云贵高原深水湖库环境过程及水源保护途径

万国江

(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)

[摘要] 认识云贵高原的环境变化在局地、区域和全球三个层面上具有重要意义。不同湖泊沉积物一水界面的生物地球化学过程具有重要差别,因而其水源保护途径也不尽相同。a. 贵州阿哈湖汇水区煤矿开采导致 Fe—Mn 在沉积物中积累并产生季节性二次污染。缺氧季节硫酸盐还原作用上移至沉积物顶部,导致界面亚扩散层对 Fe²⁺的 屏蔽,Fe—Mn 循环受沉积物一水地质界面和氧化一还原化学界面的双重控制。控制 Fe—Mn 释放和降低人湖通量、选取优质水区和清淤处理是污染控制的有效途径。b. 1994 年秋贵州百花湖出现"突发性"水质恶化,剖析相互关联水质指标表明:"湖泊黑潮"是特定季节、特殊气候条件下,沉积有机质生物氧化作用的耦合;脱氮过程受阻的 pH 控制导致亚硝酸根浓度增高。随着水体耗氧一复氧平衡、水流输送及天气好转,水质可望在一段时期内复苏。后期观测表明了水质的好转。c. 云南洱海沉积物平均堆积速率为0.047 g · cm⁻² · a⁻¹;沉积物顶部几厘米 Pb 稳定 同位素组成表明其铅来源稳定;沉积有机质主要为陆源,早期成岩过程 C_{org}垂直剖面具"沉降一降解一堆积"三阶段分布。近460 年间, δ^{13} C_{org}小幅度频繁波动及 δ^{13} C_{inorg}和 δ^{18} O_{inorg}同步降低的总趋势表明汇水区人为活动的明显影响。控制陆源有机质的输入通量是保护洱海的基本策略。d. 云南程海是一个湖水离子总浓度接近盐湖下限的中度富营养湖泊。沉积物 H_{org}/C_{org}和 C_{org}/N_{org}原子比率表明其有机质主要源于内生浮游藻类残骸;沉积记录中²¹⁰ Pb_{ex}与 C_{org}的沉积通量显示出良好的同步关系。特别是二者同步增大时段表明:²¹⁰ Pb_e沉积通量增加指示湖泊初级生产力增大,这种微粒清洗效应反映了湖泊自然作用对富营养演化的调控作用。

[关键词] 区域环境;深水湖泊;环境过程;核素示踪;环境生物地球化学

[中图分类号] X321 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2009)05-0060-12

1 前言

湖泊沉积物一水界面作用既可能使已沉积的污染物回复到上覆水体,形成二次污染,又可能改变沉积记录的环境信息(见图1)。认识沉积物一水界面 作用机理和速率对实施环境复苏、评价环境净化、揭示环境演化、认识全球变化均具有重要实际意义和 科学价值。

云贵高原位于青藏隆起向东部丘陵平原过渡的 斜坡面的内陆区,纬度较低、海拔较高、地面起伏崎 岖;既受控于西环流南支气流,又受西环流北支西南 气流的影响,兼受东南季风和西南季风的作用,南北 冷暖空气常在此交绥,形成云贵静止锋。该地区是 全球环境变化的敏感地区,其湖泊既具有局地水资 源的供给功能,又是一些江河的上游源地。因此,认 识云贵高原深水湖泊水库的沉积过程在局地、区域 和全球三个层面上都具有重要价值。

2 沉积物—水界面扩散作用可能形成二次 污染及沉积物表层 Pb 污染来源辨认

受污染沉积物的修复问题是水体污染控制的重 要方面。受控自然恢复、疏浚及原位覆盖是污染沉 积物修复的三大技术。无论哪种修复技术,都需要 了解沉积物中的污染物是否会再迁移到上覆水体, 这是制订修复方案、选定修复材料、预测水质变化的 重要依据。

[收稿日期] 2009-02-17

[[]基金项目] 国家自然科学基金资助项目(40873086, 40773071, 49333040, 40373038, 49773207, 49771053)

[[]作者简介] 万国江(1940-),男,四川南溪县人,中国科学院地球化学研究所研究员,研究方向为区域环境演变、环境过程和核素示踪; E-mail: wanguojiang@ vip. skleg. cn



图 1 湖泊沉积物—水系统界面作用示意图 Fig. 1 Diagram of interface of sediment—water systems of lakes

早年,通过对瑞士 Greifen 湖沉积物垂直剖面及 其孔隙水中²¹⁰Pb 的示踪考察表明^[1-3]:

1)²¹⁰Pb_{ex} 在 沉 积 物 中 的 总 累 计 量 仅
 10.3 dpm · cm⁻²(1 dpm ≈ 1.67 × 10⁻² Bq,下同),
 考虑到汇水区域侵蚀来源的份额,²¹⁰Pb_{ex}的总累计量仅为总输入量的 27.8 %;

2)5 cm 深度内孔隙水中²¹⁰ Pb 与²¹⁰ Po 之间存在 放射性平衡,其浓度(3±0.2 dpm・L⁻¹)足够地高, 表明沉积物顶部存在²¹⁰ Pb 扩散和再迁移的通道;

3)²¹⁰ Pb 在微粒—水之间的分配系数(K_{d} = 1000 cm³·g⁻¹)较低,扩散通量达1~2 dpm·cm⁻²·a⁻¹, 说明²¹⁰ Pb 在沉积物—水界面扩散损失颇大;

4)²¹⁰ Pb 半年内在沉积物顶部扩散的平均距离 为 $\bar{x} = (D_{eff}t)^{1/2} = 0.6 \text{ cm}(D_{eff}表示^{210} Pb 在沉积物中$ 的有效扩散常数),与沉积物堆积厚度的增长速率相当,说明²¹⁰ Pb 有可能通过孔隙水扩散而进入到上覆水体。

