

湖泊沉积物中 S、C 及其比值的环境意义

余源盛 朱育新

(中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊沉积与环境开放实验室, 南京 210003)

提要 本文以浅淡水湖固城湖和微咸水湖岱海为例, 研究沉积物中有机碳、总硫和其比值(OC/TS)的垂向分布规律及其沉积环境(沉积时期的气候冷暖及干湿变化等)、古盐度及环境污染等方面的意义。固城湖沉积物的氧化还原交界面(5cm 深处)上硫高碳低, OC/TS 突然变小。岱海在高水位年代 OC/TS 增高, 低水位年则降低, 分别属于冷湿和冷干气候条件下的沉积特征。论证了 OC/TS 指标从海洋沉积研究移植到湖泊沉积研究的可用性及其应用前景。

关键词 固城湖 岱海 有机碳和总硫 湖泊环境

气候与环境变化对湖水性质的影响, 通过水-沉积物界面的交换或表层沉积物的再悬浮过程中与湖水的交换而保留在沉积物中。沉积物中有机硫(OS)和有机碳(OC)的含量与沉积时的湖水盐度、生物对 S、C 循环强度的影响以及沉积环境(如 pH 值、氧化-还原电位等)都有一定的反映。因此, 有机碳、有机硫或总硫(TS)的含量及其比值(OC/OS)或 OC/TS)的变化, 可对一定历史时期的气候与环境变化作出若干分析和推断。

湖泊沉积物中各种形态硫的研究, 早在 60 年代末已有所报道, 并在划分海、陆相沉积方面有所应用。发达国家在 80 年代掀起了沉积物中 C/S 的研究兴趣, 例如 A. J. Losher & K. R. Kelts 等^[1]于 1987 年对苏黎士湖和日内瓦湖进行了该项目的比较研究, 发现沉积物中硫以有机硫(硫酸酯及与碳结合的硫)为主要贮存形态, 占总硫的 60%~80%, 并指出氧化层与还原层的交界面上有机硫的数量明显增加, 但有机碳则明显下降, 因此 C/S 发生剧烈的变化。腐殖质中的硫是与碳结合的形态存在, 并将随沉积剖面深度而增加。

随着人们对 C/S 研究的逐步深入, 归纳起来在如下三方面的应用较为普遍:

(1) 作为古盐度的指标。Berner 和 Raiswell 认为有机碳与沉积黄铁矿中硫含量的比值可作为古盐度的指标。因为淡水沉积物中硫的含量比海洋沉积物中的硫低得多, 所以淡水沉积物的 C/S 比值高于海洋沉积物。

(2) 反映湖泊的沉积环境。淡水湖泊沉积物中 C/S 对流域植被变化、湖水富营养化等都 有所反映, 因此对研究生产力中微小变化作精确比较有重要作用。湖水位的涨落使沉积物表层所处的氧化还原势态发生变化, 从而影响沉积物中有机碳和有机硫的分解、生物吸收及保存, 最后使 C/S 发生变化, 所以 C/S 是研究湖泊沉积环境的重要指标。

(3) 硫对环境污染的反映。Hesse 等发现维多利亚湖泊沉积物中的硫 90%以上以有机

收稿日期: 1993 年 6 月 28 日, 接受日期 1993 年 9 月 29 日。

作者简介: 余源盛, 男, 1933 年生, 高级工程师。1958 年北京农业大学研究生毕业。主要从事地球化学和土壤化学分析工作。合著有《土壤农化常规分析》、《岱海》、《太湖》等, 并发表学术论文 10 余篇。

态存在;Nriagu 指出湖泊能大量降低人为产生的硫;近来 Rudd 等、Mitchell 等、King & Klug 都阐明了有机硫在淡水湖泊沉积物研究环境问题中的意义。

但是国内,尤其在淡水湖泊沉积物中硫碳研究方面的报道还很少。

开展湖泊沉积物中硫、碳含量变化及其比值关系的研究,其目的在于探索浅水湖泊沉积物中硫碳含量及其比值的垂向变化规律,进一步探讨气候变化在湖泊沉积物中的反映。此类研究以较稳定的湖泊最为理想,为此特选定江苏固城湖作为浅水湖的代表,内蒙古岱海作为微咸水湖的代表,除上述研究目的外,尚可对盐度因素对沉积物中的硫碳的影响提供信息。

