

微电极测量系统在湖泊沉积物-水界面 生物地球化学过程研究中的应用

王敬富^{1,2}, 陈敬安^{1,*}, 曾艳^{1,2}, 杨永琼^{1,2}, 杨海全^{1,2}, 计永雪^{1,2}

(1. 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;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:本文利用微电极测量系统对高原深水型湖泊红枫湖沉积物-水界面 O_2 和 H_2S 的微剖面分布进行了高分辨率研究。结果表明,红枫湖北湖中部和大坝沉积物-水界面扩散边界层厚度约为 0.7 mm, O_2 的扩散通量(J)分别为 5.80 和 7.65 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, O_2 的渗透深度分别为 3.6 ± 0.3 mm 和 3.4 ± 0.9 mm, H_2S 的剖面变化主要受沉积物组成、 O_2 消耗速率和硫酸盐还原菌(SRB)分布的影响。微电极测量系统具有原位测定、时空分辨率高、数据可靠性好等优点,在湖泊沉积物-水界面微尺度生物地球化学过程和驱动机制研究方面可发挥重要作用。

关键词:微电极技术;沉积物-水界面;生物地球化学过程

中图分类号:TM93;P593 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2013)01-0065-06

人类活动造成众多陆地湖泊生态系统长期处于富营养化状态^[1,2],增加了氧应激的频率、持续时间和严重程度^[3,4]。因为氧气在沉积物早期成岩反应中,尤其有机质矿化过程中,起着关键作用,所以沉积物-水界面氧气的扩散通量和消耗速率受到学者的关注^[5-7]。湖泊底层水和沉积物孔隙水中溶解氧浓度的时空变异显著地影响着沉积物-水界面附近有机质的保存^[8,9],微生物过程^[10-12]和微量金属的形态转化^[13-16]。传统上,湖泊沉积物-水界面溶解氧的浓度通过CTD氧传感器或Winkler滴定的方法获得,通常扰动了沉积物,引起测量的系统误差或不准确^[17]。近几十年来,高分辨率微电极测定技术的出现使得人们对沉积物水界面化学的认识取得了明显进步^[18]。利用微电极直接测量沉积物的化学浓度梯度,从垂直化学浓度剖面可计算通量、消耗量和渗透深度,由此可推知氧化还原环境、微生物活动的层次和性质乃至各种化学成分的生物地球化学循环^[19,20],因此该方法具有重要价值。

本文选取贵州省红枫湖这一季节性缺氧的富营养化湖泊^[21],同时也是典型的高原山区深水型湖

泊^[22],利用微电极测量系统研究其沉积物-水界面 O_2 和 H_2S 的微尺度剖面分布特征,旨在深化对高原深水湖泊沉积物-水界面微尺度生物地球化学过程的认识。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

红枫湖是贵州省贵阳市的饮用水源地,地处贵州高原中部清镇市、平坝县和安顺市西秀区境内,地理坐标为:东经 $106^{\circ}19' \sim 106^{\circ}28'$,北纬 $26^{\circ}26' \sim 26^{\circ}35'$ 。该湖泊是一座高原深水型人工河道湖泊,水面面积 57.2 km^2 ,最大水深 45 m,平均水深 10.5 m,主要的入湖河流包括麻线河、羊昌河、桃花园河、麦包河等^[23]。本次选取 2 个代表性深水湖区,即北湖中部和大坝,作为采样点(图 1)。

1.2 样品采集与分析

利用无扰动沉积物采样装置^[24]采集北湖中部 1 # 柱芯(水深约 18 m)和大坝湖区 2 # 柱芯(水深约 20 m),将采集的有机玻璃采样管用锡箔纸包裹以保持避光状态。现场利用丹麦 Unisense 微电极测

收稿日期:2012-03-05;改回日期:2012-10-15

基金项目:贵阳市科学技术计划项目、国家科技支撑计划项目(2011BAC02B02)联合资助。

第一作者简介:王敬富(1983-),男,博士研究生,从事环境地球化学研究。E-mail: wangjingfu@vip.skleg.cn.

