

# 深水湖泊沉积物不同形态氮的生物地球化学特征 ——以百花湖为例

司霞莉<sup>1</sup> 岳甫均<sup>2\*</sup> 王忠军<sup>3</sup> 曾杰<sup>3,4</sup> 贾国栋<sup>1</sup> 钟君<sup>1</sup> 李思亮<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>天津大学表层地球系统科学研究院,天津 300072; <sup>2</sup>University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Scotland, United Kingdom;

<sup>3</sup>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 550081; <sup>4</sup>贵州大学国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室,贵阳 550025)

**摘要** 深水湖泊经历氧化及还原环境的交替变化,影响着湖泊水体氮的生物地球化学过程;其底层沉积物中一般具有特有的还原环境,其间氮的生物地球化学转化过程复杂。本文以云贵高原典型深水湖泊百花湖为例,在湖泊水体夏季分层期采集底层沉积物柱体,将沉积物柱体分层处理后,对不同深度沉积物中孔隙水、水溶态和吸附态不同形态氮含量,以及沉积物中颗粒态有机氮(PON)含量和同位素进行分析。结果表明,沉积物柱体孔隙水中的总氮(TN)主要由 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和有机氮两种形式存在,TN含量为 $6.9\sim 42.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量为 $6.6\sim 25.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。硝态氮及亚硝态氮含量均低于检测限,说明沉积物中硝酸盐经历了充分的反硝化过程以及可能存在的异化还原过程。吸附态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量明显高于水溶态。沉积物中的颗粒有机氮含量为 $0.22\%\sim 0.60\%$ 。同时,颗粒有机氮含量在剖面上的变化趋势符合指数衰减模式,表明颗粒态有机氮含量的变化可能经历成岩作用和微生物矿化过程; $\delta^{15}\text{N-PON}$ 值在31 cm以上随着深度的加深逐渐减小,变化范围为 $3.4\%\sim 10.0\%$ ,平均值为 $6.4\%$ ,其中以10 cm以上同位素值降低趋势明显,其可能原因与微生物降解活动以及湖泊水体的交换有关。31 cm以下 $\delta^{15}\text{N-PON}$ 值的变化趋势与表层相反,则可能是早期成岩作用影响的结果。孔隙水中 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 同位素值最高,吸附态和水溶态差异较小,且该同位素组成较PON富集 $^{15}\text{N}$ ,可推测孔隙水剖面 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的升高可能与硝酸盐的异化还原有关。

**关键词** 沉积物; 孔隙水; 水溶态氮; 吸附态氮; 氮同位素

**Biogeochemical characteristics of nitrogenous species in sediments of Baihua Lake.** SI Xia-li<sup>1</sup>, YUE Fu-jun<sup>2\*</sup>, WANG Zhong-Jun<sup>3</sup>, ZENG Jie<sup>3,4</sup>, JIA Guo-dong<sup>1</sup>, ZHONG Jun<sup>1</sup>, LI Si-liang<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; <sup>2</sup>University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Scotland, United Kingdom; <sup>3</sup>Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; <sup>4</sup>Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China).

**Abstract:** Deep lakes experience alternate oxidation and reduction environment, which may affect the biogeochemical processes of nitrogen. Lake sediments generally have a unique reduction environment with complicated biogeochemical processes of nitrogen. In the present study, vertical sediments were collected from a typical plateau deep lake, Baihua Lake, during summer stratification. The concentration of nitrogenous species in pore water, water-soluble, adsorption-soluble, and particle organic nitrogen (PON) with  $\delta^{15}\text{N-PON}$  in the different depths of sediments were analyzed. The results showed that the concentration of total nitrogen (TN) in the pore water, ranging from  $6.9$  to  $42.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , was mainly composed of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , ranging from  $6.6$  to  $25.6$

科技部国家重点研发计划项目(2016YFA0601000)、中国博士后基金(2014M552389)和国家自然科学基金项目(41571130072、41403105)资助。  
收稿日期: 2017-10-11 接受日期: 2017-12-28

\* 通讯作者 E-mail: Fu-Jun.Yue@glasgow.ac.uk

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and dissolved organic nitrogen. The concentrations of nitrate and nitrite were under detection line, indicating that the nitrate was used by denitrification or the potential dissimilatory reduction. The concentration of adsorption-soluble  $\text{NH}_4^+$ -N was higher than that of water-soluble  $\text{NH}_4^+$ -N. The concentration of PON in the sediment ranged from 0.22% to 0.60%. Meanwhile, its variation tendency was well fit to the exponential decay pattern, suggesting that the variation of PON concentration in the sediment may be due to the diagenetic effect and mineralization. The  $\delta^{15}\text{N}$ -PON value above 31 cm depth decreased with depth, ranging from 3.4‰ to 10.0‰ and with an average of 6.4‰. It showed a more decrease tendency above 10 cm depth, which may be caused by the microbial degradation activity and the water exchange between pore water and lake water. The trend of  $\delta^{15}\text{N}$ -PON value below 31 cm depth was opposite to that of the surface, which may be the result of diagenesis at early stage. TN in pore water had higher  $\delta^{15}\text{N}$  value than did water-soluble and adsorption-soluble N. TN in water-soluble and adsorption-soluble N had similar  $\delta^{15}\text{N}$  value, which was higher than the  $\delta^{15}\text{N}$ -PON. The results suggested that the increases of  $\text{NH}_4^+$ -N concentration in pore water may be related to the dissimilatory reduction process.

