

# 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

陈波<sup>1,2</sup>, 杨睿<sup>1,2</sup>, 刘再华<sup>2\*</sup>, 晏浩<sup>1,2</sup>, 赵敏<sup>2</sup>

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 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)

**摘要:** 碳酸盐风化能否形成稳定持久碳汇很大程度上取决于风化产生的溶解无机碳(DIC)能否被水生光合生物利用及其利用程度, 后者可通过地表水水化学和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的昼夜变化进行探讨。本研究对冬季茂兰拉桥表层岩溶泉及其中游和下游池水的温度、pH、电导率(EC)和溶解氧(DO)进行了为期 30 h(1月27日 10:00 至 1月28日 16:00)高分辨率(15 min/次)的昼夜动态监测和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  定期取样(白天每隔 2 h, 夜间每隔 4 h)测定, 以了解水生光合生物对水化学和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  昼夜动态变化的影响。同时, 结合水面静态箱  $\text{CO}_2$  测定获得的岩溶水与空气  $\text{CO}_2$  交换通量, 对生物碳泵效应进行了估算。结果表明, 在少有沉水植物生长的泉口及其下游水池, 水化学和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的昼夜变化明显偏小, 而在沉水植物(轮藻为主)大量生长的中游水池, 水的 DO、pH、 $\text{SI}_\text{C}$ (方解石饱和指数)和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  在白天呈逐渐增加趋势, 而在夜间逐渐降低, 与水生生物的新陈代谢进程(白天以光合作用为主, 晚上以呼吸作用占优势)相一致; 另一方面, 水的 EC、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $p(\text{CO}_2)$ (二氧化碳分压)呈现相反的变化趋势, 即白天下降, 晚上上升。计算得到中游水池因类似海洋“生物碳泵”效应固定下来的有机碳通量达到  $336 \text{ t C}/(\text{a}\cdot\text{km}^2)$ , 是海洋的 51 倍, 表明陆地水生生态系统应该作为“遗失碳汇”的一个重要方面继续进行研究。

**关键词:** 岩溶水; 水化学; 碳同位素; 昼夜变化; 水生光合生物; 生物碳泵效应

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)04-0375-11

## Effects of aquatic phototrophs on diurnal hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds of Laqiao, Maolan, SW China

CHEN Bo<sup>1,2</sup>, YANG Rui<sup>1,2</sup>, LIU Zai-hua<sup>2\*</sup>, YAN Hao<sup>1,2</sup> and ZHAO Min<sup>2</sup>

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

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

**Abstract:** Whether carbonate weathering could form stable and durable carbon sink or not depends mainly on the efficiency of the utilization of dissolved inorganic carbon (DIC) by aquatic phototrophs. The latter can be investigated by determining the diurnal variations in hydrochemistry and stable carbon isotope composition of DIC ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) in surface waters. In this research, four parameters, including water temperature, pH value, electrical conductivity (EC) and dissolved oxygen (DO), were synchronously monitored with high resolution (an interval of 15 min.) from 10:00, 27th Jan. to 16:00, 28th Jan. (30-hour period) at the spring, midstream pond, and downstream pond at Laqiao, Maolan, SW China. In addition,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values were sampled and analyzed at an interval of 2 hours in daytime and 4 hours in nighttime. Moreover, a static floating chamber was placed on the water surface to obtain  $\text{CO}_2$  exchange flux between atmosphere and water to evaluate the biological carbon pump effect with the hydrochemical change. The results show that diurnal changes in hydrochemical characteristics and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values at the spring and downstream pond where few submerged plants developed were much smaller than those at the midstream pond where submerged plants (dominated by *Chara Fragilis*) flourished. DO, pH,  $\text{SI}_\text{C}$

收稿日期(Received): 2013-09-22; 改回日期(Revised): 2013-11-30; 接受日期(Accepted): 2014-01-02

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2013CB956700); 国家自然科学基金项目(41172232)

作者简介: 陈波(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物地球化学研究。E-mail: bobchen1990@gmail.com

\* 通讯作者(Corresponding author): LIU Zai-hua, E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5895263

(saturation index of calcite) and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values in the midstream pond show the largest increase in daytime while the largest decrease happened during the nighttime, which had synchronous change with the process of aquatic metabolism (photosynthesis dominated in daytime while respiration dominated in nighttime). On the other hand, EC,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$  and  $p(\text{CO}_2)$  ( $\text{CO}_2$  partial pressure) showed the inverse variations. The calculated biological carbon pump flux in the middle pond was  $336 \text{ t C}/(\text{a}\cdot\text{km}^2)$  which was about 50 times higher than that in the ocean, indicating that the carbon fixation in terrestrial freshwater ecosystems may need to be considered as an important part of the missing carbon sink. Further research is needed.

**Key words:** karst water; hydrochemistry; stable carbon isotope; diurnal variations; aquatic phototrophs; biological carbon pump effect

## 0 引言

岩溶作用对气候环境变化具有特殊的敏感性,表现在岩溶地区的水化学在年际、季节甚至昼夜尺度上都具有明显的动态变化<sup>[1]</sup>,因而是研究全球气候变化影响的一个很好载体,这也使得越来越多的研究者关注岩溶地区<sup>[1-8]</sup>。岩溶地区地表水因为土壤淋滤和碳酸盐岩溶蚀,水中溶解无机碳(DIC)含量高,是研究水与外界气体交换、方解石沉积、水生光合生物的光合与呼吸作用的天然系统<sup>[9]</sup>。随着研究的进一步深入,刘再华等<sup>[10-11]</sup>提出了表征碳酸盐风化(含岩溶作用)的水-岩-气-生相互作用新模式,并特别强调水生光合生物在岩溶作用过程中所发挥的重要作用。而要了解这一过程,需要获得更多的生物地球化学证据,特别是水化学昼夜变化的信息。

水生生物光合作用放出氧气,而其呼吸作用耗氧产生  $\text{CO}_2$ 。在岩溶地区,水生光合作用的碳源是溶解无机碳(DIC),DIC的变化直接影响水的pH的变化。因此,可以把水中溶解氧(DO)和pH作为衡量水中光合生物新陈代谢作用过程的主要指标。

不同的DIC来源其碳同位素组成不同,而水中DIC同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )组成能够直接反映水中物理、化学和生物过程的变化<sup>[12]</sup>。通过测定地表水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值可以了解碳的源、汇以及交换通量<sup>[13-17]</sup>。

