

夏季汾河干流溶解无机碳同位素组成及其来源

李云宵^{1*}, 黄 潇², 邹英杰³, 薛 亮⁴, 樊文华¹, 王改玲¹ (1.山西农业大学资源环境学院, 山西 太谷 030801; 2.南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044; 3.潍坊生态环境监测中心, 山东 潍坊 261041; 4.自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

摘要: 根据 2019 年 8 月对汾河干流水文参数和碳酸盐参数的调查, 初步探讨了溶解无机碳(DIC)及同位素值($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)的沿程变化及其影响因素。结果显示, 源头水 DIC 为 $2756\mu\text{mol/kg}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 -9.6‰ , 土壤 CO_2 输入和碳酸盐化学风化可能是其主要来源; 在太原市区上游的水库影响区, 较强的初级生产使得水体 DIC(平均值为 $2377\mu\text{mol/kg}$)和 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)(平均值为 $552\mu\text{atm}$)偏低, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (平均值为 -5.2‰)偏正, 而在市区下游的水坝滞流影响区, 城市污水的大量输入和有机物的降解使得 DIC($>4900\mu\text{mol/kg}$)和 $p\text{CO}_2$ ($>5000\mu\text{atm}$)显著升高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($<-10.3\text{‰}$)偏负; 在流经主要粮食产区的汾河下游, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正($\sim-8.0\text{‰}$)于源头, 可能与 C4 植被(如玉米)的存在有关。可见, 人为干扰已成为影响汾河 DIC 沿程变化的重要因素, 表现为大气 CO_2 强源的城市下游水坝滞留区在今后需受到更多关注。

关键词: 溶解无机碳(DIC); $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; 好氧呼吸; 初级生产; 汾河

中图分类号: X131.2; X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)09-3871-08

Isotopic composition of dissolved inorganic carbon and its source in the main stream of the Fenhe River during summer. LI Yun-xiao^{1*}, HUANG Xiao², ZOU Ying-jie³, XUE Liang⁴, FAN Wen-hua¹, WANG Gai-ling¹ (1.College of Resource and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China; 2.College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3.Ecological Environmental Monitoring Center of Weifang, Weifang 261041, China; 4.First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China). *China Environmental Science*, 2020,40(9): 3871~3878

Abstract: Based on hydrographic and carbonate data collected from an investigation in the main stream of the Fenhe River in August 2019, the variations of dissolved inorganic carbon (DIC) and isotope value ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) along the river as well as their possible factors were preliminarily discussed. The results showed that the DIC concentration was $2756\mu\text{mol/kg}$ and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value was -9.6‰ at the headstream, and CO_2 input from soil and carbonate chemical weathering may be the main sources. In the upstream reservoir-affected area of Taiyuan downtown, due to strong primary production both DIC (the average value was $2377\mu\text{mol/kg}$) and partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) (the average value was $552\mu\text{atm}$) were lower, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (the average value was -5.2‰) was more positive compared to those at the headstream, whereas in the downstream dam stagnation affected area because of large amounts of municipal sewage inputs and degradation of organic matter both DIC ($>4900\mu\text{mol/kg}$) and $p\text{CO}_2$ ($>5000\mu\text{atm}$) increased substantially, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ became more negative ($<-10.3\text{‰}$). In the lower reaches of the Fenhe River flowing through the main grain production areas, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value ($\sim-8.0\text{‰}$) was more positive than that at the headstream of the river, possibly related to the existence of C4 plants such as corn. Overall, human disturbance had become a very important factor affecting the DIC variations along the Fenhe River. Moreover, the dam stagnation affected area at the downstream of the city, which acts as a strong CO_2 source of the atmosphere, should be paid more attention in the future.

Key words: dissolved inorganic carbon (DIC); $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; respiration; primary production; the Fenhe River

河流水系是陆源物质向海洋运输的主要通道, 每年向海洋运输碳量 0.85Pg , 其中大约 50% 以无机碳的形式存在^[1]. 淡水河流生态系统中溶解无机碳 (DIC) 常处于较高水平^[2-3], 在全球 CO_2 浓度持续升高的背景下, 河流系统中以溶解性 CO_2 存在的无机碳在全球气候中的潜在作用不容忽视^[4-5]. 同时, 河流中 DIC 通过缓冲水体 pH 值的变化, 还直接影响各种溶解性离子形态、溶解度及其化学动力学反应^[6].

碳具有 3 种同位素: ^{12}C (98.8%)、 ^{13}C (1.1%) 和极其微量的 ^{14}C . 由于不同碳库的 $\delta^{13}\text{C}$ 差别较大, 比如海相碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般认为在 0‰ 左右; 光合作途径的不同导致 C3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -27‰ 左

收稿日期: 2020-03-01

基金项目: 山西省优秀博士来晋工作奖励资助项目(SXYBKY2018020); 山西农业大学科技创新基金资助项目(2018YJ21)

* 责任作者, 讲师, liyunxiao_ouc@163.com

右, C4 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -12.5% 左右等^[7-8],所以利用 DIC 同位素 $^{13}\text{C}(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})$ 成为研究河流中 DIC 来源、迁移和生物地球化学转化过程的重要手段^[9-10].在 Mississippi 河流域,河流上游 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 -9.3% ,显示出碳酸岩溶解的主要作用;而在下游,水体偏负的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(-10.0\%)$ 显示出有机质降解的影响,以及在作为支流的 Missouri 河,偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(-6.8\%)$ 指示出初级生产的存在^[10].在西安周边河流,农耕区 C4 植物(如玉米)的存在使得河流中下游水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正(-9.4%),而在靠近河口处,污水的大量输入导致河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负(平均值为 -10.5%)^[11].在德国 Wiesent 河,源头水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 -14.2% ,显现出土壤 CO_2 输入的主要贡献,而在河流下游,受脱气作用影响, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相比源头偏正约 2.0% ^[12].