通过对各种干扰因素的分析,揭示出季节性缺 氧湖泊在 Fe—Mn 激烈循环的同时,存在 Pb 的沉积 后再扩散迁移,进而建立了²¹⁰ Pb 扩散丢失的早期成 岩作用模式。而后,通过对贵州红枫湖深水湖区沉 积物的研究,表明季节性缺氧湖泊沉积物顶部还可 能存在²¹⁰ Po 再迁移作用^[4]。

一些湖泊沉积物表层几厘米呈现出某些微量金属自一定深度向上递增趋势。20世纪80年代以前,许多研究者都将这种现象作为工业革命以来人为污染不断加剧的证据。例如,含Pb汽油的使用

可能导致 Pb 的全球性扩散和污染,一些湖泊海湾 沉积物顶部出现了 Pb 浓度增高的现象。这种现象 是全球性的还是区域性的?是污染增高趋势还是早 期成岩过程再迁移作用影响?为此,首先需要辨认 不同地区或不同沉积物中 Pb 的来源。

为进一步证实 Pb 在早期成岩过程中再迁移现 象的存在,必须选择沉积物铅来源稳定的湖泊作为 研究 对象。根据铅稳定同位素(²⁰⁶ Pb/²⁰⁴ Pb, ²⁰⁷ Pb/²⁰⁴ Pb,²⁰⁸ Pb/²⁰⁴ Pb)组成关系,辨识出洱海沉积 物顶部几厘米内具有稳定的铅来源,而红枫湖具多 源特征(见图2)。从不同地球化学相铅的垂直剖面 分析可见,沉积物界面附近的非碳酸盐相铅可能转 移到可溶性碳酸盐相中,并通过孔隙水产生扩散迁 移。这既说明特定条件下湖泊沉积物产生二次污染 的可能性,又显示沉积物顶部 Pb 浓度增高主要是 受早期成岩作用再迁移影响。这种情况下,作为人 为污染不断加剧证据的沉积记录是失真的^[5~7]。



图 2 红枫湖与洱海顶部沉积物中 Pb 稳定同位素组成比较^[5,6]



湖泊沉积物--水界面及界面附近孔隙水 Fe, Mn 垂直剖面分别与²¹⁰ Pb,²¹⁰ Po 垂直剖面相似。看来 ²¹⁰ Po的沉积后迁移受 Mn 循环控制; 而²¹⁰ Pb 的扩散 迁移与 Fe 循环有关^[7,8]。

微量金属元素再迁移与 Fe—Mn 循环相伴存 在。泸沽湖等沉积物中 Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Pb 等与 Fe, Mn 的孔隙水含量剖面具相似特征。白洋淀沉 积物表层 5 cm 深度以上, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Cd, Co, Ni 含量均成递减趋势, 然后又递增至 10 cm 深 度并恢复到它们在表层沉积物中的含量水平。微量 金属元素因地球化学性质不同而表现出增降幅度和 地球化学相分配的差异表征了它们不同程度地伴随 Fe—Mn 循环的变化^[9-11]。

3 阿哈湖季节性 Fe—Mn 二次污染受双界 面控制及减轻环境危害的科学基础

Fe和 Mn 是氧化还原敏感元素,在沉积物一水 界面的迁移行为既反映了氧化还原条件的变化,又 伴随了其他微量金属元素的迁移,特别是下层滞水 带季节性缺氧的深水湖泊,揭示 Fe-Mn 的界面循 环关系更具重要价值。20世纪70年代起,因保护 水源的需要,湖泊 Fe-Mn 循环受到学术界的普遍 关注。一些学者根据湖泊水体的温度分层及其相应 的缺氧状况,建立了湖水中 Fe-Mn 在氧化还原边 界层迁移的概念模型^[12]。这种模式对于理解 Fe---Mn 在湖泊中的地球化学行为具有很好的指示意 义。但是,这些研究多局限于湖泊水体,较少涉及沉 积物。氧化还原边界层作为化学界面,其存在状况 随水体性质和水化学特征而改变。因而,未能反映 沉积物一水这样一个地质界面的时空变化关系;更 反映不出沉积物早期成岩化学过程中有机质耗氧分 解而导致氧化还原边界层转移的因果关系。湖泊 Fe—Mn 循环的一些重要过程都发生在沉积物—水 界面或界面附近的沉积物中。随后,许多学者开始 注意沉积物—水系统的 Fe—Mn 循环研究^[13~15]。

利用资源与改变环境、资源再生与环境净化互 为因果,区域资源开发利用过程引起的环境灾害已 成为重要问题。贵州阿哈湖是底层滞水带季节性缺 氧的中型人工湖,也是贵阳城市供水的重要源地。 由于汇水区煤炭资源不合理开采的长期影响,导致 Fe,Mn 在湖泊沉积物顶部不断蓄积。当深水湖区 底部季节性缺氧时,产生 Fe²⁺,Mn²⁺自沉积物向上 覆水体扩散的二次污染。这是一个与水质变异密切 关联的"资源开发—污染物蓄积—界面作用"典型 示例^[16]。

3.1 阿哈湖沉积物—水界面 Fe²⁺ 循环受抑制、 Mn²⁺循环激烈进行

阿哈湖建库以来不同部位的淤积速率随库底地 形而异。坝前淤积速率达 4.5 cm · a⁻¹,厚度超过 1.8 m。人湖的游鱼河口淤积速率也达 4.1 cm・a⁻¹;库区其余部分淤积厚度一般小于1 m, 平均淤积速率1.3 cm・a⁻¹。表层 10 cm 沉积物中 Fe 含量(4.1~22.0 mg · kg⁻¹)平均 11.2 mg・kg⁻¹;Mn含量(0.16~2.2 mg・kg⁻¹)平 均0.61 mg・kg⁻¹。虽然 Mn 与 Fe 污染同源,但它 们在沉积物一水界面地球化学运移行为的差异,导 致沉积物中的蓄积变化。阿哈湖沉积物一水界面 Fe²⁺与 Mn²⁺迁移行为具很大的差异性^[17-20]。a.下 层水体铁浓度增高的起始时间晚于锰,回落的时间 早于锰,增高的幅度也低于锰(见图3);b.顶部沉积 物中,铁的固一液分配系数(K_d)总体呈现秋季低于冬季 (见图4);c. Fe²⁺与 Mn²⁺在界面的扩散通量分别为 沉降通量的 0.1%和 80.8%。



