

汪智军,殷建军,郝秀东,等.基于微岩相分析的藻类在钙华沉积中的作用研究:以四川黄龙为例[J].中国岩溶,2021,40(1):44-54.

DOI:10.11932/karst20210105

基于微岩相分析的藻类在钙华沉积中的作用研究 ——以四川黄龙为例

汪智军¹,殷建军¹,郝秀东²,王培³,张强¹,蓝高勇¹,张清明⁴

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 南宁师范大学, 北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室, 广西地表过程与智能模拟重点实验室, 广西 南宁 530001; 3. 中国科学院水生生物研究所, 淡水生态与生物技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430072; 4. 黄龙国家级风景名胜区管理局, 四川 松潘 623300)

摘要:在地表环境下,钙华沉积常常是物理化学和生物沉积过程共同作用的结果。藻类因其在钙华沉积环境中具有较大的生物量及其自身拥有多样的代谢方式,对钙华沉积过程和形态具有重要影响。本研究以四川黄龙钙华为例,通过对典型沉积点的水化学、藻类群落组成和现代钙华微岩相结构进行综合分析,来揭示藻类在钙华沉积中的作用。研究发现,黄龙钙华沉积环境中分布的藻类主要包括蓝藻、绿藻和硅藻等。这些藻类代谢活动会在一定程度上改变沉积水体水化学环境,但在快速流动的水体中,其影响有限。不同藻类群落常常形成几百微米至1~2 mm厚的微生物席或生物膜层,作为碳酸钙沉积发生的重要场所,即钙华沉积活动层。在该活动层内,藻体及其分泌的胞外聚合物(EPS)能够为碳酸钙晶体生长提供大量成核位点和生长模板,从而极大地促进钙华沉积。同时,EPS可以控制或影响碳酸钙结晶形态及钙华微岩相结构。准确认识和量化藻类在钙华沉积中的作用还需要继续开展更多微观尺度方面的研究,以便更好地理解钙华沉积机制,并为准确解译古老钙华岩相结构和地球化学特征奠定基础,同时为预测钙华景观演化和保育提供更多科学依据。

关键词:蓝藻;硅藻;胞外聚合物;现代钙华;生物沉积作用

中图分类号:Q948;P642.25 文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2021)01-0044-11 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

钙华,又称石灰华,是由富含钙和重碳酸根离子的水流(如岩溶泉水、地热泉水)形成的一种陆地碳酸盐沉积。它们广泛分布于世界各地,如我国四川黄龙、云南白水台以及青藏高原上的很多温泉点,形成了壮观的钙华地貌景观。长久以来,钙华成因受到了人们的普遍关注。一般认为,钙华的形成主要是物理化学过程的结果,即在流水和空气之间较高

的CO₂分压差驱动下,发生强烈的CO₂脱气作用,使得水溶液方解石饱和度升高,进而引发碳酸钙沉淀^[1-3]。然而,越来越多的研究表明钙华沉积过程还常常受到生物作用的影响^[4-7]。在地表微生物、苔藓、无脊椎动物及一些维管束植物常常遍布钙华沉积环境中,不可避免地参与到钙华沉积中。研究发现,微生物,尤其是光合细菌和藻类,能够从水溶液中吸收CO₂(甚至HCO₃⁻)来进行自身代谢活动,从而在一定程度上

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(41807426);广西自然科学基金面上项目(2018GXNSFAA138097);广西科技计划项目(桂科AD19245018,桂科AD20159025)

第一作者简介:汪智军(1986—),男,助理研究员,主要从事岩溶地质与第四纪环境研究。E-mail:zhijun_wang@foxmail.com。

通信作者:郝秀东(1980—),男,特聘副研究员,主要从事生态与古环境研究。E-mail:xiudonghao@126.com。

收稿日期:2020-09-20

上改变周围环境水化学条件,诱发碳酸钙沉淀^[4,8]。另外,微生物体及其胞外聚合物(EPS)可以为碳酸钙晶体(方解石或文石)提供成核位点和生长模板,从而促进钙华的形成^[9-10]。相比其他生物、藻类(如蓝藻、绿藻、黄藻和绿藻等)在水生环境中具有较大的生物量及自身拥有多样的代谢方式,在钙华形成过程中的作用受到了更多关注。在许多地方,一些藻类的生长常给钙华沉积景观增添了五彩斑斓的颜色^[11-12]。然而,一些黑色藻类(如某些蓝藻)的大量滋长也常会使得钙华沉积由白变黑,破坏钙华自然景观^[7,13-14]。因此,藻类在钙华形成过程中的作用不容忽视,而开展相关的研究对深入认识钙华形成机制、探讨钙华沉积地貌演化及其景观保育具有重要意义。

四川松潘黄龙国家级风景名胜区因发育了规模宏大、形态多样、色彩丰艳的冷水型钙华地貌景观而被列为世界自然遗产。该区地处青藏高原东部边缘向四川盆地的过渡地带,生物多样性尤为丰富。在钙华沉积环境中分布着大量淡水藻类,其种类繁多、数量巨大,前人已经对黄龙景区内藻类的组成、分布规律及季节变化进行了大量研究,识别出的藻类达50~90种,分属4~5门20~30属^[11,14-16]。这些研究也对藻类在黄龙钙华地貌景观形成中的作用进行了初步分析探讨,认为藻类具有三个方面的作用:①景观着色作用;②生物沉积作用;③生物溶蚀作用。藻类的参与使得钙华形成机制变得较为复杂,而且藻类生物作用还受到了钙华沉积水体水化学组成、地形、水流条件及其他环境因子等诸多因素影响。因此,准确认识和量化藻类在钙华形成中的作用具有重要意义。以往的研究手段大多比较单一,而深入揭示藻类生物沉积作用还需要地球化学、矿物学、岩相学和生物学等多种研究手段开展系统、详细地研究。特别是,对新鲜沉积的钙华进行微岩相分析,有助于更深入地了解藻类生长对碳酸钙沉积过程的影响。本研究选取黄龙钙华为研究对象,对典型钙华沉积地点(或沉积体系)的水化学特征、藻类组成和现代钙华微岩相特征展开详细研究,以期更好地理解藻类在钙华形成中的作用,为预测钙华景观演化和保育提供更多科学依据。

1 研究区概况

黄龙风景区位于四川省松潘县黄龙乡境内的黄龙沟,海拔3 100~3 600 m。该区地处青藏高原东缘

高寒地带,气候属高原温带至亚寒带季风型,年均气温为7℃,年均降水量约760 mm,主要集中于5~10月。黄龙沟位于岷山主峰雪宝顶东北侧,为一冰川U形谷(图1a)。在沟南部,发育一条东西向展布的断裂——望乡台断裂,以该断裂为界,南侧出露地层主要为泥盆系板岩夹灰岩、石炭—二叠系灰岩,北侧为三叠系和志留系砂岩、板岩和千枚岩(图1b)^[17-18]。