近年来,黄河的研究多关注于作为主要水源地的上游及其支流的碳输运机制和变化规律^[13-14],而对于主要来沙区的中游支流水系,相关的研究较少.汾河位于黄河中游,是黄河的第二大支流.作为山西省内的主要来水区,据近 7a(2012~2018)的统计数据,供水量占到全省用水量的 40% ^[15].由于其流经山西省内的主要大中型城市,流域内建坝、农业灌溉及生活、工业污水输入的影响日益加剧,使得汾河逐渐成为一条受人类控制影响的半自然河流.本研究通过对汾河干流丰水期的大面调查,利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 对自然过程和人类活动影响下汾河 DIC 的变化规律及可能来源进行探讨.

1 研究区域与方法

1.1 研究区域概况

汾河位于黄河流域中游,是黄河的第二大支流,纵贯山西南北,流域面积 39721km^2 ,约占山西省总面积的 $1/4$,是省内的最大河流.汾河全长 713km ,发源于宁武县管涔山下,河流东西两侧为地势高峻的石山地区,中间地带被厚度不均的黄土层覆盖,自北向南由山区型河流逐渐过渡为平原型河流,落差高达 1000m 左右,于天津市万荣县注入黄河.汾河流域属温带大陆性季风气候,为半干旱、干旱湿润型气候过渡区.全流域近 7a(2012~2018)平均降水量为 550mm ^[15],降水的年际变化较大,全年约 70% 的降雨量集中在 6~9 月,且多以暴雨形式出现^[16].兰村站以上为汾河上游,两岸地势险峻,是太原市重要的水源

地,而中游和下游以洪洞石滩站为界,分别流经太原盆地和临汾盆地,两岸开阔平坦,是山西省经济和社会发展的核心区域,汾河水系的水质状况受人为影响较大^[17].

1.2 样品采集与处理

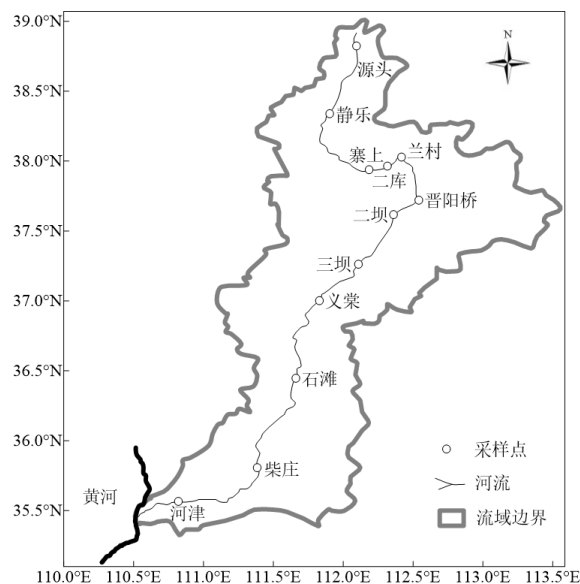


图1 汾河流域采样点示意

Fig.1 Sampling distribution diagram in the Fenhe River
源头站位于东寨镇窑子湾村,二库、二坝、三坝和石滩分别代表汾河二库、汾河二坝、汾河三坝和洪洞石滩站,下同

本研究于 2019 年 8 月 9 日~14 日(丰水期)沿汾河干流共采集 12 个站点水样(图 1),其中包括 1 个库区水样(汾河二库)和 2 个水坝坝后水样(汾河二坝和汾河三坝).采集水样时,借助船舶、路桥等条件选择河流中部流动性较好的水体,利用有机玻璃直立式采水器(SC-01A,北京市格雷普科技开发公司)通过绳吊的方法采集表层水(水面以下 0.2m),现场测定水温、溶解氧饱和度(DO%)和 pH 值参数.其中水温和 DO%采用 YSI-5000 溶氧仪(膜电极法)(YSI Corporation, Yellow Spring, Ohio, USA)测定,水温读数精确至 0.01°C ,DO%同时用温克勒法进行测定校正,DO%读数精确至 0.1% .pH 值采用 Orion-Star-A211 型(Ross 电极)酸度计现场测定平行双样,所用标度为 NBS 标度(25°C 下 $4.00; 6.86; 9.18$),精确度为 ± 0.01 .总悬浮物(TSS)水样经孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜过滤,滤膜在烘箱中 $45\sim 50^\circ\text{C}$ 低温烘至恒重,以万分之一电子天平称重,平行样品的误差不超过 0.5mg/L .DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样品于现场采用注射器自采

水器直接取样,经一次性针孔过滤器($0.45\mu\text{m}$)过滤,以尽量减少与空气的接触,然后滤液中加入饱和 HgCl_2 (饱和 HgCl_2 溶液占滤液体积的 0.2%)并在 4°C 下保存. DIC 采用 DIC 分析仪进行测定(AS-C2, Apollo SciTech, USA),并用美国 Scripps 海洋研究所生产的国际通用的 CRMs 标准海水进行质量控制,平行样品测定精度小于 0.1% . $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样品采用 Gasbench II 在线提取装置,结合 Finnigan MAT 253 质谱仪进行分析,测定结果用相对于 PDB 标准的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的千分偏差表示. 标准物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 重复测定结果优于 0.1‰ ,平行样品的测定误差多数小于 0.05‰ . 水体原位 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)采用通用的碳酸盐体系互算软件 CO2SYS^[18],由现场 pH 值和 DIC 计算得到. 室内参数的测定均于自然资源部第一和第三海洋研究所中进行.

