

 方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.3
第40卷 第3期

目次

2014~2017北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估.....尹晓梅,李梓铭,熊亚军,乔林,邱雨露,孙兆彬,寇星霞(1011)

利用多元线性回归方法评估气象条件和控制措施对APEC期间北京空气质量的影响.....李颖若,汪君霞,韩婷婷,王焱,何迪,权维俊,马志强(1024)

京津冀郊区站点秋冬季大气PM_{2.5}来源解析.....王彤,华阳,许庆成,王书肖(1035)

四川省典型工业行业PM_{2.5}成分谱分析.....冯小琼,陈军辉,熊文朋,梅林德,徐雪梅,尹寒梅,范武波,姜涛,钱骏,叶宏(1043)

典型物流城市2016年冬季2次污染过程PM_{2.5}污染特征及来源解析.....赵雪艳,杨文,王静,刘盈盈,白雯宇,徐艳萍,王歆华,白志鹏(1052)

沈阳市采暖期与非采暖期空气PM_{2.5}污染特征及来源分析.....张显,田莎莎,刘盈盈,赵雪艳,余浩,张辉,陈莉,王歆华(1062)

新乡冬季PM_{2.5}中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析.....闫广轩,雷豪杰,张靖雯,唐明双,张佳羽,曹治国,李云蓓,王跃思,樊静,李虎(1071)

烟台市环境受体PM_{2.5}四季污染特征与来源解析.....刘童,王晓军,陈倩,温杰,黄渤,朱红霞,田瑛泽,冯银厂(1082)

常州市冬季PM_{2.5}中类腐殖质昼夜特征分析.....顾远,李清,黄雯倩,赵竹子,马帅帅,叶招莲(1091)

西北某电子垃圾拆解厂室内外重金属污染特征及暴露风险.....曹红梅,赵留元,穆熙,李尧捷,毛潇萱,黄韬,马建民,高宏(1101)

京津冀一次污染过程的星地同步动态监测分析.....邱昀,李令军,姜磊,王新辉,赵文慧,张立坤,鹿海峰(1111)

中国城市O₃浓度时空变化特征及驱动因素.....黄小刚,赵景波,曹军骥,宋永永(1120)

基于卫星和地面观测的2013年以来我国臭氧时空分布及变化特征.....张倩倩,张兴赢(1132)

舟山市臭氧污染分布特征及来源解析.....王俏丽,董敏丽,李素静,吴成志,王刚,陈必新,李伟,高翔,叶荣民(1143)

中国建筑涂料使用VOCs排放因子及排放清单的建立.....高美平,邵霞,聂磊,王海林,安小栓(1152)

异戊二烯和甲苯二次有机硫踪物的臭氧非均相氧化.....黄亚娟,曹罡,朱荣淑,欧阳峰(1163)

兰州市农牧业源氨排放清单及其时空分布特征.....栗世学,郭文凯,何昕,朱玉凡,陈强(1172)

成都次降水稳定氢氧同位素特征及水汽来源分析.....胡月,刘国东,孟玉川,张文江,夏成城(1179)

基于TBL模型的闽江口围垦养虾塘水-大气界面CO₂扩散通量估算.....张逸飞,杨平,赵光辉,李玲,谭立山,全川(1188)

渤海和北黄海有色溶解有机物(CDOM)的分布特征和季节变化.....刘兆冰,梁文健,秦礼萍,唐建辉(1198)

思林水库荧光溶解性有机质的特征、来源及其转化动力学.....劳心宇,原杰,刘瑜, Khan M. G. Mostofa(1209)

厦门湾海滩微塑料污染特征.....刘启明,梁海涛,锡桂莉,胡欣,葛健(1217)

高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析.....王奇岗,肖琼,赵海娟,王健力,郭永丽,张清华(1222)

鲜水河断裂带拉花盆地地下水化学特征及控制因素.....何锦,张幼宽,赵雨晴,韩双宝,刘元晴,张涛(1236)

成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征.....吴迪,印红玲,李世平,王增武,邓旭,罗怡,罗林(1245)

丹江口库区表层浮游细菌群落组成与PICRUS1功能预测分析.....张菲,田伟,孙峰,陈彦,丁传雨,庞发虎,姚伦广,李玉英,陈兆进(1252)

蓝藻水华对太湖水柱反硝化作用的影响.....刘志迎,许海,詹旭,朱广伟,秦伯强,张运林(1261)

基于微生物生物完整性指数的城市河道生态系统健康评价.....苏瑛,许育新,安文浩,王云龙,何振超,楼颖雯,沈阿林(1270)

生物炭添加对湿地植物菖蒲根系通气组织和根系泌氧的影响.....黄磊,梁根坤,梁岩,罗星,陈玉成(1280)

城市不同材料屋面径流的污染负荷特性.....何湖滨,陈诚,林育青,严晗璐,董建玮,陈求稳(1287)

BiOCl-(NH₄)₃PW₁₂O₄₀复合光催化剂制备及其光催化降解污染物机制.....张文海,吉庆华,兰华春,李静(1295)

微米铁复合生物碳源对地下水中1,2-二氯乙烷的高效去除.....吴乃瑾,宋云,魏文侠,王海见,孙仲平(1302)

鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除.....邓曼君,王学江,成雪君,景焕平,赵建夫(1310)

Ca/Mg负载改性渣渣生物炭对水中磷的吸附特性.....易蔓,李婷婷,李海红,黄巧,杨金娥,陈玉成,杨志敏(1318)

两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素.....程扬,沈启斌,刘子丹,杨小莹,张太平,廖志钟(1328)

静止和水动力扰动状态下铅改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响.....俞阳,林建伟,詹艳慧,何思琪,吴小龙,王艳,赵钰颖,林莹,刘鹏茜(1337)

4种磺胺类药物及乙酰化代谢物在污水处理厂的去及机制.....王大鹏,张烟,颜昌宙(1347)

以膜分离为主的物化法对城市污水中污染因子的去除特性分析.....徐婷,李勇,朱怡嘉,薛梦婷,汤同欢(1353)

进水氨氮浓度对生物除磷颗粒系统的影响.....李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰(1360)

除磷亚硝化颗粒工艺启动及性能恢复.....李海玲,李冬,张杰,刘博(1367)

CAST工艺高温短程硝化的实现及其除磷性能.....马娟,杨蕊春,俞小军,周猛,陈永志(1375)

不同曝气量和好氧时间下SPNDPR系统处理低C/N城市污水的脱氮除磷性能.....袁梦飞,于德爽,巩秀珍,王晓霞,陈光辉,杜世明,甄建园(1382)

ABR除碳-亚硝化耦合厌氧氨氧化处理城市污水.....李田,曹家炜,谢凤莲,沈耀良,吴鹏,宋吟玲(1390)

室温低氨氮基质单级自养脱氮颗粒污泥启动效能与污泥特性.....谢璐琳,王建芳,钱飞跃,张泽宇,沈耀良,齐泽坤(1396)

不同种泥的厌氧氨氧化反应器的启动及动力学特征.....任君怡,陈林艺,李慧春,秦玉洁,姜雁,王桐屿,周少奇(1405)

降温过程中生物膜CANON反应器的运行特征.....付昆明,廖敏辉,周厚田,付巢,姜婍,仇付国,曹秀芳(1412)

IEM-UF同步分离反硝化系统脱氮特性及种群结构分析.....刘子奇,张岩,马翔山,张博康,曹孟京,陈昌明(1419)

温度对硝化杆菌(Nitrobacter)活性动力学影响.....于雪,孙洪伟,李维维,祁国平,马娟,陈永志,吕心涛(1426)

零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化.....牛雨彤,刘吉宝,马爽,李亚明,解立平,魏源送,孟晓山(1431)

牛粪堆肥系统环境因子对抗性基因的影响.....彭磊,王科,谷月,王爱杰(1439)

环境因子对土壤微生物呼吸及其温度敏感性变化特征的影响.....张彦军,郭胜利(1446)

三峡库区典型微生物土壤呼吸及其组分对模拟酸雨响应.....李一凡,王玉杰,王彬,王云琦(1457)

三峡库区柑橘园施肥量对土壤氮淋失及残留量的影响.....王甜,黄志霖,曾立雄,肖文发,宋文梅(1468)

长期施肥下水稻根际和非根际土壤微生物碳源利用特征.....宁赵,程爱武,唐海明,葛体达,邓扬悟,苏以荣,陈香碧(1475)

不同碳负荷梯度下稻田土壤有机碳矿化特征.....童瑶瑶,王季斐,祝贞科,邓扬悟,陈珊,葛体达,袁红朝,吴金水(1483)

桂林会仙喀斯特湿地水位梯度下不同植物群落土壤有机碳及其组分特征.....徐广平,李艳琼,沈育伊,张德楠,孙英杰,张中峰,周龙武,段春燕(1491)

缙云山4种森林植被土壤团聚体有机碳分布特征.....王富华,吕盛,黄容,高明,王子芳,徐畅(1504)

大气污染对居民健康影响研究进展.....秦耀辰,谢志祥,李阳(1512)

《环境科学》征订启事(1042) 《环境科学》征稿简则(1162) 信息(1208, 1235, 1286)

高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析

王奇岗^{1,2}, 肖琼^{2*}, 赵海娟^{1,2}, 王建力^{1*}, 郭永丽², 张清华²

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 为了获得漓江流域不同季节生物地球化学昼夜动态变化过程、影响因素与规律, 分别于2016年10月30日~11月1日(秋季)和2017年9月14~16日(夏季)对漓江流域省里断面进行了为期48 h的高分辨率在线监测和高频率取样工作, 研究水体电导率(EC)、水温(T)、pH以及 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 等离子含量和溶解无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)等水化学参数的昼夜变化规律, 并分析其影响因素, 同时评估水生植物对输入岩溶水生生态系统中溶解无机碳的固定量。结果表明: ①省里断面水化学参数表现出显著的昼夜变化规律, T 、pH、DO、SIC白天上升夜间下降, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、EC、 $p(\text{CO}_2)$ 白天降低夜晚上升且秋季昼夜变化幅度大于夏季。② SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 等营养元素含量昼夜变化主要受水生植物代谢过程(同化作用)控制, 呈现白天降低夜间升高的变化规律。同时, 省里断面夏季营养元素昼夜变化幅度小于秋季。③省里断面溶解无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)主要受水生植物光合作用和呼吸作用控制, 表现为白天偏重晚上偏轻的动态变化。受土壤根系和土壤微生物呼吸作用强度和河流水文要素季节变化的影响, 夏季省里断面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 总体上偏轻于秋季, 两者的平均值分别为 -10.08‰ 和 -8.90‰ 。④通过计算, 实验期间省里断面水生植物光合作用岩溶碳汇量日平均值为 $2.12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.94\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 秋季比夏季具有更高的固碳效率。

关键词: 漓江; 生物地球化学; 昼夜变化; 高分辨率; 岩溶碳汇

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1222-14 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201808016

Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring

WANG Qi-gang^{1,2}, XIAO Qiong^{2*}, ZHAO Hai-juan^{1,2}, WANG Jian-li^{1*}, GUO Yong-li², ZHANG Qing-hua²

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Natural Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: This study was done to understand the diel variation and factors influencing the hydrochemistry of the Lijiang River in different seasons. This is a typical medium river located at Guilin City in the Guangxi Zhuang Autonomous Region, SW China. The Shengli site was selected for this study. Two-day monitoring work with a high resolution rate logger and high frequency sampling at 2 hour intervals was conducted at the Shengli site of the Lijiang River in summer and autumn separately. Physical and hydrogeochemical parameters including pH, dissolved oxygen (DO), water temperature (T), electrical conductivity (EC), dissolved inorganic carbon (DIC), isotopes, and other chemical parameters were examined. The results show that: ① the physical and hydrochemical parameters [T , pH, DO, SIC, EC, $p(\text{CO}_2)$] and major ions (HCO_3^- , Ca^{2+}) at the Shengli site displayed regular diel variation during monitoring. The data for T , pH, DO, and SIC increased in daylight and decreased at night, while the data for Ca^{2+} , HCO_3^- , EC, and $p(\text{CO}_2)$ decreased in daylight and increased at night. ② The diurnal changes of nutrient elements (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , and K^+) at the Shengli site were mainly controlled by photosynthesis and respiration of aquatic plants, and showed the trend of decrease in daylight and increase at night. Due to the influence of a flood in mid-August 2017, the amount of diurnal variation in the nutrient element levels in summer was less than that in autumn. ③ The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ increased in daylight and decreased at night both in summer and autumn, reflecting the influences of photosynthesis and precipitation. Under the influence of different root systems, soil microbial respiration intensity, and seasonal variation of river hydrological factors, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in summer was generally lighter than that in autumn, with average values of -10.08‰ and -8.90‰ , respectively. ④ The daily average fixation amount of karst carbon sink caused by aquatic plants was calculated to be $2.12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.94\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ for Autumn and Summer, respectively. To sum up, there is a higher efficiency of karst carbon sink caused by aquatic plants in Autumn than that in Summer.

