

生物碳泵效应对水化学及浮游藻类演替的影响 ——以大理洱海为例

马震^{1,2}, 孙海龙^{2*}, 张金流^{1*}, 何学军², 赖朝伟³, 夏凡², 邵明玉²

1. 合肥学院 生物食品与环境学院, 合肥 230601; 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, 贵阳 550081; 3. 中国地质大学(北京) 水资源与环境学院, 北京 100083

摘要: 为了探究喀斯特地表水体生物碳泵效应(BCP)对水化学时空变化和浮游藻类演替的影响,于2020年7月至2021年4月对洱海进行了4个季度的监测采样,对水化学和营养盐及浮游藻类进行了定性定量测定。结果表明,洱海水化学参数时空变化明显。空间上,洱海内水温、pH、电导率(EC)和 HCO_3^- 浓度均低于主要入湖河流。季节上,水温、EC、溶解氧(DO)和叶绿素a(Chl-a)浓度夏秋季高,冬春季低; HCO_3^- 浓度则呈夏秋季低而冬春季高。在营养盐控制方面,通过对碳、总氮(TN)和总磷(TP)浓度化学计量比与Chl-a的相关性分析发现,洱海浮游藻类的生长在春夏季受控于C浓度,秋冬季受制于P浓度。此外,通过对浮游藻类群落结构的变化分析发现,浮游藻类生长消耗水体溶解 CO_2 ,进而影响其群落结构的演替,而当 CO_2 浓度高于 $10 \mu\text{mol/L}$ 时,浮游群落中蓝藻比例不断下降。研究表明,BCP效应不仅受控于N、P,同时也受到C的影响,且浮游藻类对 CO_2 的消耗会进一步影响水体中浮游藻类的群落结构,因此在水体富营养化的治理中,应关注C的影响。

关键词: 洱海; 生物碳泵效应; 碳限制; 水化学; 浮游藻类

中图分类号: X143 文章编号: 1007-2802(2022)05-0992-11 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.031

Effects of the Biological Carbon Pump Effect on Hydrochemistry and Planktonic Algae Succession: A Case Study of the Erhai Lake in Dali, Yunnan, China

MA Zhen^{1,2}, SUN Hai-long^{2*}, ZHANG Jin-liu^{1*}, HE Xue-jun², LAI Chao-wei³, XIA Fan², SHAO Ming-yu²

1. School of Bio-Food and Environment, Hefei University, Hefei 230601, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: In order to explore the effect of biological carbon pump (BCP) of the karst surface water on the spatial-temporal variations of hydrochemistry and the succession of planktonic algae, we have conducted the monitoring and sampling in the Erhai Lake of the Dali Bai Autonomous Prefecture, Yunnan Province from July 2020 to April 2021, then determined the hydrochemical compositions and nutrient concentrations, and then qualitatively and quantitatively and identified species of the planktonic algae. The results show that the hydrochemical parameters of the Erhai Lake have obvious spatial and temporal variations. In spatial variations, the temperatures, pH values, electrical conductivities (EC) and HCO_3^- concentrations of water samples in the Erhai Lake are all lower than those of waters from various rivers entering the lake. In seasonal variations, temperatures, electrical conductivities, dissolved oxygen (DO) concentrations, and chlorophyll-a (Chl-a) concentrations of waters in the Erhai Lake in summer and autumn are higher than those of the waters in winter and spring, while EC values and HCO_3^- concentrations of waters in the Erhai Lake in summer and autumn are lower than those of the waters in winter and spring. It was found that the growth of planktonic algae in the Erhai Lake was limited by carbon contents of the waters in spring and summer, and limited by phosphorus contents of the waters in autumn and win-

收稿编号: 2022-013, 2022-1-23 收到, 2022-6-20 改回

基金项目: 中国科学院战略性先导专项(B类)课题(XDB40000000); 国家自然科学基金资助项目(41977298, U1612441); 广西重点研发专项(桂科 AB21196050)

第一作者简介: 马震(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: mazhenvip8@163.com.

* 通信作者简介: 孙海龙(1980-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 岩溶动力学与全球变化. E-mail: sunhailong@vip.gyig.ac.cn.

张金流(1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: zhanggolden@163.com.

ter, based on the respective correlation analyses between the stoichiometric ratios of carbon, nitrogen, phosphorus concentrations and Chl-a values. Furthermore, based on changes in plankton algal community structure, it was found that the BCP effect also had affected the succession of planktonic algae by consuming the dissolved CO_2 in the water body of the Erhai Lake. However, when the CO_2 concentrations in the water body were higher than the $10 \mu\text{mol/L}$, the proportions of cyanobacteria in the planktonic community were decreased continuously. In summary, it is concluded that the BCP effect is not only limited by N and P contents of the waters, but also controlled by C contents of the waters, and the consumption of dissolved CO_2 in the waters by the plankton algal community can further affect the succession of planktonic algae community structure in the waters. Therefore, the effect of C contents should be given more attention in the water eutrophication governance and mitigation.

Key words: Erhai Lake; biological carbon pump effect; carbon limitation; hydrochemistry; planktonic algae

0 前言

自工业革命以来,大气 CO_2 浓度持续上升,造成温室效应加剧,极端天气频发。为了减少温室气体排放,有效应对全球变暖,中国已将“碳达峰”和“碳中和”纳入“十四五”规划,碳达峰和碳中和已成为我国生态文明建设和生态环境综合治理的核心议题。巩固生态系统碳汇能力,提升生态系统碳汇通量已成为新兴研究方向。在自然界,岩石化学风化作用可以实现对大气 CO_2 的捕获和储存,通过“增汇”这条路径来实现国家的碳中和战略。在岩石风化碳汇方面,Liu 等(2018)将碳酸盐风化碳汇与生物泵研究结合,提出了耦联水生光合作用的碳酸盐风化碳汇学说,即水生光合生物通过光合作用将溶解无机碳(DIC)转化为有机物,进而埋藏下来形成稳定的碳汇,该碳汇可能与海洋、森林碳汇在一个数量级(Probst et al., 1994; Liu et al., 2010, 2015; Yan et al., 2011)。在此学说中,生物碳泵是稳定碳酸盐风化碳汇的关键机制,研究生物碳泵(BCP)的效率和控制因素,揭示 BCP 固碳增汇的机制,对于准确评估耦联水生光合作用碳酸盐风化碳汇的强度,服务于国家的碳中和战略具有重要意义。

生物碳泵是指陆地水生生态系统中水生生物光合作用利用水中溶解无机碳($\text{DIC} = \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)形成内源有机质的过程(Liu et al., 2018)。浮游藻类生物量和生产力主要受营养元素碳(C)、氮(N)、磷(P)的限制(Schindler, 1971, 1974),但以前的研究通常着重关注 N、P 元素,而认为 C 不是限制因素,因为水中溶解 CO_2 可以由大气扩散和 HCO_3^- 转化得到补充。但大气 CO_2 向水中扩散的过程是十分缓慢的,存在较大的扩散阻力(Butler, 1971)。而且水体溶解态 CO_2 浓度受 pH 的影响,pH 值越高,溶解态 CO_2 浓度占 DIC($\text{DIC} = \text{CO}_2 +$

$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)的比例越低(Zeng et al., 2019)。喀斯特地区地表水体具有高 pH、高 DIC 的特点,溶解 CO_2 不足 DIC 的 1%($\text{pH} > 8$),而浮游藻类主要利用溶解 CO_2 进行光合作用,这使得喀斯特地区碳限制尤为明显。浮游藻类的光合作用(BCP 效应)可以改变水体的水化学组成,而水化学组成的改变也会影响浮游藻类种群结构的演替。为了适应低 CO_2 环境,蓝藻更是进化出了碳浓缩机制(CCM),当水中溶解 CO_2 浓度小于 $10 \mu\text{mol/L}$ 时使用 HCO_3^- 作为无机碳源,这也是 DIC 限制的一种表现(Wang et al., 2014)。

已有研究证实了 BCP 效应碳限制(碳施肥)的存在(Chen et al., 2017; Bao et al., 2020),但研究集中于尺度较小的河流、湖泊和试验场,对于汇水面积大的天然湖泊研究较少。本次研究选择云南大理洱海作为研究对象,研究在水质复杂的喀斯特流域大型天然湖泊中,生物碳泵效应对水化学变化的影响,及随之而来的藻类演替的影响,探究生物碳泵的碳限制机理及控制因素。