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2016 和 OriginPro 9.2 进行数据的整理、相关和回归分析以及作图.

2 结果与讨论

2.1 表层水水温、pH 值和 DO% 沿程变化

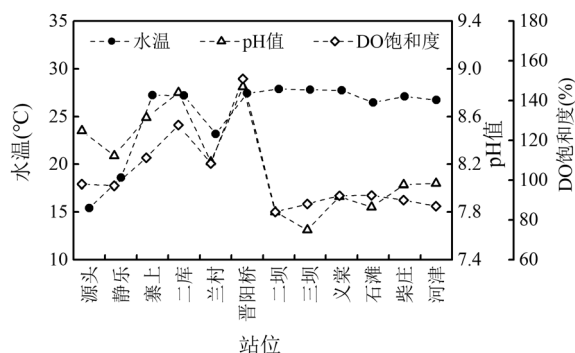


图2 汾河干流现场水温、pH 值和 DO 饱和度(DO%)沿程变化

Fig.2 Variations of in situ water temperature, pH and DO saturation (DO%) along the main stream of the Fenhe River

如图 2 所示,2019 年 8 月汾河干流河水水温变化范围为 $15.4\sim 27.9^\circ\text{C}$,平均值为 25.2°C . 汾河自北向南流动,南北温差显著,其中位于上游段(兰村站以上)的源头站和静乐站水温最低,分别为 15.4 和 18.6°C ,其次为兰村站,水温为 23.2°C ,中下游站点水温变化不大,处于 27.0°C 左右. 河水现场 pH 值变化范围为

$7.65\sim 8.85$,平均值为 8.21 ,总体偏弱碱性,由水体 pH 值判断, DIC 中 95% 以上以 HCO_3^- 形式存在. 整体上,晋阳桥以上站点 pH 值偏高,高于 8.20 ,以下站点 pH 值偏低,不超过 8.05 . 河水 DO% 变化范围为 $84.1\%\sim 150.9\%$,平均值为 102.3% . DO% 沿程变化与 pH 值相似,晋阳桥以上站点 DO 均过饱和,其中汾河二库站和晋阳桥站最高,分别为 127.8% 和 150.9% ,晋阳桥以下站点 DO 均不饱和.

2.2 表层水 DIC 和 TSS 的沿程变化

汾河干流表层水 DIC 和 TSS 沿程变化如图 3 所示. 2019 年 8 月 DIC 变化范围为 $1863\sim 5895\mu\text{mol/kg}$,平均值为 $3151\mu\text{mol/kg}$,略高于黄河的 $2591\mu\text{mol/kg}$,并显著高于世界 25 条大河的平均值($1311\mu\text{mol/kg}$)^[2],与同位于山西省境内的沁河流域的 DIC 平均值($3500\mu\text{mol/kg}$)^[19] 接近. TSS 变化范围为 $17\sim 926\text{mg/L}$,平均值为 218mg/L ,其中 TSS 的急剧升高主要出现在汾河下游.

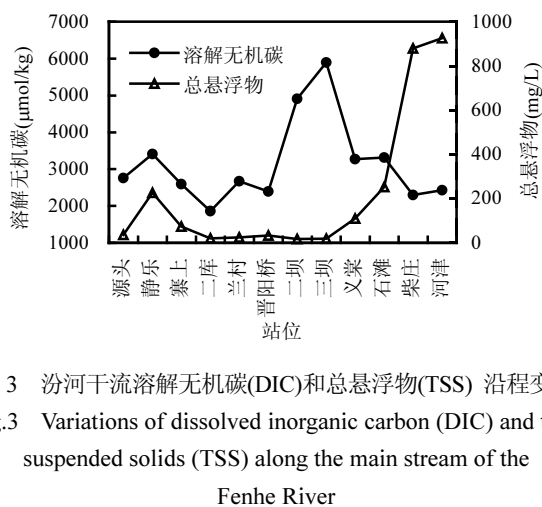


图3 汾河干流溶解无机碳(DIC)和总悬浮物(TSS) 沿程变化
Fig.3 Variations of dissolved inorganic carbon (DIC) and total suspended solids (TSS) along the main stream of the Fenhe River

汾河源头位于吕梁山脉北段,山高坡陡,地貌类型主要为土石山区,岩体多属碳酸盐类,水体 DIC 水平较高,为 $2756\mu\text{mol/kg}$. 沿岸森林资源非常丰富,以华北落叶松、云杉、沙棘等为主^[20],水体 TSS 仅为 37mg/L . 静乐站位于汾河上游中段,该区域多覆盖第四纪沉积物,以细沙、亚沙土为主^[21],同时在该站上游约 50km 处的头马营村,接纳有自万家寨水库取水的黄河水汇入(引黄入晋工程). 黄河中游水具有高 DIC 和高 TSS 的特点,万家寨水库上游包头站黄河水 TSS 和 DIC 分别超过 500mg/L 和 $3100\mu\text{mol/kg}$ ^[22]. 静乐站 TSS 和 DIC 均明显高于源头,分别为

