

红枫湖、百花湖沉积物全氮、可交换态氮和固定铵的赋存特征*

王雨春^{1,2} 万国江¹ 尹澄清² 黄荣贵¹

(1: 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002 ;

2: 中国科学院生态环境研究中心水环境化学国家重点实验室, 北京 100085)

提 要 氮是引起湖泊水体富营养化的关键营养元素之一。本次工作从贵州两个重要水库(红枫湖和百花湖)采集了未受扰动的沉积物样品柱,分析了分层沉积物样品中的总氮、无机交换性氮和固定铵的含量及垂直剖面分布。研究表明,红枫湖和百花湖沉积物中具有较高的全氮含量,平均含量约为沉积物干重的 0.36%~0.40%,其垂直分布在埋藏过程中受到成岩作用改造,沉积物交换性氮在沉积物中的赋存受到全氮含量和埋藏环境的双重控制,红枫湖和百花湖沉积物具有较强的吸持固定铵的能力,沉积物固定铵的绝对含量的平均值分别为 434.05 mg/kg 和 416.94mg/kg,分别占全氮的 13.53% 和 12.53%。

关键词 沉积物 全氮 交换性氮 固定铵 红枫湖 百花湖

分类号 P343.3

近年来日益严重的湖泊水体富营养化问题,使人们对湖泊环境中营养元素(氮、磷等)的含量、分布和迁移转换规律极其关注^[1]。沉积物是湖泊流域中物质的主要归宿,进入沉积物的物质受到成岩作用改造而重新迁移到水体^[2],沉积物中营养物质(氮、磷等)相对于水体的“汇/源”转换,对湖泊生态系统的初级生产力水平具有重要意义^[3]。

研究湖泊沉积物中氮的赋存和分布,是准确理解沉积物-水体系统中氮素地球化学循环及其环境影响的前提。交换性氮(主要包括硝酸盐态氮和氨态氮)能够直接被初级生产者吸收用于光合作用,该形态氮对湖泊环境中具有非常重要的生态意义;同时,溶解态交换性氮通过分子扩散可以迅速在溶液介质中迁移,这是沉积物和上覆水体之间氮素交换的主要方式^[4]。固定铵是土壤氮库的一个重要组成部分已逐步得到公认^[5-7],而在湖泊沉积物中,通常因其在全氮中所占比例较低而被忽略^[8]。然而,有研究表明,一些沉积物吸持和固定氮的能力较强,固定铵可能是湖泊沉积物埋藏过程中主要的氮“积蓄库”^[8]。本次工作对红枫湖、百花湖未受扰动的沉积物柱的分层样品中全氮、交换性氮和固定铵的含量和垂直剖面分布进行了深入研究。

1 研究区及研究方法

1.1 研究区概况

* 国家自然科学基金项目(40103008)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-105)和贵州省自然科学基金项目联合资助。

收稿日期 2001-12-20;收到修改稿日期 2002-05-10。王雨春,男,1968年生,博士后, email:Gzyuchun.wang@sohu.com

红枫湖、百花湖位于贵州高原中部,分别是乌江支流猫跳河上的一级和二级水库。红枫湖,流域面积达 1596km²,湖泊水面面积 57.2km²,湖泊补给系数为 49.6,最大水深 45m,湖水滞留时间为 0.325a;百花湖,流域面积 1895 km²,湖泊水面面积 14.5km²,湖泊补给系数为 182.2,最大水深为 45m,湖水滞留时间为 0.102a。红枫湖和百花湖是黔中地区的主要水源地,也是国家级风景区,在该地区的经济发展和人民生活中占有举足轻重的地位。

