

花溪河水碳同位素的季节变化及其环境意义

闫慧^{1,2}, 李心清¹, 周会^{1,2}

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 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

关键词: 溶解无机碳; 碳同位素; 生物作用; 花溪

碳的全球生物地球化学循环是与全球变化相关的一系列重大国际合作计划的主要研究内容之一。河流是连接海洋与陆地生态系统这两大碳储库的最重要的途径, 因此, 它成为全球碳循环中的一个重要环节。河流每年搬运的溶解无机碳 (DIC) 占河流碳通量的 45E, 因此测量水体中 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 通常被应用到天然水体碳的地球化学和生物地球化学研究中, 与其他的化学参数一起用来评价碳元素的源、汇以及通量^[1-4]。

水中 DIC 主要是指 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 。DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 受控于碳的输入、输出和河流系统中碳的生物地球化学行为。河流中溶解无机碳主要有三个来源: 大气二氧化碳的溶解, 有机物降解, 沉积碳酸盐岩的溶解。大气 CO_2 的溶解会增加 DIC 的含量, 而水中 CO_2 向大气的逃逸将导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的升高^[1,4]。有机物降解 (包括植物, 浮游生物和土壤有机质) 对 DIC 碳同位素的贡献取决于区域综合自然条件, 但有机物降解对 DIC 同位素的贡献主要是使其偏负。碳酸盐岩风化主要是形成“重”碳同位素的 DIC。可见, 水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化很大, 除去大气 CO_2 的影响, 它代表一种混合关系: 碳酸盐岩石风化形成的重同位素和有机质降解 (包括植物, 浮游生物和土壤有机质) 的轻同位素^[5]。如果河流的生物作用非常强, 那么生物的呼吸作用以及光合作用也会影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, 一般而言, 生物呼吸作用会导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的负向变化, 光合作用会使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 正向变化^[4]。这些过程不仅影响 DIC 含量, 还影响 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。DIC 含量的变化主要来源于上述过程碳的输入和输出, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化主要来源于碳的运移过程和不同碳源的混合。

由于不同来源的碳具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$, 因此可以

通过测量 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 来判断控制 DIC 的主要过程。花溪位于我国岩溶发育最复杂, 类型最齐全的贵州省, 本文通过研究花溪河流 DIC 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的年际变化, 找出河流溶解无机碳的主要来源, 从而判断出控制我国西南典型喀斯特地区河流生态系统碳循环的主要过程。

1 样品与分析方法

从 2005 年 12 月 30 日至 2006 年 12 月 26 日采集花溪水样, 每周一次。用便携式仪器现场测定 pH、水温 (t)、DO 和电导 (EC), 用 HCl 滴定法分析水样碱度 (ALK)。现场用 MILLIPORE SWINNEX-47 型针头式过滤器过滤 65 mL 滤液于聚乙烯瓶中, 加入 HgCl_2 , 不留气泡, 盖紧后带回实验室用来测定 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。

在实验室测定 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的具体步骤如下: 将水样注入已抽好真空并放有浓磷酸和小磁棒的玻璃瓶中, 50℃ 水浴加热, 在环境地球化学国家重点实验室的高真空线萃取, 通过冷阱分离, 收集纯的 CO_2 气体, 测定其气压, 获得 DIC 含量, 再用 MAT-252 质谱仪测定 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, 与国际标准 PDB 相对应, DIC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的分析误差分别小于 1% 和 0.1‰。

2 结果与讨论

从图 1 可以看出, 水温变化在 6~24℃, 年平均水温为 14.5℃, 夏季最高, 冬季最低, 具有明显的季节变化。pH 值变化范围 7.734~8.444, 平均值为 8.094, 总体偏碱性, 反映了石灰岩、白云岩溶解对河水化学的影响。此外 pH 值受降雨影响较大, 西南地区是我国严重的酸雨区, 酸性降雨导

