

云贵高原湖泊沉积物—水界面 碱度扩散通量研究*

吴丰昌 万国江 黄荣贵

(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)

提要 于1991—1995年间5次在云贵高原泸沽湖、洱海湖和贵州阿哈湖、百花湖的湖心采集沉积物柱芯、界面水和湖水样品, 通过其pH值和 HCO_3^- 浓度剖面及界面碱度扩散通量的研究, 首次定量评估高原湖泊界面扩散作用上覆水体碱度的影响程度。研究结果表明, 云贵高原某些湖水寄宿时间相对较长、湖水深度相对小的湖泊, 界面扩散作用是水体碱度的重要来源之一; 湖水寄宿时间较短、深度较小的湖泊, 界面扩散对上覆水体的影响可以忽略不计。

关键词 扩散通量 碱度 沉积物—水界面 云贵高原湖泊

碱度即酸性中和容量, 是水体酸碱平衡计算的重要参数之一。随着地球表面水体酸化问题等的日益严重, Kelly等(1987)试图建立了许多模式来预测水环境酸碱平衡演化, 然而它们都未能考虑湖泊底部沉积物扩散作用对上覆水体的可能影响。Schinder等(1986)和Rudd等(1990)已注意到湖泊内部作用, 如水体生物化学作用和界面作用等可能是整个水体碱度重要来源之一, 但未涉及湖泊底部沉积物对上覆水体碱度影响程度的研究。本文试图以云贵高原4个未酸化的湖泊为例, 通过界面碱度扩散通量的估算, 定量评估湖泊界面扩散作用对上覆水体碱度的影响程度。

1 样品的采集和分析

利用自行设计的湖泊沉积物水界面采样装置(袁自强等, 1993)于1991—1995年间在贵州阿哈湖、百花湖和云南泸沽湖、洱海湖的深水湖心, 多次采集沉积物柱芯、界面水和湖水样品。LG9101和EH9101柱芯采于1991年冬季; LG9406-5, LG9406-1和EH9402-2柱芯采于1994年7月夏季; BH9402-1, BH9402-3采于1994年10月; AH9101采于1991年9月。采样深度在19—65m, 表层沉积物和界面水均保持原态, 湖水和界面水分别按5m和2—5cm采集。柱芯在野外按0.5—2.0cm间隔分截, 高速离心后经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜获得孔隙水。湖水、界面水和孔隙水中的pH值用电极在现场直接测定, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 用离子色谱仪测得, HCO_3^- 含量用化学容量法测得, 而 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 等元素含量是水样经酸化后, 用PE-51002型原子吸收分光光度计火焰法直接测定。

* 国家自然科学基金资助项目, 49503050和49333040号。吴丰昌, 男, 出生于1965年10月, 博士, 副研究员。

收稿日期: 1995年4月19日, 接受日期: 1996年7月22日。

2 结果与讨论

图 1 为各湖泊沉积物孔隙水和上覆水体中 pH 值和 HCO_3^- 浓度的垂直剖面。可知, 各湖泊水体和界面水中的浓度变化不大, 但在界面附近, 沉积物孔隙水中的 HCO_3^- 浓度明显比上覆水体要大, 并随沉积深度的增加有增大的趋势; pH 值是在界面处缓慢下降, 随深度增加有降低的趋势, 这主要是早期成岩作用有机质分解和碳酸盐不饱和溶解的结果(唐德贵等, 1992)。在各湖泊沉积物-水界面, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等浓度也存在不同程度的梯度变化¹⁾, 这表明在沉积物-水界面附近存在着剧烈的有机质参与下的早期成岩作用, 如 SO_4^{2-} 还原作用, NO_3^- 硝化-反硝化作用、铁和锰氧化物的还原溶解作用等(Rudd et al., 1990)。由于可溶性物质主要是通过扩散作用经表面扩散层进行沉积物和水体之间的交换, 那么 SO_4^{2-} , NO_3^- 就可以由上覆水体向底部沉积物迁移, 而 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 等离子有可能随浓度梯度通过孔隙水自底部沉积物向上覆水体扩散迁移, 从而影响上覆水体的碱度。由于界面的离子扩散和交换基本上遵循正、负电荷中和平衡原则, 因此可以估算它们的通量。

2.1 底部沉积物向上覆水体扩散通量的计算

如果忽略正、负电荷离子共同在扩散过程中形成的耦合效应, 可以根据 HCO_3^- 等的浓度梯度直接估算自沉积物向上覆水体扩散的碱度通量。溶质自沉积物向上覆水体扩散通量(J)可以运用 Fick 定律估计:

$$J = -\Phi D dc / dx \quad (1)$$

式中, Φ 为沉积物的孔隙度, 取 0.98¹⁾; dc / dx 为界面溶质浓度梯度; D_s 为沉积物扩散系数, 与弯曲数 θ 和分子扩散系数 D_0 有关。 D_0 可在 Li 等(1974)查到。以下计算假设 $\theta=1$ 。按照公式(1)可以计算各湖泊不同水深 HCO_3^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} 等在界面处的最大梯度和扩散通量(表 1)。