沿望乡台断裂出露了以转花池泉为首的上升泉群,区域地质调查和泉水地球化学特征均表明这些钙华源泉水为沿断裂经过一定深度循环的岩溶地下水^[19-20]。泉水补给区为望乡台断裂以南的碳酸盐岩区,而断裂以南的碎屑岩层则充当了良好的隔水底板。同位素示踪显示这些泉水主要受大气降水和融化雪水补给^[21]。由于地下水在流经断裂带的途径中携带了大量来自地球深部的CO₂,使得泉水具有较高的CO₂分压^[19]。较高的CO₂分压条件也导致在含水层中发生了强烈的碳酸盐岩溶蚀作用,使得泉水具有较高的Ca²⁺和HCO₃⁻含量。监测数据显示,所有泉点多年均流量为69.3 L·s⁻¹^[22]。除源泉水外,另有一条地表溪流从后沟流入钙华沉积区内,溪流主要来源于大气降水和融雪水(部分入渗冰碛层形成浅层地下水,经过短途运移,最终出露汇集成地表溪流),其多年平均流量400 L·s⁻¹^[22]。钙华源泉水和后沟溪流共同构成了沟内整个钙华景观形成的水源。由于受钙华“天然海绵地质体”特性^[23]和下覆松散冰碛层的影响,地表水在向下游流动过程中不断漏失转化为地下水,随后又在一定位置出露地表形成二次转化泉,在景区内共形成4次转化段(图1b)^[20]。

自转花池泉群至沟口涪江边,在约3.5 km的沟内沉积了规模巨大的钙华,其分布面积达0.63 km²,宽110~250 m,厚2~20 m^[18]。钙华沉积地貌形态多样,发育了壮观的钙华边石坝彩池、钙华滩、钙华瀑布以及钙华溶洞等景观。

2 研究方法

于2019年6月在黄龙景区内典型钙华沉积点(图1a)采集了水样、藻类生物膜和现代钙华样品。在野外,利用便携式多参数仪(德国WTW)现场测定了水温、pH和电导率(EC),并用Merck测试盒滴定碱度和Ca²⁺浓度,并用干净的聚乙烯瓶采集水样用于室内阴离子和阳离子分析。在各采样点,采集了钙华表面的新鲜藻类,放入装有4%福尔马林的样品瓶中

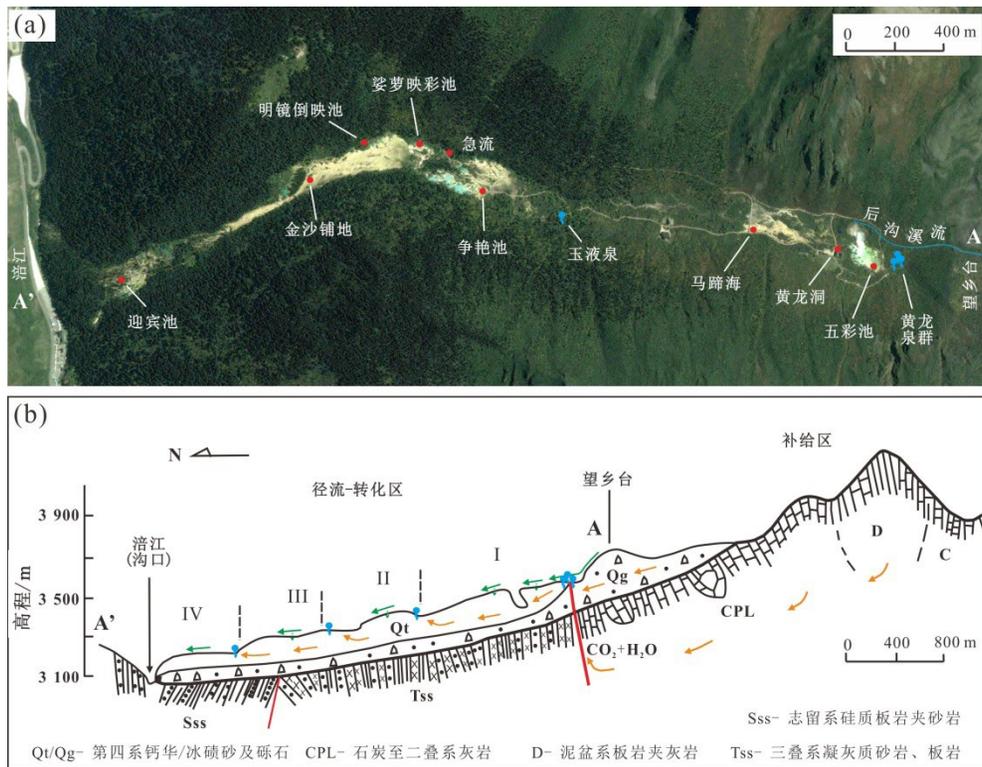


图1 (a)黄龙沟 Google earth 卫图及采样点位置图; (b)钙华形成的水文地质条件剖面图(据文献[17]修改)

Fig. 1 (a) Google earth image and map showing the location of sampling sites in Huanglong; (b) Longitudinal profile showing hydrogeological condition for travertine formation (modified from [17])

进行固定和保存,用于藻类鉴定分析。另外,还采集了新鲜沉积的表层钙华(几毫米至1~2 cm厚),样品妥善保存,用于扫描电镜分析。

在室内,分别利用ICP-OES仪(热电 IRIS Intrepid II XSP)和离子色谱仪(瑞士 Metrohm)测定 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度。然后根据测量的水化学组成数据,利用 PHREEQC 3.0 计算方解石饱和指数 (SI_c) 和 CO_2 分压 (PCO_2)^[24]。参照《中国淡水藻类—系统、分类及生态》^[25] 的描述,在 OLUMPUS BX53 显微镜下进行藻类鉴定。本研究主要利用扫描电子显微镜(日立 FlexSEM 1 000 II)对干燥后的现代钙华样品进行拍照和微岩相分析,仪器加速电压为 10 kV,工作距离(WD)为 5~15 cm。

3 结果与分析

3.1 钙华沉积水体水化学特征

水化学组成分析结果显示黄龙钙华源泉水具有极高的 PCO_2 , 达 $10^{-0.73}$ atm (表 1)。泉水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度也非常高, 分别达 $254.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $814.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。相比而言,后沟溪流水具有较低的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度, 分别为 $92.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $262.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