**Key words:** sediment; pore water; water-soluble nitrogen; adsorption-soluble nitrogen; nitrogen isotope.

营养元素(C、N、P等)的循环是自然界基本的物质循环,人类活动影响可能打破原有的物质循环过程,可能出现一系列环境问题,如湖泊富营养化、酸雨、温室效应等(傅伯杰等,2005)。作为水体富营养化的关键元素之一,氮在水体的生物地球化学过程一直是关注的重点。湖泊生态系统中氮的存在形式主要有:溶解无机氮(如 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ )、溶解有机氮(氨基酸、蛋白质、尿素、腐殖质)和颗粒有机氮(动植物碎屑、吸附在矿物表面上的氮)等(梁越等,2014)。其多形态共存及易受微生物活动影响,使得湖泊生态系统氮循环复杂多变。如氮的输入包含生物固氮、人为输入、大气干湿沉降、地表径流等,氮的转化过程涉及有机质矿化分解、同化作用、硝化作用等,氮的输出包括硝化作用及反硝化作用释放 $\text{N}_2\text{O}$ 、径流输出、植物吸收利用等(李思亮等,2002)。这些过程有机地结合在一起,同时又存在着复杂的耦合关系(孙志高等,2005)。

大气沉降、地表水径流中各种无机氮和部分溶解有机氮能被湖泊中的生物同化吸收;无机氮能够在不同的氧化还原环境中进行硝化作用、反硝化作用;有机氮可以通过矿化形成 $\text{NH}_4^+$ 进而被水生生物同化吸收。氮在形态间转化及吸收利用过程中存在不同程度的分馏效应。如生物固氮( $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ )、有机氮矿化(Organic N  $\rightarrow \text{NH}_4^+$ )中同位素分馏效应小(Fogel *et al.*, 1993; Yoneyama *et al.*, 1993; Gondwe *et al.*, 2008)而同化吸收、硝化和反硝化过程中氮同位素分馏较大,分别为-27‰~0‰、-29‰~-12‰(Kendall *et al.*, 1998)和-40‰~-5‰(Sebilo *et al.*,

2006)。

经过复杂的生物地球化学过程后,部分含氮物质以气体形式释放至大气中,另外上覆水体中的氮通过吸附、络合、絮凝、沉降等作用被沉积物接纳。因此沉积物是湖泊氮的重要贮库。另外,在物理、化学和生物等的作用下,沉积物中的氮素不断向上覆水体释放,成为湖泊水体氮素的内源(金赞芳等,2017)。研究湖泊沉积物中氮的赋存和分布,能够准确理解沉积物-水体系统中氮素地球化学循环及其环境影响。沉积物所处的环境通常为还原性环境,是异养型微生物的聚集地,是有机物降解反应的主要反应场所。随着矿化作用的进行,大量的有机氮转化为铵态氮,而随沉积深度增加,还原性增强,硝化作用相对减弱,从而有利于铵态氮的累积(王雨春等,2002)。董慧等(2012)通过对李村河沉积物孔隙水中营养盐分布特征的研究得出,研究区域孔隙水中的营养盐均由沉积物向底层水体扩散,是底层水体营养盐的重要来源;其中 $\text{NH}_4^+$ -N是孔隙水中营养盐的主要组分,而 $\text{NO}_3^-$ -N和 $\text{NO}_2^-$ -N的浓度分布随深度的增加而减少。Alkhatib等(2012)研究了圣劳伦斯河口和圣劳伦斯湾氮的生物循环过程,发现孔隙水中 $\text{NH}_4^+$ -N的浓度在上层6 cm内相对较低( $< 25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),之后随着深度的增加浓度升高,这是因为河口地带沉积物表层为有氧环境, $\text{NH}_4^+$ -N通过硝化作用被大量消耗,这就使得 $\text{NO}_3^-$ -N的浓度变化与之相反,随着深度增加,70%~90%由有机氮矿化或硝化作用产生的 $\text{NO}_3^-$ -N用于反硝化作用或者厌氧氨氧化。

