

文章编号: 0379-1726(2000)02-0189-09

189-197

洱海近代沉积物中碳-氮-硫-磷的地球化学记录

万国江¹, 白占国^{1,2}, 王浩然¹, 黄荣贵¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081)

摘要: 在 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 和 ^{137}Cs 计年基础上, 对采自洱海深水湖区沉积物柱芯进行了 C_{inorg} (无机碳)、 C_{org} (有机碳)、N、S 含量和 P 形态分析。 C_{org} 垂直剖面具“沉降-降解-堆积”三阶段分布特征, 沉降和堆积通量分别为 $12.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $7.20 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$; 降解速率常数为 0.017 a^{-1} , 寄宿时间为 40 a。 N 的垂直分布与 C_{org} 相似, 沉降和堆积通量分别为 $2.62 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $1.21 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$; 降解速率常数为 C_{org} 的 1.4 倍, 寄宿时间仅为 C_{org} 的 3/4。 S 在沉积物柱芯中显示出较大波动, 沉降和堆积通量分别为 $0.73 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $1.23 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。 P_{org} (有机磷)、 P_{inorg} (总磷) 和 P_{Ca} (钙磷) 呈同步变化, 降解图示与 C_{org} 相似; P_{org} 的转化导致 P_{inorg} 增高。 C_{org} 及原子比 C/N 随沉积物深度的变化趋势一致, 有机质选择性分解不明显; 堆积阶段 C/N 比为 6.8, 与海洋 Redfield 值相近, 指示沉积物有机质主要来自陆源植物。 C/S 比由沉降阶段的 1:0.021 降至堆积阶段的 1:0.065。 上述说明, 洱海沉积物既具有陆地湖泊特征(陆源有机质), 又具海洋特点(C/N 比一致); 既具高纬度湖泊特征(C/N 比和 C/P 比较低), 又具亚热带湖泊特点(陆源控制的较高生产力)。 洱海沉积物中 C 及其相关元素现代沉积地球化学过程的上述多元特点是喜马拉雅隆起对云贵高原近代环境影响“低纬度-高海拔效应”的印证。

关键词: C-N-S-P; 湖泊沉积记录; 洱海

中图分类号: P59; X414

文献标识码: A

沉积物, 碳, 氮, 硫

0 引言

喜马拉雅隆起在其东翼塑造了三级阶地并产生了多种类型的环境影响。云贵高原作为其东翼斜坡, 是喜马拉雅隆起在南亚大陆的亚热带气候区中形成的一个海拔梯度大、地势格局复杂的特异环境单元。该地域兼受东南季风与西南季风的交汇影响, 环境影响的地质记录丰富。通过对云贵高原不同地质体环境记录的研究, 对认识喜马拉雅隆起的全球环境影响, 辨识近代人为活动与环境自然演化的作用份额具有特别的价值。

湖泊沉积物作为流域地表运移物质和大气散落物质的共同宿体, 连续、敏感、高分辨地记录了区域及全球环境信息, 在恢复千年、百年、十年、年、乃至季节性时间尺度的气候和环境变化上具有其他地质记录无法替代的优势, 是研究晚近过去环境变化的重要档案馆^[1,2]。C、N、S、P 作为地表环境物质生物地球化学循环的基本元素, 它们的组合反映了区域范围生态环境演化的基本特点。

洱海是滇西高原最大的断陷湖, 其近代沉积物中 C 及相关的 N、P、S 等元素的赋存状态和组合特征可能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的特异性。认识这种低纬度和高海拔地区现代沉积地球化学过程的记录, 将有益于建立和验证喜马拉雅隆起和西南季风影响下环境物质的外生地球化学循环模式。湖泊现代沉积地球化学环境记录研究, 首先需要在高分辨的精度上测定沉积物的时序特征, 建立其过去环境信息的年谱关系; 进而从已知沉积年代的样品中提取有意义的环境信息。在已有另文^[3-5]讨论洱海现代沉积物计年和沉积元素主因子分析的基础上, 本文着重剖析近百年来洱海沉积物记录的 C、N、S、P 关系。

1 区域环境背景

洱海位于云南省大理市北郊, 东经 $100^{\circ}05' \sim 100^{\circ}17'$, 北纬 $25^{\circ}35' \sim 25^{\circ}58'$, 呈北北西-南南东方向狭长状展布(图 1), 长 42 km, 最大宽度 8.4 km, 属澜沧江水系。该湖正常水位 1 974 m(海防高程),

收稿日期: 1999-07-26; 修订日期: 1999-10-11

基金项目: 中国科学院基金资助项目(KZ951-A1-402); 国家自然科学基金资助项目(49894170, 49773207, 49333040)

作者简介: 万国江(1940-), 男, 研究员, 环境地球化学专业。

水面面积 249.8 km², 汇水面积 2 656 km², 湖水补给系数约 10.6; 平均水深 10.5 m, 最大水深 20.9 m; 湖水容量约 2.88 × 10⁹ m³, 年输送水量 8.13 × 10⁸ m³, 湖水寄宿时间 2.75 a^[6,7]。

洱海地区属亚热带西部型季风气候, 明显受西南季风影响。湖区年均气温 15 ℃, 年均降雨量 1 060 mm, 年均蒸发量 1 970 mm。洱海汇水区域的基岩以沉积岩和变质岩为主, 广泛发育碳酸盐岩、片麻岩和硅质岩。因受本区碳酸盐岩地质背景及亚热带季风

气候的控制, 洱海湖水表现出明显的碳酸盐岩溶蚀的水化学特征^[6]: ①湖水呈弱碱性、中硬度、低矿化度; ②湖水溶质以 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 为主(占阴阳离子当量总数的 60% 以上), 为典型的碳酸盐岩侵蚀特征; ③湖水离子浓度 Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺, HCO₃⁻ >> SO₄²⁻ > Cl⁻, 按阿列金的分类, 属于重碳酸盐类钙组二型水(C₂)。

