

鄂西喀斯特水库水化学时空特征及其对生物碳泵效应的指示*

朱良辰¹, 陈敏^{1, 2, 3**}, 严宇鹏⁴, 刘佳^{1, 2, 3}, 肖尚斌^{1, 2, 3}, 张鑫毅¹, 杨紫剑¹

(1: 三峡大学水利与环境学院, 宜昌 44300)

(2: 三峡库区生态环境教育部工程中心, 宜昌 443002)

(3: 三峡水库生态系统湖北省野外科学观测研究站, 宜昌 443002)

(4: 江西省萍乡市湘东区水利局, 萍乡 337000)

摘要: 以鄂西地区碳酸盐岩出露的黄柏河流域西北口水库为研究对象, 通过针对不同季节、多个特征断面表层和垂向水体基本理化因子和主要离子的原位采样监测与室内实验分析, 从水库水化学变化的角度解析了水库生物碳泵效应(BCP)的时空规律、影响因素和碳汇能力。结果表明, 西北口水库水体呈弱碱性, 水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。基本理化因子时空变异性较强, 水温、叶绿素 a 和 pH 整体上表现为夏高冬低, 水库区高于河流区; 电导率、TDS 和 $p\text{CO}_2$ 则相反。入库河水离子浓度普遍高于水库区, 库内 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 浓度均表现出夏低冬高的特征。生物碳泵效应在时间上表现为夏季最强, 春秋次之, 冬季最弱; 在空间上表现为水库区强于河流区, 库尾区域强于库首。水库稳定的热分层能够促进生物碳泵效应并抑制碳排放。水体叶绿素 a 与 $p\text{CO}_2$ 、 HCO_3^- 浓度的相关性一定程度反映出西北口水库受到明显的碳控制。经初步估计, 西北口水库 BCP 碳汇通量为 $0.04\sim0.07\text{ t}(\text{km}^2\cdot\text{d})$, 与其他喀斯特水库处于相似水平。综合分析可知, 我国喀斯特水库 BCP 碳汇通量约为全国水库碳排放通量的 4%~26%, 在水库碳源汇核算及固碳增汇中的作用不可忽视。

关键词: 喀斯特水库; 水化学特征; 时空变化; 生物碳泵; 碳汇

Spatial and temporal variations of hydrochemistry in a karst reservoir in western Hubei and its indication for biological carbon pump effect

Zhu Liangchen¹, Chen Min^{1, 2, 3*}, Yan Yupeng⁴, Liu Jia^{1, 2, 3}, Xiao Shangbin^{1, 2, 3}, Zhang Xinyi¹, Yang Zijian¹

(1: College of Hydraulic and Environment Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

(2: Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Yichang 443002, China)

(3: Hubei Field Observation and Scientific Research Stations for Water Ecosystem in Three Gorges Reservoir, Yichang 443002, China)

(4: Water Conservancy Bureau of Xiangdong District, Pingxiang City, Jiangxi Province, Pingxiang 337000, China)

Abstract: This study focuses on the Xibeikou Reservoir in the Huangbaihe River Basin of western Hubei, where carbonate rocks are exposed. In-situ sampling and monitoring as well as laboratory experimental analyses were conducted to obtain basic physicochemical parameters and major ions of the surface water and vertical profiles across different seasons and different characteristic cross sections. The spatial and temporal variations, driving factors, and carbon sink capacity of the biological carbon pump(BCP) effect were analyzed from the perspective of changes in hydrochemistry. The results indicated that water in Xibeikou Reservoir was weakly alkaline with the hydrochemical type of $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$. The spatiotemporal variations of basic physicochemical factors were significant. Water temperature, chlorophyll-a, and pH were generally higher in summer and lower in winter, with higher values observed in the reservoir area compared to the riverine area, and electrical conductivity, TDS, and

* 2024-09-14 收稿; 2024-12-04 收修改稿。

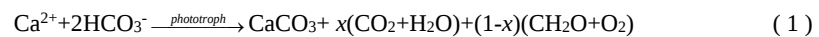
湖北省宜昌市自然科学研究项目(A23-2-023) 和国家自然科学基金项目(41807513)联合资助。

** 通信作者: E-mail: minchen@ctgu.edu.cn.

$p\text{CO}_2$ showed the opposite behavior. The ion concentrations in the inflow river were generally higher than those in the reservoir. Within the reservoir, the concentrations of HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and K^+ were lower in summer while higher in winter. The BCP effect appeared to be strongest in summer, followed by spring and autumn, and weakest in winter. Spatially, BCP effect was more pronounced in the reservoir area compared to the riverine area, and stronger in the tail area of the reservoir compared to the head. The stable thermal stratification in the reservoir enhanced the BCP effect and suppressed carbon emissions. The correlations between chlorophyll-a and $p\text{CO}_2$, HCO_3^- concentrations to some extent suggested significant carbon control in the Xibeikou Reservoir. Preliminary estimates of the BCP carbon sink flux of Xibeikou Reservoir ranged from 0.04 to 0.07 $\text{t}/(\text{km}^2\cdot\text{d})$, comparable to other karst reservoirs. Overall, the estimated BCP carbon sink flux of karst reservoirs across China accounted for approximately 4% to 26% of national reservoir carbon emission flux, highlighting its importance in carbon source-sink accounting and carbon sequestration enhancement.

Key words: Karst reservoir; Hydrochemical characteristics; Spatiotemporal variations; Biological carbon pump; Carbon sink

喀斯特地貌在全球广泛分布, 约占陆地总面积的 15%, 在我国占到国土面积的 1/3. 因岩石风化作用, 喀斯特地区对全球和区域碳循环及收支平衡具有重要影响^[1]. 传统认为碳酸盐的化学风化 ($\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$) 在长时间尺度上不具有碳汇功能, 因为碳酸盐溶解消耗的 CO_2 会因 CaCO_3 重新沉积全部返回大气^[2]. 而 Liu 等^[3]提出了水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化碳汇理论, 认为陆地水生生态系统也存在与海洋中类似的生物碳泵(biological carbon pump, BCP)效应, 即水体中的溶解性无机碳(DIC)可以被水生生物光合作用所利用以有机碳形式固定下来:



该作用机制下形成的有机碳埋藏能够形成长期、稳定的碳汇. Nöges 等^[4]也证实水生光合形成的内源有机碳是内陆水体碳汇的主要来源. 据估计, 全球内陆水体因 BCP 作用形成的碳汇量约为 0.233 Pg C/a ^[3, 5], 富含 DIC 的喀斯特地表水生生态系统在其中扮演着关键角色.

陆地水生生态系统中, 河流系统是连接陆地和海洋两大碳库的纽带, 但全球约 70% 的自然河流受到筑坝拦蓄的影响^[6]. 水库的修建破坏了河流连续性, 使水体滞留时间延长、水动力条件减弱, 并显著改变了天然河流的水化学特征和物质循环. 筑坝后水体基本理化参数和主要离子浓度均发生不同程度改变, 库区水温、pH 和叶绿素 a 等因子的季节差异显著大于河流区^[7-9]. 对生源物质的拦截通常导致水体有机碳和营养盐浓度升高, 同时引起化学计量比的改变^[10, 11]. 喀斯特河流筑坝使各形态碳及稳定同位素的变异性显著增大, 加速了碳的生物地球化学循环^[12-14]. 针对喀斯特水库碳循环的多项研究表明, 生物碳泵效应在河流“湖泊化”的水库区明显增强^[8, 12, 15], 且具有更长水力滞留时间的水库 BCP 强度更大^[15]. 浮游藻类作为水库水体最主要的初级生产者, 光合固碳作用受光照、温度的最直接影响, 使 BCP 效应呈现季节性差异^[16]. 此外, 水库水体的生源物质含量及化学计量比均会影响水生光合碳汇. 传统认为, 浮游藻类初级生产主要受氮磷元素控制^[17, 18], 而越来越多的研究表明, 水生光合作用也存在碳控制, 水体 DIC 含量越高, 固碳和稳碳过程越强, 存在明显的碳施肥效应^[19-21]. 在高 DIC 含量的喀斯特水体中, 较高的 C/P、C/N 使藻类群落多以硅藻、绿藻等占优势, 能够维持良好的生物碳泵效应^[22], 而 C/P、C/N 的降低会使水体呈现出氮磷控制, 藻类优势种通常转变为蓝藻, 对水质的不利影响往往也会影响到水生生态系统的稳定性和 BCP 碳埋藏量^[21, 23]. 一项全球范围喀斯特与非喀斯特水库的对比研究表明^[24], 喀斯特水库较强的 BCP 效应和水岩相互作用限制了 CO_2 排放 ($-5.2 \pm 17.9 \text{ mmol}/\text{m}^2\cdot\text{d}$), 使其显著低于非喀斯特水库的释放量 ($70.2 \pm 47.8 \text{ mmol}/\text{m}^2\cdot\text{d}$). Wei 等

^[25]针对我国西南部三座喀斯特水库的监测研究表明,即使 80%的沉降内源有机碳最终会被矿化,BCP 碳汇通量也有 10~26 g C/(m²·a). 喀斯特水库在全球或区域碳循环及减源增汇中的作用不容小觑.

