

河流溶解无机碳稳定碳同位素示踪技术及其在中国河流碳循环研究中的应用

武恩鹏^{1,2}, 孙会国^{1,2}, 刘文景^{1,2}, 徐志方^{1,2}

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 新生代地质与环境院重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049)

摘要: 河流溶解无机碳(DIC)是全球碳循环中的重要组成部分, 稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)已被广泛用于辨识流域内碳的来源和迁移转化过程。通过综合现有文献, 系统梳理河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响因素和变化机理, 论证了该指标能够真实、敏感反映流域环境特征及各种地表过程, 可用于重建流域碳循环体系中的生物地球化学过程。由于河流碳来源及迁移转化过程的复杂性, 关于河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响机理仍有较多细节尚未探明。通过收集和分析中国主要河流的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数据发现, 在全国尺度上我国河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈现出“西高东低”的变化格局, 基本反映了我国地质、气候及生态环境的空间分布特征。青藏高原地区河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 整体上比其他地区明显偏高, 关于这一现象的形成机制还有待进一步研究。未来可将 $\delta^{13}\text{C}$ 与放射性碳同位素($\Delta^{14}\text{C}$)联用并加强水体DIC稳定碳同位素分馏方面的基础理论研究, 以期进一步完善和提升河流DIC同位素示踪理论及其在揭示碳循环过程和机理方面的应用。

关键词: 河流溶解无机碳; 稳定碳同位素; 流域过程; 人类活动; 中国河流

中图分类号: X522; P593 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2024)04-0009-10

河流是陆地、海洋、大气3个重要碳库之间相互作用与联系的纽带, 在全球碳循环中具有重要意义。每年由陆地生态系统进入内陆水体的碳达5.7 Pg (1 Pg = 10^{15} g), 超出陆地生态系统和海洋生物固碳的总量(4.4 Pg C/a) (Cole et al, 2007; Regnier et al, 2022)。这些碳在河流传输过程中, 大部分被氧化分解并排入大气, 剩余部分被埋藏在河床和漫滩等沉积区或最终被输送到海洋(Wehrli, 2013)。以流域为边界的碳输入、输出规律及循环途径是影响地表系统碳源-汇平衡状况的关键要素, 而河流碳循环又受到流域地质、地形地貌、地理气候和生态系统的综合控制。因此, 正确认识河流碳的来源及其迁移转化规律, 对于全球碳循环、气候变化、流域生态环境变化研究均具有重要意义(Chen et al, 2022; Battin et al, 2023)。

河流每年向海洋输送的碳约为0.9 Pg, 其中约50%为溶解无机碳(DIC) (Bauer et al, 2013)。河流

DIC包含碳酸氢根离子(HCO_3^-)、碳酸根离子(CO_3^{2-})、溶解态 CO_2 和碳酸(H_2CO_3)4种组分, 各组分之间的相对比例受水体pH、温度和DIC浓度控制。对于自然界多数河流而言, DIC主要由 HCO_3^- 构成(Doney et al, 2007)。河流DIC积极参与碳的生物地球化学循环, 不仅与流域岩性、构造、气温、降雨等环境因子及受这些因子控制的岩石风化过程紧密相关, 还要受到水体内部各种物理、化学、生物过程的影响。而另一方面, 河流DIC的生物地球化学性质对流域内许多地表过程(如风化侵蚀、水文等)及河流内部过程的响应十分敏感, 能够详细、准确地记录环境变化和人类活动等诸多复杂因素的影响、相互作用和综合效应(Ward et al, 2017)。

自然界碳有3个同位素, 包括2个稳定同位素 ^{12}C (占98.89%)、 ^{13}C (占1.11%)以及少量放射性同位素 ^{14}C 。稳定碳同位素组成用符号 δ 表示, 并与国际标准PDB相对应:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = (R_{\text{sample}} - R_{\text{PDB}}) / R_{\text{PDB}} \times 1000 \quad \textcircled{1}$$

$$R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \quad \textcircled{2}$$

式中: $\delta^{13}\text{C}$ 为样品中 ^{13}C 和 ^{12}C 同位素相对丰度与标准参考物质相对差异的数值; R_{sample} 为样品中 ^{13}C 和 ^{12}C 的比值; R_{PDB} 为国际标准碳酸钙样品Pee Dee Belemnite(PDB)中 ^{13}C 和 ^{12}C 的比值。

环境中不同碳库有相异的碳同位素值, 河流DIC的稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)已被广泛用于辨识碳的来源,

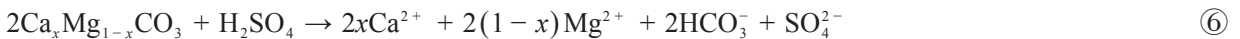
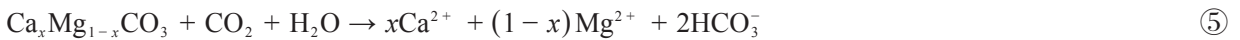
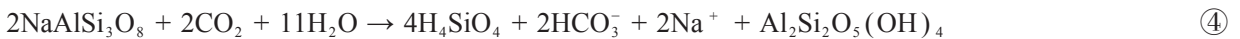
收稿日期: 2024-04-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFA0607700); 国家自然科学基金项目(41877402); 中国科学院青年创新促进会资助项目(Y2023014)。

作者简介: 武恩鹏, 2000年生, 男, 硕士研究生, 主要从事河流碳循环研究。E-mail: wsyimie@163.com

通信作者: 孙会国, 1977年生, 男, 主要从事同位素地球化学与碳循环研究。E-mail: shg@mail.iggcas.ac.cn

重建体系中生物地球化学循环的主要过程(李思亮等, 2012; Herath et al, 2022; Winnick & Saccardi, 2024)。但是, 由于河流 DIC 来源和迁移转化过程的复杂性, 准确解释 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及其变化仍然是一个具有挑战性的任务。近些年, 我国的河流碳循环研究取得了长足进步, 并产生了大量新的相关河流地球化学数据, 为深入理解 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的指示意义提供了重要基础。本文结合最新相关研究进展, 系统梳理了影响河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的主要来源端元、转化过程及控制机理, 并对我国河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的空间分布规律及其影响机制进行了初步分析, 为进一步完善河流碳稳定碳同位素示踪理论及其应用提出建议。



