbon pump: A case study of Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng in Guizhou Province*

HAN Cuihong^{1,2}, SUN Hailong^{1**}, WEI Yu¹, BAO Qian^{1,2} & YAN Hao¹

(1: *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, P.R.China*)

(2: *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China*)

Abstract: Carbonate mineral weathering coupled with aquatic photosynthesis on the continents is an important part of the global carbon cycle. The biological carbon pump is a key mechanism for stabilizing carbonate weathering-related carbon sinks. Little research has been done on the changes and control factors of biological carbon pump effects and their effects on hydrochemistry after the damming of river. In this study, two dammed karst rivers (Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng) were systematically sampled to study the changes and control factors of biological carbon pump effect and their effects on the variations of hydrochemistry. The results show that the hydrochemistry of the rivers have no obvious changes, while the hydrochemistry of the two reservoirs show significant seasonal variations. The temperature and pH of the two reservoirs are both higher in summer and lower in winter, while electrical conductivity (EC), HCO_3^- concentration and $p\text{CO}_2$ show lower in summer and higher in winter. The biological carbon

* 2019-12-11 收稿; 2020-04-13 收修改稿.

国家自然科学基金委—贵州喀斯特科学研究中心联合项目(U1612441)、国家自然科学基金项目(41977298)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB40000000)联合资助.

** 通信作者; E-mail: sunhailong@vip.gyig.ac.cn.

ump effect which is indicated by the chlorophyll-*a* (Chl.*a*) concentration and dissolved oxygen saturation is stronger in summer and weaker in winter. Dissolved inorganic carbon is consumed by aquatic phototrophs to form organic matter and release oxygen, which are the main factors that cause the increase of pH and dissolved oxygen (DO) in summer, and the decrease of electric conductivity (EC), HCO_3^- concentration, and $p\text{CO}_2$ in winter. In the space, the Chl.*a* and DO concentrations of the reservoirs are larger than that in the rivers, and EC, HCO_3^- concentration and $p\text{CO}_2$ are lower than that in the rivers. This indicates the biological carbon pump effect of the reservoir is significantly increased due to river impoundment after the rivers were dammed. Correlation analysis of Chl.*a* with carbon, nitrogen, phosphorus concentrations and stoichiometry revealed that the biological carbon pump effect of the Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng is affected by carbon fertilization effect. The carbon fertilization effect of biological carbon pump detected here may indicate that aquatic photosynthesis in karst damped rivers may be controlled not only by N and/or P but also by C. This research may have implications for control of eutrophication in karst lakes with high alkaline.

Keywords: Damped karst rivers; Pingzhai Reservoir; Lake Hongfeng; biological carbon pump effect; hydrochemistry; spatial and temporal variation; carbon fertilization effect

全球大气 CO_2 的收支不平衡是全球变化研究中的重要问题^[1]. IPCC 报告中指出, 陆地生态系统中, 约存在 1~1.5 Pg C/a 的“遗失碳汇”, 成为近年全球碳循环研究关注的重点^[2-5]. 随着研究的逐渐深入和系统化, 内陆水体(河流、湖泊和水库等)在全球碳循环中的作用得到越来越多的关注, 其在全球碳循环中的碳源汇作用显著^[6-9], 尤其是刘再华等^[4, 10-11]发现在喀斯特地表水生生态系统中, 水生光合生物通过光合作用产生的生物碳泵效应可以将部分碳酸盐风化碳汇固定下来, 形成稳定碳汇, 并由此提出了耦联水生光合作用的碳酸盐风化碳汇学说. 研究中还发现, 高溶解性无机碳(DIC)浓度和高 pH 值的喀斯特环境中, 生物碳泵效应存在显著的碳限制和“DIC 施肥效应”^[12-16]. 因此研究生物碳泵效应的机制、效率及控制因素对于研究和评估耦联水生光合作用的碳酸盐风化碳汇强度, 揭示喀斯特水体生物碳泵效应的碳增汇机制具有重要的意义.

长期以来, 淡水生态学家们一直认为湖泊中浮游植物的生产力和生物量主要受氮、磷元素的控制^[17-19], 而溶解无机碳($\text{DIC} = \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)对淡水生态系统的初级生产力影响很小, 因为 CO_2 可以源源不断的从大气中获得^[20-23], 但事实上, 水-大气间 CO_2 的交换是一个缓慢的过程^[24]. 越来越多的研究表明, 无论是在高生产力的富营养化湖泊或是低生产力的湖泊, 水中浮游植物的光合作用确实受到碳限制的影响, 换言之, 水生植物的光合作用受到碳施肥的影响^[25-30]. 同时, 在水生光合作用中, 为了直接利用 HCO_3^- 进行有机质的合成, 蓝藻等藻类进化出耗能的碳浓缩机制(CCM)以利用水体中的 HCO_3^- , 这也表明 DIC 是一种控制因子^[31]. 而喀斯特水生生态系统, 由于其独特的水化学特性导致其碱性偏高, 水中的 DIC 主要以 HCO_3^- 为主, 水中溶解 CO_2 ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$) 的浓度仅为 DIC 的 1%~2%^[16], 因此喀斯特水体中的 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 浓度可能不足以满足浮游植物旺盛的生长需求^[32]. 已有的研究发现, 高 pH 时, 溶解 CO_2 不足成为海洋浮游植物生长和光合作用的限制因素^[33], 而喀斯特水体的 DIC 浓度高, 又为浮游植物光合作用提供了一个巨大的碳库, DIC 既可以用于在水中被动的转化为 CO_2 , 也可以用于被催化转化为 CO_2 , 以补充 CO_2 的消耗^[34]. 因此, 已有的研究也发现了生物碳泵的 DIC 施肥效应和碳限制^[12-16]. 但是相关研究主要集中在尺度相对较小的模拟实验场、喀斯特池塘或是河流中, 对于喀斯特筑坝河流(河库)系统中, DIC 对浮游植物的光合作用(生物碳泵效应)的碳施肥或是碳限制机制仍然需要进行深入研究.

筑坝河流不仅会改变河流的流量及连续性, 使水体出现“陈化现象”, 而且还会使得河流营养盐循环过程发生改变, 由于营养元素碳(C)、氮(N)和磷(P)在生物过程中的行为不同, 导致水库中 C、N 和 P 的循环效率不同, 进而改变筑坝河流中营养元素的化学计量比, 改变藻类生长的营养限制, 甚至使得浮游植物的群落结构发生改变^[35-38], 最终影响水体中生物碳泵效应的效率, 使得河流和水库呈现出不同的水化学变化. 目前针对生物碳泵效应的研究主要集中于河流和喀斯特模拟试验场^[15, 39], 对于筑坝后, 筑坝河流尤其是喀斯特筑坝河流中生物碳泵效应的变化、控制因素以及对筑坝河流水化学变化的影响则研究较少. 同时, 已有研究表明^[40-41], 不同库龄的水库中, 由于营养盐循环的差异, 浮游植物的营养盐限制和生物群落的结构都有一定的差异, 而这些变化最终都会影响到生物碳泵效应的效率. 为了研究长期筑坝后生物碳泵效应的变化及控制因素, 本研究选取了具有不同库龄的平寨水库及红枫湖, 通过野外现场的监测及室内的实验分析, 研究

喀斯特河流筑坝后生物碳泵效应的变化、控制因素及对水体水化学的影响.