1 研究区概况

洱海位于大理白族自治州,是云南省内第二高原淡水湖泊,其流域面积约 2565 km^2 ,位于东经 $99^\circ 32' \sim 100^\circ 27'$,北纬 $25^\circ 25' \sim 26^\circ 16'$,属于澜沧江水系的一部分(李文章等, 2017)。洱海主体位于大理市,北接洱源县,南至大理下关,南北长约 42.5 km ,东西宽约 8.4 km ,湖泊面积约为 252 km^2 ,平均水深 10.8 m ,最大水深 21.3 m ,蓄水量 27.97 亿 m^3 (Cao et al., 2018)。洱海流域气候属于亚热带季风气候,年平均温度为 $14.6 \text{ }^\circ\text{C}$,干湿季分明,降水主要集中在 5 月至 10 月,年降雨量 994.2 mm (Zheng et al., 2021)。除降水外,洱海的水量补给主要为北部的弥苴河、罗时江、永安江及西侧的苍山十八溪,洱海湖水最终经下关西洱河汇入澜沧江,湖水停留时

间 2.75 年(彭文启等,2005)。区内出露地层岩性主要是下奥陶统碎屑岩,中-上志留统和石炭系-二叠系碳酸盐岩、峨嵋山玄武岩,三叠系-侏罗系碳酸盐岩-红色碎屑岩(谢应雯和张玉泉,1995)。

2 样品采集与分析测试方法

本次研究选择了 6 条入湖河流,采样点分布如图 1 所示。其中,弥苴河(MJH)属于北三江流域,位于洱海北部;阳溪(YX)、灵泉溪(LQX)、阳南溪(YNX)和莫残溪(MCX)属于苍山十八溪流域,均位于洱海西侧;波罗江(BLJ)属于波罗江流域,位于洱海南部。洱海内部共选择了 14 个采样点,在洱海北部的采样点有弥苴河入湖口(MJH-L)、双廊北(SLB)、双廊南(SLN)、海舌(HS)和湖北中(HBZ);中部采样点有阳溪入湖口(YX-L)、灵泉溪入湖口(LQX-L)、湖中(HZ)及挖色镇(WSZ);洱海南部的采样点有莫残溪入湖口(MCX-L)、阳南溪入湖口(YNX-L)、湖南中(HNZ)、288 洱海管理局水质监测点(288)和下关码头(XGMT)。其中 MJH-L、YX-L、LQX-L、MCX-L 和 YNX-L 都位于入湖河口。

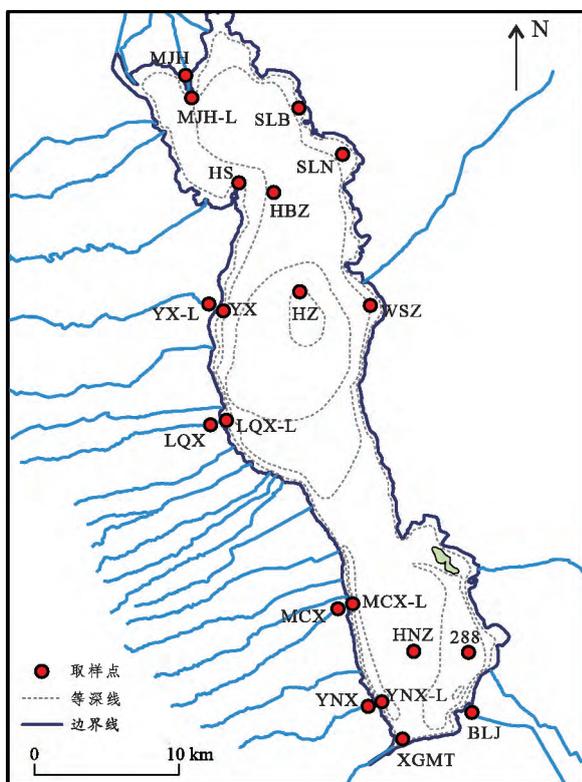


图 1 洱海采样点分布图

Fig. 1 Sampling locations in the Erhai Lake

本次研究于 2020 年 7 月、10 月及 2021 年 1 月和 4 月对洱海采样点进行了现场监测及样品采集。

利用法国产的 PONSEL ODEON 多参数水质仪现场记录采样点的水温(t)、溶解氧(DO)、pH 和电导率(EC)等水化学指标,精度分别为 0.01 °C、0.01 mg/L、0.01 pH 和 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。在野外监测前,使用 pH 标准缓冲液对 PONSEL ODEON 的 pH 探头进行校正,利用饱和湿空气法校正溶氧探头。碱度的测定采用德国 Merck 公司生产的碱度测试盒滴定,精度 0.1 mmol/L(Zeng et al., 2017),因为洱海位于云贵高原喀斯特地区,水体 pH 通常在 7~9,故碱度主要反映了 HCO_3^- 的浓度(Zeng et al., 2019)。

2.1 采样方法

采集水下 0.5 m 水样,放入 100 mL 棕色酸洗玻璃瓶,用作总氮(TN)和总磷(TP)的分析测试。采集水样,用装有 0.45 μm 醋酸纤维滤膜的微孔过滤器过滤,装入 20 mL 聚乙烯塑料方瓶中,水体阴阳离子分析。采集 2 L 水样,用 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤,过滤的膜冷冻保存,带回实验室测定叶绿素(Chl-a)。

浮游植物定性样品的采集使用 25#浮游生物网(200 目),在水下 0.15 m 处捕捞浮游 5 min,将收集到的浮游植物样品装于 50 mL 离心管,加入 4% 的福尔马林(甲醛)溶液。采集 1.5 L 水样于样品瓶中,加入 20 mL 的鲁哥氏液保存标本,带回实验室浓缩至 30 mL,装于 50 mL 离心管,测定不同浮游藻类的细胞数量,浮游植物鉴定以《中国淡水藻类——系统、分类及生态》为准(胡鸿钧和魏印心,2006)。

2.2 分析测试方法

水样阳离子的测定使用美国 Varian 公司的生产的光电耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES),阴离子的测定使用美国 Dionex 公司生产的 ICS-90 型离子色谱仪。Chl-a 浓度的测定采用“热乙醇法”(陈宇炜等,2006);TN 浓度的测定采用碱性过硫酸钾分光光度法;TP 浓度的测定采用钼酸铵分光光度法浮游藻类的定性定量分析;通过倒置显微镜在种/属水平上进行浮游植物鉴定和细胞计数(Shi et al., 2017)。

2.3 数据处理

数据分析采用 SPSS 20.0 和 Excel 2019 软件进行,溶解 CO_2 浓度 [$\text{CO}_2(\text{aq})$] 和二氧化碳分压(p_{CO_2})用 PHREEQC 软件计算(Parkhurst and Appelo, 1999)。

