

人类活动影响下的云南阳宗海近百年有机碳与黑炭湖泊沉积记录*

刘一兰^{1,2}, 张恩楼^{2**}, 刘恩峰², 王 荣², 袁和忠³, 孔德平⁴, 周起超^{2,4}

(1: 南京大学环境学院, 南京 210023)

(2: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(3: 南京信息工程大学, 南京 210044)

(4: 云南省环境科学研究院高原湖泊流域污染过程与管理云南省重点实验室, 昆明 650034)

摘要: 利用我国云南省昆明市阳宗海湖心 40 cm 沉积岩芯, 分析总氮(TN)、有机碳(TOC)、黑炭(BC)含量和黑炭同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$)等多环境指标, 采用 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 定年方法建立沉积岩芯年代序列, 探讨阳宗海近百年来 TOC 以及 BC 沉积变化特征及其对区域人类活动的响应。结果表明: (1) 阳宗海沉积岩芯中 TN、TOC 和 BC 含量分别为 0.76~5.07、4.95~42.65 和 0.69~11.16 mg/g; $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ 值为 -31.03‰ ~ -25.45‰ , 均值为 -27.18‰ ; (2) TN、TOC 含量自下而上同步增长, TOC/TN 摩尔比值在 1994 年左右增长到最大值后逐渐减小, 反映了流域内人为活动导致的外源性 TOC 增加, 阳宗海水体逐渐富营养化; (3) 阳宗海沉积岩芯中 BC 含量及其同位素的时间序列变化, 反映了当地能源结构的变化, 工业源和居民消费源成为阳宗海 BC 的主要来源, BC 与人口数量和能耗间呈显著相关。

关键词: 有机碳; 黑炭; 黑炭同位素; 人类活动; 阳宗海

TOC and Black Carbon records in sediment of Lake Yangzong, Yunnan Province under the influence of human activities during the past century

LIU Yilan^{1,2}, ZHANG Enlou^{2**}, LIU Enfeng², WANG Rong², YUAN Hezhong³, KONG Deping⁴ & ZHOU Qichao^{2,4}

(1: *School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, P.R.China*)

(2: *State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China*)

(3: *Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, P.R.China*)

(4: *Yunnan Key Laboratory of Pollution Process and Management of Plateau Lake-watershed, Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming 650034, P.R.China*)

Abstract: Multi-proxy, including total nitrogen (TN), total organic carbon (TOC), black carbon (BC) and its stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$), were analyzed in the 40 cm sediment core from Lake Yangzong in Kunming city, Yunnan province. The sediment core was dated using ^{137}Cs and ^{210}Pb , and then we discussed the deposition processes of TOC and BC responding to human activities during the past 100 years in Lake Yangzong Basin. The results showed that: (1) the contents of TN, TOC and BC in the core of Lake Yangzong ranged from 0.76 to 5.07 mg/g, 4.95 to 42.65 mg/g, 0.69 to 11.16 mg/g, respectively, and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ values ranged from -31.03‰ to -25.45‰ with a mean of -27.18‰ ; (2) the TN and TOC contents were both increased from the bottom to the top of the sediment core, and the molar ratio of TOC/TN reached a maximum in 1994 A.D. then gradually decreased, which indicated that the exogenous pollutants produced by human activities in the basin were continuously discharged into the Lake Yangzong, and led to an eutrophication of the lake; (3) the changes of BC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ series in the sediment core in Lake Yangzong reflected the changes of local energy structure. With the rapid development of population growth and industrialization, carbon emis-

* 科技部基础性工作专项(2014FY110400)、国家自然科学基金项目(41272380, 41572337, 41271214)和云南省科技计划项目(2015RA084)联合资助。2016-08-18 收稿; 2016-10-10 收修改稿。刘一兰(1981~), 女, 学士, 工程师; E-mail: ylliu@niglas.ac.cn.

** 通信作者; E-mail: elzhang@niglas.ac.cn.

sions were accelerated by the present energy consumption structure which were primarily depended on coal, and industrial and residents' consumption became the main sources of BC in Lake Yangzong. In addition, significant correlations were found between the BC and the population.

Keywords: Total organic carbon; black carbon; $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$; human activities; Lake Yangzong

近年来湖泊沉积中的碳埋藏,尤其是总有机碳(TOC)的埋藏,在全球和区域碳循环中的作用引起了极大的关注^[1-4].研究表明,尽管湖泊面积占全球陆地总面积不到2%,远小于海洋面积,但其沉积物中每年碳埋藏量约为海洋沉积物中埋藏量的50%,全新世以来全球所有湖泊沉积物中存储约 8.2×10^{17} g碳,是不容忽视的碳汇^[5-9].然而湖泊沉积物中TOC埋藏受到湖泊初级生产力、无机矿物稀释作用、沉积过程中矿化分解以及后保存状况的影响^[10-11],不同环境下湖泊的TOC埋藏能力存在较大的差异.在北欧,自然条件下湖泊的生产力较低,TOC埋藏速率相对较低^[12].而在人类活动强烈的农业耕作区,湖泊的TOC埋藏速率远大于那些非人类活动区域^[13-14].Dean等^[8]的研究也揭示了人类活动对湖泊碳埋藏有着重要影响.在我国,中东部湖区、蒙新湖区、青藏高原湖区以及云贵高原湖区TOC埋藏速率有较大的差异,总体上东部湖区的TOC埋藏速率相对较高^[15].通过对我国长江中下游湖泊调查发现,工农业生产过程中,营养盐输入导致湖泊生产力提高,湖泊快速富营养化,同时由于土地利用的改变,流域侵蚀加强导致陆源有机质入湖量增大,造成这些湖泊TOC埋藏速率的增加,而人类活动加剧成为湖泊碳埋藏变化的重要驱动因素^[16-18].