1 研究区概况

平寨水库位于三岔河的上游,于2015年建库.平寨水库的正常蓄水位1331 m,总库容10.89亿 m^3 ,调节库容4.48亿 m^3 ,为大一型I等工程.水库坝址以上水域面积15.17 km^2 ^[42-43].三岔河流域(26°10'~27°0'N, 104°18'~106°18'E)地处云贵高原^[44],属于亚热带季风性湿润气候,年平均气温为12~16℃,年降水量为1300 mm,5~10月为丰水期,11月~次年4月为枯水期,流域内主要分布有二叠系、三叠系碳酸盐岩,含煤岩组及玄武岩^[45].

红枫湖于1960年竣工蓄水,位于乌江一级支流猫跳河的上中游,属于峡谷断陷盆地的河流性水库^[46].水面面积57.2 km^2 ,最大水深45 m,平均水深10.52 m,总库容6亿 m^3 ,滞留时间为0.325年^[47],流域面积1596 km^2 ,坝高52.5 m,设计正常高水位1240.00 m^[48],红枫湖由北湖、南湖、后湖和中湖组成,主要由羊昌河、麻线河、后六河和桃花源河汇流而成,红枫湖流域同样属于亚热带季风性湿润气候,年平均气温为14.06℃,年降水量为1176 mm,地层出露以二叠系、三叠系为主,主要岩性为灰岩和白云岩,岩溶地貌发育^[46-48].

平寨水库及红枫湖的采样点如图1所示.在平寨水库的入库河流三岔河上选取了SCH、YCZ 2个采样点,其中SCH采样点位于三岔河,主要是为了了解入库河流水化学等参数的背景值,YCZ采样点位于阳长镇,该采样点位于水库的回水区上游.为了更好地了解水库水化学的空间变化,在平寨水库中,从上游到下游大坝处依次选取了位于平寨水库上游的PZA采样点、中游的BXZ采样点和位于大坝处的PZ采样点.在红枫湖南湖的入库河流羊昌河下游靠近红枫湖处设置了HQQ采样点,在红枫湖南湖和北湖分别设置了HN、HYD、HB采样点,在红枫湖大坝处设置了采样点HF.

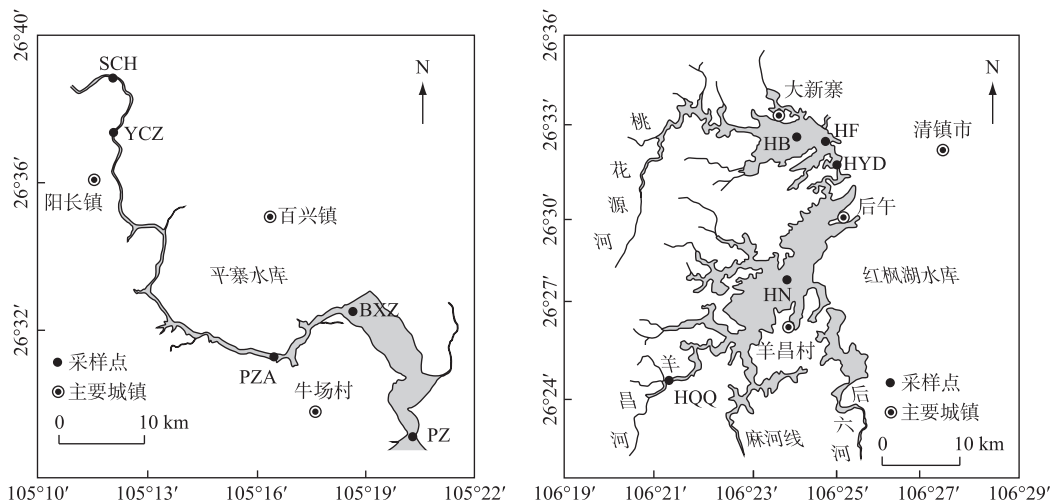


图1 平寨水库和红枫湖采样点位置(据文献[46]修改)

Fig.1 Sampling locations in Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng (modified from reference [46])

2 研究方法

本研究主要采用野外现场监测和样品实验室分析相结合的研究方法.在2018年3月到2019年1月之间,每隔2~3个月对监测采样点进行现场监测和样品的采集分析.在野外,每个采样点的取样时间尽量集中在每天的12:00~16:00之间,此时间段内水生生物的光合作用最强,采样深度约为0.5 m,并在采集水样的同时,利用法国生产的PONSEL ODEON多参数水质仪现场记录水温(T)、pH、电导率(EC)、溶解氧(DO)等水化学参数,分辨率分别为0.01℃、0.01 pH、0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和0.01 mg/L.野外采样之前,PONSEL ODEON的pH

探头用 pH=4 和 pH=7 的标准缓冲液进行校正,溶解氧探头用饱和湿空气法进行校正. 现场碱度滴定采用的是德国 Merck 公司生产的碱度测试盒滴定,分辨率为 0.1 mmol/L. 由于采样点均位于喀斯特地区,水的 pH 值高,碱度主要由 HCO_3^- 离子组成,因此碱度滴定的结果,主要反映的是 HCO_3^- 浓度. 在野外现场采集用于测定阴阳离子、叶绿素 *a* (Chl.*a*) 的样品,除 Chl.*a* 需要冷冻保存以外所有样品都保存在低温(0~4℃)避光的冷库中,以待测试.

本研究采集的所有样品的分析测试工作均在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成,水中阳离子(K^+ 、 Ca^+ 、 Na^+ 、 Mg^+)浓度的分析采用美国 Varian 公司的生产的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),阴离子(Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})浓度测试采用美国 Dionex 公司生产的 ICS-90 型离子色谱仪. Chl.*a* 浓度采用“热乙醇法”^[49]进行测定,总磷(TP)浓度采用钼酸铵分光光度法测定.

溶解 CO_2 浓度($\text{CO}_{2(\text{aq})}$)和 $p\text{CO}_2$ 用 PHREEQC 软件计算^[50]. 计算时,向 PHREEQC 软件中输入野外实测的各采样点的 pH、水温(T)和碱度以及实验室测定的主要阴阳离子浓度即可算出结果.

3 结果

3.1 平寨水库及红枫湖水化学的时空变化特征

由图 2 可知,平寨水库入库河流和红枫湖入库河流水的物理化学参数除了水温受气温的影响呈现明显的季节变化以外,其他水化学参数的季节变化规律不明显.平寨水库入库河流 EC 的变化范围为 379.1~483.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$,差值为 104 $\mu\text{S}/\text{cm}$, HCO_3^- 浓度的变化范围为 158.6~195.2 mg/L,差值为 36.6 mg/L;红枫湖入库河流 EC 变化范围为 308.7~521.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$,差值为 212.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, HCO_3^- 浓度的变化范围为 183.0~219.6 mg/L,差值为 36.66 mg/L. 入库河流的电导率和 HCO_3^- 浓度虽然具有一定的季节变化,但是与水库相比(平寨水库 EC 和 HCO_3^- 浓度的差值分别为 200.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、109.8 mg/L;红枫湖 EC 和 HCO_3^- 浓度的差值分别为 144.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、79.3 mg/L),季节变化幅度相对较小,且电导率和 HCO_3^- 浓度的最低值并没有出现在雨水丰沛、稀释效应强的夏季. 2 个入库河流中 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 和 $p\text{CO}_2$ 的最大值均出现在夏季,但没有明显的季节变化.

