正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变 研究

欧杰¹²,王延华^{1*}杨浩¹胡建芳²陈霞¹,邹军¹谢云¹

(1. 南京师范大学地理科学学院,江苏省环境演变与生态建设重点实验室,南京 210046; 2. 中国科学院广州地球化学研究 所有机地球化学国家重点实验室,广州 510640)

摘要:利用正构烷烃及其碳同位素的分布特征重建古气候环境是目前全球变化研究的热点问题.对采集于石臼湖的沉积物样 品进行²¹⁰Pb定年.采用正构烷烃及单体碳同位素的分布特征示踪沉积物中有机质的来源,探讨湖区近现代生态环境演变与人 类活动的关系.结果表明,正构烷烃碳分子组合特征以 C_{29} 为主峰碳, C_{25} 、 C_{27} 和 C_{31} 为次主峰,具有显著的奇偶优势,据此推断 沉积物中有机质主要来源于大型水生植物及陆生高等植物.对 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 长链正构烷烃进行单体碳同位素测定,利用二元 模式估算出湖区植被类型以 C_3 植物为主.正构烷烃及单体碳同位素的分布特征揭示了不同时期人类活动对湖区生态环境的 影响:1862~1970年,总有机碳(TOC)、总氮(TN)及中低奇数碳正构烷烃($C_{17} ~ C_{25}$)相对含量较低,长链正构烷烃单体碳同 位素($\delta^{13}C_{25-31}$)值偏轻,说明人类活动对湖区环境影响较小,生态环境相对稳定;1970~1983年,TOC、TN及 $C_{17} ~ C_{25}$ 相对含 量显著增加 $\delta^{13}C_{25-31}$ 值明显偏重,指示此时期内围湖造田、化肥农药滥用及废水排放等人类活动造成湖区陆生高等植物退 化,水体中藻类暴发,湖泊富营养化程度显著提高,生态环境急剧恶化;1983~2010年,TOC、TN及 $C_{17} ~ C_{25}$ 相对含量仍处于 高值范畴,湖泊富营养化问题没有得到有效控制,湖区生态环境整体呈现相对退化趋势.

关键词:湖泊沉积物;正构烷烃;碳同位素;生态环境;石臼湖

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0484-10

Eco-environmental Evolution Inferred from *n*-Alkanes and δ^{13} C Records in the Sediments of Shijiu Lake

OU Jie^{1 2}, WANG Yan-hua¹, YANG Hao¹, HU Jian-fang², CHEN Xia¹, ZOU Jun¹, XIE Yun¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institution of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The study of global changes has focused on the reconstruction of paleovegetation and paleoclimate by *n*-alkanes and δ^{13} C. ²¹⁰Pb contents were measured for dating. The distribution characteristics of *n*-alkanes and δ^{13} C were used to indicate the source of the organic matter in the sediments of Shijiu Lake. The relationship between modern eco-environmental evolution and human behaviors was discussed in this paper. The combination characteristics of *n*-alkanes showed a significant odd-even predominance in high-carbon number and main peak at C₂₉, suggesting that the organic matter in the sediments were mainly derived from macrophytes and terrestrial higher plants. The δ^{13} C contents of C₂₇, C₂₉ and C₃₁ *n*-alkanes were analyzed. Results indicated that C₃ plants are the dominant species. The distribution characteristics of *n*-alkanes and δ^{13} C in different periods revealed the impact of human behaviors on Shijiu Lake. From 1862 to 1970, the low relative content of TOC, TN, C₁₇-C₂₅ and the light $\delta^{13}C_{25-31}$ values showed that there were less human behaviors effects on Shijiu Lake and the eco-environment around the lake was stable. From 1970 to 1983, the relative content of TOC, TN and C₁₇-C₂₅ increased significantly, the $\delta^{13}C_{25-31}$ values became weight. In this period, large areas of Shijiu Lake turned into farmland; pollution by fertilizers and pesticides was serious; large amounts of industrial and domestic wastewater were discharged into the lake. All these human behaviors resulted in the degradation of terrestrial higher plants around the lake. Meanwhile , the eutrophication levels were significantly increased. From 1983 to 2010 , the relative contents of TOC , TN and C₁₇-C₂₅ were still in high-value ranges , the problem of eutrophication was not effectively controlled and the eco-environment of Shijiu Lake was relatively degradated.

Key words: lake sediments; *n*-alkanes; δ^{13} C; eco-environment; Shijiu Lake

收稿日期: 2012-04-21; 修订日期: 2012-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(50908116);国家自然科学基金重点项目(41030751);中国博士后科学基金项目(2011M501250);有机地 球化学国家重点实验室开放基金项目(OGL-201104);江苏省博士后科研计划项目(1101015B);江苏高校优势学科建设工程项目 (2012T50508)

作者简介: 欧杰(1988~) ,男,硕士研究生,主要研究方向为湖泊生态环境修复, E-mail: oujie19880107@126. com

^{*} 通讯联系人 , E-mail: wangyanhua@ njnu. edu. cn

湖泊沉积物具有存储信息量大、时间分辨率高 及地理覆盖面广等优势,已成为分子有机地球化学 领域研究的重要载体^[1].特别是湖泊沉积物中含有 大量分子标志物,如正构烷烃、脂肪酸、醇类和多 环芳烃等,这些标志物与生物输入源有一定的关联 性,记录着湖泊周围与植被和气候相关的生态环境 演变信息^[2].

