广西官村岩溶溪流中生物地球化学控制的 DIC 和 NO₃⁻ 昼夜变化研究

张陶^{1,2)}, 蒲俊兵¹⁾, 袁道先^{1,2)}, 李建鸿^{1,2)}

1) 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,

联合国教科文组织国际岩溶研究中心,广西桂林,541004;

2) 西南大学地理科学学院,重庆,4007152

内容提要:为了解岩溶区控制溪流中溶解无机碳(DIC)和 NO₃⁻ 昼夜变化的生物地球化学过程以及 DIC 和 NO₃⁻ 日变化量,于 2014-07-22~2014-07-24 期间,在广西壮族自治区融安县官村溪流中包括地下河出口(CK)和下 游雷崖村(LY)设置两个监测点同时对水体物理化学参数以及 C、N 同位素(∂^{13} C_{DIC}, ∂^{15} N-NO₃⁻ 和 ∂^{18} O-NO₃⁻)展 开了为期 2d 的高分辨率昼夜监测采样工作。结果发现 CK 点各物理化学参数没有表现出昼夜变化,但是 LY 点 Ca²⁺、DIC 以及 PCO₂表现出明显的昼夜变化规律,即白天下降夜间上升且与 DO 和 pH 表现出明显的负相关关系。 相对于 CK 点,在白天水生光合生物光合作用导致 LY 点 DIC 下降的同时 ∂^{13} C_{DIC}上升,而在夜间呼吸作用导致 LY 点 DIC 上升的同时 ∂^{13} C_{DIC}下降且部分时间段要低于 CK 点 ∂^{15} N-NO₃⁻ 和 d^{16} N-NO₃⁻ 初始值, m NO₃⁻ 离子在夜间和上午时间段都在上升, ∂^{15} N-NO₃⁻ 却表现出下降的趋势,且比较接近 ∂^{15} N-NO₃⁻ 初始值, m NO₃⁻ 离子在下午时间段出现下降的趋势。结果表明溪流中 DIC 昼夜变化主要受到水生植物的光合作用和呼吸作用控制,且通过质量平衡方程计算得知溪流中由于光合作用吸收无机碳而转为有机碳的量为 0.94kgC/d,这部分有机碳可以形成相对长期稳定的自然 C 汇。溪流在夜间和上午时间段发生了 N 的硝化作用,增长量为 2.08kgN/d,但在下午时间段(12:00~18:00)发生了 N 的同化作用,损失量为 0.42 kgN/d。溪流输出的 NO₃⁻ — N 的量为 1.66 kgN/d,表明在富碳、富钙的岩溶溪流中,有利于水生光合生物的生长,促进 N 的同化作用的发生,从而减少溪流输出 NO₃⁻ -N 的量,说明岩溶区溪流 N 的生物地球化学过程可能在昼夜尺度上改变水质。

关键词:DIC;NO3⁻;昼夜变化;生物地球化学过程;有机碳;NO3⁻-N;官村溪流

近年来研究表明溪流不仅存在明显的季节变化 (Liu Zaihua et al., 2000,2007; Holloway J A M et al.,2001),其响应于太阳光循环的昼夜变化幅度也 可与年际变化相媲美,尤其是在水文条件稳定期间 (Nimick et al.,2005; Parker et al.,2005; Nimick et al.,2011)。生物地球化学过程不仅影响溪流中微 量元素、悬浮颗粒和营养元素(尤其是 N 种类)以及 稳定同位素的昼夜变化,同时影响溪流中溶解气体 如溶解 O_2 和 CO₂的昼夜波动,进而影响溪流碳氮循 环和碳酸盐化学的日循环(Liu Zaihua et al.,2006, 2008; de Montety et al.,2011; Zhang Cheng et al; 2013)。 大量研究表明作为溪流碳氮循环中非常重要的 溶解无机碳(DIC)和 NO₃⁻同时也受到生物地球化 学过程的影响而出现昼夜变化特征。Wilcock et al. (2005)观察到新西兰 Piako 河中 DIC 的昼夜变 化达到 30%,甚至在有的溪流中 DIC 的昼夜变化高 达 400% (Parker et al., 2010)。然而关于溪流中 控制 DIC 昼夜变化的生物地球化学过程一直存在 争议,Drysdale et al. (2003)指出水温的波动控制 着水中 DO 和 CO₂的溶解度,改变了方解石溶解与 沉淀的平衡,使得溪流中的 DIC 白天减少夜间增 多。Liu Zaihua et al. (2008)则指出是水生植物的 光合作用和呼吸作用控制着水体中 DO 和 CO₂的溶

注:本文为国家自然科学基金项目(编号:41572234,41202185);中国地质科学院基本科研业务费项目(编号:YYWF201636);国家重点研发计 划项目(编号:2016YFC0502501);中国地质调查局地质调查项目(编号:DD20160305-03);国土资源部公益性行业科研专项(201311148)联合 资助的成果。

收稿日期:2016-03-30;改回日期:2016-06-01;责任编辑:黄敏。

作者简介:张陶,男,1989年出生,博士研究生,主要研究方向为岩溶环境学。Email:tao21mi@163.com。通讯作者:蒲俊兵,男,1982年出生,副研究员,长期从事岩溶环境学,岩溶作用与碳循环的研究。Email:junbingpu@karst.ac.cn。

解度的昼夜变化,使得方解石在白天沉淀而夜间溶 解从而引起溪流中 DIC 的昼夜变化。Nimick et al. (2011)认为是水生植物的光合作用和呼吸作用以 及方解石的溶解与沉淀共同控制着溪流中 DIC 的 昼夜变化。

Scholefieldet al. (2005) 在研究英国西南部一 条河流的营养盐物质昼夜变化时发现 NO3⁻浓度的 昼夜变化达到 30%。Pellerin et al. (2009) 在 San Joaquin 河调查 NO3⁻离子浓度的昼夜变化时发现 NO3⁻浓度在一个昼夜上发生了 22%的变化,而在 5d的研究期间, NO₃⁻浓度发生了 31%的变化。 Williams et al. (1982) 认为是水生植物的光合作用 促进了水生植物的同化作用而使得硝酸盐浓度降低 而溶解氧浓度升高。而 de Montety et al. (2011) 在 Ichetucknee 河进行高频率监测采样期间,也发 现 NO₃⁻离子和 DO 表现出明显的负相关关系(R² =0.84),和 CO₂ 表现出明显的正相关关系($R^2 =$ 0.85),表明水生植物的光合作用影响着三者的变 化。但是,有一些研究则表明营养盐浓度的昼夜循 环主要是被 NH₄⁺ 硝化作用或 NO₃⁻ 的反硝化作用 决定而并不是 NO3⁻的生物同化 (Harris et al., 2009; Gammons et al., 2011)。此外, Pellerin et al., (2009) 认为藻类的同化和反硝化并不是控制 NO3⁻昼夜变化的主要过程,而很可能是河流的其 它生物作用和随着时间变化的上游补给的物理变化 联合作用的结果。