黑炭(BC)是全球惰性TOC库的重要组成部分,主要来源于化石燃料和生物质燃料等含碳质的不完全燃烧^[19],在经历了一系列风力、雨水和地表径流搬运与沉降等作用后,最终在河流、湖泊、海洋等环境中沉积下来^[20].BC与气候变化、碳循环、环境健康等具有紧密的联系^[21],BC排放源、时空分布以及环境气候效应已成为当今关注焦点之一^[22].相对于天然火灾等自然来源,人为排放的BC更具有持续性和广泛性,尤其是工业革命以来,人类相关的燃料燃烧造成的BC排放已成为大气中BC的主要来源^[23].全球每年BC产生量约为 $0.5\times 10^5\sim 2.7\times 10^5$ kg^[24],其中化石燃料燃烧产生的BC约为 $1.2\times 10^4\sim 2.4\times 10^4$ kg,几乎全部排入到大气中,有98%的BC是通过降雨的形式离开大气中,有80%~90%进入到土壤和水体沉积物^[25],全球降雨中BC的平均含量为22 ng/g^[26].近年来利用沉积中BC记录来恢复重建化石燃料的使用历史以及人为活动影响强度的研究工作已相继开展^[27-30],Muri等^[31]通过对阿尔卑斯山上湖泊研究发现BC浓度的增加始于1950s,与当时工业发展以及化石燃料使用密切相关,对比发现人类干扰较大的湖泊沉积物中的BC/TOC值相对升高;Bao等^[32]对我国沿海湿地沉积岩芯研究发现BC峰值显著对应着经济发展过程中能源消耗和碳排放高峰期;Han等^[33]对巢湖沉积岩芯研究显示,BC含量变化均与当地机动车尾气的排放历史一致.经济高速发展与粗犷型的发展模式使我国成为BC排放大国,BC排放量约占世界的20%^[19],其中工业源和居民生活消费源是最主要的贡献者,分别占比43.3%和39.6%,另外机动车尾气也占一定的比例^[34].不同来源的BC同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$)存在着一定差异,生物质燃烧的烟尘中 C_3 类植物的碳同位素值分布范围为-35‰~-20‰,平均值为-26‰, C_4 类植物碳同位素值分布范围为-16‰~-10‰,平均值为-13‰^[35];化石燃料燃烧形成的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ 平均值为-25.2‰^[36];民用燃煤和机动车尾气排放源烟尘中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ 相近,其中民用燃煤烟尘 $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ 为 $-23.46\pm 0.37\%$,机动车尾气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ 为 $-25.17\pm 0.40\%$ ^[37],因而可以利用同位素值来区分BC的来源.

阳宗海($24^{\circ}51'\sim 24^{\circ}58'N, 102^{\circ}58'\sim 103^{\circ}01'E$)地处云南省昆明市境内,属于高原断陷淡水湖泊.从20世纪中叶开始,随着人类活动的日益加剧,其生态环境发生了明显变化,如1997年大面积“水华”,2008年砷污染事件等,主要是由农业施肥、燃煤发电、化工企业、交通旅游等造成大量污染物通过地表径流和大气输送进入阳宗海导致的.目前对该湖研究侧重于采用磁学等方法研究重金属污染等问题,国内利用BC沉积记录来研究人类活动对高原湖泊的影响研究相对较少^[38-41].本文通过阳宗海沉积岩芯BC含量的分析,结合TOC含量、TOC/TN和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$,研究了近百年来BC变化规律,探讨了阳宗海区域近百年人类活动对湖泊碳埋藏的影响,研究结果可为区域环境保护及可持续发展提供科学依据.

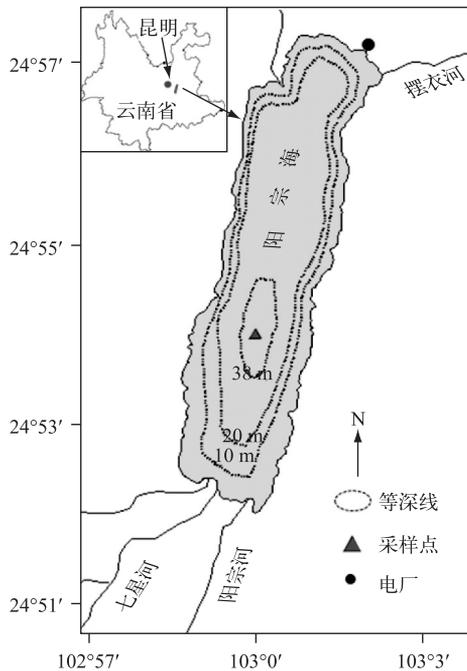


图1 阳宗海与沉积岩芯采样位置
Fig.1 Location of Lake Yangzong and the sampling site of the sediment core

1 材料与方法

1.1 研究区概况

阳宗海位于澄江、呈贡、宜良三县之间,距昆明市36 km(图1),属珠江流域南盘江水系,系南北向与东西向构造控制的中低山丘陵和盆地,地势总体北高南低,湖面海拔1770 m,南北长约12 km,东西宽约3 km,湖泊面积31 km²,平均水深22 m.入湖水系主要是阳宗河和七星河,1960年因建阳宗海火力发电厂,将摆衣河改道归入阳宗海,出水河道仅有汤池河,属封闭性淡水湖泊,湖水pH值在8.5左右^[42].阳宗海地区属北亚高原季风气候,年平均气温14.5℃,多年平均降水量963.5 mm.2010年阳宗海流域人口6.46万左右,其中农业人口占92.3%,流域人口密度为254人/km²^[43].1960s初阳宗海发电厂投入使用,1990年左右随着昆明市加强对阳宗海的开发利用,越来越多的工厂和建筑出现在阳宗海周边,阳宗海旅游度假区于1992年建立,2015年创建为国家级旅游度假区,未来将建设成为以旅游业为主导的国际生态旅游度假区.流域经济以工业、农业和旅游业为主,其中工业以冶金、火力发电为主,占GDP的35%左右,农业以粮食和烤烟等经济作物种植为主,占GDP的30%左右^[42].随着经济的快速发展和面源与工业点源等入湖污染物的增加,阳宗海的水质也在不断下

降^[44-45].由于营养盐污染输入量的增加,水体水质逐渐富营养化,水生浮游藻类数量明显增加,水体透明度明显下降;2008年的砷污染事件更是使阳宗海彻底丧失了水产养殖功能和作为宜良县备用水源地功能^[46].

1.2 样品采集与实验室分析

2014年10月利用UWITEC重力采样器于阳宗海中心处(24°53'50"N, 102°59'49"E)采集一根长40 cm的沉积岩芯,按1 cm间距分样装入密封袋中,于4℃环境下冷藏直至样品检测分析.

沉积岩芯中²¹⁰Pb_{tot}、²²⁶Ra和¹³⁷Cs的活度采用美国EG & G Ortec公司生产的高纯锗井形探测器(HPGe GWL-120-15)测定,依据Appleby等^[47]的计算方法获得²¹⁰Pb_{ex}活度.¹³⁷Cs和²²⁶Ra的标准样品由中国原子能科学研究院提供,²¹⁰Pb标准样品由英国利物浦大学做对比标准,计数误差小于10%.