平寨水库和红枫湖水化学参数具有明显的季节变化(图 2). 2 个水库的水温、pH 均呈现出夏季高、冬季低的季节变化特征,平寨水库水温介于 10.54~26.40℃ 之间,pH 变化范围为 7.35~9.18;红枫湖水温介于 7.54~29.07℃ 之间,pH 变化范围为 7.58~8.96,季节变化显著. 电导率、 HCO_3^- 浓度、 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 和 $p\text{CO}_2$ 表现出冬季高、夏季低的变化特征,并且夏季和春季的 $p\text{CO}_2$ 小于大气 $p\text{CO}_2$,而秋季和冬季 $p\text{CO}_2$ 大于大气 $p\text{CO}_2$.

平寨水库河库系统和红枫湖河库系统水化学参数具有明显的空间变化(图 2). 除冬季外,2 个水库水温均大于河流水温. pH 值变化方面,春季和夏季水库的 pH 值明显大于河流的 pH 值,而在秋、冬季节,水库的 pH 值则低于河流的 pH 值;平寨水库从上游河流入口(PZA)到下游大坝(PZ)处,pH 值逐渐降低,而红枫湖各采样点的 pH 值没有明显的空间变化. 平寨水库中采样点 EC 的平均值为 351.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, HCO_3^- 浓度的平均值为 116.6 mg/L,红枫湖中采样点的 EC 平均值为 333.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, HCO_3^- 浓度的平均值为 125.65 mg/L,2 个水库的 EC 和 HCO_3^- 浓度的差别不明显. 平寨水库和红枫湖中各采样点的 EC 和 HCO_3^- 浓度均小于河流,并且夏季水库采样点与河流采样点的 EC 和 HCO_3^- 浓度的差值都显著高于冬季. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 和 $p\text{CO}_2$ 与 pH 的变化相反,表现为春季和夏季小于河流的值,秋季和冬季大于河流的值,河流水的 $p\text{CO}_2$ 一直大于大气 $p\text{CO}_2$ 分压(400 ppmv),而水库中,春季和夏季小于大气 $p\text{CO}_2$ 分压,秋季和冬季大于大气 $p\text{CO}_2$ 分压.

3.2 平寨水库及红枫湖氮磷、叶绿素 *a* 浓度和 DO 饱和度的时空变化特征

平寨水库和红枫湖河库系统中 NO_3^- 和 TP 浓度也具有明显的时空变化(图 3). 2 个水库入库河流 NO_3^- 浓度的变化范围分别为 12.06~18.17、8.78~15.82 mg/L;TP 浓度的变化范围分别为 69.22~180.51、29.32~94.27 $\mu\text{g}/\text{L}$. 入库河流 NO_3^- 浓度的最高值出现在冬季,最低值则出现在夏秋季. 平寨水库入库河流 TP 浓度的最高值出现在 2018 年 6 月,而最低值出现在夏季;红枫湖入库河流 TP 的最高值出现在春季,而最低值出现在冬季. 2 个水库 NO_3^- 浓度的变化范围分别为 8.58~13.73、1.10~7.10 mg/L;TP 浓度的变化范围分别为 14.38~94.92、14.19~63.28 $\mu\text{g}/\text{L}$. 2 个水库 NO_3^- 浓度的最低值均出现在夏季,最高值均出现在冬季;TP 浓度的最高值都出现在 2018 年 6 月,但最低值方面,平寨水库出现在秋季,而红枫湖则出现在夏季. 空间上,河

流的 NO₃ 和 TP 浓度明显高于水库,平寨水库 NO₃ 浓度高于红枫湖,TP 浓度 2 个水库差别不大,并且在平寨水库中,从上游的采样点 PZA 到下游的采样点 PZ,NO₃ 和 TP 浓度有降低的趋势.

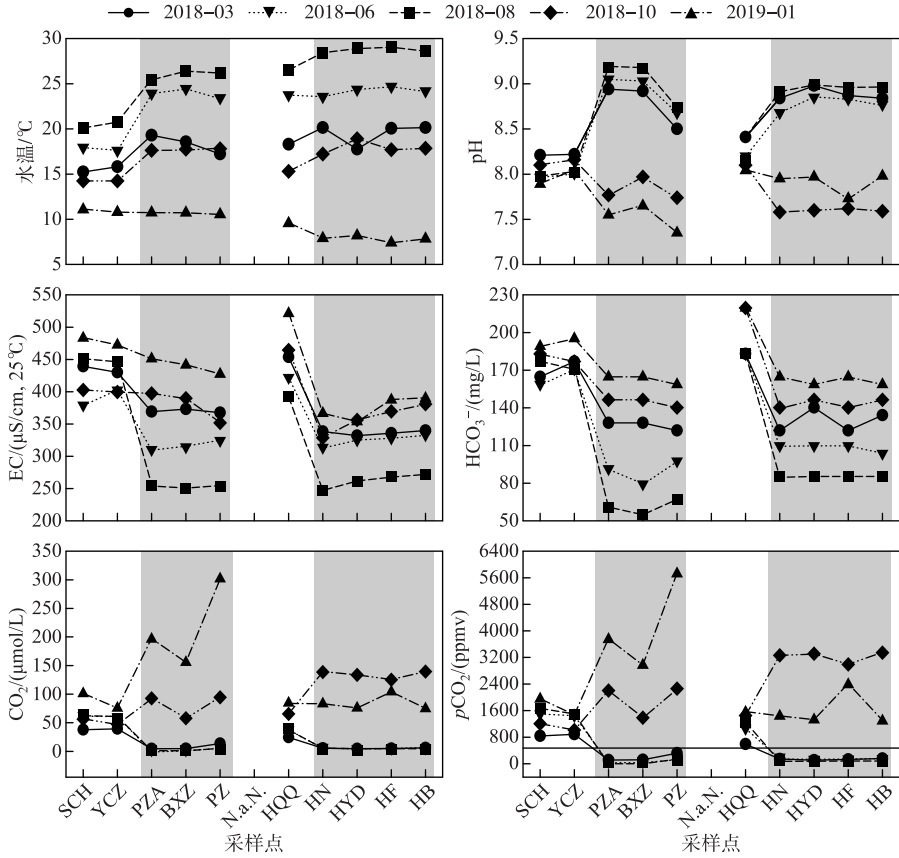
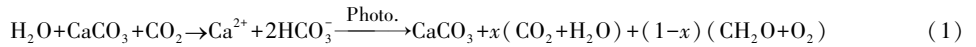


