

文章编号:1001-4810(2006)04-0335-06

水生植物对岩溶水化学日变化的影响 ——以桂林岩溶水文地质试验场为例

吕保樱^{1,2}, 刘再华^{1,3}, 廖长君^{1,4}, 孙海龙¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所、国土资源部岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004;
2. 广西师范大学化学化工学院, 广西 桂林 541004; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球
化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 4. 广西师范大学生命科学学院, 广西 桂林 541004)

摘要:以桂林岩溶水文地质试验场为研究点,以研究水生植物对岩溶水化学日变化的影响为目的,着重研究水葫芦和水藻对岩溶水的pH、电导率、溶解氧含量、方解石饱和指数以及CO₂分压日变化的影响。试验结果表明:在不同水生植物生长的岩溶水中,水化学的日动态变化规律是不同的。在水藻生长的水池出水口处,水的pH、电导、溶解氧含量、饱和指数以及CO₂分压所受的影响主要以水生植物的光合作用为主;而在有水葫芦生长的岩溶水中,水生植物的光合作用影响降低,而温度和根呼吸作用的影响增强。在以桂林岩溶水文地质试验场S31号泉水池出水口堰板处和堰板下游约3m处为监测点试验时,试验结果表明其水生植物的影响占70%以上,强于温度作用的影响。

关键词:水化学;日动态变化;水生植物;光合作用;根呼吸作用;温度

中图分类号:P592 **文献标识码:**A

0 引言

最近20年新兴发展起来的地球系统科学研究表明,由于CO₂的积极参与^[1],如果不把岩石圈、水圈、大气圈、生物圈界面上的物理作用、化学作用和生物作用联系起来,以地球系统科学为指导,就很难说清楚与全球碳、水、钙循环共存的岩溶作用^[2]。

随着岩溶研究的深入,生物在岩溶过程中的作用日益受到重视,并形成生物岩溶学。生物岩溶应是指由于生物作用引起的岩溶作用现象及其产物,即生物溶蚀、破坏可溶岩和沉淀形成次生化学沉积物及其遗留或形成的形态^[3]。

而水生植物作为生物中的一种,其生理过程主要是光合作用和呼吸作用,无论哪个过程都与CO₂有着相当密切的关系。而CO₂又是岩溶作用的关键所在,因此,水生植物如何通过CO₂对岩溶作用,特别是岩

溶水化学产生影响对于岩溶学的研究有着十分重要的意义。

1 研究区概况

桂林岩溶水文地质试验场位于桂林市区的东南郊约8km的丫吉村附近,在该村东南约1km处峰丛洼地与峰林平原的交界地带(图1)^[4],其总面积2km²。而从区域地貌上看,场区位于桂林峰林平原与黄沙河之间一条南北向的山脉(尧山)之南段,平距4km的岩溶峰丛山区,最高峰标高达652m,而两侧的平原地面标高近150m左右。本区属亚热带典型的岩溶石山地区,多年平均气温18.8℃,年平均降雨量为1915mm,年平均蒸发量1378.3mm,降雨85%以上集中在每年的4—8月。区内出露上泥盆统融县组(D₃r),灰岩,质纯,局部有页岩夹层。第四系主要是残

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:40572107)、中科院“百人计划”项目、国家社会公益项目(编号:2005DIB3J067)