226mg/L 和 3414 $\mu\text{mol/kg}$ 。寨上站上游 34km 和兰村站上游 10km 处设有山西省内的两座大型水库—汾河水库和汾河二库。大型水库筑坝截流,水流明显变缓,携沙能力减弱,同时水体向湖沼化发展,这可能是导致寨上站至兰村站河段 DIC(平均值为 2377 $\mu\text{mol/kg}$)和 TSS(平均值为 40mg/L)明显降低的原因。兰村站之后,进入汾河中下游,河流转变为平原型河流,且流经太原、晋中、介休、临汾、河津等山西主要城市,人为活动影响加剧。其中位于太原市区的晋阳桥站,偏低的 DIC(2392 $\mu\text{mol/kg}$)可能与城市人工湿地的存在有关。而在太原市区下游的汾河二坝站和汾河三坝站,显著升高的 DIC(分别为 4907 和 5895 $\mu\text{mol/kg}$)则可能与城市生活污水及工业废水被大量截流有关。义棠站以下,河流流入临汾盆地,草灌严重退化,岩石裸露,水土侵蚀加剧,TSS 含量显著升高,义棠站和洪洞石滩站 TSS 分别达到 110 和 253mg/L,DIC 也处于较高水平,在 3300 $\mu\text{mol/kg}$ 左右。在下游柴庄站和河津站,采样当天存在降雨(中雨),降水量超过 15mm,沿岸土壤侵蚀作用的加强使得河水 TSS 含量超过 850mg/L,而偏低的 DIC (~2300 $\mu\text{mol/kg}$)可能源于稀释作用。

2.3 表层水 DIC 碳同位素组成变化特征及可能的碳来源分析

由于不同碳库的 ^{13}C 差别较大, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 常成为研究河流中 DIC 来源、迁移和生物地球化学转化过程的重要参数。如图 4 所示,汾河表层水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围为 -10.5‰~-1.8‰,平均值为 -7.7‰,沿途差异显著。汾河流域位于黄土高原东翼,而黄土富含碳酸盐,且作为风成堆积物土质疏松,地形破碎,强烈的机械侵蚀和化学风化作用会导致河流水体 DIC 含量明显偏高。河流源头 DIC(2756 $\mu\text{mol/kg}$)处于较高水平, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负(-9.6‰)。而河水补给主要来自于降水汇集而成的地表径流和地下径流,且沿岸多分布奥陶纪灰岩(碳酸岩为主),因此,流域内土壤 CO_2 输入和碳酸岩化学风化可能是源头水高 DIC 的重要来源。已有研究表明土壤 CO_2 溶解于水后,水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 理论平均值为 -17‰^[23-24];而碳酸岩化学风化过程,由于其产生的 DIC 一半来自于碳酸岩自身($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 理论值为 0‰)^[7],一半来自于水体中的 CO_2 (-17‰),所以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 理论值平均值为 -8.5‰。汾河源头水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 介于二者 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 理论平均值之间,加之该区

域远离城市和农业活动区,人为干扰也可忽略,可近似认为源头 DIC 只有这两种源的贡献。根据质量平衡模式,利用土壤 CO_2 溶于水中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 特征值(-17‰)和碳酸岩化学风化的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 特征值(-8.5‰),来计算源头水体 DIC 来源的相对贡献率。结果表明,汾河源头水体 DIC 来自土壤 CO_2 输入的相对贡献为 13%,来自碳酸岩化学风化过程的相对贡献为 87%。

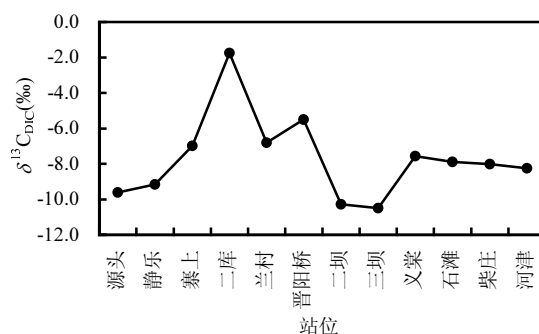


图 4 汾河干流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 沿程变化
Fig.4 Variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ along the main stream of the Fenhe River

寨上站至汾河三坝站河段,水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 经历了明显升高而后又显著降低的过程,该河段的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 DIC 分布呈现区域化特点(图 4, 5a)。在寨上站至兰村站河段, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 明显偏正(平均值为 -5.2‰),汾河二库站更是达到 -1.8‰。该河段位于太原市上游,沿岸多为险峻山区,无规模以上工业,是太原市重要的水源地。该河段内存在的汾河水库和汾河二库是山西省内两座蓄水量最大的水库,坝高分别为 61 和 88m,控制流域面积分别为 5268 和 2348 km^2 。大型水库截流蓄水,增加水体滞留时间,表层水体浮游植物生长作用增强,致使光合作用成为影响表层水体的主要过程^[25],这一河段 DO 均明显过饱和,超过 105%(图 5b)。光合作用吸收 CO_2 , ^{12}C 会优先被吸收,使得水体中的 DIC 富集 ^{13}C ,导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 明显偏正,DIC 相比源头明显降低。相似的现象比如在阿根廷的 Colorado 河和 Negro 河^[26],受水库蓄水影响,河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正(-6.3‰~-2.9‰),平均值为 -4.75‰。又比如在乌江流域^[25],库区水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相比河流偏正约 2.0‰,DIC 偏低约 230 $\mu\text{mol/kg}$ 。至于晋阳桥站,该站位于太原市汾河湿地公园内,人工生态湿地的修复使得河流两岸植被较好,水体处于中度富营养状态^[27],DO%高达 150.9%,所以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 也明显偏