图 2 平寨水库和红枫湖水化学的时空变化 (灰色部分表明是水库中的采样点,虚线表明大气 CO₂ 分压值)

Fig.2 Spatial and seasonal hydrochemical variations at each sampling point of Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng (Grey shadows indicate the sampling sites in reservoir; Dotted line indicates the atmospheric CO₂)

根据耦联碳酸盐风化碳汇的模型^[4]:



生物碳泵效应利用 DIC 形成有机质和氧气,因此可以通过水中 Chl.a 浓度和 DO 指示生物碳泵效应的强度. 从图 3 中可以看出,平寨水库河库系统的 Chl.a 浓度具有明显的时空动态变化特征. 季节变化上,平寨水库河库系统的 Chl.a 浓度都表现出夏季高,冬季低,的季节变化特征,但是入库河流 Chl.a 浓度的季节变化幅度明显小于水库,入库河流 Chl.a 浓度的最高值出现在夏季,为 3.67 mg/m³,最低值出现在秋季,为 0.06 mg/m³; 水库 Chl.a 浓度的最高值出现在夏季,为 15.74 mg/m³,最低值出现在冬季,为 1.44 mg/m³. 空间上,冬季入库河流和水库的 Chl.a 浓度无明显的空间变化,其他时间段,水库中的 Chl.a 浓度明显高于入库河流,表明水库存在强烈的生物碳泵效应. 平寨水库河库系统的 DO 变化与 Chl.a 浓度变化类似,溶解氧饱和度呈现出春夏季高、秋冬季低的特征. 红枫湖入库河流的 Chl.a 浓度无明显的季节变化特征,水库中 Chl.a 浓度的季节变化特征与平寨水库类似,都是夏季高、冬季低; DO 饱和度的变化与 Chl.a 浓度的变化类似,表明红枫湖中的生物碳泵效应也是夏季最高、秋冬季最低.

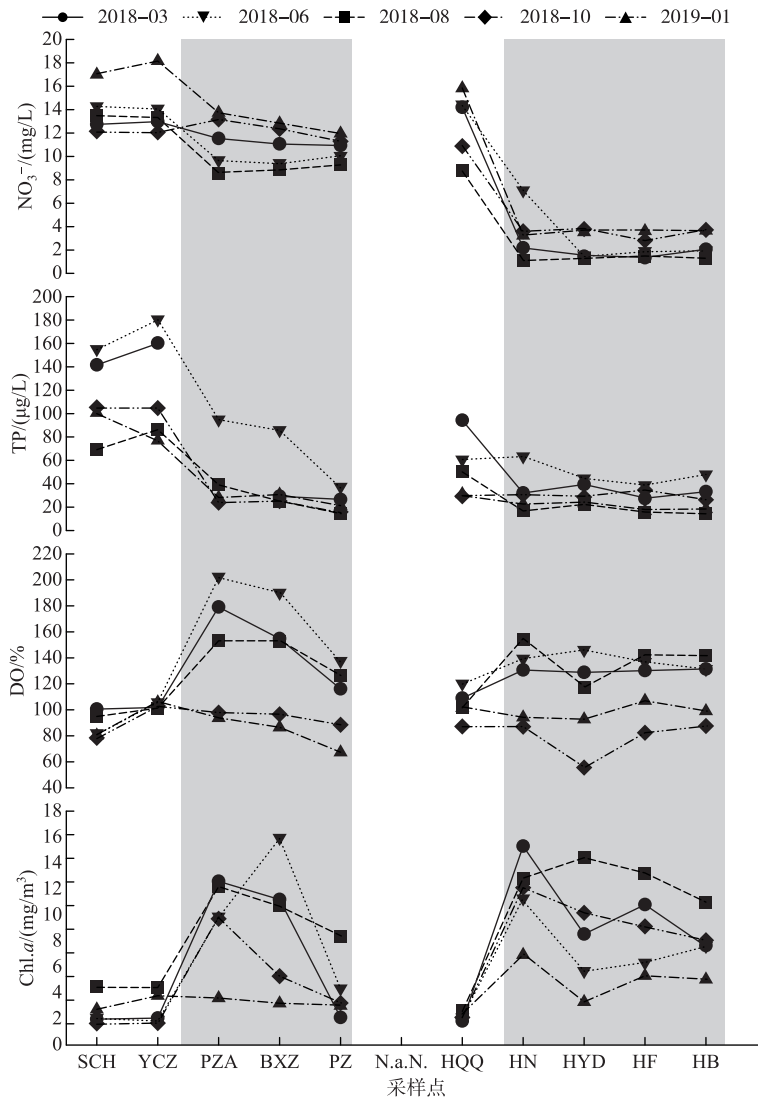


图3 平寨水库和红枫湖采样点 NO_3^- 、TP、叶绿素 *a* 浓度和溶解氧饱和度的时空变化
(灰色部分表明是水库中的采样点)

Fig.3 Spatial and seasonal variations of NO_3^- , TP, Chl.*a* and percent saturation of DO at each sampling point of Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng (Grey shadows indicate the sampling sites in reservoir)

4 分析与讨论

4.1 生物碳泵效应对水化学时空变化的影响

4.1.1 生物碳泵效应对水化学季节变化的影响 由图3可知,平寨水库和红枫湖的 Chl.*a* 浓度和 DO 饱和度均表现出明显的夏季高、冬季低的季节变化特征,说明夏季生物碳泵效应最强. 与 Chl.*a* 浓度和溶解氧饱和度的季节变化相反,电导率和 HCO_3^- 浓度则表现出明显的夏季低冬季高的季节变化特征(图2). 夏季水库水的电导率和 HCO_3^- 浓度的降低主要受2个因素的影响:一是雨水的稀释效应,由于夏季降雨量多,低电导率的地表径流和雨水进入水库引起稀释效应^[51],导致水库的 HCO_3^- 浓度和电导率在夏季明显降低;二是由于

生物碳泵效应的影响,夏季水温高,光照强,水库中藻类的光合作用强.根据公式(1),水生光合作用利用更多的 DIC 形成有机质并放出氧气,从而导致 HCO_3^- 浓度在夏季最低.在喀斯特地区,喀斯特水体的电导率主要受 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度变化影响^[32],因此 HCO_3^- 浓度降低,电导率呈现同步降低.对于平寨水库和红枫湖而言,由于 2 个水库的入库河流的电导率和 HCO_3^- 浓度的季节变化不明显,夏季河水的稀释效应不明显,因此 2 个水库夏季电导率和 HCO_3^- 浓度降低的主要原因应该是生物碳泵效应对 DIC 的利用.从图 2 可以看出,平寨水库夏季水库的电导率与入库河流电导率之间的差值 ($191.7 \mu\text{S}/\text{cm}$) 明显大于冬季的差值 ($21.3 \mu\text{S}/\text{cm}$),这也可以证明平寨水库夏季的生物碳泵效应明显强于冬季.同时,强烈的生物碳泵效应通过消耗 DIC 使得水体的 pH 值升高^[52],因此水库中的 pH 值在夏季明显升高.因此,降水虽然会对水库水化学参数的季节变化造成一定的影响,但是生物碳泵效应是造成水库水化学季节变化的主要因素.

