科学通报 2015 年 第 60 卷 第 9 期: 847 ~ 856
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

共和盆地更尕海湖泊现代水环境与碳酸盐碳氧同位素组成变化

金彦香, 强明瑞*, 刘英英, 李渊, 李昊, 李丰山

兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000
* 联系人, E-mail: mrqiang@lzu.edu.cn

2014-09-18 收稿, 2014-10-14 接受, 2015-02-13 网络版发表
国家自然科学基金(41271219)、国家重点基础研究发展计划(2012CB956102)、高等学校博士学科点专项科研基金(20130211110035)和兰州大学中央高校基本科研业务费专项(lzujbky-2014-259, lzujbky-2014-261)资助

摘要 通过分析更尕海轮藻碳酸盐结壳、软体动物壳体等碳氧同位素的季节变化, 结合湖水溶解无机碳(DIC)碳同位素($\delta^{13}C_{DIC}$)和湖水氧同位素($\delta^{18}O_{Lake}$), 探讨其与现代湖泊水体环境的关系. 结果表明, 5~8月, 轮藻植物生长速率约为5~6 cm/月; 期间, 沉水植物强烈的光合作用和碳酸盐的析出导致湖水pH升高, 同时湖水DIC和Ca^{2+}含量显著下降. 结合流域水体氧同位素、气温和降水量等观测资料, 指出更尕海湖泊水位季节变化是区域降水量与蒸发作用平衡的结果; 湖水氧同位素组成主要受入湖水氧同位素组成、湖泊内蒸发过程和降水量等的影响. 软体动物壳体氧、碳同位素组成可分别代表$\delta^{18}O_{Lake}$与$\delta^{13}C_{DIC}$的年际变化. 然而, 轮藻结壳氧同位素与$\delta^{18}O_{Lake}$之间非平衡分馏效应显著, 有待于进一步开展工作.

关键词
碳酸盐
稳定同位素
轮藻结壳
软体动物壳体
水体环境

湖泊沉积碳酸盐稳定同位素作为古气候重建的代用指标得到了广泛的应用, 在解译湖泊古水文、初级生产力、水汽来源、有效湿度, 甚至区域气温变化、有效湿度等方面显示了良好的效果[1,2]. 然而, 湖泊沉积碳酸盐稳定同位素的气候意义仍需进一步的理解. 建立现代湖泊水体同位素、理化参数与自生碳酸盐同位素变化的关系, 有助于合理评价湖泊碳酸盐稳定同位素古气候环境变化的指示意义或潜力.

轮藻作为一种大型沉水植物, 其碳酸盐结壳是湖泊自生碳酸盐的重要组成部分, 是古气候重建的良好信息载体[3~5]. 碱性淡水湖泊中轮藻碳酸盐结壳产出量相对较大[6,7], 地理分布范围较广[8~10], 保存较为完整[11], 在古气候重建工作中具有重要的学术价值[12,13]. 近年来, 众多学者运用轮藻碳酸盐结壳、钙化藏卵器等的碳氧同位素, 针对湖泊水文平衡状况[14]、水文过程与水化学、区域降水量或气温变化和水汽来源[15,16]等方面开展了大量的研究工作.

研究轮藻结壳稳定同位素与现代湖泊水体环境的关系有助于解释湖泊沉积中自生碳酸盐同位素的变化[17]. 然而, 有关轮藻现代过程的研究并不多见, 相关报道主要来自爱尔兰、英国和波兰等地[18~21], 类似的研究国内尚未开展. 已有研究指出温度、地下水组成是影响轮藻结壳稳定同位素变化的主要因素[19]; 轮藻结壳碳同位素与湖水溶解无机碳(DIC)碳同位素($\delta^{13}C_{DIC}$)呈正相关[17]. Pentecost等人[21]进一步指出, 不同属种的轮藻结壳同位素与周围水体氧同位素、DIC碳同位素之间存在不同程度的非平衡分馏. 已经开展的工作主要针对轮藻植物生长过程、结壳钙化机制与同位素分馏过程等, 而湖泊内非气候因子对轮藻结壳同位素变化的贡献或影响程度尚未很好地理解.

本文通过考察更尕海湖泊不同沉水植物分布区水体理化参数的变化, 结合监测期内气温、降水量和

引用格式: 金彦香, 强明瑞, 刘英英, 等. 共和盆地更尕海湖泊现代水环境与碳酸盐碳氧同位素组成变化. 科学通报, 2015, 60: 847–856
Jin Y X, Qiang M R, Liu Y Y, et al. Variations in carbon and oxygen isotopes of carbonate and water environments: A case study from Genggahai Lake, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 847–856, doi: 10.1360/N972014-00749

湖泊水位等的变化, 探讨湖泊自生碳酸盐同位素与湖泊水体环境的关系, 从而为利用湖泊沉积碳酸盐同位素重建过去环境变化提供科学依据.

1 研究区概况

共和盆地位于青藏高原东北部, 平均海拔约3000 m, 为高寒干旱、半干旱大陆性气候(图1(a)). 1957~2000年, 共和气象台站记录的年平均气温为3.7℃, 平均降水量为300 mm, 潜在蒸发量高达1528~1937 mm. 更尕海位于共和盆地中部, 为一草型浅水湖泊. 地下水是湖泊的主要补给水源. 更尕海湖面海拔2860 m, 现代水域面积约2.0 km^2, 最大水深约1.8 m, 矿化度1 g/L, pH为9.2±0.5. 湖泊结冰期一般为当年11月份末至次年3月份中旬. 更尕海中龙须眼子菜(*Potamogeton pectinatus*)、狐尾藻(*Myriophyllum spicatum*)和轮藻(*Chara* spp.)等沉水植物生长茂盛, 且伴生有腹足类软体动物[22]. 湖泊东南部有大片芦苇生长(图1(b)).

2 材料与方法

2.1 数据、样品采集

自2012年5月12日以来, 按月采集夏季更尕海湖泊水深约20 cm处水样, 同时采集流域内泉水和沙珠玉河水等表层水体样品. 采集轮藻植株及附着其生长的软体动物壳体样品. 利用YSI水质分析仪现场测定表层水体的理化性质, 包括温度(T)、溶解氧(DO)、酸碱度(pH)和电导率(C)等.

水样采集时分成2份, 分别装入500 mL聚乙烯塑料瓶中, 用封口膜将瓶盖密封, 以A, B标识. A样中加入一滴$HgCl_2$溶液, 用于后期$\delta^{13}C_{DIC}$的测定; B样中不添加任何试剂, 用于后期DIC含量、离子含量和氢氧同位素等的测定.

2013年5~8月, 在更尕海湖泊轮藻植物分布区定点测量轮藻植物的生长速率. 将标识杆顶端距轮藻植物顶端的长度记为h(图2). 前后2次测量的差值, 即为这一个月内轮藻植物的生长量.