水温的昼夜变化会影响水中其他水化学参数以及水中溶解气体的变化<sup>[12]</sup>,如pH、 $p(\text{CO}_2)$ (二氧化碳分压)和DO(溶解氧)。一般而言,在白天随温度的升高,水中 $p(\text{CO}_2)$ 和DO降低;在晚上表现相反的规律。而由于岩溶水中 $p(\text{CO}_2)$ 要远高于大气中的, $\text{CO}_2$ 脱气作用导致水中pH在白天升高,晚上降低。同时DIC和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的昼夜变化也受到了水物理特性变化的影响,如脱气作用导致水中DIC的浓度降低,而水中的气体交换,碳酸盐岩的溶解沉淀等也会影

响到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。De Montety *et al.*<sup>[18]</sup>认为:在昼夜的时间尺度上,主要控制岩溶水中的溶解氧(DO),水中可溶性无机碳(DIC)和水中溶解无机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )变化的因素是水中光合生物的光合作用和呼吸作用,而水温以及脱气作用可以忽略。这一结果与<sup>[19-21]</sup>中的认识也相一致。

本研究旨在通过对茂兰拉桥表层岩溶泉及其中游和下游池水进行昼夜(30 h)高分辨率(15 min/次)的动态监测,获得泉口、中游及下游池水水化学的昼夜变化情况,同时测定水中溶解无机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )组成变化,以揭示水生光合生物对水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 时空变化的影响。通过水面静态箱法监测水面 $\text{CO}_2$ 浓度昼夜变化,以获得水面 $\text{CO}_2$ 交换通量。最后,结合池水出入口DIC的浓度变化,估算在生长有大量沉水植物的中游池和几乎没有沉水植物的下游池,因生物碳泵产生的不同的固碳能力。

## 1 研究区概况

茂兰拉桥表层岩溶泉位于贵州省荔波县自然保护区茂兰乡拉桥村(图1),岩溶峰丛地貌发育,区内的森林覆盖率达到87.3%。该地区主要分布着碳酸盐岩。研究点的海拔高度为776 m,年平均气温约15.3  $^{\circ}\text{C}$ ,全年降水量1752.5 mm,雨季主要集中在4月到9月。该区具有春秋温暖冬无严寒夏无酷暑,雨量充沛的中亚热带山地湿润气候特点。茂兰地区的基岩以石炭纪白云质灰岩为主<sup>[1,22]</sup>。研究区位于拉桥村的东南部,泉水由顶部有原始森林覆盖的两座山间流出,流量为0.05~30 L/s,泉水的方解石饱和指数(SI<sub>c</sub>)都在0以上,但没有钙华沉积<sup>[1]</sup>。本次进行昼夜自动监测的时间为2013年1月27日到28日,其中1月27日为晴天,1月28日为阴天。此时正处于干冷的旱季,泉水流量仅0.585 L/s。人为阻隔将泉水流经的区域分成了泉口、中游池和下游池

(图 2), 经测量计算得到中游池和下游池的面积分别为 283.7 m<sup>2</sup> 和 1311.36 m<sup>2</sup>。泉口可见少许沉水植物; 而中游池生长有大量的沉水植物, 以轮藻(*Chara fragilis*)为主, 且水深较浅(平均约 20 cm); 下游池沉水植物较少, 但水面大且水较深(平均约 80 cm)(图 2)。

## 2 研究方法

本研究主要采取野外自动监测和样品实验室分析相结合的方法。泉口及中游和下游的自动记录使用德国 WTW 公司生产的 MultilineP3 多参数仪 350i 型, 可以自动记录水温、pH 值、电导率(EC)和水中溶解氧(DO), 分辨率分别为 0.1 °C, 0.004 pH 单位, 1  $\mu$ S/cm 和 0.01 mg/L。对 3 个监测点的自动记录仪进行统一校正后在同一时间开始进行监测记录, 各个点自动记录读数间隔时间设定为 15 min, 监测周期为 30 h。仪器在自动记录之前进行校正, 其 pH 值用 4 和 7 两种标准缓冲溶液进行校正, 而仪器的电导率(EC)用 1412  $\mu$ S/cm 标准校正液校正, 实验结束后将仪器的 pH 和电导探头再放入标准液中进行验证, 数据虽然有一定偏差, 但在 5% 以内。

在本研究中, 由于监测采样时间在冬季, 温度较低, 期间没有降雨, 水的蒸发可忽略, 水的电导率(EC)主要受  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  的浓度变化影响, 因此对于  $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  可以与 EC 建立很好的相关性。对于荔波茂兰地区, 存在以下线性关系式<sup>[1]</sup>:

$$[Ca^{2+}] = 0.15EC - 0.78, r^2 = 0.94;$$

$$[Mg^{2+}] = 0.04EC + 0.22, r^2 = 0.77;$$

$$[HCO_3^-] = 0.63EC - 4.70, r^2 = 0.99。$$

为了准确计算水的  $p(CO_2)$  及方解石饱和指数(SI<sub>C</sub>), 计算时将采用现场滴定的  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  值与根据关系式得出的计算值进行校正。所用滴定仪器为: 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(6.1 mg/L)和 4 mg/L。 $p(CO_2)$  及方解石饱和指数(SI<sub>C</sub>) 计算采用 WATSPEC 程序<sup>[23]</sup>计算给出。



图 1 茂兰拉桥地理位置(根据姜光辉等<sup>[22]</sup>修改)  
Fig.1 Location map showing the experimental site in the Lajiao, Maolan (modified from Jiang et al.<sup>[22]</sup>)



图 2 茂兰拉桥泉及其中游和下游池水监测点  
Fig.2 Maolan spring and the two spring-fed ponds

二氧化碳分压  $p(\text{CO}_2)$  计算公式为:

$$p(\text{CO}_2) = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{K_1 K_{\text{CO}_2}}$$

式中:  $K_1$  和  $K_{\text{CO}_2}$  分别是  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CO}_2$  的平衡常数。

方解石饱和指数( $\text{SI}_C$ ) 则由:

$$\text{SI}_C = \lg \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_C}$$

得出, 式中  $K_C$  为方解石平衡常数。

泉口及中游和下游水池的水样白天每隔 2 h 采一次, 晚上每隔 4 h 采一次, 采集的水样经过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后装在润洗干净的 60 mL 高密度聚乙烯瓶中。用于测阴离子的样品直接密封后放于暗箱中保存; 用于测阳离子的样品加超纯  $\text{HNO}_3$  酸化至  $\text{pH} < 2$  后密封放于暗箱中保存。另外用于  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  分析的样品加入过饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液后密封放于暗箱中保存。所有样品放入 4  $^\circ\text{C}$  冰箱保存直至实验室分析。

水样  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度分析, 采用美国 Dionex 公司 ICS-90 型离子色谱仪完成。水样的阳离子采用美国 Varian 公司 Vista MPX 型电感耦合等离子体-光发射光谱仪 ICP-OES 分析测试。

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)。碳同位素值为相对于国际通用的 V-PDB 标准表示( $\text{‰}$ ), 分析误差小于 0.15 $\text{‰}$ 。

