

曾振宇, 晏浩, 孙海龙, 等. 云南白水台钙华池出入口水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 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.

DOI: 10.11932/karst20160601

云南白水台钙华池出入口水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化的影响因素及水生光合作用影响比例的计算

曾振宇^{1,2}, 晏浩¹, 孙海龙^{3,1}, 刘再华¹

(1. 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, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 钙华是岩溶区常见的次生化学沉积物, 也是陆地气候环境信息的高分辨率载体之一。它的形成常常与水生植物有关, 后者的新陈代谢过程可能会改变水中溶解无机碳(DIC)的同位素组成, 进而影响钙华的碳同位素值。然而在古环境重建中, 水生植物引起微环境变化所造成的影响常常被研究者忽视。本研究选取了白水台两个具有丰富沉水植物的钙华水池, 对水池入口、出口的水化学和 DIC 的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)进行了高分辨率的昼夜观测和取样分析。结果显示, 在低浓度 DIC 水体(S1-3)补给水池时, 水池出口与入口之间的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化很小, 主要反映的是出口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 继承入口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, 反映了滞后效应对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的控制; 而在高浓度 DIC 水体(S1-1)补给水池时, 水池出口与入口之间的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化主要受脱气作用控制。通过对水生光合作用影响比例的计算发现, 由于库效应的存在, 水生植物的光合作用对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响很小。

关键词: 水化学; 碳同位素; 水生植物; 光合作用; 脱气作用

中图分类号: P641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4810(2016)06-0605-09

钙华是岩溶区常见的次生碳酸钙沉积物^[1], 它因能提供高分辨率的气候信息而受到人们关注^[2]。其中, 氧同位素组成是研究最为深入的气候替代指标^[3]。相比之下, 钙华碳同位素组成的研究不足, 原因之一是后者除了受到气候环境因素的影响外, 还可能受到钙华沉积系统微环境的控制。钙华的形成过程常常与水生植物有关^[4]。水生植物不但能提供钙华沉积所需要的核, 更重要的是它的新陈代谢过程会显著改变水体的水化学特征^[5], 导致水中溶解无机碳(DIC)碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)的变化, 进而引起钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化^[6]。

前人的研究表明, 在有水生植物生长的静水环境下, 水生植物对于水化学昼夜尺度的变化具有绝对控制作用。例如, 刘再华等^[7]发现, 云南香格里拉县白

水台钙华沉积水池由于受挺水植物和沉水植物影响, 两个水池水化学存在明显的昼夜变化, 且互不相同。在贵州拉桥处, 陈波等^[8]不仅监测了水化学的变化, 同时还获得水气界面的 CO_2 通量, 论证了生物作用对池水水化学变化的影响。在此基础上, Liu 等^[9]采集了早中晚 DIC 的碳同位素样品, 发现中午由于极强的光合作用, DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著偏高, 对应水中 CO_2 分压的降低。

本研究在刘再华等人研究的基础上继续对云南白水台钙华水池的水化学进行连续高分辨率的昼夜监测, 重点讨论生物作用对钙华水池水化学变化和池水 DIC 碳同位素组成的影响, 研究结果对利用钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行古气候重建有一定的指导意义。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372263); 岩溶动力学重点实验室开放基金资助课题(KDL2011-05)

第一作者简介: 曾振宇(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事气候环境变化的地球化学记录研究。E-mail: zhenyu_zeng@hotmail.com。

通信作者: 刘再华(1963-), 男, 研究员, 博士研究生导师, 主要从事岩溶作用动力学与全球变化研究。E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn;

孙海龙(1980-), 男, 副研究员, 硕士研究生导师, 主要从事岩溶作用动力学与全球变化研究。E-mail: sunhailong@vip.gyig.ac.cn。

收稿日期: 2016-04-05

1 研究区概况

云南白水台位于云南省香格里拉县东南约 100 km 处的三坝乡白地村,海拔 2 380~2 600 m。区内为三叠纪地层,岩石主要由砂页岩、火山岩和石灰岩构成。西北部补给区灰岩分布广、厚度大,灰岩含生物碎屑,具有粒屑泥晶结构及其残余结构,质纯性脆,其方解石含量达 99%^[10]。研究点详细情况见参考文献[10]。

此次研究主要监测了钙华池一号(P1)和二号(P2)(图 1、图 2)。两个钙华池都有比较茂盛的沉水植物,钙华池 P1 充满沉水植物,不能见池底,而钙华池 P2 的水生植物则相对较少。

为了研究 P1 和 P2 在受到低浓度 DIC 水源补给(S1-3)(图 3)和高浓度 DIC 水源补给时(S1-1)(图 4),水生植物对池水 DIC 碳同位素值影响的异同,对两个水池(P1、P2)受到两种水源补给(S1-3 和 S1-1)时进行了昼夜监测。S1-3 是白水河河水和泉水 S1-3 的混合水,S1-1 是泉水,两种水源的水化学参数和碳同位素值见表 1。



图 2 白水台钙华池 P1 和 P2 及其茂盛的沉水植物
Fig. 2 Travertine pools P1 and P2, and flourishing submerged plants in pools