Fig. 3 Seasonal variation of Fe-Mn in the waters of Lake Aha

3.2 Fe²⁺ 与 Mn²⁺ 迁移行为差异性受控于 Fe—Mn 的生物地球化学过程

在沉积物—水界面, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$ 及 $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$ 等 3 个还原作用都产生在特定的氧化 还原条件下。水溶液中 Fe^{2+} , Mn^{2+} 浓度随电子活度 (pE)的降低而升高。而 CaSO₄ 饱和溶液中, 当 pH <7 时, SO_4^{2-} 被还原为 S^{2-} ; 当 pH = 7 时, 需要 pE < -3 时, SO_4^{2-} 才能明显地还原为 $S^{2-[21]}$ 。







季节性 Fe—Mn 沉积后迁移是沉积物水界面氧 化还原条件变化的结果:a. $SO_4^2^-$ 是阿哈湖水的主 要阴离子,在深水湖区沉积物 6 cm 深度, $SO_4^2^-$ 浓度 降至 0.1 mmol·L⁻¹,限制了硫酸盐还原作用的进 行。b. 脱硫弧菌属细菌是沉积物硫酸盐还原过程 中起主要作用的微生物。还原环境、 $SO_4^2^-$ 存在及适 当的能源供给是硫酸盐还原细菌(SBR)生长和代谢 作用的 3 个基本条件。阿哈湖沉积物满足上述三点 (见图 5),缺氧季节还原菌产生的硫酸盐还原作用 可能上移到沉积物一水界面进行,制约溶解态 Fe²⁺向上覆水体扩散。c. 微生物对有机质氧化作用的 影响,沉积物中的有机碳越多,则严重缺氧从而导致 Mn⁴⁺的还原越激烈,促成了阿哈湖季节性缺氧时锰 自沉积物向水体激烈释放。



图 5 阿哈湖沉积物—水界面 NO₃⁻, SO₄² 及 SBR 浓度剖面分布^[19,20] Fig. 5 Vertical variation of NO₃⁻, SO₄²⁻ and

SBR in the sediment - water interface of Lake Aha

缺氧季节还原态 Fe—Mn 向上覆水体扩散时, 硫酸盐还原作用上移至沉积物顶部。阿哈湖水中铁 和锰浓度季节性增高的差异现象正是 Fe^{2+} 与伴随 硫酸盐还原生成的 H_2S 反应后,形成 FeS 沉淀并抑 制 Fe^{2+} 向上覆水体释放,这种选择性屏蔽效应虽然 制约氧化还原状况的改变,但更显示了沉积物—水 地质界面对于元素运移转化的控制性影响。

深水湖泊沉积物—水界面 $Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 迁移行$ 为的上述差异性说明 Fe^{2+} 的界面循环受抑制、 Mn^{2+} 循环激烈进行, pH 和 HCO₃ 具特征分布, 有机质生物氧化和硫酸盐还原导致界面亚扩散层屏蔽效应, Fe—Mn 循环受水—沉积物地质界面和氧化还原化 学界面的双重控制(见图 6)。



Fig. 6 Diagram of Fe-Mn cycle in the sediment - water interfaces of Lake Aha

3.3 地球化学原理为阿哈湖污染控制提供技术 途径

为控制阿哈湖水体发生的 Fe—Mn 季节性二次 污染,湖泊管理部门已相继采取了若干水质保护和 污染控制措施,并取得了预期的效果^[22,23]。例如, a. 综合利用资源,控制环境有害物的释放,阿哈湖 汇水区煤矿综合开发利用水平的提高、矿坑废水的 处理、煤矸石堆的复垦、以及其他生态恢复措施都有 效地控制了 Fe-Mn 的释放; b. 营造地球化学垒, 降低污染物输送:阿哈湖水质控制的前期,曾经在上 游投放石灰,使进入水体的 Fe-Mn 沉淀,在上游地 带形成一道地球化学屏障,从而减少 Fe-Mn 的人 湖通量;c. 认识污染机理,选取水环境优质区:为获 取优质水,阿哈湖曾实行按季节分层取水的措施,体 现出认识水体 Fe-Mn 浓度时空变化过程是控制其 季节性二次污染的基础:d. 净化环境场, 清除潜在污 染威胁:通过清淤处理,净化湖底环境场是根治二次 污染的关键。

4 贵州百花湖—红枫湖"黑潮"的形成机理 及控制途径

贵州红枫湖和百花湖是乌江支流猫跳河梯级开 发的两级人工湖,也是贵阳城市供水的重要水源地 之一。1994年秋,百花湖(及红枫湖部分湖区)出现 突发性严重水质恶化事件:湖水 pH 值和溶解氧降 低、亚硝酸根浓度增高、水体变黑发臭、鱼类大量死 亡。突发性水质恶化的原因何在?是什么因素触发 的?能否可逆好转?政府决策者和社会民众都盼望 能得到回答。

4.1 贵州百花湖突发性水质恶化的沉积物──水界 面作用

为查明突发性水质恶化的原因和认识水质恢复的途径,调研重点聚焦于百花湖水质突发性恶化的 机理。通过在深水湖心及出湖口上方采集湖水、界 面水、沉积物柱芯及孔隙水样品;利用原子吸收光 谱、元素分析、多道能谱、电子探针、扫描电镜等多种 测试手段,获得了有关水质指标、水体三氮及 N—P 关系、悬浮颗粒与沉积物有关参数。