Key words: Lijiang River; biogeochemistry; diel variation; high resolution; karst carbon sequestration

地球系统科学认为地球具有一个由岩石圈、大气圈、水圈和生物圈构成的表层系统, 其中生物

收稿日期: 2018-08-02; 修订日期: 2018-09-13

基金项目: 广西自然科学基金项目(2016GXNSFAA380064); 中国地质科学院基本科研业务费专项(YWF201639); 重庆市自然科学基金项目(CSTC2016JCYJYS0003); 广西科技厅广西重点实验室建设项目(16-380-13); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160111); UNESCO/IUGS项目(IGCP 661)

作者简介: 王奇岗(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶学与环境变化, E-mail: 375437403@qq.com

* 通信作者, E-mail: xiaoqiong-8423@163.com; wangjl@swu.edu.cn

圈在地球表层系统中拥有不可忽视的作用^[1]。从 17 世纪 CO₂ 的发现和 18 世纪发现光合作用以来, 人类对植物光合作用及其对自然环境影响的探索已延续了近 400 年^[2]。

岩溶系统属于表层地球化学开放系统, 与岩石圈、大气圈、水圈和生物圈密切相关, 尤其是生物作用的介入, 使得岩溶作用不再是传统意义上的纯无机过程^[3, 4]。随着岩溶研究的深入, 生物地球化学过程在岩溶作用中的地位日益突显。水生植物作为河流生态系统的重要组成部分, 是河流生态系统的基本结构框架, 对河流水化学昼夜动态变化具有重要的影响^[5]。早在 19 世纪, 人类就已经认识到生物地球化学过程的昼夜与季节变化现象及其对河流理化性质的影响^[3]。自 20 世纪 90 年代以来, 得益于高分辨率自动化在线监测仪器和高频率自动化取样技术的日趋完善, 越来越多的研究开始关注河流昼夜尺度的生物地球化学过程^[3]。河流昼夜尺度的动态变化研究一方面有助于揭示水体中相对快速的生物地球化学过程, 同时也有助于判别影响河流水化学变化的主导过程^[3]。章程等^[6]对桂林潮田河的研究表明: pH、DO、EC(电导率)、HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 的昼夜变化动态反映了光合作用和钙沉积的影响, 水生植物光合作用 DIC 平均转化速率为 $0.64 \times 10^{-5} \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$, 日转化量占总输入量的 4%。张红波等^[7]对漓江阳朔断面的监测表明: 在昼夜尺度上, 水温、水生植物生理活动以及降水稀释效应共同影响河流水化学昼夜动态变化, 同时指出河流流量是影响河流碳通量的首要因素, 平均碳通量为 $1525 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ 。陈波等^[8]对茂兰拉桥泉的研究表明: 沉水植物生长量较小的泉口和下游池水的水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化小于沉水植物大量生长的中游池水, 有机碳通量达 $336 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 。张陶等^[9]对广西官村地下河的研究表明: 岩溶溪流中 DO、 $p(\text{CO}_2)$ 、pH 和 DIC 的昼夜变化主要受水生植物代谢的控制, 水生植物光合作用 DIC 日转化量为 $0.94 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ 。由此可见, 前人对不同类型的岩溶水体水化学昼夜动态变化及水生生态系统岩溶碳汇量有了较为详细的研究, 但大部分研究都集中于夏季且主要为单一季节, 具有一定的偶然性而对不同季节水化学昼夜动态变化对比研究较少。因此, 探讨岩溶区河流不同季节水化学昼夜动态变化规律与水生植物光合作用对水体溶解无机碳向有机碳的转化速率有着十分重要的意义^[10]。本文以广西漓江流域省里断面为例, 利用高分辨率自动化在线监测和高频率取样工作, 探讨 pH、电导率、溶解氧等河流物理化学参数以及水体营养元素、溶解无机碳同位素的

昼夜动态变化和季节变化特征以及岩溶水体中 DIC 向 OC 转换速率, 分析了影响这些参数的驱动因素和过程。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

漓江流域位于广西壮族自治区东北部, 属于珠江一级支流桂江的上游河段, 地理坐标: $109^{\circ}45'05'' \sim 111^{\circ}02'10''\text{E}$, $24^{\circ}16'07'' \sim 26^{\circ}21'11''\text{N}$ 。漓江发源于广西兴安县的越城岭老山界南侧, 由北向南依次流经兴安县、灵川县、桂林市区和阳朔县, 止于平乐县恭城河口, 全长 164 km, 流域总面积 12680 km^2 , 漓江流域为长形多支河流系, 整个流域以漓江为轴线, 呈南北狭长带状分布^[11](图 1)。漓江流域属于中亚热带季风气候区, 年平均气温为 $16.5 \sim 20.0^{\circ}\text{C}$, 多年平均降雨量为 $1367.5 \sim 1932.9 \text{ mm}$, 雨量充沛, 雨热同期。漓江径流主要来源于大气降水, 年内各月径流分配与流域降水量年内分配相似。漓江汛期为每年 4~8 月, 5~6 月达到最高水位, 8 月汛期结束, 径流量约占全年总径流量的 70%~80%, 11 月至翌年 2 月为枯水期, 其它时间为平水期, 多年平均流量为 $128 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 流量、水位随降水季节变化明显^[12]。漓江流域上游为非岩溶区, 岩性主要为花岗岩、碎屑岩。漓江流域中南部为覆盖型及裸露型岩溶区, 广泛分布中、上泥盆统和下石炭统浅海相-滨海相碳酸盐岩, 是岩溶发育的物质基础。因流域内碳酸盐岩质纯层厚, 加之雨热同期的季风气候条件, 岩溶发育强烈, 碳酸盐岩峰丛、峰林地貌广布^[11~13]。省里断面位于广西灵川县省里村, 地理坐标为 $110^{\circ}25'51''\text{E}$, $25^{\circ}09'53''\text{N}$, 由良丰河、桃花江、潮田河和甘棠江等岩溶河流汇入, 以覆盖型和裸露型碳酸盐岩为主。省里断面水生植物生长茂盛, 水生植物以苦草、水绵和黑叶轮藻为主。省里断面以上, 漓江流经灵川县和桂林市, 城市及城镇分布密集, 社会经济和人口发展迅速, 加之沿线旅游景区和配套设施的开发对生态环境造成了一定程度的破坏。

1.2 研究方法

1.2.1 野外监测和取样

监测和取样工作分别于 2016 年 10 月 30 日~11 月 1 日(秋季)和 2017 年 9 月 14~16 日(夏季)进行。秋季监测期间出现一次降温过程, 日均温在 $12 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 。夏季天气晴朗, 日均温为 $24 \sim 34^{\circ}\text{C}$ 。利用便携式水质分析仪(法国 PONSEL)监测水温(T)、pH、溶解氧(DO)、电导率(EC)等水质参数, 精度分别为 0.01°C 、 0.01pH 单位、 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和

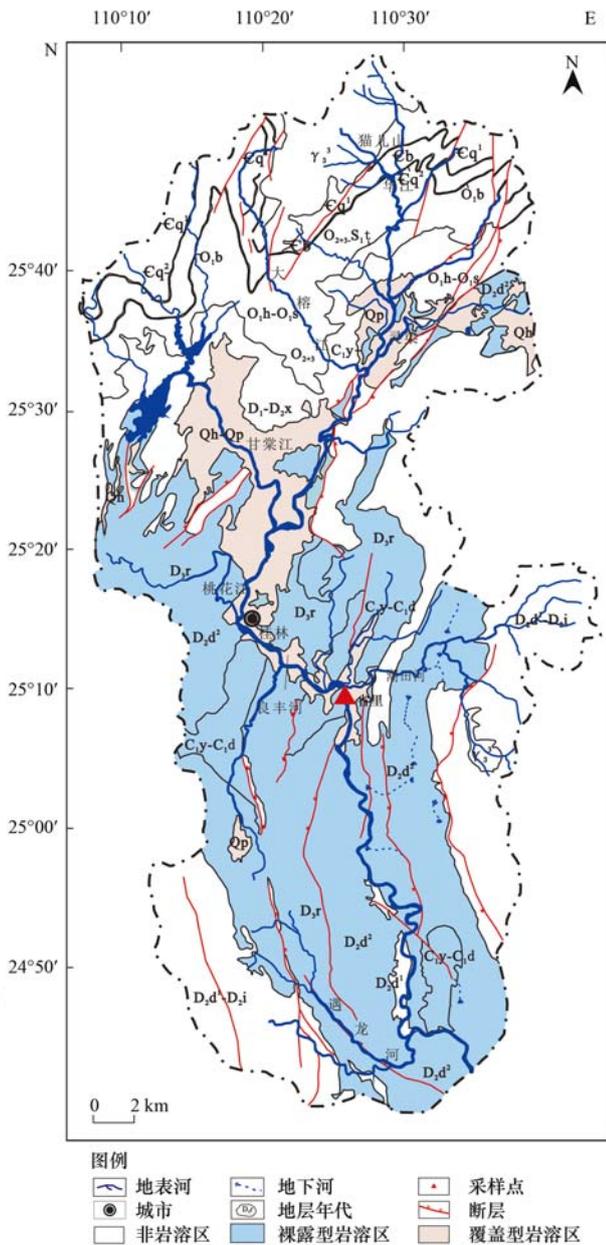


图 1 漓江流域以及省里断面位置

Fig. 1 Map of the Lijiang River and location of the Shengli site

$1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 记录间隔设定为 15 min. 便携式水质分析仪在监测之前进行校正, 其中 pH 值用 4.01 和 7.01 两种标准溶液进行校准, 电导率用 $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 标准液进行校准.

采样工作每间隔 2 h 进行一次, 两次监测各采集 168 个样品. 用德国 Merck 公司生产的碱度计现场测定水体碱度, 计算出水体 HCO_3^- 浓度, 精度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ca^{2+} 质量浓度采用硬度计滴定, 精度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 用清洁的聚乙烯瓶采集水样, 采样之前用水样润洗瓶子 3 次, 样品采集时不留气泡并用封口膜密封. 取 600 mL 水样存储于润洗过的高密度聚乙烯瓶中并加入 2 滴 HgCl_2 溶液, 抑制微生物活动, 用于 DOC 含量测试, 另取 600 mL 水样

存储于润洗过的高密度聚乙烯瓶中用于 NH_4^+ 测试. 取 50 mL 过滤水样存储于高密度聚乙烯瓶中, 用于阴离子测定. 另取过滤水样装于润洗过的 30 mL 聚乙烯瓶中, 分别加入 2~3 滴浓 HNO_3 和 2 滴 HgCl_2 溶液, 用于阳离子和水体溶解无机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) 测定. 用于 C/N、POC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 测试的玻璃纤维膜预先在马弗炉灼烧 3 h (450°C) 以去除无机碳. 所有样品采集完成后运至室内 4°C 冷藏.

1.2.2 室内分析

阴离子、DOC 测试工作在自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室完成, 阴离子采用 ICS-900 离子色谱仪进行分析, DOC 含量采用德国 MULTI N/C-3100 总有机碳/总氮分析仪进行测定. 阳离子测试工作在西南大学地理科学学院岩溶环境重庆市重点实验室完成, 采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 ICP-OES Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定. NH_4^+ 测试分析由自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成. POC、C/N、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样品送至国家海洋局第三海洋研究所测试中心进行检测, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 采用 Gas Bench II-IRMS 进行测试 ($\delta^{13}\text{C}$ 以 V-PDB 标准给出), 检测精度为 $\pm 0.08\%$. POC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 值利用 Thermo 公司生产的元素分析仪-稳定同位素质谱仪联机 (Flash EA 1112 HT-Delta V Advantages) 测定.

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 测试结果采用 V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) 进行标准化, 其值按方程 (1) 计算:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[\frac{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}}}{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

式中, $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}$ 为国际标准物 V-PDB 的碳同位素丰度比值.

利用现场监测的水温 (T)、pH 以及实验室内分析测试出的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- , 通过 WATSPEC 软件计算水体二氧化碳分压 [$p(\text{CO}_2)$] 和方解石饱和度 (SIC). 二氧化碳分压按方程 (2) 计算:

$$p(\text{CO}_2) = (\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)/K_h K_1 \quad (2)$$

式中, K_h 和 K_1 分别是 H_2CO_3 和 CO_2 的平衡常数.

