

洞穴滴水溶解有机碳三维荧光光谱特征及其对环境的响应: 以贵州 4 个洞穴系统为例

谢兴能 王世杰* 周运超 罗维均

(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; 中国科学院研究生院, 北京 100049; 贵州大学林学院, 贵阳 550025. * 联系人, E-mail: wangshijie@vip.skleg.cn)

摘要 荧光光谱是洞穴次生沉积物古环境、古气候重建的重要指标之一, 充分理解产生洞穴次生沉积物的滴水的荧光变化对现代环境、气候的响应关系, 是较好利用该指标的关键. 利用三维荧光光谱分析 4 个岩溶洞穴系统溶解有机碳(DOC)荧光特征, 结果表明洞穴系统中土壤水及洞穴滴水中的 DOC 荧光类型主要以类富里酸荧光和类蛋白荧光为主; 类富里酸荧光强度与 DOC 浓度有很好的线性关系, 指示了洞穴滴水 DOC 来自洞穴上覆土壤层. 洞穴滴水类富里酸荧光在林地覆盖下的凉风洞激发发射波长变化较小, 激发波长相对于其他 3 个洞穴滴水的稍长, 而荧光强度变化较大; 灌草丛覆盖的将军洞激发发射波长及荧光强度变化最大, 激发波长较短, 揭示洞穴系统上覆植被的变化明显地影响到滴水的荧光光谱特征.

关键词 洞穴滴水 三维荧光特性 类富里酸荧光 植被 土壤类型

洞穴次生沉积物微层的荧光光谱特征作为古环境、古气候重建的替代指标, 要求进行该指标对现代环境、气候的响应关系的验证工作 [1~3]. 由于洞穴次生沉积物可利用 U 系质谱精确定年, 其荧光特性等引起了古气候研究者的重视 [4~7]. Shopov 等人 [8] 发现洞穴沉积物的荧光强度具有几天至大于十万年的振荡周期, 推测其受气候因素控制; Baker 等人 [2] 发现洞穴沉积物荧光激发和发射波长与土壤腐殖化程度、年均降水量的联系, 新近研究发现年际尺度上荧光强度变化与气候的相关性 [9]. 但由于荧光信号受多种因素影响, 同一洞穴不同样点荧光变化对表层环境的响应不一致 [10~13]. 研究发现富里酸是洞穴沉积物有机质的主要成分 [14], 暗色洞穴沉积物有机质浓度比亮的高, 但由于自吸效应荧光强度较低 [15]; 洞穴沉积物荧光波长研究在长时间尺度(十年、百年际尺度上)可以反映新(老)碳组分的变化 [16]. 因此利用洞穴次生沉积物荧光光谱解译古环境、气候信息需要进行环境、气候影响下有机碳荧光信号的校正. 在国内, 利用荧光光谱作为洞穴次生沉积物古环境、古气候重建指标已有不少的研究工作, 但仍处于薄弱环节, 尤其在岩溶洞穴系统有机碳荧光对环境、气候的响应方面 [17~20]. 本研究从贵州 4 个岩溶洞穴系统溶解有机碳荧光特

征对环境参数的响应关系, 为解译洞穴次生沉积物古环境、古气候记录信息提供有用的荧光光谱指标.

1 研究场地与方法

() 研究场地. 在珠江流域贵州段, 选取荔波县洞塘乡的凉风洞(LFD)、都匀凯口镇的七星洞(QXD)、安顺七眼桥镇的将军洞(JJD)和镇宁县城关镇的犀牛洞(XND)为研究对象, 4 个洞穴基本情况如表 1, 样品编号与文献[21]一致.

() 研究方法. 样品采集与过滤参见文献[21, 22], 三维荧光光谱测定仪器为日立 F-4500 型荧光光谱分析仪. 具体设置如下: 激发光源为 150 W 氙弧灯; 光电倍增管电压为 700 V; 激发波长扫描范围为 240~400 nm, 以 5 nm 步长递增, 而发射波长扫描范围为 250~550 nm, 以 10 nm 步长递增; 响应时间为自动; 扫描速度为 1200 nm/min; 扫描光谱使用仪器自动校正. 样品装入 1 cm 石英荧光样品池, 测定前保持温度恒定(20±1), 用 SigmaPlot 软件进行三维荧光光谱数据处理 [23]. 荧光强度重复测量误差 < 5%. DOC 测定见文献[22].