3 分析测试结果

3.1 洱海水化学时空变化特征

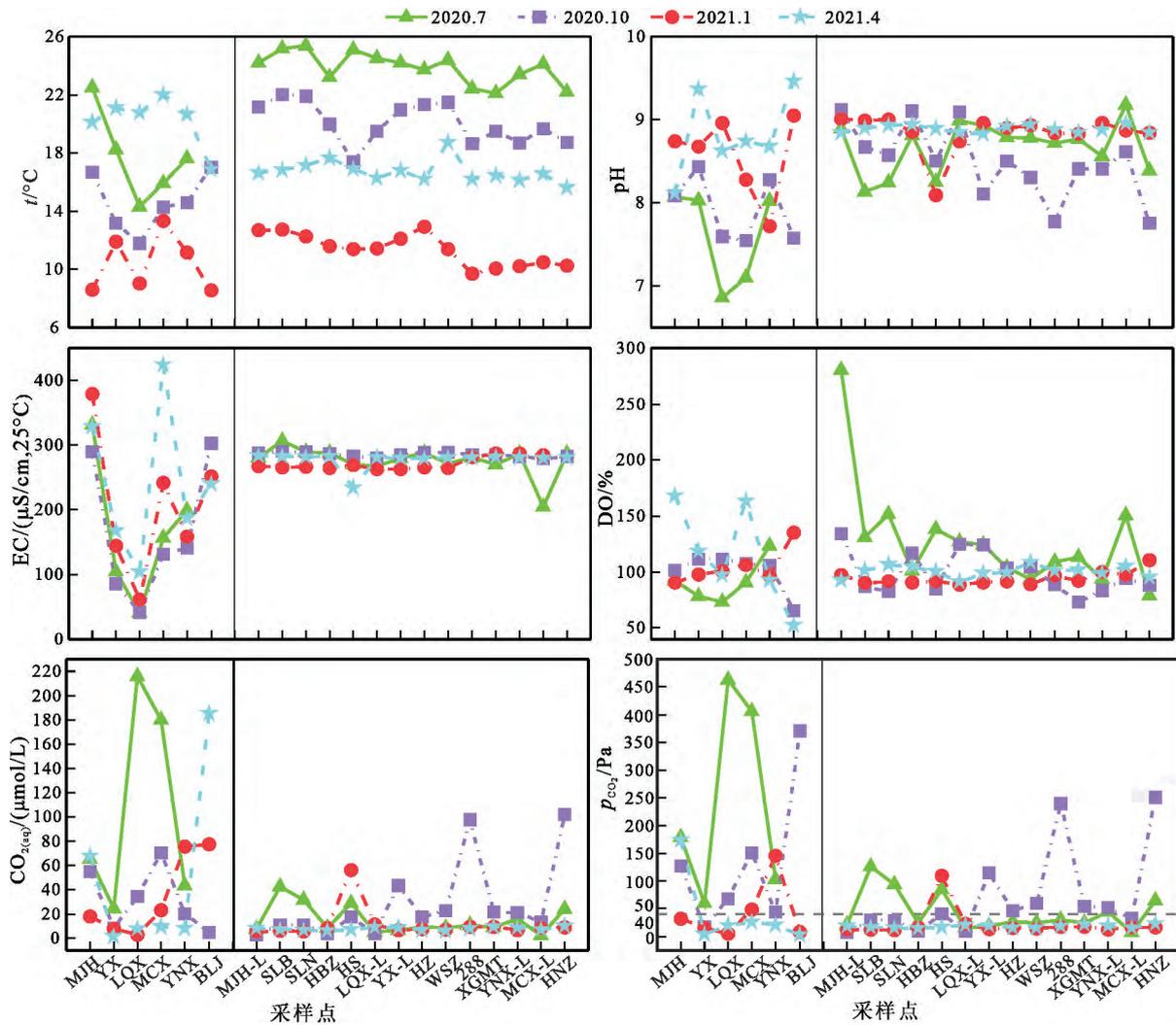
分析洱海 2020 年 7 月至 2021 年 4 月 4 个季度

不同监测点的水温、pH、EC、 HCO_3^- 、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 及 p_{CO_2} 发现,入湖河流的水化学参数有明显的季节性变化(图2)。水温受气候影响显著,入湖河流水温为 $8.55\sim 21.98\text{ }^\circ\text{C}$,一般春季最高,冬季最低。pH 值为 $6.86\sim 9.46$,均值为 8.23 ;EC 为 $40.35\sim 303.30\ \mu\text{S}/\text{cm}$,均值为 $194.95\ \mu\text{S}/\text{cm}$,pH 和 EC 均呈现冬春季高、夏秋季低的特征。溶氧饱和度为 $52.2\%\sim 167.9\%$ 。 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 p_{CO_2} 都表现为夏秋季高于冬春季,其变化范围分别为 $51.75\sim 4627.01\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 和 $0.28\sim 21.87\ \text{Pa}$ 。

相对河流而言,洱海湖水的水化学季节变化并不明显(图2)。洱海水温一般为 $9.7\sim 25.3\text{ }^\circ\text{C}$,平均为 $18.0\text{ }^\circ\text{C}$,夏秋季高于冬春季。pH 为 $7.75\sim 9.18$,夏秋季低于冬春季。EC 为 $205.00\sim 306.70\ \mu\text{S}/\text{cm}$,平均值为 $277.86\ \mu\text{S}/\text{cm}$,夏秋季高于冬春

季。溶氧饱和度为 $73.32\%\sim 280.40\%$,最大值出现在夏季,最低值出现在秋季。 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 p_{CO_2} 最大值均出现在秋季,最低值均出现在夏季,变化范围分别为 $2.49\sim 101.89\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 和 $7.22\sim 253.87\ \text{Pa}$ 。

洱海水化学参数具有明显的空间变化特征(图2)。冬季入湖河流的水温高,其余季节均是洱海内的水温高。夏秋季洱海内的 pH 值大于入湖河流,冬春季差别不明显。入湖河流 EC 的空间变化上,北三江流域的 MJH 及波罗江流域的 BLJ 高于十八溪流域的河流,此外 MJH 的 EC 高于洱海,其余入湖河流的 EC 都低于洱海。洱海内溶氧饱和度平均值为 105.55% ,入湖河流的平均值为 100.31% ,无太大差异。入湖河流的 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 p_{CO_2} 均大于洱海湖内(河流平均值分别为 $54.62\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 和 $115.21\ \text{Pa}$,洱海平均值分别为 $15.41\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 及 $38.60\ \text{Pa}$),河



分隔线左侧为河流,右侧为洱海内点位;虚线表示大气 CO_2 分压值

图2 洱海入湖河流及湖中的水化学时空变化

Fig. 2 Hydrochemical variations at the sampling points of the Erhai Lake

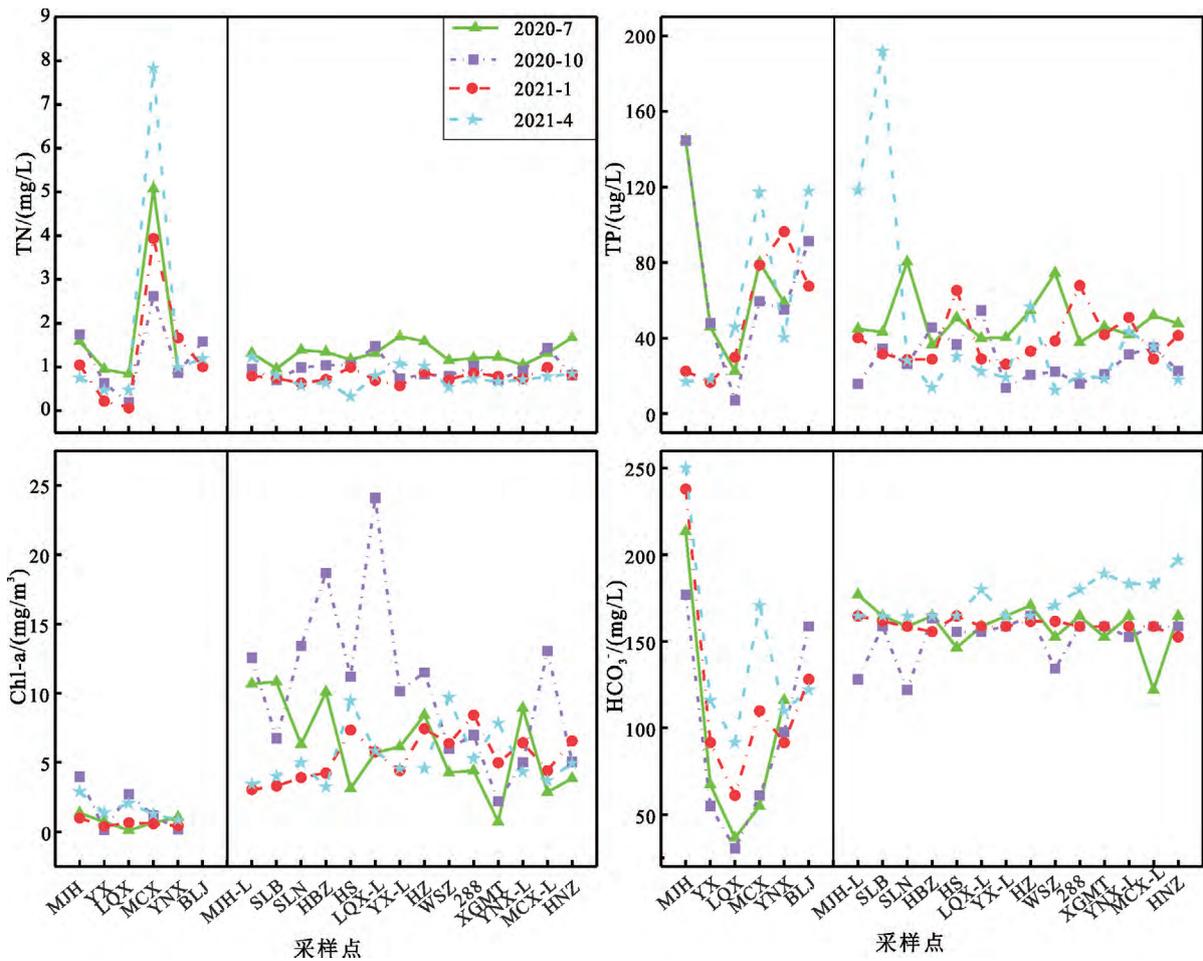
流夏秋季的 p_{CO_2} 值均大于大气 p_{CO_2} 值,洱海内大部分点位都低于大气 p_{CO_2} 值,冬季河流和洱海的 p_{CO_2} 值都小于大气 p_{CO_2} 值。