近几十年,氮稳定同位素技术是鉴别水生环境中氮来源的一种强有力手段(Vander Zanden *et al.*, 2005; Rožic *et al.*, 2014),其利用不同氮源和生物地球化学过程中不同的同位素分馏特征来示踪水体含氮物质的来源、污染途径、迁移转化方式(Li *et al.*, 2010; 丁京涛等, 2013; Yue *et al.*, 2014)。在海洋湖泊沉积物研究中也得到广泛的应用,如 Alkhatib 等(2012)利用氮同位素研究了圣劳伦斯河口和圣劳伦斯湾沉积物孔隙水中硝酸盐和 TDN 的  $\delta^{15}\text{N}$  分布特征; Lehmann 等(2007)研究了白令海沉积物孔隙水中硝酸盐的  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,发现孔隙水中硝酸盐富集  $^{15}\text{N}$ ; 王毛兰等(2009)通过对鄱阳湖三江口处柱状沉积物中  $\delta^{15}\text{N}$  值的测定,分析了其有机质及氮素的来源。

百花湖属亚热带深水型湖泊,存在着明显的季节性分层现象,20 世纪初水体曾出现富营养化问题。有关百花湖沉积物的研究前人已有一定工作基础,如吴丰昌等(1996)对比研究了包括百花湖在内的 4 个湖泊沉积物孔隙水和水体中可溶性  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的垂直分布,发现在沉积物-水面及其附近,  $\text{NO}_3^-$  浓度明显降低,而  $\text{NH}_4^+$  浓度则显著增大,同时得出百花湖  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的扩散通量比洱海和泸沽湖中的要大,其主要原因是百花湖底部缺氧,有利于反硝化作用进行,硝化过程受限。王雨春等(2002)研究发现,湖泊沉积物中具有较高的全氮含量,平均含量约为沉积物干重的 0.36%~0.40%,其垂直分布在埋藏过程中受到成岩作用改造。王敬富等(2012)通过对百花湖沉积物 TP、TN 的研究发现随着沉积物深度的增加,沉积物 TP、TN 含量逐渐降低,底泥污染严重。但有关沉积物中孔隙水氮形态组成特征及其同位素组成研究以及颗粒有机氮同位素的研究相对较少。本文以深水湖泊百花湖沉积物为研究对象,分析了其中不同形态氮含量及溶解性总氮(TN)同位素组成特征,以及不同形态氮同位素组成特征。研究结果为进一步利用稳定同位素技术分析湖泊沉积物氮循环过程及来源,以及水生生态系统营养状况评价提供理论依据。

## 1 研究地区与研究方法

### 1.1 研究区域概况

百花湖地处贵州高原中部,位于贵阳市西北郊,湖泊流域面积 1895  $\text{km}^2$ ,水域面积 14.5  $\text{km}^2$ ,湖泊补给系数为 182.2,最大水深 45 m,平均水深 10.8 m,

湖水滞留时间为 0.102 年(王敬富等, 2012)。百花湖属乌江水系,是猫跳河梯级电站第二级蓄水库,担负着饮用水、发电、农灌、养殖、防洪、调节气候、改善生态环境等多种功能,是黔中地区的主要水源地。

### 1.2 样品的采集

沉积物柱体采于 2013 年 8 月,湖泊水体分层期间,采样位于百花湖水上游岩脚寨(106°30'00"E, 26°38'31"N)。用有机玻璃圆柱状采样柱采集表层以下 43 cm 左右的沉积物柱,两端用橡皮塞塞紧后垂直安置,现场进行样品的冷藏厌氧处理并迅速带回实验室分析。

### 1.3 样品的处理与分析

将沉积物(柱)按 1~2 cm 间隔分割成 25 个样品,利用高速离心机离心得到孔隙水样品,并经 0.22  $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后收集至厌氧玻璃瓶中,并冷藏保存。将离心后的分层沉积物置于真空冷冻干燥机干燥备用,样品使用玛瑙研钵研磨并过 150 目筛,将过筛后的沉积物置于聚乙烯塑料袋中密封保存,以备实验分析所用。

沉积物水溶态与吸附态氮提取:取 5 g 研磨均匀后的沉积物样品,先用 25 mL 去离子水震荡 2~3 h,离心后将上清液经 0.22  $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤,得到沉积物水溶解态氮的溶液;后用 25 mL 2 mol·L<sup>-1</sup> 浓度的 KCl 溶液提取吸附态氮(矿物吸附态的无机氮),过滤上清液得到沉积物吸附态氮的溶液。沉积物颗粒态有机氮(PON)前处理:取 0.5 g 沉积物样品于离心管中,加入 15 mL 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl 去除样品中的无机碳,并用 15 mL 2 mol·L<sup>-1</sup> KCl 去除无机氮,之后用去离子水反复清洗至中性,冷冻干燥后备用(王雨春等, 2002; 肖化云等, 2006)。

经上述处理得到的溶液,利用 SKALAR 连续流动分析仪分析不同形态氮含量,其中  $\text{NO}_3^-$ -N 用镉粒还原法测定,  $\text{NO}_2^-$ -N 用磺胺-盐酸奈乙二胺试剂法测定,  $\text{NH}_4^+$ -N 用水杨酸钠-次氯酸钠光度法测定。TN 经过硫酸钾氧化后,然后利用镉粒还原方法分析。取适量去除无机碳和无机氮后的沉积物样品于石英管中,加入适量 CaO、2~3 g 氧化铜和 1~2 g 线状精铜,抽真空然后焊封,于 850 °C 下燃烧 5 h,然后用气体同位素质谱仪(Finnigan MAT252)测定颗粒态有机氮同位素组成(肖化云等, 2006)。孔隙水及提取态水溶液经碱性过硫酸钾溶液高温消解 1 h,结合反硝化细菌分析方法测试完成  $\delta^{15}\text{N}$ -TN(Knapp *et al.*, 2005; 岳甫均等, 2012)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物孔隙水不同形态氮含量垂直分布特征