正构烷烃作为一种重要的分子标志物 广泛 存在于湖泊^[3,4]、海洋^[5,6]、河口三角洲^[7,8]及泥 炭^[9]沉积物中,其碳分子和碳同位素的组成特征 已被广泛应用于重建湖泊及流域内古植被和古气 候状况^[10~12].但通过该方法示踪沉积物中有机质 来源进而探讨湖区短时期内出现的生态环境演变 与人类活动的关系方面的研究目前还相对较少. 近百年来 长江流域旱涝等气象灾害频发 越来越 多的湖泊出现水体富营养化问题,生态环境面临 严峻挑战. 石臼湖是长江中下游流域的一个重要 分支 其水体质量逐年下降 生态环境退化较为明 显. 尤其是 2011 年春季的极端干旱气候导致湖泊 大面积干涸,给湖区工农及养殖业造成了重大损 失.因此,采用正构烷烃及单体碳同位素技术示踪 石臼湖沉积物中有机质来源,进而重建湖区近百 年来的植被和气候变化状况具有重要的现实意 义.本研究拟对采集于石臼湖的沉积物样品进行 正构烷烃及单体碳同位素的研究分析,同时结合 TOC 和 TN 测量结果,探讨近现代湖区生态环境演 变趋势与人类活动的关系.

1 石臼湖概况

石臼湖位于南京市西南部的苏皖交界线上(31° 23′~31°33′N,118°46′~118°58′E),又名北湖,面积 207.65 km²,属于构造型浅水湖泊.它是由古丹阳湖 分化而成,经胭脂河与秦淮河相连,由江苏省溧水、 高淳和安徽省当涂这3个县共同管理.

石臼湖地处北亚热带江南湿润区,季风气候显 著,年平均温度为15.7℃,年降雨量1046 mm,年蒸 发量1106.1 mm,平均水位6.92 m,平均水深1.67 m,蓄水量3.5亿m³,湖水主要依靠地表径流及大气 降水补给,具有明显的枯水期和丰水期^[13].湖区周 围有丰富的植物资源,包括水杉和意杨等乔木树种; 茭笋和芦苇等挺水植物;茨实、菱和浮萍等浮水植 物及湖滩蔓生莎草.近几十年来,随着社会经济的快 速发展,大量人类生产活动,如废水排放、围湖造田 及过度养殖等已严重威胁石臼湖生态环境的可持续 发展 根据石臼湖江苏段地表水环境监测资料显示, 近几年石臼湖大部分湖区水质已处于 IV ~ V 类状态,水体生态系统退化明显^[14,15].

2 材料与方法

2.1 样品采集

受百年一遇的春旱影响,石臼湖大面积湖区干 涸. 2011 年 5 月采集了石臼湖已干裂湖底的沉积物 样品(31°29 ℃,118°57 ℃),见图 1. 采样选取了无人 为扰动的 3 个 20 cm × 30 cm 样品采集区(SJ-1、SJ-2 和 SJ-3). 采样时,首先去除掉沉积物表面薄薄的 一层,然后分层采集 0 ~ 30 cm 之间的样品,每层厚 度 0.5 cm. 采样过程中,所用的铁铲事先清洗干净, 凡是样品要接触的地方,手及其它物品都避免直接 与之接触. 样品采完称湿重后立即置于冰上,运至实 验室放入冰箱中 -40℃冷藏. 对 SJ-1 和 SJ-2 样品进 行了有机碳、氮元素测定,得到结果具有较好的一 致性. 考虑到分子有机地球化学实验周期较长以及 SJ-2 样品的分析结果更加具有代表性. 因此本研究 选取了 SJ-2 样品进行²¹⁰Pb定年及正构烷烃和单体 碳同位素的分析测试.



Fig. 1 Map of Shijiu Lake and sampling site

2.2 分析方法

2.2.1 ²¹⁰Pb定年

称取风干、研磨、过 100 目筛后的样品(10 ± 0.5) g 装满同一规格的塑料容器中,蜡封 20 d,使 ²²⁶Ra和²¹⁰Pb处于永久衰变平衡体系,然后利用高纯 锗 γ 谱仪(GWL-120-15,USA)进行放射性核素的测 量,每个样品的测量时间≥40 000 s(实时).样品中 过剩²¹⁰Pb比活度($\Pi^{210}Pb_{ex}$ 表示)为²¹⁰Pb比活度与 ²²⁶Ra比活度的差值.²¹⁰Pb的比活度由 46.5 keV 处 γ 射线谱峰面积求算,²²⁶Ra比活度则需要根据²¹⁴Pb的 谱峰面积(351.9 keV 处 γ 射线谱峰) 求算.图 2 为 沉积物样品中²¹⁰Pb_{ex}垂直剖面及深度与年代对应图. 从中可以看出,沉积物剖面 0~9.5 cm 范围内²¹⁰Pb_{ex} 比活度明显增大且在高值范围内波动,沉积速率也 随着深度变浅显著增大.究其原因,可能与人类活动 导致大量陆源泥沙携带²¹⁰Pb进入水体进而沉积到湖 底有关.本实验中沉积物样品定年深度为 0~26.5 cm,27~30 cm 处无法读数,可能是由于该处样品 中²¹⁰Pb含量过少,仪器无法检测出.石臼湖是典型的



到2 111两加标物中 10_{ex}的单直的面及体度与中代外应图

Fig. 2 $\,$ Profile distributions of $^{210}\mathrm{Pb}_{\mathrm{ex}}$ and depth vs. sediments age

2.2.2 总有机碳及总氮分析

称取经过冷冻干燥后研磨至 200 目的样品 1 g 放入 30 mL 离心管中,用 10% (体积比)的稀盐酸浸 泡 24 h 以上,使样品中的碳酸盐充分溶解,用去离 子水冲洗多次以去除碳酸盐,清洗后的样品放入烘 箱中于 50℃烘干.取适量烘干的样品进行元素分 析,元素分析在元素分析仪(Vario El-III,USA)上进 行.数据结果表达为 TOC(%,质量分数)和 TN(%, 质量分数).每个样品均测定平行双样,最终结果为 其平均值.对某一样品重复测试(5次),其标准偏差 σ 为: ±0.02% (以 C 计,质量分数) C 和 ±0.003% (以 N 计,质量分数).