根据电荷平衡原理, 水体中各离子对碱度(ALK)贡献可表示为:

$$\begin{aligned} \text{ALK} &= 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ - (2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-) \\ &= \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + 2\text{CO}_3^{2-} - \text{H}^+ \end{aligned} \quad (2)$$

所以碱度的扩散通量(J_{ALK})表示为:

$$J_{\text{ALK}} = J_{\text{HCO}_3^-} + J_{\text{OH}^-} + 2J_{\text{CO}_3^{2-}} - J_{\text{H}^+} \quad (3)$$

由于 CO_3^{2-} 在所测水样中未检出, OH^- 和 H^+ 浓度又很低, 故在计算中常被忽略不计。同时考虑到沉积物中的还原性离子 Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S 和 NH_4^+ 等在向上扩散过程中的氧化作用产生大量的 H^+ , 消耗一定量的碱度, 孔隙水中 H_2S (HS^- 或 S^{2-}) 和 NH_4^+ 的含量与 HCO_3^- 浓度相比很小, 也被忽略不计, 所以只考虑 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 在向上扩散过程中氧化作用对碱度的影响。将 $J_{\text{Fe}^{2+}}$ 和 $J_{\text{Mn}^{2+}}$ 代入(3)式中的 J_{H^+} , 则界面碱度净扩散通量(J_{ALK}^0)为:

$$J_{\text{ALK}}^0 = J_{\text{HCO}_3^-} - 2J_{\text{Fe}^{2+}} - 2J_{\text{Mn}^{2+}} \quad (4)$$

根据(4)式, 可以计算高原湖泊界面碱度净扩散通量(表 1)。从表 1 泸沽湖和洱海

1) 吴丰昌, 1995, 云贵高原湖泊沉积物和水体中 S, N 和 P 生物地球化学作用和环境效应, 中国科学院地球化学研究所, 博士论文。

表 1 云南泸沽湖、洱海、贵州百花湖、阿哈湖沉积物 - 水界面处 Fe^{2+} , Mn^{2+} , HCO_3^- 的最大浓度梯度、扩散通量及 T_w/T_s 值

Tab.1 Maximum gradients of Fe^{2+} , Mn^{2+} , HCO_3^- and their resulting diffusive fluxes, and the ratio of T_w to T_s in sediment - water interface of four lakes of Yungui Plateau

柱 芯	LG9406-5	LG9405-1	LG9101	EH9402-2	EH9102	EH9101	AH9101	BH9402-3	BH9402-1
覆水深度(m)	60	50	65	12	16	16	19	15	15
湖水碱度(equiv/L)	2.52	2.49	2.27	2.39	2.54	2.54	2.05	2.31	2.31
湖水寄宿时间(a)	18.5	18.5	18.5	2.80	2.80	2.80	0.28	0.44	0.44
HCO_3^-	浓度梯度 ($\times 10^{-6}$ mol/cm ⁴)	1.01	0.56	0.96	0.15	0.54	0.23	3.15	1.55
	扩散通量 [($\times 10^{-4}$ equiv/(cm ² ·a)]	3.54	1.96	3.36	0.53	1.04	0.81	11.03	5.43
Fe^{2+}	浓度梯度 ($\times 10^{-9}$ mol/cm ⁴)	1.68	9.64	3.13	5.88	16.25	24.40	30.00	2.06
	扩散通量 [($\times 10^{-7}$ equiv/(cm ² ·a)]	1.45	8.31	2.70	5.07	14.02	21.05	22.77	1.78
Mn^{2+}	浓度梯度 ($\times 10^{-3}$ mol/cm ⁴)	18.0	121.0	45.4	7.5	16.3	76.8	348.0	242.4
	扩散通量 [($\times 10^{-1}$ equiv/(cm ² ·a)]	15.34	103.10	38.68	6.39	13.89	65.43	296.50	206.5
碱度净扩散量 [($\times 10^{-4}$ equiv/(cm ² ·a)]	3.52	1.85	3.32	0.52	1.01	0.99	0.72	10.71	5.22
T_w/T_s (%)	43.3	27.49	41.69	5.1	6.97	13.72	0.52	13.59	6.62