钙华源泉水出露后向下直接流入五彩池,在水溶液和空气之间极高的 CO_2 分压差驱动下,发生显著的 CO_2 脱气作用,使得水溶液 SI_c 迅速升高,在五彩池处达 1.25^[26],故在边石坝及彩池内沉积了大量相对纯净的钙华(图 2a)。本研究对黄龙洞内的地下水流(流量 $1 \sim 2 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$)也进行了采样分析,水化学组成显示其主要是五彩池附近漏失的源泉水(表 1)。源泉水在五彩池右下方与后沟溪流水发生混合,一部分在沟谷右侧向下游流动并沿途下渗漏失,一部分形成滩流,至马蹄海附近完全转入地下。数据显示马蹄海滩流水化学组成更接近后沟溪流水(表 1),表明后沟溪流水对源泉水产生很大的稀释作用。下渗漏失的混合水流在争艳池上方的玉液泉和接仙桥泉出露,一部分补给彩池,一部分形成沟状水流。如此,水流在地表和地下相互转化,至黄龙沟口,共形成 4 个转化段及相应的钙华沉积子系统。总体上,水流 pH 和 SI_c 向下游不断升高,而 EC 、 PCO_2 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 逐渐降低(表 1)。沟状水流 pH 和 SI_c 升高幅度相对较小,而面状水流(如滩流、边石坝流和瀑布流) pH 和 SI_c 升高幅度较大。这主要与水动力条件控制的 CO_2 脱气有关,即水层越薄、流速越快,越有利于水中 CO_2 脱气继而碳酸钙沉淀^[2,17,27]。

表 1 黄龙钙华沉积水体水化学组成

Table 1 Hydrochemical compositions of samples of water mass with deposition travertine in Huanglong

采样点	水温		EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	lgPCO_2	SI_c
	/ $^{\circ}\text{C}$	pH											
转花池泉	6.6	6.5	1203	0.77	4.64	254.00	21.55	814.35	37.56	1.12	0.64	-0.73	-0.05
后沟溪流	4.8	7.1	457	0.39	1.64	92.00	11.95	262.30	31.45	1.67	0.51	-1.80	-0.34
黄龙洞	6.0	6.8	988	0.69	4.02	202.00	19.47	634.40	33.86	1.71	0.67	-1.13	0.05
马蹄海	9.7	8.4	485	0.40	1.94	102.00	13.28	268.40	31.59	1.27	0.53	-3.09	1.01
争艳池	5.6	8.1	634	0.46	2.90	134.00	15.20	378.20	30.70	1.38	0.57	-2.66	0.93
争艳池下方急流	5.9	7.8	562	0.51	2.95	122.00	15.15	341.60	22.46	1.38	0.56	-2.39	0.55
金沙铺地	8.6	8.3	531	0.45	2.81	102.00	15.29	311.10	29.63	1.45	0.59	-2.93	1.00
迎宾池	7.4	8.4	526	0.45	3.14	120.00	16.20	286.70	28.26	1.49	0.61	-3.07	1.00



图 2 黄龙典型钙华沉积点藻类生长照片

Fig. 2 Field photos showing algae growth in typical travertine-deposition sites of Huanglong

3.2 钙华藻类群落组成

前人已经对黄龙景区内藻类的组成、分布与季节变化的关系做了大量研究^[11,14-16]。本研究仅对所选取典型钙华沉积点的优势藻类群落进行了鉴定分

析,结果见表 2。据野外观察,这些藻类群落具有很好的代表性,主要包括:

(1) 双星藻群落,主要为双星藻属(*Zygnema*)夹杂转板藻属(*Mougeotia*),常混生有较多桥弯藻(*Cym-*

bella)、脆杆藻(*Fragilaria*)和菱形藻(*Nitzschia*)等,主要分布在较浅的彩池内及流速较缓的滩流处,呈绿色至黄绿色絮状(图2d);

(2)细鞘丝藻群落,主要为细鞘丝藻属(*Leptolyngbyoideae*),常与桥弯藻、舟形藻(*Navicula*)一起大量附生于较浅、流速快的水流中,形成黄绿色生物膜(图2c);

(3)双须藻群落,主要为喜石膏双须藻(*Dichothrix gypsophila*),植物体多呈丛簇状或草垫状,暗褐色至黑色,其分布较为广泛,在滩流、边石坝,流水或不流水潮湿处都有分布(图2b、图2e和图2j);

(4)席藻群落,主要有菌形席藻(*Phormidium beggiatoiforme*)、给水席藻(*Phormidium irriguum*),呈蓝色胶质片状或皮壳状,多分布在水层较薄、流速较快的边石坝外侧或小跌水处(图2g和图2h);

(5)桥弯藻群落,以桥弯藻为优势种,其次为舟形藻、美壁藻(*Caloneis*)、异极藻(*Gomphonema*),该群落的分布常使得滩流钙华沉积呈现金黄色,如金沙铺地(图2i)。这些钙华藻类群落组成与前人研究基本是一致的,但由于采样有限,未能对更多的典型藻类群落进行分析。

表2 黄龙典型钙华沉积点藻类群落组成

Table 2 Composition of algal community at typical travertine-depositing sites in Huanglong

采样点	描述	藻类组成
五彩池	浅池内,黄绿色,絮状(图2a)	转板藻、细鞘丝藻,也有较多菱形藻、桥弯藻
马蹄海	滩流,黄绿色附着藻(图2c)	细鞘丝藻、桥弯藻较多、舟形藻
	黑褐色斑块,草垫状	喜石膏双须藻、美壁藻、桥弯藻、异极藻
	无水流覆盖处,黑褐色丛簇	喜石膏双须藻
争艳池	浅池内,绿色带黄,絮状(图2d)	双星藻夹杂转板藻,较多脆杆藻、桥弯藻
	边石坝顶,黑褐色垫状(图2e)	喜石膏双须藻
争艳池下急流	急流附生藻类,形成绿色至黑褐色藻席,较厚(图2f)	喜石膏双须藻、双星藻、较多脆杆藻、夹杂桥弯藻、舟形藻、菱形藻
娑罗映彩池	边石坝外侧流水处,蓝色、棕黄色,呈片状或皮壳状(图2g)	菌形席藻夹杂桥弯藻
明镜倒映池	小跌水处,蓝色片状(图2h)	菌形席藻、给水席藻、桥弯藻
金沙铺地	无水流覆盖处,黑色丛簇(图2j)	喜石膏双须藻
迎宾池	滩流,黄绿色、褐色附着藻(图2k)	喜石膏双须藻、细鞘丝藻
	黑褐色、偏红色草垫状(图2k)	喜石膏双须藻、菌形席藻、舟形藻、桥弯藻

3.3 现代钙华微岩相特征

通常藻类群落附生固着在钙华表面生长,形成毫米级厚的微生物席(即藻席)或亚毫米级厚生物膜层。该藻席/生物膜层是碳酸钙沉积的重要层位,通过对其连同下覆现代钙华进行微岩相学分析,有助于深入揭示藻类在钙华沉积过程中的作用。黄龙样品扫描电镜分析结果显示,钙华藻席通常由单一的或混生的丝状藻、球粒状藻、硅藻及其EPS等组成,这些有机基质极大地影响了碳酸钙(主要是方解石)晶体的形成和生长(图3~图6)。藻席/生物膜层的厚度和形态与藻类种类及其群落组成有关。例如,丝状蓝藻(如喜石膏双须藻)能够垂直向上生长,往往形成较厚的藻席,厚度可达1~2 mm(图3a)。在藻席层内,碳酸钙颗粒直接沉积在藻席最表面或嵌于松散的藻体之间(图3b,图3c),最终埋藏藻体,形成生物