2.2.3 正构烷烃及单体碳同位素分析

样品经冷冻干燥,研磨至200目加二氯甲烷/ 甲醇(97:3,体积比)混合溶剂索氏抽提72 h.为除 去样品中可能存在的硫元素,抽提前在圆底烧瓶 底部加入过量经活化处理的铜片.抽提液经过 40℃旋转、蒸发和浓缩后,用氧化铝/硅胶柱(1: 3,体积比)分离出烷烃组分和极性组分.运用气相 色谱仪对样品中烷烃组分的碳数分布进行测定, 气相色谱(GC)分析符合要求之后,选取其中部分 样品进行色谱-质谱(GC-MS)分析,确定各碳峰的 具体位置.对色谱峰进行手动积分来确定不同碳 数烷烃的相对丰度.

浅水型湖泊 受人类活动干扰强度大 沉积速率存在

多变性,因此计算采用 CRS(稳恒沉积通量)模式^[16,17],得到0~26.5 cm 沉积物样品的沉积速率

为 0.18 cm • a⁻¹ 年代跨度为 1862~2010 年. 据相关

资料表明,自1969年起,石臼湖地区开始围湖造田, 1974年左右达到顶峰^[18].对湖区进行大面积围垦

可能会造成某一时期内²¹⁰Pb的大量沉积 因此 根据

CRS 模式计算结果 将距表层 9.5 cm 处的沉积物样

30

品定为 1974 年是基本可信的.

气相色谱及色谱-质谱分析:采用气相色谱仪 (HP 6890 Ⅱ,USA)测定样品中烷烃的碳数分布,色 谱柱为 DB-5MS 硅熔融毛细管色谱柱(30 m 长 × 0.25 mm 内径 × 0.25 μm 涂层).无分流进样 1 ~ 1.2 μL,进样口温度为 290℃.升温程序:初始温度 80℃,恒温 2 min,以 15℃•min⁻¹升至 150℃,再经过 4℃•min⁻¹升温至 290℃,恒温 20 min.色谱-质谱分 析采用气相色谱(HP 6890 Ⅱ,USA)-质谱(GV Instruments IsoPrime,USA)联用仪,色谱柱及升温程 序与 GC 分析一致,质谱扫描范围为 50 ~ 550 u,载 气为高纯氦气,流速为 1.0 mL•min⁻¹.

正构烷烃单体碳同位素分析: 经色谱-质谱分析

相色谱-同位素比值质谱仪(GV Isoprime GC-IRMS, USA) 对正构烷烃组分进行单体碳同位素分析,色谱 柱为 DB-5MS 硅熔融毛细管色谱柱(60 m 长 × 0.25 mm 内径 × 0.25 µm 涂层) ,氮气作载气. 无分流进 样1~1.2 μL,进样口温度为 290°C. 色谱与质谱的 接口温度为 850℃. 升温程序: 初始温度 80℃, 恒温 2 min ,以 15℃•min⁻¹升至 150℃ 再经过 4℃•min⁻¹ 升温至 290℃,恒温 15 min. 正构烷烃单体碳同位素 的计算按 PDB 标准进行,计算公式为:

 $\delta^{13} C(\%) = [(R_{\#\Pi}/R_{\pi\#}) - 1] \times 1000$ 式中 $R = {}^{13}C / {}^{12}C$. 仪器的分析误差为 ± 0.5‰,所有 样品至少测定 2 次,从而使 2 次误差范围控制在 ±0.5‰以内 以保证实验结果的准确性.

3 结果与讨论

3.1 沉积物中 TOC、TN 及 C/N 的剖面分布

湖泊沉积物中有机质大多数以有机碳和有机氮 形式存在 因此 TOC、TN 和 C/N 的值可以反映一定 时期湖泊的生产能力.研究表明,湖泊中来自藻类的 有机物 C/N 值一般在4~10 之间,而来自陆生脉管 植物的 C/N 值多数 > 12^[19].

如图 3 所示 石臼湖沉积物中 TOC、TN 和 C/N 明显呈现三阶段变化:沉积物剖面 11~30 cm 处, TOC 范围为 0.28%~0.87% 均值为 0.60%, TN 范 围为 0.04% ~ 0.10% 均值为 0.07% C/N 范围为 6.7~10.0 均值为8.2 此阶段C/N在16.5~19 cm 处出现峰值 说明此深度范围陆源有机质输入比例 增大,而TOC和TN含量整体处于较低水平,且增长 趋势缓慢 反映湖泊自然演化过程 湖区整体生态环 境较为稳定; 8~10.5 cm 处, TOC 范围为 0.89%~ 2.63%,均值为1.99%,TN范围为0.10%~ 0.28% 均值为 0.21% ,C/N 范围为 8.6~10.4,均 值为 9.5 此阶段 TOC、TN 和 C/N 均随深度的变浅 呈现迅速增加的趋势,可见此阶段受大量陆源有机 质及湖泊自身内源有机质的影响 湖泊的营养程度 较前一时期相比明显提高,可能与此阶段大量的人 类活动有关; 0~7.5 cm 处, TOC 范围为 1.94%~ 2.38%,均值为 2.20%, TN 范围为 0.23% ~ 0.28% 均值为0.26% C/N 范围为8.2~9.3 均值 为 8.5,此阶段 TOC、TN 含量仍处于高值范畴,而 C/N 较前一时期有所降低表明此阶段藻类等内源 有机质贡献比例增大 湖泊的营养程度进一步提高, 水体质量逐渐恶化.