从图 2 中还可以看出,由于强烈的生物碳泵效应的存在,2 个水库夏季水体的 $p\text{CO}_2$ 都低于大气的 CO_2 分压;而秋冬季,尤其是冬季,2 个水库的 $p\text{CO}_2$ 均高于大气 CO_2 分压.这可能与秋冬季,温度低光照弱,生物碳泵效应弱有关,同时此时水库处于从分层期向混合期转化或是处于混合期,底部的有机质上涌并且耗氧分解:



从而导致秋冬季水库的 pH 值和 DO 降低, $p\text{CO}_2$ 升高.

4.1.2 生物碳泵效应对水化学空间变化的影响 从图 3 可以看出,河流的 Chl. *a* 浓度和 DO 饱和度要显著低于水库,说明河流的生物碳泵效应小于水库.这是因为筑坝以后,水库形成类似湖泊的环境条件,水体的浊度降低,光照强度强,有利于水生光合生物进行光合作用,而河流由于悬浮颗粒物多,大量的悬浮颗粒物造成水体的浊度大,遮挡阳光,减弱了光合作用,使得生物碳泵效应减弱^[14,51].由于生物碳泵效应的影响,水库的 HCO_3^- 浓度明显低于入库河流,夏季平寨水库入库河流与水库 HCO_3^- 浓度的差值为 $122 \text{ mg}/\text{L}$,红枫湖的差值为 $109.8 \text{ mg}/\text{L}$;冬季平寨水库的差值为 $30.5 \text{ mg}/\text{L}$,红枫湖为 $61 \text{ mg}/\text{L}$,因此生物碳泵效应越强,河流与水库的电导率和 HCO_3^- 浓度差异越明显.从空间上来看,平寨水库和红枫湖都呈现出从水库上游到大坝处,Chl. *a* 和 DO 有下降的趋势,表明在 2 个水库的上游,生物碳泵效应最强,而大坝处生物碳泵效应则相对较弱.这可能与水库上游入库河流带来的营养盐较多,使得水库上游藻类的生长所需的营养盐浓度大于下游,水生光合生物受到的营养盐限制较少,因此生物碳泵效应强,Chl. *a* 和 DO 浓度高(图 3).在平寨水库和红枫湖 2 个水库系统中,红枫湖的 Chl. *a* 浓度要高于平寨水库,表明红枫湖的初级生产力要高于平寨水库,因此生物碳泵效应要略强于平寨水库.

4.2 平寨水库和红枫湖生物碳泵效应的碳施肥

氮、磷等元素作为浮游植物必需的营养元素,在浮游植物的生长过程中起重要作用^[21].由图 3 可知,平寨水库和红枫湖中, NO_3^- 和 TP 浓度的最低值均出现在夏季.夏季由于水生光合生物的生物量多,光合作用强,利用了水中的氮磷等元素,从而导致夏季浓度最低;同样的,筑坝之后,由于河流的“湖泊化”,水库的生物量增多,导致水库中 NO_3^- 和 TP 浓度明显低于入库河流. N、P 对浮游植物生长和光合作用中的影响已经进行了广泛的讨论和总结^[45-46],但 DIC 对浮游植物生长和光合作用的影响的关注度则相对较少.目前越来越多的研究表明,碳元素也是限制浮游植物生长的重要元素^[25-29].在水生光合作用的过程中,浮游植物会直接利用水中的 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$,从而导致水体的 pH 值升高,而在高 pH 条件下, DIC 的主要成分为 HCO_3^- ,而非 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$.就平寨水库和红枫湖而言,如图 2 所示,春夏季平寨水库的 pH 值变化范围为 $8.50 \sim 9.18$,平均值为 8.91 ;红枫湖的 pH 值变化范围为 $8.68 \sim 8.99$,平均值为 8.87 .在这么高的 pH 值下,水体的 DIC 的主要成分是 HCO_3^- , $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 占 DIC 的比例 $< 1\%$,平寨水库和红枫湖夏季 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 浓度都小于 $20 \mu\text{mol}/\text{L}$.此时,平寨水库和红枫湖水体中的 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 不能满足植物生长的需要,而使水生生物初级生产力会受到碳限制^[32].当 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 浓度不能满足浮游植物生长的时候,有些藻类利用 CCM 机制,直接以 HCO_3^- 为碳源,以满足对 C 元素的需求^[31].

科学家在研究藻类生长的营养盐限制时,常用 Redfield 比值来判断营养盐供应是否充足,Redfield 比值提出后,研究者逐渐将其作为确定浮游植物群落中营养限制因子的一个重要定量依据^[53].为了研究平寨水库和红枫湖水生光合生产力(生物碳泵效应)的控制因子,我们对 2 个水库 2018 年 8 月和 2019 年 1 月 2 次采样期间的数据(分别代表浮游植物生长旺盛期和浮游植物生长潜伏期)进行了分析,对 2 个水库 Chl. *a* 与

DIC、 NO_3^- 、TP、 NO_3^-/TP 、 DIC/TP 和 DIC/NO_3^- 进行了相关性分析(图4).