沉积物样品冷冻干燥后,取适量样品研磨至200目,称取5~15 mg,用于检测总氮(TN)、总碳(TC)含量;取1 g左右的样品,加足量的3 mol/L HCl充分反应去除碳酸盐,用纯水洗至中性,离心后60℃烘干称重、研磨,用于检测TOC含量.采用元素分析仪(意大利EuroVector公司,EA3000型)在1020℃氧化条件下测定TC、TN、TOC含量,每15~20个样品插入质控标样,标准样品是由地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所提供的土壤及水系沉积物,氮和碳的检测不确定度分别为8.3%和11%(K=3).

BC含量和同位素采用Lim等提出的前处理与提取方法^[48],依次加入15 ml 3 mol/L HCl、15 ml 10 mol/L HF/1 mol/L HCl、5 ml 10 mol/L HCl对沉积物进行酸处理,各反应24 h后用纯水洗至中性,60℃烘干,称重;称取0.2 g左右酸处理后的样品加入10 ml 0.2 mol/L K₂Cr₂O₇/2 mol/L H₂SO₄氧化反应60 h后用纯水洗至中性,烘干,称重,用元素分析仪检测碳含量,计算出BC含量;同时利用稳定同位素质谱仪(美国Finnigan MAT公司Delta plus)检测δ¹³C_{BC}.

2 结果与讨论

2.1 沉积岩芯年代序列

沉积岩芯在 13.5 cm 处 ^{137}Cs 存在明显的峰值, 对应于 1963 年全球核爆试验大气沉降蓄积峰^[49] (图 2). $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 活度随深度增加呈指数降低 ($R^2=0.81$), 由于人类活动的增强以及流域二次输入的 ^{210}Pb 并不恒定, 用恒定沉积通量 CIC 模式和恒定放射性通量模式 CRS 模式计算得到的阳宗海沉积岩芯 ^{210}Pb 年代均偏离 ^{137}Cs 时标 (1963 年)^[50], 因此采用复合模式得到沉积岩芯年代如图 2 所示, 计算出阳宗海的平均沉积速率为 0.33 cm/a.

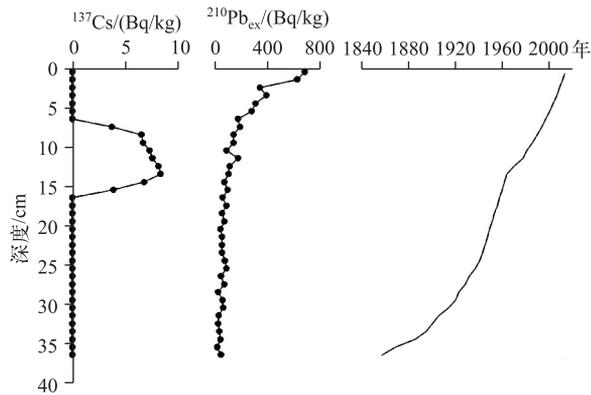


图 2 阳宗海沉积岩芯 ^{137}Cs 、 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 活度及年代-深度

Fig.2 Activities of ^{137}Cs and $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, and age-depth curves for the Lake Yangzong sediment

2.2 阳宗海有机碳埋藏与湖泊营养演化过程

阳宗海沉积岩芯中 TN、TOC 含量分别为 0.76~5.07、4.95~42.65 mg/g, 均值分别为 1.36、12.74 mg/g. TN、TOC 由下而上呈同步增长趋势 (图 3), 这与 Chen 等的研究结果一致^[10]. TOC 与 TN 含量间存在较强的线性关系 ($R^2=0.91$, $P<0.01$), 表明氮主要是以有机氮形式存在, 无机氮可以忽略^[51-52]. TOC/TN 摩尔比在 7.50~16.58 范围内, 呈先增大后减小的趋势, 1994 年左右 TOC/TN 摩尔比达到最大值 (16.58). 研究表明, 湖泊沉积物中 TOC/TN 摩尔比变化可较好地反映有机质的来源, 低等水生植物 (如藻类) 蛋白质含量较高, 而使得有机氮含量较高, 具有较低的 C/N 摩尔比, 一般小于 7; 陆生植物大多以木质素和纤维素为主要成分, 氮含量通常较低, 具有较高的 C/N 摩尔比, 一般大于 20^[53]. 沉积物中有机质的 TOC/TN 摩尔比大于 8, 常常被认为会受到陆源输入影响, 沉积物中陆源有机质所占的比例越高, TOC/TN 摩尔比就越大^[54-55].

根据阳宗海 TOC、TN 含量以及 TOC/TN 比值在剖面中的分布情况, 发现营养盐沉积经历了 3 个变化阶段: (1) 1949 年 (20.5 cm 以下) 之前, TN 含量、TOC 含量以及 TOC/TN 摩尔比相对稳定, 均值分别为 0.80 mg/g、5.50 mg/g 和 8.04. 表明这一阶段有机质来源相对稳定, 以内源为主, 流域人类活动对阳宗海营养盐沉积的影响较弱. 阳宗海湖泊初级生产力比较低, 属于贫营养型湖泊^[56]. (2) 1949—1994 年 (20.5~7.5 cm), 沉积物 TN、TOC 含量、TOC/TN 摩尔比逐渐增加, 其中 TOC/TN 摩尔比从 9.01 增加到 16.58, 说明阳宗海有机质的来源发生了明显的变化, 陆源有机质持续增加, 这可能与湖区人口和经济发展等人为因素有关. 阳宗海流域分属呈贡县七甸乡、澄江县阳宗镇、宜良县汤池镇和草甸乡, 流域内主要工厂以及已开发的旅游度假区均在宜良县境内. 由于缺乏历年来阳宗海流域的相关数据, 而宜良县与昆明市的二者的人口和 GDP 均存在较强相关性 (图 4A、B), 因此以昆明市人口 (1949—2014 年) 来表征阳宗海流域人口发展情况. 通过相关性分析发现, 1949—2014 年间阳宗海 TOC 含量与昆明市人口之间存在显著相关性 (图 4C), 这印证了前人的发现^[57]. 1950s 人口规模快速膨胀, 阳宗海地区工农业发展迅速. 砍伐森林、开垦荒地使得湖区的森林植被破坏严重, 森林覆盖率从 1950s 的 50% 左右降到了 1990s 的 29% 左右^[58]. 阳宗海流域土壤侵蚀面积达 65%, 水土流失量每年达 2.36×10^4 kg. 而阳宗海湖区土壤主要为红壤, 嵌有黄棕壤, 类型单一, 有机