* 通讯作者:陈敬安,研究员。E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn.

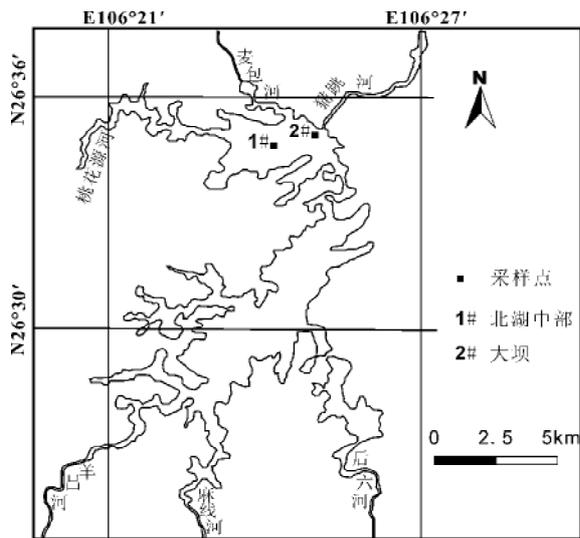


图1 红枫湖采样点位置

Fig 1 Location of the sampling sites, Hongfeng Lake

量系统对沉积物-水界面 O_2 和 H_2S 浓度进行微尺度剖面分析, 剖面穿刺的步进设为 $300 \mu m$, 每项指标测定 3 个平行剖面, 指标相对误差小于 5%。利用美国生产的多参数水质监测仪(YSI6600 型)原位