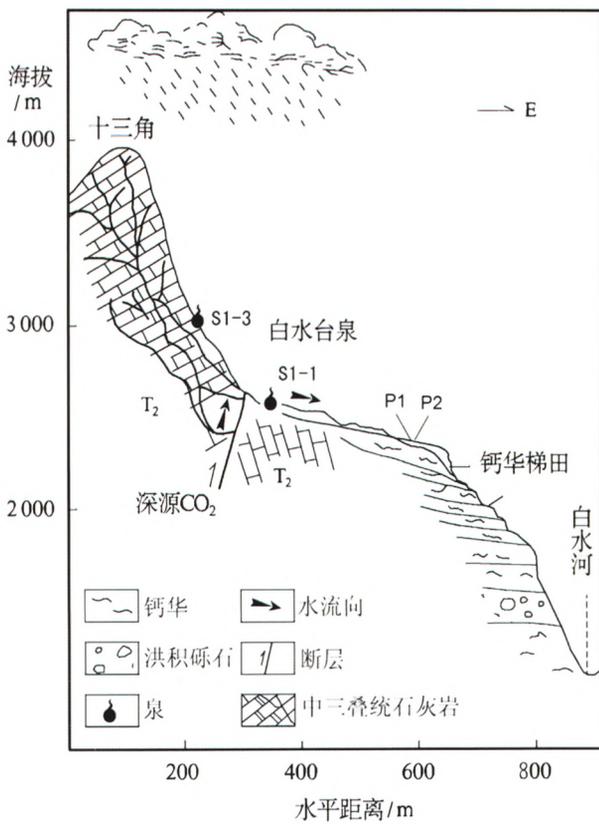


图 1 白水台钙华起源和形成的地质背景简图
(据文献[11]修改)

Fig. 1 Cross section showing the geological conditions for the origin and formation of the Baishuitai travertine (modified after Ref [11])



图 3 S1-3 泉口处的照片
Fig. 3 Photo of S1-3 spring outlet



图 4 S1-1 泉口处的照片
Fig. 4 Photo of S1-1 spring outlet

表 1 泉 S1-1、泉 S1-3 和白水河的水化学、碳同位素值

Table 1 Water chemistry and carbon isotope values of springs S1-1, S1-3 and Baishui River

| 位置 | pH | T/ ℃ | DO/ mg/L | EC/ $\mu\text{S}/\text{cm}$ | $[\text{Ca}^{2+}]$ / mg/L | $[\text{HCO}_3^-]$ / mg/L | $\delta^{13}\text{C}/$ ‰, VPDB |
|--------|------|---------|-------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 泉 S1-3 | 6.89 | 7.4 | 7.03 | 937 | 177 | 638 | -1.2 |
| 泉 S1-1 | 6.89 | 11.0 | 1.11 | 1 039 | 185 | 775 | -1.6 |
| 白水河 | 8.45 | 10.0 | 8.15 | 183 | 36 | 122 | -6.1 |

2 研究方法

本研究主要采用野外自动监测的方法对水池出入口进行水化学自动监测,采用德国 WTW 公司生产的 Multi 3430 仪器,记录监测点的水温、pH 值、电导率(EC)和水中溶解氧浓度(DO),分辨率分别为 0.1 ℃、0.01 pH、1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 0.01 mg/L。仪器在野外使用之前进行校正,其 pH 探头用 4 和 7 两种标准缓冲溶液进行校正,电导率探头用电导率为 1 412 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的标准校正液校正,溶氧探头用饱和湿空气法进行校正,实验结束后将仪器的 pH 和电导率探头放入标准液中进行验证,数据误差在 5% 以内。仪器记录数据时间间隔是 15 分钟一次。

前期的研究表明,白水台泉 S1-1 和 S1-3 水体离子成分单一,水的电导率主要受 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的影响^[12],因此可建立 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和电导率(EC)的关系。 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$ 的现场滴定采用德国 Merck 公司生产的碱度测试盒和硬度测试盒,精度分别达到 0.1 mmol/L(6 mg/L)和 4 mg/L。

水中 P_{CO_2} 及方解石饱和指数(SI_c) 计算采用 WATSPEC 程序^[13] 计算给出。WATSPEC 所需的除 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$ 外的阴阳离子浓度采用先前研究的数据^[12]。

水体实际的 DO 浓度则由仪器直接测出,并通过亨利定律计算仅受温度影响下 DO 的浓度。

水生光合生物的光合作用吸收水体 CO_2 , 释放出 O_2 , 造成水体的 DO 上升^[12]。根据水体溶解氧上升的量,可以计算出水体因水生光合生物利用 DIC 造成水体中 $[\text{HCO}_3^-]$ 的降低量。由出入口对应的 DO 差值计算出由水生光合作用引起的 $[\text{HCO}_3^-]$ 变化,并计算该 $[\text{HCO}_3^-]$ 的变化占水体 $[\text{HCO}_3^-]$ 总量(出入口 $[\text{HCO}_3^-]$ 的平均值)的比例(DIC 生物影响比

例)。为了避免繁琐及混淆,本文将该 DIC 生物影响比例简称“DO 比例”。

水中的 DIC 碳同位素样品利用 BaCO_3 沉淀法进行采集,样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在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测定(MAT252 气体稳定同位素质谱仪)^[8]。碳同位素值为相对于国际通用的 V-PDB 标准表示(‰),分析误差小于 0.15‰。