式中: x 为碳酸盐矿物中钙离子的摩尔分数。由于土壤二氧化碳分压 (partial pressure of carbon dioxide, $p\text{CO}_2$) 较大气 $p\text{CO}_2$ 高 2~3 个数量级 (Berner & Berner, 2012), 地表岩石风化所消耗的 CO_2 主要来源于土壤 CO_2 , 而大气 CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -8‰) 的贡献通常可以忽略。碳酸参与的硅酸盐岩风化 (式③、④) 及碳酸盐岩风化 (式⑤) 可以吸收土壤 CO_2 并将其转换为 DIC (HCO_3^-), 这些风化产物最终将通过河流汇入海洋, 从而影响全球碳循环和气候变化。而硫酸作为酸性侵蚀剂在参与碳酸盐岩风化 (式⑥) 过程中, 在地质时间尺度上不但不消耗土壤 CO_2 , 还要释放碳酸盐岩中的碳。根据以上不同类型岩石风化方程式可知, 硅酸盐岩- H_2CO_3 风化所产生的 DIC 全部来自土壤 CO_2 ; 碳酸盐岩- H_2CO_3 风化所产生的 DIC 中, 一半来自土壤 CO_2 , 另一半来自碳酸盐岩本身; 碳酸盐岩- H_2SO_4 风化所产生的 DIC 则全部来自碳酸盐岩本身。

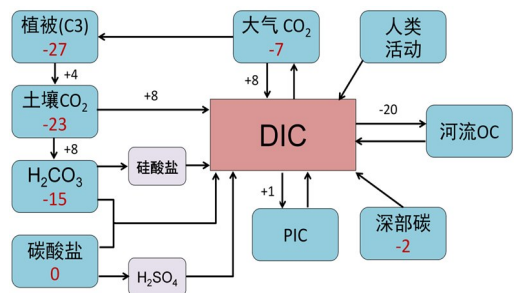
土壤 CO_2 来源于土壤呼吸, 即在土壤微环境中, 植物根系、分解者 (如食碎屑动物)、真菌和细菌等生物体通过其新陈代谢作用, 将有机物转化为 CO_2 (Cai et al, 2023)。陆地植物主要包括 C_3 和 C_4 植物, 其呼吸作用或氧化分解所产生 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -27‰ 和 -13‰ (Zhu & Cheng, 2011)。土壤间隙中的 CO_2 一般受 C_3 植物控制, CO_2 气体自土壤向大气扩散过程中会产生约 +4‰ 的同位素分馏 (Cerling et al, 1991), 因此土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般约为 -23‰。此外, 在开放环境下水-气 CO_2 交换达到同位素平衡时, 将产

1 自然过程对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响

1.1 岩石风化

在影响河流 DIC 来源、通量及同位素组成的众多因素中 (图 1), 由流域地质背景和气候条件控制的岩石风化过程往往起主导作用 (Samanta et al, 2015; Dar et al, 2023)。岩石化学风化除了受到碳酸 (H_2CO_3) 作用外, 同时受到硫酸 (H_2SO_4) 等其他风化侵蚀剂参与的影响 (Li et al, 2008; Torres et al, 2017; Xu et al, 2024b)。有关岩溶化学反应式表达如下:

生 +8‰ 的分馏 (Zhang et al, 1995), 因而土壤 CO_2 溶于水体所形成 DIC (以 CO_2 或 H_2CO_3 形式存在) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应为 -15‰; 在封闭环境下, 土壤 CO_2 完全溶于水则不发生同位素分馏, 所形成 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值仍为 -23‰。碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大致为 0 ± 2 ‰。因此, 碳酸盐岩- H_2CO_3 风化所产生 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (碳酸盐岩碳与土壤碳按 1:1 比例混合) 在开放条件下为 -7.5‰, 在封闭条件下为 -11.5‰, 而硅酸盐岩- H_2CO_3 风化来源 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在这 2 种不同条件下应分别为 -15‰ 和 -23‰。碳酸盐岩- H_2SO_4 风化作用所产生 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也为 0 ± 2 ‰, 与碳酸盐岩相同。可见, 上述这些不同风化过程决定了河水 DIC 的来源与组成, 其相对贡献比例可以控制河流 DIC 的同位素特征。



数字为各来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值 (‰) 或迁移转化过程中产生的同位素分馏值 (‰)。

图 1 河流 DIC 的主要来源及迁移转化过程

The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value (‰) of each source and the isotope fractionation value (‰) generated during transport and transformation processes are indicated as numbers.

Fig.1 Main sources and cycling processes of riverine DIC

由于碳酸盐岩的风化速率比硅酸盐岩至少快1个数量级(Torres et al, 2017; Xu et al, 2024a), 即使岩石中仅存在很小比例的碳酸盐矿物, 岩石风化过程也可能受到碳酸盐岩风化的绝对支配。因此, 碳酸盐岩风化、尤其是硫酸参与的碳酸盐岩风化对河流 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响不可忽视。硫酸参与岩石风化的物质来源、效应等方面的大量研究显示, 其在碳循环、气候变化等研究领域的重要性也越来越受到重视(Li et al, 2008; Torres et al, 2017; Kemeny et al, 2021; Xu et al, 2024b)。从世界河流范围的角度看, 硫酸参与岩石风化产生的金属阳离子和重碳酸离子(HCO_3^-)对河水溶质的贡献量高达13%(Lerman et al, 2007)。在青藏高原活动构造区, 硫化物氧化生成的硫酸对岩石化学风化的贡献比其他地区更加显著(Kemeny et al, 2021; Liu et al, 2023a)。在某些有冰川覆盖的流域, 由于温度升高、冰川消退, 硫化物暴露氧化的比例升高, 其产生的硫酸也可以显著促进岩石风化(Liu et al, 2023b)。