沉积物孔隙水 TN 主要以  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和有机氮形式存在,如图 1 所示, TN 浓度为  $6.9\sim 42.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度范围为  $6.6\sim 25.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。根据  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度的垂直变化特征可以看出,孔隙水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量的变化趋势呈现为浓度随深度的增加而增大。根据徐丹等(2013)研究发现,百花湖水体的分层深度约为 8 m,在 10 m 以下深度的水体中 DO(溶解氧)含量基本为零,表明该深度以下环境为厌氧甚至缺氧环境,与我们采样期间湖泊水体溶解氧浓度相似。在还原条件下,硝化作用受限,有机氮矿化以及异化硝酸盐还原为铵过程产生的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  易累积,使得  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度随深度增加,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量逐渐升高(董慧等,2012;宋国栋,2013)。此外,这种变化趋势也可能与还原环境下硝酸盐的异化还原有关,而沉积物上部孔隙水与湖泊水体间存在的交换作用,湖泊有氧环境下潜在的硝化作用以及异化还原在不同深度的差异可能是导致表层孔隙水低于深层的原因。而作为淡水中主要氮素存在形态的  $\text{NO}_3^-$ ,以及硝化作用和反硝化作用的中间体  $\text{NO}_2^-$  在孔隙水中浓度均低于检测线,这与采样期湖泊水体部分剖面底层  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  低于  $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  相一致。表明沉积物中的硝酸盐在沉积、埋藏的过程中经历了充分的反硝化过程和异化还原为铵的过程(宋国栋,2013)。DON 的变化趋势与 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的变化趋势一致,浓度为  $1.3\sim 17.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,浓度低于  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度。

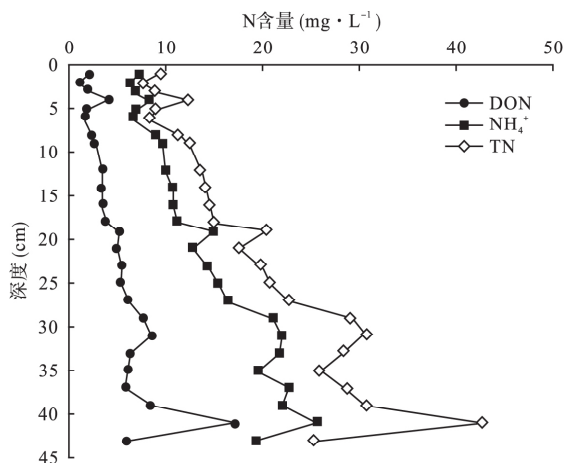


图1 沉积物孔隙水不同深度 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 DON 含量  
Fig.1 TN,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and DON contents at different depths of sediment pore water

### 2.2 沉积物水溶态及吸附态不同形态氮含量垂直分布特征

沉积物中水溶解态的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量在沉积物中的整体变化趋势不明显(图 2),除了表层  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量较高为  $49.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  外,其他层位的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度在  $18.9\sim 36.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  区间内小范围波动。而 TN 的含量在沉积物柱中的整体变化趋势是先减后增,其中在  $0\sim 21\text{ cm}$  范围内含量呈锯齿状变化,变化区间为  $45.6\sim 150.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;而在  $21\sim 43\text{ cm}$  范围内整体变化趋势为逐渐增大,变化区间为  $45.6\sim 91.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;两段区间范围内的含量均有小幅度的波动。21 cm 以上的位置  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的含量逐渐减少, TN 呈锯齿状变化,但整体也在逐渐降低。21 cm 以下 TN 逐渐增加,而  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的增加趋势较小。沉积物中有机氮含量为 TN 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的差值,由图 2 可以看出, DON 的浓度要高于  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,浓度为  $50.8\sim 109.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

沉积物中吸附态的 TN 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (图 3) 的含量在沉积物柱中随深度的变化趋势基本一致,且同一深度的 TN 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量基本相同,可以说明沉积物中吸附态的氮主要由  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  组成,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 TN 的质量浓度变化区间分别为  $93.6\sim 164.9$ 、 $98.2\sim 199.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而吸附态 DON 与水溶态相比含量明显较低。