3 结果

3.1 P1 和 P2 在 S1-3 水补给时水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化

图 5(a) 是水体 S1-3(低浓度 DIC) 补给 P1 时, P1 的水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化。从图 5(a) 可以看出, 入出口的水化学均具有明显的昼夜变化, 水温昼高夜低, 而 P_{CO_2} 、EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的变化规律则是昼低夜高; 并且同一时间, 入出口的 EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的差值很小(表 2)。入出口 DO 的昼夜变化规律正好相反, 入口 DO 的昼夜变化规律为昼低夜高, 与水温变化呈反相关; 而出口 DO 的变化规律为昼高夜低, 与水温的变化呈正相关; 且在同一时间时, 出口的 DO 值在白天高于夜晚, 而晚上出入口的 DO 值则低于或是与入口 DO 值差异不大。入口 DO 的昼夜变化幅度为 2.64 mg/L, 出口 DO 的昼夜变幅为 5.26 mg/L; 白天出入口之间 DO 的最大差值可达 3.94 mg/L(图 5(a))。DO 入口昼最小值和出口昼最大值均对应昼温度的最高值。

入口和出口的 DIC 碳同位素值整体呈现昼高夜低的变化规律, 并且入口和出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差异不大(表 3)。入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变幅为 2.34‰, 出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变幅为 1.79‰。

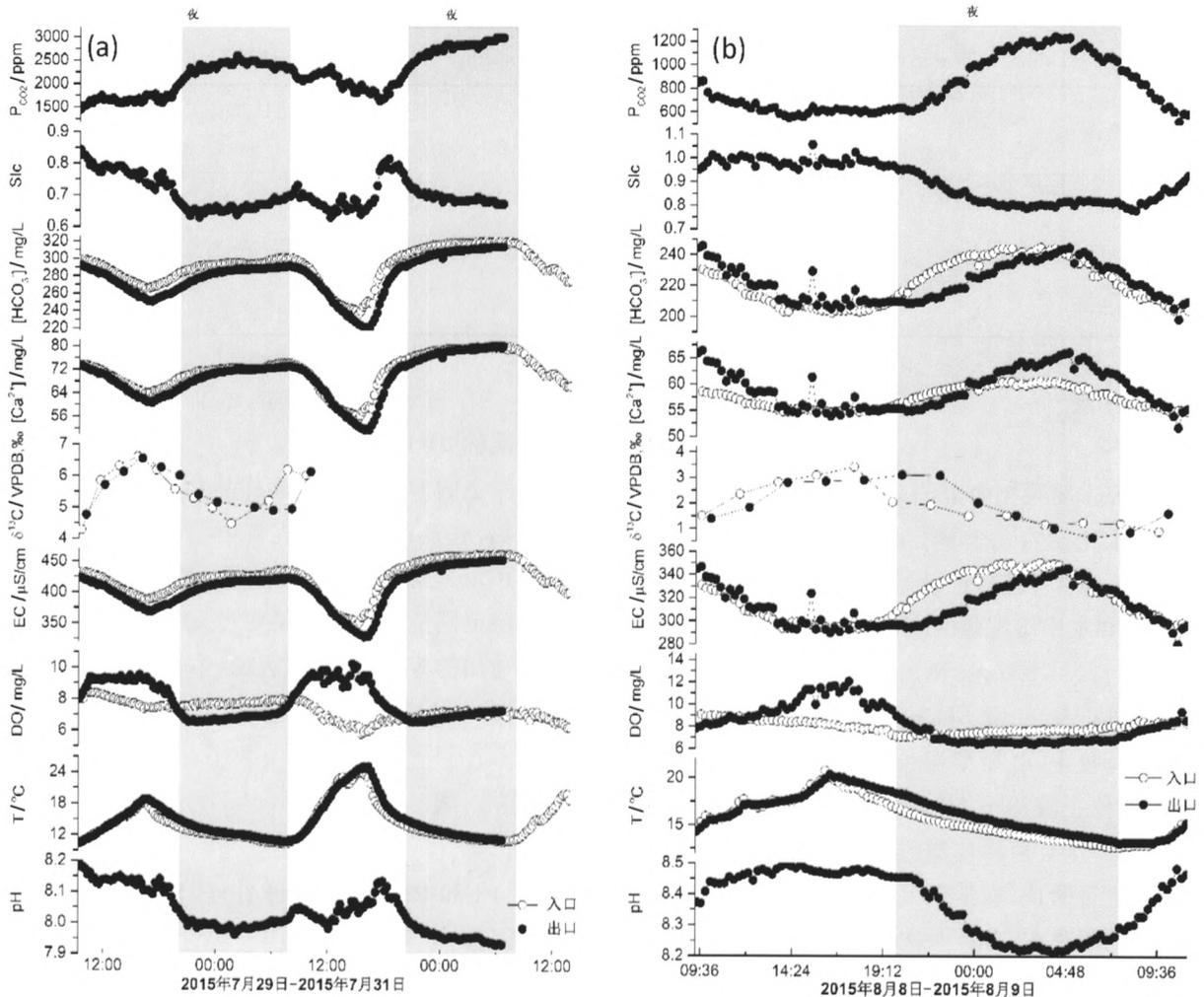


图5 S1-3水补给时,钙华水池P1和P2水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的昼夜变化

Fig. 5 Diurnal variations in hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of travertine-depositing pools P1 and P2 when fed by spring S1-3