调查表明:a. 百花湖系一个底层滞水带季节性 缺氧的高氮湖泊;b. 百花湖富营养过程的限制因子 是磷;c. 沉积物中较高的总磷和有效磷提供了磷自 沉积物向上覆水体释放的物质来源;d. 表层沉积物 微粒中含较高有机质,有机质分解的生物氧化作用 加剧湖底季节性严重缺氧(见图7);e. 沉积物中有 机质耗氧分解伴随还原态 S²⁻的形成,H₂S 及其他 硫化物的扩散导致水体变黑发臭;f. 湖水亚硝酸盐 浓度增高是缺氧状态下硝化与反硝化过程剧烈进行 的结果;g. 水体中锰浓度的增高是底层湖水缺氧季 节还原态锰自沉积物向上覆水体扩散作用的产物; h. 沉积物表层存在着微粒再悬浮作用的可能;i. 汇 水区外源性输入是表层沉积物中有机质的重要来 源。这种突发性水质恶化事件被称为"湖泊黑 潮"^[24,25]。



注:图中 IC,OC,TC,OH,TH,OS 和 TS 分别表示无机碳、有机碳、总碳、有机氢、总氢、有机硫和总硫

图 7 百花湖水质恶化期不同深度 沉积物的有机质对比^[24] Fig. 7 Comparison of organic matter in different location sediments with water quality deterioration phase at Lake Baihua

基于上述分析,可以认为百花湖发生的水质恶 化事件有如下过程:入秋后,沉降于湖底的有机质分 解,湖底处于缺氧状态,并导致沉积物 P 的释放和 还原态硫 S²⁻的产生。水体磷浓度增高并与水体较 高浓度的氮耦合,可能导致厌氧微生物和藻类的繁 衍。自九月中旬以来的持续降温和连绵阴雨,进一 步加速厌氧环境的形成和底层 P 和 H₂S 的释放。 恶性循环之后导致水体缺氧加剧,硫化物的扩散使 水体变黑发臭。伴随水体缺氧和 pH 降低,亚硝酸 根浓度增高、锰二次污染,以及可能存在的沉积微粒 再悬浮作用,都可能加剧水质恶化。

流域侵蚀是山区湖泊(或水库)沉积的主要物 质来源。其侵蚀强度不仅制约着下游水体沉积物的 沉积速率,而且影响着上覆水体的水质变化。通过 汇水区土层与湖泊沉积物中⁷Be 累计值的对比(见 图 8),说明 红枫湖—百花湖流域侵蚀的有机质可 能进入湖泊沉积物中。



- 注:EH-1,EH-2,EH-3 为洱海汇水区表土;EH_朝为洱海 沉积物;HF-1,HF-2,HF-3,HF-4 为红枫湖汇水区表 土;HF_朝为红枫湖沉积物
 - 图 8 ⁷Be 在红枫湖和洱海沉积物及其汇水 区表土中的累计值比较^[26]

Fig. 8 Inventories of ⁷Be in lake sediments and watershed soils at Erhai and Lake Hongfeng

百花湖发生的这种水质恶化事件是有机污染物 长期积累与特定季节、特殊气候条件下耦合作用的 必然结果。随着水体耗氧与复氧过程的逐渐平衡、 水输送以及天气好转,水质可望在一段时期(如2~ 3个月)内得到恢复,随后的观测表明了水质的好转 (见图9)。

4.2 微生物硝酸盐脱氮作用受 pH 值限制

由于自然和人为影响,红枫湖、百花湖水体三氮 总量居云贵高原湖泊之首。这些深水湖区下层滞水



图 9 百花湖水质恶化期与复苏后的 N-P 对比^[24] Fig. 9 N-P of waters in deterioration and resuscitation phase at different depths of Lake Baihua

带季节性缺氧。上述背景导致它们可能多次发生突 发性水质恶化事件,同时,还是"湖泊黑潮"发生时, 亚硝酸盐浓度增高、脱氮过程变化的控制因素。

在微生物作用下,水体中含氮化合物被降解为 NH₄⁺。部分 NH₄⁺ 被细菌同化,大部分仍存在于水 体。有氧时,在自养微生物作用下 NH₄⁺ 被氧化成 NO₂⁻ 和 NO₃⁻;缺氧时,脱氮细菌以 NO₃⁻ 代替 O₂ 作 为呼吸链中最终电子受体进行厌氧呼吸,而产生脱 氮反应。

微生物的脱氮作用实质上是酶的催化反应过 程。为认识脱氮细菌的适应能力,在与瑞士联邦环 境科学与技术研究院(EAWAG)的合作研究中,采 用恒化连续培养方法,开展了 pH(\geq 7.5 和 = 6.8) 变化及好氧—厌氧转换对微生物脱氮作用影响的瞬 间动态中间产物产生及抑制的实验观测。实验表 明,脱氮副球菌属(*Paracoccus denitrificans*)的菌株在 各种条件下的生理适应能力不同。pH \geq 7.5 的好氧 与厌氧转换条件下,混合微生物脱氮作用能顺利进 行;当 pH 值降低(如 pH = 6.8),好氧与厌氧互换 时,导致脱氮副球菌属的菌株和活性沉积物脱氮过 程中有关酶失活及外源有机物对连续培养中细菌脱 氮作用的抑制影响,细胞量急剧下降,导致大量 NO₂⁻,N₂O等中间产物积累,脱氮反应受阻^[27,28]。

脱氮反应受阻的微观机理实验表明,发生"湖

泊黑潮"时,亚硝酸根浓度增高是受 pH 值降低的影响。而突发性水质恶化表征的相互关联指标变化 (包括 pH 值降低)的基本原因是湖底表层沉积物中 有机质经生物氧化作用分解的结果,从而佐证了前 期调查的结论。

为控制百花湖水系统环境质量恶化的进程,宜 采取"三防一治"的措施:防工业污染、防流域侵蚀、 防生活污染。需要确定湖区功能、设置保护区、限制 有损于湖水系统的各种活动,整治湖区和周边环境。