正, DIC 偏低(图 5b)。

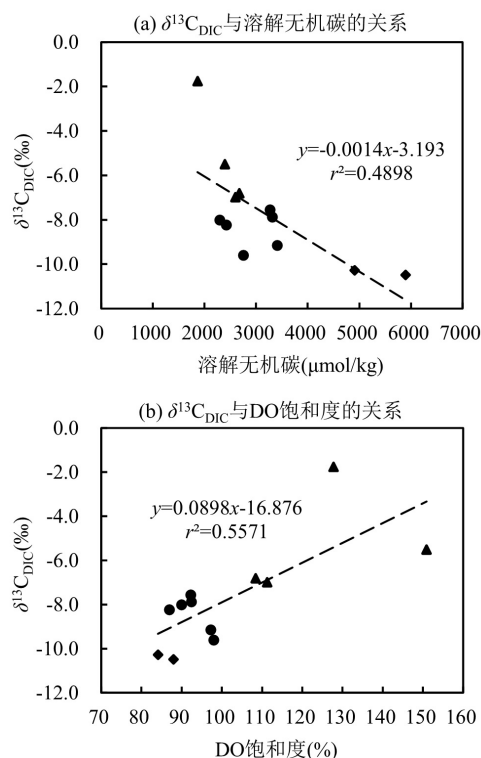


图 5 汾河干流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与溶解无机碳(DIC)以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DO 饱和度(DO%)的关系

Fig.5 The plots of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ versus dissolved inorganic carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ versus DO saturation (DO%)

▲寨上站至晋阳桥站 ◆二坝和三坝站 ●其它站位

而在汾河二坝和汾河三坝站, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 明显偏负, 分别为-10.3‰和-10.5‰。汾河自兰村站之后流入太原盆地, 途径山西省会太原市, 河岸修建的护堤使得城市区碳酸盐的输入相对减少, 河流水体 DIC 在保留上游河水信号的情况下, 来源于人为碳的影响加剧。汾河二坝和汾河三坝位于太原市区下游, 是汾河中游两座重要的灌溉拦河闸坝, 两座水坝最大蓄水高度为 6.7m。水坝截流一方面使得城市工业废水和生活污水携带的大量有机物沉积, 适宜的温度下有机物发生降解, 会使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 明显偏负, DIC 升高。Wachniew 等^[28]发现在未经处理的污水中, 有机物含量丰富, 而有机物的完全矿化会导致水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 下降约 4‰。汾河二坝和三坝站 DO 均明显不饱和, 低于 90%, 明显以好氧呼吸为主(图 5b)。同样的现象也出现在西安市的周边河流, 郭威等^[11]发现城市污水和工业废水的 DIC 浓度超过 5500 $\mu\text{mol/kg}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 低于-13.0‰, 而流经城市区的河流接纳污水后, DIC 浓度达到最高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负至-10.5‰。另一方

面, 城市污水处理厂处理后的污水也是一个低 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和高 DIC 的源, 其直接输入也会导致下游受纳水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的偏负和 DIC 的升高。Alshboul 等^[29]报道了德国西南部排入河流, 排放量介于 0.2~1.5 万 t/d 的 9 座小型城镇污水厂出水的平均 DIC 浓度高达 3408 $\mu\text{mol/kg}$, 处理后污水输入导致河流下游水体 DIC 升高 2 倍以上。Liu 等^[30]调查了胶州湾沿岸 3 座污水处理厂污水处理后 2 年的碳酸盐参数, DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的平均值分别为 3492 $\mu\text{mol/kg}$ 和 -11.7‰。汾河沿岸是山西省内经济和社会发展的核心区域, 涉及市县承载了山西省内人口的 38.8%, 区域 GDP 占全省的 50%, 接纳污水量占据全省的 50%^[15, 31, 32]。与此同时, 汾河流域又是山西省灌溉程度最高的区域, 流域内有效灌溉面积占到全省的 40%, 设坝蓄水工程多有存在, 以流经太原市的汾河干流中游为例, 汾河二坝至义棠站河段就有 15 座。在当前 CO_2 减排压力日益严峻的现状下, 合理调控城市区域污水输入和城市区下游筑坝截流之间的关系, 对于有效降低人为碳向河流的输入, 维持水体合理的碳收支体系, 进行河流的生态修复极为重要。

义棠站至河津站河段, 水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 基本处于 -8.0‰左右, 偏高于源头水(图 4)。该河段沿岸所属的临汾市和运城市为山西省的主要粮食产区, 且主要以 C3、C4 混合农作物植被(小麦、玉米等)为主。根据山西省 2018 年统计年鉴^[33], 这两座城市 2017 年小麦和玉米耕作面积分别为 4900 和 5300 km^2 , 占到全省的 87.6%和 29.3%。而以玉米为代表的 C4 植被具有偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 可能会导致该区域土壤碳酸盐和土壤 CO_2 具有偏正的碳同位素值^[11]。同时该区域水土流失严重, 是汾河流域的主要输沙区, 具有偏正同位素值的土壤碳酸盐和土壤 CO_2 的溶解输入河流, 从而导致河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正。

综上, 受人为干扰的显著影响, 汾河干流水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 表现出较广的数值范围(-10.5‰~-1.8‰)。与温带的其它河流相比, 汾河 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围甚至与流域面积分别是其 26 倍和 29 倍的加拿大 St Lawrence 河(-14.21‰~-0.08‰)^[34]和美国 Mississippi 河(-12.2‰~-3.3‰)^[10]相近, 但又明显大于主要受单一因素影响的河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围, 如与大气 CO_2 交换显著的印度 Indus 河干流(-6.2‰~-1.0‰)^[35]、以碳酸岩化学风化主控的中国西南喀斯特流域如

桂江(-12.1‰~-7.0‰)^[36]等.另外,汾河由于地处水资源匮乏的黄土高原,河水被充分利用,以2018年为例,汾河流域总供水量中92.5%被用于农业灌溉和城镇用水^[15],这一方面也可能是导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 波动显著的原因之一.随着城市化的进行,特别是干旱半干旱地区,河流水体DIC受人为干扰的影响势必更加突出.