表2 P1和P2在S1-3补给时出口和入口水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的差值

Table 2 Differences of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ between inlet and outlet of P1 and P2 when fed by spring S1-3

| | EC/ $\mu\text{S}/\text{cm}$ | $[\text{HCO}_3^-]/$ mg/L | $[\text{Ca}^{2+}]/$ mg/L | DO/ mg/L | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}/$ $\text{‰}, \text{VPDB}$ |
|-------------|--------------------------------|---|---|-----------------------------|--|
| P1 出入口差值最低值 | 2 | 0.85 | 1.65 | 3.94 | -1.24 |
| P1 出入口差值最高值 | -50 | -38.17 | -10.09 | -1.16 | 0.48 |
| P1 出入口差值平均值 | -14.3 | -10.85 | -1.53 | 0.53 | -0.05 |
| P2 出入口差值最低值 | 27 | 23.97 | 7.84 | 4.17 | -0.59 |
| P2 出入口差值最高值 | -34 | -20.56 | -3.26 | -1.3 | 1.14 |
| P2 出入口差值平均值 | -5.44 | -0.33 | -1.76 | 0.27 | 0.08 |

注:负值说明出口的值低于入口的值; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的比较采用相邻两个数据进行比较。

图5(b)是水体S1-3(低浓度DIC)补给P2时,P2的水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化。从图5(b)可以看出,与P1类似,在S1-3的补给下,P2出入口的水化学也具有与P1相同的昼夜变化,水温昼高夜低,

而 P_{CO_2} 、EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的变化规律也是昼低夜高;同样,同一时间,出入口的EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的差值很小(表2)。入口DO的昼夜变化幅度很小,没有明显的昼夜变化;而出口的DO具有明

显的昼夜变化规律, 表现为昼高夜低, 与温度的变化呈正相关关系。且同一时间时, 出口的 DO 值在白天高于夜晚, 而晚上出口的 DO 值则低于入口 DO 值。出口 DO 的昼夜变幅为 5.57 mg/L(图 5(b))。

入口和出口的 DIC 碳同位素值整体呈现昼高夜低的变化规律。并且入口和出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差异不大(表 3)。入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变幅为 2.5‰, 出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变幅为 2.44‰。

3.2 P1 和 P2 在 S1-1 泉水补给时水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化

图 6(a) 是泉水 S1-1(高浓度 DIC) 补给 P1 时, P1 的水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化。从图 6(a) 可以看出, 入出口的水化学并无明显的昼夜变化; 与 3.1 小节中入出口 EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的变化不同, P1 在 S1-1 补给时, 入出口 EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的差值很大(表 3)。在 DO 方面, 入口的 DO 保持相

对稳定, 无明显的昼夜变化, 而出口 DO 呈现昼高夜低的变化规律, 与温度呈正相关关系。同一时间下, 出口的 DO 在白天大于入口的 DO, 而在夜晚出口的 DO 低于入口的 DO。出口 DO 的昼夜变化幅度高达 10.87 mg/L。出口 DO 的最大值出现在水温最高时。

入出口的 DIC 碳同位素值整体呈现出口高于入口。入出口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的值差异不大(表 3)。

图 6(b) 是泉水 S1-1(高浓度 DIC) 补给 P2 时, P2 的水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化。从图 6(b) 可以看出, 入出口的水化学均具有明显的昼夜变化, 水温昼高夜低, 而 EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的变化规律则是昼低夜高; 并且同一时间, 入出口的 EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的差值很小(表 3)。入出口 DO 的昼夜变化规律与 EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的昼夜变化规律正好相反, 入出口 DO 的昼夜变化规律均为昼高夜低, 且在同一时间时, 出口的 DO 值在白天高于夜晚, 而