将Dipper-log温度-水位记录仪放置在湖底, 用于定位监测湖泊温度和水位的变化, 数据采集时间间隔为2 h, 时间覆盖范围为2013年5月27日至10月1日, 水位测量误差为±15 mm. 结合共和气象台站观测资料, 利用Yang等人[23]修正的蒸发量计算公式, 计算了研究区的日平均蒸发量(以下简称蒸发量). 研究区日平均最高温度、最低温度、平均温度、降水、相对湿度、日照时数和平均风速等资料来自国家气象数据共享中心"中国地面气候资料日值数据集".

2.2 实验分析

水样经过滤(0.45 μm玻璃纤维滤膜)后进行实验. A样中加入4 mL饱和$BaCl_2$溶液, 以生成$BaCO_3$沉淀, 静置后虹吸上层清液, 放置在恒温干燥箱中, 30℃低温干燥, 研磨均匀后称取适量用于测定$\delta^{13}C_{DIC}$.

轮藻植株样品用去离子水清洗, 用10%NaClO溶液浸泡3 h去除有机质, 再用去离子水清洗. 清洗后的样品经恒温干燥箱30℃低温干燥. 研磨均匀后称取适量待测.

用毛刷清洁软体动物壳体(西伯利亚小旋螺), 再用10%NaClO溶液浸泡24 h. 用去离子水反复清洗壳体后, 置入干燥箱内30℃低温干燥. 研磨均匀后称取适量待测.

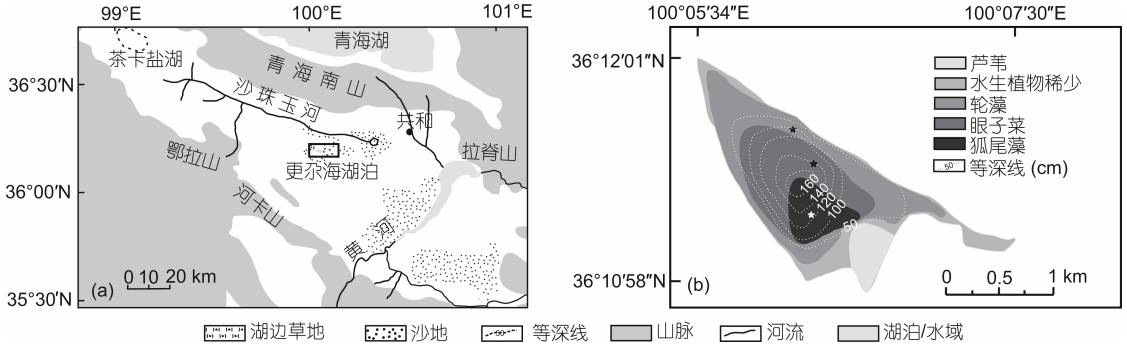


图 1 研究区概况. (a) 共和盆地自然地理概况; (b) 更尕海湖泊现代水生植物分布; 五角星所示为样品采集点

Figure 1 Settings and location of the study area. (a) Physical environment of the Gonghe Basin; (b) spatial distribution of modern aquatic vegetation in Genggahai Lake. The five-pointed star shows the sampling sites

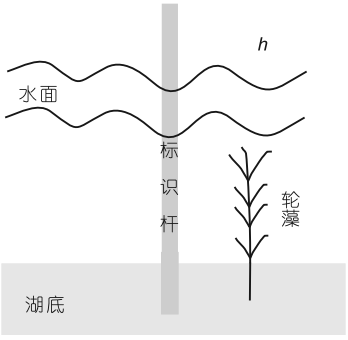


图 2 现代轮藻植物生长速率测量示意图

Figure 2 The simple device for measurements of the growth rate of *Chara* spp.

湖水DIC含量采用酸碱指示剂滴定的方法测定; Ca^{2+}含量采用ICS-2000离子色谱仪测定. 水体DIC、轮藻结壳和软体动物壳体的碳、氧同位素采用Thermal-Finnigen公司生产的MAT-253型同位素气体质谱仪与微量碳酸盐进样器(Kiel IV)联用进行测试. 结果采用PDB标准表示. 样品δ^{13}C和δ^{18}O的分析精度分别为±0.03‰与±0.05‰. 水的氢氧同位素测量采用液态水同位素分析仪, 结果采用SMOW标准表示, δ^{18}O和δD的分析精度分别为±0.1‰和±0.3‰(结果见表1). 以上测试均在兰州大学西部环境教育部重点实验室完成.

3 结果与讨论

3.1 湖泊水化学季节变化

2013年5月26日, 6月27日, 7月29日, 8月28日, 在同一地点测得标识杆顶端与轮藻植物顶端的距离分别为48, 42, 36和32 cm. 测量结果显示, 现代轮藻植物5~8月的生长速率为5~6 cm/月, 与其他地区的监测结果相似[20,24].

更尕海湖泊夏季水体理化参数变化如图S1所示. 2012年湖水温度自夏初开始逐渐上升, 7~8月出现最

表 1 2012 和 2013 年夏季更尕海及流域水体氢氧同位素组成

Table 1 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of surface water from Genggahai Lake and water bodies in its drainage area in summers of 2012 and 2013

采集时间	δD(‰)	δ^{18}O(‰)	样品类型	采集时间	δD(‰)	δ^{18}O(‰)	样品类型
2012-05-12	–32.1	–3.3	夏季湖水	2012-06-16	–61.3	–10.5	夏季泉水
2012-05-12	–32.4	–3.2	夏季湖水	2012-07-29	–66.9	–10.3	夏季泉水
2012-05-12	–32.2	–3.5	夏季湖水	2012-10-01	–66.1	–10.2	夏季泉水
2012-05-12	–32	–3.3	夏季湖水	2013-05-27	–23.2	–1.5	夏季湖水
2012-05-12	–31.6	–3.3	夏季湖水	2013-05-27	–22.8	–1.3	夏季湖水
2012-05-12	–31.3	–3.2	夏季湖水	2013-05-27	–16.7	–0.5	夏季湖水
2012-05-12	–30.9	–3.2	夏季湖水	2013-06-26	–18	–0.8	夏季湖水
2012-05-12	–31.9	–3.2	夏季湖水	2013-06-26	–9	1	夏季湖水
2012-05-12	–30.1	–2.7	夏季湖水	2013-06-26	–12.5	0.5	夏季湖水
2012-05-12	–31.8	–3	夏季湖水	2013-07-29	–18	–1.1	夏季湖水
2012-05-12	–33.5	–3.5	夏季湖水	2013-07-29	–14.7	–0.2	夏季湖水
2012-06-16	–23	–2.1	夏季湖水	2013-07-29	–9.8	0.5	夏季湖水
2012-06-16	–23	–3	夏季湖水	2013-08-27	–18.3	–1.1	夏季湖水
2012-06-16	–23.3	–2.9	夏季湖水	2013-10-01	–14.2	–0.2	夏季湖水
2012-06-16	–17	–2.1	夏季湖水	2013-10-01	–0.3	2.4	夏季湖水
2012-07-29	–19.3	–1	夏季湖水	2013-10-01	–9.7	0.6	夏季湖水
2012-07-29	–21.4	–1.5	夏季湖水	2013-05-27	–51.6	–6.9	夏季河水
2012-10-01	–24.9	–1.9	夏季湖水	2013-06-27	–47.5	–5.9	夏季河水
2012-10-01	–21.9	–2	夏季湖水	2013-07-29	–49.4	–6.7	夏季河水
2012-10-01	–26.7	–2.5	夏季湖水	2013-05-27	–69	–10.7	夏季泉水
2012-05-12	–57.2	–7.5	夏季河水	2013-06-27	–67.7	–10.3	夏季泉水
2012-06-16	–61.3	–8.7	夏季河水	2013-07-29	–66.4	–10.2	夏季泉水
2012-07-29	–53.3	–7.6	夏季河水	2013-08-27	–68	–10.4	夏季泉水
2012-05-12	–64.5	–9.5	夏季泉水	2013-10-01	–66.4	–9.9	夏季泉水