不同岩石风化过程不但可以控制河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 也影响河水离子化学特征。对于碳酸盐岩- H_2CO_3 风化、硅酸盐岩- H_2CO_3 风化, 其生成物中的 HCO_3^- 与阳离子($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$)当量(meq)比为1, 而对于碳酸盐岩- H_2SO_4 风化, 该比值为0.5。以此3种不同风化过程为来源端元可以构建如图2所示的理论岩溶区(Liu et al, 2018; Chen et al, 2021b; Herath et al, 2022), 即岩石风化来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值及离子当量比值应完全落在该区域内。由于河水化学及碳同位素信号在河流输移过程中还要受到其他过程的影响(如水-气界面 CO_2 交换、碳酸盐沉淀), 从而导致实际观测的样品数据偏离该理论岩溶区。通过分析观测值与理论值的差异, 将有助于识别河流碳的来源及其经历的转化过程。

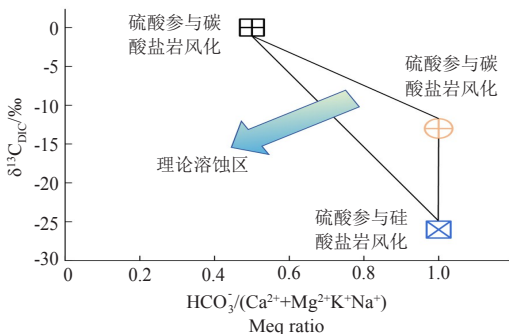


图2 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs. HCO_3^- 当量/ $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+\text{K}^{+}+\text{Na}^{+})$ 当量

Fig.2 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs. $\text{HCO}_3^-/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+})$ equivalent

1.2 土壤 CO_2 输入与河流有机碳氧化

土壤 CO_2 不仅可以参与岩石风化进入河流, 还可以通过直接溶于地表水或地下水而成为河流DIC的一部分(图1)。河流中的有机碳包括溶解有机碳(DOC)与颗粒有机碳(POC), 他们中的大部分在输移过程中由于生物降解和光化学氧化作用而被转化为 CO_2 (Cole et al, 2007)。 CO_2 气体进入水体后, 由于碳酸盐体系的缓冲作用, 会导致水体pH降低、 pCO_2 升高, 进而驱动水体中的 CO_2 逸出水面, 以维持系统的动态平衡(Duvert et al, 2019; Chen et al, 2021a)。可见, 土壤 CO_2 或河流内部 CO_2 的输入并不会显著影响河流DIC的含量, 但通过碳交换作用会影响河流DIC的同位素组成(Ward et al, 2017)。如前所述, 土壤 CO_2 溶于水所形成DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 在开放条件下为-15‰、在封闭条件下为-23‰。河流陆源有机碳氧化分解所产生 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 应与土壤 CO_2 相似。此外, 河流有机碳还包含内源有机碳(主要来自水生生物光合作用), 这部分有机碳的形成与氧化分解可以看作是河流DIC的内部循环过程, 因此对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 没有影响。随着陆源有机碳氧化所生成 CO_2 的持续输入, 河流中其他来源的DIC将被逐渐替换, 从而会影响河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化趋势。

土壤 CO_2 输入与河流内部有机碳氧化对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响具有相似性, 可以从整体上看作是陆源有机碳氧化分解导致的 CO_2 输入在流域-河流体系内对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的综合影响。有研究发现, 土壤或地下水中的 CO_2 在进入地表水后会迅速逃逸至大气(Johnson et al, 2008), 因此土壤 CO_2 输入对河流源头或小溪流的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 影响通常较大, 随着河流向下游传输其影响作用则逐渐降低。对于中、大型河流(特别在中、下游河段), 土壤 CO_2 输入的影响几乎可以忽略, 而河流内部有机碳氧化则成为驱动水体 CO_2 逸出并影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的主要过程(Voss et al, 2022)。

土壤 CO_2 输入与河流内部有机碳氧化对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响具有显著时空变异性。陆地生态系统的初级生产力(GPP)是向河流提供有机碳及其氧化分解产物 CO_2 的物质基础(Aufdenkampe et al, 2011; Liu et al, 2022a), 而流域内GPP受到降雨、温度、土壤、植被等因素的控制(王军邦等, 2021)。此外, 流域内的水动力条件、生物代谢过程及易降解有机质的累积等也是影响陆源 CO_2 产生及其向河流输入的重要因素(Gao et al, 2021; Saarela et al, 2022)。从全球尺度上看, 水体 CO_2 含量表现出热带水域高于温带和寒带的变化趋势(Aufdenkampe et al, 2011)。河流

CO₂浓度通常随河流等级增加而逐渐降低,山区小尺度河流往往具有更高的CO₂输入和排放速率,而平原区大型河流相对较低(Butman & Raymond, 2011; Ward et al, 2017)。在夏季,一方面湿热环境使得土壤呼吸及河流异养代谢过程加快,另一方面频繁的雨水、快速流动的径流以及河流水位上涨致浸没更多土壤可以将更多CO₂带入河流,使河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 接受更多土壤CO₂的贡献(Tonetta et al, 2017)。

1.3 其他过程

河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 除普遍受到岩石风化、土壤CO₂输入及河流内部有机碳氧化的影响外,还可能受到其他自然过程不同程度的影响。