1) LG 为泸沽湖柱芯; EH 为洱海柱芯; BH 为百花湖柱芯; AH 为阿哈湖柱芯。

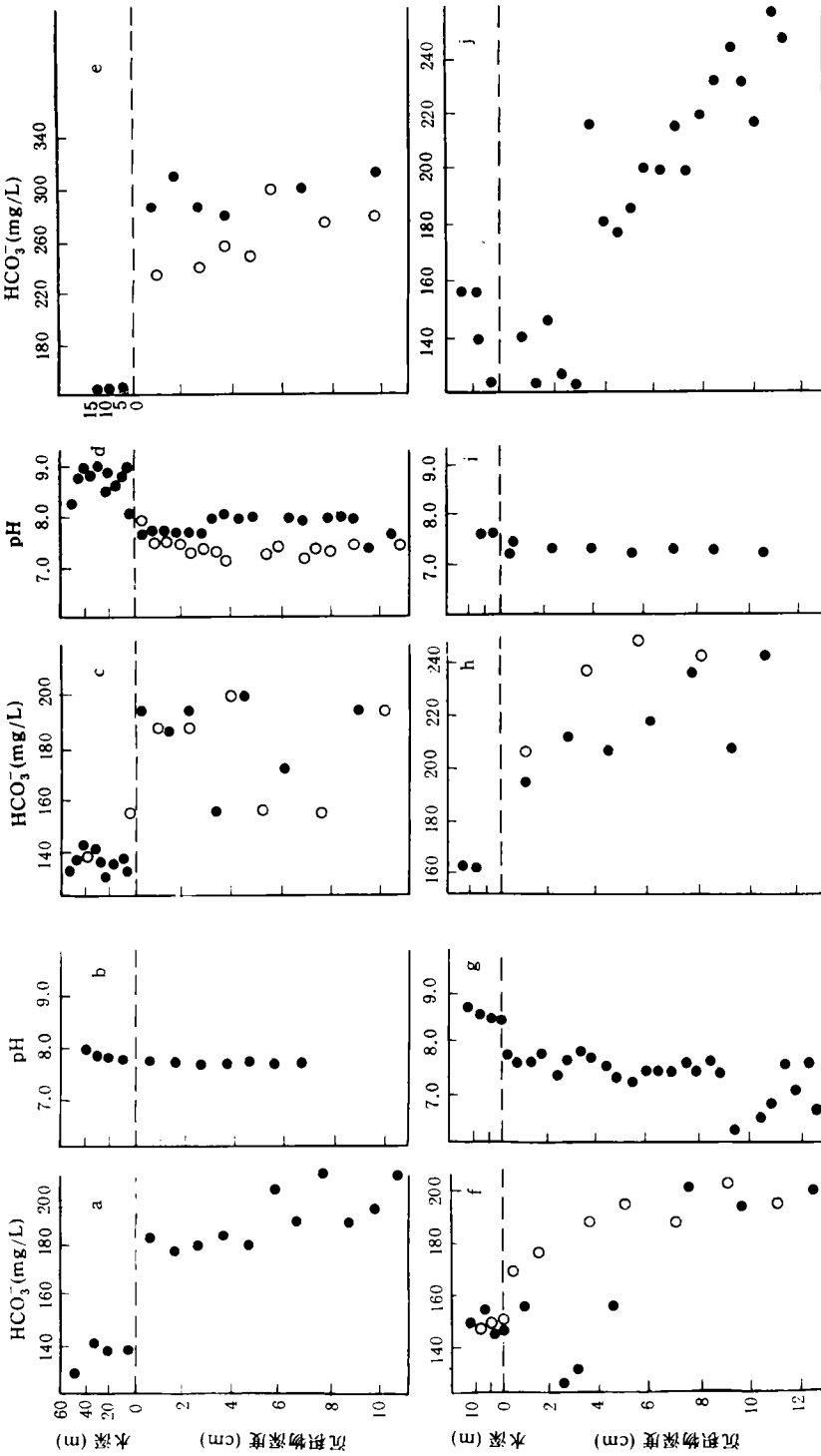


图1 云贵高原湖泊沉积物孔隙水和上覆水体中pH值和HCO₃⁻浓度的垂直剖面
 Fig.1 Profiles of pH value and HCO₃⁻ content of porewater of the sediments and the overlying water in lakes from Yungui Platean
 a, b 代表柱芯 LG9101; c, d 中的●代表 LG9405-1, ○代表 LG9406-5; e 中的●代表 BH9402-3, ○代表 BH9402-1;
 f, g 中的○代表 EH9401-1, ●代表 EH9402-1; h, i 中的○代表 EH9101; j 代表 AH9201.