2 采样及分析方法

采集可靠的未经扰动的沉积物柱芯是获取准确环境记录的关键。利用湖泊沉积物-水界面采样装置^[8], 分别于 1991-12-08 和 1994-07-13 在洱海南部接近于出口处的湖区 1 号和深水湖区的 3 号样点采集沉积物柱芯(图 1, 表 1)。所采得的沉积物柱芯悬浮层未受扰动, 界面水清澈透明。各沉积物柱芯顶部 0~0.5 cm 为悬浮层, 呈褐黄色; 0.5~1 cm 为界面亚扩散层, 呈斑状灰黄色并有结核; 1 cm 以下颜色逐渐变暗, 并于 4 cm 深度出现黑色斑点; 在 10 cm 深度出现气孔。采样后, 立即在野外现场按 0.5~1.0 cm 间隔分截沉积物柱芯。称重后逐层节的湿沉积物样品用 FD-3-85D-MP 型冷冻干燥仪(-80 ℃、30 mT) 进行低温干燥或低于 60 ℃ 条件下烘干, 称取干重并研磨至 100~200 目待用。根据逐层节的干重和湿重关系计算出其孔隙度并进行沉积物柱芯的质量深度校正。在沉积物柱芯分截过程中, 对 3 号样点的 5 个柱芯层位的一致性进行了核对对比。

实验中用 PE2400 SERIES II CHNS 型元素分析仪进行 C_{org} 及 C_{org}、N、S 等化学组分测定。干沉积物样品在 1 mol/L 盐酸中超声振荡去除碳酸盐, 经清洗过滤, 并在小于 60 ℃ 的温度下干燥后进行有机组分分析。通过对内部标准样的重复分析得到实际分析精度: C 为 1%~14%, N 为 10%, S 为 10%~12%。条件试验表明: 真空干燥法与清洗烘干法都可获得比较稳定且对比性较好的分析结果^[9,10]。

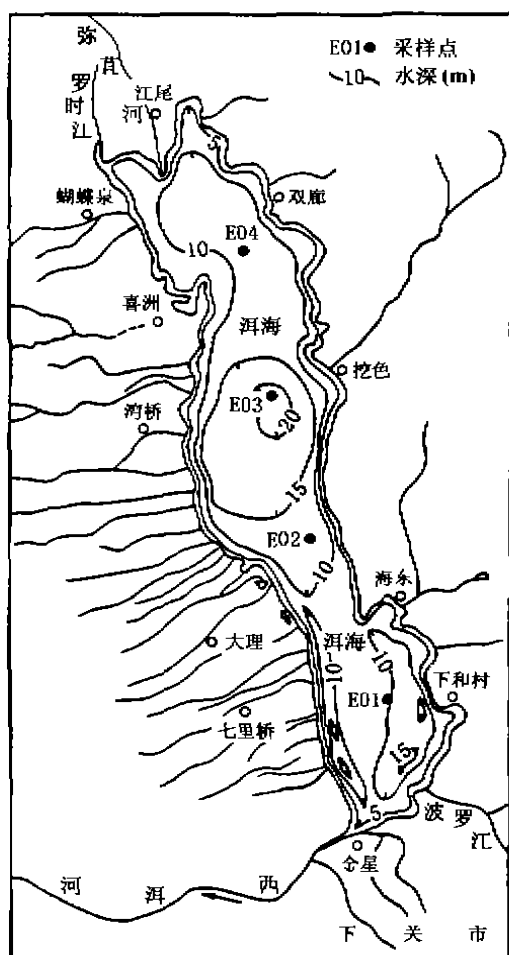


图 1 洱海地理位置及采样部位示意图
Fig. 1 Schematic geographic map of Lake Erhai showing the sampling sites

表 1 洱海沉积物柱芯情况

Table 1 Descriptions of sediment cores in Lake Erhai

柱芯编号	EH911208-3-5	EH940713-3-1	EH940713-3-2	EH940713-1-1
采样日期	1991-12-08	1994-07-13	1994-07-13	1994-07-13
样点编号	3	3	3	1
覆水深度(m)	16	15	15	7
柱芯长度(cm)	85	12	42	24
研究内容	C _{org} , N, S	C _{org} , C _{org} , N, S	²¹⁰ Pb- ¹³⁷ Cs 计年, C _{org} , C _{org} , N, S, P	²¹⁰ Pb 计年, C, N, S

P 的分析采用优化的连续提取技术^[11, 12], 根据成分特性、试剂强度、反应级序和反应时间将 P 分成五种化学组分: ①吸附态磷 (P_{ads}); ②铁束缚磷 (P_{Fe}); ③钙磷 (P_{Ca}); ④碎屑磷 (P_{inorg}); ⑤有机磷 (P_{org})。各步骤提取出的 P 使用钼锑抗分光光度法 (GB11893-89) 和异丁醇萃取 $SnCl_2$ 还原光度法测定。前者分析精度优于 1.5%; 后者只用于 P_{Fe} 的分析, 精度优于 20%。

3 结果与讨论

所有分析结果分别列于表 2~表 4, 并将有关资料绘于图 2~图 6。

表 2 洱海不同沉积物柱芯中平均含碳指标对比

Table 2 Comparisons of mean carbon indices between sediment cores in Lake Erhai

沉积物柱芯编号	选取质量深度 (g/cm ²)	C_{total} (%)	C_{org} (%)	C_{inorg} (%)	C_{org}/C_{total} (%)
EH940713-3-2	0~41	2.05	1.79	0.27	87.9
	0~11.8	2.70	2.24	0.46	82.6
EH940713-3-1	0~11.5	2.73	2.31	0.42	84.2