方解石饱和度 (SIC) 按方程 (3) 计算:

$$\text{SIC} = \lg \left[\frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_c} \right] \quad (3)$$

文中不同监测月份平均流量数据由桂林和潮田河水文站提供.

2 结果与分析

2.1 秋季省里断面物理化学参数的昼夜变化

监测期间省里断面水文参数[T 、 pH 、 EC 、 DO 、 $p(\text{CO}_2)$ 、 SIC]以及 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 等离子含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均表现出明显的有规律的昼夜变化, 并且表现出两种不同的变化模式, 其中 T 、 pH 、 SIC 、 DO 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 表现出白天上升夜间下降的趋势, EC 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 $p(\text{CO}_2)$ 和 NO_3^- 等离子含量则表现出白天下降夜间上升的趋势. 同时 DOC 浓度也表现出白天上升夜间下降的变化, 但变化趋势没有其他物理化学参数明显.

水温(T)变化范围为 $17.66 \sim 21.49^\circ\text{C}$, 平均值为 19.58°C , 昼夜变化幅度 3.83°C . 10月30日最高值出现在 $15:00 \sim 16:00$, 10月31日由于出现降温过程, 水温最高值出现在 $11:00 \sim 13:00$. 10月31日水温最低出现在清晨 $07:00$ 左右, 由于降温过程延缓了水温的回升过程, 11月1日最低温出现在 $09:00$ 左右(图2). 溶解氧(DO)昼夜变化趋势与水温变化趋势基本一致, 变化范围为 $5.77 \sim 25.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $12.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. DO 峰值出现在日落前后, 滞后于水温峰值约 2 h. 10月31日受降温过程影响, DO 在 $13:30 \sim 14:30$ 达到最大值. 夜间随着水温的降低, DO 含量逐渐降低, 凌晨 $04:00$ 左右至日出前后达到最低值并呈现平坦的低值宽谷(图3).

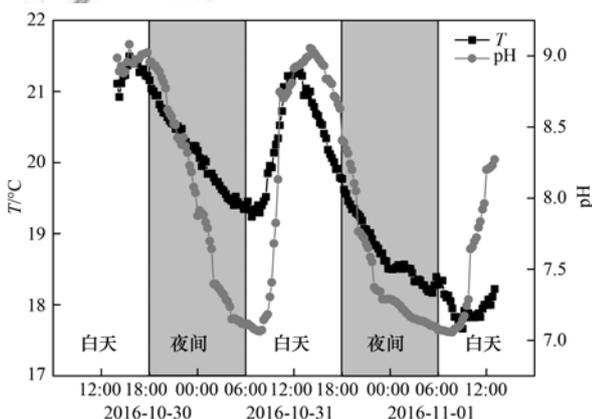


图2 秋季省里断面水温和 pH 的昼夜变化
Fig. 2 Diurnal variation of the temperature and pH at the Shengli site in the month representing autumn

监测期间水体 pH 值介于 $7.06 \sim 9.08$ 之间, 平均值为 7.94 , 昼夜变化幅度为 2.02 , 呈弱碱性. pH 值的变化趋势与水温相似, 在白天 $14:00 \sim 16:00$ 达到最高值, 清晨 $08:00$ 左右达到最低值(图2). $p(\text{CO}_2)$ 在凌晨($04:00 \sim 08:00$)达到最大值, 在下午($12:00 \sim 16:00$)达到最小值, 变化范围为 $46.77 \sim 8511.38 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $2145.27 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. SIC

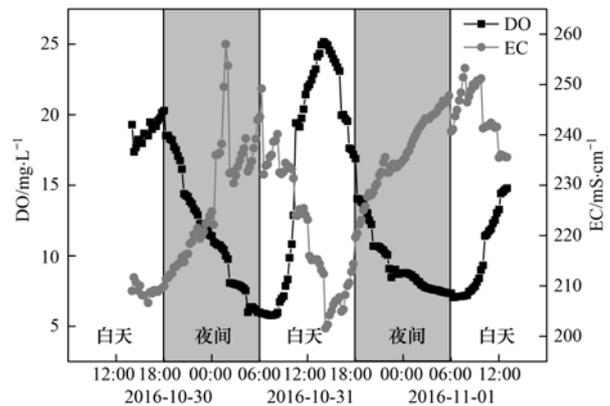


图3 秋季省里断面溶解氧和电导率昼夜变化
Fig. 3 Diurnal variation of the DO and EC at the Shengli site in the month representing autumn

与 $p(\text{CO}_2)$ 呈相反的变化趋势, 中午($12:00 \sim 14:00$)达到最大值, 而在日出前($06:00 \sim 08:00$)达到最小值, 变化范围介于 $-0.77 \sim 0.99$, 平均值为 0.11 (图4).

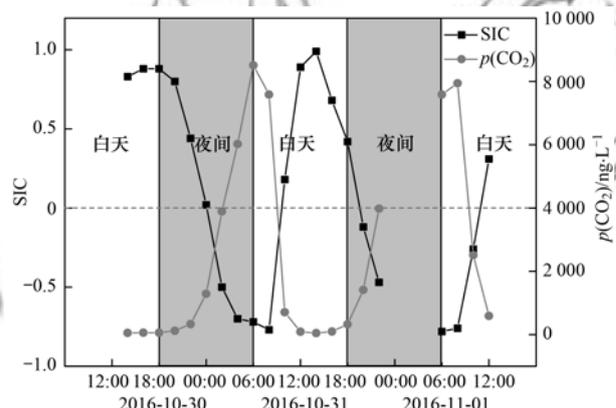


图4 秋季省里断面二氧化碳分压和方解石饱和度昼夜变化
Fig. 4 Diurnal variation of the $p\text{CO}_2$ and SIC at the Shengli site in the month representing autumn

EC 变化范围为 $201.9 \sim 258 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 平均值为 $229.11 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (图3); HCO_3^- 含量变化范围为 $67.1 \sim 115.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $96.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 含量的变化范围为 $34.47 \sim 40.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $37.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图5). EC 、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的昼夜动态趋势基本一致, 监测期间 EC 、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 在中午($12:00 \sim 16:00$)处于相对的低值区, 而在夜间和清晨($00:00 \sim 8:00$)则处于高值区, 即 EC 、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 夜间高于白天.

DOC 和 POC 含量小时数据表现出快速变动的特点. DOC 浓度变化范围为 $3.88 \sim 6.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $5.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在下午 $13:00 \sim 15:00$ 达到最大值, 而在 $06:00 \sim 08:00$ 达到最小值. POC 浓度介于 $0.21 \sim 0.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 平均值为 $0.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 昼夜变化趋势与 DOC 基本一致(图6). $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 变化范

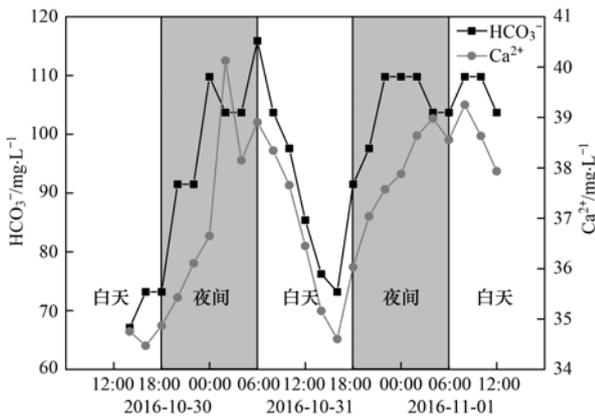


图5 秋季省里断面碳酸氢根和钙离子昼夜变化

Fig. 5 Diurnal variation of the HCO_3^- and Ca^{2+} at the Shengli site in the month representing autumn

围为 $-25.61\text{‰} \sim -22.52\text{‰}$, 平均值为 -24.45‰ , 昼夜变化幅度为 -1.93‰ . $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围为 $-9.9\text{‰} \sim -7.8\text{‰}$, 平均值为 -8.9‰ , 昼夜变化幅度为 -2.1‰ . $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在白天偏重晚上偏轻, 在下午 16:00 左右达到最大值, 清晨 05:30 ~ 08:00 达到最小值与 DIC 峰值相反 (图 7).

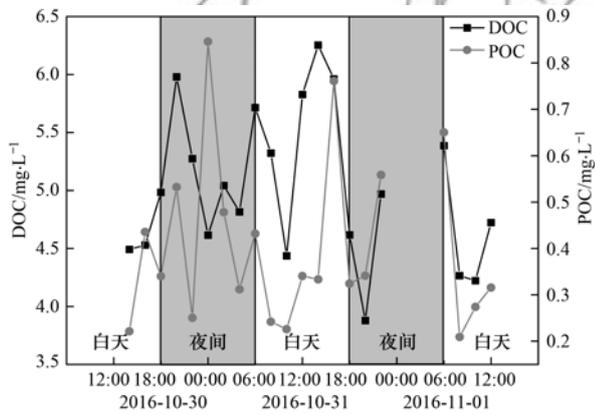


图6 秋季省里断面溶解有机碳和颗粒有机碳昼夜变化

Fig. 6 Diurnal variation of the DOC and POC at the Shengli site in the month representing autumn

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 等营养元素质量浓度的昼夜变化表现出一定的规律性, 这 5 种离子含量均表现为白天低夜间高, 上午离子含量有逐渐降低的趋势, 傍晚逐渐升高, 在下午 14:00 ~ 16:00 含量降至最低值, 凌晨 04:00 ~ 06:00 升至最高值. NO_3^- 浓度变化范围为 $6.80 \sim 9.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $8.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. SO_4^{2-} 浓度变化范围为 $11.12 \sim 13.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $12.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 8). Cl^- 浓度变化范围为 $5.70 \sim 6.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $5.99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 9). Na^+ 浓度变化范围为 $4.82 \sim 5.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $5.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 9). K^+ 浓度变化范围 $2.11 \sim 2.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $2.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Mg^{2+} 浓度在 10 月 30 日和 10 月 31 日的变

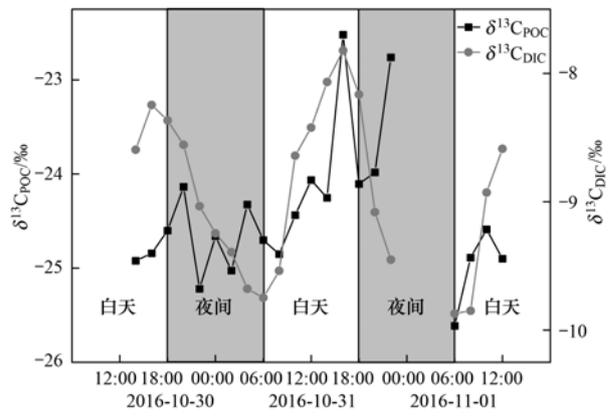


图7 秋季省里断面delta-13C_POC和delta-13C_DIC昼夜变化

Fig. 7 Diurnal variation of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ at the Shengli site in the month representing autumn

化趋势与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 保持一致, 而在 11 月 1 日清晨上升并保持在较高的浓度, 变化范围为 $2.36 \sim 2.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $2.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 10).

