# 水生植物与水气界面气体交换对

## 岩溶泉水化学及碳循环影响

赵瑞一<sup>1,2</sup>黄淑卿<sup>1</sup>张月明<sup>3</sup>张喻翔<sup>1</sup>刘畅<sup>1</sup>李芷汀<sup>41</sup>

(1. 重庆交通大学 建筑与城市规划学院, 重庆 400074;

2. 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004;

3. 淮安市水利勘察设计研究院有限公司, 江苏 淮安 223001;

## 4. 重庆人文科技学院, 重庆 401524)

【摘 要】:为揭示水生植物光合作用及水气之间气体交换对岩溶水化学及碳循环的影响,在姜家泉沿程选取 5 个监测点,于 2017 年 12 月至 2018 年 11 月对其水化学性质进行监测。结果显示:(1)在降水较少的月份,JJQ3 的 Ca<sup>2+</sup>浓度和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度明显小于 JJQ1 和 JJQ2,并且溶解氧(D0)与电导率(EC)、Ca<sup>2+</sup>浓度、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度之间均呈负相关关 系,说明池水处水生植物光合作用将碳酸盐岩溶蚀产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化成了稳定的有机碳,从而增强了岩溶碳汇效应。 (2) JJQ4 的 Ca<sup>2+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度与 JJQ1、JJQ2 没有明显差异,但 pH 和溶解氧(D0)却明显高于 JJQ1 和 JJQ2,并且 JJQ4 处溶解无机碳的稳定碳同位素(δ<sup>13</sup>Co<sub>10</sub>)偏正于 JJQ1 和 JJQ2,这主要是跌水导致水-气之间发生了气体交换。大气中 的氧气通过曝气作用进入水中,而水中二氧化碳分压(pCO<sub>2</sub>)远高于大气,导致水中溶解的 CO<sub>2</sub>脱气。(3)姜家泉水化 学受到水生植物光合作用和水-气间气体交换的共同影响,并且在强酸参与下,CO<sub>2</sub>脱气将进一步减弱岩溶碳汇效应。 因此,为准确估算岩溶碳通量,有必要对两种作用方式进行区分。

【关键词】: 岩溶泉 碳循环 光合作用 CO2 脱气

【中图分类号】:X142【文献标识码】:A【文章编号】:1004-8227(2021)07-1695-09

全球岩溶面积达 22×10<sup>6</sup>km<sup>2</sup>,占地球陆地面积的 15%<sup>[1]</sup>,但关于岩溶作用对大气 CO<sub>2</sub>浓度的调节作用一直存在争议。这主要是由 于岩溶作用消耗的 CO<sub>2</sub>最终会因碳酸盐在海洋中沉积而返回到大气中,因此岩溶作用常被认为只是 CO<sub>2</sub>的转移过程而不是大气 CO<sub>2</sub> 的汇<sup>[2]</sup>。然而,水生生物通过光合作用可将岩溶作用产生的不稳定无机碳转化稳定的有机碳,从而使大气进入水圈的碳固化<sup>[3~6]</sup>。 许多研究运用水化学及 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>等方法计算了水生植物固定的地质风化碳量,如会仙湿地岩溶地下河补给的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>中,约 47%被水 生植物光合作用所固定<sup>[6]</sup>;洪湖湿地的地质碳汇中固定于大型水生植物中的碳约为 14534t/a<sup>[7]</sup>;长江中下游湖泊中沉水值物可固

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>作者简介: 赵瑞一(1987~), 男, 讲师, 主要研究方向为环境变化与地质生态. E-mail: swu506@163. com

**基金项目:**国家重点研发计划项目(2018YFD1100104);自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室开放课题(KDL201707); 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN201800710,KJ1600537);大学生创新创业训练项目(X201910618020)

