

碳同位素方法在水体溶解有机碳来源解析中的应用

王 亚^{1,2,3}, 周卫健^{1,2}, 程 鹏^{1,2}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061

2. 西安加速器质谱中心, 西安 710061

3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 水体碳库是全球碳库的重要组成部分, 对区域乃至全球碳循环具有重要影响。溶解性有机碳(DOC)是水体主要的有机碳库, 受自然和人类的双重影响, 存在不同碳赋存方式之间的转化, 代表了水体中的生物活动水平和受污染程度, 并在水体碳循环乃至全球碳循环中发挥重要作用。碳来源是研究碳循环的基础, 目前, 碳同位素示踪方法是研究水体DOC来源最为有效的手段之一, 并已进行了一系列颇有成果的研究, 得出水体DOC大致有两种来源, 即内源和外源, 内源包括水生生物有机碳释放和颗粒有机碳(POC)降解等, 外源包括陆源输入、大气降解、污水汇入等。本文验证了一种将 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\Delta^{14}\text{C}$ 值相结合示踪水体DOC来源的有效方法。碳来源示踪方法的不断改进和研究的不断深入, 将有助于区分人为干扰对碳来源的影响, 识别碳的储存与释放过程, 从而进一步了解碳循环模式。

关键词: 溶解有机碳; 来源; $\delta^{13}\text{C}$; $\Delta^{14}\text{C}$

Sources analysis of dissolved organic carbon in water using carbon isotope method

WANG Ya^{1,2,3}, ZHOU Weijian^{1,2}, CHENG Peng^{1,2}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

2. Xi'an AMS Center, Xi'an 710061, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Background, aim, and scope Carbon in aquatic ecosystems is an important part of the global biogeochemical cycle and has profound effects on global carbon cycles. The carbon in the water includes dissolved inorganic carbon, particulate inorganic carbon, dissolved organic carbon and particulate organic carbon. Dissolved organic carbon (DOC) is the largest organic carbon pool in water and one of the largest activated carbon pools on the planet. Additionally, DOC is affected by both nature and humans. Any slight fluctuations may break the balance between carbon pools. The changes in the DOC content and isotope values also reflect

收稿日期: 2019-12-05; 录用日期: 2020-04-17; 网络出版: 2020-04-26

Received Date: 2019-12-05; **Accepted Date:** 2020-04-17; **Online first:** 2020-04-26

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类) (XDB40000000) ; 国家自然科学基金项目 (41991252) ; 中国科学院战略性先导科技专项(A类) (XDA23010302)

Foundation Item: Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDB40000000); National Natural Science Foundation of China (41991252); Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDA23010302)

通信作者: 周卫健, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

Corresponding Author: ZHOU Weijian, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

引用格式: 王 亚, 周卫健, 程 鹏. 2020. 碳同位素方法在水体溶解有机碳来源解析中的应用 [J]. 地球环境学报, 11(4): 435–446.

Citation: Wang Y, Zhou W J, Cheng P. 2020. Sources analysis of dissolved organic carbon in water using carbon isotope method [J]. *Journal of Earth Environment*, 11(4): 435–446.

the effects of the natural environment and human activities on the biogeochemical system. Therefore, DOC has important research significance. At present, the global warming situation is still severe. The carbon emission and sequestration process and the entire carbon cycle process have attracted the attention of many scholars. The DOC carries many signals of natural and human activities and constantly enters and exits the major carbon pools. Especially in the water carbon pool, the turnover time of DOC is fast, and the variation of DOC is diverse. Therefore, distinguishing the source of DOC will help to understand the role of the “carbon source” and “carbon sink” of water bodies and reveal the impact of environmental and human activities on carbon behavior. We hope to find a reliable way to trace the carbon sources of water and confirm the feasibility of this approach.

Materials and methods Because of the different properties of light and heavy isotopes, different carbon behaviors and carbon cycle processes have different carbon isotope characteristics in biogeochemical processes, and carbon from different sources can be traced by carbon isotopes. However, a single $\delta^{13}\text{C}$ value does not enable effective recognition of DOC in water. Many sources have overlapping signals and are difficult to distinguish. In recent years, with the rapid development of accelerator mass spectrometry (AMS) analysis and testing technology, the radioactive carbon isotope $\Delta^{14}\text{C}$ has gradually begun to be applied in carbon analysis. The combination of $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values enables high-resolution analysis of organic matter sources. When measuring the carbon isotope value of the DOC of a sample, we first need to extract the DOC from the sample, which is basically divided into two steps: oxidation of DOC to CO_2 and reduction of CO_2 to graphite. We have improved the process on the basis of persulfate oxidation. After enriching the sample DOC, the oxidant made from potassium persulfate was mixed with the sample, subjected to vacuum at 5×10^{-2} torr (1 torr = 133.322 Pa), heated in a 98°C water bath for 1 h, and cooled after completion of the reaction. The reaction mixture was cooled to room temperature, water was removed with isopropanol and liquid nitrogen, and the gas was removed to obtain relatively pure CO_2 . Some of the CO_2 was detected by a MAT251 stable isotope mass spectrometer to detect the $\delta^{13}\text{C}$ value; another part of CO_2 was reduced to graphite, where Zn was used as a reducing agent and Fe was used as a catalyst. The $\Delta^{14}\text{C}$ value of the graphite target was then detected by AMS.

Results We compared the persulfate oxidation method with the high-temperature catalytic oxidation method and found that they have good consistency, and the obtained carbon isotope values have no isotopic fractionation effect, which indicates the reliability of the wet chemical oxidation method.

Discussion We have found that carbon isotopes can reveal algae activity, land-source input, pore water surges and natural or humanmade events such as submarine volcanic eruptions, oil spills, and nuclear explosions through several studies using carbon isotope tracing of DOC sources in oceans and lakes.

Conclusions At present, the carbon isotope method is one of the most effective methods for studying the source of water DOC. Comparing the carbon isotope data of the water body and the source end can be used to obtain the source information. IsoSource software can demonstrate the contribution ratio of each source end element.

Recommendations and perspectives Constraining the source of carbon helps to further understand the carbon cycle process and provide a detailed scientific basis for regional carbon budgets. As a reliable source analysis method, the carbon isotope tracing method will provide scientific data and evidence in the research process to further enhance the understanding of the relationship between humans and the environment.