2.4 表层水 $p\text{CO}_2$ 的沿程变化及因素分析

2019年8月汾河干流表层水 $p\text{CO}_2$ 变化范围为195~8649 μatm ,平均值为2158 μatm (图6),略低于黄河流域的2810 μatm ^[4],与世界河流的平均值(2400 μatm)^[37]接近,整体表现为大气 CO_2 的源.上游段(兰村站以上) $p\text{CO}_2$ 水平最低,其中汾河二库站低至195 μatm ,表现为大气 CO_2 的汇.中游段(兰村站至洪洞石滩站) $p\text{CO}_2$ 最高,汾河二坝站和汾河三坝站分别达到5168和8649 μatm .下游段(洪洞石滩站以下) $p\text{CO}_2$ 低于中游,但高于上游,柴庄站和河津站分别为1426和1464 μatm .

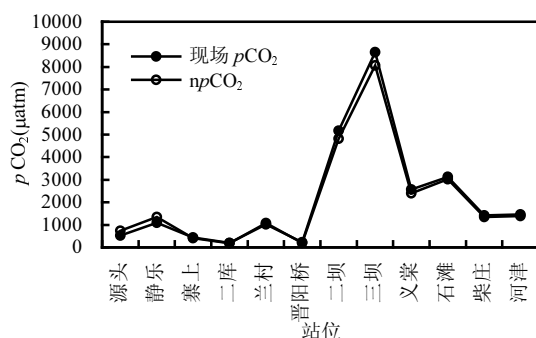


图6 汾河干流现场 $p\text{CO}_2$ 和 $np\text{CO}_2$ 沿程变化

Fig.6 Variations of in situ $p\text{CO}_2$ and $np\text{CO}_2$ along the main stream of the Fenhe River

温度通过影响 CO_2 在水中的溶解度会影响 $p\text{CO}_2$ ^[38],汾河上下游表层水温差超过10℃,利用CO2SYS软件^[18]将各站位 $p\text{CO}_2$ 校正到调查的平均温度(25.2℃)下,得到 $np\text{CO}_2$,发现校正前后 $p\text{CO}_2$ 变化不大,说明温度并非影响汾河干流 $p\text{CO}_2$ 变化差异的主要原因(图6).而汾河干流 $np\text{CO}_2$ 与DIC呈现出极好的正相关关系(图7; $y=1.8892x-3868.9$, $r^2=0.9078$),说明水体 $p\text{CO}_2$ 主要受碳酸盐体系控制.汾河水体DIC浓度水平受到自然过程和人类活动双重影响,一方面,汾河流域由于地处黄土高原,岩体多属碳酸盐类,强烈的机械侵蚀和化学风化作用使得河流水体DIC本身处于较高水平,源头水DIC已经

超过2500 $\mu\text{mol/kg}$,进而 $p\text{CO}_2$ 水平偏高.另一方面,DIC中来自于人为干扰带来的生物成因碳也会影响水体的 $p\text{CO}_2$,这一点由 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和DIC较好的负相关($y=-0.0014x-3.193$, $r^2=0.4898$)以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和DO%较好的正相关($y=0.0898x-16.876$, $r^2=0.5571$)得以反映(图5).在太原市上游,受大型水库影响的寨上站至兰村站河段,较强的初级生产使得水体DIC明显降低, $p\text{CO}_2$ 偏低(平均值为552 μatm),以2019年8月的大气 CO_2 浓度410 μatm ^[39]来衡量,汾河二库站(195 μatm)甚至表现为大气 CO_2 的强汇.而在城市下游的汾河二坝和汾河三坝站,城市污水携带的有机物被截流降解,有机物矿化升高 $p\text{CO}_2$ 的同时,高DIC、低pH值的处理后污水直接输入也会升高受纳水体的 $p\text{CO}_2$.此外,这两个站位 $p\text{CO}_2$ 超过5000 μatm ,同位素却并未明显偏负到有机物降解特征值(-27‰)的程度,偏高的 $p\text{CO}_2$ 也可能部分源于底泥沉积物中多种厌氧过程产生的 CO_2 ^[40].在这种情形下,城市下游的水坝滞留区域一定程度上显现出“污水处理厂”的作用机制,坝区滞留的大量人为成因有机物被厌氧或好氧分解,成为一个巨大的 CO_2 源.在当前全球变暖日益严峻,进行 CO_2 减源增汇的现状下,缓解这一 CO_2 源的关键在于完善相应的法律规范和环保标准,施以更加严格的法律监控以禁止污染源的直排,同时辅以人工湿地修复,从而降低城市下游水体接纳的人为成因碳,使河流水体逐渐恢复自净能力.

