

乌裕尔河流域颗粒有机碳的来源:碳同位素证据

侯青叶¹, 杨忠芳¹, 余涛¹, 顾兆炎², 夏学齐¹, 沈承德³

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083
2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029
3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640

Hou Qingye¹, Yang Zhongfang¹, Yu Tao¹, Gu Zhaoyan², Xia Xueqi¹, Shen Chengde³

1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China
2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yu Tao, et al. Origin of particulate organic carbon in the Wuyuer River: Carbon isotopic evidences. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(6): 150-160

Abstract: Suspended solids were sampled at 9 sites on the Wuyuer River and its main tributaries in 2008-2009. Contents, stable carbon isotopes (¹³C) and cosmogenic carbon isotope (¹⁴C) compositions of particulate organic carbon (POC) in suspended solids were used to constrain the relationship between the sources of particulate organic carbon and soil erosion in drainage basin. Particulate organic carbon is mainly of organic matter of deep soil. Also, the organic matter in deep soil is dominated by grassland vegetation residue, and lack of corn root residue. Particulate organic carbon of suspended solids in Zhalong wetlands is mainly determined by modern carbon formed in it, with little or absence of terrestrial influence. ¹⁴C apparent ages of POC of Wuyuer River and its main tributaries in high water periods are older than those in low water periods. The migration distance of particulate matter in rainfall season is shorter than that in rainless season. Compared to the other rivers, the characteristic and variability of ¹⁴C apparent ages of particulate organic carbon suggested that soil erosion in Wuyuer River is very severe, and show obvious seasonal difference. Considering the difference of origin and migration distance of particulate organic carbon, we calculated the contribution of main tributaries to Wuyuer River in high water periods from the mixing model.

Key words: particulate organic carbon (POC); carbon isotope; soil erosion; Wuyuer River; drainage basin

摘要:以 2008、2009 年所采集的乌裕尔河 9 个点位水体中的悬浮物为研究对象,对丰、枯水期颗粒有机碳(POC)含量、碳同位素组成(¹³C、¹⁴C)及表观年龄进行了系统测试与分析,以期探讨河流中颗粒有机碳来源与流域土壤侵蚀的关系。研究表明,该河流中颗粒有机碳(POC)主要来源于未受玉米残体及根系输入影响的深层土壤,且土壤中的有机质主要为原始荒草植被残体;扎龙湿地颗粒有机碳则以自生的现代碳为主。支、干流丰水期颗粒有机碳的¹⁴C表观年龄远远老于枯水期的表观年龄,丰水期颗粒有机质的迁移距离较短,枯水期则刚好相反。与其他河流颗粒有机碳¹⁴C表观年龄对比结果表明,研究区土壤侵蚀非常严重,且存在显著的季节性差异。综合考虑颗粒有机碳迁移距离及其来源的差异,根据端元混合模型计算了丰水期各支流对不同干流采样点颗粒有机碳的贡献率。

关键词:颗粒有机碳;碳同位素;土壤侵蚀;乌裕尔河;流域

中图分类号:P343.1;P595 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2011)06-0150-11

收稿日期:2011-10-30;修回日期:2011-11-10

基金项目:国土资源部公益性行业科研项目(200911020);中国地质调查局地质大调查项目(1212010511218,1212011087125)

作者简介:侯青叶(1978—),女,副教授,地球化学专业,主要从事环境地球化学研究。E-mail: qingyehou@cugb.edu.cn

后的 200 mL 水样, 并贮存于预处理后的聚乙烯塑料瓶中, 用石蜡密封, 阴凉处存放, 并尽快送到实验室。用于测定颗粒有机碳含量、碳同位素组成 (^{13}C 和 ^{14}C) 的悬浮物样品用预烧 (450 °C, 6 h) 过的 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜 (0.7 μm , Φ 47 mm) 过滤, 过滤水样用预处理后的塑料桶贮存, 体积从 10 L 到 20 L 不等。所采集的悬浮物样品冷冻保存直至分析。丰枯水期样品分别采集于 2009 年 7 月和 2008 年 11—12 月。

2.2 样品分析

原水中 N、总碳、 HCO_3^- 的测试在安徽省地质实验研究所完成。标样的不同元素相对误差 (回收率) 为 97.4%~99.1%, 样品的测试数据均大于其检出限。

用于测定颗粒有机碳 (POC) 含量、碳同位素组成的滤膜样品首先进行冷冻干燥处理。样品称重后使用 1 mol/L 浓度的 HCl 去除无机碳、中性化、干燥等。颗粒有机碳 (POC) 含量和 ^{13}C 同位素测

试在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成。悬浮颗粒有机碳含量采用 Vario EL III 型元素分析仪测定, 仪器分析精度为 $\pm 2\%$ 。颗粒有机碳同位素测试 ($\delta^{13}\text{C}$) 采用 MAT-251 质谱仪测定, 分析精度为 $\pm 0.2\%$, 结果以 PDB 标准表示。

本研究悬浮物样品 ^{14}C 数据由中国科学院广州地球化学研究所 AMS- ^{14}C 制样实验室和北京大学核物理与核技术国家重点实验室联合完成。样品实验室预处理及测定方法的详细描述见文献 [43]。本研究悬浮物 ^{14}C 数据采用加速器质谱 (AMS) 测定, 分析精度可达 1%, 机器本底小于 0.004 pMC。

3 元素含量及同位素组成特征

3.1 原水中元素含量特征

乌裕尔河原水中氮 (N)、总碳、 HCO_3^- 的测试结果见表 1。

表 1 乌裕尔河原水元素含量表

点号	河流	采样点位置	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
			N	HCO_3^-	总碳
检出限			0.1	3	
丰水期	HLJ01	扎龙湖 扎龙	5.24	266.80	53.08
	HLJ02	乌裕尔河 富裕富路	10.91	54.60	13.10
	HLJ03	鸡爪河 北安东胜	6.18	60.60	13.71
	HLJ04	轱辘滚河 北安赵光	4.60	66.70	14.90
	HLJ05	乌裕尔河 北安赵光	6.10	63.70	14.30
	HLJ06	润津河 克山双河	7.40	121.30	25.04
	HLJ07	乌裕尔河 依安新发	10.48	48.50	11.32
	HLJ08	泰西河 依安	13.37	81.90	17.88
	HLJ09	乌裕尔河 依安新屯	9.27	57.60	13.11
枯水期	HLJ01	扎龙湖 扎龙	1.12	338.99	
	HLJ02	乌裕尔河 富裕富路	6.34	244.96	
	HLJ03	鸡爪河 北安东胜	0.63	124.96	
	HLJ04	轱辘滚河 北安赵光	0.33	217.74	
	HLJ05	乌裕尔河 北安赵光	0.50	205.37	
	HLJ06	润津河 克山双河	0.20	42.06	
	HLJ07	乌裕尔河 依安新发	10.65	361.26	
	HLJ08	泰西河 依安	3.83	145.99	
	HLJ09	乌裕尔河 依安新屯	10.60	304.35	

