

学校编码: 10384

密级

学号: 22320121151300

廈門大學

硕士学位论文

九龙江干流-河口水体溶解无机碳含量及其  
碳稳定同位素地球化学特征

The Concentration and Carbon Isotope Characteristics of  
Dissolved Inorganic Carbon in Jiulong River Tributaries and  
Estuary

梁翠翠

指导教师姓名: 陈志刚助理教授

尹希杰副研究员

专业名称: 海洋化学

论文提交日期: 2015年5月

论文答辩时间: 2015年5月

2015年5月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学,国家海洋局第三海洋研究所海洋地质与海岸环境开放实验室)课题(组)的研究成果,获得(厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学,国家海洋局第三海洋研究所海洋地质与海岸环境开放实验室)课题(组)经费或实验室的资助,在(厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学,国家海洋局第三海洋研究所海洋地质与海岸环境开放实验室)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 目录

|  |     |
|--|-----|
| 摘要.....                                      | I   |
| Abstract.....                                | III |
| 第一章 绪论.....                                  | 1   |
| 1.1 溶解无机碳的生物地球化学循环.....                      | 1   |
| 1.1.1 稳定碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) ..... | 1   |
| 1.1.2 碳同位素分馏.....                            | 2   |
| 1.1.3 河流溶解无机碳循环概况 .....                      | 3   |
| 1.1.4 河口溶解无机碳循环概况 .....                      | 5   |
| 1.2 国内外研究进展.....                             | 6   |
| 1.2.1 国外研究进展.....                            | 6   |
| 1.2.2 国内研究进展.....                            | 9   |
| 1.3 研究目的和意义.....                             | 10  |
| 第二章 研究区域概况及样品采集.....                         | 12  |
| 2.1 研究区域概况 .....                             | 12  |
| 2.1.1 自然地理及水文概况 .....                        | 12  |
| 2.1.2 人类活动影响概况.....                          | 13  |
| 2.2 样品采集 .....                               | 13  |
| 2.2.1 干流样品的采集 .....                          | 14  |
| 2.2.2 河口样品的采集.....                           | 15  |
| 第三章 样品处理及分析.....                             | 18  |
| 3.1 DIC 含量及其稳定碳同位素分析.....                    | 18  |
| 3.2 POC 和 PON 及其稳定同位素分析.....                 | 19  |
| 第四章 西溪和北溪表层水 DIC 和 POC 地球化学特征.....           | 22  |
| 4.1 表层水体 DIC 及其稳定同位素分布和控制因素.....             | 22  |
| 4.1.1 表层水环境理化因子特征 .....                      | 22  |
| 4.1.2 表层水体 DIC 及其碳同位素的分布特征 .....             | 24  |
| 4.1.3 表层水体 DIC 及其同位素时空变化影响因素 .....           | 28  |
| 4.1.4 表层水体 DIC 的物源分析 .....                   | 29  |
| 4.2 悬浮颗粒物 POC 和 PON 及其稳定同位素的分布和影响因素.....     | 32  |
| 4.2.1 悬浮颗粒物 POC 及其稳定同位素分布特征 .....            | 32  |
| 4.2.2 悬浮颗粒物 PON 及氮同位素分布特征 .....              | 35  |
| 4.2.3 悬浮颗粒物有机质 C/N 的分布特征 .....               | 37  |
| 4.2.4 九龙江干流 POC 及其碳同位素时空变化影响因素.....          | 39  |
| 4.2.5 九龙江干流 POC 的物源分析.....                   | 39  |
| 4.3 本章小结 .....                               | 41  |
| 第五章 九龙江河口区 DIC 和 POC 地球化学特征.....             | 44  |