目前有关喀斯特水体水化学及水生光合碳汇的研究多集中于我国西南地区,对于碳酸盐岩广泛出露的鄂西区域缺乏关注,且针对喀斯特水库生物碳泵效应强度、变化特征及影响因素的研究仍较为匮乏. 基于此,本研究以宜昌境内黄柏河流域西北口水库为例,通过各季节对水体表层及垂向剖面基本理化因子、主要阴阳离子等的原位采样监测与室内实验分析,探讨喀斯特水库水化学变化特征并解析生物碳泵效应时空规律、控制因素及碳汇潜力,以期为我国“双碳”背景下水库碳汇核算以及固碳增汇提供科学参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

西北口水库(31°23′~31°82′N, 111°18′~111°22′E)位于湖北省宜昌市夷陵区境内. 系长江北岸一级支流黄柏河流域梯级开发的骨干工程,工程以蓄水灌溉为主,兼有发电、养殖、防洪、拦砂等综合效益,为宜昌市重要的灌溉及城市饮用水水源水库. 流域地处亚热带季风气候,雨量充沛,年平均降水量在 997~1370 mm 之间,降水集中在 6~9 月. 流域地质为典型的喀斯特地貌,地表出露的岩石类型主要为白云岩、灰岩等碳酸盐岩^[26]. 水库坝址以上流域面积 862 km²,最大坝高 95 m,正常蓄水位 322 m,年径流量 3.88 亿 m³,总库容 2.1 亿 m³,为大 II 型水库. 库首水深约 50 m,库尾水深约 10 m,库内主要支流为玉林溪、司家沟和三隅口.

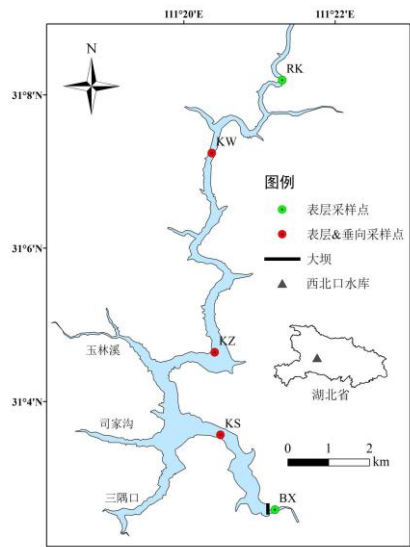


图 1 西北口水库采样点布置图
Fig.1 Distribution of sampling sites in Xibeikou Reservoir

1.2 数据采集与分析

分别于 2022 年 2 月(冬)、5 月(春)、7 月(夏)、9 月(秋)对西北口水库入库河流(RK)、库尾(KW)、库中(KZ)、库首(KS)、坝下(BX)五个特征断面(图 1)进行现场监测和表层(约 10 cm 深度处)水样采集. 库内采样点均选取在横断面中心位置,水质相对均匀,受河岸的局部影响最小. 同时在这三处采样点布设垂向断面,实施分层(0~10m 深度处间隔 1~2m, 10m 以下间隔 5~10m)采样和监测. 使用多参数水质分析仪(YSI-EXO, USA)原位测定水温、pH、DO、电导率、叶绿素 a 等基本理化参数,并用 0.025 mol/L 的 HCl 现场滴定 HCO₃⁻浓度. 采集水样前,使用样品润洗已标记的 100mL 聚乙烯(PE)塑料瓶 3 次,用 0.22 μm 尼龙滤膜过滤后,密封保存在样品瓶中,并放入冷藏箱(4℃)中保存. 定点垂向监测时使用标记长度的绳索将潜水泵缓慢从水体表层下放到底层,以采集不同深度处水样,与潜水泵一并固定的多参同步实施监测. 所有水样运送回实验室于 48h 内分析完毕.

采用离子色谱仪(盛瀚 CIC-D160 型,中国)分析测定 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻浓度. 总溶解性固体(TDS)通过各溶解组分总和减去 1/2HCO₃⁻的方法计算^[27]. 利用 PHREEQC 软件基于主要阴阳离子浓度、水温和 pH 计算方解石饱和度(SIC)和 CO₂分压(pCO₂)^[28]. 本文中采用单因素方差分析(ANOVA)检验不同季节或不同点位的水体理化指标均值是否存在差异,采用 Levene 检验比较理化指标在不同季节的空间差异或不同点位的季节性差异(即方差),统计显著性水平为 p<0.05.

2 结果与分析

2.1 表层水体基本理化因子时空变化特征

西北口水库表层水体基本理化参数时空变化如图 2 所示。各理化因子均表现出较为明显的季节变化特征。水温变化范围为 11.28~27.51 °C, 表现为夏秋高、春冬低, 库内季节性差异显著大于入库河水和坝下出库水($p<0.05$)。DO 变化范围为 7.53~15.83 mg/L, 库内表现为春季>冬季>夏季>秋季。叶绿素 a 介于 0.11~25.89 $\mu\text{g/L}$ 之间, 库内春夏季高于秋冬季。值得注意的是, 库尾春季 DO 和叶绿素 a 均呈现明显高值, 出现水华现象。pH 介于 8.60~9.07 之间, 喀斯特水体弱碱性特征明显, 库内 pH 季节差异显著($p<0.05$), 表现出夏高冬低的特点, 而入库河水和坝下出库水的季节差异相对较小。电导率和 TDS 变化范围分别为 211.24~469.60 $\mu\text{S/cm}$ 和 137.21~375.51 mg/L, 两者变化趋势十分相似, 入库河水及库内均表现为秋冬季高于春夏季, 而坝下出库水夏季明显低于其他季节。SIc 最大值为 1.45, 最小值为 1.14, 全年处于过饱和状态, 表明水体一直存在碳酸盐沉淀趋势, 受到浮游藻类光合作用的驱动, 同时伴随内源有机碳碳汇的生成(式 1)。入库河水 SIc 表现为春夏高、秋冬低, 库内冬季 SIc 显著低于其他季节($p<0.05$)。pCO₂ 介于 48.98~891.25 μatm 之间, 除冬季外库内水体 pCO₂ 均大幅低于大气 CO₂ 分压, 表现为大气 CO₂ 的汇。

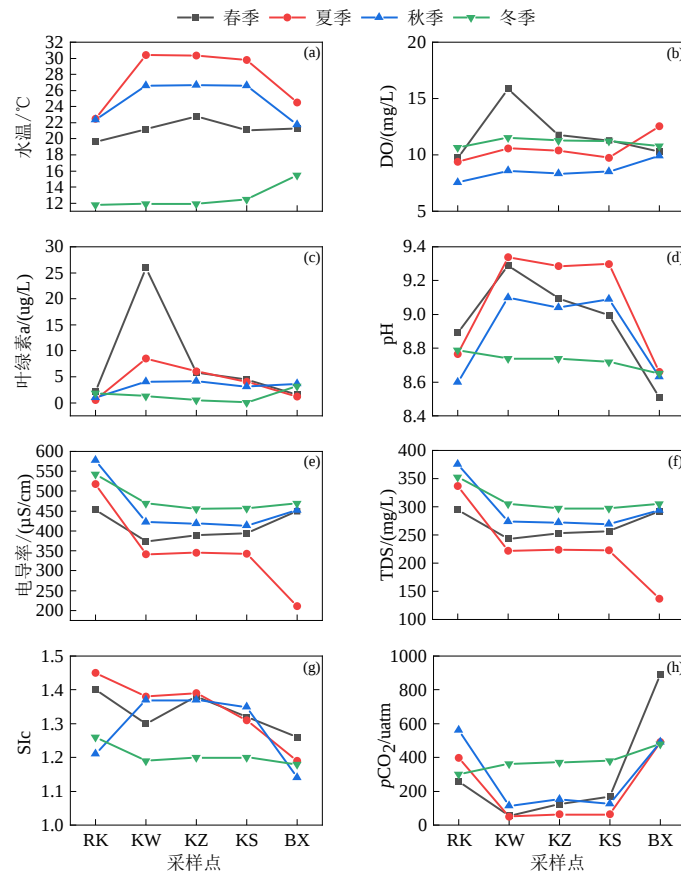


图 2 表层水体基本理化因子时空变化

Fig.2 Spatiotemporal variations of physicochemical parameters in the surface water

表层水体各理化因子也具有较明显的空间变化特征。夏秋季水库水温均高于入库河水和坝下出库水,各季节库内表层水温差异并不明显,除春季库中略高于其他点位。春冬季库内水体 DO 高于库外,春季库尾明显高于其他点位,夏季 DO 最高值出现在坝下出库水,库内沿程呈下降趋势,秋季 DO 自上游向下游沿程升高,但库内差异不大。春夏季库内水体叶绿素 a 高于库外,以春季库尾高值最为突出,秋季沿程差异不大,冬季入库河水和坝下出库水叶绿素 a 均略高于库内水体。除冬季外,水库水体 pH 明显大于入库河水和坝下出库水,春季库内空间差异最大($p<0.05$),表现为库尾>库中>库首,冬季 pH 沿程微弱减小。电导率和 TDS 各季节最大值均出现在入库河水,除夏季整体呈现沿程降低趋势,其他各季节库内水体电导率和 TDS 均略小于坝下出库水。春、夏和冬季 SiC 均表现出入库河水>库内>坝下出库水的特征,秋季则表现为库内大于库外。冬季表层水体 pCO_2 呈一定的沿程升高趋势,其他季节 pCO_2 均表现为库外大于库内,其中春季在库内沿程上升,夏季库内空间差异最小。