2 结果

根据已有的自然有机碳的三维荧光光谱研究 [12,23],

2007-08-08 收稿, 2007-11-08 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB403200)、中国科学院国际合作伙伴计划与知识创新重要方向项目(编号: KZCX2-YW-306)和国家自然科学基金面上项目(批准号: 90202003)资助

4个岩溶洞穴系统DOC荧光光谱的荧光强度峰区可分为4个范围(图1):

() 345~360/436~476 nm波长对. LFD在该激发发射波长对中, 其变化区域是: 345~360/436~460 nm, 而QXD和JJD的变化区域分别是 345~360/458~476 nm和 350~355/460~476 nm. 4个洞穴系统均出现该荧光激发发射波长对, LFD和QXD的激发波长变化范围比JJD的宽; LFD的发射波长变化范围比QXD和JJD的宽, 而XND仅在2003年6月份的滴水XND-1#出现, 其值为 355/444 nm. 与其他研究的该激发发射波长对相比较, 可能是腐殖酸荧光, 但是没有明显的荧光强度峰值中心. 从分布范围上, 滴水和土壤水都出现该类最大荧光强度峰, 但数量有限, 不是所有的采样点都具有该类荧光峰. 从三维荧光光谱图来看, 可能是较小分子量的类富里酸的荧光峰向长波长方向延伸的尾迹 [12]. 因此这些激发/发射波长对应归于类富里酸荧光.

() 285~340/380~458nm 波长对. 4个洞穴系统

中, 除LFD外, 激发波长变化范围在285~340 nm, 而LFD的则在290~340 nm, 波长变化范围比较一致; 发射波长变化范围不同, 由图1可得出其变化范围依次是: LFD为392~454 nm, QXD为380~458 nm, JJD为400~442 nm和XND为396~444 nm, QXD的发射波长变化范围最大, 幅度达到78 nm. 此激发发射波长对在所有采样点都出现, 只是LFD的激发和发射波长有向长波长移动(红移)的趋势, 而JJD的则趋向于均匀分布. 与别的研究相比, 可将其归类为类富里酸荧光.

() 260~285/328~384 nm 波长对. 除JJD外, 其他3个洞穴系统激发波长变化范围都在265~285 nm, 而JJD的则在260~285 nm范围变化. 4个洞穴系统中发射波长变化范围类似, 但LFD的发射波长变化范围主要集中在330~364 nm之间, 而QXD, JJD和XND 3个洞穴系统的则分别在328~380, 330~380和330~370 nm范围内变化. 可将其归类为类蛋白质荧光.

() 240~280/290~448 nm 波长对. 在该激发发射波长对中, 变化范围比较宽, 与其他3个洞穴系统相

表1 4个洞穴基本情况

基本情况	凉风洞(LFD)	七星洞(QXD)	将军洞(JJD)	犀牛洞(XND)
地点	荔波县塘洞乡	都匀市凯口镇	安顺市七眼桥镇	镇宁县城关镇
地理位置	108°02'29"E, 25°16'21"N	107°16'09"E, 25°59'47"N	106°03'54"E, 26°17'03"N	105°46'35"E, 26°03'27"N
洞口高程/m	620	1020	1360	1300
岩石类型	石炭纪生物灰岩	石炭纪灰岩及白云质灰岩	三叠纪白云岩	三叠纪白云岩
植被类型	原生性森林	灌丛草坡	灌草丛	刺丛草坡
土壤连续性	不连续	较连续	不连续	不连续
地貌类型	峰丛浅洼	峰丛浅洼	峰林谷地	溶丘谷地
顶板厚度/m	80~140	50~90	50~60	20~60
洞外年均温度/°C	15.3	15.9	14~16	14.4~19.7
洞内温度变化范围/°C	14.5~16	10.5~15	12.5~15	15~17
年均降水量/mm	1752	1445	1360	1200