表 3 洱海沉积物柱芯中 C_{org} -N-S-P 生物地球化学行为参数

Table 3 Parameters for biogeochemical behavior of C_{org} , N, S and P in the sediment cores of Lake Erhai

项目	沉积物柱芯编号	沉降阶段		降解阶段			堆积阶段
		持续深度 (cm) / 时间 (a)	沉降通量 [g/(m ² ·a)]	持续深度 (cm) / 时间 (a)	降解速率常数 (a ⁻¹)	寄宿时间 (a)	堆积通量 [g/(m ² ·a)]
C_{org}	EH940713-3-2	4/13.5	13.0	10/35	0.0177	39.1	7.08
	EH911208-3-1	4.5/13.0	12.4	10/33	0.0166	41.7	7.32
	平均	4/13	12.7	10/34	0.0172	40.4	7.20
N_{org}	EH940713-3-2	4/13.5	2.62	10/35	0.0234	29.6	1.21
S_{org}^{11}	EH940713-3-2	10/48.5	0.73				1.23
P_{org}	EH940713-3-2	10/48.5	0.18				0.12
P_{total}	EH940713-3-2	10/48.5	0.69				0.55

注: 11) S_{org} 即还原态硫。

沉积物计年为根据放射性核素 ^{137}Cs 和 $^{210}Pb_{ex}$ 的测定结果^[13, 51]。EH940713-1-1 与 EH940713-3-2 两柱芯 $^{210}Pb_{ex}$ 方法计年结果一致。前者位于湖区近出口处的 1 号样点, 沉积物堆积速率可能略小。EH940713-3-2 柱芯的 $^{210}Pb_{ex}$ 方法结果与 ^{137}Cs 时标沉积物堆积速率也相符, 证明了计年结果可靠。此外, 由 ^{137}Cs 垂直剖面可知, 近 30 多年来的 3 个时段的沉积物平均堆积速率稳定。可以认为, 该计年结果表征了洱海深水湖区沉积物柱芯具连续、稳定的堆积特点。本文以深水湖区 (3 号样点) 的沉积物柱芯进行讨论, 有关年代均以沉积物平均堆积速率 [(0.046 ± 0.002) g/(cm²·a)] 作为计算的依据。湖泊沉积物堆积存在年际不均匀性, 但在深水湖区进行的沉积作用会相对稳定一些。瑞士格莱芬湖纹理计年表明, 虽然存在着个别年份的异常变化, 但是作为一个时段的沉积作用仍较稳定, 并与该部位 ^{137}Cs 时标确定的沉积物平均堆积速率吻合^[13, 14]。对于不存在年纹理和其他逐年分辨标志的湖泊沉积物柱芯, 目前仅能在高精度 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 计年结果基础上讨论其沉积物堆积作用的时序关系。

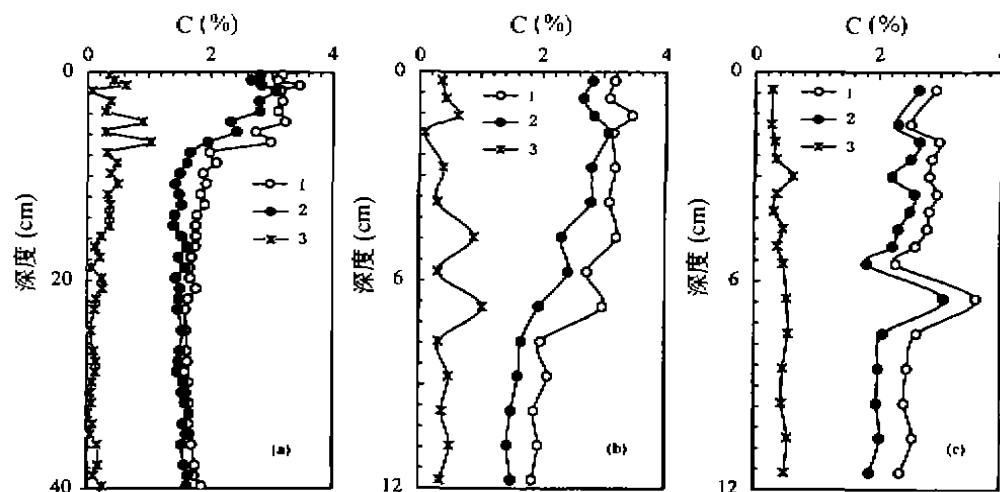


图 2 EH940713-3-2 (a, b) 与 EH940713-3-1 (c) 柱芯沉积物 C_{total} 、 C_{org} 和 C_{inorg} 垂直剖面图

Fig. 2 C_{total} , C_{org} and C_{inorg} in sediment cores EH940713-3-2 and EH940713-3-1 of Lake Erhai
1. C_{total} ; 2. C_{org} ; 3. C_{inorg} .

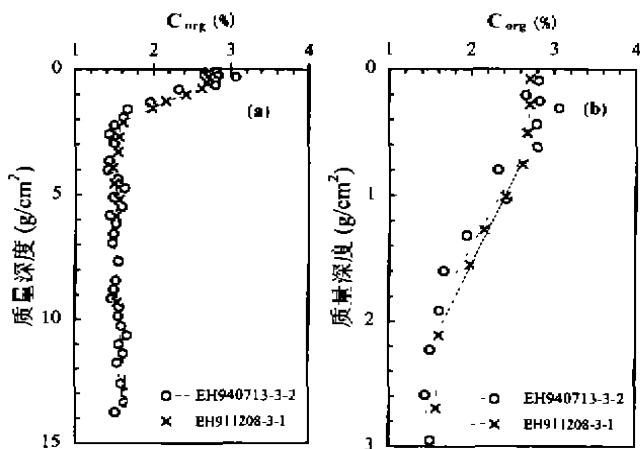


图3 EH940713-3-2与EH911208-3-1柱芯沉积物C_{org}降解分析

Fig. 3 C_{org} decomposition in sediment cores EH940713-3-2 and EH911208-3-1
a. 整个柱芯; b. 降解阶段的放大。