Fig. 3 Profile distributions of TOC , TN and C/N in the sediments

3.2 沉积物中正构烷烃碳分子的组成特征

石臼湖沉积物样品中检测出的正构烷烃碳数分 布范围为 C₁₆~C₃₃,总体呈现以中高碳数正构烷烃 为主的分布特征,并且在 C25~ C31范围内有显著的 奇偶优势.根据下列公式计算得到沉积物样品正构 烷烃碳优势指数(CPI) 范围为 3.2~7.0,均值为 4.5, 奇偶优势(OEP) 范围为 3.0~6.7, 均值为 4.5, 表明沉积物中有机质主要来源于陆生高等植物的

贡献.

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum (C_{25} \sim C_{31})_{\overline{\phi}\underline{b}}}{\sum (C_{24} \sim C_{30})_{\overline{g}\underline{b}}} + \frac{\sum (C_{25} \sim C_{31})_{\overline{\phi}\underline{b}}}{\sum (C_{26} \sim C_{32})_{\overline{g}\underline{b}}} \right]$$
$$OEP = \frac{C_{27} + 6C_{29} + C_{31}}{4C_{28} + 4C_{30}}$$

图4是石臼湖沉积物9号样品气相色谱图(沉 积物剖面 4~4.5 cm 处). 从中可以看出,低碳数正 构烷烃化合物在 C_{17} 处有最大丰度,奇偶优势不明 显;中等碳数部分以 C_{23} 和 C_{25} 为主峰碳,高碳数以 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 为主峰碳,具有显著的奇偶优势.不同 碳数的正构烷烃分布特征可以反映沉积物中有机质 的不同来源.一般而言,浮游藻类和细菌碳数分布范 围为 $C_{15} \sim C_{20}$,呈现以 C_{17} 为主的单峰型分布,无明 显奇偶优势;沉水、漂浮及大型挺水植物碳数分布 范围为 $C_{21} \sim C_{25}$,其中在 $C_{21} \propto C_{25}$ 处有最大丰 度;陆生高等植物的正构烷烃碳数则主要分布在 $C_{27} \sim C_{33}$ 范围内,由于其表皮蜡质层中含有大量的 $C_{27} \sim C_{31}$ 正构烷烃化合物,因而具有显著的奇 偶优势^[20-22].从石臼湖沉积物样品的正构烷烃组成 特征分析,其有机质不仅来源于陆生高等植物,还有 菌藻类及水生植物的贡献.



Fig. 4 Gas chromatogram of *n*-alkanes in the sediments

随着埋藏深度的变化,正构烷烃各组分的相对 含量会发生变化. 如图 5 所示,沉积物剖面 26.5 ~ 30 cm 处,C₁₇ ~ C₁₉的相对含量较高且波动范围较 大,C₂₇ ~ C₃₁的相对含量呈逐渐上升趋势; 11 ~ 26 cm 处,C₁₇ ~ C₁₉、C₂₁ ~ C₂₅及 C₂₇ ~ C₃₁的相对含量均 较为稳定,且高碳数正构烷烃所占比重较大,可见此 时段湖泊的营养程度不高,水体质量相对较好;0~ 10.5 cm 处,尤其8~10.5 cm 处, $C_{17} ~ C_{19}$ 和 $C_{21} ~ C_{25}$ 的相对含量显著增加,且稳定在高值范畴,而高 碳数正构烷烃相对含量有相对减少趋势,表明此沉 积时段菌藻类和水生植物的数量明显增多,此结果 与C/N结果较一致,共同指示此时期内石臼湖水体 营养程度显著提高.

来自漂浮、沉水和挺水植物的正构烷烃以 C_{21} 、 C₂₃和 C₂₅为主 而细菌和藻类的正构烷烃主要则以 C17为主,利用3C17/(C21+C23+C25)比值可以揭示 菌藻类和大型水生植物对石臼湖沉积物有机质的相 对贡献(图6). 沉积物样品 3C17/(C21+C23+C25)范 围为 0.1~0.7,均值为 0.3,表明相对于藻类而言, 大型水生植物对沉积物中有机质的贡献占据优势. 从图 6 可以看出, 沉积物剖面 26.5~30 cm, 3C17/ (C₂₁ + C₂₃ + C₂₅) 在 0.3 ~ 0.7 范围内波动,均值为 0.5, 说明菌藻类对有机质的贡献相对较多; 11~26 cm 处比值稳定在较低范围内,均值为0.2,说明此 时期大型水生植物对有机质输入占绝对优势,菌藻 类含量相对较少; 8~10.5 cm 处比值仍然处于较低 范围内,均值为0.3,然而,对C/N及中低碳数正构 烷烃相对含量的分析说明此阶段湖泊的营养程度显 著提高 水体环境质量恶化 3C17 /(C21 + C23 + C25) 比值之所以仍处在低值范围,究其原因可能是陆源 有机质的输入造成了湖泊内藻类和一些大型水生植 物均大量生长的缘故; 0~7.5 cm 随着深度的变浅, 比值显著增大 均值达到 0.6 表明菌藻对有机质的 贡献量增大 富营养化问题逐渐凸显.