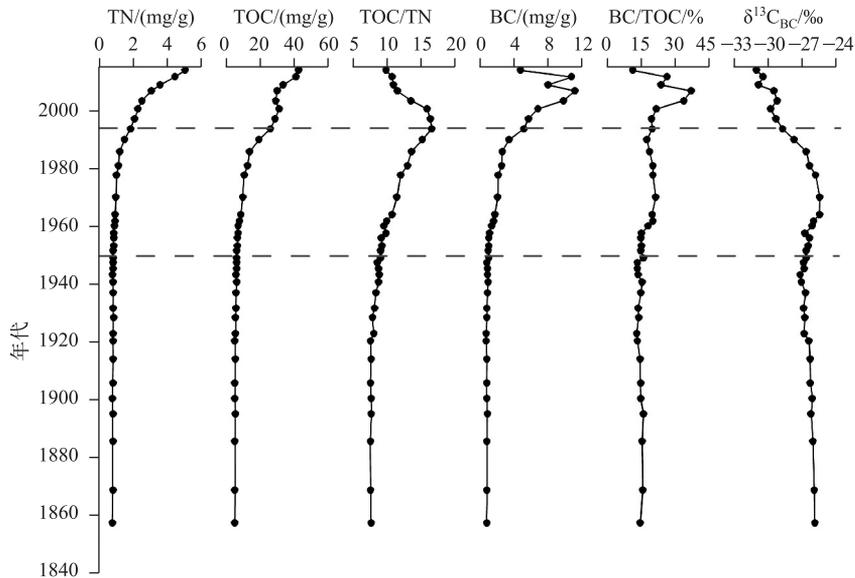


图3 阳宗海沉积岩芯 TN、TOC、BC、TOC/TN、BC/TOC 和 $\delta^{13}C_{BC}$

Fig.3 The contents of TN, TOC, BC, TOC/TN, BC/TOC ratios and the $\delta^{13}C_{BC}$ in the core of Lake Yangzong

质含量高^[46]. 外源输入的增加导致阳宗海 TOC 含量逐年上升, 尤其是 1980s 初起这一趋势更加明显. 同时农业上化肥的大量使用使得 N、P 等营养盐进入湖内, 面源污染及水土流失的 N、P 分别占入湖污染总量的 83% 和 93%^[44]. 外源性营养盐的持续输入导致阳宗海水体营养程度增加, 湖泊生产力升高. 另外, 水产养殖、畜牧业、旅游业等也加剧了阳宗海水体富营养化^[45]. 总之, 流域人类活动增强导致这一时期阳宗海沉积物中有机质来源发生改变, 外源有机质增加; 外源有机质的输入及湖泊生产力的升高使得沉积物中 TOC 与 TN 含量增加. (3) 1994 年(7.5 cm 至表层)以后, 沉积物 TOC、TN 含量快速增加, 但 TOC/TN 比值逐渐降低, 这表明湖区有机质来源再次发生了明显的变化, 内源有机质所占比重快速增长. 随着入湖的 N、P 营养盐增加, 湖泊生产力迅速提升, 水生浮游藻类数量明显增加, 导致阳宗海沉积物中 TOC 与 TN 含量快速增加. 阳宗海 1997—1998 年出现“水华”现象, 之后当地政府采取了诸如取缔大规模水产养殖等政策措施, 取得一些效果, 但由于阳宗海换水周期长达 9~10 年, 在营养物质持续增加的驱动下湖泊营养程度仍不断升高, 沉积物中有机质含量持续升高. 阳宗海浮游动物种群变化以及沉积物中碳氮比值等指标指示了水体经历了由贫营养化向富营养化演变过程^[10], 这对沉积物中有机碳来源与埋藏具有显著的影响. 另外, 经济发展过程中, 流域人类活动增强, 煤与生物质燃烧产生的 BC 对阳宗海 TOC 埋藏贡献率增大, 相关性分析表明, 阳宗海沉积物中 TOC 与昆明市能耗间存在显著正相关性(图 4D), 能耗需求量的快速增长使得 BC 成为阳宗海沉积物中 TOC 来源的重要组成部分.

2.3 阳宗海 BC 来源分析

阳宗海岩芯中 BC 含量为 0.69~11.16 mg/g, 1950 年之前含量较低且变化较小(图 3), 均值为 0.79 mg/g, $\delta^{13}C_{BC}$ 值相对稳定; 1950s—1970s 末, $\delta^{13}C_{BC}$ 逐渐偏正, 由 -26.88‰ 增加到 -25.45‰, 同时 BC 含量缓慢增长; 之后在 1980—2007 年间 BC 含量快速增长, 2007 年达到最高值 11.16 mg/g, 高于我国太湖、纳木错、岱海等湖泊^[32], 此后 BC 含量逐步下降; 同时 $\delta^{13}C_{BC}$ 逐渐偏负, 降到表层沉积物中的 -31.03‰. BC 在大气中的滞留时间短, 对区域能源结构变化等人类活动响应敏感^[26]. 1950s 发达国家的 BC 排放量开始下降, 而我国的 BC 排放量却在增加^[59], 阳宗海沉积记录的 BC 含量变化与我国其他地区研究结果一致^[21,32,59]. 1950

