第 6 章　地球化学指标在环境重建中的作用

湖泊及其流域的环境过程包括气候、水文、生物等变化过程，直接决定了湖泊沉积物的地球化学性质，如沉积物的有机质含量、同位素组成、元素组成及有机化学物质组成等。湖泊沉积物地球化学指标正是通过沉积物有机质含量的变化、不同介质（有机质、生物壳体、自生矿物及单体有机质等）的同位素组成变化、元素组成及相关指数的变化、各种有机化合物含量、组成的变化等，揭示湖泊环境变化的过程及其与区域气候变化的关系，探讨区域环境变化与全球变化的内在联系。湖泊沉积物的地球化学指标与物理指标、生物指标一样在湖泊环境、全球变化研究中发挥着重要作用。本章将重点介绍元素地球化学、稳定同位素地球化学和有机地球化学方法在环境重建中的应用。

湖泊沉积物的元素地球化学特征是湖泊流域及湖泊内部元素地球化学循环的忠实反映。首先湖泊沉积物中元素来自于湖泊流域，元素的组成关系直接取决于物源的变化。由于元素自身化学性质及各元素间的相互作用，使得沉积物元素组成随环境的变化而发生变化。然而只考虑元素的浓度变化往往会忽略元素间的相互作用，难以捕捉环境变化的信息，因而在元素地球化学研究中多采取元素或元素组合间的比值关系，如以化学蚀变指数（CIA）、成分变异指数（ICV）、地质累积指数（I_{geo}）、富集系数（EF）等来反映风化强弱、人类活动影响等。沉积物中生物壳体在生长过程中会根据环境的变化，选择吸收某些元素，相关研究正是根据这一特点，通过现代过程的研究获得生物体对某种元素的富集程度与环境条件的关系（分配系数），再应用于过去环境变化研究中，获得了对过去环境变化的定量认识。这是古环境研究由定性到定量的关键转变。人类活动对湖泊环境的影响研究是近年来研究热点之一，元素地球化学特征是人类活动影响的直观表现，通过湖泊流域元素地球化学研究确定参比元素，为定量评估人类活动的影响提供了有效手段。

稳定同位素地球化学研究较多的是 C 和 O 同位素，通过湖泊沉积物中有机质、生物壳体的 C 同位素研究，可以探讨湖泊沉积物的有机质来源及其初始生产力的变化，并判断有机质形成时的环境状况；O 同位素的变化则被认为更多与温度相关。湖泊生态系统中，氮是最重要的关键营养物质。湖泊沉积物氮同位素分析是近年来广受关注的研究内容之一，由于氮的地球化学循环较为复杂，氮同位素在地球化学循环过程中的分馏机制也颇为复杂，因而氮同位素尽管可以提供氮和有机质的来源、营养盐输入历史变化、流域气候和水化学条件的变化等方面信息，但解释机制尚有待进一步的探讨。但氮同位素作为研究湖泊古今环境变化、生源要素循环有着广阔的前景。稳定锶同位素分析是一项比较新的技术，用于古湖泊学研究的实例还较少。沉积物中的锶同位素组成与其沉积水体是一致的，而沉积水体的锶同位素组成主要反映其物源区的化学风化强度，因此沉积物锶同位素组成可以反映物源变化及其流域的化学风化强度，从而反演流域环境变化。

有机地球化学方法主要研究沉积物中有机标记化合物的组成、色素组成等。有机标记化合物也称为分子化石、化学化石，来自于生物有机体的分子。因其在有机质演化过程中具有一定的稳定性，并在沉积物中保存了原始生物的结构和立体化学的特征，故记载了原始生物母质的相关信息。植物具有不同的色素组合类型，因此根据湖泊沉积物中色素的含量和种类可了解湖泊生物群落结构，恢复湖泊的初级生产力，了解历史时期湖泊营养状况，进行古生态及湖泊学研究。有机地球化学方法无论是有机标记化合物还是色素及其组成，都可以在揭示湖泊沉积物中有机质的来源，在了解湖泊环境变化的同时，对温度和降水等区域环境信息也具有间接的指示意义。

湖泊沉积物的地球化学方法相互间并不割裂，具体应用于古环境、古气候重建时，在准确使用某一指标的同时还应考虑其它指标的补充和应证，以获得对环境变化的准确把握和解释。

6.1 元素地球化学

6.1.1 元素地球化学与湖泊流域的气候和风化作用

6.1.1.1 常量和微量元素与湖泊流域的气候和风化作用

大量研究成果证明：湖泊沉积物的元素地球化学特征记录了区域化学风化作用和环境变化的历史；元素组合分布特征及其比值特征可揭示不同元素在环境演变过程中的地球化学行为（Nesbitt and Young, 1982; Nesbitt and Wilson, 1992; Cox, 1995）。由于气候条件是控制化学风化的基本要素，雨量控制着化学风化所不可缺少的水的多少，而温度则影响化学反映速度，尤其是有机物的分解速度（张虎才，1997）。因此通过对沉积物中化学元素的分布特征、迁移、富集规律的研究，可以探明元素的来源、物源区化学风化的强度、湖泊沉积物中的结晶规律，为进一步探讨气候环境变化提供依据。

H. W. Nesbitt（Nesbitt and Young, 1982）等提出以化学蚀变指数 CIA 判别源区化学风化的强度的方法，CIA 值表示为：

$CIA = Al_2O_3/(Al_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO^*) \times 100$

式中 CaO*为沉积物中硅酸盐矿物的 CaO 含量。但在样品测试中包含了碳酸钙在内，因此，Nesbitt 建议用一定的方法加以修正(Nesbitt and Wilson, 1992)，获得碳酸钙含量未知的情况下求取样品中的 CaO*。CIA 值排除了碳酸盐矿物的影响，主要反映分布广泛硅酸盐矿物的风化作用，故能较好地判别物源区化学风化作用的情况。

CIA 值与长石风化成黏土矿物的程度成正比，与风化强度成正比，CIA 值越大，风化强度越大。

沉积序列中矿物风化程度还可以用成分变异指数 ICV 来粗略估计（Cox, 1995），

$ICV = (Fe_2O_3+ K_2O+Na_2O +CaO+MgO+MnO+TiO_2) / Al_2O_3$

不同的矿物类型具有不同的 ICV 值区间，非黏土矿物的 ICV 值高于黏土矿物，辉石在 10～100 间，角闪石约为 8，钾长石为 0.8～1，斜长石为 0.6，白云母和伊利石约为 0.3，蒙脱石为 0.15～0.3，高岭石仅为 0.03～0.05。

铝硅酸盐矿物在化学风化作用下一般转变为黏土矿物，如伊利石、蒙脱石和高岭石等，只有在极端湿热的气候条件下，如热带、亚热带湿润炎热的情况，黏土矿物才能进一步发生红土化作用，使黏土矿物再分解，硅、铝分离，硅随水迁移，而铝则原地堆积形成化学风化的最终产物铝土矿。但像青藏高原可可西里地区那样的环境因不符合这一条件，故 Al_2O_3 分异度表现不明显。其次，铁是受氧化还原条件影响较大的元素，在还原条件下，铁呈二价，较易溶解和迁移，但在氧化环境中，二价铁极易被氧化为三价铁发生淀积，相应表现在湖泊沉积物中铁含量降低。因此湖泊沉积物的硅铝率（SiO_2/ Al_2O_3）和硅铝铁率（$SiO_2/ Fe_2O_3+Al_2O_3$）与风化强度呈正比。

（$CaO+K_2O+Na_2O$）/ Al_2O_3 反映了元素活动组分与惰性组分之间的关系，其高低与气候条件密切相关。湖泊沉积物中，这一比值越高，表明入湖的惰性组分越少，源区的化学风化越弱，水热条件差；反之，风化作用增强，水热条件优越。

青藏高原苟仁错湖泊沉积物的元素地球化学特征，很好地反映了该地区 1400AD 以来风化作用的历史。苟仁错沉积物化学蚀变指数（CIA）值在 25.35～44.46 之间，平均为 36.05，相当于世界范围内新鲜玄武岩的 CIA 值（Nesbitt and Young, 1982; Nesbitt and Wilson, 1992;），仅略高于辉石类、角闪石类的 CIA 值，表明苟仁错物源区的化学风化非常微弱（图 6.1），处于初级风化阶段。由于该地区的化学风化作用十分微弱，故其差异对气候条件的变化反映更为敏感。

图 6.1

图 6.1 苟仁错湖泊沉积物与世界范围内其他岩石矿物 CIA 值比较（单位：%）

（新鲜岩石和矿物的 CIA 据 Nesbitt and Young, 1982; Nesbitt and Wilson, 1992）

苟仁错湖泊沉积物 CIA 变化曲线表明（图 6.2），1400AD 前化学风化作用是全柱最强的时段，1420AD 后风化作用减弱，1480～1520AD 间 CIA 值仅为 30 左右，是风化作用最弱的时期之一，1520AD 后，波动不大，1950AD 后风化作用再次减弱。总体上看，1520AD

图 6.2

图 6.2 苟仁错湖泊沉积物元素比值（阴影时段为较冷的时段）

后，化学风化作用呈减弱的趋势。ICV 所反映的苟仁错地区 1400AD 以来的风化序列与 CIA 值所反映的特点基本一至。又对比元素比值：SiO_2/Al_2O_3、SiO_2/Fe_2O_3＋Al_2O_3 和（CaO＋K_2O＋Na_2O）/ Al_2O_3 都表明，1480～1520AD 是风化作用最弱的时期，此后，三者波动变化，（CaO＋K_2O＋Na_2O）/ Al_2O_3 有明显波动下降的趋势，1900AD 后风化作用有所增强，1950AD 后迅速减弱，至 20 世纪 80 年代后，风化作用再次增强。

苟仁错化学风化的序列变化表明：1420AD 前该地区偏温暖湿润，1420AD 后气候变冷，风化作用减弱。国际上常把始于 1420AD 左右的冷期称之为小冰期，苟仁错的风化序列反映了该时期苟仁错同样进入了小冰期，至 1900AD 左右结束，其间经历了 3 个冷波动较集中的时期，分别为 1420～1520AD、1580～1720AD 和 1780～1900AD，其中最冷的时期应在 1480～1520AD，即第一个冷期。1900AD 后气温回升，CIA 较高但（CaO＋K_2O＋Na_2O）/Al_2O_3 也较高，风化作用并未增强，表明干旱化加剧。1950AD 后再次变冷，至 1980AD 左右，迅速增温，（CaO＋K_2O＋Na_2O）/Al_2O_3 迅速上升，湖泊干旱化严重。

岩石经风化作用后，元素在流域内的分配受元素本身的化学性质控制。前苏联科学家彼列尔曼在波雷诺夫元素迁移相对活动性理论的基础上，提出了用“水迁移系数—Kx”来衡量元素的活动能力（张虎才，1997），并将风化带中的元素分为五类：

（1）最易迁移元素：Cl、Br、I、S 等；

（2）易被迁移元素：Ca、Mg、Na、F、Sr、K、Zn 等；

（3）迁移元素：Cu、Ni、Co、Mo、V、Mn、SiO_2（硅酸盐中）、P 等；

（4）惰性（微弱迁移）元素：Fe、Al、Ti、Sc、Y 等；

（5）几乎不迁移元素：SiO_2（石英）。

由于元素迁移能力的不同，所产生的沉积分异现象常常被用来判断物源区的风化程度。由于 Rb、Sr 地球化学性质的明显差异，两者常常发生分馏(Glodstein，1988；Chen et a1.，1996，1999；李长江等，1999)。从现代和古风化壳以及黄土－古土壤序列研究表明(陈骏等，1997；Chen et a1.，1999，2000)，随着化学风化程度的加强，残留部分的 Rb / Sr 值逐渐增

大。相应地，湖泊沉积物中的 Rb／Sr 值将因流域化学风化率的增大而变小（金章东，2001）。因此在一般情况下，干冷的气候环境下，化学风化弱，Rb／Sr 值高；暖湿条件下，化学风化强，Rb／Sr 值低。另一方面，湖泊沉积物中的 Rb 含量的变化幅度很小，其 Rb／Sr 值的变化主要取决于 Sr 的活动性(陈骏等，1996)。这是因为在雨水淋滤过程中 Rb 和 Sr 易发生分离、Rb (同 K)与黏土具有强亲和性而 Sr(同 Ca)易进入溶液的结果。因此，保存良好的湖泊沉积物中的 Rb／Sr 值的大小实质上指示了源区物质被淋溶的程度，进一步反映了流域内相应时期降水量的高低，以及控制淋溶风化行为的气温状态。

青藏高原错鄂 CE－2 孔 Rb/Sr 值的变化明显（图 6.3），4.3m 以下较高，4.3m 处突然降低，4.3m～0.5m 变化不大，出现几个峰值段：3.8m 左右、2.1m 左右和 0.5m 左右，0.3m 处有较大幅度的上升，此后维持了较高值，这些高值段或峰值段，代表了弱化学风化时期，指示气候的冷、干事件。CE－2 孔 Rb/Sr 变化与 TOC 等其他资料有较好的可比性，结合 TOC、同位素等其他指标，该地区全新世以来的气候环境变化的历史得以重建（Wu et al., 2006）。

岱海沉积物近 400 年来 Rb／Sr 值和磁化率之间具有显著的负相关性。非常有意义的是，湖泊沉积物中 Rb／Sr 值和磁化率之间显著的负相关性与黄土－古土壤序列中两者的正相关性(chen et a1.，1999)相呼应，表明 Rb／Sr 值的变化确实可以用来反映流域内受气候控制的风化成壤作用的强度。经功率谱分析 Rb／Sr 值随深度的变化表明，岱海沉积物中的 Rb／Sr 值变化曲线表现了 100 a 时间尺度的波动准周期（金章东等，2001）。

图 6.3

图 6.3 错鄂 CE-2 孔 Rb、Sr 及其它环境指标对比

图 6.4

图 6.4 岱海沉积岩心 Rb/Sr 值和磁化率变化分布曲线（金章东等，2001）

除通过某些指标指示化学风化强弱，反演气候环境变化外，各元素在沉积物中的富集特征也是气候等环境因素直接影响的结果，因而元素的组成特征，也常作为直接指示气候变化的有效指标。例如 Na^{+}在干旱封闭的湖泊沉积物中会显著增加；Ca^{2+}离子半径较 Mg^{2+}离子大，因而迁移能力强于 Mg^{2+}离子，富集 Ca 的气候一般较富集 Mg 的环境更干燥，但应注意，Mg 含量在一定程度上还受沉积水体的温度的影响；在干旱区盐湖中 Sr 的含量随干旱程度的增强而升高。基于以上诸多成果，一些学者将 Cr、Ni、Mn、TiO_2、Al_2O_3 等归类为喜湿型元素或氧化物，而将 SiO_2、Na_2O、CaO、Sr 等作为喜干元素或氧化物。Abd-Elwahab（1998）通过对埃及 Kom Ombo 地区晚第四纪泥质沉积物中黏土矿物的地球化学研究揭示，Cu、Pb、Fe、Ba、Br、Co、Cr、Cs、Hf、Ni、Rb、Sc 和 Th 等元素富集反映温湿气候型环境；Pb、Au、As、Ca、Fe、Na、Ta、U、Zn、Ca、Mg、Mn、Mo、$SO4^{2-}$、B、$CaCO_3$ 等组分则指示干旱至半干旱气候。 陈克造等（1990）利用元素组合特征获得气候变化指数 C 值，讨论察尔汗盐湖地区的气候干湿变化。C 值的计算公式是：

$$C=\sum(Fe+Mn+Cr+V+Co+Ni)/\sum(Ca+Mg+Sr+Ba+Na+K)$$

式中 C 值越大，气候越潮湿；反之，则干燥。

图 6.5

图 6.5 察尔汗盐湖 CK-81 孔水信物曲线变化及其古气候意义 （陈克造，1990）

1、干盐湖； 2、干旱； 3、相对湿润； 4、较湿润； 5、 石盐； 6、含钾石盐； 7、粉砂质黏土；
8、黏土；C 值、地球化学气候指标

6.1.1.2 稀土元素与过去环境变化

稀土元素（REE）是元素周期表上一组连续的元素，是一组特殊的元素并在地球化学研究中占有相当重要的地位。REE 化学性质的相似，在自然界中总是共生在一起，但在原子结构上存在微小的差别，导致各元素之间化学特性的差异，在不同的地质过程中发生一定的分馏，致使它们的分布状况和分配模式有着不同的特征。在地壳风化的过程中母岩的化学组成被保留于 REE 的数据中，湖泊沉积环境的特征也会对 REE 在沉积物中的分布和分配模式产生一定影响。因此，REE 也被广泛用于古气候研究（Gaiero et al，2004）。

在稀土元素系列中，Eu 和 Ce 更易发生异变而与其他稀土元素显示不同的行为和过程。Eu 在高温下（≥250℃）可被还原为 Eu^{2+}，使得在成岩过程中富集 Eu (Wilson, 2000)，而 Ce 在低温氧化条件下易发生异常。Eu 异常通常被认为是母岩异常的继承，而 Ce 则通常被认为是沉积期后形成的异常（Taylor and McLennan, 1985; McLennan, 1989）。已有研究表明在低 pH 值、富含有机质的环境中能显著增强 REE 的溶解性（Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Land et al., 1999; Compton et al., 2003；Aubert et al., 2002; Hodson, 2002; Johannesson et al., 2004) ，但在地壳风化的过程中 REE 分布模式并不会受到显著改变（McLennan, 1989），因而根据 REE 的分布模式可以指示物源。

由于原子结构的微小差别，在地质过程中 REE 的分布模式会产生一定的分馏作用，在形成向心配位体化合物的过程中重稀土元素（HREE：Tb～Lu）较轻稀土元素（LREE：La～Nd）优先释放 (Nesbitt, 1979; Aubert et al., 2002; Compton et al., 2003)。 因此在富含有机质、酸性环境中 LREE 较 HREE 富集。而中稀土元素（MREE：Sm～Gd）在磷酸盐矿物富集的过程中易被溶解。在湖相沉积物中的稀土元素的突增现象，可能与气温升高、黏化作用相对加强、活性态 REE 以羟联形式组成多核络离子有关，或与 Fe、A1 组成异核多络离子，使黏土矿物与有机质联结起来，从而富集保留下来有关（余素华等，1989）。而在湖相沉积层中 Eu 若显示负异常，可能是由于随气温逐渐升高，微生物相对活跃。因此，稀土元素的富集和 Eu 负异常的出现往往代表了相对温暖湿润的气候环境。此外，观察 REE 曲线，若可分辨出次一级的突变．则代表其沉积环境存在亚一级气候交替（余素华等，1999）。

根据稀土元素在自然界中的这些特性，在获取 REE 浓度及分布模式的情况下，可以探讨湖泊沉积物物源、风化程度及沉积环境的变化，从而探讨过去环境变化。史基安等（2003）对青海湖沉积物稀土元素地球化学特征的研究，结合其他环境指标探讨了全新世该地区的气候环境变化（图 6.6）。研究发现在沉积岩芯的不同深度处，稀土元素分布模式非常相似，表明沉积物具有相同的物质来源和形成过程。LREE／HREE>1，属缓右倾斜型即轻稀土相对富集的分布模式。就其原因，REE 随着原子数的增加，其离子半径系统减小，因而在咸水湖中主要与碳酸盐离子和羧酸盐离子形成络合物，其稳定程度也随原子数的增加而增强，轻稀土优先被有机质、黏土碎屑等吸附进入沉积物中，而重稀土则形成稳定络合物滞留在湖水中。δEu 值在 0.9081～1.1997 之间，无明显的 Eu 异常，说明在沉积过程中相对于北美页岩 REE 没有发生明显的分异；δCe 值在 0.9029～1.0000 之间，也基本上不显 Ce 异常，说明过去氧化还原条件的强度未发生大的变化，即在源区岩石风化过程以及湖区沉积过程中，环境气候状况较为稳定，不具备形成 Ce 异常的条件。图 6.7 展示了 ΣREE 的变化与气候环境的变化密切相关：即在暖湿的气候环境下，ΣREE 较高；相反，在冷干的气候环境下，ΣREE 较低。

图 6.6

图 6.6 青海湖 QH1 孔稀土元素分布模式（据史基安等，2003）

图 6.7

图 6.7 青海湖 QH1 孔稀土元素总浓度及 TOC、粒度指标反映的 8500 年来的环境变化（据史基安等，2003）

6.1.1.3 生物壳体元素地球化学与气候环境变化

湖泊环境中的一些生物体如介形虫、螺、贝等，其生长过程中通过吸收水体的微量、常量元素形成碳酸盐成分为主的壳体。在形成壳体的过程中，因受湖泊环境条件如温度、盐度的影响，对 Sr、Ca、Mg 等金属元素有选择性吸收，故形成了特定的分馏作用。

生物壳体被保存于沉积物中，根据沉积物中生物壳体的微量元素组成及稳定同位素等分析重建湖泊水化学历史及古气候历史已被广泛应用（Lister，1988；Engstrom and Nelson，1991；Chivas et al.，1993）。实验室的实验研究表明生物壳体的元素组成特征受控于壳体形成水体的温度及化学性质（Chivas et al.，1983；Engstrom and Nelson，1991；Xia et al.,1997）。

Chivas et al.（1985）率先引入了分配系数（K_D）的概念，用于探讨在介形虫生长过程中壳体与水体微量金属元素的关系，表示为：$K_D(Me)=(Me/Ca)_{calcite}/(Me/Ca)_{water}$，（式中 Me 为被研究的微量金属元素，如 Sr、Mg、Ba 等），并重点探讨了一些介形虫属种的 Sr、Mg 的分配系数，认为在介形虫生长过程中这一分配系数是恒定不变的（Chivas et al， 1986a，b），那么根据保存于沉积物中的介形虫壳体的微量元素的变化，就能获得介形虫生长时水体环境的特征，进而反映气候环境的变化（De Deckker and Forester, 1988；Palacios-Fest et al., 1994； Holmes, 1996； Anadón et al., 2002）。例如：通常湖水的 Sr^{2+}/Ca^{2+} 与盐度呈正相关关系，其关系式为 $Sr^{2+}/Ca^{2+} = AS + B$，式中 S 为湖水盐度； A、 B 为常数, 可根据现代湖水 Sr^{2+} , Ca^{2+} 含量与盐度的测定获得。 将分配系数 K_D 应用于这一关系式即可获得定量计算古盐度公式：

$$S = 1/A[(Sr/Ca)_{介形类}/KD(Sr)-B]$$

式中介形类壳体的 Sr, Ca 比值, 即$(Sr/Ca)_{介形类}$适用于湖泊沉积岩芯中的介形类壳体, 因而通过分析湖泊沉积钻孔岩芯中介形类壳体的 Sr, Ca 比值, 可以定量恢复湖泊的古盐度（沈吉等，2000）。

Wansard et al.（1998）报道了在非常低和非常高的 Mg/Ca 值水体中介形虫的 K_D（Mg）变化；De Deckker et al.（1999）发现在很高的 Sr/Ca 值的水体中（ > 0.02）金星介的 K_D(Sr)较在海水环境中（Sr/Ca 值为 0.0085 左右）有相当大的变化。Xia et al.（1997）通过季节性采样和实验室培养研究发现，介形虫的 Sr/Ca 值与温度相关性不明显，而与其壳体的 Mg/Ca 值呈显著正相关，K_D(Sr)和 K_D(Mg)受水体的 Mg/Ca 值控制（图 6.8）。对照介形虫壳体氧同位素结果，其 Mg/Ca 值受季节性温度变化的影响，与温度的变化成正比（图 6.9）

图 6.8

图 6.8 Coldwater 湖和 Roslyn 湖水体及活体介形虫 Sr/Ca、Mg/Ca 的关系，以及实验室培养所获得的 Sr、Mg 的分配系数（Xia et al,. 1997）

图 6.9

图 6.9 Coldwater 湖和 Roslyn 湖活体介形虫氧同位素与 Mg/Ca 比值的关系（Xia et al.， 1997）

沈吉等（2000）在岱海多个点位采集了表层沉积物中的活体介形类，在显微镜下挑出优势种意外湖花介(*Limnocythere cf. inopinata*)3～5 瓣，测定样品中 Sr, Ca 含量并同时测定采样点湖水的 Sr^{2+}/Ca^{2+}值。 结果显示岱海活体介形类壳体的 Sr/Ca 值为 0.0156～0.0204, 湖水 Sr^{2+}/Ca^{2+}值为 0.0162～0.0182,计算获得的 K_D(Sr)值为 0.963～1.121, 平均值 1.064。根据湖水 Sr、Ca 离子测定，获得岱海湖水盐度(S)与 Sr^{2+}/Ca^{2+}值关系的方程为：

$$Sr^{2+}/Ca^{2+} = 0.005879S - 0.008399$$

该方程拟合度(R^2)为 0.96. 由此获取常数 A, B 的值分别为 0.005879 和-0.008399。

基于上述结果，又通过沉积钻孔的沉积物研究，获得岱海 5000 年来盐度变化所经历的高、低、高、持续增高和高低振荡等 5 个阶段（图 6.10）

图 6.10

图 6.10 岱海古盐度与碳酸盐含量变化曲线（沈吉等，2000）

1. 腐殖质, 2. 灰色黏土, 3. 粉砂质泥, 4. 泥质粉砂, 5. 粉砂质泥与泥质粉砂互层

张恩楼等（2004）利用胖真星介(*Eucypris inflata*)壳体的 Sr/Ca 比值, 结合湖水以及现生介形虫壳体的 Sr/Ca 比值, 求得 K_D(Sr)为 0.622，获得的青海湖湖水盐度与 Sr^{2+}/Ca^{2+}值的方程为$(Sr^{2+}/Ca^{2+})_{湖水}$=0.000557×S−0.005645, 其方程的拟合度系数 R^2 为 0.940，进而获得青海湖古盐度的计算公式为：S=1/0.000557 [(Sr/Ca)/0.623+0.005645]。据此公式，恢复了青海湖近 900 年来的湖水盐度变化，认为：1160~1290 年间的湖水低盐度代表了中世纪暖期时该地区气候较为湿润, 而小冰期的 3 个冷期所对应的 1410~1540 年, 1610~1670 年和

图 6.11

图 6.11 介形虫 Sr/Ca 比值反映的青海湖近 900 年来盐度变化与沉积物碳酸盐含量对比（据张恩楼等，2004）

1770~1850 年的 3 个湖水高盐度期表明该地区在小冰期的冷期, 气候较为干燥。而最近几十年的高盐度和近几十年的气候暖干化的变化一致（图 6.11）。

螺、贝等软体动物壳体微量元素的组成同样受到生长水体的元素组成及其生长过程中的环境变化影响。 生长水体的盐度、微量元素含量、温度及软体动物的生长速度，影响到动物体微量元素的分配系数。关于非海洋环境中软体动物 Sr、Mg 吸收及分配系数已广为研究，并对古环境变化的研究同样提供了有效方法。

由于影响元素表生地球化学的因素很多，在利用元素进行古气候、古环境分析时，如前文所述多通过元素之间的比值、元素的组合特征获得相关信息，但有时往往还不足以剔除某些“噪音”。数理统计的方法也因此被广泛应用，根据组分间内在的依存关系，将原始数据进行相关分析、聚类分析、主成份分析等多种统计分析方法，可获得对环境意义更为明确的解释。

6.1.2 元素地球化学与湖泊环境变化

6.1.2.1 湖泊营养状态

湖泊沉积物有机碳、氮及磷的浓度直接反映了湖泊的初始生产力， 从而可以判断湖泊营养状态，结合湖泊沉积物年代学测定又可以了解湖泊营养状态的演化历史，此外通过沉积物质量累积速率和消除由沉积速率的变化造成碎屑物质对有机碳、氮及磷浓度的影响，能更准确获得有机碳、氮及磷的累积速率。

图 6.12

图 6.12　龙感湖 LL-4 孔沉积物 TP、TOC、TN 和 TOC/TN 摩尔比

对龙感湖西北部大源湖湖泊沉积物 LL-4 孔的有机碳（TOC）、总氮（TN）和总磷（TP）的测定发现：总磷近百年来呈上升趋势，其浓度变化范围是 260.1～713.5mg/kg，平均 485.1mg/kg，总有机碳和总氮由下而上也呈同步增加趋势，TOC 含量在 0.93%～2.81%间变化，平均 1.74%；TN 含量在 0.09%～0.39%间变化，平均 0.22%（图 6.12）。TOC、TN 和 TP 近百年来的持续上升，反映了龙感湖营养状态的变化，对照其他指标的研究表明，龙感湖已经由贫营养湖演化为中营养湖（羊向东等，2001）。

结合沉积物质量累积速率，LL-4 孔 TOC、TN 和 TP 的累积速率表明湖泊营养状态的快速恶化始于 1950 年代以来，与强烈的人类活动相关。而湖泊营养状态的变化又存在明显的阶段性，1950 年代以前，无论 TOC、TN 及 TP 浓度还是它们的累积速率，都较低，反映了营养状态也较低；1950 年代以后，随着龙感湖农场建立、磷肥和氨水等低效化学肥料的使用量增多，入湖的 N、P 也迅速增加，湖泊生产力迅速提升；1970 年代中期以来是湖泊营养状态演化的另一个阶段，尤以 TN 的增加和 TOC/TN 变化最为明显（图 6.13）。

图 6.13

图 6.13 LL-4 孔 TOC、TN 和 TP 累积速率及有机质碳、氮稳定同位素

利用沉积物 TOC、TN 判断湖泊环境变化，首先必须考虑他们的来源。与陆生植物相比，湖泊内生植物更富含纤维素，藻类植物等更富含氨基酸，因此 TOC/TN 比值往往用于判断有机质来源的重要手段，陆生植物 TOC/TN 往往大于 20，甚至高达 100，而湖泊内生植物 TOC/TN 往往小于 10。然而，影响沉积物 TOC/TN 的因素也是多方面的，虽然有机质来源是最主要的因素，但由于有机质易氧化和分解，故沉积物中所保留下来的 TOC 往往是不再分解的稳定部分如胡敏素等，而被分解的碳，往往以 CO_2 或其他形式释放到水体；N 在分解过程中多形成 NH^{4+}，多被吸附于黏土矿物等碎屑颗粒上，这样就造成了沉积物 TOC/TN 值表征的有机质来源与实际值偏低，影响判断。Meyer et al.(1993)结合其他指标如

图 6.14

图 6.14 LL-4 孔有机质来源判识

碳同位素资料并根据 δ^{13}Corg 与 TOC/TN 的关系，将有机质区分为 3 个主要来源：陆生 C4 植物、陆生 C3 植物和海洋及湖泊藻类（图 6.14），进行有机质来源的判断取得更好效果。

湖泊沉积物中有机质早期成岩作用与海洋沉积物类似，也经历 3 个阶段：沉降、分解和堆积 (Meyers and Ishiwatari., 1993; Tromp et al., 1995; Zimmerman and Canuel, 2000; Ruiz-Fernández et al., 2002)。 Middelburg (1989)。首先提出了估算分解作用的设想，其假设是在海洋环境中有机质的输入通量基本恒定，水－沉积物界面的有机质浓度即为初始浓度。但在湖泊沉积中这一假设是否成立，须要认真考虑。Ruiz- Fernández et al.（2002）利用一维降解模型，阐明了有机质降解与时间的关系，并拟合了经过早期成岩作用后保存于沉积物中的有机碳和氮的浓度（图 6.15）。结果显示深部沉积物中实测的有机碳和氮的浓度与拟合值有较好的一致性，而近期的沉积物中拟合值往往低估了实际的有机碳和氮的输入量，表明早期沉积物的有机质含量受到分解作用的影响，而近期沉积物有机质含量与输入量的变化相关性更好。

图 6.15

图 6.15 一维降解模型拟合的有机碳和氮的变化曲线与实测值的比较（据 Ruiz- Fernández 等，2002）

磷一直被用作湖泊初始生产力的最直接指示，Engstrom & Wright （1984）最早对此进行了综述。而最近的研究也表明，在众多营养物质中磷是湖泊富营养化的最主要的控制因素 (Carpenter, 2008; Schindler et al, 2008)。目前许多湖泊治理工程，包括切断面源污染等强硬措施等，有时收效并不明显，一些湖泊甚至富营养化持续发生，其中一个重要的原因就是大量沉积物所蓄积的磷的释放(Zhang et al. 1998; Dickman et al. 2001; Yuan et al. 2003; Zhu et al. 2005)。大量研究发现，浅水湖泊沉积物所释放出的营养物质，尤其是磷，有时远高于外源输入量 (Jeppesen et al. 1990, 2005; Knuttila et al. 1994; Fan et al, 2001; Søndergaard et al. 2001)。

磷通过采矿和地表侵蚀等途径进入生物圈和陆地水圈（如湖泊中）、其中一部分通过多种途径沉积于湖底(Carpenter, 2005)。通常情况下，沉积物中的磷以颗粒态被吸附于金属氧化物－氢氧化物表面、存在于有机质中或者存在于有机－矿物复合物中 (Lerman, 1979, Sarazin et al., 1995)。在一定条件下，沉积物中所蓄积的磷有可能被再次释放到水体中。影响沉积物磷释放的因素包括：氧化还原条件的改变、pH、温度、再悬浮和生物、细菌作用等 (Søndergaard et al., 2003)。因此，在理想条件下沉积物磷浓度能代表湖泊营养状态，但这种“理想条件”往往难以存在。沉积物磷浓度与水体磷浓度究竟存在什么样的关系是一个非常复杂和不确定的问题，在水－水土界面－沉积物界面之间，磷的循环还存在诸多问题有待今后研究，例如长江中游的龙感湖流域，近几十年来湖泊沉积物总磷浓度不断上升，其水体总磷浓度反下降；而其上游的太白湖情况则正好相反（羊向东等，2005）。

目前有关磷的研究正取得一些积极进展。由于沉积物总磷往往难以真实反映湖泊营养状态，Engstrom & Wright (1984) 研究发现沉积物磷的形态分析可能满足反映湖泊营养状态的需要。此后，许多研究工作探索了不同的提取方法，但沉积物磷的形态分类也出现多种多样（ Williams et al，1976； Oluyedin et al., 1991；Golterman et al. 1998；Pardo et al., 1999）。根据不同形态磷的组合特征及其浓度变化，有可能弥补总磷指示湖泊环境的不足。例如在富含自生铁矿物的湖泊中，磷的波动往往取决于铁结合态磷浓度的波动。严重的富营养化，使

湖泊底部处于缺氧的还原状态，沉积物中磷随着三价铁还原为二价铁而释放到水体；而在氧化条件下，铁由溶解的二价态变为颗粒的三价态，磷被吸附，沉积物中磷浓度上升。

另一个能定量反映湖泊生产力变化的方法是测定生物成因硅（Mortlock & Froelich, 1989）。其基本原理是测定来自硅藻的生物成因硅的含量，推算湖泊初始生产力。但由于生物成因硅提取的难度大，在处理过程中往往包含了来自黏土矿物的硅的成分，使生物成因硅含量的准确度受到影响（Engstrom & Wright ，1984）。此外，硅藻只是浮游生物的一部分，还不能完全代表整个湖泊生产力的变化，上述不足都有待今后完善。（Coleman et al., 1995; Flower et al., 1995; Verschuren et al., 1998）。

6.1.2.2 湖泊氧化还原状态

湖泊沉积物中 Fe 和 Mn 的含量及其比值，能反映湖泊的氧化还原状态，在还原条件下，Fe、Mn 通常被溶解，而 Mn 较 Fe 更易溶解。Mackereth (1966)根据这一原理，解释了 English Lake District 众多湖泊的氧化还原历史。他比较了沉积物 Fe 浓度曲线和 Fe/Mn 比值的曲线，认为当 Fe 浓度峰值与 Fe/Mn 峰值相对应时，Fe 浓度的峰值是由于湖泊流域的物源变化所引起；当 Fe 的峰值对应于较低的 Fe/Mn 值时，更为合理的解释是湖泊处于还原条件。

利用这种简单的对应关系揭示的湖泊氧化还原状态的历史，此后得到了广泛推广（Engstrom & Wright, 1984），然而争论也随之产生。还原作用使 Fe、Mn 活动，导致 Fe/Mn 比值的变化，这就意味着对 Fe、Mn 来源变化判断的削弱（Bryant et al., 1997）以及湖泊 pH 变化所导致的 Mn 浓度的变化的疑问（Renberg, 1985）。

沉积物中的硫化物浓度也可以用来判别湖泊的氧化还原状态，但其原因解释非常复杂（Engstrom & Wright,1984; Carignan & Tessier, 1988）。沉积物中硫化物浓度的升高可以指示湖泊底部氧浓度的下降，指示湖泊沉积物中还原能力的增强。但在浓度较低时，沉积物中硫化物含量往往根据沉积物总硫的浓度来确定，而总硫可能包含了大气沉降等多种来源。因此利用硫化物浓度探讨湖泊演化的还原环境还需综合考虑硫的平衡（Evans et al., 1997）。

一些元素在成岩作用过程中的特征，常受到氧化还原状态的不同程度影响，这也提供了探讨湖泊氧化还原环境的基础。例如前文所述的铁、锰在氧化条件下其活动性因被氧化为不可溶的氧化物而受到削弱，而其他元素如铅、钼、钒、钴等易于从水体中被吸附于铁锰氧化物表面（Heggie and Lewis, 1984; Shaw et al., 1990； Crusius et al., 1996; Godfrey et al., 1994）；相反有些元素在氧化条件下其活动性更强，如铀等（Klinkhammer and Palmer, 1991）；在还原环境下一些元素易于形成不可溶的硫化物，如铅、锌、镉、钼等（Crusius et al., 1996; Rosenthal et al., 1995）。在综合考虑多种元素及其矿物形态后，也能成为判断沉积环境氧化还原状态的有效途径（图 6.16）。

图 6.16

图 6.16 Malawi 湖 M86-18P 孔金属元素分布特征显示 229～244cm 为氧化条件下的沉积（据 Brown et al.,, 2000）

6.1.3 元素地球化学与人类活动

越来越多的证据表明，从区域到全球的主要自然过程受到了人类活动的深刻影响。地球环境的变化在早中全新世及更早的时期主要受自然过程控制，人类只能被动的适应、迁徙；历史时期人类活动主要为农耕和原始的渔猎，人类对自然的依赖性逐渐减弱；而工业革命以

来，人类活动对自然变化过程赋予越来越大的影响，虽然社会和经济有时也对极端事件和自然变化体现出前所未有的脆弱性。人与自然相互作用，通过器测资料记录了近数十年的变化过程；通过历史数据记载可延伸到数世纪；通过地质记录的研究（如湖泊沉积）可获得更长时间以来的演化历史。而对过去长时间的人与自然相互作用的深刻理解，是了解当今环境所处相位、预测未来环境发展方向的重要基础。由于自古以来人类近水而居的习性，湖泊沉积物作为湖泊－流域物质的“汇”，成为研究人与自然相互作用的良好信息载体。湖泊沉积物的元素地球化学特征则包含了湖泊及其流域的元素地球化学循环过程，成为了重要的研究对象，而借助于湖泊沉积物元素地球化学研究，可以区分出人类活动对湖泊环境的影响，乃至定量评估人类活动对湖泊及区域环境变化的贡献。

6.1.3.1 元素背景值的确定与人类活动影响的判识

湖泊沉积物中各元素来自于湖泊流域内岩石和土壤风化物、人类活动排放物及大气沉降物等。所谓元素的背景值，即在自然状态下，排除人类活动的所造成的元素含量的增加或减少而获得的湖泊沉积物的元素丰度。

Mason（1966）给出了全球土壤各元素的平均浓度，Wedepohl（1995）统计并综合了众多研究成果，获得大陆地壳各元素的平均浓度。这两个平均浓度常在讨论元素异常时，被作为背景值来使用。但由于元素在全球的分布的不均匀性，具体研究个例中往往需要对背景值进行认真研究和加以确定。常采用的方法是获取湖泊流域内未受人类活动干扰的土壤、岩石以及湖泊深部沉积物，测定各元素含量，获取平均值作为研究区的背景值(Schropp and Windom 1988)。对于难以获得未受人类活动干扰的“干净”土壤和岩石的标本时，无限逼近的方法（Binford，1990；Wu et al，2007）是获取元素背景值的理想方法。该方法通过统计钻孔底部某元素，由下而上获取其平均值（x）及标准偏差（σ）；如果下一个较高浓度值小于 x＋σ，则将该浓度加入统计数组，重新获取平均值（x）和标准偏差（σ），直到下一个高值大于 x＋σ，这时的平均值即作为研究元素的背景值。而目前，最常用的获取元素背景值的方法就是是参比元素的方法。

对于金属元素，由于自身的化学特性，其在湖泊沉积物的浓度常受到有机质含量、粒度组成等因素的影响，因此在确定它们的背景值前首先要排除有机质及粒度组成的影响。消除有机质影响的方法常通过测定有机质含量，将金属元素用有机质含量进行标准化。消除粒度组成的影响，一是筛选出特定粒级的沉积物测定其金属元素含量，另外也可用粒级组成百分含量对通过全样测定的金属元素浓度进行标准化处理。排除有机质、粒度等因素的影响后，利用参比元素获取被研究元素的背景值。参比元素一般是化学性质不活跃的元素如 Al、Fe 、Rb 和 Li 等，参比元素与被研究元素之间的关系是相对稳定的（Schropp et al., 1990）。利用参比元素方法确定微量金属元素背景的研究被广泛应用于河口及海岸带沉积物研究中。该方法采用研究区未被污染的沉积物的元素浓度数据，将被研究元素与参比元素的进行回归分析，获得二者的比例关系，并将这一比例应用于研究层段，确定该层段的背景值。对于回归方程取 95％的致信区间，数据点位于区间内的可定义为自然状态下的沉积物，而位于致信区间以外者则被认为受到了污染。