1.2 采样与分析方法

本次研究中,采用自行研制的便携式沉积物-水界面采样装置^[9]在红枫湖和百花湖的采集了未受扰动的沉积物柱芯,四个样点分别位于红枫湖、百花湖的大坝前的开阔水域和深水区。红枫湖 HF980903-1-2 柱(水深 29m)和 HF980903-2-2 柱(水深 32m);百花湖 BH980906-1-2 柱(水深 21m)和 BH980906-2-2 柱(水深 23m)。所采集到的沉积物柱界面水清澈,沉积物保存完好明显未受到扰动,能够比较好地反映湖泊自然的沉积过程。在采样现场,按 1cm 间隔精确分隔样品,然后将样品封存入 50mL 离心管中带回实验室。为防止加热烘干可能造成的样品中硝态氮和氨态氮的挥发损失,本次研究采用了冷冻真空干燥的方法来处理沉积物样品。分层沉积物样品带回实验室在低温高速离心提取孔隙水后,用冷冻干燥仪(FD3-85D-MP 型冷干仪,-80℃,30mT)干燥样品。为了保证沉积物小团聚体内的有机质在消煮过程中能够完全氧化,干燥后的沉积物样品需研磨至 150 目以下以供分析。

沉积物全氮(TN)的测定方法采用凯氏法(Kjeldahl)^[10];湖泊沉积物中的交换性无机氮主要是铵态氮(NH₄⁺)和硝态氮(NO₃⁻),沉积物中亚硝态氮(NO₂⁻)含量通常很低可以忽略^[11];沉积物交换态无机氮的测定通常是用一定的提取液定量提取铵态氮和硝态氮,然后用蒸馏定氮或直接比色法进行测定^[10~12]。湖泊沉积物中“固定铵”的分析原理是用碱性次溴酸钾(KO-Br/KOH)处理土壤样品,以除去可交换性铵和在释放、测定固定铵的条件下能分解出铵的有机氮化合物,然后用 0.5mol/LKCl 洗涤处理后的残留固相,加入氢氟酸和盐酸混合液振荡 24h,分解含非代换性铵的矿物,将酸解液用氢氧化钠蒸汽蒸馏,收集并测定释放出来的氨,测定经氢氟酸/盐酸处理而释放出的铵量^[11,12]。

湖泊现代沉积物颗粒为松散堆积,微粒间具有一定的空隙,在埋藏过程中由于静水压力的压实作用,沉积物孔隙度(Φ)随埋藏深度的增加而降低。为了更准确地表示沉积物的堆积,需引入“质量深度”的概念来表示沉积深度^[2]。质量深度(Z_i)是指一定深度之上单位面积的沉积物重量(g/cm²)。

$$Z_i = Z_{i-1} + h \cdot d \cdot (1 - \Phi/100)$$

其中, Z_i 为*i*层节上的质量深度(g/cm²);*h*为*i*层节的高度(cm);*d*为沉积物干密度(g/cm³); Φ 为*i*层节沉积物的孔隙度。

2 结果与讨论

2.1 红枫湖、百花湖沉积物中全氮含量及垂直剖面分布

图 1 是红枫湖和百花湖沉积物柱(HF980903-1-2, HF980903-2-2, BH980906-1-2 和 BH980906-2-2)分层样品中沉积物的总氮(TN)含量分析及其垂直剖面分布特征。分析结果表明,红枫湖和百花湖沉积物中全氮的平均含量约为沉积物干重的 0.36%~0.40%,表现出明显的“表层富集”,表层沉积物中全氮含量为沉积物干重的 0.69%~1.06%。

红枫湖和百花湖沉积物全氮在垂直剖面上呈阶段性变化:表层(上部)沉积物全氮含量明显高于下部沉积物,随着沉积深度的增加,全氮含量迅速下降(“快速降解”阶段),达到一定沉积深度后全氮含量相对稳定(“稳定堆积”阶段)。