比较沉积物水溶态和吸附态 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 DON 的浓度可以发现,吸附态 TN 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的含量要明显高于水溶态 TN 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的含量。其中,吸附态  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的含量高出水溶态  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的含量 2~3 倍。原因可能是由于沉积物中含有大量的黏土矿物,并且黏土矿物通常由于晶体类质同象替换带负电,黏土矿物的表面对铵根离子有较强的吸附性。沉积物中的有机质在降解的过程中(氨化作用)释放的铵根离子会被沉积物中的黏土矿物所吸附,沉积物盐溶过程能够将矿物表面吸附的铵根离子置换下来(浓度  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KCl 溶液可以将矿物表面吸附态的铵根离子置换下来)。由于矿物表面吸附的铵根离子和孔隙水中的铵根离子存在动力学平衡关系,以及沉积物不同层位的矿物组成不同,使得吸附态和孔隙水中的铵根离子含量随深度的变化相异。而吸附态 DON 的含量则低于水溶解态 DON,可能是由于矿物对 DON 的吸附作用较弱,导致大部分的 DON 在水溶解提取过程中进入溶液,成为水溶态 DON。

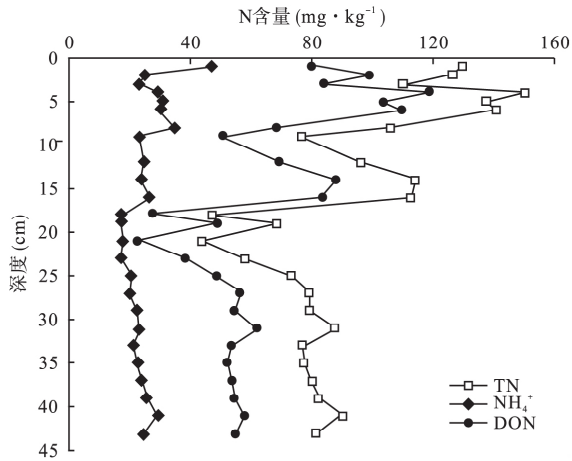


图2 水溶态 TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 DON 含量  
Fig.2 TN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and DON contents of water-soluble species

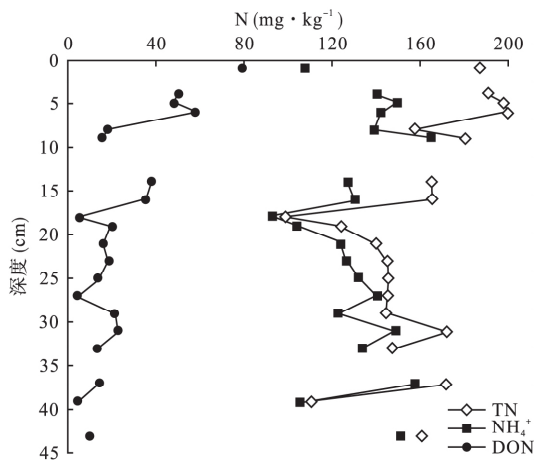


图3 吸附态 TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 DON 含量  
Fig.3 TN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and DON contents of adsorption-soluble species

### 2.3 孔隙水、水溶态及吸附态 TN 同位素特征

沉积物孔隙水 TN 同位素组成特征如图 4 所示  $\delta^{15}\text{N-TN}$  值的变化范围为 15.5‰~21.4‰, 平均值为 18.9‰ 整体变化趋势为随着深度增加逐渐降低。水溶态  $\delta^{15}\text{N-TN}$  值的变化范围为 14.7‰~19.2‰, 平均值为 16.2‰; 吸附态  $\delta^{15}\text{N-TN}$  值的变化范围为 15.1‰~18.8‰, 平均值为 16.5‰。水溶态和吸附态的  $\delta^{15}\text{N-TN}$  值基本重合, 且整体变化趋势相似, 这表明该研究的沉积物柱中矿物吸附  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和 DON 的过程同位素分馏很小。同时, 由图 4 可以看出, 孔隙水、水溶态和吸附态的  $\delta^{15}\text{N-TN}$  平均值均大于 15‰, 而  $\delta^{15}\text{N-PON}$  的平均值低于 10‰(图 5), 同期所采湖泊水体  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  为 13.2‰~40.5‰, 这表明水溶态和吸附态 TN 主要是由湖泊水体向沉积

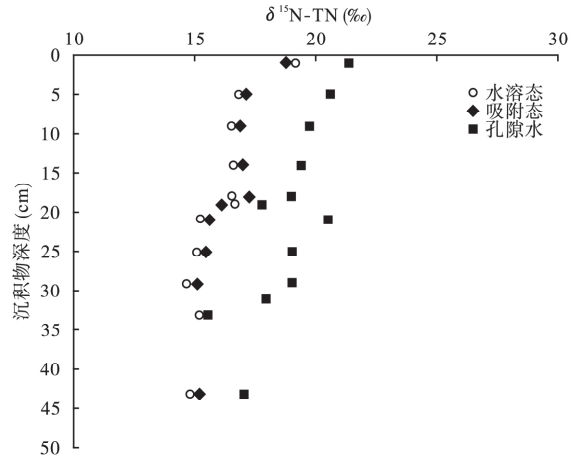


图4 孔隙水、水溶态和吸附态 TN 同位素组成特征  
Fig.4 Distribution characteristics of total nitrogen isotopic composition of pore water, water-soluble and adsorption-soluble nitrogen