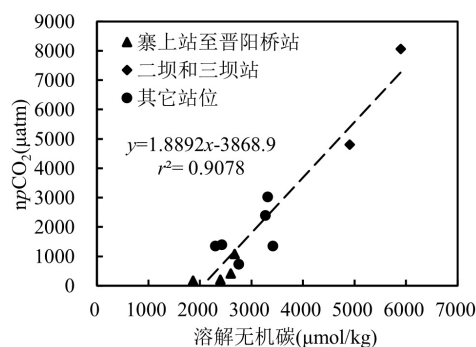


图7 汾河干流 $np\text{CO}_2$ 与溶解无机碳(DIC)的关系

Fig.7 The plots of $np\text{CO}_2$ versus dissolved inorganic carbon (DIC)

3 结论

3.1 2019年8月汾河干流DIC浓度变化范围为

1863~5895 $\mu\text{mol/kg}$,平均值为3151 $\mu\text{mol/kg}$,沿程变化差异显著.其中太原市区上游的水库影响区域 DIC 明显偏低(平均值为 2377 $\mu\text{mol/kg}$),而在太原市区下游的水坝滞流影响区域 DIC 显著升高(>4900 $\mu\text{mol/kg}$).

3.2 结合 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的沿程变化,分析认为源头 DIC 可能源于土壤 CO_2 输入和碳酸岩化学风化;在太原市区上游的水库影响区域,偏低的 DIC 可能源于较强的初级生产,而在太原市区下游的水坝滞流影响区域,显著升高的 DIC 可能源于城市污水的大量输入和有机物的降解;在流经山西主要粮食产区的汾河下游区域,受 C_4 植被存在的影响,河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正(-8.0‰左右)于源头.

3.3 2019 年 8 月汾河干流表层水 $p\text{CO}_2$ 变化范围为 195~8649 μatm ,平均值为 2158 μatm ,与世界河流的平均值(2400 μatm)接近,整体表现为大气 CO_2 的源.其中位于太原市区下游的水坝滞流影响区域,受城市污水输入和有机物降解影响,表现出极高的 $p\text{CO}_2$ (>5000 μatm),缓解这一问题是城市水体 CO_2 减源增汇的关键.

参考文献:

- [1] Bauer J E, Cai W J, Raymond P A, et al. The changing carbon cycle of the coastal ocean [J]. *Nature*, 2013,504(7478):61-70.
- [2] Cai W J, Guo X H, Chen C A, et al. A comparative overview of weathering intensity and HCO_3^- flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers [J]. *Continental Shelf Research*, 2008,28(12):1538-1549.
- [3] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, et al. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 [J]. *Nature*, 2002,416(6881):617-620.
- [4] Ran L, Lu X X, Richey J E, et al. Long-term spatial and temporal variation of CO_2 partial pressure in the Yellow River, China [J]. *Biogeosciences*, 2015,12(4):921-932.
- [5] 钱娟婷,吴起鑫,安艳玲,等.三岔河 $p\text{CO}_2$ 特征及水-气界面通量分析 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(6):2263-2269.
Qian J T, Wu Q X, An Y L, et al. Partial pressure of CO_2 and CO_2 outgassing fluxes of Sancha River [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(6):2263-2269.
- [6] Aucour A M, Tao F X, Moreire P, et al. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence [J]. *Chemical Geology*, 2003,197(1):271-285.
- [7] Clark I, Fritz P. *Environmental isotopes in hydrogeology* [M]. New York: Lewis Publishers, 1997:112-123.
- [8] Cerling T E, Solomon D K, Quade J, et al. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1991,55(11):3403-3405.
- [9] Wang X, Luo C, Ge T, et al. Controls on the sources and cycling of dissolved inorganic carbon in the Changjiang and Huanghe River estuaries, China: ^{14}C and ^{13}C studies [J]. *Limnology and Oceanography*, 2016,61(4):1358-1374.
- [10] Dubois K D, Lee D, Veizer J. Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River [J]. *Journal of Geophysical Research, Biogeosciences*, 2010,115(G2):1-11.
- [11] 郭威,李祥忠,刘卫国.西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探 [J]. *环境科学*, 2013,34(4):1291-1297.
Guo W, Li X Z, Liu W G. Study on the content and carbon isotopic composition of water dissolved inorganic carbon from rivers around Xi'an City [J]. *Environmental Science*, 2013,34(4):1291-1297.
- [12] Van G R, Schulte P, Mader M, et al. Spatial and temporal variations of $p\text{CO}_2$, dissolved inorganic carbon and stable isotopes along a temperate karstic watercourse [J]. *Hydrological Processes*, 2015, 29(15):3423-3440.
- [13] Wu W. Hydrochemistry of inland rivers in the north Tibetan Plateau: Constraints and weathering rate estimation [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,541:468-482.
- [14] Wang L, Zhang L, Cai W J, et al. Consumption of atmospheric CO_2 via chemical weathering in the Yellow River basin: The Qinghai-Tibet Plateau is the main contributor to the high dissolved inorganic carbon in the Yellow River [J]. *Chemical Geology*, 2016,430:34-44.
- [15] 山西省水利厅.山西省水资源公报 [EB/OL]. <http://slt.shanxi.gov.cn/zncs/szyz/szygb/>.
Department of Water Resources of Shanxi Province. Shanxi Provincial Water Resources Bulletin [EB/OL]. <http://slt.shanxi.gov.cn/zncs/szyz/szygb/>.
- [16] 李英明.山西河流 [M]. 北京:科学出版社, 2004:25-40.
Li Y M. Shanxi River [M]. Beijing: Science Press, 2004:25-40.
- [17] 郭掌珍,孟会生,张渊,等.汾河表层沉积物 PCBs 和 OCPs 含量、来源及生态风险 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(4):714-721.
Guo Z Z, Meng H S, Zhang Y, et al. Polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticides in surface sediments of Fenhe River: The concentration, sources and ecological risk [J]. *China Environmental Science*, 2013,33(4):714-721.
- [18] Pelletier G J, Lewis E, Wallace D W R. CO2SYS. XLS: A calculator for CO_2 system in seawater for Microsoft Excel/VBA [EB/OL]. Version 25. <http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/models.html>.
- [19] 秦勇,张东,赵志琦.沁河流域水化学组成的空间和时间变化特征 [J]. *生态学杂志*, 2016,35(6):1516-1524.
Qin Y, Zhang D, Zhao Z Q. Spatial and temporal variations of hydrochemical compositions of river water in Qinhe Basin [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2016,35(6):1516-1524.
- [20] 徐博,王启亮,吕义清.汾河流域上游段地质灾害影响因素分析 [J]. *人民长江*, 2017,48(S2):108-111.
Xu B, Wang Q L, Lv Y Q. Analysis of influencing factors of geological hazards in the upper Fenhe River basin [J]. *Yangtze River*, 2017,48(S2):108-111.