高温, 10月降至夏初的温度; 湖水pH, DO从夏初开始逐渐升高, 7~8月达到最大值, 夏末略有降低. 湖水DIC含量呈现与温度相反的变化趋势, 自夏初开始逐渐减少, 7~8月达到最小值, 夏末略有增加. 不同植物分布区湖水电导率波动均较小(图S1(a)~(e)). 然而, 湖水Ca^{2+}含量随植物分布的变化表现出不同的趋势, 夏季轮藻植物分布区湖水Ca^{2+}含量逐渐减少, 并且达到最小值, 夏末有所增加, 甚至超过夏初Ca^{2+}含量; 眼子菜、狐尾藻植物分布区Ca^{2+}含量季节性波动较小(图S1(f)). 由于数据采集时天气状况的影响, 除湖水温度外, 2013年水体理化参数变化趋势与2012年大体一致.

沉水植物光合作用随着湖泊水体温度的升高逐渐增强, 在消耗湖泊水体中CO_2的同时, 向湖水中释放O_2(式1), 使得湖水DO增加(图S1(d)).

$$CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2, \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+, \quad (2)$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_2 + OH^-. \quad (3)$$

由于湖水CO_2分压降低, 碳酸盐得以快速沉淀, 导致湖水中DIC与Ca^{2+}含量减少(图S1(e)和(f)). 随着水体中CO_2的减少, 一方面水体中的HCO_3^-减少, H^+含量减少(式(2)); 此外, 沉水植物细胞周质碳酸酐酶能够将HCO_3^-转化成CO_2, 并且吸收CO_2, 这使得湖水中形成较多的OH^-(式(3)), 从而导致pH的升高[25]. 湖水电导率的季节性波动较小, 主要与溶解在水体中的离子种类、浓度和水温等因素有关[26,27]. 从年际变化来看, 2012年湖水电导率、DO、pH基本上较2013年低, DIC与Ca^{2+}含量整体上较2013年高(图S1(b)~(f)), 这可能与2012年较低的温度有关(图3(a6)和(b6)).

值得注意的是, 眼子菜、狐尾藻植物分布区Ca^{2+}含量季节性波动较小(图S1(f)). 与沉水维管束植物(眼子菜、狐尾藻)相比, 轮藻具有较高的光合作用速率和较低的呼吸作用速率, 对HCO_3^-的竞争能力较强, 更易于形成碳酸盐沉淀[28]. 此外可能与眼子菜、狐尾藻分布于湖泊南部、西南部, 距湖泊的主要补给水源较远, 水体交换较弱有关.

前已述及, 轮藻植株顶部5 cm部分可以代表近一个月内轮藻植物的生长量, 同时轮藻碳酸盐结壳富集量较大. 因此, 重点探讨轮藻植物分布区水体环境的变化, 同时采集轮藻植株顶部5 cm部分, 考察其碳酸盐结壳同位素的季节变化.

3.2 更尕海、流域水体氢氧同位素组成

2013年夏季, 更尕海湖泊水温和水位变化范围分别为10.5~18.9 ℃和0.7~0.9 m; 平均值分别为15.3 ℃和0.8 m; 水温最大值和最小值分别出现在8月23日和9月28日; 湖泊水位最大值出现在9月12日, 6月中、下旬水位均较低, 基本保持在0.8 m左右(图3(b6), (b7)). 相关分析表明, 湖泊水位与湖泊水温及大气温度之间均存在显著负相关, 相关系数(r)分别为–0.5(P<0.01)和–0.8(P<0.01), 与相对湿度之间存在一定程度的正相关, 相关系数(r)为0.2(P<0.05); 湖泊水温与大气温度之间存在显著正相关, 相关系数为0.7(P<0.01). 更尕海现代水文过程调查显示, 湖泊无直接径流输入, 主要靠地下水、大气降水补给. 湖水输出主要包括地下水渗透和蒸发损耗. 因此, 更尕海湖泊水位波动是区域降水量和蒸发过程平衡的结果.

与流域泉水与沙珠玉河水氧同位素相比, 更尕海湖水氧同位素($\delta^{18}O_{Lake}$)明显偏正(图4), 反映了地下水注入湖泊后由于蒸发作用的影响同位素偏正[29,30]. 流域泉水、沙珠玉河水的同位素值基本落在全球大气水线之上, 可代表区域降水的同位素组成. 2013年$\delta^{18}O_{Lake}$整体较2012年偏正, 然而, 泉水的氧同位素略比2012年偏负. 2012年, 监测期内区域降水量为224.1 mm, 较2013年高13.5 mm; 蒸发量为1132 mm, 较2013年低73 mm, 较充沛的区域降水可能有效地补充地下水, 使得2013年入湖水氧同位素较为偏负, 这一点也被2013年5月泉水水样略微偏负的氧同位素所证实. 当地蒸发线显示(图4), 2013年湖水$^{18}O_{Lake}$较2012年富集, 这可能与较强烈的湖泊内蒸发过程有关. 2013年监测期内平均气温为15.3 ℃, 较2012年高1 ℃; 相对湿度为52.5%, 较2012年低4.1%, 更为强烈的蒸发过程导致2013年$\delta^{18}O_{Lake}$较2012年偏正.