|   |           |
|---|-----------|
| 5.1 表层水体 DIC 及其稳定同位素分布和影响因素.....                                      | 44        |
| 5.1.1 九龙江河口表层水体理化因子分析 .....   | 44        |
| 5.1.2 九龙江河口表层水体 DIC 及其同位素的分布特征.....                                   | 44        |
| 5.1.3 九龙江河口表层水体 DIC 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 影响因素分析 ..... | 46        |
| 5.2 九龙江河口水体 POC 和 PON 及其稳定同位素分布和影响因素 .....                            | 50        |
| 5.2.1 九龙江河口水体 POC 及其同位素分布特征 .....                                     | 50        |
| 5.2.2 九龙江河口水体 PON 及其同位素分布特征 .....                                     | 52        |
| 5.2.3 九龙江河口水体颗粒有机质 C/N 分布特征.....                                      | 53        |
| 5.2.4 悬浮颗粒物 POC 及其稳定同位素影响因素分析 .....                                   | 54        |
| 5.2.5 表层水体悬浮颗粒物 POC 的来源分析.....  | 56        |
| 5.3 本章小结 .....  | 57        |
| <b>第六章 结论与展望</b> .....  | <b>59</b> |
| 6.1 主要结论 .....  | 59        |
| 6.2 不足与展望.....  | 61        |
| 参考文献 .....  | 62        |
| 致谢.....   | 70        |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Contents

|   |     |
|---|-----|
| <b>Abstract in Chinese</b> .....  | I   |
| <b>Abstract in English</b> .....  | III |
| <b>Chapter 1 Introduction</b> .....   | 1   |
| <b>1.1 Biogeochemical dissolved inorganic carbon cycle</b> .....  | 1   |
| 1.1.1 Stable carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) .....   | 1   |
| 1.1.2 Carbon isotope fractionation .....  | 2   |
| 1.1.3 Carbon cycle in river.....  | 3   |
| 1.1.4 Carbon cycle in estuary .....   | 5   |
| <b>1.2 Domestic and abroad research progresses</b> .....  | 6   |
| 1.2.1 Abroad research progresses .....  | 6   |
| 1.2.2 Domestic research progresses .....  | 9   |
| <b>1.3 Objectives of this thesis</b> .....  | 10  |
| <b>Chapter 2 Study area and sampling</b> .....  | 12  |
| <b>2.1 Introduction to study area</b> .....   | 12  |
| 2.1.1 Physical geography and hydrologic character .....   | 12  |
| 2.1.1 Physical geography and hydrologic character .....   | 13  |
| <b>2.2 Sampling</b> .....   | 13  |
| 2.2.1 Sampling in tributaries.....  | 14  |
| 2.2.2 Sampling in the estuary .....   | 15  |
| <b>Chapter 3 Sample pretreatment and analysis</b> .....   | 18  |
| <b>3.1 DIC and <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}</math> Analysis</b> .....   | 18  |
| <b>3.2 POC, PN, <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}</math> and <math>\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}}</math> Analysis</b> .....  | 19  |
| <b>Chapter 4 Characteristics of DIC and <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}</math> of West River and North River</b> .....   | 22  |
| <b>4.1 Distribution characteristics and control factors of DIC and <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}</math></b> .....  | 22  |
| 4.1.1 Physical and chemical factors analysis .....  | 22  |
| 4.1.2 Distribution characteristics of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....  | 24  |
| 4.1.3 Control factors of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....   | 28  |
| 4.1.4 Source of DIC analysis .....  | 29  |
| <b>4.2 Distribution characteristics and control factors of POC, PN, <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}</math> and <math>\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}}</math></b> ..... | 32  |
| 4.2.1 Distribution characteristics of POC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ .....  | 32  |
| 4.2.2 Distribution characteristics of PON and $\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}}$ .....  | 35  |
| 4.2.3 Distribution characteristics of C/N.....  | 37  |
| 4.2.4 Control factors of POC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ .....   | 39  |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2.5 Source of POC analysis .....  | 39        |
| <b>4.3 Summary .....</b>  | <b>41</b> |
| <b>Chapter 5 Characteristics of DIC and POC of Jiulong River estuary</b>  |           |
| .....   | 44        |
| <b>5.1 Distribution characteristics and control factors of DIC and <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}</math> .....</b>  | <b>44</b> |
| 5.1.1 Physical and chemical factors analysis .....  | 44        |
| 5.1.2 Distribution characteristics of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....  | 44        |
| 5.1.3 Control factors of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....   | 46        |
| <b>5.2 Distribution characteristics and influencing factors of POC, PON, <math>\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}</math> and <math>\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}}</math>.....</b> | <b>50</b> |
| 5.2.1 Distribution characteristics of POC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ .....  | 50        |
| 5.2.2 Distribution characteristics of PON and $\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}}$ .....  | 52        |
| 5.2.3 Distribution characteristics of C/N.....  | 53        |
| 5.2.4 Control factors of POC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ .....   | 54        |
| 5.2.5 Source of POC analysis .....  | 56        |
| <b>5.3 Summary.....</b>   | <b>57</b> |
| <b>Chapter 6 Conclusions and Outlook .....</b>  | <b>59</b> |
| <b>6.1 Main conclusions.....</b>  | <b>59</b> |
| <b>6.2 Problems and prospect .....</b>  | <b>61</b> |
| <b>References.....</b>  | <b>62</b> |
| <b>Acknowledgement.....</b>   | <b>70</b> |