定地质风化的 CO<sub>2</sub>约为 75×10<sup>4</sup>t/a<sup>[8]</sup>。

在昼夜监测过程中,Ca<sup>2\*</sup>浓度、HCO<sub>5</sub><sup>-</sup>浓度以及水温、pH、溶解氧(D0)等参数呈现明显的昼夜变化规律,并且水中溶解无机碳(DIC)浓度与其稳定碳同位素(δ<sup>13</sup>C<sub>DTC</sub>)成相反的变化特征,均已证实了水生植物光合作用对岩溶碳循环的影响<sup>[9,10]</sup>。水中 D0 的变化则可以定量分析水生植物的净初级生产力,从而明确水生植物对水中 DIC 的消耗量<sup>[11,12]</sup>。然而,岩溶水化学也会受到水-气之间气体交换的干扰<sup>[13,14]</sup>。水生植物光合作用和 CO<sub>2</sub>脱气作用可能导致岩溶水化学发生相似的变化,但两种作用方式对岩溶碳循环产生不同影响。即水生植物光合作用为碳汇过程,而脱气作用则为碳源过程<sup>[15]</sup>。因此,本研究以姜家泉为研究对象,并对比不同监测点之间水化学性质的差异,以区分两种作用对岩溶水化学及岩溶碳循环产生的影响,并为准确估算岩溶碳通量提供理论依据。

### 1研究区及监测点概况

姜家泉位于重庆市巴南区姜家镇,出露地层为三叠系嘉陵江组灰岩。巴南区属亚热带湿润气候,年日均气温 18.7℃,年平均降雨量 1070.2mm。在姜家泉设置 5 个监测点(图 1),其中 JJQ1 监测点位于泉水出口处。泉水由 JJQ1 流入 JJQ2 后分为地表和地下两部分,地表流注入池水中(JJQ3),池水再流经 JJQ5 点;地下流则是通过地下管道由 JJQ4 点流出。在高差方面,JJQ1 和 JJQ2 高度相近,JJQ3 与 JJQ2 高差约 6.0m;JJQ4 和 JJQ5 高度一致,与 JJQ2 高差约 12.2m。



图1研究区概况

## 2 样品采取与实验方法

2017 年 12 月~2018 年 11 月,每月进行一次取样和监测工作(JJQ5 监测工作自 2018 年 4 月开始)。用 50mL 聚乙烯塑料瓶采 集 2 瓶水样,其中一瓶加入 2 滴 1:1 优级纯硝酸酸化至 pH<2,以防止阳离子附着在瓶壁上,用赛默飞 iCAP<sup>™</sup>7200ICP-OES 等离子 体光谱仪测试 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>浓度,测试工作在长江科学院重庆分院完成;另一瓶水样用于 SO,<sup>2+</sup>、NO<sub>5</sub><sup>-</sup>和 C1<sup>-</sup>浓度测试(但目前 只获得了 2017 年 12 月~2018 年 6 月的数据),测试仪器为 Dionex<sup>™</sup>ICS-900,测试工作在西南大学岩溶环境重点实验室进行。用 50mL 棕色聚乙烯塑料瓶装满水样,在现场滴入 2 滴饱和 HgCl<sub>2</sub>后带回实验室并保存在 4℃的冰箱中以测试 δ <sup>13</sup>Corc (V-PDB)。测试 仪器为连接 GasBench 的 MAT253(美国热电公司)同位素质谱仪,分析误差<0.15‰,测试工作在自然资源部岩溶动力学重点实验室 完成。水温、pH、电导率(EC)及 D0 在现场用德国 WTW 公司生产的 Multi350i 进行测定,精度分别为 0.1℃、0.01、1µS・cm<sup>-1</sup> 和±0.5%。HCO<sub>5</sub>浓度在现场用德国产 Merck 碱度计测定,精度为 0.1mmol/L。根据监测的相关离子浓度及水参数,在 WATSPEC 软 件中计算二氧化碳分压(pCO<sub>2</sub>)和方解石饱和指数(SIc)。气象数据根据中国气象网(http://www.weather.com.cn/)每日发布的重 庆市巴南区整点天气实况进行统计。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 泉水离子浓度变化特征

各监测点的阳离子均以 Ca<sup>2+</sup>为主,占阳离子总量的 60.73%~79.06%;Mg<sup>2+</sup>次之,占阳离子总量的 15.44%~28.2%;K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>含量 较低,占阳离子总量的 3.57%~11.07%(图 2)。在整个研究期间,Ca<sup>2+</sup>浓度平均值表现为 JJQ2(106.64mg/L)>JJQ4(105.58mg/L)>J JQ1(102.62mg/L)>JJQ3(89.78mg/L)>JJQ5(89.66mg/L)。JJQ1、JJQ2 和 JJQ4 之间的 Ca<sup>2+</sup>浓度差异不大,但 JJQ3 和 JJQ5 的 Ca<sup>2+</sup>浓度在某些月份则明显低于其他监测点(图 3a)。各监测点之间 Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>浓度的差异不明显且没有明显变化规律(图 3b、c、d)。