刘恩峰等（2004）对太湖沉积物金属元素研究认为：V 和 Al 主要为来自自然过程的元素，并选择二者作为参比元素，用 V/Al 比率作为自然变化的背景，用被研究元素与 Al 的比值和 V/Al 值进行线性回归，分别对 Fe、Mn、Cr、Pb、Cu、Zn、As 和 Hg 等金属元素进行了自然背景和人类活动影响进行了区分（图 6.17）。

图 6.17

图 6.17 太湖 MS 孔湖泊沉积物被研究元素/Al 与 V/Al 回归散点图

结果显示 20 世纪 20 年代中期以前，重金属元素为自然变化过程；20 世纪 20 年代中期至 70 年代中期除 Hg 受到一定程度的人为污染外，其他重金属元素仍以自然来源为主；70 年代末以后受人类活动影响加重。

判识人类活动的方式通常利用富集系数（EF）、人类活动系数（AF）、地质累积指标（I_{geo}）等获得人类活动影响的定性变化，也可通过获得被研究元素与参比元素的比率关系，结合沉积物质量累积通量，定量获得人类活动的影响。

富集系数(EF)按以下公式计算:

$$EF=(El/Al)_S/(El/Al)_B$$

式中$(El/Al)_S$是样品中被研究元素与 Al 元素的浓度比, $(El/Al)_B$是背景样品中被研究元素与 Al 元素浓度比。

人类活动系数(AF)按下式计算:

$$AF = El_S/El_B$$

式中 El_S 为样品中被研究元素的浓度, El_B 为被研究元素的背景值。

当 EF 和 AF 在 1.0 左右时，表明湖泊沉积物中被研究元素主要来自自然过程，而大于 1.0 时表明受到人类活动影响，增加了人类活动来源（Szefer et al, 1996）。

地质累积指标（I_{geo}）按以下公式计算：

$$I_{geo}=\log_2(Cn/1.5Bn)$$

式中 Cn 为样品被研究元素浓度，Bn 为被研究元素的背景值。

I_{geo}越高表明受人类活动影响越大。

由于湖泊流域范围内物质来源的复杂性，选取合适的参比元素有一定困难，利用统计学的方法可以将大量的复杂数据进行简化，对物质来源进行区分，从而判识人类活动的影响。常用的统计方法包括聚类分析、主成份分析等（Tuncer et al. 2001; Loska and Wiechula 2003; Soto- Jiménez et al. 2003，Wu et al，2007）。

参比元素同样可以应用于生源元素（C、N、P）的背景值确定（Gerritse et al, 1998；吴艳宏等，2006），但由于有机质在环境变化（尤其是氧化还原状态）的过程中、在自然沉降的过程中以及生物作用下会发生转变、降解，P 还能以多种形态保存于沉积物中，故在湖泊沉积物及上覆水体中的循环过程更为复杂，因此在对参比元素的选择时应做更多的比较研究，选取可信的参比元素。一维降解模型常被用于判识沉积物中有机碳和氮的人类活动影响（Ruiz-Fernández et al, 2002; Wu et al, 2008）。一维降解模型经验公式由 Middelburg（1989）首先提出，假设在不同的环境中易降解的有机质降解速率是变化的，估算随时间变化的降解后有机质的量：$G_t=G_0e^{(-3.2t^{0.05})}$，其中 G_0 为有机质的初始量，一般用表层沉积物中的有机质含量代替；G_t 为一定时间（t）后沉积物中有机质的估算量；-3.2 和 0.05 为经验常数。实测值与模型估算值的差异被认为是人类活动影响的结果。

6.1.3.2 人类活动的金属元素累积判识实例

在太湖流域东氿，测定了 DJ－5 孔沉积物 Al、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Ti、V 和 Zn 的元素浓度，采用无限逼近的方法（Binford，1990；Wu et al，2007）获得了除 Cd、Fe、Mn 和 Na 以外的其他元素的背景值。由于在太湖流域难以获得未被污染的土壤、湖泊沉积物和岩石样品，Mason（1966）所给出的全球土

壤的 Cd、Fe、Mn 和 Na 的平均浓度被作为背景值（表 6.1）。据此计算 DJ－5 孔各元素富集系数（EF）如图 6.18 。

表 6.1 太湖流域东氿元素浓度背景值 （单位：mg/kg）

表 6.1

图 6.18

图 6.18 DJ-5 孔元素浓度随深度变化（曲线，单位：mg/kg）和富集系数（圆圈）

对所测元素进行主成份分析表明 3 个主成份的因子得分占 84.7%（图 6.19，表 6.2）。

主成份 1 的方差贡献为 40.8%，主要的载荷变量包括 Al、Ba、Ca、Co、Fe、Li、K、Ni 和 V，次要载荷变量包括 Cd、Cr、Cu 和 Ti，表明铝硅酸盐风化产物是东氿沉积物的主要来源。主成份 1 随深度变化与 Al 和 Ba 的浓度变化有相同的趋势，进一步表明主成份 1 主要代表了岩石和土壤风化物的物源是东氿沉积物物源的最主要的组成部分。

主成份 2 的方差贡献为 35.2%。Cd、Cu、Mn、Pb、Cr、Ni 和 Zn 对第二主成份有较高的贡献。第二主成份主要反映的是与人类活动相关的金属元素的输入。Mn 在第一主成份的因子得分仅为 0.06 在第二主成份中是 0.59，表明东氿湖泊沉积物中的 Mn 主要受人类活动影响。Cr、Ni 在第一主成份和第二主成份的因子得分都较高，表明其在受自然过程影响的同时，也受到人类活动的影响。

表 6.2 DJ-5 孔各元素在 3 个主成份上的因子得分

表 6.2

图 6.19

图 6.19 DJ-5 孔元素主成份随深度变化

第一和第二主成份在 DJ-5 孔中的方差贡献在 43cm 以下均较低，表明金属元素除受到铝硅酸盐风化产物和人类活动的影响外，还受其他更多因素的影响。43cm 以上铝硅酸盐风化产物和人类活动的影响加强，表现在增加金属元素输入量的同时，可能因流域森林砍伐、植被破坏致使水土流失作用增强，原于土壤和岩石的风化产物增加。

DJ-5 孔金属元素富集系数显示 Ba、Co、Fe、Ti、Sr、K、Be、Li、Mg 和 V 由下而上几乎没有变化，基本上在 1 左右小幅波动；Cd、Cu、Pb、Zn、Cr 和 Ni 自 43cm 向上逐渐增加（图 6.18）。DJ-5 孔金属元素富集系数所指示的人类活动影响与主成份分析的结果相互应证，证明：Cd、Cu、Pb、Mn 和 Zn 浓度的增高主要受人类活动的影响；Cr 和 Ni 既受人类活动影响也受自然过程的影响；其他金属元素则主要受自然过程的影响。

对东氿（DJ-5 孔）和西氿（XJ-1 孔）湖泊沉积物中汞（Hg）的研究表明：近百年来，东

氿、西氿沉积物中 Hg 浓度均呈波动上升趋势，20 世纪 90 年代中期以后，沉积物中 Hg 浓度波动下降（吴艳宏等，2008）。EF 和 AF 的波动趋势与 Hg 的浓度趋势一致，且均远大于 1，EF 在 1.6～8.3 间波动， AF 在 2.1～7.6 间波动，表明人类活动导致了沉积物中 Hg 浓度的显著增加（图 6.20）。将 XJ-1 孔的 Hg 浓度值与质量累积速率相结合，获得西氿近百年来 Hg 累积通量的变化（图 6.21）。根据 Hg 和 Al 背景浓度的关系，获得近百年来 Hg 背景浓度的变化，实测 Hg 浓度值与背景浓度值的差异即为人类活动导致的 Hg 的浓度增量。 同样与质量累积速率相结合，获得人类活动导致的 Hg 累积通量（图 6.21）。结果显示 Hg 累积通量、人类活动导致的 Hg 的浓度增量和人类活动导致的 Hg 累积通量均呈明显的上升趋势。近百年来，人类活动导致的 Hg 浓度增加了 18.4～124.4 ng/g，累积通量增加了 3.2～77.2 ng/cm^2.a.。

图 6.20

图 6.20 东氿、西氿沉积岩芯中 Hg 的浓度、富集系数(EF)及人类活动系数(AF)变化

图 6.21

图 6.21 西氿沉积岩芯中 Hg 的累积通量、人类活动导致的增量及累积通量的变化

6.1.3.3 人类活动的营养元素累积影响实例

如前文所述，龙感湖 LL-4 孔 TOC、TN 和 TP 近百年来不断增高，反映湖泊营养水平不断上升。对研究区小流域内土壤、岩石和湖泊深部沉积物进行系统采样（图 6.22）并进行了元素浓度的测定。

Al，Fe 和 Ti 被认为主要来源土壤母质或基岩的铝硅酸盐，其浓度的变化似受沉积物的粒度变化的影响（Soto-Jiménez et al， 2003），因此把 Al、Fe、Ti 等作为参比元素。根据湖泊沉积物中不同元素与参比元素浓度的相关关系，区分自然背景下其它元素或物质累积量的变化。LL-4 孔 Al＋Fe＋Ti 的摩尔浓度与粒度<16μm 的沉积物百分含量相关系数 r^2＝0.74。图 6.23 显示，1921A.D.开始，TP、TOC 以及 TN 与 Al＋Fe＋Ti 的摩尔比均开始上升，表明受人类活动的影响，营养元素 P，C 和 N 累积量增加。1950 年开始的大规模开垦荒地，围湖造田等人类活动，虽然造成了有机质及 P 的累积增加，但除 TOC 外，TP 和 TN 与参考元素的摩尔比并没有明显的变化，而 TOC 与参考元素的摩尔比，TOC 与 TN 的摩尔比都有明显的升高，反映了这一时期随人类活动增强，陆源有机质、营养元素累积均增加，但这一时期的人类活动因还包括围湖造田、砍伐森林和开垦荒地等，故碎屑物质的累积量也同步增加，其结果与质量累积速率的高值一致。1976A.D.后，农田尿素等氮肥的大量使用，1974A.D.开始引入钙镁磷肥（$MgCa(PO_4)_2$），导致了 TP 和 TN 与参考元素比值的明显上升，而 TOC/TN 比值却明显下降。LL－4 孔近表层的营养元素与参考元素的比值下降，可能与表层富集铁元素有关。

图 6.22

图 6.22 龙感湖小流域内土壤、岩石和湖泊沉积采样点

图 6.23

图 6.23 龙感湖 LL-4 孔 TP、TOC、TN 与参考元素的摩尔比

在未受人为干预的特定区域，土壤母质中 Fe 与 P 比值相对稳定（de Baar et al， 1995；Norrish et al， 1983），这一稳定的关系可用来区分出湖泊沉积物中人类活动引起的 P 累积量。溶解的无机磷主要吸附于 Fe，Al 及 Ti 的氧化物上，同时还能被碳酸钙吸附（Golterman，1988）。LL-4 孔的 Ca 浓度除最表层沉积物外多在 2～3 g/kg 间，表明只有少量的磷被吸附于 $CaCO_3$，钙结合磷不足以影响到 Fe 与 P 的线性关系。LL-4 孔 42cm 以下的沉积物中，Fe 与 P 的关系表现了很好的线性相关关系：P（mg/kg）= 182.412×a －211.7（相关系数 r^2＝0.94），其中 a 表示 Al＋Fe＋Ti 的摩尔浓度（图 6.24）。这一方程代表了自然条件下 Al＋Fe＋Ti 摩尔浓度与 P 背景值的关系，根据这一关系及 LL-4 孔 Al＋Fe＋Ti 摩尔浓度变化，计算出了 P 背景值的浓度变化（图 6.25）。

根据有机质主要吸附于黏土矿物的特点，计算 LL-4 孔底部沉积物 TOC、TN 浓度与 Al＋Fe＋Ti 摩尔浓度的相关关系如下：TOC (%)= 0.056348 ×a + 0.94（图 6.24），r2＝0.74；TN= 0.02×a + 0.07，r^2＝0.72（图 6.24），其中 a 表示 Al＋Fe＋Ti 的摩尔浓度。据此计算出龙感湖 TOC 和 TN 的背景值。

图 6.24

图 6.24 龙感湖 LL-4 孔 TOC、TN 和 TP 与 Al＋Fe＋Ti 摩尔浓度

图 6.25

图 6.25 龙感湖近百年来人为因素导致的营养元素累积通量的变化

AP 为人类活动引起的磷累积；AOC 为人类活动引起的有机碳累积；AN 为人类活动引起的氮累积

LL-4 剖面 TP，TOC 和 TN 的实测值减去计算所得背景值即为人类活动引起的磷、有机碳和氮的累积量，结合沉积物质量累积速率的变化，近百年来人为因素导致的磷、有机碳和氮累积通量分别在 151.0～889.4mg/m^2a，4.33～149.01g/m^2a 和 0.53～18.62g/m^2a 间，明显的人类活动引起的营养元素累积量的增加始于 1950 年，这与该年大量人口的迁入龙感湖地区有关；而最大累积年为 1991 年和 1998 年，对应于人为大量化肥农药的使用。

一维降解模型估算的 LL-4 孔的有机碳和氮显示（图 6.26），对 20 世纪初的估算偏低，这可能是因为龙感湖的有机质来源并不象 Middelburg（1989）在海洋沉积研究那样较为恒定，但模型还是反映出了近 50 年来由于人类活动的增强而导致的湖泊沉积物中有机碳和氮的增加的趋势。

图 6.26

图 6.26 龙感湖 LL-4 孔一维降解模型对有机碳、氮的估算

此外，1970 年以前 LL-4 孔的有机碳实测值低于模拟值，指示降解作用影响了有机碳的浓度分布；1970 年以后有机质来源和输入量对有机碳的分布起了主导作用。氮的分布与有机碳有相似的控制因素，1970 年以后随着流域内化肥的大量使用，湖泊沉积物中氮累积量明显增加。

利用参比元素法和一维降解模拟的方法所获得的结果都证明 1970 年以来龙感湖流域人类活动明显增强，尤其表现在化肥、农药的大量使用在导致龙感湖初始生产力明显提高的同时，湖泊沉积物中营养元素的累积量也显著增加。

6.2 稳定同位素地球化学在湖泊沉积研究中的应用

6.2.1 稳定同位素地球化学的基本原理

自从 Urey（1947 年）首先产生应用化石中氧同位素分析来获取古环境条件的思想以来，自 20 世纪五十年代起，稳定同位素地球化学方法已经成为大洋地层学和古海洋学研究中不可缺少的手段之一。八十年代以来，随着人们对古湖泊研究兴趣的增加，该方法在湖泊沉积研究中的应用也愈来愈受到重视，这是因为它同样可以为恢复古湖泊的物理、化学和生物特征提供精确而详尽的信息。

同位素是指原子核内质子数相同而中子数不同的一类元素，而稳定同位素则是其中那些不能自行发生放射性衰变的元素。同一元素各同位素之间由于其质子数和核外电子结构相同，它们的化学性质极为相似；但原子量的轻微差别又导致其在理化过程中行为的差异。

在某些物理 - 化学过程中（如：蒸发、沉淀、结品、溶化、扩散等），同位素组分会显示出细微的变化，称之为同位素效应。当物质间发生相互作用或转化（如：化学反应、碳酸盐矿物从水中沉淀、大气与湖水交换等），就会引起同位素间的交换和再分配，轻、重同位素在不同物质中将相对富集，即发生同位素的分馏作用（沈渭洲等，1987）。

平衡反应和不可逆反应中均可以发生同位素分馏作用。在不可逆反应中，同位素分馏的结果是反应产物中富集较轻的同位素，这是因为含轻同位素的键容易断裂。例如，碳酸钙酸化时产生的氢氧化钙富含 ^{16}O，而 CO_2 富含 ^{18}O，这是因为反应物碳酸盐中的 C-^{16}O 键容易被破坏。下面将应用反应式（6-1）讨论平衡反应中的同位索分馏：

$$1/3CaC^{16}O_3 + H_2{}^{18}O = 1/3\ CaC\ ^{18}O_3 + H_2{}^{16}O \qquad (6\text{-}1)$$

该反应的平衡常数为：

$$K=(CaC^{18}O_3 / CaC^{16}O_3)^{1/3} / (H_2{}^{18}O / H_2{}^{16}O) \qquad (6\text{-}2)$$

如果氧同位素的种类在碳酸盐离子内的三个位置中是随机分布，便可写作：

$$K= \alpha_{CaCO3-H2O} = (^{18}O / ^{16}O)_{CaCO3} / (^{18}O / ^{16}O)_{H2O} \qquad (6\text{-}3)$$

这里 α 为同位素分馏要素，依据（$^{18}O / ^{16}O$）比率来表示。如果同位素平衡反应不是一个原子的交换，K 和 α 的关系为：

$$\alpha = K^{1/n} \qquad (6\text{-}4)$$

这里指 n 个原子进行交换，并再假定所有的位置同位素都是随机分布。

因为带 ^{18}O 的键比带 ^{16}O 的坚固，所以含有不同同位素的分子的化学属性是不一致的，α 的值不等于 1。事实上 ^{18}O 是富集在碳酸钙中，和 25℃时处于平衡的水相比高出 2.88％。公式（6-3）中的 α 值为 1.02880(O′Neil 等，1969)。

稳定同位素成分用 δ 值表示，即相对于商定的标准富集的千分数，可写成：

$$\delta^{18}O(‰) = 1000\times[(^{18}O / ^{16}O)_{样品} - (^{18}O / ^{16}O)_{标准}] / (^{18}O / ^{16}O)_{标准} \qquad (6\text{-}5)$$

这样 α 和 δ 之间的关系成为：

$$\alpha_{A-B} = (1+\delta_A/1000) / (1+\delta_B/1000) = (1000+\delta_A) / (1000+\delta_B) \qquad (6\text{-}6)$$

用不同的度量来表示同位素成分的主要原因在于：用来测量轻稳定同位素比率的质谱仪是测定二种气体样品之间的比率差，而不是测定样品的绝对比率。该技术在氧、碳同位素分析中获得的精度不到 0.01‰。

像所有的化学平衡常数一样，任何反应的 α 值都与温度有关。Urey（1947）认为，如果已知反应（6-1）中 α 与温度的关系，就可能根据生活在水体中的动物介壳，分析其 $^{18}O/^{16}O$ 值，测定过去水体的温度。对同位素平衡常数与温度的关系研究表明：对于理想的气体而言，可依据分子振动频率计算出同位素平衡常数。而对液体和固体虽然能进行某些一般化的概括，但在理论上还没有一个令人满意的解决。在低温（低于室内温度）时，α 的自然对数与绝对温度 T 成反比：$\ln\alpha \propto 1/T$；在高温情况下 lnα 与 T^2 成反比：$\ln\alpha \propto 1/T^2$。低温和高温的界限取决于所含分子的振动频率，压力对 α 的影响可忽略不计（Clayton 等，1975）。因此，稳定同位素地热计温技术能应用于矿物，因为在地壳的一定深度矿物的同位素是平衡的。

应用 lnα 或 1000 lnα 对 T^2 作图时可以看出，在一定的地质范畴内，水与一种矿物的反应与温度成直线关系，因此分馏要素通常以这种方式作图。选择 1000lnα 是因为它几乎和分馏作用的千分比一致。为此我们能根据下面公式确定 Δ：

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \cong 1000 \ln\alpha_{A-B} \qquad (6\text{-}7)$$

图 6.27 表示一个实例的方解石－水系列图，适合直线段的经验公式为：

$$1000 \ln\alpha = 2.78\times10^6/T^2 - 2.89 \qquad (6\text{-}8)$$

图 6.27 方解石-水系列图

从理论上讲，在极高温情况下，α 应趋近 1。图 6.27 的虚线部分从实验资料的端点穿过 α＝1（1000lnα＝0）的点，即 $10^6/T^2=0$ 处。

在自然界中，多数元素具有两种以上的稳定同位素，其中一种是主要的，其余的同位素含量甚微。在一定条件下，这些同位素之间有一定的比值，但随着条件的变化，该比值又会发生某种变化，人们正是利用这种变化来研究古环境变迁（郑永飞等，2000）。

古湖泊学研究中，常用的稳定同位素有氧、碳、氮、锶等同位素。氧元素由 ^{18}O、^{17}O 和 ^{16}O 三种稳定同位素组成，它们的平均含量分别为 99.76%，0.04%及 0.20%。碳元素有 ^{13}C 及 ^{12}C 两种稳定同位素，含量分别为 98. 89%和 1.11%。氮同位素有 ^{14}N 及 ^{15}N 两种稳定同位素，含量分别为 99. 64%和 0.36%（郑永飞等，2000）。锶有四种天然同位素（^{88}Sr，^{87}Sr、^{86}Sr 和 ^{84}Sr），它们都是稳定的，含量分别为 82.53%，7.04%，9.87%和 0.56%，其中 ^{87}Sr 是由 ^{87}Rb 经 β 衰变而来，衰变的半周期为 4.99×10^{10} 年。需要指出的是，锶同位素除了 $\delta^{87}Sr$ 外，目前更为常见的是直接用 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值来表示其组分（沈渭洲等，1987）。

碳酸盐样品氧、碳同位素分析的标准样品为 PDB，即美国白垩纪 Pee Dee 组的小箭石。实际上 PDB 标准经过长期消耗，已经用完。现在校正样品只能对照第二级或第三级标准，这些次级标准和 PDB 的关系是已经测定过的。在做水样的氧同位素时，一般采用标准平均大洋水（SMOW）作为标准。锶同位素的标准有三个，见表 6.3。

表 6.3 锶同位素标准及其值（据 Elderfield，1986）

虽然已有利用磷酸盐和硅酸盐作氧同位素分析进行古环境研究的尝试（Dodd & Stanton，1981），但在古湖泊学研究中，主要是利用碳酸盐物质（如生物壳体或沉积物）进

行氧、碳、锶同位素的测定。同位素的测试是在质谱仪上进行的，现在质谱仪及样品制备技术都有很大发展，进行同位素分析所需的样品可以小到十几微克，而且随着激光探针源（Laser- Probe–Source）质谱仪的研制成功将能分析更小的样品（Kelts & Talbot，1990）。

古湖泊学研究中的稳定同位素分析主要使用碳酸盐物质进行，包括钙质化石如介形虫和湖相碳酸盐岩。化石的成因比较清楚，而湖相碳酸盐岩具有多种类型和不同成因，这就决定了它们的稳定同位素组分及影响因素的不同。所以本节将首先简要讨论湖相碳酸盐岩的类型及其成因、分布，然后对各种类型碳酸盐物质的氧、碳、锶同位素组分及控制因素进行综述，并举例说明它们在古湖泊学研究中的应用（汪品先等，1993）。

6.2.2 氧同位素

6.2.2.1 湖泊沉积中氧同位素研究的主要对象

碳酸盐矿物是湖相沉积中常见的成份。通常认为富产碳酸盐岩的集水盆地是湖泊中碳酸盐矿物沉淀的先决条件，其实并不全如此。Ca^{2+}和 CO_3^{2-}是几乎所有类型的岩石化学风化后产生的最常见离子，湖水中这些离子达到足够的浓度，条件合适时就可以形成碳酸盐沉积。例如，许多热带大型湖泊周期性地沉淀碳酸盐，而在大多数情况下，它们的集水盆地由大量的结晶岩基底和火山岩组成（Kelts & Talbot，1990）。

不同的地质背景、气候条件、水体化学和生物活动性控制了湖相碳酸盐的形成。就总体而言，与海洋环境相反，大量的湖相碳酸盐是无机沉淀而成。它们既可以形成于干旱气候条件下的卤水或干盐湖，也可以形成于湿润气候条件下的淡水－半咸水湖，其来源主要有以下四个方面：

（1）异地碳酸盐岩剥蚀、搬运而来的碳酸盐碎屑。

（2）生物的钙质骨骼、残骸和内部分泌物质。

（3）原生无机沉淀形成的碳酸盐矿物。

（4）沉积后变化或早期成岩阶段形成的碳酸盐矿物。

湖相碳酸盐依据其成因可分成碎屑碳酸盐、生物碳酸盐、原生（无机）碳酸盐和成岩碳酸盐四种类型，这些碳酸盐在湖泊中可以分布在不同的地点（图 6.28）。

图 6.28 湖相碳酸盐岩沉积及分布示意图（据 Kelts & Talbot，1990）

碎屑碳酸盐的颗粒由集水盆地母岩风化、剥蚀、经河流搬运而来。它可以沉积在湖泊边缘地带，也可以直接由浊流带到盆地深部，或者由风暴潮或滑塌再沉积到深水地带。干旱区的湖泊中，风吹尘土也是碎屑碳酸盐的一个重要来源。

大量的动物壳体（介形虫、腹足类、双壳类等）或碎片、大植物残骸、轮藻及其它藻类组成的礁体可以堆积在湖滨带，组成生物碳酸盐岩，同时它们的个体及碎片还可以散布在湖泊环境的任何其它地方。

湖相原生（无机）碳酸盐主要来源于上部水柱中的沉淀，它们往往与浮游植物的发育有关。这些植物通过吸收大量的 CO_2 而造成水体中 $CaCO_3$ 饱和，从而沉淀碳酸盐矿物。湖上层形成的碳酸盐矿物颗粒“雨”通过水柱沉淀下来而在底部形成一层远湖碳酸盐泥或砂。另外，湖相原生（无机）碳酸盐也可以出现在 CO_3^{2-}离子富集的注入河水与湖水混合的区域以

及湖泊水下热液孔、CO_2 气孔或冷的地下水泉附近的混合水中。有机质富集的泥岩中微生物的活动可以在接近沉积物－水界面附近形成成岩碳酸盐矿物。

6.2.2.2 湖水温度对 $\delta^{18}O$ 值的影响

早在 1970 年，Stuiver 等人就首先提出湖相碳酸盐的氧同位素组分具有古气候意义（Stuiver，1970）。但是在开始应用时却受到解释的不确定性以及碳酸盐是否与其生长介质同位素平衡这类问题的困扰。近年来，对这些问题的研究已经取得很大进展。通过对现代湖泊中方解石沉淀的详细研究以及实验室条件下对淡水软体动物、介形虫等的培养，已经证明生物和非生物成因的非海相碳酸盐都与其生长介质同位素平衡（Kelts & Talbot，1990）。例如，Turpen & Angell（1971）发现在介形虫蜕壳过程中，没有从抛弃的壳体中再吸收物质，也没有在活的软体组织中为了新壳体的形成而储存物质，这说明周围的水体是新壳体物质的直接来源，从而证明了介形虫壳体与其生长的水体呈同位素平衡。

原生碳酸盐氧同位素组分是湖水氧同位素组分和其沉淀时温度的函数。Urey（1947）很早就指出，二氧化碳－水－碳酸盐系统中同位素的分馏作用与温度存在相关关系，这成为利用氧同位素测定古水温的出发点。当碳酸盐从水溶液中沉淀出来（或形成生物壳体）时，发生同位素交换反应（见 6.2.1 方程式 6－1）。当反应达到平衡时，其平衡常数与温度间有确定的关系，即碳酸钙的氧同位素组成是温度的函数。当温度升高时，相对较轻的 ^{16}O 由于有较高的活性，易于迁移，在同位素交换反应中将优先被吸收进碳酸盐沉淀（或生物壳体）中，致使 ^{18}O 含量相对减少，从而使 $\delta^{18}O$ 值随温度的上升而下降，温度每变化 1℃将引起 $\delta^{18}O$ 值偏移约 0. 26‰（Schopf，1980）。

图 6.29 分层湖中典型的温度剖面

现代湖泊研究表明，无论是湖泊之间还是湖泊内部，湖水的温度都有一定的变化。在湖泊内，由干湖水温度的变化，可引起湖水分层（图 6.29）。典型情况下，较冷而重的水在湖底，为湖下层；中间有一个湖中层；暖而轻的水在湖面，称为湖上层。随着湖泊所处地理带及气候的季节性变化，这种格局可以倒置过来，并以各种不同的方式进行交换。不同湖水层温度的差异，控制了其 $\delta^{18}O$ 值。例如，东非坦噶尼喀湖为一个水体停留时间大约为 1000 年的局部循环湖，其湖上层和湖下层水体 $\delta^{18}O$ 值分别为 3.5 和 4.2（Kelts & Talbot，1990）；而在瑞士苏黎世湖，全新世沉积物中底栖生物碳酸盐（介形虫和瓣鳃类壳体）的 $\delta^{18}O$ 值与湖上层沉淀形成的原生方解石的 $\delta^{18}O$ 值可以相差 3.5～4.0，这是由于碳酸盐形成过程中表层水和底层水引起的分馏作用不同造成的（Lister，1988）。

6.2.2.3 湖水同位素组分对 $\delta^{18}O$ 值的影响

温带湖泊晚第三纪沉积物中碳酸盐氧同位素组分变化不超过几个千分点。这些变化一般认为是温度的影响，或者是注入湖泊中雨水同位素的影响，或者是碳酸盐沉淀过程中氧同位素的分馏作用。但在中－低纬度湖泊中，碳酸盐的氧同位素组分变化幅度可以超过 10，这是用任何温度变化都不能解释的高值，因此必然由其它的因素所致。湖相碳酸盐氧同位素组分变化大的原因须从沉淀碳酸盐的水体中寻找，湖水氧同位素组分的变化决定了湖相碳酸盐

氧同位素组分的变化，湖水氧同位素组分主要由以下一些因素所控制：

1、集水盆地降水的氧同位素组分

大气降水可以落到集水盆地通过河流而注入湖泊，也可以直接降落到湖泊中。因此集水盆地大气降水的氧同位素组分直接决定着湖水的氧同位素组分。大气中氧同位素的最大来源就是表层海水的蒸发，氧同位素成分几乎全部由于在蒸发和凝聚过程中分馏而来，因此它又和一系列的地理因素如纬度、离海洋的距离、高度和凝聚时的温度有关。在海水与大气相互交换的过程中，由于赤道地区温度高，那里产生的水汽远比两极多，因而赤道的水汽有逐渐向两极迁移的趋势，若以海水的氧同位素组分平均值作为标准，即 $\delta^{18}O = 0$，当海水蒸发进入大气圈时，由于较轻的 ^{16}O 优先逸出水面，因而云层中 $\delta^{18}O$ 大为下降，海洋上空云层 $\delta^{18}O$ 为-13‰，而从云层中降落的雨水 $\delta^{18}O$ 值可达-3‰，表明云层中的 ^{18}O 通过雨滴凝聚被进一步排出，这样剩余的水蒸汽向大陆或向极地迁移的过程中，其 $\delta^{18}O$ 值将变得越来越小，从-13‰→-15‰→-17‰以至到达极地冰盖中的 $\delta^{18}O$ 甚至可达-30‰，（图 6.30）。图 6.31 是全球大气降水中氧同位素组分的平均值（两年或更长）分布图，从图中可以看出，随着纬度增加 $\delta^{18}O$ 值减低。图 6.32 是原西德大气降水 $\delta^{18}O$ 的区域性分布图，从图中可看出大陆性和地形的影响：从北（濒邻海区）到南（内陆）$\delta^{18}O$ 变小。Drummond 等（1993）根据国际原子能机构－国际气象组织网站对纬度 38°～48°地区 1969～1990 年大气降水氧同位素的测试资料，得出海拔高度与大气降水 $\delta^{18}O$ 的关系（图 6.33），随海拔高度的增加，$\delta^{18}O$ 值降低，其斜率为-4.2‰/km，截距为-7.0‰。因此一个集水盆地，由于受到上述一系列因素的影响，其大气降水的 $\delta^{18}O$ 值就有一定的范围变化。

图 6.30 由大气循环及降水效应引起的氧同位素分馏示意图（据 Lister，1988）

图 6.31 全球大气降水中氧同位素组分平均值（两年或更长）（据 Lister，1988）

图 6.32 原西德大气降水的 $\delta^{18}O$ 区域性分布图（据 Lister，1988）

图 6.33 大气降水氧同位素组分与海拔高度的关系图（据 Drummond et al.，1993）

2、流域水文学特征和蒸发作用

从流域到湖泊，水体蒸发作用的强度及蒸发量与集水盆地的水文学、植被特征，以及湿度等因素有关。水文学特征包括地表径流、地下水及可能的冰融水，它们的流量及同位素组分对湖水的同位素组分都将产生影响。在干旱气候区，集水盆地总降水量只有百分之几到达

湖泊。在水体停留时间短的湖泊中，水体的流进流出是迅速的，湖水的同位素组分与注入水的同位素组分区别微小；随着水体停留时间的增加，将发生同位素的分馏作用，这主要是由于表面水的蒸发流失造成的。在水文条件封闭、水体停留时间长的湖泊中，蒸发作用控制着湖水的氧同位素组分，影响的结果是相对于注入水的氧同位素组分，湖水的 $\delta^{18}O$ 值升高。

综上所述，影响原生碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值的因素很多，包括湖水的温度、集水盆地大气降水的氧同位素组分、集水盆地的水文条件及湖水的蒸发、停留时间等等。这些不同的因素对碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值产生的影响在不同的时间和空间其程度又不相同，识别出影响原生碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值的主导因素虽然并非易事，但无疑对于利用氧同位素进行古湖泊学研究具有重要意义。

一般而言，湖泊的滨岸带及浅水部分以底层水透光和不稳定为特征，能量高，温度变化快，CO_2 浓度也可以发生巨大变化。在这里除了生物引起的白垩沉积（湖相泥灰岩），碳酸盐沉积还可以包括生物壳体（软体动物、介形虫）、核形石、轮藻灰岩等。虽然这种多变环境中稳定同位素变化的主导控制因素还缺乏系统研究，但 Muller and Wagener（1978）认为匈牙利巴拉顿（Balaton）湖浅水原生镁方解石的氧同位素组分变化不反映方解石沉淀时温度的变化，而是反映了区域性降水平均温度的下降，也就是反映了注入水同位素组分的变化。Siegenthaler and Eicher（1986）通过系统研究许多前阿尔卑斯沼泽中的泥灰岩也得出了相同的结论。

对于形成于湖上层的原生无机碳酸盐来说，如果水文条件封闭，水体停留时间长，则蒸发作用是控制水体 $\delta^{18}O$ 值的主要因素；如果水体开放、蒸发作用影响小，则主要受表层水温的控制。如瑞士苏黎世湖是一个大而深的淡水双循环湖，蒸发作用影响小，蒸发量仅为注入水量的 1.3%。湖上层方解石沉淀为季节性形成，春季到夏季表层水温在 10℃～22℃时形成碳酸盐富集的纹层，碎屑控制的纹层则形成于秋至冬季节，这两种非相似的沉积物组成了非冰川纹泥（Kelts & Hsu，1978)。对一个持续 80 年的纹泥中单个方解石纹层的同位素测量表明，$\delta^{18}O$ 的变化可达 1%，它主要是反映了方解石沉淀时季节温度的变化。

对于底栖动物群（软体动物、介形虫）来说，其壳体的氧同位素组分取决于形成时的温度与水体 $\delta^{18}O$ 组分。如果水体的 $\delta^{18}O$ 值没有多大变化，则主要是温度影响的结果。例如，Lister（1988）认为苏黎世湖更新世以来底层水的温度是恒定的，底栖介形虫壳体的 $\delta^{18}O$ 值取决于底层水 $\delta^{18}O$ 值的变化，而该湖底层水的 $\delta^{18}O$ 值无季节性变化，而且蒸发作用小。说明蒸发不是影响底层水 $\delta^{18}O$ 的主要因素，底层水 $\delta^{18}O$ 值的变化是由于注入水氧同位素的变化引起，因此底栖介形虫壳体的氧同位素组分也仅仅取决于注入水氧同位素组分的变化。

以上主要讨论的是湖相原生（无机）碳酸盐，对于成岩碳酸盐和碎屑碳酸盐而言，它们氧同位素组分的环境意义是不同的。成岩碳酸盐的氧同位素组分反映了其沉淀时沉积物孔隙水的氧同位素组分和温度，这里所指的成岩碳酸盐是指形成于浅的埋葬深度至沉积物最上层几米内的矿物。因此，孔隙水温度与湖底层水的温度差别不大，孔隙水的氧同位素比值也在某种程度上反映了上覆湖水的氧同位素组分。这样，影响原生碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值的一些因素也都将会对成岩碳酸盐的 $\delta^{18}O$ 值有所影响。

集水盆地内碳酸盐的剥蚀或者滨岸带含碳酸盐沉积物的再悬浮都能引起碳酸盐矿物作为颗粒碎屑再重新分布形成碎屑碳酸盐。很明显，碎屑碳酸盐的 $\delta^{18}O$ 值决定于其源岩的 $\delta^{18}O$ 值。有时不同来源的碳酸盐颗粒混合在一起，会造成块状沉积物的混合同位素组分。一般海相碳酸盐碎屑颗粒的 $\delta^{18}O$ 值较非海相碳酸盐碎屑颗粒的 $\delta^{18}O$ 值偏正，因为如前所述，从海水→海洋上空云层→陆地上空云层→陆地大气降水，$\delta^{18}O$ 值越来越小（图 6.30）。

6.2.3 碳同位素

湖泊内存在着复杂的碳循环系统（图 6.34），它包括颗粒无机碳（PIC，如方解石）、颗

粒有机碳（POC：木屑、几丁质、藻、细菌）、溶解有机碳（DOC：腐植酸、碳水化合物）和溶解无机碳（DIC：CO_2，HCO_3^-，CO_3^{2-}）。这些成份或者是从流域水体带入，或者通过与大气 CO_2 交换而来，或者是湖盆内产生，它们在湖泊内相互作用形成一个极为复杂的系统。

图 6.34 湖泊有机碳-无机碳循环模式图（据 Kelts & Talbot，1990）

正因为在湖泊内有如此复杂的碳分布和相互作用，使得湖相碳酸盐碳同位素组分的影响因素也复杂多样。但总的来说，温度对碳酸盐的碳同位素没有明显的影响，据研究，温度每变化 1℃仅能使 $\delta^{13}C$ 变化 0.035‰（Lister，1988）。湖相碳酸盐的碳同位素组分主要是受其它的一些生物－非生物相互作用控制。

6.2.3.1 原生碳酸盐的碳同位素特征

原生碳酸盐的碳同位素组分与湖水中溶解无机碳的碳同位素组分变化一致，而湖水溶解无机碳的碳同位素组分又受下列因素影响：

1、集水盆地注入水的碳同位素组分

集水盆地注入水的碳同位素组分变化直接影响湖水的碳同位素组分。特别是在开放性、水体停留时间短的湖泊中更是如此。集水盆地注入水的碳同位素组分又受大气 CO_2 含量、土壤中 CO_2 含量及流域盆地岩石溶解等因素控制。

2、湖水与大气 CO_2 的交换速度

与海洋环境一样，在湖泊中溶解无机碳（DIC）储库总是通过湖水表面的交换与大气 CO_2 储库趋于同位素平衡。因此，交换的速度控制了湖水中溶解无机碳的碳同位素组分，亦即控制了原生碳酸盐的碳同位素组分。交换速度又是水体 pH 值、盐度、总溶解 CO_2 含量等的函数。一般而言，CO_2 的交换是一个缓慢的过程，在水体停留时间短或循环快的湖泊中，它的控制作用不明显。但在水体封闭、停留时间长的湖泊中，这种影响极为显著，富含 ^{12}C 的 CO_2 首先从湖水表层优先逸出，从而使湖水的 $\delta^{13}C$ 值增加。

3、湖水内生物的生命活动

这包括生物的生长、繁殖、新陈代谢作用及植物的光合作用。在一个生产率高的淡水湖泊中，光合作用是影响碳同位素分馏的最重要因素（McKenzie，1982，1985）。在光合作用下，植物优先吸收较轻的 ^{12}C，使植物体内 $\delta^{13}C$ 值变低，而湖水中 $\delta^{13}C$ 值升高。但在水体停留时间较长的湖泊中，光合作用对溶解无机碳的碳同位素组分影响甚微（Talbot & Kelts，1991）。另外，生物的生长、繁殖及新陈代谢都会影响湖水中溶解无机碳的 $\delta^{13}C$ 值。

4、水生和陆源有机质降解和再循环的速度

湖泊内光合作用产生的有机物质在向湖底沉降过程中或沉降到湖底以后，在氧化条件下发生降解作用会使得底层水中溶解无机碳的 ^{12}C 含量增加（因为植物等有机质含有较多的 ^{12}C），从而使底层水中的生物壳体的 ^{12}C 含量增加；特别是在分层湖中，在底层水保持季节性稳定的情况下，更是如此。异地搬运而来的有机质碎屑沉降到湖底时发生的氧化作用也会有同样的影响。

5、水体停留时间

水体停留时间长时，蒸发作用会使富含 ^{12}C 的 CO_2 优先逸出，从而使水体 $\delta^{13}C$ 值增加。

以上讨论了影响原生碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值变化的一些因素。应该指出的是，无机沉淀的原生

方解石仅形成于表层水体，其 $\delta^{13}C$ 值受表层水体溶解无机碳 $\delta^{13}C$ 值控制；而生物碳酸盐（生物壳体）可以处在湖泊中不同水深位置，它的 $\delta^{13}C$ 值只受相应水深处水体溶解无机碳 $\delta^{13}C$ 值的影响，如生活在深水中的底栖介形虫与底层水的 $\delta^{13}C$ 值相一致。