## 摘要

碳是重要的生源要素，以各种形态贯穿生命全过程；碳循环是生态系统最重要的物质循环之一。本研究应用稳定同位素技术，以九龙江干流西溪、北溪和河口区域为研究对象，对西溪、北溪及九龙江河口区进行了一个水文年的季节性采样调查，分析了表层水体中溶解无机碳含量及其碳稳定同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )、悬浮颗粒物有机碳氮含量及稳定同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}}$ )，并结合其它相关的水体理化参数对九龙江干流至河口区水体溶解无机碳和颗粒有机碳及其碳稳定同位素的时空变化规律及环境控制因素进行了初步探讨，得出以下结论：

1. 西溪表层水体 DIC 平均浓度季节变化为：春季 > 夏季 > 秋季，并且下游水体 DIC 浓度高于上游；北溪表层水体 DIC 平均浓度的季节变化为：春季 > 夏季 > 秋季，在空间分布上与西溪变化趋势相反，三个季节北溪上游水体 DIC 浓度均高于下游；表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  平均值季节变化为：春季 > 秋季 > 夏季，在空间上表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值从上游到下游表现为增加的趋势。西溪、北溪表层水体 DIC 浓度春季相近，没有明显差异；夏秋季北溪明显大于西溪，均为春季大于夏秋季。空间分布上，西溪从上游到下游表层水体 DIC 浓度逐渐升高，北溪正好相反。表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值北溪大于西溪，均为夏季明显变轻。空间分布上，北溪从上游到下游  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值逐渐偏正，西溪没有明显趋势。

2. 西溪、北溪表层水体 DIC 含量变化趋势均与各自流域碳酸盐岩/硅酸盐岩分布格局一致，受碳酸盐岩风化控制；夏季九龙江流域处于丰水期，降雨量较大，大量陆源有机质汇入河道，并在运移过程中氧化分解释放轻碳；高温多雨的湿热环境，植被有机质快速传递给土壤有机质，土壤含水率最高，土壤微生物呼吸作用增强使水岩作用充分，硅酸盐矿物溶解速率增强。这些过程均会使  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  负向偏移。造成夏季  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值降低。夏季径流冲淡水稀释作用又会使 DIC 浓度降低，低于春季。利用端元分析法分析 DIC 的物源，结果表明西溪表层水体 DIC 来自土壤  $\text{CO}_2$  的份额春季为 26.9 %~44.6 %，均值为 35.8 %；夏季为 36.9 %~51.9 %，均值为 44.2 %；秋季为 29.9 %~52.3 %，均值为 39.6 %。北溪表层水体 DIC 来自土壤  $\text{CO}_2$  的份额春季为 15.2 %~38.6 %，均值为 27.7 %；夏季为 32.9 %~48.0 %，均值为 38.2 %；秋季为 30.7 %~38.8 %，均值为 33.9 %。

3. 九龙江河口区表层水体 DIC 平均浓度的季节变化为：春季 > 冬季 > 秋季 >



夏季，在空间上表层水体 DIC 浓度由河口向外海逐渐升高；表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值秋冬季相对春夏季偏正，季节变化较小，空间上四个季节表层水体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值由河口向外海逐渐偏正。

4. 九龙江河口区 DIC 及碳同位素与盐度具有很好的相关性，主要受控于河水、海水混合作用的影响，春季水体还受浮游植物光合作用和水气交换的影响；夏、秋、冬季还受到有机质的氧化分解和生物呼吸作用的影响。九龙江河口区溶解无机碳陆源输入主要来自干流西溪和北溪，DIC 含量及同位素季节分布与西溪和北溪大致相同。