测定湖泊底层水体温度为 $8.0^\circ C$, 误差 $\pm 0.15^\circ C$ 。

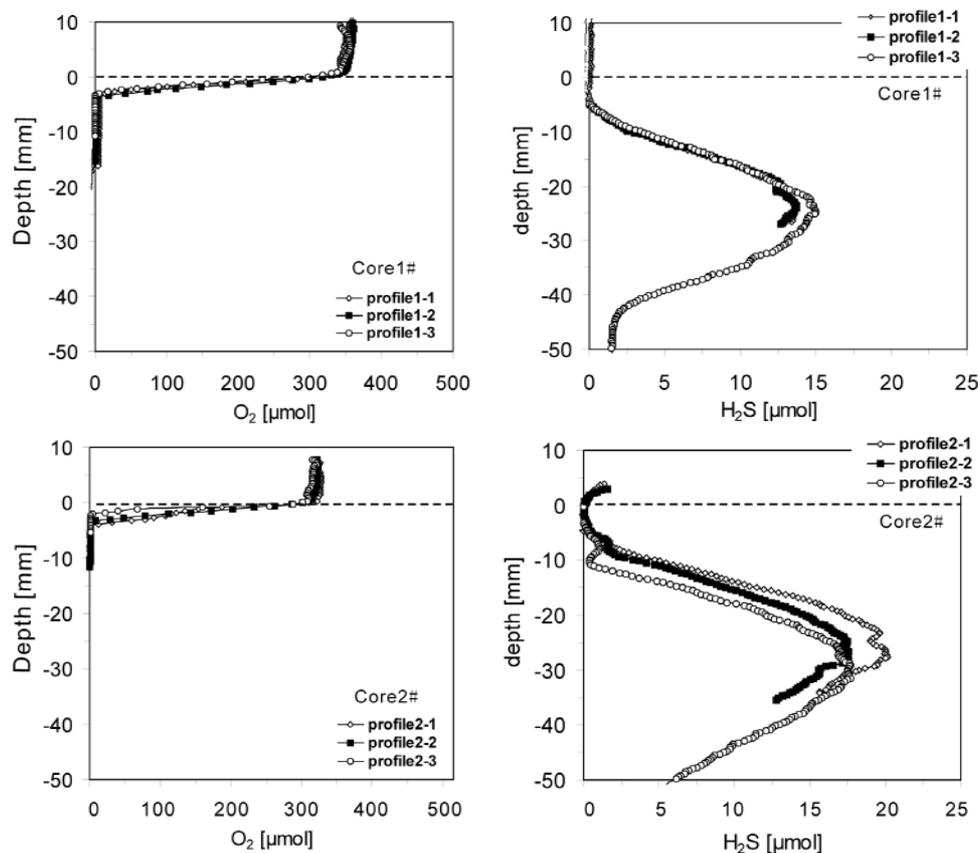
2 结果与分析

2.1 沉积物-水界面 O_2 的剖面分布

由图 2 可知, 在北湖中部(1#, 水深约 18 m)和大坝湖区(2#, 水深约 20 m)柱芯中沉积物-水界面附近 O_2 的垂向分布规律类似, 即 O_2 浓度从表层至约 4 mm 处随深度呈现出锐减的趋势, 在深度 4 mm 以下 O_2 浓度降低至零, 并保持基本稳定的状态。在 1# 和 2# 柱芯中沉积物-水界面上部 10 mm 范围内, 水体中 O_2 浓度在垂向上分布比较均匀, 平均值分别为 $350.5 \pm 5.9 \mu mol$ 和 $304.8 \pm 2.7 \mu mol$ 。1# 柱芯中 O_2 的渗透深度为 $3.6 \pm 0.3 mm$, 2# 柱芯 O_2 的渗透深度为 $3.4 \pm 0.9 mm$, 略低于 1# 柱芯。

2.2 沉积物-水界面 H_2S 的剖面分布

红枫湖沉积物-水界面附近 H_2S 浓度在垂向上呈现随深度先增加而后降低的趋势, 峰值出现的位置在 1# 和 2# 柱芯中略有差别。从图 2 可知, 1# 柱芯沉积物-水界面上部水体内 H_2S 浓度基本为零,

图2 红枫湖水深约 20 m 沉积物-水界面附近 O_2 和 H_2S 的分布Fig 2 O_2 and H_2S distribution across the water-sediment interface at $\sim 20 m$ water depth in the Hongfeng Lake.

H₂S 在深度为 6.0 ± 0.8 mm 时开始出现,并在深度 24.7 ± 0.9 mm 处达到最高浓度 14.1 ± 0.8 mmol,在 45.9 mm 深度以下达到平衡值约 1.56 mmol。2# 柱芯 H₂S 在深度 4.6 ± 0.6 mm 处开始出现,在 28.3 ± 0.8 mm 处达到最高浓度 19.9 ± 1.5 mmol,之后随深度呈现显著的降低趋势。由此可见,大坝湖区(2#)沉积物中 H₂S 产率明显高于北湖中部(1#)沉积物,并且峰值出现的深度更深。

3 讨论

3.1 微电极测量系统的可靠性

通过微电极测量系统对红枫湖同一柱芯不同点位的沉积物-水界面 O₂ 和 H₂S 的剖面分布进行测定,其测量结果具有很好的连续性和重现性(图 2)。以 1# 柱芯 H₂S 剖面分布的测定结果为例,三个平行剖面中 H₂S 的绝对数值和分布规律十分相近,H₂S 开始出现的沉积深度分别为 5.1、6.0 和 6.3 mm,峰值出现的深度分别为 23.7、24.9 和 25.5 mm。平行剖面测量数据所存在的微小差异一方面可能是微电极精度范围内存在误差,更主要的应该是电极所穿刺的平行剖面原本就存在微小的样品差异。2# 柱芯平行剖面 H₂S 的分布以及两根柱芯平行剖面 O₂ 分布的测定结果同样表现出良好的数据连续性和重现性,这说明微电极测量系统所测量的湖泊沉积物-水界面理化指标的微尺度剖面分布数据是可靠的。