了解水体中碳氮循环和水生植物的昼夜过程需 要很多示踪剂,其中用 ô¹³ C_{DIC}来评估 DIC 在水体中 的昼夜变化以及用 δ¹⁵ N-NO₃⁻ 和 δ¹⁸ O-NO₃⁻ 来评 估 NO₃⁻ 在水体中的昼夜变化是一种有效手段 (Spiro et al., 1991; Parker et al., 2007; Pellerin et al.,2009; Poulson et al.,2010)。研究表明地表水 体中 δ¹³C_{DIC} 值的昼夜变化为 4.5‰ (Parker et al., 2010)。地下河出口的 δ¹³ C_{DIC} 值受到地下河输入的 δ¹³C_{DIC}组成控制,而溪流中 δ¹³C_{DIC}值则是水气界面 的气体交换、水生植物的光合作用和呼吸作用以及 碳酸盐的溶解与沉淀共同影响平衡的结果。因此控 制溪流中 DIC 昼夜循环的过程会反应在溪流中 δ¹³ CDIC值上。也有研究证明 NO3⁻的双同位素组成存 在昼夜尺度上的变化,其中δ¹⁵N-NO₃⁻值在白天增 加而夜间下降幅度超过 5‰ (Pellerin et al., 2009; Gammons et al., 2011)。地下河出口 δ¹⁵ N-NO₃⁻和 δ¹⁸ O-NO₃⁻ 受到地下河输入的 δ¹⁵ N-NO₃⁻ 和 δ¹⁸ O- NO_3^{-} 控制,溪流中的 δ^{15} N-NO $_3^{-}$ 和 δ^{18} O-NO $_3^{-}$ 受 到多种作用包括 N 的同化作用、硝化作用、反硝化 作用以及外界人为输入的混合影响。因此,可以通 过溪流中 δ¹⁵ N-NO₃⁻ 和 δ¹⁸ O-NO₃⁻ 所携带的信息 来了解其在溪流中的生物地球化学过程。

大量的文献报道了生物地球化学过程的昼夜变 化经常控制岩溶区溪流中 DIC 的昼夜循环,但是每 种过程的相对重要性还没有很清晰,同时,关于控制 NO_3^- 昼夜变化的生物地球化学过程还没有确定。 因此,本文在典型岩溶区小流域出口和溪流中设置 两个监测点,利用 DIC 和 NO_3^- 的浓度, $\delta^{13}C_{DIC}$ 值以 及 $\delta^{15}N$ 值和 $\delta^{18}O$ 值来评估岩溶区溪流中控制 DIC 和 NO_3^- 昼夜变化的生物地球化学过程,估算 DIC 和 NO_3^- 的日变化量,为区域 C、N 循环研究及通量 评价提供科学支撑。

1 研究区概况和研究方法

1.1 研究区概况

研究区溪流位于广西壮族自治区柳州市融安县 大良镇官村,距柳州市约 60km,经度为 109.33°E~ 109.35°E,纬度为24.84°N~24.87°N,海拔约为 160m。研究区地表溪流长约 1.35km,其源头为官 村地下河,地下河从岩溶含水层排出地表后形成地 表溪流,流经雷崖村后汇入融江支流石门河中。研 究工作洗取官村地下河出口(CK)及其下游雷崖村 (LY)两个监测点进行监测(图 1),两点相距大约 1.35km,监测点间溪流坡度较缓(<2m/km),宽约 为 2~5m,河流深度较浅(0.2~0.5m),最深的地方 约为1m,流速较小(0.2m/s),溪流河道中生长着丰 富的黑藻、金鱼藻、苦草等水生植物。研究区为亚热 带季风湿润性气候,多年平均温度为19.7℃,年平 均降雨量为1726mm,存在明显雨季、旱季,雨季为 每年3月至8月,旱季为每年9月至次年2月,其中 雨季降雨量达到全年的90%以上。

研究区在构造上属于新华夏构造体系,由一系 列北北东向压扭性断裂及平缓褶皱组成。主要的构 造形迹有融安一洛崖压扭性断裂,泗顶复背斜、三 皇、寿城、融水向斜。由这些构造所控制的含水岩组 及其分布状况,决定了区内地下水贮存运移及富水 程度。区内出露的地层有寒武系、泥盆系和石炭系。 官村地下河及其地表溪流主要发育在上泥盆统融县 组灰岩(D₃r)并含有白云岩夹层),厚度为 606~ 1202m,岩性为灰岩含白云岩夹层(图 2)。

1.2 研究方法

在官村地下河出口(CK 点)和雷崖监测站(LY



图 1 广西官村溪流采样点分布图(据 Zhang Cheng et al., 2012;)

Fig. 1 Distribution map of sampling sites in Guancun stream of Guangxi (after Zhang Cheng et al. ,2012)

点)设置两个监测点,于2014-07-22~2014-07-24 期间进行监测工作,使用便捷式多参数水质分析仪(德

国 WTW 公司)进行每 15 min 一次的物理化学参数 (pH、T、DO、Spc)的监测工作,精度分别为 0.004 个





pH单位、0.1℃、0.5%和 0.5%。昼夜监测采样工 作每1h采集一次,现场使用碱度计(德国 Merck 公 司) 滴 定 水 体 中 HCO_3^- 离 子 含 量, 精 度 为 0.05mmol/L。水样现场用直径 50mm,孔径为 0.45μm的醋酸纤维脂膜过滤。用清洁的 30mL 高 密度聚乙烯瓶采集水样,采集之前先用水样润洗瓶 子3遍,然后再装取水样。用于测定水体中 NO3⁻ 离子的氮氧同位素,采集水样后,不留气泡,盖紧后 用封口胶密封。用于测定水体溶解无机碳同位素组 $\vec{L}(\delta^{13}C_{DIC})$ 的样品,采样后加入 3~5 滴饱和 HgCl₂ 溶液,盖紧后用封口胶密封。取 600mL 过滤水样储 存于高密度聚乙烯瓶中,用于阴离子和 NH₄+离子 测定。另取过滤水样装于事先用1:1的 HNO3 溶 液清洗过的 50mL 聚乙烯瓶中用于阳离子测定,取 样后立即加入浓硝酸 2~3 滴,调节 pH 值<2,用于 阳离子测定。所有水样采集后立即放人便捷式冰袋 保存,并于12h内运至室内4℃冷藏。Cl⁻、NO₃⁻、 SO4²⁻ 阴离子以及 NH4⁺ 离子采用美国戴安公司 ICS-900 离子色谱仪分析,K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺阳 离子采用 ICP-OES 光谱仪分析 (IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA),测试精度 为 0.01 mg/L。阴阳离子分析误差 < 5%。用 MAT253 与 Gas Bench 连续流同位素质谱仪,利用 磷酸法测试水样溶解无机碳同位素组成(δ^{13} C 以 V-PDB 标准给出),分析误差 < 0.15‰。硝酸盐氮氧 同位素测定用反硝化细菌法,具体为反硝化细菌法 结合痕量气体分析仪(Trace-Gas)/同位素比质谱仪 分析水体硝酸盐氮同位素组成的方法,分析误差 < 0.1‰。阴阳离子和 δ^{13} C_{DIC}测试工作由中国地质科 学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶地质资源环境 监督检测中心完成, δ^{15} N-NO₃⁻和 δ^{18} O-NO₃⁻测试 工作在中国农业科学院环境稳定同位素实验室 完成。

