

doi:10.3799/dqkx.2012.043

北江河水溶解无机碳同位素的季节变化

贾国东¹, 陈法锦^{1,2}, 邓文锋¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640

2. 国家海洋局第二海洋研究所, 浙江杭州 310012

摘要: 在有碳酸盐岩分布的河流流域, 河水地球化学主要反映的是风化速率较高的碳酸盐矿物风化的信息, 而硅酸盐矿物风化的信息往往被掩盖掉。北江流域碳酸盐岩和硅酸盐岩分布广泛, 为追踪其中的硅酸盐矿物风化的信息, 分析了北江河水中溶解无机碳同位素的时空变化。河水样品按 4 个季节自北江的上游到下游采集 6 个样点, 分析结果显示, 除上游武江的采样点同位素值季节变化不大外, 中下游采样点的同位素值有明显季节变化, 主要表现在 6 月份的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 显著变轻 ($-16\text{‰} \sim -19\text{‰}$)。在详细剖析矿物风化过程对碳同位素的影响后, 指出除了显著的碳酸盐矿物风化过程外, 北江流域在夏季还存在明显的硅酸盐矿物风化过程, 大大提高了流域的碳汇作用。

关键词: 溶解无机碳; 同位素; 风化; 河水; 地球化学; 环境工程。

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2012)02-0365-05

收稿日期: 2010-08-20

Seasonal Variations of Dissolved Inorganic Carbon Isotope in the Beijiang River

JIA Guo-dong¹, CHEN Fa-jin^{1,2}, DENG Wen-feng¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

Abstract: In watershed with occurrence of carbonate minerals, information of carbonate weathering can be easily traced by river chemistry due to its higher weathering rate, whereas signals of silicate weathering tend to be concealed. In this study, temporal and spatial variations of carbon isotope of dissolved inorganic carbon are employed to trace silicate weathering in the Beijiang River, whose watershed is covered by both carbonate and silicate. Water samples were collected from six sites from upstream to downstream for all seasons. Our results show that there is an obvious seasonality in isotope values at sites in the midstream and downstream, displaying marked lighter values in June (-16‰ to -19‰) except for the upstream sites showing less varying carbon isotope values. Taking into consideration of constrains of various processes on dissolved inorganic carbon isotope, we propose that silicate weathering is greatly enhanced in summer in addition to carbonate weathering, which strengthens carbon sink significantly.

Key words: dissolved inorganic carbon; isotope; weathering; river water; geochemistry; environmental engineering.

河流是使地表风化产生的溶解性元素从陆地进入海洋, 从而实现其地质地球化学循环的重要通道。碳循环对地球气候系统和生态环境系统起着关键的控制作用, 被认为是地表系统最重要的元素地球化学循环。河水中碳元素的存在状态、来源构成和输出通量等变化与流域碳的生物地球化学过程密切相关, 因此, 对河水溶解无机碳同位素季节变化研究成为深入了解陆地碳源汇变化的关键内容。全球经河流输送入海的碳元素约有 45% 以溶解无机碳 (DIC)

形式存在, 年入海总量约 3.8×10^{14} g (Meybeck, 1987)。这些 DIC 的来源中哪些直接或间接地与现代大气 CO_2 固定有关 (如大气和土壤 CO_2 的溶解反应), 哪些仅是地质历史上形成的碳酸盐再循环, 都是十分重要的课题, 因为它们直接关系到对陆地碳汇作用的科学评估。

岩石风化过程随浅表岩石类型、气候和生态环境类型、人类活动强度等的不同而呈现区域特点, 在区域内还会随季节甚至更长尺度的气候演变呈现动

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目 (No. kzcx2-yw-138-2)。

作者简介: 贾国东 (1969-), 博士, 研究员, 主要从事生物地球化学和同位素地球化学研究。E-mail: jiagd@gig.ac.cn

态变化(李晶莹和张经,2002). 由于对河流 DIC 有贡献的来源物质中碳的稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)存在较大区别,因此,对 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的分析是了解河水中 DIC 来源及其动态变化的重要手段,也是深入研究流域矿物岩石风化过程和机制的重要方法,在学术界受到了广泛重视(Yang *et al.*, 1996; Telmer and Veizer, 1999; Barth *et al.*, 2003; Brunet *et al.*, 2009). 本文介绍珠江的北江流域 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的测试结果,并对其季节变化特点及其所反应的地球化学过程进行探讨.