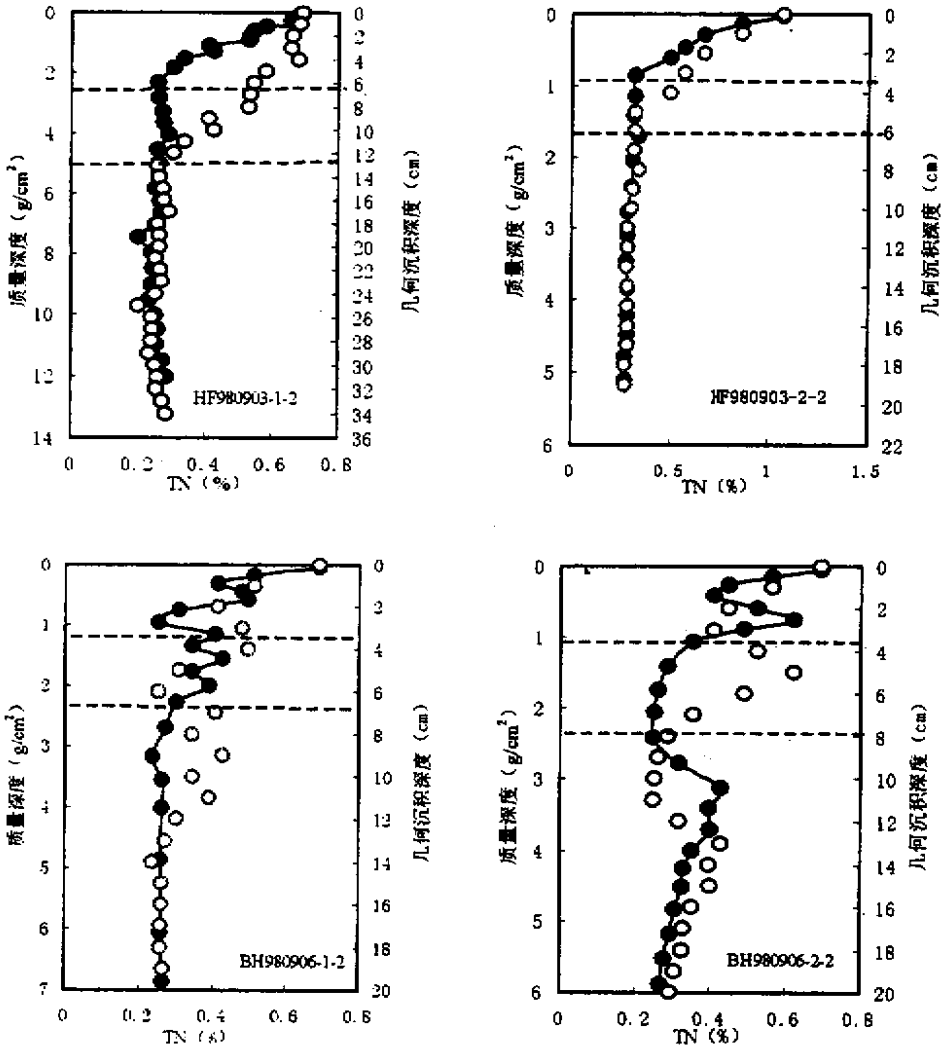


图 1 红枫湖、百花湖沉积物全氮含量剖面分布

Fig.1 Profiles of Total Nitrogen on the sediment cores of Lake Hongfeng and Baihua

以红枫湖沉积物柱芯(HF980903-1-2)为例对沉积物柱芯上全氮在垂直剖面上的“阶段性”分布进一步分析(图2,左图表示了整个柱芯,右图为“降解阶段”的放大).用于分析的沉积物样品柱剖面全部包括了建库蓄水以来的沉积历史,因此可以直接用表观堆积速率计算沉积物的堆积量(质量深度),该计算结果与沉积物²¹⁰Pb [¹³]和¹³⁷Cs [¹⁴]计年结果相吻合.由图2可知,沉积物柱(HF980903-1-2)的垂直剖面上全氮“快速降解阶段”的持续质量深度为0~2g/cm²,该

层节以下沉积物总氮含量趋于“稳定”。对于其它三个沉积物柱(HF980903-2-2、BH980906-1-2和BH980906-2-2),尽管剖面形态存在差异,但在变化趋势上基本一致,它们的“快速变化阶段”持续质量深度大致相等,约为0~1g/cm²。沉积物全氮剖面的分布变化,反映出在沉积物埋藏过程中全氮受到显著的早期成岩作用改造。