6.2.3.2 成岩碳酸盐的碳同位素特征

成岩碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值取决于沉积物孔隙水中溶解无机碳（DIC）的 $\delta^{13}C$ 值，而孔隙水中溶解无机碳的 $\delta^{13}C$ 值主要与沉积物早期成岩作用过程有关。

有机质丰富的沉积物中，早期成岩作用主要由微生物的降解作用所控制，它可以改变孔隙水的 pH 值，从而引起碳酸盐的溶解或沉淀。这种微生物降解作用存在着一个复杂的氧化还原反应序列（图 6.35），这一序列取决于有机质消耗所需氧化剂的获得，它开始于水柱中而且一直延续到沉积物－水界面之下若干深度（Talbot & Kelts，1991）。有机质丰富的湖相沉积，特别是那些油页岩类主要是在缺氧环境下堆积而成。因此，下面着重讨论缺氧条件下的成岩作用。

图 6.35 对碳酸盐溶解和沉淀有意义的早期成岩阶段发生的氧化还原反应序列（据 Talbot & Kelts，1991）

在缺氧海相系统中，许多不稳定的有机质通常被细菌的硫酸盐还原反应所氧化（图 6.35，反应 2）。但与海水相比，许多湖泊中可溶性硫酸盐浓度较低，在这种水体中，细菌的硫酸盐还原反应较弱，有可能在沉积物表层顶部的几厘米就已完成。这样，水体可溶性硫酸盐的低浓度与大量有机质存在需要硫酸盐的高含量就构成一对矛盾，使得在许多湖相沉积中，早期成岩作用以另外一种方式进行，即甲烷化作用。

甲烷化作用又有两种变化途径。在海相系统中，甲烷化作用通过硫酸盐还原过程中有机质脱梭基释放出的 CO_3^{2-}（或 HCO_3^-）的还原反应（图 6.35，反应 3）而首先发生。而在硫酸盐贫乏的湖相沉积物孔隙水中缺少这种 CO_2 来源，这时发酵是开始甲烷化的一种途径（图 6.35，反应 4）。

有机质发酵作用对碳酸盐溶解性的潜在影响还不清楚，因为它可能与 Mg、Fe 等金属阳离子的还原反应有密切联系。在缺少金属阳离子还原反应的情况下，发酵作用可以引起碳酸盐的溶解作用，这是因为它可以使孔隙水的 pH 值降低。Kuivila et al.（1989）发现在温带硫酸盐含量低的湖泊中，甲烷的形成是通过醋酸盐的发酵方式形成的，其孔隙水的溶解 CO_2 浓度有显著增加。在有些湖泊中，由于 CO_2 的生成而发生的溶解作用可以导致原生碳酸盐完全缺失（Talbot & Kelts，1991）。

现在这些微生物之间的作用、碳酸盐成岩作用与碳酸盐矿物碳同位素组分之间的关系已经很好地建立起来（图 6.36）。在硫酸盐还原反应中（图 6.36，反应 a），有机质矿化过程中释放出的所有碳都形成了重碳酸盐，它记录了原始有机质的碳同位素组分。在硫酸盐反应强烈的带中，这种重碳酸盐控制着溶解无机碳储库，由此而引起的沉淀碳酸盐的碳同位素组分将反映有机质偏负的 $\delta^{13}C$ 特征。另一方面，通过发酵而产生的甲烷化作用，将把原始有机质的碳分成两种含碳的产物：甲烷和重碳酸盐（图 6.36，反应 c）。甲烷以 ^{12}C 富集为特征，导致伴生的重碳酸盐中 ^{13}C 富集，从而使 $\delta^{13}C$ 偏正。在通过 CO_2 还原途径而发生甲烷化的地方，也会有相似的结果（反应 b）。这样，由这两种甲烷化作用而形成的碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值都较原始有机质的 $\delta^{13}C$ 值偏正（图 6.36）。

图 6.36 早期成岩作用对碳酸盐矿物碳同位素的影响（引自 Talbot & Kelts，1991）

6.2.3.3 有机碳同位素特征

湖泊沉积物有机质碳同位素变化与有机质来源密切相关。湖泊沉积物中有机质主要有两个方面来源：其一来自内源的湖泊生物(如浮游生物、挺水植物、沉水植物等)；其二来自外源由入湖水流带入的陆源生物。陆生植物的生长是通过光合作用固定大气中的 CO_2 以合成自身的组成物质，按其不同的光合作用机理可以划分为 C3、C4、CAM 三种植物类型（Bowen, 1991）。C3 植物多适合于偏冷湿的气候环境；C4 植物是在暖干条件下也可以较好地生存；CAM 植物主要是肉质植物，如仙人掌，其气孔通常在干热环境下关闭，不利植物生长。由于不同类型的植物光合作用机理不同，造成碳同位素分馏效应明显差异，导致有机质 $\delta^{13}C$ 值的变化。总体上，C3 类植物 $\delta^{13}C$ 值分布范围在-37‰～-24‰之间；C4 类植物 $\delta^{13}C$ 值在-19‰～-9‰之间；CAM 类 $\delta^{13}C$ 值在-30‰～-10‰之间（Smith & Epstein, 1971）。

湖泊水生植物的 $\delta^{13}C$ 分布范围较宽，为-50‰～-11‰(Keely et al，1992)。根据水生植物与大气 CO_2 的联系，可将其简单的分为漂浮植物和沉水植物，其中挺水植物、浮游植物和浮叶植物同列于漂浮植物，它们主要利用大气 CO_2 进行光合作用，$\delta^{13}C$ 值接近 C3 植物，例如挺水植物的 $\delta^{13}C$ 变化在-30‰～-24‰之间。一般来讲，沉水植物比浮游植物碳同位素值高。光合作用时浮游植物优先利用富 ^{12}C 的大气 CO_2（$\delta^{13}C$= -7‰），而沉水植物的碳源主要有溶解态 CO_2 和 HCO^{3-}（$\delta^{13}C$ = +1‰）。对于沉水植物来说，光合作用和生长受无机碳供应的限制是一个普遍现象，因而可能会较多地利用 HCO^{3-}，这些都造成沉水植物的 $\delta^{13}C$ 值偏正，但各数据来源提供的比例多与湖水化学性质有很大关系（Stuiver，1975）。当溶解态 CO_2 有限，藻类开始利用溶解态 HCO^{3-} 为碳源时，$\delta^{13}C$ 值比陆生植物高。除有机质来源影响其 $\delta^{13}C$ 值外，供给沉积物的有机质其植物当时的生长环境，比如温度、大气压力等也影响沉积物有机质 $\delta^{13}C$ 值变化。

综上所述，沉积物中有机质碳同位素的变化可以判断出沉积物中有机质的来源、植被变化和古气候变化的历史，是良好的古气候信息载体之一。Nakai（1972）和 Saurer & Sigenthaler（1995）分别指出在湖泊沉积记录中，有机质含量与 $\delta^{13}C$ 值有较好的正相关性，在较温暖的时期内，湖泊生产力高，沉积物中有机质含量增加而且有更多的溶解 HCO^{3-} 贡献给湖泊以保持高生产力的需要；而在较冷时期，湖泊中绝对碳含量减少，有机碳相对亏损 ^{13}C，有较轻的 $\delta^{13}C$ 值。Stuiver（1987）对分布于世界不同纬度的湖泊晚更新世沉积物中有机质 ^{13}C 值分析也证实，暖期对应于 ^{13}C 高值，冷期则对应于低值。国内不同湖泊的统计分析，也获得了类似的研究结果（吴敬禄等，2000）。究其原因，主要有以下两个方面：①与 C4 类植物分布有关。Ehleringer（1997）研究了 C4 类植物与纬度分布间的关系指出，从北纬 30°到北纬 50°左右，C4 类植物种数含量从 80%降到 0%（Ehleringer, 1997）。吴乃琴等(1992)对一些文献的统计整理后得出结论为高温和干旱气候是 C4 类植物的主要分布区，随海拔高度的增加 C4 植物种类百分含量明显的降低；②纬度增高相应地温度降低，从而水体溶解 CO_2 增大（吴乃琴等，1992）。Degens（1969）认为浮游生物合成有机质过程中与温度无直接依赖关系，但与 CO_2 供给量成反比关系，即水溶解 CO_2 供给越充分，合成有机质中 ^{13}C 越负。所以冷期对应 ^{13}C 值偏低，暖期则偏正（Degens, 1969）。

6.2.4 氧、碳同位素在湖泊沉积研究中的应用

氧、碳同位素的地球化学方法现在已经成为古湖泊学研究的一种常用方法，尤其是在第四纪古湖泊学方面的应用更为广泛，在现代湖泊学研究中也取得了一些进展。归纳起来主要有以下几个方面的应用：

6.2.4.1 湖泊的封闭性和开放性

水文条件开放、水体停留时间短的湖泊中，原生碳酸盐的碳和氧同位素组分变化通常是各自独立的，如图 6.37 中的 Henderson 湖（美国）、Grenfen 湖（瑞士）和 Huleh 湖（以色列）；在水文条件封闭、水体停留时间长的湖泊中，原生碳酸盐的碳和氧同位素组分之间显示出强烈的线性相关关系，如图 6.37 中的大盐湖（美国）、图尔卡纳湖（肯尼亚）和 Natron—Magadi 湖（肯尼亚-坦桑尼亚）。因此，可以根据湖相原生碳酸盐碳、氧同位素组分的变化来研究湖泊的封闭性和开放性。

图 6.37 开放和封闭湖泊中氧、碳同位素组分之间的关系（据 Talbot & Kelts，1991）

例如，Bosumtwi 湖是西非加纳的一个森林带上陨石坑形成的湖。现在该湖直径 5km、最大水深 78m，水体呈碱性，pH 值 9.1～9.6，总溶解固体（TDS）725mg/L，溶解硫酸盐浓度为 0.15mg/L。在水深 40m 以下是长期缺氧环境。湖底晚更新世～全新世岩芯中原生碳酸盐和成岩碳酸盐的矿物样品及湖岸上全新世藻类碳酸盐沉积物样品的碳、氧同位素分析结果如图 6.38 所示。虽然某些特殊的矿物具有一些群聚特征，但整个数据还是很分散的。如果把分析结果分成原生碳酸盐和成岩碳酸盐两个部份，很明显原生碳酸盐矿物的氧、碳同位素之间显示出线性相关的趋势。因此在晚更新世～全新世，Bosumtwi 湖是水文条件封闭的湖泊。

类似的例子还有坦桑尼亚 Rukwa 湖和东非 Kivu 湖的第四纪沉积物中碳酸盐氧、碳同位素的研究。Rukwa 湖也是一个低硫酸盐、碱性水体的湖泊，其沉积物中原生碳酸盐矿物的碳、氧同位素组分之间呈相关关系（Talbot & Kelts，1991），表明碳酸盐沉积时期湖泊是封闭的。Botz 等（1988）通过对 Kivu 湖有机质丰富的沉积物中碳、氧同位素研究认为，大多数原生碳酸盐样品的碳、氧同位索值呈现出线性相关的趋势（图 6.39）。考虑到可能存在成岩碳酸盐矿物的污染，相关趋势（r=0. 68）不如其它典型封闭湖泊明显，但仍然可以认为该湖在样品沉积时期水体停留时间长，为封闭型的湖泊。这种解释与根据其它资料得出的结论“在晚更新世和全新世时期该湖是水文封闭的”相一致（Talbot & Kelts，1991）。

图 6.38 加纳 Bosumtwi 湖晚更新世-全新世碳酸盐矿物氧、碳同位素组分关系图

图 6.39 Kiva 湖晚第四纪沉积物中碳酸盐矿物的氧、碳同位素组分（据 Talbot & Kelts，1991）

以上方法也同样适用于第四纪以前的古湖相盆地研究。如 Janaway & Parnell（1989）对苏格兰中石炭世 Orcadian 盆地；Bellanca et al.（1989）对西班牙中新世 Cenajo 盆地碳酸盐的碳、氧同位素研究，结果如图 6.40 所示。就象 Bosumtwi 湖一样，这些石炭世和中新世样品的原生碳酸盐碳、氧同位素组分之间呈现高度相关的趋势，而成岩碳酸盐的碳、氧同位素则呈现明显的离散状态。这表明这两个盆地在其沉积时期（Orcadian 盆地－中石炭世；Cenajo 盆地－中新世）是水文条件封闭的。

图 6.40 苏格兰中石炭世 Orcadian 盆地（a）和西班牙中新世 Cenajo 盆地（b）碳酸盐矿物氧、碳同位素关系图（据 Talbot & Kelts,，1991）

6.2.4.2 湖泊的水面变化

湖泊水体中，随着蒸发浓度的增加，形成的自生矿物从方解石、镁方解石最后到文石。以 Bosumtwi 湖为例，矿物成分变化所反映的湖泊水面变化与其它资料独立得出的湖泊水位变化曲线相一致。文石形成于低水位期，而方解石或镁方解石形成于中等湖水位期。这些原生碳酸盐矿物 $\delta^{18}O$ 的变化也同样反映湖水面变化，即蒸发作用强烈时，湖泊水位低，较轻的 ^{16}O 优先被逸出，致使残留湖水的 $\delta^{18}O$ 增加。此时沉淀的文石 $\delta^{18}O$ 值较中等水位时沉淀的方解石、镁方解石的 $\delta^{18}O$ 值要偏高（图 6.41）。

形成于沉积物－水界面以下几米内的成岩碳酸盐矿物与原生碳酸盐矿物的 $\delta^{18}O$ 值是接近的，这时也可以利用成岩矿物的 $\delta^{18}O$ 值来恢复古湖水面。如图 6.41 所示，Bosumtwi 湖成岩方解石、镁方解石与原生方解石、镁方解石的值接近（分馏影响小）；而图中成岩白云岩 $\delta^{18}O$ 的值高，反映了极低的湖水面。两个菱铁矿物组合（S1、S2）与同时沉积的原生碳酸盐矿物 $\delta^{18}O$ 值差异明显，这被解释为是一个溢流事件造成的，菱铁矿形成于极高的湖水面。从菱铁矿→方解石→镁方解石→文石、白云石，$\delta^{18}O$ 值逐渐增加，反映了古湖水面高→中→低的变化。

图 6.41 加纳 Bosumtwi 湖岩芯中碳酸盐矿物同位素组分与湖水面关系图
（据 Talbot & Kelts，1991）

6.2.4.3 湖水来源

因为注入湖泊的水的 $\delta^{18}O$ 值在某种程度上控制着湖水的 $\delta^{18}O$ 值，所以在其它因素影响

不大的情况下，可以利用湖相碳酸盐的氧同位素组分变化来研究湖水来源。

如前所述，瑞士苏黎世湖湖水存在停留时间短、蒸发量小、底层水温度稳定、沉积物中底栖生物壳体的氧同素组分仅仅取决于湖泊注入水的氧同位素组分等特征，对其 Zhbo80 钻孔岩芯样中介形虫和双壳类壳体的氧同位素分析结果如图 6.42 所示。在距今 12800±250 年和 12400±250 年之间，底栖生物壳体的 $\delta^{18}O$ 值有一个正偏移，达 3.70‰，这是由于湖水来源的变化所引起。在氧同位素偏移以前，盆地内沉积物以冰川粉沙为主，表明冰川融化水是湖水的主要来源，因此湖水的 $\delta^{18}O$ 值偏低；在同位素偏移稍后，这种优势消失，沉积速率迅速降低，在晚于 12400±250 年的沉积物中缺少冰川粉砂，表明湖水的主要来源已经变换为直接的流域盆地注入水。

图 6.42 瑞士苏黎世湖钻孔中表层水体沉淀的自生碳酸盐矿物（a）和底栖介形虫、双壳类壳体（b）的 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值（据 Lister，1988）

6.2.4.4 古湖水化学成分

据前文，成岩碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值在缺氧条件下受水体硫酸盐含量的影响极大。硫酸盐含量高时，细菌硫酸盐还原反应是成岩作用的主要形式，控制着成岩碳酸盆的 $\delta^{13}C$ 值；硫酸盐含量低时，细菌的甲烷化变为成岩作用的主要形式，控制着成岩碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值。因此，在封闭性湖泊中，成岩碳酸盐的碳、氧同位素组分之间虽然不像原生碳酸盐碳氧同位素组分之间那样呈线性相关，而是较为分散，但是在硫酸盐含量高低不同时，成岩碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值相对于原生碳酸盐相关趋势有偏正、偏负之分。一般来说，硫酸盐含量低的碱性湖泊，成岩碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值较原生碳酸盐相关趋势偏正，如前面提到的 Bosumtwi 湖；硫酸盐含量高、呈酸性的湖泊，成岩碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值较原生碳酸盐相关趋势偏负。因此，可以根据成岩碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值恢复湖泊的硫酸盐含量和酸碱度。

例如，前面提到的苏格兰中石炭世 Orcadian 盆地和西班牙中新世 Cenajo 盆地，原生碳酸盐的碳、氧同位素组分与 Bosumtwi 湖一样呈相关关系，但其成岩碳酸盐的碳、氧同位素组分落在相关曲线 $\delta^{13}C$ 值偏负的一边。说明这两个盆地在其沉积时期水体硫酸盐含量高。其它沉积学证据也证明了这一结论：如 Orcadian 盆地，在其湖相沉积物中包含有石膏假晶，沉积物中 C/S 比值低；而在 Cenajo 盆地，纹层状的石膏与其它湖相沉积物互层。.所有这些都证明这两个盆地当时湖水中硫酸盐含量高（图 6.40）。

其次，随着蒸发作用增强湖泊水体的盐度增加，原生碳酸盐矿物从方解石变为镁方解石最后演化为文石。伴随着这一过程，碳酸盐矿物的 $\delta^{18}O$ 值也逐渐增加。因此，在一定条件下可以根据原生碳酸盐矿物 $\delta^{18}O$ 值的变化来恢复湖泊古盐度的变化。例如在 Bosumtwi 湖，从方解石→镁方解石→文石，$\delta^{18}O$ 值逐渐增加（图 6.41），表明湖水蒸发作用增加、盐度增加。

需要指出的是，由于影响碳酸盐矿物 $\delta^{18}O$ 值的因素很多，因此在应用 $\delta^{18}O$ 值推断古盐度时必须谨慎。

6.2.4.5 古气候研究

气候以其降雨量、大气温度和季节性变化影响着湖相碳酸盐的碳、氧同位素组分，因此可利用湖相碳酸盐的氧同位素恢复这些气候的变化。

Morner and Wallin（1977）用瑞典 Gatland 湖非常浅水的轮藻泥灰岩样品的氧同位素来恢复全新世夏天的古温度，并得出结论：在距今大约 9300 年的全新世温度比现在增加 1.5～2.0℃。Eicher and Siegenthaler （1976）系统分析了许多阿尔卑斯山前沼泽中的白垩状沉积，显示在距今 11000 到 12000 年以前新仙女木期间有一个巨大的气候事件，$\delta^{18}O$ 值的变化反映了该地区区域降水平均温度的下降。Muller & Wagner（1978）根据匈牙利 Balaton 湖原生镁方解石氧同位素变化，推测在距今 3000～5000 年期间区域性气候最干燥。

6.2.4.6 湖泊古生产力研究

Oana & Deevey（1960）和 Stiller & Hutchinson（1980）曾经提出湖泊溶解无机碳（DIC）的碳同位素组分控制生产力的模式。按该模式，在稳定湖水分层条件下，^{12}C 富集的有机质通过下沉的浮游植物碎屑到达湖下层，从而导致湖上层 DIC 储库中 ^{13}C 含量的相应增加。换句话说，当浮游植物发育、生产力高时，浮游植物通过光合作用吸收较多的 ^{12}C，使表层水体 DIC 储库中 ^{13}C 含量相对增加，从而使形成的原生碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值偏高；当浮游植物勃发季节过去的一段时间内，富含 ^{12}C 的有机质不断下沉，还会导致表层水体中 ^{13}C 含量相对增加，湖上层形成的原生碳酸盐的 ^{13}C 值继续偏高，而湖下层形成的碳酸盐矿物（如底栖动物壳体）$\delta^{13}C$ 偏低。McKenzie（1985）证实了上述模式，从春天到夏天，随着生产力的增加，湖上层沉淀的方解石碳同位素组分越来越偏高，而同一时期底层水 DIC 储库的 $\delta^{13}C$ 值呈相反趋势。

McKenzie（1982）对瑞士苏黎世附近的一个小湖 Greifen 湖的一个短钻孔进行了研究，发现在前几十年内，每一个新形成的碳酸盐纹层样品的碳同位素组分都有 ^{13}C 增加的趋势，这是由于湖水生产力增加的缘故。从 1972 年开始，对 Greifen 湖污染物的控制减少了营养物质供给，使得生产力下降，反映在方解石碳同位素组分上有一个 $\delta^{13}C$ 偏负的变化趋势。

Greifen 湖近湖心方解石沉积的碳同位素组分，不但能灵敏地反映湖泊季节性的生产力变化，而且还能反映湖泊生产力的长时间变化。因此 McKenzie （1982，1985）认为 Greifen 湖生产力与原生碳酸盐碳同位素之间的关系对于所有大小的湖泊都应该适用。

Lister（1988）根据瑞士苏黎世湖两个钻孔中底栖生物碳酸盐壳体和表层季节水形成的自生方解石的碳同位素组分（图 6.42 中分别为 $\delta^{13}C_b$ 和 $\delta^{13}C_a$）变化曲线来恢复该湖更新世～全新世的古生产力变化（图 6.42）。在大约过去 14300 年以前的沉积物中（第五单元，10. 8m 以下），没有浮游动植物的残骸，生产力极低。因此，最老的介形虫壳体（大约 14 300 年）$\delta^{13}C_b$ 主要是注入水的函数。到第三单元全新世沉积物中，底栖生物壳体的 $\delta^{13}C_b$ 值较更新世末（第五单元）明显偏负（从大约-5‰到约-7.55‰），这是因第三单元沉积时期湖泊生产力增大所造成的。其它的研究证据也证明了这一点，如沉积物中有机碳较第五单元增加了 6 倍，而且有丰富的浮游动物残骸。由此表明，第三单元内 $\delta^{13}C_b$ 曲线的微小偏正或偏负，也分别代表了生产力的降低或升高。

6.2.4.7 集水盆地古高度和源区地质研究

Drummond et al.（1993）对美国怀俄明州西北部晚更新世 Camp Davis 组湖相碳酸岩进行了碳、氧同位素分析，其 $\delta^{18}O$ 值为-21.5‰至-35.2‰（PDB）。Drummond 等又根据文献资料统计了 670 个世界上不同地理和构造背景的现代和古代非海相碳酸盐岩的氧同位素分析数据，并与 Camp Davis 组的分析数据相比，发现后者 $\delta^{18}O$ 值极其偏负（图 6.43）。如此低

的 $\delta^{18}O$ 值说明晚中新世 Camp Davis 古湖泊水体的 ^{18}O 含量较现在大气降水的 ^{18}O 含量要低很多。根据古地磁和古生物资料排除了纬度和气温的影响，认为当时湖泊的注入水主要来源于附近 Gros Ventre 山上的冰川融化水，从而推算出晚中新世 Gros Ventre 古湖要比现在高 2300m。考虑到现在阿尔卑斯地区的剥蚀速率，推算晚中新世以来 Gros Ventre 山剥蚀了近 1200m，其余 1100m 推断是因构造运动造成的地壳下沉引起。由此例表明，湖相碳酸岩的同位素数据可以用来进行集水盆地古高度和源区地质方面的研究。

图 6.43 Camp Davis 组碳酸盐岩氧同位素组分与世界上不同地区不同时代非海相碳酸盐岩氧同位素组分对比图（据 Drummond et al，1993）

6.2.5 氮同位素

湖泊生态系统中，氮是最重要的关键营养物质。水生植物对氮的利用与湖泊条件、沉积环境和气候密切相关。基于氮的同位素地球化学原理，湖泊环境变化引起的氮同位素差异都在沉积物的有机质中保存下来。氮同位素分析可以提供氮和有机质的来源、营养盐输入的历史变化、流域气候和水化学条件的变化等信息。因此，湖泊沉积物有机氮同位素组成的研究已成为研究过去湖泊环境变化的重要方法之一。

6.2.5.1 湖泊沉积物有机氮同位素的影响因素

影响湖泊沉积物有机质氮同位素的因素主要包括有机质来源、湖泊氮循环过程中的生物地球化学过程引起的同位素分馏以及无机氮输入。

1、湖泊有机质来源

湖泊沉积物中有多种来源的有机质，主要包括水生植物和藻类、陆地植物以及土壤腐殖质。由于各种来源的有机质其同位素存在明显差异（图 6.44），有机质来源直接影响着沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 值。陆地植物直接利用大气中的 N_2，其有机质的氮同位素值通常为+2‰～+10‰。土壤有机氮或腐殖质中的氮来源于植物的固氮作用，未开垦的土壤中有机氮的 $\delta^{15}N$ 与大气氮相似，一般为 0‰左右。耕作土壤加速植物组织分解，从而使得 $\delta^{15}N$ 增高，通常氮同位素为 5.1‰～12.3‰。水生植物的 $\delta^{15}N$ 值受所利用的 DIN 的 $\delta^{15}N$ 值控制，通常为-15‰～+20‰。在富营养条件下，固氮蓝藻利用大气中的氮合成有机质，其同位素值接近 0‰。

图 6.44 不同来源有机质氮同位素（据 Cloern et al, 2002）

2、氮同位素分馏

矿化作用是指有机氮化合物的降解或无机化过程。由于降解的最终产物通常是 NH_4^+，所以又称为铵化作用。铵化作用形成的 NH_4^+将比原来的有机氮贫 ^{15}N。从有机氮向 NH_4^+的转化过程中，产物 NH_4^+的 $\delta^{15}N$ 将降低 5‰～10‰，而残留有机氮则相对富集 ^{15}N。有机质优先矿化 ^{14}N 使得剩余有机质 $\delta^{15}N$ 偏正，可造成沉积物表层 $\delta^{15}N$ 较高。

反硝化作用是指 NO_3^-—N 通过微生物还原为气态氮（N_2，N_2O）的过程。参加反硝化作用的微生物通常以异养型细菌为主，需要有机碳作为能源。反硝化作用的氮同位素分馏非常显著，残留 NO_3^-比反硝化产物 N_2/N_2O 明显富集 ^{15}N。在反硝化过程中，氮同位素分馏既非常复杂且影响因素又很多，其分馏系数的大小可能受体系的 NO_3^-浓度、氧分压、温度以及还原细菌的数量等因素制约。

在含有 NH_4^+的体系中，NH_4^+的挥发将导致残留 NH_4^+明显富集 ^{15}N。如果体系的气相（g）、液相 (ag) 间发生如下的同位素交换反应：

$$^{14}NH_4^+{}_{(ag)} + {}^{15}NH_{3(g)} = {}^{15}NH_4^+{}_{(ag)} + {}^{14}NH_{3(g)}$$

且达到平衡，通过理论计算达常温（25℃）时的分馏系数为 1.034。说明在平衡状态下发生的 NH_3 挥发将使 NH_4^+富集 34‰的 ^{15}N。自然环境中的氨挥发常常不是平衡过程，而是一个极为复杂的动力学过程，分馏系数由溶液中 NH_4^+含量和物理化学条件决定。湖泊中氨挥发与水体 pH 值有关，当 pH 值大于 8.5 时，水体总铵中氨氮比例急剧增大。因此，在碱性湖泊中，大量的氮通过氨挥发作用流失。含 NH_4^+溶液中 NH_3 挥发使剩余溶液中 NH_4^+比原来溶液的 $\delta^{15}N$ 值高。挥发中的分馏效应很大。

总之，湖泊系统中上述过程都可能引起氮同位素分馏，从而直接或间接地引起湖泊有机质的氮同位素组成变化。矿化过程引起的同位素分馏较小，硝化、反硝化和氨的挥发作用则会引起水体无机氮同位素的显著变化，进一步通过生物的吸收利用影响湖泊有机质的同位素组成。

3、无机氮输入

由于大部分水生植物直接利用水体无机氮，因此无机氮库的氮同位素值对沉积物有机质氮同位素有重要影响。湖泊无机氮的输入主要包括大气沉降、生物固氮和流域输入。雨水 NH_4^+和 NO_3^-的 N 同位素组成普遍较低，通常为-5‰～+5‰。湖泊中的固氮生物直接将大气 N_2 转化为能被生物体吸收利用的氮素。生物固氮过程中 $^{15}N/^{14}N$ 的分馏很小，与大气 N_2 的 $\delta^{15}N$ 近似（$\delta^{15}N_{air}=0$）。从流域输入的无机氮包括来源于土壤淋溶和污水排放等。土壤有机氮经矿化作用产生的硝酸盐的 $\delta^{15}N$ 值为+4‰～+9‰，而由动物粪便和人工化肥产生的硝酸盐的 $\delta^{15}N$ 值变化范围分别为+8.8 ‰～+9‰和-4‰～+4‰。20 世纪以来，氮肥的大量施用已经成为湖泊氮输入的主要方式之一。化肥施用到土壤后，除少部分被作物吸收外，大部分流失到湖泊中。由于工业固氮过程中几乎不发生同位素分馏，因此化肥氮同位素值较低，与大气同位素值（0‰）接近。

6.2.5.2 氮同位素在湖泊沉积中的应用

1、古环境和气候变化

Talbot & Johannessen（1992）对加纳的 Bosumtwi 湖沉积物有机氮同位素的研究表明，晚更新世时期沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 值较高（>+10‰）(图 6.45)。沉积学和矿物学证据表明该期间沉积物中富含有机质，且湖水 pH 值高（甚至超过了现在的 pH＝9.6）。在此条件下，沉积物中有机质分解产生大量氨，并通过挥发而被大量消耗。由于氨挥发会引起很大的同位素分馏，造成湖水 DIN 库富集 ^{15}N，水生植物因吸收富集 ^{15}N 的 DIN 而具有较高的 $\delta^{15}N$ 值，最终导致沉积物有机氮同位素富集 ^{15}N。全新世早期到中期，湖泊处于高的稳定水位，固氮蓝藻大量生长导致沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 值较低（+1‰～+3‰）。由于固氮蓝藻适合生长在湖水垂向混合作用很小的条件下，湖泊沉积物低 $\delta^{15}Norg$ 值反映了当时季节差异和风力较小，为非常稳定的气候条件（Talbot & Johannessen，1992）。Filippi & Talbot（2005）在 Malawi 湖的研究也得到了类似的结果（Filippi & Talbot，2005）。贝加尔湖沉积物有机质氮同位素值在+3.4‰～+7.9‰波动，氮同位素值偏低指示暖期，偏高指示了冷期（Watanabe et al., 2004）。

因此，湖泊沉积物中有机氮同位素可以很好的反映古环境和气候的变化。

图 6.45 Bosumtwi 湖沉积岩芯有机质 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{13}C$ 剖面变化图（据 Talbot & Johannessen, 1992）

2、湖泊富营养化

随着湖泊富营养化及生态系统退化问题的日益严重，近年来，同位素技术在历史时期湖泊水环境恢复，探索湖泊富营养化成因机理方面的应用研究也备受研究者的关注。在初级生产力高的时期，强烈的生物光合作用将导致湖泊水体中 $^{14}NO_3^-$大量消耗，而 $^{15}NO_3^-$相对过剩，浮游生物选择性吸收偏负同位素的功能降低，有利于湖泊沉积物有机质富集重同位素，随着湖泊趋向于富营养化，湖泊有机质同位素富集重同位素的趋势更明显。因此，沉积物有机质的 $\delta^{15}N$ 值的变化可以有效指示湖泊富营养化过程。吴敬禄等（2005）对太湖不同湖区沉积物的有机质 $\delta^{15}N$ 分析表明，草型湖区沉积物有机 $\delta^{15}N$ 总体比藻型湖区高。湖泊从贫-中营养水体向中-富营养演化过程中，沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 表现为逐渐上升的趋势。太湖演化到富营养阶段，沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 却表现为明显的偏负，这与流域人类活动氮的输入有关。近 50 年来不同湖区沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 反映的湖泊环境演化过程与实际环境检测的结果有较好的一致性（吴敬禄等，2005）。Alexandrina 湖、Arendsee 湖等不同地区湖泊沉积物的有机质 $\delta^{15}N$ 富集也与湖泊水体营养水平增大相一致，并利用同位素示踪了湖泊水体环境的历史演化过程（Herczega et al, 2001）。

3、湖泊氮输入

由于水生植物直接利用湖泊水体无机氮，无机氮同位素的变化会在沉积物有机质同位素中反映出来。Wolfe et al.（1999）对俄罗斯冻土带 Middendorf 湖的研究结果表明，当流域被森林覆盖时，由于气候温和湿润，富含有机质土壤的生物降解速率高，使土壤有机质富集 ^{15}N 同位素。土壤被淋溶进入湖泊，富集 ^{15}N 的硝酸盐被浮游植物吸收后，使得湖泊有机质 $\delta^{15}N$ 值偏高。而流域被冻土覆盖后，湖泊沉积物有机质氮同位素逐渐降低，反映了流域土壤有机质分解速率减小，降低了由流域进入湖泊的土壤的硝酸盐通量，相应的大气来源的氮比重增加（图 6.46），从而导致湖泊沉积物有机氮同位素值降低（Wolfe et al, 1999）。因此，湖泊沉积物有机氮同位素可指示流域环境及其氮输入的历史变化。

图 6.46 Middendorf 湖沉积物有机碳、氮同位素和碳氮比的剖面变化（据 Wolfe et al, 1999）

4、有机质来源

由于不同来源的湖泊沉积有机质氮同位素存在差异，其原理是水生植物和陆生植物利用的无机氮的氮同位素值不同，因此氮同位素可有效示踪其来源。Choudhary et al.（2009）对印度 Sattal 湖的研究结果表明，有机氮同位素变化范围为 0.1‰～+1.4‰（图 6.47），指示了湖泊沉积物有机质来源以固氮蓝藻为主，与有机质 C/N 和色素的研究结果一致。Murase and Sakamoto（2000）分析日本 Biwa 湖沉积物有机氮同位素值（为 4.4～6.3‰），结合二

图 6.47 Sattal 湖有机碳、氮同位素、藻类含量和古生产力变化(据 Choudhary et al, 2009)

元混合模型，估算了外源输入有机质（氮同位素值为 2‰）和自生有机质（氮同位素值为 8‰）的相对贡献。结果表明，自生有机质所占的比例为 15%～49%，并与水深呈正相关。浮游植物种属的变化也影响沉积物有机质同位素组成，由于不同浮游植物利用氮的形式不同，可识别 2 种主要的初级生产者群，一种是利用易同化的 NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-形式的生物，其同位素组成主要受 DIN 影响；另一种是利用大气 N_2 的固氮生物，主要是蓝藻，蓝藻的 $\delta^{15}N$ 较低。

6.2.6 锶同位素

6.2.6.1 基本原理

锶是铍、镁、钙、锶、钡和镭构成的ⅡA 族碱土金属的一员。它的离子半径（1.13Å），略大于钙的离子半径（0.99Å），这使得锶能够在许多矿物中替换钙。因此，锶是一种分散元素，它存在于诸如斜长石、磷灰石、方解石、特别是文石等之类的含钙矿物中。同时锶又是菱锶矿（$SrCO_3$）和天青石（$SrSO_4$）中的主要阳离子，这两种矿物都存在于某些热液矿床和碳酸盐岩中。

如前所述锶的四种稳定同位素中，^{87}Sr 是由 ^{87}Rb 衰变而来，这导致锶的同位素组成连续不断在变化着。在含有铷的岩石和矿物中，锶同位素的精确组成决定于该岩石和矿物的年龄和 Rb/Sr 比值。目前普遍认为：在地质时期开始时，地球中锶同位素组成是比较均匀的。由太阳星云吸积形成的地球原始物质的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值非常接近，大约为 0.699，这一比值即为地球上锶的原始 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比。尔后，由于地球的化学分异作用，使得在大陆壳和上地幔中形成的各种岩石具有各不相同的 Rb/Sr 比值（表 6.4），从而造成各种岩石锶同位素组分的不同。总体而言，大陆壳硅铝质岩石的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 平均值要比上地幔形成的铁镁质火山岩和侵入岩 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 平均值要高，前者为 0.716，后者为 0.703（图 6.48）。

正因为地球上各类岩石中锶含量及其同位素 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的不同，造成了海水和河、湖水中锶及 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 随时间和空间的变化。海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.7092（Elderfield，1986），低于现在全球河水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的平均值（0.7111）（Wadleigh et al，1985）。海水和河、湖水又因为锶同位素来源物质的不同和变化，随时间和空间分别呈现不同的变化规律。无论是在海洋还是陆地水体中沉淀的化合物，其 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值都与其沉淀水体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值相一致。因此，可以通过测量沉淀岩石和矿物的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 来追踪水体的锶同位素变化，从而研究地质历史进展过程，恢复古环境。下面先分别介绍海水和湖水中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的变化情况和控制因素，然后通过实例说明它们在古环境研究中的应用。

表 6.4 各种岩石 Rb、K、Sr、Ca 的平均含量（据福尔，1977）

图 6.48 地史时期 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的演化图（据 Elderfield，1986）

6.2.6.2 海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值

海水中锶的含量为 8mg/kg，停留时间大约为 4×10^{6} 年（Elderfield，1986）。由于 Rb 向 Sr 衰变的半周期较长（4.99×10^{10} 年)，海水中 Rb/Sr 比又低，因此在锶的停留时间内，海水中没有明显的 ^{87}Sr 产生，海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值仅仅取决于来源物质的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。同时，由于锶在海水中的停留时间较海水混合时间（大约 10^{3} 年）要长，因此在地质时期内，大洋中海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值是均匀的。

1、海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的影响因素

如上所述，海水的锶同位素组分最终取决于各种来源物质的锶同位素组分。总的来说有两种主要的来源：陆源输入物和海洋内部物质。

陆源物质通过化学风化作用和河流搬运而溶解锶带入海洋水体中，它又包括：①硅铝质花岗岩的风化：其 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 大约为 0.718，$\delta^{87}Sr$ 大约为+12.4‰；②大陆玄武岩的风化：$^{87}Sr/^{86}Sr$ 大约为 0.704，$\delta^{87}Sr$ 大约为-7.3‰；③大陆内部古老碳酸盐的再循环：其影响结果使得河水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值降低，即从“硅铝质岩石”的大约 0.718 降到更低值，如现代全球河水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.7111（Wadleigh et al，1985）就是由于花岗岩、玄武岩、碳酸盐综合作用的结果。

海洋内部物质对海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的影响也有三种方式：①海底大洋中脊的热液活动：如现代海水进入大洋中脊前 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.7092，通过大洋中脊后形成的热液 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 降到约为 0.703（$\delta^{87}Sr$：-8.75‰）（Elderfield，l986）；②海底玄武岩的化学风化作用；③海底碳酸盐的重结晶作用和沉积间断。这两种过程都使得古老的海相锶进入到现代海水中从而影响海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。

2、显生宙海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的变化

虽然地质历史时期任一时段海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值在全球大洋中是均一的，但随着来源物质的变化，海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值也随着时间呈现相应的变化。

对海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值随时间的变化认识已经很久，早期 Wickman（1948）、Gast（1955）、Hedge & Wathall（1963）等都做了许多有益的工作。Peterman et al.（1970）首次提出了显生宙锶同位素记录曲线，尔后通过 Dasch & Biscage（1971）、Veizer & Compston（1974）、Brass（1976）、Spooner（1976）、Faure et al.（1978）等众人的共同努力，使人们对显生宙锶同位素变化及原因有了更进一步的认识，但限于当时的技术条件，锶同位素测定不是很精确，影响了其应用价值。1982 年 Burke 等利用现代先进的质谱仪技术，对 786 个海相样品进行测试，得出了更为精确的显生宙锶同位素记录曲线（图 6.49）。从图中可以看出，整个显生宙海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值变化范围大约在 0.7067－0.7094 之间。该图不但对海相地层划分、对比、进行古海洋学研究具有重要意义，也为确定岩石的海相、非海相成因提供了数据基础。

图 6.49 显生宙以来海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的变化（据 Burke，1982）

6.2.6.3 河、湖水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值

与海水中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 均匀分布不同，地质历史时期不同地区的河、湖水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值变化很大，这主要是由于各河流流域或湖泊集水盆地的地质情况不同所造成。

例如，Brass（1976）分析了来自不同河湖的 16 个水样，发现水体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值与其下伏基岩的类型密切相关。流经基性岩水体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 甚至比现代海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 还低；前寒武纪和古生代酸性结晶岩上的水体 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值高，而年代较青的富碳酸盐沉积岩上水体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值与同时代的海水比值接近（表 6.5）。

表 6.5 不同河、湖水样中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值及 Cl、Sr 的含量（据 Brass，1976）

再如，Wadleigh et al.（1985）对加拿大 39 条最大河流作系统采样进行锶同位素组分分析，结果如表 6.6 所示。这 39 条河流的区域水体 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值，根据水体钙离子含量，可以分成 2 个组合（图 6.50）：

表 6.6 加拿大 39 条主要河流离子含量、$^{87}Sr/^{86}Sr$ 及流量（据 Wadleigh et a1，1985）

图 6.50 加拿大 39 条主要河流据 87Sr/86Sr 和 Sr/Ca 比值的分区图（据 Wadleigh et al，1985）

1、低钙组合（Ca：2±2ppm）

主要包括加拿大西部偏东的一些河流，这些地区没有碳酸盐岩，钙和锶都来源于硅酸盐矿物。沿西北方向，基岩类型有从年轻花岗岩到古老花岗岩多种，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 呈现从 0.711 到 0.740 的变化。