各监测点阴离子以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为主,浓度为176.9~378.2mg/L(图 4a)。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>浓度分别为35.64~61.86mg/L、0~48.64mg/L 和 3.49~19.97mg/L(图 4b、c、d)。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度也表现出了与 Ca<sup>2+</sup>相似的变化特征,即 JJQ3 和 JJQ5 的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度在某些月份明显 小于 JJQ1、JJQ2 和 JJQ4。

#### 3.2 水生植物对岩溶水化学的影响

各监测点水参数显示,JJQ3 和JJQ5 水温变化幅度明显大于JJQ1、JJQ2 和JJQ4,EC 表现为JJQ1>JJQ2>JJQ4>JJQ3>JJQ5,而 D0 和 pH 均表现为JJQ5>JJQ3>JJQ4>JJQ1(图 5)。在 2017 年 12 月以及 2018 年 1、2、8、9、11 月,JJQ3、JJQ5 的水温与JJQ1、 JJQ2 和 JJQ4 的差异较大,而此期间JJQ3、JJQ5 的 Ca<sup>2\*</sup>浓度、HCO<sub>3</sub> 浓度和 EC 与 JJQ1、JJQ2 和 JJQ4 的差异也比较明显。泉水的 D0 与 Ca<sup>2\*</sup>浓度、HCO<sub>3</sub> 以及电导率之间呈现出了明显的负相关关系,却与 pH 呈现出了明显的正相关关系(图 6),说明泉水在池中滞 留时间较长,水生植物具有充足时间利用水中 HCO<sub>3</sub> 作为碳源进行光合作用,从而导致 JJQ3 和 JJQ5 的 Ca<sup>2\*</sup>浓度、HCO<sub>3</sub> 浓度和 EC 较低而 D0 与 pH 值较高。由于 CaCO<sub>3</sub> 优先沉淀,因此植物光合作用对 Ca<sup>2\*</sup>浓度影响较大,而对 Mg<sup>2\*</sup>、K<sup>\*</sup>和 Na<sup>\*</sup>影响较小,导致各监 测点之间 Mg<sup>2\*</sup>、K<sup>\*</sup>和 Na<sup>\*</sup>浓度差异不大。许多研究通过昼夜监测也证实尽管温度变化可能影响 pH 值和溶解的气体<sup>[16]</sup>,但水生植物 的光合作用和呼吸作用对水化学各参数产生的影响更大<sup>[17~19]</sup>。



图 2 姜家泉 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>及 K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>组成



图 3 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>浓度季节变化



图 4 HCO3<sup>-</sup>、SO4<sup>2-</sup>、NO3<sup>-</sup>、C1<sup>-</sup>浓度季节变化

在 2018 年 3~7 月以及 2018 年 10 月,各监测点之间的水温、EC、Ca<sup>2+</sup>浓度和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度差异并不明显,这可能与降水条件有关。研究区具有典型的季风气候,全年降水不平均(图 7)。降水导致泉水流速和流量增加,一方面使池水迅速被大量上游来水所取代,由于滞留时间较短,光合作用对岩溶泉水化学性质的影响被掩盖。另一方面,流速过高会抑制生物光合作用<sup>1201</sup>,导致其对岩溶泉水化学性质的影响减弱。与 Ca<sup>2+</sup>浓度、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度和 EC 不同,即使在降水较多的月份,各监测点的 DO 和 pH 仍具有明显差异。因此,除光合作用外,岩溶泉水化学性质还可能受其他因素影响。