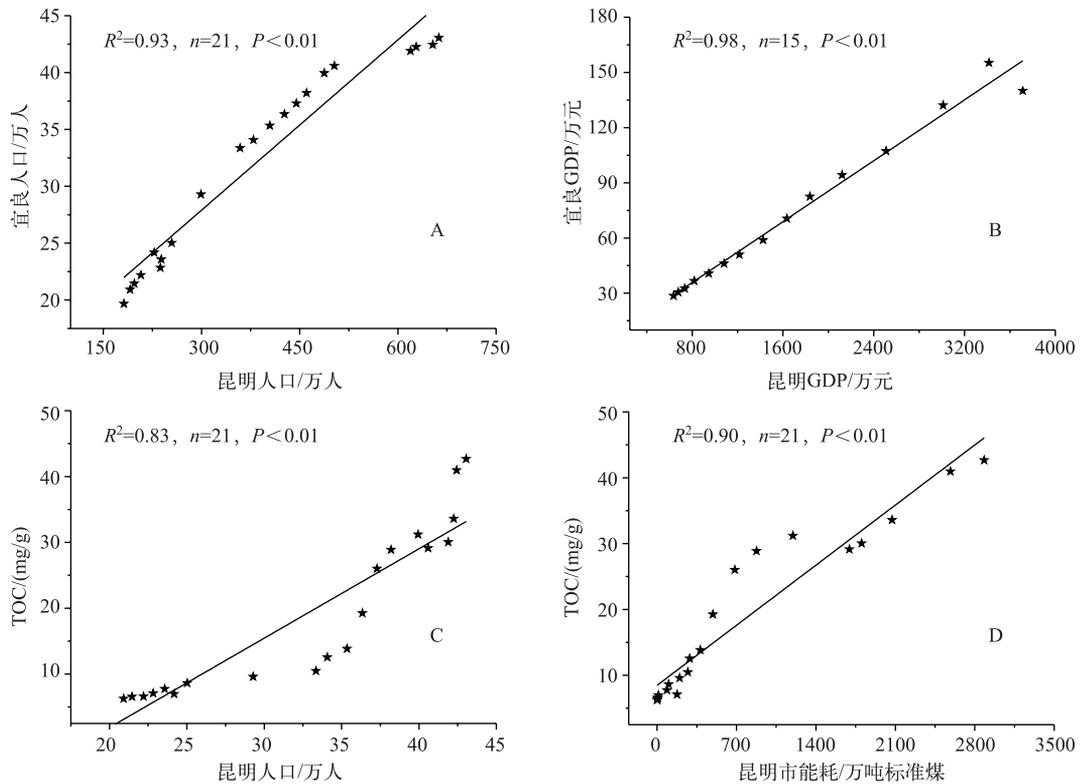


图4 宜良县与昆明市人口(A)和GDP(B)间的相关性;
阳宗海TOC含量与昆明市人口(C)及能耗(D)间的相关性

Fig.4 Correlations among population(A)and GDP(B) between Kunming and Yiliang; correlations between TOC contents in Lake Yangzong and population development(C), total energy(D) of Kunming

年之前宜良县工业不发达,从事第一产业的人口比例达到90%以上^①,BC的来源主要是当地居民日常生活燃料、森林火灾以及农作物的田间燃烧,阳宗海沉积记录显示这一时期大气BC沉降与流域输入相对稳定.1950年之后阳宗海BC含量及其同位素开始变化,说明BC的来源发生了明显的改变.忽略掉由于火灾等导致的BC来源,我们统计了用来评估人为BC来源的大量指标,包括1949—2014年昆明市的人口数据、生产总值(GDP)、耕地面积、能耗等数据^{②③}湖泊沉积中BC含量及其同位素的变化很好地记录和反映了区域能源结构变化情况.

(1)1950年之后阳宗海BC含量逐渐增长,这很可能与昆明市人口增长有关,居民生活是不容忽视的BC源,阳宗海流域内广大农村居民生活中主要使用煤炉、灶等取暖和烹饪,BC随着原煤、蜂窝煤、秸秆、薪柴等燃烧后未经处理直接排放,人口数量的增加直接导致个人生活碳排放的增长.曹国良等人曾通过汇总基础数据,计算出2000年云南省来源于居民生活BC气溶胶占总排放量的68.0%^[60],居民人口数量是影响BC排放的重要因素,分析发现,1949—2014年间阳宗海沉积物BC含量与人口数量间存在显著相关性(图5A).(2)1950s—1980s,BC含量逐渐增加的同时 $\delta^{13}C_{bc}$ 相对偏正.分析其原因,一方面是由于人口的大量迁入,围垦过程大量C₄类地表植被的燃烧,另外一个重要的因素是1960年阳宗海燃煤发电厂的建成使用.

① 《宜良县志》.

② 1998—2015昆明市年统计年鉴.

③ 《昆明辉煌的五十年》.

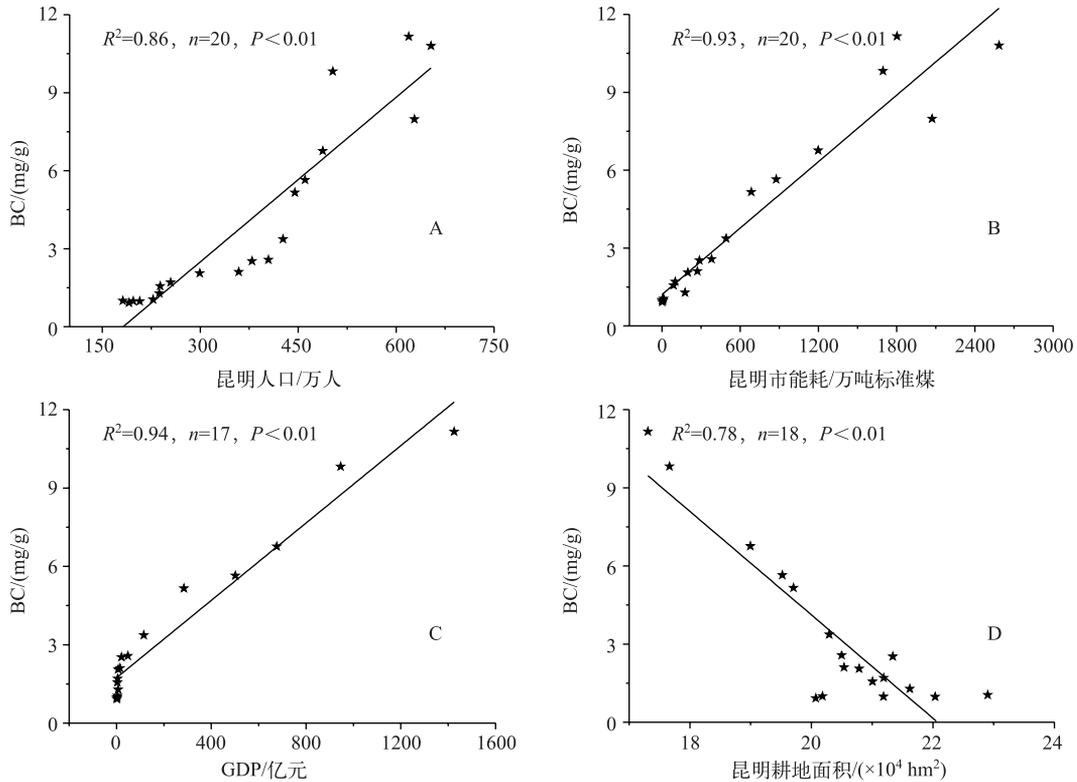


图5 阳宗海 BC 含量与昆明市人口(A)、能耗(B)、GDP(C)、耕地面积(D)间的相关性
Fig.5 Correlations between BC contents in Lake Yangzong and population development(A), total energy(B), GDP(C), total sown area(D) of Kunming