2012年湖水氧同位素呈现明显的季节性变化, $\delta^{18}O_{Lake}$从5月的–3.31‰开始逐渐升高, 7月末达到最大值–1‰, 10月初下降至–1.9‰(图3(a2)). 然而, 2013年湖水氧同位素季节性波动较小, $\delta^{18}O_{Lake}$变化范围为–1.5‰~–0.2‰(图3(b2)). 2012年监测期内高温主要出现在7月末; 同时, 该时段降水量较少, 蒸发量较大, 相对湿度较低, 导致$\delta^{18}O_{Lake}$在7月表现出明显的偏正趋势, 7月末达到最大值(图3(a2)~(a6)). 2013年6~8月气温保持在较高水平, 降水量较少, 蒸发量较大, 使得2013年夏季$\delta^{18}O_{Lake}$均较为偏正, 无明显季

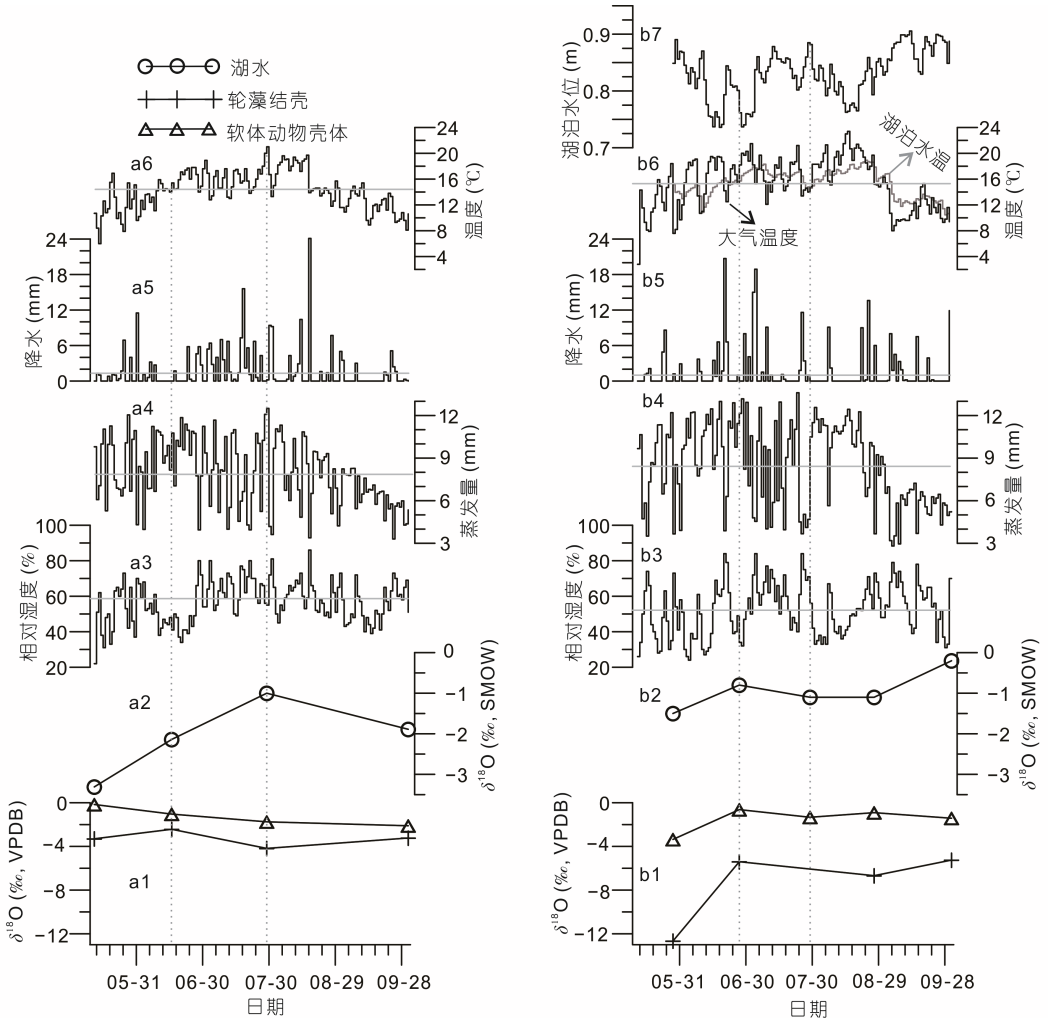


图 3 2012, 2013 年更尕海湖泊不同类型碳酸盐氧同位素与同期湖泊水位、水温及研究区降水量、大气温度、相对湿度和蒸发量等的变化. (a1)~(a6), 2012 年; (b1)~(b7), 2013 年. (a1), (b1) 自生碳酸盐氧同位素组成; (a2), (b2) 更尕海湖水氧同位素组成; (a3), (b3) 共和气象站记录的相对湿度日变化; (a4), (b4) 研究区蒸发量日变化; (a5), (b5) 共和气象站记录的降水日变化; (a6), (b6) 共和气象站记录的气温日变化(黑线)和更尕海水温日变化(灰线); (b7) 更尕海水位日变化. 灰色横线代表监测期内平均值

Figure 3 Variations in oxygen isotope of carbonate, lake level, water temperature, and the meteorological data in 2012(a1–a6) and 2013(b1–b7) at Genggahai Lake. (a1, b1) Oxygen isotopic compositions of authigenic carbonate. (a2, b2) Oxygen isotopic compositions of surface water of Genggahai Lake. (a3, b3) Variation in daily relative humidity. (a4, b4) Variation in daily evaporation. (a5, b5) Variation in daily precipitation, and (a6, b6) air temperature recorded at the Gonghe Meteorological Station. The black and grey line indicates daily air temperature and daily lake water temperature, respectively. (b7) Variation in daily lake level. The grey horizontal line indicates the average value

节性变化趋势(图3(b2)~(b6)). 与2012年不同, 2013年7月$\delta^{18}O_{Lake}$略有偏负, 可能主要响应于该时段较多的降水量与较低的气温. 尽管10月初与5月中旬的温度、降水量、相对湿度等大体相同, 然而, 湖水的同位素组成可能继承了夏季总体偏正的同位素特征, 加之进一步的蒸发作用, 使得夏末$\delta^{18}O_{Lake}$较夏初更为偏正(图3(a2)和(b2)). 以上结果表明, 湖水氧同位素的季节变化可能受到入湖水氧同位素组成、温度影响的蒸发过程、区域降水量等要素的控制.