2.2 表层水体离子浓度时空变化及水化学组成特征

西北口水库表层水体主要阴阳离子浓度变化情况如图 3 所示。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 质量浓度变化范围分别为 23.96~68.42 mg/L、25.26~37.58 mg/L、0.84~7.79 mg/L 和 1.43~2.58 mg/L。 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 质量浓度变化范围分别为 133.44~282.13 mg/L、56.60~169.90 mg/L、2.29~4.39 mg/L、0.70~6.52 mg/L。阳离子和阴离子的相对浓度分别按当量浓度排列为: $Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^+>K^+$, $HCO_3^->SO_4^{2-}>Cl^->NO_3^-$ 。由 Piper 三线图(图 4)可以看出,水库表层水体优势阳离子为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 平均分别占阳离子总当量的 58.35% 和 35.76%, 阴离子以 HCO_3^- 为主, 占阴离子总当量的 69.61%, 由此判断西北口水库水化学类型主要是 $HCO_3-Ca\cdot Mg$ 型, 说明水化学特征受碳酸盐岩溶解的影响。

表层水体各阴阳离子浓度存在明显的季节变化特征。 Na^+ 浓度表现秋冬季高于春夏季,入库河水的季节性差异最为明显。冬季库内和入库河水 K^+ 浓度高于其他季节,坝下出库水则在秋季呈现最高值。 Mg^{2+} 浓度均表现为冬季最高,除入库河水外,其他点位春季高于夏秋季。 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度变化趋势较为一致,库内季节性差异明显,均表现为冬季>春秋>夏季的特征,库外季节差异相对较小,但入库河水和坝下出库水浓度高值分别出现在夏季和春季。库内 Cl^- 浓度在夏季较高,库外则在秋季更高,且库外季节性差异大于库内。春、夏、冬三季 NO_3^- 浓度差异不大,以库内最为明显,但秋季浓度显著高于其他季节($p<0.05$)。库区和坝下出库水的 SO_4^{2-} 浓度季节性变化较小,而入库河水表现为夏秋季明显高于冬春季。

表层水体离子浓度也呈现一定的空间变化特征。除春季外,各季节入库河水 Na^+ 浓度均高于库区和坝下,秋冬季库内沿程降低,夏季库内沿程略微上升。各季节 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 浓度均表现为水库区低于入库河流和坝下,河流区 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度也均高于水库区。冬季库中 K^+ 浓度大幅低于其他点位,库区 Ca^{2+} 浓度在春冬季沿程升高,而夏秋季沿程降低。春冬季库内 Cl^- 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度差异不大,夏季呈现沿程下降趋势,秋季最低值出现在库中。春季 NO_3^- 浓度表现为库内低于库外,夏秋季坝下出库水浓度最高,冬季各点位浓度相近。冬季 HCO_3^- 浓度空间差异相对较小,其他季节均表现为库外高于库内,且最低值出现在库尾,春夏季库内最高值出现在库首,秋季库内最高值则出现在库中。

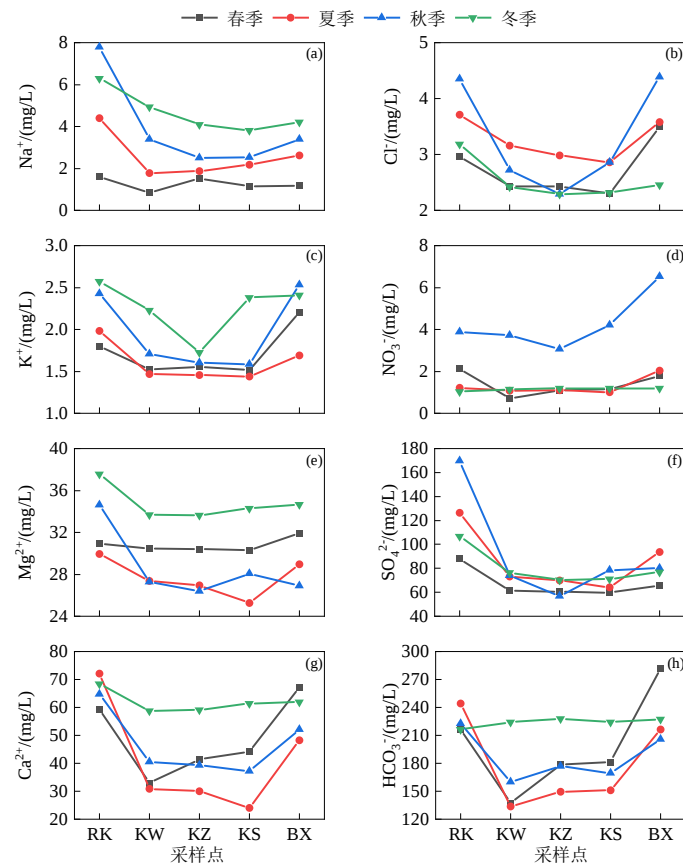


图 3 表层水体离子浓度时空变化图

Fig.3 Spatiotemporal variations of ion concentrations in the surface water

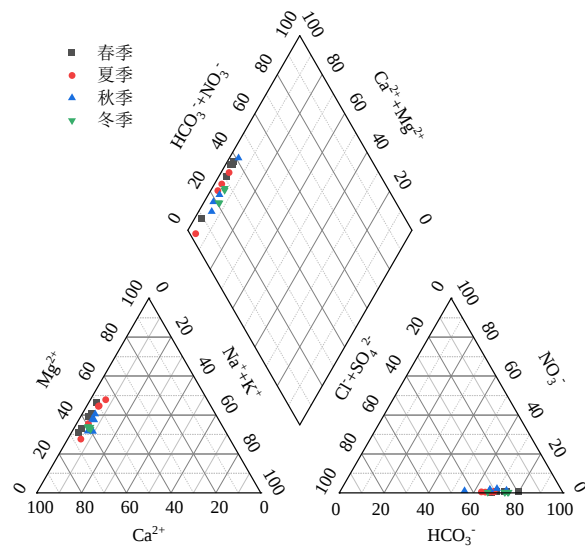


图 4 西北口水库水体 Piper 三线图

Fig.4 Piper diagram of the water in Xibeikou Reservoir

2.3 特征断面主要水化学参数垂向分布特征

西北口水库库首、库中、库尾断面主要理化因子垂向分布如图 5 所示。春夏季水温分层明显, 3~5 m 深度处温度降幅最大, 库首夏季水体表层温差可达 16.89 °C。秋季库中、库首温跃层下移, 表底层温差明显减小, 冬季水体垂向掺混, 水温变幅最小。三个断面 pH 和 DO 含量在春夏季均随水深增加先增大后减小, 最大值出现在 3~5 m, 秋季除库尾断面, 表层 pH 和 DO 仍显著低于深层水体, 冬季各断面垂向差异明显减小。除冬季外, 各断面叶绿素 a 均随水深先增后降, 呈现明显的次表层高值, 春季以库尾断面最为突出, 最大值(44.57 µg/L)出现在约 2 m 深度处, 夏季各断面最大值在 15~20 µg/L 之间, 出现在 3~5 m。冬季叶绿素 a 浓度在垂向上呈现一定的波动变化, 但变幅均较小且表底层差异并不明显。

春夏季 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度均表现为真光层显著低于深层水体, 库尾和库中断面浓度最大值均出现在 1~2 m 深度处, 库首最大值多出现在表层。秋冬季 Ca^{2+} 浓度随深度递减, 冬季表底层差异更小, 秋季 HCO_3^- 浓度随水深先减小后增大, 最小值出现在约 5 m 深度处, 冬季垂向上无明显差异。SIc 的垂向变化相对较小, 春夏季随水深先增大后减小, 最大值出现在约 4 m 深度处, 秋季库中、库尾随深度增加而降低, 冬季各断面垂向上变化不大。 $p\text{CO}_2$ 在各断面均呈现表层低、底层高的分布特征, 0~5 m 范围内 $p\text{CO}_2$ 无明显变化, 5 m 以下随水深显著增加, 库尾表底层差异最大出现在夏季, 差值为 1269.28 µatm, 库中和库首表底层差值最大则是在秋季, 分别为 1843.91 µatm 和 2504.38 µatm, 冬季 $p\text{CO}_2$ 垂向差异最小。