5 云南洱海沉积外源有机质、"沉降—降解 一堆积"三阶段及水质保护原理

洱海是滇西高原最大的断陷湖。洱海水源保护 对于地区性的经济社会持续发展和全球性的生态安 全兼具重要意义。受碳酸盐岩地质背景、土壤类型 等因素的控制,洱海水体具岩溶水化学特征:a. 水 质组成以 Ca²⁺,Mg²⁺,HCO₃⁻为主,为重碳酸盐类一 钙组一Ⅱ型水(C₀^{ca});b. 湖水表现为弱碱性、中硬 度、低矿化度。虽然洱海是一个永久性含氧湖,但深 水湖区的氧化还原状况也存在一定变化。

位于湖区近出口处的1号样点的沉积物柱芯 (EH940713 – 1 – 1)与深水湖区3 号样点 (EH940713 – 3 – 2)两柱芯²¹⁰ Pb_{ex}方法计年结果一 致。EH940713 – 3 – 2柱芯的²¹⁰ Pb_{ex}方法与¹³⁷ Cs 时 标计算的沉积物堆积速率也相符(见表1),证明 ¹³⁷ Cs 和²¹⁰ Pb_{ex}计年的可靠,表征洱海深水湖区沉积 物柱芯具连续、稳定的堆积特点。

> 表 1¹³⁷Cs 和 ²¹⁰Pb_{ex}计年的洱海沉积 物平均堆积速率^[29-31]

 Table 1
 Sedimentation rate of Lake Erhai based

 on
 ¹³⁷ Cs and
 ²¹⁰ Ph dating

计年 方法	柱芯号	时标 年代/a	质量深度 /(g・cm ⁻²)	沉积物堆 积速率 ∕(g ⋅cm ⁻² ⋅a ⁻¹)
²¹⁰ Pb _{ex}	EH940713 - 1 - 1 EH940713 - 3 - 2		全柱芯 0.433~7.28	0.044 0.045
¹³⁷ Cs		1964	1.455	0.048 ±0.003

对沉积物柱芯的研究表明:a. C_{total}(总碳),C_{org} (有机碳)及C_{inorg}(无机碳)同步变化,具稳定的垂 直分布图示。C_{org}平均占C_{total}的87.9%,因有机质 降解的影响,早期成岩过程中C_{org}垂直剖面呈现"沉 降—降解—堆积"三阶段分布特征(见图 10),平均



(元积物 C_{org}降解分析^[32,33] Fig. 10 C_{org} decomposition in sediment cores EH940713 - 3 - 2 and EH911208 - 3 - 5

沉降通量为 12.7 g · m⁻² · a⁻¹, 堆积通量为 7.20 g·m⁻²·a⁻¹(占沉降通量的 54.5 %),降解 速率常数为0.017 a⁻¹,寄宿时间为40 a。因孔隙水 对方解石不饱和,C_{inorg}剖面含量有一定波动,堆积通 量为0.62 g·m⁻²·a⁻¹,仅相当于 C_m堆积通量的 8.6% (见表2)。b. 氮的垂直分布与 Corr 相似 (见图 11),平均沉降通量为 2.62 g·m⁻²·a⁻¹,堆积通量 为1.21g·m⁻²·a⁻¹(为沉降通量的46.0%);降解 速率常数为有机碳的1.4倍,寄宿时间仅为有机碳 的 3/4。c. Porg, Ptotal 和 Pinorg 呈同步变化并与 Corg 相似 (见图 11), Porg 的转化导致 Pinorg 增高; Ptotal 和 Porg 的 平均沉降通量分别为 0.69 g · m⁻² · a⁻¹ 和 0.18 g·m⁻²·a⁻¹;堆积通量分别为0.55 g·m⁻²·a⁻¹ 和0.12 g·m⁻²·a⁻¹。d. 硫显示出不规则的较大波 动,沉降与降解阶段的含量变化不明显;堆积阶段后 出现积累,沉降和堆积通量分别为0.73g·m⁻²·a⁻¹ 和 1.23 g·m⁻²·a⁻¹。e. C/N 原子比与 C_{org}的深度 变化趋势一致,在沉降阶段和堆积阶段分别为5.8 和 6.8, 堆积阶段与海洋 Redifield 值基本一致, 指示 沉积物有机质主要源自无纤维束的陆源植物:C/S 原子比由沉降阶段的 1:0.021 降至堆积阶段的 1:0.065(见表 3)。f. δ¹³ C_{org} 为 -25.03 ‰ ~ -28.03 ‰,变幅仅3 ‰,同样指示有机质主要来自 陆源植物。在近 460 年间,δ¹³C_{org}小幅度频繁波动 显示汇水区人为活动对植物生产力的明显影响(见 图 12)。g. $\delta^{13}C_{inorg}$ 和 $\delta^{18}O_{inorg}$ 具同步变化并指示该 地区近 700 年气候的"暖—冷—暖"波动及小冰期 的历史记录; $\delta^{13}C_{inorg}/\delta^{18}O_{inorg}$ 降低的总趋势显示湖 区生物地球化学作用和人为影响的增强(见图 12)。

洱海近代沉积物中 C 及 N, P, S 等元素的赋存 状态和组合特征反映出云贵高原特殊地质环境背 景条件下元素地球化学循环及有机污染物的特异 性。洱海沉积物有机质含量较高、主要为陆源、降 解梯度大,但选择性不明显;有机质降解过程呈 "沉降一降解一堆积"三阶段分布特征。C—N— P—S降解的通量和速率为控制陆源有机质的输 入、确定洱海环境容量提供了科学依据,是洱海环 境管理和治理决策的科学基础,已录人《大理洱海 科学研究》^[34]。



注:图(b)中,P_{ads},P_{Fe},P_{ca},P_{inorg},P_{org}分别代表吸附态磷、铁束缚磷、钙磷、碎屑磷和有机磷 图 11 EH940713-3-2 沉积物柱芯 N(a),P 形态(b)及 N/P_{org}比率(c)^[32,33]

Fig. 11 N(a)P speciation (b) & N/P_{org} ratio (c) in sediment core EH940713-3-2

表 2 洱海沉积物柱芯中有机碳,氮,硫,磷生物地球化学行为参数^[32,33]