水体中的藻类和沉水植物等水生生物主要利用溶解CO₂和HCO₃⁻进行光合作用,在此过程中由于轻碳会被优先利用,产生约-20‰~ -23‰的同位素分馏,使得水体内剩余DIC的同位素偏正。水生光合作用与呼吸作用同时存在,而生物呼吸作用所产生的DIC同位素偏负(Alling et al, 2012; Chen et al, 2021a)。通常河水流速缓慢、透光性好、温度高有利于光合速率的提高(Wang et al, 2019),但在暴雨洪水期,由于泥沙的大量输入及流速的增加将抑制河流内部的光合作用。光合作用与呼吸作用的竞争关系决定了水生生物对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的综合影响。

河流系统普遍存在CO₂逸出过程,由于较轻的¹²C更易挥发,这一过程将导致约-15‰的同位素分馏(Zhang et al, 1995; Gu et al, 2022),使得水体中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 升高。河流CO₂的逸出速率由河流表层水体pCO₂和水-气界面气体交换系数决定,而这2个参数又受到气候条件、水文过程、生物作用、水面湍流等复杂因素的影响(丁虎等, 2015)。在一些特定条件下,CO₂逸出可能是影响河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化趋势的重要因素(Ulloa-Cedamano et al, 2021)。

地球内部赋存了地球大部分的碳,在有利构造环境中可以通过CO₂气体排放或水热系统从地球深部向表层释放(Stefánsson et al, 2016; Xu et al, 2022)。随着地球深部碳循环研究的深入,构造活动区的水热系统对地表水体水化学及碳循环的影响逐渐获得重视(Zhang et al, 2017; Tiwari et al, 2020; Liu et al, 2022b; Xu et al, 2022; Zhong et al, 2022)。大量研究表明,热泉中的DIC具有显著偏正的 $\delta^{13}\text{C}$,如尼泊尔Marsyandi地区热泉水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值为+6.5‰~ +13.7‰(Becker et al, 2008);青藏高原东部鲜水河-安宁河断裂带的热泉 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值为-6.9‰~ +1.3‰(Xu et al, 2022)。在构造活动区通常有大量热泉分布,这种情

况下泉水输入对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响不可忽视。部分富含深部CO₂的地下水在流入地表的过程中,由于强烈的降低导致CO₂大量逸散在大气中,导致水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 升高(Mazariegos et al, 2017)。

大气CO₂的侵入也会对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 产生影响,由于大多数河流水体中的CO₂处于过饱和状态,大气CO₂侵入过程往往并不显著但在某些特定条件下其对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响也不可忽视,如水体中存在强烈的水生光合作用会导致水体pCO₂大幅下降,促进大气CO₂进入水体(Davies et al, 2003)。

水体中的碳酸盐沉淀过程会导致约+1‰的同位素分馏(李军等, 2010),对于有大量碳酸盐沉淀现象或频繁发生碳酸盐沉淀-溶解的水域,这一过程对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响将非常显著。CO₂脱气是驱动碳酸盐沉积的关键因素,在流速大的瀑布处或具有较大pCO₂的地下水流入地表处,CO₂脱气严重,通常会发生钙华沉积现象(李丽等, 2016)。此外,由于环境的干-湿或冻-融交替,导致碳酸盐溶解-沉积过程频繁发生,也可对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 产生重要影响(Song et al, 2020)。

2 人类活动影响

人类活动,如农业和工业化的发展及城市化的增加也是影响河流DIC来源和迁移转化过程的重要因素(图1)。地球上大多数植物为C₃植物,但在农作物中,常见的玉米、高粱、黍、粟、甘蔗等均为C₄植物(张桂芳和丁在松, 2015)。因此,如果流域内的农耕植物由C₄植物主导,可能会导致河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏高。城市污水排放量增加会导致河流营养物质增加,从而促进浮游植物生长,进而影响河流代谢过程以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Yoon et al, 2017)。未经处理的污水含有丰富的有机质,这些有机质经过分解作用会使河流中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 下降(Geeraert et al, 2016)。此外,流域内的工程建设也会对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 产生影响,如城市排水基础设施、桥梁等的溶蚀促进河流水化学的改变,并且可能导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正(Gu et al, 2021)。

在一些喀斯特和煤矿开采施工共存的地区,酸性矿井排水(acid mine drainage, AMD)驱动地表水系统中DIC的输移和转化。研究表明,河流中的DIC在酸性矿井排水影响下可转化为CO₂气体,增加水体的CO₂排放(Cao et al, 2022)。随着AMD与河流不断混合,Fe²⁺等金属离子被生物或者化学氧化生成Fe³⁺,并且Fe³⁺逐渐水解,进一步降低河流pH,促进CO₂排放,这一过程引起水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏高1‰~ 3‰(Fonyuy & Atekwana, 2008)。由于煤层具有不同的

物理与生物化学特性,其排放水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 亦有不同。例如,在一些深度浅、渗透率较好、含水率较高的地层中,储层温度约为30~40°C,适合微生物生存,导致产出水异常富集 ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} > 0\text{‰}$; Yang et al, 2020)。

随着社会发展,水库建设越来越普遍,而水库的湖泊效应对河流碳循环过程具有深远的影响(刘丛强等, 2009)。大坝拦截致使河水滞留时间延长,流速减缓,从而影响河流内部生物地球化学作用及水体与大气 CO_2 的交换过程。夏季气候温暖,水体通常出现温度分层效应,水体表层温度高,促进水库表层光合作用增强,导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 升高,而底部透光性差,光合作用弱于呼吸作用导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 较低。在低温枯水期,随着水量减小,分层效应逐渐减弱,底层呼吸作用产生的 CO_2 逐渐扩散至表层,导致水库 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 整体偏负(Wang et al, 2019; Li et al, 2022)。有研究发现,水库年龄越长,水体营养程度越高,生物活动对DIC影响越大,水库整体向沼泽演化, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 越负(Peng et al, 2014)。若水库所在区域气候严重干旱,将导致水库中的有机质大量死亡并被氧化分解,使得水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负(Wang et al, 2019)。