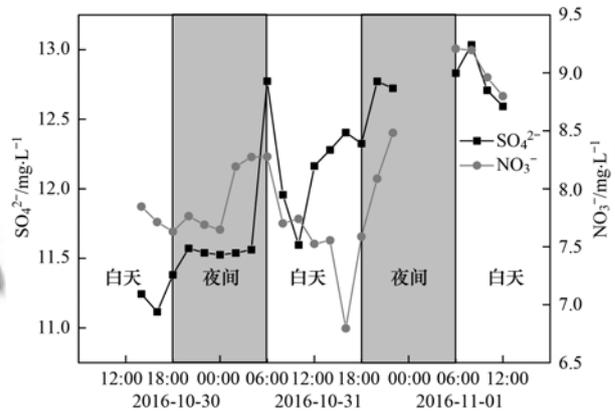


图8 秋季省里断面SO4 2-和NO3 -昼夜变化

Fig. 8 Diurnal variation of the SO_4^{2-} and NO_3^- at the Shengli site in the month representing autumn

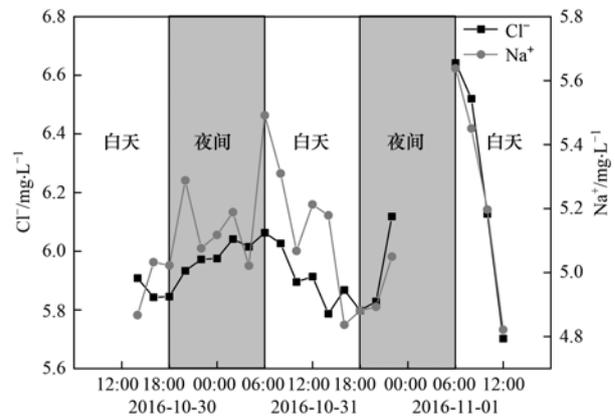


图9 秋季省里断面Cl-和Na+昼夜变化

Fig. 9 Diurnal variation of the Cl^- and Na^+ at the Shengli site in the month representing autumn

2.2 夏季省里断面物理化学参数的昼夜变化
监测期间, 水化学昼夜变化特征与 2016 年 10

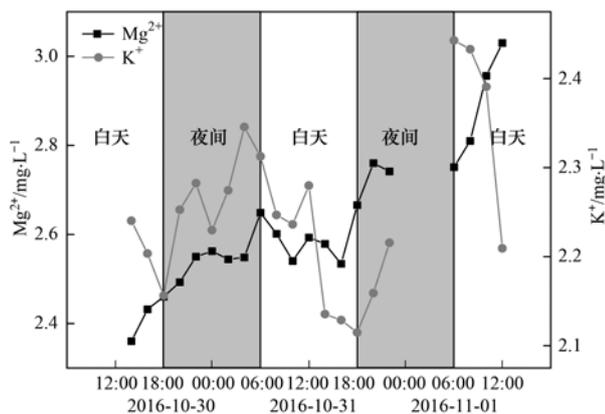


图 10 秋季省里断面 Mg^{2+} 和 K^+ 昼夜变化

Fig. 10 Diurnal variation of the Mg^{2+} and K^+ at the Shengli site in the month representing autumn

月 30 日 ~ 11 月 1 日基本一致, 水温 (T)、pH、DO、SIC、 $\delta^{13}C_{DIC}$ 白天呈上升趋势, 夜间呈下降趋势; HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 等离子含量、EC 和 $p(CO_2)$ 白天降低夜间上升, 具体分析如下。

水温 (T) 变化范围为 25.46 ~ 29.88 $^{\circ}C$, 平均值为 27.40 $^{\circ}C$, 昼夜变化幅度 4.42 $^{\circ}C$ 。最高值出现在 14:45 ~ 15:45, 最低值出现在 06:00 ~ 08:00 (图 11)。溶解氧 (DO) 昼夜变化趋势与水温变化趋势基本一致, 变化范围为 5.86 ~ 11.44 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 8.38 $mg \cdot L^{-1}$ 。DO 峰值出现在日落前后 (17:00 ~ 18:00), 滞后于水温峰值约 2h。夜间随着水温的降低, DO 含量逐渐降低, 午夜 (00:00) 至清晨 (08:00) 达到最低值并呈现平坦的低值宽谷, 之后随水体温度上升 DO 含量逐渐升高 (图 12)。

监测期间, 水体的 pH 值介于 7.51 ~ 8.99, 平均值为 8.11, 昼夜变化幅度为 1.48, 呈弱碱性。pH 值的变化趋势与 DO 相似, 下午 14:45 ~ 17:45 达到最高值, 午夜 (00:00) 至清晨 (08:00) 达到最低值 (图 11)。 $p(CO_2)$ 在凌晨 (00:00 ~ 08:00) 达到最大值, 在下午 (12:00 ~ 18:00) 达到最小值, 变化范围为 81.10 ~ 3723.96 $ng \cdot L^{-1}$, 平均值为 1474.79 $ng \cdot L^{-1}$ 。SIC 峰值与 $p(CO_2)$ 相反, 在中午 (12:00 ~ 18:00) 达到最大值, 而在凌晨至清晨 (00:00 ~ 08:00) 达到最小值, 变化范围介于 -0.32 ~ 1.12, 平均值为 0.32 (图 13)。

EC 的变化范围为 189.11 ~ 210.95 $\mu S \cdot cm^{-1}$, 平均值为 201.08 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (图 12); HCO_3^- 含量的变化范围为 103.70 ~ 122.00 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 114.49 $mg \cdot L^{-1}$, Ca^{2+} 含量的变化范围为 34.00 ~ 50.00 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 38.46 $mg \cdot L^{-1}$ (图 14)。EC、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的昼夜动态趋势基本一致, 在中午 (12:00 ~ 14:00) 处于相对的低值区, 而在夜间和

清晨 (00:00 ~ 06:00) 则处于高值区。EC 在 9 月 16 日夜间出现异常下降, 但总体上 EC 值夜间高于白天。

DOC 浓度变化范围为 3.19 ~ 5.09 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 3.87 $mg \cdot L^{-1}$ 。POC 浓度介于 3.66 ~ 5.73 $mg \cdot L^{-1}$ 平均值为 4.45 $mg \cdot L^{-1}$ 。DOC 和 POC 数据表现出快速波动的特点, 但总体上白天高于夜间 (图 15)。 $\delta^{13}C_{POC}$ 变化范围为 -29.91‰ ~ -21.80‰, 平均值为 -24.42‰, 昼夜变化幅度为 -8.11‰, 未表现出明显的昼夜变化规律。 $\delta^{13}C_{DIC}$ 变化范围为 -12.15‰ ~ -7.80‰, 平均值为 -10.08‰, 昼夜变化幅度为 -4.35‰。 $\delta^{13}C_{DIC}$ 在白天偏重晚上偏轻, 在上午 10:00 至下午 16:00 左右处于高值区, 夜间 20:00 至清晨 08:00 处于低值区 (图 16)。

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 等营养元素在下午 14:00 ~ 18:00 含量降至最低值, 夜间离子含量上升并处于高值区。 K^+ 和 Na^+ 浓度在 9 月 14 日变化趋势与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 保持一致 (图 17 和图 18), 而在 9 月 15 日夜间开始下降并在清晨 08:00 达到最小值, 之后呈现上升趋势, 并于 9 月 16 日稳定在较高的值域 (图 19)。 NO_3^- 浓度变化范围为 6.73 ~ 7.44 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 7.14 $mg \cdot L^{-1}$ 。 SO_4^{2-} 浓度变化范围为 12.64 ~ 14.26 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 13.31 $mg \cdot L^{-1}$ 。 Cl^- 浓度变化范围为 3.49 ~ 3.90 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 3.69 $mg \cdot L^{-1}$ 。 Na^+ 浓度变化范围为 2.98 ~ 3.57 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 3.31 $mg \cdot L^{-1}$ 。 Mg^{2+} 浓度变化范围为 2.39 ~ 2.90 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 2.59 $mg \cdot L^{-1}$ 。 K^+ 浓度变化范围为 1.5 ~ 1.93 $mg \cdot L^{-1}$, 平均值为 1.78 $mg \cdot L^{-1}$ 。

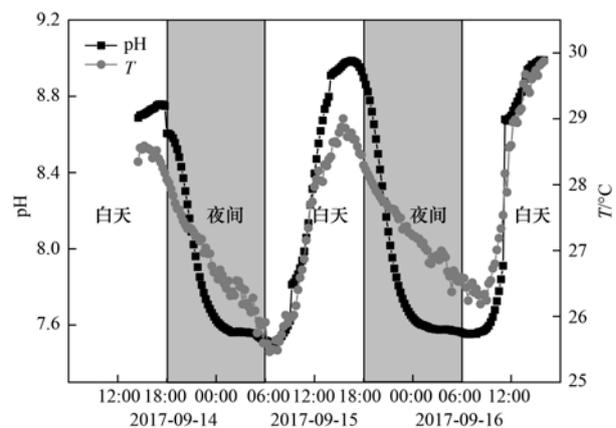


图 11 夏季省里断面水温和 pH 的昼夜变化

Fig. 11 Diurnal variation of the temperature and pH at the Shengli site in the month representing summer

3 讨论

3.1 水生植物生理活动控制水体的昼夜变化特征

白天, 水生植物光合作用消耗 DIC, 促进碳酸

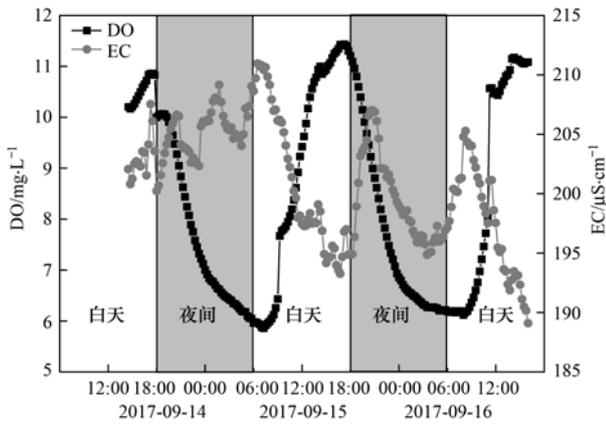


图 12 夏季省里断面溶解氧和电导率昼夜变化
Fig. 12 Diurnal variation of the DO and EC at the Shengli site in the month representing summer

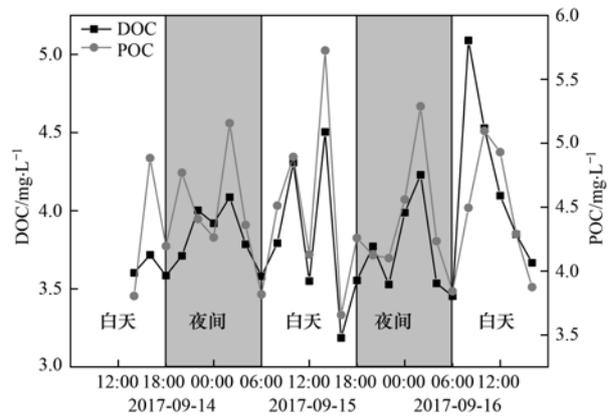


图 15 夏季省里断面溶解有机碳和颗粒有机碳昼夜变化
Fig. 15 Diurnal variation of the DOC and POC at the Shengli site in the month representing summer

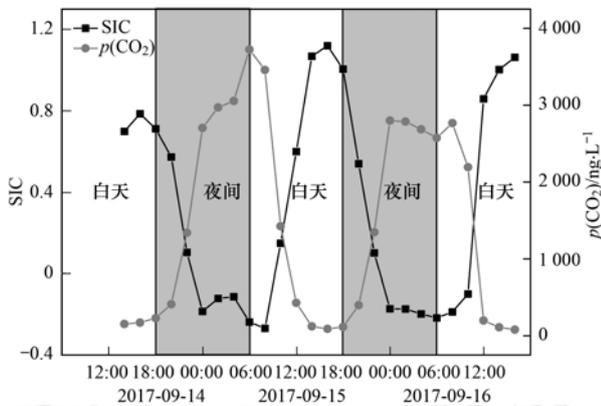


图 13 夏季省里断面二氧化碳分压和方解石饱和指数昼夜变化
Fig. 13 Diurnal variation of the $p(\text{CO}_2)$ and SIC at the Shengli site in the month representing summer

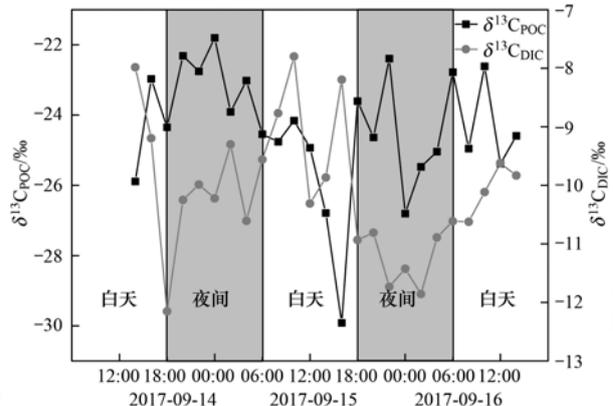


图 16 夏季省里断面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 昼夜变化
Fig. 16 Diurnal variation of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ at the Shengli site in the month representing summer

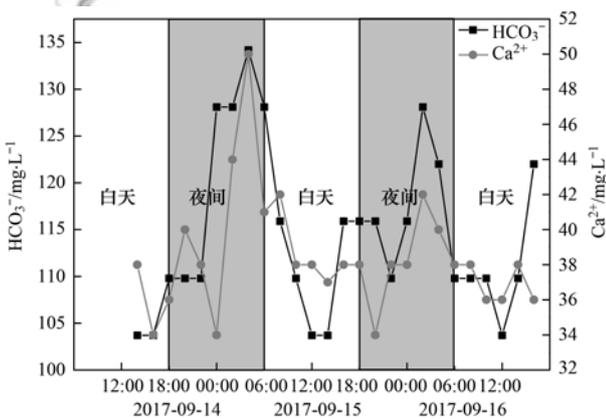


图 14 夏季省里断面碳酸氢根和钙离子昼夜变化
Fig. 14 Diurnal variation of the HCO_3^- and Ca^{2+} at the Shengli site in the month representing summer