**关键词：**九龙江流域；溶解无机碳；碳同位素；颗粒有机质；九龙江河口

## Abstract

Carbon as the key element of life, exists throughout the whole process of life in various forms. Carbon cycle is one of the most important biogeochemical cycles. In this paper, we chose Jiulong River watershed as the research area. Samples had been collected in West River, North river and Jiulong river estuary in one year, analyzed for the concentration of DIC and POC as well as the value of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ . According to our analysis of carbon stable isotopic composition and physicochemical parameters, we discussed the temporal and spatial variations of DIC, POC,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$  as well as the mechanism of carbon cycle. The following conclusions:

1. There were obvious seasonal variations on the average DIC concentration of surface water in West River. Seasonal changes in average DIC concentration showed: spring > summer > autumn. The DIC concentration of surface water increased along the river. Seasonal changes in average value of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  showed: spring > autumn > summer. There was no obvious characteristics in the spatial distribution of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Seasonal changes in average DIC concentration of surface water in West River showed: spring > summer > autumn. The DIC concentration of surface water decreased along the river. Seasonal changes in average value of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  showed: spring > autumn > summer. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of surface water increased along the river. There is no significant difference in DIC concentration of West River and North River in spring. In summer and autumn, DIC concentration of North River is greater than that of West River. The spatial distribution of DIC concentration in West River is increased from upstream to downstream and that of North River is opposite. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values of North River is more than that of West River. They are significantly lighter in summer. The spatial distribution of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values of North River was gradually biased from upstream to downstream. There was no clear trend in West River.
2. The change trend of the DIC concentration of surface water in North River and West River is consistent with the basin carbonate and silicate rock distribution pattern, controlled by the weathering of carbonate rocks. In summer, large rainfall,

large amount of terrigenous organic matter importing the river and oxidated in the transport process would produce lighter carbon. In hot and humid environment, vegetation organic matter would rapidly transfer to the soil organic matter and soil moisture would be high. These would enhance the silicate mineral dissolution. These processes were made to be  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values negative offset. The large rainfall would make the DIC concentration decreased. We analyzed the source of DIC, the results show that DIC of surface water from West River have 26.9 %~44.6 % ,averaged 35.8 % in spring, 36.9 %~51.9 % , averaged 44.2 % in summer and 29.9 %~52.3 % ,averaged 39.6 % in autumn from soil. DIC of surface water from North River have 15.2 %~38.6 % , averaged 27.7 % in spring, 32.9 %~48.0 % , averaged 38.2 % in summer and 30.7 %~38.8 % ,averaged 33.9 % in autumn from soil.

3. Seasonal changes in average DIC concentration of surface water in Jiulong River estuary showed: spring > winter > autumn > summer. DIC concentration of surface water increased from the estuary to the sea. There was no obvious seasonal variations in isotopic compositions. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values in autumn and winter were relatively more positive than that in spring and summer. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values increased from the estuary to the sea.
4. The concentration of DIC and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values have good correlation with salinity, mainly controlled by the mixing effect of river water and sea water. In spring water is also affected by phytoplankton photosynthesis and water vapor exchange. In other seasons, it may be affected by oxidation of organic matter and biological respiration. The terrigenous input of DIC of Jiulong River estuary mainly from West River and North River. So the DIC concentration and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values of Jiulong River estuary have the same seasonal variation with West River and North River.

**Key words:** Jiulong River; DIC; Carbon Isotope ; POC; Jiulong River Estuary

## 第一章 绪论

碳是重要的生源要素，以各种形态贯穿生命全过程；碳循环是生态系统最重要的物质循环之一<sup>[1]</sup>。地球系统碳循环就是碳元素以各种形态在大气圈、水圈、生物圈和岩石圈间相互转化和运移过程<sup>[2]</sup>。自工业革命以来，人类活动对生物圈的影响已扩展到全球，大气中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等温室气体浓度逐年增加，全球气候发生了重大改变<sup>[3,4]</sup>。过去五十年间，大气二氧化碳浓度从 315 ppm 增加到 385.2 ppm<sup>[5]</sup>。全球碳循环是当前气候变化和区域可持续发展的核心之一，也是 ICBP（国际地圈生物圈计划）、IHDP（国际全球变化人为因素变化）和 WCRP（世界气候研究计划）的主要研究方向。

海洋和陆地生态系统是地球上两个重要的碳库，河流是连接两个碳库的桥梁，成为连接全球碳循环的重要环节<sup>[6]</sup>。全球经河流入海的溶解无机碳（DIC）年总量约为  $3.8 \times 10^{14}$  g，占河流碳通量的 45 %<sup>[7]</sup>。河流中不同来源的溶解无机碳的碳稳定同位素组成存在较大区别，因此，对河流溶解无机碳稳定同位素研究是了解河水碳来源及动态变化的重要手段，是深入了解全球碳循环的关键内容，具有重要意义<sup>[8-11]</sup>。