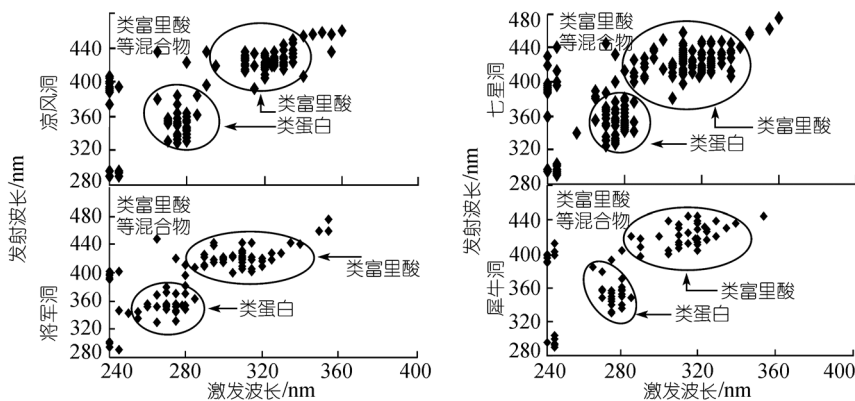


图1 4个洞穴系统DOC荧光光谱类型

比, QXD 荧光峰出现在较长的激发波长. 与其他 3 个激发发射波长对最大荧光强度相比, 此激发发射波长对为最大. 从图 1 可看出, 尚可将其划分为 4 个荧光峰区: 240~245/290~304 nm; 240~255/336~360 nm; 240~245/374~440 nm; 265~280/382~448 nm, 但这些激发发射波长对处具有最大荧光强度的样品点比较少, 受到水的拉曼散射影响, 有的点荧光峰比较模糊. 根据 Zepp 等人 [24] 分析海洋中有机质的荧光, 以及其他一些研究 [25,26], 可将激发发射波长对归类为类蛋白质荧光, 分别为类酪氨酸和类色氨酸荧光; 将激发发射波长对归为类腐殖酸荧光. <240~280/290~448 nm 波长对是目前研究比较少荧光峰, 固定激发波长在 225~245 nm 处获得的发射波长范围研究认为存在相对简单、单一的荧光团如蛋白质等 [12], Coble 等人 [27] 也认为该激发发射波长范围内存在荧光峰值区. 由于其所处位置接近于水拉曼散射线附近, 受水拉曼散射影响造成荧光峰型变形, 同时该荧光峰值区所反映的有机物属于高能级状态下的荧光性物质, 对其所包含的有机分子性质的变化不明晰, 因此, 荧光光谱在这这方面的工作需要进一步深入研究.

3 讨论

3.1 类富里酸荧光强度与溶解有机碳的关系

前面分析可知荧光峰类型主要是类富里酸、类蛋白, 因此选择岩溶系统中类富里酸荧光作研究对象, 分析它的荧光强度与溶解有机碳之间的关系. 从土壤水到洞穴滴水整体 DOC 浓度与荧光强度具有很好的线性关系(图 2)(置信度 = 90%), JJD 的相关性稍差, 相关系数为 0.6, 而 XND 则可达到 0.99, 表明岩溶系统中荧光性物质主要是溶解有机碳, 洞穴滴水 DOC 是上覆土壤中 DOC 的继承. 由于产生荧光的有机分子存在不同官能团, 官能团的差异对产生荧光强度高低有影响, 因

此相同 DOC 浓度会产生不同荧光强度.