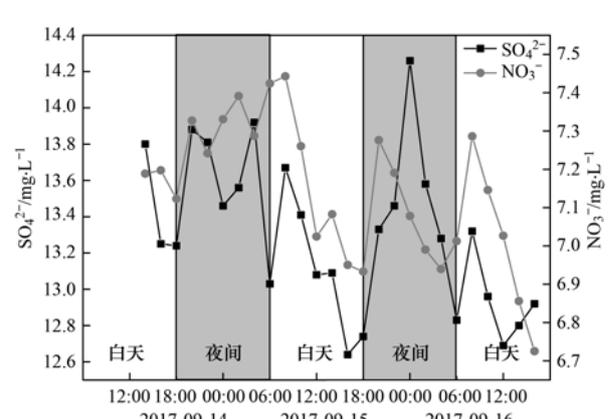
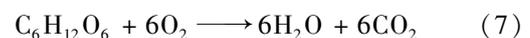
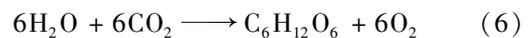
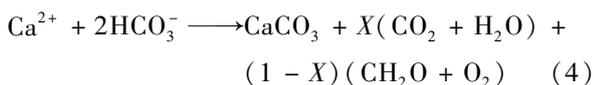


图 17 夏季省里断面 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 昼夜变化
Fig. 17 Diurnal variation of the SO_4^{2-} and NO_3^- at the Shengli site in the month representing summer

钙沉积; 夜间, 水生植物呼吸作用取代光合作用而占据主导地位, 呼吸作用产生 CO_2 , 加速碳酸钙溶解^[3]. 此过程中发生了以下反应:



白天, 在有光照的条件下[方程(4)], 水生植物消耗水中的 HCO_3^- , 合成有机质, 释放 O_2 , 加速了碳酸钙沉积, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量以及 EC 值下降, DO 含量、pH 值升高. 一部分 HCO_3^- 被水生植物通

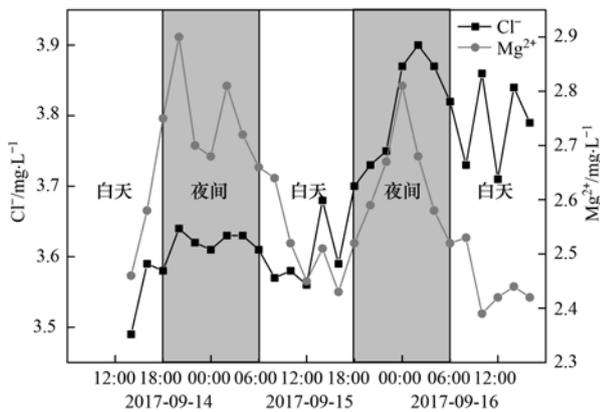


图 18 夏季省里断面 Cl^- 和 Mg^{2+} 昼夜变化

Fig. 18 Diurnal variation of the Cl^- and Mg^{2+} at the Shengli site in the month representing summer

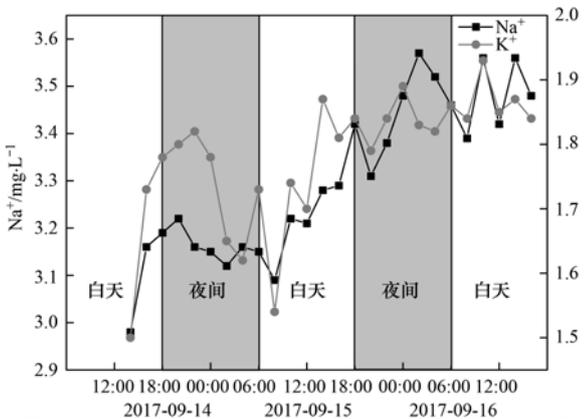


图 19 夏季省里断面 Na^+ 和 K^+ 昼夜变化

Fig. 19 Diurnal variation of the Na^+ and K^+ at the Shengli site in the month representing summer

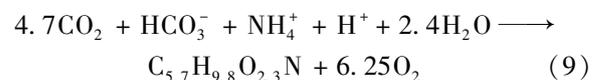
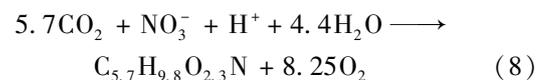
过利用 PEPC (烯醇丙酮酸磷酸羧激酶) 经 CCM (CO_2 浓缩机制) 途径固定下来, 再通过碳酸酐酶 (CA) 把 HCO_3^- 转化成 CO_2 , 最后再由卡尔文循环固碳^[14-16] [方程 (6)]; 一部分 CO_2 通过溶解 CaCO_3 被固定 [方程 (5)], 剩余部分释放进入空气中. 夜间, 水生植物呼吸作用成为主导的生理活动, 呼吸作用消耗有机质和溶解氧, 产生 CO_2 [方程 (7)], 一部分 CO_2 重新溶解沉淀的碳酸钙 [方程 (5)], 转化为 HCO_3^- , 剩余部分释放到大气中, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量以及 EC 值升高, DO 含量、pH 值降低.

受气温影响, 秋季省里断面水温整体上呈下降趋势, 但仍显示出白天升高夜间下降的昼夜变化. 夏季天气晴朗且监测期间气温波动不大, 省里断面水温表现出明显的昼夜动态变化, 且具有很好的重现性. 省里断面水化学明显的昼夜变化与水生植物光合作用和呼吸作用过程表现出一致性 (由溶解氧的变化体现), 说明省里断面水体昼夜变化主要受水生植物生理活动的影响.

省里断面 $p(\text{CO}_2)$ 昼夜变幅大, 两次昼夜监测变异系数分别为 1.23 和 0.89, 说明水生植物光合作用消耗水体 DIC 以及伴随的钙沉降能显著影响方解石饱和指数 (SIC) 和 $p(\text{CO}_2)$. 白天光合作用利用 DIC 导致 $p(\text{CO}_2)$ 下降, SIC 上升, 水体处于过饱和状态, $p(\text{CO}_2)$ 处于与大气平衡的临界线附近 ($389 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 水体 CO_2 脱气量减小, 说明水生植物光合作用将水体 DIC 以有机碳的形式存储, 同时减少水气界面 CO_2 逸出量, 从而提高了岩溶碳汇的稳定性; 夜间呼吸作用产生 CO_2 导致 $p(\text{CO}_2)$ 快速上升, SIC 下降, 水体处于不饱和状态, 水体 $p(\text{CO}_2)$ 远高于大气, 可能发生潜在的脱气作用^[17].

虽然 pH、DO、SIC 与水温 (T) 呈现一致的变化趋势, 但其最高值与最低值的出现并不与水温 (T) 同步. pH、DO、SIC 最高值的出现要滞后于水温 1~2 h, 例如 2016 年 10 月 31 日水温最高值出现在 12:00~13:00, 而 pH、DO、SIC 在 14:00 左右达到最高值. 最低值要提前水温最低值大约 1 h, 例如 2016 年 10 月 31 日 pH、DO、SIC 在清晨 05:00~06:00 就已经达到最低值并呈现平坦的低值宽谷而水温最低值出现在 07:00 左右. pH、DO、SIC 最高值和最低值与水温 (T) 不同步的原因可能是: 白天水温上升到最高值后随气温的下降而降低, 但光照和温度条件仍能满足以水生植物光合作用占主导的新陈代谢过程, 光合作用仍然在进行, 水生植物光合作用的主要表征 DO 和 pH 值继续上升. 与光合作用的积累过程不同, 呼吸作用是一个相对快速消耗过程, 夜间随着水生植物呼吸作用消耗水体溶解氧, 释放二氧化碳, DO 和 pH 值逐步降低, 并且随着水温 (T) 降低, 消耗速率逐步降低, 在清晨 05:00~06:00 就已经达到最低值并趋于稳定. 同时, 与秋季相比, 夏季的光照时间长, 水生植物能够进行光合作用的时间也相应要长, 作为表征水生植物生理过程的主要指标, DO 和 pH 值在 18:00 到达峰值, 明显晚于秋季 (14:00).

水生植物通过光合作用合成有机质, 可能发生了以下两个反应^[3,18]:



通过夏季昼夜监测的取样和测试发现, 省里断面 NH_4^+ 浓度多数时段低于检测限 ($<0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 图 20), 而 NO_3^- 浓度表现出白天下降夜间上升的昼夜变化. 两次昼夜监测期间 NO_3^- 与 DO 的相关性分别为 -0.672 和 -0.516, 呈现明显的负相关关系,

即随着光合作用的进行[方程(8)], NO_3^- 逐渐被消耗, 并不断产生 O_2 , 使得水体中溶解氧含量上升. 同时两次昼夜监测期间, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 等营养元素与 DO 表现出负相关性, 相关系数分别为 -0.303 、 -0.602 、 -0.488 、 -0.659 、 -0.427 (表 1) 和 -0.443 、 -0.649 、 -0.672 、 -0.491 、 -0.412 (表 2), 说明水生植物光合作用在利用 NO_3^- 合成有机质的同时 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 等营养元素也参与其中, 受生物代谢过程(同化作用)控制^[17]. 通常情况下夏季温度和太阳辐射量高于秋季, 水生植物光合作用更加活跃, 即生物量越高, NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 等营养元素消耗量与 DO 生成量越高; 反之则越低. 对比秋季和夏季两次昼夜监测数据发现, 夏季省里断面水温变化范围为 $25.46 \sim 29.88^\circ\text{C}$, 日变化幅度为 4.42°C , 均高于秋季 ($17.66 \sim 21.49^\circ\text{C}$, 3.83°C); 而水体 DO 含量和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等营养元素消耗量均低于秋季, 尤其是 DO 变化幅度 ($5.86 \sim 11.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和均值 ($8.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 远低于秋季(变化幅度为 $5.77 \sim 25.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $12.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 说明夏季省里断面的光合作用活跃程度低于秋季. 分析原因可能是: 一方面, 2017 年 8 月中旬漓江水位暴涨, 洪水对省里断面水

生植物群落和生态系统产生较大的破坏作用, 至 9 月中旬仍未得到恢复; 另一方面, 夏季水体浊度较高, 削弱一部分太阳辐射, 使得进入水生生态系统的辐射量减少, 因此在天气晴朗且水温较高的条件下产生了较低的净光合作用. 两次昼夜监测期间省里断面水化学显著的昼夜变化过程与水生植物生理活动表现出一致性(由 DO 的变化表征), 说明省里断面水化学的昼夜变化主要受水生植物生理过程控制, 同时季节变化和水生生态系统的变迁也对省里断面水化学昼夜变化产生一定程度的影响.