3.2 沉积物-水界面 O₂ 扩散通量

扩散边界层(DBL)为沉积物表面一层非常薄

(<1 mm)的水膜,对溶解物质构成重要的扩散屏障,影响着氧气、营养物质和金属离子的交换^[25,26],在该层内溶解质的主要传输机制是分子扩散^[27]。底栖生物耗氧量和其他通量可以通过沉积物-水界面扩散边界层物质的微小梯度直接测定^[24]。

假如扩散边界层中的 O₂ 浓度可以被高精度地测定,那么沉积物-水界面 O₂ 的扩散通量(J)可通过如下公式计算^[28]:

$$J_{water} = D \left(\frac{dC}{dz} \right)_{water}$$

式中 J 为扩散通量; D 为 O₂ 扩散系数,8℃ 时 O₂ 在淡水中扩散系数 $D = 1.49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C 为 O₂ 浓度,括号内导数表示扩散边界层内 O₂ 的浓度梯度。

由图 3 可知,红枫湖北湖中部和大坝湖区沉积物-水界面扩散边界层厚度约为 0.7 mm,计算得出两个湖区沉积物-水界面 O₂ 的扩散通量(J)分别为 $J_{1\#} 5.80 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, $J_{2\#} 7.65 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,这与前人利用相同方法在丹麦 Aarhus 海湾 15 m 水深区域所测量的上覆水向沉积物的 O₂ 扩散通量数值接近(15.1~19.8 mmol·m⁻²·d⁻¹)^[27]。已有研究表明,沉积物-水界面水体流速的增加可导致扩散边界层厚度的减小和 O₂ 的扩散通量的增加,从而使得沉积物表面的氧气浓度更接近于空气饱和值^[27]。红枫湖 2 个研究点的上覆水向沉积物的 O₂ 扩散通量与丹麦 Aarhus 海湾存在一定差异,这可能是由湖底不同的水动力条件对沉积物-水界面 O₂ 的扩散通量的影响所致。

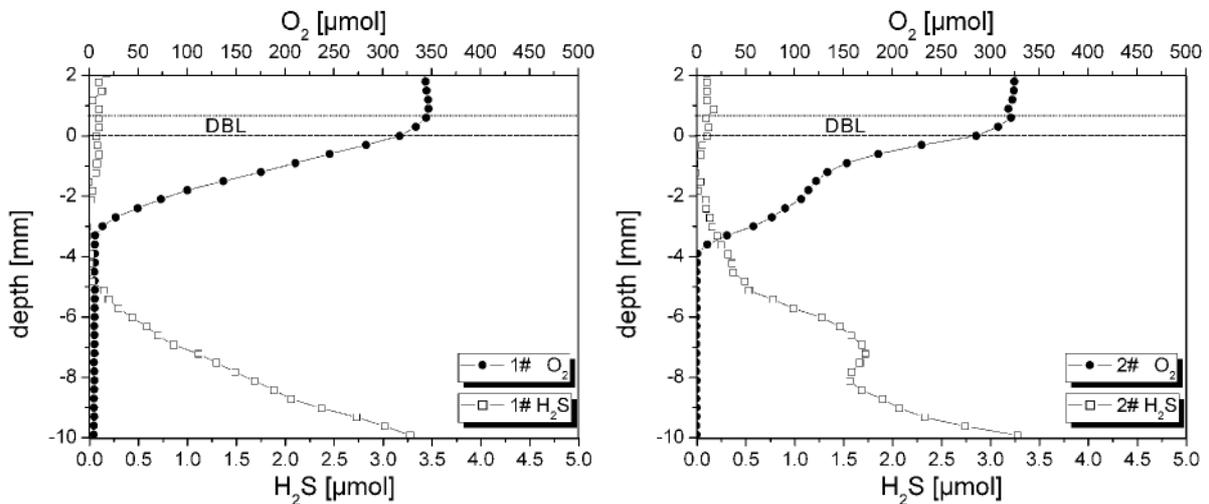


图 3 红枫湖沉积物-水界面 12 mm 范围内 O₂ 和 H₂S 的变化

Fig. 3 Variations in O₂ and H₂S across the 0~12mm water-sediment interface, Hongfeng Lake