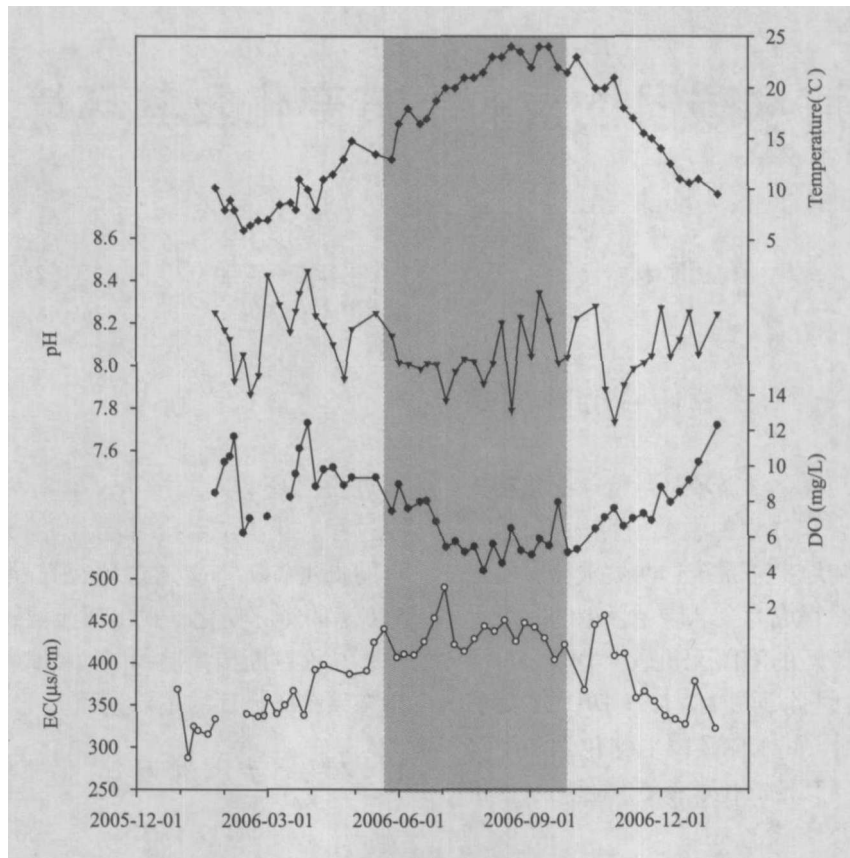
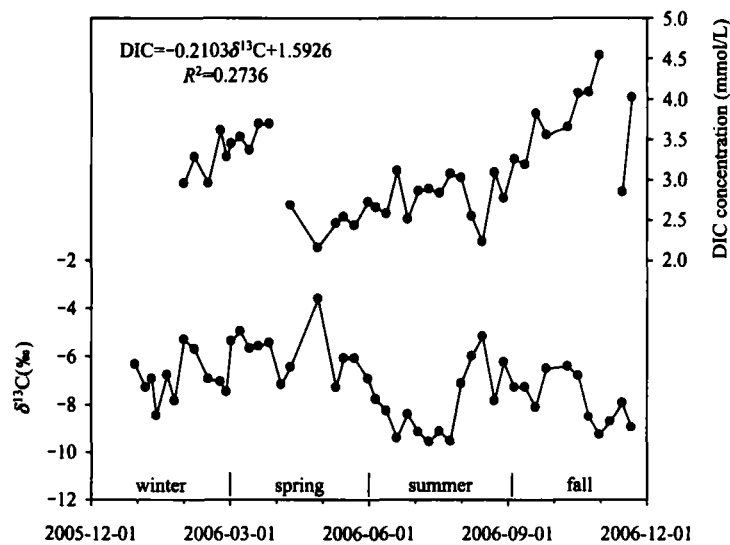


图1 花溪河水理化参数季节变化

图2 花溪河水 DIC 含量及碳同位素季节变化。
图中方程显示 DIC 含量与碳同位素的负相关关系

致河水 pH 值的下降, 如 2006 年 10 月连日降雨且降雨量较大, 导致 10 月河水 pH 有一个明显的下降, 实际上 pH 值的每一个低谷都对应降雨事件的发生。由于夏季降雨较多, 所以夏季河水 pH 值相对较低, 但这种季节差异并不显著。溶解氧 (DO) 变化范围是 4.09 ~ 12.41 mg/L, 平均值为