Key words: dissolved organic carbon; sources; $\delta^{13}\text{C}$; $\Delta^{14}\text{C}$

碳是生物地球化学循环中重要的生源要素之一，以多种形式存在于大气圈、岩石圈、生物圈和水圈。其中，水是碳运移转化的重要载体，碳在水中一般以溶解无机碳 (DIC)、颗粒无机碳 (PIC)、溶解有机碳 (DOC)、颗粒有机碳

(POC) 的形式存在。与水体无机碳相比，有机碳成分复杂，来源广泛，并且含量较少，研究程度远不及无机碳，近年来众多学者在这一领域不断探索，有关水体有机碳的含量、来源、同位素组成随空间变化和季节变化及影响因素等研究日渐丰富。

DOC是水体中极为活跃的碳组分,可以通过孔径0.2 μm (Raymond and Bauer, 2001)、0.45 μm (Aiken et al, 1996; 张彦浩等, 2013)或0.7 μm (Bauer et al, 2001; Zigah et al, 2012a; 徐丹等, 2014; 赵登忠等, 2017; Chen et al, 2018)的滤膜对水样进行过滤,分离水体中的溶解碳和颗粒碳从而获得DOC。河流携带大量陆源DOC汇入海洋和湖泊,据研究,海洋碳库的DOC储量在700 Gt以上(Hansell and Calson, 1998; Ogawa and Tanoue, 2003),约占海洋总有机碳的90% (Carlson et al, 1994; Song, 2010),DOC也是湖泊水体的主要有机碳库(Jiao et al, 2010),每年有约0.015 Gt DOC在湖泊沉积(刘二东和杨耀, 2012),具有一定的固碳作用。在碳含量较低的土地上建设湖泊湿地或筑坝截流建设水库等人为活动形成具有湖泊特征的水体,有助于固碳,对生态系统的结构和功能有重要影响(张博庭, 2010; 赵登忠等, 2017; 杨梦迪等, 2018)。在碳的不同赋存方式中,POC可以被降解转化为DOC释放出来,DIC可以通过光合作用途径转化为DOC(Yu et al, 2007),通过同位素值的继承性可以对这些现象进行示踪(王中良等, 2011)。DOC是水体中重要的还原碳库,代表了水体中生物活动水平,为微生物提供能量支持和食物来源。据研究,13%的内源性DOC支持了30%—65%的细菌生长代谢活动(Kragh et al, 2006),因此,DOC在微量元素与营养盐的生物地球化学循环中具有举足轻重的地位(Spyres et al, 2000; Bade et al, 2007)。此外,DOC的含量基本代表了水体中溶解有机物质的总和,表征水体受污染的程度,直观地反映了人类活动的干扰程度(Spyres et al, 2000; 李月, 2010; 商荣宁等, 2012; 石晓勇等, 2013; 牛志广等, 2016)。据报道,国内外有许多湖泊水体的DOC含量不断增长(Freeman et al, 2001; Driscoll et al, 2003; Worrall et al, 2004a; Worrall et al, 2004b; Worrall et al, 2007; Nara et al, 2010),这部分碳引起了富营养化等环境问题,辨识DOC的来源对改善这类环境问题非常重要。DOC作为水体中最大的有机碳库和地球上最大的活性碳库之一,任何微小的波动都有可能打破各个碳库之间的平衡,其含量和同位素值的变化也相应反映了自然环境与人类活动对生物地球化学系统的影响(魏秀国等, 2011; 吴凯, 2013)。目前全球变暖情势仍然严峻,碳的排放与固存过程以及整

个碳循环过程吸引着众多学者进行研究,DOC中携带着大量自然与人类活动的信号不断地进出各大碳库,尤其在水体碳库中,DOC存在多个碳库之间的交换且周转较快,变化方式多样,不断参与全球碳循环,DOC的流失反映了区域内对DOC固存能力的欠缺,而DOC在水体沉积物中的存在年龄反映了水体对碳的保护能力。区分出DOC的来源将有助于理解水体的“碳源”与“碳汇”角色,并揭示自然环境与人为活动对碳行为的影响。

DOC的来源复杂,大致可以分为内源和外源两种。在海洋表层,DOC主要来自于DIC的转化、现代生物碳等内源输入以及河流输送、人为干扰、河口与海岸和海洋的交换等外源输入(Druffel et al, 1992; Wang et al, 2004; McNichol and Aluwihare, 2007; Walker et al, 2011; Follett et al, 2014; Zigah et al, 2017a),而深海DOC的碳同位素值可以揭示海底沉积物、高温热液等外部来源(Druffel and Griffin, 1999; Lang et al, 2006; McCarthy et al, 2010)。河流的DOC内源主要是指源自POC降解或河流内部浮游植物、细菌等释放的DOC,外源主要是来自河流对周围环境的侵蚀冲刷带入的DOC、自然灾害带来的大量陆源DOC以及大气降水、人类输入(污水排放、农业污染等)的影响(王中良等, 2011; 魏秀国等, 2011; 张永领, 2012; 丁薇等, 2016; 张金流等, 2017)。需要注意的是,由水生植物释放的DOC容易被细菌降解,这个降解过程容易发生¹³C的分馏,会导致来源示踪的偏差(Spitzy and Leenheer, 1990; 于文涛等, 2015; 林建荣, 2017)。湖泊是陆地生态系统碳库的重要组成部分,是受人类影响最大也是最复杂的碳库,外源包括陆源汇入、土壤淋溶、污染输入,而内源包括有机物降解及水生生物自产等(Sinsabaugh et al, 2003; 叶琳琳等, 2011; Zigah et al, 2012a, 2012b; Kang and Mitchell, 2013; 王秀君等, 2014; 徐丹等, 2014; 叶琳琳等, 2015a; 叶琳琳等, 2015b; Zigah et al, 2017a),外源输入或环境因素导致的盐度变化可能会影响湖泊的碳库效应年龄(吴艳宏等, 2007),从而影响放射性碳同位素值。陆源输入是湖泊有机碳外源输入的重要方式,运用 $\Delta^{14}\text{C}$ 可以示踪陆源碳是被湖泊中的异养生物利用还是埋藏在沉积物中(Urban et al, 2005; Keaveney et al, 2015)。对于除地表径流有其他补给的湖泊,有机碳来源更为多样,如有地下水补给的湖泊

碳来源主要方式之一为湖泊地下水的碳酸盐淋溶 (Holzbecher and Nützmann, 2000)。

目前, 对水体 DOC 来源的研究在海洋、河流和湖泊中均有涉及, 这将为后续水体 DOC 的系统研究打下坚实基础, 更为水体碳循环与区域碳收支的探究和人类干扰的减弱提供了科学依据, 对全球碳循环和生物地球化学循环的研究具有重要意义。然而, 目前的研究还处于起步阶段, 在方法上也没有一个普遍使用的可靠模式, 使得相关研究面临重重挑战。