根据现场监测和分析测试得出的水温、pH、 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻和HCO₃⁻等参数,利用WATSPEC软件计算出水体二氧化碳分压(PCO₂)和方解石饱和指数(SIc)(Wigley,1977)。 二氧化碳分压(PCO₂)计算见式(1):

 $PCO_2 = (HCO_3^{-}) (H^+)/K_h K_1$ (1) 式中, $K_h 和 K_1 分別$ 是 $H_2 CO_3 和 CO_2$ 的平衡常数,方 解石饱和指数(SIc)计算见公式(2):

 $SIc = Log(Ca^{2+}) (CO_3^{2-})/Kc$ (2)

式中,Kc为方解石平衡常数。

2 结果

监测采样是按照 1h/次进行,监测期间溪流滞 留时间由 CK 和 LY 点的 DO 值在一天中最大值之 间的时间差计算而来(Bott T L,2006),根据实验数 据,溪流滞留时间约为 2h(图 3)。同时,根据公式 (3):

$$S = v * t \tag{3}$$

式中,S为距离(km),v为速度(m/s),t为时间(s), CK到LY点的长度为1.35km,平均流速为0.2 m/s,可知CK点溪水到LY点的时间约为2h。两 种方法得到的溪流滞留时间近似,可知溪流滞留时 间为2h。



图 3 溪流 DO 滞留时间 Fig. 3 The travel time of DO in stream

监测期间,天气晴朗,无降雨,流量范围为 169.4~259.7 L/s,平均值为202.3 L/s(图4)。研 究区属碳酸盐岩地区,数据显示水体 pH值的范围 为7.348~7.945,因此 DIC 主要为 HCO₃⁻ 离子 (Liu Zaihua et al., 2005)。如图4所示,CK 点中 各物理化学参数昼夜变化很小,主要离子浓度 (Ca²⁺、HCO₃⁻、Mg²⁺、NH₄⁺离子)和温度(T)、电 导率(Spc)、溶解氧(DO)、以及 pH 昼夜变化都小于 10.0%,其中 T 小于 2.0%,pH 和 Spc 都小于 1.0%,表明由于地下河稳定的输入使得 CK 点中物 理化学参数在昼夜循环中比较稳定,而 NO₃⁻离子 以及氮氧同位素变化相对较大,其中 NO₃⁻离子昼 夜变化达到 33.0%, δ^{15} N-NO₃⁻ 昼夜变化达到 42.7%,而 δ^{18} O-NO₃⁻则高达 80.4%。

相反,LY 点各物理化学参数包括 T、pH、Spc、

DO、PCO₂、SIc 以及 Ca²⁺、HCO₃⁻ 离子表现出明显 的有规律的昼夜变化,且表现出两种不同的变化 模式,其中 T、pH、DO 以及 SIc 表现出白天上升夜 间下降的趋势,相反,PCO₂、Spc、Ca²⁺、HCO₃⁻ 离 子则表现出白天下降夜间上升的趋势。而 NO₃⁻ 离子以及氮氧同位素在昼夜尺度上虽存在显著变 化,但其规律性并不像前述指标那样明显,其中 NO₃⁻离子昼夜变化为 31.8%, δ^{15} N-NO₃⁻ 昼夜变 化达到 47.1%,而 δ^{18} O-NO₃⁻ 昼夜变化则高 达 81.8%。

从LY点水化学变化的细节来看,下游LY点 中水温变化范围为 20.7~24.1℃,平均值为 21.7℃,在下午(14:00~15:00)达到最大值,而在 日出前(05:00~07:00)达到最小值,且在夜间波 动很小,基本上保持稳定。pH和DO与水温表现 相似, 白天上升而夜间下降, 其中 DO 在下午 (12:00~14:00)达到最大值,并在(21:00~06:00) 达到最小值并保持稳定状态,其变化范围为 8.0~ 9.2mg/L,平均值为 8.48 mg/L,pH 在下午(12:00 ~14:00)达到最大值,并在(22:00~07:00)达到 最小值并保持稳定状态,其变化范围为 7.784~ 7.945。SIc 的昼夜变化在白天达到最大值 0.78, 而 在夜间达到其最小值 0.38。δ¹³C 在整个昼夜监测 期间总体变化幅度为 0.98%,在白天表现出增加趋 势,在下午(13:00)达到最大值-12.82‰,而后表 现出下降趋势,在夜间达到最小值-13.80%(图 4)。LY 点中 Ca²⁺、HCO₃⁻、Spc 以及计算的 PCO₂ 的波动范围分别为 79.8~93.5 mg/L、253.2~ 298.2 mg/L、449~464 μ s/cm 以及 2138.0×10⁻⁶ ~4265.8 × 10⁻⁶,其平均值分别为 86.1 mg/L、 273.8 mg/L、457.6 μ s/cm 以及 3445.5 $\times 10^{-6}$,且 都表现出明显的与 pH 和 DO 相反的昼夜变化模 式,白天下降而夜间上升,其中 Ca²⁺、HCO₃⁻在下 午(14:00~15:00)达到最小值,而在夜间(03:00 ~05:00)达到最大值,且在夜间波动较小。Spc在 下午(14:00~15:00)达到最小值,而在夜间和清 晨(22:00~08:00)达到其最大值。PCO2在下午 (14:00)达到最小值,而在夜间(03:00~04:00) 达到最大值。NH4⁺离子在 LY 点很多都低于检测 限(<0.002 mg/L), 而 NO₃ 一离子变化范围为 6.9 ~10.1 mg/L,平均值为 9.3 mg/L。δ¹⁵ N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻在整个昼夜监测期间变化范围分别为 4.51‰~8.53‰、1.67‰~9.15‰,其平均值分别为 5. 43%, 4. 20%.