Table 2 Parameters for bio - geochemical behavior of Corg, Norg, Sorg, Porg in sediment cores at Lake Erhai

		沉降阶段						
项目	沉积物 柱芯编号	持续深度/cm 时间 /a	沉降通量 /(g・m ⁻² ・a ⁻¹)	持续深度 /cm 时间 /a	降解速率常 数/a ⁻¹	半衰减时间/a	堆积通量 /(g・m ⁻² ・a ⁻¹)	
	EH940713 - 3 - 2	4/13.5	13.0	10/35	0.0177	39.1	7.08	
有机碳	EH911208 - 3 - 1	4.5/13.0	12.4	10/33	0.016 6	41.7	7.32	
	平 均	4/13	12.7	10/34	0.017 2	40.4	7.20	
有机氮	EH940713 - 3 - 2	4/13.5	2.62	10/35	0.023 4	29.6	1.21	
有机硫	EH940713 - 3 - 2	10/48.5	0.73		,		1.23	
有机磷	EH940713 - 3 - 2	10/48.5	0.18				0.12	
总磷	EH940713 - 3 - 2	10/48.5	0.69				0.55	

表 3	EH940713 – 3 – 2 沉积物柱芯中有机质碳 – 氮 – 硫 – 磷的原子比 ^[33,33]
Table 3	Atomic ratios among C $-N = S - P$ in sediment core EH940713 $-3 - 3$

			- 01g							
	C _{org} /N	C _{org} /S	N/P	C _{org}	:	N	:	Р	:	S
沉降阶段	5.8	48	32	186	:	32	:	1	:	4
				或 1	:	0.17	:	0.005 4	:	0.021
堆积阶段	6.8	15	22	152	:	22	:	1	:	10
				或 1	:	0.15	:	0.006 6	:	0.065
Redifield	6.6	6	16	106	:	16	:	1	:	17
				或 1	:	0.15	:	0.009 4	:	0.16



回近泵组成及其变化超势 Fig. 12 Profile of C_{inorg}, O_{inorg} and C_{org} isotopes in sediment core EH911208-3-4

6 云南程海沉积内源有机质记录的微粒清 洗效应及对富营养过程的调控作用

程海是一个湖水离子总浓度接近盐湖下限的中 度富营养湖泊,位于云南省西北部永胜县境 (26°27'N~26°38'N,100°38'~100°41'E),形成于 更新世早期,系一构造断陷湖泊,由海口河与金沙江 相通。湖水寄宿时间 13.45 a。1690—1980 年的 290年间,水位下降 39 m,逐渐变成封闭—半封闭式 的闭流型湖泊。该湖无远源性河流输入湖水中,湖 周地表径流、地下水和湖面降水分别占 18.8 %, 42.7 %和 38.5 %。由于湖区充足的光热条件和特 异的水质组成,为蓝藻提供了适宜的生存环境。

在程海深水湖区覆水 28 m 处采集沉积物柱芯 (CH970608-1),完成了²¹⁰Pb_{ex}和¹³⁷Cs 测定及 C_{org}, N_{org},H_{org}等组分分析。a. 基于²¹⁰Pb 和¹³⁷Cs 地质年代 学方法的精确测定,显示出近几十年间沉积物堆积 基本稳定^[35~37],特别是近期获得了²³⁹⁺²⁴⁰Pu与¹³⁷Cs 基本相似的分布图示(见图 13)^[38],不仅证实前期 计年研究的可靠性,而且表明²³⁹⁺²⁴⁰Pu 可能弥补¹³⁷ Cs 因半衰期较短而用于地表地球化学环境过程示 踪的不足;b. 沉积物柱芯中 H_{org}/C_{org}和 C_{org}/N_{org}原子 比平均值分别为 5.51 和 7.04,辩识其沉积有机质 主要源于湖泊内生浮游藻类残骸; c. ²¹⁰ Pb_{ex}比活度 垂直剖面呈现出特异的峰值分布,并与 C_{org}垂直剖 面相似(见图 14)。这一现象可能与制约²¹⁰ Pb_{ex}转入 沉积物的机制有关。根据沉积物有机质"沉降一降 解一堆积"的三阶段特征,模拟计算出 1970 年以来 有机碳沉积通量(F(C_{org}))。不同年代²¹⁰ Pb_{ex}的沉积 通量 F(²¹⁰ Pb_{ex})与 F(C_{org})显示出很好的同步关系。 特别是 1972—1975 年和 1986—1989 年两个时段, 二者同步增大。湖泊水体中有机质沉积通量突发增 大,可能显著地增大²¹⁰ Pb_{ex}被清洗而转入沉积物的 通量。即是 F(C_{org})的变化导致 F(²¹⁰ Pb_{ex})的变化, 而²¹⁰ Pb_{ex}的行为对有机质生产力变化准确响应,F (²¹⁰ Pb_{ex})的变化在一定程度上反映出湖泊生产力的 历史演变(见图 15)。





Fig. 14 Comparison of vertical profile for 210 Pb_{ex} , C_{org}

and porosity in the sediment core(CH970608-1) 程海沉积物中²¹⁰ Pb_{ex} - C_{org}沉积通量耦合的现

象,对于挽近过去历史时间里,在沉积物中营养传输 _{沉积年代}



图 13 CH970608 - 1 沉积物柱芯²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 与¹³⁷ Cs 比活度垂直剖面比较^[37,38]





沉积通量变化^[36,37]



和有机碳系统之间的关系上,提供了一个清晰的实例,揭示湖泊富营养过程中存在的微粒清洗效应及 其自净化作用的基本原理。在认识富营养形成机理 和历史演化,控制湖泊水质恶化上具有重要实际意 义和科学价值^[36,37]。