骨架钙华。

丝状蓝藻(如双须藻、细鞘丝藻、席藻等)的藻体通常不分枝或具有伪分枝,藻丝直细,且均具胶质黏液鞘。扫描电镜下可以看到,方解石晶体常环绕单个的藻体生长,既有亮晶菱面体(直径20~50 μm;图3d),也有泥晶和微亮晶(图3e和图3f),后两者常聚合成粗大的球粒状体。另外,多个藻体常常成束或交织成网来沉积、捕获和固定碳酸钙颗粒。除了丝状体外,藻体也常形成片状,覆盖在方解石表面(图3g)。由于片状体拥有更大的表面积,更有利于方解石晶体(尤其是泥晶)的生长(图3h)。在电镜下,还可以发现体积较小的球形藻类,其表面也沉积了大量的泥晶方解石,进而整个细胞体都被钙化(图3i)。

硅藻因其较小的个体和巨大的数量,在黄龙钙

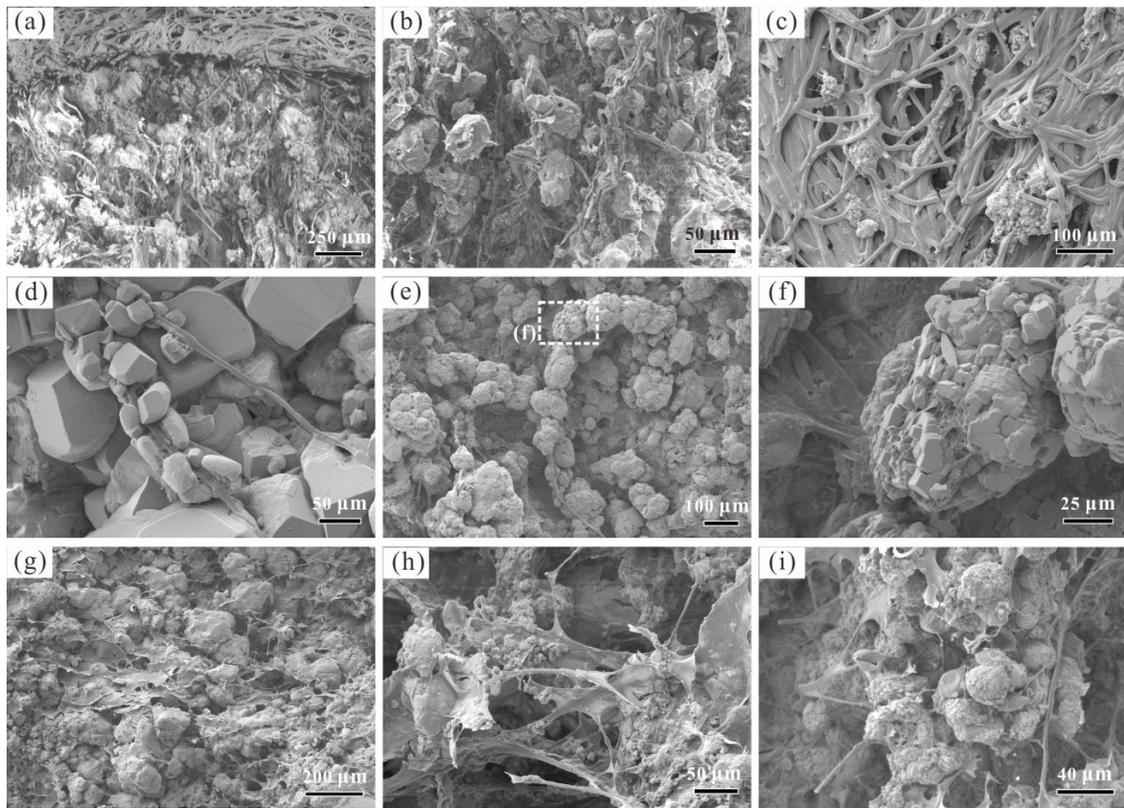


图3 与蓝藻相关的钙华微岩相结构

Fig. 3 SEM images showing cyanobacteria-associated micro rock-facies structure of travertine

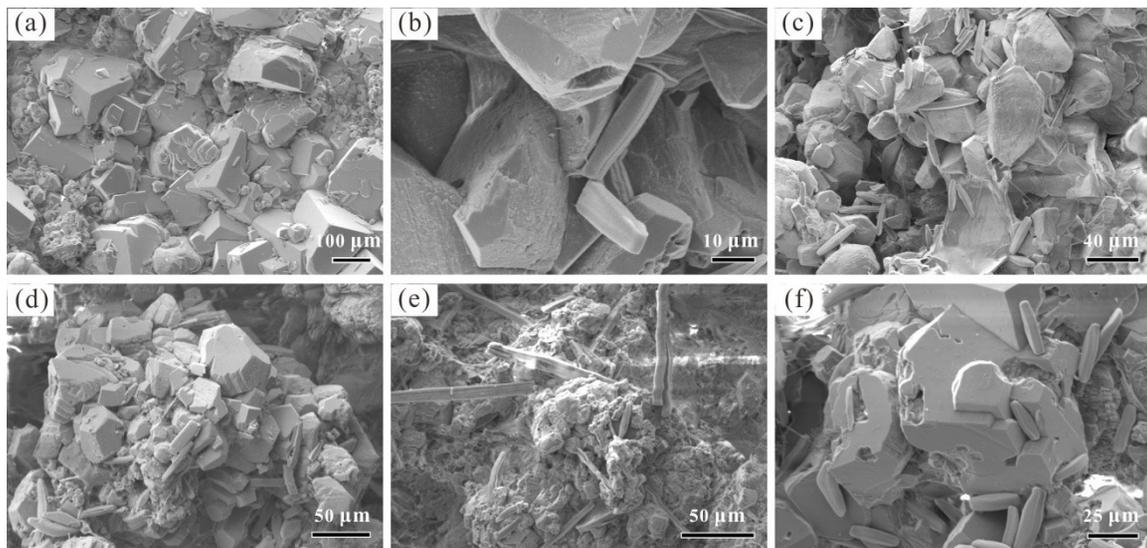


图4 与硅藻相关的钙华微岩相结构

Fig. 4 SEM images showing diatom-associated micro rock-facies of travertine

华沉积中分布较广。它们能在方解石沉积较快的地方成为优势群落,如金沙铺地(图2i)。在电镜下,可以看到在新鲜沉积的方解石亮晶表面或晶间分布了大量硅藻。一些喜流水硅藻,如桥弯藻,具有发达的胶质管、胶质柄等黏性结构,所以很容易附生于碳酸钙颗粒及其他基质上(图4b)。因此,它们能够广泛