3.2 类富里酸荧光对植被类型的响应

研究发现林地覆盖下的 LFD 激发发射波长变化较小, 激发波长相对于其他 3 个洞穴滴水的稍长(表 2). 波长变化反映腐殖化程度的高低, 进入 LFD 洞穴滴水的有机质腐殖化程度比其他 3 个洞穴滴水的高, 而荧光强度变化较大, 可能反映了季节性富里酸浓度的变化. 灌草丛覆盖的 JJD 激发发射波长及荧光强度变化最大, 激发波长较短, 反映腐殖化程度低的荧光性有机质进入了洞穴滴水, 而荧光强度的变化同样反映了富里酸浓度的变化; XND 和 QXD 系统的滴水激发发射波长变化介于两者之间, 表明 4 个洞穴滴水荧光强度和波长的变化反映了植被覆盖的差异. LFD, JJD 和 XND 由于上覆土壤零星分布, 不同腐殖化程度的土壤有机碳被冲刷进入洞穴中, 可能也是产生荧光强度较大变化的原因. 而 QXD 土壤分布连续, 反映了洞穴系统滴水有较稳定的有机质供应源, 荧光强度变化比较小, 受季节变化的影响较小. 这表明洞穴滴水的荧光强度的变化受到土壤类型影响. 此研究结果与 Baker 和 Genty [12] 在欧洲法国和英国不同植被类型及土壤覆盖的 4 个洞穴滴水荧光研究结论一致, 表明利用洞穴沉积物荧光来反演古环境、古气候影响下的植被和土壤类型是可行的.

表 2 洞穴滴水激发、发射波长和荧光强度变化

洞穴名称	激发波长/nm	标准偏差/nm	发射波长/nm	标准偏差/nm	荧光强度/单位	标准偏差/单位
LFD	319.8	8.4	419.2	8.0	47.24	18.84
QXD	314.0	12.6	419.6	9.5	28.89	8.95
JJD	308.5	13.9	421.3	11.4	32.76	20.29
XND	314.9	12.2	416.0	11.3	36.70	16.64

4 结论

洞穴上覆土壤层中土壤水及洞穴滴水中的 DOC

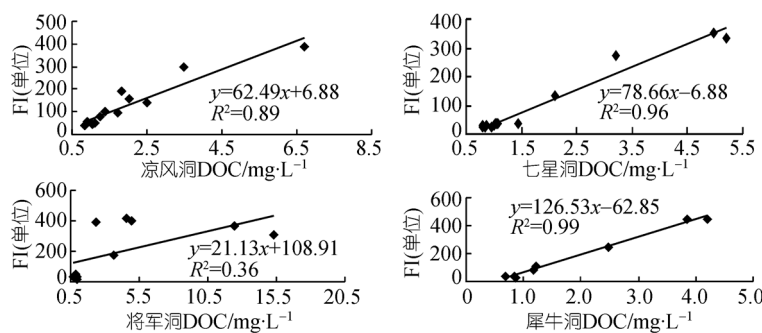


图 2 4 个洞穴系统 DOC 浓度与类富里酸荧光强度的相关关系

荧光类型以类富里酸荧光和类蛋白荧光为主,类富里酸及类蛋白混合类型荧光和类富里酸荧光的尾迹为辅的荧光类型。

岩溶洞穴系统中荧光性物质主要是溶解有机碳,洞穴滴水中的类富里酸是土壤层中类富里酸的继承,洞穴滴水 DOC 来自洞穴上覆土壤层。

洞穴滴水类富里酸荧光在林地覆盖下的凉风洞激发发射波长变化较小,激发波长相对于其他3个洞穴滴水的稍长,而荧光强度变化较大;而灌草丛覆盖的将军洞激发发射波长及荧光强度变化最大,激发波长较短。荧光强度和波长的变化可能反映了植被覆盖变化。

当前的研究结果表明洞穴荧光特性受到多种因素的影响,而荧光特性对环境的响应并不十分准确,仍存在许多不确定因素。要充分理解洞穴有机碳荧光特征对环境的响应,尚需进一步深入研究,获得更多的数据支持。