冬季和夏季两次对比采样可以看出,季节性差异很小,因此基本上可根据几次采样的结果,定量评估扩散碱度对整个水体的贡献。

2.2 扩散作用对上覆水体化学组成的影响

从孔隙水中迁移出来的溶质在上覆水体中的浓度(C_m)和湖水中该溶质浓度(C)的比值相对反映了界面溶质扩散迁移对上覆水体的影响程度,并可知:

$$C_m = J_e \cdot T_w / h \quad (5)$$

其中, J_e 为界面处溶质的扩散通量; h 为扩散影响上覆水体的有效深度; T_w 为湖水寄宿时间,其中 $h \cdot C / J_e$ 即为扩散溶质的寄宿时间(T_e),这样

$$C_m / C = J_e \cdot T_w / h \cdot C = T_w / T_e \quad (6)$$

假设湖水混合均匀,孔隙水中的溶质扩散对整个湖泊水体的影响程度就等于湖水寄宿时间和扩散溶质的寄宿时间的比值。代入 T_w , h 和 C , 据(6)式,可以计算出高原湖泊碱度自底部沉积物扩散对上覆水体的影响程度(表1)。由表1可以看出,泸沽湖沉积物-水界面碱度扩散通量占整个水体碱度的近1/3,表明水体中有近1/3碱度是来自底部沉积物向上覆水体扩散,可见界面扩散对整个湖泊碱度平衡起着重要的作用;而洱海和百花湖界面碱度扩散对整个水体碱度平衡的影响相对较小,只占整个水体碱度的近10%;相比之下,阿哈湖界面碱度扩散对整个水体碱度的贡献很小,只有0.52%。

假设云贵高原地区大气降水的碱度通量也为 $-0.289 \times 10^{-4} \text{equiv} / (\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ (Dillon et al., 1964), 表1所示的云贵高原湖泊界面碱度扩散通量为降水酸度的2.2—42.6倍,对大气酸沉降有明显的缓冲作用。

3 结语

云贵高原湖泊广泛存在着碱度自底部沉积物向上覆水体扩散的现象,但该作用并不是对所有湖泊水体都起着重要的作用,影响程度是有差异的。对某些湖水寄宿时间相对较长、湖水深度相对小的湖泊来说,界面扩散作用确是水体碱度的重要来源之一,在控制整个湖泊的酸碱平衡中起着主导作用。这表明,建立湖泊酸碱度与酸沉降的响应预测模型必须全面考虑湖泊系统内部各种碱度来源,同时有必要进一步研究不同地区湖泊内部碱度产生的通量和机理。

云贵高原湖泊界面碱度扩散通量可缓冲大气湿沉降的酸性影响。

参 考 文 献

- 袁自强等, 1993, 环境科学, 14(1): 70—73.
 唐德贵、万国江, 1992, 物理化学力学进展 3: 60—75.
 Dillon, P. J. et al., 1964, Modeling of Total Acid Precipitation Impacts, Butterworth (London), pp. 121—154.
 Kelly, C. A. et al., 1987, Biogeochemistry, 3: 129—140.
 Li, Y. H. et al., 1974, Geochim. et Cosmochim. Acta, 38: 703—714.
 Rudd, J. W. M. et al., 1990, Limnol. Oceanogr., 35(3): 663—679.
 Schinder, D. W. et al., 1986, Science, 232: 844—847.

STUDY ON ALKALINITY DIFFUSION FLUX AT THE INTERFACE OF SEDIMENT AND WATER OF LAKES FROM YUNGUI PLATEAU, CHINA

Wu Fengchang, Wan Guojiang, Huang Ronggui

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract In 1991—1995, sediment was cored and interface water and overlying water are sampled several times in the center area of 4 lakes from southwestern Plateau of China. Seasonal profiles of pH value and HCO_3^- and alkalinity fluxes which had been corrected by using the upward oxidation fluxes of Fe^{2+} and Mn^{2+} ions in porewater at the sediment water interface were studied. The extent of the effect of diffusion on the overlying water was calculated quantitatively for the first time. The extent is related to the alkalinity diffusion flux (J_a), the water residence time (T_w), water depth (h) and alkalinity concentration (C) in overlying water. This study showed that there was obvious gradient of many ions such as Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- and HCO_3^- , and molecular diffusion near the interface, resulting from biogeochemical processes during diagenesis, including sulfate reduction, denitrification, reduction-dissolution of iron, manganese oxidation, decomposition of organic matter, and carbonate dissolution. Upward alkalinity diffusion fluxes from the sediments is an important source to the overlying water in lakes with long residence time and shallow depth. For example, in Lugu Lake, 33% of the alkalinity came from diffusion from deep sediments, but it can be negligible for lakes with short residence time and deep water depth, 10 percent of water alkalinity in Erhai Lake and Baihua Lake, and only 0.52 percent in Aha Lake came from interface diffusion.

Key words Diffusion flux Alkalinity Sediment-water interface Lakes of Yungui Plateau