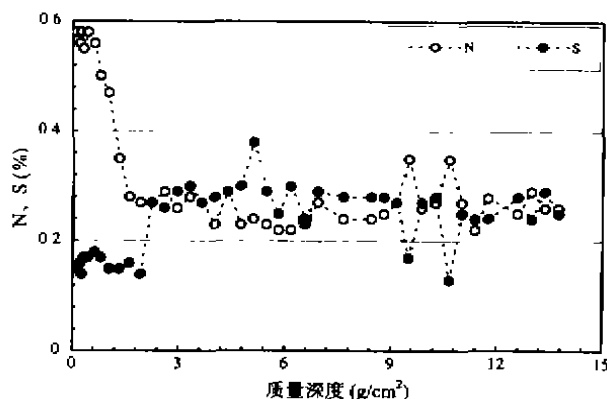


图4 EH940713-3-2柱芯沉积物N和S含量垂直剖面对比
Fig. 4 N and S in sediment core EH940713-3-2

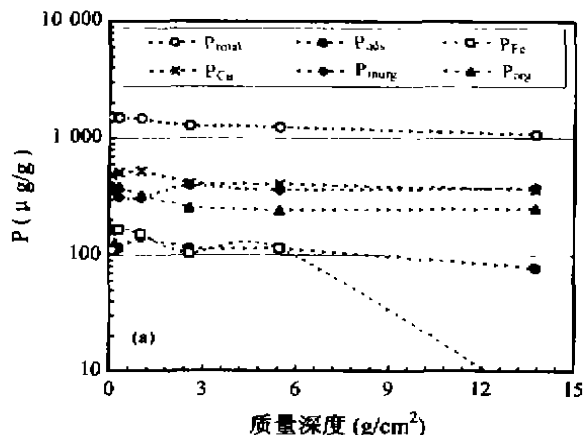


表4 EH940713-3-2沉积物柱芯中C_{org}-N-S-P的原子比

Table 4 Atomic ratios among C_{org}, N, S, and P in sediment core

项目	C/N	C/S	N/P	C:N:P:S
沉降阶段	5.8	48	32	186:32:1:4 或 1:0.17:0.0054:0.021
堆积阶段	6.8	15	22	152:22:1:10 或 1:0.15:0.0066:0.065
Redfield	6.6	6	16	106:16:1:17 或 1:0.15:0.0094:0.16

3.1 沉积物中的C

3.1.1 沉积物柱芯中的C_{total}、C_{org}和C_{inorg}关系

湖泊沉积物中既存在无机碳酸盐的溶蚀和结晶,又存在生物残骸有机碳的分解和转化。碳酸盐包括外源(Allogenic)、内生(Endogenic)和自生(Authigenic)三种来源^[15]。有机碳主要源于流域生物碎屑、水体浮游和底栖生物残骸、底层微生物组织中的油脂、碳氢化合物、蛋白质等。在沉积物中的有机质参与了各种生物化学和地球化学作用,是活泼的生物地球化学要素。早期成岩过程中,有机质分解而产生HCO₃⁻,并制约沉积物孔隙水碱度和溶解无机碳含量,进而改变孔隙水的碳酸盐溶解平衡关系。

EH940713-3-2与EH940713-3-1柱芯沉积物中C_{total}、C_{org}、C_{inorg}垂直剖面对比(图2)可见,①C_{total}与C_{org}的垂直剖面具有同步变化趋势,其含量随深度同步下降,并在10cm以下趋于较稳定的状态(图2a);②EH940713-3-2柱芯长41cm,C_{total}、C_{org}和C_{inorg}平均含量分别为2.05%、1.79%和0.27%,C_{org}平均占C_{total}的87.9%(图2a);③C_{inorg}含量低,垂直剖面稳定性差,在10cm深度以上呈现出较大波动;④EH940713-3-2与EH940713-3-1两柱芯在同一天、同一样点采集,其相同深度内的平均含碳指标十分吻合(表2,图2b,c)。

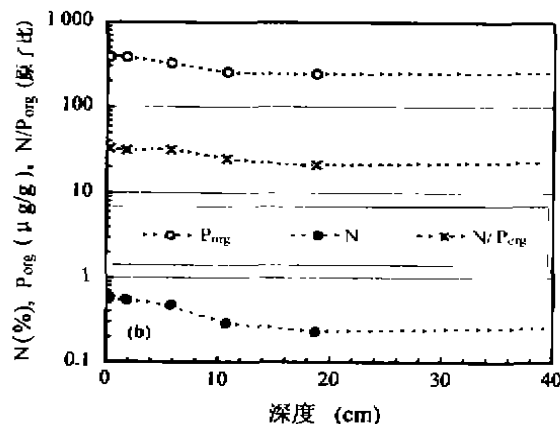


图5 EH940713-3-2柱芯沉积物P化学形态分配(a)及N和P_{org}含量垂直剖面对比(b)