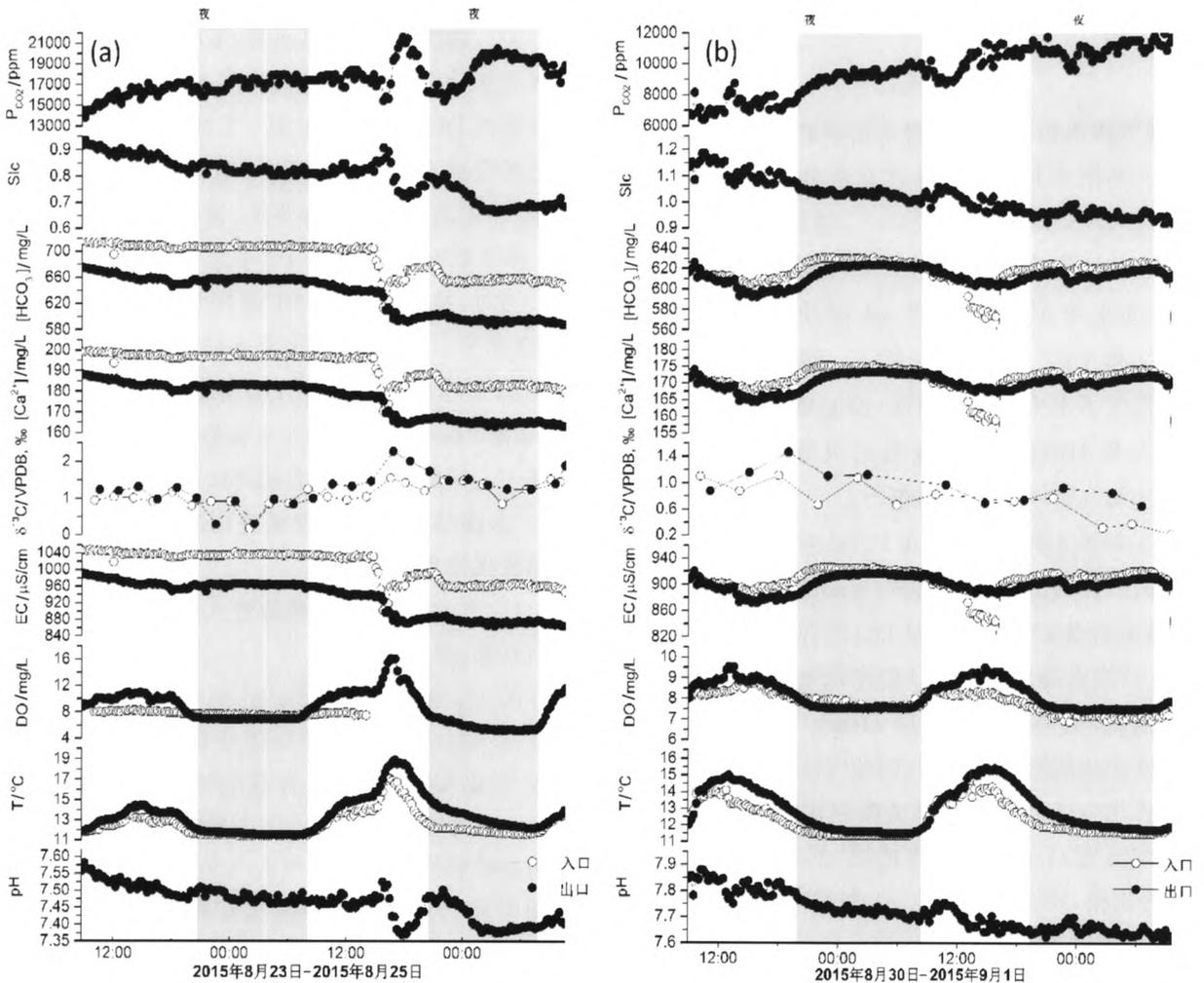


图 6 S1-1 水补给时, 钙华水池 P1 和 P2 水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值昼夜变化

Fig. 6 Diurnal variations in hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of travertine-depositing pools P1 and P2 when fed by spring S1-1

晚上出口的 DO 值则与入口 DO 值差异不大。入口 DO 的昼夜变化幅度为 1.92 mg/L, 出口 DO 的昼夜变幅为 2.13 mg/L(图 6(b))。DO 入口昼最小值和

出口昼最大值均对应昼温度的最高值。

入口和出口的 DIC 碳同位素值并无明显的昼夜变化,但在整体上出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值高于入口(表 3)。

表 3 P1 和 P2 在 S1-1 补给时出口和入口水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的差值

Table 3 Differences of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ between the entrance and outlet of P1 and P2 when fed by spring S1-1

| | EC/ μS/cm | $[\text{HCO}_3^-]/$ mg/L | $[\text{Ca}^{2+}]/$ mg/L | DO/ mg/L | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}/$ ‰, VPDB |
|-------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|--|
| P1 出入口差值最低值 | -113 | -79.1 | -22.6 | -0.78 | -0.64 |
| P1 出入口差值最高值 | 23 | 16.1 | 4.6 | 3.76 | 0.72 |
| P1 出入口差值平均值 | -79 | -55.19 | -15.77 | 1.02 | 0.16 |
| P2 出入口差值最低值 | -27 | -18.9 | -5.4 | -0.42 | -0.22 |
| P2 出入口差值最高值 | 10 | 7 | 2 | 1.25 | 0.53 |
| P2 出入口差值平均值 | -10 | -7.06 | -2.02 | 0.33 | 0.19 |

注:负值说明出口的值低于入口的值; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的比较采用相邻两个数据进行比较。

4 讨论

4.1 脱气作用和生物作用对水化学的影响

图 5 和图 6(b)显示池水水化学具有明显的昼夜变化, P_{CO_2} 、EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 昼低夜高,显示出脱气效应和水生光合作用的共同控制^[7-8]。白天温度高促进水中 CO_2 的逸出,从而使得 P_{CO_2} 、EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 在白天降低^[7]。同样,白天,在有光照的情况下水生光合作用强,水生光合作用利用水中的 CO_2 和 HCO_3^- ,加速碳酸钙沉淀,从而使 EC、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 在白天降低^[8]。

图 5 和图 6 都显示 P1 和 P2 水池出口的 DO 具有明显的昼高夜低的变化规律,与温度变化成正相关关系,显示出水生光合作用对 DO 的控制。在以往的研究中,研究者通常通过 DO 的变化来判断水生光合作用的强度,但很少有人利用 Henry 定律来排除温度对 DO 变化的影响和比例,因此可能不能反映实际的光合作用强度。因此本文试图利用亨利定律计算出只考虑温度时 DO 的变化情况,然后通过与出口 DO 进行比较,研究钙华水池 P1 和 P2 光合作用的实际强度。图 7 是 P1 和 P2 在不同 DIC 浓度水体(S1-1和 S1-3)补给时,DO 的变化情况。从图 7(a)、图 7(b)和图 7(c)中可以看出水池入口 DO 已接近 Henry 定律计算出来的 DO 值,说明出口 DO 与入口 DO 的差异确实是生物作用造成,排除温度作用