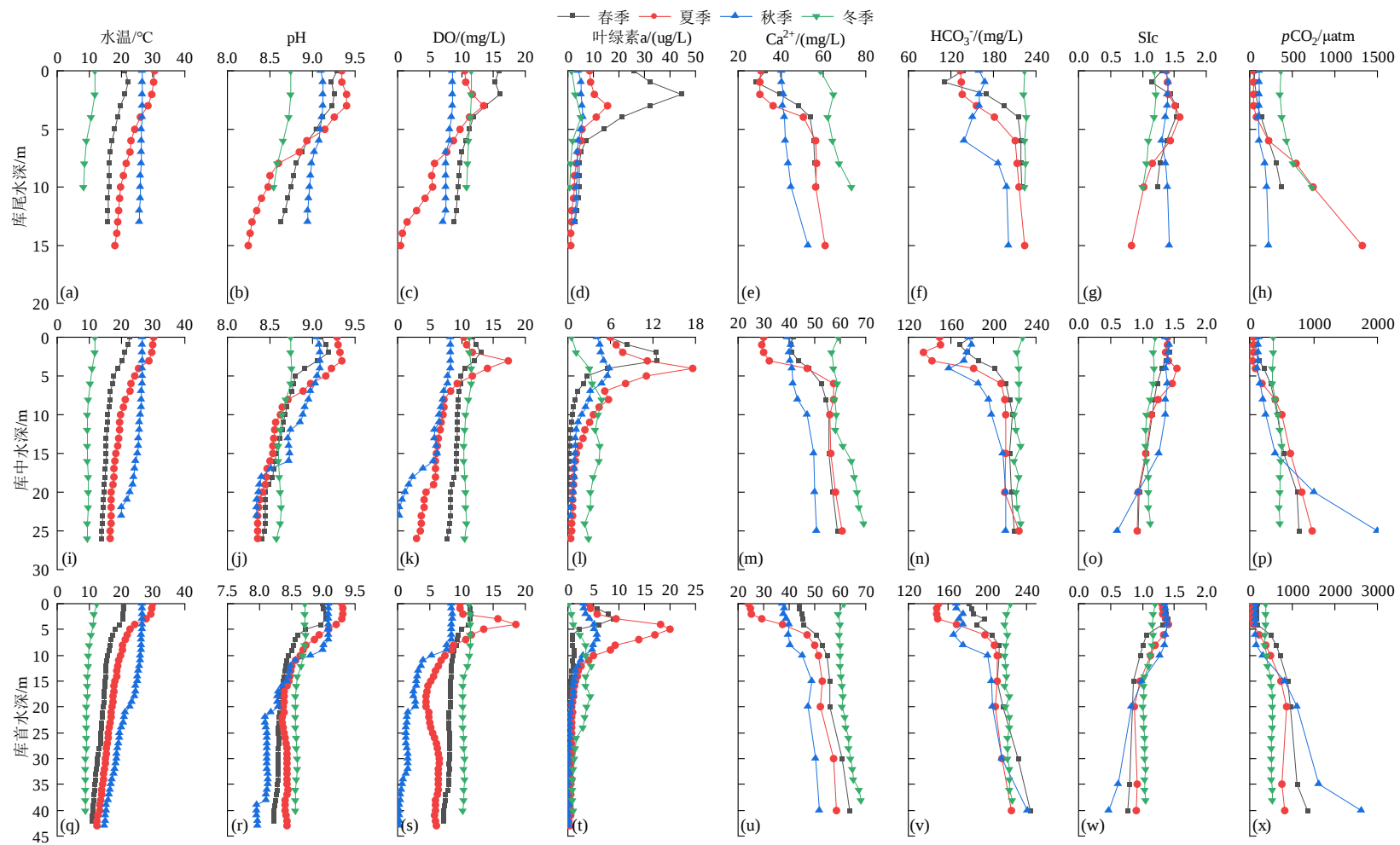


图 5 特征断面主要理化参数垂向分布图

Fig.5 Vertical distributions of major physicochemical parameters at the characteristic cross sections

3 讨论

3.1 河-库系统水化学及生物碳泵强度时空变化规律

因碳酸盐风化作用,西北口水库 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度均较高,浮游藻类光合作用将 DIC 转化为有机碳,导致水体 DO、pH 的升高,同时伴随 CaCO_3 沉淀(式 1),因此可以通过水体叶绿素 a、DO、pH 以及 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度等指示生物碳泵效应的强度.库内表层水体叶绿素 a 和 pH 表现为春夏高、秋冬低,同时 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度在夏季最低,冬季最高.夏季较低的离子浓度可能由降雨稀释效应所致,但西北口水库入库河流和坝下出库水 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的季节差异并不明显,说明夏季库内具有较强的生物碳泵作用.事实上,西北口水库春、夏、秋季表层水体 $p\text{CO}_2$ 均显著低于冬季水平($p<0.05$),且冬季的 SIc 明显更低,表明生物碳泵主导了水库水体 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度季节性变化.即使是在冬季,西北口水库表层水体 $p\text{CO}_2(380 \mu\text{atm})$ 仍略低于大气中 CO_2 分压,且 $\text{SIc}>0$,说明水库全年可能均表现为大气 CO_2 的汇,但夏季生物碳泵效应明显强于冬季.除冬季外,其他季节河流入库后 HCO_3^- 浓度均显著降低, HCO_3^- 消耗量(即 $\Delta \text{HCO}_3^- = \text{HCO}_3^-_{\text{入库河流}} - \text{HCO}_3^-_{\text{库内}}$) 表现为夏季(110.56 mg/L) > 春季(79.30 mg/L) > 秋季(62.52 mg/L),说明生物碳泵效应夏季最强,春秋次之,冬季最弱.另值得注意的是,春季库尾叶绿素 a 和 DO 明显高于其他季节,但 pH 却略低于夏季, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度略高于夏季,因春季采样时库尾水体发生了水华,虽然生物量增加导致较高的叶绿素 a 和 DO 浓度,但水华导致水体透明度的降低会对进一步的光合固碳产生抑制.曹瑞霞^[29]在小江的监测研究也发现,在水华暴发期间水体仍维持着较高的 DIC 浓度.水体富营养化对浮游藻类的生物碳泵作用通常具有复杂且双面的影响.尽管富营养化初期可能增加浮游藻类的碳固定,但其引起的生态失衡和缺氧条件在长期内可能对生物碳泵的效率构成负面影响^[30].

从河-库系统来看,除冬季外水库段水温 and 叶绿素 a 浓度均明显高于入库河流, $p\text{CO}_2$ 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度则表现为库内小于库外,表明热量在水库内累积,且库内的生物碳泵更为强烈.一方面由于筑坝后形成类湖沼学特征的水库生态系统,水体流速降低,滞留时间延长,悬浮物质更易发生沉淀,导致水体浊度降低,为浮游藻类提供了更有利的生长条件.另一方面,筑坝对生源物质以及水生生物的拦截作用,也会促进初级生产力,使生物碳泵效应增强.喀斯特水生生态系统通常具有地表-地下双重地质结构,除了上游来水补给外,也容易受到携带大量溶解性物质的地下水补给,导致水库水体生源物质含量偏高^[31].然而,冬季藻类光合强度最弱,导致河流“湖泊化”对生物碳泵效应的增强并不显著.此外,坝下出库水为电站尾水,主要反映库首底层水体性质,由于水库底部区域 DIC 含量较高, pH 较低,除冬季外库首底层 $p\text{CO}_2$ 均超过了 $500 \mu\text{atm}$,导致水库下泄水中 $p\text{CO}_2$ 明显高于库内表层水体,成为 CO_2 的潜在排放源.

西北口水库作为河道型水库,库内各采样点的水化学特征和生物碳泵效应也存在显著差异.春夏季叶绿素 a、DO 和 pH 均呈现从库尾到库首逐渐降低的趋势, HCO_3^- 浓度则表现出沿程增大趋势,表明春夏季库尾生物碳泵强度最大,其次是库中,库首最小,这与韩翠红等^[8]在平寨水库的研究结论一致.该现象可能源于携带丰富的营养物质的入库河水流进水库后率先被库尾浮游植物所利用,导致营养物质沿程逐渐减少.针对西北口水库营养盐的监测研究表明^[32],西北口库尾水体和沉积物的营养盐浓度均高于库中和库首.上游来流主要以顺坡底部异重流形式流入库内,库尾水深相对较浅且受来流的影响较大^[33],底层沉积物易受到扰动营养盐再悬浮并释放到水体中,促进了浮游藻类生长.然而,同处喀斯特地区的东风水库内更为显著的生物碳泵效应则是出现在库首^[34],这一现象与库岸土地利用类型密切相关,农田和居民多集中库首附近,

而库中、库尾则多为林地^[15], 导致库首水体营养盐浓度偏高, 促进了初级生产过程. 综上可知, 喀斯特水库生物碳泵效应强度通常受到营养物质水平和水动力条件的影响, 人为活动也会通过改变水库水化学条件进而影响生物碳泵强度.