- [21] 韩建平.基于GIS的汾河源头森林景观格局分析 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2012,40(11):152-158.
- Han J P. GIS-based landscapes patterns of forests in the source of Fenhe River watershed [J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2012,40(11):152-158.
- [22] 张龙军,徐雪梅,温志超.秋季黄河 $p\text{CO}_2$ 控制因素及水-气界面通量 [J]. 水科学进展, 2009,20(2):227-235.
- Zhang L J, Xu X M, Wen Z C. Control factors of $p\text{CO}_2$ and CO_2 degassing fluxes from the Yellow River in autumn [J]. Advances in Water Science, 2009,20(2):227-235.
- [23] Deuser W G, Degens E T. Carbon isotope fractionation in the system $\text{CO}_2(\text{gas})-\text{CO}_2(\text{aqueous})-\text{HCO}_3^-(\text{aqueous})$ [J]. Nature, 1967,215(5105):1033-1035.
- [24] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [J]. Chemical Geology, 1999,159:61-86.
- [25] 彭 希,刘从强,王宝利,等.筑坝对喀斯特河流水体溶解性无机碳地球化学行为的影响 [J]. 科学通报, 2014,59(4):366-373.
- Peng X, Liu C Q, Wang B L, et al. The impact of damming on geochemical behavior of dissolved inorganic carbon in a karst river [J]. Chinese Science Bulletin, 2014,59(4):366-373.
- [26] Brunet F, Gaiero D, Probst J L, et al. $\delta^{13}\text{C}$ tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina) [J]. Hydrological Processes, 2005,19(17):3321-3344.
- [27] 冯 佳,郭宇宁,王 飞,等.太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析 [J]. 环境科学, 2016,37(4):1353-1361.
- Feng J, Guo Y N, Wang F, et al. Relationship between the phytoplankton distribution and environmental factors in Fenhe scenic spot of Taiyuan [J]. Environmental Science, 2016,37(4):366-373.
- [28] Wachniew P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland [J]. Chemical Geology, 2006, 233(3):293-308.
- [29] Alshboul Z, Eecinas J, Hofmann H, et al. Export of dissolved methane and carbon dioxide with effluents from municipal wastewater treatment plants [J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(11):5555-5563.
- [30] Liu X Y, Yang X F, Li Y X, et al. Variations in dissolved inorganic carbon species in effluents from large-scale municipal wastewater treatment plants (Qingdao, China) and their potential impacts on coastal acidification [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019,26:15019-15027.
- [31] Zhang D, Liu X, Liu C, et al. Responses of runoff to climatic variation and human activities in the Fenhe River, China [J]. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2013,27(6):1293-1301.
- [32] 张海永.汾河流域生态地质环境演化分析 [J]. 华北国土资源, 2015, (2):120-122.
- Zhang H Y. Analysis on the evolution of ecological geological environment in Fenhe River basin [J]. Huabei Land and Resources, 2015,(2):120-122.
- [33] 山西省统计局.山西统计年鉴 2018 [EB/OL]. <http://tjj.shanxi.gov.cn/tjsj/tjnj/nj2018/indexch.htm>.
- Statistics Bureau of Shanxi Province. Shanxi statistical yearbook 2018 [EB/OL]. <http://tjj.shanxi.gov.cn/tjsj/tjnj/nj2018/indexch.htm>.
- [34] H  lie J, Hillaire-Marcel C and Rondeau B. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River - isotopic and chemical constraint [J]. Chemical Geology, 2002,186(1):117-138.
- [35] Karim A, Veizer J. Weathering processes in the Indus River Basin: Implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes [J]. Chemical Geology, 2000,170(1):153-177.
- [36] Zhang T, Li J, Pu J, et al. Carbon dioxide exchanges and their controlling factors in Guijiang River, SW China [J]. Journal of Hydrology, 2019,578:124073.
- [37] Lauerwald R, Laruelle G G, Hartmann J, et al. Spatial patterns in CO_2 evasion from the global river network [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2015,29(5):534-554.
- [38] Weiss R F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas [J]. Marine Chemistry, 1974,2(3):203-215.
- [39] US NOAA/ESRL. Trends in atmospheric carbon dioxide [EB/OL]. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- [40] 祁 第,翟惟东,陈能汪,等.九龙江的碳酸盐体系、 CO_2 分压及其调控 [J]. 地球与环境, 2014,42(3):286-296.
- Qi D, Zhai W D, Chen N W, et al. Carbonate system and partial pressure of CO_2 in the subtropical Jiulongjiang River, China: a discussion on controlling mechanisms [J]. Earth and Environment, 2014,42(3):286-296.

作者简介: 李云霄(1991-),男,山西临汾人,讲师,博士,主要从事水体无机碳循环方面研究.发表论文 8 篇.