第一作者简介:吕保樱(1981—),女,硕士研究生,从事环境地球化学研究。

通讯作者:刘再华(1963—),男,研究员,博士生导师,水文地质、地球化学和环境地质专业。E-mail:Zliu@karst.edu.cn。

收稿日期:2006-08-19

坡积层,以灰褐、黄褐色砂质粘土为主,分布在西部峰林平原及峰丛洼地底部。场区土壤分布不均匀,厚度在0~5m之间,土壤覆盖率约为30%。不同地貌部位

的土壤类型及化学成分上差别较大,靠近峰林平原一侧逐渐由褐色石灰土向砂质粘土过渡,而在峰丛洼地主要分布褐色石灰土及腐殖层。

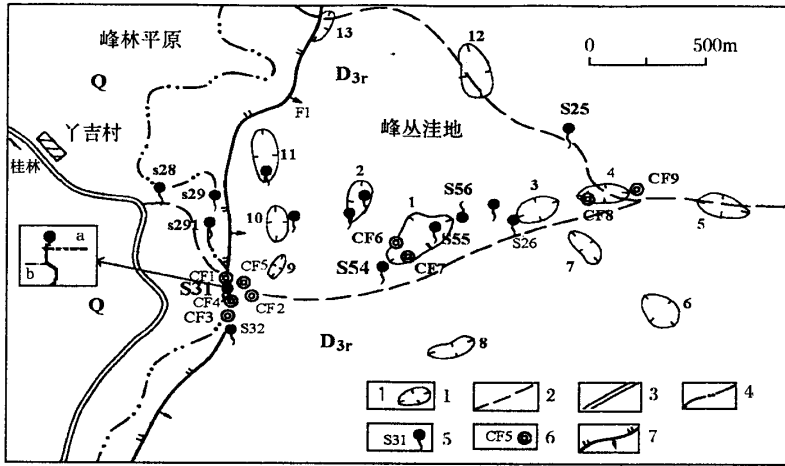


图1 桂林岩溶试验场水文地质平面图^[4]

Fig. 1 Hydrogeological plan of the Guilin Karst Experimental Site

1. 洼地及其编号;2. 山间小路;3. 公路;4. 峰丛洼地和峰林平原边界线;5. 岩溶泉及其编号;6. 钻孔及其编号;7. 断层Q;第四纪沉积物;D_{3r}:上泥盆统融县组石灰岩;a:31号泉堰板处;b:31号泉口堰板下游3m种植水葫芦处

研究点位于S31号泉(图1)下游,设有两个监测点;离泉口约5m的流量堰处和流量堰下游约3m水池出口处。前一个点代表沉水水生植物环境,水中蓝绿藻发育;后一个点主要探讨浮水植物对水化学的影响,种植有水葫芦。

2 研究方法和内容

主要采取自动记录和样品室内试验相结合的方法。

自动记录使用德国WTW公司生产的Multiline P3多参数仪350i型,可以自动记录泉水的温度、pH值、电导率和溶解氧,它们的分辨率分别达到0.1℃,0.004pH单位,1μs/cm和0.01mg/L。各个观测点读数间隔设定为15分钟。观测周期为1~2天。仪器在自动记录之前进行校正。其pH值用4和7两种缓冲溶液进行校正,而仪器的电导率用1412μs/cm标准液进行校正。同时,在实验结束以后将仪器的pH和电导探头放入标准液中进行验证,数据虽然有一定的偏差,但是偏差在5%之内。

水样取回实验室进行化学成分的分析,Mg²⁺和Ca²⁺用EDTA标准试剂滴定分析;K⁺和Na⁺利用原子吸收法测定;Cl⁻和SO₄²⁻用Mohr标准试剂进行滴定。

饱和指数(SI_c)和CO₂分压(P_{CO₂})的计算利用WATSPEC软件^[5]进行。

二氧化碳分压(P_{CO₂})计算公式为:

$$P_{CO_2} = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{K_H K_1} \quad (1)$$

式中:K₁和K_H分别是H₂CO₃和CO₂的平衡常数^[6]。

饱和指数(SI_c)则由

$$SI_c = \log \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_c} \quad (2)$$

得出,式中:K_c为方解石平衡常数。

3 结果与讨论

3.1 泉口堰板水藻处水化学的日动态变化

3.1.1 SI_c和P_{CO₂}的计算

利用WATSPEC计算机软件计算SI_c和P_{CO₂}至少需要9个参数^[5],它们是水温、pH值以及K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和HCO₃⁻7种主要离子的浓度。由于K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻和SO₄²⁻浓度较低,而且它们在碳酸钙溶解、沉积时的变化很小,因此用多参数仪记录的数据计算SI_c和P_{CO₂}时,它们随时间的变化可忽略不计^[7]。其中5种离子浓度即K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻和SO₄²⁻浓度采用S31号泉各月的平均值,其结果如表1。