静态箱法收集水面  $\text{CO}_2$  气体: 在收集气体前, 先让静态箱与空气中气体平衡, 然后将静态箱罩在水面上进行气体的采集。采集时间间隔分别设置为 2 min、2 min、2 min、2 min、10 min 和 10 min, 在气体的采集过程中确保静态箱密封, 不让外界大气混入箱内。气体样品用气相色谱仪(型号: 安捷伦 7890A)进行分析。

### 3 结果及分析

#### 3.1 茂兰拉桥泉水及中游和下游池水水化学的昼夜变化

##### 3.1.1 泉水的物理-化学昼夜变化

从图 3 和表 1 可见, 泉水的物理-化学参数的昼

夜变化虽然很小, 但仍能看出有规律的变化, 即白天温度升高时,  $\text{DO}$ 、 $\text{pH}$  和  $\text{SI}_C$  升高, 而电导率( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )和  $p(\text{CO}_2)$  降低; 晚上温度降低时,  $\text{DO}$ 、 $\text{pH}$  和  $\text{SI}_C$  降低, 而电导率( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )和  $p(\text{CO}_2)$  升高, 反映了泉口少量生长的沉水植物新陈代谢(白天以光合作用为主, 晚上则是呼吸作用主导)对水化学的影响。

##### 3.1.2 中游池水物理-化学的昼夜变化

从图 3 和表 2 可看出, 中游水化学特征表现明显的昼夜变化,  $\text{pH}$ 、电导率( $\text{EC}$ )、二氧化碳分压( $p(\text{CO}_2)$ )、方解石饱和指数( $\text{SI}_C$ )和溶解氧( $\text{DO}$ )变异系数( $\text{CV}$ )  $> 1\%$ ,  $p(\text{CO}_2)$ 的变异系数( $\text{CV}$ )甚至达到了 95.38%。中游水温、 $\text{pH}$ 、 $\text{DO}$ 、 $\text{SI}_C$ 在白天均显著增加, 在夜间显著降低; 而  $\text{EC}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和  $p(\text{CO}_2)$ 在白天显著下降, 夜间显著上升。温度变化从 10.17  $^\circ\text{C}$  到 16.47  $^\circ\text{C}$ 。最低值出现在 1 月 28 日 8:00 左右, 最高值出现在 1 月 27 日 16:00 左右。 $\text{pH}$ 、溶解氧( $\text{DO}$ )、 $\text{SI}_C$ 的最高值与温度几乎在同一时间出现, 且达到最高值后随时间逐渐降低, 第二天(1 月 28 日)白天又开始回升。然而,  $\text{EC}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和  $p(\text{CO}_2)$ 表现出了与温度相反的变化规律, 其值在白天一直都随时间下降, 直至达到当天最低值, 出现在 1 月 27 日 19:30 左右, 随后在夜晚逐渐回升。从图中可以发现, 1 月 28 日上午, 中游池水中  $\text{DO}$ 、 $\text{pH}$  和  $\text{SI}_C$  与水温的变化是同步的, 且都是随着水温上升,  $p(\text{CO}_2)$  相反;  $\text{EC}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  变化虽然与温度变化相一致, 但并不同步, 存在大约 4 h 的滞后。这可能是由于水中的溶解的  $\text{CO}_2$  气体分子在光合作用较弱的 28 日上午已经足够水生生物进行光合作用, 直至把水中溶解的  $\text{CO}_2$  消耗尽之后才开始利用  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{EC}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  才随之降低。

同泉口类似, 中游池水化学明显的昼夜变化与水生光合生物的光合呼吸作用过程表现出一致性(由溶解氧的变化体现), 说明中游池水的昼夜变化主要是受光合水生生物的影响。经鉴定, 中游池水

表 1 泉水的水化学参数昼夜变化特征  
Table 1 Daily variations of hydrochemical parameters in spring

参数	$t(^\circ\text{C})$	$\text{pH}$	$\text{EC}(\mu\text{S}/\text{cm})$	$p(\text{CO}_2)(10^{-6})$	$\text{SI}_C$	$\text{DO}(\text{mg}/\text{L})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{mg}/\text{L})$	$\text{HCO}_3^-(\text{mg}/\text{L})$
最小值	15.16	7.97	326.67	1056.82	0.39	7.78	48.22	201.10
最大值	15.86	8.21	330.67	1866.38	0.62	9.23	48.82	203.62
平均值	15.41	8.10	328.72	1381.16	0.51	8.46	48.53	202.39
$\text{CV}(\%)$	1.24	0.70	0.37	13.94	10.39	5.20	0.37	0.38