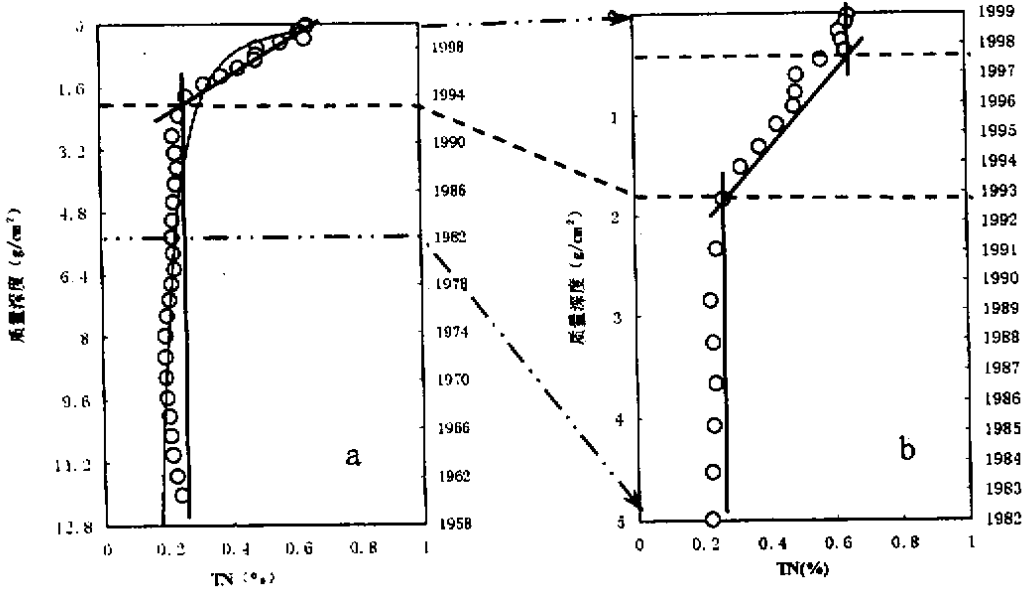


图2 红枫湖 HF980903-1-2 沉积物柱芯全氮降解分析

Fig.2 The detail analysis for profile of Total Nitrogen of the sediment core(HF980903-1-2)

(a 整个沉积物柱芯 b: 降解阶段“放大”)

2.2 红枫湖、百花湖沉积物中交换性无机氮的含量及垂直剖面分布

对红枫湖、百花湖沉积物样品的分析表明,红枫湖沉积物剖面上交换性铵态氮的含量在120~260mg/kg之间,平均为172 mg/kg,约占总氮的4.9%;硝态氮的含量范围为5~243mg/kg,波动较大,平均为40.15 mg/kg,约占总氮的0.76%。百花湖交换性铵态氮的为120~200mg/kg,平均为150.49 mg/kg,约占总氮的5%;交换性硝态氮为4~110mg/kg,平均为23.26 mg/kg,约占总氮的1%(图3)。

在红枫湖和百花湖沉积物-水界面附近发生着剧烈的氮素转化过程。由于上部沉积物中全氮含量较高,有机氮通过氨化作用产生了大量的铵态氮,尽管强烈的硝化作用使一部分铵态氮转化为硝态氮,上部沉积物中仍能维持较高含量的铵态氮;随沉积深度增加,硝化作用相对减弱,有利于铵态氮累积,而硝态氮随沉积深度的增加而迅速降低。将沉积物中交换性铵态氮和硝态氮的绝对含量转换为相对于全氮的百分比含量,可以更清楚地看出沉积物垂直剖面上它们的分布和变化趋势(图4)。

2.3 红枫湖、百花湖沉积物中固定铵的含量及垂直剖面分布

固定铵可能成为沉积物全氮组成的重要部分,有研究表明,在海洋和某些湖泊沉积物中固定氮可达到全氮含量的18%~96%^[8]。沉积物固定NH₄⁺的能力取决于粘土矿物的含量和种