表1 S31号泉水离子浓度(单位:mg/L)

Tab.1 Five ion concentration of the No.S31 spring water

地点	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
S31	0.05	0.42	2.18	3.51	15.31

为了得到连续的 SI_c 和 P_{CO_2} 变化情况,还需要知道 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , 根据刘再华等^[8] 在桂林岩溶试验场的研究,泉水中的 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 浓度和电导率(EC)存在以下线性关系:

$$[Ca^{2+}] = 0.24 \times EC - 9.97, r^2 = 0.93 \quad (3)$$

$$[HCO_3^-] = 0.68 \times EC - 27.03, r^2 = 0.92 \quad (4)$$

式中浓度的单位为 mg/L, 电导率的单位为 $\mu S/cm$ 。

3.1.2 堰板水藻处岩溶水化学的日动态变化

2005年9月21日—2005年9月23日,对31号泉出口堰板处进行自动化监测。观测期间天气晴好,平均温度在20~30℃。通过监测可以看出随着温度的变化,岩溶水化学有明显的日动态变化(图2)。即在下午两点左右水的温度、pH、溶解氧以及饱和指数都达到最大值;而水中的电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 以及 P_{CO_2} 均到达最小值。并且,水中的溶解氧变化范围比较大,从3.12mg/L到22.1mg/L,最大值出现在14:00左右,最小值出现在晚上10:00至太阳升起之前的7:00左右,此时间段溶解氧的数值大体保持不变。主要因为从泉口出露的泉水经过一个集水池后到堰板处,由于集水池中生长有大量的藻类,白天日照较好,藻类的光合作用大于呼吸作用,吸收 CO_2 释放氧气,使得水中的溶解氧在日照条件最好的时候浓度最大。由于温度的升高, CO_2 的逸出,引起水中 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 的变化, $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 的最小值出现在14:00左右,分别为82.32mg/L和238.76mg/L,随后升高,到22:00左右达到最大值,分别为91.06mg/L和265.74mg/L,之后到早上太阳升起之前的7:00左右,数值大体保持不变,与温度的变化比较一致。pH的变化与温度的变化也大体一致。由于 $[Ca^{2+}]$ 、 $[HCO_3^-]$ 及 pH 的变化,从而引起饱和指数也有相应的变化。饱和指数从-0.16变化到1.14,最大值出现在14:00左右,最小值出现在22:00左右, P_{CO_2} 从148.15ppm变化到25703.96ppm,最大值大约出现在22:00左右,最小值约出现在14:00左右,与温度的变化方向正好相反。

3.1.3 堰板处岩溶水中 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 与温度的线性关系

用Oringin软件对岩溶水中的 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 与温度进行线性拟合,发现 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 与温度有着较好的线性关系,关系如图3、图4所示。