3.3 更尕海与流域水体DIC碳同位素组成

2012年泉水$\delta^{13}C_{DIC}$自5月的–12.2‰开始逐渐上升, 7月末达到最大值–1.1‰, 然后逐渐降低, 夏末为–12.9‰; 与2012年不同, 2013年泉水$\delta^{13}C_{DIC}$自5月的–13.2‰开始逐渐下降, 7月末达到最小值–17.3‰, 然后逐渐升高, 夏末为–12.1‰(图5(a)和(b)). 与泉水相比, 湖水DIC碳同位素组成明显偏正, 反映了地下水注入湖泊后受到大气交换或水生植物光合作用等因素影响的同位素分馏[1]. 更尕海湖水$\delta^{13}C_{DIC}$与泉水

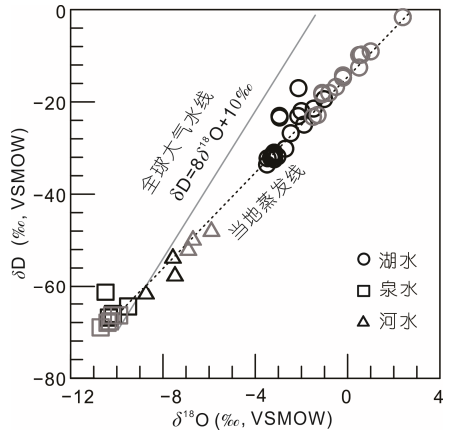


图 4 2012(黑色)、2013(灰色)年夏季更尕海及流域水体氢氧同位素变化. 全球大气水线引自文献[29]

Figure 4 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of surface water from Genggahai Lake and water bodies in its drainage area during summer. The black and grey symbol indicates data of 2012 and 2013, respectively. The global meteoric water line (GMWL) sources from Craig's paper [29]

$\delta^{13}C_{DIC}$表现为基本相同的变化趋势, 2012年湖水$\delta^{13}C_{DIC}$自5月的−6.7‰开始逐渐上升, 7月末达到最大值1.6‰, 10月初下降至−5.4‰, 平均值为−4.0‰; 2013年5~6月, 湖水$\delta^{13}C_{DIC}$从−4.5‰降至−9.9‰, 7月末上升至−6.3‰, 然后有所下降, 夏末升至−6.1‰, 平均值为−7.0‰. 受入湖水$\delta^{13}C_{DIC}$的影响, 2012与2013年湖水$\delta^{13}C_{DIC}$的变化不同, 但是, 均在7月末表现出一偏正的趋势(图5(a)和(b)). 随着温度的升高, 光合作用逐渐增强, 导致轮藻植物优先吸收较轻的^{12}C[31,32], 湖泊水体DIC中富^{13}C. 此外, 蒸发作用使得水体中具有较低$\delta^{13}C$值的CO_2逃逸至大气中[33].

年际变化上, 2012年湖水$\delta^{13}C_{DIC}$的季节性变化较2013年明显, 而且, 湖水$\delta^{13}C_{DIC}$较2013年总体偏正(图5(a)和(b)). 2012年监测期内温度与入湖水$\delta^{13}C_{DIC}$的高值同时出现在7月末(图3(a6)和5(a)), 湖泊内强烈的光合作用、蒸发作用叠加入湖水$\delta^{13}C_{DIC}$偏正变化等因素, 使得2012年夏季湖水$\delta^{13}C_{DIC}$较为偏正. 2013年监测期内的温度虽然较2012年高, 较为强烈的光合作用、蒸发作用使得湖水$\delta^{13}C_{DIC}$向偏正的方向变化, 但是偏负的入湖水的$\delta^{13}C_{DIC}$对湖水^{13}C起到一定的稀释作用, 导致湖水$\delta^{13}C_{DIC}$偏负, 也使得2013年夏季湖水$\delta^{13}C_{DIC}$季节性波动较小. 以上分析表明, 湖水DIC碳同位素组成主要反映了入湖水DIC碳同位素组成与温度影响的蒸发过程、光合作用强度等的变化.

3.4 湖泊自生碳酸盐同位素变化

(ⅰ) 碳同位素. 2012年轮藻结壳碳同位素($\delta^{13}C_{Incrust}$)自5月的−0.3‰开始上升, 6月达到最大值2.2‰, 然后逐渐下降, 夏末$\delta^{13}C_{Incrust}$为−0.9‰, 平均值为0.3‰(图5(a)); 2013年$\delta^{13}C_{Incrust}$自5月的−5.3‰开始下降, 6月达到最小值−9.0‰, 然后逐渐上升, 夏末$\delta^{13}C_{Incrust}$为−0.8‰, 平均值为−4.2‰(图5(b)). 2012与2013年$\delta^{13}C_{Incrust}$的整体趋势不同, 并且2012年$\delta^{13}C_{Incrust}$较2013年更为偏正, 这主要受2012与2013年夏季湖水$\delta^{13}C_{DIC}$不同的变化影响(图5(a)和(b)). Pełechaty等人[17]也指出, 轮藻结壳与湖水DIC之间的碳同位素呈正相关, 与我们的研究结果一致. 从季节变化来看, 2012与2013年$\delta^{13}C_{Incrust}$在7月均表现出略微偏负的趋势(图5(a)和(b)), 光合作用强烈时期, 湖泊自生碳酸盐快速沉淀带来的"动力效应(kinetic effect)"[34]可能是导致这一现象的主要原因. 也有研究显示, 碳酸盐$\delta^{13}C$的偏负与湖泊中有机质沉积后分解释放的CO_2以及还原环境下沉积物向水体中释放的甲烷气体有关[21,35]. 更尕海湖泊为一个浅水、碱性湖泊, 湖泊水体频繁的扰动使得有机质分解释放的

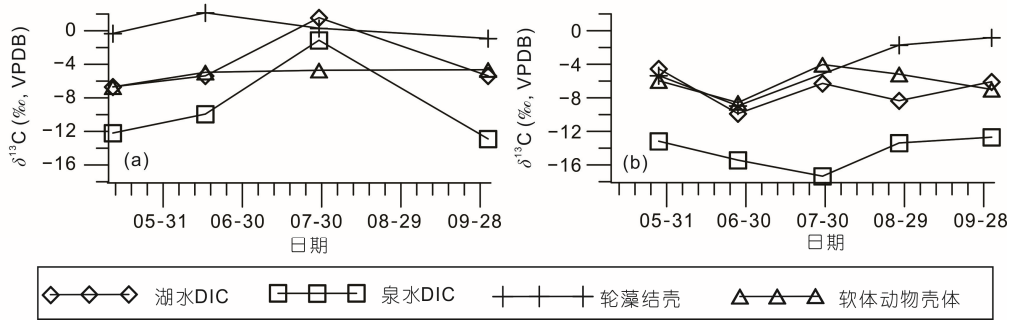


图 5 2012(a), 2013(b)年夏季更尕海、流域水体DIC与湖泊自生碳酸盐碳同位素变化

Figure 5 The carbon isotopic compositions of authigenic carbonate from Genggahai Lake and of dissolved inorganic carbon precipitated from Genggahai Lake and water bodies in its drainage area in summer of 2012(a) and 2013(b)

CO_2或许充分混合到水体中, 不至于对碳酸盐$\delta^{13}C$的季节性变化产生显著影响. 此外, 湖泊水体没有季节性分层现象, 浅水环境也使得湖泊底部不易产生甲烷气体. Sun等人[35]研究指出, 受甲烷气体影响的正构烷烃碳同位素组成偏负可达50‰, 然而, 2012~2013年获得的轮藻结壳碳同位素的变化范围分别为–0.9‰~2.2‰和–9.0‰~–0.8‰(图5(a)和(b)). 因此, 认为更尕海湖泊中沉积物释放的CO_2及甲烷气体对碳酸盐碳同位素的影响较小. 以上结果表明, 轮藻结壳碳同位素主要受湖水DIC碳同位素组成与光合作用影响的"动力效应"等因素的控制.