3.2 水库热分层对生物碳泵作用的影响

西北口水库水体存在明显的季节性分层(图 4). 春夏季为典型的分层期, 温跃层在 2~8 m 之间, 夏季较春季更厚, 库首热分层最为明显. 秋季水体开始混合, 冬季基本处于完全混合状态. 分层期真光层(约 0~5 m)相对于混合期具有更高的叶绿素 a、DO 含量和 pH, 以及较低的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度和 $p\text{CO}_2$. 且由相关性分析可知, 分层期真光层水体叶绿素 a 与水温、pH 呈显著正相关($p<0.01$), 与 $p\text{CO}_2$ 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度呈显著负相关($p<0.01$), 而混合期真光层水体叶绿素 a 与水温、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的相关性并不显著(图 6), 这表明分层期水体具有更强的生物碳泵作用. 春夏季稳定的热分层使真光层维持较高的水温, 且光热同期均有利于浮游藻类生长. 同时, 水体密度分层限制了浮游藻类垂向迁移, 使藻类集中在真光层^[35], 且富含 DO 的表层水难以输送到水底, DO 会在真光层和次表层富集^[36], 有助于增强呼吸作用, 为浮游藻类生命活动提供能量. 西北口水库秋季处于混合期初期, 仍存在一定的生物碳泵效应, 但此时温跃层逐渐下移, 水体开始发生垂向掺混, 透光度降低^[36], 生物碳泵强度减弱. 冬季水体垂向交换使表层 $p\text{CO}_2$ 明显升高, 促进了表层水体 CO_2 向大气中释放. 因此, 水库稳定的热分层和化学分层能促进生物碳泵效应并抑制碳排放. 进一步对比同处亚热带喀斯特地区的河道型大龙洞水库^[37]和乌江渡水库^[12]发现, 以叶绿素 a 和 DO 为表征因子的夏季生物碳泵强度表现为乌江渡>西北口>大龙洞, 这是由于大龙洞水库采样点最大水深仅有 18 m, 而西北口水库和乌江渡水库的平均水深约为 45 m 和 60 m. 水温和水深通常是影响水库热分层程度的最主要因素, 在水温相近的情况下, 越深的水库热分层程度越高^[38]. 据此可以推断, 水库分层程度越高, 对生物碳泵的促进作用越强. Pu 等^[39]在大龙洞水库的监测研究发现, 水库分层期 CO_2 排放量仅约混合期的 6%, 且表征热分层强度的水体相对混合系数(RTRM)和 Schmidt 稳定系数(SS_t)与水-气界面 CO_2 通量存在显著负相关关系, 这也反映出水库分层程度越高, 对碳排放的抑制越明显.

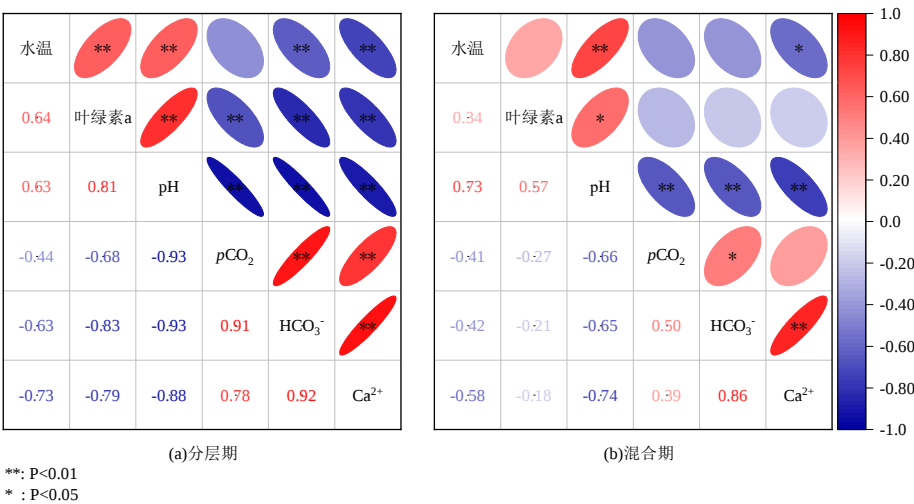


图 6 分层期和混合期真光层水体理化因子的相关性
Fig.6 Correlations between physicochemical variables in the euphotic zone during stratification and mixing periods

从垂向剖面来看, 西北口水库各断面分层期叶绿素 a、DO、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的极值均出现在次表层(2~5 m 深度处), 表明次表层浮游藻类光合固碳强度最大, 其他研究也发现了类似的现象^[40-42]. 有研究指出, 当水体光照充足时, 表层营养盐易被消耗从而对藻类生长产生限制^[43], 而次表层光照足够, 且热分层导致的密度分层使 DO、营养盐等化学因子产生分层并集中在次表层^[36], 对生物碳泵作用更为有利. 亦有不少研究表明, 水库水体表层的藻类生物量最大, 且该现象多出现于营养水平较高的水库^[12, 24], 因为富营养水体中藻类大量繁殖, 藻类为竞争光照资源整体向上迁移, 形成表层覆盖层, 造成水体透光度的降低会限制表层以下藻类的生长^[44]. 由此可见, 水库热分层为浮游藻类提供了稳定的生存环境, 化学分层为浮游藻类提供了充足的养分, 两者共同作用, 维持水库生物分层的稳定.

3.3 水库生物碳泵效应的碳控制

越来越多的学者指出, 碳元素也是浮游植物生长繁殖的限制因子^[8, 45, 46], 对于富含 DIC、高 pH 的喀斯特水体, 很可能存在明显的碳限制和碳施肥效应^[21, 47], 即水体中溶解无机碳浓度越高, 水生生产力越高, 使 DIC 浓度与初级生产力指标(如藻类生物量、叶绿素 a、TOC 等)表现出正相关^[46, 48]. 针对西北口水库, 对生物碳泵作用较明显的春、夏、秋季水库内各断面真光层的叶绿素 a 和 $p\text{CO}_2$ 、 HCO_3^- 浓度进行回归拟合, 结果如图 7 所示. 春、秋季叶绿素 a 浓度与 $p\text{CO}_2$ 、 HCO_3^- 浓度呈现不同程度负相关关系, 而夏季则表现为一定程度的正相关. 事实上, 在喀斯特水库的相关研究中, 叶绿素 a 与 DIC 浓度的负相关关系普遍存在^[8, 49, 50], 因为浮游植物利用无机碳合成有机质的过程中, $p\text{CO}_2$ 和 HCO_3^- 浓度均会降低, 水库作为一个相对封闭的系统, 库内 DIC 的消耗难以迅速得到补给, 因而较高的浮游藻类生物量对应于较低的 $p\text{CO}_2$ 、 HCO_3^- 浓度, 表现出明显的碳控制. 然而, 本研究也发现西北口水库夏季叶绿素 a 与 HCO_3^- 浓度存在显著的正相关, 这可能因为水库在夏季受河流来水及横向输入的 HCO_3^- 补给相对充足, 虽然此时生物碳泵效应最强, HCO_3^- 浓度相对较低, 但较快的补充速率使水体表现出 DIC 施肥效应, 这与在具有持续 DIC 输入的河流系统中的发现是相类似的^[46].

值得一提的是, 春秋季叶绿素 a 与 $p\text{CO}_2$ 的相关性均不同程度上强于叶绿素 a 与 HCO_3^- 浓度的相关性(图 7), 佐证了浮游藻类与 CO_2 的亲密度更高, 因为浮游藻类通过碳浓缩机制(CCM)利用 HCO_3^- 的过程需要消耗额外的营养物质和能量^[51]. 已有研究指出, 提高水体 $p\text{CO}_2$ 水平可以通过降低 CCM 消耗的能量, 来显著提高浮游藻类的生长速率^[52]. 然而, 溶解性 CO_2 在 pH 较高的喀斯特水体中占 DIC 比例很低(约 1%)^[48], 且 CO_2 在水-气界面和水体中的扩散速率均很低^[53], 大气 CO_2 对水体的补给十分缓慢, 因而表现出 CO_2 限制, 这在 $p\text{CO}_2$ 最低的夏季可能更为明显. 然而西北口水库夏季叶绿素 a 与 $p\text{CO}_2$ 间并未呈现出显著的相关性, 这可能是因为 CO_2 浓度对不同藻类的限制存在差异, CO_2 浓度变化可能会造成藻类群落结构的改变^[34, 54], 且浮游藻类生长也受到氮磷元素及其化学计量比的影响^[17, 21], 所以水体叶绿素 a 浓度对 $p\text{CO}_2$ 变化的响应是复杂的.

对碳控制的准确把握和利用是喀斯特水生生态系统碳汇评估与开发的关键. 在高 pH 的喀斯特水库水体中, 低浓度 CO_2 是浮游藻类光合的限制因子, BCP 稳定碳汇的形成主要取决于浮游藻类对 HCO_3^- 的利用. 已有研究表明^[55], 大多数微藻能够通过 CCM 固定 HCO_3^- , 以增强自身的光合效率. 硅藻作为西北口水库的优势藻种^[32], 在 pH=8 的环境下, 仍具有较高的生长速率^[56]. 不少室内模拟实验研究表明^[57-59], 微藻对岩溶水体 HCO_3^- 的利用率达到 41%~55%, 且高浓度 HCO_3^- 能够显著促进微藻的生长, 具有明显的施肥作用. 因此, 喀斯特水库的碳汇潜力可能十分可观.