根据分子有机地球化学研究显示,正构烷烃化 合物以 C₃₁为主峰碳时,草本植物占优势;而木本植



Fig. 5 Percent of short-chain and long-chain odd n-alkanes contents in the total extractable organic matter

物占优势时,正构烷烃化合物则以 C₂₇和 C₂₉为主峰 碳 (C₂₇ + C₂₉) /2C₃₁比值变化可以反映陆源高等植 物输入类型的变化:比值增加,草本植物向木本植物 过渡; 比值减小,木本植物向草本植物过

$$ACL = \frac{25 \times RA_{25} + 27 \times RA_{27} + 29 \times RA_{29} + 31 \times RA_{3}}{RA_{25} + RA_{25} + RA_{25}$$

如图 6 所示,沉积物剖面 26.5~30 cm, (C27 + C₂₀) /2C₃₁范围为 0.6~1.1,均值为 0.8, ACL 值范 围为 28.4~29.0,均值为 28.8,说明此时期内草本 植物相对占优势; 11~26 cm 处, (C27 + C29) /2C31 范围为 1.0~1.7,均值为 1.2,ACL 值范围为 28.0 ~28.7 ,均值为 28.4 ,表明在以木本植物占优势的 生态格局下 草本植物含量相对较低 湖区生态环境 相对稳定,但在11~16 cm 范围内两个值的波动幅 度均比较小 说明木本植物输入量减少 与湖区周围 植被覆盖率减少有一定关系; 8~10.5 cm 处 (C₂₇ + C29) /2C31范围为 1.1~1.9,均值为 1.4, ACL 值 范围为 27.7~28.5,均值为 28.0,此时期(C27+ C₂₉) /2C₃₁ 明显增大,可能与湖区草本植物迅速减少 而使木本植物对有机质的输入相对占优势有关; 0 ~7.5 cm 处 (C₂₇ + C₂₉) /2C₃₁范围为 1.0 ~ 1.5 ,均 值为 1.2 ACL 值范围为 27.9~28.4 均值为 28.3, 可见此时期湖区木本植物占优势的格局下,草本植 物逐步得到了恢复.

3.3 长链正构烷烃单体碳同位素对湖区植被的估算 正构烷烃分布特征指示一定时期沉积物中有机 质的来源,反演湖区气候和环境变化自身存在一定 的局限性.首先,不同的生物体中可能存在着相同或 相似的正构烷烃组成,这使得由众多生物来源所形 成的湖泊沉积物难以区分具体的生物输入源^[12,20]. 其次,在判断陆生高等植物类型时,只能够确定其来 源于草本植物或是木本植物,不能对 C₃、C₄ 及 CAM



渡^[7,11,23,24]. 现代湖泊沉积物长链正构烷烃(碳数 >

C₂₅) 的平均碳链长度(ACL) 值也可以用来指示草本 植物和木本植物的相对输入贡献: ACL 值增大 .表

明草本植物所占的比例较木本植物多^[25 26].

植物做出准确划分. 然而,正构烷烃单体碳同位素技术的出现一定程度上弥补了这些不足,对准确识别 陆生高等植物组成及反演湖区气候和环境变化有着 重要意义.

石臼湖沉积物中正构烷烃单体 $\delta^{13}C_{25}$ 、 $\delta^{13}C_{27}$ 、 $\delta^{13}C_{29}$ 和 $\delta^{13}C_{31}$ 值 变化 范围 分别 为 - 24.9% ~ - 30.0% 、 - 26.6% ~ - 30.5% 、 - 28.5% ~ - 30.5% 和 - 29.4% ~ - 33.0% ,均值分别为 - 27.6% 、 - 28.5% 、 - 29.8% 和 - 30.6% .如图 7 所示 ,沉积物剖面 11 ~ 30 cm 处 ,正构烷烃单体 $\delta^{13}C_{25~31}$ 值整体偏轻 ,并且随着深度的变浅呈现缓慢 变重的趋势; 8~10.5 cm 处 , $\delta^{13}C_{25}$ 、 $\delta^{13}C_{27}$ 和 $\delta^{13}C_{29}$





值明显偏重,出现峰值,可能与该时期内高温干旱的 气候条件有关; 0~7.5 cm 处, $\delta^{13}C_{25-31}$ 值均有偏轻 趋势,而 $\delta^{13}C_{31}$ 值在距表层4 cm 处急剧变轻,可能与 当时偏冷的气候条件有关^[27].

根据自身光合作用方式的不同,陆生高等植物 可划分为 C_3 、 C_4 和 CAM 植物三大类.不同植物类 型适合在不同的环境条件下生存, C_4 植物一般分布 于高温、强光和干旱的气候环境,而 C_3 植物则多生 长在阴凉、湿润的环境中^[28,29].研究表明,现代 C_3 及 C_4 植物正构烷烃 δ^{13} C 值分别分布在 – 32% ~ – 39% 和 – 18% ~ – 22% ,而湖泊中内源有机质 δ^{13} C比陆生高等植物偏重,通过测量沉积物长链正 构烷烃 δ^{13} C 值可以指示一定时期内湖区附近的植 被和环境状况^[30~33].通过对石臼湖沉积物长链正构 烷烃 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 的 δ^{13} C 值进行加权平均,利用常 用的二元模式,分别选取 – 32% 和 – 22% 作为 C_3 和 C_4 植物正构烷烃 δ^{13} C 的端元值,估算出历史时期石 臼湖周围 C_3 及 C_4 植物的相对含量,计算公式分别 如下^[34,35]:

$$\begin{split} \delta^{13} C_{n-\text{alkanes}} &= \\ \frac{\delta^{13} C_{27} \times RA_{27} + \delta^{13} C_{29} \times RA_{29} + \delta^{13} C_{31} \times RA_{31}}{RA_{27} + RA_{29} + RA_{31}} \times \\ (-32\%) \times X + (-22\%) \times (1 - X) &= \delta^{13} C_{n-\text{alkanes}} \end{split}$$

式中 $\delta^{13}C_{n-alkanes}$ 为长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 的加权平均值; RA₂₇、RA₂₉、RA₃₁分别为 C₂₇、C₂₉和 C₃₁的相对丰 度; *X* 表示 C₃ 植物对长链正构烷烃的贡献量 ,即 C₃ 植物的相对百分含量.