2012年壳体碳同位素($\delta^{13}C_{Shell}$)变化在–6.7‰~–4.6‰, 平均值为–5.3‰; 2013年, $\delta^{13}C_{Shell}$变化在–8.6‰~–4.0‰, 平均值为–6.2‰(图5(a)和(b)). 壳体碳同位素年内波动较小, 主要是因为更尕海湖泊软体动物壳体生长季较长, 存活时间一般为1~2 a, 可能避免了湖水$\delta^{13}C_{DIC}$的季节变化对$\delta^{13}C_{Shell}$的影响. 此外, 壳体生长过程缓慢, "动力效应"对$\delta^{13}C_{Shell}$的影响甚微. 2013年$\delta^{13}C_{Shell}$整体较2012年略有偏负, 可能与2013年略为偏负的湖水$\delta^{13}C_{DIC}$有关. 以上分析可知, 壳体碳同位素主要受湖水$\delta^{13}C_{DIC}$的影响. McConnaughey和Gillikin[36]的研究表明, 新陈代谢所影响的水体中CO_2/O_2比率也对$\delta^{13}C_{Shell}$的变化有重要影响, 鉴于监测期短、数据量较少, 有待于进一步开展工作.

(ⅱ) 氧同位素. 2012年轮藻结壳氧同位素($\delta^{18}O_{Incrust}$)自5月的–3.3‰开始上升, 6月达到最大值–2.4‰, 7月末降至–4.2‰, 夏末略微升高, 为–3.2‰, 平均值为–3.3‰(图3(a1)); 2013年$\delta^{18}O_{Incrust}$自5月的–12.7‰开始升高, 8月末降低了1.3‰, 夏末略微升高, 为–5.3‰, 平均值为–7.5‰(图3(b1)). 与碳同位素相同, $\delta^{18}O_{Incrust}$在轮藻植物光合作用强烈的时段存在偏负趋势(图3(a1)和(b1)). 受湖泊内蒸发效应的影响, 温度升高时期$\delta^{18}O_{Lake}$表现出明显的偏正变化(图3(a2)和(b2)), 夏季$\delta^{18}O_{Incrust}$的偏负可能响应于光合作用强烈时期轮藻结壳碳酸盐快速析出, 即同位素"动力效应"分馏[34]. 从年际变化来看, 2013年$\delta^{18}O_{Incrust}$整体较2012年偏负. 2013年入湖水氧同位素较2012年偏负; 而且, 2013年夏季气温较2012年高, 相对湿度较2012年低, 强烈的光合作用导致显著的"动力效应"分馏. 然而, 2013年5月$\delta^{18}O_{Incrust}$达到夏季最小值, 主要受该时段偏负的入湖水$\delta^{18}O$与较低气温的影响(图3(b1), (b2), (b6)). 上述结果表明, 更尕海湖泊$\delta^{18}O_{Incrust}$受入湖水氧同位素组成与光合作用强度(或"动力效应"分馏)等因素的影响.

与碳同位素相同, 软体动物壳体氧同位素($\delta^{18}O_{Shell}$)年内波动较小, 2012年$\delta^{18}O_{Shell}$变化在–2.1‰~–0.2‰, 平均值为–1.3‰ (图3(a1)); 2013年, $\delta^{18}O_{Shell}$变化在–3.4‰~–0.6‰, 平均值为–1.5‰(图3(b1)). $\delta^{18}O_{Shell}$较小的年内波动反映了软体动物较长的生长季和缓慢的壳体钙化过程, 从而避免了湖水氧同位素季节性变化及"动力效应"对$\delta^{18}O_{Shell}$的影响. 年际变化上, 2013年$\delta^{18}O_{Shell}$较2012年略有偏正, 这或许与2013年偏正的湖水$\delta^{18}O$有关.

3.5 湖泊自生碳酸盐碳氧同位素分馏机制及其古气候意义

2012年湖水$\delta^{13}C_{DIC}$较$\delta^{13}C_{Shell}$平均偏正1.3‰, 较$\delta^{13}C_{Incrust}$平均偏负4.3‰; 2013年湖水$\delta^{13}C_{DIC}$较$\delta^{13}C_{Shell}$平均偏负0.9‰, 较$\delta^{13}C_{Incrust}$平均偏负2.8‰(图5(a)和(b)). Coletta等人[19]的研究也指出, $\delta^{13}C_{DIC}$较$\delta^{13}C_{Incrust}$偏负, 但是偏负程度较小(1‰~2‰). 平衡状态下, 湖水DIC的碳同位素通常较沉积碳酸盐偏负1‰~1.5‰[37]. 因此, 更尕海湖泊轮藻结壳钙化过程中碳同位素存在较大程度的非平衡分馏; 而软体动物壳体钙化过程中碳同位素的非平衡分馏很小.

利用Leng和Marshall[1]修正的氧同位素平衡分馏方程(式(4)), 以考察自生碳酸盐的氧同位素分馏状况.

$$T=13.8-4.58(\delta^{18}O_c-\delta^{18}O_w)+0.08(\delta^{18}O_c-\delta^{18}O_w)^2. \quad (4)$$

温度(T)采用水质分析仪现场测定的水温. 结果显示: 2012年轮藻结壳和壳体氧同位素平衡值较测量值平均偏差分别为0.1‰和–2.0‰; 2013年轮藻结壳和壳体氧同位素平衡值较测量值平均偏差分别为6.2‰和0.2‰. 轮藻碳酸盐结壳、软体动物壳体与周围水体之间均存在不同程度的氧同位素非平衡分馏.

前已述及, 轮藻顶部5 cm结壳氧碳同位素组成可能反映了湖水$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C_{DIC}$的季节变化. 然而, 受光合作用、同位素"动力效应"等的影响, 轮藻结壳钙化过程中与周围水体之间存在较大程度的同位素非平衡分馏. 壳体与周围水体之间达到了同位素平衡或者具有较小的分馏值. 将新陈代谢对同一属种软体动物壳体碳同位素的影响视为恒定, 同一属种软体动物壳体$\delta^{13}C$组成的长期变化主要受控于水体DIC的碳同位素组成[38]. 这表明软体动物壳体氧碳同位

素组成可代表湖水$\delta^{18}O$与$\delta^{13}C_{DIC}$的夏季平均同位素组成. 因此, 结壳与壳体之间的氧碳同位素偏差可能代表了结壳钙化过程中同位素的非平衡分馏程度.