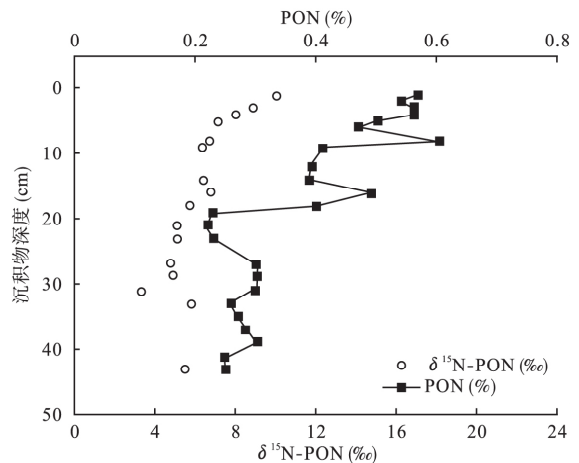


图5 沉积颗粒态有机氮剖面分布特征及颗粒态有机氮同位素组成特征  
Fig.5 Distribution characteristics of particle organic nitrogen and particle organic nitrogen isotopic composition

物中扩散, 虽然所测同位素组成非铵态氮同位素, 但作为最主要的存在形态, 可推测其同位素组成应与 TN 同位素组成类似, 因此,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的最主要来源可能为硝酸盐的异化还原过程。

### 2.4 颗粒态有机氮含量及其氮同位素垂直分布特征

2.4.1 颗粒态有机氮含量特征 由图 5 可以看出, 有机氮的百分含量随着深度增加, 整体变化趋势为逐渐减少, 大致可以分为两个阶段; 第一阶段为沉积物柱的 0~21 cm 范围之间, 有机氮的百分含量随深度的整体变化趋势为由表层向下逐渐变小, 变化区间为 0.22%~0.60%; 在 8 和 16 cm 两个层位为突变点, 有机氮的百分含量突然增加; 第二阶段为沉积物柱的 21~43 cm 范围之间, 除在点 25 cm 处有机氮

的百分含量突然增加外,其他层位的有机氮的百分含量基本不变,只是在0.25%~0.30%范围内有小幅波动。

沉积物中微生物活动对颗粒态有机氮含量的变化影响很大。微生物能够在矿化作用过程中利用有机氮,该过程消耗有机氮,将其转化为铵态氮。百花湖沉积物颗粒态有机氮的百分含量随着深度的增加逐渐减少,可能是因为随着沉积物深度增加,微生物作用时间长,矿化作用更彻底,使得深层的沉积物颗粒有机氮含量较低。此外,颗粒态有机氮含量的变化趋势也受到沉积物的早期成岩作用或/和有机物的影响(肖化云等,2006)。氮源的变化以及湖泊初级生产力的变化都可能是造成含量存在差异的可能原因(Calvert *et al.*, 1992; Hodell *et al.*, 1998)。百花湖属于亚热带高原深水湖泊,经历了长时间的生态演化,植物种群相对稳定,因此湖泊初级生产力变化对沉积物柱中颗粒有机氮含量变化的影响较小。Westrich等(1984)和Kristensen等(2001)的研究表明,当沉积物柱中有机氮含量的变化是由于早期成岩作用而引起的有机质降解所造成时,有机氮含量在沉积物中的变化将符合指数衰减模式。百花湖沉积物颗粒态有机氮含量在沉积物柱中的变化符合指数衰减模式,且相关指数 $R^2=0.73$ (将百花湖沉积物颗粒态有机氮含量在沉积柱中随深度的变化拟合后可以得到指数方程 $y=435.2e^{-0.595x}$ ,且 $R^2=0.73$ ,说明百花湖沉积物颗粒态有机氮含量在沉积物柱中的变化符合指数衰减模式)。综上所述,有机氮含量在沉积物柱中的变化很可能是由微生物活动和早期成岩作用引起的有机质降解所造成的。

#### 2.4.2 沉积物颗粒态有机氮同位素特征

由图5可以看出,沉积物颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 的值变化趋势可以分为两段。第一段为31 cm以上的区间,在此范围内颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 的值整体变化趋势为随着深度增加逐渐减小, $\delta^{15}\text{N-PON}$ 值为3.4‰~10.0‰,平均值为6.4‰。33~43 cm层位 $\delta^{15}\text{N-PON}$ 的值变化范围为3.4‰~5.8‰,与上层相比 $\delta^{15}\text{N-PON}$ 值变化呈现增加的趋势。

影响沉积物中颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值的因素可能为微生物活动、早期成岩作用或/和有机物的变化。百花湖作为红枫湖的下游,除了接受红枫湖的下泄水外,还接受清镇市的生活污水,生活污水颗粒有机物的 $\delta^{15}\text{N}$ 大约为2‰(肖化云等,2006;王静等,2008),其周围土壤有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 约为4‰(李龙