2、高钙组合（Ca：20±10ppm）

根据在表 6.6 的位置可分为三个亚组合：①顶部 Sr/Ca 高、$^{87}Sr/^{86}Sr$ 低的亚组合：包括 Nass 河（15）、Skeend 河（14）和 Stikine 河（17），水体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 大约为 0.705。这一地区碳酸盐比较贫乏，而以碎屑岩和火山岩较为富集，如 Skeend 河其新生代基底由 52%的砂岩和页岩、29%的火山岩和 17%的侵入岩组成。②底部 Sr/Ca 值极低亚组合。水体 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.715±0.005，包括加拿大 Ontario 和 Manitoba 地区北部的一些河流。这些河流中的锶及

同位素部分来自硅酸盐矿物，部分来自碳酸盐矿物的溶解。③中部亚组合。包括了加拿大最主要的一些河流，它控制着加拿大水体的平均 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值。Wadleigh 等人认为，这些地区碳酸盐矿物对 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的贡献要大于硅酸盐矿物，两者的比例为 4：1。

尽管不同地区河、湖水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值呈现一定的差异性，但就总体来说，河、湖水的平均 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值要高于同时代海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值。Wadleigh 等对加拿大 39 条河流的统计结果表明，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 加权平均值为 0.7111，这与 Brass（1976）对诸如巴西亚马逊河和美国密西西比河这样大的河流的测试结果是相似的，他们认为 0.7111 这个值比较接近并代表了现代全球河流水体 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的平均值，显然该值大于现代全球海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值（0.7092）。

6.2.6.4 应用

由于稳定锶同位素分析是一项比较新的技术，用于古湖泊学研究的实例还较少。但在一个海陆互层地层的层序中，利用 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的变化来识别“海”和“陆”的变迁，还是具有重要意义的。例如在探索我国东部第三纪含油盆地中究竟有没有“海侵层”，以及根据湖相沉积物的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 变化，恢复古湖泊流域的气候变化等方面。

McCulloch et al.（1989）对取自澳大利亚卡奔塔利亚湾两个柱状沉积物样品中的介形虫（主要为 *Cyprideis* 和 *Iyocypris*）进行了锶同位素组分分析，结果如表 6.7 所示。据此恢复了卡奔塔利亚湾 40000 年以来的古环境变迁：

1、40000～35000 年（215～189cm）：除了一个被认为是上覆沉积掉下的样品之外（Δ Sr＝14.5），其余样品的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.70955 到 0.70968（Δ Sr＝6.1～7.9）。该时期本地基本上为湖相环境，Δ Sr 较低；或者这一时期可能为海平面较高，海水超过阿拉弗拉海槛进入湖盆引起；或者是来自新几内亚的 Fly 河携带较低 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的水注入引起。

表 6.7 卡奔塔利湾柱状样品中介形虫壳体的锶同位素组成（McCulloch，1989）

2、35000～13000 年（140～56cm）：介形虫壳体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.71017 到 0.71039，Δ Sr＝12.2～18.0，该时期为一典型的湖相环境。

3、12000～7000 年（25~2cm）：介形虫壳体的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.70918 到 0.70961，Δ Sr＝0.8－7.0。这一范围的低值与现代海水相似，而高值都与湖相介形虫值相近，沉积记录表明该时期本地从湖相环境开始向海洋环境转变。

4、800 年（2.0cm）：$^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.70910 到 0.70911，△Sr＝-0.1 到-0.3，这一值与现代海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值差别微小，指示了典型的海相环境。

成鑫荣等（1993）[1]对山东济阳坳陷渐新世地层沙一段钙质页岩中的钙质超微化石进行了锶同位素组分分析，结果表明，钙质超微化石样品的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.711 左右，该值与现代河水中的锶同位素比值（0.7111）极为相近，而与同时期海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值（0.7076～0.7084）不同。据此认为该地区钙质超微化石的存在不反映海相环境，它与海水的侵入无关，只与水体的化学成份关系密切。

在一定条件下，根据湖相沉积物的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 变化也可以研究古气候的变化。如在上面提到的 McCulloch 对卡奔塔利亚湾的研究成果中，从 140cm 到 56cm 层段，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值虽然

[1] 成鑫荣、刘传联. 1993. 济阳坳陷沙一段钙质超微化石锶同位素分析及其地质意义. 复式油气田，4：1

都比较高，达到 0.71034 和 0. 71039，△ Sr＝17.2～18.0，这一变化反映该时期陆源注入水的锶同位素组分增加。造成这种结果的原因可能是注入水来源于澳大利亚北部具有较高 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的基岩地区，而不是来源于低 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的新几内亚年轻基岩地区。但又没有明显的证据证明这一时期有河流注入到卡奔塔利亚湖，于是 McCulloch 等人认为在大约 13000 年前，季风雨量格局南移，造成卡奔塔利亚湖盆和澳大利亚北部地区雨量增加，对具有较高 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的基岩冲刷作用增强，当具有高 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的地表径流进入湖泊水体时，引起湖相介形虫壳体 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的增加。

此外，磷灰石质的鱼牙和鱼骨中 Sr 的含量极高，可达 2000ppm（Staudigel et al，1985），同时它们不易受成岩作用影响。因此，在碳酸盐发生成岩作用或无碳酸盐的情况下（如红色泥岩中），可以利用广泛存在的鱼骨化石作 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 分析，进行地层和古环境研究（Staudigel et al，1985）。

这里需要特别指出的是，由于湖泊是个极其复杂的系统，因此，在应用稳定同位素方法开展古湖泊研究时，必须注意下列两个问题：

第一，分析结果的多解性。对于某个湖泊，其降雨量、蒸发量、湖水温度、生物生产力、注入水和外流水的化学性质和同位素组分、地下水的流入和流失、基底岩石的类型等都会影响湖水的同位素组分，从而影响湖相碳酸盐物质的同位素组分。也就是说，湖相碳酸盐物质的同位素组分是个多变量函数。这样，当我们利用湖相碳酸盐物质的同位素组分恢复古湖泊环境特征时，必须考虑分析结果的多解性。当然也不可否认，在不同的情况下，影响湖相碳酸盐物质同位素分馏的主导因素是不同的。所以，要结合沉积学、古生物学和其它地球化学方法来进行综合解释。例如，Chivas et al.（1992）用湖相碳酸盐物质稳定同位素和痕量元素的联合测定方法来进行古湖泊学研究，该方法可以在某一碳酸盐样品上同时进行稳定同位素和痕量元素分析，所需介形虫壳瓣的重量可以小到 30μg。对于一个简单、封闭的盆地，介形虫的 Sr/Ca 是湖水化学成分的函数（条件：湖泊稳定、溶液成份简单时，即为盐度的函数）；介形虫的 Mg/Ca 是温度和湖水成分（或盐度）的函数；而介形虫的 $\delta^{18}O$ 主要是蒸发/降雨（即盐度）的函数，温度是次要的。综合考虑 Sr/Ca，Mg/Ca 和 $\delta^{18}O$ 三个参数值，就能有助于对简单湖泊系统的解释。

第二，成岩作用影响。如前所述，在水－沉积物界面以下几米，成岩作用对孔隙水的 $\delta^{18}O$ 值影响不大，但其间发生的微生物降解作用对成岩碳酸盐矿物的 $\delta^{18}O$ 值有重要影响。随着埋深的加大，压实与成岩作用增强，碳酸盐物质可以发生重结晶或次生加大现象，同位素组分容易发生分馏作用，以致改变沉积时期原生的同位素值。所以，在应用湖相碳酸盐物质稳定同位素作环境判别时，要首先区别出是原生碳酸盐还是成岩碳酸盐矿物。

6.3 有机地球化学

6.3.1 有机碳

湖泊沉积物中总有机碳（TOC）浓度是常规描述沉积物中有机质丰度的最基本参数，可以用来判识湖泊环境。沉积物 TOC 含量代表沉积过程中没有被矿化分解的那部分有机质中的碳总量。总有机碳含量受到初始生产力以及保存状况的影响。它既可以反映沉积物中有机质输入的多少，又可以反映沉积环境对有机质的保存能力。因此，TOC 含量受制于包括不同来源的有机质，运移路径，沉积过程以及保存能力。湖泊沉积物有机质的主要来源是植物碎片（只有百分之几的有机质来自动物），依来源又分内生和陆源两部分。内源有机质是湖

泊本身水生生物所产生的有机质，主要贡献者为水生植物，其丰度受气温、降水、湖泊化学成分与地质背景、地温等因素的影响。碱性湖泊的高 pH 值对碳循环有重要影响，这种水体能储存更多的溶解无机碳，并产生更多的 CO_2，一旦水生生物消耗 CO_2，就迅速有 CO_2 进入水体补充，因此生物量高于其它类型的湖泊（汪品先等，1991）。陆源有机质是湖泊流域范围内经河流或地表径流搬运入湖的有机成分（包括流域内的植物），一般湖盆周围植被繁盛或地表径流加强，沉积物中陆源有机质的数量将增加。

总有机碳浓度被表示成总量百分比时，会受到其他的沉积物成分的影响(Meyers, 2003)。当沉积物中碎屑组分增多时，总有机碳浓度得到稀释其百分含量降低；而去除碳酸盐矿物时又会浓缩总有机碳浓度(Dean, 1999)。沉积物粒度也会影响总有机碳浓度，颗粒变细则总有机碳浓度增加(Thompson, 1978)。通常在湖泊深水区由于沉积以细颗粒物质为主往往使总有机碳浓度高于沿岸带快速沉积的粗颗粒沉积物。而有机质的堆积速率在评估有机质的输移、保存时常比总有机碳浓度更有效，因此，有机质输移到沉积物中的速率对古湖沼学研究特别有价值(Meyers, 1999)。通过准确的沉积年代测定，可以计算出陆源和湖泊内生的有机质堆积速率(Sifeddine, 1996)。 古环境的变化也可以从初始生产力记录的变化来推断，但有机质埋藏后的成岩作用会减少沉积时的有机质堆积速率。若沉积物空隙水中含氧，则埋藏后的成岩作用会使得有机质持续减少，直到埋藏条件至无氧环境中。例如，Hodell 等比较了安大略湖同一位置六年前后采集的柱子中有机质的含量，发现生物作用使得过去六年间有机质含量减少了 20% (Hodell, 1998)。对 Michigan 湖的研究也证实，在湖区南部沉积物中仅有 6％的有机碳被保存在水深 100m 以下的沉积物中 (Meyers, 1993)，其中近 85%的源碳在离开湖面温水层之前已被氧化(即恒温层之上水层)。在湖泊最浅层，有机质应具有较短的沉降时间，在水层中氧化作用暴露的时闻也较短 所以浅水湖沉积物中有机质丰度通常比 Laurention Great 等深水湖中所发现的有机质丰度高。当有机质沉降到达湖底，常常还持续遭受氧化和破坏。深水中沉积的有机质再次被悬浮是经常的，其结果，有机质因再悬浮和又一次暴露于水层中被氧化破坏。其悬浮量在大型完全混合的湖泊要比小型湖大。此外在沉积物表面因生物扰动作用(即生物混合作用)也会使暴露的有机质被氧化；底栖动物群的觅食也是导致有机质降低的因素之一。

6.3.2 生物标志化合物

目前研究已经证实，地质体中有机质的丰度和组成，特别是生物标志化合物（或分子标志物）的组成均与原始生物的种属和区域气候变化密切相关。生物体死亡埋藏后有机质的演化又受控于沉积成岩环境，如盐度、氧化还原条件、pH 值、黏土矿物的催化作用等。有机分子化合物在地质体中发生一系列化学变化，包括氧化、还原、芳构化.、异构化、裂解、缩合以及发生于化合物官能团上的许多反应，这些化学反应的速率、反应产物的结构和演化模式取决于上述控制条件。因此，可以应用生物标志化合物的分布特征、结构演化模式及其参数变化判识地质体中有机质的成熟度、生物输入源和沉积古环境等。有机化合物种类众多，分子结构精细，其中亦包含着丰富而形式多样的与古植被、古生态、古气候和古环境有关的信息，因而在环境研究中分子有机地球化学也有广阔的应用前景。应用生物标志物判识生物的输入源、沉积环境演化以及沉积记录中的历史事件等已在国内外广泛开展。在湖泊沉积研究中，应用较多的生物标志物包括正构烷烃、支链烷烃、脂肪酸、脂肪醇、长链烷酮等；研究的内容主要涉及生物标志物的种类、含量、相对丰度以及总有机碳和单体碳、氢等稳定同位素组成特征(Cranwell et al.，1987:Bourbonniere et al.，1996: 谢树成等，2003; 李玉梅等，2000; Person et al.，2001; Saehse，2006)等。

6.3.2.1 生物标志化合物与古生物输入

植物类脂物与细菌、藻类的类脂物在组成和分布特征上有明显的差异，可以反映在正烷烃、脂肪酸，酮、醇、醛以及甾、萜类等分子级标志物差异上，甚至包括分子的精细结构变化和官能团的变化，碳－碳键的不饱和程度以及所含杂原子的变化等方面。例如，正烷烃与脂肪酸的长链部分主要来自高等植物，而短链部分主要来源于细菌和藻类，它们的相对含量即可反映古生物的输入和古生态特征；又如，研究木质素的氧化降解产物，如芳香醛、酮、酸类的分布与结构，可以鉴别木质素与非木质素，被子植物与裸子植物的输入，从而提供古植被信息。

在沉积物有机质中已检测出的类异戊二烯烷烃化合物分布十分广泛，包括了所有按照生物组分已知的主要类型，特别是各种各样的无环类异戊二烯烷烃、甾类和萜类化合物。沉积物中检出的甾类和萜类有的具有直接从生物继承而来未曾变化的结构，另有一些则经历了成岩变化，但仍然保留其结构或立体化学的主要特征，可据此确定它们的生物来源。某些生物标志化合物具有较狭隘的生物产出，或只来自某些特定的生物，是特定生物输入沉积物的标志物。例如，甲藻甾醇、甲藻甾酮及其甾烯衍生物是甲藻输入沉积物的标志物。另有一些化合物则产出较为广泛，可能指示某种广义的生物输入，如高等植物、菌、藻类等。在低热流的沉积环境中，甾、萜类脂可以保存长达十几亿年，说明分子信息可以在长期地质历史中幸存下来而成为古生物输入和古气候、古环境研究的重要标志。最重要的甾、萜类化合物如下：

（1）无环类异戊二烯化合物

无环类异戊二烯化合物包括广泛分布于现代沉积物中的规则无环类异戊二烯烷烃、醇和酸。例如，具有泛指意义的 2、6、10-三甲基十二烷，2、6、10-三甲基十三烷，植醇、植酸、角鲨烯等；一些来自甲烷菌的 2、6、10、15、19-五甲基二十烷和 2、6、10、14、18-五甲基二十烷以及 3、7、11、15、18、22、26、30-八甲基三十二烷等特殊类型的无环类异戊二烯烷烃化合物。还有一些代表古细菌膜来源的重要化合物，即甘油醇四醚类的降解产物，如双植烷、双环 C_{40} 类异戊二烯烷烃和 13、16-二甲基十八烷。

（2）倍半萜类

大多数常见的倍半萜类化合物主要来源于高等植物，如来自针叶植物的花侧柏烯、雪松烯、雪松烷和桉叶油烷等。

（3）二萜类

沉积物中检测出的环状二萜类，包括烷烃、烯烃、芳烃、各种不饱和羧酸和芳香羧酸，以及芳香醇，这些化合物主要来源于高等植物的树脂。典型的化合物如脱氢松香酸、山达海松酸、脱氢松香烷、惹烯等。

（4）甾类

地质体中检测出的甾类化合物甚多，包括了烷烃、烯烃、芳烃、醇、酮、酯、酸和醚类化合物。常见的甾类大多来源于水生生物，少数来源于高等植物，还有一些特殊生物输入来源的化合物，即来源于特定水生生物的化合物，例如，来源于甲藻的 4a、23、24 一三甲基-5a(H)胆甾-22 烯-3 酮；来源于硅藻的 3-壬基羟基胆甾-5-烯等。

（5）三萜类

沉积物中分布最广泛而又最丰富的三萜类是藿烷类，包括了烷烃、烯烃、芳烃、醇、酮以及饱和的和不饱和的酸和醛。例如，来自细菌的细菌藿四醇及其衍生物。藿烷类以外的三萜类化合物主要来源于高等植物，例如，具有无羁烷、乌缴烷、奥利烷或蒲公英烷以及羽扇烷结构的各种三萜类化合物。但也有一些其它来源的三萜烷，如伽马蜡烷由四膜虫醇演变生成，来自原生动物。

（6）四萜类

沉积物中检出的最特征的四萜类化合物是类胡萝卜素，例如，β-胡萝卜素具有泛指意义；硅藻黄素来自于硅藻；角黄素来源于浮游动物；螺菌黄素来源于紫色光合菌；玉米黄素来源于细菌等。

6.3.2.2 生物标志化合物与沉积环境

近期研究表明，应用生物标志化合物的分布和特征可以有效地确认古沉积环境，例如，区分海相与陆相成因沉积物的有机质，甚至可进一步细分沉积环境，如淡水湖相和高盐度湖相，海相碳酸盐岩相和三角洲相等。

（1）正烷烃

淡水环境常以高碳数正烷烃为主，主峰主要是 nC_{27} 和 nC_{29}，奇偶优势明显，代表陆源输入特点。淡水－半咸水环境以低碳数为主，个别样品以 nC_{17} 为主，代表丰富的藻类输入。咸水或高盐度水环境正烷烃分布主要在 nC_{18}～nC_{28}，常呈现高碳数范围的偶碳优势分布，主峰碳为 nC_{22}、nC_{24} 和 nC_{28}。这种碳数分布可能与某种细菌输入有关，或代表了膏盐环境，如 nC_{22} 优势，nC_{16}～nC_{24} 分布等。高碳数的偶碳优势则可能代表了某种细菌和藻类，如丛粒藻的输入，也可能是正烷烃前身物在膏盐环境的强还原条件下演化的结果。

（2）无环类异戊二烯烷烃

姥鲛烷(Pr)与植烷(Ph)比值常作为判断原始沉积环境氧化－还原条件及介质盐度的标志。姥鲛烷、植烷主要来源于光合植物基侧链所形成的植醇。植醇在不同的氧化还原条件下可向不同方向转化，在弱氧化弱还原介质条件下，植醇易形成植酸，然后进一步脱羧形成姥鲛烷；在还原偏碱性介质条件下，植醇则经过脱水作用而形成植烷。因此，高的 Pr/Ph 值指示有机质形成于氧化环境，而低的 Pr/Ph 值指示有机质形成于还原环境。淡水环境姥鲛烷/植烷值在 1 左右，个别较低；而半咸水或咸水环境中则往往大于 l。最为特征的是膏盐环境沉积物的姥鲛烷/植烷值异常低，这种异常高的植烷优势和极低的姥鲛烷/植烷值可能分别代表了甲烷成因菌和喜盐细菌的输入，或高盐度和强还原的沉积环境。在膏盐环境沉积物中往往还含有少量 2、6、10、15、9-五甲基二十烷（i C_{25}）和角鲨烷（i C_{30}），前者属于含盐环境甲烷菌的输入，后者属于甲烷成因菌和喜酸喜热菌的输入。

（3）萜类烃

淡水环境中藿烷分布范围较宽，一般在 C_{31}～C_{35}，偶尔有 C_{36} 化合物，升藿烷指数低。淡水或半咸水环境升藿烷分布范围较窄，一般在 C_{31}～C_{33}，升藿烷指数略高。咸水或高盐度水环境升藿烷分布最为特征，主要表现为异常高的升蓍烷指数，这是膏盐环境所特有的，可能与特定的成岩环境，或与某种特殊细菌或蓝绿藻有关(Ten Haven et al，1985；Fu et al，1986,1988)。

在各种环境中部分产出伽玛蜡烷， 但随着湖泊水体盐度增加，伽玛蜡烷的产出更为普遍，含量大大增加。伽玛蜡烷被认为来源于原生动物，也是一种喜盐生物。因此，伽玛蜡烷的大量产出已成为含盐较高环境的特征标志(Ten Haven et al.，1985；Fu et al.，1986,1988)。沈吉等人(1997)在江苏固城湖沉积岩心 12.08～5.55m 检测到较高含量的伽玛蜡烷，结合硅藻推测固城湖在 9.6kaB.P.发生过海侵。

（4）甾类烃

不同盐度湖泊沉积物中规则甾烷的分布和组成差别不甚明显，都以 C_{29} 和 C_{27} 化合物为主，分别代表了高等植物和藻类混合输入。需要指出的是，在三种不同盐度环境中都往往检出 4-甲基甾烷，而 4-甲基甾烷的最高含量主要集中在淡水环境沉积物中，4-甲基甾烷被认为来源于甲藻。研究结果表明，湖泊中甲藻的大量繁殖仅仅局限于淡水环境。4-甲基甾烷的碳数组成三角图表明盐湖环境的 4-甲基甾烷特别富含 C_{29} 和 C_{30} 化合物，而明显不同于其它两

类环境的沉积物，这种组成的不同有可能说明不同盐度环境下繁殖的甲藻种属不相同。

根据所研究的化合物，包括正烷烃、类异戊二烯烷烃、甾烷、萜烷的组成和分布可以提供有关古沉积环境和生物输入的重要信息。表 6.8 列出了各类反映古生物输入和古环境的有关参数及其地球化学意义。

表 6.8 生物标志化合物参数计算与解释(傅家谟等, 1991)

表 6.8　生物标志化合物参数计算与解释

应用上述生物标志化合物的参数可以很好地确认高盐度水或咸水湖相沉积环境，并可区别淡水和淡水－半咸水湖相沉积物。在高盐度水或咸水沉积抽提物中，最主要的生物标志化合物组成特征是极高的植烷优势和高含量的伽马蜡烷及升藿烷的异常分布（升藿烷指数远大于 1）。淡水湖相泥岩与淡水－半咸水相泥岩区别较小，主要表现在淡水沉积物抽提物中显示较明显的陆源高等植物输入标志，如正烷烃主峰为高碳数（C_{27}、C_{29}）化合物，高碳数正烷烃分布的奇碳优势和 C_{29} 甾烷优势等。淡水沉积物与沼泽相沉积物在空间和纵向地层上过渡，因而常检出有典型陆生高等植物输入的标志化合物。

值得注意的是，类脂化合物在沉降到湖底过程中遭受了大量降解变化，仅末被破坏的类脂化合物成为沉积信息的一部分。因此沉积物中类脂化合物成分不同于来源物，明显的例子就是沉积物中链烷酸和链烷醇的相对贡献变得较少。在 Michigan 湖按逐渐加深收集的沉降沉积物中可以看出，物质沉降期间，水生类脂化合物优先降解 (Meyers, 1993)。相反，来源于陆生的有机质在到达湖之前已遭受微生物的再作用。

6.3.2.3 生物标志化合物与古温度

应用于恢复古温度研究最成功的生物标志物的例子就是长链不饱和酮 U_{37}^{k} 指标，最早由 Brassel 等根据 $C_{37:2}$ 和 $C_{37:3}$ 长链不饱和酮建立，用来估算地质历史时期海水表面温度（Brassell et al.，1986）。现在已经证明，长链酮不饱和度与水温反相关，受严格的生物化学作用限制，并且对温度变化极为敏感，同时，U_{37}^{k} 值的变化曲线与深海沉积物中碳酸盐氧同位素变化曲线有良好的对比性，并且 U_{37}^{k} 指标不受深海碳酸盐补偿深度、海水盐度、冰盖以及藻类组合的影响，具有良好的稳定性状。U_{37}^{k} 指标在实际应用中的最大问题是，不同区域需要分别进行温度标定，这主要是考虑到长链不饱和酮的产率可能存在显著的生物地理变异性（Villanueva et al, 2002；Cacho et al.，1999；Ishiwatari et al.，2001；Bac et al.，2003）。近年来，一些学者相继开展了湖泊沉积物中长链烯酮的研究。Cranwell et al.(1985) 发现英国的 3 个淡水湖中存在长链烯酮，Zink et al.(2001)研究了德国、澳大利亚和北美的 27 个淡水湖泊的现代沉积物，以及德国、美国和俄罗斯的 4 个湖泊中的古代沉积物，发现大多数的淡水湖泊中存在长链烯酮。Innes et al.(1998)研究了挪威 Pollen 湖长链烯酮从泻湖演化到淡水湖过程中的分布。Li et al.(1996)发现青海湖(淡水－咸水湖)中存在长链烯酮。盛国英等人(1998)报道了碱性碳酸盐型咸水湖和盐湖沉积物中分布有长链烯酮，其组成和分布与海洋沉积物中的具有相似性，推测原始生物可能是金藻源。尽管长链不饱和脂肪酮在湖泊也有检出，但相对于海洋来说，分布很局限，且母质来源尚未清楚确定，利用该类化合物重建湖

泊古温度的工作仍然比较稀少。Zink 等根据世界范围内 27 个不同类型湖泊沉积有机质中的长链不饱和酮，初步建立了湖泊中长链不饱和酮的分布和湖泊水温之间的关系，为定量化重建湖泊古水体温度奠定了基础（Zink et al., 2001）。Li 等人提出经过校正的U_{37}^{k}计算结果也适用于青海湖湖泊水体古温度的重建，同时指出，除温度外，长链不饱和酮的不饱和类型还可能受到生物来源、盐度等诸多不确定因素变化的影响（Li et al., 1996）。孙青等(2004)在我国内蒙古、新疆和青海的 9 个硫酸盐型盐湖表层沉积物中检测出长链烯酮，并发现咸水湖和淡水湖中长链不饱和烯酮与湖区年平均温度相关性最好，可能会成为利用湖泊沉积物重建古温度的重要替代指标。

与海洋沉积物相比，要从湖泊沉积有机质中定量提取古温度信息是一件十分困难的事，如何寻找有效的替代指标来定量反演这些地区古温度，一直是第四纪地质的地球化学家们孜孜以求的目标。其中，Kawamura and Ishiwatari 通过对日本琵琶湖上部 20 m 岩芯中脂肪酸的来源及其生物化学作用研究，发现 C18:2/C18:0 值与剖面孢粉分布存在一定对应关系，提出脂肪酸的不饱和度与温度有关，比较适合于湖泊古温度的定性恢复（Kawamura, 1981）。

6.3.2.4 生物标志化合物与富营养化

湖泊沉积物中有机质来源可以是以细菌、蓝藻为代表的低等植物；也可以是浅水地带的挺水、沉水微管束植物以及陆生高等植物。不同的生物体中正构烷烃的分布特征不同。房吉敦等(2009)依据滇池沉积物中有机质的总体特征，将该湖泊沉积岩芯划分为三段和对应的三个环境演化阶段，其中上段(0～20 cm)较好地记录了滇池湖泊富营养化过程，该段可溶有机质组成的定量分析结果表明：正构烷烃组分具有较强的稳定性，反映出滇池沉积有机质以菌藻类来源为主。沉积柱下部陆源高等植物的输入有相对增加的趋势；中部挺水、沉水和漂浮等大型内源植物的输入相对增加，从下往上草本植物的相对贡献增加。其次，由下往上，脂肪醇组分从主要反映为有机质中陆源输入的部分，以具强烈偶碳优势的高碳数脂肪醇为主，渐变为脂肪酸组分揭示出可溶有机质中以浮游植物贡献为主，局部层段存在相对较强的细菌改造作用。作者认为，湖泊生物标志化合物记录了滇池从贫营养化的湖泊逐步演变成富营养化湖泊的过程，特别是最近几十年，滇池内源有机物和陆源有机物的输入都呈现快速增长的趋势，结合同位素组成的特征研究，表明滇池已进入了重富营养化阶段。

姚书春等人（2004）通过对巢湖沉积钻孔的柱状样品有机碳、总氮变化特征以及饱和烃的碳数分布类型的研究，追溯了该水域富营养化的发展变化划分为三个阶段。

阶段一，孔深 25～16 cm 相当于 1898 年到 1946 年。作为营养盐氮的含量一直比较低，同时湖泊沉积物的总有机碳含量也比较低。碳氮比和 TAR_{HC} 表明湖泊沉积有机质是藻类和陆生高等植物来源并重。饱和烃的 C_{25}/C_{29} 为 0.51，0.34，说明此阶段内大型水生植物与陆生高等植物相比相对较少。

阶段二，孔深 l6～9 cm 相当于 1946 年到 1972 年。粒度从最粗逐渐变细，经过计算发现该阶段为全剖面中沉积通量最大段，说明该时段水土流失比较严重。从粒度和 TAR_{HC} 这两个指标来看，这一阶段湖泊沉积物中的有机质以陆源有机质占主要地位。但碳氮比波动剧烈，出现剖面中最大峰值和谷值，表明这一阶段有机质以陆源为主和以藻类来源为主交替变化。

阶段三，孔深 9～0 cm 相当于 1972 年到 2002 年。巢湖上个世纪 70 年代以来存在富营养化加剧的趋势。总氮和总有机碳在 19 世纪末到 20 世纪 70 年代初之间基本维持在一个相对较低且比较稳定的范围内。但自 1972 年以后，总氮和总有机碳呈明显的增大的趋势，分别增加了 2.5、2.9 倍。20 世纪 70 年代以来 TOC/TN 比值在整个剖面中处于比较低的水平，

平均为 7.0；正构烷烃的主峰为 C_{17}, TAR_{HC} 出现了剖面中最低值 0.57，表明这段时间内藻类和细菌是湖泊沉积物中有机质的主要来源（图 6.51）。

图 6.51 巢湖沉积物钻孔中多指标垂直分布

图 6.51 巢湖沉积物钻孔中多指标垂直分布

6.3.3 色　素

植物残体消失后，它们产生的某些色素还将长期存在，如叶绿素类（Chlorophylls）与胡萝卜素（Carotenoids），它们不溶于水且不能透过细胞膜，因此能保存在湖泊沉积物中。不同植物具有不同的色素组合类型，因此根据湖泊沉积物中色素的含量和种类可恢复湖泊的初级生产力，了解历史时期湖泊营养状况，进行古生态及湖泊学研究。湖泊初级生产力与其光照，温度和营养盐含量等环境因素有关，并受到当时气候的影响。因此可通过分析湖泊沉积物色素含量，结合沉积速率的分析结果，揭示湖泊环境演化和历史气候变化等特征。因而色素作为一种有效的环境指标得到广泛应用（韩晓钟，1992; 薛滨等，1995; 马燕等，1996; 张振克等，1998; 吴敬禄等，2002）。

Swain et al.(1985)的工作使得利用分光光度计可以分析沉积物中几种色素：叶绿素及其衍生物(CD)、总胡萝卜素(TC)、蓝藻叶黄素（Myx）、颤藻黄素(Osc)，以及 CD/TC 比值、Osc/Myx 的比值和未分解的叶绿素即保存指数(NC) (Swain, 1985)。随着新技术、新方法的不断应用，特别是自 1995 年以来，利用新开发的高效液相色谱（HPLC）分析方法使沉积色素的研究程度更为深刻。

6.3.3.1 沉积色素应用于湖泊生产力的研究

Gorham 和 Sanger 对明尼苏达州的湖泊和英国的湖泊研究发现，水华严重的明尼苏达州的湖泊中其沉积色素的量也高于生物量较低的英国湖泊(Gorham, 1967)。Leavitt 的研究表明：湖泊沉积物中普遍存在的 β-胡萝卜素和脱镁叶绿素 a 与湖泊中的总生物数量相关(r=0.56～0.65)，而叶黄素+玉米素和脱镁叶绿酸 b 与绿藻门的生物数量相关(r=0.53～0.55) (Leavitt, 1993)。可见沉积色素的增加一般可指示为浮游植物生物量的增加。Zullig 也指出，对于确定湖泊古生产力，沉积物中的叶绿素及其衍生物可能是比有机碳更为敏感的指标（Zullig, 1981）。

杨明等人根据色素在沉积岩芯的变化特征将东湖环境的演化分为四个阶段：

第一阶段为孔深 30～22cm 段, 时间约为 1900～1927 年。在此阶段各色素含量总体水平较低,东湖在这个时期生物生产力水平较低, 沉积物有机质来源以内源为主, 蓝藻植物群多样性丰富,水体较深,湖泊处于贫营养状态。

第二阶段为孔深 22～15cm ,时间跨度约为 1927～1950 年,在此阶段各种色素含量均有所上升, CD/TC 呈下降趋势；Osc/Myx 也下降，显示该时期湖泊初级生产力开始升高, 外源有机质贡献开始增大, 水体营养水平开始增加。

第三阶段为孔深 15～4cm ,持续时间约为 1950～1988 年,该阶段各色素水平在显著快速上升后,维持在相当高的水平。CD/TC 处于峰值,而 Osc/Myx 则处于下降趋势,说明该时期湖泊初级生产力高,沉积物有机质以内源为主,水体发生富营养化,其原因可能与 1957 年建设武丰闸后,东湖与长江完全隔绝,成为封闭的水体,以及解放后,东湖周边地区工业的快速发展和

人口的大量迁入等因素有关。

第四阶段为孔深 4～0 cm ，时间约为 1988～2003 年，在此阶段,各色素指标变化不一，其中 CD 和 TC 较高，说明湖泊生产力稳定在较高水平；Osc 和 Myx 均呈下降趋势,说明湖泊水体富营养化程度有所缓解，但仍维持在相当高的水平(杨明等，2005)。

6.3.3.2 沉积色素应用于环境事件的研究

南四湖位于黄河下游鲁西南，为南阳、独山、昭阳和微山四个相互联贯的湖泊总称。湖泊总面积 1097.6 km^2,是华北地区最大的淡水湖泊。长期以来，南四湖的成湖时代一直是个有争议的问题，由于湖底沉积物为黄河泛滥物质，因而难以根据底质的沉积相特征获取成湖时代。目前多数人根据史料记载，认为南四湖形成于距今八、九百年。另一些人则根据湖面波动的沉积记录，认为南四湖形成于距今二千年。沈吉(1997)等利用美制活塞型采样器在南四湖东北（独山湖）及西南（微山湖）分别采取了 120cm 沉积柱状岩芯，开展沉积环境指标分析，研究过程中发现，沉积岩芯中色素的指标在 2450 aBP 以前均为零值，进一步开展的有机碳、氮比值及有机碳同位素分析表明，2450 aBP 开始，沉积位置有机质物源有较大变化，因此推测南四湖形成于 2450 aBP(图 6.52, 6.53)

。

图6.52 微山湖剖面色素及有机碳同位素分布

图6.52 微山湖剖面色素及有机碳同位素分布

图6.53 独山湖剖面色素，C/N及有机碳同位素分布

图6.53 独山湖剖面色素，C/N及有机碳同位素分布

若尔盖盆地位于川西北，是伴随青藏高原隆起而形成的断陷盆地。地势南高北低起伏较小，现代黄河从西部流人盆地蜿蜒曲折，在接纳源于东南部山区的白河、黑河后折向西北，从玛曲县流出盆地进人峡谷区。研究峡谷区即为古黄河袭夺区，袭夺前的若尔盖盆地曾长期维持湖泊环境。1992年在若尔盖县黑河牧场西南约3km的黑河南岸施工RH孔，地处古湖泊凹陷中心附近。据^{14}C测年和磁极性测试，建立了该孔较精确的年代序列。沉积物经多项环境代用标志分析测试，在井深，^{14}C年代（37630±1070）aBP处，获得该孔黄河切穿若尔盖古湖的沉积学证据（王云飞等，1995）。沉积物中叶绿素及其衍生物、总类胡罗卜素在12.4m显示的突变，也是辅助证明此深度上、下区域环境有重大变化重要依据(图6.54)。

图 6.54 若尔盖古湖钻孔沉积物的环境代用标志的垂向变化

图 6.54 若尔盖古湖钻孔沉积物的环境代用标志的垂向变化

现在，国际上研究古色素学不只局限于上述 7 项指标，而是更为精确地具体到更多种色素指标，成为古湖沼环境重建的重要手段之一。但目前沉积色素的研究还存在一些不足，首先研究仅限于定性地分析，还没有找到利用沉积色素来定量地重建古生产力、古生态环境的较为成熟的方法。其次，不同的沉积色素来源不同，在沉积过程中受不同物理、化学、生物条件的影响，其降解程度也不同，即以往的研究工作主要利用直接测得的沉积色素数据来恢复古生态环境，忽略了色素在沉积过程中的变化，因此影响研究的精度和质量。以上问题有待于今后工作的改进和克服。

参 考 文 献

陈骏，季峻峰，仇纲等, 1997．陕西洛川黄土化学风化程度的地球化学研究．中国科学(D 辑)，27(6): 53l-536.

陈克造，I M Bowler, K Kelt, 1990. 四万年来青藏高原的气候变迁. 第四纪研究，1: 21-31.

房吉敦, 吴丰昌, 熊永强等, 2009. 滇池湖泊沉积物中游离类脂物的有机地球化学特征. 地球化学，38(1): 96-104.

福尔 G., 1977. 同位素地质学原理. 潘曙兰等译. 北京: 科学出版社.

傅家谟, 盛国英, 许家友等, 1991. 应用生物标志化合物参数判识古沉积环境. 地球化学，(1): 1-12.

韩晓钟, 1992. 青海湖沉积物的色素含量及其环境意义. 见刘东生: 黄土 ·第四纪地质 ·全球变化 第三集. 北京: 科学出版社. 116-121.

金章东，王苏民，沈吉等, 2001. 内陆湖泊流域的化学风化及气候变化——以内蒙古岱海为例. 地质论评，47(1): 42-46.

李长江，麻土华，朱兴盛等, 1999. 分形布朗运动与地球化学测量——地壳中元素含量空间分布的定量表征．地质论评，45(1): 76-84.

李玉梅，陈践发，罗健等, 2000. 植物中单体烷烃碳同位素组成与其生长环境的关系. 地质学报, 74(3): 273-278.

刘恩峰，沈吉，朱育新，夏威岚，朱广伟，2004. 太湖表层沉积物重金属元素的来源分析。湖泊科学，16（2）：113-119.

马燕, 王苏民, 1996. 硅藻与色素在古环境演化研究中的意义——以固城湖为例. 湖泊科学, 8(1): 16-26.

沈吉，王苏民，刘松玉等, 1997. 固城湖 9.6kaB.P.发生的一次海侵记录. 科学通报, 42(13): 1412-1414.

沈吉, 王苏民, Matsumoto R.等, 2000. 内蒙古岱海古盐度定量复原初探. 科学通报, 45(17): 1885-1889.

沈渭洲，黄耀生, 1987. 稳定同位素地质. 北京：原子能出版社.

盛国英，蔡克勤，阳学贤, 1998. 合同察汗淖（碱）湖沉积物中长链不饱和酮及其古气候意义. 科学通报, 43(10): 1090-1093.

史基安，郭雪莲，王琪等, 2003. 青海湖 QH 1 孔晚全新世沉积物稀土元素地球化学与气候环境关系探讨. 湖泊科学，15(1): 28-34.

孙青, 储国强, 李圣强等, 2004. 碳酸盐型盐湖中的长链烯酮及古环境意义. 科学通报, 49(17): 1789-1792.

汪品先, 刘传联, 陈嘉树, 1991. 古湖泊译文集. 北京: 海洋出版社.

汪品先, 刘传联, 1993. 含油盆地古湖泊学研究方法. 北京: 海洋出版社.

王云飞，王苏民，薛 滨等，1995. 黄河袭夺若尔盖古湖时代的沉积学依据. 科学通报，40（8）：723－725

吴敬禄, 王苏民, 1996. 太湖沉积物碳氮同位素组成特征与环境意义. 海洋地质与第四纪地质，2: 103-109.

吴敬禄，蒋雪中，夏威岚, 2002. 云南程海近 500 年来湖泊初始生产力的演化. 海洋地质与第四纪地质, 22(2): 95-98.

吴敬禄，林琳，刘建军等, 2005. 太湖沉积物碳氮同位素组成特征与环境意义. 海洋地质与第四纪地质，25: 25-30.

吴乃琴，吕厚远，聂高众等, 1992. C3、C4 植物及其硅酸体研究的古生态意义. 第四纪研究，3: 241-251

吴艳宏，蒋雪中，刘恩峰等, 2008. 太湖流域东氿、西氿近百年汞的富集特征. 中国科学(D)，38(4): 401-528.

吴艳宏，王苏民, 2006. 龙感湖沉积物中人类活动导致的营养盐累积通量估算. 第四纪研究，26(5): 843-848.

谢树成，梁斌，郭建秋等, 2003. 生物标志化合物与相关的全球变化. 第四纪研究 23(5): 521-528.

薛滨, 潘红玺, 1995. 15 万年来 RH 孔沉积的古色素及其环境演化. 见: 青藏高原形成演化、环境变迁与生态系统研究, 学术论文年刊. 北京: 科学出版社. 161-167.

杨明，邱海鸥，汤志勇等, 2005. 东湖沉积物中色素的环境意义研究. 环境科学与技术, 28(3): 48-50.

姚书春, 李世杰, 2004. 巢湖富营养化过程的沉积记录. 沉积学报, 22(2): 343-347.

羊向东，沈吉，董旭辉等, 2005. 长江中下游浅水湖泊历史时期营养态演化及湖泊生态响应——以龙感湖和太白湖为例. 中国科学(D), 35(增刊Ⅱ): 45-54.