Fig. 5 P speciation (a) and N/P ratio (b) in sediment core EH940713-3-2

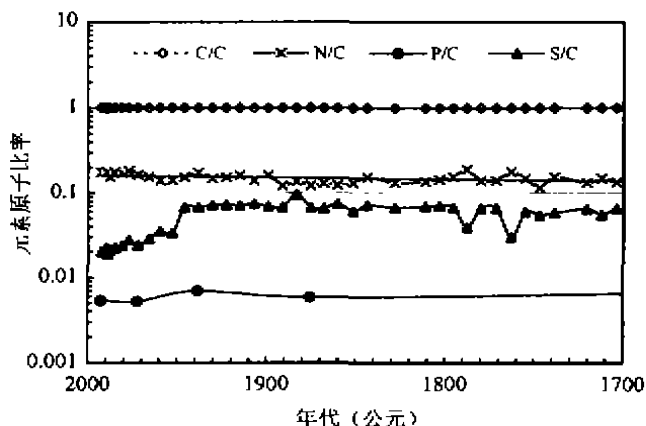


图 6 EH940713-3-2 柱芯沉积物 C_{org} -N-S-P 垂直剖面综合比较曲线

Fig. 6 Atomic ratios of N, S & P with C_{org} in core EH940713-3-2

3.1.2 沉积物柱芯中的 C_{org}

由于早期成岩过程中有机质降解的影响, 洱海沉积物柱芯中 C_{org} 垂直剖面呈现出明显的“沉降-降解-堆积”三阶段分布特征(图 3)。在沉降阶段有机质未发生明显的降解作用, C_{org} 含量稳定; 在早期成岩作用阶段, 有机质发生明显的生物氧化作用, 有机碳含量呈指数衰减的急剧变化; 经降解作用残留的 C_{org} 相对稳定地积蓄在沉积物中。沉降阶段的有机碳含量反映出水体中有机残骸的沉降通量, 是生态系统生产力的直接标志; 而堆积阶段的 C_{org} 含量则是早期成岩作用后的残余部分。堆积通量反映出碳循环的相对稳定归宿部分。只有在考虑到降解作用的前提下, 堆积通量才能标志生态系统的生产力。一些情况下, 忽略了沉降通量与堆积通量的阶段差别, 含糊地将二者都作为湖泊初级生产力, 以致于产生不必要的混淆。

EH940713-3-2 与 EH911208-3-1 两个沉积物柱芯都采自 3 号样点, 采样年份和采样季节都不一样。但两个沉积物柱芯 C_{org} 垂直剖面分布图示完全一致, 反映出沉积物中 C_{org} 的沉积后生物地球化学行为的共性(图 3a)。根据垂直剖面变化, 模拟计算出 C_{org} 在“沉降-降解-堆积”三阶段的有关参数(表 3)。从而获得洱海深水湖区 C_{org} 的平均沉降通量为 $12.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 堆积通量为 $7.20 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 堆积通量仅为沉降通量的 54.5%; 早期成岩过程中 C_{org} 的降解速率常数为 0.017 a^{-1} , 寄宿时间为 40 a。

EH940713-3-2 沉积物柱芯中 C_{inorg} 的垂直剖面趋势表明, 在 10 cm 深度 C_{inorg} 含量开始下降, 并于 15 cm 深度以下趋于稳定的低含量波动(图 2)。这一

情况与有机质的降解趋势和碳酸盐的溶解平衡相吻合。根据 15 cm 深度以下趋于稳定的 C_{inorg} 含量, 计算出 EH940713-3-2 沉积物柱芯中 C_{inorg} 的堆积通量为 $0.62 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 仅相当于 C_{org} 堆积通量的 8.6%。由此可知, 洱海深水湖区沉积物中 C_{total} 、 C_{org} 及 C_{inorg} 的堆积通量分别为 $7.4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, $6.8 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 及 $0.62 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。

3.2 沉积物中的 N、S、P 特征

3.2.1 沉积物柱芯中的 N、S

EH940713-3-2 沉积物柱芯中的有机氮(N)具有与 C_{org} 相似的垂直剖面分布图示, 同样可以分辨出有机质的“沉降-降解-堆积”三个生物地球化学作用阶段(图 4)。同时, 它们的时序关系也完全相同。但是, N 在降解阶段的降解速率常数为 C_{org} 的 1.4 倍, 寄宿时间仅仅为 C_{org} 的 3/4。再加上 N 降解阶段持续时间与 C_{org} 相同, 所以 N 的堆积通量仅为沉降通量的 46.0%, 而 C_{org} 的堆积通量达沉降通量的 54.5%(表 3)。其他沉积物柱芯中 N 垂直剖面趋势也相似。

S_{org} (还原态硫)在沉积物柱芯中的垂直剖面呈现出完全不同的特点(图 4)。一方面看不出沉降与降解阶段明显的含量变化; 另一方面在对应于堆积阶段时, 其含量反而增高。在沉积物顶部的 10 cm 深度内较低的 S 含量一直持续到 C_{org} 降解过程的结束, 其沉降通量为 $0.73 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$; 而 10 cm 以下的堆积通量为 $1.23 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (表 3)。这可能是沉积物早期成岩有机质降解过程中 S 与 C、N 元素的重要差别。 C_{org} 和 N 伴随降解过程而产生 C、N 元素形态转化和运移, 而 S 的转化主要受硫酸盐硫被还原所控制。通常, 沉积物孔隙水中 SO_4^{2-} 的渗透深度可达 6 cm 以下。在厌氧条件下经硫酸盐还原细菌作用导致了还原态 S^{2-} 的产生^[16]。 S^{2-} 可能与 Fe 结合成铁硫化物, 乃至更为稳定的磷酸盐类有机硫化物, 出现硫的积累并形成硫化层。此时, S 只存在形态转化而难以运移。当秋季湖底缺氧时, 硫酸盐还原作用上移至沉积物-水界面进行。硫酸盐还原细菌作用生成的部分 S^{2-} 与界面处的还原态 Fe 结合, 产生亚扩散层的屏蔽效应^[17]; 而另一部分还原态 S^{2-} 可能向上覆水体扩散, 并产生水质不良影响^[18]。EH940713-1-1 和 EH911208-3-1 两沉积物柱芯的平均 S 沉降(或堆积)通量分别为 $0.63 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $0.27 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 显示出更大的波动和不规则变化。特别是 EH940713-3-2 与 EH911208-3-1 两沉积