1 碳同位素测定方法

1.1 碳同位素测定方法的发展

早在一百多年前, 就有学者开始了对 DOC 的研究, 测得 Greek 外海 DOC 的含量约为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (宋金明和詹滨秋, 1992), 经过一个多世纪的发展, DOC 的研究方法不断改进。运用荧光光谱、生物标志化合物、C/N 值、元素组成等方法尝试定量示踪有机碳来源, 但其效果并不十分理想, 而同位素示踪方法由于其独特的性质受到广大学者的关注。通常来说, 在生物地球化学过程中, 碳的流动若发生分异且伴随着同位素的分馏, 就可以运用同位素方法示踪 (王仕禄等, 2006)。早在 20 世纪 60 年代就有研究发现 $\delta^{13}\text{C}$ 值与有机质来源有关, 由于轻、重同位素具有不同的活性, 不同植物在进行光合作用形成有机质时的方式不同, 同位素会发生不同程度的分馏, 因此不同类型的植物具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (秦俊等, 2015), 且陆源有机质与海源有明显差异 (Park and Epstein, 1960)。随着研究的深入, 越来越多端元的 $\delta^{13}\text{C}$ 值被确定下来, 但是由于 DOC 具有来源广泛、分析困难等特点, 单一的 $\delta^{13}\text{C}$ 值并不能实现对水体 DOC 的有效识别, 许多端元都存在信号重合, 难以分辨 (图 1)。近年来, 随着加速器质谱仪 (accelerator mass spectrometry, AMS) 分析测试技术的飞速发展, 放射性碳同位素 $\Delta^{14}\text{C}$ 逐渐开始在碳分析方面得到应用。 $\Delta^{14}\text{C}$ 的动态变化区间 ($-1000\text{\textperthousand} \sim +250\text{\textperthousand}$) 远大于有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围, 且不易受后期有机质结构改变所影响, 保留了可靠的碳来源信号, 有利于开展示踪研究, 通过 ^{14}C 定年, 还可以提供水体碳的存留时间、分布模式等独特信息 (杨海泉, 2016), 将 $\Delta^{14}\text{C}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值联合应用有效避免了信号重叠等问题, 从而实现高分辨率地分析有机质来源, 因此, $\Delta^{14}\text{C}$ 与

$\delta^{13}\text{C}$ 联合的方法逐渐成为分析 DOC 的可靠手段。

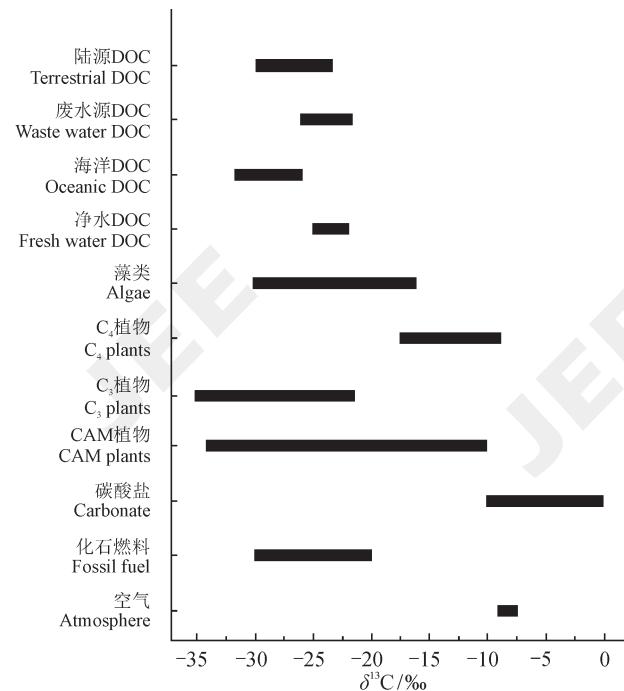


图 1 不同来源 DOC 的稳定碳同位素组分分布 (数据来源于刘丛强 (2007); 何伟等 (2016); 杨海全 (2016))
Fig.1 Stable carbon isotope composition distribution of DOC from different sources (data from Liu C Q (2007); He W et al (2016); Yang H Q (2016))

1.2 溶解有机碳的氧化、提取与碳同位素值测定

测量样品 DOC 的碳同位素值, 首先要提取出样品中的 DOC, 一般通过将 DOC 氧化为 CO_2 来完成。主要的氧化方法有高温燃烧法、紫外光催化氧化法、湿化学氧化法等。高温燃烧法是将样品酸化去除无机碳后加入到石英燃烧管中, 加入催化剂, 催化剂一般以 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 为主要物质, 高温燃烧产生 CO_2 , 温度一般为 680°C , 用总有机碳分析仪或非色散红外分析检测器测定 CO_2 。该方法氧化程度高, 所需样品量少, 精度较高, 但是过程复杂, 耗时较长, 容易有污染, 对于 DOC 含量低的水样缺乏稳定性, 尤其对于盐度较大的样品可能会造成较大的误差。紫外光催化氧化法是运用紫外光照射加入氧化剂的样品, 以紫外线辐射为催化剂, 以氧化还原电位较高的 H_2O_2 、过硫酸盐卤素氧化物等为氧化剂, 通过非色散红外分析仪等测定 CO_2 。该方法精度较高, 可以自动分析, 但是操作具有一定危险性, 样品容易被试剂污染, 不同有机化合物的氧化率也不同, 紫外光辐射受光强、曝光时间等多种

因素影响, 不够稳定。湿化学氧化法是比较经典的氧化方法, 样品去除无机碳后在强酸状态下加入催化剂反应得到 CO₂, 常用催化剂有重铬酸钾、高锰酸钾、过硫酸钾等, 一般过硫酸钾效果相对更好。该方法操作简便, 耗时较少, 设备耗用低, 但是容易出现氧化不完全的情况, 需找到合适的反应温度和时间以提高氧化程度和精度(宋金明和詹滨秋, 1992; 王江涛等, 1999; 高晶晶等, 2009; 李月, 2010; 银莲等, 2015)。

本文在湿化学氧化法的基础上进行改进。将采集的水样过滤, 酸化处理滤液以去除无机碳, 用旋转蒸发器浓缩滤液以富集其中的 DOC。为避免外来碳的干扰, 采用无碳水配置反应所需氧化剂。首先取 10 mg Na₂S₂O₈ (纯度 99.99%) 溶于 300 mL 超纯水中, 滴入 0.6 mL 磷酸 (纯度为 85%) 后水浴加热 12 h, 温度设置为 95 °C, 得到无碳水, 取 4 g Na₂S₂O₈ (纯度 99.99%) 溶于 100 mL 无碳水中, 得到氧化剂。氧化剂与样品在石英反应瓶中抽真空到达 5×10^{-2} torr (1 torr = 133.322 Pa) 以上, 98 °C 水浴加热 1 h, 反应完成后冷却至室温, 用异丙醇混合液氮除水后去除杂气, 得到比较纯净的 CO₂, 记录碳量。

为检验该方法在实验过程中是否发生同位素分馏, 用以上方法与已知实验样品的标准值对照。以山梨酸钾、白砂糖、糖精钠作为样品, 各进行三组湿化学氧化法实验, 得到的纯净 CO₂ 气体一部分在中国科学院地球环境研究所稳定同位素生物地球化学实验室 MAT251 稳定同位素质谱仪测得 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 另一部分 CO₂ 以 Zn 为还原剂, 以 Fe 为催化剂还原为石墨, 制成石墨靶后在西安加速器质谱中心加速器质谱仪(AMS) 测定 $\Delta^{14}\text{C}$ 值。测试结果如表 1 所示。湿化学氧化法得出的碳同位素测试结果与其标准值有较好的一致性, 得到的碳同位素值基本不存在同位素分馏, 证明了湿化学氧化法的可靠性。水浴加热的温度和时间控制保证了氧化的完全性, 这使得湿化学氧化法的精确度大大加强。