2012年轮藻结壳与周围水体之间的氧同位素非平衡分馏程度较2013年小; 而且, 2012年结壳与壳体之间的平均氧同位素偏差(1.5‰)较2013年(5.9‰)小. 这可能主要受到2013年较高的气温与较少的降水量等的影响. 温度的升高不但增强了湖泊内蒸发过程, 使得2013年相对湿度较2012年低, 同时增强了光合作用所导致的碳酸盐快速沉淀, "动力效应"影响更加显著. 这进一步表明, 轮藻结壳与壳体之间氧同位素的偏差反映了温度对碳酸盐氧同位素分馏的强烈影响. "动力效应"受轮藻植物光合作用程度的影响. 因此, 结壳与壳体之间的氧同位素偏差可能代表了结壳钙化过程中沉水植物光合作用的程度.

此外, 更尕海湖泊2012年结壳氧同位素较2013年偏正, 而壳体氧同位素较2013年偏负. 2012年轮藻结壳与水体之间的氧同位素非平衡分馏程度较2013年小, 壳体与水体之间的氧同位素非平衡分馏程度却较2013年大, 表明同样的温湿条件下轮藻结壳与附着壳体稳定同位素反映的环境信息不尽相同. 这很可能与样品代表的时间尺度有关. 湖水氧同位素代表了较短时间内的环境信息, 结壳氧同位素代表了轮藻植物生长季的环境信息, 壳体氧同位素则代表其生长期内某个较长时段的环境信息. 因此, 古环境重建中, 将轮藻结壳与软体动物壳体等的氧同位素变化序列综合考虑, 或许能够更好地理解同位素组成所指示的环境变化.

4 结论

更尕海湖泊现生轮藻植物夏季生长速率约为5~6 cm/月. 光合作用强烈时期, 轮藻结壳碳酸盐快速形成, 导致湖水pH和DIC及Ca^{2+}含量呈现明显的季节性变化. 温度-水位记录仪定位监测结果, 结合流域气温、降水量等观测资料, 显示更尕海湖泊水位季节变化是区域降水量与蒸发作用平衡的结果; 湖水氧同位素组成主要受入湖水氧同位素、蒸发效应及降水量等变化的影响.

软体动物壳体稳定同位素组成与湖水氧同位素和DIC碳同位素达到了同位素平衡或者具有较小程度的非平衡分馏. 因此, 软体动物壳体稳定同位素组成可以用来指示湖水氧同位素和DIC碳同位素的年际平均变化. 结壳与附着壳体之间的氧同位素偏差可能代表了结壳钙化过程中沉水植物光合作用的程度. 然而, 鉴于数据量较少, 监测时间较短, 有待于进一步开展工作.

湖泊系统内生物成因碳酸盐稳定同位素组成受湖水稳定同位素组成、温度、沉水植物光合作用、"动力效应"等的综合影响. 不同类型生物成因碳酸盐稳定同位素对水体环境的响应方式存在差异, 代表的时间尺度也不尽相同, 利用其解译湖泊沉积记录的气候信息时需谨慎考虑. 将不同类型碳酸盐的稳定同位素记录综合分析, 或许可以有效提取过去气候环境的信息.

致谢 感谢兰州大学西部环境教育部重点实验室张平宇高工协助分析稳定同位素.

参考文献

1 Leng M J, Marshall J D. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. Quat Sci Rev, 2004, 23: 811–831
2 Zhang J W, Chen F H, Holmes J A, et al. Holocene monsoon climate documented by oxygen and carbon isotopes from lake sediments and peat bogs in China: A review and synthesis. Quat Sci Rev, 2011, 30: 1973–1987
3 Anadón P, Utrilla R, Vázquez A. Use of charophyte carbonates as a proxy indicators of subtle hydrological and chemical changes in Marl lakes: Example from the Miocene Bicorb Basin, eastern Spain. Sed Geol, 2000, 133: 325–347
4 Becker D, Picot L, Berger J P. Stable isotopes ($\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$) of charophyte gyrogonites: Example from the Brochene Fluh section (Late Oligocene-Early Miocene, Switzerland). Geobios, 2002, 35: 89–97
5 Apolinarska K, Hammarlund D. Multi-component stable isotope records from Late Weichselian and early Holocene lake sediments at Imiołki, Poland: Palaeoclimatic and methodological implications. J Quat Sci, 2009, 24: 948–959
6 Hutchinson G E. A Treatise on Limnology. 3: Limnological Botany. New York: John Willey and Sons, 1975
7 Urbaniak J. Estimation of carbonate and element content in charophytes-methods of determination. Pol J Env Stud, 2010, 19: 413–417