由于技术因素,发电机组能耗高,而昆明市缺乏石油、天然气等能源资源,在能源结构中煤炭所占比重较大.电厂早期是以草/烟煤作燃料,这类燃料发电时不完全燃烧产生大量的BC随着地表径流以及大气沉降进入阳宗海,不仅导致沉积中BC含量的增加,同时 $\delta^{13}C_{BC}$ 进一步偏正,烟煤型大气污染直接导致阳宗海湖泊水环境和沉积环境恶化^[61].Zhang等^[62]通过对阳宗海沉积岩芯中的碳球粒(化石燃料(主要是煤炭)高温燃烧产物)分析也发现在1960年后阳宗海SCP出现明显的峰值,研究认为阳宗海火力发电的建成使用是其主要原因,这与本研究中 $\delta^{13}C_{BC}$ 变化一致.(3)随着经济发展的加快,能耗需求量也逐渐增长,尤其是1980年至21世纪初,昆明市的GDP翻了60多倍,能耗也增长了7倍多,而这一时期内BC含量呈线性增长($R^2=0.91$).分析发现,阳宗海沉积物中BC与区域能源消耗、GDP之间均存在显著正相关性(图5B、5C).近20年昆明市能源消费和碳排放量的变化特征基本相似,总体呈现不断增长的变化趋势;尤其最近十年能源消费和碳排放量的年均增长率分别达10.6%和10.3%^[63].昆明市的人均碳排放量高于全国平均水平,随着人口快速增长以及工业化进程加快导致的能耗剧增引起的居民消费源和工业源成为阳宗海BC主要来源,大量化石燃料的使用导致 $\delta^{13}C_{BC}$ 逐渐偏负,另外由于区域森林遭到过度砍伐,大量 C_3 类植物燃烧也促使 $\delta^{13}C_{BC}$ 逐渐偏负.(4)由于城镇建设和土地的开发利用,昆明市的耕种面积逐年减少,分析发现阳宗海BC与耕地面积间存在显著负相关(图5D),但这不能改变BC排放增长趋势.随着BC含量增速加快, $\delta^{13}C_{BC}$ 逐渐偏负,这表明生物质燃烧产生的BC只是BC总排放总量中的一部分.随着耕地面积的减少,取而代之的是工厂、集镇、交通以及旅游度假用地,工业以及城镇居民生活使用的化石燃料产生的BC成为其重要补充.盛涛通过对昆明市大气中PM₁₀和PM_{2.5}比值特征分析也发现生物质燃烧、燃煤、机动车尾气、化工以及建筑扬尘等是造成大气污染的主要源头,高速发展的经济对当地生态环境造成巨大的压力^[64].

2.4 BC/TOC 比值

湖泊沉积中的 BC/TOC 比值有助于我们判断人为因素造成的环境污染^[65]。相对于人为干扰少的遥远山区,受人为干扰较大的山区湖底沉积物的 BC/TOC 比值会有所升高^[31]。BC/TOC 比值是判断大气气溶胶中 BC 来源判断的重要来源,BC/TOC 比值在 0.1 左右为生物质燃烧,比值在 0.5 左右为化石燃料燃烧^[66]。不同的人类活动强度在城市土壤 BC/TOC 比值中也有类似的发现^[67]。阳宗海沉积岩芯中 1950 年之前 BC/TOC 比值在 0.1 左右,BC 主要来源于生物质燃烧,这与前文分析结果一致;到了 2007 年这一比值升至 0.35 (图 3),说明化石燃料的使用对阳宗海地区大气与湖泊 BC 贡献率增加。随着工农业、采矿业以及旅游业的发展,人为活动对阳宗海流域环境干扰加剧,这与前人通过对阳宗海的 N、P、重金属方面的研究得出的结论一致^[10,41,62,68]。这一比值在 2007 年左右达到了最大值之后开始减小,这可能是由于昆明市加强了对阳宗海的环境治理有关。随着环保意识的增强,昆明市加强了对阳宗海的环境治理,退耕还林、禁止秸秆焚烧、不断优化能源消费结构,提高非化石能源在能源消费中的比重,提高能源利用效率,降低能耗强度。最近 5 年阳宗海地区万元 GDP 能耗下降了 9%,沉积岩芯中表层 BC 含量明显下降。

3 结论

1) 阳宗海沉积岩芯中 TOC 含量、TOC/TN 摩尔比的变化趋势很好地反映了阳宗海环境演变过程,1950 年之前有机质来源相对稳定,以内源为主。1950 年之后随着人类活动加剧,大量陆源物质持续输入,内源有机质含量不断增加,阳宗海水体经历了由贫营养化向富营养化演变过程。

2) 湖泊沉积中 BC 含量及 $\delta^{13}C_{BC}$ 的变化很好地记录和反映区域内能源结构变化情况。随着人口增长以及经济的发展,生物质燃烧和化石燃料成为阳宗海 BC 的主要来源,以煤炭为主的能源消费结构导致 BC 排放快速增长。通过调整燃料结构,降低煤炭等化石燃料的使用占比,在一定程度上可以控制因人类活动排放对环境造成的污染。

3) BC 是阳宗海 TOC 埋藏的一个重要来源;湖泊沉积岩芯中 BC/TOC 比值反映了人类活动中化石燃料使用情况,可作为判断 BC 来源的一个重要参考依据。

致谢:罗文磊、林琪、宁栋梁等协助完成野外采样,夏威夷高级工程师负责完成沉积岩芯年代测定,在此深表感谢。

4 参考文献

- [1] Kortelainen P, Pajunen H, Rantakar M *et al.* A large carbon pool and small sink in boreal Holocene lake sediments. *Global Change Biology*, 2004, **10**(10): 1648-1653.
- [2] Sobek S, Söderbäck B, Karlsson S *et al.* A carbon budget of a small humic lake: An example of the importance of lakes for organic matter cycling in boreal catchments. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2006, **35**(8): 469-475.
- [3] Anderson NJ, D'Andrea W, Fritz SC. Holocene carbon burial by lakes in SW Greenland. *Global Change Biology*, 2009, **15**: 2590-2598.
- [4] Xu H, Lan J, Liu B *et al.* Modern carbon burial in Lake Qinghai, China. *Applied Geochemistry*, 2013, **39**: 150-155.
- [5] Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, **10**(1): 171-184.
- [6] Tranvik LJ, Downing JA, Cotner JB *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6): 2298-2314.
- [7] Robert WG. Limnology: Lake and river ecosystems. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 2001, **21**(2): 1-9.
- [8] Dean WE, Gorham E. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs and peatlands. *Geology*, 1998, **26**: 535-538.
- [9] Einsele GJ, Yan P, Hinderer M. Atmospheric carbon burial in modern lake basins and its significance for the global carbon budget. *Global and Planetary Change*, 2001, **30**: 167-195.
- [10] Chen GJ, Shi HB, Tao JS *et al.* Industrial arsenic contamination causes catastrophic changes in freshwater ecosystems. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 17419.