镶嵌于钙华沉积中,与其他藻类一起起到支撑、粘结和固定碳酸钙颗粒的作用(图4c)。在池子底部,硅藻常与其他泥晶或微亮晶一起聚合成较粗的球状颗粒(图4d)。更常见的是硅藻可附生于其他大型植物体(绿藻、黄藻以及苔藓)上面,影响着碳酸钙沉淀,如图4e苔藓上附生了大量脆杆藻。除了生物沉积作

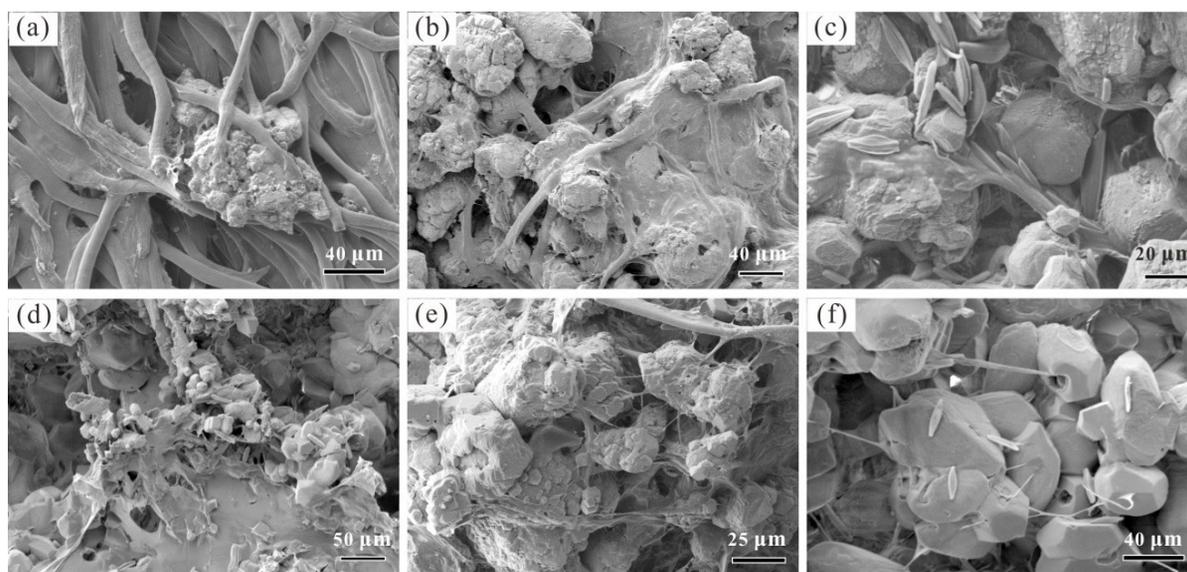


图5 与藻类EPS相关的钙华微岩相结构

Fig. 5 SEM images showing algal EPS-associated micro rock-facies of travertine

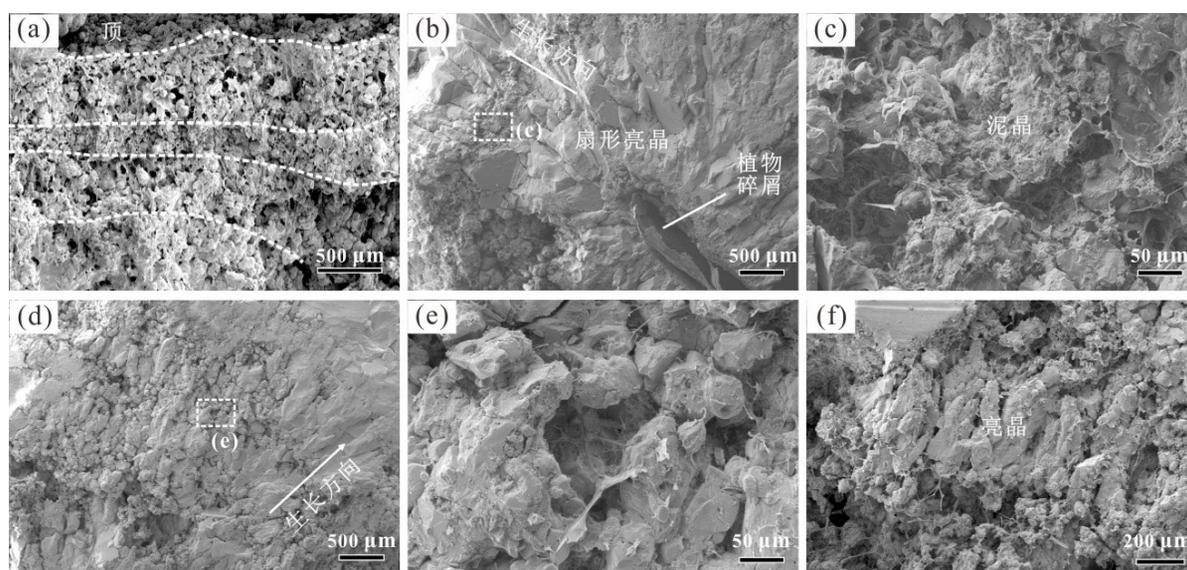


图6 与藻类生长相关的钙华纹层结构

Fig. 6 SEM images showing lamination structure of travertine associated with growth of algae

用外,硅藻的生长也会使方解石晶体遭到刻蚀,形成孔洞(图4f)。

在更微观尺度上,藻类EPS在钙华沉积中具有重要作用。通常EPS在藻丝体外部形成胶鞘,来影响碳酸钙结晶及生长。一般情况下,喜石膏双须藻的鞘较厚,其主要通过藻丝体尖端分泌出的EPS来沉积和黏结碳酸钙颗粒(图5a)。而细鞘丝藻具薄鞘,能够直接环绕其藻体沉积方解石。除了形成藻体胶鞘外,大量EPS的分泌能形成亚毫米级厚的生物膜,其外观呈软胶膜状(图5b和图5c)。这些EPS膜会显著地影响碳酸钙晶体的生长及其形态结构。一方面,

由于EPS的覆盖,碳酸钙自形晶生长会受到限制,导致晶体去棱化,多形成球粒状方解石晶体或集合体。另一方面,EPS膜吸附、黏结和捕获碳酸钙颗粒(图5d)。一些EPS呈丝状,起到连接固定矿物晶体的作用(图5e和图5f)。

前人研究表明,黄龙钙华藻类种类组成、生物量具有明显的季节变化^[15]。这种变化导致了钙华纹层的形成。例如,蓝藻藻席的快速生长常形成较厚的疏松多孔层,与相对致密的方解石薄层互层(图6a)。在沉积速率较快的滩流处,也常形成由物理化学成因为主的厚层与藻类生物作用影响的薄层交替