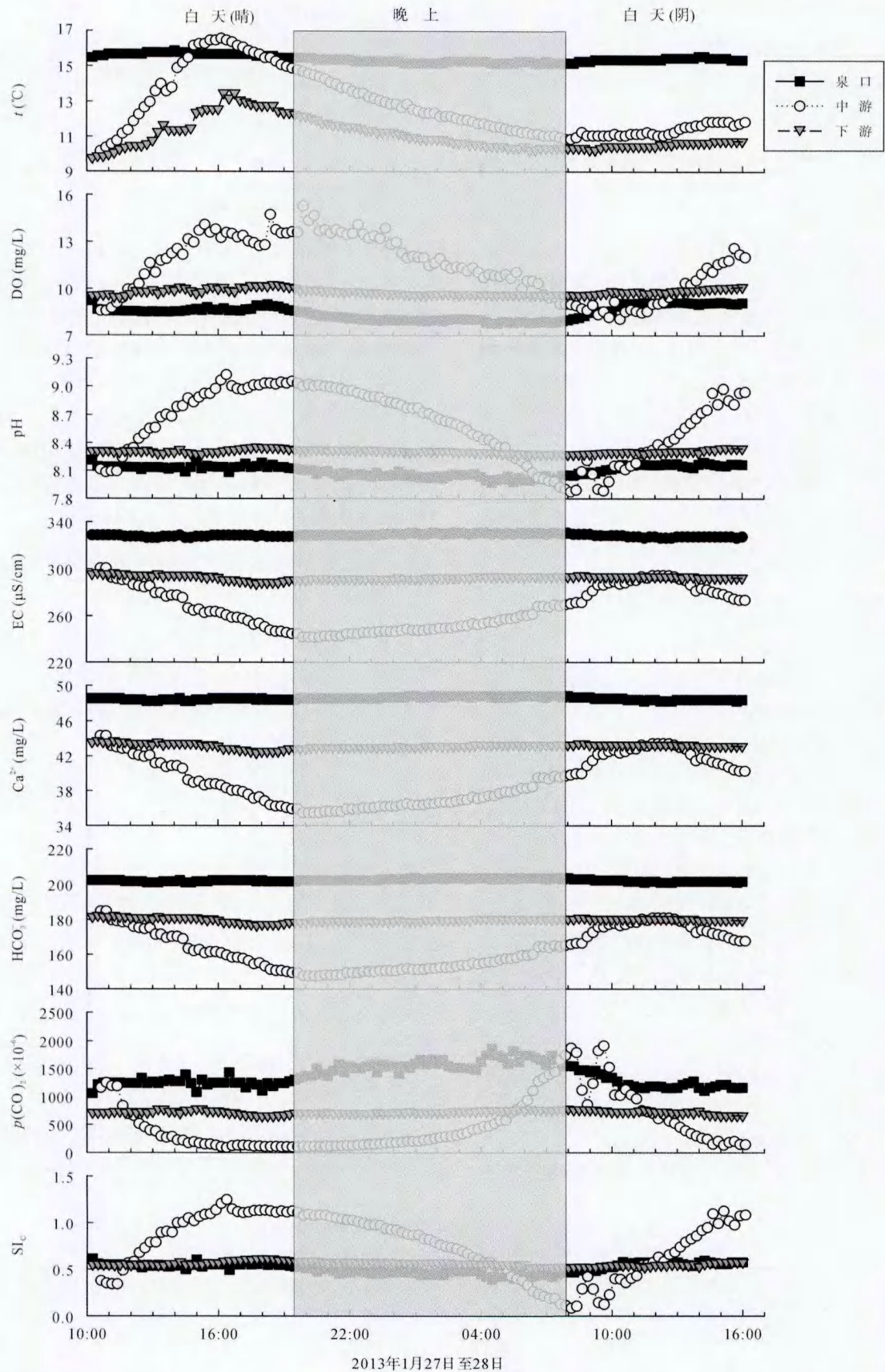


图 3 茂兰拉桥泉水及中游和下游池水的物理-化学参数的昼夜变化

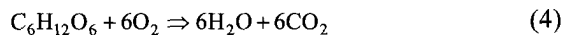
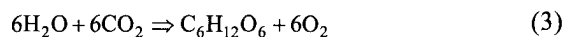
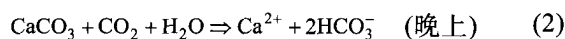
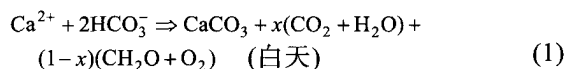
Fig.3 The diurnal variations of the physical-chemical parameters of the Maolan spring and the spring-fed midstream pond and downstream pond waters

表2 中游池水物理和化学参数的昼夜变化特征  
Table 2 Daily variations of hydrochemical parameters in the midstream pond

参数	$t$ (°C)	pH	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$p(\text{CO}_2)$ ( $10^{-6}$ )	$\text{SI}_c$	DO (mg/L)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)
最小值	10.17	7.87	241.67	88.10	0.08	8.07	35.47	147.55
最大值	16.47	9.12	300.67	1909.85	1.25	15.27	44.32	184.72
平均值	12.75	8.59	266.20	504.34	0.76	11.42	39.15	163.01
CV (%)	13.95	4.31	6.72	95.38	42.74	16.41	6.84	6.91

生光合生物优势种为沉水植物轮藻(*Chara Fragilis*), 其对水中碳的利用存在  $\text{CO}_2$  富集机制(CCM), 与普通的  $\text{C}_3$  植物不同, 即使在很低浓度的  $\text{CO}_2$  条件下, 也能进行光合作用<sup>[24-25]</sup>, 类似于  $\text{C}_4$  植物, 但又不同于  $\text{C}_4$  植物。轮藻的叶子在形态学上不存在陆地  $\text{C}_4$  植物的花环结构, 所以其  $\text{C}_4$  循环和卡尔文循环是独立存在于不同的细胞中<sup>[26]</sup>。

在白天, 水生光合生物消耗 DIC, 促进碳酸钙沉积; 在夜间, 水生植物没有光合作用, 主要是呼吸产生  $\text{CO}_2$ , 加速了碳酸钙溶解。此过程中发生了以下反应:



白天, 在有光照的条件下, 如反应方程(1), 轮藻消耗水中的  $\text{HCO}_3^-$ , 加速了碳酸钙沉淀, EC、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  减少。一部分  $\text{HCO}_3^-$  被轮藻通过利用 PEPC 经 CCM 途径固定下来, 再通过碳酸酐酶(CA)把  $\text{HCO}_3^-$  转化成  $\text{CO}_2$ , 最后再由卡尔文循环固碳<sup>[10,27,28]</sup>, 如反应方程(3);  $\text{CO}_2$  部分再通过反应方程(2)被固定, 其他释放进入空气中。晚上由于没有光照, 不能进行光合作用, 只有呼吸作用产生  $\text{CO}_2$ (反应方程(4)), 一部分  $\text{CO}_2$  经由反应方程(2)溶解沉淀的碳酸钙, 转化成为  $\text{HCO}_3^-$ , 而其他的则直接释放到大气中, EC、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  增加。

### 3.1.3 下游池水的物理-化学特征变化

由图 3 和表 3 可知, 下游池水的水化学变化明

显小于中游池水, 其中 pH 和 EC 的变异系数(CV)<1%。虽然下游池水中也生长了少量的沉水植物(轮藻), 但下游池水体积远大于中游池和泉口, 库效应占主导, 调蓄能力强, pH 与 EC 几乎看不出昼夜变化。1月27日光照较强, 白天下游池水温呈现先上升后下降的趋势, 最高温度达到了 13.47 °C, 出现在 16:00 左右, 与中游的水温变化相一致, 但变幅较小。而其他的水化学参数, 如  $p(\text{CO}_2)$ 、 $\text{SI}_c$  与 DO 的变化也不大, 甚至比泉水的还要小。

### 3.2 茂兰拉桥泉水及中游和下游池水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化

泉口  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的变化很小(图 4), 仅 0.4‰ 左右, 平均值-11.82‰, 这与其他研究结果<sup>[15, 29-32]</sup>相似, 反映泉水的 DIC 主要来自于碳酸盐岩风化和土壤呼吸产生的  $\text{CO}_2$  溶解。

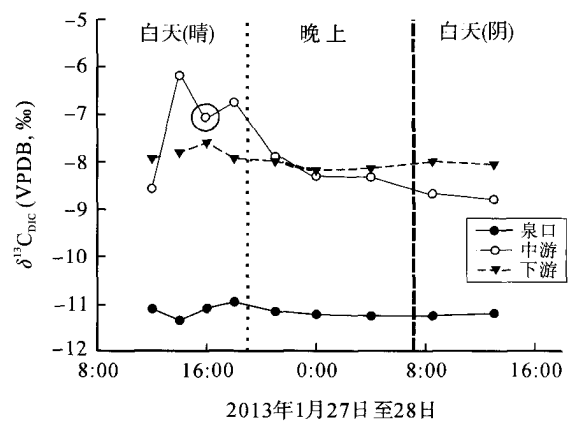


图4 茂兰拉桥泉水及中游和下游池水  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的昼夜变化  
Fig.4 Diurnal variations in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of the Maolan spring, midstream and downstream ponds