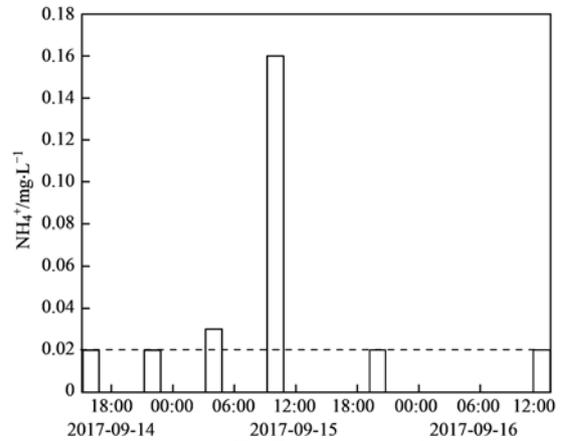


图 20 夏季省里断面 NH_4^+ 昼夜变化

Fig. 20 Diurnal variation of the NH_4^+ at the Shengli site in the month representing summer

表 1 秋季省里断面营养元素与溶解氧相关性系数¹⁾

Table 1 Coefficients of correlation between the nutrients and dissolved oxygen at the Shengli site in the month representing autumn

	DO	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}
DO	1	-0.303	-0.672 **	-0.602 **	-0.488 *	-0.659 **	-0.427
SO_4^{2-}		1	0.540 *	0.427	0.311	0.269	0.803 **
NO_3^-			1	0.685 **	0.473 *	0.752 **	0.706 **
Cl^-				1	0.777 **	0.842 **	0.272
Na^+					1	0.723 **	0.128
K^+						1	0.324
Mg^{2+}							1

1) ** 表示在 0.01 级别(双尾), 相关性显著, * 表示在 0.05 级别(双尾), 相关性显著

表 2 夏季省里断面营养元素与溶解氧相关性系数¹⁾

Table 2 Coefficients of correlation between the nutrients and dissolved oxygen at the Shengli site in the month representing summer

	DO	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Mg^{2+}	Na^+	K^+
DO	1	-0.516 **	-0.443 *	-0.649 **	-0.412 *	-0.672 **	-0.491 *
NO_3^-		1	0.532 **	-0.516 **	0.552 **	-0.688 **	-0.513 **
SO_4^{2-}			1	-0.135	0.736 **	-0.382	-0.396 *
Cl^-				1	-0.095	0.936 **	0.721 **
Mg^{2+}					1	-0.316	-0.168
Na^+						1	0.807 **
K^+							1

1) ** 表示在 0.01 级别(双尾), 相关性显著, * 表示在 0.05 级别(双尾), 相关性显著

分析发现省里断面夏季水体总有机碳($\text{TOC} = \text{POC} + \text{DOC}$)和 POC 质量浓度均高于秋季, 尤其是 POC 质量浓度 ($3.66 \sim 5.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 远高于秋季

($0.21 \sim 0.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 这与前文分析秋季省里断面具有更高的净初级生产力并不一致. 一般来说水体中的有机碳主要来源于陆生生物和水生生物的初

级生产力, 可以利用 C/N 计算内源有机碳占总有机碳的比例. 典型藻类光合作用形成产物为 $C_{5.7}H_{9.8}O_{2.3}N$, 其 C/N 应为 5.7, 以 C/N 值 5.7 为内源端元, 20.69 为外源端元, 可以利用端元混合模型计算内源有机碳占总有机碳的比例^[19], 方程如下:

$$C/N = f_{au} \cdot f_B + f_{al} \cdot (1 - f_B) \quad (10)$$

式中, C/N 为样品的 C/N 值; f_{au} 为 C/N 值的内源端元, 取 5.7; f_{al} 为 C/N 值的外源端元, 取 20.69; f_B 为内源有机碳占总有机碳的比例.

夏季监测期间, 省里断面 C/N 值介于 9.57 ~ 10.88, 平均为 10.09; 秋季 C/N 值介于 6.56 ~ 7.68, 平均为 7.04. 计算可得省里断面夏季内源有机碳占总有机碳的比例介于 65.44% ~ 74.22%, 平均为 70.71%; 秋季内源有机碳占总有机碳的比例介于 86.79% ~ 94.25%, 平均为 91.07%, 表明秋季省里断面内源有机碳占总有机碳的比例高于夏季, 这与秋季水生植物具有更高的净初级生产力一致. 因此, 夏季省里断面较高的 TOC 和 POC 质量浓度可能与陆源有机碳的补给有关. 夏季监测取样前一周内, 漓江流域有中到大雨, 地表径流携带大量的陆源有机碳进入漓江, 导致夏季水体 TOC 和 POC 质量浓度高于秋季.

水生植物光合作用利用 HCO_3^- 占无机碳源的比例, 可以利用吴沿友^[20]等人的专利计算. 模型中两个端元分别为: 不利用 HCO_3^- 的悬铃木叶片 ^{13}C 值为 -31.56‰, 极少利用 CO_2 的小球藻 ^{13}C 值为 -22.74‰. 计算方程如下:

$$\delta^{13}C_{POC} = f_{au/POC} \cdot \delta_{au} + f_{al/POC} \cdot \delta_{al} \quad (11)$$

$$f_{al/POC} + f_{au/POC} = 1 \quad (12)$$

式中, $\delta^{13}C_{POC}$ 为样品的碳同位素值; δ_{au} 为极少利用 CO_2 作为碳源而以 HCO_3^- 作为无机碳源的端元值, 为 -22.74‰; δ_{al} 为基本不利用 HCO_3^- 作无机碳源端元组分的碳同位素值, 为 -31.56‰; $f_{au/POC}$ 表示植物光合作用利用 HCO_3^- 生成的有机碳在内源有机碳中所占的比例, $f_{al/POC}$ 表示植物光合作用利用 CO_2 生成的有机碳在内源有机碳中所占的比例.

秋季省里断面 $\delta^{13}C_{POC}$ 值变化范围介于 -25.61‰ ~ -22.52‰, 平均值为 -24.45‰, $f_{au/POC}$ 介于 67.42% ~ 99.75%, 平均值为 79.54%. 夏季省里断面 $\delta^{13}C_{POC}$ 值变化范围介于 -27.11‰ ~ -22.44‰, 平均值为 -24.83‰, $f_{au/POC}$ 介于 50.43% ~ 99.81%, 平均值为 76.59%. 表明夏秋季节省里断面水生植物光合作用以 HCO_3^- 作为主

要的无机碳源.

3.2 水生生物作用对 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的控制

岩溶地区溶解无机碳(DIC)主要来自碳酸盐岩风化和土壤 CO_2 淋滤. 不同来源的 DIC 其溶解无机碳同位素($\delta^{13}C_{DIC}$)组成不同, 通过测定水中 DIC 同位素($\delta^{13}C_{DIC}$)可以了解水中物理、化学和生物过程的变化^[21,22]. 在昼夜时间尺度上, 水生植物光合作用和呼吸作用是控制岩溶河流中溶解无机碳(DIC)含量和溶解无机碳同位素($\delta^{13}C_{DIC}$)变化的主要因素, 而温度变化和脱气作用影响相对较小^[22]. 省里断面 $\delta^{13}C_{DIC}$ 在夏季和秋季两次昼夜监测取样期间, 都表现出最高值出现在 16:00 左右, 然后晚上逐渐偏轻, 白天偏重的变化规律(图 7 和图 16). 水生植物光合作用消耗 DIC, 优先利用低能量的 ^{12}C , 导致河流 DIC 含量降低和 ^{13}C 累积, 因此随着光合作用的进行, 水体 $\delta^{13}C_{DIC}$ 逐渐偏正. 夜间, 水生植物生理活动以呼吸作用为主, 呼吸作用释放 CO_2 , 因为加入了同位素较轻的生物成因的 CO_2 , 导致 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值偏轻^[23~25]. 清晨 06:00 ~ 08:00 左右 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值降至最低, 这一现象指示了省里断面水生植物呼吸效应累积达到最大. 与秋季相比, 夏季省里断面 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值偏负, 夏季和秋季 $\delta^{13}C_{DIC}$ 平均值分别为 -10.08‰ 和 -8.9‰, 表明夏季水生生物的光合作用强度低于秋季, 这与前文地球化学特征昼夜变化表明水生生物光合作用强度夏季低于秋季一致. 主要的原因也是由于 2017 年 8 月中旬漓江洪水对水生植物群落的破坏以及夏季较高的水体浊度削弱太阳辐射的影响. 而秋季漓江处于枯水季, 河水比较清澈, 适合于浮游植物和藻类生长, 光合作用大于呼吸作用, DIC 中的 ^{12}C 被优先利用并以有机质的形式储存, 使 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值正向偏移. 同时, 枯水期的漓江水位低而流速缓, 有利于河流 DIC 与大气 CO_2 之间建立同位素平衡, 从而使 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值正向偏移. 此外, 夏季, 土壤根系和土壤微生物的呼吸作用强, 土壤呼吸产生较多的 CO_2 , 溶解后导致河流 $\delta^{13}C_{DIC}$ 偏负; 秋季, 土壤根系和土壤微生物的呼吸作用比夏季弱, 土壤呼吸产生的 CO_2 量减少, 溶解后导致河流 $\delta^{13}C_{DIC}$ 比夏季偏正^[25~27]. 夏季省里断面 pH、DO、 HCO_3^- 、EC、DOC 以及营养元素的昼夜变化量均小于秋季的昼夜变化量, 变化量分别为 1.48、5.58 $mg \cdot L^{-1}$ 、18.3 $mg \cdot L^{-1}$ 、21.84 $\mu S \cdot cm^{-1}$ 、1.9 $mg \cdot L^{-1}$ 和 2.02、19.4 $mg \cdot L^{-1}$ 、48.8 $mg \cdot L^{-1}$ 、56.1 $\mu S \cdot cm^{-1}$ 、2.37 $mg \cdot L^{-1}$, 尤其是作为衡量水生植物活跃程度的 DO 和 pH 明显偏小, 说明秋季水生植物生理活动对省里断面水化学特征的影响程度更高, 而夏季

省里断面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化幅度(-4.35‰)大于秋季(昼夜变化幅度为-2.1‰)。通过计算亨利常数发现:两次昼夜监测期间温度对省里断面水化学的影响平均比例分别为10.90%和7.37%(表3),显示温度昼夜变化差异对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化的影响程度存

在一定的差别,但影响比例差别不大,水生植物生理活动仍然是控制水化学及同位素昼夜变化的主导因素^[26~33]。因此,出现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化幅度与水化学参数及营养元素昼夜变化幅度不一致的现象值得进一步深入探究。

表3 温度变化对河流 $p(\text{CO}_2)$ 的影响比例

Table 3 Influence of temperature on CO_2 partial pressure

年份	日期 (月-日)	$(K_{\text{hmax}} - K_{\text{hmin}}) / K_{\text{hmax}}$	$[p(\text{CO}_{2\text{max}}) - p(\text{CO}_{2\text{min}})] / p(\text{CO}_{2\text{max}})$	温度变化对 $p(\text{CO}_2)$ 昼夜变化的影响比例/%	平均值 ¹⁾ /%
2016	10-30	0.06	0.96	6.31	7.37
	10-31	0.12	0.99	11.80	
	11-01	0.03	0.68	4.0	
2017	09-14	0.07	0.89	7.58	10.90
	09-15	0.12	0.98	12.40	
	09-16	0.12	0.97	12.71	

1) 平均值为两次昼夜监测的结果

3.3 DIC-OC 转化速率

岩溶动力系统中碳酸盐岩在传统的无机岩溶作用和生物作用协同下积极参与到全球碳循环中,成为大气 CO_2 循环的重要环节,其中陆地水生植物光合作用发挥了重要作用。水生植物光合作用利用水体中 DIC,将岩溶作用风化溶解的 DIC 转化为有机碳并以有机碳的形式储存,使陆地水生生态系统也具有与海洋过程相类似的“生物碳泵”作用^[34~39]。

针对岩溶水生植物光合作用的特点,可通过与光合作用密切相关的溶解氧为计算指标,计算水生植物光合作用对岩溶水体中溶解无机碳的固定量。在陆地水生生态系统中,白天水生植物初级生产力(GPP)即为光合作用固定岩溶水体中 DIC 的数量,而水生生态系统的总呼吸作用(ER)为以有机碳(OC)形式固定下来的 DIC 消耗量。白天,水中 DO 的变化主要来自水生植物光合作用放氧、呼吸作用耗氧及与大气的氧交换;夜间,水中 DO 的变化主要来自呼吸作用耗氧及与大气的氧交换。水生植物光合作用产生的 O_2 与呼吸作用消耗的 CO_2 是等摩尔的,即每消耗 1 mol 的 CO_2 产生 1 mol 的 O_2 [方程(13)],而岩溶水中 1 mol 的 HCO_3^- 分解产生 1 mol 的 CO_2 。因此,可以通过计算水体溶解氧的净生产量来估算水生植物净固碳量[方程(14)]^[39]。



$$\text{NEP}(dt) = (\text{DO}_t - \text{DO}_{t-1})/dt - K_r \times \Delta\text{DO} + G \quad (14)$$

式中, t 为时间(min), $\text{DO}_t - \text{DO}_{t-1}$ 为单位时间内溶解氧浓度变化量, ΔDO 为氧亏量($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),即水体中溶解氧饱和时的浓度与监测值之差; K_r 为复氧系数,是水气界面 O_2 交换系数; G 为地表水体与地下

河水交换对监测点水体溶解氧的影响量^[40~44]。不同温度(T)下,饱和溶解氧计算方法如式(15):

$$\ln(\text{DO}) = -139.3441 + \frac{1.575701 \times 10^5}{T + 273.15} - [(6.642308 \times 10^7)/(T + 273.15)^2] + [(1.243800 \times 10^{10})/(T + 273.15)^3] - [(8.621949 \times 10^{11})/(T + 273.15)^4] \quad (15)$$

复氧系数(K_r)可通过式(16)进行计算:

$$K_r = k_{20^\circ\text{C}} \times 1.0241^{(T-20)} \quad (16)$$

$$k_{20^\circ\text{C}} = K' \times S \times V \quad (17)$$

式中, T 为实时监测温度($^\circ\text{C}$), $k_{20^\circ\text{C}}$ 为水体温度为 20°C 时氧气复氧率,当河流流量大于 $0.56 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时, K' 取值为 1.53×10^4 , S 为河道比降(%),取值 0.44% , V 为流速($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),2016年10月和2017年9月省里断面平均流速为 $0.0325 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.092 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

通过计算,实验期间秋季和夏季省里断面水生植物光合作用岩溶碳汇固定量日平均值为 $2.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.94 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,其中秋季显示出更高的固碳效率。以夏季为例,水生植物光合作用 DIC 转化过程可以分为 4 个部分(图 21)。第一部分为清晨 07:00 至上午 10:30,随着太阳辐射增强,水生植物光合作用开始利用 DIC,导致 DO 浓度上升, DIC 浓度和 $p(\text{CO}_2)$ 降低。由于较低的阳光辐射和水温,光合作用强度小于呼吸作用,水生植物固碳量为负值。第二部分为上午 10:30 至下午 17:30,随着太阳辐射增强和水体温度上升,水生植物光合作用强度大于呼吸作用,水生植物固碳量为正值并且达到最大值。第三部分为下午 17:30 至夜间 22:00,随着太阳辐射的减弱,水生植物光合作用强度逐渐减小,水生植物利用 DIC 量减小,河流

DIC 浓度和 $p(\text{CO}_2)$ 上升, 水生植物固碳量重新成为负值. 第四部分为夜间 22:00 至清晨 08:00, 水生植物固碳量仍为负值, 由于缺乏太阳辐射, 水生植物净固碳量等于呼吸作用消耗量, 在此期间河流 DIC 浓度和 $p(\text{CO}_2)$ 达到最大值^[44].