图 4 CK 和 LY 监测点物理化学参数昼夜变化 Fig. 4 Diel variation of physical and chemical parameters at CK and LY sites

1971

水温的昼夜变化可以通过改变水中 CO2或方解 石的溶解度来改变 pH 的日变化,促使依赖于温度 变化的 DO 和 CO2产生昼夜的波动,在夜间当温度 较低时 DO 和 CO2浓度较高,进而影响 NO3⁻离子 的生物作用,从而驱动 NO3⁻的昼夜变化,如影响 NH_4^+ 的氧化速率(Warwick, 1986)。研究区溪流 中的 CO₂含量远高于大气 CO₂含量(图 4),而且溪 流中水温的昼夜变化幅度为2.8℃,因此水温的昼 夜变化可能在一定程度上促进溪流中 CO₂ 的脱气作 用,进而引起溪流中 DIC 的昼夜变化。但是,水温 和 DO 之间表现出显著的正相关关系 ($R^2 = 0.75$, P <0.01),而不是预期的温度较低 DO 浓度较高的负 相关关系,此外,从图 4 中得知 DO 要先于水温达到 最大值,说明水温的昼夜变化并不是驱动 DO 昼夜 波动的主要因素,同时也不是控制溪流中 DIC 和 NO3⁻ 昼夜变化的因素。DO和CO2的昼夜变化一 般受到水生植物、藻类、微生物的光合作用和呼吸作 用的控制(Doctor et al., 2008)。 溪流中 DO 和 PCO_2 表现出明显的负相关关系($R^2 = 0.63$, P <0.01),且 pH 随着 DO 和 CO2的变化而变化(图 4), 表明水生植物的光合作用和呼吸作用是 DO 和 CO2 以及 pH 昼夜变化的控制因素,同时由于 DIC 和 DO 表现出显著的负相关关系 ($R^2 = 0.76$, P <0.01),进而可能控制 DIC 的昼夜循环。另外,也有 研究表明营养物质表现出昼夜变化,尤其是 N 种类 物质响应于生物活动的昼夜变化,则 DO 与 NO₃⁻ 应表现出负相关关系(Odum, 1956; Brick et al., 1996; Hessen et al., 1997; Johnson et al., 2009; Heffernan et al., 2010; Rusjan et al., 2010; Gammons et al., 2011)。但是在研究区溪流中, NO_3^{-} 与 DO 没有表现出相关性(R²=0.02),说明 溪流中 NO₃ 一离子昼夜变化受到水生植物光合作用 和呼吸作用的影响较小,可能是受到其它生物作用 (硝化作用、同化作用以及反硝化作用)或随着时间 和来源变化的上游补给的物理波动的共同影响(下 文将详细讨论)。

3 讨论

3.1 岩溶溪流中 DIC 昼夜变化的控制因素及碳通 量变化

对于岩溶溪流中 DIC 来说,地下河输入是其主要 DIC 来源,因此地下河输入的 δ¹³ C_{DIC} 值可作为溪流中 δ¹³ C_{DIC} 值的初始值,其平均值为-13.71‰。这个值在溪流中可能由于水气界面的水气交换、水

生植物的光合作用和呼吸作用以及碳酸盐矿物沉淀 与溶解的共同影响而发生改变。溪流中的 δ¹³ Cprc 值昼夜变化非常复杂。在白天,当光合作用超过呼 吸作用且 C 源没有限制时,水生植物优先消耗 $^{12}CO_2$,导致 DIC 浓度下降的同时,溪流中 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值 上升(C₃植物富集系数 ε 为 20‰)(Vogel,1993),而 且这个影响被 CO₂脱气作用增强,引起溪流中剩余 DIC 的 δ^{13} C 值一个相对较小的富集(在 20 °C 时富 集系数 ε 为 8.5‰)(Vogel,1993)。相反,呼吸作用 降低 δ¹³C_{DIC} 值,通过增加与当地植被相似的较轻的 生物 CO₂ 同位素值(C₃ 植物的 δ^{13} C 值为 - 20‰ ~ -30%) (Clark et al., 1997; Mook et al., 2000). 理论上 CO₂随后的增加能引起方解石溶解,因而产 生的 DIC 有着富集的 δ^{13} C_{DIC} 值 (δ^{13} C_{CaCO3} 值为 0.4‰),同时提升了CO2向大气的逃逸速率,如果达 到平衡则 δ¹³C_{DIC} 值上升约 1.5‰(Liu Zaihua et al., 1997; Kump et al., 2000)。相反, 在平衡条件下方 解石沉淀很可能引起剩余 DIC 的 δ¹³C_{DIC} 值下降约 0.5‰~1‰,然而对于¹³C来说,在过饱和溪流中, 沉淀比平衡更快,因此这个分馏可以忽略(Mook et al.,2000).

从图 5 中可以看出,与地下河输入相比,在白天 溪流 DIC 浓度下降的同时 δ¹³C_{DIC} 值升高,表明受到 光合作用或 CO₂脱气作用的影响而不是方解石沉淀 的影响。在夜间,如果受到 CO2 脱气作用和方解石 溶解的影响,则溪流中 δ¹³ C_{DIC} 值应该升高,然而溪 流中δ¹³C_{DIC}值表现出下降的趋势,表明溪流中DIC 浓度的增加主要受到呼吸作用的影响。如果溪流中 DIC 浓度受脱气作用的影响,则溪流中 δ^{13} Cpic 值与 地下河出口的δ¹³C_{DIC}值相比在整个监测期间都应 该富集,然而,溪流中 δ¹³ C_{DIC} 值在夜间下降且部分 时间段低于地下河出口的 δ¹³ C_{DIC} 值,说明脱气作用 对溪流中δ¹³C_{DIC}值影响并不大。此外,已有研究表 明夜间 Spc 和 Ca²⁺浓度的增加反应了生态系统呼 吸作用引起碳酸盐岩溶解过程(Cicerone et al., 1999; Liu Zaihua et al., 2008), 研究区溪流中 Ca²⁺ 和 DIC 最大值都出现在夜间,但溪流 SIc 一直处于 饱和状态,且LY监测点的Ca²⁺从未超过地下河输 入的 Ca²⁺值,虽然 DIC 浓度在不断增加,但是 SIc 一直稳定,说明 DIC 增加不是受到碳酸盐岩溶解过 程的影响而是反应了水生生态系统呼吸作用的影 响。这些结果都表明溪流中 DIC 的昼夜变化主要 受到水生光合生物的光合作用和呼吸作用的影响。