此外,从营养元素循环、生物大分子降解过程和 Fe—Mn—S体系的氧化还原变化角度对云贵高原 不同部位湖泊沉积物一水系统进行的一组研究结果 表明:湖泊沉积物一水界面存在"活性有机质分 解一溶解营养盐释放一浮游生物吸收一活性有机质 沉降"的快速循环,以促成富营养湖泊的高生产力 水平;沉积物中生物残骸细胞破裂后,蛋白质,DNA, RNA 降解导致的氮一磷差异性释放与微生物作用 存在耦合关系;Fe—Mn—S的微生物作用差异,沉 积物早期成岩氧化还原序列变化对营养元素生物地 球化学行为有控制作用^[39~43]。

7 结语

解决区域性环境问题和预测全球性环境变化两 个领域中存在的许多重要科学问题,构成了环境学 科发展的前沿。环境问题是 21 世纪全球经济和社 会可持续发展的主要障碍。环境问题本身的研究就 是环境演化的研究,而环境演化在研究未来的时候, 更需要认识现在和过去;地球环境是一个非常复杂 的系统,各圈层之间的相互作用在时间和空间上都 是无比精确。为适应国际科学发展的形势和高层次 上满足我国环境保护事业的需要,为了 21 世纪经济 和社会可持续发展,必须认识环境问题和维护环境 质量,必须深入开展环境演化与过程的研究。

参考文献

- Wan Guojiang, Santschi P H, Farrenkothen K, et al. Postdepositional remobilization of ²¹⁰ Pb in freshwater sediments [J]. EOS, 1984,65(45):941
- Wan Guojiang, Santschi P H, Sturm M, et al. Natural (²¹⁰ Pb, ⁷Be) and fallout (¹³⁷Cs, ^{239,240} Pu, ⁹⁰Sr) radionuclides as geochemical tracers of sedimentation in Greifensee, Switzerland [J]. Chemical Geology, 1987,63:181 - 196
- [3] 万国江, Santschi P H, Sturm M, et al. 放射性核素和纹理计年 对比研究瑞士格莱芬湖近代沉积速率 [J]. 地球化学,1986,
 (3):259-270
- [4] 万国江,黄荣贵,王长生,等.红枫湖沉积物顶部²¹⁰ Po_{ex}垂直 剖面的变异[J].科学通报,1990,35(8):612-615
- [5] 万国江.湖泊沉积物早期成岩过程中铅的再迁移 [J].自然 科学进展,1992,2(5):447-453
- [6] 万国江,刘菊英,黎秉铭.洱海沉积物顶部铅的同位素特征和 再迁移作用[J].科学通报,1992,37(9):825-828
- [7] Wan Guojiang. Remobilization of Pb during the early diagenesis in the lacustrine sediments [A]. The XXV International Congress of Societas, International Limnologiae [C]. Spain: Barcelona, 1992.
 21-25
- [8] Benoit G, Hemond H. ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb remobilization from the lake sediments in relation to iron and manganese cycling [J]. Environ Sci Technol, 1990,24:1224 - 1234
- [9] 万国江,黄荣贵,邹申清,等.白洋淀沉积物一水界面铁、猛 及微量金属元素的地球化学行为[A].白洋淀区域水污染控 制研究(第一集)[C].北京:科学出版社,1995.67-69
- [10] 黎秉铭, 万国江, 江成忠, 等. 滇池和洱海水和沉积物中重 金属元素的化学行为 [J]. 环境科学, 1995, 16(2):50-52
- [11] 马英军,万国江.湖泊沉积物一水界面微量重金属扩散作用 及其水质影响研究[J].环境科学,1999,20(2):7-12
- [12] Davison W. Soluble inorganic ferrous complexes in natural water
 [J]. Geochim Cosmcochim Acta, 1979, 43:1693-1696
- [13] Stauffer K E, Armstrong D E. Cycling of iron, manganese, silica, phosphorus, calcum, and potassium in two stratified basins of Shagawa Lake, Minnesota [J]. Geochim Cosmcochim Acta, 1986, 50:215-229
- [14] Santschi P H, Hoehener P, Benoit G, et al. Chemical processes at the sediment - water interface [J]. Mar Chem, 1990,30:269-315
- [15] Davison W. Iron and manganese in lakes [J]. Earth Science Reviews, 1993, 34:119-163
- [16] 万国江,胡其乐,曹 龙,等.资源开发-环境灾害-地球 化学[J].地学前缘,2001,8(2):353-358
- [17] 陈振楼,黄荣贵,万国江. 红枫湖沉积物一水界面 Fe-Mn 的分布和迁移特征 [J]. 科学通报,1992,37(21):1974 -1977
- [19] 万 曦,万国江,黄荣贵,等.阿哈湖铁、锰沉积后再迁移的 生物地球化学机理[J].湖泊科学,1997,9(2):129-134
- [20] Wan Guojiang, Huang Ronggui, Pu Yong, et al. Screening

effect of the diffusive boundary layer in sediments of Lake Aha in the suburbs of Guiyang city, Guizhou Province [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 1997, 16(4):347-352

- [21] Stumm W, Morgan J. Aquatic Chemistry, an Intruduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters (2nd ed) [M]. New York: John Wiley, 1981
- [22] 刘光建. 阿哈水库锰、铁等变价元素的水环境地球化学屏障研究[A]. 贵州省水资源保护论文集[C]. 贵州:1993.127 131
- [23] 徐毓荣,周 青, 苏安娜,等. 饮用水源锰污染控制及优化 分层取水研究 [A]. 贵州省水资源保护论文集[C]. 贵州: 1993.132-136
- [24] 白占国, 吴丰昌, 万 曦, 等. 百花湖季节性水质恶化机理 研究 [J]. 重庆环境科学, 1995, 17(3):10-14
- [25] 吴丰昌, 白占国, 万国江, 等. 贵州百花湖沉积物中磷的再 迁移作用 [J]. 环境科学进展, 1996, 4(3):58-61
- [26] 万国江,白占国,刘东生,等.¹³⁷Cs在滇西与黔中地区散落 的差异一青藏隆起对滇西地区全球性扩散大气污染物散落 屏蔽效应的推断[J].第四纪研究,2001,21(5):407-415
- [27] 万 曦,万国江,黄荣贵,等.微生物脱氮作用及对中间产物的抑制[J].植物营养与肥料学报,2000,6(2):227-232
- [28] Wan Xi, Wan Guojiang, Snozzi M. Microbiological denitrification and denitrifying activity of paraciccus denitrificans [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2000, 19(2):186-192
- [29] 万国江. 现代沉积的²¹⁰ Pb 计年 [J]. 第四纪研究, 1997, 17 (3):230-239
- [30] 万国江. 现代沉积年分辨的¹³⁷ Cs 计年一以云南洱海和贵州红 枫湖为例 [J]. 第四纪研究, 1999, 19(1):3-80
- [31] 徐经意,万国江,王长生,等.云南省泸沽湖、洱海现代沉积物中²¹⁰Pb,¹³⁷Cs的垂直分布及其计年[J].湖泊科学,1999, 11(2):110-116
- [32] 万国江,白占国,王浩然,等. 洱海近代沉积物中碳 氮 硫
 磷的地球化学记录 [J]. 地球化学,2000,29(2):189-197