各支流原水中 N 含量存在显著差异。泰西河 N 含量明显高于其他支流, 鸡爪河 N 含量高于轱辘滚河(图 2a)。乌裕尔河北源鸡爪河 N 含量高于南源轱辘滚河。不同支流丰水期 N 含量都远远大于其枯水期含量, 丰水期各支流原水中 N 含量的变化范围为 $4.60 \sim 13.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 枯水期其变化范围仅为 $0.20 \sim 3.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 前者是后者的 3~37 倍(图 2a)。乌裕尔河干流原水 N 含量从上游到下游呈现先升高再降低的趋势。依安县境内原水中 N 含量最高, 且丰枯水期原水中 N 含量差别不大; 而北安县和依安下游地区的富裕和扎龙地区原水中 N 含量明显偏低, 且丰水期 N 含量高于枯水期其含量(图 2b)。

除润津河外, 其他 3 条支流中枯水期 HCO_3^- 离子含量明显高于其丰水期含量, 前者是后者的 2~3 倍; 而润津河的枯水期含量仅为 $42.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 丰水期其含量则高达 $121.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2c)。不同支

流之间 HCO_3^- 离子含量不存在系统差异。干流枯水期 HCO_3^- 离子含量高于其在丰水期中的含量(图 2d); 枯水期 HCO_3^- 离子变化范围为 $205.37 \sim 361.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且从上游到下游其差异不大; 丰水期扎龙湿地原水中 HCO_3^- 离子含量明显高于其他地区, 其值高达 $266.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而其他采样点 HCO_3^- 离子变化范围仅为 $48.50 \sim 63.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

润津河丰水期原水中总碳的含量最高, 其值为 $25.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而其他三条支流总碳含量差异不大(图 2e), 其变化范围为 $13.71 \sim 17.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。乌裕尔河干流从上游北安市到富裕县, 丰水期原水中总碳含量相差不大, 其变化范围为 $11.32 \sim 14.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而扎龙湿地原水中总碳含量远远高于其他采样点, 其值高达 $53.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2f)。

3.2 悬浮物总量(TSS)特征

乌裕尔河悬浮物总量(TSS)、颗粒有机碳(POC)、 ^{13}C 和 ^{14}C 同位素组成的测试结果见表 2。

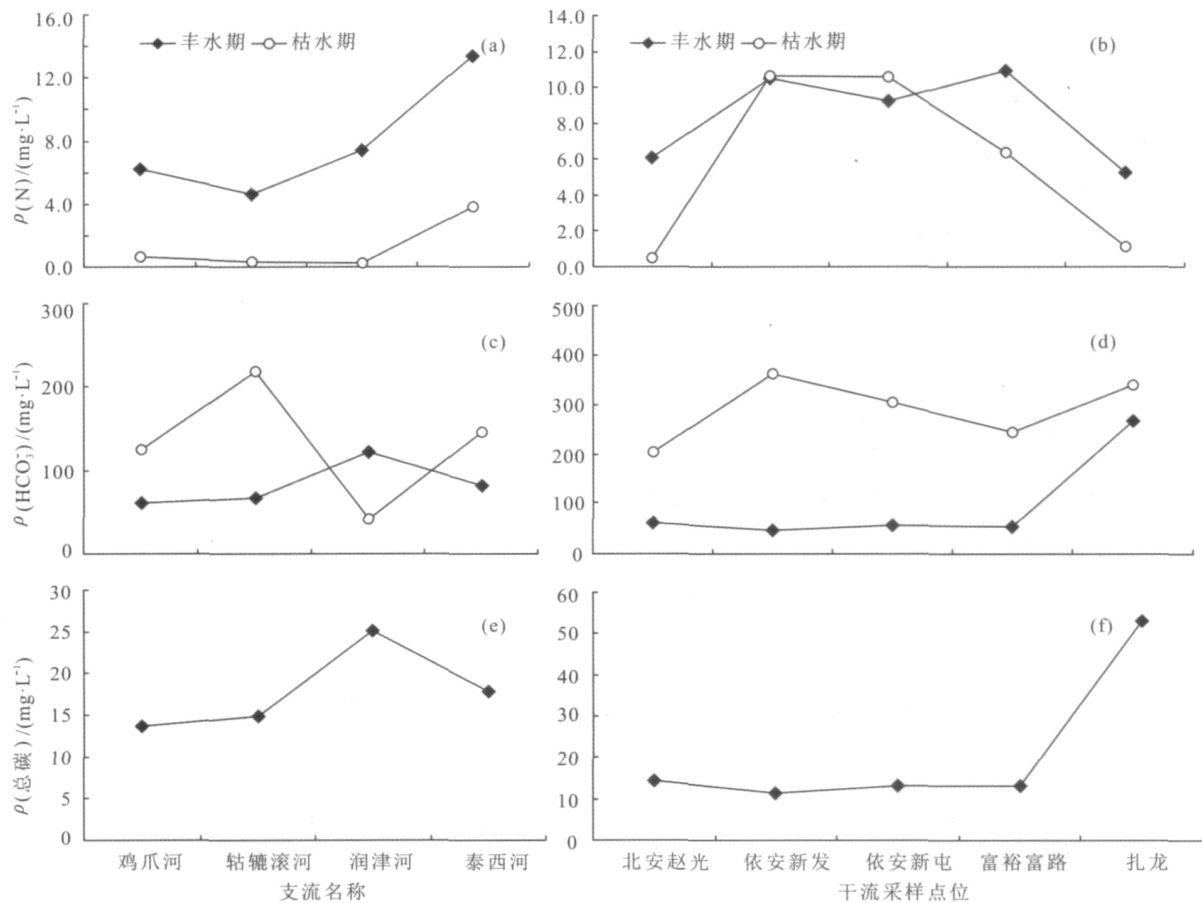


图 2 乌裕尔河原水中 N、 HCO_3^- 、总碳含量变化图

Fig. 2 Nitrogen(N), bicarbonate(HCO_3^-) and total carbon(TC) contents of original water in Wuyuer River

表 2 乌裕尔河颗粒有机碳含量及碳同位素组成

Table 2 Contents and carbon isotopic compositions of particulate organic carbon in Wuyuer River