3 中国河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分布特征

中国的地质、地理和气候条件复杂多样,在这样的背景下,各种因素如何影响河流中的DIC及其同位素组成一直是学者们关注的问题。长期以来,我国的河流碳循环研究多集中于长江、黄河、珠江等大河的中下游地区,但近10年来,针对众多大河发源地青藏高原这种生态系统最脆弱、对气候变化最敏感的高海拔地区,河流碳循环研究已有了显著进展,关注的科学问题更突出了流域环境变化与区域和全球碳循环的响应和耦合关系(Zhang et al, 2016; Song et al, 2020; Liu et al, 2023a),同时也提供了大量新的河流碳地球化学数据,为进一步深入理解河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的指示意义提供了重要基础。我们系统收集了中国主要河流的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数据,并通过空间分析首次发现,我国河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大致表现出“西高东低”的空间分布格局(图3),即东南沿海诸河与黑龙江 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最低,其次为东西流向的黄河、长江和珠江,而发源并流经青藏高原地区的河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最高。目前,关于这一现象及其形成机制还没有获得广泛关注。在本研究中,我们基于对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 影响机理的认识,对其进行初步分析。

东南沿海诸河水系多数样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值为-7.2‰~-19.9‰,平均-12.4‰,黑龙江较东南诸河 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值

稍高,多数为-9.2‰~-13.4‰,平均-11.2‰。这两大水系所在地区均主要分布硅酸盐岩,碳酸盐岩风化对DIC的贡献很小;此外,东南沿海地区湿热的气候条件导致土壤及河流有机质呼吸作用强烈,而黑龙江所在的我国东北地区同样森林覆盖率高、黑土资源丰富,土壤有机质含量高。因此,这两大水系DIC更多受到硅酸盐岩风化及陆源有机质氧化所产生 CO_2 的影响,这应是其河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 比全国其他地区河流偏低的主要原因(Liu et al, 2018; Shan et al, 2021)。

黄河、长江和珠江(主要为中下游河段) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的分布范围是-5.7‰~-11.7‰,其各自平均值分别为-7.7‰、-9.1‰和-10.7‰,呈现出自北向南递减的变化趋势。这3条大河均为碳酸盐型河流,河流水化学及DIC来源主要受碳酸盐岩石风化的控制(Li et al, 2022)。由于这3大流域分别处于不同气候带,陆地生态系统GPP随纬度降低而增加(王军邦等, 2021),土壤呼吸作用及河流内部有机质氧化过程同步增强,因而对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响逐渐增大,这应是导致我国3条大河 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 自北向南降低的首要原因。此外,珠江流域属于典型喀斯特地区,地表水下渗速度快,且水体中的 CO_2 可以被碳酸盐岩风化快速消耗吸收,使其无法重新进入大气。这种情况下,土壤呼吸或大气来源 CO_2 溶解于水体可看作是在封闭条件下进行的(Li et al, 2010),从而将不发生同位素分馏(否则在开放条件下将发生+8‰的同位素分馏),这也可能是珠江 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相对较低的一个重要原因。

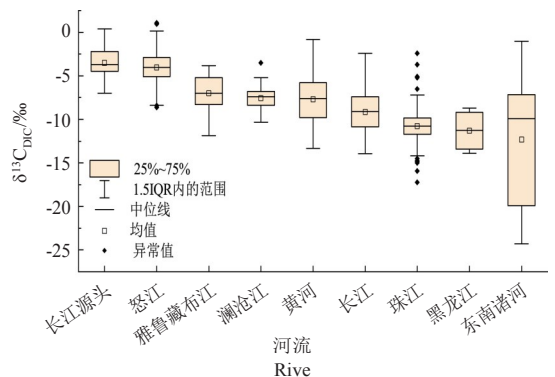


图3 中国主要河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值

Fig.3 The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value in major Chinese rivers

雅鲁藏布江、怒江、澜沧江及长江这些发源并流经青藏高原地区河流的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 普遍偏高(平均值大于-6‰),且变动范围较小。另外, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 异常偏高现象不仅在青藏高原大河干流可以观测到,在各级支流也普遍存在(Liu et al, 2023a)。有研究认为,青藏高原地区强烈的构造活动促使富含碳酸盐及硫化物

矿物的基岩暴露于地表,增强了物理侵蚀及硫酸参与碳酸盐矿物的风化过程,导致河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正的特征(Galy & France-Lanord, 1999; Zhang et al, 2020; Liu et al, 2023a)。但是,近期定量研究结果表明,即使考虑硫酸参与化学风化的贡献,岩石风化过程所形成 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 理论值仍然低于实际观测值(Liu et al, 2023a)。有研究发现,青藏高原地区广泛分布的温泉将大量富集 ^{13}C 的 DIC 输入到河流是导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 进一步变正的重要原因(Zhang et al, 2017; Xu et al, 2022)。印度板块与欧亚板块的碰撞与挤压造成青藏高原地区地质构造活跃,活动断裂带密布,为地球深部碳的释放提供了有利条件(Becker et al, 2008; Zhang et al, 2021)。然而,深部碳释放过程对河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响机制、范围、程度等问题目前尚不明确。此外,有研究认为冻土活动层的重复冻融、碳酸盐沉淀-溶解循环、水体 CO_2 逸出也可能是导致该地区河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正的原因(Song et al, 2020)。可见,要确定这一现象背后的作用机制还需做深入研究。

4 结语

本文系统探讨了河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响因素和变化机理,论证了河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可作为示踪剂用于重建流域碳循环体系中的生物地球化学过程。目前,河流碳的来源和过程示踪仍然是碳循环研究领域中的关键难题,关于河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响机理仍有较多细节尚未探明。通过对我国主要河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数据的系统收集和分析,本文首次提出我国河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 具有“西高东低”的空间变化格局,并初步探讨了这一格局的形成机制,揭示了我国地质、气候及生态环境的空间分布特征对河流碳生物地球化学性质的宏观控制作用。然而,关于青藏高原地区河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 显著偏高现象还未能获得完全解释。探究河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响因素和机制是一个复杂的系统工程,未来的研究需要重点关注如下几个方面的问题:

(1) 河流 DIC 来源和转化过程复杂多样,不同来源碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围存在重叠,单一同位素手段进行来源示踪存在局限性和多解性,而开展多同位素联合示踪将有助于解决这一难题,尤其是 $\delta^{13}\text{C}$ 与放射性碳同位素($\Delta^{14}\text{C}$)联用,可以有效避免信号重叠问题,且可以提供更丰富、精确的信息。

(2) 河流 DIC 在各种物理、化学及生物过程中都存在不同程度的同位素分馏现象,但对一些环节导致的分馏值大小、影响机制还缺乏深入认识。因此,

加强水体 DIC 稳定碳同位素分馏方面的基础理论研究十分重要。

(3) 目前很多研究仅考虑了河流 $\delta^{13}\text{C}$ 的重要来源端元和转化过程,忽略了某些可能具有重要贡献的因素(如构造活动区深部碳的贡献)。未来的研究应关注于提高分析方法的分辨率和精确度,扩大研究的地理范围和环境条件,从而更好地应用河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 来理解碳循环过程及其与环境 and 气候变化的关系。

参考文献

- 丁虎,刘丛强,郎赞超,等,2015. 河流水-气界面碳交换研究进展及趋势[J]. 上海大学学报(自然科学版),21(3):275-285.
- 李军,刘丛强,李龙波,等,2010. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响[J]. 地球化学,39(4):305-313.
- 李丽,蒲俊兵,李建鸿,等,2016. 亚热带典型岩溶溪流水气界面 CO_2 交换通量变化过程及其环境影响[J]. 环境科学,37(7):2487-2495.
- 李思亮,刘丛强,丁虎,等,2012. $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 在河流风化和碳生物地球化学过程中的应用[J]. 地球环境学报,3(4):929-935.
- 刘丛强,汪福顺,王雨春,等,2009. 河流筑坝拦截的水环境影响:来自地球化学的视角[J]. 长江流域资源与环境,18(4):384-396.
- 王军邦,杨屹涵,左婵,等,2021. 气候变化和人类活动对中国陆地生态系统总初级生产力的影响厘定研究[J]. 生态学报,41(18):7085-7099.
- 张桂芳,丁在松,2015. C3 植物的 C4 光合途径[J]. 生物学通报,50(3):12-16.
- Alling V, Porcelli D, Mörth C M, et al, 2012. Degradation of terrestrial organic carbon, primary production and out-gassing of CO_2 in the Laptev and East Siberian Seas as inferred from $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,95:143-159.
- Aufdenkampe A K, Mayorga E, Raymond P A, et al, 2011. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*,9(1):53-60.
- Battin T J, Lauerwald R, Bernhardt E S, et al, 2023. River ecosystem metabolism and carbon biogeochemistry in a changing world[J]. *Nature*,613(7944):449-459.
- Bauer J E, Cai W J, Raymond P A, et al, 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean[J]. *Nature*,504(7478):61-70.
- Becker J A, Bickle M J, Galy A, et al, 2008. Himalayan metamorphic CO_2 fluxes: quantitative constraints from hydro-

- thermal springs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3/4):616-629.
- Berner E K, Berner R A, 2012. *Global Environment*[M]. New Jersey: Princeton University Press.
- Butman D, Raymond P A, 2011. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States[J]. *Nature Geoscience*, 4:839-842.
- Cai Y H, Sawada K, Hirota M, 2023. Spatial variation in forest soil respiration: a systematic review of field observations at the global scale[J]. *Science of the Total Environment*, 874:162348.
- Cao X X, Ren Y Y, Wu P, et al, 2022. The evolution of dissolved inorganic carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in acid mine drainage polluted Karst Rivers: preliminary findings from laboratory experiments[J]. *Journal of Hydrology*, 612: 128192.
- Cerling T E, Solomon D K, Quade J, et al, 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11):3403-3405.
- Chen B, Zhao M, Yan H, et al, 2021a. Tracing source and transformation of carbon in an epikarst spring-pond system by dual carbon isotopes ($^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$): evidence of dissolved CO_2 uptake as a carbon sink[J]. *Journal of Hydrology*, 593: 125766.
- Chen H, Ju P J, Zhu Q A, et al, 2022. Carbon and nitrogen cycling on the Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3(10):701-716.
- Chen S, Zhong J, Li S L, et al, 2021b. Multiple controls on carbon dynamics in mixed Karst and non-karst mountainous rivers, Southwest China, revealed by carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$) [J]. *Science of the Total Environment*, 791: 148347.
- Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, et al, 2007. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. *Ecosystems*, 10(1):172-185.
- Dar T, Rai N, Kumar S, et al, 2023. Geochemistry of dissolved loads and chemical weathering in the Upper Jhelum River Basin (UJRB) of western Himalayas: isotopic and chemical constraints[J]. *Applied Geochemistry*, 155:105724.
- Davies J M, Hesslein R H, Kelly C A, et al, 2003. PCO_2 method for measuring photosynthesis and respiration in freshwater lakes[J]. *Journal of Plankton Research*, 25(4): 385-395.
- Doney S C, Mahowald N, Lima I, et al, 2007. Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(37):14580-14585.
- Duvert C, Bossa M, Tyler K J, et al, 2019. Groundwater-derived DIC and carbonate buffering enhance fluvial CO_2 evasion in two Australian tropical rivers[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 124(2):312-327.
- Fonyuy E W, Atekwana E A, 2008. Dissolved inorganic carbon evolution and stable carbon isotope fractionation in acid mine drainage contaminated streams: insights from a laboratory study[J]. *Applied Geochemistry*, 23(9):2634-2648.
- Galy A, France-Lanord C, 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra Basin and the riverine alkalinity budget[J]. *Chemical Geology*, 159:31-60.
- Gao Y, Jia J J, Lu Y, et al, 2021. Determining dominating control mechanisms of inland water carbon cycling processes and associated gross primary productivity on regional and global scales[J]. *Earth-Science Reviews*, 213:103497.
- Geeraert N, Omengo F O, Govers G, et al, 2016. Dissolved organic carbon lability and stable isotope shifts during microbial decomposition in a tropical river system[J]. *Biogeosciences*, 13(2):517-525.
- Gu C, Waldron S, Bass A M, 2021. Carbon dioxide, methane, and dissolved carbon dynamics in an urbanized river system[J]. *Hydrological Processes*, 35(9):e14360.
- Gu C, Waldron S, Bass A M, 2022. Anthropogenic land use and urbanization alter the dynamics and increase the export of dissolved carbon in an urbanized river system[J]. *Science of the Total Environment*, 846:157436.
- Herath I K, Wu S J, Ma M H, et al, 2022. Dynamic of riverine pCO_2 , biogeochemical characteristics, and carbon sources inferred from $\delta^{13}\text{C}$ in a subtropical river system[J]. *Science of the Total Environment*, 821:153296.
- Johnson M S, Lehmann J, Riha S J, et al, 2008. CO_2 efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration[J]. *Geophysical Research Letters*, 35(17):L17401.
- Kemeny P C, Lopez G I, Dalleska N F, et al, 2021. Sulfate sulfur isotopes and major ion chemistry reveal that pyrite oxidation counteracts CO_2 drawdown from silicate weathering in the Langtang-Trisuli-Narayani River system, Nepal Himalaya[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 294:43-69.
- Lerman A, Wu L L, MacKenzie F T, 2007. CO_2 and H_2SO_4 consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance[J]. *Marine Chemistry*, 106(1/2):326-350.
- Li J H, Pu J B, Zhang T, 2022. Transport and transformation of dissolved inorganic carbon in a subtropical groundwater-fed reservoir, South China[J]. *Water Research*, 209:117905.
- Li S L, Calmels D, Han G L, et al, 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: ex-