波,2012),虽然外源输入的POM的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低,但百花湖水体 $\delta^{15}\text{N-PON}$ 最高可达16.2‰,底层水体11.5‰(刘小龙,2010)。百花湖沉积物表层颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏大,可能是因为分层期浮游植物的大量生长,使得有机颗粒物中越来越富集 $^{15}\text{N}$ 。此外,还有沉积物表层矿化作用的进行,造成了沉积物颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 整体偏大。研究表明,沉积物中的有机质在早期成岩作用所引起的降解过程会导致有机氮同位素组成略有升高(Sachs *et al.*, 1999; Sigman *et al.*, 1999; Freudenthal *et al.*, 2001)。如颗粒态有机氮同位素变化仅仅是由于成岩作用引起的,则有机氮同位素组成在沉积物柱中的变化趋势为自下而上逐渐降低(Freudenthal *et al.*, 2001),而图5中31 cm以上区间 $\delta^{15}\text{N-PON}$ 变化趋势为自下而上逐渐升高,不符合成岩作用的变化趋势,这表明早期成岩作用对31 cm以上沉积物颗粒有机氮同位素的变化影响较小,其主要原因可能是微生物作用。由于表层环境具有一定氧化性,微生物作用更强,矿化作用更充分,造成 $^{15}\text{N}$ 富集,使得31 cm以上 $\delta^{15}\text{N-PON}$ 值与深度呈负相关。而33~43 cm层间的变化趋势可能为早期成岩作用造成的。

### 3 结论

孔隙水、沉积物中氮的主要形式为 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和DON,其中无机氮以 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 为主, $\text{NO}_3^--\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 的质量浓度几乎为零,表明沉积物中的硝酸盐经历了充分的反硝化过程以及异化还原过程;吸附态TN和 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的含量明显高于孔隙水和水溶态TN和 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的含量,是因为沉积物有机质在降解的过程中(矿化作用)释放的铵根离子会被沉积物中的黏土矿物所吸附,而盐溶过程能够将矿物表面吸附的铵根离子置换下来;而矿物对DON的吸附作用较弱,使得大部分的DON在水溶解提取过程中进入溶液,导致吸附态DON低于水溶态。

水溶态和吸附态的 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 值基本重合,这表明百花湖沉积物矿物吸附过程的同位素分馏很小。而孔隙水、水溶态以及吸附态的 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 平均值均大于沉积物的 $\delta^{15}\text{N-PON}$ 值,可以得出水溶态和吸附态的TN主要是由沉积物上层水体向沉积物中扩散,且 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 最主要来源可能为硝酸盐的异化还原过程。

沉积物颗粒态有机氮含量的变化趋势随着深度的增加逐渐降低,含量范围为0.22%~0.60%,其含

量的变化主要是受到微生物活动(有机氮矿化)和早期成岩作用的影响。百花湖沉积物颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 整体偏大,可能是由有机颗粒物富集 $^{15}\text{N}$ 以及矿化作用造成的。其中,31 cm以上颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值在3.4‰~10.0‰范围内随着深度的增加逐渐减小,其主要原因可能是表层微生物活动较强;而在31 cm以下沉积物颗粒态有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化则与表层相反,可能是早期成岩作用造成的。