从长链正构烷烃碳同位素值的变化范围及二元 模式的估算结果可知 石臼湖地区植被类型以 C₃ 植 物为主. 如图 8 所示, 沉积物剖面 26.5~30 cm 处, $\delta^{13}C_{n-olkanes}$ 值明显偏重 , C_3 植物含量减少 ,可能与此 时期高温干旱的气候条件有关.11~26 cm 处, $\delta^{13}C_{n-alkanes}$ 值有缓慢偏重的趋势 C_3 植物含量由 76% 逐渐降低到 66% ,波动范围较小 ,表明湖区的气候 逐渐由湿润期过渡到干旱期,但整体气候与环境状 况较为稳定.8~10.5 cm 处 δ¹³C_{n-alkanes}值急剧偏重, C3 植物含量显著降低,这一方面可能与20世纪70 ~80 年代人类大面积围垦活动有关;另一方面也 可能是因为该时期内气候条件发生了显著的变化, 高温干旱的环境逐渐不适合 C, 植物的生长. 据有关 气候资料表明、长江流域1958~1979年是一个相对 干旱的时期,尤其1978年,长江中下游流域发生了 大范围的持续性高温干旱天气 南京地区该年的降

水量为 532 mm,不足常年降水量的一半^[36-38].此次 大旱事件一方面为此时期内湖区 C_3 植物含量的显 著降低提供了依据,另一方面也可以为²¹⁰Pb的准确 定年提供参考.0~7.5 cm 处 $\delta^{13}C_{n-alkanes}$ 值有偏轻趋 势, C_3 植物逐渐恢复,相对含量保持在 65% ~75% 之间.这一方面可能与气候因素有关,石臼湖地处北 亚热带季风湿润区,在不受重大旱涝灾害影响的前 提条件下,其气候特点本身就比较适合 C_3 植物的生 长,并且自 20 世纪 80 年代以来长江流域进入了相 对湿润的时期,降水量的增加可能会使湖区 C_3 植物 得到恢复^[36];另一方面则可能与人类活动有关, 1979 年前后,石臼湖地区的大面积围垦已基本停 止,湖区植被得到恢复,对气候的调节作用也逐步加 强,这在一定程度上也促进了 C_3 植物的生长^[18].



3.4 人类活动与湖区生态环境演变关系探讨

根据石臼湖沉积物 TOC、TN 及 C/N 剖面分布, 结合²¹⁰Pb的定年结果大致可以将沉积物样品按以下 3 个沉积时段进行划分:第1 阶段为 1862~1970 年 (11~26.5 cm),沉积物中有机质含量相对较低,但 随着埋藏深度变浅有缓慢增加的趋势;第2 阶段为 1970~1983 年(8~10.5 cm),有机质含量显著增 加约是上一沉积时段的 3~4 倍,湖泊营养程度明 显提高,水体生态环境恶化;第3 阶段为 1983~ 2010 年(0~7.5 cm),有机质含量仍处于高值范畴, 湖区生态环境整体呈现退化趋势.石臼湖近现代生 态环境的演变与人类活动有着密切的关系.对沉积 物进行正构烷烃及单体碳同位素分析,得到结果大 致与 TOC、TN、C/N 的总体特征相一致.因此,大 致可以根据上述划分的 3 个阶段探讨人类活动与湖 区生态环境演变的关系:

第1阶段:1862~1970年,沉积物中有机质含 量随深度的变浅缓慢增加,但总体处于低值范畴, C/N 在 1950~1955 年附近出现峰值. 结合正构烷烃 及单体碳同位素的分布特征,又可以将该时段划分 为2个亚时段. 第1亚时段为1862~1950年,中低 碳数正构烷烃相对含量较低说明湖泊内菌藻类及水 生植物的含量较少; $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 体现该沉积时 段在木本植物占优势的生态格局下,草本植物的含 量相对较低;长链正构烷烃 δ^{13} C 值反映此时期 C₃ 植物含量相对稳定 反演湖区气候条件也较为稳定. 由此可以推断,1862~1950年,人类活动对环境影 响较小 湖区整体生态环境相对稳定. 第2 亚时段为 1950~1970年 此时期 C/N 增大 ,表明陆源有机质 输入量开始增多,可能与此时期人们为了提高粮食 产量大量使用化肥和农药有关; $(C_{27} + C_{29})/2C_{31}$ 在 1956年之后明显减小,则可能与1958年前后全民 大炼钢铁运动的兴起有关,人们为了获取能源大量 砍伐湖区植被,造成了湖区周围木本植物大量减 少^[39]. 这表明, 20世纪50年代以来随着工农业发 展的需要 人们已经开始对湖区的自然资源进行开 发和利用,湖区生态环境开始退化.