1 区域特征、采样及分析测试

北江是珠江流域第二大水系,干流河长 468 km,流域面积 46 710 km²,其中 91.8% 在广东省境内,其余属江西、湖南两省. 多年平均径流量为 510 亿 m³. 该流域地处亚热带季风气候区,多年平均气温在 18.8~21.6 °C 之间,多年平均降雨量为 1 787.5 mm. 年度降雨集中于汛期(4~9 月),其降雨量约占全年降雨量的 80%.

碳酸盐岩在北江流域分布广泛,主要分布于北江中游韶关至英德段、北江西侧的上游支流武江流域和中游支流连江流域,以及中游东侧的滄江流域(图 1). 其中有相当面积的碳酸盐岩被风化后的第四纪松散沉积物覆盖. 下游两侧则以硅酸盐及其风

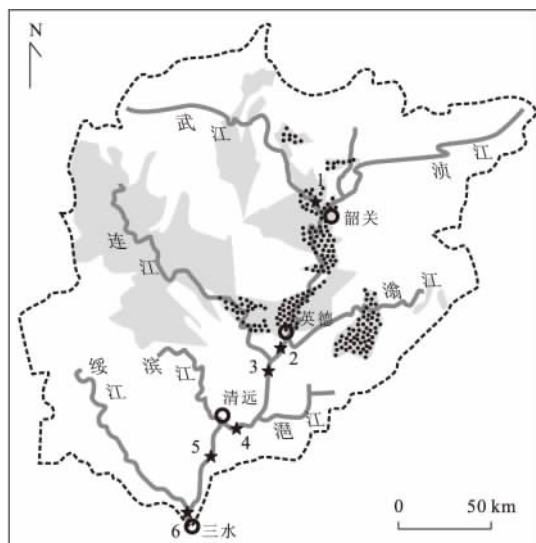


图 1 北江流域示意

Fig. 1 Schematic of the Beijiang watershed

灰色区域为碳酸盐岩或含碳酸盐地层,其中的圆点区代表被覆盖的碳酸盐岩地区. 转绘自 1:250 万广东省水文地质图. 五星符号和对应的数字表示采样点的位置

化产物为主.

本研究选取北江干流从上游到下游的 6 个样点(图 1). 样点 1 位于韶关西北侧的武江下游,周围为典型的碳酸盐岩地区,其余 5 个点位于英德以南的中下游位置,周围岩石地层的组成以硅酸盐为主. 从 2007 年 12 月开始至 2008 年 9 月按季度采集了 4 次(一个完整水文年)河水样品,水样在现场过滤、添加 HgCl_2 (抑制生物活动)后,密封于样品瓶中带回实验室. 在实验室,向样品中加入过量 $\text{pH} > 11$ 的 NaOH 溶液和 BaCl_2 溶液,经过离心、过滤、洗涤后得到 BaCO_3 沉淀,整个过程避免大气 CO_2 的混入. 所得沉淀在真空干燥箱内 100 °C 烘干以备进行 $\delta^{13}\text{C}$ 的仪器分析. $\delta^{13}\text{C}$ 的分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室 GV IsoPrime II 型稳定同位素质谱仪上进行, $\delta^{13}\text{C}$ 值相对于国际通用的 V-PDB 标准. 从沉淀前处理到仪器分析的整个流程, $\delta^{13}\text{C}$ 的分析误差小于 0.2‰(邓文锋等,2005).

2 结果与讨论

2.1 北江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的时空变化特点

北江从上游到下游的 6 个取样点、4 个季节的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分析结果如图 2 所示. 整体上, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化于 $-7\text{‰} \sim -19\text{‰}$ 之间. 3 月和 12 月的数据比较接近,且是同位素值全年最重的季节,介于 $-7\text{‰} \sim -10.5\text{‰}$ 之间;6 月的同位素值最轻,除上游的一个点外,变化于 $-16\text{‰} \sim -19\text{‰}$ 之间;9 月的同位素值比 3 月和 12 月要偏轻一些,变化于 $-11\text{‰} \sim -13\text{‰}$ 之间. 从空间上来看,位于上游武江的采样点处 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 是最重的,且季节变化不大,仅变化于 $-7\text{‰} \sim -10\text{‰}$ 之间;而其他采样点处的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 有明显季节变化,主要体现在 6 月份的显著变轻上. 珠江水体中夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变轻现象在前人研究中也有报道(焦树林等,2008; 2009),但尚未给出关于河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 时空变化的整体样式.