#### 参考文献

- 丁京涛,席北斗,许其功,等. 2013. 稳定同位素技术在地表水硝酸盐污染研究中的应用. *湖泊科学*, **25**(5): 617-627.
- 董慧,郑西来,张健. 2012. 河口沉积物孔隙水营养盐分布特征及扩散通量. *水科学进展*, **23**(6): 815-821.
- 傅伯杰,牛栋,赵士洞. 2005. 全球变化与陆地生态系统研究: 回顾与展望. *地球科学进展*, **20**(5): 556-560.
- 金赞芳,龚嘉临,施伊丽,等. 2017. 沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化. *环境科学*, **38**(4): 1423-1430.
- 李龙波. 2012. 贵州喀斯特地区典型土壤和西北黄土剖面碳、氮同位素地球化学研究(博士学位论文). 北京: 中国科学院研究生院.
- 李思亮,刘丛强,肖化云. 2002. 地表环境氮循环过程中微生物作用及同位素分馏研究综述. *地球与环境*, **30**(4): 40-45.
- 梁越,刘小真,赖劲虎. 2014. 湖泊氮的生物地球化学过程及其氮同位素技术的应用. *湖北农业科学*, **53**(10): 2238-2243.
- 刘小龙. 2010. 梯级水库开发对流域氮的生物地球化学过程的影响——以乌江中上游干流及支流猫跳河为例(博士学位论文). 北京: 中国科学院研究生院.
- 宋国栋. 2013. 东海沉积物中氮循环的关键过程(博士学位论文). 山东青岛: 中国海洋大学.
- 孙志高,刘景双,于君宝,等. 2005.  $^{15}\text{N}$ 示踪技术在湿地氮素生物地球化学过程研究中的应用进展. *地理科学*, **25**(6): 762-768.
- 王静,吴丰昌,黎文,等. 2008. 云贵高原湖泊颗粒有机氮稳定氮同位素的季节和剖面变化特征. *湖泊科学*, **20**(5): 571-578.
- 王敬富,陈敬安,曾艳,等. 2012. 贵州百花湖沉积物磷、氮及有机碳的空间分布特征. *环境化学*, **31**(5): 599-603.
- 王毛兰,艾永平,周文斌. 2009. 鄱阳湖三江口柱状沉积物氮的垂直分布特征. *安徽农业科学*, **37**(36): 18086-18088.
- 王雨春,万国江,尹澄清,等. 2002. 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. *湖泊科学*, **14**(4): 301-309.
- 吴丰昌,万国江,黄荣贵. 1996. 湖泊沉积物-水界面营养元素的生物地球化学作用和环境效应. I. 界面氮循环及其环境效应. *矿物学报*, **16**(4): 403-409.
- 肖化云,刘丛强. 2006. 贵州红枫湖现代沉积物氮同位素组成反映的废水输入状况. *科学通报*, **51**(9): 1091-1096.
- 徐丹,陈敬安,杨海全,等. 2014. 贵州百花湖分层期水体有机碳及其稳定碳同位素组成分布特征与控制因素. *地球与环境*, **42**(5): 597-603.
- 岳甫均,李思亮,刘丛强,等. 2012. 利用反硝化细菌法测试水体硝酸盐氮同位素. *生态学杂志*, **31**(8): 2152-2157.
- Alkhatib M, Lehmann MF, Giorgio PAD. 2012. The nitrogen isotope effect of benthic remineralization-nitrification-denitrification coupling in an estuarine environment. *Biogeochemistry*, **9**: 1633-1646.
- Calvert SE, Nielsen B, Fontugne MR. 1992. Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. *Nature*, **359**: 223-225.
- Fogel ML, Cifuentes LA. 1993. Isotope fractionation during primary production// Engel MH, Macko SA. Organic Geochemistry. New York: Plenum Press: 73-98.
- Freudenthal T, Wagner T, Wenzhöfer F, et al. 2001. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: Evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 1795-1808.
- Gondwe MJ, Guildford SJ, Hecky RE. 2008. Planktonic nitrogen fixation in Lake Malawi/Nyasa. *Hydrobiologia*, **596**: 251-267.
- Hodell DA, Schelske CL. 1998. Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnology and Oceanography*, **43**: 200-214.
- Kendall C, McDonnell, Jeffrey J. 1998. Isotope Tracers in Catchment Hydrology: 519-576. Princeton: Elsevier Science Ltd.
- Knapp AN, Sigman DM, Lipschultz F. 2005. N isotopic composition of dissolved organic nitrogen and nitrate at the Bermuda Atlantic time-series study site. *Global Biogeochemical Cycles*, **19**, doi: 10.1029/2004GB002320.
- Kristensen E, Holmer M. 2001. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ ), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 419-433.
- Lehmann MF, Sigman DM, Mccorkle DC, et al. 2007. The distribution of nitrate  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  in marine sediments and the impact of benthic nitrogen loss on the isotopic composition of oceanic nitrate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**: 5384-5404.
- Li SL, Liu CQ, Li J, et al. 2010. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach. *Environmental Science & Techno-*

- logy, **44**: 1573–1578.
- Rožić PŽ, Dolenec T, Lojen S, et al. 2014. Using stable nitrogen isotopes in *Patella* sp. to trace sewage-derived material in coastal ecosystems. *Ecological Indicators*, **36**: 224–230.
- Sachs JP, Repeta DJ. 1999. Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern mediterranean sapropel events. *Science*, **286**: 2485.
- Sebilo M, Billen G, Mayer B, et al. 2006. Assessing nitrification and denitrification in the Seine river and estuary using chemical and isotopic techniques. *Ecosystems*, **9**: 564–577.
- Sigman DM, Altabet MA, Francois R, et al. 1999. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments. *Paleoceanography*, **14**: 118–134.
- Vander Zanden MJ, Vadeboncoeur Y, Diebel MW, et al. 2005. Primary consumer stable nitrogen isotopes as indicators of nutrient source. *Environmental Science & Technology*, **39**: 7509–7515.
- Westrich JT, Berner RA. 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G Model tested. *Limnology and Oceanography*, **29**: 236–249.
- Yoneyama T, Muraoka T, Murakami T, et al. 1993. Natural abundance of  $^{15}\text{N}$  in tropical plants with emphasis on tree legumes. *Plant and Soil*, **153**: 295–304.
- Yue FJ, Liu CQ, Li SL, et al. 2014. Analysis of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China. *Journal of Hydrology*, **519**: 329–339.
- 
- 作者简介 司霞莉,女,1993年生,硕士研究生,主要从事河流水库氮循环研究。E-mail: sixiali417@163.com
- 责任编辑 魏中青
-