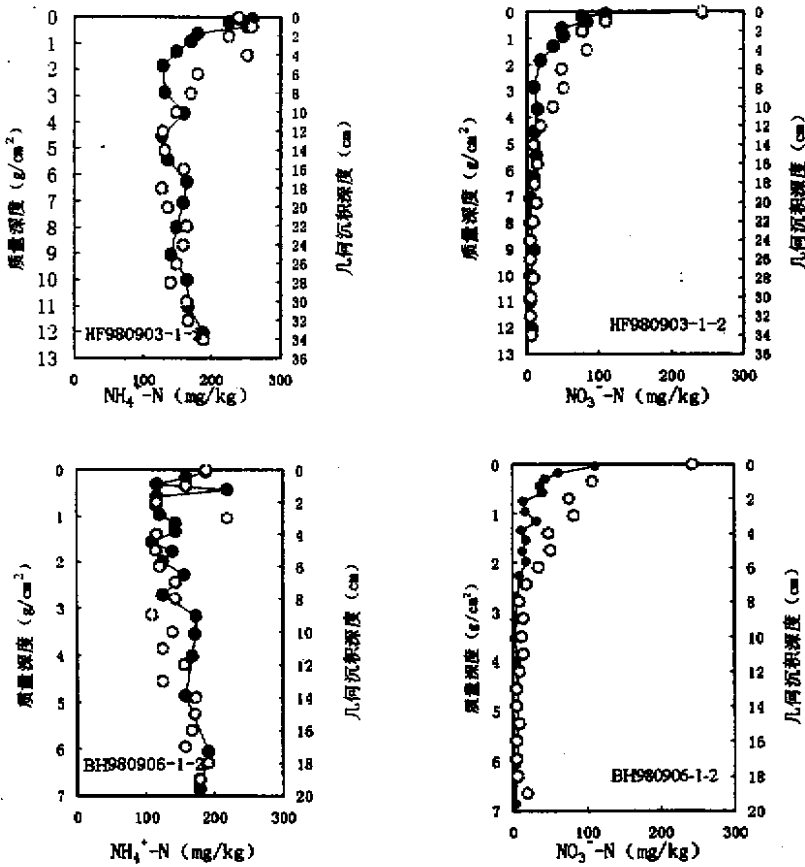


图 3 红枫湖、百花湖沉积物交换性无机氮剖面分布
 1 质量深度 ○ 几何沉积深度

Fig.3 Profiles of exchangeable nitrogen in the sediment cores of Lake Hongfeng and Baihua

类 粘土矿物对 NH₄⁺ 的吸持机理同 K⁺ 的吸持类似, 沉积物中具有较强固定 NH₄⁺ 的能力的粘土矿物主要是三片型(即 2:1 型)矿物, 通常认为伊利石能够吸持固定相当数量的非交换性铵, 相反, 高岭石、埃洛石只能吸持很少量的非交换性铵^[6, 17]. 沉积物中粘土矿物的 X 射线衍射分析表明, 红枫湖、百花湖沉积物中主要矿物有石英、白云石、伊利石、绿泥石、蒙脱石、高岭石和锐钛矿等, 其中以石英和伊利石为主, 与流域主要类型 - 黄壤中的矿物组成基本类似. 红枫湖、百花湖沉积物中伊利石的含量百分比达到 40%. 因此, 红枫湖和百花湖沉积物的矿物组成, 可能使其具备强的吸持固定铵的能力, 实际分析表明, 红枫湖、百花湖沉积物固定铵的绝对含量的平均值分别为 434.05 mg/kg 和 416.94mg/kg, 相对全氮的百分比含量分别为 13.53% 和 12.53%, 图 5 是在红枫湖、百花湖沉积物垂直剖面上固定铵的分布情况(图例同图 1). 红枫湖、百花湖沉积物中固定铵在垂直剖面上的绝对含量分布变化较小, 其相对于总氮的百分比含量明显地表现出随沉积深度加大而增加的趋势.