洱海的 $Chl-a$ 、 HCO_3^- 和 TN 、 TP 浓度有着明显的时空变化特征(图3)。洱海的 HCO_3^- 浓度与入湖河流一致,为 122.00~197.03 mg/L,都有冬春高、夏秋低的特点。空间上, HCO_3^- 浓度与 EC 变化相同,入湖河流的 HCO_3^- 浓度表现为北三江流域(MJH)、波罗江流域(BLJ)浓度高,十八溪流域浓度较低;除 MJH 采样点,洱海内的 HCO_3^- 浓度均高于入湖河流。洱海的 $Chl-a$ 平均浓度为 2.17~24.11 mg/m^3 ,且有秋季最大,夏季次之,春季最小。空间上,洱海内的 $Chl-a$ 浓度大于入湖河流。

入湖河流的 TN 和 TP 浓度分别为 0.06~7.834 mg/L 和 7.10~144.90 $\mu g/L$ 。它们的季节差异较大, TN 春夏季的平均浓度大于秋冬季, TP 夏秋季的

平均浓度高于冬春季。洱海内 TN 、 TP 浓度分别为 0.53~1.70 mg/L 和 4.70~191.90 $\mu g/L$ 。 TN 浓度最大值出现在夏季,最低值出现在春季; TP 浓度的最大值和最低值均出现在春季,二者浓度整体上呈现出夏季高、冬季低的特点。

空间上,入湖河流的 TN 、 TP 浓度高于洱海。同时,由于洱海水量补给来源主要为北部的北三江水系、西部的苍山十八溪及南部的波罗江,入湖河流途经山林植被、农业种植区及乡镇,流域情况复杂,致使洱海全湖 N 、 P 浓度有明显的空间差异。由图 5 可见,夏季洱海中部西侧及南湖心 TN 浓度较高,中部东侧的 TP 浓度偏高;秋季洱海中南部西侧的 TN 浓度较高,中部及北湖心的 TP 浓度偏高;冬季 TN 浓度较高的点位于北部及中南部西侧, TP 浓度较高的点位于北部及南部;春季北部及中部西侧的 TN 浓度偏高,东北部的 TP 浓度较高。可以明显看出,苍山十八溪流域对洱海 TN 浓度的贡献更大。因为



分隔线左侧为河流,右侧为洱海内点位

图3 洱海入湖河流及湖中 TN 、 TP 、 $Chl-a$ 和 HCO_3^- 浓度的时空变化图

Fig.3 Temporal and spatial variations of TN , TP , $Chl-a$ and HCO_3^- concentrations in water of the Erhai Lake and various rivers inflowing into the Erhai Lake

十八流域内分布了大片住宅区及农田,区域内人口密集;同时苍山十八溪流程短,河流携带了大量有机物,未能降解完全便已进入洱海(项颂等,2020)。而北三江流域内山林植被密布,流域面积大,流程更长,有机物能够被植物、微生物充分降解吸收,对洱海的影响较小。波罗江位于洱海南部,流域内分布大量城市乡镇,入湖河流由于城市生活废水的汇入,对洱海 TP 浓度的贡献比较大,此外洱海 7 月份东岸 TP 浓度过高同样是因为采样点靠近双廊镇,受到生活废水排放的影响。而洱海南湖心的 TN、TP 浓度在 7 月较高,北湖心在 10 月份较高,可能与沉积物的 N/P 释放通量的空间差异有关(刘思儒等,2020)。

3.2 浮游藻类种群结构变化

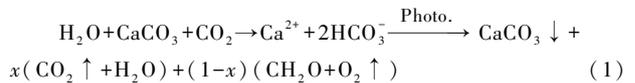
图 4 所示为 2020 年 7 月至 2021 年 4 月采样期间浮游藻类丰度及群落结构。春季共鉴定出浮游植物 6 门 8 纲 19 目 32 科 53 属 55 种;夏季鉴定出 6 门 8 纲 19 目 39 科 75 属 83 种;秋季鉴定出 6 门 8 纲 20 目 33 科 52 属 54 种;冬季鉴定出 5 门 8 纲 18

目 29 科 43 属 46 种。冬季浮游藻类群落以蓝藻门和硅藻门为主,相对丰度分别为 49.75% 和 46.06%;春季蓝藻相对丰度下降,其余 5 大类群丰度均上升,硅藻为优势类群,占 70.92%;夏季蓝藻丰度上升,绿藻丰度下降,但硅藻依然为优势类群,相对丰度为 72.70%;秋季绿藻丰度降低,蓝藻丰度无明显变化,硅藻占 76.83%,为优势类群。浮游藻类丰度夏季最高,秋季次之,春季最低。

4 讨论

4.1 生物碳泵对水化学时空变化的影响

在耦联碳酸盐风化碳汇模型中(Liu et al., 2018),光合水生生物利用碳酸盐风化形成的溶解无机碳合成稳定的有机物并埋藏下来,形成稳定的碳酸盐风化碳汇,即生物碳泵效应(BCP 效应):