3.3 水-气界面气体交换对水化学影响

JJQ4 和 JJQ5 位置相近,但由于 JJQ4 的泉水通过地下管道运移,缺少水生植物影响,从而导致 JJQ4 的 Ca<sup>2+</sup>浓度、HCO<sub>6</sub> 浓度 以及电导率与 JJQ1 和 JJQ2 的差异并不明显。然而 JJQ4 的 D0 却明显高于 JJQ1 和 JJQ2。D0 会随着跌水高度的增加而增加,并 且流量减少更有利于复氧<sup>[21]</sup>。JJQ4 与 JJQ2 的高差相差约 12.2m,且在降水较少的月份 JJQ4 与 JJQ2 之间 D0 的差异更加明显,说 明跌水曝氧可能是导致 JJQ4 处 D0 升高的主要原因。



图 5 各监测点温度、电导率、溶解氧和 pH 差异



图 6 溶解氧与 Ca<sup>2+</sup>浓度、HCO<sub>3</sub>浓度、电导率、pH 相关性分析



图7降水量变化

与 D0 变化特征相似, JJQ4 的 pH 也明显高于 JJQ1 和 JJQ2。岩溶水的 pH 升高往往与方解石沉淀有关<sup>[22,23]</sup>,但 JJQ4 与 JJQ1 和 JJQ2 具有相同的 Ca<sup>2\*</sup>浓度和 HCO<sub>5</sub>浓度,说明泉水在地下流动过程中并没有发生方解石沉淀。这是因为方解石沉淀通常发生在光 合作用生物附近的微环境中,在缺少光合作用生物影响下,即使 SIc大于 0,也可能不会发生方解石沉淀<sup>[14,24]</sup>。然而表 1 显示各监 测点的 pCO<sub>2</sub>明显高于大气,水体中的 CO<sub>2</sub>(g)可能通过水-气界面排向大气<sup>[25]</sup>。尽管与水生植物光合作用相比,水中 CO<sub>2</sub>脱气量较 少<sup>[26,27]</sup>,但这可能是导致 JJQ4 处 pH 升高的主要原因。

监测点	pCO <sub>2</sub> /×10 <sup>-6</sup> 范围(平均值)	SI。范围(平均值)
JJQ1	1096~22909 (6557)	-0.19~1.21(0.65)
JJQ2	1659~8317 (4954)	0.36~1.04(0.69)
JJQ3	724~1905(1414)	0.64~1.25(0.99)
JJQ4	1288~4786 (2183)	0.79~1.19(1.01)
JJQ5	537~1318(923)	0.99~1.35(1.16)

衣 1 永水 pU02 与 5
-----------------

另外,泉水的δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>也可反映水中碳的来源及运移方向<sup>[10,19]</sup>。水生植物进行光合作用时优先利用<sup>12</sup>C<sup>[28]</sup>,水-气CO<sub>2</sub>交换同样为 <sup>12</sup>C 优先逸出<sup>[39]</sup>,两种作用均会导致泉水δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>偏正。但两种作用对岩溶碳循环具有不同影响,即光合作用将水中DIC 转化为有机 碳增强了岩溶碳汇效应,而泉水CO<sub>2</sub>脱气则使岩溶作用消耗的CO<sub>2</sub>返回大气,因此有必要对以上两种影响因素进行区分。各监测 点δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>的平均值表现为JJQ5(-8.59‰)>JJQ3(-8.76‰)>JJQ4(-9.36‰)>JJQ2(-9.64‰)>JJQ1(-9.72‰)(图 8)。由于地下管道 流未受光合作用影响,JJQ4δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>偏正于JJQ2主要是因泉水运移过程中高差变化导致的CO<sub>2</sub>脱气是造成:JJQ3与JJQ2的高差小 于JJQ4与JJQ2的高差,但JJQ3的δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>偏正于JJQ4,则说明光合作用对δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>的影响强于CO<sub>2</sub>脱气对δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>的影响:JJQ5的 δ<sup>13</sup>C<sub>0tc</sub>最为偏正则是光合作用和CO<sub>2</sub>脱气共同影响造成的。与JJQ2相比,JJQ3、JJQ5的HCO<sub>3</sub>分别减少了0.63、0.81mmol/L,但 受CO<sub>2</sub>脱气影响,JJQ3和JJQ5水生植物固碳量要小于HCO<sub>3</sub>的损耗量。另外,我国西南地区酸雨较严重<sup>[30]</sup>,且为硫酸型酸雨<sup>[31]</sup>。 姜家泉各监测点的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度为35.64~61.86mg/L,与附近未受人类活动影响的柏树湾泉相似<sup>[32]</sup>,说明酸雨导致H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>参与到了岩溶 作用中。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶蚀碳酸盐岩后首先产生 CO<sub>2</sub>(q), CO<sub>2</sub>(q)溶于水后再次参与岩溶作用生成 HCO<sub>3</sub><sup>-[33]</sup>。但之前的研究发现,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶蚀碳酸盐岩产生的 CO<sub>2</sub>(q)也会直接以气体形式脱离水体<sup>[34, 35]</sup>。此部分 CO<sub>2</sub>全部来自于碳酸盐岩, CO<sub>2</sub>脱气将岩石圈的碳排放到大气圈。因此,在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等强酸参与下,姜家泉水 CO<sub>2</sub>脱气将进一步减弱岩溶碳汇效应。