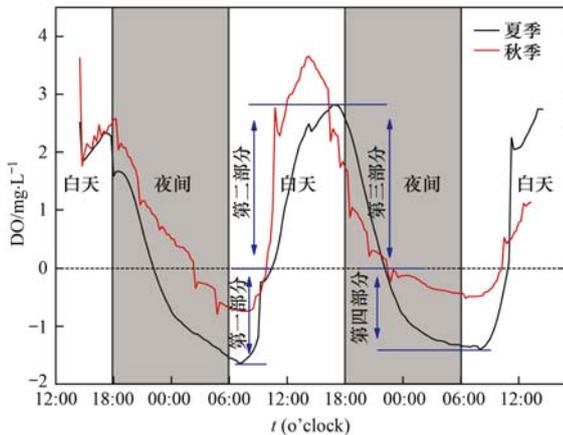


图 21 省里断面夏季和秋季溶解氧净生产量昼夜变化

Fig. 21 Diurnal variation of the dissolved oxygen net production at the Shengli site in the months representing summer and autumn

4 结论

(1) 高分辨率在线监测和高频率取样结果表明: 受水生植物光合作用和呼吸作用控制, 夏秋季节漓江流域省里断面河流理化性质有着明显的昼夜变化, 且表现出不同的变化模式: 水温、DO、pH、SIC 白天升高, 夜晚降低, $p(\text{CO}_2)$ 、EC、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 则表现出白天降低夜间上升的变化趋势, 且秋季昼夜变化幅度大于夏季.

(2) SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 等营养元素的昼夜变化主要受水生植物代谢过程(同化作用)控制, 表现出白天下降夜间上升的变化趋势. 由于 2017 年 8 月中旬洪水对省里断面水生植物群落的破坏和水体浊度的影响, 营养元素的昼夜变化幅度表现为秋季大于夏季, 这与水生植物光合作用的主要表征 DO 和 pH 值变化幅度相一致.

(3) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化主要受水生植物光合作用和呼吸作用控制, 表现出白天偏重夜间偏轻的昼夜变化规律. 受土壤根系和土壤微生物呼吸作用以及河流水文要素季节变化的影响, 夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏轻于秋季.

(4) 通过以溶解氧为计算指标, 得到秋季和夏季省里断面水生植物光合作用对岩溶碳汇固定量日平均值为 $2.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 秋季显示出更高的固碳效率.

参考文献:

[1] 袁道先. 现代岩溶学 and 全球变化研究[J]. 地学前缘, 1997, 4(1-2): 17-25.

- Yuan D X. Modern karstology and global change study [J]. Earth Science Frontiers, 1997, 4(1-2): 17-25.
- [2] 袁道先. 地质作用与碳循环研究的回顾和展望[J]. 科学通报, 2011, 56(26): 2157.
- Yuan D X. Foreword for the special topic "Geological Processes in Carbon Cycle" [J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(35): 3741-3742.
- [3] 章程, 汪进良, 蒲俊兵. 地下河出口河流水化学昼夜动态变化——生物地球化学过程的控制[J]. 地球学报, 2015, 36(2): 197-203.
- Zhang C, Wang J L, Pu J B. Diel aqueous chemical cycling in a typical karst spring-fed stream: controls of biogeochemical processes [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2015, 36(2): 197-203.
- [4] 张强. 岩溶地质碳汇的稳定性——以贵州草海地质碳汇为例[J]. 地球学报, 2012, 33(6): 947-952.
- Zhang Q. The stability of carbon sink effect related to carbonate rock dissolution: a case study of the Caohai lake geological carbon sink [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2012, 33(6): 947-952.
- [5] 苏睿丽, 李伟. 沉水植物光合作用的特点与研究进展[J]. 植物学报, 2005, 22(S1): 128-138.
- Su R L, Li W. Advances in research on photosynthesis of submerged macrophytes [J]. Chinese Bulletin of Botany, 2005, 22(S1): 128-138.
- [6] 章程, 汪进良, 肖琼. 桂林潮田河溶解无机碳来源与昼夜动态变化[J]. 第四纪研究, 2017, 37(6): 1283-1292.
- Zhang C, Wang J L, Xiao Q, et al. The sources and diurnal changes of dissolved inorganic carbon in chaotian river, Guilin, China [J]. Quaternary Sciences, 2017, 37(6): 1283-1292.
- [7] 张红波, 何师意, 于爽, 等. 夏季岩溶区河流的水化学及碳汇动态变化——以桂林漓江为例[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2013, 38(3): 55-61.
- Zhang H B, He S Y, Yu S, et al. Dynamic changes to water chemical and carbon sinks of karst river in summer: a case study in the Li River of Guilin [J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2013, 38(3): 55-61.
- [8] 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[J]. 地球化学, 2014, 43(4): 375-385.
- Chen B, Yang R, Liu Z H, 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 [J]. Geochimica, 2014, 43(4): 375-385.
- [9] 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 广西官村岩溶溪流中生物地球化学控制的 DIC 和 NO_3^- 昼夜变化研究[J]. 地质学报, 2016, 90(8): 1965-1976.
- Zhang T, Pu J B, Yuan D X, et al. Biogeochemical controls on daily cycling of DIC and NO_3^- of Guancun karst stream in Guangxi [J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(8): 1965-1976.
- [10] 章程. 岩溶区河流水化学昼夜变化与生物地球化学过程[J]. 中国岩溶, 2015, 34(1): 1-8.
- Zhang C. Diel aqueous chemistry and biogeochemical processes in streams of karst areas [J]. Carsologica Sinica, 2015, 34(1): 1-8.
- [11] 邓自强, 林玉石, 张美良, 等. 桂林地质构造与岩溶地貌发育的时序关系[J]. 中国岩溶, 1986, 5(4): 289-296.
- Deng Z Q, Lin Y S, Zhang M L, et al. Time-sequence relationship between geological structures and development of karst features in Guilin area [J]. Carsologica Sinica, 1986, 5(4): 289-296.

- [12] 韩耀全, 周解, 吴祥庆. 漓江的自然地理与水质调查[J]. 广西水产科技, 2007, (2): 8-16.
- [13] 黄家城. 桂林漓江志[M]. 南宁: 广西人民出版社, 2004.
- [14] Reiskind J B, Berg R H, Salvucci M E, *et al.* Immunogold localization of primary carboxylases in leaves of aquatic and $A C_3-C_4$ intermediate species[J]. *Plant Science*, 1989, **61**(1): 43-52.
- [15] Magnin N C, Cooley B A, Reiskind J B, *et al.* Regulation and localization of key enzymes during the induction of Kranz-less, C_4 -type photosynthesis in *Hydrilla verticillata* [J]. *Plant Physiology*, 1997, **115**(4): 1681-1689.
- [16] Liu Y, Liu Z H, Zhang J L, *et al.* Experimental study on the utilization of DIC by *Oocystis solitaria* Witttr and its influence on the precipitation of calcium carbonate in karst and non-karst waters[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2010, **25**(1): 21-26.
- [17] 章程, 肖琼, 苗迎, 等. 广西桂林漓江典型河段水化学昼夜动态变化及其对岩溶碳循环的影响[J]. 地球学报, 2018, **39**(5): 613-621.
Zhang C, Xiao Q, Miao Y, *et al.* Day and night aqueous chemical changes and their impact on karst carbon cycle at typical monitoring sites of the Lijiang river, Guilin, Guangxi[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2018, **39**(5): 613-621.
- [18] Gammons C H, Babcock J N, Parker S R, *et al.* Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage[J]. *Chemical Geology*, 2011, **283**(1-2): 44-55.
- [19] 原雅琼. 水生光合生物对漓江流域水化学和岩溶碳汇的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
Yuan Y Q. Impacts of aquatic organisms on hydrochemical characteristics and karst carbon sink in Lijiang basin [D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [20] 吴沿友, 邢德科, 刘莹. 植物利用碳酸氢根离子的特征分析[J]. 地球与环境, 2011, **39**(2): 273-277.
Wu Y Y, Xing D K, Liu Y. The characteristics of bicarbonate used by plants[J]. *Earth and Environment*, 2011, **39**(2): 273-277.
- [21] Han G L, Tang Y, Wu Q X. Hydrogeochemistry and dissolved inorganic carbon isotopic composition on karst groundwater in Maolan, southwest China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, **60**(4): 893-899.
- [22] Aravena R, Schiff S L, Trumbore S E, *et al.* Evaluating dissolved inorganic carbon cycling in a forested lake watershed using carbon isotopes [J]. *Radiocarbon*, 1992, **34**(3): 636-645.
- [23] De Montety V, Martin J B, Cohen M J, *et al.* Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river [J]. *Chemical Geology*, 2011, **283**(1-2): 31-43.
- [24] Tobias C, Böhlke J K. Biological and geochemical controls on diel dissolved inorganic carbon cycling in a low-order agricultural stream: implications for reach scales and beyond[J]. *Chemical Geology*, 2011, **283**(1-2): 18-30.
- [25] Falkowski P G, Raven J A. *Aquatic photosynthesis* [M]. Princeton: Princeton University Press, 2007.
- [26] Pawellek F, Veizer J. Carbon cycle in the upper Danube and its tributaries: $\delta^{13}C_{DIC}$ constraints [J]. *Israel Journal of Earth Sciences*, 1994, **43**(3): 187-194.
- [27] 贾国东, 陈法锦, 邓文锋. 北江河水溶解无机碳同位素的季节变化[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2012, **37**(2): 365-369.
Jia G D, Chen F J, Deng W F. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon isotope in the Beijiang river[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2012, **37**(2): 365-369.
- [28] Blum J D, Gazis C A, Jacobson A D, *et al.* Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline series[J]. *Geology*, 1998, **26**(5): 411-414.
- [29] Horton T W, Chamberlain C P, Fantle M, *et al.* Chemical weathering and lithologic controls of water chemistry in a high-elevation river system: Clark's Fork of the Yellowstone River, Wyoming and Montana[J]. *Water Resources Research*, 1999, **35**(5): 1643-1655.
- [30] Barth J A C, Cronin A A, Dunlop J, *et al.* Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin; evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland) [J]. *Chemical Geology*, 2003, **200**(3-4): 203-216.
- [31] 于正良, 杨平恒, 赵瑞一, 等. 春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1263-1269.
Yu Z L, Yang P H, Zhao R Y, *et al.* Influences of biological processes on geochemical characteristics: an example of a mountain karst pool in spring season [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1263-1269.
- [32] 莫雪, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 亚热带典型岩溶区地表溪流溶解无机碳昼夜变化特征及其影响因素[J]. 第四纪研究, 2014, **34**(4): 873-880.
Mo X, Pu J B, Yuan D X, *et al.* Diel variation and influence factors of dissolved inorganic carbon in a surface creek fed by a karst subterranean stream in subtropical area, SW China[J]. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(4): 873-880.
- [33] 吕保樱, 刘再华, 廖长君, 等. 水生植物对岩溶水化学日变化的影响——以桂林岩溶水文地质试验场为例[J]. 中国岩溶, 2006, **25**(4): 335-340.
Lu B Y, Liu Z H, Liao C J, *et al.* The influence of aquatic plants on diurnal variations of hydrochemistry in karst system—a case in the Guilin karst experimental site [J]. *Carsologica Sinica*, 2006, **25**(4): 335-340.
- [34] 袁道先. “岩溶作用与碳循环”研究进展[J]. 地球科学进展, 1999, **14**(5): 425-432.
Yuan D X. Progress in the study on karst processes and carbon cycle[J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, **14**(5): 425-432.
- [35] Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(9): 1053-1058.
- [36] Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, **99**(3-4): 162-172.
- [37] Liu Z H, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H_2O -carbonate- CO_2 -aquatic phototroph interaction on land [J]. *Science Bulletin*, 2015, **60**(2): 182-191.
- [38] 李亮, 胡刚, 曹建华, 等. 潮田河典型河流断面水化学日变化及光合作用固定 HCO_3^- 碳量估算[J]. 工业安全与环保, 2016, **42**(9): 86-90.
Li L, Hu G, Cao J H, *et al.* Hydrochemical daily variations of the typical river section in Chaotian river and the carbon sequestration estimation of HCO_3^- on photosynthesis [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2016, **42**(9): 86-90.