组成的钙华(图6b和图6d)。其中,厚层主要由棱柱状或树枝状的亮晶方解石组成,常见以生物碎屑为生长中心的放射状扇形亮晶结构。高倍图像显示薄层多为泥晶和微亮晶,可见大量藻体和EPS(图6c)。然而,即使是同一生长层位不同位置,也会同时形成物理化学成因为主的亮晶和生物成因结构(图6d~图6e),甚至在亮晶层也能发现很多残留藻丝和EPS(图6f)。

4 讨论

钙华的形成机制较为复杂,常常受到了多种因素控制或影响,包括沉积水体水化学组成、地形、水流条件、生物作用及其他环境因子等^[7,28]。在黄龙景区,自钙华源泉群至沟口,水流受高地势比降影响而具有较高的流速,且多呈紊流,尤其是在滩流处,水层较薄,为CO₂脱气作用的发生提供了有利条件。数据显示不同钙华沉积点均具有较高的SI_c,大多达0.9~1.0(表1),该值超过了一般碳酸钙沉淀所需要克服的能量阈值(即SI_c需达0.5~0.8^[1-4])。此外,钙华沉积水体具有较高的Ca²⁺和HCO₃⁻浓度,这为沟内钙华沉积提供了足够的水化学条件。

许多研究表明,藻类进行光合作用能够吸收周围水环境中的CO₂,也会在一定程度上提高周围水环境碳酸钙饱和度^[4,29-30]。当水中CO₂浓度较低时,藻类光合作用甚至能转为直接利用HCO₃⁻^[8]。然而,由于库效应的存在^[1,31],藻类代谢作用对流动水体(如渠流、滩流、有水流动的池子)整体水化学的影响不大。昼夜监测数据显示,在一些水体相对静止的池子,白天藻类进行光合作用会引起池水水化学发生较大改变^[30]。在夜晚,藻类呼吸作用也会释放CO₂进入水体,改变水体水化学^[32]。笔者在黄龙野外观察,在一些静水池子里生长着大量藻类,甚至形成水华,而死亡的藻类会在池底堆积,在其腐败、被微生物分解的过程中释放CO₂,产生冒泡现象(图7a)。

黄龙现代钙华微岩相分析显示,藻类群落常常形成几百微米至1~2 mm厚的藻席或生物膜层,该层是碳酸钙发生沉积的主要层位(即沉积活动层^[6])。一些室内模拟研究表明,只有在有微生物席/生物膜存在的水流底部才有碳酸钙沉积发生^[5,33]。其中,Shiraishi等^[33]研究发现有藻类生物膜覆盖的表面存在更大的Ca²⁺和HCO₃⁻传输通量,指示藻类生物介导会克服碳酸钙发生沉积的能量障碍。在更微观的尺度上,藻类EPS是生物介导碳酸钙沉积的重要场所,

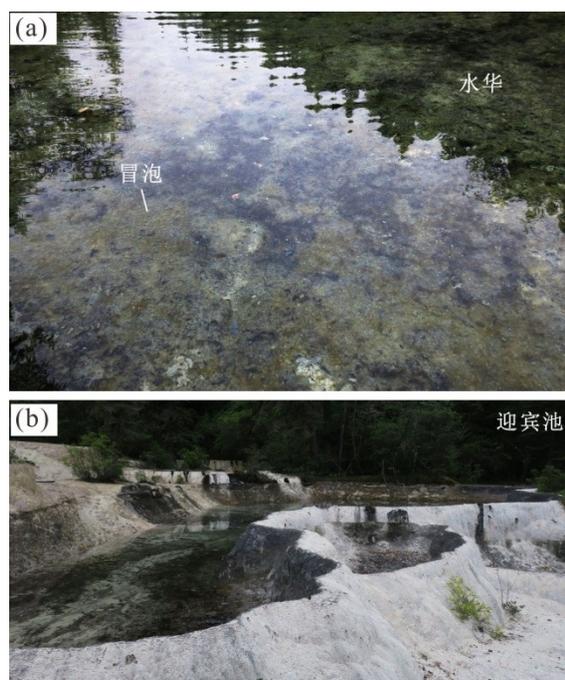


图7 (a)钙华边石坝彩池中泛滥的藻类;(b)彩池发生干涸导致黑色蓝藻滋长

Fig. 7 (a) Field photo showing overgrowth of algae in color pool; (b) Growth of black cyanobacteria in dried-up color pool

在碳酸钙沉积中发挥着重要作用^[10]。尤其是当藻类光合作用直接利用HCO₃⁻时,会释放OH⁻进入EPS,从而提高碳酸钙饱和度,使得EPS被碳酸钙浸染钙化^[34]。本研究结果显示,黄龙现代钙华中的藻体胶鞘只是被碳酸钙包壳钙化(如图3d和图3e),没有发现明显的被浸染钙化的现象。由此表明,对于具有高PCO₂和碳酸钙饱和度的水体,藻类代谢作用吸收HCO₃⁻而诱导碳酸钙沉积可能并不显著。

藻席/生物膜的另一个重要作用是影响碳酸钙晶体成核及生长,可概括为“表面控制”作用^[35]。首先,凹凸不平的藻席和EPS膜表面能为碳酸钙晶体生长提供基底(图3)。特别地,丝状蓝藻平行向上生长能产生大量间隙,有利于沉积、捕获和固定碳酸钙颗粒(图3a)。另外,藻体分泌的EPS在碳酸钙晶体成核中也发挥着重要作用(图5)。例如,方解石常常环绕具薄鞘的藻体(如细鞘丝藻)沉积,使得藻体遭到碳酸钙包壳而被钙化(图3d和图3e)。研究发现,多糖、蛋白质和核酸等组成的EPS含有大量带负电的官能团,如羧基、羟基和羰基等,能有效地整合Ca²⁺、Mg²⁺,形成纳米级的球粒,成为方解石晶核的有效成核位点,最终作为一个模板使得方解石晶体向外延伸生长^[9]。Perri等^[6]研究也发现在生物膜内形成的纳米晶体(10~20 nm)会聚合成较大的介晶(mesocrystals; 100~

200 nm),介晶再继续聚合成泥晶。还有研究发现,在成晶前存在一种中间态的无定型碳酸钙^[5]。EPS的这种“水凝胶模板”功能无疑能大大地促进了碳酸钙结晶和生长(图5)。

根据以上分析,可以看出EPS会影响碳酸钙晶体形态,常形成细小的碳酸钙颗粒,如泥晶及其集合体(图5a)。相比而言,纯物理化学过程沉积的钙华往往具有粗大、规则的方解石晶体,多呈菱面体、棱柱状和树枝状亮晶结构。这主要是因为碳酸钙在黏性凝胶介质中扩散比较缓慢^[36]。此外,EPS膜的覆盖会导致方解石晶体生长受到限制而发生去棱化,形成球粒状晶体。而EPS的黏结作用常使得泥晶、微亮晶以及硅藻等聚合在一起。其他研究发现微生物EPS组成不同会形成不同的晶体形态^[37-40]。特别地,EPS中的一些酸性分子,如氨基酸和糖醛酸,也会在一定程度上抑制碳酸钙沉积,甚至对方解石晶体产生侵蚀^[37]。