羊向东，王苏民，张振克等, 2001. 近 0.3ka 来龙感湖流域人类活动的湖泊环境响应. 中国科学(D), 31(12): 1031-1038.

余素华，文启忠，1989．黄土中的稀土和稀有元素．中国黄土地球化学，北京：科学出版杜. 95-11.

余素华，郑洪汉, 1999. 宁夏中卫长流水剖面沉积物中稀土元素及其环境意义. 沉积学报，17(1): 149-155.

张恩楼，沈吉，王苏民等，2004. 近 0.9 ka 来青海湖湖水盐度的定量恢复. 科学通报, 49(7): 697-701.

张虎才，编著，1997. 元素表生地球化学特征及理论基础. 兰州大学出版社, P262.

张振克，吴瑞金，王苏民等, 1998. 近 2600 年内蒙古居延海沉积记录的环境变迁. 湖泊科学, 10(2): 44-51.

郑永飞，陈江峰, 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社.

Abd－Elwahab H. S.，1998．Clay minerals and geochemistry of late quaternary argilaceous sediments in Kom Ombo area，Egypt. Sedimentology of Egypt, 6: 155-169.

Anadón P., Gliozzi E., Mazzini I., 2002. Paleoenvironmental reconstruction of marginal marine environments from combined paleoecological and geochemical analyses on ostracods. Am.Geophys. Union, Monograph. 131: 227–247.

Aubert D., Stille P., Probst A., Gauthier-Lafaye F., Pourcelot L., Del Nero M., 2002. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 3339–3350.

Bac M. G., Buck K. R., Chavez F. P., et al., 2003. Seasonal variation in alkenones bulk suspended POM, plankton and temperature in Monterey Bay, California: implications for carbon cycling and climate assessment. Organic Geochemistry, 34(6): 837-855.

Bellanca A., Calve J. P., Censi P., et al., 1989. Evolution of lacustrine diatomite carbonate cycles of Miocene age, southeastern Spain-Petrology and isotope geochemistry. Journal of Sedimentary Petrology, 59: 45-52.

Binford M.W., 1990. Calculation and uncertainty analysis of ^{210}Pb dates for PIRLA project lake sediment cores. Journal of Paleolimnology, 3(3):253-267.

Botz R., Stoffers P., Faber E., et al., 1988. Isotope geochemistry of carbonate sediments from Lake Kivu (East-Central Africa). Chemical Geology, 69: 299-308.

Bourbonniere R. A., Meyers P. A., 1996. Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800. Environmental Geology, 28: 22-28.

Bowen R., 1991. Isotopes and climates. London: Elsevier Applied Science, 128-131.

Brass G. W., 1976. The variation of marine ^{87}Sr/^{86}Sr ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. Geochim. Cosmochim. Ada., 40:721-730.

Brassell S. C., Wardroper A. M. K., Thomson I. D., et al., 1986. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. Nature, 290(5808): 693-696.

Brown E. T., L. L. Callonnec & C R. German, 2000. Geochemical cycling of redox-sensitive metals in sediments from Lake Malawi: A diagnostic paleotracer for episodic changes in mixing depth. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(20): 3515-3523.

Bryant C. L., J. G. Farmer, A. B. MacKenzie, A. E. Bailey-Watts & A. Kirika, 1997. Manganese behaviour in the sediments of diverse Scottish freshwater lochs. Limnol. Oceanogr. 42: 918-929.

Burke W. H., Denison R. E., Hetheringto E. A., et al., 1982. Variation of seawater ^{87}Sr/^{86}Sr throughout Phanerozoic time. Geology, 10: 516-519.

Cacho I., Pelejero C., Grimalt J. O., 1999. C_{37} alkenone measurements of sea surface temperature in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). Organic geochemistry, 30(7): 557-566.

Carignan R. & A. Tessier, 1988. The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. Geoch. Cosmoch. Acta 52: 1179-1188.

Carpenter S. R., 2005. Eutrophication of aquatic ecosystem: Bistablity and soil phosphorus. Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), 102(29): 10002-10005.

Carpenter S. R., 2008. Phosphrus control is critical to mitigating eutrophication. Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), 105(32): 11039-11040.

Chen J.，Wang Y.，Chen Y.，et al., 2000．Rband Sr geochemical characterization of the Chinese Loess stratigraphy and its implication for pa]aeomonsoon climate．Acta Geologica Sinca, 74(2): 279-288.

Chen J., An Z., Head J., 1999. Variation of Rb/Sr ratios in the loess–paleosol sequences of central China during the last 130,000 years and their implications for monsoon paleoclimatology. Quat. Res. 51: 215-219.

Chen J., Wang H.T., Lu H.Y., 1996. Behaviors of REE and other trace elements during pedological weathering—evidence from chemical leaching of loess and paleosol from the Luochuan section in central China. Acta. Geol. Sin. 9: 290-302.

Chivas A. R., De Deckker P., Shelley J. M. G., 1986a. Strontium content of ostracods indicates lacustrine paleosalinity. Nature, 316:251-253.

Chivas A. R., De Deckker P., Shelley J. M. S., 1986b. Magnesium content of non-marine ostracod shells: A new palaeo-salinometer and palaeothermometer. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 54: 43-61.

Chivas A. R., Deckker D. P., Shelley J. M. G., 1985. Strontium content of ostra-cods indicates lacustrine paleosalinity. Nature, 316: 251-253.

Chivas A. R., De Deckker P. and Valveey J. M. G., 1983. Magnesium, strontium, and barium partitioning in nonmarine ostracode valves and their use in paleoenvironmental reconstructions——A preliminary study. In Applications of Ostracoda. (ed. R. F. Maddocks) pp. 238–249. 8th International Symposium on Ostracoda. University of Houston, Geosciences, Houston.

Chivas A. R., De Deckker P., Cali J. A., et al., 1993. Coupled stable-isotope and trace-element measurements of lacustrine carbonates as paleoclimatic indicators. *In*: Swart P K, Lohmann K C, McKenzie J A, et al, eds. Climate Change in Continental Isotopic Records. Am. Geophys. Union, Geophysical Monograph, 78: 113-121.

Choudhary P., Routh J., Chakrapani G. J., 2009. An environmental record of changes in sedimentary organic matter from Lake Sattal in Kumaun Himalayas, India. Science of the total environment, 407: 2783-2795.

Clayton R. N., Goldsmith J. R., Karel K. J., Mayeda T. K. and Newton R. C., 1975. Limits on the effect of pressure on isotopic fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta. 39:1197-1201.

Cloern J. E., Canuel E. A., Harris D., 2002. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. Limnology and Oceanography, 47: 713-729.

Coleman S. M., J. A. Peck, E. B. Karabanov, S. J. Carter, J. P. Bradbury, J. W. King & D. F. Williams, 1995. Continental climate response to orbital forcing from biogenic silica records. Nature 378: 769-771.

Compton J.S., White R.A., Smith M., 2003. Rare earth element behaviour in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. Chem. Geol. 201, 239-255.

Cox R., 1995. The influence of sediment recycling and basement comosition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. Gechimica et Cosmochimica Acta, 59: 2919-2940.

Cranwell P. A., Robinson N., Eglinton G., 1985. Esterified lipids of the freshwater dinoflagellatePeridinium lomnickii. Lipids, 20(10): 645-651.

Cranwell P. A., Eglinton G., Robinson N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments II. Organic geochemistry, 11(6): 513-527.

Crusius J., Calvert S., Pedersen T., and Sage D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. Earth Planet. Sci. Lett. 145: 65-78.

Dasch E. J., Biscaye P. E., 1971. Isotopic compostition of strontium in Cretaceous to recent pelagic foraminifera. Earth and Planetary Science Letters, 11: 201-204.

de Baar H. J. W., de Jong J. T. M., Bakker D. C. E., et al., 1995. Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. Nature, 373:412-415.

De Deckker P., Chivas A.R., Shelley J.M.G., 1999. Uptake of Mg and Sr in the euryhaline ostracod Cyprideis determined from in vitro experiments. Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 148: 105-116.

De Deckker P., Forester, R.M., 1988. The use of ostracods to reconstruct continental palaeoenvironmental records. In: De Deckker, P., Colin, J.-P., Peypouquet, J.P. (Eds.), Ostracoda in the Earth Sciences. Elsevier, Amsterdam, pp. 176-199.

Dean W. E., 1999. The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments, Journal of Paleolimnology, 21(4): 375-393.

Degens E. T., 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotope. In: G Eglinton, eds. Organic geochemistry. Berlin: Springer Verlag, 304-329.

Dickman M. D., Pu P. M., Zheng S. C., 2001. Some consequences of hypereutrophication and wind-induced mixing for the limnology of Lake Tai in eastern China. Verh Int Verein Limnol, 27: 3669-3673.

Dodd J. R., Stanto R. J., 1981. Paleoecology, concepts and applications. New York: Wiley Interscience, 1-559.

Drummond C. N., Wilkinson B. H., Lohmann K. C., et al., 1993. Effect of regional topography and hydrology on the lacustrine isotopic record of late Miocene paleoclimate in the southern Rocky Mountains. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 101: 67-79.

Ehleringer J. R., 1979. General known to possess the Crassulacean acid metabolism(CAM) pathway. Hort Science, 14: 217-222.

Eicher U., Siegenthaler U., 1976. Palynological and oxygen isotope investigations on Late-Glacial sediment cores from Swiss Lakes. Boreas, 5: 109-117.

Elderfield H., 1986. Strontium isotope stratigraphy. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 57: 71-90.

Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R., 1990. The rareearth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. Geochim. Cosmochim. Acta 54: 971-991.

Engstorm D.R. and H. E. Wright, 1984. Chemical stratigraphy of lake sediments as a record of environmental change. In: Haworth E. Y. and J. W. G. Lund (eds), Lake sediments and environmental history. University of Minnesota Press, Minneapolis. p. 11-68.

Engstrom D. R., Nelson S. R., 1991. Paleosalinity from trance metals in fossil ostracodes compared with observational records at Devil Lake, North Dakota, USA. Palaeogeogr Palaeoclimatal Palaeoecol, 83: 295-312.

Evans, H. E., P. J. Dillon & L. A. Molot, 1997. The use of mass balance investigations in the study of the biogeochemical cycle of sulfur. Hydrological Processes 11: 765-782.

Fan C. X., Zhang L. & Qu T. C., 2001. Lake sedimentation resuspension and caused phosphate release—a simulation study. J. Environ. Sci, 13: 406-410.

Faure G., Assereto R., Tremba E. L., 1978. Strontium isotope composition of marine carbonates of middle Triassic to early Jurassic age, Lombardic Alps, Italy. Sedimentology, 25: 523-543.

Filippi M. L., Talbot M. R., 2005. The palaeolimnology of northern Lake Malawi over the last 25 ka based upon the elemental and stable isotopic composition of sedimentary organic matter. Quaternary Science Reviews, 24: 1303-1328.

Flower, R. J., A. W. Mackay, N. L. Rose, J. F. Boyle, J. A. Dearing, P. G. Appleby, A. E. Kuzmina & L. Z. Granina, 1995. Sedimentary records of recent environmental change in Lake Baikal, Siberia. The Holocene 5: 323-327.

Fu J. M., Sheng G. Y., Peng P. A., et al., 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China *In*: Leythaeuser D, Rullkotter J, ed. Advances in Organic Geochemistry (1985) 10: 119-126.

Fu J. M., Sheng G. Y., Liu D. H., 1988. Organic geochemical characteristics of major types of terrestrial petroleum source rocks in China In: Lacustrine Source Rocks (eds. Kelts. K., Fleet, A.) 40: 279-289.

Gaiero D. M., Depetris P. J., Probst J. L., et al., 2004. The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. Earth Planet. Sci. Lett. 219: 357-376.

Gast P. W., 1955. Abundance of Sr during geologic time. Bull. geol. Soc. Amer., 66: 1449-1454.

Hedge C E, Wathall F G. 1963. Radiogenic strontium-87 as an index of geologic processes. Science, 140: 1214-1217.

Gerritse R. G., Wallbrink P. J. and Murry A. S., 1998. Accumulation of Phosphorus and heavy metals in the Swan-Canning Estuary, Western Australia. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 47: 165-179.

Godfrey L. V., Mills R., Elderfield H., and Gurvich E., 1994. Lead behaviour at the TAG hydrothermal vent field, 26N, Mid-Atlantic Ridge. Mar. Chem., 46, 237-254.

Goldstein S. J. & Jacobsen S. B., 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. Earth and Planetary Science Letters, 87(3): 249-265.

Golterman H. L., 1988. The calcium- and iron bound phosphate phase diagram. Hydrobiologia, 159: 149-151.

Golterman H., J. Paing, L. Serrano & E. Gomez, 1998. Presence of and phosphate release from polyphosphates and phytate phosphate in lake sediments. Hydrobiologia, 364: 99-104.

Gorham E., Sanger J. E., 1967. Plant pigments in woodland soils. Ecology, 48(2): 306-308.

Heggie D. T. and Lewis T., 1984. Cobalt in porewaters of marine sediments. Nature, 311: 453-455.

Herczeg A. L., Smith A. K., Dighton J. C., 2001. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C:N, $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ in sediments. Applied Geochemistry, 16: 73-84.

Hodell D. A., Schelske C. L., 1998. Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. Limnology and Oceanography, 43(2): 200-214.

Hodson M. E., 2002. Experimental evidence for mobility of Zr and other trace elements in soils. Geochim. Cosmochim., Acta 66: 819-828.

Hoefs J., 1980. Stable Isotopes Geochemistry. Springer-Verlag.

Holmes J. A., 1996. Trace-element and stable-isotope geochemistry of non-marine ostracod shells in Quaternary palaeoenvironmental reconstruction. J. Paleolimnol., 15: 223-235.

Innes H. E., Bishop A. N., FoxEarly P. A., et al., 1998. Early diagenesis of bacteriohopanoids in Recent sediments of Lake Pollen, Norway. Organic Geochemistry, 29(5-7): 1285-1295.

Ishiwatari R., Houtatsu M., Okada H., 2001. Alkenone-sea surface temperature in the Japan Sea over the past 36 kyr: warm temperatures at the last glacial maximum. Organic geochemistry, 32(1): 57-67.

Janaway T. M., Parnell J., 1989. Carbonate production within the Orcadian basin, northern Scotland: A petrographic and geochemical study. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 70(1-3): 89-105.

Jeppesen E., Kristensen P., Jensen J. P., Soendergaard M., Mortensen E., Lauridsen T., 1990. Recovery resilience following a reduction in external phosphorus loading of shallow, eutrophic Danish lakes: duration, regulating factors and methods for overcoming resilience. In: 3. Int. Workshop on ecosystem research in freshwater environment recovery, pp: 26-29.

Johannesson K. H., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J., 2004. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. Chem. Geol., 209: 271-294.

Kawamura K., Ishiwatari R., 1981. Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate. Geochem cosmochim acta, 45(2): 149-155.

Keely J. E., Sandquist D. R., 1992. Carbon: freshwater plants. Plant Cell Environment, 15: 1021-1035.

Kelts K., Hsu K., 1978. Freshwater carbonate sedimentation. *In*: Lerman A ed. Lakes: Physics, Chemistry, Geology: Berlin. Springer, 295-323.

Kelts K., Talbot M. R., 1990. Lacustrine carbonates as geochemical archives of environmental change and biotic-abiotic interactions. In: Tilzer M M, Serruya C, eds. Large Lakes: Ecological Structure and Function. Springer-Verlag, 288-315.

Klinkhammer G. P. and Palmer M. R., 1991. Uranium in the oceans: Where it goes and why. Geochim. Cosmochim. Acta 55: 1799-1806.

Knuttila S., Pietilainen O. P., Kauppi L., 1994. Nutrient balances and phytoplankton dynamics in two agriculturally loaded shallow lakes. Hydrobiologia 275/276: 359-369.

Kuivila K. M., Murray J. W., Devol A. H., et al., 1989. Methane production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53: 409-416.

Land, M., Ohlander, B., Ingri, J., Thunberg, J., 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. Chem. Geol., 160: 121-138.

Leavitt P. R., 1993. A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance. Paleolimnology, 9(2): 109-127.

Lerman, A., 1979. Geochemical processes: Water and sediment environments, Toronto, John Wiley & Sons.

Li Jinggui, Philp R. P., Fan Pu et al., 1996. Long-chain alkenones in Qinghai Lake sediments Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(2): 235-241.

Lister G., 1988. Stable isotopes from lacustrine ostracoda as tracers for contimental palaeoenvironments. In: Colin J P, De Deckker P,

Perpouquet J P, eds. Ostracodas in Earth Sciences. Amsterdam: Elsevier. 201-218.

Lister G.S., 1988. A 15,000-year isotopic record from Lake Zürich of deglaciation and climate change in Switzerland. Quat. Res. 29, 129-141.

Loska K., Wiechula D., 2003. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik reservoir. Chemosphere, 51(8): 723-733.

Mackereth F. J. H., 1966. Some chemical observations on post-glacial lake sediments. Phil. Trans. R. Soc. Lond. B250: 165-213.

Mason B., 1966. Principle of Geochemistry. 3rd ed. New York: Wiley.

McCulloch J. T., De Deckker P., Chivas A. R., 1989. Strontium isotope variations in single ostracod valves from the Gulf of Carpentaria, Australia: a palaeoenvironmental indicator. Geochimica et Cosmochimica Acta, **53**: 1703-1710.

McKenzie J. A., 1982. Carbon-13 cycle in Lake Greifen: A model for restricted ocean basins. *In*: Schlanger S O, Cita M B, eds. Nature and origin of Cretaceous carbon rich faces. London: Academic Press. 197-207.

McKenzie J. A., 1985. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. *In*: Stumm W, ed. Chemical processes in lakes. Wiley, New York, 99-118.

McLennan S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, vol. 21. Mineralogical Society of America, pp. 169-200.

Meyers P. A., Ishiwatari R., 1993. Lacustrine organic geochemistry-An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. Organic Geochemistry, 20(7): 867-900.

Meyers P. A., Lallier-Vergés E., 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quatemary paleoclimates. Journal of Paleolimnology, 21(3): 345-372.

Meyers P. A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. Organic Geochemistry, 34(2): 261-289.

Middelburg J. J., 1989. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. Geochemica et Cosmochemica Acta, 53: 1577-1581.

Morner N. A., Wllin B., 1977. A 10, 000 year temperature record from Gotland, Sweden. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 21: 113-138.

Mortlock R. A. & P. N. Froelich, 1989. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. Deep-Sea Res., 30: 1415-1426.

Muller G., Wagner F., 1978. Holocene carbonate evolution in Lake Balaton (Hungary): a response to climate and impact of Man. Int. Assoc. Sediment. Spec. Publ., 2: 57-81.

Murase J., Sakamoto M., 2000. Horizontal distribution of carbon and nitrogen and their isotopic compositions in the surface sediment of Lake Biwa. Limnology, 1: 177-184.

Nakai N., 1972. Carbon isotopic variation and paleoclimate of sediments from lake Biwa. Proceeding of the Japan Academy, 48: 516-521.

Nesbitt H. W., Wilson R. E., 1992. Recent chemical weathering of basalts. American Journal of Science, 292: 740-777.

Nesbitt H. W., Yong G. M., 1982. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature, 299: 715-717.

Nesbitt H.W., 1979. Mobility and fractionation of REE during weathering of granodiorite. Nature, 279: 206-210.

Neumann T., Stögbauer A., Walpersdorf E., et al., 2002. Stable isotopes in recent sediments of Lake Arendsee, NE Germany: response to eutrophication and remediation measures. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 178: 75-90.

Norrish K., Rosser H., 1983. Mineral phosphate. In Soils: an Australian Viewpoint. CSIRO/Academic Press, Melbourne, Victoria, PP: 335-361.

Oana S., Deevey E. S., 1960. Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. Amer. Jour. Sci., 258A: 253-272.

Oldenburg T. B. P., Rullkötter J., Böttcher M. E., et al., 2000. Molecular matter in recent and sub-recent sediments from the Dead Sea. Organic Geochemistry, 31(4): 251-265.

Oluyedun O. A., S. O. Ajayi & G. W. van Loon, 1991. Methods for fractionation of organic phosphorus in sediments. Sci. Total Envir., 106: 243-252.

O'Neil J. R., Clayton R. N. and Mayeda T. K., 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. J. Chem. Phys. 51:5547-5558.

Palacios-Fest, M. R., Cohen, A. S., Anadón P., 1994. Use of ostracodes as paleoenvironmental tools in the interpretation of ancient lacustrine records. Rev. Esp. Paleontol., 9: 145-164.

Pardo P., J. F. López-Sánchez, G. Rauret, V. Ruban, H. Muntau & P. Quevauviller, 1999. Study of the stability of extractable phosphate content in a candidate reference material using a modified Williams extraction procedure. Analyst, 124: 407–41.

Pearson A., McNichol A. P., Benitez-Nelson B. C., et al., 2001. Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment: a case study using compound-specific $\Delta^{14}C$ analysis. Geochimica et cosmochimica acta, 65(18): 3123-3137.

Peterman Z. E., Hedge C. E., Toutelot H. A., 1970. Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. Geochi. Cosmochim. Acta., 34: 105-120.

Renberg I., 1985. Influence of acidification on the sediment chemistry of Lake Gårdsjön, SW Sweden.Ecol. Bull., 37: 246-250.

Rosenthal Y., Lam P., Boyle E. A., and Thomson J., 1995. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility. Earth Planet. Sci. Lett., 132: 99-111.

Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Soto-Jiménez M. and Páez-Osuna F., 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: Geochemical evidence from organic matter and nutrients. Environmental Pollution, 118: 365-377.

Sachse D., Radke J., Gleixner G., 2006. δD values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient-Implications for the sedimentary biomarker record. Organic geochemistry, 37(4): 469-483.

Sarazin G., Gaillard J. F., Philippe L. & Rabouille C., 1995. Organic matter mineralisation in the pore water of a eutrophic lake (Aydat Lake, Puy de Dôme, France). Hydrobiologia, 315, 95-118.

Saurer M, Sigenthaler U. 1995. The climate-carbon isotope relationship in tree rings and the significance of site conditions. Tellus, 47: 320-330.

Schindler D. W., Hecky R. E., Findlay D. L., Stainton M. P., Parker B. R., Paterson M. J., Beaty K. G., Lyng M. & Kasian S. E. M., 2008. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), 105(32): 11254-11258.

Schopt T. J. M., 1980. Paleoceanography. Harvard University Press, 1-341.

Shaw T. J., J. M. Gieskes & R. A. Jahnke, 1990. Early diagenesis in differing environments: the response of transition metals in pore water. Geoch. Cosmoch. Acta., 54: 1233–1246.

Sholkovitz E. R., 1992. Chemical evolution of rare-earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. Earth Planet. Sci. Lett., 114, 77-84.

Schropp, S.J., Windom, H., 1988. A Guide to the Interpretation of Metal Concen-trations in Estuarine Sediments WWW Page: http://www.dep.state.fl.us/water/monitoring/docs/seds/estuarine.pdf.

S.J. Schropp, F.G. Lewis, H.L. Windom, J.D. Ryan, F.D. Calder and L.C. Burney, 1990. Interpretation of metal concentration in estuarine sediments of Florida using aluminium as reference element, Estuaries 13, pp. 227–235.

Siegenthaler U., Eicher U., 1986. Stable oxygen and carbon isotopic analyses. *In*: Berglund B, ed. Handbook of Palaeoeology and Palaeohydrology. New York: J. Wiley & Sons., 407-422.

Sifeddine A., Bertrand P., Lallier-Vergès E., et al., 1996. Lacustrine organic fluxes and palaeoclimatic variations during the last 15 ka: Lac du Bouchet (Massif Central, France). Quaternary Science Reviews, 15(2-3): 203-211.

Smith B. N., Epstein S., 1971. Two categories of $^{13}C/^{12}C$ ratios for higher plants. Plant Physiology, 47: 380-384.

Søndergaard M, Jensen JP, Jeppesen E, 2001. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes. Sci World 1:427–442

Søndergaard M., Jensen J.P., Jeppesen E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. Hydrobiologia, 506: 135-145.

Soto-Jiménez M., Páez-Osuna F., Ruiz-Fernández A. C., 2003. Geochemical evidences of the anthropogenic alternation of trace metal component of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). Environmental Pollution, 125(3): 423-432.

Spooner E. T. C., 1976. The strontium isotopic composition of seawater and seawater-oceanic crust interaction. Earth Planet. Sci. Lett., 31: 167-174.

Staudigel H., Doyle P., Zindler A., 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. Earth Planet. Sci. Lett., 76: 35-44.

Stiller M., Hutchinsos G. E., 1980. The waters of Merom: a study of lake Huleh. VI. Stable isotopic composition of a 54m core: paleoclimatic and paleotrolphic implications. Arch Hydrobiol., 89: 275-302.

Stuiver M., 1970. Oxygen and carbon isotope ratios of freshwater carbonates as climatic indicators. J. Geophys. Res., 75: 5247-5257.

Stuiver M., 1975. Climate versus changes in content of organic component of lake sediment during the Late Quarternary. Quaternary Research, 5: 251-262.

Stuiver M., Braziunas T. F., 1987. Tree cellulose $^{13}C/^{12}C$ isotope ratios and climatic change. Nature, 328: 58-60.

Swain B., 1985. Measurement and interpretation of sedimentary pigments. Freshwater biology, 15(1): 53-75.

Szefer P., 1990. Mass-balance of metals and identification of their sources in both river and fallout fluxes near Gdansk Bay, Baltic Sea. Science of the Total Environment, 95:131-139.

Szefer P., Szefer K., Glasby G. P., Pempkowiak J., Kaliszan R., 1996. Heavy-Metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. Journal of Environmental Science and Health, 31A(10): 2723-2754.

Talbot M. R., Kelts K., 1991. Paleolimnlogical signatures from carbon and oxygen isotopic ratio in carbonates from organic carbon-rich lacustrine sediments. In: Katz B J, ed. Lacustrine Basin Exploration. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem., 50: 99–135.

Talbot M. R., Johannessen T., 1992. A high resolution palaeoclimatic record for the last 27,500 years in tropical West Africa from the carbon and nitrogen isotopic composition of lacustrine organic matter. Earth and Planetary Science Letters, 110: 23-37.

Taylor S.R., McLennan S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford.

Ten Haven H. L., de Leeuw J. W., Schenck P. A., 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. Geochimica et cosmochimica acta, 49(10): 2181-2191.

Thompson S., Eglinton G., 1978. The fractionation of a recent sediment for organic geochemical analysis. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 42(2): 199-207.

Tromp T. K., Cappellen P. V., Key R. M., et al., 1995. A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. Geochemica et Cosmochimica Acta, 59: 1259-1284.

Tuncer G., Tuncel G., Balkas T. I., 2001. Evolution of metal pollution in the Golden Horn (Turkey) sediments between 1912 and 1987. Marine Pollution Bulletin, 42(5):350-360.

Turpen J. B., Angell R. W., 1971. Aspects of molting and clacification in the ostracod Heterocypris. Biological Bulletin, 140: 331-338.

Urey H. C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. (London,): 562-581.

Verschuren D., D. N. Edgington, H. J. Kling & T. C. Johnson, 1998. Silica depletion in Lake Victoria: sedimentary signals at offshore stations. J. Great Lakes Res., 24: 118–130.

Veizer J., compston W., 1974. $^{87}Sr/^{86}Sr$ composition of seawater during the Phanerozoic time. Geochim. Cosmochim. Acta., 38: 1461-1484.

Wedepohl H. The composition of the continental crust. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(7): 1217—1232

Villanueva J., Flores J. A., Grimalt J. O., 2002. A detailed comparison of U_{37}^{k} and cocolith records over the past 290k years: implications to the alkenone paleotemperature method. Organic geochemistry, 33(8): 897-905.

Wadleigh M. A., Vwizer J., Brooks C., 1985. Strontium and its isotopes in Canadian rivers: fluxs and global implications. Geochim. Cosmochim Acta., 49: 1727-1736.

Wansard G., De Deckker P., Julia` R., 1998. Variability in ostracod partition coefficients D(Sr) and D(Mg). Implications for lacustrine palaeoenvironmental reconstructions. Chem. Geol., 146: 39- 54.

Watanabe T., Naraoka H., Nishimura M., et al., 2004. Biological and environmental changes in Lake Baikal during the late Quaternary inferred from carbon, nitrogen and sulfur isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 222: 285-299.

Wickman F. W., 1948. Isotope ratios a clue to the age of certain marine sediments. J. Geol., 56: 61-66.

Williams J. D. H., J. M. Jaquet & R. L.Thomas, 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. J. Fish. Res. Bd. Can., 33: 413-429.

Wilson M., 2000. Igneous Petrogenesis: A Global Tectonic Approach. Kluwer Academic Publishers, London.

Wolfe B. B., Edwards T. W. D., Aravena R., 1999. Changes in carbon and nitrogen cycling during tree-line retreat recorded in the isotopic content of lacustrine organic matter, western Taimyr Peninsula, Russia. The Holocene, 9: 215-222.

Wu Y., Hou X., Cheng X., Yao S., Xia W. and Wang S., 2007. Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: a case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China. Environ mental Geology 52: 1467-1474.

Wu Y., Luecke A., Wang S., 2008. Assessment of nutrient sources and paleoproductivity during the past century in Longgan Lake, middle reaches of the Yangtze River, China. Journal of Palaeolimnology, 39: 471-476.

Wu Yanhong, Andreas Luecke, Jin Zhangdong et al., 2006, Holocene climate development on the central Tibetan Plateau: A sedimentary record from Cuoe Lake. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 234: 328-340.

Xia J., Haskell B. J., Engstrom D. R., et al., 1997. Holocene climate recon-struction from tandem trace- element and stable-isotope composi-tion of ostracodes from Coldwater Lake, North Dakota, USA. Journal of Paleolimnology, 17: 85-100.

Yuan X., Xu N., Tao Y., 2003. Spatial distribution and eutrophic characteristics of bottom sediments in Taihu Lake. Res Surv Environ, 24(1):20-28.

Zhang Y. C., Sun Q. F., Li W. X., 1998. Pollution sources and ecological control approaches to eutrophication of Taihu Lake. J Lake Sci, 10(Suppl):101-110.

Zhu G. W., Qin B. Q., Gao G., 2005. Direct evidence of phosphorus outbreak release from sediment to overlying water in a large shallow lake caused by strong wind wave disturbance. Chin Sci Bull, 50(6):557-562.

Zimmerman A. R. and Canuel E. A., 2000. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. Marine Chemistry, 69: 117-137.

Zink K. G., Leythaeuser D., Melkonian M., et al., 2001. Temperature dependency of long-chain alkenone distributions in recent to fossil limnic sediments and in lake waters. Geochem cosmochim acta, 65(2): 253-265.

Zullig H., 1981. Ecological and paleoenvironmental information using TC and CD index. Limnology and oceanography, 26: 970-976.

第 6 章图表，建议图 6.22 用彩色；其余用黑白（作者注）

表 6.1 太湖流域东氿元素浓度背景值 （单位：mg/kg）

元素名称	全球土壤平均值	CoreDJ-5					
		估算的背景值	43cm以下平均值	43cm以上平均值	全孔最大值	全孔最小值	全孔平均值
Al	69300	57190	57216	64797	75463	49494	63647
Ba	455	374.2	374	454	504	337	442
Be	2.8	1.9	1.9	2.1	2.4	1.8	2.1
Ca	45000	4544	4588	5919	14112	4045	5726
Cd	0.2						
Co	13	14.1	14.1	13.1	18.2	12.7	15.9
Cr	71	72.6	73	79	108	68	92.2
Cu	32	18.1	18	50.8	102	16.4	50.3
Fe	35000		35108	27896	51629	28210	34940
Li	25	35.4	32.1	40.9	50	33	40.1
K	24000	13780	13783	14823	15943	13098	14670
Mg	16400	5590	5574	6050	6478	5270	5978
Mn	720		748	836	1839	286	825
Na	14200		10847	9723	11534	7892	9891
Ni	49	30.7	30.1	42.3	49	29	40.6
Pb	16	26.5	26.5	50.6	64	24	47.1
Sr	278	95.6	96	100	118	83	99.7
Ti	3800	5246	5219	5437	5945	4320	5395
V	97	89.2	89	99.1	121	84	97.7
Zn	127	50.4	50.5	217	360	48	193.4

表 6.2 DJ－5 孔各元素在 3 个主成份上的因子得分

	因子1	因子2	因子3
Al	0.76	−0.45	0.21
Ba	0.88	0.14	0.22
Be	0.81	−0.46	−0.03
Ca	0.81	0.12	0.40
Cd	0.35	0.89	0.00
Co	0.80	−0.14	−0.22
Cr	0.35	0.46	0.01
Cu	0.55	0.77	−0.07
Fe	0.75	−0.34	−0.84
Li	0.79	−0.48	0.03
K	0.74	−0.28	0.33
Mg	0.23	−0.28	0.00
Mn	0.06	0.59	−0.64
Na	−0.73	0.18	0.24
Ni	0.90	0.45	−0.04
Pb	0.26	0.62	0.01
Sr	0.02	0.03	0.39
Ti	0.42	−0.63	0.26
V	0.71	−0.67	−0.06
Zn	0.20	0.72	−0.04
特征值	8.2	5.7	1.7
组分贡献率 %	40.8	35.2	8.7

表 6.3 锶同位素标准及其值（据 Elderfield，1986）

标准	$^{87}Sr/^{86}Sr$
埃默－－阿门德实验室	0.70800
NBS987 $SrCO_3$	0.71022
海水	0.70920

表 6.4 各种岩石 Rb、K、Sr、Ca 的平均含量（据福尔，1977）

岩石类型	RB ppm	K ppm	SR ppm	Ca ppm
1、超基性岩	0.2	40	1	25000
2、玄武质岩石	30	8300	165	7600
3、高钙花岗岩	110	25200	100	25300
4、低钙花岗岩	170	42000	100	5100
5、正　长　岩	110	48000	200	18000
6、页　　岩	140	26600	300	22100
7、砂　　岩	60	10700	20	39100
8、碳　酸　盐	3	2700	610	302300
9、深海碳酸盐	10	3700	2000	312400

表 6.5 不同河、湖水样中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值及 Cl、Sr 的含量（据 Brass，1976）

样品来源	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Cl(mg/l)	Sr(μg/l)
1. Wailuki 河（美国）	0.7036	3.8	
2.Russian 河（加拿大）	0.7053	5.5	94.4
3.Nile 河（埃及）	0.7060	19.2	234.9
4.Eel 河（加拿大）	0.7063	4.6	323.2
5.Mad 河（加拿大）	0.7066	2.7	306.1
6.Colorado 河（美国）	0.7085	45.0	
7.Brazos 河（美国）	0.7086	63.5	562.2
8.Rhone 河（法国）	0.7089	9.4	
9.Red 河	0.7090	61.7	
10.Wateree 河	0.7096	10.4	40.8
11.Po 河（意大利）	0.7097	13.2	
12.Mississippi 河（美国）	0.7101	16.6	325.5
13.Amazon 河（巴西）	0.7110	2.8	
14.Cauveri 河（印度）	0.7130	14.7	317.0
15.Susquehanna 河	0.7137	10.9	226.1
16.L.Superior 河	0.7146	1.4	23.8

* 样品 1－5：基性岩基底；样品 6－12：年轻沉积岩基底；样品 14－16：酸性岩基底。

表 6.6 加拿大 39 条主要河流离子含量、$^{87}Sr/^{86}Sr$ 及流量（据 Wadleigh et a1，1985）

河流	TDS ppb	Ca ppm	Cl ppm	Sr ppb	$^{87}Sr/^{86}Sr$	流量 m/s
St. Lawrence	298	29.0	24.0	137	0.70946	
Mackenzie	291	33.0	9.0	175	0.71102	9189
Fraser	159	15.0	2.0	80	0.71195	9170
Columbia	171	19.0	0.8	74	0.71563	3040
Churchill(N)	34	1.8	0.5	7	0.71757	2465
Nelson	239	23.0	10.0	75	0.71463	2230
Yukon	264	28.0	0.5	108	0.71616	2145
Koksoak	28	2.4	0.5	15	0.73013	2120
Saguenay	24	4.0	0.5	23	0.71308	1657
Nottaway	39	2.8	0.5	11	0.71855	1362
Rupert	23	1.8	0.5	7	0.71832	1032
Manicouagan	45	1.6	3.0	12	0.71686	881
St. Joun	99	12.0	2.8	59	0.70977	866
Skeend	89	10.0	0.5	71	0.70460	839
Nass	106	12.0	0.5	97	0.70540	836
La Grande	15	1.0	0.5	12	0.73455	820
Stikine	166	17.0	0.5	58	0.70542	775
Eastmain	20	1.0	0.5	6	0.72845	703
Severn	173	17.0	0.5	34	0.71818	663
Aux Feuilles	14	1.0	0.8	10	0.73471	630
St. Maurice	39	2.1	1.0	11	0.71121	607
Moose	194	22.0	0.5	12	0.71323	601
A la Baleine	38	3.7	0.5	14	0.71647	593
Grande Riviere de la Baleine	14	0.8	0.5	9	0.73844	517
Petit	35	1.9	1.0	13	0.71045	517
Mecatina	168	18.0	0.7	23	0.71996	507
Churchill	26	0.7	0.5	8	0.72910	493
Back	35	1.9	0.5	14	0.71882	478
Thelon	37	2.2	3.0	23	0.72579	427
Kazan	179	17.0	0.5	22	0.71769	400
Winisk	29	2.5	0.5	12	0.71630	400
Moisie	209	20.0	0.5	63	0.71191	369
Porcupine	38	1.2	0.5	9	0.71854	366
Aux Outardes	10	1.1	1.7	8	0.72638	355
Arnaud	225	25.0	0.5	36	0.71769	325
Hayes	32	1.3	0.5	12	0.71307	328
Hatashquan	162	16.0	0.5	26	0.71402	271
Attawapiskat	79	6.0	1.7	33	0.71647	60

Harricana	103	10.0	1.8	38	0.71703	1295
算术平均值	176	18.0	6.8	84	0.71113	
加权平均值						

表 6.7 卡奔塔利湾柱状样品中介形虫壳体的锶同位素组成（McCulloch，1989）

深度	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Δ Sr
2.0	0.09112±28	−0.1
2.0	0.709096±25	−0.3
25.5	0.709385±25	3.7
25.5	0.709614±25	7.0
25.5	0.709180±25	0.8
25.5	0.709234±25	1.6
56.0	0.710337±25	17.2
56.0	0.710393±25	18.0
80.0	0.710131±25	14.3
80.0	0.710147±25	14.5
91.0	0.710051±25	13.1
91.0	0.710047±25	13.1
91.0	0.710164±25	14.7
91.0	0.709984±25	12.2
91.0	0.710137±25	14.3
91.0	0.710071±25	13.4
91.0	0.710063±25	13.3
91.0	0.710163±25	14.7
120.0	0.710142±25	14.4
125.0	0.710143±25	14.4
125.0	0.710138±25	14.4
140.0	0.710170±25	14.8
140.0	0.710177±25	14.9
189.0	0.710147±25	14.5
189.0	0.709681±25	7.9
189.0	0.709646±25	7.8
189.0	0.709635±25	7.8
192.0	0.709635±27	7.3
192.0	0.709572±27	7.3
215.0	0.709552±26	6.4
215.0		6.1

表 6.8　生物标志化合物参数计算与解释(傅家谟等, 1991)

续表 6.8

参数	描述	定量	指示意义	一般解译
主峰碳	最高丰度的正烷烃	RIC 或 m/z 85	生物输入	藻类输入具有 C_{17} 主峰型；高等植物输入具有 C_{27}、 C_{29} 或 C_{31} 主峰的单峰型，双峰型分布被认为是混合源
C_{31}/C_{17}	nC_{31}/nC_{17}	m/z 85	生物输入,值<0.5, 表明大量藻类输入，值>2, 主要为高等植物输入，	通常藻类含丰富的 nC_{17}:高等植物富含 nC_{31}
Pr/C_{17}	姥鲛烷/nC_{17}	RIC	物源：大于 1，藻类输入，但随降解作用增加比值减少	姥鲛烷由藻类输入，通常来源于叶绿素和脱羟基维生素 E，参数与成熟度和排烃作用也有关
Ph/C_{18}	植烷/C_{18}	RIC	生物输入, 值大于 1 为古细菌	高比值通常是强还原环境
Pr/Ph	姥鲛烷/植烷	RIC	古环境，值小于 1 为还原环境	同样受物源影响，除来源于叶绿素，也可来源于水生生物和细菌
$iC_{23}+iC_{30}$	C_{25} 和 C_{30} 异戊二烯烷烃占总异戊二烯烷烃的含量	m/z 85	甲烷菌来源	如:2，6，10，15，19 五甲基二十烷来源于甲烷菌
β/nC_{17}	β-胡萝卜烷/nC17	RIC	环境	较高的β-胡萝卜烷存在于还原或高盐环境
C_{27}/T C_{28}/T C_{29}/T	$\sum C_{27}/\sum$甾烷 $\sum C_{28}/\sum$甾烷 $\sum C_{29}/\sum$甾烷	m/z 217	生物输入:简单地说，藻类输入 C_{27}/T 值大，C_{29}/T 为高等植物输入，也可能来源于不同的藻类	对成熟度也较敏感
20S%β β%	C_{29} ααα 20 S/（20S+20R） C_{29} αββ20(S+R)/(αββ+ααα)20(S+R)	m/z 217 m/z 217	成熟度，随成熟度增加而增加，平衡于值 55%	20s, α β β随成熟作用增大而增多
4-甲基甾烷指数	$\sum C_{30}$-4-甲基/C_{29}(20S+20R) 20S+20R 甾烷	m/z 231 m/z 217	生物输入，4-甲基甾烷由藻贡献	4-甲基甾烷是在甲藻中富集的 4-甲基甾醇的成岩产物
重排甾烷指数	(20R+20S C_{27} 重排甾烷)/ (20R+20S C_{29}ααα甾烷)	m/z 217	成岩环境高比值可能指示高粘土环境，相反为碳酸盐沉积环境	粘土可能催化甾烯成为重排甾烯(转化重排甾烷)，同样受成熟度影响
藿烷/甾烷	C_{30}αβ 藿烷/$\sum$ C_{29} 甾烷	m/z 191 m/z 217	物源:高比值(>)表明较高的陆源输入	比值对于藻类和陆源输入有机质的相对含量变化较为敏感，也可能反映细菌改造
βα/αβ	βα莫烷/αβ藿烷	m/z 191	成熟度	也受物源影响
22S	C_{32} α β 22S/(22S+22R)	m/z 191	成熟度 变化范围 0-60%	随成熟作用，生物构型的 22R 向较稳定的 22S 构型转化
伽马蜡烷 指数	伽马蜡烷/αβC_{30} 藿烷	m/z191	物质输入	各个环境中普遍存在，但以咸水或半咸水环境较丰富