2.2 控制北江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的地球化学因素

河水 DIC 的来源主要有碳酸盐矿物、土壤 CO_2 及大气 CO_2 (Amiotte-Suchet *et al.*, 1999; Wachniew, 2006; Brunet *et al.*, 2009). 河水内的生物光合作用与呼吸作用也会引起 DIC 含量和同位素的波动,但由于光合作用与呼吸作用对水中 DIC 含量和同位素变化是互相抵消的,所以一般不认为是控制 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的主要因素. 目前尚无北江流域碳酸

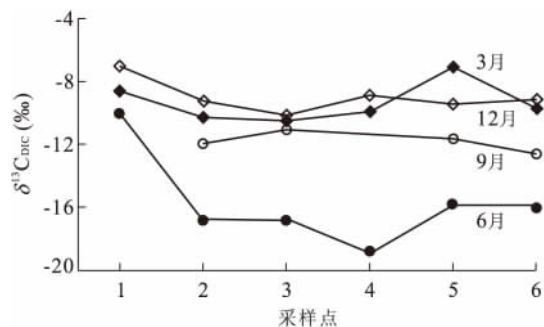


图2 北江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的时空变化(采样点对应于图1中的数字)
Fig.2 Temporal and spatial variations of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in Beiji River

盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据,但作为海相碳酸盐,其平均值应在 0 左右,其贡献的 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 与此值类似. 大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 在区域甚至全球尺度上比较均一,目前约为 -8‰ .

土壤有机质来源 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 则由当地的植被光合作用类型(C_3 与 C_4 植物)所控制,具有局地特色,因而需要在此略微进行一番探讨. 对于北江流域, C_3 植物占绝对优势,多个地点的土壤有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 分析结果为 $-23.8\text{‰} \pm 1.6\text{‰}$ (Chen and Jia, 2009),比 C_3 植物的平均值 -27‰ 略微偏重,是 C_3 植被下土壤有机质经一定程度降解后的典型数值. 所以微生物活动导致有机质降解产生的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 应不高于 -23.8‰ , 本文简单设定为 $-25\text{‰} \pm 1\text{‰}$. 北江流域的亚热带湿润气候使得土壤微生物活动比较强烈,土壤 CO_2 分压要高于大气 CO_2 分压,因而存在向大气逸出的扩散过程. 该过程会导致土壤残留 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重 $1\text{‰} \sim 4\text{‰}$, 最大可达 4.4‰ (Cerling *et al.*, 1991), 本文取值 $3\text{‰} \pm 1\text{‰}$. 所以,北江流域土壤 CO_2 气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 估计值在 $-22\text{‰} \pm 1\text{‰}$ 左右. 土壤 CO_2 气体溶解进入土壤水和地下水后,在 $10 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下会发生 $-1.2\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ 的分馏(根据 Zhang *et al.* (1995) 中的公式计算得出), 故溶解 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 大约为 $-23\text{‰} \pm 1\text{‰}$.

从矿物风化产生土壤水和地下水 DIC 到汇集为河流 DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的特征及变化可分为如下几种情形 (Amiotte-Suchet *et al.*, 1999; Telmer and Veizer, 1999; Wachniew, 2006; Brunet *et al.*, 2009): (1) 硅酸盐矿物的溶解. 此过程产生的 DIC 全部来自溶解 CO_2 , 因此是 CO_2 的一个强汇. 通常情况下,土壤溶液与土壤 CO_2 气体之间难以达成同位素平衡,会产生最低的端元值 $-23\text{‰} \pm 1\text{‰}$; 若土壤溶液与土壤 CO_2 气体之间达成同位素平衡且 HCO_3^- 为主要 DIC 存在形式时,在 $10 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件

下, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 将与土壤 CO_2 气体之间存在 $+8.5\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$ 的分馏(根据 Zhang *et al.* (1995) 中的公式计算得出), 故会使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大约为 $-13.5\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$; 若土壤溶液与土壤 CO_2 之间达成部分同位素平衡, 会使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 介于 $-23\text{‰} \pm 1\text{‰}$ 与 $-13.5\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$ 之间. (2) 碳酸盐矿物的溶解. 此过程产生的 DIC 一半来自溶解 CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰} \pm 1\text{‰}$), 另一半则来自碳酸盐 ($\delta^{13}\text{C} \approx 0$), 故 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 约为 $-11.5\text{‰} \pm 1\text{‰}$. 若与溶解 CO_2 达成同位素平衡, 则会朝 $-13.5\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$ 方向略微负偏. (3) 土壤水和地下水汇集为河水后 DIC 与大气 CO_2 之间相互交换, 有建立同位素平衡的趋势. 若建立起这样的平衡, 如前所述, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 会比大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-8‰) 偏重 $8.5\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$, 即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在 0 附近. 当然, 这一平衡过程是很缓慢的, 在河水中很少见到 (Wachniew, 2006). 除上述过程外, 河水内发生的浮游植物光合作用和生物呼吸作用也会导致河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的波动, 光合作用会优先利用溶解 $^{12}\text{CO}_2$, 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 正偏移; 而呼吸作用则把 $^{12}\text{CO}_2$ 返回水体, 使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 负偏移. 由于光合作用和呼吸作用是伴生的, 一般不认为是它们导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大幅偏移的关键因素. 当然, 二者也并不是完全平衡, 所以在发生 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 小幅波动时是不能忽略河水内的生物地球化学过程的 (Wachniew, 2006).

2.3 北江河水 DIC 的时空变化机理

将本工作得出的北江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数据与上节讨论的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 受不同过程控制所导致的数据变化进行对比可以看出 (图 3): 3 月和 12 月的样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大于碳酸盐矿物溶解所产生的理论值 ($-11.5\text{‰} \pm 1\text{‰}$), 但远小于与大气平衡所能达到的 0; 9 月的样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在碳酸盐矿物溶解所产生的理论值附近, 略高于与土壤 CO_2 平衡所达成的理论值 -13.5‰ ; 6 月的样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 则位于硅酸盐矿物与碳酸盐矿物溶解产生的理论值之间, 也位于硅酸盐矿物平衡溶解 ($-13.5\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$) 与非平衡溶解 ($-23\text{‰} \pm 1\text{‰}$) 所产生 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的理论值之间. 上述规律暂未考虑上游样点的数据, 这个样点相对特殊, 3 个季度(缺 9 月份数据)的数据都大于碳酸盐矿物溶解所产生的理论值.

研究工作表明, 由于碳酸盐的风化速率明显高于硅酸盐, 在硅酸岩区即使有少量碳酸盐岩存在, 或在岩石中有微量分散状碳酸盐矿物存在, 都将大大影响所流经水体中的 DIC 含量和同位素的变化 (Blum *et al.*, 1998; Horton *et al.*, 1999; Barth

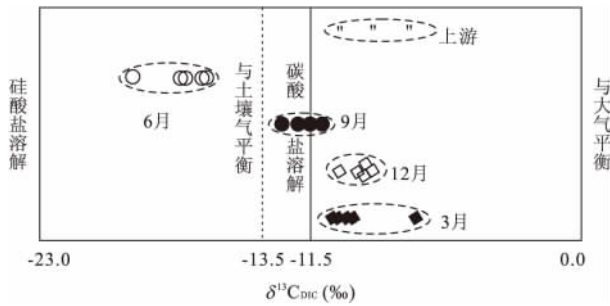


图 3 北江河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DIC 产生过程导致的同位素理论值的比较

Fig. 3 Comparisons of the Beijiang River $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ with theoretical values of DIC-producing processes

et al., 2003). 北江流域碳酸盐分布比较广, 因此应该是河水 DIC 的重要贡献者, 其同位素信息也应该主要体现出碳酸盐风化的特点. 本工作除 6 月份之外的其他 3 个月份的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 都在碳酸盐矿物溶解所产生的理论值附近或高于这个理论值, 这也表明了碳酸盐风化的显著影响. 对于 3 月和 12 月的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 都高出碳酸盐溶解的理论值, 至少可能有如下 2 方面原因: (1) 这 2 个月份是典型的干凉月份, 河水处于枯水期, 水流浅而缓, 有利于河水 DIC 与大气 CO_2 之间建立同位素平衡, 从而使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 正向偏移; (2) 枯水季节的河水比较清澈, 适于浮游植物生长, 光合作用大于呼吸作用, DIC 中的 ^{12}C 被优先合成为有机质, 从而使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 正向偏移. 这 2 个特点在 9 月份的平水期都大大减弱了, 因此 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 基本未表现出由碳酸盐矿物溶解理论值正向偏移的特点, 反而有所负偏. 负偏移可能反映了硅酸盐矿物溶解的部分贡献, 也可能与碳酸盐矿物溶解后的孔隙水在进入河水之前与土壤 CO_2 之间达成的部分平衡有关. 不管怎样, 上述 3 个月份河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的特点都显示出碳酸盐风化对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的绝对影响, 而硅酸盐溶解的信息很微弱, 即使有也被掩盖掉了.