3.3 沉积物-水界面微尺度氧化还原环境变化

水-沉积物体系中,电子受体通常有 O_2 、 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 CO_2 ,这些电子受体在沉积深度上表现出一定的分带顺序,即氧还原带、硝酸盐还原带、锰还原带、铁还原带、硫酸盐还原带和产甲烷带,分带受到有机质降解反应吉布斯自由能大小、电子受体在环境中的分布以及微生物异化还原能力等因素的影响^[29]。由于各种原因(如物质浓度、覆水深度等),上述分带常常在湖泊沉积深度上发生重叠,或有的还原带并不出现。尤其在季节性缺氧的湖泊中,受控于氧化还原电位的变化,分带常在沉积物-水界面附近上下迁移^[30]。

传统上,湖泊沉积物溶解氧等指标的测定首先须通过厘米尺度分样和压滤的方式获得孔隙水,再对获取的样品进行分析,测量精度偏低而且扰动了沉积物^[17]。微电极测定方法数据可靠、分辨率高(几十微米),并且可实现原位测定,几乎不损坏和消耗样品,对湖泊沉积物-水界面微尺度生物地球化学过程的测定和研究具有诸多优势。从图3可知,红枫湖沉积物-水界面 O_2 通过扩散边界层由上覆水体向沉积物内部扩散。红枫湖为季节性缺氧湖泊,水体季节性分层对流可为湖泊底层水体提供氧^[21]。另外,湖泊下层水体藻类在弱光条件下进行光合作用也可能成为 O_2 的来源。Vopel等(2006)发现底栖微生物垫可以在深水(>16 m)区生产 O_2 ^[31]。红枫湖沉积物由于微生物群体的呼吸作用而具有较高的 O_2 消耗速率,微电极测定结果表明, O_2 的渗透深度仅为 0.3~0.4 mm。硫酸盐还原菌利用硫酸根作为电子受体进行无氧呼吸的作用下产生 H_2S ,所以 H_2S 在沉积物中的垂向分布与硫酸盐还原菌(SRB)的数量和活性息息相关。汪福顺等(2003)利用沉积物孔隙水中硫酸根浓度及硫同位素指示了阿哈湖沉积物中还原作用发生的深度和强度^[30],研究表明该湖沉积物界面下 2~3 cm 是硫酸盐还原菌分布最活跃的区域,界面下 2 cm 附近硫酸盐的还原速

率达到最大,往下活性减小,还原速率也逐渐减小,在 6 cm 深度以下硫酸盐还原菌能检出的活性已经很弱^[30,32]。

微电极测定结果表明,红枫湖沉积物中 H_2S 浓度的微尺度剖面分布规律与汪福顺等(2003)研究结果相符,不同之处在于前人研究中沉积物以及孔隙水样品通过传统分样方式获得,由于分割尺度较大,无法开展微尺度研究和不同剖面的细致对比。微电极方法分辨率高,可研究 H_2S 浓度在不同深度的微尺度变化,有利于揭示沉积物内部生物地球化学过程的细微变化。研究表明,红枫湖不同点位 H_2S 的沉积物剖面变化存在差异,例如 1# 柱芯 H_2S 在深度 24.7 ± 0.9 mm 处达到最高浓度,而 2# 柱芯 H_2S 最高浓度在 28.3 ± 0.8 mm 出现,两者相比,1# 点 H_2S 衰减速度更快,在 45.9 mm 深度以下即达到平衡值约 1.56 mmol,但 2# 点 H_2S 衰减相对较慢,在 50 mm 处仍然高于 5 mmol。 H_2S 的产生主要与硫酸盐还原菌数量和活性有关,同时也受沉积物所能提供的硫酸根电子受体的数量有关。红枫湖 1# 和 2# 点沉积物柱芯 H_2S 的剖面变化差异反映了这两个湖区沉积物组成和硫酸盐还原菌分布存在差异,并对早期成岩作用过程中的养分和重金属迁移产生重要影响。微电极技术具有原位测定、时空分辨率高、数据可靠性好等优点,在湖泊沉积物-水界面生物地球化学过程及驱动机制研究方面可发挥重要作用。