- [39] 王培, 曹建华, 邵景力. 典型水生植物对岩溶水生生态系统无机碳稳定性影响研究[J]. 地球学报, 2017, **38**(S1): 51-54.
Wang P, Cao J H, Shao J L, *et al.* Effects of typical aquatic plants on the stability of inorganic carbon in karst aquatic ecosystem[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2017, **38**(S1): 51-54.
- [40] Odum H T. Primary production in flowing waters[J]. Limnology and Oceanography, 1956, **1**(2): 102-117.
- [41] Caffrey J M. Production, respiration and net ecosystem metabolism in U. S. estuaries[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2003, **81**(1-3): 207-219.
- [42] Marcarelli A M, Van Kirk R W, Baxter C V. Predicting effects of hydrologic alteration and climate change on ecosystem metabolism in a western U. S. river[J]. Ecological Applications, 2010, **20**(8): 2081-2088.
- [43] Demars B O L, Thompson J, Manson J R. Stream metabolism and the open diel oxygen method: principles, practice, and perspectives[J]. Limnology and Oceanography Methods, 2015, **13**(7): 356-374.
- [44] Pu J B, Li J H, Khadka M B, *et al.* In-stream metabolism and atmospheric carbon sequestration in a groundwater-fed karst stream[J]. Science of the Total Environment, 2017, **579**: 1343-1355.

《环境科学》连续 7 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2018 年 12 月 17 日, 中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2018 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果. 《环境科学》荣获“2018 中国最具国际影响力学术期刊”称号, 是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊, 也是自首次评选以来连续 7 次获此殊荣. 评选以期刊国际影响力指数进行排序, 遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.

CONTENTS

Contribution Assessment of Meteorology Conditions and Emission Change for Air Quality Improvement in Beijing During 2014-2017	YIN Xiao-mei, LI Zi-ming, XIONG Ya-jun, <i>et al.</i>	(1011)
Using Multiple Linear Regression Method to Evaluate the Impact of Meteorological Conditions and Control Measures on Air Quality in Beijing During APEC 2014	LI Ying-ruo, WANG Jun-xia, HAN Ting-ling, <i>et al.</i>	(1024)
Source Apportionment of PM _{2.5} in Suburban Area of Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	WANG Tong, HUA Yang, XU Qing-cheng, <i>et al.</i>	(1035)
Fine Particulate Matter Source Profile of Typical Industries in Sichuan Province	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, XIONG Wen-peng, <i>et al.</i>	(1043)
Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM _{2.5} During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City	ZHAO Xue-yan, YANG Wen, WANG Jing, <i>et al.</i>	(1052)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Heating and Non-heating Periods in Shenyang	ZHANG Xian, TIAN Sha-sha, LIU Ying-ying, <i>et al.</i>	(1062)
Interannual Variation of Metal Elements and Water-Soluble Ions in PM _{2.5} During Wintertime in Xinxiang and Their Source Apportionment	YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(1071)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient PM _{2.5} During Four Seasons in Yantai City	LIU Tong, WANG Xiao-jun, CHEN Qian, <i>et al.</i>	(1082)
Day-night Characteristics of Humic-like Substances in PM _{2.5} During Winter in Changzhou	GU Yuan, LI Qing, HUANG Wen-qian, <i>et al.</i>	(1091)
Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Waste Dismantling Plant, Northwest China	CAO Hong-mei, ZHAO Liu-yuan, MU Xi, <i>et al.</i>	(1101)
Analysis of a Pollution Process in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Satellite and Surface Observations	QIU Yun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(1111)
Spatial-temporal Variation of Ozone Concentration and Its Driving Factors in China	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1120)
Ozone Spatial-temporal Distribution and Trend over China Since 2013: Insight from Satellite and Surface Observation	ZHANG Qian-qian, ZHANG Xing-ying	(1132)
Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan	WANG Qiao-li, DONG Min-li, LI Su-jing, <i>et al.</i>	(1143)
Establishment of VOCs Emissions Factor and Emissions Inventory from Using of Architectural Coatings in China	GAO Mei-ping, SHAO Xia, NIE Lei, <i>et al.</i>	(1152)
Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone	HUANG Ya-juan, CAO Gang, ZHU Rong-shu, <i>et al.</i>	(1163)
Inventory and Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emission from Agriculture and Animal Husbandry in Lanzhou City	LI Shi-xue, GUO Wen-kai, HE Xin, <i>et al.</i>	(1172)
Analysis of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics and Vapor Sources of Event-based Precipitation in Chengdu	HU Yue, LIU Guo-dong, MENG Yu-chuan, <i>et al.</i>	(1179)
Diffusive CO ₂ Flux Across the Water-air Interface of Reclaimed Shrimp Ponds in the Minjiang River Estuary Based on the TBL Model	ZHANG Yi-fei, YANG Ping, ZHAO Guang-hui, <i>et al.</i>	(1188)
Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea	LIU Zhao-bing, LIANG Wen-jian, QIN Li-ping, <i>et al.</i>	(1198)
Sources, Characteristics and Transformation Dynamics of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Silin Reservoir	LAO Xin-yu, YUAN Jie, LIU Yu, <i>et al.</i>	(1209)
Microplastic Pollution of the Beaches in Xiamen Bay, China	LIU Qi-ming, LIANG Hai-tao, XI Gui-li, <i>et al.</i>	(1217)
Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring	WANG Qi-gang, XIAO Qiong, ZHAO Hai-juan, <i>et al.</i>	(1222)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River	HE Jin, ZHANG You-kuan, ZHAO Yu-qing, <i>et al.</i>	(1236)
Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City	WU Di, YIN Hong-ling, LI Shi-ping, <i>et al.</i>	(1245)
Community Structure and Predictive Functional Analysis of Surface Water Bacterioplankton in the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Fei, TIAN Wei, SUN Feng, <i>et al.</i>	(1252)
Influence of Cyanobacterial Blooms on Denitrification Rate in Shallow Lake Taihu, China	LIU Zhi-ying, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i>	(1261)
Assessment of Ecosystem Health of an Urban River Based on the Microbe Index of Biotic Integrity (M-IBI)	SU Yao, XU Yu-xin, AN Wen-hao, <i>et al.</i>	(1270)
Influences of Biochar Application on Root Aerenchyma and Radial Oxygen Loss of <i>Acorus calamus</i> in Relation to Subsurface Flow in a Constructed Wetland	HUANG Lei, LIANG Yin-kun, LIANG Yan, <i>et al.</i>	(1280)
Pollution Load Characteristics of Runoff from Urban Roofs of Different Materials	HE Hu-bin, CHEN Cheng, LIN Yu-qing, <i>et al.</i>	(1287)
Preparation of BiOCl-(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Photocatalyst and a Mechanism for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i>	(1295)
High Efficiency Removal of 1,2-Dichloroethane from Groundwater by Microscale Zero-valent Iron Combined with Biological Carbon Source	WU Nai-jin, SONG Yun, WEI Wen-xia, <i>et al.</i>	(1302)
Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite	DEND Man-jun, WANG Xue-jiang, CHENG Xue-jun, <i>et al.</i>	(1310)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar	YI Man, LI Ting-ting, LI Hai-hong, <i>et al.</i>	(1318)
Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution	CHENG Yang, SHEN Qi-bin, LIU Zi-dan, <i>et al.</i>	(1328)
Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hydrodynamic Disturbance Conditions	YU Yang, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1337)
Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant	WANG Da-peng, ZHANG Xian, YAN Chang-zhou	(1347)
Assessing Performance of Pollutant Removal from Municipal Wastewater by Physical and Chemical Methods Based on Membranes	XU Ting, LI Yong, ZHU Yi-jia, <i>et al.</i>	(1353)
Effect of Influent Ammonia Concentration on a Biological Phosphorus Removal Granules System	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(1360)
Start-up and Performance Recovery of Granular Sludge for Phosphorus Removal and Nitrification	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1367)
Realization of Short-cut Nitrification in a CAST Process at High Temperature and Its Phosphorus Removal Performance	MA Juan, YANG Rui-chun, YU Xiao-jun, <i>et al.</i>	(1375)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Low C/N Municipal Wastewater Treated by a SPNDR System with Different Aeration and Aerobic Times	YUAN Meng-fei, YU De-shuang, GONG Xiu-zhen, <i>et al.</i>	(1382)
ABR Decarbonization-Nitrosation Coupled with ANAMMOX to Treat Municipal Wastewater	LI Tian, CAO Jia-wei, XIE Feng-lian, <i>et al.</i>	(1390)
Start-up Performance and Sludge Characteristics of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System with Granular Sludge at Low Ammonia Nitrogen Concentration at Room Temperature	XIE Lu-lin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(1396)
ANAMMOX Reactor with Two Kinds of Inoculated Sludge: Start-up and Kinetics Characteristics	REN Jun-yi, CHEN Lin-yi, LI Hui-chun, <i>et al.</i>	(1405)
Operation Characteristics of the Biofilm CANON Reactor During the Temperature Reduction Process	FU Kun-ming, LIAO Min-hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i>	(1412)
Nitrogen Removal Characteristics and Analysis of Microbial Community Structure in an IEM-UF Simultaneous Separation and Denitrification System	LIU Zi-qi, ZHANG Yan, MA Xiang-shan, <i>et al.</i>	(1419)
Effect of Temperature on the Activity Kinetics of <i>Nitrobacter</i>	YU Xue, SUN Hong-wei, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(1426)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Based on Microwave Pretreatment Combined with Zero Valent Iron	NIU Yu-tong, LIU Ji-bao, MA Shuang, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Environmental Factors on Tetracyclines and Macrolides Resistance Genes in Cattle Manure Composting Systems	PENG Jing, WANG Ke, GU Yue, <i>et al.</i>	(1439)
Effect of Environmental Factors on Variation Characteristics of Soil Microbial Respiration and Its Temperature Sensitivity	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li	(1446)
Response of Soil Respiration and Its Components to Simulated Acid Rain in a Typical Forest Stand in the Three Gorges Reservoir Area	LI Yi-fan, WANG Yu-jie, WANG Bin, <i>et al.</i>	(1457)
Effects of Fertilization on the Nitrogen Residual Amounts and Leaching from Citrus Orchard Soil in the Three Gorges Reservoir Area	WANG Tian, HUANG Zhi-lin, ZENG Li-xiong, <i>et al.</i>	(1468)
Microbial Carbon Source Metabolic Profile in Rice Rhizosphere and Non-rhizosphere Soils with Different Long-term Fertilization Management	NING Zhao, CHENG Ai-wu, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(1475)
Characterization of Soil Organic Carbon Mineralization Under Different Gradient Carbon Loading in Paddy Soil	TONG Yao-yao, WANG Ji-fei, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(1483)
Soil Organic Carbon Distribution and Components in Different Plant Communities Along a Water Table Gradient in the Huixian Karst Wetland in Guilin	XU Guang-ping, LI Yan-qiong, SHEN Yu-yi, <i>et al.</i>	(1491)
Distribution of Organic Carbon in Soil Aggregates from Four Kinds of Forest Vegetation on Jinyun Mountain	WANG Fu-hua, LÜ Sheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(1504)
Review of Research on the Impacts of Atmospheric Pollution on the Health of Residents	QIN Yao-chen, XIE Zhi-xiang, LI Yang	(1512)