第2阶段: 1970~1983年, 沉积物中有机质含 量显著增加 .C/N 在 1977 年附近再次形成峰值,可 见陆源有机质的输入量进一步增大.中低碳数正构 烷烃的相对含量显著增加指示此时期内石臼湖菌藻 类和水生植物大量生长 湖泊营养程度显著提高. 究 其原因,可能与此时期人类在农业生产中大量使用 含有氮磷元素的化肥及将含有大量营养盐的工业和 生活污水直接排入湖泊有关^[39].(C₂₇ + C₂₉)/2C₃₁在 该时期内明显增大,并在1977年附近形成峰值,表 明草本植物的含量急剧降低. 这一方面可能是因为 当时干旱的气候条件造成的,另一方面则可能与20 世纪70年代以来随着工农业的迅速发展,人类开始 对湖区进行大面积围垦造成的. 有资料表明,上世纪 70 年代以来,石臼湖四周沿湖围垦出现高潮,直接 导致了湖泊面积由原来的 264 km² 缩小为 214 km², 减少了近19% 毗邻石臼湖的丹阳湖正是因为此时 期的过度围垦而消亡的^[14,18]. 湖区植被的迅速减少 一方面会加剧水土流失,使土壤中积聚的大量有机 质被地表径流带入湖泊中,有利于水生藻类大量繁 殖 造成水体营养程度迅速提高;另一方面也会使 植被对气候的调节能力逐渐减弱,导致降水量减少, 气候干旱 这与长链正构烷烃 δ^{13} C 值指示的此时期 C, 植物含量迅速降低相吻合. 由此推断,此时期大

规模的人类活动造成了湖区生态环境出现急剧 恶化.

第3阶段: 1983~2010年, 沉积物中有机质含 量仍处于高值范畴 ,C/N 逐渐减小体现出湖泊内源 有机质的贡献作用不断加强. 中低碳数正构烷烃的 相对含量仍较高,尤其是 C₁₂的含量在此时期内显著 增加 反映水体中菌藻类含量迅速提高 湖泊富营养 化问题凸显. 这一方面可能与 20 世纪 80 年代以来 大量乡镇企业的发展有关,石臼湖江苏段5镇分别 布设一个乡镇工业集中区,其产生的工业废水大多 直接排放进入湖区,造成水体污染;另一方面也可 能与湖区周围农业生产中持续增长的化肥农药投入 有关^[39].(C₂₇+C₂₀)/2C₃₁表明湖区草本植物逐渐得 到恢复.随着对湖区的围垦逐渐停止及流域内环境 管理和政策法规的不断完善,人类活动对湖区的影 响较前一时期相比有所减弱,陆生高等植被得到了 一定程度的恢复,气候条件也相对缓和.但是,随着 工农业的进一步发展 大量污染物质流入石臼湖 湖 泊富营养化问题没有根本得到改善,湖区整体生态 环境呈现出相对退化的趋势^[40].

4 结论

(1) 石臼湖沉积物中正构烷烃化合物以 C_{29} 为 主峰碳 C_{25} 、 C_{27} 和 C_{31} 为次主峰 ,且高碳数正构烷烃 具有显著的奇偶优势; C/N 及($C_{27} + C_{29}$) /2 C_{31} 指示 沉积物中有机质主要来源于菌藻类、水生植物及陆 生高等植物的贡献 ,且陆生高等植物以木本植物 为主.

(2)随着石臼湖沉积物埋藏深度的变浅,TOC、 TN含量逐渐增加,1970年后尤为显著;C/N在此 1983年之后逐渐降低体现湖泊内源有机质输入量 的增加,水体富营养化程度加剧.

(3) 长链正构烷烃 δ¹³C 值反映石臼湖地区植 被以 C₃ 植物为主,并且随着气候条件的变化及人类 活动的影响, C₃ 植物的含量呈现先降低后逐渐恢 复的趋势.

(4)人类活动与湖区生态环境演变可划分为3 个时期:1862~1970年,人类活动对石臼湖的影响 较小,湖区生态环境相对稳定;1970~1983年,大量 的工农业生产等人类活动及极端的气候条件使湖区 的生态环境遭到严重破坏,陆生植被急剧减少,水体 中菌藻大量生长;1983~2010年,人类活动对湖区 生态环境的影响有所减弱,但湖泊富营养化没有得 到有效控制,湖区生态环境呈现相对退化趋势. 参考文献:

- [1] 王启军,陈建渝.油气地球化学[M].武汉:中国地质大学 出版社,1988.97-98.
- [2] 杨忠芳,朱立,陈岳龙.现代环境地球化学[M].北京:地 质出版社,1999.151-152.
- [3] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Greak Lakes [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(2): 261–289.
- [4] Ishiwatari R, Yamamoto S, Uemura H. Lipid and lignin/cutin compounds in Lake Baikal sediments over the last 37 kyr: Implications for glacial-interglacial palaeoenvironmental change
 [J]. Organic Geochemistry , 2005 , 36(3): 327–347.
- [5] 杨丹,姚龙奎,王方国,等.南海现代沉积物中正构烷烃碳 分子组合特征及其指示意义[J].海洋学研究,2006,24 (4):29-39.
- [6] Ratnayake N P , Suzuki N , Okada M , et al. The variations of stable carbon isotope ratio of land plant-derived n-alkanes in deep-sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean during the last 250 ,000 years [J]. Chemical Geology , 2006 , 228(4): 197–208.
- [7] 吕晓霞,翟世奎. 长江口沉积物中正构烷烃的分布特征及其 环境指示意义[J]. 环境科学学报,2008,28(6):1221-1226.
- [8] Boot C S, Ettwein V J, Maslin M A, et al. A 35 000 year record of terrigenous and marine lipids in Amazon Fan sediments [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(2): 208–219.
- [9] Zhou W J, Xie S C, Meyers P A, et al. Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(9): 1272–1284.
- [10] 郭金春,马海州. 湖泊生物标志物与古气候环境变化的研究 进展[J]. 盐湖研究,2008,16(4):52-58.
- [11] 郭金春,刘清浩,马海州,等.察尔汗盐湖正构烷烃和单体 碳同位素分布特征及其古植被意义[J].地球化学,2010, 39(6):566-573.
- [12] 郑艳红,程鹏,周卫建.正构烷烃及单体碳同位素的古植被 与古气候意义[J].海洋地质与第四纪地质,2005,25(1): 99-104.
- [13] 王荣娟,张金池.石臼湖湿地水环境质量评价及富营养化状况研究[J].湿地科学与管理,2011,7(2):26-28.
- [14] 于忠华,刘海滨,张涨.石臼湖流域江苏段生态环境驱动因素分析[J].水资源保护,2010,26(6):70-74.
- [15] 姚书春,薛滨.石臼湖近代环境演化历史[J].第四纪研究, 2009,29(2):248-255.
- [16] 万国江. 现代沉积的²¹⁰Pb计年[J]. 第四纪研究, 1997, **17** (3): 230-239.
- [17] 王小雷,杨浩,赵其国,等.利用²¹⁰Pb、¹³⁷Cs和²⁴¹Am计年法 测算云南抚仙湖现代沉积速率[J].湖泊科学,2010,**22** (1):136-142.
- [18] 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[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1982. 150-156.