1 固城湖沉积物中硫碳变化与沉积环境的关系

固城湖位于南京市高淳县境内,属水阳江、青弋江水系,其形状近似一个三角形,北宽南窄。该湖原有面积 65km²,最大水深 3.67m,容积 1.2×10⁸m³[2],自从在湖心筑一大堤围垦后,湖泊面积只剩下 24.3km²,容积相应减少到 0.4×10⁸m³,因此目前在大堤东侧狮树附近湖中所采的沉积物柱状剖面样品,实际上为原湖的中心所在。根据 1991~1992 年水质分析结果,目前湖水矿化度平均值为 110.78mg/L,属低矿化度的淡水湖泊,水型属重碳酸盐钙组 II 型水(C₁⁺H₂),湖水溶解氧较丰富,平均达 8.72mg/L,pH 值平均为 7.32,耗氧量平均为 2.78mg/L。湖水富营养型化程度综合评价结果为:2/3 的水面属于中富营养型,分布在湖北部;另外的 1/3 水面属中营养型。

采样于 1991 年 5 月进行,用日本制造的沉积物剖面采集器取得约 30cm 深的剖面。

沉积物柱状剖面离水后立即以 1cm 间距用去极化法^[3]测定其 Eh 值,同时用平板玻璃电极直接测定其同部位的 pH 值,进而根据测试时沉积物的温度换算出标准状态下的氧化还原电位 Eh₇ 值^①。

单位间距(1cm)的土样用重铬酸钾法测定其有机碳^[4];用 Mg(NO₃)₂ 氧化、硝酸(1:3) 消化,ICP 法测定总硫,^[5]测定结果如图 1 所示。从图 1 中可以清楚地看出有机碳的垂向分布明显呈上高下低趋势,在 11cm 深度起向下明显下降;总硫除了与有机碳反映相似的上高下低趋势外,在 5cm 深度处出现一个高峰(1099μg/g);对照 Eh₇ 垂向分布曲线,5cm 深度处为其交界面,电位从 4cm 深度处的 -97.3mV 突然上升到 40.0mV,剖面深度只隔 1cm 但电位却相差 137.3mV(16cm 处亦有类似情况),说明 5cm 深处氧化条件大为改善。

进入沉积物中的有机物和动植物遗体,若按其种类可区分为糖类化合物(包括纤维素、半纤维素、淀粉,单糖和双糖等)、蛋白质以及由蛋白质分解的中间产物如硫化物和磷化物等^[6]。因为沉积物中具有很多种微生物,因此无论在好气或嫌气条件下都能使上述有机物分解,不同之处仅在于好气条件下分解速度快,分解较彻底,其最终产物为有机酸及 CO₂,因而造成有机碳的大量损耗,而在嫌气条件下不仅分解速度慢,而且有机物分解不彻底,有机碳保留在沉积物中虽较多,但同时因硫化物分解产生 H₂S 等有毒物质,从沉积物中向水中或空气中逸出,因此硫在嫌气条件下损失较大,反之,若沉积物处在弱氧化至中度还原条件下

① $Eh_7 = E_{\text{测和甘汞}} + Eh_{\text{实测值}} + 60$ (大于 7 的 pH 实测值 - 7) 或 $Eh_7 = E_{\text{测和甘汞}} + Eh_{\text{实测值}} - 60$ (7 - 小于 7 的 pH 实测值)。E_{测和甘汞} 为测定时该温度的理论值, Eh₇ 为经过 pH 值及温度校准后的沉积物的 Eh 值。