溪流中的 DIC 值在整个监测期间都小于地下



图 5 溪流中 \triangle Ca²⁺、 \triangle DIC 以及 \triangle δ ¹³C_{DIC}的变化(\triangle Ca²⁺ = Ca²⁺_{LY} - Ca²⁺_{CK}, \triangle DIC = DIC_{LY} - DIC_{CK}, \triangle δ ¹³C_{DIC} = δ ¹³C_{LY} - δ ¹³C_{CK})

$$\begin{split} \text{Fig. 5} \quad & \text{Changes of } \bigtriangleup Ca^{2+} \checkmark \bigtriangleup \text{DIC } \text{and} \bigtriangleup \delta^{13} \, C_{\text{DIC}} \text{ in stream} \\ & (\bigtriangleup Ca^{2+} = \ Ca^{2+}_{\text{LY}} - \ Ca^{2+}_{\text{CK}} \text{, } \bigtriangleup \text{DIC} = \ \text{DIC}_{\text{LY}} - \ \text{DIC}_{\text{CK}} \text{, } \bigtriangleup \delta^{13} \\ & C_{\text{DIC}} = \delta^{13} \, C_{\text{LY}} - \delta^{13} \, C_{\text{CK}} \text{)} \end{split}$$

河输入的 DIC 值(图 4 和图 5),表明溪流中存在 DIC 的损失。总的 DIC 值损失量可以通过下面的 公式进行计算:

 $F_{DIC-total} = \Sigma [\Delta DIC] * Q * t$ (4) 式中, $F_{DIC-total}$ 表示 DIC 值总损失量(mmol); ΔDIC 表示溪流中每小时 DIC 的损失量($\Delta DIC = DIC_{LY}$ $-DIC_{CK}$)(mmol/L);Q表示流量(L/s);t 表示时间 (s)。经计算,其结果为 5073126 mmol/d。

与地下河输入相比,溪流中的 Ca^{2+} 和 DIC 都表 现出下降的趋势(图 5),表明溪流中发生了 Ca^{2+} 和 DIC 的损失。溪流中 Ca^{2+} 的损失主要受到方解石 沉淀的控制,在方解石溶解中, Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的摩 尔比为 0.5,其中 1mol 的 HCO_3^- 来自大气或土壤 中的 CO_2 ,另 1mol 的 HCO_3^- 来自碳酸盐溶解(公 式 5):

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^{-} = CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O$$

因此可以通过公式(5)中 Ca²⁺与 DIC 的摩尔比 为 0.5 来计算由方解石沉淀引起的 DIC 的损失量, 公式如下:

$$F_{\rm Ca} = \sum [\Delta {\rm Ca}] * {\rm Q} * {\rm t}$$
(6)

(5)

$$F_{\rm DIC-carbonate} = 2F_{\rm Ca} \tag{7}$$

式中, F_{Ca} 和 $F_{DIC-carbonate}$ 表示 Ca^{2+} 和 DIC 的损失量

(mmol); \triangle Ca 表示溪流中每小时 Ca²⁺的损失量 (\triangle Ca = Ca²⁺_{LY} - Ca²⁺_{CK})(mmol/L); Q 表示流量(L/ s); t 表示时间(s)。经计算,由方解石沉淀引起的 Ca²⁺和 DIC 的损失量分别为 2497369 mmol/d 和 4994737 mmol/d。

由上文可知总 DIC 损失量为 5073126 mmol/ d,可知由光合作用吸收的 DIC 损失量,公式如下:

 $F_{\rm DIC-photosynthesis} = F_{\rm DIC-total} - F_{\rm DIC-carbonate}$ (8)

经计算结果为 78388.6 mmol/d,即为 0.94 kgC/d。在岩溶系统中这部分由水生植物光合作用 吸收的无机 C 被转化为有机 C 而埋藏在沉积物中,从而形成一个相对长期稳定的自然 C 汇(Liu Zaihua et al.,2010,2011)。

3.2 溪流中 NO_3^- 昼夜变化的控制因素及 NO_3^--N 通量变化

溪流中水生植物的同化作用显著影响 NO3 一离 子浓度时,在剩余反应物中的 δ^{15} N-NO₃⁻和 δ^{18} O- NO_3^- 会以1:1的比例富集(Granger et al., 2004),同时,如果溪流中发生反硝化作用且 N、O 原 子都来自相同的 NO₃⁻分子,那么在剩余反应物中 的 δ¹⁵ N-NO₃⁻ 和 δ¹⁸ O-NO₃⁻ 会以 2:1 的比例富集 (Kendall et al., 2007)。CK 点 δ^{15} N-NO₃⁻ 和 δ^{18} O-NO₃⁻比例大部分落在 2:1 比例附近(图 6),说明 反硝化作用可能影响着地下河中 NO3⁻的昼夜变 化,可能是由于岩溶地下河属于封闭半封闭系统而 无法与外界大气交换导致 DO 浓度偏低。LY 点 $\delta^{15}N - NO_3^{-} \pi \delta^{18}O - NO_3^{-}$ 比例相对于 CK 点有一 个左偏上的漂移,更偏向于1:1比例范围,说明溪 流中 NO₃⁻ 昼夜变化相对于地下河出口受到同化作 用的影响更大,可能是由于岩溶溪流中生长着丰富 的水生植物而有利于同化作用的发生。虽然与 CK 点对比,LY点中 δ^{15} N-NO₃⁻和 δ^{18} O-NO₃⁻比值 更偏向 1:1,但是 LY 点 δ^{15} N – NO₃⁻ 和 δ^{18} O – NO3⁻比值大部分都落在了1:1和2:1的比例范 围,说明溪流中 NO³离子昼夜变化可能受到同化 作用和反硝化作用的混合影响(图 6),但是由于溪 流中 DO 浓度范围为 8.07~9.22 mg/L,要大于反 硝化作用发生所需溶解氧条件(<6 mg/L) (Gillham et al., 1978),说明溪流受反硝化作用影 响较小。从图 6 中还可以看出 CK 点也有部分时间 段比值接近1:1的比值区域,且LY点也有部分时 间段比值偏高于 1:1 的比值区域,此外 LY Δ^{15} N $-NO_3^{-1}$ 和 $\delta^{18}O - NO_3^{-1}$ 没有表现出相关性 ($R^2 =$ 0.04),说明溪流中 NO3⁻离子可能受到混合源或其 它的生物作用如硝化作用影响(Pellerin et al., 2009)。N的硝化作用在使得 NO₃⁻上升的同时,由 于优先利用¹⁴N,使得溪流中剩余 δ¹⁵N−NH₄⁺急剧 上升,而 δ^{15} N-NO₃⁻则表现出下降的趋势(分馏系 数 ε 为 30‰)(Kendall et al., 2000),因此 CK 点可 能由于部分时段受到硝化作用影响使得 δ¹⁵ N-NO3⁻偏低而导致 8¹⁵ N-NO3⁻和 8¹⁸ O-NO3⁻比值 偏离 2:1 的比值区域。但是随着向下游运移,由于 NH_4^+ 转变为 $NO_3^-, \delta^{15}N - NO_3^-$ 会表现出增长且 向初始 δ^{15} N – NO₃⁻ 值转变的趋势 (Wassenaar, 1995)。溪流中的 NH4⁺ 在监测期间基本上都在下 降而 NO₃⁻离子在大部分时间段都在上升,此外, δ¹⁵N-NO₃⁻绝大部分时间都表现出下降的趋势,且 比较接近 δ¹⁵ N−NO₃⁻ 初始值(图 6),表明溪流中发 生了 N 的硝化过程。LY 点异常点 δ¹⁸ O−NO₃⁻ 偏 高,可达到 9.15‰,且溪流中 NO3⁻离子浓度也偏高 (图 6),说明溪流中可能有不同的氮源(如人畜粪便 和生活污水)影响了溪流中氮氧同位素的比值,此 外,溪流中NO3⁻在CK和LY点NO3⁻之间表现出 一定的线性关系($R^2 = 0.13$, P = 0.05), 说明随着时 间和来源变化的物理过程可能对溪流中 NO3 一离子 的昼夜变化有一定的影响。N的同化作用使得溪 流中 δ¹⁵ N − NO₃⁻ 上升而 NO₃⁻ 下降 (Kendall et al.,2000),溪流中 NO3⁻离子主要在下午(12:00 $\sim 18:00$)表现出 NO₃⁻下降的趋势,但是 δ^{15} N-NO3⁻并没有表现出上升趋势(图7和图8),可能是 由于 N 的硝化作用覆盖了 N 的同化作用的影响,同