点号	河流	采样点位置	悬浮物量(TSS) 含量/(mg·L ⁻¹)	POC 含量/%	$\delta^{13}C_{POC}$ /‰	¹⁴ C 年龄/a	pMC 值/%	$\Delta^{14}C_{POC}$ /‰
HLJ01	扎龙湖	扎龙	2.58	47.23	-30.91	现代	100.29±0.28	2.9
HLJ02	乌裕尔河	富裕富路	917.01	7.02	-27.32	9 743±32	29.73±0.12	-702.7
HLJ03	鸡爪河	北安东胜	251.65	5.11	-27.055	6 452±29	44.79±0.16	-552.1
HLJ04	轱辘滚河	北安赵光	245.11	4.57	-27.93	8 038±31	36.76±0.14	-632.4
丰水期 HLJ05	乌裕尔河	北安赵光	283.03	4.49	-27.21	6 057±28	47.04±0.17	-529.6
HLJ06	润津河	克山双河	1 124.51	6.78	-27.12	9 374±32	31.13±0.13	-688.7
HLJ07	乌裕尔河	依安新发	933.36	5.07	-26.89	6 971±28	41.98±0.15	-580.2
HLJ08	泰西河	依安	381.25	6.29	-27.05	9 328±32	31.31±0.13	-686.9
HLJ09	乌裕尔河	依安新屯	396.29	6.65	-27.17	8 373±29	35.26±0.13	-647.4
HLJ01	扎龙湖	扎龙		22	-30.82	687±39	91.8±0.45	-82
HLJ02	乌裕尔河	富裕富路	13.16	31.82	-31.63	69±24	99.14±0.3	-8.6
HLJ03	鸡爪河	北安东胜	10.89	8.35	-28.35	2 943±23	69.32±0.2	-306.8
HLJ04	轱辘滚河	北安赵光	1.12	8.53	-28.27	3 809±25	62.24±0.2	-377.6
枯水期 HLJ05	乌裕尔河	北安赵光	6.48	11.7	-25.88	3 743±25	62.75±0.2	-372.5
HLJ06	润津河	克山双河	127.37	4.71	-25.99	5 410±26	50.99±0.17	-490.1
HLJ07	乌裕尔河	依安新发	13.34	31.61	-27.26	现代	100.41±0.28	4.1
HLJ08	泰西河	依安	3.26	12.51	-27.75	770±22	90.85±0.25	-91.5
HLJ09	乌裕尔河	依安新屯	24.55	43.82	-27.48	现代	100.28±0.28	2.8

丰水期河流中悬浮物总量 (Total Suspended Solid, TSS) 的含量均远远高于枯水期其含量, 前者是后者的 9~218 倍 (图 3a)。不同支流丰水期 TSS 含量的变化范围为 245.11~1 124.51 mg·L⁻¹, 而枯水期其含量的变化范围仅为 1.12~127.37 mg·L⁻¹, 润津河丰水期 TSS 的含量均远远高于其他支流, 而轱辘滚河 TSS 的含量最低, 且丰水期 TSS 含量的差异最大。干流中丰水期扎龙湿地采样点 TSS 含量最低, 其值仅为 2.58 mg·L⁻¹, 枯水期未获得数据; 而其他采样点 TSS 含量的变化范围则为 283.03~933.36 mg·L⁻¹, 枯水期 TSS 含量的变化范围为 6.48~24.55 mg·L⁻¹, 北安市干流中丰水期 TSS 含量均远远低于其他采样点 TSS 含量 (图 3b)。

3.3 颗粒有机碳 (POC) 含量特征

不同支流丰水期悬浮物中颗粒有机碳 (POC) 含量变化范围为 4.57%~6.78%, 而枯水期其变化范围为 4.71%~12.51%。除润津河外, 其他 3 条支流枯水期悬浮物中 POC 的含量均高于丰水期其含量 (图 3c)。丰水期扎龙湿地悬浮物中颗粒有机碳

含量远远高于其他干流采样点悬浮物样品, 其值为 47.23%, 而其他 4 个干流点 POC 的含量仅为 4.49%~7.02%。枯水期扎龙湿地悬浮物中 POC 含量低于其丰水期含量, 其值为 22.00%, 而其他干流点枯水期 POC 含量则远远大于丰水期含量, 其变化范围为 11.70%~43.82% (图 3d)。北安市乌裕尔河干流中丰水期 POC 含量均较低, 这与乌裕尔河源头支流中 POC 含量较低有关。根据悬浮物总量、POC 含量及过水量可换算出原水中 POC 的含量。计算结果表明丰水期不同支流原水中 POC 含量的变化范围为 11.20~76.24 mg·L⁻¹, 而枯水期其变化范围仅为 0.10~6.00 mg·L⁻¹, 前者是后者的 13~117 倍。干流丰水期原水中 POC 含量的变化范围为 12.71~64.37 mg·L⁻¹, 而枯水期变化范围为 0.76~10.76 mg·L⁻¹, 前者是后者 2~17 倍, 表明河流中大部分颗粒有机碳丰水期从侵蚀区迁移到河流中。