2 运用碳同位素方法进行来源分析

在得出水体碳同位素值后可直接与来源端元碳同位素值进行对比, 水体数据的分布指示了实际的来源。碳同位素法示踪水体 DOC 来源的应用依然相对较少, 主要集中在海洋, 尤其在国内, 相关研究成果远远不够。在墨西哥湾 (27.53°N、

约 89°W)、加勒比海 (13°N、52°W)、北太平洋 (31°N、159°W)、北大西洋 (31°50'N、63°60'W)、南大洋 (54°S、176°W) 等区域的研究中采用碳同位素法示踪碳来源(图 2、3), 显示水体 DOC 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值呈现明显深层比表层偏负的现象, 表层 $\delta^{13}\text{C}$ 值也比深海区更重, 这种趋势在太平洋过去三十年的记录中也有体现。经过碳同位素值比对发现, 表层 DOC 主要来源于河流输送的陆源 DOC、海洋原生生物源 DOC 及海岸陆缘地带向海洋的输入, 深海 DOC 则有沉积物、海底喷发物质及流体、深海流等因素的贡献(McNichol and Aluwihare, 2007; Walker et al, 2017; Zigah et al, 2017b)。碳同位素还可以示踪水体中的碳异常事件。Zigah et al (2017b) 在北太平洋 ALOHA 站 (22°45'N、158°W) 采样区域的水下 1000 m 附近海域, 发现 DOC $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 值的异常偏负, 推测与 Lo'ihi 海山喷发高温热液有关。据研究, 这种高温热液流体 DOC 具有偏负的同位素特征, $\delta^{13}\text{C}$ 值约 -34.5‰ 而 $\Delta^{14}\text{C}$ 值可达 -835‰ (Lang et al, 2006; McCarthy et al, 2010)。Walker et al (2017) 在墨西哥湾 Macondo 井口发现含量很高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值异常偏负, 认为 2010 年墨西哥湾 DWH (The Deepwater Horizon) 石油泄漏事件泄漏的碳氢化合物已转化为稳定持久的 DOC 库, 这也为示踪人为干扰的碳循环提供了新思路, 人类活动必然导致不同于自然状态下的碳来源分布, 通过同位素值分布的异常可以直观表现人为干扰对碳来源的影响。

表 1 用湿化学氧化法测定的碳同位素值
Tab.1 Carbon isotope values determined by persulfate oxidation

样品 Sample	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰}$	
	实测值 Measured values	标准值 Standard values	实测值 Measured values	标准值 Standard values
山梨酸钾 Potassium sorbate	-27.788 -27.912 -28.030		-828.29 -828.61 -830.27	
白砂糖 Custer sugar	-12.142 -12.045 -11.799		1.65 -1.58 3.16	1.02
糖精钠 Saccharin	-21.170 -21.352	-21.149	-994.54 -994.99	-992.23
Sodium	-21.492		-991.14	

碳同位素值误差范围为 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

The error range of carbon isotope value is $\pm 0.1\text{‰}$.

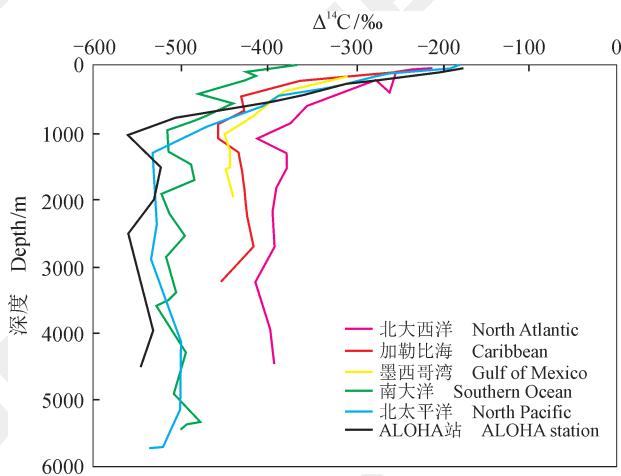


图 2 几个海洋水体 DOC 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值分布图 (数据来源于 McNichol and Aluwihare (2007); Walker et al (2017); Zigah et al (2017a))

Fig.2 Distribution of $\Delta^{14}\text{C}$ value for DOC from several ocean stations (data from McNichol and Aluwihare (2007); Walker et al (2017); Zigah et al (2017a))

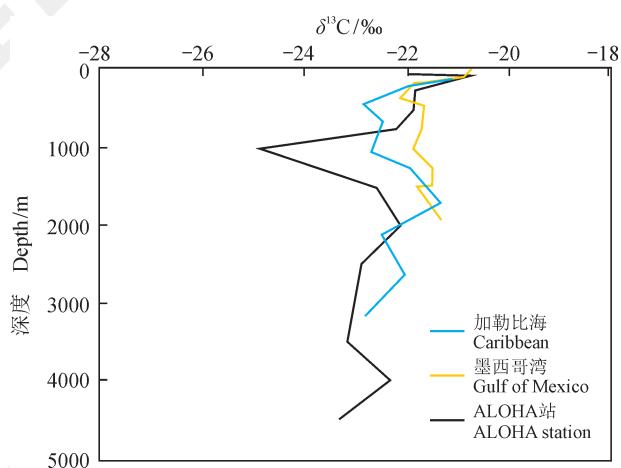


图 3 几个海洋水体 DOC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布图 (数据来源于 Walker et al (2017); Zigah et al (2017a))

Fig.3 Distribution of $\delta^{13}\text{C}$ value from several ocean stations (data from Walker et al (2017); Zigah et al (2017a))

陆地生态系统碳库是全球碳循环中最复杂的碳库，湖泊是陆地生态系统中重要的水体，其碳库受自然和人类的双重影响。湖泊水体受季节影响在冬季混合而在夏季分层，在藻类有机碳贡献明显的湖泊如 Superior 湖中，混合期水体相对均匀，夏季分层期藻类等自养生物活动生产出富集轻同位素的现代 DOC，表层水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 相对偏负而 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 相对偏正，底层水体可能受到再矿化作用、孔隙水上涌、沉积物再悬浮、深层流等影响，表现为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 相对偏正而 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 相对偏