物柱芯相比较,前者为夏季,后者为冬季;前者变化明显,后者剖面平稳。据此推测夏季洱海湖底趋于还原状态,沉积物中可观测到S的积累;在秋季硫酸盐还原细菌作用生成的部分 S^{2-} 的释放对上覆水体的水质及沉积物氧化还原将产生一定的影响。根据 SO_4^{2-} 孔隙水浓度梯度计算,硫向上覆水体的扩散通量约为 $0.14 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{[19]}$ 。

3.2.2 沉积物柱芯中的P

EH940713-3-2沉积物柱芯中P的各相态分布由大到小顺序是:自生-生物- CaCO_3 束缚磷(P_{ca})、 P_{org} 、碎屑-其他无机磷(P_{inorg})、铁磷(P_{Fe})、可交换-松散吸附磷(P_{ads}) (图5)。各相态磷在沉积物中随深度的垂直变化趋势不完全一样; P_{ca} 、 P_{org} 与 P_{total} 呈现出很好的同步关系,并与沉积物柱芯中 C_{org} 的降解图示相似;碎屑-其他无机磷(P_{inorg})在沉积物有机质降解过程中呈现出增高的现象,可能是 P_{org} 转化所致; P_{Fe} 与 P_{ads} 的含量比例较小,仅呈现出低含量波动。根据沉积物-水界面附近 P_{total} 和 P_{org} 的平均含量计算出它们的沉降通量分别为 $0.69 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $0.18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$;根据10 cm以下 P_{total} 和 P_{org} 的平均含量计算出其堆积通量分别为 $0.55 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $0.12 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (表3)。

3.3 沉积物中C-N-S-P的关系

根据沉积物柱芯剖面上沉降阶段和堆积阶段有机质各元素的含量,按原子量计算出它们之间的原子比关系,并与海洋浮游生物颗粒物Redfield比(即C:N:P:S比值)对照^[11](表4,图6)。表4中,C:N:P:S表示以P或C的原子数为1个单位时的元素比例关系。

3.3.1 沉积物柱芯中的C/N特征

沉积物 C_{org} 和N都是属于有机质分解过程中赋存状态易转化的元素,其变化取决于沉积物中微生物作用的程度^[20]。洱海沉积物柱芯中,无论沉降阶段,还是堆积阶段, C_{org} 与N的原子比都没有大幅度的升降;两阶段平均值分别为5.8和6.8,证明有机质的选择性分解并不十分强烈。同时,洱海沉积物堆积阶段的C/N与Redfield值基本一致。埋藏在沉积物中的颗粒物较悬浮状态更有利于C/N的稳定和信息的保存。不同湖泊沉积物中,C/N的不同主要是其来源的差异。通常,有纤维束植物碎屑的C/N > 20,无纤维束植物的C/N为4~12;湖泊中浮游动物的C/N低,浮游植物高;许多湖泊表层沉积物的C/N为6~14^[21~24]。洱海沉积物C/N为5.8~

6.8,指示其有机质主要来自无纤维束陆源植物。这与 $\delta^{13}C_{org}$ 为-27.56‰反映的结果一致(作者待刊资料)。同时, C_{org} 含量及C/N随沉积物深度的变化趋势一致,也说明了洱海沉积物 C_{org} 记录的主要是其汇水区植被系统的变化。

3.3.2 沉积物柱芯中的C/S特征

在湖泊沉积物中 SO_4^{2-} 是仅次于 O_2 和 NO_3^- 的氧化剂,充当有机质生物降解过程中的电子受体。EH940713-3-2沉积物柱芯中S的含量波动、垂直剖面反向(图4),以及C/S变化(图6),正好表征早期成岩作用达到一定程度之后, SO_4^{2-} 作为氧化剂而大幅度消耗,并以还原形式积累。

由于 C_{org} 在降解阶段的转化和转移,而S在进入堆积阶段后又出现积累,因而在EH940713-3-2沉积物柱芯中堆积阶段的C/S原子比由沉降阶段的48降至15;但仍远大于海洋Redfield值中的C/S原子比(6)。

鉴于 C_{org} 与N在整个沉积物柱芯中垂直分布的一致性,以及C/N随沉积物深度的变化趋势与氮一致,可以认为硫酸盐氧化作用对洱海沉积物 C_{org} 降解的影响是很小的。

3.3.3 沉积物柱芯中的C:N:P:S关系

海洋水质组分稳定、陆源影响很小、物质更新速度快,浮游植物不象湖泊中那样严格地或经常地受N、P营养条件的限制,因而海洋颗粒物成分相对均一,与活细胞成分相似,C:N:P:S值相当稳定。与海洋相比,湖泊中的C、N组分变化幅度要大得多。一般认为,大湖、深水湖营养充足,环境稳定,与海洋中的Redfield比例接近^[25]。湖泊营养元素若符合Redfield比,则标志着湖泊浮游植物的营养充足并能够接近海洋浮游植物生长最佳速率。对于淡水而言,如果颗粒物中C/N、C/P和N/P比值高,可认为是陆源为主。湖泊颗粒物的C/N、C/P及N/P值总体高于海洋。其中,近极地湖泊较低,赤道和温带贫营养湖泊较高;水寄宿时间长的湖泊较高;小湖较大湖更缺少N和P^[25]。对比沉降阶段与堆积阶段EH940713-3-2沉积物柱芯中的C:N:P:S原子比关系可见:①堆积阶段较沉降阶段更接近于海洋中的Redfield比例;②特别是C/N比值,在堆积阶段已经与海洋基本一致(1:0.15);③沉降阶段的C/P比值为1:0.0054,而堆积阶段仅因为 C_{org} 的降解才略降低为1:0.066,仍然高于海洋的1:0.0094;④无论沉降阶段,还是堆积阶段,C/S比值均较海洋高。