表3 下游池水的物理和化学参数昼夜变化特征  
Table 3 Daily variations of hydrochemical parameters in the downstream pond

参数	$t$ (°C)	pH	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$p(\text{CO}_2)$ ( $10^{-6}$ )	$\text{SI}_c$	DO (mg/L)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)
最小值	9.77	8.27	287.67	648.63	0.51	9.46	42.37	176.53
最大值	13.47	8.35	296.67	778.04	0.61	10.26	43.72	182.20
平均值	11.09	8.31	292.87	719.68	0.56	9.80	43.15	179.81
CV (%)	7.89	0.23	0.59	4.51	4.17	1.92	0.59	0.60

中游池水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围最大(图 4), 达 2.61‰, 平均-7.84‰。影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的因素包括生物过程(光合和呼吸作用)、与大气的气体交换、方解石的沉淀和溶解<sup>[9]</sup>。沉水植物光合利用 DIC 使之降低时, 由于优先利用低能量的 $^{12}\text{C}$ <sup>[33-34]</sup>, 导致池水 DIC 中 $^{13}\text{C}$ 累积, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 随光合作用的进行逐渐升高<sup>[15,17,35]</sup>。晚上没有光照不能进行光合作用, 呼吸作用产生 $\text{CO}_2$ , 而其 $\delta^{13}\text{C}$ 与水生生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 基本相同, 大约为-22.4‰<sup>[36]</sup>, 这使得水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 降低。有趣的是, 在 1 月 27 日 16:00 时所测的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 没有升高反而下降, 这可能是由于水生生物光合作用太强, DIC 的强烈消耗使水中 $\text{CO}_2 < \text{空气 CO}_2$ , 从而空气中 $\text{CO}_2$ 溶解在水中, 发生动力分馏, 据 Herczeg *et al.*<sup>[37]</sup>分馏系数甚至可以达到-13‰。1 月 28 日, 中游池水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 并不像 1 月 27 日有明显的周期变化, 分析可能原因是由于与 27 日不同, 由于光照强度明显减弱, 水生生物光合作用强度明显要弱于前一日, 在水中无机碳同位素的变化上表现就不明显, 如泉水。下游池水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化居中, 约 0.6‰, 变化趋势与中游池水相似, 但存在大约 2 h 的滞后, 这可能是下游水池水体大, 库效应显著的结果<sup>[38]</sup>。

### 3.3 茂兰拉桥泉口、中游和下游池水水面 $\text{CO}_2$ 通量及生物碳泵效应估算

分别在 1 月 27 日中午(12:00~13:30)、晚上(18:00~19:30)和 1 月 28 日早上(8:00~9:30)测定得到泉口及中、下游水面静态箱内 $\text{CO}_2$ 在 0.5 h 内的浓度变化值, 作图得出变化斜率( $\text{CO}_2$  浓度变化速率), 利用下面的公式计算得到水面的 $\text{CO}_2$  交换通量:

$$F = \frac{c \times 10^{-6} \times V}{22.4} \times 44 \times 10^3 \div \frac{dt \times 60 \times A}{1} = 3.2738 \times 10^{-5} (dc/dt)(V/A)$$

式中:  $V$  表示静态箱的体积, 经测量为 14 L;  $A$  表示静态箱的面积, 为 0.1256  $\text{m}^2$ ; 44 表示 $\text{CO}_2$  的分子量;  $dc/dt$  表示静态箱内 $\text{CO}_2$  浓度的变化速率。

分别计算得到泉口及其中、下游池水水面在早上、中午和晚上的 $\text{CO}_2$  交换通量, 取平均, 得到一天的碳通量值(表 4)。

泉口水面静态箱收集气体的位置位于泉水流出后的一个测量泉流量的小三角堰内, 堰内水中生长着少量的沉水植物, 对水面 $\text{CO}_2$  浓度变化有一定影响, 在早上、中午和晚上三个时间所测定的 $\text{CO}_2$  浓度变化速率并不相同(图 5a)。

从图 3 可以看出, 1 月 27 日从早上 10:30 开始, 中游池水中 $p(\text{CO}_2)$ 从 $1247.38 \times 10^{-6}$  降到最低值 $88.10 \times 10^{-6}$ , 小于空气中的 $390 \times 10^{-6}$ , 从中午 13:00 ( $p(\text{CO}_2) = 382.82 \times 10^{-6}$ ) 开始随着光合作用继续进行, 水中 $p(\text{CO}_2)$ 一直低于空气的 $p(\text{CO}_2)$ , 直至 28 日凌晨 3:30, 说明在这段时间内, 中游池的水生光合生物(主要是轮藻)不但利用了水中的 $\text{HCO}_3^-$ , 还从大气中吸收了 $\text{CO}_2$ 。图 5 是水面 $\text{CO}_2$  浓度的变化, 中游池水在中午测定时段(12:30~13:00)和傍晚时段(18:30~19:00)水面 $\text{CO}_2$  呈现下降趋势, 且在中午时段(12:30~13:00), 中游池水面 $\text{CO}_2$  浓度低于大气中的 $\text{CO}_2$  浓度。通过水面静态箱测定得到中游池水从大气中吸收 $\text{CO}_2$  的通量达到了 $245.324 \text{ mg}/(\text{m}^2 \text{ d})$ 。这一现象类似于海洋中的“生物碳泵”效应<sup>[39-42]</sup>。

引起水中 DIC 变化的原因包括方解石沉积/溶解、与空气中的 $\text{CO}_2$  交换以及沉水植物的新陈代谢(光合作用与呼吸作用)<sup>[9]</sup>。而从表 2 至表 4 可以看出, 泉水从泉口流出经过中游和下游水池, DIC 的浓度是逐渐降低的。

表 4 茂兰拉桥泉及其中、下游水面 $\text{CO}_2$  通量计算

Table 4 Calculation of  $\text{CO}_2$  flux ( $F$ ) in the static floating chamber in Maolan spring and the spring-fed two ponds in the morning, afternoon and evening

取样点	时间	$dc/dt(10^{-6}/\text{min})$	$F(\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}))$	$F(\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$	$F(\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d}))$
泉口	早晨(8:00~8:30)	1.32	0.00481	17.3132	419.657
	中午(12:00~12:30)	1.04	0.00380	13.6821	
	晚上(18:00~18:30)	1.63	0.00596	21.4618	
中游	早晨(8:30~9:00)	-0.15	-0.00056	-2.0086	-156.256
	中午(12:30~13:00)	-0.56	-0.00203	-7.3015	
	晚上(18:30~19:00)	-0.78	-0.00284	-10.222	
下游	早晨(9:00~9:30)	0.92	0.00336	12.1109	173.860
	中午(13:00~13:30)	0.32	0.00116	4.1854	
	晚上(19:00~19:30)	0.41	0.00151	5.4361	