负 (Zigah et al, 2012a)，湖泊整体偏正的碳同位素值被认为是核爆的影响。藻类在生长期向水体输入 $\Delta^{14}\text{C}$ 值偏正的生源碳，尤其在富营养水体中，藻类生长旺盛，在不考虑其他因素的情况下使富营养水体具有相对更偏正的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值。同样位于日本人迹罕至且植被覆盖率较高地区的 Towada 湖和 Kasumigaura 湖，可能由于藻类等生源碳的输入，富营养型湖泊 Kasumigaura 湖相对于贫营养湖 Towada 湖具有更偏正的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值，但这需要在剔除陆源输入影响后进一步确认。陆源输入是影响湖泊有机碳组成的重要因素，其对碳同位素的影响可能要比藻类更显著些。Towada 湖和 Kasumigaura 湖碳同位素值显示了明显的陆源携带有机碳的汇入，在排除了碳酸盐岩、冰川融水等的影响下，Towada 湖的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值与陆源腐殖质碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-29.0\text{‰}—-27.8\text{‰}$, $\Delta^{14}\text{C}$ 值为 $-750\text{‰}—-514\text{‰}$) 相似，因此陆源腐殖质是 Towada 湖水体 DOC 的主要来源 (Nara et al, 2010)。Kasumigaura 湖水体 DOC 碳同位素值在综合了入湖河流偏负的碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值为 $-25.9\text{‰}—-25.4\text{‰}$, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值为 $-355\text{‰}—-221\text{‰}$) 和内源藻类产生的偏正 DOC 后仍偏负，且呈现明显的季节差异，其沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-26.0\text{‰}—-25.4\text{‰}$, $\Delta^{14}\text{C}$ 值为 $0—10\text{‰}$ ，对水体 DOC 的碳同位素值贡献不大，说明陆源是其主要来源，夏季雨水的增加输送更多的碳同位素偏负的陆源 DOC 进入湖泊中 (Nara et al, 2007)。陆源特征在一定程度上显示了湖泊周围流域的情况，除了腐殖质会带来 $\Delta^{14}\text{C}$ 值偏负的 DOC，流域内的侵蚀冲刷也会将土壤、岩石中的老碳带入水体中，尤其是在土壤松散、植被覆盖率低、水土保持能力差的地方或是在碳酸盐岩区。

本文在陕西省西安市碑林区兴庆宫公园兴庆湖 ($34^{\circ}15'23''\text{N}$, $108^{\circ}58'46''\text{E}$) 按照湖面积和分布选取了 3 个点位，保证点位距离岸边有合理距离以减少干扰，在每个点位 1 m 和 2 m 水深处采集水样，采用前述处理方法进行实验，测得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值 (表 2)。作为同样存在大量藻类生源碳的富营养湖泊，位于城市公园中的兴庆湖相对于周围植被覆盖率较低的岱海和青海湖，呈现出相对偏正的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值。兴庆湖相较于地处西北和内蒙干旱地区的青海湖与岱海周围遮

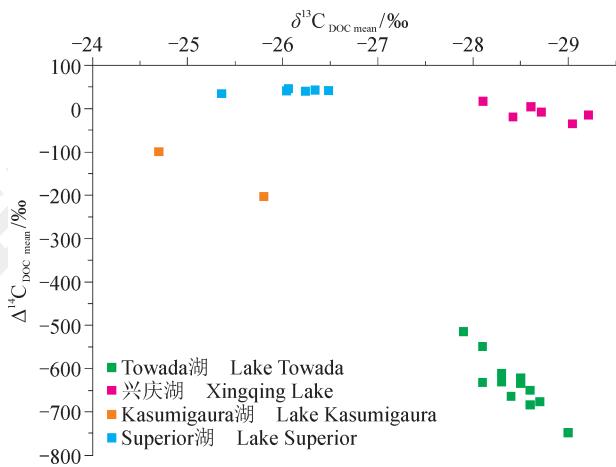
蔽物更多, 风沙量低, 植被茂盛, 基本不存在水土保持问题, 来自土壤、岩石风化的碳输入相对较少, 这可能是导致 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值差异的原因之一。兴庆湖的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值与文中提到的其他湖泊差异不大, 很接近于 Towada 湖陆源腐殖质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 但 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值明显偏正(图4), 接近于受核爆影响的 Superior 湖和陆源、藻源碳输入明显的富营养型湖泊 Kasumigaura 湖, 因此在探究兴庆湖有机碳来源时可以考虑核爆影响、陆源、藻源碳输入等方面。兴庆湖富营养化程度较高, 藻类等浮游生物产生的 $\Delta^{14}\text{C}$ 偏正的碳可能会导致兴庆湖水体 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 相对偏正。此外, 兴庆湖地处西安市人流

量较大的城市公园中, 湖面有多艘游船, 受人类干扰严重, 人为因素对湖泊水体碳有不可忽略的重要影响。近年来人们环保意识加强, 更多地使用天然植物洗剂等原因使得更多的生物来源碳进入兴庆湖也有可能是导致兴庆湖 $\Delta^{14}\text{C}$ 值偏正的原因之一。但这些推测以及更多的来源信息需要更多的来源端元的 $\Delta^{14}\text{C}$ 数据支持。藻类等浮游生物来源、沉积物来源、陆源、周围土壤来源、人类生活废水来源等是湖泊 DOC 的主要来源端元, 测定这些端元的碳同位素值后与湖泊水体 DOC 的碳同位素值对比可以确定湖泊 DOC 的来源, 从而分析自然和人类对湖泊水体的影响。

表2 几个湖泊水体 DOC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 值
Tab.2 $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ values for DOC from several lakes

湖泊 Lake	采样时间 Sampling time	采样深度 Sampling depth/m	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC mean}}/\text{‰}$	$\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC mean}}/\text{‰}$	参考文献 References
Superior 湖 Lake Superior	2009年6月 Jun. 2009	5	-26.24	39.2 ± 4	Zigah. et al, 2012a
		30	-26.34	42.6 ± 4	
		127—340	-26.48	41.2 ± 4	
	2009年8月 Aug. 2009	5	-26.04	40.6 ± 3	
		30—40	-26.06	45.5 ± 4	
		127—340	-25.36	34.4 ± 4	
Towada 湖 Lake Towada	2006年4月 Apr. 2006	0	-28.3	-612	Nara et al, 2010
		30	-28.4	-665	
		85	-28.7	-677	
		0	-29.0	-749	
		30	-28.6	-684	
	2006年6月 Jun. 2006	85	-28.3	-631	
		0	-28.1	-549	
		30	-27.9	-515	
		85	-28.1	-632	
		0	-28.5	-622	
Kasumigaura 湖 Lake Kasumigaura	2006年8月 Aug. 2006	30	-28.6	-650	Nara et al, 2007
		85	-28.5	-634	
	2006年10月 Oct. 2006	0	-28.5	-622	
		30	-28.6	-650	
		85	-28.5	-634	
岱海 Daihai Lake	2006年5月 May 2003		-24.7	-99.34	吴艳宏等, 2007 (Wu Y H et al, 2007)
			-25.8	-203.3	
青海湖 Qinghai Lake	2006年9月 Sep. 2003				程鹏等, 2016 (Cheng P et al, 2016)
兴庆湖 Xingqing Lake	2019年2月 Feb. 2019	1		-165.1	本文 This study
		9		-206.69	
		1	-28.419	-16.806	
	2019年2月 Feb. 2019	2	-29.042	-32.183	
		1	-28.715	-5.537	
		2	-29.212	-11.604	
		1	-28.101	18.336	
		2	-28.605	6.652	