8 Wood R D, Imahori K A. A Revision of the Characeae. Weinheim: J Cramer, 1965
9 Krause W. Bd. 18: Charales (Charophyceae). Jena: Fischer, 1997
10 Martin G, Torn K, Blindow I, et al. Introduction to charophytes. In: Schubert H, Blindow I, eds. Charophytes of the Baltic Sea. The Baltic Marine Biologists Publications, 2003, No. 19. Ruggell: Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung, 2013. 3–14
11 Croft W N. A new *Trochiliscus* (Charophyta) from the Downtonian of Podolia. Bull Br Mus (Nat Hist) Dep Geol, 1952, 1: 189–220
12 Soulié M I. Charophytes as lacustrine biomarkers during the Quaternary in North Africa. J Afr Earth Sci, 1991, 12: 341–351
13 Martín C C, Wójcicki J J, Fonollà L. Fossil charophytes and hydrophytic angiosperms as indicators of lacustrine trophic change. A case study in the Miocene of Catalonia (Spain). Cryptoam Algol, 2006, 27: 357–379
14 MacDonald G M, Edwards T W D, Moser K A, et al. Rapid response of treeline vegetation and lakes to past climate warming. Nature, 1993, 361: 243–246
15 Apolinarska K. Reconstructions of the early and middle Holocene climate and environment based on δ^{18}O and δ^{13}C records in biogenic carbonates. Lake Niepruszewskie, western Poland. Acta Geol Pol, 2009, 59: 359–370
16 Clegg B F, Hu F S. An oxygen-isotope record of Holocene climate change in the south-central Brooks Range, Alaska. Quat Sci Rev, 2010, 29: 928–939
17 Pełechaty M, Apolinarska K, Pukacz A, et al. Stable isotope composition of *Chara rudis* incrustation in Lake Jasne, Poland. Hydrobiologia, 2010, 656: 29–42
18 Anadón P, Utrilla R, Vázquez A. Mineralogy and Sr-Mg geochemistry of charophyte carbonates: A new tool for paleolimnological research. Earth Planet Sci Lett, 2002, 197: 205–214
19 Coletta P, Pentecost A, Spiro B. Stable isotopes in charophyte incrustations: Relationships with climate and water chemistry. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 2001, 173: 9–19
20 Andrews J E, Coletta P, Pentecost A, et al. Equilibrium and disequilibrium stable isotope effects in modern charophyte calcites: Implications for palaeoenvironmental studies. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 2004, 204: 101–114
21 Pentecost A, Andrews J E, Dennis P F, et al. Charophyte growth in small temperate water bodies: Extreme isotopic disequilibrium and implications for the palaeoecology of shallow marl lakes. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 2006, 240: 389–404
22 Qiang M R, Song L, Chen F H, et al. A 16-ka lake-level record inferred from macrofossils in a sediment core from Genggahai Lake, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau (China). J Paleolimn, 2013, 49: 575–590
23 Yang X P, Ma N N, Dong J F, et al. Recharge to the inter-dune lakes and Holocene climatic changes in the Badain Jaran Desert, western China. Quat Res, 2010, 73: 10–19
24 Andrews M, Davison I R, Andrews M E, et al. Growth of *Chara hispida*. I. Apical growth and basal decay. J Ecol, 1984, 72: 873–884
25 McConnaughey T A. Calcification in *Chara coralina*: CO_2 hydroxylation generates protons for bicarbonate assimilation. Limnol Oceanogr, 1991, 36: 619–628
26 Li Q H, Lin Q Q, Han B P. Conductivity distribution of water supply reservoirs in Guangdong province (in Chinese). Acta Ecol Environ Sin, 2005, 14: 16–20 [李秋华, 林秋奇, 韩博平. 广东大中型水库电导率分布特征及其受 N、P 营养盐的影响. 生态环境, 2005, 14: 16–20]
27 Liu J K. Study on the Donghu Lake ecology (II) (in Chinese). Beijing: Science Press, 1995. 63–226 [刘建康. 东湖生态学研究(二). 北京: 科学出版社, 1995. 63–226]
28 Van den Berg M S, Coops H, Simons J, et al. A comparative study of the use of inorganic carbon resources by *Chara aspera* and *Potamogeton pectinatus*. Aquat Bot, 2002, 72: 219–233
29 Craig H. Isotopic variation in meteoric waters. Science, 1961, 133: 1702–1703
30 Edwards T W D, Wolfe B B, MacDonald G. Influence of changing atmospheric circulation on precipitation δ^{18}O-temperature relations in Canada during the Holocene. Quat Res, 1996, 46: 211–218
31 Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 1953, 3: 53–92
32 Stuiver M. Oxygen and carbon isotope ratios of fresh-water carbonates as climatic indicators. J Geol Res, 1970, 75: 5247–5257
33 Li H C, Ku T L. δ^{13}C-δ^{18}O covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 1997, 133: 69–80
34 Hammarlund D, Aravena R, Barnekow L, et al. Multi-component carbon isotope evidence of early Holocene environmental change and carbon-flow pathways from a hard-water lake in northern Sweden. J Paleolimn, 1997, 18: 219–233
35 Sun Q, Xie M M, Shi L M, et al. Alkanes, compound-specific carbon isotope measures and climate variation during the last millennium from varved sedments of Lake Xiaolongwan, northeast China. J Paleolimn, 2013, 50: 331–344
36 McConnaughey T A, Gillikin D P. Carbon isotopes in mollusk shell carbonates. In: Gröcke D R, Gillikin D P, eds. Advances in Mollusc Sclerochronology and Sclerochemistry: Tools for Understanding Climate and Environment. Geo-Mar Lett, 2008, 28: 287–299

37 Emrich K, Ehhalt D H, Vogel J C. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. Earth Planet Sci Lett, 1970, 8: 363–371

38 Apolinarska K. δ^{18}O and δ^{13}C isotope investigation of the Late Glacial and early Holocene biogenic carbonates from the Lake Lednice sediments, western Ploand. Acta Geol Pol, 2009, 59: 111–121

Variations in carbon and oxygen isotopes of carbonate and water environments: A case study from Genggahai Lake, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau

JIN YanXiang, QIANG MingRui, LIU YingYing, LI Yuan, LI Hao & LI FengShan

MOE Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Isotopes of authigenic carbonate from lake sediments have great potential to decipher climatic changes over geologic periods. However, the climatic significance of proxies needs further verification. Genggahai Lake is in the central Gonghe Basin on the northeastern Qinghai–Tibetan Plateau. The lake is currently dominated by various submerged plants and is favorable for the formation of biogenic carbonates. Over the past two years, we have monitored changes in chemical and physical properties of lake water and analyzed isotopic compositions of carbonates, including stem incrustations and mollusk shells. In combination with oxygen isotope changes of the lake water ($\delta^{18}O_{Lake}$) and water bodies in the study area, seasonal changes in isotopes of carbonates were investigated. The growth of *Chara* spp. was found to be seasonal, with maximum growth rate in summer. From May through August, the growth rate of *Chara* spp. was 5–6 cm per month. During this period, pH values of lake water increased while dissolved inorganic carbon (DIC) and calcium ions (Ca^{2+}) decreased, as a result of intense photosynthesis and calcification during the growth season of submerged plants. Seasonal fluctuations of lake level were mainly controlled by regional rainfall and lake evaporation. Changes in $\delta^{18}O_{Lake}$ are attributed to variations of groundwater $\delta^{18}O$, evaporation processes, and/or regional precipitation. Because of the long growing season and slow calcification process of mollusk shells, oxygen stable isotope ratios in the shells ($\delta^{18}O_{Shell}$) were mainly influenced by $\delta^{18}O_{Lake}$. Carbon stable isotope ratios in the shells ($\delta^{13}C_{Shell}$) were primarily affected by the carbon isotope of DIC ($\delta^{13}C_{DIC}$). There were no significant seasonal fluctuations in $\delta^{18}O_{Shell}$ and $\delta^{13}C_{Shell}$. Therefore, $\delta^{18}O_{Shell}$ and $\delta^{13}C_{Shell}$ indicated annual variations of $\delta^{18}O_{Lake}$ and $\delta^{13}C_{DIC}$, respectively. However, we observed extreme oxygen isotopic disequilibrium between the incrustations and lake water. Kinetic effects probably caused the extreme oxygen isotopic disequilibrium during intense photosynthesis. Because our data were limited, the disequilibrium stable isotope effects require further observation and discussion.

carbonate, stable isotopes, *Chara* spp. incrustations, mollusk shells, water environments

doi: 10.1360/N972014-00749

补充材料

图 S1 2012、2013 年更尕海不同植物分布区水体理化参数季节变化

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.