4 结论

微电极测量系统对红枫湖水体和沉积物柱芯的测量结果具有很好的连续性和重现性,说明利用微电极测量系统可实现对湖泊沉积物-水界面微环境变化的原位高分辨率研究。微电极技术具有原位测定、时空分辨率高、数据可靠性好等优点,在湖泊沉积物-水界面生物地球化学过程及驱动机制研究方面可发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] Barmawidjaja D M, van der Zwaan G J, Jorissen F J, *et al.* 150 years of eutrophication in the northern Adriatic Sea: evidence from a benthic foraminiferal record[J]. *Mar Geol*, 1995, 122:367-384.
- [2] Marchetti R, Provini A, Crosa G. Nutrient load carried by the river Po into the Adriatic Sea, 1968-87[J]. *Mar Poll Bull*, 1989, 20:168-172.
- [3] Danovaro R. Pollution threats in the Mediterranean Sea: an overview[J]. *Chem Ecol*, 2003, 19:15-32.
- [4] Lotze H K, Lenihan H S, Bourque B J, *et al.* Depletion, degradation, and recovery potential of estuaries and coastal

- seas[J]. *Science*, 2006, 312:1806—1809.
- [5] Kay Vopell A V, David Thistle, Nicole Hancock. Effects of spatangoid heart urchins on O₂ supply into coastal sediment [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2007, 333: 161—171.
- [6] 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.
- [7] 万国江. 地球化学环境界面研究[J]. *地球科学信息*, 1987, (3):11—14.
- [8] Hartnett H E, Keil R G, Hedges J I, *et al.* Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments[J]. *Nature*, 1998, 391:572—574.
- [9] Hartnett H E, Devol A H. Role of a strong oxygen-deficient zone in the preservation and degradation of organic matter: a carbon budget for the continental margins of northwest Mexico and Washington State[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67 (2): 247—263.
- [10] Seitzinger S P. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystem; ecological and geochemical significance[J]. *Limnol. Oceanogr*, 1988, 33:702—724.
- [11] Devol A H. Direct measurement of nitrogen gas fluxes from continental shelf sediments[J]. *Nature*, 1991, 349:319—321.
- [12] Seitzinger S P, Giblin A E. Estimating denitrification in North Atlantic continental shelf sediments[J]. *Biogeochemistry*, 1996, 35: 235—260.
- [13] Shaw T J, Gieskes J M, Jahnke R A. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54(5): 1233—1246.
- [14] Shimmield G B, Pedersen T F. The geochemistry of reactive trace metals and halogens in hemipelagic continental margin sediments[J]. *Rev. Aquat. Sci.*, 1990, 3:255—279.
- [15] Nameroff T J, Ballestri L S, Murray J W. Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66 (7):1139—1158.
- [16] Breuer E R, Law G T W, Woulds C, *et al.* Sedimentary oxygen consumption and microdistribution at sites across the Arabian Sea Oxygen Minimum Zone (Pakistan Margin) [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2009, 56(6—7): 296—304.
- [17] 刘素美, 张经. 沉积物间隙水的几种制备方法[J]. *海洋环境科学*, 1999, 18(2): 66—71.
- [18] 许昆明, 胡融刚. 微电极技术在沉积物化学原位测量中的应用[J]. *地球科学进展*, 2006, 21(8):863—869.
- [19] Lohse L, Epping E H G, Helder W, *et al.* Oxygen pore water profiles in continental shelf sediments of the North Sea: turbulent versus molecular diffusion[J]. *Oceanographic Literature Review*, 1997, 44: 810—811.