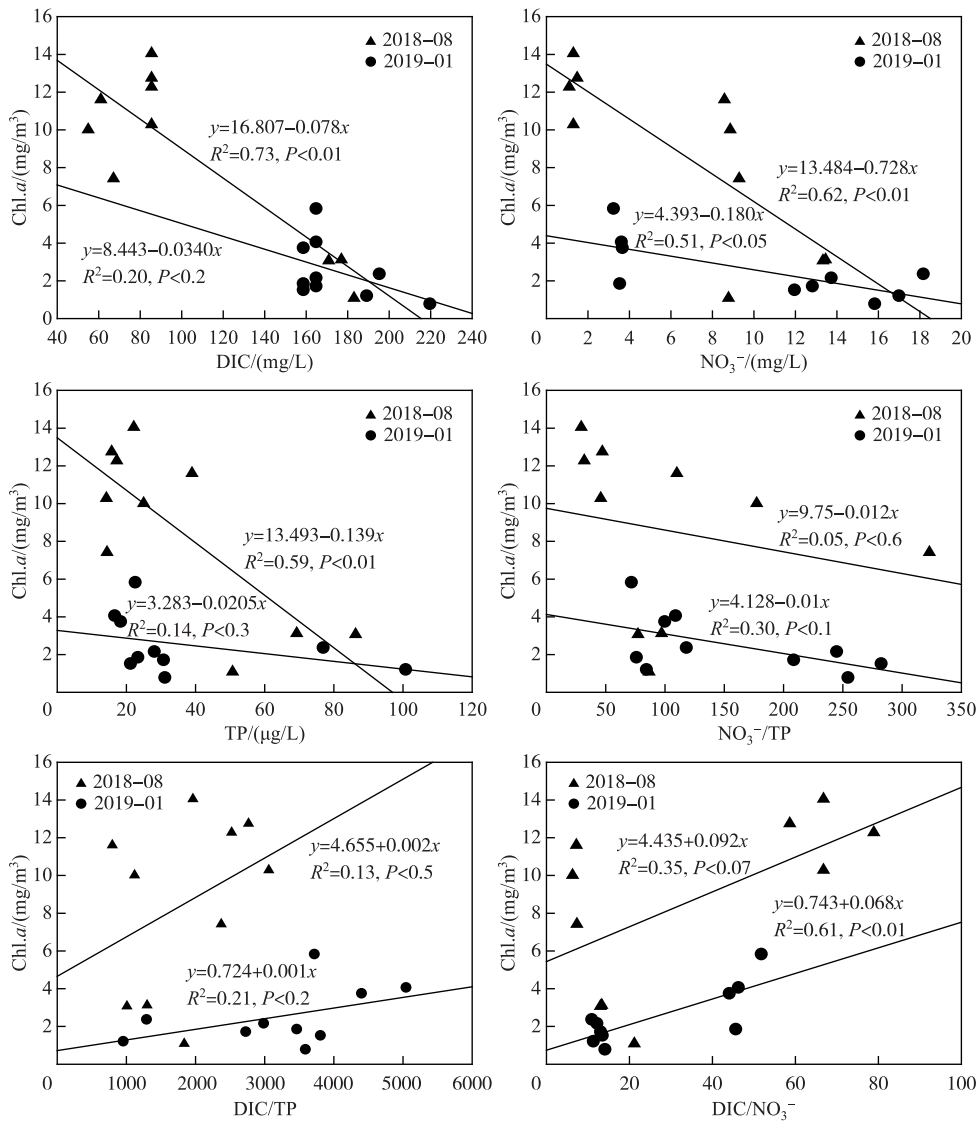


图4 2018年8月和2019年1月平寨水库和红枫湖 Chl.a 与 DIC 、 NO_3^- 、TP、 NO_3^-/TP 、 DIC/TP 和 DIC/NO_3^- 的相关性

Fig.4 Relationships between Chl.a and DIC, NO_3^- , TP, NO_3^-/TP , DIC/TP , DIC/NO_3^- of Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng on Aug. 2018 and Jan. 2019

由图4中可以看出,无论是2018年8月还是2019年1月,平寨水库与红枫湖河库系统中,Chl.a与DIC、 NO_3^- 和TP浓度均呈现负相关关系,说明浮游植物在生长的过程中消耗水中的DIC、 NO_3^- 和TP作为自身生长的营养盐,受到了碳氮磷营养元素的控制.尤其是在浮游植物生长旺盛的夏季,DIC与Chl.a呈显著的负相关关系,并且相关系数大于氮磷与Chl.a的相关系数,表明在夏季,浮游植物生长受到明显的碳控制.而值得一提的是,Yang^[13]在珠江流域的研究结果表明生物量与DIC呈明显的正相关关系,与本研究结果形成鲜明的对比.我们认为,这是由于研究对象不同,而表现出的2种不同的生物碳泵效应模式.平寨水库和红枫湖,这2个河库系统是一个相对封闭的系统,且水库水的滞留时间长,虽然具有相对稳定的DIC输入,但是DIC

消耗后短时间内无补给,因此,高的生物量对应低的 DIC 浓度^[54];而在 Yang 的研究中^[13],采样点位于珠江流域的干支流上,整个流域是一个开放的系统,河流具有持续不断的 DIC 输入,可以迅速补给光合作用的消耗,因此,生物碳泵效应的模式表现为高的 DIC 对应高的生物量。

虽然在平寨水库和红枫湖中, DIC、NO₃⁻和 TP 与 Chl. *a* 的关系为负相关关系,但是通过对 Chl. *a* 与 NO₃⁻/TP、DIC/TP 和 DIC/NO₃⁻的相关性分析发现, Chl. *a* 与 NO₃⁻/TP 具有负相关关系,但是与 DIC/TP 和 DIC/NO₃⁻具有正相关关系,随着 DIC/TP 和 DIC/NO₃⁻ 的升高, Chl. *a* 浓度升高,也就是说随着 DIC 相对比例的升高, Chl. *a* 浓度逐渐升高,这进一步表明在平寨水库和红枫湖中生物碳泵效应(水生光合净生产力)受到碳施肥的影响。

4.3 生物碳泵效应的碳施肥对富营养化湖泊治理的启示

长期以来,富营养化湖泊的治理一直把重点放在控磷^[55]、控氮^[56],还是氮磷同时控制^[57]上。但目前越来越多的研究表明,无论是在高生产力的富营养化湖泊或是低生产力的湖泊,水中浮游植物的光合作用确实受到碳限制的影响^[25-29]。此前, Zeng 等^[16]在贵州普定沙湾喀斯特水-碳循环土地利用调控模拟实验场的研究已经发现,在偏碱性的水环境中,水生生态系统生产力将不仅受到 N、P 元素的控制,还受到 C 的控制^[16]。但是相关研究是在模拟实验场进行的,并不能完全代表野外的实际情况。而我们在平寨水库和红枫湖的野外研究进一步证实,在喀斯特水体高 pH 值和高 DIC 浓度环境下,水生光合作用(生物碳泵效应)确实不仅受到 N、P 元素的限制,还受到 C 的限制,表现为碳施肥现象。未来,在治理喀斯特地区湖泊的富营养化时,不仅要考虑氮磷的控制作用,还应该考虑碳的控制作用。

本研究虽然揭示了平寨水库和红枫湖中生物碳泵效应的碳施肥现象,但并未对藻类组成进行相关研究,以确定浮游植物中究竟哪种藻类对碳元素敏感,哪种藻类对氮磷限制敏感。在下一步的研究中,应重点研究浮游植物种群与碳施肥的关系,为富营养化湖泊的治理,控制蓝藻藻华的爆发提供坚实的科学依据。

5 结论

本研究对平寨水库和红枫湖进行了 5 次(2018 年 3 月至 2019 年 1 月)野外采样工作,研究了喀斯特筑坝河流的水化学、NO₃⁻、TP、DO 饱和度以及 Chl. *a* 的时空动态变化特征。研究发现,入库河流的水化学变化不明显,而 2 个水库的水化学则表现出显著的季节变化特征,具体表现为水库的水温和 pH 均呈现出夏季高,冬季低的变化特征,而 EC、HCO₃⁻ 浓度和 pCO₂ 则表现出夏季低、冬季高的季节变化特征。空间上,水库的 Chl. *a* 浓度及 DO 饱和度均大于河水,电导率、HCO₃⁻ 浓度和 pCO₂ 均小于河水。生物碳泵效应是造成水化学时空变化的主要原因。通过对碳、氮和磷浓度及化学计量比与 Chl. *a* 的相关性分析发现,平寨水库和红枫湖的生物碳泵效应受到碳施肥的影响。平寨水库和红枫湖生物碳泵效应碳施肥机制的发现,表明在喀斯特地区,生物碳泵效应不仅受到氮磷元素的控制,也受到碳元素的控制,因此在富营养化湖泊,尤其是喀斯特地区富营养化湖泊治理时,也应考虑碳的影响。

6 参考文献

- [1] Liu ZH, Dreybrodt W, Wang HJ. A potentially important CO₂ sink generated by the global water cycle. *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**(20): 2418-2422. [刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO₂ 汇. 科学通报, 2007, **52**(20): 2418-2422.]
- [2] Ciais P, Sabine C, Bala G *et al.* Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2013:465-570.
- [3] Houghton RA, Baccini A, Walker WS. Where is the residual terrestrial carbon sink? *Global Change Biology*, 2018, **24**(8): 3277-3279.
- [4] Liu Z, Macpherson GL, Groves C *et al.* Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering. *Earth-Science Reviews*, 2018, **182**: 42-49. DOI: 10.1016/j.earscirev.2018.05.007.
- [5] Kirschbaum MUF, Zeng G, Ximenes F *et al.* Towards a more complete quantification of the global carbon cycle. *Biogeosciences*, 2019, **16**(3): 831-846.