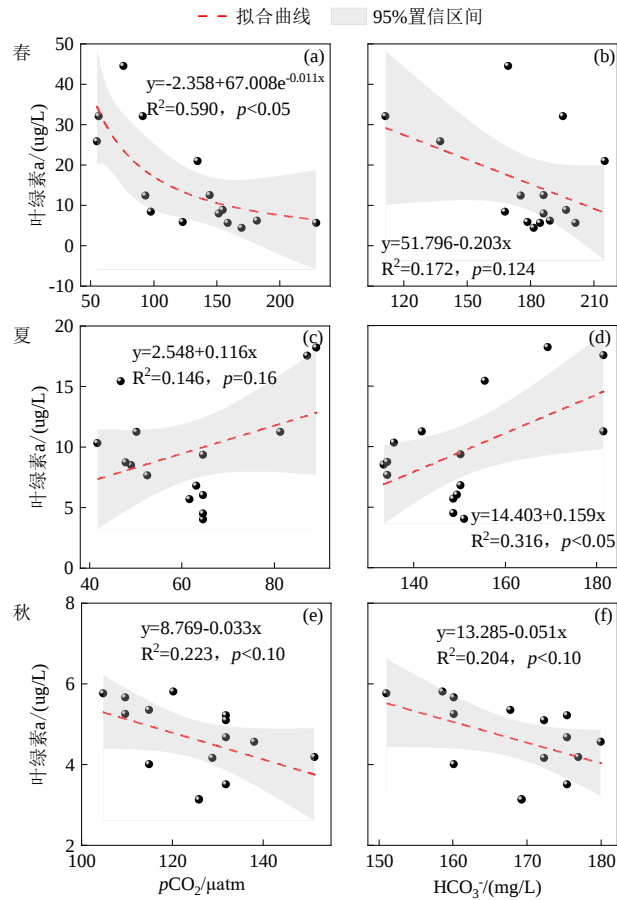


图 7 真光层叶绿素 a 与 $p\text{CO}_2$ 和 HCO_3^- 浓度的回归分析

Fig.7 Relationships between chlorophyll-a and $p\text{CO}_2$, HCO_3^- concentrations in the euphotic zone

3.4 西北口水库生物碳泵效应碳汇通量估算

依据 BCP 反应式(式 1), 水生光合作用利用 HCO_3^- 形成内源有机碳(AOC)的同时伴随 CaCO_3 沉淀, 两者的比例为 $(1-x):1$. 为初步估算水库 BCP 碳汇量, x 取平均值 0.2^[20], 即认为该过程生成的 AOC 量为无机碳沉淀量的 80%. 可利用真光层水体 Ca^{2+} 或 HCO_3^- 浓度变化来指示 BCP 反应过程, 以水体混合均匀的冬季作为水库光合作用前的初始值, 采用水化学方法^[7]估算析出的无机碳沉积通量. 生成的 AOC 经沉降和埋藏, 最终稳定储存下来的才是在水库内形成的 BCP 碳汇. 针对喀斯特湖库的相关研究表明, 水生光合生成的 AOC 约 54%~84% 会沉降到湖库底部^[25, 60, 61]. 然而, AOC 的稳定埋藏在湖库碳收支预算中一直被广泛忽视, 因其被认为是易被生物降解且难以长期保存的^[62]. 但目前研究发现, AOC 的矿化受到水温、pH、营养水平以及微生物种群等多种因素的调控^[63-65], 且有机质能否长期埋藏取决于其含量而非来源^[66]. 目前对湖库 AOC 埋藏效率的估算通常有两种途径:一是通过 AOC 矿化效率指示埋藏效率^[67], 该方法忽略了矿化作用发生的同时仍伴随着 AOC 沉降, 使估算得到的埋藏效率偏小;二是直接计算 AOC 埋藏通量与沉降通量的比值, 文献中采用该方法测算的水库 AOC 埋藏效率约为 41%~72%^[68, 69]. 基于此, 分别取沉降效率和埋藏效率平均值(69%和 57%)计算西北口水库的 BCP 碳汇通量, 计算结果如表 1 所示.

表 1 西北口水库无机碳沉积通量和 BCP 碳汇通量

Table 1 Inorganic Carbon Deposition Flux and BCP Carbon Sink Flux in Xibeikou Reservoir				
季节	IC 通量 (Ca ²⁺) t/(km ² ·d)	IC 通量 (HCO ₃ ⁻) t/(km ² ·d)	BCP 碳汇通量 (Ca ²⁺) t/(km ² ·d)	BCP 碳汇通量 (HCO ₃ ⁻) t/(km ² ·d)
春季	0.21~0.30	0.16~0.34	0.07~0.10	0.05~0.11
夏季	0.32~0.38	0.21~0.35	0.10~0.12	0.07~0.12
秋季	0.10~0.12	0.11~0.19	0.03~0.04	0.03~0.06

西北口水库无机碳沉积通量表现为夏季>春季>秋季, 受生物碳泵强度的季节性差异主导. 以 Ca²⁺和 HCO₃⁻计算的结果基本相当, 但以 HCO₃⁻计算的无机碳通量变异性更大, 可能是由于水体 HCO₃⁻浓度也受到大气 CO₂ 溶解及碳酸平衡的影响, 而 Ca²⁺浓度相对更稳定. 夏季因受到外源输入的影响较显著, 两种计算结果的差异相对较大. 假定冬季 BCP 碳汇通量为零, 则保守估计得到的西北口水库全年平均 BCP 碳汇通量约为 0.04~0.07 t/(km²·d), 与同处喀斯特地区的河道型水库大致处于同一水平(表 2). 高原湖泊抚仙湖 BCP 碳汇量略高于大多数喀斯特水库, 因湖内沉水植物占一定比例, 且沉水植物利用 HCO₃⁻作为光合作用碳源的比例高达 77. 7%^[70]. 乌江渡水库 BCP 碳汇量高于其他喀斯特水库, 与抚仙湖相当, 可能由于乌江渡水库营养水平相对较高^[71], 促进了浮游藻类生长, 另外该研究采用元素比值法对沉积物有机碳进行内外源区分可能存在一定误差^[23], 导致计算结果偏高. 泉池岩溶水体的 BCP 通量均显著高于湖库, 这是由于沉水植物大量存在, 且相对局限、封闭的系统有利于营养物质的高效利用和有机物的迅速累积, 因而表现出较强的生物碳泵效应. 我国建有水库近 10 万座, 其中 70%以上分布在碳酸盐岩广泛出露的长江和珠江流域, 结合已有研究结果分析, 喀斯特水库 BCP 碳汇通量范围为 0.02~0.14 t/(km²·d), 相当于我国水库碳排放通量 (0.54 t/(km²·d))^[72]的 4%~26%, 表明喀斯特水库 BCP 效应对碳排放的补偿作用较为可观, 在水库碳源汇核算中不可忽视.

表 2 已报道的喀斯特水体 BCP 碳汇通量

Table 2 The reported BCP carbon sink fluxes in karst water bodies				
研究区域	BCP 碳汇通量 t/(km ² ·d)	流域或区域	类型	文献
西北口水库	0.04~0.07	黄柏河流域	河道型水库	本研究
平寨水库	0.03~0.05	乌江流域	河道型水库	[25]
普定水库	0.04~0.10	乌江流域	河道型水库	[25]
红枫湖水库	0.02~0.04	乌江流域	河道型水库	[25]
乌江渡水库	0.06~0.14	乌江流域	河道型水库	[68]
抚仙湖	0.06~0.11	南盘江流域	高原湖泊	[73]
茂兰拉桥泉	0.34~0.92	茂兰河流域	岩溶泉池	[74]
临近草地池塘	0.90~1.80	普定实验站	泉水池塘	[75]
临近灌木丛池塘	0.75~1.43	普定实验站	泉水池塘	[75]

4 结论

4.1 西北口水库水体呈弱碱性, 水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型. 水温、叶绿素 a、pH 整体上表现为夏高冬低, 水库区高于河流区; 电导率、TDS 和 $p\text{CO}_2$ 则相反. 除冬季外, 水库水体 $p\text{CO}_2$ 均大幅低于大气中分压, 表现为大气 CO_2 的汇. 入库河水主要阴阳离子浓度普遍高于水库区和坝下, 库内 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 浓度均表现出夏低冬高的特征.

4.2 西北口水库生物碳泵效应在时间上表现为夏季最强, 春秋次之, 冬季最弱; 在空间上表现为水库区强于河流区, 库尾强于库首. 生物碳泵效应受到营养水平、水动力条件和人为因素等多方面影响. 水库稳定的热分层能够促进生物碳泵效应并抑制碳排放. 水体叶绿素 a 与 $p\text{CO}_2$ 、 HCO_3^- 浓度的相关性一定程度反映出西北口水库受到明显的碳限制和碳施肥.