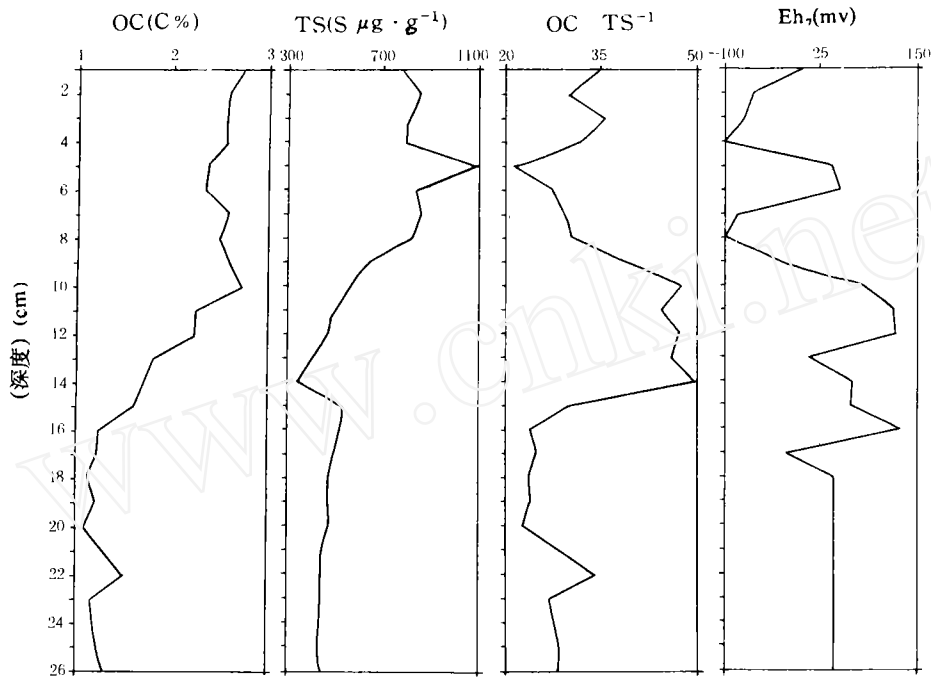
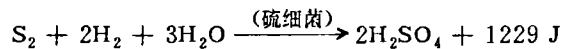
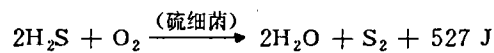


图 1 固城湖狮树附近沉积剖面 OC、TS、OC/TS 及 Eh₇ 垂向分布

Fig. 1 Vertical distribution of OC, TS, OC/TS and Eh₇ in sediment of Shishu, Gucheng Lake

(200~0mV), 硫细菌能把有毒的 H₂S 氧化为硫酸, 使硫保留在该氧化层位中。



硫细菌的分布很广, 在酸性土中分布最多的有 *Thiobacillus thiooxidans*, 在碱性土中分布最广的有 *Thiobacillus thioparus*, 但氧是它们生活必需的条件之一, 因此硫的积累必然在氧化层位中, 碳的积累条件适与其反, 因此在氧化层中出现硫高碳低, C/S 比值降低的现象。

从沉积环境角度看, 湖泊处于温湿时期, 水位升高, 沉积物处在缺氧还原条件下, 大量有机物被保存下来, 但硫则受到一定程度的损耗, 所以高水位情况下 OC/TS 比值应相对较高; 反之在湖泊处于低水位的时期, 湖底氧化条件改善, 出现硫高碳低的现象而使 OC/TS 降低。如果这一现象得到了证实, 那么硫碳比对沉积环境的指示就可加以应用。

根据狮树附近的剖面分析, 在 4cm 深处氧化还原电位为 -97.3mV, OC 为 2.58C%, TS 为 803μg/g, 而在 5cm 处为一氧化层, 其电位为 40.0mV, 因此 OC 下降到 2.39C%, 而 TS 猛升到 1099μg/g, 从而使 OC/TS 比值发生变化降低到 21.7, 在图 1 上出现一个明显的低谷。碳、硫比值虽然使硫碳保存量之间的关系经过“放大”而更灵敏地反映出来, 但最重要的还是要看硫的绝对保存量而定, 例如在图 1 的 16~18cm 处, OC/TS 也出现了低谷, 但不存在从还原到氧化的过渡, 因此 TS 不存在猛升的现象, 可见 C、TS、OC/TS 及电位 (mV) 这四个指标必须综合分析, 才能对沉积环境作出较可靠的判断。

2 岱海沉积环境与沉积物中硫、碳的关系

岱海位于内蒙古自治区乌兰察布盟凉城县境内(112°33'31"~112°46'40"E、40°29'7"~40°37'6"N),面积为133.46km²;长19.09km,最大宽度9.62km,最小6.35km,平均5.99km;容积988.9×10⁶m³;最大水深为16.05m,平均水深7.41m^[7]。水质属微咸水,矿化度由1963年的2400mg/L至1987年为3000mg/L,平均每年递增30mg/L左右,尤其近年来递增较大(1986年至1987年递增了80mg/L)。由于氯、钠离子的富集,水型1963年为Cl⁻型,个别属Cl⁻型,而1985年均属Cl⁻型。