2.4 讨论

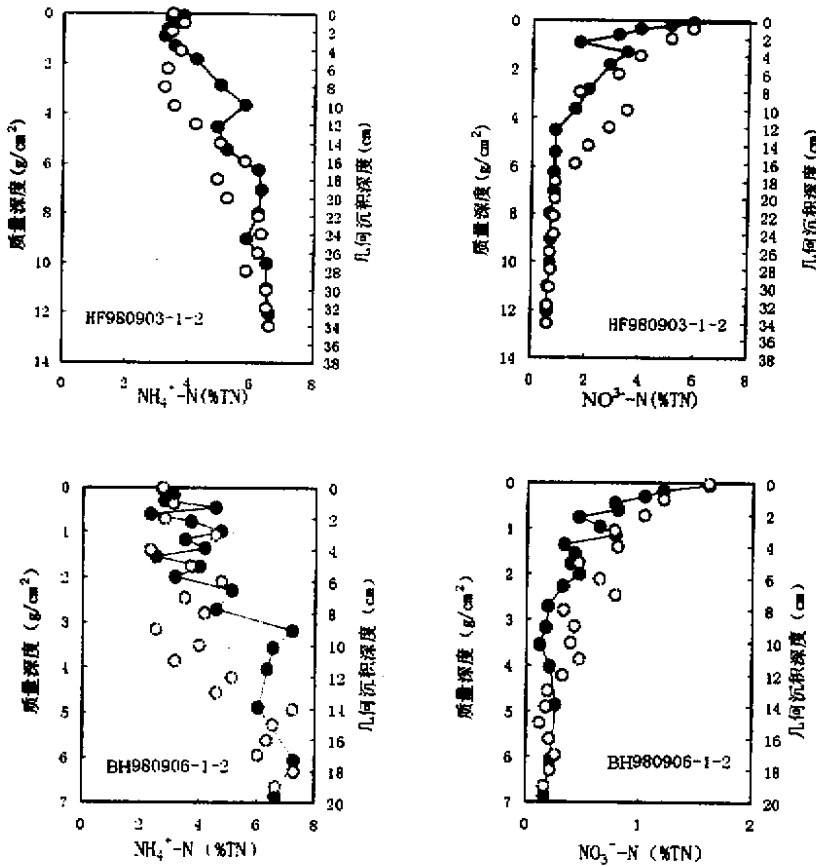


图 4 红枫湖、百花湖沉积物交换性无机氮相对于全氮百分比的剖面分布
 Fig.4 Profiles of concentration percentage of exchangeable nitrogen in the sediment cores of Lake Hongfeng and Baihua

我国主要湖泊的研究数据表明,沉积物中全氮的平均含量,太湖为 0.14%^[18],巢湖为 0.06%^[19]、滇池内湖为 0.80%^[19]、洱海为 0.27%^[15,19].红枫湖和百花湖沉积物中全氮的平均含量约为 0.36%~0.40%,在表层沉积物中全氮含量达 0.69%~1.06%.因此,尽管红枫湖和百花湖水体质量相对较好,但是其沉积物中的氮的污染负荷却较大,沉积物可能在湖泊水环境问题中扮演重要角色,百花湖近年来,每年秋季出现突发性的水质恶化事件,与沉积物中污染物质的再迁移有密切关系^①.

可交换性氮在沉积物的分布,主要受到环境氧化还原条件和微生物作用控制,沉积物中溶解氧的渗透深度往往仅限于表层几厘米,随着沉积深度的增加,沉积物环境因 O_2 被耗尽而变得相对还原^[4].在有氧条件下,沉积物中的有机氮通过氨化作用转化为铵态氮,铵态氮又可以

① 王雨春.贵州红枫湖,百花湖沉积物-水界面营养元素的生物地球化学作用.中国科学院地球化学研究所博士学位文.2001

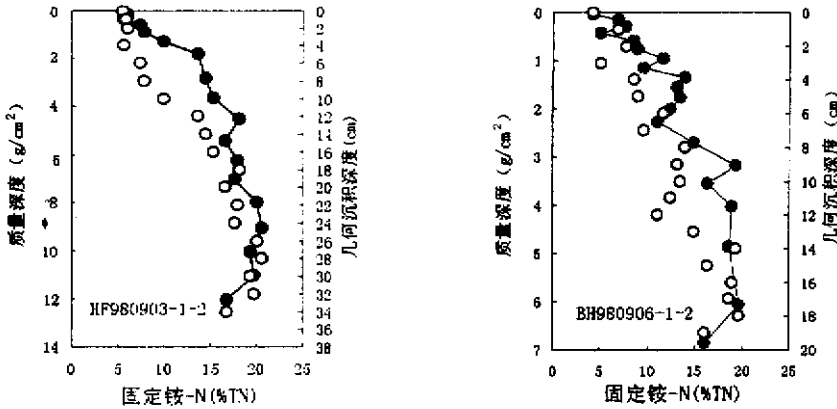


图5 红枫湖、百花湖沉积物固定铵含量相对百分比的剖面分布

Fig.5 Profiles of Fixed Nitrogen in the sediment cores of Lake Hongfeng and Baihua