4 结 论

通过洱海沉积物中 C、N、S、P 的垂直剖面研究和分析, 可以得出如下结论。

(1) 沉积物柱芯中 C_{total} 、 C_{org} 及 C_{inorg} 具有较稳定的垂直分布图示; C_{total} 与 C_{org} 具同步变化趋势; C_{total} 具有控制性地位, C_{org} 平均占 C_{total} 的 87.9%。

(2) 由于早期成岩过程中有机质降解的影响, 沉积物 C_{org} 垂直剖面具有明显的“沉降-降解-堆积”三阶段分布特征; 因孔隙水对方解石不饱和, C_{inorg} 剖面含量具一定波动。 C_{org} 平均沉降通量为 $12.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 堆积通量为 $7.20 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 堆积通量为沉降通量的 54.5%; C_{inorg} 的堆积通量为 $0.62 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 仅相当于 C_{org} 堆积通量的 8.6%; 早期成岩过程中 C_{org} 的降解速率常数为 0.017 a^{-1} , 寄宿时间为 40 a。

(3) 沉积物中的 N 具有与 C_{org} 相似的垂直分布图示。N 的平均沉降通量为 $2.62 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 堆积通量为 $1.21 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 堆积通量仅仅为沉降通量的 46.0%; N 在降解阶段的降解速率常数为 C_{org} 的 1.4 倍, 寄宿时间仅仅为 C_{org} 的 3/4。

(4) S 在沉积物柱芯中显示出较大的波动和不规则变化。沉降与降解阶段的含量变化不明显, 沉降通量为 $0.73 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$; 堆积阶段的含量反而增高, 堆积通量为 $1.23 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。这可能是沉积物早期成岩有机质降解过程中 S 与 C、N 元素的重要差别。沉积物中 C_{org} 和 N 伴随降解过程而产生 C、N 元素形态转化和运移; S 积累主要反映出形态转化。

(5) 沉积物中各相态磷的分布由大到小顺序是: P_{Ca} 、 P_{org} 、 P_{inorg} 、 P_{Fe} 和 $P_{\text{ad+o}}$ 。沉积物柱芯中 P_{org} 、 P_{total} 和 P_{Ca} 呈现出同步关系, 并与 C_{org} 的降解图示相似; 由于 P_{org} 的转化, P_{inorg} 呈现出增高的现象; P_{Fe} 与 P_{ad} 含量比例较小; P_{inorg} 和 P_{org} 的平均沉降通量分别为 $0.69 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $0.18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$; 堆积通量分别为 $0.55 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $0.12 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。

(6) 沉积物 C_{org} 与 N 原子比 C/N 没有大幅度的升降, 有机质的选择性分解不明显, 沉降与堆积两阶段分别为 5.8 和 6.8。堆积阶段的 C/N 与海洋 Redfield 值基本一致。C/N 指示沉积物有机质主要来自无纤维束的陆源植物。S 在进入堆积阶段后出现积累, 堆积阶段的 C:S 原子比由沉降阶段的 1:0.021 降至 1:0.065。鉴于 C_{org} 与 N 在整个沉积物

柱芯中垂直分布的一致性, 以及 C/N 随沉积物深度的变化趋势与 N 相一致, 可以认为硫酸盐氧化作用对洱海沉积物 C_{org} 降解的影响是很小的。

(7) 洱海沉积物中有机质含量较高, C/N、C/S 比值较小, 反映该地区湖泊物源和底层水体氧化还原状态的特殊性。洱海水体季节性变化大, 湖底氧化性较强, 有机质降解梯度明显; 微生物活动主要在 10 cm 或稍深一些的上部沉积物中活动; N 含量在 10~20 cm 处相对 C 损失较大, 而 S 在 10 cm 深度下积累。上述事实显示 C、N 的分解释放和 S 积累受湖底季节性缺氧的影响。

上述分析说明, 洱海沉积物既具有陆地湖泊特征(陆源有机质), 又具有海洋特点(C/N 比值一致); 既具有高纬度湖泊特征(较低的 C/N、C/P 比), 又具有亚热带湖泊特点(陆源控制的较高生产力)。湖泊沉积物中 C 及其相关元素地球化学过程的特点是喜马拉雅隆起对云贵高原环境影响的部分表现。进一步的研究将是多个湖泊沉积物的对比, 以揭示其影响趋势。

参考文献:

- [1] 万国江. 环境质量的地球化学原理 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. 1~216.
- [2] Graney J R, Halliday A N, Keeler G J, et al. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(19): 1715~1728.
- [3] 万国江. 现代沉积年分辨的 ^{137}Cs 计年——以云南洱海和贵州红枫湖为例 [J]. *第四纪研究*, 1999, (1): 73~80.
- [4] 徐经意, 万国江, 王长生, 等. 云南省泸沽湖, 洱海现代沉积物中 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 的垂直分布及其计年 [J]. *湖泊科学*, 1999, 11(2): 110~116.
- [5] 陈敬安, 万国江, 陈振楼, 等. 洱海沉积物化学元素与古气候演化 [J]. *地球化学*, 1999, 28(6): 562~570.
- [6] 万国江, 徐义芳, 李荪蓉, 等. 云贵高原若干湖泊水库水化学组分研究 [J]. *环境科学丛刊*, 1988, 9(3): 37~51.
- [7] 沈仁湘. 云南洱海科学论文集 [C]. 昆明: 云南民族出版社, 1989. 1~296.
- [8] 袁自强, 吴德味, 黄荣贵, 等. 湖泊沉积物-水界面系列采样装置的研制 [J]. *环境科学*, 1993, 14(1): 70~73.
- [9] Canuel E A, Martens C. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments [J]. *Org Geochem*, 1993, 20(5): 563~577.
- [10] 王浩然, 万国江, 陈业村. 湖泊沉积物有机碳的仪器分析法 [J]. *重庆环境科学*, 1996, 18(5): 36~38.
- [11] Ruttenberg K C. Development of an sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnol Oceanogr*, 37: 1460~1482.
- [12] Filippelli G M, M L Delaney. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60