湖水的pH值变动于8.5~9.1之间,平均值为8.79。湖水中氮、磷、硅丰富,且有丰富的物源基础不断补给,致使岱海已从贫营养型进入了中营养型阶段。

硫、碳在微咸水湖沉积物中尚缺乏研究资料,利用1986年在岱海深水区DH16点位处(水深15.80m)所取的水下沉积物柱,及当时在现场实测的pH(8.21)、Eh(80.6mV)等资料,进一步作OC和TS的分析研究,并根据²¹⁰Pb测年(沉积速率引用DH16附近的DH32为2.1mm/a)及400年来岱海湖面升降资料汇总如表1^[7]。

表1 岱海沉积剖面(DH16)硫碳比与沉积环境的关系

Tab. 1 Relationship between sedimental environment and OC/TS ratio in Core DH16, Daihai Lake

柱样深度 (cm)	pH值	Eh ₇ (mV)	TS (μg/g)	OC (C%)	OC/TS	沉积年代推算	当时水位情况
4	7.86	77.8	1288	1.22	9.5	1966	中水位
6	7.74	63.9	1005	1.23	12.2	1956	高水位
8	7.63	52.3	1513	1.16	7.7	1946	中水位
12	7.56	43.0	936	1.11	11.9	1926	中偏低水位
16	7.56	43.0	1503	1.20	8.0	1906	中偏低水位
22	7.59	48.8	794	1.40	18.0	1876	高水位
24	7.50	45.4	1203	1.64	13.6	1866	高水位
40	7.56	33.8	2029	1.04	5.1	1786	低偏中水位
42	7.61	24.5	1778	0.58	3.3	1776	低水位

DH16位于深水区域(1986年水深15.80m),1986年现场观测时有温跃层存在,因此DH16点位应为稳水区域,即使在干旱年份也不致干涸,所以高水位时期所沉积的有机物总量应大于中水位及低水位时期,而且深水时期当时的沉积物应长期处于低电位的还原状态,有机质分解的结果应符合前述结果,即累积在沉积物中的碳高而硫低,从表1中可以看出OC/TS的比值在12~18左右;而在低水位时期,有机物好气分解的结果使沉积物中累积的碳低、硫高,其比值亦降低(3~5);中水位年份,环境介于高水位年与低水位年之间,因此,OC/TS的比值也处于其中(7~9)。

根据初级生产力研究^[7],浮游植物与水草之比为10.6:1;根据沉积物中有机碳和总氮分析结果,C/N在9.60~10.90之间,都属于浮游生物所累积在沉积物中的有机物,由此可见,沉积物中的有机物主要来源于藻类,水草仅占次要地位,在深水年份,沉积物的氧化还原

电位较低,使有机物处于还原状态下进行嫌气分解,致使有机碳累积较多而硫的保留较少,最后使 OC/TS 比值增高;反之在低水位年份,因水浅藻类为沉积物中提供的有机物减少,并且有机物好气分解的结果,使有机碳保留较少;与此同时有机物中的硫则因损耗减少而大量保留在沉积物中,使 OC/TS 比值降低,这样在微咸水湖中 OC/TS 与浅水淡水湖一样反映了沉积环境。根据沉积时期的水位高低,可以推断沉积时期的气候情况。

由于岱海地区的气温特点是年均温低,漫长的冬季温度很低,短暂的夏季气温也不高,与我国同纬度其它地区气温相比,气温也是很低的,因此推断岱海高水位年代的沉积环境应属于冷湿气候,低水位年份气候应为冷干气候。