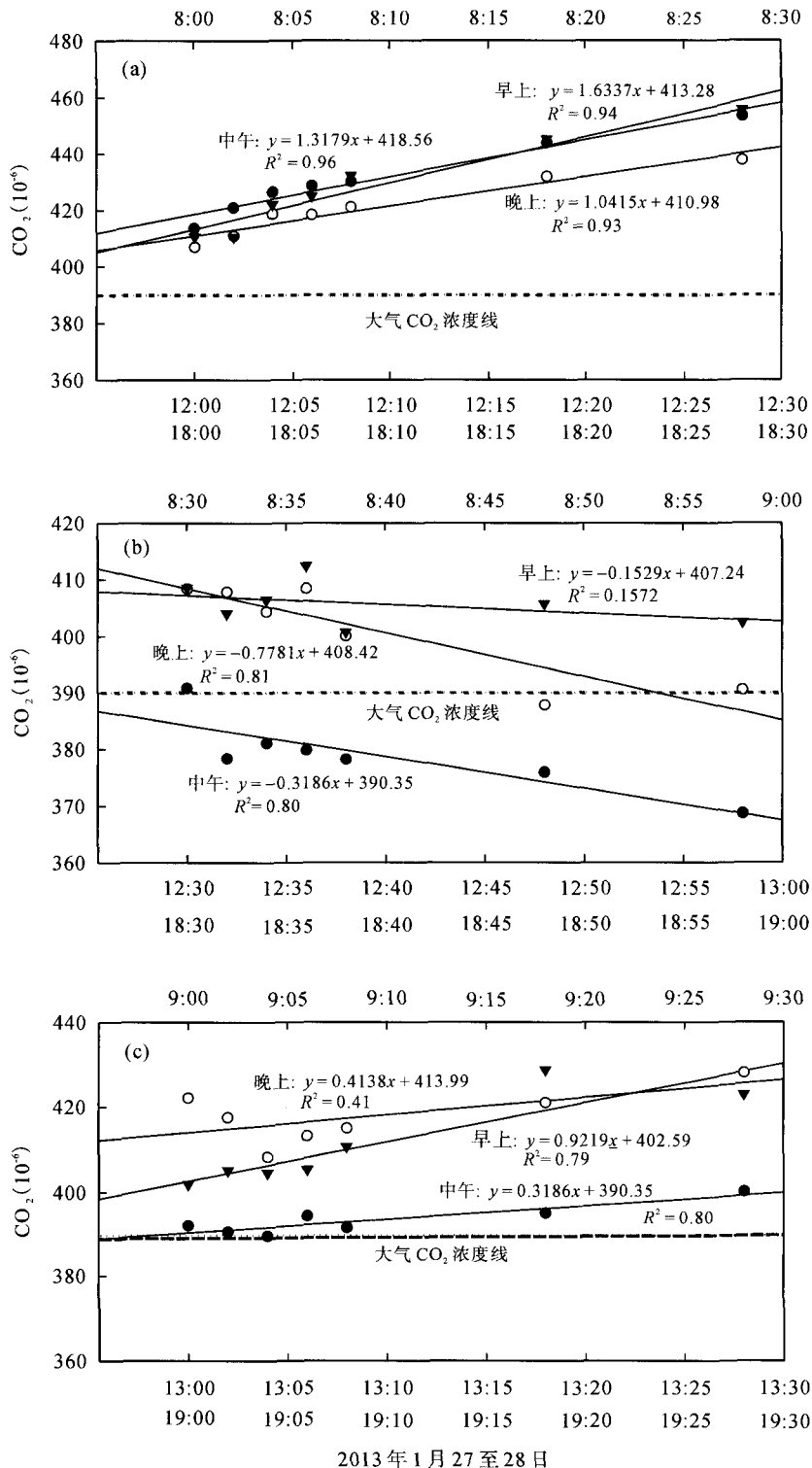


图 5 茂兰拉桥泉口及其中、下游池水水面静态箱内早、中、晚 CO<sub>2</sub> 浓度变化

Fig.5 CO<sub>2</sub> variations in the static floating chamber located in the spring pool (a), midstream pond (b) and downstream pond (c) in the early morning, at noon and in the evening

DIC 从泉口出来, 除了方解石沉积(以 Ca<sup>2+</sup>减少表征)和与空气中 CO<sub>2</sub> 进行交换外, 其余部分以有机碳(OC)形式被固定下来。根据质量守恒定律, 水池中被生物碳泵产生的有机碳计算公式如下:

$$M(\text{CO}) = Q \times (\text{DIC}_{\text{in}} - \text{DIC}_{\text{out}}) - Q \times (\text{Ca}_{\text{in}} - \text{Ca}_{\text{out}}) \frac{12}{40} - F \times A$$

式中:  $M(\text{OC})$  表示一天所能固定下来的有机碳(mg/d);  $Q$  代表流量(L/d);  $\text{DIC}_{\text{in}}$ 、 $\text{DIC}_{\text{out}}$  分别代表进、出水池



的 $\text{HCO}_3^-$ 浓度(mg C/L);  $\text{Ca}_{\text{in}}$ 、 $\text{Ca}_{\text{out}}$ 分别代表进、出水池的 $\text{Ca}^{2+}$ 的量(mg/L), 12/40是钙换算为碳的因子; $F$ 代表与空气交换 $\text{CO}_2$ 的通量(mg C/( $\text{m}^2$  d));  $A$ 表示池水表面的面积。

由此可得中游池产生的有机碳:

$$M(\text{OC})=50544 \times (39.81-32.07)-50544 \times (48.53-39.15) \times \frac{12}{40} - (-156.256/3.667) \times 283.7 = 261068.6 \text{ mg/d}$$

下游池产生的有机碳:

$$M(\text{OC})=50544 \times (35.37-32.07)-50544 \times (43.15-39.15) \times \frac{12}{40} - (173.860/3.667) \times 1311.36 = 43968.13 \text{ mg/d}$$

因此,中游池通过生物碳泵所产生的有机碳通量为 $920.23 \text{ mg}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ ,也即是 $336 \text{ t C}/(\text{a} \cdot \text{km}^2)$ ,是海洋“生物碳泵”的51倍<sup>[43]</sup>。这说明,岩溶地区光合水生生物对水中溶解无机碳DIC的利用对全球碳汇可能具有重要贡献。