如式(1)所示,BCP 效应(水生光合生物的初级生产力)越强,消耗的 DIC 越多,合成的有机物越多。

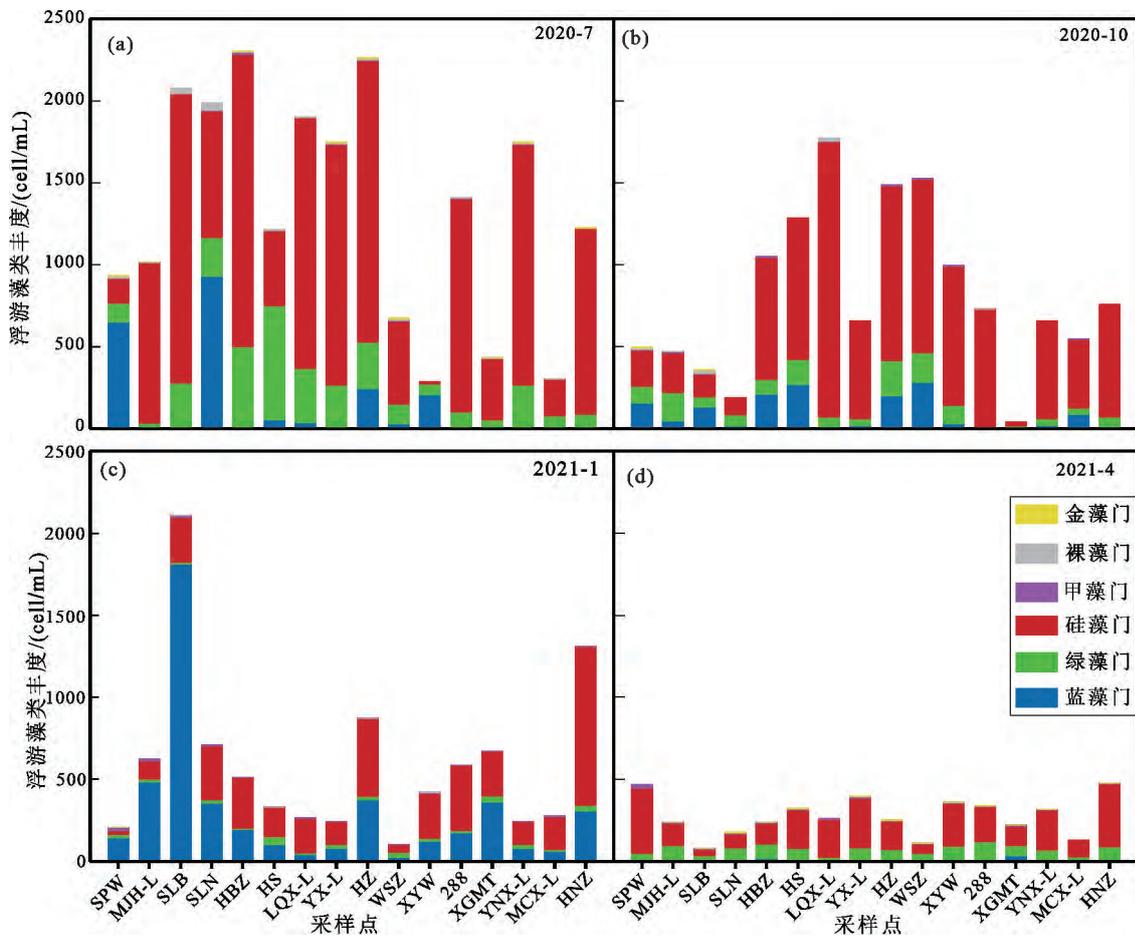


图 4 洱海湖内各采样点浮游藻类丰度的时空变化

Fig. 4 Spatial and temporal distributions of planktonic algae abundances of water in the Erhai Lake

本文用 Chl-a 浓度和 DO 来表征 BCP 效应强度。

如图 3 所示,洱海的 Chl-a 浓度和 DO 均呈现出夏秋季高、冬春低的特征,表明夏秋季洱海的 BCP 效应强度更高。营养盐、水温及光照有效性是浮游植物生长的主要影响因素 (Tian et al., 2015; Bohnenberger et al., 2018),夏秋季外源输入的营养盐更多(图 3、图 5),光照强度高,水温也更适宜浮游藻类生长,因此洱海春夏季的 BCP 效应高。洱海内的 Chl-a 浓度和 DO 平均值均高于入湖河流,说明洱海内的 BCP 效应强度高于入湖河流,湖泊和河流不同的水力条件可能是造成这种现象的主要因素(周静等,2018),河流的流速快,不利于浮游藻类的增殖。相对于 Chl-a 浓度的空间变化而言,洱海和入湖河流的 DO 差别不大,这主要是因为输入洱海的有机物分解会消耗氧气,使得洱海的 DO 下降。

喀斯特地区,水中主要的阴、阳离子分别是 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ,因此 $[\text{HCO}_3^-]$ 是 EC 变化的决定因素之一 (Verspagen et al., 2014)。而洱海的 EC 和 $[\text{HCO}_3^-]$ 的季节变化却不一致,夏秋季 HCO_3^- 的浓度低于冬春季,EC 则是夏秋季高于冬春季。BCP 效

应是造成这种现象的主要原因,洱海周边遍布碳酸岩,夏秋季大量 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 随地表径流汇入洱海引起 EC 升高,根据公式(1),BCP 效应会消耗水体中的 HCO_3^- ,合成有机物和氧气,夏秋季强烈 BCP 效应使得 $[\text{HCO}_3^-]$ 降低。

图 2 显示,由于受到 BCP 效应的影响,洱海 p_{CO_2} 长时间低于大气 CO_2 分压(洱海 p_{CO_2} 均值为 38.60 Pa,中位数为 20.09 Pa;大气 p_{CO_2} 为 42.05 Pa)。同时,相较于入湖河流,洱海的 p_{CO_2} 值更低,再次证明了洱海的 BCP 效应强度大于入湖河流。夏秋季部分采样点的 p_{CO_2} 值高于大气 CO_2 分压,这可能是由于雨季降雨充沛,地表径流携带了大量的颗粒物使水体透明度下降,光照有效性降低,引起 BCP 效应的降低;同时,地表径流输入的有机物的降解也会释放 CO_2 (扈传显等,2011)。

4.2 BCP 效应的碳限制

为了确定控制洱海水生光合生物生长的关键因子,笔者进行了 Chl-a 浓度和 DIC/TN、DIC/TP 及 TN/TP 之间的相关性分析,结果如图 6 所示。春夏

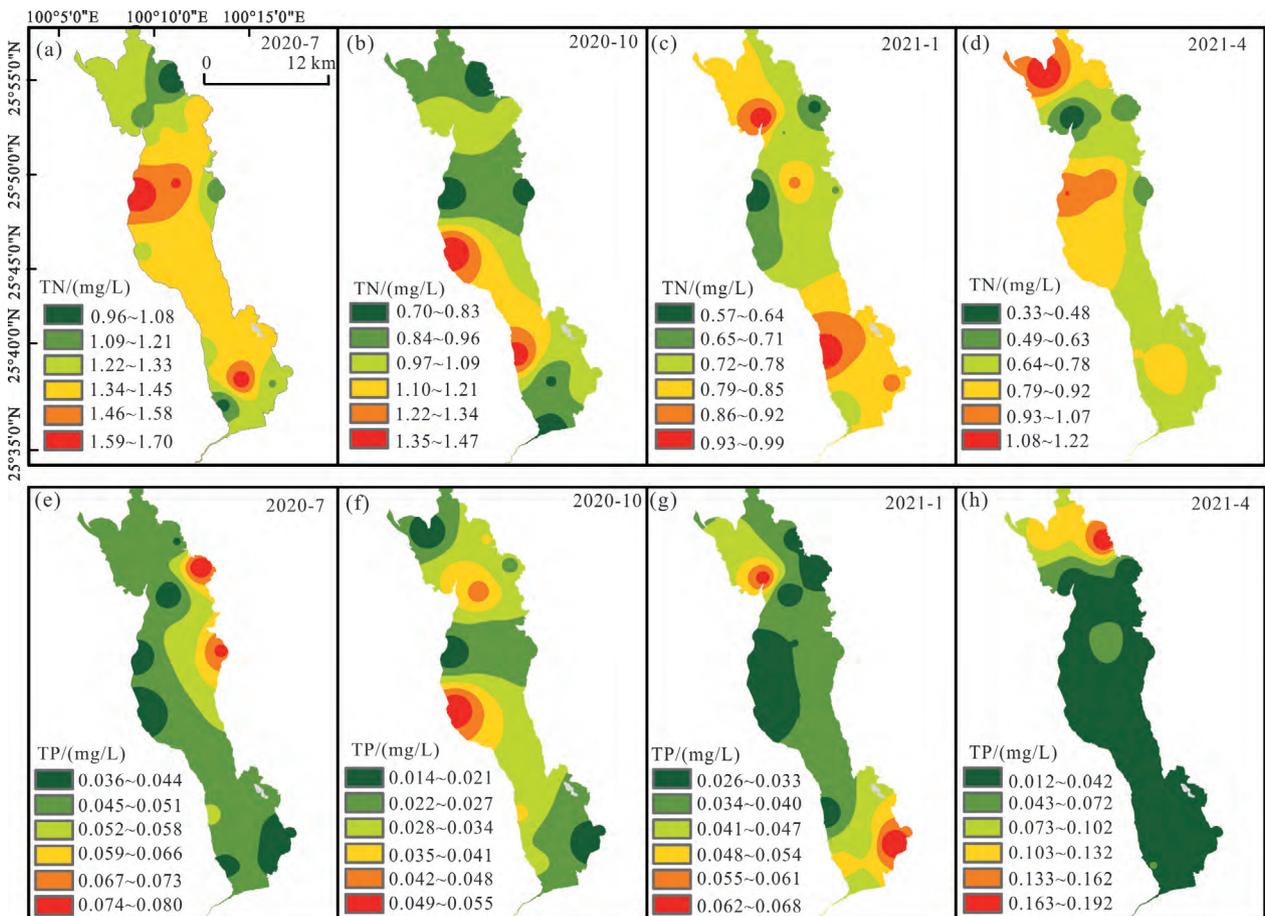


图 5 洱海湖内氮、磷时空分布图

Fig. 5 Spatial and temporal distributions of total nitrogen and total phosphorus concentrations of water in the Erhai Lake