对水体 DOC 的来源进行定性分析后，还可以通过 IsoSource (Phillips, 2001; Phillips et al, 2014)、SIAR (Parnell et al, 2010) 等软件进行半定量分析来获取各来源端元的贡献比例。所得水体 DOC 的两个同位素值 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 值) 对应着至少三个来源端元，简单的同位素质量平衡等运算方法无法计算出各来源端元对水体 DOC 的贡献，而 IsoSource 等软件可以实现定量计算。这种软件在碳来源示踪中的应用鲜有报道，杨海全 (2016) 在示踪滇池水体 POC 来源时运用 IsoSource 软件得到了更为直观的各来源端元对水体 POC 的贡献比例，验证了该软件在示踪碳来源的可行性。IsoSource 软件 (图 5) 基于同位素的质量守恒，广泛应用于水分来源、食物网能量来源、化合物污染来源等方面，可为多来源碳的示踪研究提供科学可靠的结果，多用于放射性同位素和稳定同位素的结合分析。IsoSource 软件依照设置好的增量参数 Increment (如 1%) 和允许误差范围 Tolerance (如 ± 0.01)，输入混合水体的碳同位素值及各来源端元的碳同位素值，软件将每种来源端元贡献比例 (0—100%) 的所有组合进行加权平均，与实际测得的样品同位素值相比较，得出最优解，从而得到各来源端元对水体 DOC 的贡献比例。



可靠的来源分析方法, 将在这些问题的研究过程中提供科学的数据与依据, 进一步增进对人类与环境之间关系的认识。

参考文献

- 程 鹏, 卢雪峰, 杜 花, 等. 2016. 青海湖老碳效应的时空变化初步研究 [J]. 地球环境学报, 7(4): 357–365. [Cheng P, Lu X F, Du H, et al. 2016. The preliminary study of spatio-temporal change of old carbon effect in Lake Qinghai (NE Tibet-Qinghai Plateau), China [J]. *Journal of Earth Environment*, 7(4): 357–365.]
- 丁 薇, 陈敬安, 杨海全, 等. 2016. 云南抚仙湖主要入湖河流有机碳来源辨识 [J]. 地球与环境, 44(3): 290–296. [Ding W, Chen J A, Yang H Q, et al. 2016. Investigation on sources of organic carbon in major rivers in the catchment of Fuxian Lake, Yunnan Province [J]. *Earth and Environment*, 44(3): 290–296.]
- 高晶晶, 刘季花, 邹建军, 等. 2009. 燃烧氧化-非色散红外吸收法测定海水中溶解有机碳 [J]. 海洋科学进展, 27(4): 477–482. [Gao J J, Liu J H, Zou J J, et al. 2009. Determination of dissolved organic carbon in seawater by combustion oxidation-non-dispersive infrared absorption method [J]. *Advances in Marine Science*, 27(4): 477–482.]
- 何 伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 2016. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展 [J]. 环境科学学报, 36(2): 359–372. [He W, Bai Z L, Li Y L, et al. 2016. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 36(2): 359–372.]
- 李 月. 2010. 海水中溶解有机碳的测定方法研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学. [Li Y. 2010. Measurement methods of dissolved organic carbon in seawater [D]. Qingdao: Ocean University of China.]
- 林建荣. 2017. 河口水华区溶解有机碳行为与机制初探 [J]. 海洋环境科学, 36(5): 676–681, 718. [Lin J R. 2017. Preliminary study on DOC behavior and mechanism in the estuarine bloom zones [J]. *Marine Environmental Science*, 36(5): 676–681, 718.]
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素 [M]. 北京: 科学出版社. [Liu C Q. 2007. Biogeochemical process and surface material cycle: erosion and nutrients in karst area, southwest China [M]. Beijing: Science Press.]
- 刘二东, 杨 耀. 2012. 湖泊碳循环研究进展及研究方
法 [J]. 北方环境, 24(2): 201–204. [Liu E D, Yang Y. 2012. Research progress and methods of lake carbon cycle [J]. *Northern Environment*, 24(2): 201–204.]
- 牛志广, 魏晓婷, 张 颖. 2016. 于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势 [J]. 环境工程学报, 10(1): 48–54. [Niu Z G, Wei X T, Zhang Y. 2016. Distribution characteristics of dissolved organic carbon and trihalomethanes formation potential in Yuqiao Reservoir [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 10(1): 48–54.]
- 秦 俊, 杨 浩, 张明礼, 等. 2015. 滇池流域宝象河水库沉积物中有机碳的来源 [J]. 地理研究, 34(1): 53–64. [Qin J, Yang H, Zhang M L, et al. 2015. Sources of organic matter in the sediments of Baoxiang river reservoir, Dianchi watershed [J]. *Geographical Research*, 34(1): 53–64.]
- 商荣宁, 王作华, 张传松, 等. 2012. 冬季黄东海溶解有机碳的分布特征 [J]. 海洋科学进展, 30(1): 94–101. [Shang R N, Wang Z H, Zhang C S, et al. 2012. Distribution of dissolved organic carbon in the Yellow Sea and East China Sea in winter [J]. *Advances in Marine Science*, 30(1): 94–101.]
- 石晓勇, 李鸿妹, 张传松, 等. 2013. 2006年夏季黄、东海溶解有机碳的分布特征 [J]. 海洋科学进展, 31(3): 391–397. [Shi X Y, Li H M, Zhang C S, et al. 2013. Distribution of dissolved organic carbon in the Yellow Sea and the East China Sea in summer, 2006 [J]. *Advances in Marine Science*, 31(3): 391–397.]
- 宋金明, 詹滨秋. 1992. 海水中溶解有机碳(DOC)的测定 [J]. 海洋湖沼通报, (1): 21–27. [Song J M, Zhan B Q. 1992. A review on the determination of dissolved organic carbon in seawater [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, (1): 21–27.]
- 王江涛, 赵卫红, 谭丽菊. 1999. 高温燃烧法测定海水中的溶解有机碳 [J]. 海洋与湖沼, 30(5): 546–551. [Wang J T, Zhao W H, Tan L J. 1999. HTC method for dissolved organic carbon analysis in seawater [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 30(5): 546–551.]
- 王仕禄, 刘丛强, 万国江. 2006. 红枫湖碳同位素变化指示的湖泊碳循环过程 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 25(S1): 107–108. [Wang S L, Liu C Q, Wan G J. 2006. Lake carbon cycle process indicated by the change of carbon isotope in Hongfeng Lake [J]. *Bulletin of Mineralogy*, DOI: 10.7515/JEE192050