的影响。而图 7(d)则显示在白天 P2 入口的 DO 值明显大于计算的 DO 值,而夜间入口的 DO 值明显小于计算的 DO 值,说明在 S1-1 补给 P2 时,入口的水体已经受到水生生物作用(呼吸作用和光合作用)的影响,而进出口 DO 差异不大,说明在监测时段内,S1-1 补给 P2 时,钙华池 P2 中水生光合作用相对较弱。同时,我们注意到 P1 在两种水源补给的情况下,夜间出口的 DO 值低于入口的 DO 值和计算的 DO 值,显示呼吸作用对 DO 浓度变化的控制(图 7(a)和图 7(c));P2 在 S1-3 补给时,夜间出口的 DO 值低于入口的 DO 值也表明呼吸作用的存在。

4.2 入出口 DIC 碳同位素变化的控制机理:滞后效应和脱气作用

4.2.1 池水在 S1-3 补给时入出口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的控制机理:滞后效应

图 5(a)和图 5(b)显示在 S1-3(低浓度 DIC)补给时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 具有明显的昼夜变化,入出口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化规律均表现为昼高夜低。影响岩溶水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的因素主要有脱气作用、生物作用(光合作用和呼吸作用)、与大气的交换和方解石的沉淀和溶解。通常来讲,脱气作用过程中,贫 ^{13}C 的 CO_2 向大气中的释放,使得岩溶水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高^[7];水生光合作用利用 DIC 时,由于优先利用低能量的 ^{12}C ,导致岩溶水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高^[8]。因此,在 S1-3 补给 P1 和 P2 时,入出口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化主要受脱气作用和水生光合作用的控制。

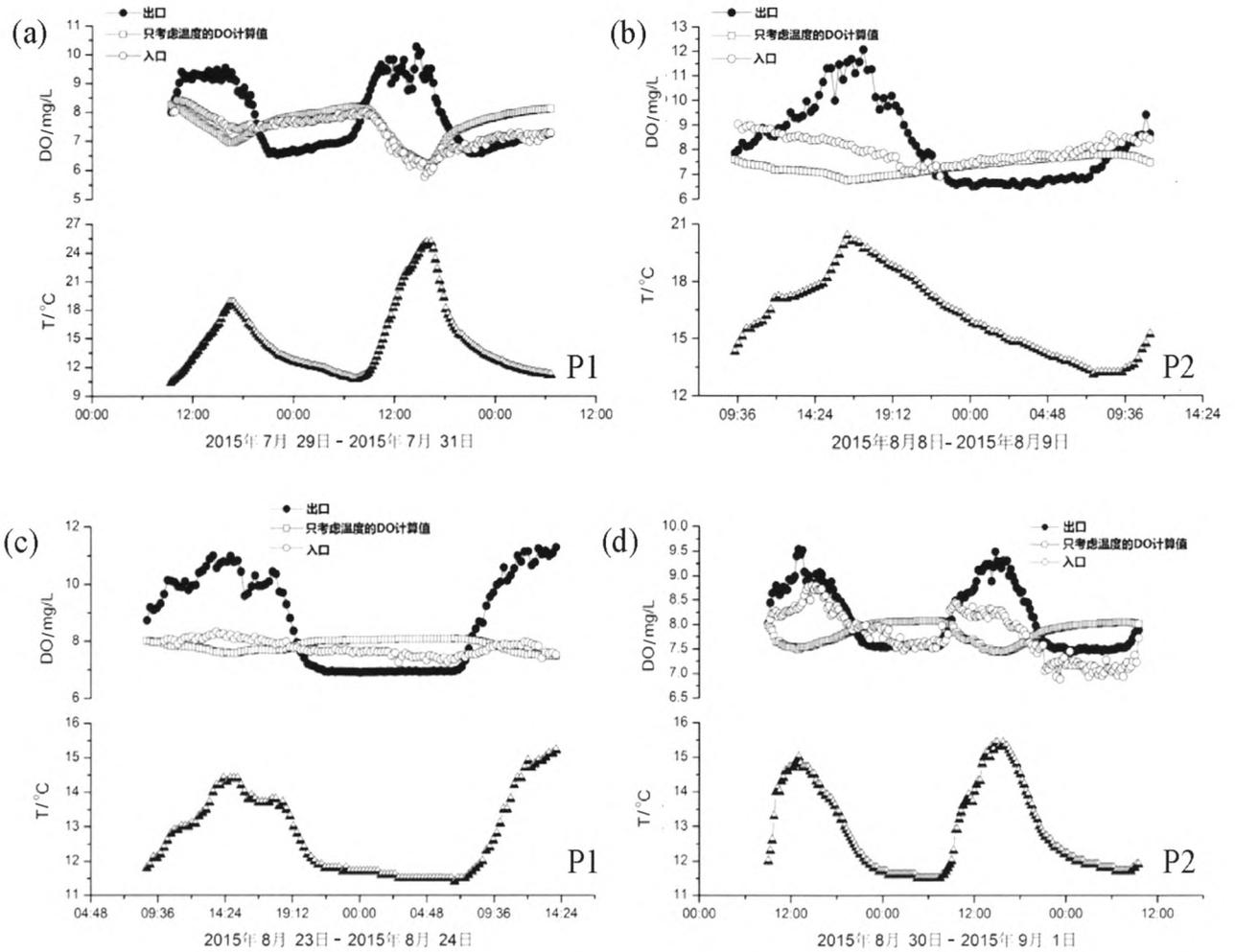


图 7 S1-1 和 S1-3 水体分别补给 P1 和 P2 时出入口实际 DO 的昼夜变化与 DO 计算值的对比
(a)和(b)分别为 S1-3 补给时,P1 和 P2 水池 DO 变化情况;(c)和(d)分别为 S1-1 补给时,P1 和 P2 水池 DO 变化情况;