- [6] Barth JAC, Veizer J. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 107-128.
- [7] Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, **10**(1): 172-185.
- [8] Tranvik LJ, Downing JA, Cotner JB *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6part2): 2298-2314.
- [9] Yang R, Sun H, Chen B *et al.* Temporal variations in riverine hydrochemistry and estimation of the carbon sink produced by coupled carbonate weathering with aquatic photosynthesis on land: an example from the Xijiang River, a large subtropical karst-dominated river in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, (1): 1-13. DOI: org/10.1007/s11356-020-07872-8.
- [10] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Science Reviews*, 2010, **99**(3/4): 162-172.
- [11] Liu Z, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H₂O-carbonate-CO₂-aquatic phototroph interaction on land. *Science Bulletin*, 2015, **60**(2): 182-191. DOI: 10.1007/s11434-014-0682-y.
- [12] Liu H, Liu Z, Macpherson GL *et al.* Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China; Biological pump effects. *Journal of Hydrology*, 2015, **522**: 407-417. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2015.01.011.
- [13] Yang MX, Liu ZH, Sun HL *et al.* Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: Insights from lipid biomarker and geochemical analysis. *Applied Geochemistry*, 2016, **73**: 132-141.
- [14] Yang MX, Liu ZH, Sun HL *et al.* Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: Insights from lipid biomarker. *Earth and Environment*, 2017, **45**(1): 46-56. [杨明星, 刘再华, 孙海龙等. 基于生物标志物法的珠江流域有机碳溯源及 DIC 施肥效应研究有机碳溯源及 DIC 施肥效应研究. *地球与环境*, 2017, **45**(1): 46-56.]
- [15] Chen B, Yang R, Liu Z *et al.* Coupled control of land uses and aquatic biological processes on the diurnal hydrochemical variations in the five ponds at the Shawan Karst Test Site, China: implications for the carbonate weathering-related carbon sink. *Chemical Geology*, 2017, **456**: 58-71.
- [16] Zeng S, Liu H, Liu Z *et al.* Seasonal and diurnal variations in DIC, NO₃⁻ and TOC concentrations in spring-pond ecosystems under different land-uses at the Shawan Karst Test Site, SW China; Carbon limitation of aquatic photosynthesis. *Journal of Hydrology*, 2019, **574**: 811-821. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.04.090.
- [17] Abell JM, Ozkundakci D, Hamilton DP. Nitrogen and phosphorus limitation of phytoplankton growth in New Zealand lakes: Implications for eutrophication control. *Ecosystems*, 2010, **13**(7): 966-977.
- [18] Schindler DW, Carpenter SR, Chapra SC *et al.* Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 8923-8929.
- [19] Qin B, Zhou J, Elser J *et al.* Water depth underpins the relative roles and fates of nitrogen and phosphorus in lakes. *Environmental Science & Technology*, 2020. DOI: org/10.1021/acs.est.9b05858.
- [20] Schindler D, Brunskill G, Emerson S *et al.* Atmospheric carbon dioxide: its role in maintaining phytoplankton standing crops. *Science*, 1972, **177**(4055): 1192-1194. DOI: 10.1126/science.177.4055.1192.
- [21] Schindler DW, Kling H, Schmidt RV *et al.* Eutrophication of Lake 227 by addition of phosphate and nitrate: the second, third, and fourth years of enrichment, 1970, 1971, and 1972. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 1973, **30**(10): 1415-1440. DOI: 10.1139/f73-233.
- [22] Dillon P, Rigler F. The phosphorus-chlorophyll relationship in lakes. *Limnology and Oceanography*, 1974, **19**(5): 767-773. DOI: 10.4319/lo.1974.19.5.0767.
- [23] Visser P, Verspagen JMH, Sandrini G *et al.* How rising CO₂ and global warming may stimulate harmful cyanobacterial blooms. *Harmful Algae*, 2016, **54**: 145-159. DOI: 10.1016/j.hal.2015.12.006.
- [24] Stumm W, Morgan J. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [25] Spijkerman E. High photosynthetic rates under a colimitation for inorganic phosphorus and carbon dioxide. *Journal of Phy-*