图 8 δ <sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 变化特征

图 8 显示泉水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>具有明显的季节变化特征,并且各监测点的变化趋势相似。这可能是上覆土壤 CO<sub>2</sub>的 δ<sup>13</sup>C 发生变化造成的<sup>[36]</sup>。植物呼吸和土壤有机质分解是土壤 CO<sub>2</sub>的两个主要来源,但植被与土壤有机质的 δ<sup>13</sup>C 存在差异,并且在不同季节二者 对土壤 CO<sub>2</sub>的贡献不同<sup>[37]</sup>,从而导致泉水 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>随之发生变化。

### 4 结论与不足

(1)姜家泉不同监测点离子浓度及水化学性质的差异,说明水生植物光合作用将不稳定的无机碳转化为稳定的有机碳,从而加强了岩溶碳汇效应。

(2)除受水生植物影响外,水-气界面间气体交换也是影响水化学性质的重要因素。水中 CO<sub>2</sub>通过水-气界面排向大气会降低 岩溶碳汇效应。

尽管 JJQ4 和 JJQ5 位置相近,但泉水流向 JJQ4 和 JJQ5 的路径条件差异较大,并且本研究的监测工作只在白天进行,因此 未能区分光合作用固碳量及 CO2脱气量。今后工作将通过昼夜连续监测以及水-气界面 CO2通量监测,进一步定量分析各影响因素 对岩溶碳循环的影响。

#### 参考文献:

[1]MA M, GAO Y, SONG X, et al. Migration and leaching characteristics of base cation: Indicating environmental effects on soil alkalinity in a karst area[J]. Environ Science Pollution Research, 2018, 25(3):1-12.

[2]CURL R L.Carbon shifted but not sequestered[J].Science, 2012, 335(6069):655.

[3] 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): 2157-2157.

[4]LIU Z, DREYBRODT W, LIU H. Atmospheric CO2 sink:Silicate weathering or carbonate weathering?[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26:292-294.

[5]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[J]. Applied Geochemistry, 2016, 73:132-141.

[6]章程,谢运球,宁良丹,等.桂林会仙岩溶湿地典型水生植物 δ13C特征与固碳量估算[J].中国岩溶,2013,32(3):247-252.

[7] 刘波,何师意.洪湖湿地地质碳汇效应初步研究[J].资源环境与工程,2016,30(6):862-871.

[8]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(6):947-952.

[9]张陶,蒲俊兵,袁道先,等.亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究[J].环境科学,2014(8):2944-2951.

[10]ZHANG C, WANG J, PU J, et al. Bicarbonate daily variations in a karst river: The carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis[J]. Acta Geologica Sinica-English Edition, 2012, 86(4):973-979.

[11]DEMARS B O L, THOMPSON J, MANSON J R. Stream metabolism and the open dieloxygen method: Principles, practice, and perspectives[J].Limnol and Oceanogr: Methodse, 2015, 13:356-374.

[12]PU J,LI J,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.

[13]ZHANG T,LI J,PU J,et al.River sequesters atmospheric carbon and limits the CO2 degassing in karst area, southwest China[J].Science of The Total Environment, 2017, 609:92-101.

[14]MONTETY V D, MARTIN J B, COHEN M J, et al. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river[J]. Chemical Geology, 2011, 283:31-43.

[15] MARTIN J B. Carbonate minerals in the global carbon cycle[J]. Chemical Geology, 2017, 449:58-72.