Fig. 7 Comparison between calculated DO values and real DO values of P1 and P2 when fed by springs S1-1 and S1-3, respectively

从图 5(a)、图 5(b)和表 2 中可以看出,P1 和 P2 出入口之间 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的差值很小,并且图 5(a)和图 5(b)展现了一种与以往研究成果相悖的碳同位素变化特征:白天,出口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 要低于入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$;夜间,出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 则高于入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。P1 和 P2 的沉水植物比较丰富,而沉水植物白天以光合作用为主,吸收利用水体中较轻碳同位素的 CO_2 ,应该造成水体 DIC 的碳同位素值偏重,因此出口 DIC 碳同位素值应高于入口;晚上,沉水植物以呼吸作用为主,释放较轻碳同位素的 CO_2 ,应该造成水体 DIC 的碳同位素偏轻。而实际情况恰好相反,反映了生物作用(光合作用和呼吸作用)不是控制 P1 和 P2 出入口之间 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 差值的主要因素。同时,在 S1-3 补给 P1 和 P2 的情况下,出入口 EC 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的差

值很小(表 2),反映 P1 和 P2 水池中脱气作用不明显。因此,在 S1-3 补给 P1 和 P2 时,池水中生物作用和脱气作用对池水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化影响甚小。因此,我们认为在此种情况下,出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值实际上反映的就是入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。只不过是存在时间约为 45 分钟的滞后效应(图 8),显示的是滞后效应对水体 DIC 碳同位素值变化的控制。在此过程中,虽然光合作用比较明显,但是并不能引起水体 DIC 碳同位素的明显变化,具体原因将在下面章节具体讨论。

4.2.2 池水在 S1-1 补给时出入口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的控制机理:脱气作用

图 6(a)和图 6(b)显示 S1-1 泉补给 P1 和 P2 时,水池水体 DIC 碳同位素的昼夜变化和出入口变化情况。在 S1-1 补给的情况下,P1 和 P2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜

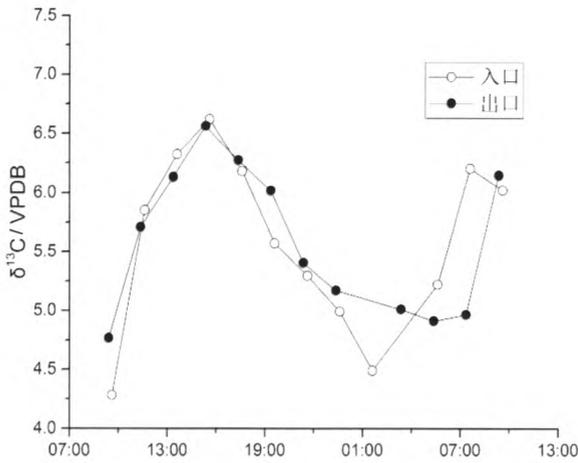


图8 S1-3 水体补给 P1 时 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的昼夜变化

注:出口时间向前平移了 45 分钟

Fig.8 Diurnal variations in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of P1 fed by spring S1-3 (time at outlet is 45 minutes shifted ahead the real time)

变化不明显,且整体上都是出口高于入口;同时,图 6(a)显示,夜间出入口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的差值要小于白天的差值。以 P1 为例分析,白天,由于强烈的脱气作用(表 3, EC 出入口的差值最大可达 $119 \mu\text{S}/\text{cm}$),以及生物光合作用的共同控制,导致出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 高于入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$;夜晚,由于脱气作用(图 6(a), 昼夜比较恒定的 EC 差值)和生物呼吸作用对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 影响的相互抵消,导致夜间出入口 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化不大。

从图 6(a)中可以看出,无论昼夜,强烈的脱气作用一直存在。相对于 DO 的变化($3.76 \text{ mg}/\text{L}$, 表 3), 脱气作用更强烈(出入口 $[\text{HCO}_3^-]$ 变化的平均值达 $55.19 \text{ mg}/\text{L}$, 表 3)。因此我们可以得出以下结论,在 S1-1 补给 P1 的情况下,池水入出口 DIC 碳同位素的变化主要反映了脱气作用对 DIC 碳同位素的影响。P2 在 S1-1 补给下,脱气作用的强度也比光合作用的强度大(表 3),因此 P2 池水入出口 DIC 碳同位素的变化主要反映了脱气作用对 DIC 碳同位素的影响。

4.3 生物作用影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 弱的原因:库效应

从 4.2 节的分析可以得出,此次研究中生物作用对水体 DIC 碳同位素的影响有限。为了进一步量化水生光合作用对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响,我们利用“DO 比例”来评估生物光合作用吸收利用的 $^{12}\text{CO}_2$ 占整体 DIC 的比例有多大(表 4)。