与上述月份存在显著不同的是 6 月份, 这个月份的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 明显偏低, 介于硅酸盐矿物平衡与非平衡溶解的数值区间内, 显示了明确的硅酸盐风化信息. 当然, 此时碳酸盐的风化并未停止, 所以把 6 月份的数据解释为硅酸盐矿物与碳酸盐矿物溶解作用的混合应该更合理. 6 月份是北江流域的丰水期, 是降水量最高的月份. 以位于下游南部的广州市为例, 取样年(2008 年) 该月的降雨量为 834 mm, 而其他月份的最高值才 263 mm(9 月份). 6 月份较高的气温(月均 27°C) 和丰富的降水使得土壤含水率达最

高, 进而水岩相互作用充分、植被的有机质生产和向土壤有机质的转化快速、土壤微生物呼吸和矿化有机质令产生 CO_2 的活动加强. 这些无疑都提高了在其他季节进行的相对缓慢的硅酸盐矿物的溶解风化速率. 同时, 丰水期河水的含沙量很高, 河水浑浊, 河流内的生物光合作用受到抑制, 可能生物呼吸和有机质降解作用占优势, 这样的特点也与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈现低值不相悖. 但如前所述, 我们认为矿物风化作用仍然是控制 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数值特点的主要原因.

假定分别以 -23‰ 和 -11.5‰ 为硅酸盐和碳酸盐风化的端元值, 则可粗略估算出硅酸盐溶解过程贡献的 DIC 占总 DIC 的大概份额. 对于 6 月份中下游 5 个样点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值 (-17.2‰), 可计算出这个份额接近 50%. 如前所述, 这 50% 的 DIC 应该全部源于土壤 CO_2 , 另外的碳酸盐溶解得到的 50% 中则有 25% 源于土壤 CO_2 , 因此总计可达 75% 的 DIC 源于土壤 CO_2 . 由于碳酸盐矿物的风化在夏季至少没有减弱, 加上此时显著增强的北江流域硅酸盐矿物溶解作用, 这就比单纯的碳酸盐溶解对土壤 CO_2 的固定要明显提高了效率, 使得通过风化过程所产生的碳汇作用明显增大. 当然以上估算是十分粗略的基于理论端元值的计算, 只宜作定性参考, 但它表明在定量估算风化所导致的碳汇强度时应该把季节变化充分考虑在内 (Douglas, 2006). 笔者相信, 若能进行系统的采样分析, 将同位素手段与详细水化学的资料相结合来开展工作, 将对流域风化过程的研究更加细致、深入和量化.

本工作中位于上游的取样点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数据未能显示出中下游样点的显著季节变化和硅酸盐矿物溶解的信息(图 3). 这可能是由于武江流域碳酸盐岩覆盖区域的比例很高, 硅酸盐风化的信息被掩盖掉了; 同时, 武江流域水流坡降大、流速急, 不利于硅酸盐风化过程的充分进行也可能是一个重要因素.

3 结论

北江从上游到下游 6 个取样点、4 个季节的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分析结果表明, 干凉季节处于枯水期的 3 月和 12 月河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重 ($-7\text{‰} \sim -10.5\text{‰}$), 是碳酸盐矿物风化溶解, 并可能伴随有较强光合作用和与大气 CO_2 部分平衡所导致的. 9 月平水期的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数据 ($-11\text{‰} \sim -13\text{‰}$) 则显示了典型的碳酸盐矿物风化过程. 6 月丰水期的中下游水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 明显偏轻 ($-16\text{‰} \sim -19\text{‰}$), 显示了明确的硅酸盐

矿物风化溶解的信息,并暗示北江流域在夏季有显著增强的碳汇能力.本文工作表明,在评估风化过程的碳汇强度时应考虑季节环境的变化.