通过硝化作用继续转化为硝态氮,在缺氧的条件下,兼性厌氧细菌和厌氧细菌分解有机质对电子受体的需要,则可能引起硝态氮充当替代电子受体而被还原,该过程甚至在颇高的氧化还原电位条件下可能就已进行,因此,随沉积物堆积深度的增加,硝态氮因为被还原(反硝化作用)而减少。

而沉积物中的铵态氮分布与沉积物全氮分布和沉积环境有关,相对还原的条件(硝化作用速率降低)有利于铵态氮的保存,随沉积深度的增加,铵态氮相对富集,研究结果也表明,在红枫湖和百花湖表层沉积物中铵态氮同样较高,这可能是由于沉积物中全氮含量较高,有机氮矿化分解形成了大量的铵态氮,而硝化作用的强度不足以消耗全部铵态氮,表层沉积物中因此保存一定量的铵态氮,红枫湖和百花湖沉积物铵态氮的分布,暗示沉积物表层向上覆水体可能具有潜在的铵态氮迁移通量。

而湖沼学研究中,由于沉积物固定铵在全氮中的相对比例较少,往往被认为不是重要的氮蓄积库,但是如果沉积物具有较强的吸持能力,固定铵显然是沉积物氮平衡计算中的不可忽略的部分^[6]。沉积物固定 NH_4^+ 的能力取决于粘土矿物的含量和种类,粘土矿物对 NH_4^+ 的吸持机理同 K^+ 的吸持类似,沉积物中具有较强固定 NH_4^+ 的能力的粘土矿物主要是三片型(即 2:1 型)矿物,通常认为伊利石能够吸持固定相当数量的非交换性铵,而高岭石、埃洛石只能吸持很少量的非交换性铵^[6,18,19]。根据全国各类型土壤固定铵的研究,黄壤中固定铵的含量最高,平均达 238 mg/kg ^[6,7]。红枫湖和百花湖的沉积物中固定铵的含量显然要高于土壤中的平均水平,主要原因可能有三:① 红枫湖和百花湖沉积物中 2:1 型(伊利石)粘土矿物含量要高于土壤;② 环境中铵氮的浓度水平是影响沉积物(土壤)固定铵含量的重要因素^[8],沉积物介质(孔隙水)中的铵氮显然要高于土壤,同时沉积物中相对还原的条件也降低了硝化作用的强度,有利于氮的累积和被吸持;③ 由于水的分选作用,湖相沉积的粘土矿物粒径较小,其固定铵的能力较强^[7,8]。

红枫湖和百花湖沉积物具有较强的吸持铵氮的能力,沉积物固定铵的含量水平大大超过了通常的湖泊(水库)研究报告^[19]。因此,红枫湖和百花湖沉积物中的固定铵是影响沉积物-

上覆水的氮的重要因素。

3 结论

(1) 本研究对红枫湖、百花湖沉积物全氮的分析表明, 两湖沉积物具有较高的氮富集, 沉积物氮可能是影响水质的潜在因素, 全氮在垂直剖面上表现出明显的“阶段性”分布, 表明沉积物早期成岩作用对全氮分布的改造。

(2) 红枫湖、百花湖沉积物的可交换性氮(主要是铵态氮和硝态氮)的剖面分布, 显然受到沉积物埋藏环境和全氮含量水平的双重控制, 沉积物中交换性氮的剖面分布, 显示沉积物和上覆水体之间存在迁移交换的可能。

(3) 分析表明, 红枫湖和百花湖沉积物的矿物组成, 使其具有很强的固定氮的能力, 沉积物固定铵的绝对含量的平均值分别为 434.05 mg/kg 和 416.94mg/kg, 显然与其它湖泊(水库)中通常观察到的情况不同。固定铵是红枫湖和百花湖沉积物中重要的稳定氮储库, 在估算沉积物 C/N 比值和沉积物氮循环质量平衡时, 必须充分考虑到沉积物中的固定铵部分。