续表 6.8

升藿烷指数	C_{35}(22S+22R) 升藿烷/C_{32} (22S+22R) 升藿烷	m/z191	在高盐环境下，这一比值较高	高盐环境下经常出现 C_{35}> C_{34}>C_{33} 藿烷分布的“翅尾”现象
U_{37}^{k} 或 $U_{37}^{k'}$	U_{37}^{k} =（[$C_{37:2}$]-[$C_{37:4}$]）/([$C_{37:2}$]+[$C_{37:3}$] [$C_{37:4}$]) $U_{37}^{k'}$ =[$C_{37:2}$] /([$C_{37:2}$] +[$C_{37:3}$])	GC, RIC	古海水表层温度	来源于金藻门(Prymnesiophyceae) 的 E-huxleyit 和 Goceanica 等藻类.该藻类中长链烷酮中不饱和度与温度变化相关

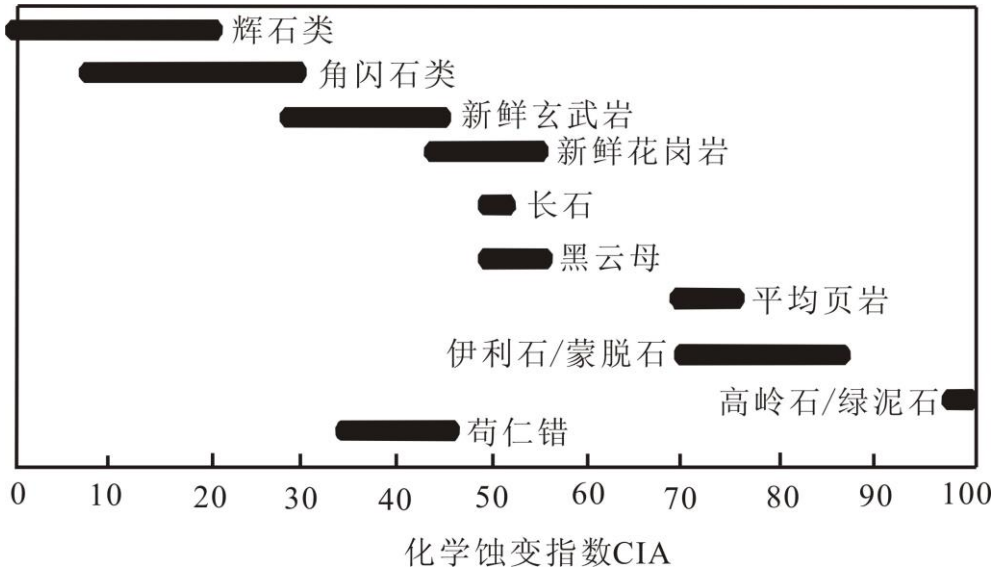

图 6.1 苟仁错湖泊沉积物与世界范围内其他岩石矿物 CIA 值比较（单位：%）

（新鲜岩石和矿物的 CIA 据 Nesbitt and Young, 1982; Nesbitt and Wilson, 1992）

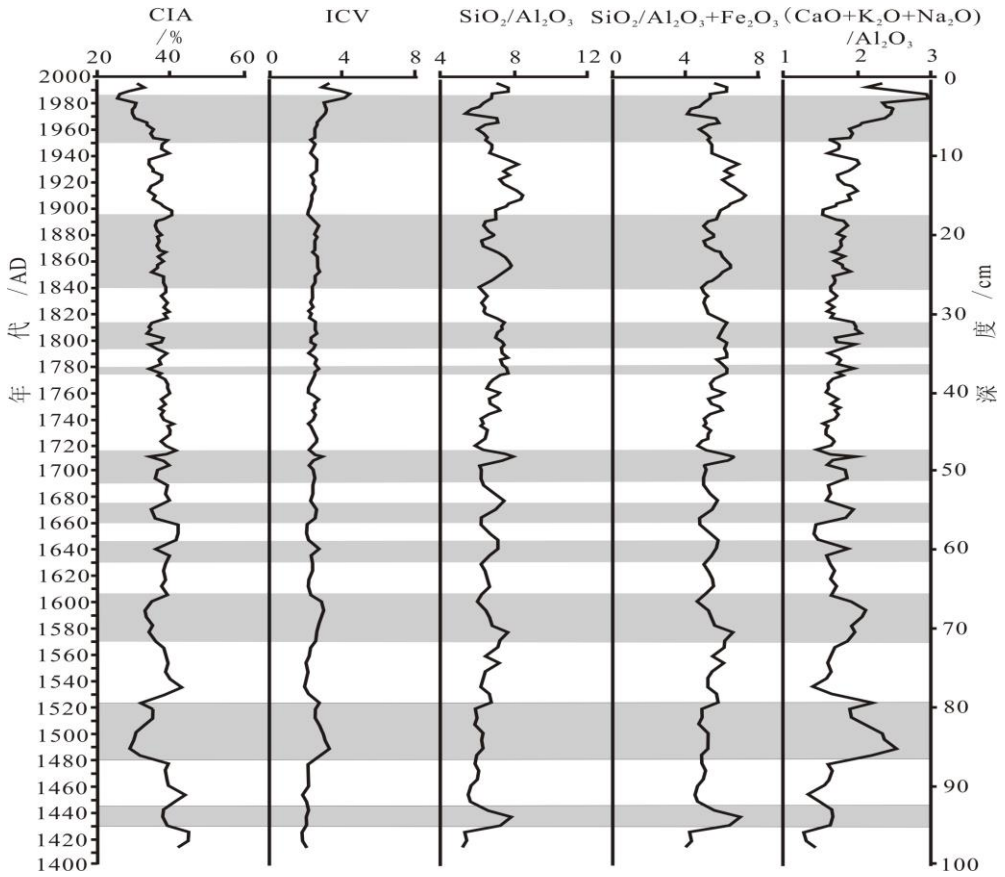

图 6.2 苟仁错湖泊沉积物元素比值（阴影时段为较冷的时段）

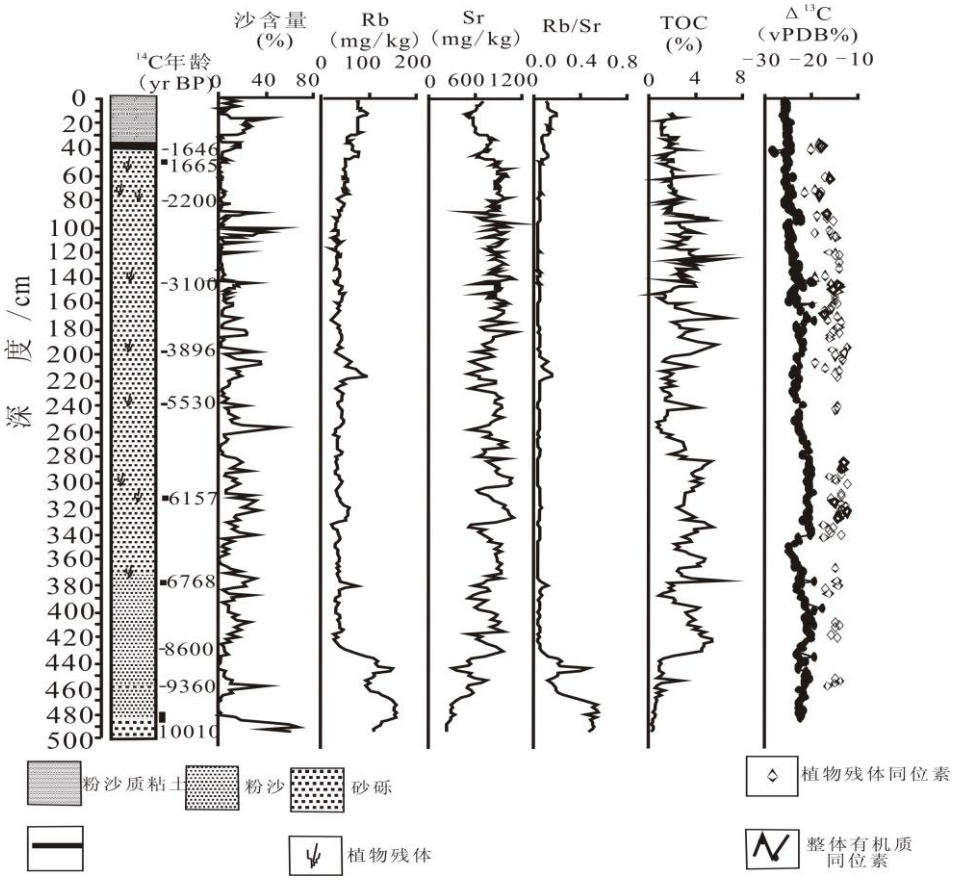

图 6.3 错鄂 CE－2 孔 Rb、Sr 及其他环境指标对比

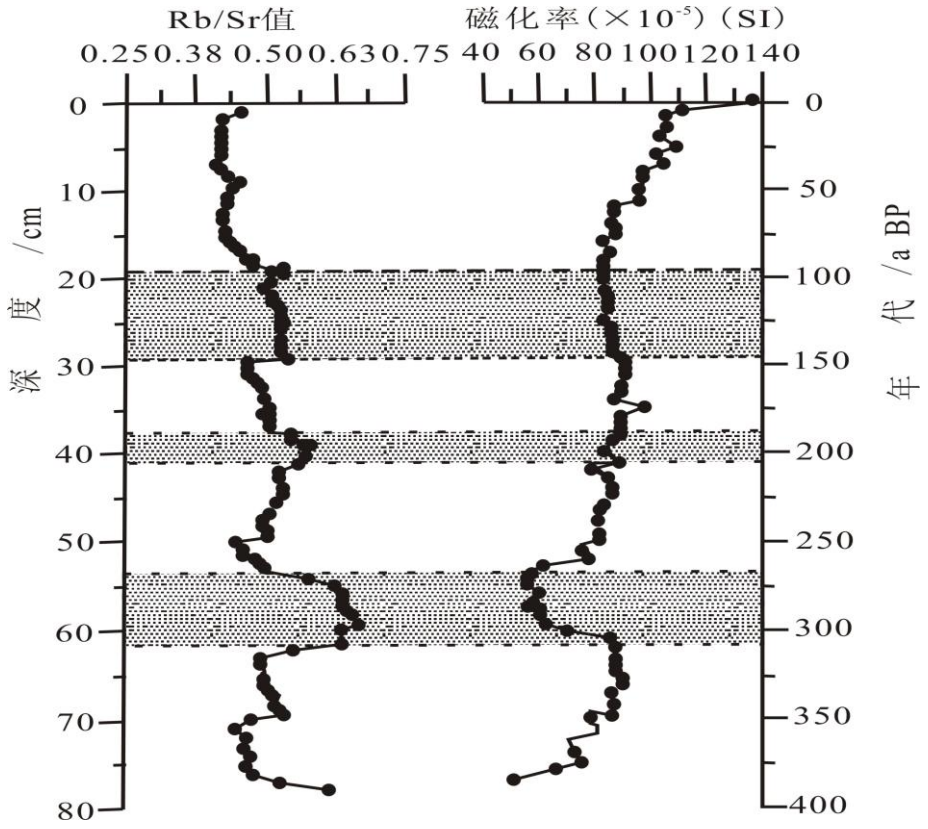

图 6.4 岱海沉积岩心 Rb / Sr 值和磁化率变化分布曲线（金章东等，2001）

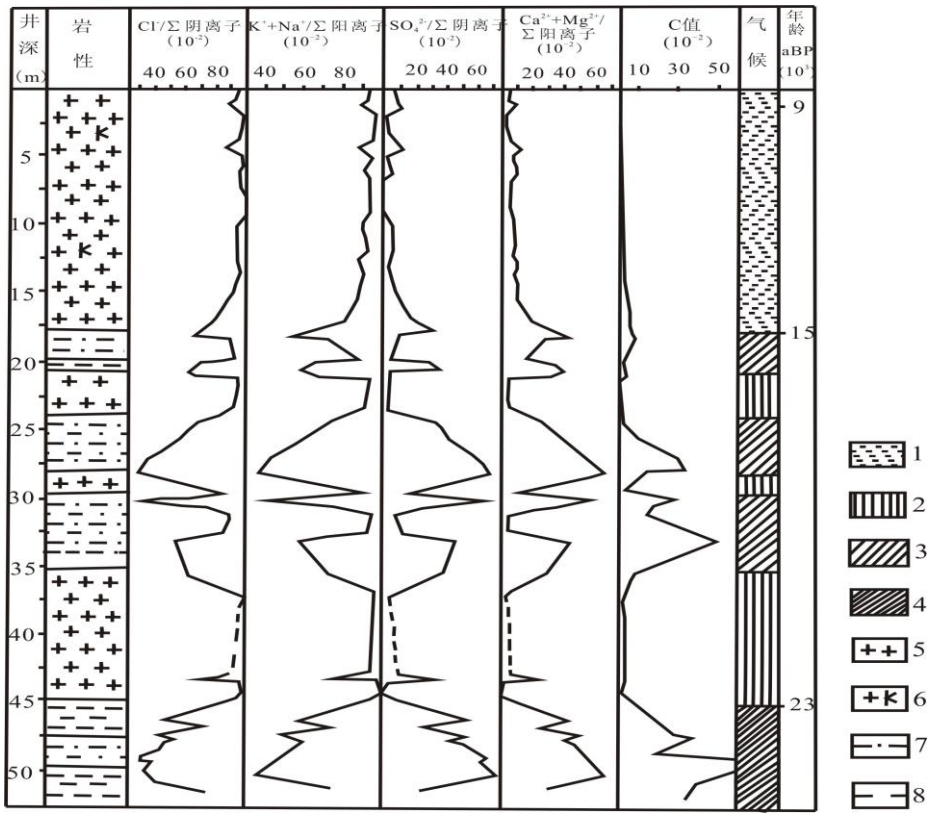

图 6.5 察尔汗盐湖 CK 一 81 孔水信物曲线变化及其古气候意义 （陈克造，1990）

1、干盐湖 2、干旱 3、相对湿泪 4、较湿润 5、 石盐 6、含钾石盐 7、粉砂质粘土

B、 粘土 C 值、地球化学气候指标

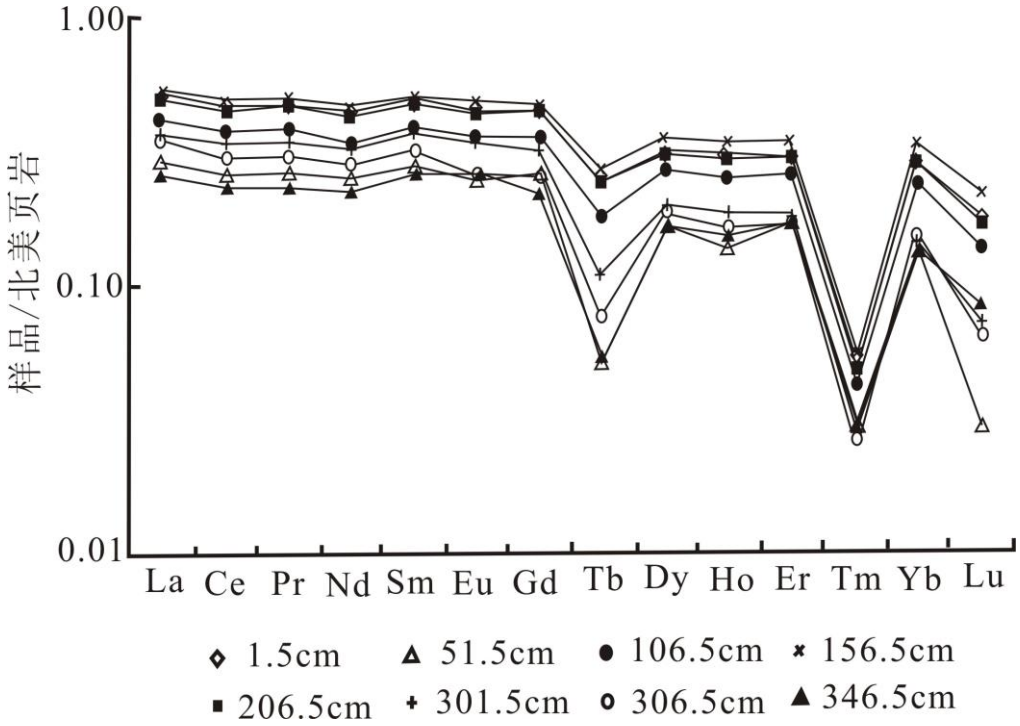

图 6.6 青海湖 QH1 孔稀土元素分布模式（据史基安等，2003）

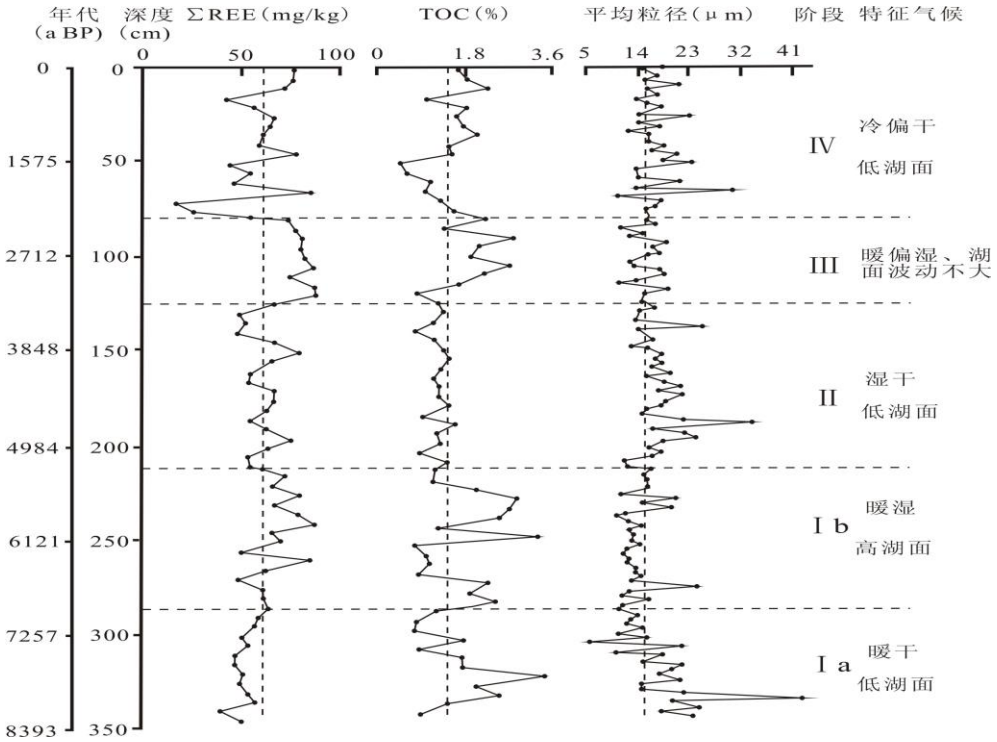

图 6.7 青海湖 QH1 孔稀土元素总浓度及 TOC、粒度指标反映的 8500 年来的环境变化（据史基安等，2003）

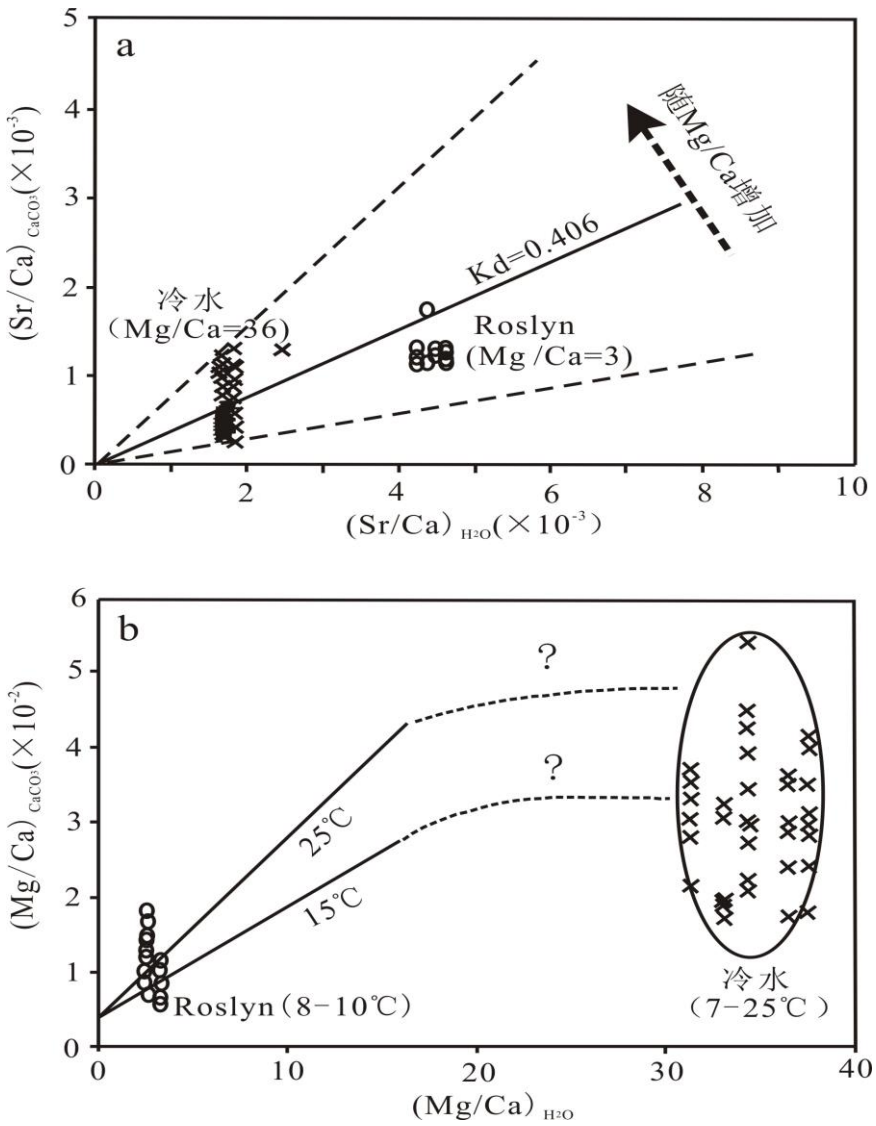

图 6.8 Coldwater 湖和 Roslyn 湖水体及活体介形虫 Sr/Ca、Mg/Ca 的关系，以及实验室培养所获得的 Sr、Mg 的分配系数（Xia et al,. 1997）