3.4 $\delta^{13}C_{POC}$ 组成特征

乌裕尔河悬浮物颗粒有机碳同位素组成 ($\delta^{13}C_{POC}$) 如表 2 和图 3 所示。总体上来看, 扎龙湿地颗粒有

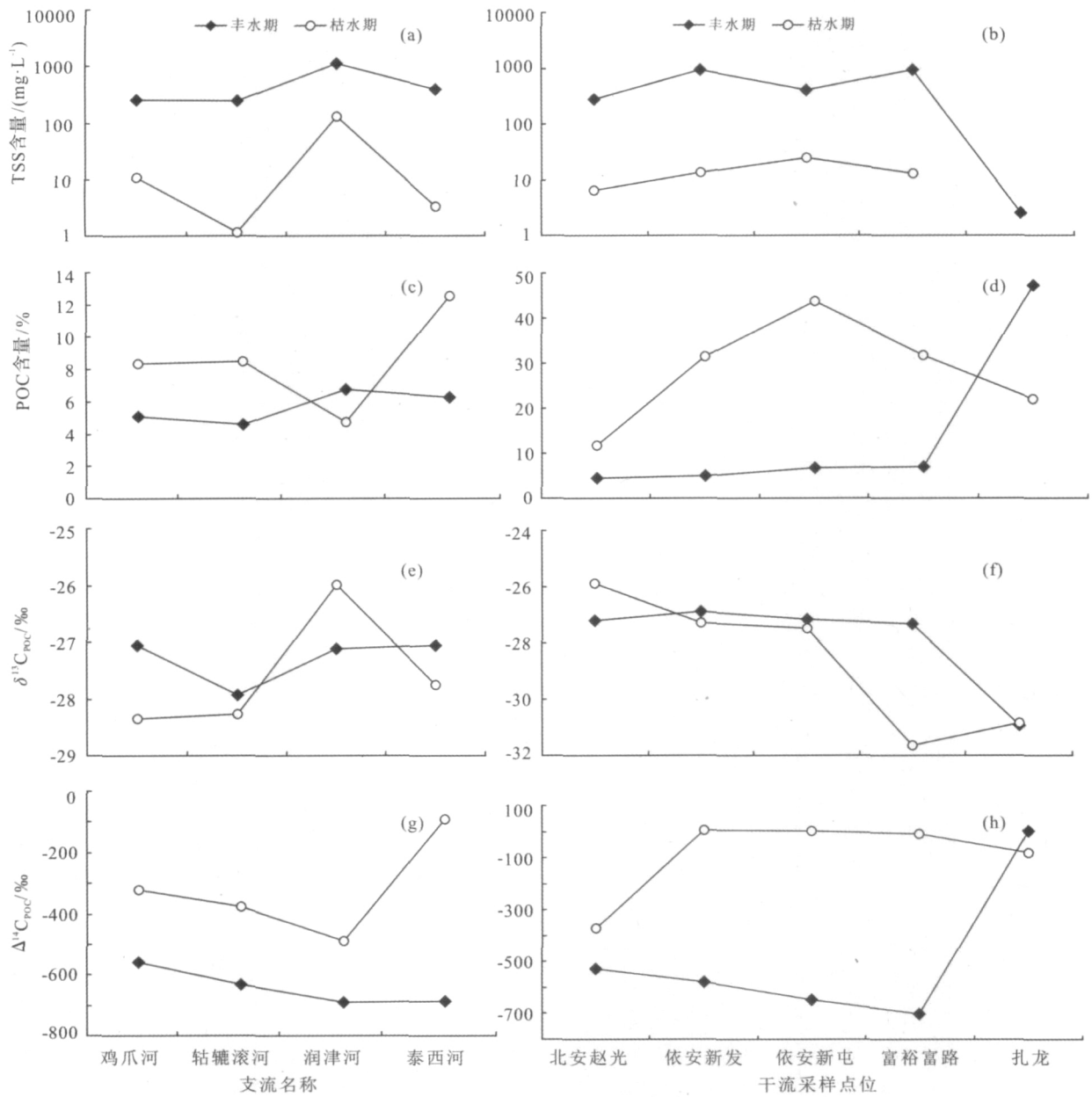


图3 乌裕尔河悬浮物总量(TSS)、POC含量、δ¹³C_{POC}和Δ¹⁴C_{POC}组成变化图

Fig.3 Total suspended solid(TSS) and POC contents, δ¹³C_{POC} and Δ¹⁴C_{POC} compositions of POC in Wuyuer River

机碳的 δ¹³C_{POC} 值较低,其丰枯水期的值分别为 -30.91‰和 -30.82‰;各支流及干流上的颗粒有机碳的¹³C 同位素组成差异不大:支流丰水期颗粒有机碳 δ¹³C_{POC} 的变化范围为 -27.93‰ ~ -27.05‰,而枯水期其值的变化范围为 -28.35‰ ~ -25.99‰;从北安市到富裕县,乌裕尔河干流丰枯水期颗粒有机碳 δ¹³C_{POC} 的变化范围分别为 -27.32‰ ~ -26.89‰, -31.63‰ ~ -25.88‰ (图 3e, 图 3f)。

3.5 ¹⁴C 同位素组成特征

悬浮物颗粒有机碳¹⁴C 的 pMC(percent modern carbon)相差较大。干流及支流丰水期 pMC 均明显大于枯水期。不同支流丰水期 pMC 的变化范围为 31.13%~44.79%,鸡爪河明显高于其他支流;枯水期 pMC 的变化范围为 50.99%~90.85%,泰西河远远高于其他支流。扎龙湿地 pMC 的差异不大,丰枯水期其值分别为 100.29%和 91.80%;而其他干流采样点丰枯水期 pMC 的变化范围分别为 29.73%~

47.04%, 62.75%~100.41%。

利用颗粒有机碳的 pMC 数据, 根据下列公式可计算出其 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 值:

$$\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}} = \left(\frac{A_s}{A_{\text{ON}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中, A_s/A_{ON} 为 ^{14}C 与大气中现代碳含量的比值。

不同支流颗粒有机碳丰水期的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 值均明显小于枯水期的值, 前者的变化范围为 $-688.7\text{‰} \sim -552.1\text{‰}$, 后者的变化范围为 $-490.1\text{‰} \sim -91.5\text{‰}$ (图 3g)。扎龙湿地丰水期 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 的值大于枯水期, 其值分别为 $+2.9\text{‰}$ 和 -82‰ ; 其他干流采样点中丰水期 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 的值也明显小于枯水期, 丰水期颗粒有机碳 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 的变化范围为 $-702.7\text{‰} \sim -529.6\text{‰}$, 枯水期北安市干流采样点颗粒有机碳 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 的值极低 (-372.5‰), 其他 3 个采样点 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 的变化范围为 $-8.6\text{‰} \sim +4.1\text{‰}$ (图 3h)。

4 讨论

4.1 颗粒有机碳(POC)的来源

河流中颗粒有机碳的来源分为外源和自生两类: 自生颗粒有机碳为河流中叶绿体经光合作用所产生的颗粒物; 外源主要为流域土壤及有机岩的机械侵蚀, 陆地植物残体和生产生活产生的有机废弃物。 ^{13}C 和 ^{14}C 同位素组成是探讨颗粒有机碳来源的最佳示踪剂^[45-46]。

稳定碳同位素组成能够区分 C_3 路径的脉管植物(树和灌木, $\delta^{13}\text{C} \approx -25\text{‰} \sim -30\text{‰}$) 光合作用产生的有机物质和 C_4 植物(谷物、竹和许多草类, $\delta^{13}\text{C} \approx -10\text{‰} \sim -14\text{‰}$) 光合作用产生的有机物质^[47-48]。前人认为有机质降解及根系呼吸过程中 ^{13}C 和 ^{12}C 也发生微弱分馏, 土壤气体富集 ^{13}C CO_2 大约 $+4.4\text{‰}$, 因此 C_3 植物根系土的 $\delta^{13}\text{C}$ 大约为 -21‰ , 而 C_4 植物根系土的 $\delta^{13}\text{C}$ 大约为 -8‰ ^[49-50]。我国黑土地区荒草植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 的值为 -22.84‰ , 玉米残体 $\delta^{13}\text{C}$ 的值为 -12.51‰ ^[51], 植物残体进入到土壤后, 轻组分碳易被微生物利用而矿化损失, 重组分碳含量越来越高, 因此时间越长, 土壤中有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值越低。与陆地植物相比, 生长在淡水中的浮游植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围非常大, 水生植物 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围为 $-11\text{‰} \sim -50\text{‰}$, 其主要与水中 CO_2 扩散速率以及碳的来源(溶解无机碳或者 CO_2) 有关^[7, 48, 52-55]。例如, 石灰岩溶解后形成 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $+1\text{‰}$,