### 1.1 溶解无机碳的生物地球化学循环

#### 1.1.1 稳定碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$ )

碳（C），原子序数为 6，相对原子质量为 12.01，位于元素周期表第二周期 IVA 族，属非金属元素。碳元素是最重要的生源要素，是维系生物圈结构的基础，是全球生物地球化学循环的核心元素。碳的存在形式有自然碳、还原碳和氧化碳三种，自然碳主要有金刚石和石墨等单体，还原碳包含煤、石油、天然气等有机化合物，氧化碳主要是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>2</sub> 和 CO 等。

碳有三种同位素 <sup>12</sup>C、<sup>13</sup>C 和 <sup>14</sup>C。<sup>14</sup>C 为放射性同位素，半衰期为 5730 年，在自然界中微量存在，多形成于大气圈中，是宇宙射线的热中子对氮作用的产物。<sup>12</sup>C 和 <sup>13</sup>C 为稳定同位素，相对丰度分别为 98.89 % 和 1.11 %。碳稳定同位素的组成通常用  $\delta^{13}\text{C}$  来表述：

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

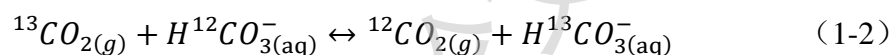
其中 <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C 为样品的 <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C 比值，<sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C 为标准的 <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C 比值。碳同位

素标准物质为PDB,是一种产于美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组美洲箭石的鞘。其“绝对”碳同位素比值  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = (11237.2 \pm 90) \times 10^{-6}$ , 定义其  $\delta^{13}\text{C} = 0\%$ 。由于PDB的 $^{13}\text{C}$ 含量较高,所以,许多有机物和无机物的碳同位素都为负值。

### 1.1.2 碳同位素分馏

由于同位素的平衡效应和动力学效应,碳在不同的物质和形态间会发生同位素分馏,从而导致 $^{13}\text{C}$ 和 $^{12}\text{C}$ 在不同物质和形态间的分布差异,即 $\delta^{13}\text{C}$ 值不同。化学平衡作用和动力学过程也控制着 $^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}$ 在不同生物体和各种无机及有机物中的含量比例,对碳的稳定同位素在各种生物地球化学循环过程中的分馏起着决定性的作用<sup>[12,13]</sup>。

当海水表层与大气交换达到平衡时,虽然没有发生化学反应,但仍会因平衡效应,产生同位素分馏,碳同位素平衡关系如下:



在强的化学键合的化合物中富集较重同位素,即 $^{13}\text{C}$ 富集于海水中的溶解无机碳中,导致海水溶解无机碳(DIC)的 $\delta^{13}\text{C}$ 比大气中 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值高很多<sup>[14]</sup>。这种分馏效应随温度升高而降低。

植物在光合作用过程中会对大气中的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 选择性吸收,从而造成碳同位素分馏。由于较轻的碳形成碳链比较重的碳形成碳链消耗能量少,所以植物更倾向于吸收较轻的碳同位素( $^{12}\text{C}$ ),各植物中 $^{13}\text{C}$ 的含量比大气 $\text{CO}_2$ 中 $^{13}\text{C}$ 的含量少的多,即 $\delta^{13}\text{C}$ 的值较低<sup>[15-23]</sup>。陆生植物按照光合作用类型不同可分为三种:C3植物、C4植物和CAM植物<sup>[24]</sup>。不同光合作用类型的植物,吸收大气中 $\text{CO}_2$ 形成有机质过程中,对碳稳定同位素的分馏模式不同,从而使形成的有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也有差异。C3植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最低,范围为-24~-40‰,平均值为-27‰;C4植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最高,范围为-9~-19‰,平均值为-12‰;CAM植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于C3植物和C4植物之间,范围为-10~-23‰,平均值为-17‰<sup>[25-26]</sup>。CAM植物很少,仅存在于凤梨科和仙人掌科中;几乎所有树种和温带植物都是C3植物,亚热带的黎科和禾本科植物是C4植物<sup>[27]</sup>。