下游池水冬季能产生的有机碳通量为 $33.53 \text{ mg}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ ,也即是 $12.24 \text{ t C}/(\text{a} \cdot \text{km}^2)$ ,与中游相差一个数量级以上。

总之,生物碳泵作用把DIC转化成有机碳(TOC),使得碳酸盐风化在长时间尺度上也可能具有碳汇效应<sup>[44-45]</sup>。但转化为有机碳(TOC)包括了溶解有机碳(DOC)和颗粒有机碳(POC),其中DOC不稳定,容易被光辐射和生物降解<sup>[46-48]</sup>,POC沉积下来也会有部分被微生物分解成为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 等。因此,对于真正能够埋藏下来的稳定有机碳(OC)汇的定量分析仍需更多的研究和探索。

## 4 结论

本研究对冬季时段(2013年1月27日至28日)茂兰拉桥表层岩溶泉及其中、下游池水进行了30 h高分辨率(15 min/次)的连续水化学昼夜监测,同时在白天每隔2 h(夜间每隔4 h)采集一次水样进行了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的测定,并在泉口及中、下游池水水面用静态箱分别测定了箱内的 $\text{CO}_2$ 浓度变化以计算水面 $\text{CO}_2$ 交换通量。结果显示,在少有沉水植物生长的泉口和下游池,水化学昼夜变化不显著。然而在沉水植物大量生长的中游池,pH、DO、 $\text{SI}_c$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在白天呈逐渐增加趋势,在夜间逐渐降低,与水生生物的光合作用和呼吸作用进程相一致,而EC、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $p(\text{CO}_2)$ 呈现相反的变化规律:白天下降,晚上上升。

从泉口流出的溶解无机碳(DIC),经由中游和下游后降低,减少的DIC一部分转换为碳酸钙沉积,一部分通过脱气作用以 $\text{CO}_2$ 释放到空气中,还有一部分DIC被水生生物通过光合作用转化为有机碳(OC)。在分布有大量沉水植物(轮藻)的中游池,即使是在冬季,在有太阳光照的条件下,还能从空气中吸收 $\text{CO}_2$ 作为碳源进行光合作用固碳,如在光合作用较强的时间段(1月27日13:00~19:00),水中 $p(\text{CO}_2)$ 甚至比空气中( $390 \times 10^{-6}$ )还要低,大约在 $88.10 \times 10^{-6} \sim 293.76 \times 10^{-6}$ 之间,类似于海洋中的“生物碳泵”效应。固碳通量达到了 $336 \text{ t C}/(\text{a} \cdot \text{km}^2)$ ,是海洋“生物碳泵”的51倍之多。然而,被固定下来的内源有机碳( $\text{OC}_{\text{au}}$ )有多少被稳定埋藏,还需要以后的工作进一步确定。同时,由于本文所研究的水域被人为地分为了泉口、中游池和下游池三个部分,在一定程度上水流受到人为扰动的影响,类似人工小水库。对于自然无扰动的岩溶区,当存在富集沉水植物的小湖时,其生物碳泵效应也应与中游池类似,而贫沉水植物的小湖则应与下游池类似,这些还有待实际的验证。

## 参考文献(References):

- [1] Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, Wang Jinliang. Seasonal diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil  $\text{CO}_2$  and dilution effects [J]. *J Hydrol*, 2007, 337(1): 207-223.
- [2] Holloway J M, Dahlgren R A. Seasonal and event-scale variations in solute chemistry for four Sierra Nevada catchments [J]. *J Hydrol*, 2001, 250(1): 106-121.
- [3] Liu Z, Groves C, Yuan D, Meiman J, Jiang G, He S, Li Q. Hydrochemical variations during flood pulses in the south-west China peak cluster karst: Impacts of  $\text{CaCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  interactions [J]. *Hydrol Process*, 2004, 18(13): 2423-2437.
- [4] Liu Z, Li Q, Sun H, Liao C, Li H, Wang J, Wu K. Diurnal variations of hydrochemistry in a travertine-depositing stream at Baishuitai, Yunnan, SW China [J]. *Aquat Geochem*, 2006, 12(2): 103-121.
- [5] Liu Z, Liu X, Liao C. Daytime deposition and nighttime dissolution of calcium carbonate controlled by submerged plants in a karst spring-fed pool: Insights from high time-resolution monitoring of physico-chemistry of water [J]. *Environ Geol*, 2008, 55(6): 1159-1168.
- [6] Zhao M, Zeng C, Liu Z, Wang S. Effect of different land use/land cover on karst hydrogeochemistry: A paired catchment study of Chenqi and Dengzhanhe, Puding, Guizhou, SW China [J]. *J Hydrol*, 2010, 388(1): 121-130.
- [7] Hayashi M, Vogt T, Mächler L, Schirmer M. Diurnal fluctua-