时,从图 7 中可以看出 NO₃⁻的增长量大于其损失量,说明溪流中 NO₃⁻的昼夜变化可能主要受到 N 的硝化作用的影响。



图 7 LY 点 Δ NO₃⁻和 Δ NH₄⁺的变化(Δ NO₃⁻= NO₃⁻_{LY} - NO₃⁻_{CK}, Δ NH₄⁺ = NH₄⁺_{LY} - NH₄⁺_{CK}) Fig. 7 Changes of Δ NO₃⁻ and Δ NH₄⁺ in LY site (Δ NO₃⁻ = NO₃⁻_{LY} - NO₃⁻_{CK}, Δ NH₄⁺ = NH₄⁺_{LY} - NH₄⁺_{CK})



$$= \delta^{15} N - NO_{3 LY} - \delta^{15} N - NO_{3 CK})$$

Fig. 8 Changes of $\delta^{15} N - NO_{3}^{-}$ in LY site
 $\Delta \delta^{15} N - NO_{2}^{-} = \delta^{15} N - NO_{3 V} - \delta^{15} N - NO_{3 CK})$

溪流中总的 NO₃⁻变化量可以通过下面的公式 进行计算:

$$F_{\mathrm{NO}_{3}^{-}} = \sum \left[\left| \pm \Delta \mathrm{NO}_{3}^{-} \right| \right] * \mathbf{Q} * \mathbf{t} \qquad (9)$$

式中, $F_{NO_3}^{-}$ 表示 NO₃⁻值的变化量(mmol),其中+ $\triangle NO_3^{-}$ 表示 溪 流 中 每 小 时 NO₃⁻ 的 增 长 量 ($\triangle NO_3^{-} = NO_{3LY}^{-} - NO_{3CK}^{-} > 0$), $- \triangle NO_3^{-}$ 表示 溪流中每小时 NO₃⁻的损失量($\triangle NO_3^{-} = NO_{3LY}^{-} - NO_{3CK}^{-} < 0$)(mmol/L);Q表示流量(L/s);t 表示时 间(s)。经计算得出结果,NO₃⁻的损失量为 29931.9 mmol/d,增长量为148342.2 mmol/d。因 此,监测期间 NO₃⁻的变化量为118410.2 mmol/d, 代表着溪流输出 NO₃⁻-N 的量为1.66 kg/d。

在监测期间,溪流中主要发生了 NO₃⁻ 的增长 过程,增长量为 2.08 kgN/d,说明溪流中 NO₃⁻ 离 子昼夜变化可能主要受到硝化作用的影响。但是由 于在岩溶区富碳富钙的溪流中,有利于水生植物的 生长,因此促进了 NO₃⁻ 的同化作用的发生,使得溪 流中个别时间段发生了 NO₃⁻ 的损失过程,损失量 为 0.42 kgN/d,从而减少溪流输出 NO₃⁻ - N 的 量,说明岩溶区溪流中 NO₃⁻ 的生物地球化学过程 可以在昼夜尺度上影响改善水质。

4 结论

(1)通过对溪流中 DIC 和 NO₃⁻生物地球化学 过程的监测,发现地下河出口中各物理化学参数 (T、Spc、DO、pH、PCO₂)和主要离子(Ca²⁺、 HCO₃⁻、Mg²⁺、NH₄⁺离子)都没有表现出昼夜变 化,而溪流中 Ca²⁺、DIC 以及 PCO₂表现出白天下降 夜间上升的昼夜变化,且与 DO 和 pH 表现出明显 的负相关关系,说明溪流中 DO、PCO₂以及 pH 的昼 夜变化主要受到水生植物代谢的控制,进而可能控 制 DIC 的昼夜变化。

(2)溪流中 DIC 的昼夜变化主要受到水生植物 的光合作用和呼吸作用的控制,相对地下河输入,在 白天,溪流中 DIC 浓度下降,δ¹³ C_{DIC} 值上升,说明是 光合作用控制着溪流中 DIC 的变化,在夜间,DIC 浓度上升,δ¹³ C_{DIC} 值则表现出下降的趋势,同时方解 石一直处于饱和状态,说明是呼吸作用控制着 DIC 的变化而不是方解石溶解。岩溶区溪流中由于光合 作用吸收而流失 0.94 kgN/d,这部分流失的 C 则被 转化为有机 C 而被埋藏在沉积物中形成相对长期 稳定的自然 C 汇。

(3)溪流中 NO₃⁻离子主要受到 N 的硝化作用 影响,但可能也受到同化作用和混合源(如人畜粪便 和生活污水)的影响,通过质量平衡计算 NO₃⁻离子 日变化量得知,溪流中 NO₃⁻在夜间和上午时间段 发生了 NO₃⁻ - N 的增长过程,增长量为 2.08 kgN/d,但在同一天内下午时间段(12:00~ 18:00)发生了 NO₃⁻ - N 的损失过程,损失量为 0.42 kgN/d,因此使得溪流输出 NO₃⁻ - N 的量为 1.66 kgN/d,说明在监测期间溪流中 NO₃⁻离子昼 夜变化可能主要受到硝化作用的影响,同时由于岩 溶区溪流富碳富钙的特点,有利于水生植物的生长, 从而促使 NO₃⁻同化作用的发生,说明岩溶区溪流 NO₃⁻的生物地球化学过程可能在昼夜尺度上改变 水质。

致谢:感谢责任编辑和审稿专家提出的宝贵修 改意见,以及刘文、莫雪在采样和实验阶段的帮助!