- [20] Guss S. Oxygen uptake at the sediment-water interface simultaneously measured using a flux chamber method and microelectrodes[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1998, 46: 143—156.
- [21] 王雨春, 朱俊, 马梅, 等. 西南峡谷型湖泊的季节性分层与水质的突发性恶化[J]. *湖泊科学*, 2005, 17(1): 54—60.
- [22] 万国江, 万恩源, 陈敬安, 等. 深水人工湖环境生物地球化学过程研究: 以贵州红枫湖—百花湖为例[J]. *地球与环境*, 2010, 38(3): 262—270.
- [23] Chen J A, Zhang W, Zhang R. Y, *et al.* Time and spatial distribution characteristics of nitrogen and phosphorus in the sediment of Lake Hongfeng[M]. 13th World Lake Conference, 2009, 2226—2230.
- [24] 李键, 张维, 陈敬安, 等. 一种可实现不同水深条件下采样的湖泊沉积物柱芯采样装置[J]. *地球与环境*, 2011, 39(1):121—124.
- [25] Boudreau B P. Mass-transport constraints on the growth of discoidal ferromanganese nodules[J]. *American journal of science*, 1988,288(8): 777.
- [26] Hall P O J, Anderson L G, Rutger van der Loeff M M, *et al.* Oxygen uptake kinetics in the benthic boundary layer [J]. *Limnology and oceanography*, 1989,34(4): 734—746.
- [27] Gundersen J K and B B Jorgensen. Microstructure of diffusive boundary layers and the oxygen uptake of the sea floor [J]. *Nature*, 1990, 345: 604 — 607.
- [28] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*[M]. Clarendon. Oxford, 1975
- [29] Nealson K H and D Saffarini. Iron and manganese in anaerobic respiration; environmental significance, physiology, and regulation[J]. *Annual Reviews in Microbiology*, 1994, 48(1): 311—343.
- [30] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵, 等. 湖泊沉积物-水界面微生物活动及对微量元素再迁移的影响研究[J], *科学通报*, 2003,

48(19) : 2073–2078.

- [31] Vopel K, Hawes I. Photosynthetic performance of benthic microbial mats in Lake Hoare, Antarctica[J]. *Limnology and oceanography*, 2006, 51(4): 1801–1812.
- [32] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵, 等. 阿哈湖沉积物-水界面硫酸盐还原作用的微生物及其同位素研究[J]. *第四纪研究*, 2003, 23(5) : 582.

Application of Microelectrode Measurement System in Research on Biogeochemical Processes across the Water-Sediment Interface in Hongfeng Lake

WANG Jing-fu^{1,2}, CHEN Jing-an^{1,*}, ZENG Yan^{1,2},
YANG Yong-qiong^{1,2}, YANG Hai-quan^{1,2}, JI Yong-xue^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Micro-scale distributions of oxygen and H₂S across the water-sediment interface in Lake Hongfeng, which is a deep lake in southwestern China, were measured with microelectrodes. Results showed that the diffusive fluxes, *J*, of O₂ across the water-sediment interface in two sampling sites were respectively 5.80 and 7.65 mmol·m⁻²·d⁻¹. Oxygen penetration depths in the sediments were 3.6±0.3 and 3.4±0.9 mm, respectively. Vertical distribution of H₂S in the sediments was related with sediment composition, oxygen consumption rate and the activity of sulfate-reducing bacteria (SRB). High-resolution microelectrode technique, whose determination results have been proved to be reliable, was of great value in the study of biogeochemical processes across the water-sediment interface in a lake.

Key words: microelectrode; water-sediment interface; biogeochemical process