而植物呼吸产生 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -30‰ ^[55]。若尔盖沼泽环境草本植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围为 $-32.2\text{‰} \sim -36.9\text{‰}$ ^[56]; 青海清水河和湟源河中沉水植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围为 $-22.07\text{‰} \sim -21.86\text{‰}$ ^[57]。因此本文采用 $-22.07\text{‰} \sim -21.86\text{‰}$ 近似代表河流中水生植物 $\delta^{13}\text{C}$ 组成, $-32.2\text{‰} \sim -36.9\text{‰}$ 代表湿地中草本植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成。有机岩机械侵蚀碎屑的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成为 $-24\text{‰} \sim -30\text{‰}$ ^[58]。

^{14}C 同位素组成能够有效地区分样品中老碳和现代碳的来源及比例。现代碳是指等同于 1950 年大气圈的 ^{14}C 浓度, 根据样品的 ^{14}C 的 pMC 值可以计算出出现代碳含量, 而计算出的现代碳含量与 pMC 含量存在 1% 的差值^[43], 因此可用 pMC 的含量近似代表测试样品中现代碳的含量。有机岩的机械侵蚀碎屑的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 为 -1000‰ ^[45]。植物碎屑在土壤或者水系沉积物中也可以存在很长的时间, 因此 ^{14}C 同位素组成无法区别颗粒有机碳是来源于机械侵蚀的有机岩碎屑颗粒还是来源于土壤侵蚀^[45, 58]。

乌裕尔河流域发源地主要为农场和林场分布区, 人口稀少, 农业活动也较弱, 基本属于未受人为扰动的地区; 河流流经地区主要为农田分布区, 均远离人口密集区(例如县镇所在地), 因此该河流中来源于生产生活所产生的有机废弃物的颗粒有机碳可以忽略不计。不同支流丰枯水期颗粒有机碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 值的变化范围为 $-28.35\text{‰} \sim -25.99\text{‰}$, 低于黑土地区荒草植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 的值 (-22.84‰), 与玉米残体 $\delta^{13}\text{C}$ 的值 (-12.51‰) 相差更远, 也略低于河流中水生植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围。方华明等 2001 年对黑土坡地土壤剖面有机碳同位素研究表明: 坡顶、坡肩和坡背地区, 随着土壤深度增加, 土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显降低, 且深层土壤极少受到 C_4 作物的影响^[51]。河流颗粒有机碳的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 组成表明其主要来源于未受玉米残体及根系输入影响的深层土壤, 其有机质主要为原始荒草植被残体。这也暗示着研究区土壤侵蚀较严重, 颗粒有机碳的 ^{14}C 同位素组成也支持这一结论。

除扎龙湿地外, 干流及支流丰水期悬浮物中现代碳的含量均低于枯水期其含量。丰水期乌裕尔河源头支流现代碳含量明显高于其中下游支流中现代碳含量, 枯水期则刚好相反。丰水期扎龙湿地颗粒有机碳均为现代碳, 且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 值为 -30.91‰ , 与沼泽草本植物的组成相近, 表明其主要来自于自生的湿地草本植物(例如芦苇)碎屑, 而乌裕尔河输入的

颗粒有机碳可以忽略不计; 枯水期扎龙湿地颗粒有机碳也以现代碳为主, 其含量高达 92%, 但也含有少量的“老碳”。乌裕尔河流域主要为第四纪沉积物, 区内并无有机质岩石分布^[59], 因此, 河流中颗粒有机碳的“老碳”应为土壤中植物碎屑。有机质分解过程中¹³C和¹²C的分馏作用并不明显^[19], 因此新鲜的陆地植物与其形成的植物碎屑 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围差异不大, 但前者相对于后者现代碳含量较高。

上述关于颗粒有机碳来源的讨论可以得出以下两点推断: (1) 若不考虑不同季节颗粒有机碳稳定性之间的差异, 乌裕尔河(除扎龙湿地外)丰水期颗粒有机碳以老碳为主, 而现代碳比例较低, 这与丰水期水土侵蚀作用强有关; 枯水期则刚好相反。(2) 扎龙湿地丰枯水期颗粒有机碳均以自生的现代碳为主, 且与乌裕尔河中上游支、干流颗粒有机碳的来源不同。

4.2 季节及空间变化

乌裕尔河丰、枯水期悬浮物总量(TSS)、颗粒有机碳(POC)含量及碳同位素组成上存在系统差异, 它反映出流域土壤侵蚀的季节性差异。在径流量较大的丰水期, 由于暴雨的冲蚀作用使得流域大量的有机质进入河流, 水体中悬浮物总量及 POC 含量增高, 悬浮物中颗粒有机碳含量及 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 值偏低(图 4)。流域土壤侵蚀越严重, 颗粒有机碳的表观年龄越“老”。支流丰水期 POC 的¹⁴C 表观年龄变化范围为 6 452~9 374 a B. P. (平均值为 8 298 a B. P.), 干流(除扎龙湿地外) POC 的¹⁴C 表观年龄变化范围为 6 057~9 743 a B. P. (平均值为 7 786 a B. P.) (表 2)。相反, 由于东北地区冬季寒冷干燥, 土壤冻层深, 扎龙湿地冰层最厚可达到 1 m 左右。冬季降水过程表现为降雪并形成冰层, 很难或者无法形成较明显的地表径流, 水土流失量极低。因此, 枯水期河流水体中悬浮物总量及 POC 含量低, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 值偏“正”(图 4), 现代碳含量高, 颗粒有机碳的表观年龄较“新”。枯水期支流 POC 的¹⁴C 表观年龄变化范围为 770~5 410 a B. P. (平均值为 3 233 a B. P.)。干流 POC 的¹⁴C 表观年龄变化范围为 69~3 743 a B. P. (平均值为 1 500 a B. P.) (表 2)。前人的研究结果表明流域土壤侵蚀越严重, 河流悬浮物中“老碳”物质越多,¹⁴C 表观年龄就越老^[43]。珠江河流颗粒有机碳的¹⁴C 表观年龄为 540~2 050 a B. P. ^[43]; 增江流域河流 POC 的¹⁴C 表观年龄为 2 000~600 a B. P. (平均值为 1 067 a B. P.)^[46]。黄河流域丰枯