- cology*, 2010, **46**(4): 658-664. DOI: 10.1111/j.1529-8817.2010.00859.x.
- [26] Jansson M, Karlsson J, Jonsson A. Carbon dioxide supersaturation promotes primary production in lakes. *Ecology Letters*, 2012, **15**(6): 527-532. DOI: 10.1111/j.1461-0248.2012.01762.x.
- [27] Hamdan M, Byström P, Hotchkiss ER *et al.* Carbon dioxide stimulates lake primary production. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1): 1-5.
- [28] Kragh T, Sand-Jensen K. Carbon limitation of lake productivity. *Proceedings of the Royal Society B*, 2018, **285**(1891): 20181415. DOI: 10.1098/rspb.2018.1415.
- [29] Hammer K, Kragh T, Sand-Jensen K *et al.* Inorganic carbon promotes photosynthesis, growth, and maximum biomass of phytoplankton in eutrophic water bodies. *Freshwater Biology*, 2019, **64**(11): 1956-1970. DOI: 10.1111/fwb.13385.
- [30] Andersen, Mikkel René, Martinsen KH *et al.* The carbon pump supports high primary production in a shallow lake. *Aquatic Sciences*, 2019, **81**(2): 24. DOI: 10.1007/s00027-019-0625-4.
- [31] Giordano M, Beardall J, Raven JA. CO₂ concentrating mechanisms in algae: Mechanisms, environmental modulation, and evolution. *Annual Review of Plant Biology*, 2005, **56**: 99-131. DOI: 10.1146/annurev.arplant.56.032604.144052.
- [32] Verspagen JMH, Van de Waal DB, Finke JF *et al.* Contrasting effects of rising CO₂ on primary production and ecological stoichiometry at different nutrient levels. *Ecology Letter*, 2014, **17**(8): 951-960. DOI: 10.1111/ele.12298.
- [33] Riebesell U, Wolgast DA, Smetacek V. Carbon dioxide limitation of marine-phytoplankton growth-rates. *Nature*, 1993, **361**(6409): 249-251.
- [34] Maberly SC, Ball LA, Raven JA *et al.* Inorganic carbon acquisition by chrysophytes. *Journal of Phycology*, 2009, **45**(5): 1052-1061.
- [35] Vörösmarty C, Sahagian D. Anthropogenic disturbance of the terrestrial water cycle. *Bioscience*, 2000, **50**(9): 753-765.
- [36] Naiman RJ, Melillo JM, Lock MA *et al.* Longitudinal patterns of ecosystem processes and community structure in a subarctic river continuum. *Ecology*, 1987, **68**(5): 1139-1156. DOI: 10.2307/1939199.
- [37] Liu CQ, Wang FS, Wang YC *et al.* Responses of aquatic environment to river damming—from the geochemical view. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, **18**(4): 384-396. [刘丛强, 汪福顺, 王雨春等. 河流筑坝拦截的水环境响应来自地球化学的视角. 长江流域资源与环境, 2009, **18**(4): 384-396.]
- [38] Deng HJ, Tao Z, Gao QZ *et al.* Research advance of changing biogenic substance cycling in river systems by damming. *Advances in Earth Science*, 2018, **33**(12): 1237-1247. [邓浩俊, 陶贞, 高全洲等. 河流筑坝对生源物质循环的改变研究进展. 地球科学进展, 2018, **33**(12): 1237-1247.]
- [39] Sun HL, Liu ZH, Yang R *et al.* Spatial and seasonal variations of hydrochemistry of the Peral River and implications for estimating the rock weathering-related carbon sink. *Earth and Environment*, 2017, **45**(1): 57-65. [孙海龙, 刘再华, 杨睿等. 珠江流域水化学组成的时空变化特征及对岩石风化碳汇估算的意义. 地球与环境, 2017, **45**(1): 57-65.]
- [40] Wang B, Liu CQ, Wang F *et al.* The distributions of autumn picoplankton in relation to environmental factors in the reservoirs along the Wujiang River in Guizhou Province, SW China. *Hydrobiologia*, 2008, **598**(1): 35-45. DOI: 10.1007/s10750-007-9138-6.
- [41] Wang B, Liu CQ, Wang F *et al.* Flow cytometric observation of picophytoplankton community structure in the cascade reservoirs along the Wujiang River, SW China. *Journal of Limnology*, 2009, **68**(1): 53-63. DOI: 10.4081/jlimnol.2009.53.
- [42] Zhou G, Luo JY. Analysis on water storage principle and emergency plan of Pingzhai Reservoir. *Heilongjiang Hydraulic Science and Technology*, 2019, **47**(3): 75-76. [周刚, 罗骏燕. 平寨水库蓄水原则及应急预案浅析. 黑龙江水利科技, 2019, **47**(3): 75-76.]
- [43] Zhang YR, Zhou ZF, Jiang Y *et al.* Effects of multi-scale land use structure on water quality of Damming Rivers—a case study of Pingzhai Reservoir. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2019, **50**(4): 138-145. [张勇荣, 周忠发, 蒋冀等. 筑坝河流不同尺度土地利用结构对库区水质的影响——以平寨水库为例. 水利水电技术, 2019, **50**(4): 138-145.]
- [44] Jiao SL, Liu L, Sun T *et al.* Hydrological characteristics and the atmospheric carbon sink in the chemical weathering processes of the Sanchahe watershed. *Geographical Research*, 2013, **32**(6): 1025-1032. [焦树林, 刘丽, 孙婷等. 三岔河流域水文特征与化学风化碳汇效应. 地理研究, 2013, **32**(6): 1025-1032.]
- [45] Hou YL, An YL, Wu QX *et al.* Hydrochemical characteristics in the Sanchahe river basin and the possible controls. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2016, **25**(7): 1121-1128. [侯祯亮, 安艳玲, 吴起鑫等. 贵州省三岔河

- 流域水化学特征及其控制因素. 长江流域资源与环境, 2016, 25(7): 1121-1128.]
- [46] Wang JF. Biogeochemical cycle of phosphorus at the water-sediment interface as well as its driving mechanisms and environmental effects in Lake Hongfeng, Guizhou, China [Dissertation]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2013. [王敬富. 红枫湖沉积物—水界面磷的生物地球化学循环、驱动机制与生态环境效应 [学位论文]. 贵阳: 中科院地球化学研究所, 2013.]
- [47] Xia PH, Lin T, Li CX *et al.* Features of the water column stratification and the response of water quality of Hongfeng reservoir in Guizhou, China. *China Environmental Science*, 2011, 31(9): 1477-1485. [夏品华, 林陶, 李存雄等. 贵州高原红枫湖水库季节性分层的水环境质量响应. 中国环境科学, 2011, 31(9): 1477-1485.]
- [48] Meng FL, Wang LZ, Song HL *et al.* The research of relationship between nutrients and environmental factors in Lake Hongfeng. *Ecologic Science*, 2019, 38(2): 77-85. [孟凡丽, 王立志, 宋红丽等. 红枫湖水体营养盐与环境因子关系研究. 生态科学, 2019, 38(2): 77-85.]
- [49] Chen YW, Chen KN, Hu YH. Discussion on possible error for phytoplankton chlorophyll-a concentration analysis using hot-ethanol extraction method. *J Lake Sci*, 2006, 18(5): 550-552. DOI: 10.18307/2006.0519. [陈宇炜, 陈开宁, 胡耀辉. 浮游植物叶绿素 a 测定的“热乙醇法”及其测定误差的探讨. 湖泊科学, 2006, 18(5): 550-552.]
- [50] Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC (version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Investigations Report*, 1999, 99(4259): 312.
- [51] Liu Z, Li Q, Sun H *et al.* Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO₂ and dilution effects. *Journal of Hydrology*, 2007, 337(1/2): 207-223. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2007.01.034.
- [52] Talling JF. The depletion of carbon dioxide from lake water by phytoplankton. *Journal of Ecology*, 1976, 64: 79-121. DOI: 10.2307/2258685.
- [53] Redfield AC. The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist*, 1958, 46(3): 204-221.
- [54] Cheng CY. The mechanisms of biological carbon pump effect on water environment improvement—Based on the study of pingzhai reservoir and puding reservoir in karst surface aquatic ecosystems, Guizhou, China [Dissertation]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2018. [陈崇瑛. 生物碳泵效应对水环境的改善机制——基于平寨和普定喀斯特水库的研究 [学位论文]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2018.]
- [55] Schindler DW, Hecky RE, Findlay DL *et al.* Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(32): 11254-11258. DOI: 10.1073/pnas.0805108105.
- [56] Abell JM, Ozkundakci D, Hamilton DP. Nitrogen and phosphorus limitation of phytoplankton growth in New Zealand lakes: Implications for eutrophication control. *Ecosystems*, 2010, 13(7): 966-977. DOI: 10.1007/s10021-010-9367-9.
- [57] Paerl HW, Xu H, McCarthy MJ *et al.* Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (Lake Taihu, China): The need for a dual nutrient (N & P) management strategy. *Water Research*, 2011, 45(5): 1973-1983. DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.018.