季时,洱海的 Chl-a 浓度和 DIC/TN、DIC/TP 呈正相关,表明随着 DIC/TN、DIC/TP 升高,Chl-a 浓度上升,即随着 DIC 比例的提高,BCP 效应的强度升高。这与 Yang 等(2016)在珠江的发现类似,由于入湖河流 DIC 的补充满足 BCP 效应的消耗,此时表现为 C 施肥,即 DIC 浓度越高,生物量越多。秋冬季 Chl-a 浓度与 DIC/TN、DIC/TP 呈负相关关系,表明秋冬季洱海浮游藻类的生长主要受 TP 浓度的影响。由于洱海 TN、TP 浓度受到多方面的影响(图 5,洱海 N、P 浓度时空变化复杂),4 个季度的 Chl-a 浓度与 TN/TP 的相关性都较差。

C、N 和 P 元素是浮游藻类进行生命活动必需的营养元素(Schindler et al., 1973),图 3 显示,夏秋季洱海的 TN、TP 浓度高于秋冬季,而 DIC 却呈现出夏秋低、冬春高的特征。这表明夏秋季(雨季)外源输入洱海的 N 和 P 满足了 BCP 效应的消耗,而 DIC 的输入无法满足 BCP 效应的消耗。此外,由图 2 可知,洱海夏秋季的 pH 平均值为 8.58,冬春季为 8.87。Riebesell 等(1993)的研究表明,当水体中 pH=8.2 时,溶解 CO₂ 仅占 DIC 的 1%,因此洱海水体中 DIC 的主要成分是 HCO₃⁻,溶解 CO₂ 的占比不足 1%。洱海 p_{CO2} 低于大气,表明生物碳泵效应消耗水体溶解 CO₂ 的速率大于大气 CO₂ 向水中扩散的速率。当水体溶解 CO₂ 无法满足浮游藻类的生长,水生光合生物的生长将受到碳限制(Low-

Décarie et al., 2015)。

通常,夏秋季浮游植物生长旺盛,BCP 效应更强,会表现为碳限制(碳施肥),但本研究秋季的 BCP 呈现为 P 限制(韩翠红等,2020)。结合图 3 和图 6 可以发现,由于强烈的 BCP 效应消耗了太多的营养元素,使得洱海的 TP 平均浓度从夏季的 49.3 μg/L 下降为 28.3 μg/L, DIC 却无明显改变,这使得 DIC 与 TP 比例发生改变(夏季 DIC/TP 的均值为 3399,秋季 DIC/TP 的平均值为 6195),TP 浓度无法满足 BCP 效应的消耗,因此秋季表现为 P 限制。

4.3 溶解 CO₂ 对浮游藻类演替的影响

浮游藻类体积小、结构简单、生命周期短,对周围环境变化敏感(刘文娟,2012),浮游群落结构极易因外界环境变化而改变。浮游植物的初级生产力决定了 BCP 效应的强度,而 BCP 效应也会改变水化学指标,使浮游藻类的种群结构发生演替(商潘路,2018)。如图 7 所示,蓝藻与(硅藻+绿藻)的比值随着 CO₂ 浓度的升高而降低。当 CO₂ 浓度高于 10 μmol/L 时,浮游群落中蓝藻比例逐渐降低,而硅藻和绿藻的比例上升,这与 Wang 等(2018)在乌江流域的研究结果相似。已有研究表明,CO₂ 浓度对不同藻类的限制存在差异,从高到低的顺序是:硅藻、颗石藻、绿藻、蓝藻(Low-Décarie et al., 2014),因此水中溶解 CO₂ 的浓度可以影响浮游藻类的群落结构,在高 HCO₃⁻、低 CO₂ 浓度的环境下,

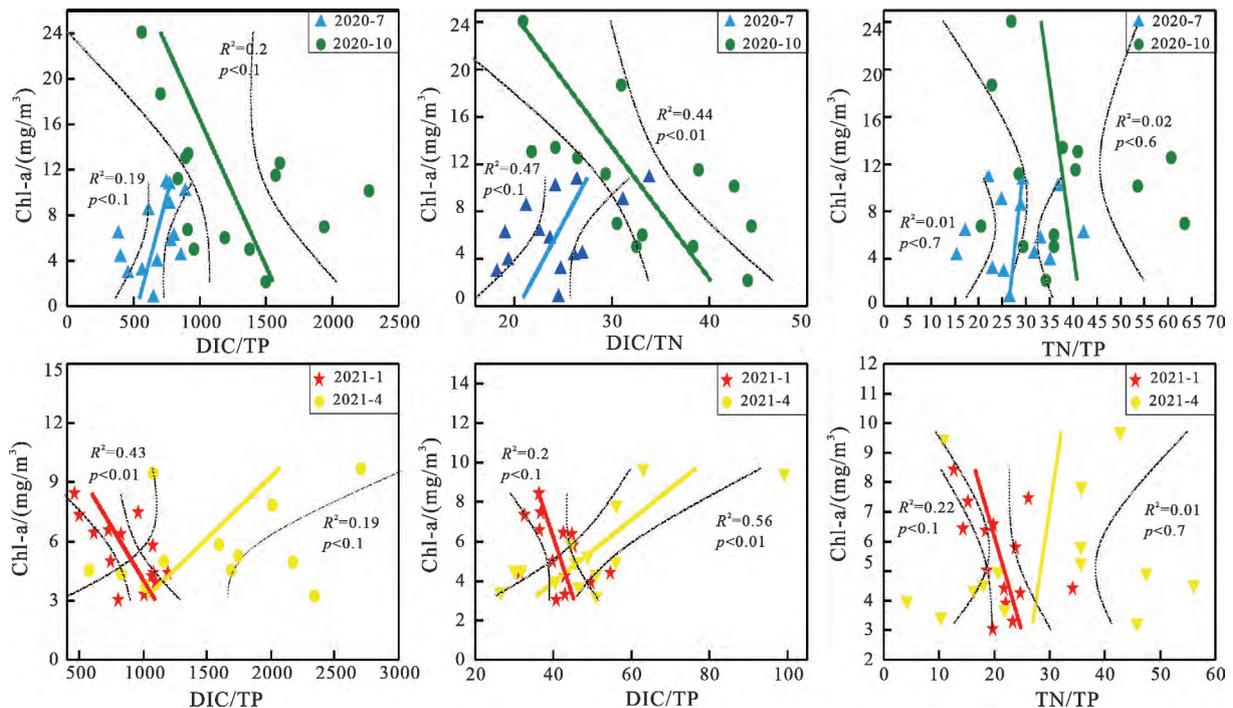


图 6 洱海湖水 TN/TP、DIC/TP 和 DIC/TN 和 Chl-a 浓度的相关性

Fig. 6 Relationships between TN/TP, DIC/TP, DIC/TN values and Chl-a concentrations of water in the Erhai Lake

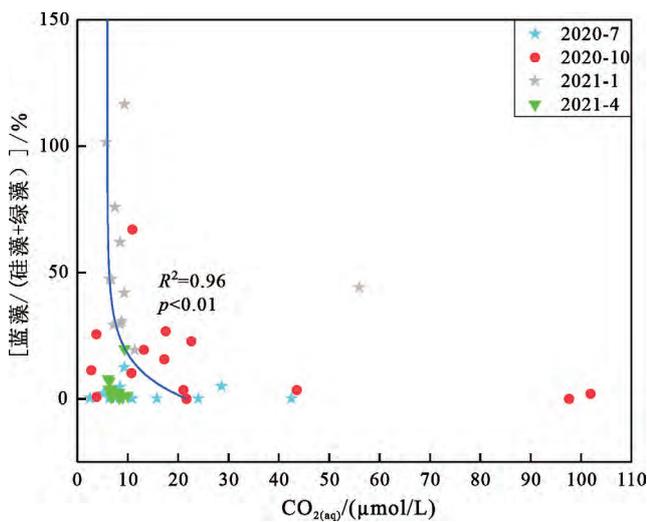


图7 洱海湖水溶解 CO_2 与浮游藻类群落结构的关系

Fig. 7 The relationship between dissolved CO_2 concentrations of water and structures of planktonic algae community in the Erhai Lake