水期颗粒有机碳的¹⁴C 表观年龄为 5 022 a B. P. 和 5 180 a B. P. (项目组未发表数据)。与它们对比结果表明, 乌裕尔河流域土壤侵蚀程度比珠江和增江弱, 与黄河相当, 这也暗示着乌裕尔河流域水土流失非常严重。丰水期颗粒悬浮物主要为地表径流冲刷来源的草地以及农用地的有机质颗粒, 因此 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成也应偏高。但乌裕尔河(除扎龙湿地外)丰枯水期 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成相差无几, 颗粒有机碳的¹⁴C 表观年龄相差很大, 这与 Santa Clara 河特征类似^[60]。乌裕尔河丰枯水期颗粒有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成相近和¹⁴C 表观年龄差异很大, 其原因可能有以下几种: (1) 丰水期颗粒有机碳中性质活跃(labile fraction)的组分在输送过程中被水体中的微生物代谢利用, 剩下部分的¹⁴C 年龄偏老^[4,6,61]; (2) 河流丰水期水流量大, 其侧蚀作用形成的颗粒有机质汇入到从河流上游迁移下来的颗粒有机质中, 这也会使得颗粒有机碳的¹⁴C 表观年龄偏老; (3) 乌裕尔河流域水土流失已具有较长历史, 富含“活动型”有机碳表层土壤(¹⁴C 年龄偏小, $\delta^{13}\text{C}$ 组成偏高)在水土流失早期已被侵蚀, 而我们采集的样品仅代表了来源于深层土壤侵蚀的颗粒有机质。

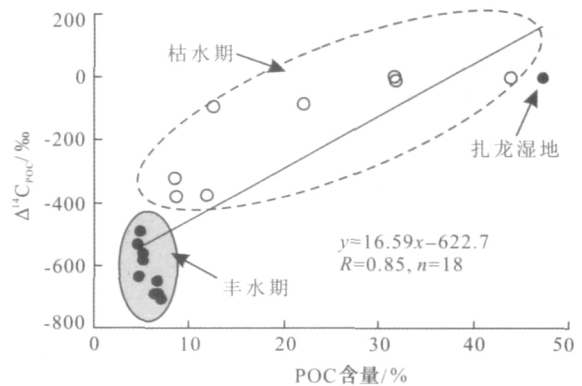


图 4 乌裕尔河颗粒有机碳(POC)含量与 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ 相关性

Fig. 4 Correlation diagram of the content and $\Delta^{14}\text{C}_{\text{POC}}$ of particulate organic carbon in Wuyuer River

扎龙湿地丰枯水期总碳含量、颗粒有机碳的¹³C和¹⁴C组成明显不同于其他采样点, 暗示着乌裕尔河上游及支流中的颗粒有机碳并未或极少量输入到扎龙湿地中。那么, 进一步值得考虑的问题就是哪些因素影响颗粒有机质的迁移距离。丰水期水土流失严重, 颗粒有机质中的粗组分含量高, 河流的水文条件变化快, 因此颗粒有机质的迁移距离短, 而枯水期则刚好相反。有以下几条证据来支持这一推断:

(1) 丰水期扎龙湿地颗粒有机碳全部为现代碳, 而干流其他采样点现代碳含量为 29.73%~47.04%, 且表现为从上游向下游逐渐降低的趋势。(2) 源头支流(鸡爪河和轱辘滚河)现代碳含量(44.79%和 36.76%)明显高于其中下游支流(31.13%和 31.31%)。与(1)结合可知, 丰水期干流各采样点颗粒有机碳组成主要受最近汇入的支流颗粒有机碳组成的影响。(3) 枯水期扎龙湿地有少量的“老碳”(大约 18.2%), 干流中仅有北安采样点“老碳”含量(47.25%)高于它。(4) 枯水期各支流颗粒有机碳中“老碳”含量为 19.15%~59.01%, 均高于扎龙湿地中颗粒有机碳中“老碳”的含量。根据端员混合模型可知, 枯水期扎龙湿地中颗粒有机碳中存在上游或各支流颗粒有机碳的痕迹。

4.3 端员混合计算

降雨量越大, 土壤侵蚀越严重, 侵蚀量也越大^[62-63]。研究区 6—8 月降雨量及径流量远远大于 11—12 月^[39], 6—8 月降水约占全年的 70%^[40]。本研究丰水期样品采集于 2009 年 7 月, 枯水期样品采集于 2008 年 11—12 月。丰枯水期中悬浮物总量差异巨大(图 3), 表明河流颗粒有机碳特征主要受丰水期控制, 而与枯水期无关。本文利用端员混合模型粗略估算了丰水期不同支流对其的贡献。

端员混合模型计算的前提假设如下:(1) 河流中颗粒有机碳均来自于不同支流侵蚀的土壤;(2) 丰水期颗粒有机碳的迁移距离都较短, 干流任意采样点的颗粒有机碳组成主要受其最近汇入的支流及干流控制。

端员混合模型的计算公式为

$$C_A F_A + C_B F_B = C_M \quad (2)$$

$$F_A + F_B = 1 \quad (3)$$

上式中: C_A 和 C_B 为 A、B 端员的 $\delta^{13}C$ 或者 ^{14}C 的 pMC 值; F_A 和 F_B 为 A、B 端员的贡献率。

计算结果表明乌裕尔河的北源(鸡爪河)对北安市两条支流汇水口颗粒有机碳的贡献率远远高于其南源支流(轱辘滚河), 前者高达 0.82。从克山县到依安县润津河和泰西河分别汇入干流, 其颗粒有机质的贡献率分别为 0.32 和 0.67。从河流上游到下游, 鸡爪河对干流颗粒有机碳的贡献率依次降低, 分别为 0.82(北安市赵光镇)、0.56(依安新发乡)和 0.18(依安新屯乡); 轱辘滚河对其贡献率分别为 0.18、0.12 和 0.04。

5 结论

(1) 与其他河流相比, 乌裕尔河颗粒有机碳(POC)的 $\delta^{13}C_{POC}$ 组成相对较为稳定, ^{14}C 表观年龄较“老”, 其主要来源于未受玉米残体及根系输入影响的深层土壤, 且土壤中的有机质主要为原始荒草植被残体; 扎龙湿地颗粒有机碳以自生的现代碳为主, 且与乌裕尔河中上游支、干流颗粒有机碳的来源不同。