4.3 经初步估计, 西北口水库 BCP 碳汇通量为 $0.04\sim 0.07 \text{ t}(\text{km}^2\cdot\text{d})$, 与其他喀斯特水库大致处于同一水平. 综合分析可知, 我国喀斯特水库 BCP 碳汇通量约为全国水库碳排放通量的 $4\%\sim 26\%$.

5 参考文献

- [1] He XJ, Wang L, Ke B, et al. Progress on ecological conservation and restoration for China Karst. *Ecologica Sinica*, 2019, 39: 6577-85. [何霄嘉, 王磊, 柯兵等. 中国喀斯特生态保护与修复研究进展. *生态学报*, 2019, 39: 6577-85.]
- [2] Liu Z, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO_2 sink: Silicate weathering or carbonate weathering? *Applied Geochemistry*, 2011, 26: S292-S4.
- [3] Liu ZH. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 95-102. [刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望. *科学通报*, 2012, 57: 95-102.]
- [4] P Nöges, F Cremona, A Laas, et al. Role of a productive lake in carbon sequestration within a calcareous catchment. *Science of The Total Environment*, 2016 550: 225-230.
- [5] Liu Z, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H_2O -carbonate- CO_2 -aquatic phototroph interaction on land. *Science Bulletin*, 2015, 60(2): 182-91.6
- [6] Maavara T, Lauerwald R, Regnier P, et al. Global perturbation of organic carbon cycling by river damming. *Nature communications*, 2017, 8(1): 15347.
- [7] Ma S, Wei Y, Han CH, et al. Hydrochemical characteristics in karst reservoirs and its implication for inorganic carbon deposition fluxes. *Lake Sci*, 2021, 33: 1701-13. [马松, 魏榆, 韩翠红等. 喀斯特水库水化学特征及对无机碳沉积通量的指示. *湖泊科学*, 2021, 33: 1701-13.]
- [8] Han CH, Sun HL, Wei Y, et al. 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. *Lake Sci*, 2020, 32(6): 1683-1694. [韩翠红, 孙海龙, 魏榆等. 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. *湖泊科学*, 2020, 32: 1683-94.]
- [9] Li YL, Zhou ZF, Kong J, et al. Seasonal variation characteristics and causes of river water chemistry in Karst—Taking the area of Pingzhai Reservoir as an example. *Environmental Chemistry*, 2023, 42 (2): 478-486. [李永柳, 周忠发, 孔杰等. 喀斯特地区河流水化学季节变化特征及成因分析——以平寨水库上游流域为例. *环境化学*, 2023, 42: 478-86.]
- [10] 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: 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: 492-501.]
- [11] Que ZY, Wang XF, Yuan ZX, et al. Spatial-temporal distribution of carbon, nitrogen and phosphorus concentrations and eutrophication evaluation of mountainous small river in a cascaded damming. *Lake Sci*, 2022, 34: 1949-67. [阙子亿, 王晓锋, 袁兴中等. 梯级筑坝下小型山区河流水体碳氮磷的时空特征及富营养化风险. *湖泊科学*, 2022, 34: 1949-67.]
- [12] Han Q, Wang B, Liu C-Q, et al. Carbon biogeochemical cycle is enhanced by damming in a karst river. *Science of the total environment*, 2018, 616: 1181-9.
- [13] Liu CQ, Wang FS, Wang YC et al. Responses of aquatic environment to river damming—from the geochemical view. *Re sources*

- and Environment in the Yangtze Basin, 2009, 18(4) : 384-396. [刘从强, 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.]
- [14] Maavara T, Chen Q, Van Meter K. *et al.* River dam impacts on biogeochemical cycling . *Nat Rev Earth Environ*, 2020, 1, 103–116.
- [15] Shao M, Liu Z, Sun H, *et al.* Multi-tracer evidence for the presence of autochthonous organic carbon and the role of biological carbon pump in two river–reservoir ecosystems on the Chinese Loess Plateau . *Chemical Geology*, 2023, 635: 121608.
- [16] Bernard O, Rémond B. Validation of a simple model accounting for light and temperature effect on microalgal growth . *Bioresource Technology*, 2012, 123: 520-7.
- [17] Schindler D. Factors regulating phytoplankton production and standing crop in the world's freshwaters . *Limnology oceanography*, 1978, 23(3): 478-86.
- [18] Jansson M, Bergström A K, Drakare S, *et al.* Nutrient limitation of bacterioplankton and phytoplankton in humic lakes in northern Sweden . *Freshwater Biology*, 2001, 46(5): 653-66.
- [19] Hammer K J, Kragh T, Sand-Jensen K. Inorganic carbon promotes photosynthesis, growth, and maximum biomass of phytoplankton in eutrophic water bodies . *Freshwater Biology*, 2019, 64(11): 1956-70.
- [20] Liu Z, Macpherson G, Groves C, *et al.* Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering . *Earth-Science Reviews*, 2018, 182: 42-9.
- [21] He H, Liu Z, Li D, *et al.* Effects of carbon limitation and carbon fertilization on karst lake-reservoir productivity . *Water Research*, 2024: 122036.
- [22] Bao Q, Liu Z, Zhao M, *et al.* Role of carbon and nutrient exports from different land uses in the aquatic carbon sequestration and eutrophication process . *Science of the Total Environment*, 2022, 813: 151917.
- [23] Chen CY, Liu ZH. The role of biological carbon pump in the carbon sink and water environment improvement in karst surface aquatic ecosystems . *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 3440–3450, doi: 10.1360/N972017-00298. [陈崇瑛, 刘再华. 喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应. 科学通报, 2017, 62: 3440-50.]
- [24] Wang W, Li S-L, Zhong J, *et al.* Unraveling the factors influencing CO₂ emissions from hydroelectric reservoirs in karst and non-karst regions: A comparative analysis . *Water Research*, 2024, 248: 120893.
- [25] Wei Y, Yan H, Liu Z, *et al.* The ballast effect controls the settling of autochthonous organic carbon in three subtropical karst reservoirs . *Science of The Total Environment*, 2022, 818: 151736.
- [26] 姚敬勋, 刘明忠. 宜昌市矿产资源 . 2012.
- [27] Qu B, Zhang Y, Kang S, *et al.* Water quality in the Tibetan Plateau: Major ions and trace elements in rivers of the “Water Tower of Asia” . *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 571-81.
- [28] Parkhurst D L, Appelo C. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: US Geological Survey, 1999.
- [29] 曹瑞霞. 三峡水库澎溪河水华期间藻与碳的源汇关系研究 [学位论文]. 2020.]
- [30] Chen N, He JX, Sun XL, *et al.* Effects of Nitrate Nitrogen and Inorganic Phosphorus Concentrations and Their Ratio on Growth, Physiology, and Cell Morphology of *Navicula gregaria* Donkin . *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 2021, 41: 615-26. [陈宁, 何佳昕, 孙晓莉等. 硝态氮与无机磷浓度及其比例对簇生舟形藻生长生理及细胞形态的影响 . 西北植物学报, 2021, 41: 615-26.]
- [31] Zhang CL, Huang F, Yang H, *et al.* Characteristics of Carbon Cycle and the Effect of Carbon Sink in Karst Ecosystem . *Earth and environment*, 2013, 41: 378-87. [张春来, 黄芬, 杨慧等. 岩溶生态系统中的碳循环特征与碳汇效应 . 地球与环境, 2013, 41: 378-87.]
- [32] Zhou YL, Chen YF, Zhou Y, *et al.* Phytoplankton community characteristics and total phosphorus analysis in different areas of the Huangbai River basin . *Biotic Resources*, 2023, 45: 125-33. [周胤灵, 陈燕飞, 周元等. 黄柏河流域不同区域浮游植物群落特征及总磷分析 . 生物资源, 2023, 45: 125-33.]
- [33] Xie T, Wu Y. The biokarst system and its carbon sinks in response to pH changes: A simulation experiment with microalgae . *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18(3): 827-43.
- [34] Shao M, Liu Z, Sun H, *et al.* C-N-P driven changes to phytoplankton community structure and gross primary productivity in river-fed reservoir ecosystems on the Chinese Loess Plateau . *Journal of hydrology*, 2023, 616: 128781.
- [35] Ryabov A B, Rudolf L, Blasius B. Vertical distribution and composition of phytoplankton under the influence of an upper mixed layer . *Journal of Theoretical Biology*, 2010, 263(1): 120-33.
- [36] Chen K, Wang FF, Ruan QZ, *et al.* Stratification of dissolved oxygen in deep reservoirs: A case study of Wan'an Reservoir . *Journal of hydrology*, 2024, 45: 20-30. [陈侃, 王飞飞, 阮琪祯 等. 深型水库溶解氧分层规律及其机制探究——以万安水库为例 . 水生态学杂志, 2024, 45: 20-30.]