在不同钙华沉积体系下,由于藻类群落组成及生长方式不同,其生物沉积作用能形成迥异的晶体结构和钙华微岩相结构。在流速较快的滩流、边石坝或跌水处,藻类多附生在钙华表面生长,形成藻席,其季节变化常常形成清晰的钙华纹层(图6a)。有研究甚至发现,白天丝状蓝藻藻丝体会上升移动至沉积活动层表面,分泌EPS,形成一层生物膜;而在夜晚,藻丝体向下移动,EPS膜被钙化,从而形成天纹层^[41]。李永新等^[14]发现,蓝藻藻席成层加积和侧向延伸堆积,最终导致了钙华边石坝的形成,而硅藻能够在流速较快的滩流处大量生长,形成具有层结构的棉絮状沉积。在池子内,由于水动力条件较弱,多形成粗大的球粒状集合体(图4d),且常堆积有大量方解石阀、似核形石和其他碎屑物等。

本研究重点分析了藻类生物沉积作用,像黄龙钙华这样具有重要自然景观价值的地点,一些藻类的染色作用对钙华景观的形成和塑造具有重要意义^[11]。然而,也有一些藻类,如某些黑色蓝藻(喜石膏双须藻),其生长会使得钙华由白变黑,势必会影响景观的观赏性。近年来,由于降雨减少和地表水发生漏失,造成一些钙华沉积区水量减少,甚至发生干涸,直接导致了钙华沉积发生退化以及大量蓝藻的滋长(图7b),直接威胁钙华景观的可持续性。旅游活动带来的污染,如磷酸盐污染^[42],不仅会导致钙华水体中藻类的大量繁殖,也会减缓钙华沉积速率,使得钙华景观发生“黑化”。因此,有必要继续开展

更多的研究,以便为黄龙钙华景观保育提供更多科学依据。

5 结 论

黄龙钙华沉积环境中分布着大量的藻类,包括绿藻、蓝藻和硅藻等。这些藻类生长不仅给钙华沉积景观染上了丰富多彩的颜色,而且在钙华沉积过程中发挥着重要作用,主要表现为:

(1)藻类代谢作用改变沉积水体水化学,诱导碳酸钙沉淀。但对于快速流动的水体,藻类代谢作用对水体整体水化学的影响不大。另外,在含有较高 PCO_2 的水体中,藻类光合作用吸收 HCO_3^- 介导碳酸钙沉积的现象不显著;

(2)藻类微生物席/生物膜为碳酸钙沉积提供基底。该生物席/生物膜层(厚几百微米至1~2 mm厚)是碳酸钙沉积发生的重要层位,即钙华沉积活动层,能为碳酸钙晶体生长提供大量成核位点和生长模板,从而极大地促进钙华沉积。

(3)藻体及EPS影响碳酸钙晶体形态及钙华微岩相结构。特别是,EPS的存在常形成细小碳酸钙颗粒(如泥晶),并导致方解石晶体去棱化,多聚合成粗大的球粒状集合体。藻类的生长及季节变化常常形成明显的生物结构纹层,常与物理化学成因为主的亮晶方解石纹层互层;

藻类钙华生物沉积作用具有复杂性,受到了沉积水体水化学组成、地形、水流条件及其他环境因子等诸多因素影响。准确地认识和量化藻类在钙华沉积中的作用,还需要开展更多研究工作,尤其是对受藻类生长控制或影响的钙华沉积活动层内部展开更多微尺度方面的研究,并综合利用地球化学、矿物学和微岩相学等多种手段,深入揭示藻类在钙华形成中的作用。

参考文献

- [1] Hoffer—French K J, Herman J S. Evaluation of hydrological and biological influences on CO_2 fluxes from a karst stream [J]. *Journal of Hydrology*, 1989, 108:189-212.
- [2] Liu Z, Svensson U, Dreybrodt W, et al. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: field measurements and theoretical prediction of deposition rates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(15): 3087-3097.
- [3] Wang Z, Yin J J, Pu J, et al. Flux and influencing factors of CO_2 outgassing in a karst spring-fed creek: implications for car-