References

- Bott T L. 2006. Methods in Stream Ecology. San Diego, California: Academic Press, Chapter 28: 663~690.
- Brick C M, Moore J N. 1996. Diel variations of trace mentals in the upper Clark Fork River, Montana. Environmental Science & Technol, 30(6): 1953~1960.
- Cicerone D S, Stewart A J, Roh Y. 1999. Diel cycles in calcite production and dissolution in a eutrophic basin. Environmental Chemistry, 18(10): 2169~2177.
- Clark I, Fritz P. 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology, Boca Raton: Lewis Publishers, 328.
- de Montety V, Martin J B, Cohen M J, Foster C, Kurz M J. 2011. Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river. Chemical Geology, 283(1~2): 31~43.
- Doctor D H, Kendall C, Sebestyen S D, Shanley, J B. Ohte N, Boyer E W. 2008. Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream. Hydrological Processes, 22(14): 2410~2423.
- Drysdale R, Lucas S, Carthew K. 2003. The influence of diurnal temperatures on the hydrochemistry of a tufa-depositing stream. Hydrological Processes, 17(17): 3421~3441.
- Gammons C H, Babcock J N, Parker S R, Poulson S R. 2011. Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage. Chemical Geology, 283(1~2): 44~ 55.
- Gillham R W, Cherry J A. 1978. Field evidence of denitrification in shallow ground water flow systems. Water Pollut. Res. Can, 13(1): 53~71.
- Granger J, Sigman D M, Needoba J A, Harrison, P J. 2004. Coupled nitrogen and oxygen isotope fractionation of nitrate during assimilation by cultures of marine phytoplankton. Limnology and Oceanography, 49(5): 1763~1773.
- Harris S H, Smith R L. 2009. In site measurements of microbiallycatalyzed nitrification and nitrate reduction rates in an ephemeral drainage channel receiving water from coalbed natural gas discharge, Powder River basin, Wyoming, USA. Chemical Geology. 267(1): 77~84.
- Heffernan J B, Cohen M J, Frazer T K, Thomas R G, Rayfield T J, Gulley J, Martin J B, Delfino, J J, Graham W D. 2010. Hydrologic and biotic influences on nitrate removal in a subtropical spring-fed river. Limnology and Oceanography, 55 (1): 249~263.

- Hessen D O, Henriksen A, Smelhus A M. 1997. Seasonal fluctuations and diurnal oscillations in nitrate of a heathland brook. Water Research, 31(7): 1813~1817.
- Holloway J A M, Dahlgren R A. 2001. Seasonal and event-scale variations in solute chemistry for four Sierra Nevada catchments. Journal of Hydrology, 2001, 250(1): 106~121.
- Johnson L T, Tank J L. 2009. Diurnal variations in dissolved organic matter and ammonium uptake in six open-canopy streams. Journal of the North American Benthological Society, 28(3): 694~708.
- Kendall C, Aravena R. 2000. In Environmental Tracers in Subsurface Hydrology, New York: Herczeg Springer Science Business Media, 261~297.
- Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2: 375~449.
- Kump L R, Brantley S L, Arthur M A. 2000. Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. Annual Review of Earth and Planetary Science, 28(1): 611~667.
- Liu Zaihua, Dreybrodt W. 1997. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O +CO₂→H⁺ + HCO₃⁻. Geochimica et Cosmochimca Acta, 61 (14): 2879~2889.
- Liu Zaihua, Yuan Daoxian. 2000. Features of geochemical variations in typical epikarst systems of China and their environmental significance. Geological Review, 46(3): 324~327. (in Chinese with English abstract).
- Liu Zaihua, Dreybrodt W, Han jun, Li Huaju. 2005. Equilibrium chemistry of the CaCO₃-CO₂-H₂ O system and discussions. Carsologica sinica, 25(4): 335~340. (in Chinese with English abstract).
- Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, Liao changjun, Li huaju, Wang jinliang, Wu kongyun. 2006. Diurnal variations of hydrochemistry in a travertine-depositing stream atBaishuitai, Yunnan, SW China. Aquatic Geochemistry, 12(2): 103~121.
- Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, Wang Jinliang. 2007. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: soil CO 2 and dilution effects. Journal of Hydrology, 337(1): 207~223.
- Liu Zaihua, Liu Xiangling, Liao Changjun. 2008. 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 physicochemistry of water. Environmental Geology, 55(6): 1159 ~1168.
- Liu Zaihua, Dreybrodt W, Wang Haijing. 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 Zaihua, Dreybrodt W, Liu Huan. 2011. Atmospheric CO2 sink: Silicate weathering or carbonate weathering. Quaternary sciences, 31 (3): 426 \sim 430. (in Chinese with English abstract).
- Mook W G, de Vries J J. 2000, Environmental isotopes in the hydrological cycle-principles and applications. Technical Documents in Hydrology No. 39, UNESCO/IAEA, Paris.
- Nimick D A, Cleasby T E, McClesky R B. 2005. Seasonality of diel cycles of dissolved trace metal concentrations in a Rocky Mountain Stream. Environmental Geology, 47(5): 603~614.
- Nimick D A, Gammons C H, Parker S R. 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: a review. Chemical Geology, 283(1~2): 3~17.
- Odum H T. 1956. Primary production in flowing waters. Limnol. Oceanogr, 1(2): 102~117.
- Parker S R, Poulson S R, Gammons C H, Degrandpre M D. 2005. Biogeochemical controls on diel cycling of stable isotopes of dissolved O2 and dissolved inorganic carbon in the Big Hole River, Montana. Environmental Science Technology, 39(18): 7134~7140.
- Parker S R, Gammons C H, Poulson S R, Degrandpre M D. 2007. Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upperClark Fork River, Montana, USA. Applied Geochemistry, 22(7): 1329~1343.
- Parker S R, Gammons C H, Poulson S R, Degrandpre M D, Weyer C L, Smith M G, Babcock J N, Oba Y. 2010. Diel behavior of stable isotopes of dissolved oxygen and dissolved inorganic carbon in rivers over a range of trophic conditions, and in a mesocosm experiment. Chemical Geology, 269(1~2): 22~32.
- Pellerin B A, Downing B D, Kendall C. 2009. Assessing the sources and magnitude of diurnal nitrate variability in the San Joaquin River (California) with an in situ optical nitrate sensor and dual nitrate isotopes. Freshwater Biology, 54(2): 376~387.
- Poulson S R, Sullivan A B. 2010. Assessment of diel chemical and isotopic techniques to investigate biogeochemical cycles in the upperKlamath River, Oregon, USA. Chemical Geology, 269(1 ~2): 3~11.
- Rusjan S Mikoš M. Seasonal variability of diurnal in-stream nitrate concentration oscillations under hydrologically stable conditions. Biogeochemistry, 2010, 97(2): 123~140.
- Scholefield D, Le Goff T, Braven J, Ebdon L, Long T, Butler M. 2005. Concerted diurnal patterns in riverine nutrient concentrations and physical conditions. Science of the Total Environment, 344(1): 201~210.
- Schulz M, Köhler J. 2006. A simple model of phosphorus retention evoked by submerged macrophytes in lowland rivers. Hydrobiologia, 563(1): 521~525.
- Spiro B, Pentecost A. 1991. One day in the life of a stream a diurnal inorganic carbon mass balance for travertine-depositing stream (Waterfall Beck, Yorkshire). Geomicrobiology Journal, 9(1): 1~11.