- amples from Southwest China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*,270(3/4):189-199.
- Li S L, Liu C Q, Li J, et al, 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: isotopic and chemical constraints[J]. *Chemical Geology*,277(3/4): 301-309.
- Liu B Y, Zhang R Y, Zhu L, et al, 2024. An outsized contribution of rivers to carbon emissions from interconnected urban river-lake networks within Plains[J]. *Geophysical Research Letters*,51:e2023GL107250.
- Liu S D, Kuhn C, Amatulli G, et al, 2022a. The importance of hydrology in routing terrestrial carbon to the atmosphere via global streams and rivers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,119(11):e2106322119.
- Liu W J, Sun H G, Li Y C, et al, 2023a. Hydrochemistry and carbon isotope characteristics of Nujiang River water: implications for CO₂ budgets of rock weathering in the Tibetan Plateau[J]. *Science China Earth Sciences*,66(12):2953-2970.
- Liu W J, Xu Z F, Jiang H, et al, 2023b. Lithological and glacial controls on sulfide weathering and the associated CO₂ budgets in the Tibetan Plateau: new constraints from small catchments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 343: 341-352.
- Liu W Z, Xu H, Sun Z, et al, 2018. Geochemistry of the dissolved loads of rivers in Southeast Coastal Region, China: anthropogenic impact on chemical weathering and carbon sequestration[J]. *Biogeosciences*:1-40.
- Liu W, Guan L F, Liu Y, et al, 2022b. Fluid geochemistry and geothermal anomaly along the Yushu-Ganzi-Xianshuihe fault system, eastern Tibetan Plateau: implications for regional seismic activity[J]. *Journal of Hydrology*, 607: 127554.
- Mazariegos J G, Walker J C, Xu X M, et al, 2017. Tracing artificially recharged groundwater using water and carbon isotopes[J]. *Radiocarbon*,59(2):407-421.
- Peng X, Liu C Q, Wang B L, et al, 2014. The impact of damming on geochemical behavior of dissolved inorganic carbon in a Karst River[J]. *Chinese Science Bulletin*,59(19): 2348-2355.
- Regnier P, Resplandy L, Najjar R G, et al, 2022. The land-to-ocean loops of the global carbon cycle[J]. *Nature*, 603 (7901):401-410.
- Saarela T, Zhu X D, Jäntti H, et al, 2022. Dissolved organic matter composition regulates microbial degradation and carbon dioxide production in pristine subarctic rivers[J]. *Biogeosciences Discuss.* [preprint].
- Samanta S, Dalai T K, Pattanaik J K, et al, 2015. Dissolved inorganic carbon (DIC) and its $\delta^{13}\text{C}$ in the Ganga (Hooghly) River Estuary, India: evidence of DIC generation via organic carbon degradation and carbonate dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,165:226-248.
- Shan S, Luo C L, Qi Y Z, et al, 2021. Carbon isotopic and lithologic constraints on the sources and cycling of inorganic carbon in four large rivers in China: Yangtze, Yellow, Pearl, and Heilongjiang[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*,126(2):1-24.
- Song C L, Wang G X, Mao T X, et al, 2020. Spatiotemporal variability and sources of DIC in permafrost catchments of the Yangtze River source region: insights from stable carbon isotope and water chemistry[J]. *Water Resources Research*,56(1):e2019WR025343.
- Stefánsson A, Sveinbjörnsdóttir A E, Heinemeier J, et al, 2016. Mantle CO₂ degassing through the Icelandic crust: evidence from carbon isotopes in groundwater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,191:300-319.
- Tiwari S K, Gupta A K, Asthana A K L, 2020. Evaluating CO₂ flux and recharge source in geothermal springs, Garhwal Himalaya, India: stable isotope systematics and geochemical proxies[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 27:14818-14835.
- Tonetta D, Staehr P A, Petrucio M M, 2017. Changes in CO₂ dynamics related to rainfall and water level variations in a subtropical lake[J]. *Hydrobiologia*,794(1):109-123.
- Torres M A, Moosdorf N, Hartmann J, et al, 2017. Glacial weathering, sulfide oxidation, and global carbon cycle feedbacks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,114(33):8716-8721.
- Ulloa-Cedamano F, Probst A, Moussa I, et al, 2021. Chemical weathering and CO₂ consumption in a multi-lithological karstic critical zone: long term hydrochemical trends and isotopic survey[J]. *Chemical Geology*,585:120567.
- Voss B M, Eglinton T I, Peucker-Ehrenbrink B, et al, 2022. Isotopic evidence for sources of dissolved carbon and the role of organic matter respiration in the Fraser River Basin, Canada[J]. *Biogeochemistry*,164(1):207-228.
- Wang W F, Li S L, Zhong J, et al, 2019. Understanding transport and transformation of dissolved inorganic carbon (DIC) in the reservoir system using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and water chemistry[J]. *Journal of Hydrology*,574:193-201.
- Ward N D, Bianchi T S, Medeiros P M, et al, 2017. Where carbon goes when water flows: carbon cycling across the aquatic continuum[J]. *Frontiers in Marine Science*,4:7.
- Wehrli B, 2013. *Biogeochemistry: Conduits of the carbon cy-*