参 考 文 献

- 1 Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 1999, **100**:179 ~ 169
- 2 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京: 中国环境科学出版社, 1988
- 3 Rysgaard S. Nitrification and denitrification in lake and denitrification in sediments. *Limnol & Oceanogr*, 1993, **39**:1643 ~ 1652
- 4 Berner R A. Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton: Princeton University Press, 1980
- 5 Stevenson F J and Dhariwal A P S. Distribution of fixed ammonium in soils. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1959, **23**:121 ~ 125
- 6 朱兆良, 文启孝. 中国土壤氮素. 南京: 江苏科技出版社, 1992
- 7 文启孝, 程励励, 陈碧云. 我国土壤中的固定态铵. *土壤学报*, 2000, **37**(2):145 ~ 156
- 8 De Lange G J. Distribution of exchangeable, fixed, organic and total nitrogen in interbedded turbiditic/pelagic sediments of the Madeira Abyssal plain, eastern North Atlantic. *Marine Geology*, 1992, **109**:95 ~ 114
- 9 王雨春, 黄荣贵, 万国江. SWB-1 型便携式湖泊沉积物-水界面取样器的研制. *地质地球化学*, 1998, **1**:94 ~ 96
- 10 佩奇 A L, 米勒 R H. 土壤分析方法. 阎九康等译. 北京: 中国农业出版社, 1991
- 11 Silva J A, Bremner J M. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils. 5. Fixed ammonium. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1966, **30**:587 ~ 594
- 12 Houba V, etc. Soil and Plant Analysis, Part 5. Soil Analysis Procedures. Dept. Soil Sci. Plant Nutri., Agric. Univ., Wageningen, 1988
- 13 万国江. 现代沉积的²¹⁰Pb 计年. *第四纪研究*, 1997, **3**:230 ~ 239
- 14 万国江, 林文竹, 黄荣贵等. 红枫湖沉积物¹³⁷Cs 垂直剖面的计年特征及侵蚀示踪. *科学通报*, 1990, **35**(8):6216 ~ 24
- 15 金相灿等主编. 中国湖泊富营养化. 北京: 环境科学出版社, 1990
- 16 Müller P J. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim Cosmochim Acta* 1977, **41**:765 ~ 776
- 17 许冀泉. 土壤粘土矿物. 见 熊毅、李庆远主编, 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1987:464 ~ 482
- 18 隋桂荣. 太湖表层沉积物中 OM、TN、TP 的现状与评价. *湖泊科学*, 1996, **8**(4):319 ~ 324
- 19 金相灿等著. 中国湖泊环境(第三册). 北京: 海洋出版社, 1995

Distribution of Total , Exchangeable and Fixed Nitrogen in the Sediments of Two Lakes in Guizhou Province

WANG Yuchun^{1 2} WAN Guojiang¹ YIN Chengqing² HUANG Ronggui¹

(1 :State Key Lab. of environment Geochemistry , Institute of Geochemistry , CAS , Guiyang , 550002 , P. R. China ;

2 :SKLEAC , Research Center For Eco-Environmental Sciences , CAS , Beijing , 100085 , P. R. China)

Abstract

Nitrogen plays a key role in lake eutrophication. We collected several undisturbed sediment cores from two lakes , Lake Hongfeng and Lake Baihua in Guizhou Province to analyze the concentration and profile distributions of total , exchangeable inorganic and fixed nitrogen. The results show that : (1) the nitrogen load in the sediments of the two lakes is higher in comparison with the average of lakes and reservoirs in China. Their average concentration of total nitrogen ranges from 0.36% to 0.40% (dry sediment weight). It is obviously due to influence of diagenesis on vertical profile of total nitrogen in the sediment. The sediment of the reservoirs may be one of main nitrogen sources to cause the eutrophication. (2) The concentrations of total nitrogen and the burial environmental conditions are two main factors in distribution of the exchangeable nitrogen on sediment cores. (3) The fixed nitrogen is one of major sinks of nitrogen in the two reservoirs sediments. The concentration of fixed nitrogen in Lake Hongfeng and Lake Baihua , 434.05 mg/kg and 416.94mg/kg respectively , is higher than the data reported for others lakes or reservoirs of China.

Keywords Sediment , Total nitrogen , exchangeable nitrogen , fixed nitrogen , Lake Hongfeng , Lake Baihua