7.58 mg/L, 并且与水温具有一定的负相关关系。电导率 (EC) 反映了水中离子强度, 其范围是 232 ~ 489 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 呈现良好的季节变化规律, 夏季最高, 这与夏季水中溶解性固体总量大有关。另外由于降雨中 SO_4^{2-} 离子含量较高^[6], 降雨对 EC 的升高也有一定程度的贡献。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围在 $-9.577\text{‰} \sim -3.600\text{‰}$, DIC 含量在 $1.73 \sim 4.53 \text{ mmol/L}$, 且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DIC 含量成一定的负相关, 表明生物呼吸作用、光合作用和有机质分解作用对河水 DIC 碳同位素的重要影响。光合作用强烈时, 大量的 ^{12}C 被优先利用, 使水体 DIC 含量下降的同时, 使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 升高; 而在呼吸作用增强时, 释放大量的 ^{12}C , 使水体 DIC 含量升高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 降低^[4]。从图 2 可以看出, 冬季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大体上处于 -7‰ , 这是由于相对较低的气温增加了大气 CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ 约为 -7‰) 的溶解, 并使 DIC 含量处于较高的水平。从冬季晚期到早春, 河水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的升高伴随着 DIC 含量的升高, 可能说明在这一时期内无机碳更多的来源于碳酸盐岩的溶解。在春季晚期随着水温的升高, 光合作用逐渐增强并成为控制 DIC 库的主要因素, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 也逐步升高并在 4 月左右达到一年中最高, 同时 DIC 含量呈下降趋势。夏季早期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 达到一年中的最低值, 生物呼吸作用及有机质分解作用成为控制水体 DIC 库的主要因素, 这些作用都会导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的负向变化^[1,4], DIC 含量比春季晚期有所升高, 主要是由于生物呼吸作用及有机质分解的增 CO_2 作用造成的, 但是由于降雨多, 雨水的稀释作用使得 DIC 含量处于一年中较低水平。在夏季晚期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 有升高变化并伴随 DIC 含量的下降, 可能说明这时水体光合作用的影响超过了呼吸作用和有机质分解作用。秋季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 主要呈负向变化, 同时伴随 DIC 含量的升高, 表明在秋季随着水温的下降光合作用的减弱, 生物的呼吸作用及有机物的降解逐渐增强并使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 负向变化, 同时造成 DIC 含量的升高。

3 结 论

生物呼吸作用、光合作用和有机质分解作用是影响花溪河水 DIC 碳同位素组成的重要因素。冬季和春季早期碳酸盐岩和大气 CO_2 的溶解是控制无机碳的主要因素, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 升高伴随着 DIC 含量的升高; 春季晚期和夏季晚期光合作用成为主导因素, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 有升高变化并伴随 DIC 含量的下降; 夏季早期和秋季 DIC 库主要受呼吸作用和有机质分解作用控制, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 呈负向变化并在夏季达到一年中最低值, 而夏季 DIC 含量由于雨水的稀释作用处于一年中较低水平, 但在秋季有升高。

参考文献:

- [1] Buhl D, Neuser R D, Richter D K, et al. Nature and nurture: environmental isotope story of the river Rhine [J]. *Naturwissenschaften*, 1991, 78:337-346.
- [2] Aravena R, Schiff S L, Trumbore S E, et al. Evaluating dissolved inorganic carbon cycling in a forested lake watershed using carbon isotopes [J]. *Radiocarbon*, 1992, 34:636-645.
- [3] Taylor C B, Fox V J. An isotopic study of dissolved inorganic carbon in the catchment of the Waimakariri River and deep ground water of North Canterbury plains, New Zealand [J]. *J Hydrol*, 1996, 186:161-190.
- [4] Yang C, Telmer K, Veizer J. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{13}\text{C}/^{86}\text{Sr}$ [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 851-866.
- [5] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000:201-203.
- [6] 韩贵琳. 喀斯特环境质量变化的自然与人文过程特征——贵州喀斯特河流的地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2002.