(2) 丰枯水期颗粒有机碳 ^{14}C 表观年龄存在系统差异; 支、干流丰水期颗粒有机碳 ^{14}C 表观年龄远远老于枯水期表观年龄。支、干流丰水期颗粒有机碳 ^{14}C 表观年龄分别为 8 298 a B. P. 和 7 786 a B. P.; 枯水期其值分别为 3 233 a B. P. 和 1 500 a B. P.。与其他河流颗粒有机碳 ^{14}C 表观年龄对比结果表明, 研究区土壤侵蚀非常严重, 且存在显著的季节性差异。

(3) 支、干流以及湿地颗粒有机碳的 ^{13}C 和 ^{14}C 同位素组成特征系统对比分析表明, 丰枯水期颗粒有机碳的迁移距离存在差异; 总体而言丰水期颗粒有机质的迁移距离较短, 枯水期则刚好相反。扎龙湿地丰水期颗粒有机碳均为湿地内自生的有机质碎屑; 而枯水期存在上游或各支流颗粒有机碳的痕迹。

表 3 丰水期各支流颗粒有机碳的贡献率

点号	端员 A			端员 B			混合后			
	$\delta^{13}C_{POC}/\%$	pMC 值/%	F_A	点号	$\delta^{13}C_{POC}/\%$	pMC 值/%	F_B	点号	$\delta^{13}C_{POC}/\%$	pMC 值/%
HJ03	-27.06	44.79	0.82	HJ04	-27.93	36.76	0.18	HJ05	-27.21	47.04
HJ06	-27.12	31.13	0.32	HJ05	-27.21	47.04	0.68	HJ07	-26.89	41.98
HJ08	-27.05	31.31	0.67	HJ07	-26.89	41.98	0.33	HJ09	-27.17	35.26

(4)综合考虑颗粒有机碳迁移距离及其来源的差异,根据端元混合模型计算了丰水期各支流对不同干流采样点颗粒有机碳的贡献率。北安市境内干流颗粒有机碳主要受鸡爪河控制,其贡献率为0.82;当润津河汇入干流后,鸡爪河、轱辘滚河及润津河对干流颗粒有机碳的贡献率分别为0.56、0.12、0.32;当泰西河汇入干流后,鸡爪河、轱辘滚河、润津河和泰西河对干流颗粒有机碳的贡献率分别为0.18、0.04、0.11、0.67。

参考文献

- [1] 姚冠荣,高全洲. 河流碳输移与陆地侵蚀-沉积过程关系的研究进展[J]. 水科学进展, 2007, 18(1): 133-139.
- [2] Dupré B, Dessert C, Oliva P, et al. Rivers, chemical weathering and Earth's climate[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2003, 335: 1141-1160.
- [3] Lee D, Kim J, Lee K S, et al. Partitioning of catchment water budget and its implications for ecosystem carbon exchange[J]. Biogeosciences, 2010, 7: 1903-1914.
- [4] 高全洲,沈承德. 河流碳通量与陆地侵蚀研究[J]. 地球科学进展, 1998, 13(4): 369-375.
- [5] 魏秀国. 河流有机质生物地球化学研究进展[J]. 生态环境, 2007, 16(2): 1063-1067.
- [6] 高全洲,陶贞. 河流有机碳的输出通量及性质研究进展[J]. 应用生态学报, 2003, 14(6): 1000-1002.
- [7] Akamatsu F, Kobayashi S, Amano K, et al. Longitudinal and seasonal changes in the origin and quality of transported particulate organic matter along a gravel-bed river[J]. Hydrobiologia, 2011, 669: 183-197.
- [8] Alkhatib M, Jennerjahn T C. Biogeochemistry of the Dumai River estuary, Sumatra, Indonesia, a tropical black-water river[J]. Limnology and Oceanography, 2007, 52(6): 2410-2417.
- [9] Bernardes M C, Martinelli L A, Krusche A V, et al. Riverine organic matter composition as a function of land use changes, Southwest Amazon[J]. Ecological Applications, 2004, 14(4): 263-279.
- [10] Bianchi T S, Filley T, Dria K, et al. Temporal variability in sources of dissolved organic carbon in the lower Mississippi River[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(5): 959-967.
- [11] Bianchi T S, Wysocki L A, Stewart M, et al. Temporal variability in terrestrially-derived sources of particulate organic carbon in the lower Mississippi River and its upper tributaries[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 4425-4437.
- [12] Cauwet G, Mackenzie F T. Carbon inputs and distribution in estuaries of turbid rivers: The Yangtze and Yellow Rivers (China)[J]. Marine Chemistry, 1993, 43: 235-246.
- [13] Ludwig W, Probst J L. River sediment discharge to the oceans: Present day controls and global budgets[J]. American Journal of Science, 1998, 298: 265-295.
- [14] 魏秀国,沈承德,孙彦敏,等. 河流、河口沉积物中碳同位素研究[J]. 自然科学进展, 2002, 12(11): 1135-1139.
- [15] 蔡德陵,李红燕. 稳定碳、氮同位素在河流系统研究中的应用[J]. 海洋科学进展, 2004, 22(2): 225-232.
- [16] 魏秀国,卓慕宁,郭治兴,等. 西江水体悬浮物颗粒有机碳稳定同位素组成及时空变化[J]. 生态环境, 2008, 17(6): 2127-2131.
- [17] Aucour A M, Sheppard S M, Guyomar O, et al. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhone river system[J]. Chemical Geology, 1999, 159: 87-105.
- [18] Alt-Epping U, Mil-Homens M, Hebbeln D, et al. Provenance of organic matter and nutrient conditions on a river and upwelling influenced shelf: A case study from the Portuguese Margin[J]. Marine Geology, 2007, 243: 169-179.
- [19] Andrews J E, Greenaway A M, Dennis P F. Combined Carbon Isotope and C/N Ratios as Indicators of Source and Fate of Organic Matter in a Poorly Flushed, Tropical Estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1998, 46: 743-756.
- [20] Albuquerque A L, Mozeto A A. C : N : P ratios and stable carbon isotope compositions as indicators of organic matter sources in a riverine wetland system (Moji-Guacu River, Sao Paulo-Brazil)[J]. Wetlands, 1997, 17(1): 1-9.
- [21] Barth J, Cronin 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: 203-216.
- [22] Barth J A, Veizer J, Mayer B. Origin of particulate organic carbon in the upper St. Lawrence: Isotopic constraints[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 162: 111-121.
- [23] Gao Q Z, Tao Z, Yao G R, et al. Elemental and isotopic signatures of particulate organic carbon in the Zengjiang River, southern China[J]. Hydrological Processes, 2007, 12: 1318-1327.
- [24] Raymond P, Bauer J. Use of ^{14}C and ^{13}C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: A review and synthesis[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 469-485.
- [25] 魏秀国,李宁利,沈承德,等. 西江水体有机碳含量变化及悬浮物碳同位素的意义[J]. 地理科学, 2011, 31(2): 166-171.
- [26] Countway R E, Canuel E A, Dickhut R M. Sources of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA estuary[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38: 365-379.
- [27] Dunn R J, Welsh D, Teasdale P R, et al. Investigating the