- bonate weathering-related carbon sink assessment [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125710>.
- [4] Merz—Preiß M, Riding R. Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater streams: ambient environment, chemical thresholds and biological processes [J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 126(1):103-124.
- [5] Pedley M, Rogerson M, Middleton R. Freshwater calcite precipitates from in vitro mesocosm flume experiments: A case for biomediation of tufas [J]. *Sedimentology*, 2009, 56(2): 511-527.
- [6] Perri E, Manzo E, Tucker M E. Multi-scale study of the role of the biofilm in the formation of minerals and fabrics in calcareous tufa [J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 263—264:16-29.
- [7] 汪智军, 殷建军, 蒲俊兵, 等. 钙华生物沉积作用研究进展与展望[J]. *地球科学进展*, 2019, 34(6): 606-617.
- [8] Badger M R, Price G D. The CO₂ concentrating mechanism in cyanobacteria and microalgae [J]. *Physiologia Plantarum*, 1992, 84: 606-615.
- [9] Dupraz C, Reid R P, Braissant O, et al. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats [J]. *Earth—science Reviews*, 2009, 96(3):141-162.
- [10] Decho A W. Overview of biopolymer—induced mineralization: what goes on in biofilms? [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2):137-144.
- [11] 傅华龙. 四川黄龙钙华景观中的藻类植物[J]. *资源开发与保护*, 1989, 5(3): 40-41.
- [12] Fouke B W. Hot-spring Systems Geobiology: abiotic and biotic influences on travertine formation at Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, USA [J]. *Sedimentology*, 2011, 58(1):170-219.
- [13] 刘再华, 田友萍, 安德军, 等. 世界自然遗产—四川黄龙钙华景观的形成与演化[J]. *地球学报*, 2009, 30(6): 841-847.
- [14] 李永新, 田友萍, 李银. 四川黄龙钙华藻类及其生物岩溶作用[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(1):86-92.
- [15] 刘明学, 杨智, 郭玉婷, 等. 黄龙钙华水体藻多样性及分布规律研究[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(1):182-186, 191.
- [16] 张存凯, 李琼芳, 唐淑, 等. 影响黄龙藻类群落结构的环境因子分析[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(2): 224-231.
- [17] 刘再华, 袁道先, Dreybrodt W, 等. 四川黄龙钙华的形成[J]. *中国岩溶*, 1993, 12(3): 4-10.
- [18] 曹俊, 郭建强, 杨更. 松潘黄龙钙华演化趋势研究[J]. *四川地质学报*, 2009, 29(S2): 222-228.
- [19] 刘再华, 袁道先, 何师意. 不同岩溶动力系统的碳稳定同位素和地球化学特征及其意义: 以我国几个典型岩溶地区为例[J]. *地质学报*, 1997(3): 281-288.
- [20] 李前银, 范崇荣. 黄龙景区水循环系统与景观演化研究[J]. *水文地质工程地质*, 2009, 36(1):108-112.
- [21] 郭建强, 彭东, 等. 松潘黄龙水循环及钙化景观成因研究[J]. *四川地质学报*, 2002, 22(1): 21-26.
- [22] 唐淑, 张清明, 台永东, 等. 黄龙景区多年水量动态变化情况调查分析[J]. *环境与可持续发展*, 2016, 41(4): 209-210.
- [23] 代群威, 张清明, 党政, 等. 钙华天然海绵地质体多孔特性及其对水循环调节意义: 以四川黄龙为例[J]. *矿物学报*, 2019, 39(2): 219-225.
- [24] Parkhurst D L, Appelo C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch—reaction, transport one—dimensional, and inverse geochemical calculations [R]. U. S. Geological Survey Techniques and Methods, 2013.
- [25] 胡鸿钧, 魏印心. 中国淡水藻类——系统、生态及分类[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [26] Wang H, Yan H, Liu Z. Contrasts in variations of the carbon and oxygen isotopic composition of travertines formed in pools and a ramp stream at Huanglong Ravine, China: implications for paleoclimatic interpretations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125:34-48.
- [27] Lu G, Zheng C, Donahoe R J, et al. Controlling processes in a CaCO₃ precipitating stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 230: 34-54.
- [28] 李华举, 廖长君, 姜殿强, 等. 钙华沉积机制的研究现状及展望[J]. *中国岩溶*, 2006, 25(1): 57-62.
- [29] Spiro B, Pentecost A. One day in the life of a stream—a diurnal inorganic carbon mass balance for a travertine—depositing stream (waterfall beck, Yorkshire) [J]. *Geomicrobiology Journal*, 1991, 9(1):1-11.
- [30] 王海静, 刘再华, 曾成, 等. 四川黄龙沟源头黄龙泉水及其下游溪水的水化学变化研究[J]. *地球化学*, 2009, 38(3): 307-314.
- [31] 曾振宇, 晏浩, 孙海龙, 等. 云南白水台钙华池出入口水化学和 δ¹³C_{DIC}昼夜变化的影响因素及水生光合作用影响比例的计算[J]. *中国岩溶*, 2016, 35(6): 605-613.
- [32] 刘再华, 李强, 孙海龙, 等. 云南白水台钙华水池中水化学日变化及其生物控制的发现[J]. *水文地质工程地质*, 2005, 32(6): 10-15.
- [33] Shiraiishi F, Bissett A, De Beer D, et al. Photosynthesis, respiration and exopolymer calcium-binding in biofilm calcification (Westerhfer and Deinschwanger Creek, Germany) [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2008, 25(2): 83-94.
- [34] Prins H B A, Elzenga J T M. Bicarbonate utilization: function and mechanism [J]. *Aquatic Botany*, 1989, 34: 59-83.
- [35] Pentecost A. *Travertine* [M]. Berlin: Springer, 2005.
- [36] Sánchez—Navas A, Martín—Algarra A, Rivadeneyra M A, et al. Crystal—growth behavior in Ca—Mg carbonate bacterial spherulites [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(6): 329-333.
- [37] Kawaguchi T, Decho A W. A laboratory investigation of cyanobacterial extracellular polymeric secretions (EPS) in influencing CaCO₃ polymorphism [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 240: 230-235.
- [38] Shiraiishi F, Hanzawa Y, Okumura T, et al. Cyanobacterial

- exopolymer properties differentiate microbial carbonate fabrics [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 11805.
- [39] 李骐言, 李琼芳, 代群威, 等. 黄龙嗜冷细菌胞外琥珀酸组分对碳酸钙矿化的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(6): 773-781.
- [40] 陈超, 李琼芳, 张清明, 等. 低温环境下两种氨基酸对碳酸钙矿化影响的研究[J]. *高校地质学报*, 2017, 23(4): 606-614.
- [41] Okumura T, Takashima C, Shiraishi F, et al. Processes forming daily lamination in a microbe-rich travertine under low flow condition at the Nagano-yu Hot Spring, Southwestern Japan [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2013, 30(10): 910-927.
- [42] 张金流, 王海静, 刘再华. 旅游活动对黄龙景区磷酸盐浓度和水藻生长的影响[J]. *地球学报*, 2011, 32(4): 463-468.

Role of algae in travertine deposition revealed by microscale observations: A case study of Huanglong, Sichuan, China

WANG Zhijun¹, YIN Jianjun¹, HAO Xiudong², WANG Pei³, ZHANG Qiang¹, LAN Gaoyong¹, ZHANG Qingming⁴

(1. *Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR/Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China*; 2. *Key Laboratory of Environmental Change and Resource Use in Beibu Gulf, Ministry of Education, Guangxi Key Laboratory of Earth Surface Processes and Intelligent Simulation, Nanning Normal University, Nanning, Guangxi 530001, China*; 3. *State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430072, China*; 4. *Huanglong National Scenic Spot Administration, Songpan, Sichuan 623300, China*)

Abstract On the Earth's surface with an open-water setting, travertine deposits generally result from the interplay of physio-chemical (abiotic) and biotic processes responsible for carbonate precipitation. Algae is widespread in travertine depositing environments, and the growth of which has an important influence on the process of travertine deposition and travertine macro- and micro-morphology. In this work, we conducted a systematic investigation into hydrochemical compositions of deposition sites, the composition of living algae community and the micro-structure and fabrics of neo-precipitated travertine in the Huanglong area, Sichuan Province. Our objective was to examine the role of algae during the process of travertine deposition. A large number of prokaryotic and eukaryotic algae, such as cyanobacteria, green algae and diatoms, were found to grow in the water environment of Huanglong. The metabolism of them (both photo-synthesis and respiration) could lead to changes in the chemical compositions of water in which travertine forms, but this is only observable in pools with stagnant water. Mostly, algae forms microbial mats or biofilms which are several hundred microns to 1–2 mm in thickness and serve as an important place for carbonate precipitation (i.e. active depositional zones). Within such zones, the algae and secreted extracellular polymer substances (EPS) likely provide many favorable nucleation sites and growth templates for carbonate crystals, thereby greatly promoting travertine precipitation. Meanwhile, the EPS could control or affect the morphology of calcite crystals and travertine fabrics. Better understanding and quantification of the role of algae in travertine deposition require further study at a microscale, so as to gain more insights into the mechanism of travertine deposition, lay a foundations for accurate interpretation of fabrics and geochemical proxies of ancient travertine deposits and provide more evidence for prediction of the evolution and conservation of travertine landscape.

Key words cyanobacteria, diatoms, extracellular polymer substances, neo-precipitated travertine, biotic processes

(编辑 张玲)