- [33] Wan Guojiang, Bai Zhanguo, Qing Hairuo, et al. Geochemical records in recent sediments of Lake Erhai: Implications for environmental changes in a low latitude – high altitude lake in southwest China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2003,21(5): 489 - 502
- [34] 白建坤. 大理洱海科学研究[M]. 北京:民族出版社, 2003
- [35] 胥思勤,万国江. 云南省程海现代沉积物¹³⁷ Cs,²¹⁰ Pb 的分布 及计年研究 [J]. 地质地球化学,2001,29(1):28-31
- [36] 万国江,陈敬安,胥思勤,等.²¹⁰ Pb_{ex}沉积通量突发增大对湖 泊生产力的指示一以程海为例 [J].中国科学(D辑),地球 科学,2004,34(2):154-162
- [37] Wan Guojiang, Chen Jingan, Wu Fengchang, et al. Coupling between ²¹⁰ Pb_{ex} and organic matter in sediments of a nutrient enriched lake: an example from Lake Chenghai, China [J]. Chemical Geology, 2005, 224(4):223-236
- [38] Zheng Jian, Liao Haiqing, Wu Fengchang, et al. Vertical distributions of ^{239 + 240} Pu activity and ²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu atom ratio in sediment core of Lake Chenghai, SW China [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, 275(1):37 42
- [39] Wu Fengchang, Qing Hairuo, Wan Guojiang. Regeneration of N, P and Si near the sediment/water interface of lakes from southwestern China plateau [J]. Wat Res, 2001, 35(5):1334 – 1337
- [40] 梁小兵,万国江,黄荣贵,等.蛋白质和核糖核酸在阿哈湖沉积物中的变化特征[J].地球化学,2001,30(4):343-346
- [41] 陈敬安,万国江,汪福顺,等. 湖泊现代沉积物碳环境记录研究[J]. 中国科学(D辑),2002,32(1):73-80
- [42] 王雨春,万国江,尹澄清,等.红枫湖、百花湖沉积物全氮、 可交换态氮和固定铵的赋存特征[J]、湖泊科学,2002,14
 (4):301-309
- [43] 罗莎莎,万国江,黄荣贵.云南阳宗海沉积物一水界面铁、锰、硫的循环特征 [J].城市环境与城市生态,2003,16(5):75-77

Environmental process of the deep-water lakes and approach to the protection of water resources on the Yunnan-Guizhou Plateau

Wan Guojiang

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

[Abstract] It is of local, regional and global importance to understand the environmental changes on the Yunnan-Guizhou Plateau. Difference on bio-geochemical process of the sediment-water interface exists among lakes so that protection approaches to water resources vary. a. The coal mining in the catchment of Lake Aha causes Fe-

Mn accumulation in the sediment leading to the seasonal secondary pollution. In anoxic condition, the sulphate deoxidization migrates to the upper layer of sediments which results in Fe²⁺ screening of the diffusive boundary layer. The Fe-Mn cycling is controlled by both the sediment-water geological interface and oxidation-reduction chemical interface. Controlling Fe-Mn release and reducing their flux into the lake, selecting good-quality water district and cleaning sludge are efficient ways to control pollutions. b. Paroxysmal deterioration of water quality in Lake Baihua appeared in autumn, 1994 in Guizhou. Analysis of incident cross-correlation water-quality indicators indicated that the "Lake Black Tide" resulted from the coupling of bio-oxidation of depositional organic matters under the specific season and climatic conditions; pH-restraint of de-nitric process led to increase in NO2 concentration. The water quality was expected to recover in times with the balancing of oxygen in waters, input of water flow and better weather conditions. This was confirmed by the late monitoring. c. The average sedimentation rate of Lake Erhai is $0.047 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$. The Pb-isotopic compositions of recent sediments indicate that may have a stable source. The depositional organic matter originates mainly from the land. In the chemical processes of early diagenesis, the Corr vertical profiles of sediments show three stages "Deposition-Decomposition-Accumulation". In the last 460 years, small-scope frequent fluctuation of $\delta^{13}C_{org}$ and synchronically decreasing trends of $\delta^{13}C_{inorg}$ and $\delta^{18}O_{inorg}$ indicate an obvious influence of human activity in the catchment. Control of input flux of terrestrial organic matters into Lake Erhai is a fundamental strategy. d. Lake Chenghai in Yunnan is a moderate-eutrophic lake with a total ion concentration close to a low limit of saline lake. The atomic ratios of Horg/Corg and Corg/Norg indicate that the organic matters mainly stem from the endogenous plankton algae remains; there is a good synchronous relationship of the depositional fluxes between ²¹⁰Pb_{ex} and C_{org} in the sedimentary records. In particular, the synchronizations over the time indicate the increase in the lake primary productivity. The Clean-Effect reflects an adjustive role of lake nature function in the lake eutrophication.

[Key words] regional environment; deep-water lakes; environmental process; radioactive trace; environmental bio-geochemistry