- tions of electrical conductivity in a pre-alpine river: Effects of photosynthesis and groundwater exchange [J]. *J Hydrol*, 2012, 450: 93–104.
- [8] Zeng C, Gremaud V, Zeng H, Liu Z, Goldscheider N. Temperature-driven meltwater production and hydrochemical variations at a glaciated alpine karst aquifer: Implication for the atmospheric CO<sub>2</sub> sink under global warming [J]. *Environ Earth Sci*, 2012, 65(8): 2285–2297.
- [9] 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]. *Geomicrobiol J*, 1991, 9(1): 1–11.
- [10] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. *Earth Sci Rev*, 2010, 99(3): 162–172.
- [11] Yang R, Liu Z, Zeng C, Zhao M. Response of epikarst hydrochemical changes to soil CO<sub>2</sub> and weather conditions at Chenqi, Puding, SW China [J]. *J Hydrol*, 2012, 468: 151–158.
- [12] Han G, Tang Y, Wu Q. Hydrogeochemistry and dissolved inorganic carbon isotopic composition on karst groundwater in Maolan, southwest China [J]. *Environ Earth Sci*, 2010, 60(4): 893–899.
- [13] Buhl D, Neuser R, Richter D, Riedel D, Roberts B, Strauss H, Veizer J. Nature and nurture: Environmental isotope story of the river Rhine [J]. *Naturwissenschaften*, 1991, 78(8): 337–346.
- [14] Aravena R, Schiff S, Trumbore S E, Dillon P, Elgood R. Evaluating dissolved inorganic carbon cycling in a forested lake watershed using carbon isotopes [J]. *Radiocarbon*, 2006, 34(3): 636–645.
- [15] Pawellek F, Veizer J. Carbon cycle in the upper Danube and its tributaries:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  constraints [J]. *Isr J Earth Sci*, 1994, 43: 187–194.
- [16] Taylor C, Fox V. An isotopic study of dissolved inorganic carbon in the catchment of the Waimakariri River and deep ground water of the North Canterbury Plains, New Zealand [J]. *J Hydrol*, 1996, 186(1): 161–190.
- [17] Yang C, Telmer K, Veizer J. Chemical dynamics of the St. Lawrence riverine system:  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  sulfate, and dissolved  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 851–866.
- [18] De Montety V, Martin J, Cohen M, Foster C, Kurz M. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river [J]. *Chem Geol*, 2011, 283: 31–43.
- [19] Finlay J C. Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed [J]. *Biogeochemistry*, 2003, 62: 231–252.
- [20] Drysdale R, Lucas S, Carthew K. The influence of diurnal temperatures on the hydrochemistry of a tufa-depositing stream [J]. *Hydrol Process*, 2003, 17: 3421–3441.
- [21] Parker S R, Gammons C H, Poulson S R, DeGrandpre M D. Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upper Clark Fork River, Montana, USA [J]. *Appl Geochem*, 2007, 22: 1329–1343.
- [22] Jiang G, Guo F, Wu J, Li H, Sun H. The threshold value of epikarst runoff in forest karst mountain area [J]. *Environ Geol*, 2008, 55(1): 87–93.
- [23] Wigley T. WATSPEC: A Computer Program for Determining the Equilibrium Speciation of Aqueous Solutions [M]. [s.l.]: British Geomorphological Research Group, 1977: 48p.
- [24] Gattuso J-P, Allemand D, Frankignoulle M. Photosynthesis and calcification at cellular, organismal and community levels in coral reefs: A review on interactions and control by carbonate chemistry [J]. *Am Zool*, 1999, 39(1): 160–183.
- [25] Kufel L, Kufel I. Chara beds acting as nutrient sinks in shallow lakes — A review [J]. *Aquat Bot*, 2002, 72(3): 249–260.
- [26] Bowes G, Salvucci M E. Plasticity in the photosynthetic carbon metabolism of submersed aquatic macrophytes [J]. *Aquat Bot*, 1989, 34(1): 233–266.
- [27] Reiskind J B, Howard Berg R, Salvucci M E, Bowes G. Immunogold localization of primary carboxylases in leaves of aquatic and A C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> intermediate species [J]. *Plant Sci*, 1989, 61(1): 43–52.
- [28] Magnin N C, Cooley B A, Reiskind J B, Bowes G. Regulation and localization of key enzymes during the induction of Kranz-less, C<sub>4</sub>-type photosynthesis in *Hydrilla verticillata* [J]. *Plant Physiol*, 1997, 115(4): 1681–1689.
- [29] Atekwana E, Krishnamurthy R. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and  $\delta^{13}\text{C}$  of surface waters: Application of a modified gas evolution technique [J]. *J Hydrol*, 1998, 205(3): 265–278.
- [30] Doctor D H, Kendall C, Sebestyen S D, Shanley J B, Ohte N, Boyer E W. Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream [J]. *Hydrol Process*, 2008, 22(14): 2410–2423.
- [31] De Montety V, Martin J, Cohen M, Foster C, Kurz M. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river [J]. *Chem Geol*, 2011, 283(1): 31–43.
- [32] Tobias C, Böhlke J K. Biological and geochemical controls on diel dissolved inorganic carbon cycling in a low-order agricultural stream: Implications for reach scales and beyond [J]. *Chem Geol*, 2011, 283(1): 18–30.
- [33] Falkowski P G, Raven J A. *Aquatic Photosynthesis* [M]. Malden (MA): Blackwell Science, 1997: 375p.
- [34] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, CO<sub>2</sub> and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives [J]. *Chem Geol*, 1999, 159(1): 61–86.
- [35] Flintrop C, Hohmann B, Jasper T. Anatomy of pollution: Rivers of north Rhine-Westphalia, Germany [J]. *Am J Sci*, 1996, 296: 59–98.
- [36] Jiang Y, Hu Y, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and  $\delta^{13}\text{C}$  of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool [J]. *J Hydrol*, 2013, 478:

- 157–168.
- [37] Herczeg A L, Fairbanks R G. Anomalous carbon isotope fractionation between atmospheric  $\text{CO}_2$  and dissolved inorganic carbon induced by intense photosynthesis [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 895–899.
- [38] Newcombe G, Drikas M, Hayes R. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol [J]. *Water Res*, 1997, 31(5): 1065–1073.
- [39] Ducklow H W, Steinberg D K, Buesseler K O. Upper ocean carbon export and the biological pump [J]. *Oceanography*, 2001, 14(4): 50–58.
- [40] Ducklow H W, McCallister S L. The biogeochemistry of carbon dioxide in the coastal oceans [J]. *The Sea*, 2004, 13: 269–315.
- [41] Riebesell U, Schulz K G, Bellerby R, Botros M, Fritsche P, Meyerhöfer M, Neill C, Nondal G, Oschlies A, Wohlers A. Enhanced biological carbon consumption in a high  $\text{CO}_2$  ocean [J]. *Nature*, 2007, 450(7169): 545–548.
- [42] Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, Benner R, Kattner G, Wilhelm S W, Kirchman D L, Weinbauer M G, Luo T, Chen F. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean [J]. *Nature Rev Microbiol*, 2010, 8(8): 593–599.
- [43] Passow U, Carlson C A. The biological pump in a high  $\text{CO}_2$  world [J]. *Mar Ecol Prog Ser*, 2012, 470: 249–271.
- [44] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J]. *科学通报*, 2012, 57(2): 95–102.  
Liu Zaihua. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks [J]. *Chinese Sci Bull (Chin Ver)*, 2012, 57(2): 95–102 (in Chinese with English abstract).
- [45] 刘彦, 张金流, 何媛媛, 孙海龙, 刘再华. 单生卵囊藻对 DIC 的利用及其对  $\text{CaCO}_3$  沉积影响的研究[J]. *地球化学*, 2010, 39(2): 191–196.  
Liu Yan, Zhang Jin-liu, He Yuan-yuan, Sun Hai-long, Liu Zai-hua. The utilization of dissolved inorganic carbon by *Oocystis solitaria* Witt and its influence on the precipitation of calcium carbonate [J]. *Geochimica*, 2010, 39(2): 191–196 (in Chinese with English abstract).
- [46] Lindell M J, Granéli W, Tranvik L J. Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter [J]. *Limnol Oceanogr*, 1995, 40(1): 195–199.
- [47] Bushaw K L, Zepp R G, Tarr M A, Schulz-Jander D, Bourbonniere R A, Hodson R E, Miller W L, Bronk D A, Moran M A. Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter [J]. *Nature*, 1996, 381(6581): 404–407.
- [48] Lindell M J, Graneli H W, Tranvik L J. Effects of sunlight on bacterial growth in lakes of different humic content [J]. *Aquat Microb Ecol*, 1996, 11(2): 135–141.