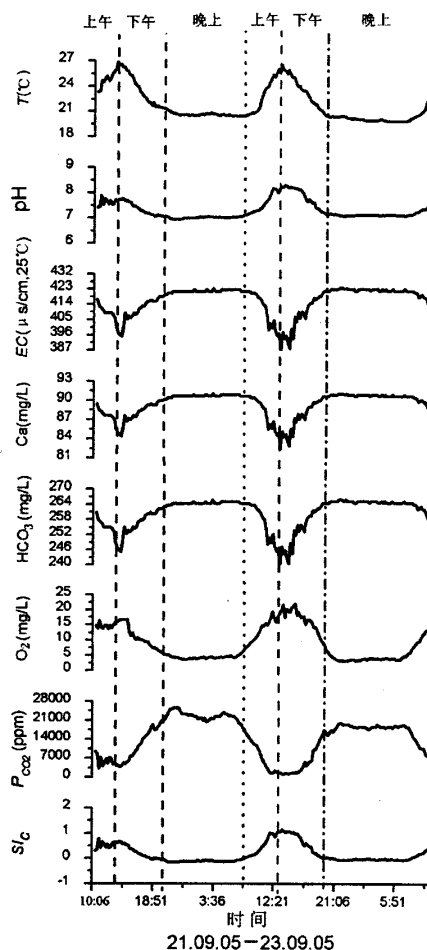


图2 桂林岩溶试验场31号泉堰板处泉水日动态变化曲线

Fig.2 Diurnal variations in hydrochemistry at the weir of spring No. 31 in the Guilin Karst Experimental Site

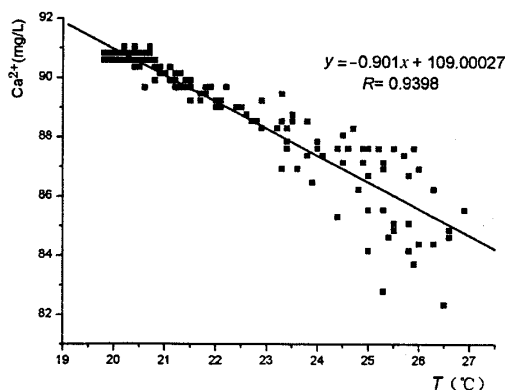


图3 桂林岩溶试验场31号泉堰板处泉水 $[Ca^{2+}]$ 与温度的线性关系

Fig.3 Linear relationship between $[Ca^{2+}]$ and water temperature at the weir of spring No. 31 in the Guilin Karst Experimental Site

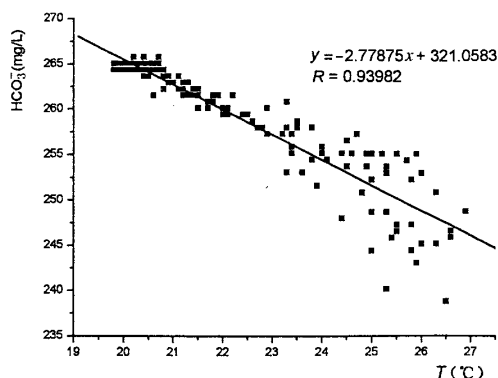


图4 桂林岩溶试验场31号泉堰板处泉水的
[HCO₃⁻]与温度的线性关系

Fig. 4 Linear relationship between [HCO₃⁻] and water temperature at the weir of spring No. 31 in the Guilin Karst Experimental Site

由图可知:温度每升高1℃, [Ca²⁺]降低0.901 mg/L, 而[HCO₃⁻]降低2.778 8 mg/L。

3.2 距泉口堰板下游3m 种植水葫芦处水化学的日动态变化

3.2.1 距泉口堰板下游3m 种植水葫芦处水化学的日动态变化

2005年9月24日—2005年9月26日,对距泉口堰板下游3m 种植水葫芦处水进行自动化监测。观测期间天气晴热,平均温度在20~30℃。通过监测可以看出随着温度的变化,此处的岩溶水水化学也有明显的日动态变化。但是,相对沉水植物环境而言,此处水化学的日动态变化规律有所不同(图5),此处的水在中午12:00左右水温、pH、溶解氧、饱和指数都达到最大值;而水的电导、Ca²⁺和HCO₃⁻则到14:00才达到最小值,相对温度变化滞后,可能是水葫芦的生长,对[Ca²⁺]和[HCO₃⁻]有影响。并且,水中的溶解氧变化范围从0.27mg/L到11.76 mg/L,最大值出现在中午12:00左右,最小值出现在凌晨0:00左右。在最高温度为25℃左右的条件下,有水葫芦的水中溶解氧明显小于没有水葫芦水中溶解氧。因为水葫芦是浮水植物,光合作用的叶子主要长在水面之上,水中主要是根。而根以呼吸作用为主,无论白天或晚上都是释放CO₂,因此,水中的溶解氧数值偏小。由于温度的变化和水葫芦的光合作用与呼吸作用,引起CO₂浓度变化,从而导致[Ca²⁺]和[HCO₃⁻]的变化,最小值出现在午后14:00左右,分别为83.7 mg/L和243.02 mg/L,最大值出现在温度最低的晚上10:00至清晨太阳出来前的7:00左右,分别为91.06 mg/L和