海洋表层浮游植物通过光合作用将海水中溶解无机碳转化为有机碳,优先吸收 $^{12}\text{C}$ ,所合成有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值比海水中溶解无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值低很多,从而使海水中溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 增高,浮游植物光合作用越强,海水中溶解无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值

越高。表 1-1 列出了自然界中一些常见的含碳物质  $\delta^{13}\text{C}$  值分布范围。

表 1-1 常见含碳组分  $\delta^{13}\text{C}$  值分布范围

Tab. 1-1 The  $\delta^{13}\text{C}$  of the carbon-containing compound

| 含碳物质             | $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围 (‰) |
|------------------|---------------------------------|
| 化石燃料             | -22~-29                         |
| 大气 $\text{CO}_2$ | -6~-9                           |
| 碳酸盐岩             | 0~+5                            |
| 土壤有机物            | -10~-33                         |
| 土壤 $\text{CO}_2$ | -16~-30                         |
| C3 植物            | -22~-34                         |
| C4 植物            | -9~-16                          |
| 淡水溶解有机碳          | -21~-33                         |
| 淡水溶解无机碳          | +3~-27                          |
| 淡水颗粒有机碳          | -19~-31                         |
| 淡水藻类             | -18~-35                         |
| 海水藻类             | -15~-25                         |
| 海水溶解无机碳          | +3~-5                           |
| 海水溶解有机碳          | -20~-28                         |
| 海水颗粒有机碳          | -17~-28                         |
| 海洋沉积有机碳          | -19~-28                         |
| 甲烷氧化碳            | -45~-49                         |

### 1.1.3 河流溶解无机碳循环概况

河流是将陆地侵蚀物质输送至海洋的重要通道,是全球生物地球化学循环的关键环节,人类对陆地系统的扰动通过河流波及至海岸带及海洋系统。河流碳通量是单向的,且与化石燃料排放的碳通量、海气间的净碳通量和森林火灾排放的碳通量的数量级相同,虽然在数量上较全球碳循环其他环节的通量较小,但是要想了解人类释放的  $\text{CO}_2$  最终去向,这部分碳通量不容忽视<sup>[28,29]</sup>。

河流碳循环是河流系统中碳元素的生物地球化学循环,指流域中不同来源的

碳元素在机械、生化和人类活动等作用下以各种形式进入河流系统并随河流输移的过程。河流系统是连接陆地和海洋两大碳库的重要通道，它不仅将陆源含碳物质输移入海，还与大气进行二氧化碳交换，积极参与碳的生物地球化学循环<sup>[30,31]</sup>。河流碳主要以四种形式存在，包括溶解无机碳（DIC）、溶解有机碳（DOC）、颗粒无机碳（PIC）和颗粒有机碳（POC）。通过河流输移入海的含碳物质约 60% 以无机碳形式存在，这些无机碳主要来自于土壤、碳酸盐矿物和大气二氧化碳<sup>[8,32]</sup>。河流无机碳库是一个动态的开放系统，不仅与流域岩性、气候和河网特征等紧密相关，而且受水气界面二氧化碳交换的直接影响。河流无机碳输移入海后可以调节深海无机碳浓度并干扰“生物泵”和“溶解泵”进而影响海洋碳汇能力并影响整个气候系统<sup>[33]</sup>。

全球绝大多数河流的无机碳库均以 DIC 为主，据估计，全球经河流入海的溶解无机碳（DIC）年入海总量约为  $3.8 \times 10^{14}$  g，占河流碳通量的 45%，其中 DIC 占总碳通量的 75%<sup>[7,28]</sup>。DIC 更为积极地参与碳的生物地球化学循环，在河流无机碳库中占主导地位。