- (9), 1479 ~ 1495.
- [13] 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, 15(3): 259 ~ 270.
- [14] Wan G J, Santschi P, Sturm M, *et al.* Natural (^{210}Pb , ^7Be) and fallout (^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr) radionuclides as geochemical tracers of sedimentation in Greifensee, Switzerland [J]. Chem Geol, 1987, 63: 181 ~ 196.
- [15] Jones B F, Bowser C J. The mineralogy and related chemistry of lake sediments [A]. Lakes: Chemistry Geology Physics [C]. Berlin: Springer-Verlag, 1978. 179 ~ 235.
- [16] Wan Xi, Wan Guojiang, Huang Ronggui, *et al.* Biogeochemical mechanism of postdepositional remobilization of Fe & Mn in Lake Aha, China [J]. Chinese Geographical Science, 1997, 7(4): 368 ~ 374.
- [17] 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 J Geochem, 1997, 16(4): 347 ~ 352.
- [18] Bai Z C, Wu F C, Wan X, *et al.* Mechanism of seasonal deterioration of water quality in Lake Baihua, China [J]. Chinese J Geochem, 1996, 15(2): 185 ~ 188.
- [19] 吴丰昌, 万国江. 湖泊沉积物顶部铁、硫化合物间的相互作用[J]. 物理化学力学进展, 1997, 4: 79 ~ 86.
- [20] Sarazin G, Michard G, Gharib I Al, *et al.* Sedimentation rate and early diagenesis of particulate organic nitrogen and carbon in Aydat Lake (Puy de Dôme, France) [J]. Chem Geol, 1992, 98(3/4): 307 ~ 316.
- [21] Ishiwatari R, Ogura K, Hone S. Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan) [J]. Chem Geol, 1980, 29: 261 ~ 280.
- [22] Talbot M R. A review of palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates [J]. Chem Geol, 1990, 80(4): 261 ~ 279.
- [23] Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments [J]. Org Geochem, 1993, 20(7): 867 ~ 900.
- [24] Mayer L. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58(4): 1271 ~ 1284.
- [25] Hercky R E, Campbell P, Hendzel L J. The stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans [J]. Limnol Oceanogr, 1993, 38: 709 ~ 724.

The geochemical records of C-N-S-P in recent sediments of Lake Erhai, China

WAN Guo-jiang¹, BAI Zhan-guo^{1,2}, WANG Hao-ran¹, HUANG Rong-gui¹

11. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guizhou Guiyang 550002, China; 2. Institute of Soil and Fertilizer, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China

Abstract: Sediment cores were collected in deep water of Lake Erhai which is located in the Yunnan-Guizhou Plateau, the middle tier in the eastern slope of the Himalayas. On the basis of the previous study on dating sediments using ^{210}Pb , and ^{137}Cs , the concentrations of C_{total} , C_{org} , N, S and P in chemical forms in each sectioned layer of the sediment cores were measured. The results show that (1) C_{total} , C_{org} and C_{inorg} show relatively stable distribution via depths of sediment cores. An average content of C_{org} is 87.9% of C_{total} . However, they have presented simultaneously changeable trends through sediment cores. Vertical profiles of C_{org} in sediments suggest a significant characteristic by three stages of "deposition-decomposition-accumulation" with an average deposition flux of $12.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ and an accumulation flux of $7.20 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. In early diagenesis, the decomposition rate constant of C_{org} is 0.017 a^{-1} with a residence time of 40 a. (2) N in sediment cores has a similar vertical distribution to the C_{org} . Its average deposition flux is $2.62 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, and accumulation flux $1.21 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. The decomposition rate constant of N is 1.4 times of that of the C_{org} with a residence time of only $3/4$ of that of the C_{org} . (3) S in sediment cores has a larger wave via depth, but its content doesn't vary obviously in the stages of deposition and decomposition. Its deposition flux is $0.73 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ and accumulation flux is $1.23 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, which is due to transformation of geochemical phases. (4) Sequences of the P concentrations in chemical phases from big to small are P_{Ca} , P_{org} , P_{inorg} , P_{Fe} and P_{ads} . The P_{inorg} at a specific depth increases due to transformation of the P_{org} . Mean deposition fluxes for P_{total} and P_{org} are $0.69 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ and $0.18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, respectively, and accumulation fluxes for P_{total} and P_{org} are $0.55 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ and $0.12 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, respectively. (5) Atomic ratios (C/N) of C_{org} and N vary slightly. They are 5.8 and 6.8 for the deposition and accumulation stages, respectively, which are similar to the Redfield in the ocean. C/P ratio is higher than that in the ocean. These characteristics suggest that organic matters in the sediments mainly originated from continental plants without cellulose. The C_{org} and the C/N values tend to consistent via sediment depths, indicating that C_{org} in sediments reserves variations in ecosystems resulted from continents. Therefore, sediments in Lake Erhai have the characteristics that both inland lakes (land-derived organic matter) and ocean (similar C/N ratio) present, and that both lakes in high latitude (lower C/N and C/P ratios) and lakes in subtropical zone (continental source-controlled relatively high production) show. Multivariate features on geochemical processes of C, N and P in the sediments of Lake Erhai, i. e., "low latitude-high altitude effect", are part of manifestations that resulted from lifting of the Himalayas. Future study will focus on comparison of sediments among lakes in order to reveal trend of influence of the Himalayas uplift.

Key words: C-N-S-P; lake sediment record; Lake Erhai