- Petrology and Geochemistry, 25(S1): 107–108.]
- 王秀君, 房传苓, 于志同, 等. 2014. 新疆博斯腾湖水体颗粒和溶解有机碳的季节变化及其来源初探 [J]. 湖泊科学, 26(4): 552–558. [Wang X J, Fang C L, Yu Z T, et al. 2014. Seasonal variations and sources of particulate and dissolved organic carbon in Lake Bosten, Xinjiang Province [J]. *Journal of Lake Sciences*, 26(4): 552–558.]
- 王中良, 李军, 刘丛强, 等. 2011. 天津地表水中有机碳来源的同位素示踪研究 [J]. 地球与环境, 39(1): 1–8. [Wang Z L, Li J, Liu C Q, et al. 2011. Using stable carbon isotopes to identify the sources of organic carbon in surface waters of the Tianjin district [J]. *Earth and Environment*, 39(1): 1–8.]
- 魏秀国, 李宁利, 沈承德, 等. 2011. 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, 31(2): 166–171. [Wei X G, Li N L, Shen C D, et al. 2011. Riverine organic carbon content and significance of carbon isotopic composition in the Xijiang River, China [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 31(2): 166–171.]
- 吴凯. 2013. 海洋溶解有机碳循环简介 [J]. 科技资讯, 11(8): 165, 178. [Wu K. 2013. Introduction of the dissolved organic carbon cycle in the ocean [J]. *Science & Technology Information*, 11(8): 165, 178.]
- 吴艳宏, 王苏民, 周力平, 等. 2007. 岱海¹⁴C测年的现代碳库效应研究 [J]. 第四纪研究, 27(4): 507–510. [Wu Y H, Wang S M, Zhou L P, et al. 2007. Modern reservoir age for ¹⁴C dating in Daihai Lake [J]. *Quaternary Sciences*, 27(4): 507–510.]
- 徐丹, 陈敬安, 杨海全, 等. 2014. 贵州百花湖分层期水体有机碳及其稳定碳同位素组成分布特征与控制因素 [J]. 地球与环境, 42(5): 597–603. [Xu D, Chen J A, Yang H Q, et al. 2014. Stable isotopic composition and distribution characteristics of organic carbon in the stratified column of Lake Baihua, Guizhou Province [J]. *Earth and Environment*, 42(5): 597–603.]
- 杨海全. 2016. 高原湖泊有机碳来源与迁移转化过程的 $\Delta^{14}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 示踪研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所. [Yang H Q. 2016. Use of $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ for tracing the sources and transformation processes of organic carbon in plateau lakes [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences.]
- 杨梦迪, 崔高仰, 李亲凯, 等. 2018. 梯级水库群水体碳、硫元素循环及耦合效应——以嘉陵江为例 [J]. 生态学杂志, 37(3): 651–660. [Yang M D, Cui G Y, Li Q K, et al. 2018. The cycle and coupling effect of carbon and sulfur in cascade reservoirs: a case study of Jialing River [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 37(3): 651–660.]
- 叶琳琳, 史小丽, 吴晓东, 等. 2011. 西太湖秋季蓝藻水华过后细胞裂解对溶解性有机碳影响 [J]. 中国环境科学, 31(1): 131–136. [Ye L L, Shi X L, Wu X D, et al. 2011. The effect of cyanobacteria on dissolved organic carbon post the bloom in autumn in Western Lake Taihu [J]. *China Environmental Science*, 31(1): 131–136.]
- 叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 等. 2015a. 巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素 [J]. 环境科学, 36(9): 3186–3193. [Ye L L, Wu X D, Liu B, et al. 2015a. Temporal and spatial distribution characteristics of dissolved organic matter and influencing factors in Lake Chaohu [J]. *Environmental Science*, 36(9): 3186–3193.]
- 叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 等. 2015b. 太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性 [J]. 环境科学, 36(3): 914–921. [Ye L L, Wu X D, Kong F X, et al. 2015b. Sources of dissolved organic carbon and the bioavailability of dissolved carbohydrates in the tributaries of Lake Taihu [J]. *Environmental Science*, 36(3): 914–921.]
- 银莲, 徐星凯, 景元书. 2015. 2种方法测定溶解性有机碳和总氮含量比较研究 [J]. 环境科学与技术, 38(9): 93–97, 103. [Yin L, Xu X K, Jing Y S. 2015. Comparison of two measurement methods of dissolved organic carbon and dissolved total nitrogen [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(9): 93–97, 103.]
- 于文涛, 邹立, 文梅, 等. 2015. 双台子河口水体有机碳分布特征研究 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 45(2): 101–108, 126. [Yu W T, Zou L, Wen M, et al. 2015. Distribution of organic carbon in the estuary of the Shuangtaizi River [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 45(2): 101–108, 126.]
- 张博庭. 2010. 从地球碳循环探讨水库湿地的温室气体排放 [J]. 水电与新能源, (2): 75–78. [Zhang B T. 2010. Discussion on greenhouse gas emission from reservoir wetlands in light of global carbon circulation [J]. *Hydropower and New Energy*, (2): 75–78.]
- 张金流, 鲍祥, 蔡敬民, 等. 2017. 塘西河水体颗粒和溶解有机碳季节变化及其来源分析 [J]. 生物学杂志, 34(2): 58–62. [Zhang J L, Bao X, Cai J M, et al. 2017. Seasonal variations and sources of particulate and dissolved organic carbon in Tangxihe River [J]. *Journal of Biology*, 34(2): 58–62.]
- 张彦浩, 王猛, 于军, 等. 2013. 引黄水库水中溶解性有机碳特性分析 [J]. 山东建筑大学学报, 28(1): 27–30. [Zhang Y H, Wang M, Yu J, et al. 2013. Study on