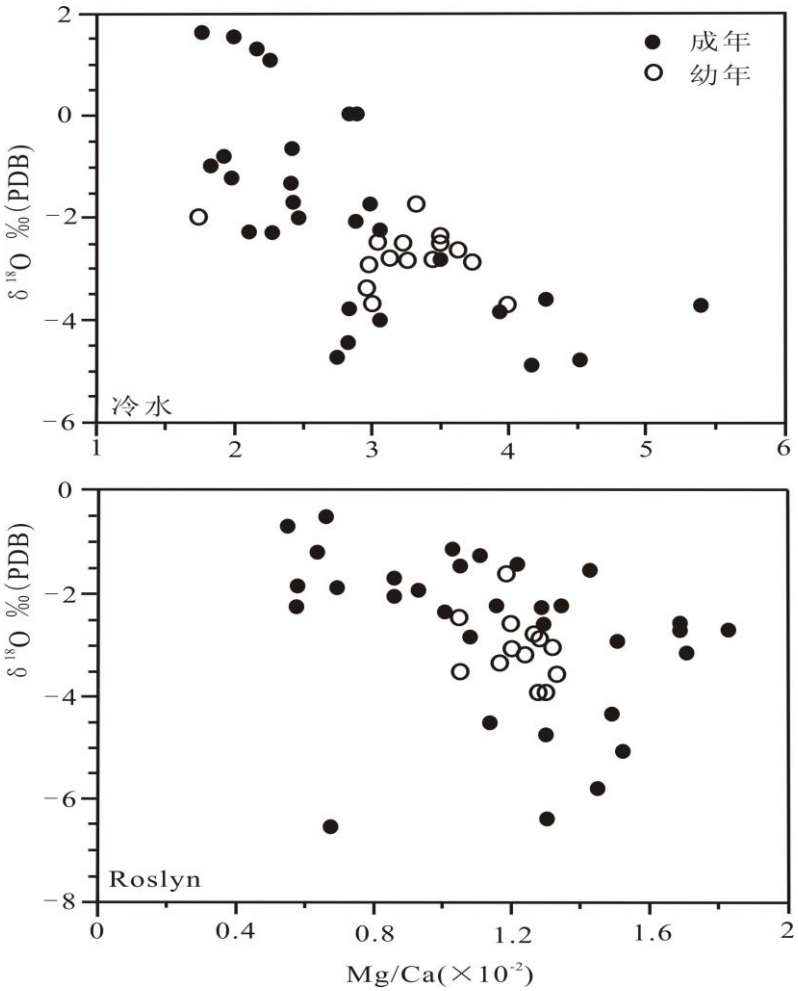

图 6.9 Coldwater 湖和 Roslyn 湖活体介形虫氧同位素与 Mg/Ca 比值的关系（Xia et al.， 1997）

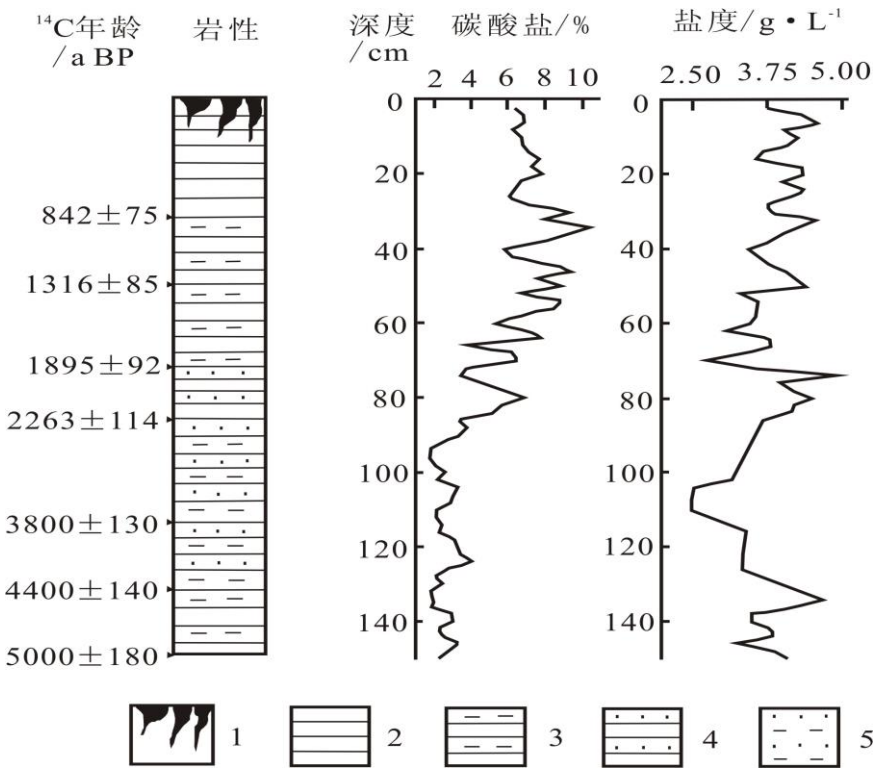

图 6.10 岱海古盐度与碳酸盐含量变化曲线（沈吉等，2000）

1. 腐殖质, 2. 灰色黏土, 3. 粉砂质泥, 4. 泥质粉砂, 5. 粉砂质泥与泥质粉砂互层

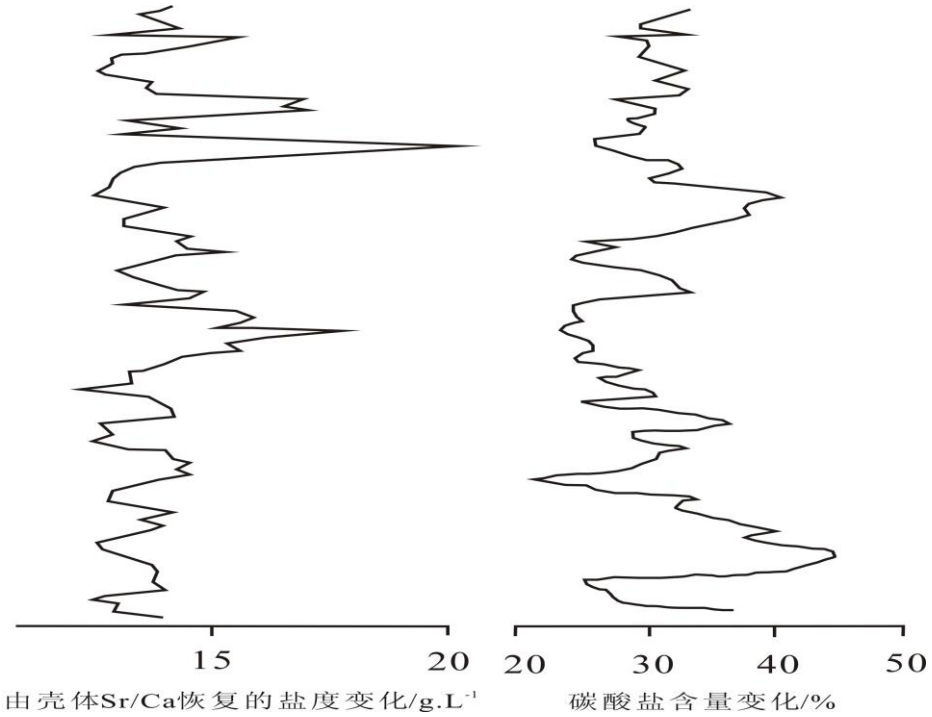

图 6.11 介形虫 Sr/Ca 比值反映的青海湖近 900 年来盐度变化与沉积物碳酸盐含量对比（据张恩楼等，2004）

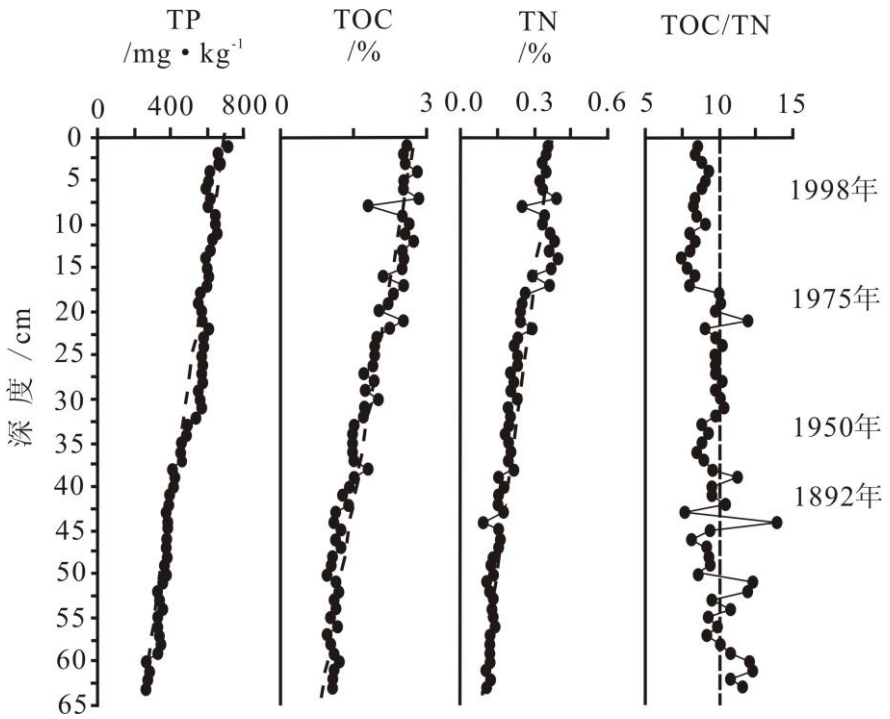

图 6.12　龙感湖 LL－4 孔沉积物 TP、TOC、TN 和 TOC/TN 摩尔比

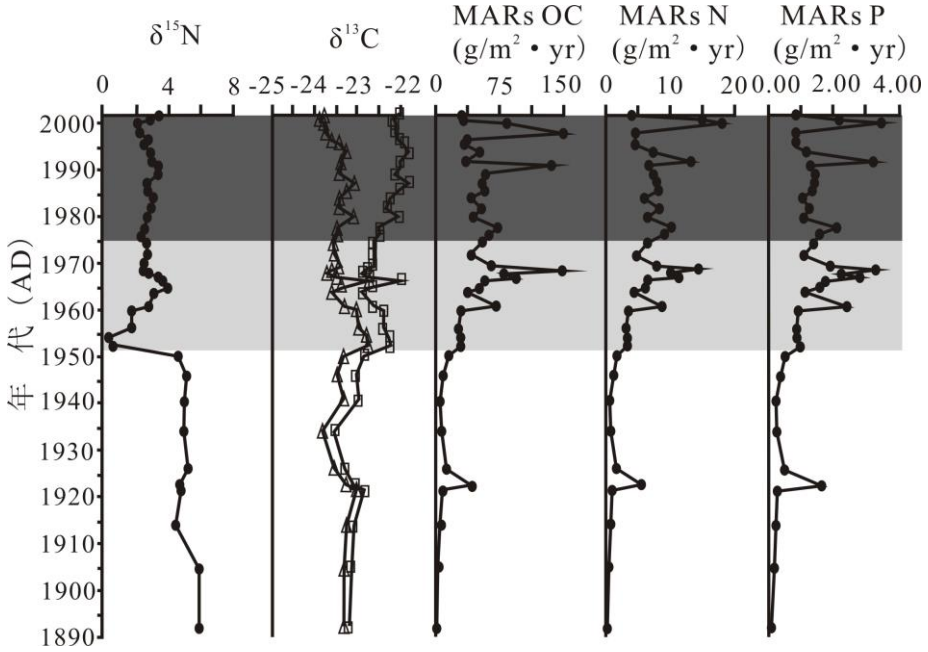

图 6.13 LL－4 孔 TOC、TN 和 TP 累积速率及有机质碳氮稳定同位素

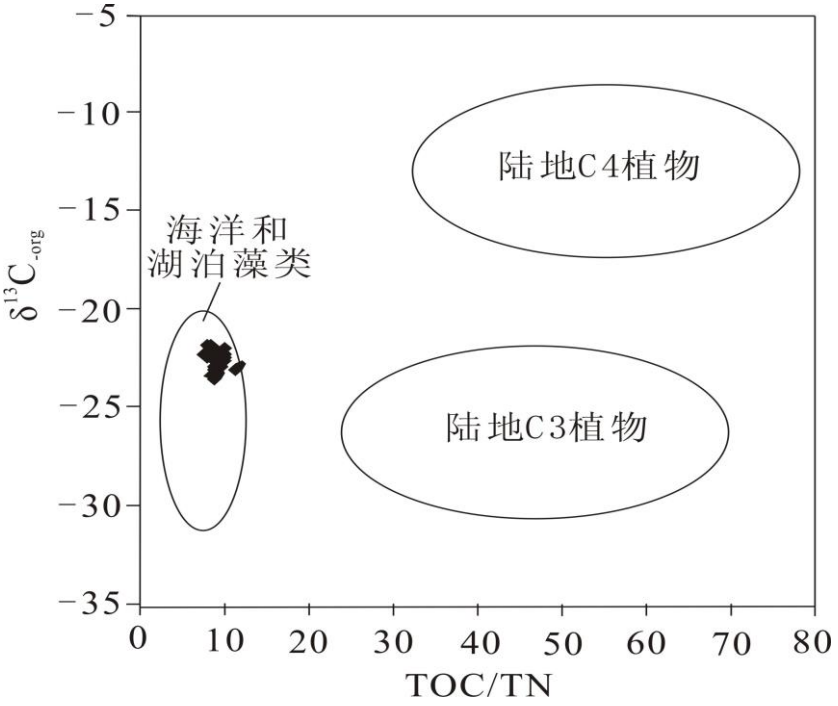

图 6.14 LL－4 孔有机质来源判识

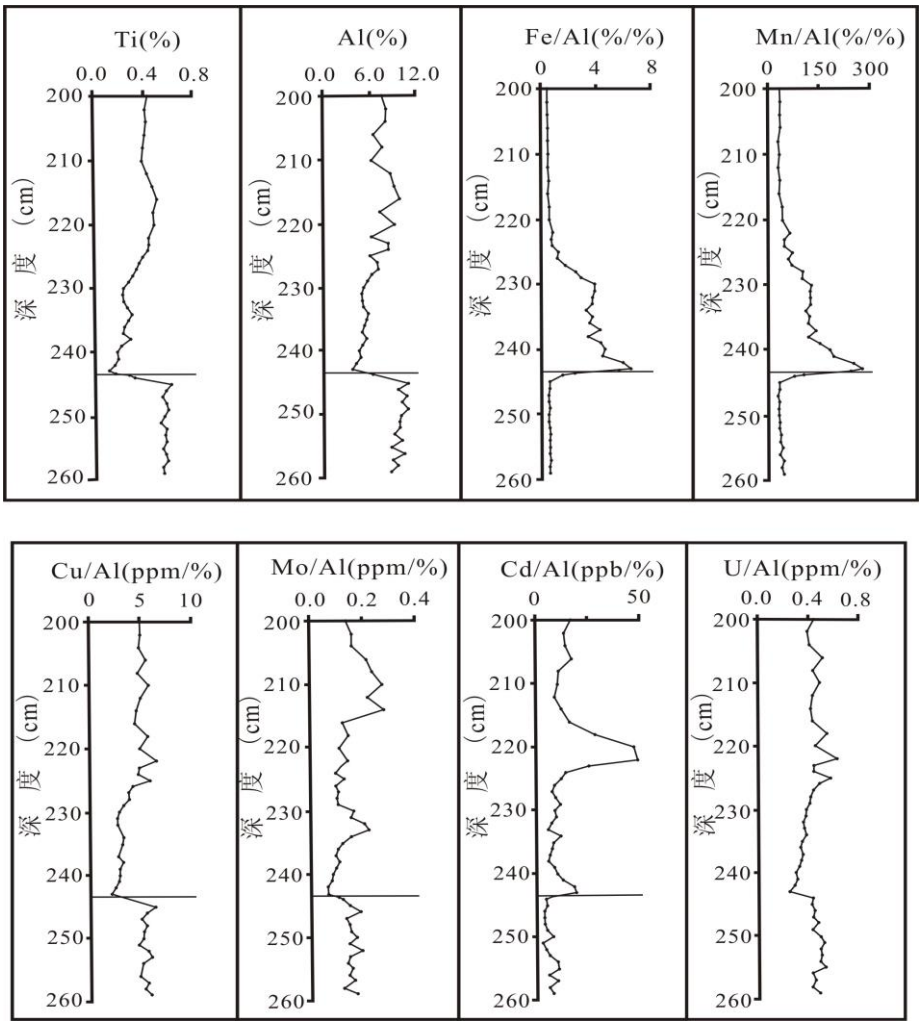

图 6.15 一维降解模型拟合的有机碳和氮的变化曲线与实测值的比较（据 Ruiz- Fernández 等，2002）

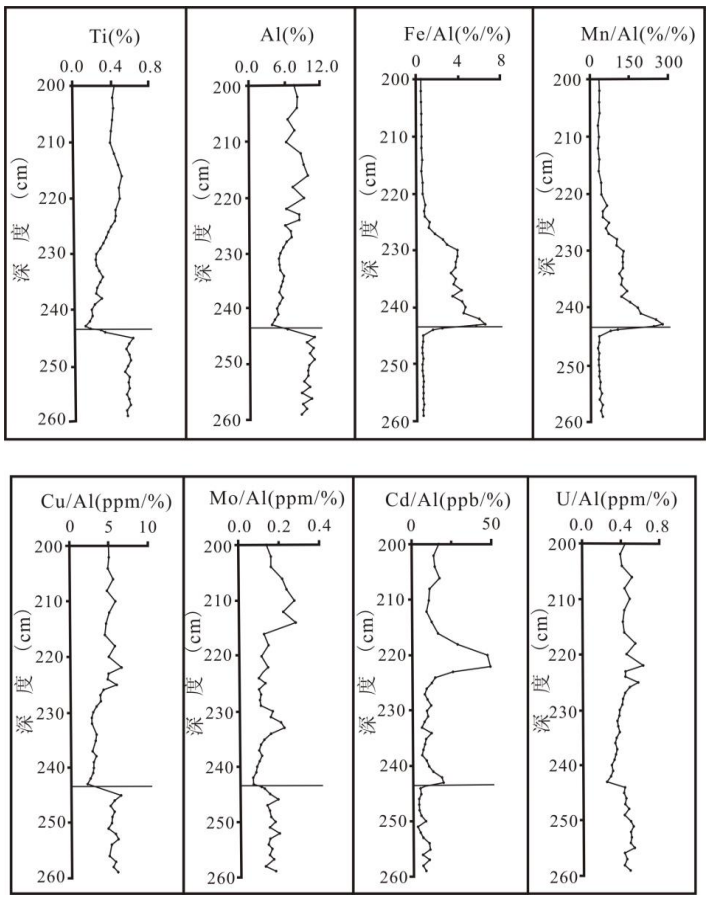

图 6.16 Malawi 湖 M86-18P 孔金属元素分布特征显示 229～244cm 为氧化条件下的沉积（据 Brown 等，2000）

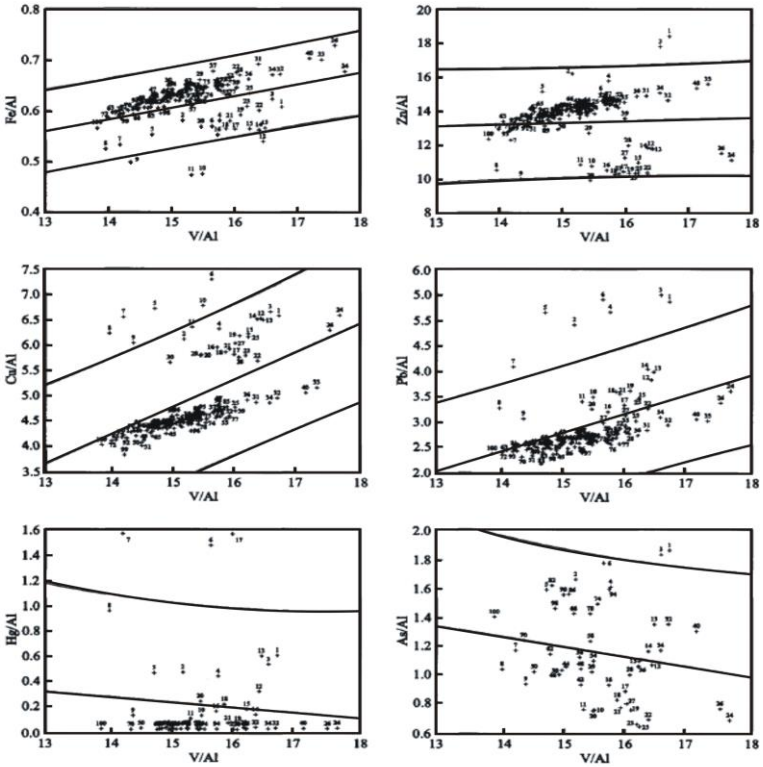

图 6.17 太湖 MS 孔湖泊沉积物被研究元素/Al 与 V/Al 回归散点图

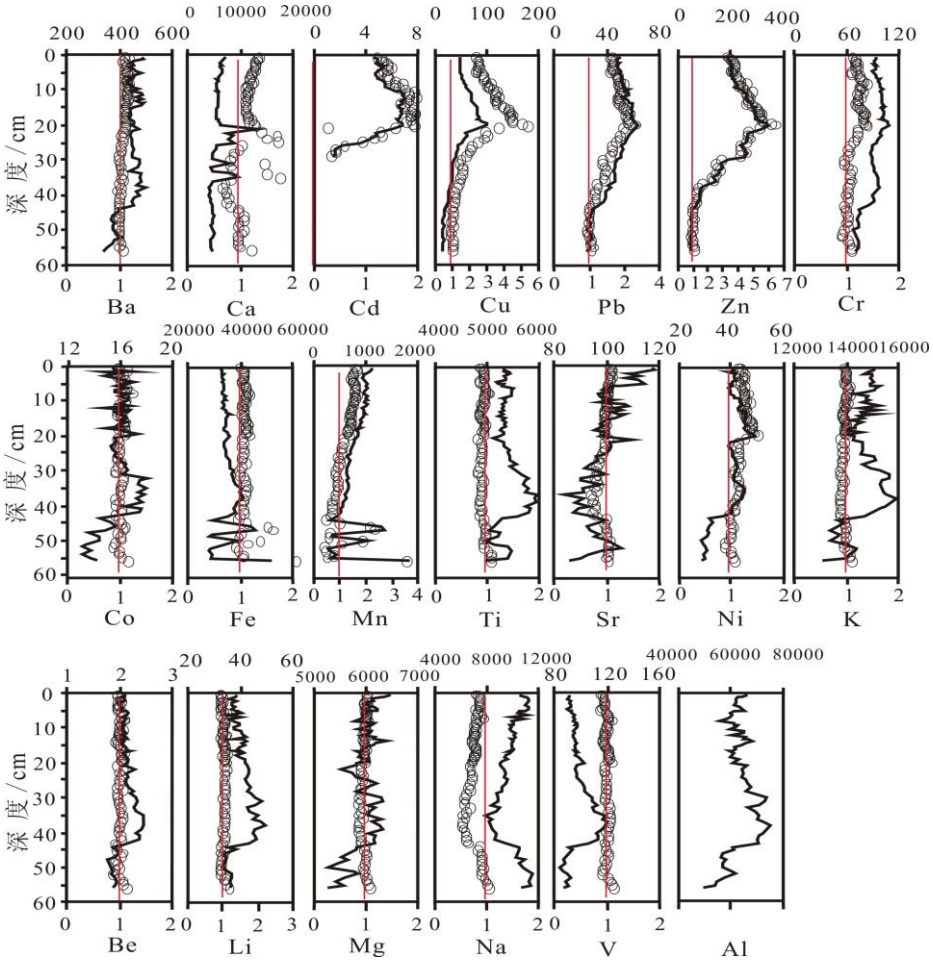

图 6.18 DJ－5 孔元素浓度随深度变化（曲线，单位：mg/kg）和富集系数（圆圈）

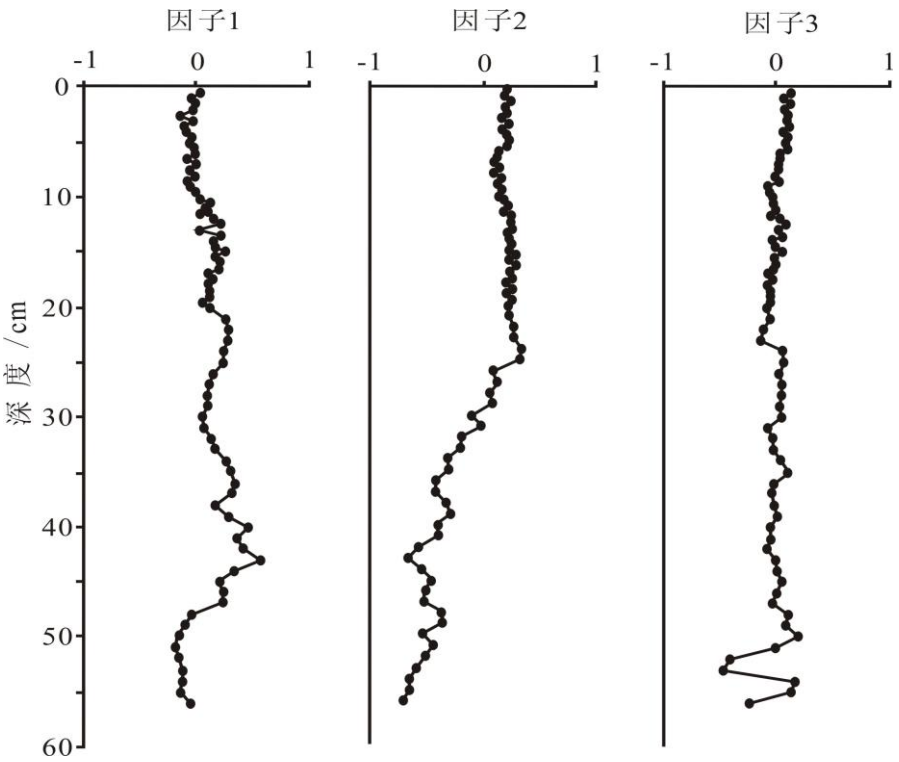

图 6.19 DJ—5 孔元素主成份随深度变化

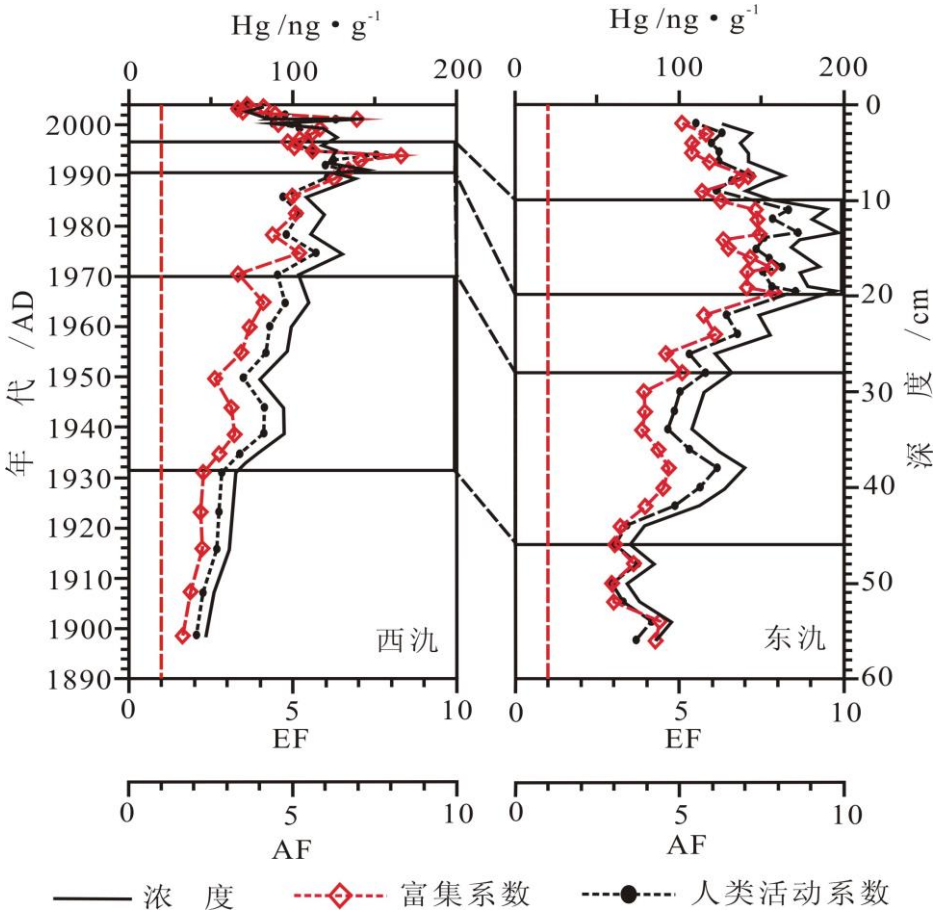

图 6.20 东汎、西汎沉积岩芯中 Hg 的浓度、富集系数(EF)及人类活动系数(AF)变化

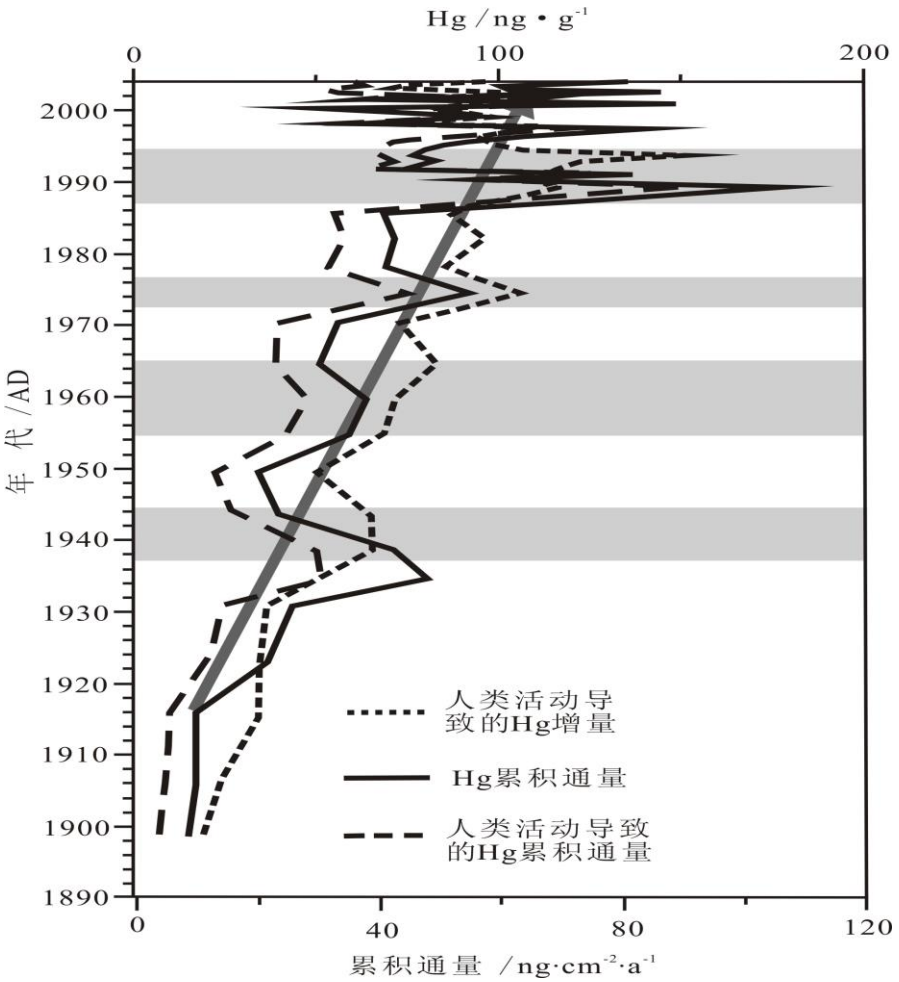

图 6.21 西汛沉积岩芯中 Hg 的累积通量、人类活动导致的增量及累积通量的变化

图 6.22 龙感湖小流域内土壤、岩石和湖泊沉积采样点

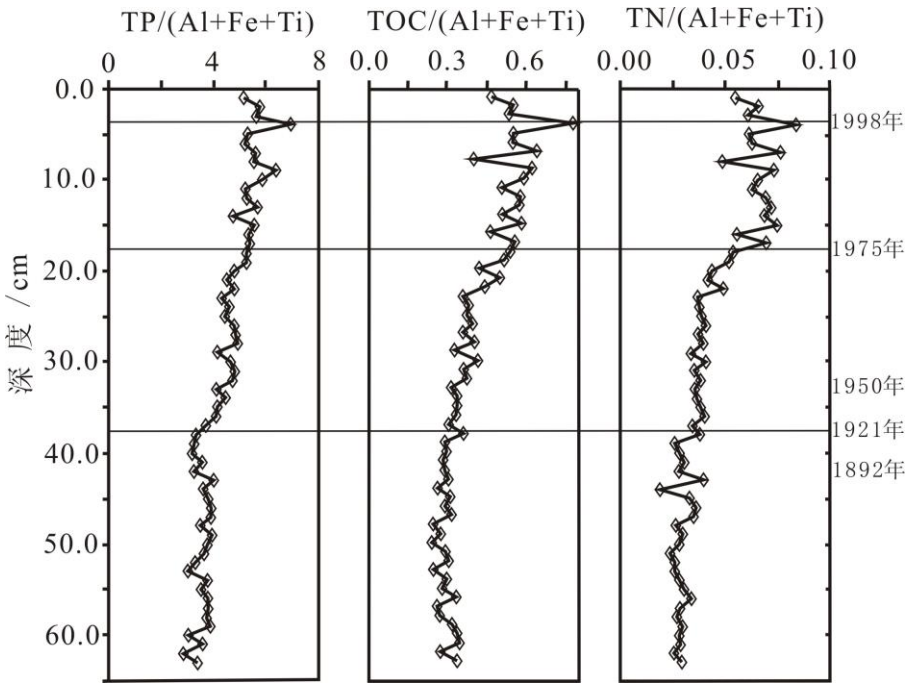

图 6.23 龙感湖 LL-4 孔 TP、TOC、TN 与参考元素的摩尔比

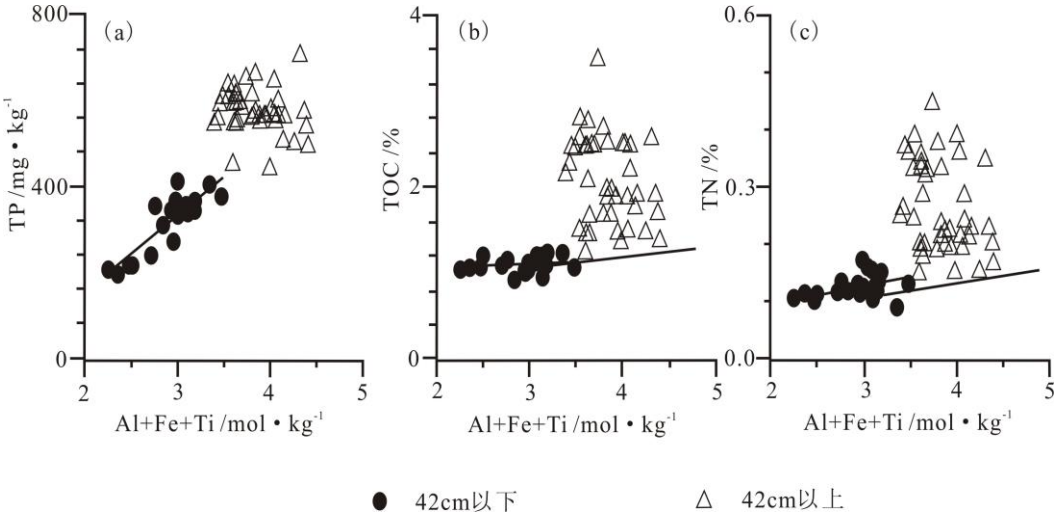

图 6.24 龙感湖 LL－4 孔 TOC、TN 和 TP 与 Al＋Fe＋Ti 摩尔浓度

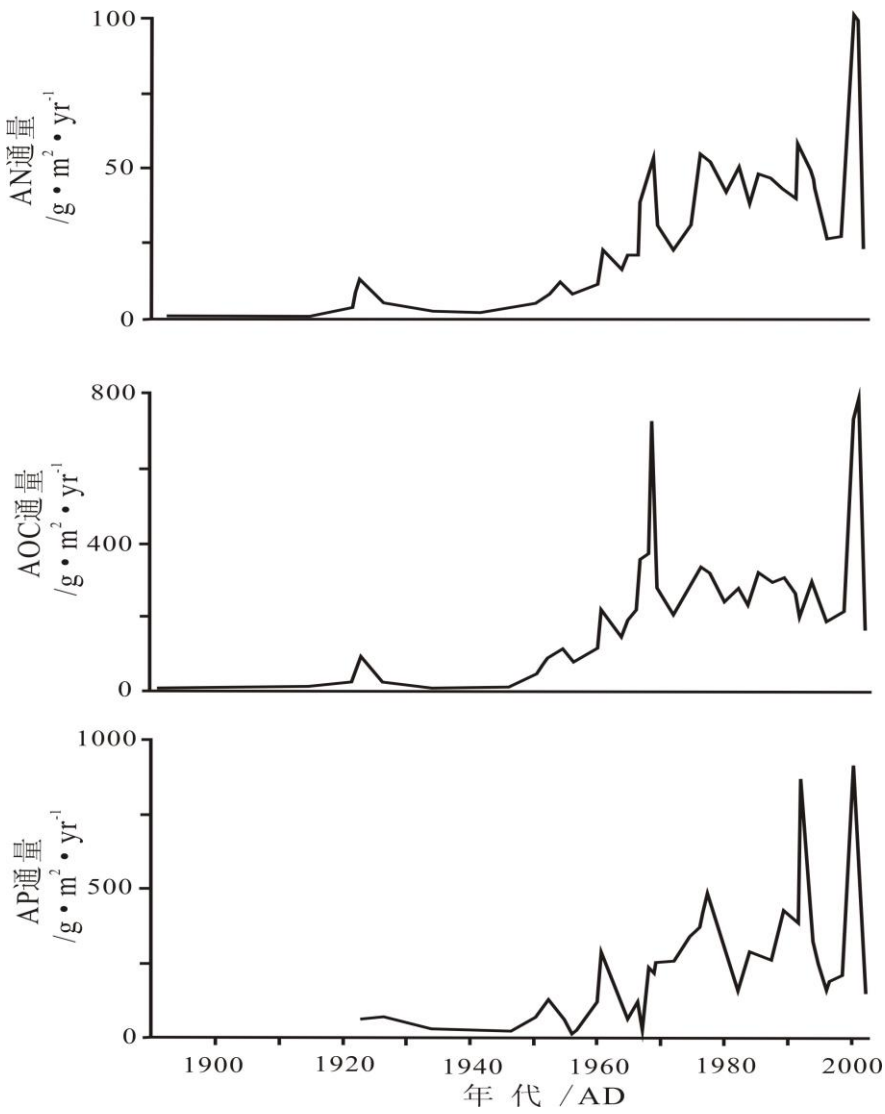

图 6.25 龙感湖近百年来人为因素导致的营养元素累积通量的变化

AP 为人类活动引起的磷累积　AOC 为人类活动引起的有机碳累积；AN 为人类活动引起的氮累积

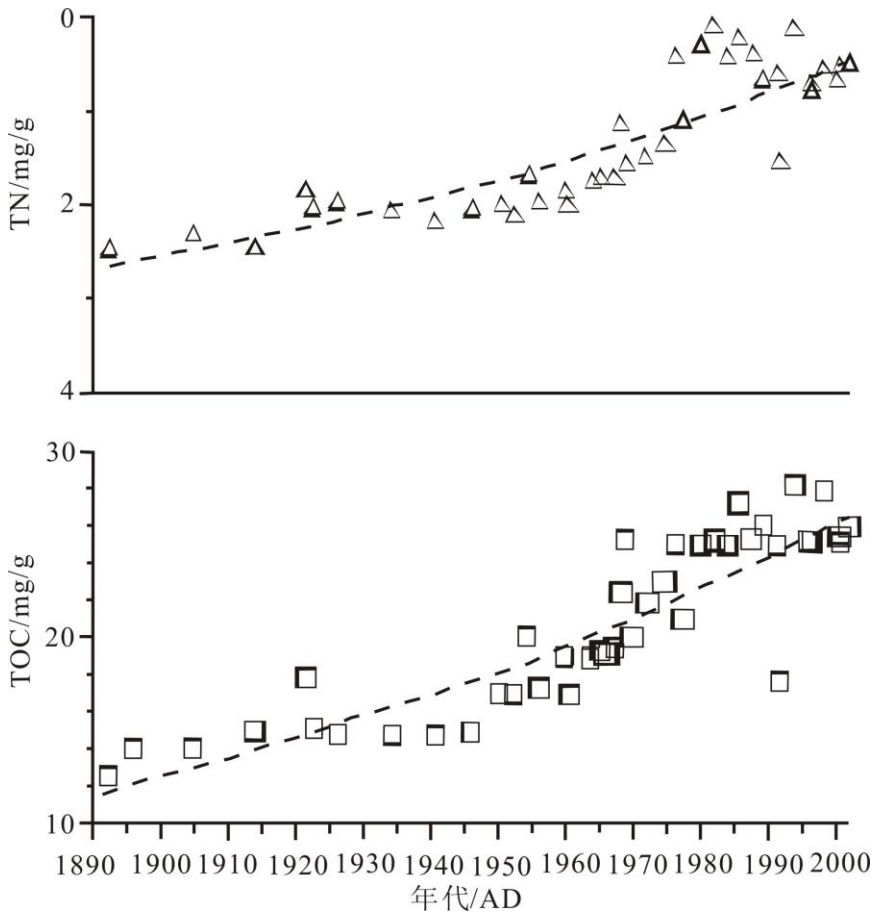

图 6.26 龙感湖 LL－4 孔一维降解模型对有机碳、氮的估算

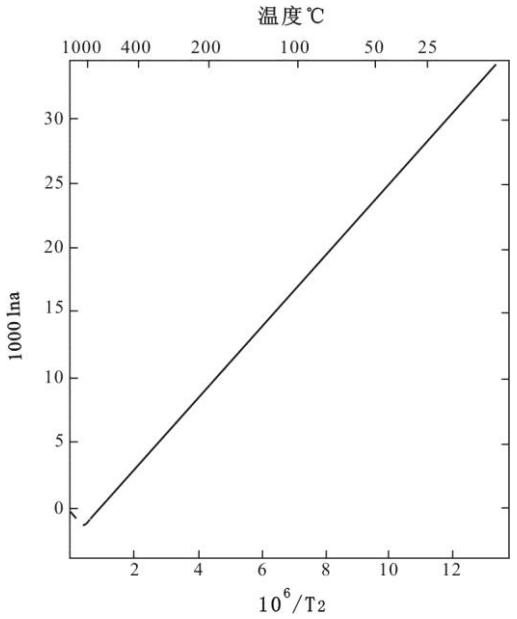

图 6.27 方解石-水系列图

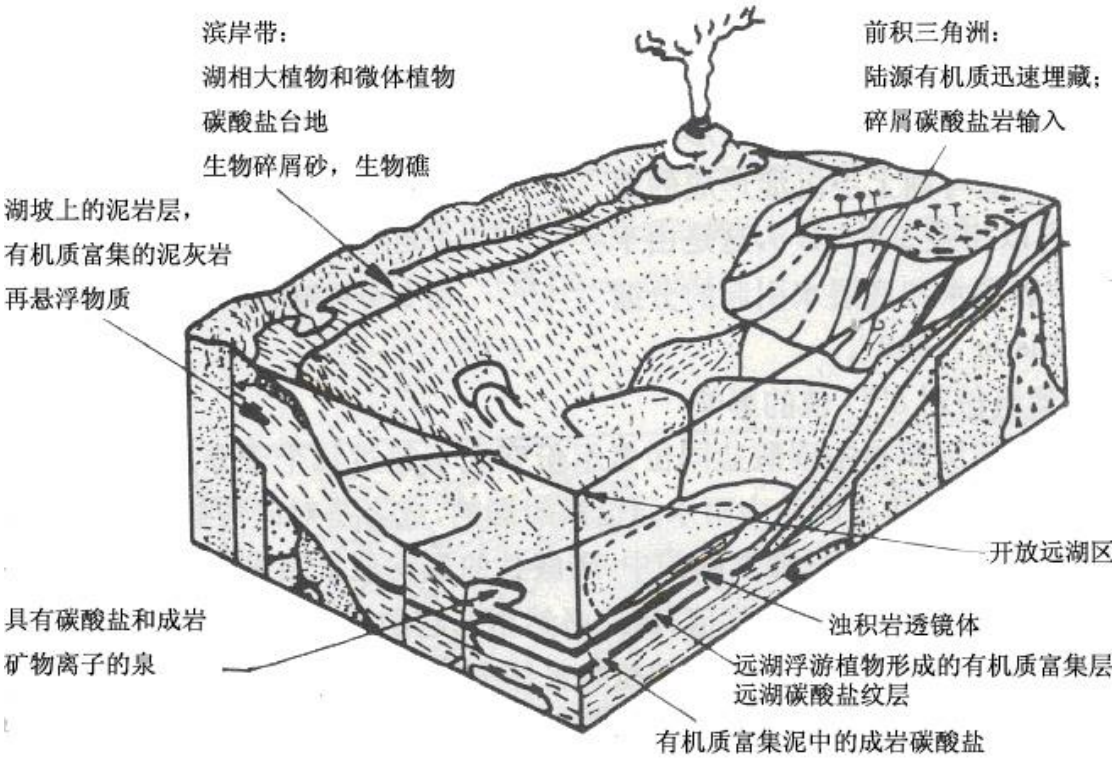

图 6.28 湖相碳酸盐岩沉积及分布示意图（据 Kelts & Talbot，1990）

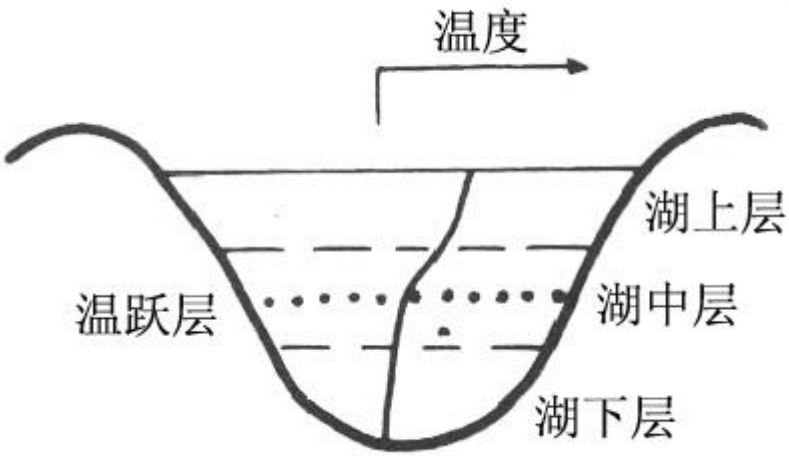

图 6.29 分层湖中典型的温度剖面

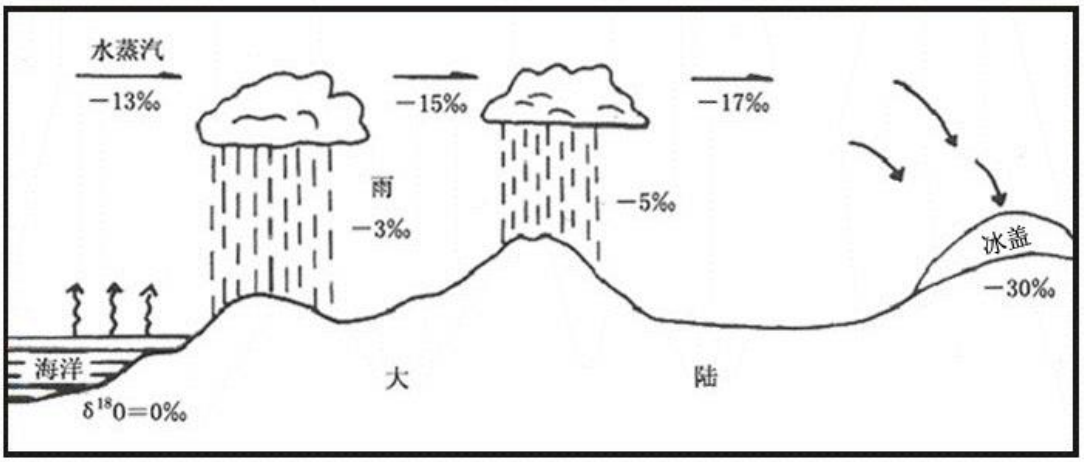

图 6.30 由大气循环及降水效应引起的氧同位素分馏示意图（据 Lister，1988）

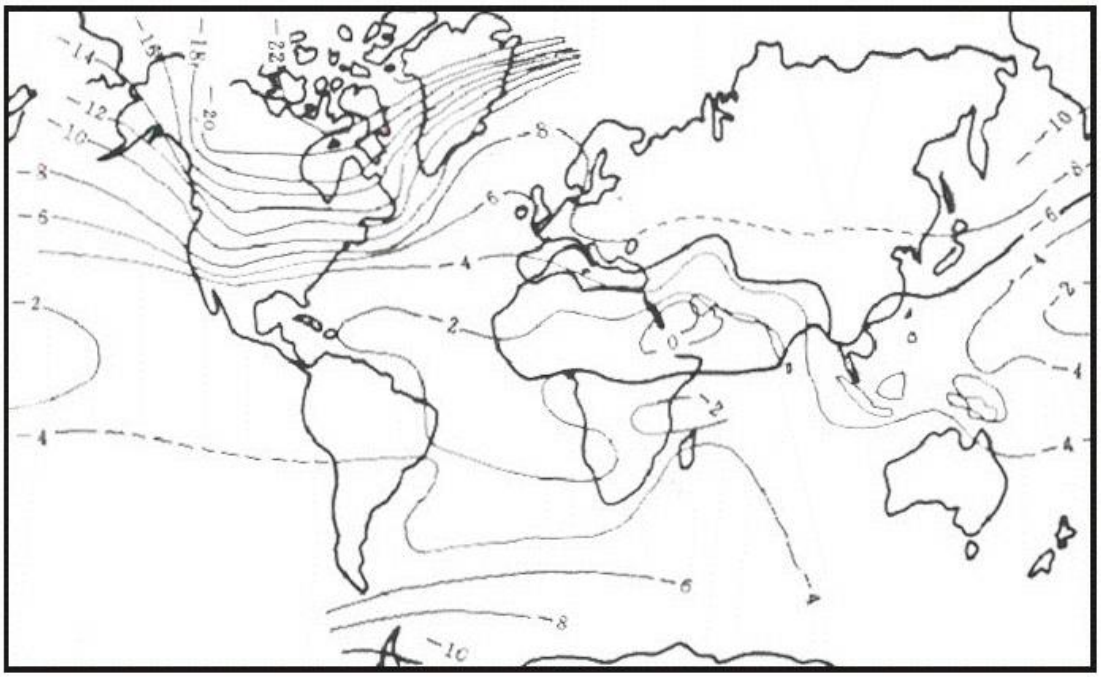

图 6.31 全球大气降水中氧同位素组份平均值（两年或更长）（据 Lister，1988）

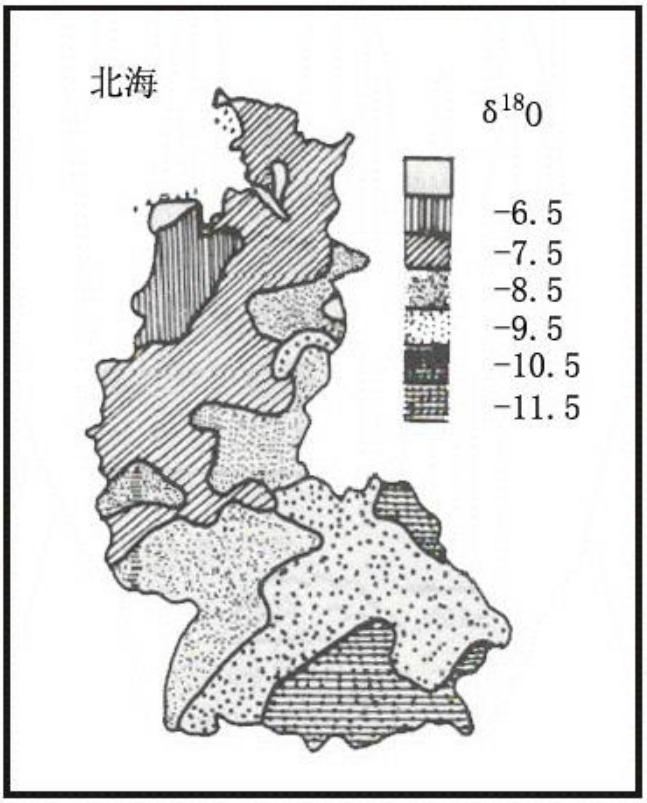

图 6.32 原西德大气降水的 $\delta^{18}O$ 区域性分布图（据 Lister，1988）

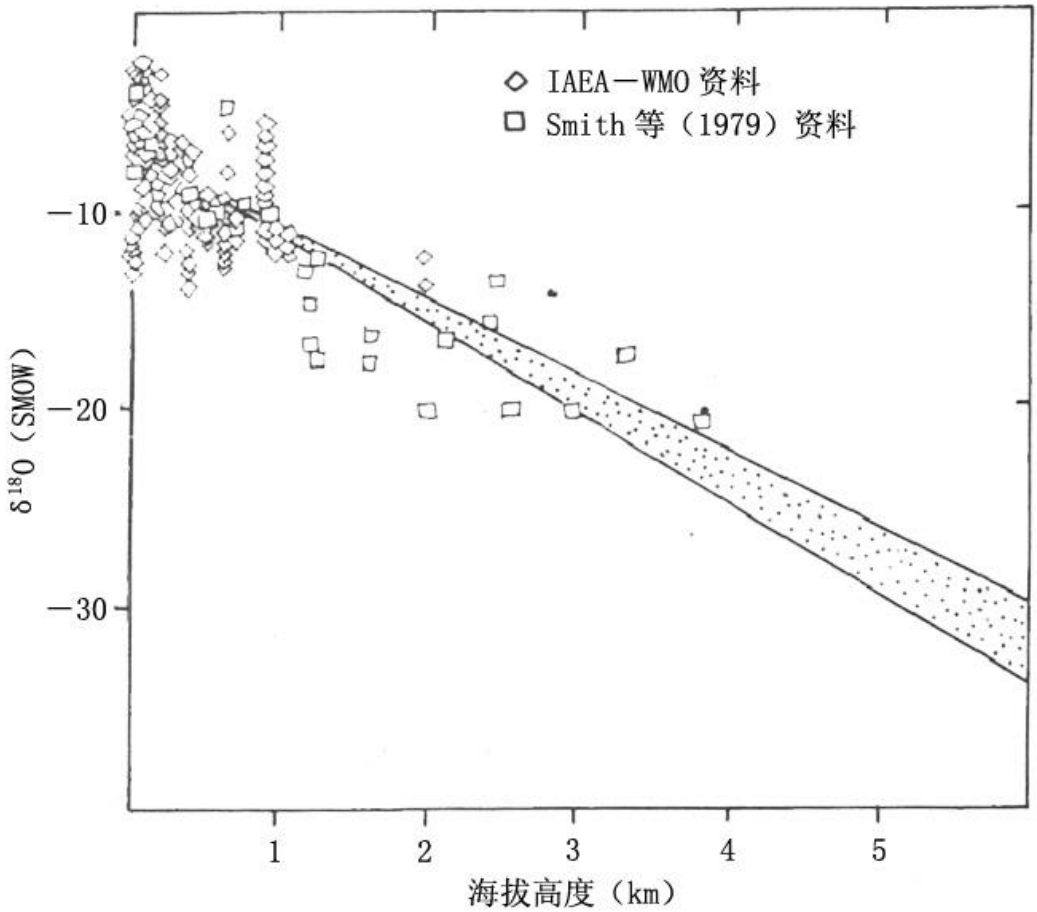

图 6.33 大气降水氧同位素组分与海拔高度的关系图（据 Drummond et al.，1993）

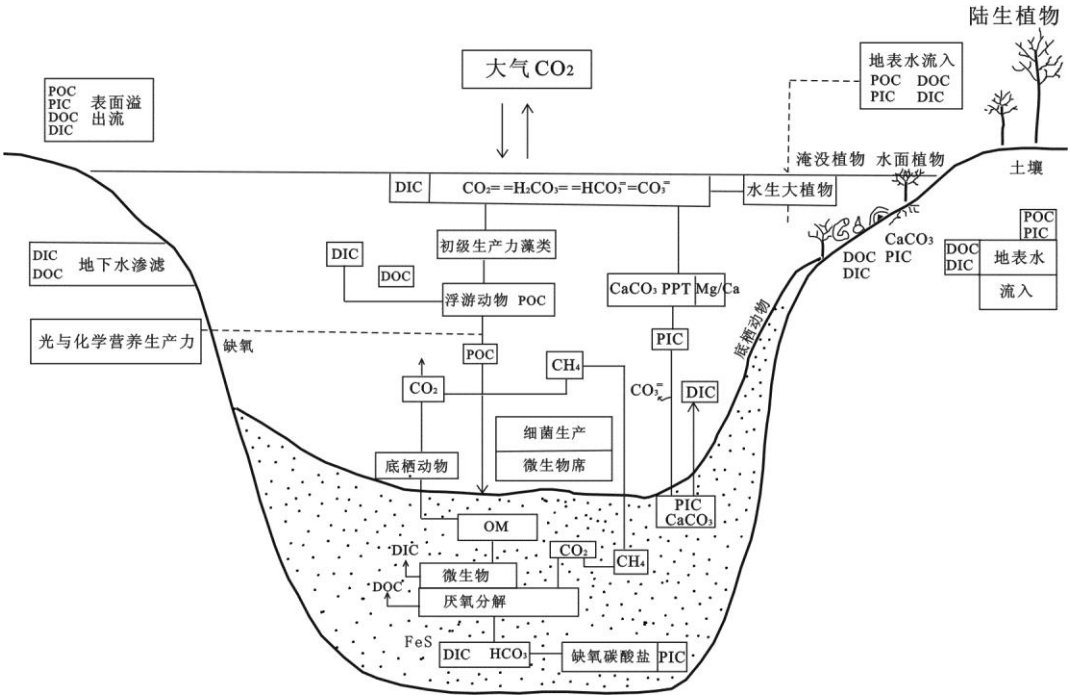

图 6.34 湖泊有机碳－无机碳循环模式图（据 Kelts & Talbot，1990）

（1）有氧（环境）：氧化反应

$$CH_3COO^- + O_2 \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

（2）缺氧（环境）：硫酸盐还原反应

$$CH_3COO^- + SO_4 \rightarrow HCO_3^- + HS^-$$

（3）甲烷化作用 → CO2 还原反应

$$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + H_2O$$

（4）甲烷化作用 → 醋酸发酵作用

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$$

图 6.35 对碳酸盐溶解和沉淀有意义的早期成岩阶段发生的氧化还原反应序列（据 Talbot & Kelts，1991）

a．硫酸盐还原反应：$CH_3COO^- \rightarrow \delta^{13}C$ -25‰ $\rightarrow HCO_3^- \rightarrow \delta^{13}C$ -25‰