- [11] Tian Qingchun, Yang Taibao, Shi Peihong. Variation characteristics and influencing factors of organic carbon isotope in the sediments of Hoh Xil Lake. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, **34**(2): 260-267. [田庆春, 杨太保, 石培宏. 可可西里古湖泊沉积物有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 变化特征及其影响因素. 沉积学报, 2016, **34**(2): 260-267.]
- [12] Kastowski M, Hinderer M, Vecsei A. Long-term carbon burial in European lakes: Analysis and estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, **25**(3): 369-380.
- [13] Downing JA, Cole JJ, Middelburg JJ *et al.* Sediment organic carbon burial in agriculturally eutrophic impoundments over the last century. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, **22**(1): 57.
- [14] Heathcote AJ, Downing JA. Impacts of eutrophication on carbon burial in freshwater lakes in an intensively agricultural landscape. *Ecosystems*, 2012, **15**: 60-70.
- [15] Zhang Fengju, Xue Bin, Yao Shuchun *et al.* The Holocene megathermal organic carbon burial rates in Chinese lake sediments. *Quaternary Sciences*, 2013, **33**(2): 401-402. [张凤菊, 薛滨, 姚书春等. 全新世大暖期中国湖泊碳埋藏速率初步研究. 第四纪研究, 2013, **33**(2): 401-402.]
- [16] Zhang XY, Huang XJ, Zhao XF *et al.* Impacts of land use change on the vegetation carbon storage in the region around Taihu Lake. *Journal of Natural Resources*, 2009, **24**(8): 1343-1353.
- [17] Dong XH, Anderson NJ, Yang X *et al.* Carbon burial by shallow lakes on the Yangtze floodplain and its relevance to regional carbon sequestration. *Global Change Biology*, 2012, **18**(18): 2205-2217.
- [18] Gui ZF, Xue B, Yao SC *et al.* Organic carbon burial in lake sediments in the middle and lower reaches of the Yangtze River Basin, China. *Hydrobiologia*, 2013, **710**: 143-156.
- [19] Bond TC, Streets DG, Yarber K *et al.* A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D14): 1149-1165.
- [20] Han Yongming, Cao Junji. Black carbon in the environment and global biogeochemical cycles. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2005, **25**(1): 125-132. [韩永明, 曹军骥. 环境中的黑碳及其全球生物地球化学循环. 海洋地质与第四纪地质, 2005, **25**(1): 125-132.]
- [21] Fang Yin, Chen Yingjun, Lin Tian *et al.* One hundred year sedimentary record of black carbon from mud area in Bohai Sea, China. *Acta Oceanologica Sinica in Chinese*, 2014, **36**(5): 98-106. [方引, 陈颖军, 林田等. 黑碳在渤海泥质区的百年沉积记录. 海洋学报, 2014, **36**(5): 98-106.]
- [22] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 2008, **36**(1): 335-358.
- [23] Junker C, Liousse C. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(5): 1195-1207.
- [24] Kuhlbusch TAJ, Crutzen PJ. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink of atmospheric CO_2 and a source of O_2 . *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, **9**(4): 491-501.
- [25] Wang Qing. A review of the environmental behavior and effects of black carbon in soils and sediments. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, **32**(1): 293-310. [汪青. 土壤和沉积物中黑碳的环境行为及效应研究进展. 生态学报, 2012, **32**(1): 293-310.]
- [26] Tang Yang, Han Guilin, Xu Zhifang. Research progress of black carbon. *Earth and Environment*, 2010, **38**(1): 98-108. [唐杨, 韩贵琳, 徐志方. 黑炭研究进展. 地球与环境, 2010, **38**(1): 98-108.]
- [27] Wang X, Cui LL, Xiao JL *et al.* Stable carbon isotope of black carbon in lake sediments as an indicator of terrestrial environmental changes: An evaluation on paleorecord from Daihai Lake, Inner Mongolia, China. *Chemical Geology*, 2013, **347**: 123-134.
- [28] Jia Guodong, Peng Ping'an, Sheng Guoying *et al.* Sedimentary records of black carbon since the last glacial period in Nansha sea area. *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(6): 646-650. [贾国东, 彭平安, 盛国英等. 南沙海区末次冰期以来黑碳的沉积记录. 科学通报, 2000, **45**(6): 646-650.]
- [29] Jiang Xiaohua, Chen Yinjun, Tang Jianhui *et al.* The distribution of black carbon in the surface sediments of coastal zone, Bohai Bay. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, **19**(7): 1617-1621. [姜晓华, 陈颖军, 唐建辉等. 渤海湾海岸带表层沉积物中黑碳的分布特征. 生态环境学报, 2010, **19**(7): 1617-1621.]
- [30] Sun XS, Peng PA, Song JZ *et al.* Sedimentary record of black carbon in the Pearl River estuary and adjacent northern South China Sea. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**: 3464-3472.