从表 4 可见,生物光合作用对整个水池的“碳库”影响平均不到 1.1%,最大也不超过 4%。因此,由于

库效应的存在,生物光合作用对水池水体 DIC 的碳同位素值的影响很低,以至于未能在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化中显示出来。

表 4 两种水源下,两个水池的“DO 比例”(DIC 生物影响比例)

Table 4 "Biological contribution ratio of DIC" of two pools fed by two water sources

| 水源 | 水池 | “DO 比例”/% | | |
|------|----|-----------|------|-------|
| | | 最大值 | 平均值 | 最小值 |
| S1-3 | P1 | 3.26 | 0.77 | 0 |
| S1-3 | P2 | 3.86 | 1.03 | 0.034 |
| S1-1 | P1 | 1.07 | 0.42 | 0.022 |
| S1-1 | P2 | 0.42 | 0.13 | 0 |

5 结论

通过对钙华池 P1 和 P2 在不同浓度 DIC 水源补给下,水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化和出入口的变化的研究发现,钙华池 P1 和 P2 在 S1-3(低浓度 DIC 水体)和 S1-1(高浓度 DIC 水体)分别补给时,其出入口 DO 的变化都证明了水生光合作用的存在及影响,并且强烈的水生光合作用是造成水体水化学日变化的原因之一。在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化方面,在 S1-3 补给 P1 和 P2 时,出口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 继承入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, 反映的是滞后效应对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的控制;在 S1-1 补给 P1 和 P2 时,出入口的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化主要反映的是脱气作用的影响。通过计算水生光合作用影响的 DIC 占总 DIC 库的比例发现,生物光合作用对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化影响很小,原因是库效应的存在。

参考文献

- [1] 宋华彬. 奇特的植物钙华[J]. 地球, 1992, (3): 15.
- [2] 晏浩, 刘再华. 层状钙华及其地球化学指标的古气候/环境意义[J]. 第四纪研究, 2011, 31(1): 88-95.
- [3] 郭延伟. 河南鸡冠洞岩溶记录的氧同位素现代过程监测及机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [4] Pedley M. Ambient temperature freshwater microbial tufas [A]. Riding R E, Awramik S M. Microbial Sediments [C]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000: 179-186.
- [5] Pentecost A. Association of cyanobacteria with tufa deposits: Identity, enumeration, and nature of the sheath material revealed by histochemistry[J]. Geomicrobiology, 1985, 4(3): 285-298.
- [6] Merz-Preiß M, Riding R. Cyanobacterial tufa calcification in two

- freshwater streams; ambient environment, chemical thresholds and biological processes[J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 126(1-4): 103-124.
- [7] 刘再华,张美良,游省易,等. 碳酸钙沉积溪流中地球化学指标的空间分布和日变化特征:以云南白水台为例[J]. *地球化学*, 2004, 33(3): 269-278.
- [8] 陈波,杨睿,刘再华,等. 水生光合生物对茂兰拉桥泉及其下游水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化的影响[J]. *地球化学*, 2014, 43(4): 375-385.
- [9] Liu H, Liu Z, Macpherson GL, et al. Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China; Biological pump effects[J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 522: 407-417.
- [10] 孙海龙,刘再华,吕保樱,等. 云南白水台现代钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 的季节和空间变化特征研究[J]. *地球与环境*, 2008, 36(4): 315-320.
- [11] 刘再华,游省易,李强,等. 云南白水台钙华景区的水化学和碳氧同位素特征及其在古环境重建研究中的意义[J]. *第四纪研究*, 2002, 22(5): 459-467.
- [12] 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.
- [13] Wigley T M L. WATSPEC: A Computer Program for Determining the Equilibrium Speciation of Aqueous Solutions[M]. 1977. British: British Geomorphological Research Group Technical Bulletin, 1977: 1-48.

Theoretical calculation of aquatic photosynthesis contribution ratio and the controlling factors of diurnal variations of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the outlets and inlets of travertine pools at Baishuitai, Yunnan, China

ZENG Zhenyu^{1,2}, YAN Hao¹, SUN Hailong^{3,1}, LIU Zaihua¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Institute of Karst Geology, CAGS/Ministry of Land Resources and Guangxi Key Laboratory of Karst Dynamics, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract Travertine is a common secondary chemical sediment in karst areas, also one of the continental high-resolution climatic archives. Its formation is often associated with aquatic plants, whose metabolism can likely change hydrochemistry and carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon (DIC), thus affecting the carbon isotopic composition of travertine. However, the influence of micro-environment caused by aquatic plants is usually ignored when reconstructing paleoenvironments using carbon isotopic composition of travertine. A method of combining on-site high-resolution monitoring and in-situ titrating with measurement of samples in laboratory was used in present study to investigate the influence of submerged plant on hydrochemistry and carbon isotopic compositions of pool water. The results show that when pools were fed by low DIC concentration water (S1-3), the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ difference between the outlet and inlet of the pool reflects the control of hysteresis effect, while fed by high DIC concentrations water (S1-1), the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ difference between the outlet and inlet of the pool indicates the control of degassing effect. Because of the existence of the reservoir effect, the influence of metabolism of submerge plant on $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ is small.

Key words hydrochemistry, carbon isotope, submerged plants, photosynthesis, degassing effect

(编辑 吴华英)