- cle[J]. *Nature*,503:346-347.
- Winnick M J, Saccardi B, 2024. Impacts of carbonate buffering on atmospheric equilibration of CO₂, δ¹³C_{DIC}, and Δ¹⁴C_{DIC} in rivers and streams[J]. *Global Biogeochemical Cycles*,38(2):e2023GB007860.
- Xu S, Bufe A, Li S L, et al, 2024a. Erosional modulation of the balance between alkalinity and acid generation from rock weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 368:126-146.
- Xu S, Guan L F, Zhang M L, et al, 2022. Degassing of deep-sourced CO₂ from Xianshuihe-Anninghe fault zones in the eastern Tibetan Plateau[J]. *Science China Earth Sciences*, 65(1):139-155.
- Xu Y F, Liu W J, Xu B, et al, 2024b. Riverine sulfate sources and behaviors in arid environment, Northwest China: constraints from sulfur and oxygen isotopes[J]. *Journal of Environmental Sciences*,137:716-731.
- Yang Z B, Qin Y, Qin Z H, et al, 2020. Characteristics of dissolved inorganic carbon in produced water from coalbed methane wells and its geological significance[J]. *Petroleum Exploration and Development*,47(5):1074-1083.
- Yoon T K, Jin H, Begum M S, et al, 2017. CO₂ outgassing from an urbanized river system fueled by wastewater treatment plant effluents[J]. *Environmental Science & Technology*,51(18):10459-10467.
- Zhang D, Zhao Z Q, Li X D, et al, 2020. Assessing the oxidative weathering of pyrite and its role in controlling atmospheric CO₂ release in the eastern Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Chemical Geology*,543:119605.
- Zhang J, Quay P D, Wilbur D O, 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,59(1):107-114.
- Zhang L L, Zhao Z Q, Zhang W, et al, 2016. Characteristics of water chemistry and its indication of chemical weathering in Jinshajiang, Lancangjiang and Nujiang drainage basins [J]. *Environmental Earth Sciences*,75(6):506.
- Zhang M L, Guo Z F, Xu S, et al, 2021. Linking deeply-sourced volatile emissions to plateau growth dynamics in southeastern Tibetan Plateau[J]. *Nature Communications*, 12(1):4157.
- Zhang M L, Guo Z F, Zhang L H, et al, 2017. Geochemical constraints on origin of hydrothermal volatiles from southern Tibet and the Himalayas: understanding the degassing systems in the India-Asia continental subduction zone[J]. *Chemical Geology*,469:19-33.
- Zhong J, Li S L, Li Z, et al, 2022. Metamorphic fluxes of water and carbon in rivers of the eastern Qinghai-Tibetan Plateau [J]. *Science China Earth Sciences*,65(4):652-661.
- Zhu B, Cheng W X, 2011. ¹³C isotope fractionation during rhizosphere respiration of C3 and C4 plants[J]. *Plant and Soil*,342(1):277-287.

(责任编辑 熊美华)

Reviews on Stable Isotopic Tracing Techniques of Riverine Dissolved Inorganic Carbon and Its Applications in the Study of Carbon Cycle in Chinese Rivers

WU En-peng^{1,2}, SUN Hui-guo^{1,2}, LIU Wen-jing^{1,2}, XU Zhi-fang^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, P. R. China;
2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers is an important component of the global carbon cycle. The stable carbon isotope of riverine DIC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) has been extensively used to identify the sources, migration and transformation processes of carbon in river basins. In this study, we systematically reviewed the influencing factors and change mechanisms of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in rivers based on the latest relevant researches. It has been demonstrated that $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ can faithfully and sensitively reflect the environmental characteristics of watersheds and various surface processes, making it a useful tool for reconstructing the biogeochemical processes within the watershed carbon cycle. However, due to the complexity of carbon sources and migration and transformation processes in rivers, many details regarding the influencing mechanisms of riverine $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ remain unclear. We also summarized the spatial distribution patterns and influencing mechanisms of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in China's rivers based on the reported $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ data from major Chinese rivers. It has been found that the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values displayed a spatial pattern of "high in the west and low in the east", basically reflecting the spatial distribution characteristics of geology, climate, and ecological environments in China. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in rivers of the Tibetan Plateau were remarkably higher than those in other regions, and the underlying mechanism for this discrepancy requires further investigation. Finally, we proposed suggestions for future studies, and it is suggested to combine the use of $\delta^{13}\text{C}$ and radiocarbon isotope ($\Delta^{14}\text{C}$), and strengthen the basic theoretical research on the stable carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon in water bodies.

Key words: riverine dissolved inorganic carbon; stable carbon isotope; watershed processes; human activities; rivers in China