[16]DRYSDALE R, LUCAS S, CARTHEW K. The influence of diurnal temperatures on the hydrochemistry of a tufa-depositing stream[J]. Hydrological Processes, 2003, 17(17):3421-3441.

[17]LOPERFIDO J V, JUST C L, SCHNOOR J L. High-frequency diel dissolved oxygen stream data modeled for variable temperature and scale[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 135 (12):1250-1256.

[18] JIANG Y, HU Y, SCHIRMER M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and δ13C of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool[J]. Journal of Hydrology -Amsterdam-, 2013, 478:157-168.

[19] 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.

[20]HAYASHI M, VOGT T, MACHLER L, et al. Diurnal fluctuations of electrical conductivity in a pre-alpine river: Effects of photosynthesis and groundwater exchange[J]. Journal of Hydrology, 2012, 450-451:93-104.

[21]李杰,钟成华,邓春光.跌水曝气高度、流量与复氧量关系研究[J].环境保护科学,2008,34(5):42-44.

[22]NEAL C, WATTS C, WILLIAMS R J, et al. Diurnal and longer term patterns in carbon dioxide and calcite saturation for the River Kennet, South-Eastern England[J]. Science of The Total Environment, 2002, 282-283:205-231.

[23] PARKER S R, GAMMONS C H, POULSON S R, et al. Diel behavior of stable isotopes of dissolved oxygen and dissolved inorganic carbon in rivers over a range of trophic conditions, and in a mesocosm experiment[J]. Chemical Geology, 2010, 269(1-2):22-32.

[24]NEAL C, JARVIE H P, WILLIAMS R J, et al. Phosphorus calcium carbonate saturation relationships in a lowland chalk river impacted by sewage inputs and phosphorus remediation: An assessment of phosphorus self-cleansing mechanisms in natural waters[J]. Science of The Total Environment, 2002, 282(2):295-310.

[25]李建鸿,蒲俊兵,袁道先,等.岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素[J].环境科学,2015(8):109-118.

[26]LIU Z,LI Q,SUN H,et al.Diurnal variations of hydrochemistry in a travertine-depositing stream at Baishuitai,Yunnan,SW China[J]. Aquatic Geochemistry, 2006, 12(2):103-121.

[27]SPIRO B, PENTECOST A.One day in the life of a stream: A diurnal inorganic carbon mass balance for a travertine-depositing stream (waterfall beck, Yorkshire)[J].Geomicrobiology Journal, 1991, 9(1):1-11.

[28]HÉLIE J F, HILLAIRE-MARCEL C, Rondeau B. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River: Isotopic and chemical constraint[J]. Chemical Geology, 2002, 186(1):117-138.

[29]FINLAY J C.Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed[J]. Biogeochemistry, 2003, 62(3):231-252.

[30]XIAO H Y,LIU C Q.Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang,SW China,2003[J].Atmospheric Environment,2004,38(37):6297-6306.

[31] 汪家权, 吴劲兵, 李如忠, 等. 酸雨研究进展与问题探讨[J]. 水科学进展, 2004, 15(4):526-530.

[32]赵瑞一,梁作兵,王尊波,等.旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异[J].环境科学,2015(5):1598-1604.

[33]PERRIN A S, PROBST A, PROBST J L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments:Implications for weathering CO2 uptake at regional and global scales[J].Geochimica et

Cosmochimica Acta, 2008, 72(13):3105-3123.

[34]赵瑞一,吕现福,刘子琦,等.岩溶泉水化学性质及 δ13CDIC 影响因素[J].环境科学,36(7):106-112.

[35]ZHAO R,LIU Z,HUANG H,et al.Difference in the relationship between soil CO2 concentration and the karst-related carbon cycle under different land use types in Southwest China[J].Carbonates and Evaporites, 2019, 34(4): 1569-1581.

[36]赵瑞一,李建鸿,董莉莉,等.不同土地利用类型下岩溶泉域土壤 CO2 时空变化特征及来源分析[J].生态环境学报, 2020,29(1):81-87.

[37]FROUZ J,BUJALSKY L.Flow of CO2 from soil may not correspond with CO2 concentration in soil[J].Scientific Reports, 2018,8(1):1-10.