- [37] Li DS, Wu SJ, Li JH, *et al.* Influence process of thermal structure variations of a karst water reservoir on dissolved inorganic carbon and its stable carbon isotope . *carsologica sinica*, 2022, 41: 183-96. [李大帅, 吴少景, 李建鸿等. 岩溶水库热结构变化对水体溶解无机碳及其同位素的影响过程 . 中国岩溶, 2022, 41: 183-96.]
- [38] Jin J, Wells S, Liu D, *et al.* Effects of water level fluctuation on thermal stratification in a typical tributary bay of Three Gorges Reservoir, China. *PeerJ*, 7, e6925 [Z]. 2019
- [39] Pu J, Li J, Zhang T, *et al.* Varying thermal structure controls the dynamics of CO₂ emissions from a subtropical reservoir, south China . *Water Research*, 2020, 178: 115831.
- [40] Du HF, Tao X, Zhang YF, *et al.* The spatiotemporal distribution characteristics and influencing factors of the maximum value of chlorophyll a in the subsurface layer of Longyangxia Reservoir . *Environmental Ecology* 2024, 6: 107-11+18. [都慧芳, 陶馨, 张艺斐等. 龙羊峡水库次表层叶绿素 a 最大值层时空分布特征及影响因素 . 环境生态学, 2024, 6: 107-11+18.]
- [41] Yi Y, Zhong J, Bao H, *et al.* The impacts of reservoirs on the sources and transport of riverine organic carbon in the karst area: A multi-tracer study . *Water Research*, 2021, 194: 116933.
- [42] Wang W, Li S-L, Zhong J, *et al.* Carbonate mineral dissolution and photosynthesis-induced precipitation regulate inorganic carbon cycling along the karst river-reservoir continuum, SW China . *Journal of Hydrology*, 2022, 615: 128621.
- [43] Ni XB, Huang DJ. Subsurface chlorophyll maximum: its temporal-spatial distribution and formation mechanism in the ocean . *Marine Sciences*, 2006: 58-64+70. [倪晓波, 黄大吉. 海洋次表层叶绿素最大值的分布和形成机制研究 . 海洋科学, 2006: 58-64+70.]
- [44] Huisman J, Sharples J, Stroom J M, *et al.* Changes in turbulent mixing shift competition for light between phytoplankton species . *Ecology letters*, 2004, 85(11): 2960-70.
- [45] Jansson M, Karlsson J, Jonsson A. Carbon dioxide supersaturation promotes primary production in lakes . *Ecology letters*, 2012, 15(6): 527-32.
- [46] Yang M, Liu Z, Sun H, *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: 132-41.
- [47] Liu ZH. DIC fertilization of primary production in karst lake-reservoirs and its effectson carbon sequestration and mitigation of eutrophication . *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 915–926. [刘再华. 岩溶湖库生产力的溶解无机碳施肥及碳增汇和富营养化缓解效应 . 科学通报, 2023, 68: 915–926.]
- [48] 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: 811-21.
- [49] Sun HL, Han CH, Liu ZH, *et al.* Nutrient limitations on primary productivity and phosphorus removal by biological carbon pumps in dammed karst rivers: Implications for eutrophication control . *Journal of Hydrology*, 2022, 607: 127480.
- [50] Peng X, Liu CQ, Wang B L, *et al.* The impact of damming on geochemical behavior of dissolved inorganic carbon in a karst river . *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 366–373. [彭希, 刘丛强, 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. 科学通报, 2014, 59: 366–373.]
- [51] Shi X, Li S, Wei L, *et al.* CO₂ alters community composition of freshwater phytoplankton: a microcosm experiment . *Science of the total environment*, 2017, 607: 69-77.
- [52] Wang P, Ma J, Wang X, *et al.* Rising atmospheric CO₂ levels result in an earlier cyanobacterial bloom-maintenance phase with higher algal biomass . *Water Research*, 2020, 185: 116267.
- [53] Serpone N. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters . *Journal of Chemical Education*, 1996, 73(11): A277.
- [54] Low-decarie ET, Fussmann GF, Bell G. The effect of elevated CO₂ on growth and competition in experimental phytoplankton communities . *Global Change Biology*, 2011, 17(8): 2525— 2535.
- [55] Price G D. Inorganic carbon transporters of the cyanobacterial CO₂ concentrating mechanism . *Photosynthesis research*, 2011, 109: 47-57.
- [56] Hopkinson B M, Dupont C L, Allen A E, *et al.* Efficiency of the CO₂-concentrating mechanism of diatoms . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(10): 3830-7.
- [57] Wang P, Hu QQ, Cao JH, *et al.* Experimental study on utilization efficiency of Ca²⁺ and HCO₃⁻ in karst water by *Nostoc .Guihaia*, 2014, 34: 799-805. [王培, 胡清菁, 曹建华等. 念珠藻对岩溶水中 Ca²⁺、HCO₃⁻利用效率实验研究 . 广西植物, 2014, 34: 799-805.]
- [58] Hu G, Wang P, Cao JH, *et al.* Utilization of Dissolved Inorganic Carbon by *Hydrilla verticillata* in Karst Water and Its Growth Response . *Environmental Science and Technology*, 2016, 39: 34-7. [胡刚, 王培, 曹建华等. 黑藻对岩溶水中 DIC 的利用及其生

长的响应. 环境科学与技术, 2016, 39: 34-7.]

- [59] Zhang T, Li JH, Pu JB, *et al.* Experimental study on the utilization efficiency of *Chlorella* to Ca^{2+} and HCO_3^- in karst water. *carsologica sinica*, 2018, 37: 81-90. [张陶, 李建鸿, 蒲俊兵等. 小球藻对岩溶水体 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 利用效率实验研究. 中国岩溶, 2018, 37: 81-90.]
- [60] Huang S, Pu J, Li J, *et al.* Sources, variations, and flux of settling particulate organic matter in a subtropical karst reservoir in Southwest China. *Journal of Hydrology*, 2020, 586: 124882.
- [61] He H, Liu Z, Chen C, *et al.* Influence of the biological carbon pump effect on the sources and deposition of organic matter in Fuxian Lake, a deep oligotrophic lake in southwest China. *Acta Geochimica*, 2019, 38: 613-26.
- [62] Cole J J, Findlay S, Pace M L. Bacterial production in fresh and saltwater ecosystems: a cross-system overview. *Marine ecology progress series*, 1988: 1-10.
- [63] Katsev S, Crowe S A. Organic carbon burial efficiencies in sediments: The power law of mineralization revisited. *Geology*, 2015, 43(7): 607-10.
- [64] Gudas C, Sobek S, Bastviken D, *et al.* Temperature sensitivity of organic carbon mineralization in contrasting lake sediments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120(7): 1215-1225.
- [65] Radbourne A D, Ryves D B, Anderson N J, *et al.* The historical dependency of organic carbon burial efficiency. *Limnology and Oceanography*, 2017, 62(4): 1480-1497.
- [66] Xia F, Liu Z, Zhao M, *et al.* High stability of autochthonous organic matter in inland aquatic ecosystems. *Journal of Hydrology*, 2023, 627: 130407.
- [67] Huang C, Chen Z, Gao Y, *et al.* Enhanced mineralization of sedimentary organic carbon induced by excess carbon from phytoplankton in a eutrophic plateau lake. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(5): 2613-23.
- [68] Yang YX, Xiang P, Lu WQ, *et al.* The Sedimentation Rate and Burial Fluxes of Carbon and Nitrogen in Wujiangdu Reservoir, Guizhou, China. *Earth and environment*, 2017, 45: 66-73. [杨玉雪, 向鹏, 卢玮琦等. 贵州乌江渡水库沉积速率及碳氮埋藏通量估算. 地球与环境, 2017, 45: 66-73.]
- [69] 黄思宇. 典型岩溶地下水补给型水库碳埋藏机制研究 [学位论文], 2020.
- [70] He HB, Li XZ. Study on the utilization efficiency of HCO_3^- by aquatic plants and the buried flux of autochthonous organic carbon in Fuxian Lake. *Quaternary Sciences*, 2021, 41: 1140-6. [贺海波, 李祥忠. 抚仙湖水生植物 HCO_3^- 利用效率及与之相关的内源有机碳沉积通量研究. 第四纪研究, 2021, 41: 1140-6.]
- [71] Wei L, Xia T, Yan ZC, *et al.* Eutrophication in upstream cascade reservoirs of Wujiang River. *Water Resources Protection*, 2010, 26: 39-42+66. [魏浪, 夏霆, 严志程等. 乌江上游梯级水库水体富营养化研究. 水资源保护, 2010, 26: 39-42+66.]
- [72] Li S, Bush R T, Santos I R, *et al.* Large greenhouse gases emissions from China's lakes and reservoirs. *Water Research*, 2018, 147: 13-24.
- [73] He H, Liu Z, Chen C, *et al.* The sensitivity of the carbon sink by coupled carbonate weathering to climate and land-use changes: Sediment records of the biological carbon pump effect in Fuxian Lake, Yunnan, China, during the past century. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137539.
- [74] Chen B, Yang R, Liu Z, *et al.* Effects of aquatic phototrophs on diurnal hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds of Laqiao, Maolan, SW China. *Geochimica*, 2014: 375-85. [陈波, 杨睿, 刘再华等. 水生光合生物对茂兰拉桥泉及其下游水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化的影响. 地球化学, 2014: 375-85.]
- [75] 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.