蓝藻的竞争力大大加强,因为蓝藻细胞内具有碳酸酐酶可以将 HCO_3^- 转化为 CO_2 用于光合作用 (Raven, 1991; Mercado et al., 2009)。

BCP 效应过程中,浮游藻类利用水体中的 DIC 形成有机质,在这个过程中水体中的 CO_2 不断被消耗,溶解 CO_2 的浓度降低,从而影响藻类群落结构的演替。由图 4 可见,夏秋季浮游藻类中硅藻是第一优势类群,而硅藻生长的主要限制因素为水中的溶解 CO_2 浓度。从图 2 可以发现,虽然夏秋季 BCP 效应更强,消耗的 CO_2 也更多,但夏秋季为雨季,降水充沛,地表径流输入洱海的有机物增加,有机物的分解会致使溶解 CO_2 浓度提高(洱海夏、秋季溶解 CO_2 平均浓度分别为 $13.75 \mu\text{mol/L}$ 、 $27.73 \mu\text{mol/L}$ 、冬、春季分别为 $11.21 \mu\text{mol/L}$ 、 $7.65 \mu\text{mol/L}$,夏秋季的溶解 CO_2 平均浓度反而更高),这种较高的 DIC 和适宜的氮磷浓度有利于硅藻和绿藻的生长 (Low-Décarie et al., 2015)。冬季,洱海中消耗的溶解 CO_2 得不到补充, CO_2 浓度一直维持在低水平,导致蓝藻成为优势类群。

5 洱海 BCP 效应研究的意义

随着城镇化进程的加快,洱海水污染不断加剧,自 20 世纪 80 年代以来洱海水质已由 II 类降为 III 类。水资源的过度开发,导致了一系列生态问题,洱海逐渐由草型向藻型湖泊转变,爆发数次大规模的蓝藻水华(陈小华等,2017)。为了解决洱海富营养化问题,大量学者在此潜心研究,提出了各

种方法,但主要着重于控制 N/P 元素(潘红玺等,1999)。本次研究发现,C 元素同样是洱海浮游藻类生长的重要影响因素,在春夏季洱海的浮游藻类生长表现为 C 限制。这证实了 Zeng 等(2017)在模拟试验场的发现,即在高 pH 和高 DIC 浓度的喀斯特地表水体中,浮游藻类的光合作用(BCP 效应)会受 C 限制。同时,溶解 CO_2 浓度的变化会影响浮游植物群落结构的改变。硅藻、绿藻的生长会受到水中溶解 CO_2 浓度的限制,而蓝藻主要受 HCO_3^- 浓度的影响。未来,对于洱海的治理工作,不仅仅考虑 N/P 限制,还应从 C 限制着手,提高洱海水体溶解 CO_2 浓度,使硅藻、绿藻成为优势类群,避免蓝藻藻华爆发。同时, CO_2 浓度的升高会增强 BCP 效应,有利于固碳增汇,加快“碳中和”“碳达峰”目标的完成。

6 结论

(1)洱海水化学参数具有明显的时空变化。季节变化主要受生物碳泵效应的影响,具体表现为水温夏秋季高、冬春季低,EC 和 HCO_3^- 浓度则是夏秋季低、冬春季高;空间上则主要受稀释作用控制,洱海内水温、pH、EC 和 HCO_3^- 浓度均低于主要的入湖河流。DO 和 Chl-a 浓度的时空变化反映出生物碳泵强度主要受水温和光照有效性的影响。

(2)对 C、TN 和 TP 浓度化学计量比与 Chl-a 的相关性分析表明,洱海浮游藻类的生长在春夏季受 C 限制(C 施肥),而秋冬季受 P 限制。

(3)洱海中蓝藻与(硅藻+绿藻)的比值随着 CO_2 浓度的升高而降低,当 CO_2 浓度高于 $10 \mu\text{mol/L}$ 时,浮游群落中蓝藻比例不断下降,说明水体中溶解 CO_2 的浓度变化可能会影响洱海浮游藻类群落结构的组成,在未来在洱海富营养化治理方面,应考虑水体溶解 CO_2 浓度变化(影响浮游藻类生长和群落结构)对富营养化治理效果的可能影响。

致谢: 采样工作得到大理洱海研究院及洱海管理局的大力支持,在此表示衷心感谢。

参考文献 (References):

- Bao Q, Liu Z H, Zhao M, Hu Y D, Li D, Han C H, Wei Y, Ma S, Zhang Y. 2020. Primary productivity and seasonal dynamics of planktonic algae species composition in karst surface waters under different land uses. *Journal of Hydrology*, 591: 125295
- Bohnenberger J E, Rodrigues L R, da Motta-Marques D, Crossetti L Q. 2018. Environmental dissimilarity over time in a large subtropical shallow lake is differently represented by phytoplankton functional approaches. *Marine and Freshwater Research*, 69(1): 95104

- Butler J N. 1971. Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters (Stumm, Werner). *Journal of Chemical Education*, 48(12): A779
- Cao J, Hou Z Y, Li Z K, Chu Z S, Yang P P, Zheng B H. 2018. Succession of phytoplankton functional groups and their driving factors in a subtropical plateau lake. *Science of the Total Environment*, 631-632: 1127-1137
- Chen B, Yang R, Liu Z H, Sun H L, Yan H, Zeng Q R, Zeng S B, Zeng C, Zhao M. 2017. Coupled control of land uses and aquatic biological processes on the diurnal hydrochemical variations in the five ponds at the Shawan Karst Test Site, China: Implications for the carbonate weathering-related carbon sink. *Chemical Geology*, 456: 58-71
- Liu H, Liu Z H, Macpherson G L, Yang R, Chen B, Sun H L. 2015. Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects. *Journal of Hydrology*, 522: 407-417
- Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. 2010. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Science Reviews*, 99(3-4): 162-172
- Liu Z H, Macpherson G L, Groves C, Martin J B, Yuan D X, Zeng S B. 2018. Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering. *Earth-Science Reviews*, 182: 42-49
- Low-Décarie E, Fussmann G F, Bell G. 2014. Aquatic primary production in a high-CO₂ world. *Trends in Ecology & Evolution*, 29(4): 223-232
- Low-Décarie E, Bell G, Fussmann G F. 2015. CO₂ alters community composition and response to nutrient enrichment of freshwater phytoplankton. *Oecologia*, 177(3): 875-883
- Mercado J M, Ramírez T, Cortés D, Liger E. 2009. Effect of carbonic anhydrase inhibitors on the inorganic carbon uptake by phytoplankton natural assemblages. *Journal of Phycology*, 45(1): 8-15
- Parkhurst D L, Appelo C A J. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Denver: U. S. Geological Survey, 312
- Probst J L, Mortatti J, Tardy Y. 1994. Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Applied Geochemistry*, 9(1): 1-13
- Raven J A. 1991. Physiology of inorganic C acquisition and implications for resource use efficiency by marine phytoplankton: Relation to increased CO₂ and temperature. *Plant, Cell & Environment*, 14(8): 779-794
- Riebesell U, Wolf-Gladrow D A, Smetacek V. 1993. Carbon dioxide limitation of marine phytoplankton growth rates. *Nature*, 361(6409): 249-251
- Schindler D W. 1971. Carbon, nitrogen, and phosphorus and the eutrophication of freshwater lakes. *Journal of Phycology*, 7(4): 321-329
- Schindler D W, Kling H, Schmidt R V, Prokopowich J, Frost V E, Reid R A, Capel M. 1973. Eutrophication of lake 227 by addition of phosphate and nitrate: The second, third, and fourth years of enrichment, 1970, 1971, and 1972. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 30(10): 1415-1440
- Schindler D W. 1974. Eutrophication and recovery in experimental lakes: Implications for lake management. *Science*, 184(4139): 897-899
- Shi X L, Li S N, Wei L J, Qin B Q, Brookes J D. 2017. CO₂ alters community composition of freshwater phytoplankton: A microcosm experiment. *Science of the Total Environment*, 607-608: 69-77
- Tian C, Pei H Y, Hu W R, Hao D P, Doblin M A, Ren Y, Wei J L, Feng Y W. 2015. Variation of phytoplankton functional groups modulated by hydraulic controls in Hongze Lake, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(22): 18163-18175
- Verspagen J M H, Van de Waal D B, Finke J F, Visser P M, Huisman J. 2014. Contrasting effects of rising CO₂ on primary production and ecological stoichiometry at different nutrient levels. *Ecology Letters*, 17(8): 951-960
- Wang B L, Qiu X L, Peng X, Wang F S. 2018. Phytoplankton community structure and succession in karst cascade reservoirs, SW China. *Inland Waters*, 8(2): 229-238
- Wang F S, Wang B L, Liu C Q, Liu X L, Gao Y, Zhang J, Li S. 2014. Changes in nutrient ratios and phytoplankton community structure caused by hydropower development in the Maotiao River, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(3): 595-603
- Yan J H, Wang Y P, Zhou G Y, Li S G, Yu G R, Li K. 2011. Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 116(G4): G04012
- Yang M X, Liu Z H, Sun H L, Yang R, Chen B. 2016. Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: Insights from lipid biomarker and geochemical analysis. *Applied Geochemistry*, 73: 132-141
- Zeng Q R, Liu Z H, Chen B, Hu Y D, Zeng S B, Zeng C, Yang R, He H B, Zhu H, Cai X L, Chen J, Ou Y. 2017. Carbonate weathering-related carbon sink fluxes under different land uses: A case study from the Shawan Simulation Test Site, Puding, Southwest China. *Chemical Geology*, 474: 58-71
- Zeng S B, Liu H, Liu Z H, Kaufmann G, Zeng Q R, Chen B. 2019. Seasonal and diurnal variations in DIC, NO₃⁻ and TOC concentrations in spring-pond ecosystems under different land-uses at the Shawan Karst Test Site, SW China: Carbon limitation of aquatic photosynthesis. *Journal of Hydrology*, 574: 811-821
- Zheng L, An Z Y, Chen X L, Liu H. 2021. Changes in water environment in Erhai Lake and its influencing factors. *Water*, 13(10): 1362
- 陈小华, 钱晓雍, 李小平, 卫志宏, 胡双庆. 2017. 洱海富营养化时间演变特征(1988-2013年)及社会经济驱动分析. *湖泊科学*, 30(1): 70-78
- 陈宇炜, 陈开宁, 胡耀辉. 2006. 浮游植物叶绿素 a 测定的“热乙醇法”及其测定误差的探讨. *湖泊科学*, 12(5): 550-552
- 韩翠红, 孙海龙, 魏榆, 鲍乾, 晏浩. 2020. 喀斯特筑坝河流中生物碳泵效应的碳施肥及对水化学时空变化的影响——以贵州平寨水库及红枫湖为例. *湖泊科学*, 32(6): 1683-1694
- 扈传显, 薛斌, 于培松, 孙维萍. 2011. 夏季南大洋普里兹湾有机质耗氧及营养盐再生过程模拟研究. *极地研究*, 23(1): 19-25