- distribution and sources of organic matter in surface sediment of Coombabah Lake (Australia) using elemental, isotopic and fatty acid biomarkers[J]. *Continental shelf Research*, 2008, 28: 2535-2549.
- [28] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282: 401-450.
- [29] Meyer S K, Hedges J. Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water[J]. *Nature*, 1986, 321: 61-63.
- [30] Hedges J, Hatcher P G, Ertel J R, et al. A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by ^{13}C NMR spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 1753-1757.
- [31] Hedges J I, Keil R G, Benner R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean [J]? *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5/6): 195-212.
- [32] Opsahl S, Benner R. Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean[J]. *Nature*, 1997, 386: 480-482.
- [33] 韩玉梅. 乌裕尔河水文特性与生态环境保护问题探讨[J]. *黑龙江水利科技*, 2007, 35(6): 91-93.
- [34] 方海燕, 蔡强国, 李秋艳. 东北典型黑土区乌裕尔河中游泥沙输移月年时间尺度特征[J]. *泥沙研究*, 2009, 2: 16-21.
- [35] 王宜超, 程葆春. 乌裕尔河上游水土流失成因、危害及对策[J]. *黑龙江水专学报*, 2001, 28(2): 42-43.
- [36] 郭跃东, 何岩, 邓伟, 等. 水文过程对乌裕尔河河滨湿地缓冲带表层土壤养分空间分异的影响[J]. *土壤学报*, 2005, 36(6): 831-835.
- [37] 殷志强, 秦小光, 刘嘉麒. 扎龙湿地的形成背景及其生态环境意义[J]. *地理科学进展*, 2006, 25(3): 32-38.
- [38] 王磊, 章光新. 扎龙湿地对乌裕尔河流域水文特征的响应[J]. *干旱区资源与环境*, 2006, 20(6): 94-98.
- [39] 冯夏清, 章光新, 尹雄锐. 乌裕尔河流域径流特征分析[J]. *自然资源学报*, 2009, 24(7): 1286-1296.
- [40] 战辉, 郝春启, 李海滨. 乌裕尔河中、上游流域的水土保持[J]. *黑龙江水专学报*, 1998, 2: 70-71.
- [41] 陈静堂, 张华成, 程葆春. 下力抓好乌裕尔河流域国家重点水保工程[J]. *黑龙江水利科技*, 2000, 1: 109-102.
- [42] 姜伟, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 黑龙江省乌裕尔河流域有机碳迁移与沉积通量[J]. *现代地质*, 2011, 25(2): 384-392.
- [43] 魏秀国, 沈承德, 李宁利, 等. 珠江水体悬浮物的表观年龄与流域侵蚀[J]. *科学通报*, 2010, 55(7): 603-609.
- [44] Stuiver M, Polach H A. Discussion: Reporting of ^{14}C data[J]. *Radiocarbon*, 1977, 19(3): 353-363.
- [45] Drenzek N J, Hughen K A, Montlucon D B, et al. A new look at old carbon in active margin sediments[J]. *Geology*, 2009, 37(3): 239-242.
- [46] 高全洲, 陶贞, 姚冠荣, 等. 增江颗粒有机碳同位素的 AMS 研究初报[J]. *第四纪研究*, 2004, 24(4): 474-475.
- [47] Smith B N, Epstein S. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants[J]. *Plant Physiology*, 1971, 47: 380-384.
- [48] 吴笛, 邓保军, 谭晓哲, 等. 当代河流系统研究中稳定性同位素的应用[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2007, 17(3): 36-39.
- [49] Brunet F, Gaiero D, Probst J, et al. $\delta^{13}\text{C}$ tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina) [J]. *Hydrological Processes*, 2005, 19(17): 3321-3344.
- [50] Cerling T E, Solomon D K, Quade J, et al. On isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 3403-3405.
- [51] 方华军, 杨学明, 张晓平, 等. 坡耕地黑土剖面有机碳的分布和 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究[J]. *土壤学报*, 2005, 42(6): 957-964.
- [52] Hilton R G, Galy A, Hovius N, et al. The isotopic composition of particulate organic carbon in mountain rivers of Taiwan [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 3164-3181.
- [53] Akamatsu F, Toda H, Okino T. Food source of riparian spiders analyzed by using stable isotope ratios[J]. *Ecological Research*, 2004, 19: 655-662.
- [54] Yoshioka T. Phytoplanktonic carbon isotope fractionation: Equations accounting for CO_2 -concentrating mechanisms[J]. *Journal of Plankton Research*, 1997, 19: 1455-1476.
- [55] Keeley J E, Sandquist D R. Carbon: Freshwater plants[J]. *Plant Cell and Environment*, 1992, 15: 1021-1035.
- [56] 段毅, 张辉, 郑朝阳, 等. 沼泽沉积环境中植物和沉积脂类单体碳同位素组成特征及其成因关系研究[J]. *中国科学: D 辑*, 2004, 34(12): 1151-1156.
- [57] 林清, 王绍令. 沉水植物稳定碳同位素组成及影响因素分析[J]. *生态学报*, 2001, 21(5): 806-809.
- [58] Drenzek N J, Montlucon D B, Yunker M B, et al. Constraints on the origin of sedimentary organic carbon in the Beaufort Sea from coupled molecular ^{13}C and ^{14}C measurements[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 103: 146-162.
- [59] 黑龙江省地质矿产局. 黑龙江省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 1-734.
- [60] Masiello C A, Druffel E R. Carbon isotope geochemistry of the Santa Clara River [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15: 407-416.
- [61] Raymond P A, Bauer J E. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean [J]. *Nature*, 2001, 409: 497-500.
- [62] Dalzell B J, Filley T R, Harbor J. Flood pulse influences on terrestrial organic matter export from an agricultural watershed[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110: 1-14.
- [63] 孙家振, 董召荣, 赵波, 等. 侵蚀性降雨与土壤侵蚀关系的研究[J]. *安徽农学通报*, 2011, 17(13): 133-136.