- Vogel J C. 1993. Stable Isotopes and Plant Carbon-Water Relations. San Diego, California: Academic Press, 29~38.
- Warwick J J. 1986. Diel variation of in-stream nitrification. Water Research, 20(10): 1325~1332.
- Wassenaar L I. 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of 15 N and 18 O in NO₃⁻. Applied Geochemistry, 10(4): 391~405.
- Wigley T M L. 1977. WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions. Norwich: Geo Abstracts for the British Geomorphological Research Group, 1~49.
- Wilcock R J, Chapra S C. 2005. Diel changes of inorganic chemistry in a macrophyte dominated, softwater stream. Marine and Freshwater Research. 56(8): 1165 ~1174.
- Williams B C H, Davies J, Pickmere S. 1982. The dynamics of growth, the effects of changing area and nitrate uptake by watercress nasturtium oficinale R. Br. in aNew Zealand stream. Journal of Applied Ecology, 99(3): 207~214.
- Zhang Cheng, Wang Jinliang, Pu Junbing, Yan Jun. 2012.

Bicarbonate daily variations in a karst river: the carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis. Acta Geologica Sinica (English Edition), 86(4): 973~979.

Zhang Cheng, Wang Jinliang, Xie Yunqiu, Wang Song. 2013. Hydrochemical daily variations in a karst lake of HuiXian wetland of GuiLin and their influencing factors. Geological Review, 59 (6): 1235 ~ 1241. (in Chinese with English abstract).

参考文献

- 刘再华,袁道先. 2000. 中国典型岩溶系统的地球化学动态特征及 其环境意义. 地质论评,46(3): 324~327.
- 刘再华, Dreybrodt W, 韩军, 李华举. 2005. CaCO₃-CO₂-H₂O 岩溶 系统的平衡化学及其分析.中国岩溶, 24(1): 1~13.
- 刘再华, Dreybrodt W, 刘洹. 2011. 大气 CO₂汇:硅酸盐风化还是 碳酸盐风化的贡献. 第四纪研究, 31(3): 426~430.
- 章程,汪进良,谢运球,王松. 2013. 桂林会仙岩溶湿地水化学昼夜 动态变化及其影响因素. 地质论评,59(6): 1235~1241.

Biogeochemical Controls on Daily Cycling of DIC and NO₃⁻ of Guancun Karst Stream in Guangxi

ZHANG Tao^{1,2)}, PU Junbing²⁾, YUAN Daoxian^{1,2)}, LI Jianhong^{1,2)}

1) Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources/Guangxi;

Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences;

International Research Center on Karst Under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi, 541004, China;

2) School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract

In order to understand the biogeochemical process of controlling daily cycling of DIC and NO_3^- , and their daily variation in a karst stream, this paper installed two monitoring sites including subterranean river outlet (CK) and surface creek mouth (LY) in Guancun stream, which are located at Guancun Village and Leiya Village, Daliang Township, Rong'an County of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China, to carried out a diurnal monitoring and sampling work by high time-resolution for two days for physical and chemical parameters, N and C isotopes ($\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{15}N-NO_3^{-1}$ and $\delta^{18}O-NO_3^{-1}$) in water. Research results revealed physical and chemical parameters in CK site were stable basically, while Ca2+ , DIC and PCO2 in LY site showed apparent diurnal variations, i. e. increased during the daytime and decreased at night, and showed a significant negative correlation with DO and pH. Compared to CK site, photosynthesis led to the decline of DIC and the increased of $\delta^{13}C_{\text{DIC}}$ during the day, while respiration caused the increased of DIC and the decline of $\delta^{^{13}}C_{_{DIC}}$ in LY site which was even lower than $\delta^{^{13}}C_{_{DIC}}$ in CK site. NH_4^{+} of stream decreased basically and NO3⁻ increased at night and morning during monitoring, while 8¹⁵N-NO3⁻ showed a downward trend and relatively close to the initial value of δ^{15} N-NO₃⁻, and NO₃⁻ appeared decline trend at afternoon. Results indicate that photosynthesis and respiration of aquatic plants control daily cycling of DIC in stream, and it was calculated through the mass balance equation knowing that the amount of inorganic carbon converted to organic carbon by photosynthesis was 0.94kgC/d, which could form a relative long-term stable carbon sink. Stream water was influenced mainly by nitrification at night and morning, which the amount of growth was 2.08 kgN/d, however stream water was influenced by assimilation at afternoon, which the amount of losing was 0.42 kgN/d. The output amount of stream's NO_3^{-} -N was 1.66 kgN/d, showing that it was conducive to the growth of aquatic photosynthetic organisms, and could promote the occurrence of N assimilation in karst streams with carbon-rich and calcium-rich. Thereby, this processes also reduced the output amount of inorganic N, indicating that water quality may be changed by the biogeochemical processes of nitrogen at diurnal scale.

Key words: DIC; NO₃⁻; diurnal variation; biogeochemical processes; organic carbon; NO₃⁻-N; Guancun stream