- 胡鸿钧, 魏印心. 2006. 中国淡水藻类——系统、分类及生态. 北京: 科学出版社
- 李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑. 洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异. 环境科学, 2017, 38(07): 2801-2809
- 刘文娟. 2012. 淡水藻类对水体铜污染暴露毒性的响应研究. 硕士学位论文. 苏州: 苏州大学
- 刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞. 洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化. 环境科学, 2020, 41(02): 734-742
- 潘红玺, 王云飞, 董云生. 1999. 洱海富营养化影响因素分析. 湖泊科学, 11(2): 184-188
- 彭文启, 王世岩, 刘晓波. 2005. 洱海水质评价. 中国水利水电科学研究院学报, 3(3): 192-198
- 商潘路. 2018. 水源水库水质及浮游藻类种群结构时空演替规律研究. 硕士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学
- 项颂, 万玲, 庞燕. 2020. 土地利用驱动下洱海流域入湖河流水质时空分布规律. 农业环境科学学报, 39(1): 160-170
- 谢应雯, 张玉泉. 1995. 云南洱海东部新生代岩浆岩岩石化学. 岩石学报, 11(4): 423-433
- 周静, 苟婷, 张洛红, 蓝郁, 马千里, 梁荣昌, 赵学敏. 2018. 流速对不同浮游藻类的生长影响研究. 生态科学, 37(6): 75-82

(本文责任编辑:付绍洪;英文审校:张兴春)

·亮点速读·

来自地幔660 km 间断面的含水橄榄岩碎片

地幔转换带与下地幔的边界在660 km附近存在密度和地震波速度跃变的重要相转换界面,控制着地球深部和表层之间的热和质量交换。已有的岩石学证据和实验观察表明,始于410 km的地幔转换带主要由储水能力达0.8%~0.15%的瓦兹利石和林伍德石组成。而到了660 km间断面,林伍德石歧化成储水能力低得多的布里基曼石和铁方镁石,且这些歧化形成的下地幔矿物的储水能力与其化学组成具有很强的相关性,在25 GPa条件下纯的富Mg布里基曼石的水含量只有 100×10^{-6} ,而同样条件下含Al-Fe的布里基曼石可达 2000×10^{-6} 。因此,水在该区域以外的输运过程对理解全球水循环以及660 km间断面的组成性质至关重要。目前还不清楚地幔转换带和下地幔的660 km边界附近的化学成分是均一的还是有明显分层。上下地幔组成的差异不仅影响着水和微量元素在下地幔矿物间的分配行为,也影响着林伍德石和相关矿物的热化学稳定性,对我们

理解660 km间断面化学组成与水的角色至关重要。最近,美国宝石研究所的Gu T T及其合作者在一颗来自博兹瓦纳Karowe矿井的宝石级金刚石中发现的矿物组合为深入认识这一问题提供了重要线索。

Gu T T等通过显微拉曼光谱、X射线衍射和电子探针分析,在金刚石内的矿物包裹体中发现了具有接触关系的林伍德石、铁方镁石和顽辉石矿物组合,指示温压条件为~23.5 GPa和~1650 °C,标志着在660 km间断面处,林伍德石开始转换为铁方镁石和布里基曼石。他们在林伍德石的拉曼光谱中发现了迄今未发现过的 $\sim 4090 \text{ cm}^{-1}$ 峰,反映了溶解在林伍德石晶格结构中的 H_2 分子的H-H伸缩振动。而在林伍德石中观察到的明显的 $\sim 3673 \text{ cm}^{-1}$ 峰与OH伸缩模式一致,即H位于八面体硅酸盐位置的边缘,或位于水镁石、蛇纹岩或滑石等含水矿物中。结合上述矿物组合,作者认为这些共存的H伸缩振动表明了含水物质起源于地幔转换带与下地幔边界660 km间

断面附近。此外,作者还在另外的11个复合和单相包裹体中发现了顽辉石、林伍德石、铁方镁石和含水林伍德石蜕变成柯石英以及D相。该金刚石包裹体中多个孤立的林伍德石、铁方镁石和顽辉石颗粒也佐证了包裹体中所观察到的相平衡。

基于上述观察,Gu T T等认为样品中的矿物组合、缺少镁铁榴石以及布里基曼石相对低的铝含量与~23.7 GPa和~1650 °C条件下轻微亏损的橄榄岩组成相吻合,表明其来源于660 km间断面。林伍德石和含水相的出现表明这一边界处于相对湿润的环境。而含水矿物与顽辉石、铁方镁石和林伍德石/橄榄石共存,进一步显示水主要源于林伍德石的脱水。他们认为,含水矿物在下地幔橄榄岩中的存在可能是660 km间断面处观测到的地震不均一性的潜在原因,地幔转换带与下地幔边界处的水饱和环境代表了一个向下穿过660 km间断面的更广阔的含水过渡带。

[以上成果发表在国际著名学术期刊 *Nature Geoscience* 上:Gu T T, Pamato M G, Novella D, Alvaro M, Fournelle J, Brenker F E, Wang W Y, Nestola F. 2022. Hydrous peridotitic fragments of Earth's mantle 660km discontinuity sampled by a diamond. *Nature Geoscience*, <http://doi.org/10.1038/s41561-022-0104-y>

(袁超 编译)