b．CO 还原反应：HCO_3^-

↓

$\delta^{13}C$ 大约为 0 到-25‰

↙ ↘

CH4　　残余 HCO_3^-

↓　　↓

$\delta^{13}C$：-50‰到-100‰　　$\delta^{13}C$ 偏正

c．醋酸发酵反应：CH_3COO^-

↓

$\delta^{13}C$ 大约为-25‰

↙ ↘

CH4　　HCO_3^-

↓　　↓

$\delta^{13}C$：-50‰到-100‰　　$\delta^{13}C$ 偏正

图 6.36 早期成岩作用对碳酸盐矿物碳同位素的影响（引自 Talbot & Kelts，1991）

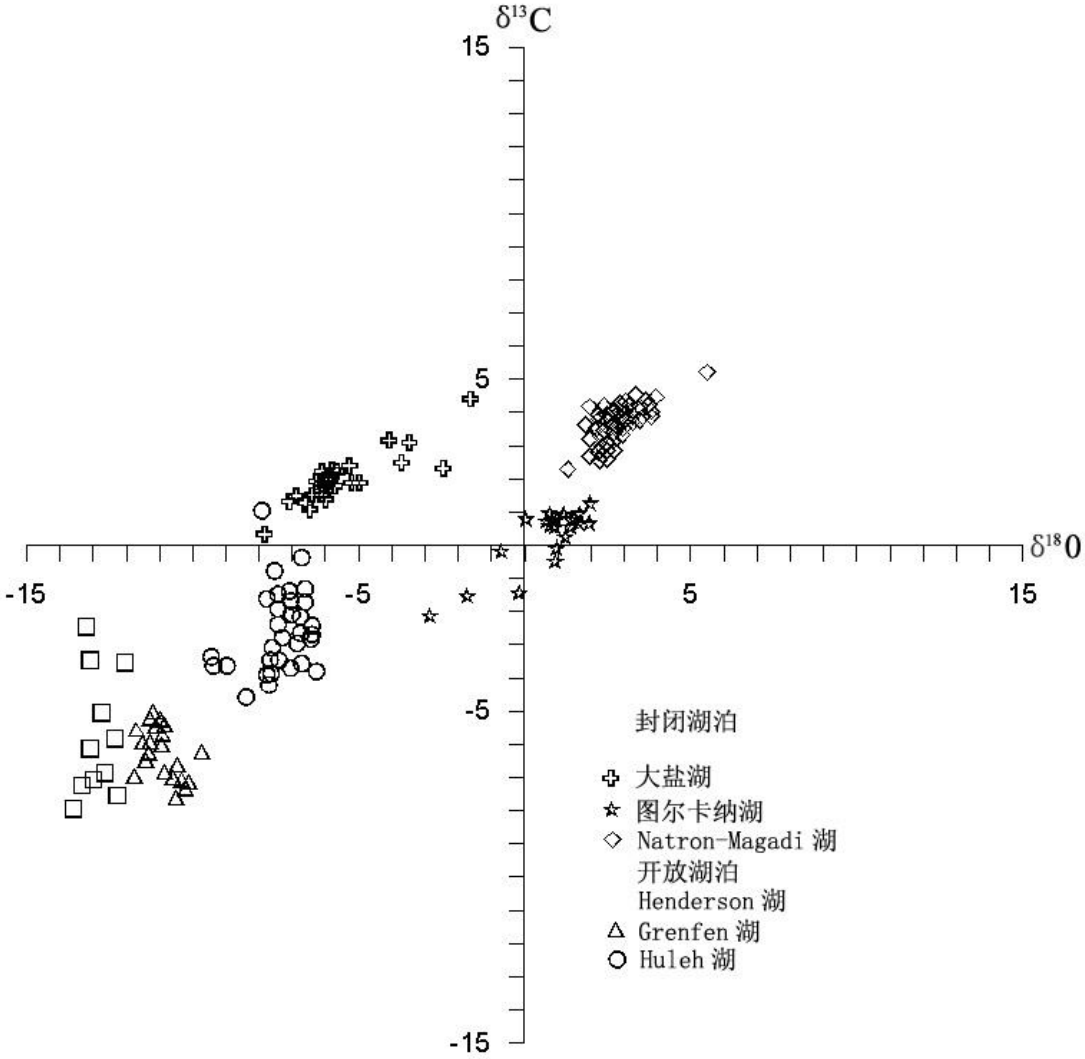

图 6.37 开放和封闭湖泊中氧、碳同位素组份之间的关系（据 Talbot & Kelts，1991）

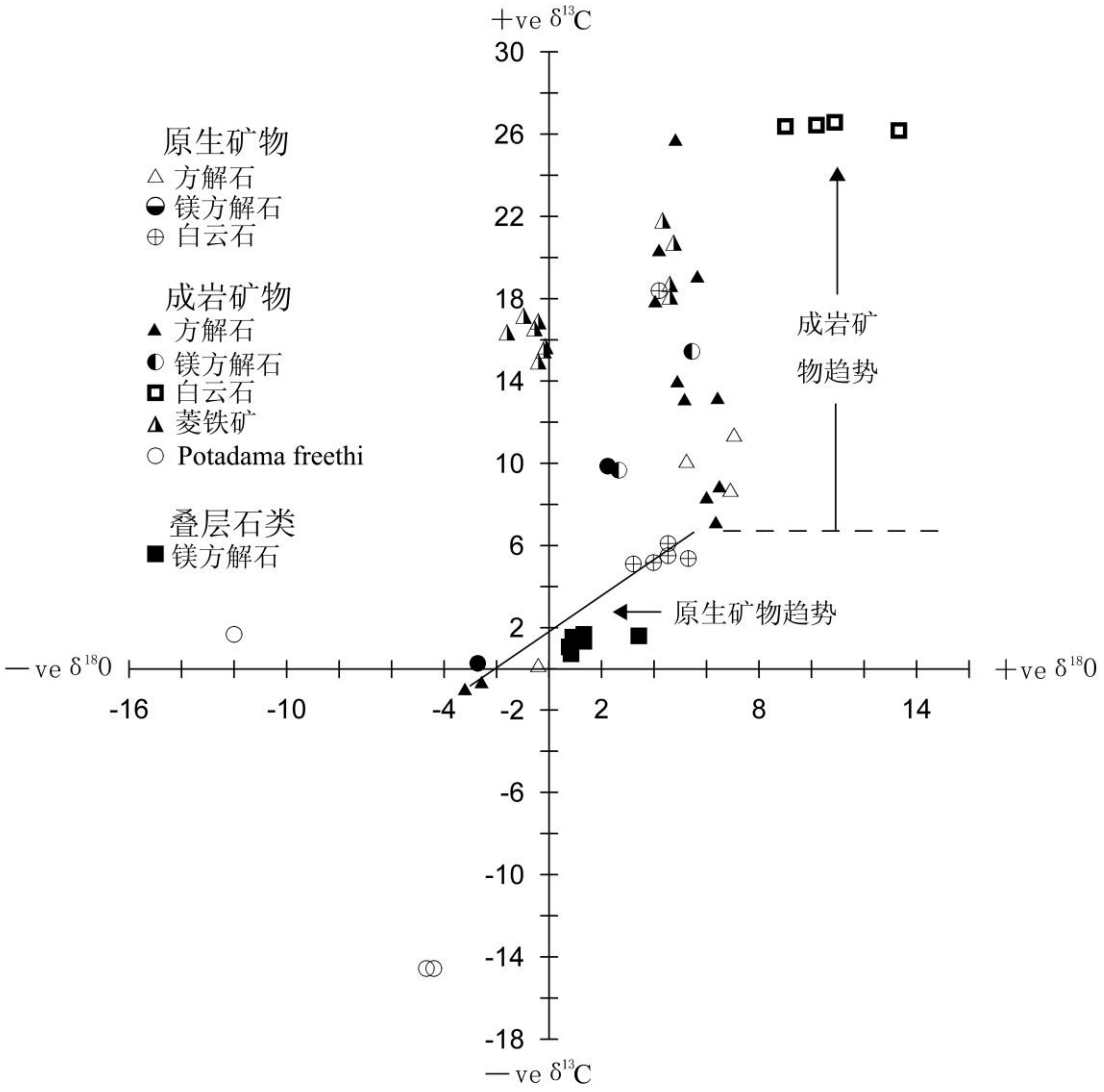

图 6.38 加纳 Bosumtwi 湖晚更新世－全新世碳酸盐矿物氧、碳同位素组份关系图

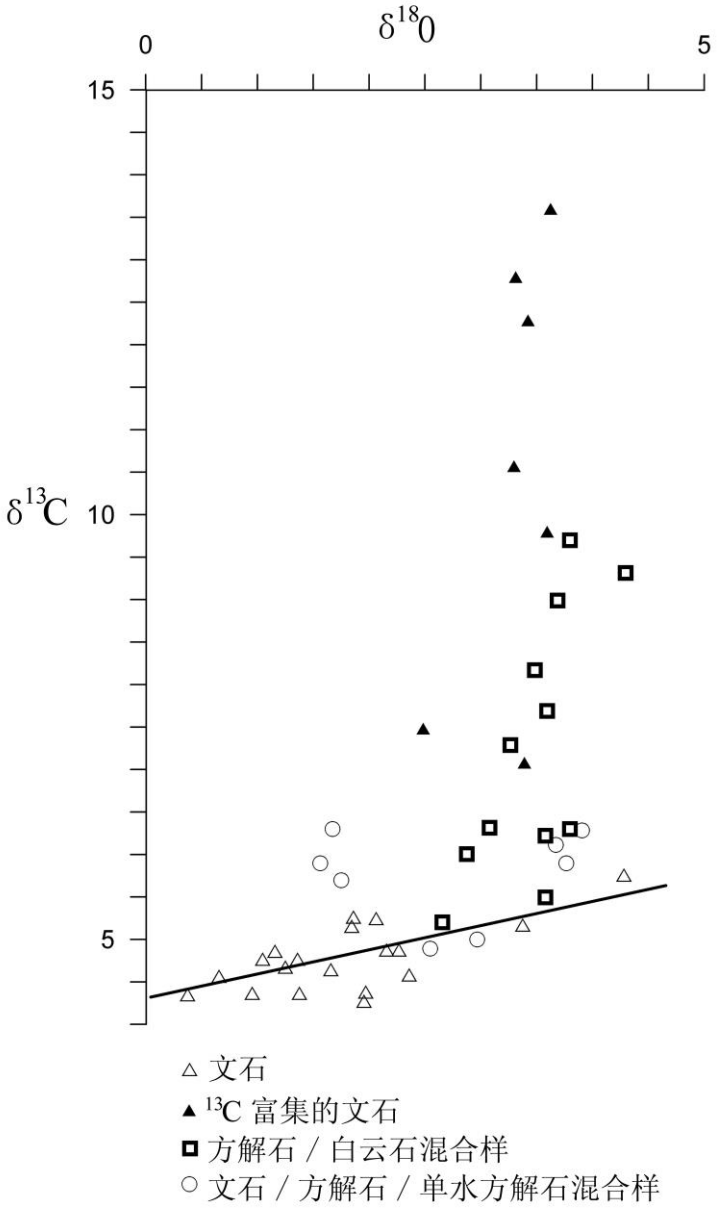

图 6.39 Kiva 湖晚第四纪沉积物中碳酸盐矿物的氧、碳同位素组份（据 Talbot & Kelts，1991）

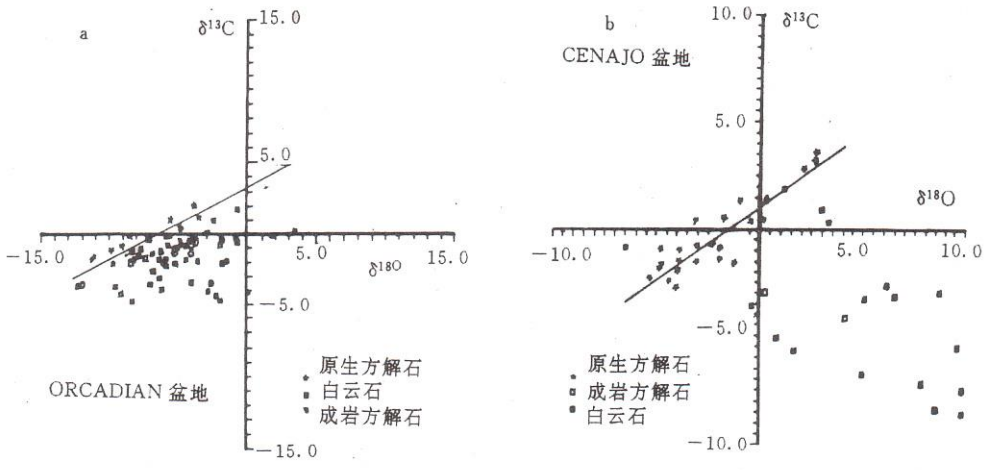

图 6.40 苏格兰中石炭世 Orcadian 盆地（a）和西班牙中新世 Cenajo 盆地（b）碳酸盐矿物氧、碳同位素关系图（据 Talbot & Kelts,，1991）

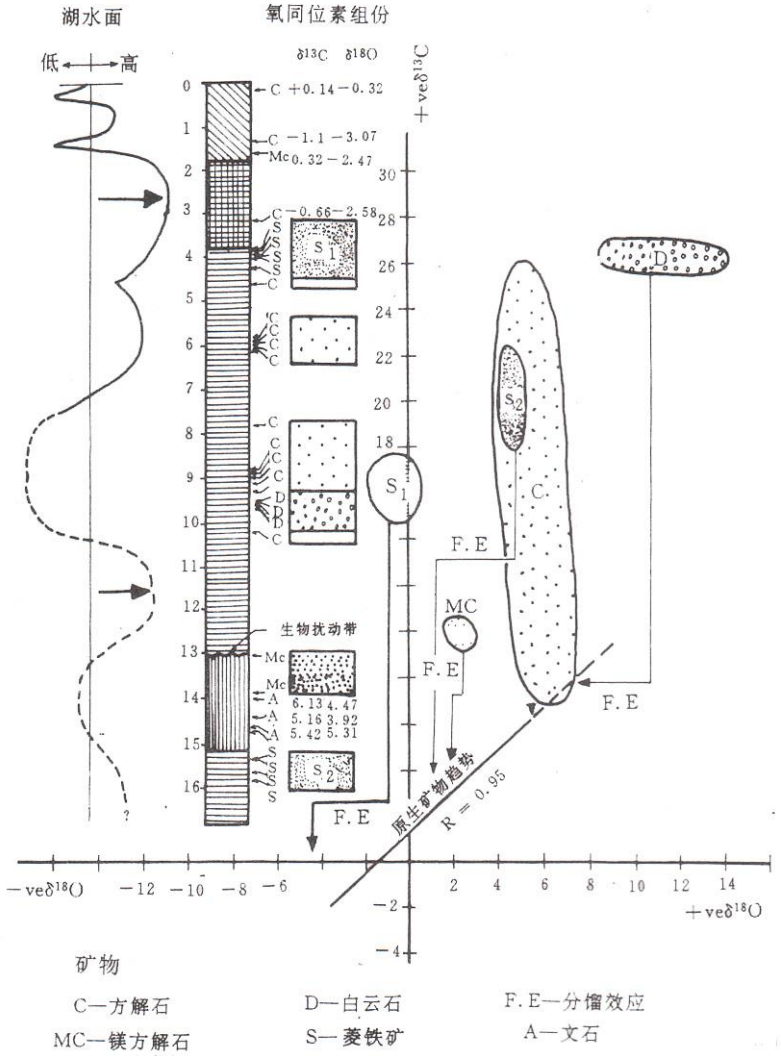

图 6.41 加纳 Bosumtwi 湖岩芯中碳酸盐矿物同位素组份与湖水面关系图

（据 Talbot & Kelts，1991）

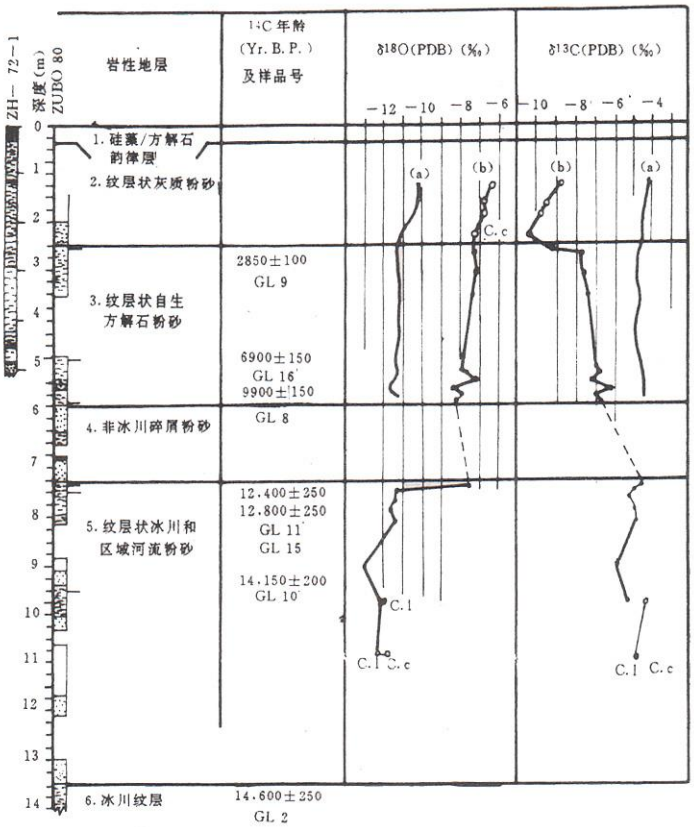

图 6.42 瑞士苏黎世湖钻孔中表层水体沉淀的自生碳酸盐矿物（a）和底栖介形虫、双壳类壳体（b）的 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值（据 Lister，1988）

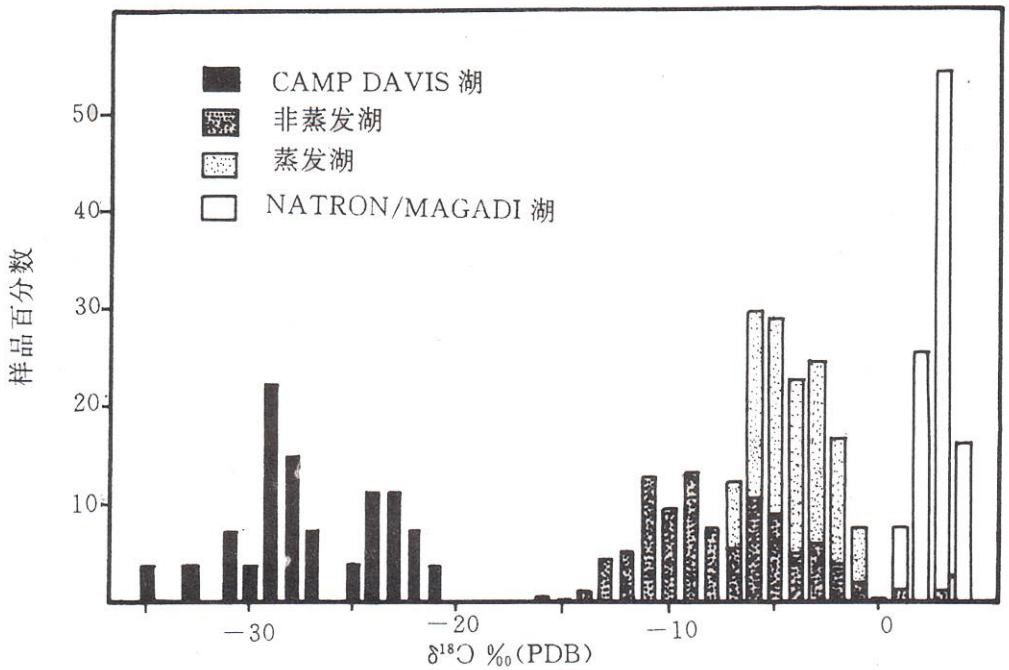

图 6.43 Camp Davis 组碳酸盐岩氧同位素组份与世界上不同地区不同时代非海相碳酸盐岩氧同位素组份对比图（据 Drummond et al，1993）

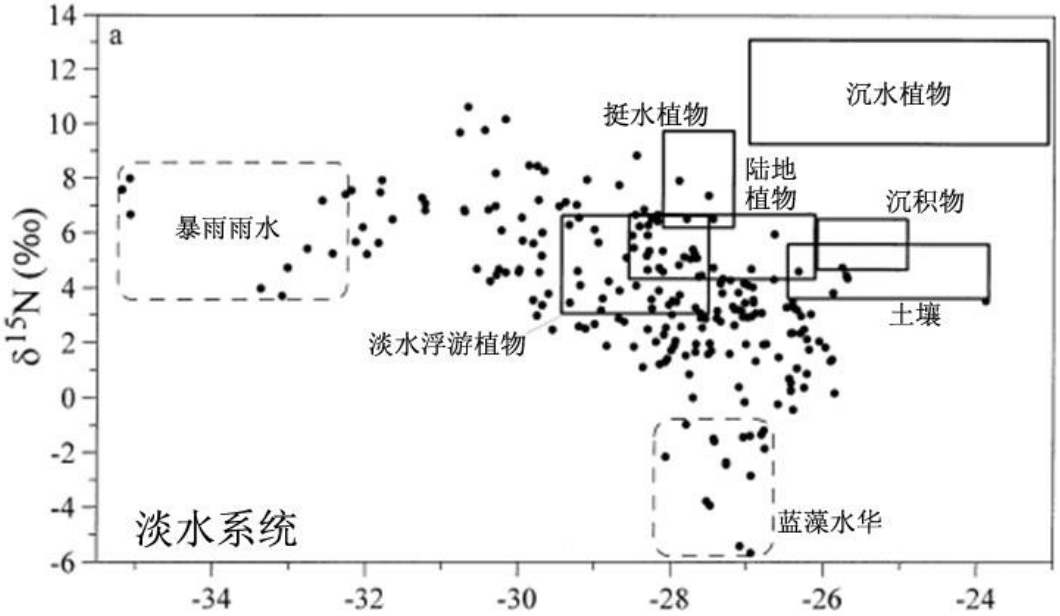

图 6.44 不同来源有机质氮同位素（据 Cloern et al, 2002）

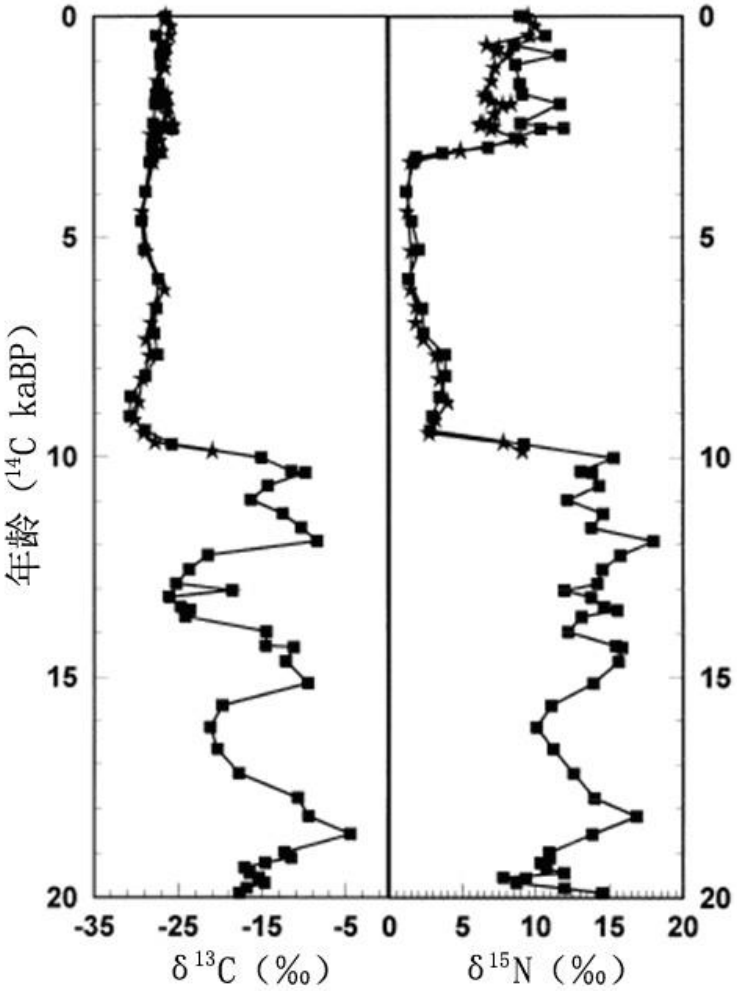

图 6.45 Bosumtwi 湖沉积岩芯有机质 δ 15N 和 δ 13C 剖面变化图（据 Talbot & Johannessen, 1992）

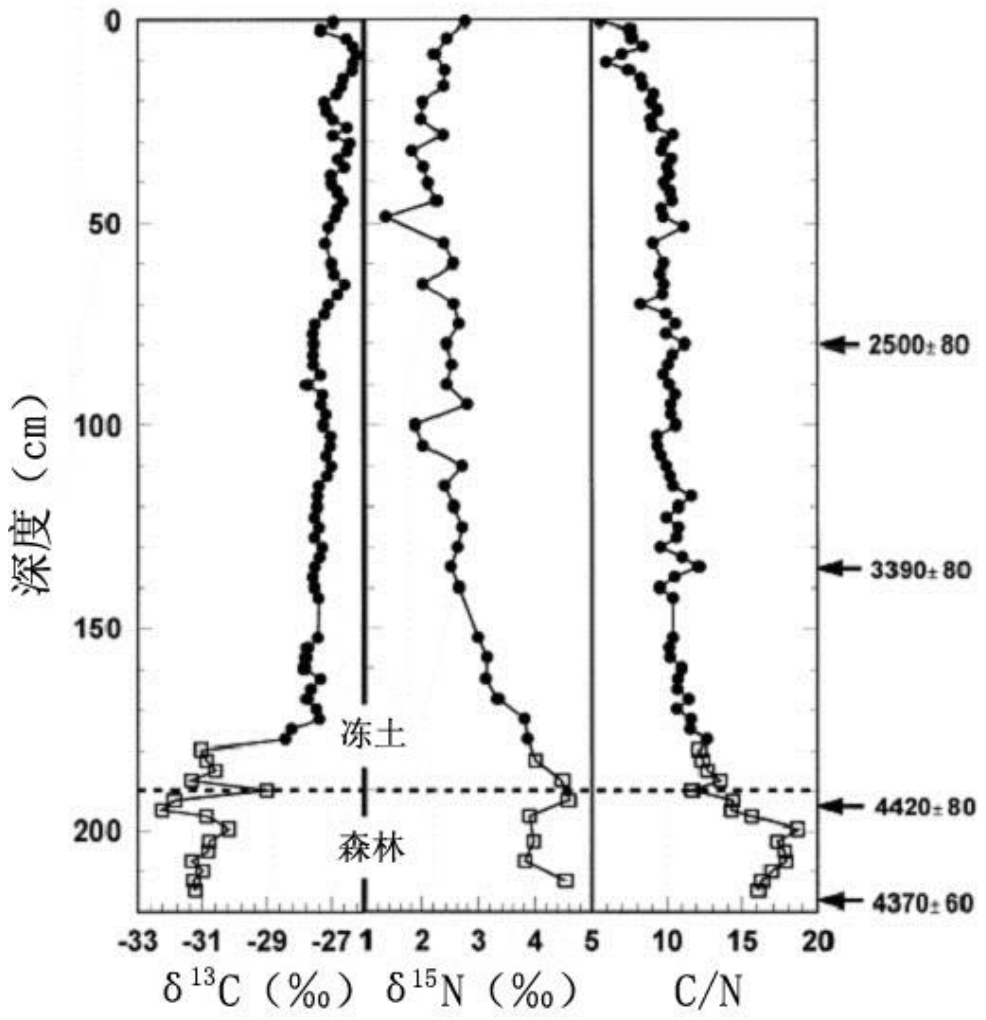

图 6.46 Middendorf 湖沉积物有机碳、氮同位素和碳氮比的剖面变化（据 Wolfe et al, 1999）

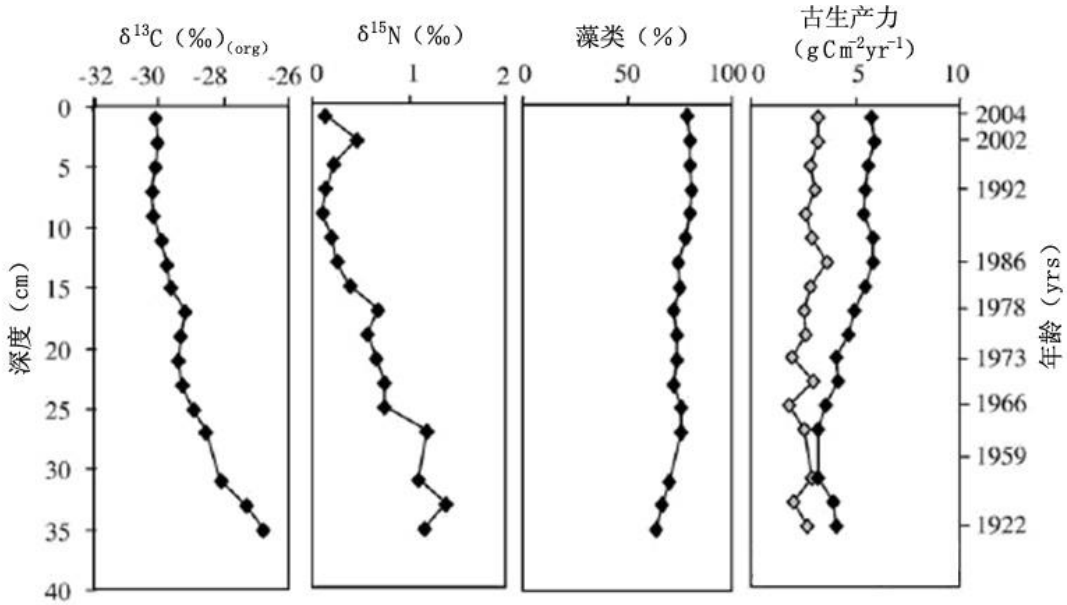

图 6.47 Sattal 湖有机碳、氮同位素、藻类含量和古生产力变化(据 Choudhary et al, 2009)

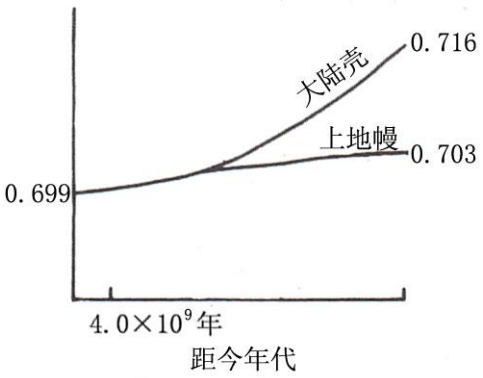

图 6.48 地史时期 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的演化图（据 Elderfield，1986）

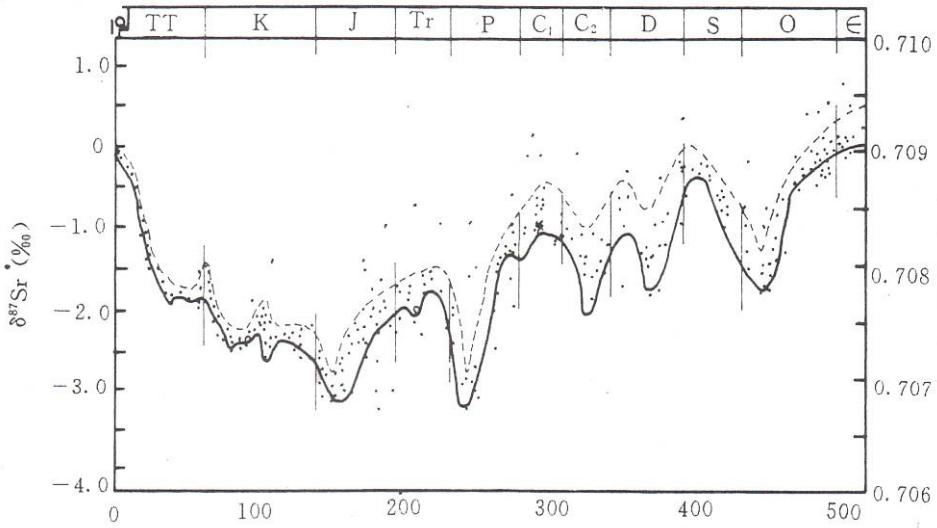

图 6.49 显生宙以来海水 87Sr/86Sr 比值的变化（据 Elderfield，1986）

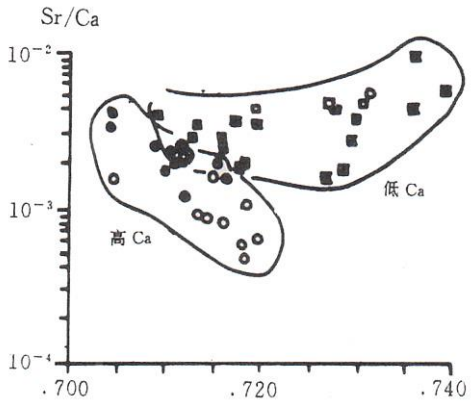

图 6.50 加拿大 39 条主要河流据 87Sr/86Sr 和 Sr/Ca 比值的分区图（据 Wadleigh et al，1985）

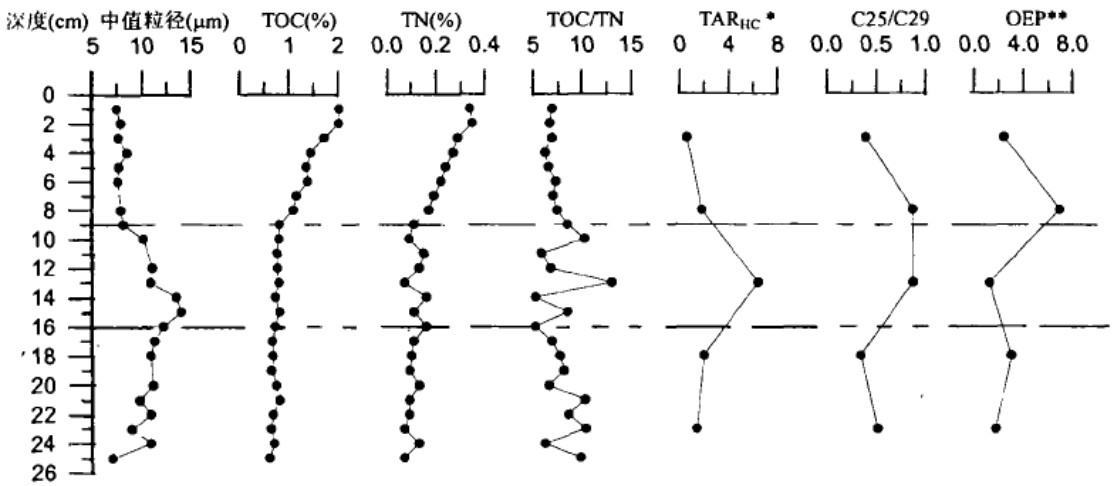

图 6.51 巢湖沉积物钻孔中多指标垂直分布

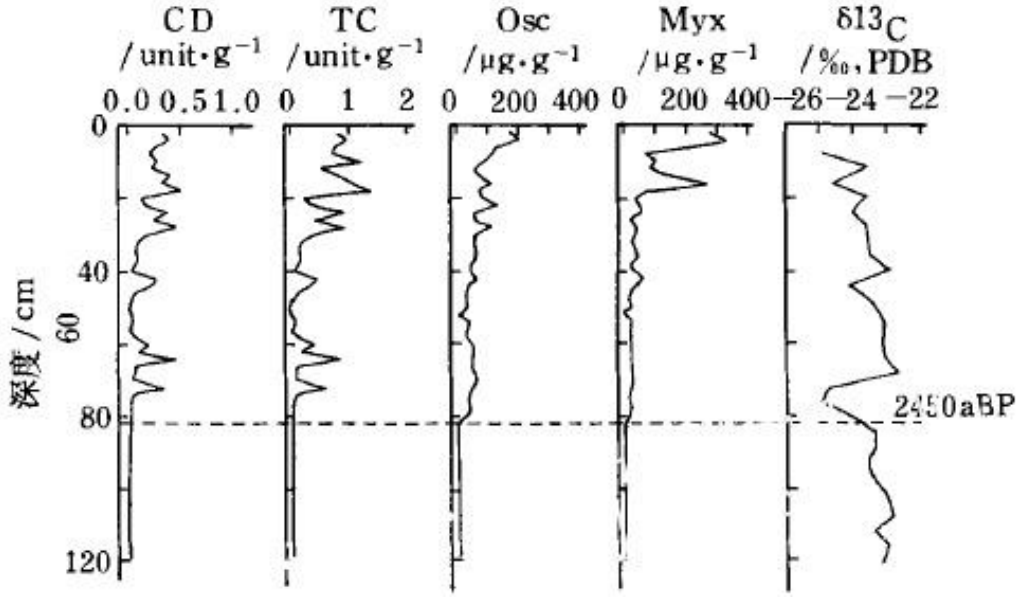

图6.52 微山湖剖面色素及有机碳同位素分布

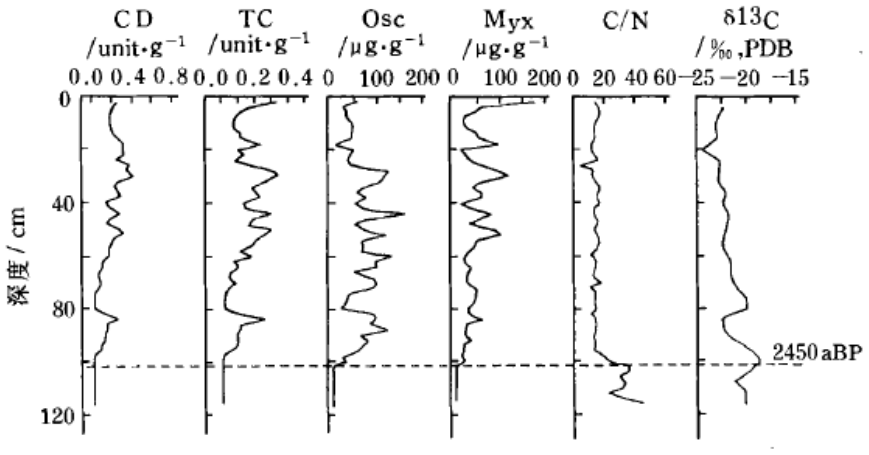

图6.53 独山湖剖面色素，C/N及有机碳同位素分布

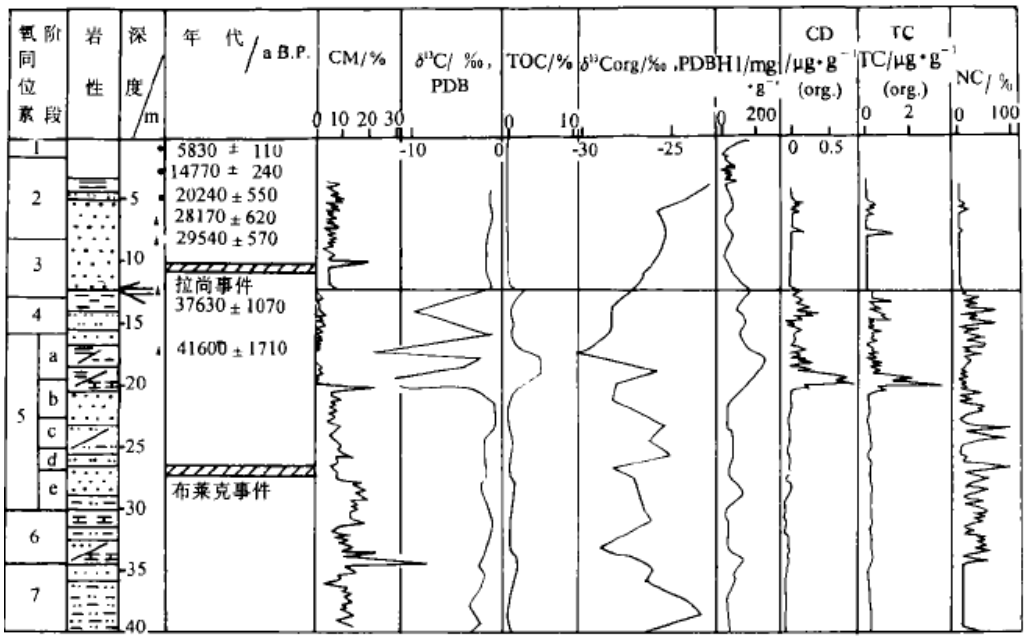

图 6.54 若尔盖古湖钻孔沉积物的环境代用标志的垂向变化