谨以此文庆祝沈照理老师八十华诞!

References

- Amiotte-Suchet, P., Aubert, D., Probst, J. L., et al., 1999. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment; the Strengbach cage study (Vosges Mountains, France). *Chem. Geol.*, 159(1-4): 129-145. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00037-6
- Barth, J. A. C., Cronin, A. A., Dunlop, J., et al., 2003. 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). *Chem. Geol.*, 200(3-4): 203-216. doi: 10.1016/S0009-2541(03)00193-1
- Blum, J. D., Gazis, C. A., Jacobson, A. D., et al., 1998. Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the high Himalayan crystalline series. *Geology*, 26(5): 411-414. doi: 10.1130/0091-7613(1998)026<0411:CVSWIT>2.3.CO;2
- Brunet, F., Dubois, K., Veizer, J., et al., 2009. Terrestrial and fluvial carbon fluxes in a tropical watershed: Nyong basin, Cameroon. *Chem. Geol.*, 265(3-4): 563-572. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.05.020
- Cerling, T. E., Solomon, D. K., Quade, J., et al., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55(11): 3403-3405. doi: 10.1016/0016-7037(91)90498-T
- Chen, F. J., Jia, G. D., 2009. Spatial and seasonal variations in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate organic matter in a dam-controlled subtropical river. *River Research and Applications*, 25(9): 1169-1176. doi: 10.1002/rra.1225
- Deng, W. F., Wei, G. J., Li, X. H., 2005. Online analysis of carbon and oxygen isotopic compositions of impure carbonate. *Geochimica*, 34(5): 495-500 (in Chinese with English abstract).
- Douglas, T. A., 2006. Seasonality of bedrock weathering chemistry and CO_2 consumption in a small watershed, the White River, Vermont. *Chem. Geol.*, 231(3): 236-251. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.01.024
- Horton, T. W., Chamberlain, C. P., Fantle, M., et al., 1999. Chemical weathering and lithologic controls of water chemistry in a high-elevation river system: Clark's Fork of the Yellowstone River, Wyoming and Montana. *Water Res. Res.*, 35(5): 1643-1655. doi: 10.1029/1998WR900103
- Jiao, S. L., Tao, Z., Gao, Q. Z., et al., 2008. Spatio-temporal variation of the stable isotopic composition of riverine dissolved inorganic carbon of the Xijiang inner estuary. *Acta Geographica Sinica*, 63(5): 553-560 (in Chinese with English abstract).
- Jiao, S. L., Gao, Q. Z., Liu, K., 2009. Riverine DIC and its $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of the Xijiang and the Beijiang tributaries in the Pearl River basin, South China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 48(2): 99-105 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. Y., Zhang, J., 2002. Weathering of watershed basins and global climatic change. *Advance in Earth Sciences*, 17(3): 411-419 (in Chinese with English abstract).
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Amer. J. Sci.*, 287: 401-428. doi: 10.2475/ajs.287.5.401
- Telmer, K., Veizer, J., 1999. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. *Chem. Geol.*, 159(1-4): 61-86. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00034-0
- Wachniew, P., 2006. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: the Vistula, Poland. *Chem. Geol.*, 233(3-4): 293-308. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.03.012
- Yang, C., Telmer, K., Veizer, J., 1996. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(5): 851-866. doi: 10.1016/0016-7037(95)00445-9
- Zhang, J., Quay, P. D., Walbur, D. O., 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(1): 107-114. doi: 10.1016/0016-7037(95)91550-D

附中文参考文献

- 邓文峰, 韦刚健, 李献华, 2005. 不纯碳酸盐碳氧同位素组成的在线分析. *地球化学*, 34(5): 495-500.
- 焦树林, 高全洲, 刘昆, 2009. 珠江流域西江、北江河流溶解无机碳及其稳定同位素组成特征. *中山大学学报(自然科学版)*, 48(2): 99-105.
- 焦树林, 陶贞, 高全洲, 等, 2008. 西江河口段溶解无机碳稳定同位素组成的时空变化. *地理学报*, 63(5): 553-560.
- 李晶莹, 张经, 2002. 流域盆地的风化作用与全球气候变化. *地球科学进展*, 17(3): 411-419.