265.74 mg/L。pH的变化与温度的变化也比较一致,但是第二天的值偏低,可能与探头连续监测,上面沉积有碳酸钙膜,引起敏感度下降有关。而饱和指数从-0.22变化到0.47,与pH的变化比较一致,但饱和指数第二天的观测值偏低,与上述第二天pH观测值偏低有关。P_{CO₂}从6 025.6ppm变化到25 703.96ppm,比堰板处的P_{CO₂}的值大,主要原因还是与水葫芦根的呼吸作用引起CO₂的分压增加有关,最大值大约出现在晚上10:00至太阳出来前的清晨7:00左右,最小值约出现在中午12:00左右,但第二天的值都普遍偏大,此由pH偏低所引起。

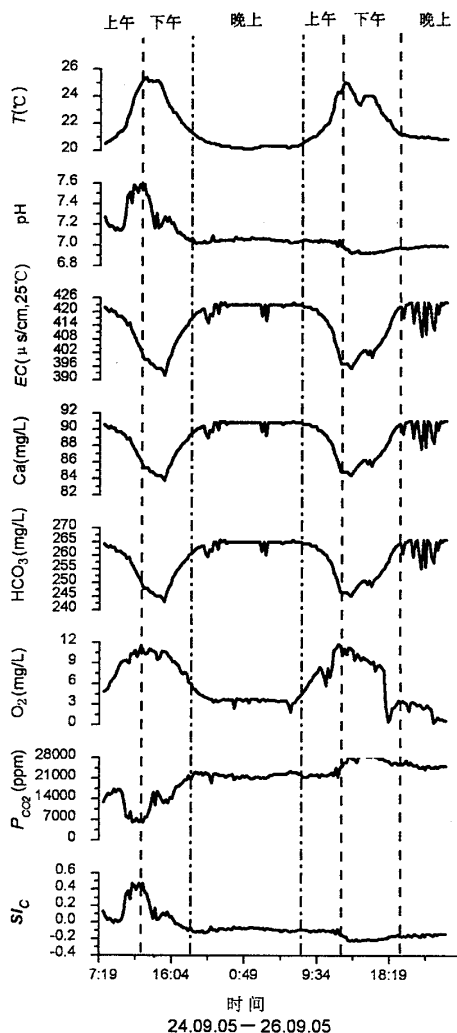


图5 桂林岩溶试验场距31号泉口堰板下游
3m 种植水葫芦处水化学日动态变化曲线

Fig. 5 Diurnal variations in hydrochemistry downstream spring No. 31 where some hyacinths are planted

3.2.2 距泉口堰板下游3m种植水葫芦处水中 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 与温度的线性关系

用 Origin 软件对水中的 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 与温度进行线性拟合,发现 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 与温度有着较好的线性关系,关系如图6、图7所示。

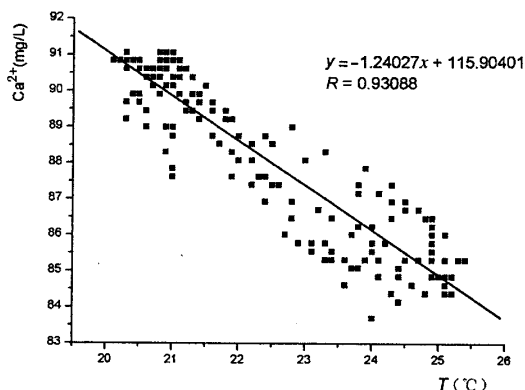


图6 桂林岩溶试验场距31号泉口堰板下游3m种植水葫芦处水中 $[Ca^{2+}]$ 与温度的线性关系

Fig. 6 Linear relationship between $[Ca^{2+}]$ and water temperature downstream spring No. 31 where some hyacinths are planted