- [19] Prahl F G , Bennett J T , Carpenter R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay , Washington [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1980 , 44(12): 1967–1976.
- [20] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II
 [J]. Organic Geochemistry , 1987 , 11(6): 513-527.
- [21] Ficken K J, Li B, Swain D L. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7-8): 745– 749.
- [22] Eglinton G , Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes [J]. Science , 1967 , 156(3780): 1322–1335.
- [23] Cranwell P A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change [J]. Freshwater Biology, 1973, 3(3): 259–265.
- [24] Xie S, Nott C J, Avsejs L A, et al. Palaeoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(10): 1053–1057.
- [25] 蒲阳,张虎才,王永莉,等. 青藏高原冰蚀湖沉积物正构烷 烃记录的气候和环境变化信息:以希门错为例[J]. 科学通报,2011,14(56):1132-1139.
- [26] Jeng W L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments [J]. Marine Chemistry, 2006, 102 (3-4): 242-251.
- [27] 蒋样明,崔伟宏,董前林,等.多时间尺度上研究中国近代 气温变化规律[J]. 生态环境学报,2010,19(9): 2017-2022.
- [28] Schouten S, Hoefs M J L, Sinninghe Damsté J S. A molecular and stable carbon isotopic study of lipids in late Quaternary sediments from the Arabian Sea [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(6): 509–521.
- [29] 牛书丽, 蒋高明, 李永庚. C₃ 与 C₄ 植物的环境调控[J]. 生态学报, 2004, 24(2): 308-314.
- [30] Collister J W , Rieley G , Stern B , et al. Compound-specific δ¹³C analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism[J]. Organic Geochemistry , 1994 , 21 (6-7): 619–627.
- [31] Hu J F, Zhang G, Li K C, et al. Increased eutrophication offshore Hong Kong, China during the past 75 years: evidence from high-resolution sedimentary records [J]. Marine Chemistry, 2008, 110(1-2): 7-17.
- [32] 饶志国,贾国东,朱照宇,等.中国东部表土总有机质碳同 位素和长链正构烷烃碳同位素对比研究及其意义[J].科学 通报,2008,53(17):2077-2084.
- [33] Hu J F , Sun X S , Peng P A , et al. Spatial and temporal variation of organic carbon in the northern South China Sea revealed by sedimentary records [J]. Quaternary International , 2009 , 206(1-2): 46-51.
- [34] Yamada K, Ishiwatari R. Carbon isotopic compositions of longchain n-alkanes in the Japan Sea sediments: Implications for

paleoenvironmental changes over the past 85 kyr [J]. Organic Geochemistry ,1999 ,**30**(5): 367–377.

- [35] Zhang Z H , Zhao M X , Lu H Y , et al. Lower temperature as the main cause of C₄ plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau [J]. Earth and Planetary Science Letters , 2003 , 214(3-4): 467-481.
- [36] 黄忠恕. 长江流域历史水旱灾害分析[J]. 人民长江,2003, 34(2):1-3.
- [37] 黄朝迎. 1978年长江中下游地区夏季大旱及其影响[J]. 灾

害学,1990,(4),29-33.

- [38] 沈吉,陈毅风.南京地区近二十年来雪松树轮的稳定碳同位 素与气候重建[J].植物资源与环境学报,2000,9(3):34-37.
- [39] 溧水县地方志编纂委员会. 溧水县志[M]. 南京: 江苏人民 出版社,1992. 90-351.
- [40] 范成新,羊向东,史龙新,等. 江苏湖泊富营养化特征、成因及解决途径[J]. 长江流域资源与环境,2005,14(2): 218-223.

《环境科学》征稿简则

来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjkx.ac.en)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺 序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英 文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过20字,少用副标题.

中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI). 论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h (小时)等. 科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用1,1.1,1.1,1.1的形式 左起顶格书写,3级以下标题可用(1)(2)……表示 后缩2格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给 出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名 年卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集: 作者. 论文名[A]. 见(In): 编者. 文集名[C]. 出版地: 出版社(单位) 年. 起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号 出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知, 可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等. 编辑部邮政地址: 北京市 2871 信箱; 邮编: 100085; 电话: 010-62941102_010-62849343; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac. cn; 网址: www. hjkx.ac. cn