- characteristics of dissolved organic carbon in reservoir water from Yellow River [J]. *Journal of Shandong Jianzhu University*, 28(1): 27–30.]
- 张永领. 2012. 河流有机碳循环研究综述 [J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 31(3): 344–351. [Zhang Y L. 2012. The review of the research of the riverine organic carbon cycle [J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 31(3): 344–351.]
- 赵登忠, 肖 濩, 汪朝辉, 等. 2017. 水布垭水库水体碳时空变化特征及其影响因素分析 [J]. *长江流域资源与环境*, 26(2): 304–313. [Zhao D Z, Xiao X, Wang Z H, et al. 2017. Spatial and temporal distribution of carbon concentration in surface water from the Shuibuya Reservoir [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 26(2): 304–313.]
- Aiken G, McKnight D, Harnish R, et al. 1996. Geochemistry of aquatic humic substances in the Lake Fryxell Basin, Antarctica [J]. *Biogeochemistry*, 34(3): 157–188.
- Bade D L, Carpenter S R, Cole J J, et al. 2007. Sources and fates of dissolved organic carbon in lakes as determined by whole-lake carbon isotope additions [J]. *Biogeochemistry*, 84(2): 115–129.
- Bauer J E, Druffel E R M, Wolgast D M, et al. 2001. Sources and cycling of dissolved and particulate organic radiocarbon in the Northwest Atlantic Continental Margin [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(3): 615–636.
- McCarthy M D, Beaupré S R, Walker B D, et al. 2010. Chemosynthetic origin of ^{14}C -depleted dissolved organic matter in a ridge-flank hydrothermal system [J]. *Nature Geoscience*, 4. DOI: 10.1038/NGEO1015.
- Carlson C A, Ducklow H W, Michaels A F. 1994. Annual flux of dissolved organic carbon from the euphotic zone in the northwestern Sargasso Sea [J]. *Nature*, 371(6496): 405–408.
- Chen J A, Yang H Q, Zeng Y, et al. 2018. Combined use of radiocarbon and stable carbon isotope to constrain the sources and cycling of particulate organic carbon in a large freshwater lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 625: 27–38.
- Driscoll C T, Driscoll K M, Roy K M, et al. 2003. Chemical response of lakes in the Adirondack region of New York to declines in acidic deposition [J]. *Environmental Science and Technology*, 37(10): 2036–2042.
- Druffel E R M, Williams P M, Bauer J E, et al. 1992. Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97(C10): 15639–15659.
- Druffel E R M, Griffin S. 1999. Variability of surface ocean radiocarbon and stable isotopes in the southwestern Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104(C10): 23607–23613.
- Follett C L, Repeta D J, Rothman D H, et al. 2014. Hidden cycle of dissolved organic carbon in the deep ocean [J]. *PNAS*, 111(47): 16706–16711.
- Freeman C, Evans C D, Monteith D T, et al. 2001. Export of organic carbon from peat soils [J]. *Nature*, 412(6849): 785–786.
- Hansell D A, Carlson C A. 1998. Net community production of dissolved organic carbon [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(3): 443–453.
- Holzbecher E, Nützmann G. 2000. Influence of the subsurface watershed on eutrophication—Lake Stechlin case study [J]. *Ecological Engineering*, 16(1): 31–38.
- Jiao N Z, Herndl G J, Hansell D A, et al. 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 8(8): 593–599.
- Keaveney E M, Reimer P J, Foy R H. 2015. Young, old, and weathered carbon—part 1: using radiocarbon and stable isotopes to identify carbon sources in an alkaline, humic lake [J]. *Radiocarbon*, 57(3): 407–423.
- Kragh T, Søndergaard M, Borch N H. 2006. The effect of zooplankton on the dynamics and molecular composition of carbohydrates during an experimental algal bloom [J]. *Journal of Limnology*, 65(1): 52–58.
- Lang S Q, Butterfield D A, Lilley M D, et al. 2006. Dissolved organic carbon in ridge-axis and ridge-flank hydrothermal systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15): 3830–3842.
- McNichol A P, Aluwihare L I. 2007. The power of radiocarbon in biogeochemical studies of the marine carbon cycle: insights from studies of dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC) [J]. *Chemical Reviews*, 107(2): 443–466.
- Nara F, Imai A, Yoneda M, et al. 2007. Seasonal variation in sources of dissolved organic carbon in a lacustrine environment revealed by paired isotopic measurements ($\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$) [J]. *Radiocarbon*, 49(2): 767–773.
- Nara F W, Imai A, Uchida M, et al. 2010. High contribution of recalcitrant organic matter to DOC in a Japanese oligotrophic lake revealed by ^{14}C measurements [J]. *Radiocarbon*, 52(3): 1078–1083.

- Ogawa H, Tanoue E. 2003. Dissolved organic matter in oceanic waters [J]. *Journal of Oceanography*, 59(2): 129–147.
- Park R, Epstein S. 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21(1/2): 110–126.
- Parnell A C, Inger R, Bearhop S, et al. 2010. Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation [J]. *PLoS One*, 5(3): e9672. DOI: 10.1371/journal.pone.0009672.
- Kang P G, Mitchell M J. 2013. Bioavailability and size-fraction of dissolved organic carbon, nitrogen, and sulfur at the Arbutus Lake watershed, Adirondack Mountains, NY [J]. *Biogeochemistry*, 115(1/2/3): 213–234.
- Phillips D L. 2001. Mixing models in analyses of diet using multiple stable isotopes: a critique [J]. *Oecologia*, 127(2): 166–170.
- Phillips D L, Inger R, Bearhop S, et al. 2014. Best practices for use of stable isotope mixing models in food-web studies [J]. *Canadian Journal of Zoology*, 92(10): 823–835.
- Raymond P A, Bauer J E. 2001. 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*, 32(4): 469–485.
- Spitzky A, Leenheer J. 1990. Dissolved organic carbon in rivers [M]// Degen E T, Kempe S, Richney J E. *Biogeochemistry of Major World Rivers*. Paris: ICSU.
- Sinsabaugh R L, Findlay S. 2003. Dissolved organic matter: out of the black box into the mainstream [J]. *Aquatic Ecosystems*, 479–498.
- Song J M. 2010. Biogeochemical processes of biogenic elements in China marginal seas [M]. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Spyres G, Nimmo M, Worsfold P J, et al. 2000. Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19(8): 498–506.
- Urban N R, Auer M T, Green S A, et al. 2005. Carbon cycling in Lake Superior [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 110(C6). DOI: 10.1029/2003JC002230.
- Walker B D, Beaupré S R, Guilderson T P, et al. 2011. Large-volume ultrafiltration for the study of radiocarbon signatures and size vs. age relationships in marine dissolved organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18): 5187–5202.
- Walker B D, Druffel E R M, Kolasinski J, et al. 2017. Stable and radiocarbon isotopic composition of dissolved organic matter in the Gulf of Mexico [J]. *Geophysical Research Letters*, 44(16): 8424–8434.
- Worrall F, Burt T, Adamson J. 2004a. Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments? [J]. *Science of the Total Environment*, 326(1/2/3): 95–112.
- Worrall F, Harriman R, Evans C D, et al. 2004b. Trends in dissolved organic carbon in UK rivers and lakes [J]. *Biogeochemistry*, 70(3): 369–402.
- Worrall F, Gibson H S, Burt T P. 2007. Modelling the impact of drainage and drain-blocking on dissolved organic carbon release from peatlands [J]. *Journal of Hydrology*, 338(1/2): 15–27.
- Wang X C, Chen R F, Gardner G B. 2004. Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 89(1/2/3/4): 241–256.
- Yu S Y, Shen J, Colman S M. 2007. Modeling the radiocarbon reservoir effect in lacustrine systems [J]. *Radiocarbon*, 49(3): 1241–1254.
- Zigah P K, Minor E C, Werne J P. 2012a. Radiocarbon and stable-isotope geochemistry of organic and inorganic carbon in Lake Superior [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 26. DOI: 10.1029/2011GB004132.
- Zigah P K, Minor E C, Werne J P, et al. 2012b. An isotopic ($\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$) investigation of the composition of particulate organic matter and zooplankton food sources in Lake Superior and across a size-gradient of aquatic systems [J]. *Biogeosciences*, 9(9): 3663–3678.
- Zigah P K, McNichol A P, Xu L, et al. 2017a. allochthonous sources and dynamic cycling of ocean dissolved organic carbon revealed by carbon isotopes [J]. *Geophysical Research Letters*, 44(5): 2407–2415.
- Zigah P K, Minor E C, McNichol A P, et al. 2017b. Constraining the sources and cycling of dissolved organic carbon in a large oligotrophic lake using radiocarbon analyses [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 102–118.