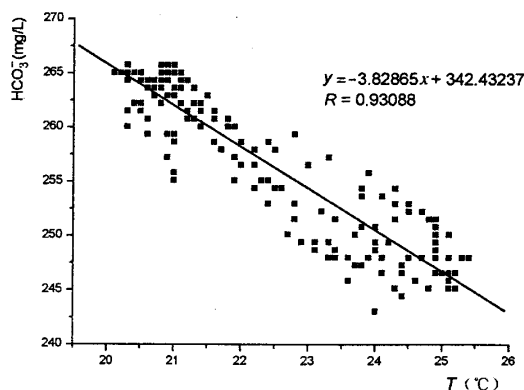


图7 桂林岩溶试验场距31号泉口堰板下游3m种植水葫芦处水中的 $[HCO_3^-]$ 与温度的线性关系

Fig. 7 Linear relationship between $[HCO_3^-]$ and water temperature downstream spring No. 31 where some hyacinths are planted.

由以上关系图可知:温度每升高 $1^{\circ}C$, $[Ca^{2+}]$ 降低 1.2403 mg/L ,而 $[HCO_3^-]$ 降低 3.8287 mg/L 。

3.3 对比分析

通过对线性拟合结果的对比分析,可以粗略估计水生生物与温度对岩溶水中 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 的影响所占的比例。对于水藻池出口堰板处,温度每升高

$1^{\circ}C$, $[Ca^{2+}]$ 降低 0.901 mg/L (图3), $[HCO_3^-]$ 降低 2.778 mg/L (图4)。而对于堰板下游生长有水葫芦的地方,温度每升高 $1^{\circ}C$, $[Ca^{2+}]$ 降低 1.2403 mg/L (图6), $[HCO_3^-]$ 降低 3.8287 mg/L (图7)。由于长有水葫芦的地方处于下游,水是从水藻池流入,所以,除去水藻对水化学的影响,水葫芦对水化学的影响应该是:温度每升高 $1^{\circ}C$, $[Ca^{2+}]$ 降低 0.3393 mg/L ($1.2403 - 0.901 = 0.3393$), $[HCO_3^-]$ 降低 1.0499 mg/L ($3.8287 - 2.778 = 1.0499$)。

对于温度日变化对岩溶水化学日变化的影响,可以通过计算温度对亨利常数的影响来评估。对于堰板处,对应日最低温度为 $20.6^{\circ}C$,计算得亨利常数 $Kh_1^1 = 0.03852$,此时 CO_2 分压达到最高 25703.96 ppm ;堰板处日最高温度为 $25.8^{\circ}C$,计算得亨利系数为 $Kh_1^2 = 0.03333$,此时, CO_2 分压达到日最低 1148.15 ppm ,所以温度对 CO_2 分压的影响倍数最高为 $Kh_1^1/Kh_1^2 = 1.16$ 。对于生长有水葫芦处,对应日最低温度为 $20.6^{\circ}C$,计算得亨利常数 $Kh_2^1 = 0.03852$,此时 CO_2 分压达到最高 28840.32 ppm ;水葫芦处日最高温度为 $25.3^{\circ}C$,计算得亨利系数为 $Kh_2^2 = 0.03378$,此时, CO_2 分压达到日最低 6025.6 ppm ,所以温度对 CO_2 分压的影响倍数最高为 $Kh_2^1/Kh_2^2 = 1.14$ 。

堰板和生长有水葫芦处实际 CO_2 分压日变化最大倍数分别为22.39和4.79,由此可知水生藻类和水葫芦对岩溶水 CO_2 分压变化的影响分别占94.82%和76.2%,而温度作用对 CO_2 分压的影响分别占5.12%和23.8%。