致谢 本研究的测试工作得到环境地球化学国家重点实验室吴丰昌研究员和黎文博士的大力支持,野外工作得到茂兰国家级自然保护区冉景丞研究员等有关人员帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Baker A, Barnes W L, Smart P L. Speleothem luminescence intensity and spectral characteristics: Signal calibration and a record of palaeovegetation change. *Chem Geol*, 1996, 130(1-2): 65—76[DOI]
- 2 Baker A, Genty D, Smart P L. High-resolution records of soil humification and palaeoclimate from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths. *Geology*, 1998, 26(10): 903—906[DOI]
- 3 Baker A, Proctor C J, Barnes W L. Variations in stalagmite luminescence laminae structure at Poole's Cavern, England, AD 1910 ± 1996: Calibration of a palaeoprecipitation proxy. *Holocene*, 1999, 9(6): 683—688[DOI]
- 4 Baker A, Smart P L, Edwards R L, et al. Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, 1993, 364(6437): 518—520[DOI]
- 5 Dorale J A, Edwards R L, Ito E, et al. Climate and vegetation history of the mid-continent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice cave, Missouri, USA. *Science*, 1998, 282(5395): 1871—1874[DOI]
- 6 Fleitmann D, Burns S J, Mudelsee M. Holocene forcing of the Indian monsoon recorded in a stalagmite D from southern Oman. *Science*, 2003, 300(5626): 1737—1739[DOI]
- 7 Yuan D, Cheng H, Edwards R L, et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon. *Science*, 2004, 304(5670): 575—578[DOI]
- 8 Shopov Y Y, Ford D C, Schwarcz H P. Luminescent microbanding in speleothems: High-resolution chronology and palaeoclimate. *Geology*, 1994, 22(5): 407—410[DOI]
- 9 谭明, 秦小光, 刘东生. 石笋记录的年际、十年、百年尺度气候变化. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 1998, 28(3): 272—277
- 10 Baker A, Barnes W L. Comparison of the luminescence properties of waters depositing flowstone and stalagmites at Lower Cave, Bristol. *Hydrol Process*, 1998, 12(9): 1447—1459[DOI]
- 11 Toth V A. Spatial and temporal variations in the dissolved organic carbon concentrations in the vadose karst waters of Marengo Cave, Indiana. *J Cave Karst Stud*, 1998, 60(3): 167—171
- 12 Baker A, Genty D. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *J Hydrol*, 1999, 217(1-2): 19—34[DOI]
- 13 Cruz Jr F W, Karmann I, Magdaleno G B, et al. Influence of hydrological and climatic parameters on spatial-temporal variability of fluorescence intensity and DOC of karst percolation waters in the Santana Cave System, Southeastern Brazil. *J Hydrol*, 2005, 302(1-4): 1—12[DOI]
- 14 Ramseyer K, Miao T M, Dorazio V, et al. Nature and origin of organic-matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons. *Org Geochem*, 1997, 26(5-6): 361—378[DOI]
- 15 van Beynen P, Bourbonniere R, Ford D, et al. Causes of colour and fluorescence in speleothems. *Chem Geol*, 2001, 175(3-4): 319—341[DOI]
- 16 McGarry S F, Baker A. Organic acid fluorescence: Applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction. *Quat Sci Rev*, 2000, 19(11): 1087—1101[DOI]
- 17 Tooth A F, Fairchild I J. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *J Hydrol*, 2003, 273(1-4): 51—68[DOI]
- 18 曹建华, 潘根兴, 袁道先, 等. 岩溶地区土壤溶解有机碳的季节动态及环境效应. *生态环境*, 2005, 14(2): 224—229
- 19 秦小光, 刘东生, 谭明, 等. 北京石花洞石笋微层灰度变化特征及其气候意义——微层显微特征. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 1998, 28(1): 91—96
- 20 秦小光, 刘东生, 谭明, 等. 北京石花洞石笋微层灰度变化特征及其气候意义——微层显微特征. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2000, 30(3): 239—248
- 21 周运超, 王世杰, 谢兴能, 等. 贵州4个洞穴滴水对大气降雨响应的动力学及其意义. *科学通报*, 2004, 49(21): 2220—2227
- 22 谢兴能. 岩溶洞穴系统溶解有机碳的时空演化及其环境意义. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2006. 34—38
- 23 傅平青, 刘丛强, 尹祚莹, 等. 腐殖酸三维荧光光谱特性研究. *地球化学*, 2004, 33(3): 301—308
- 24 Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: Correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices. *Mar Chem*, 2004, 89(1-4): 15—36[DOI]
- 25 Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar Chem*, 1996, 51(4): 325—346[DOI]
- 26 Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorescences in DOM in relation to aromatic amino acids. *Mar Chem*, 2003, 82(3-4): 255—271[DOI]
- 27 Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep-Sea Res*, 1998, 45(10-11): 2195—2223[DOI]