3 讨 论

(1) 水下沉积物剖面上 OC 及 TS 发生明显变化的原因,可能是因为在氧化层中有机质进行好气分解,使有机碳变为 CO_2 而大量损耗,所以在沉积物中保留下来的有机碳较少;而在氧化条件下硫化物在硫细菌的作用下,将其氧化成硫酸,最后以硫酸盐保留在氧化还原交界层中,免除了 H_2S 逸出的损失,因而在该层位中含硫量特高。其硫的形态来源于有机物,如胱氨酸等含硫的氨基酸,故属有机硫。然其分解产物则可以无机硫被保留或重新组成新的有机硫化物。值得引人注目的是无论在淡水湖或微咸水湖、浅水湖或稍深水湖,在沉积剖面约 5cm 左右深度,都容易出现还原与氧化的交界层,并在那里使硫大量累积下来。是否有层间的富集作用,尚待进一步研究。

(2) 由于氧化还原交界面上硫的数量大增,因此,即使是沉积物中的硫以有机硫为主要贮存形态(约占总硫量的 60%~80%),用 OC/TS 比值也可以发现明显的变化,而总硫(TS)的测定,无论设备或手续都比还原性硫或有机硫的测定要简便些。

(3) 沉积物中硫碳的研究对现代环境污染研究将显示出一定的作用。据近年来各地报道,酸雨的地区及发生频率逐渐扩大和增加,工业废气中所排放出来的气态、固态微粒或与水蒸汽结合而成液态而进入湖泊中的硫,虽经湖泊净化在一定程度上降低了含量和减轻了危害,但在湖泊沉积物中必将反映出工业污染的迹象,另一方面,各种环境治理效果的论证,都可通过沉积物中的硫的研究而获得线索,所以不同形态硫的研究亦将随之引起注意。

根据以上几点意见,可以得到以下结论:

(1) 论证了湖泊沉积剖面上氧化还原交界面上总硫量明显增加而有机碳有所下降,从而导致 OC/TS 比值发生剧烈的变化。

(2) OC/TS 比可作为古盐度的指示。淡水湖泊如固城湖,除了几个氧化还原交界层位外,OC/TS 多半数在 30~50 之间,而微咸水湖泊如岱海,OC/TS 则仅为 3~18 之间。

(3) OC/TS 比值对湖泊沉积环境有所反映,如岱海在气候冷湿的高水位时期,比值变化于 12~18 之间,冷干的低水位时期,比值变化于 3~5 之间,中水位时期,沉积物中 OC/TS 比值变动于 7~9 之间。

参 考 文 献

- 1 Loshier A J and Kelts K R. Organic sulphur fixation in freshwater lake and the implication for C/S ration, *Terra Research, Terra Nova*, 1989, 1:253~261
- 2 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊室编著. 江苏湖泊志——固城湖. 南京:江苏科学出版社, 1982. 157~163
- 3 刘志光. 土壤氧化还原电位的测定. 见:土壤农业化学常规分析方法. 北京:科学出版社, 1983. 231
- 4 钮季文. 土壤有机质的测定. 见:土壤农业化学常规分析方法. 北京:科学出版社, 1983. 67~78
- 5 刘学群. 土壤全硫的测定. 见:土壤农业化学常规分析方法. 北京:科学出版社, 1983. 120~122
- 6 孙 羲著. 农业化学. 北京:高等教育出版社, 1957. 64~69
- 7 王苏民, 余源盛, 吴瑞金, 冯 敏等. 岱海——湖泊环境与气候变化. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1990. 155~182

S, C AND OC/TS IN LAKE SEDIMENTS AND THEIR ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE

Yu Yuansheng Zhu Yuxin

(*Lake Sediment and Environment Lab., Nanjing Institute of Geography and Limnology,
Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

Abstract

Gucheng Lake, a fresh shallow lake, and Daihai Lake, a brackish lake, are exemplified to study the vertical distribution of organic carbon, total sulphur, and their ratio(OC/TS) in lake sediment, and their meanings in lake sedimental environment (climatic change in sedimental periods), palaeosalinity as well as environmental pollution. It is found that OC/TS decreases abruptly on the redox interface (5cm deep) of the sediment in Gucheng Lake, with high content sulphur and low carbon while increases when Daihai Lake was in its high lake level, and decreases in its low lake level corresponding with the sedimentary characteristics under the climate of cold-wet and cold-dry respectively. The index (OC/TS) originally used in oceanic sedimentary research is shown in this paper the possibility of its application in limnological sedimentary research.

Key Words Gucheng Lake, Daihai Lake, Organic carbon (OC), total sulphur(TS), lake environment, OC/TS