4 结论

通过以上对桂林岩溶试验场两处试验点的描述和对比分析,可以看出水生植物对岩溶水的pH值、电导率、 $[Ca^{2+}]$ 、 $[HCO_3^-]$ 、溶解氧、饱和指数以及 P_{CO_2} 有重要的影响。然而,水藻和水葫芦这两种不同的水生植物对岩溶水的各项指标的影响是不同的。水藻是沉水植物,它的叶片和根系都在水下,因此它的光合作用和呼吸作用对岩溶水都有影响,只是影响的程度不一样,对于堰板处看到的主要是水藻在阳光较好时候光合作用对水中溶解氧的影响。而水葫芦是浮水植物,它的叶片在空中,而根系在水下。通过观测,可以看到其对水的影响主要是其根的呼吸作用。

通过简单计算可知,水生藻类和水葫芦对岩溶水 CO_2 分压变化的影响分别占94.82%和76.2%,而温度作用对 CO_2 分压的影响分别占5.12%和23.8%。

无疑,这些发现和计算结果对以后研究水生植物对岩溶水化学的影响提供了一个重要启示,即对不同水生植物,到底是光合作用为主还是呼吸作用为主必须通过实验区分,不能一概而论。

参考文献

- [1] 刘再华. 桂林岩溶水文地质试验场岩溶水文地球化学的研究[J]. 中国岩溶, 1992, (11): 209—217.
- [2] 袁道先, 刘再华. 碳循环与地质环境[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 240.
- [3] 王福星, 曹建华, 黄俊发, 等. 生物岩溶[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 1—2.
- [4] 袁道先, 戴爱德, 蔡五田, 等. 中国南方裸露型岩溶峰丛山区岩溶水系统及其数学模型研究[M]. 广西师范大学出版社, 1996: 146.
- [5] Wigley T. M L. WATSPEC. A computer program for determining the equilibrium of aqueous solutions [J]. British Geomorphological Research Group Technical Bulletin, 1977, 20: 1—46.
- [6] Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry (2ndEd) [M]. New York: Wiley-Interscience, 1981: 780.
- [7] Zaihua Liu, Chris Groves, Daoxian Yuan et al. South China Karst Aquifer Storm-scale Hydrochemistry[J]. Ground Water, 2004, 42(4): 491—499.
- [8] 刘再华等. 桂林岩溶试验场钻孔水化学暴雨动态和垂向变化解译[J]. 中国岩溶, 2004, (9): 169—176.

THE INFLUENCE OF AQUATIC PLANTS ON DIURNAL VARIATIONS OF HYDROCHEMISTRY IN KARST SYSTEM —A Case in the Guilin Karst Experimental Site

Lü Bao-ying^{1,2}, LIU Zai-hua^{1,3}, LIAO Chang-jun^{1,4}, SUN Hai-long¹

(1. Karst Dynamics Laboratory, MLR, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. Chemical Department, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang, Guizhou 550002, China;

4. Biological Department, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: The study aims to reveal the influence of aquatic plants on diurnal variations of karst hydrochemistry. The study spot is situated in the Guilin Karst Experimental Site. It was found that aquatic plants influence the diurnal variations of pH, specific conductivity, dissolved oxygen, and thus the calcite saturation index (SI_C) and CO_2 partial pressure in water (P_{CO_2}) in karst system. However, different aquatic plants show different influences. In the upstream pool at the weir of a spring where there are rich freshwater algae, the most important influence by the algae is photosynthesis. However, in hyacinth planting pool the influence is mainly root respiration of hyacinth and temperature. It is estimated that the influence of aquatic plants can be more than 70% in the total influence, while the temperature influence is lower than 30%.

Key words: Hydrochemistry; Diurnal variations; Aquatic plants; Photosynthesis; Root respiration; Temperature