河流溶解无机碳主要以溶解态  $\text{CO}_2$ 、碳酸氢根离子（ $\text{HCO}_3^-$ ）、碳酸根离子（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）和碳酸（ $\text{H}_2\text{CO}_3$ ）四种形式存在，以  $\text{HCO}_3^-$  离子为主<sup>[34]</sup>。溶解无机碳与大气  $\text{CO}_2$  和碳酸盐矿物之间的平衡决定其组成，不同组分的浓度受河水 pH 值、温度和总溶解无机碳浓度控制<sup>[35]</sup>。河流溶解无机碳主要有三个外源，即土壤  $\text{CO}_2$ 、碳酸盐矿物和大气  $\text{CO}_2$ <sup>[8]</sup>。土壤  $\text{CO}_2$  主要来自于植物根系呼吸、有机质分解和大气  $\text{CO}_2$ ，通过两种方式进入河流系统：一种是以溶解态  $\text{CO}_2$  或其他形式随地表水或地下水直接进入河流，另一种是参与碳酸盐或硅酸盐矿物的化学风化，以  $\text{HCO}_3^-$  离子的形式进入河流系统<sup>[39]</sup>。碳酸盐矿物除了  $\text{CO}_2$  参与的化学风化外，还可以在其它天然酸或有机酸作用下分解产生  $\text{HCO}_3^-$  离子进入河流系统<sup>[37-38]</sup>。水-气界面大气  $\text{CO}_2$  侵入、河流有机质分解产生的  $\text{CO}_2$  都会提高河流溶解无机碳浓度。

不同水源汇入、生物吸收和释放以及水-气界面  $\text{CO}_2$  交换等一系列碳的输入输出过程都会对河流溶解无机碳库产生影响，不仅影响 DIC 的浓度，碳同位比值也会随着各种形式碳的相互转化发生分馏（图 1-1）。

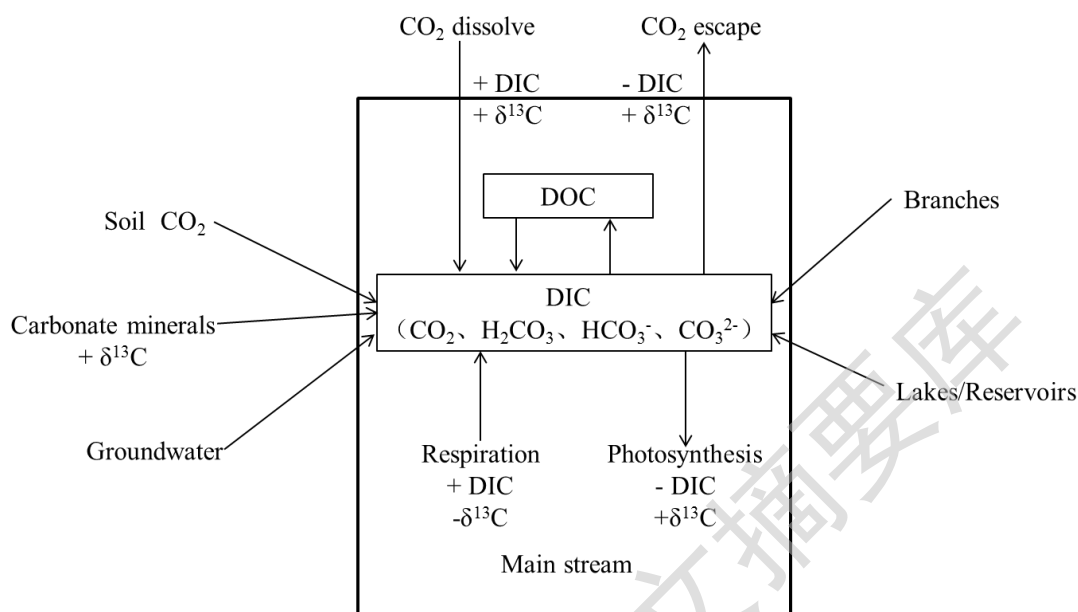


图 1-1 河流 DIC 含量及其碳同位素变化示意图

Fig. 1-1 Schema of changes in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and DIC content

#### 1.1.4 河口溶解无机碳循环概况

陆源物质通过河流在河口区汇入海洋，河口碳循环是全球生物地球化学循环不可或缺的一部分，是全球碳通量变化研究的重要一环。通过河流输入海洋的碳在河口区域经历一系列的生物地球化学循环（图 1-2），有机碳氧化分解，生物的呼吸作用，颗粒无机碳的溶解等会释放  $\text{CO}_2$ ，使河口成为碳“源”；或在季节和径流变化时通过植物的光合作用，颗粒无机碳沉降等吸收  $\text{CO}_2$ ，使河口成为碳“汇”。河口在全球碳循环中充当的角色，是海洋和气候学家一直关注的重要问题之一。通过测量河口、边缘海水体中溶解无机碳及其稳定同位素组成，可以探讨河口碳的来源、归宿和碳通量等问题。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.