- [31] Muri G, Cermelj B, Faganeli J *et al.* Black carbon in Slovenian alpine lacustrine sediments. *Chemosphere*, 2002, **46**(8): 1225-1234.
- [32] Bao KS, Shen J, Wang GP *et al.* Anthropogenic black carbon emission increase during the Last 150 Years at Coastal Jiangsu, China. *PLoS One*, 2014, **10**(7): e0129680.
- [33] Han YM, Cao JJ, Yan BZ *et al.* Comparison of elemental carbon in lake sediments measured by three different methods and 150-year pollution history in Eastern China. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(12): 5287-5293.
- [34] Zhang N, Qin Y, Xie SD. Spatial distribution of black carbon emissions in China. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**: 3830-3839.
- [35] Deines P. The isotopic composition of reduced organic carbon. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 1980, (1): 329-406.
- [36] Reddy CM, Pearson A, Xu L *et al.* Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(8): 1774-1782.
- [37] Chen Yingjun, Cai Weiwei, Huang Guopei *et al.* Stable carbon isotope of black carbon from typical emission sources in China. *Environmental Science*, 2012, **33**(3): 673-678. [陈颖军, 蔡伟伟, 黄国培等. 典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究. 环境科学, 2012, **33**(3): 673-678.]
- [38] Wang ZH, He B, Pan XJ *et al.* Levels, trends and risk assessment of arsenic pollution in Yangzonghai Lake, Yunnan Province, China. *Science China Chemistry*, 2010, **53**(8): 1809-1817.
- [39] Chen J, Wang SX, Zhang S *et al.* Arsenic pollution and its treatment in Yangzonghai lake in China; *In situ* remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **122**: 178-185.
- [40] Zhang Yuxin, Xiang Xiaoping, Zhang Ying *et al.* Distribution and sources of arsenic in Yangzonghai Lake, China. *Environmental Science*, 2012, **33**(11): 3768-3777. [张玉玺, 向小平, 张英等. 云南阳宗海砷的分布与来源. 环境科学, 2012, **33**(11): 3768-3777.]
- [41] Hu SY, Wang Y, Apple E *et al.* Magnetic responses to acidification in Lake Yangzonghai, SW China. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2003, **28**: 711-717.
- [42] Bi Jianpei, Liu Chen, Li Shaozuo. Variation of water quality of Yangzonghai Lake affected by arsenic pollution. *Water Resources Protection*, 2014, **30**(1): 84-89. [毕建培, 刘晨, 黎绍佐. 阳宗海砷污染水质变化过程分析. 水资源保护, 2014, **30**(1): 84-89.]
- [43] Yuan Linna. Study on phosphorus balance in Yangzonghai Lake [Dissertation]. Kunming: Yunnan University, 2013. [袁琳娜. 阳宗海流域磷平衡研究 [学位论文]. 昆明: 云南大学, 2013.]
- [44] Zhu Yan. Study on environmental background of Lake Yangzong Basin. *Environment Science Survey*, **27**(5): 75-78. [祝艳. 阳宗海流域环境背景状况. 环境科学导刊, 2008, **27**(5): 75-78.]
- [45] Yu Yang, Zhang Min, Qian Shanqin *et al.* Current status and development of water quality of lakes in Yunnan-Guizhou Plateau. *J Lake Sci*, 2010, **22**(6): 820-828. DOI:10.18307/2010.0603. [于洋, 张民, 钱善勤等. 云贵高原湖泊水质现状及其演变. 湖泊科学, 2010, **22**(6): 820-828.]
- [46] Deng Lixian, Kong Guifen, Yang Shaoqiong *et al.* The relationship between water quality and the amount of Lake Yangzong. *Journal of China Hydrology*, 2008, **28**(4): 43-45, 67. [邓丽仙, 孔桂芬, 杨绍琼等. 阳宗海湖泊水质与来水量的关系研究. 水文, 2008, **28**(4): 43-45, 67.]
- [47] Appleby PG, Oldfield F. The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, 1978, **5**: 1-8.
- [48] Lim B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary Clays. *Chemical Geology*, 1996, **131**: 143-154.
- [49] Appleby PG. Chronostratigraphic techniques in recent sediments tracking environmental change using lake sediments. Netherlands: Springer, 2001: 171-203.
- [50] Turney CSM, Lowe JJ, Last WM *et al.* Tracking environmental change using lake sediments volume 1: Basin analysis, coring, and chronological Techniques. *Kluwer Academic*, 2001, **49**(5): 451-471.
- [51] Nara FW, Watanabe T, Kakegawa T *et al.* Biological nitrate utilization in south Siberian lakes (Baikal and Hovsgol) during the Last Glacial period: The influence of climate change on primary productivity. *Quaternary Science Reviews*, 2014, **90**(474): 69-79.

- [52] Sun WW, Shen J, Zhang EL *et al.* Stable nitrogen isotope record of lacustrine sediments in Lake Onuma (Northern Japan) indicates regional hydrological variability during the past four centuries. *Quaternary International*, 2016, **397**: 307-316.
- [53] Meyers PA. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 1997, **27**: 213-250.
- [54] Meyers PA. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 1994, **114**: 289-302.
- [55] Kendall C, Silva SR, Kelly VJ. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes*, 2001, **15**(7): 1301-1346.
- [56] Li Shanghao, Yu Minjuan, Li Guangzheng *et al.* Investigation of lakes in Yunnan Plateau. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1963, **5**(2): 87-113. [黎尚豪, 俞敏娟, 李光正等. 云南高原湖泊调查. 海洋与湖沼, 1963, **5**(2): 87-113.]
- [57] Shi Xiaoli, Qin Boqiang. The evolution of modern sedimentary environment and its response to human activities in the middle reaches of the Yangtze River. *Geographical Research*, 2013, **32**(5): 808-816. [史小丽, 秦伯强. 长江中游网湖近代沉积环境演变及其对人类活动的响应. 地理研究, 2013, **32**(5): 808-816.]
- [58] Li Chunhui, Zhang Shitao, Ye Xuchun. Problems of development and protection of lakes on Yunnan Plateau. *Yunnan Geology*, 2005, **24**(4): 462-470. [李春卉, 张世涛, 叶许春. 云南高原湖泊面临的保护和开发问题. 云南地质, 2005, **24**(4): 462-470.]
- [59] Mu Yan, Qin Xiaoguang, Liu Jiaqi *et al.* The research history and status quo of black carbon. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2011, **31**(1): 143-155. [穆燕, 秦小光, 刘嘉麒等. 黑碳的研究历史与现状. 海洋地质与第四纪地质, 2011, **31**(1): 143-155.]
- [60] Cao Guoliang, Zhang Xiaoye, Wang Yaqiang *et al.* Inventory of black on emission from China. *Advances in Climate Change Research*, 2006, **2**(6): 259-264. [曹国良, 张小曳, 王亚强等. 中国大陆黑碳气溶胶排放清单. 气候变化研究进展, 2006, **2**(6): 259-264.]
- [61] Wang Yunfei, Hu Shouyun, Zhu Yuxin *et al.* The lake sedimentary records of coal-burning air pollution. *Science China: Earth Sciences*, 2005, **35**(8): 775-780. [王云飞, 胡守云, 朱育新等. 煤烟型大气污染的湖泊沉积记录研究. 中国科学: D辑: 地球科学, 2005, **35**(8): 775-780.]
- [62] Zhang EL, Liu EF, Shen J *et al.* One century sedimentary record of lead and zinc pollution in Lake Yangzong, a highland lake in southwestern China. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(7): 1189-1196.
- [63] Xu Rui, He Yunling. Energy consumption and carbon emissions in Kunming City. *Environmental Science and Management*, 2012, **37**(12): 45-50. [徐蕊, 何云玲. 昆明市能源消费和碳排放分析研究. 环境科学与管理, 2012, **37**(12): 45-50.]
- [64] Sheng Tao. The ratio characteristics and source apportionment of PM 10 and PM 2.5 in the city of Kunming [Dissertation]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014. [盛涛. 昆明市大气PM10和PM2.5的比值特征及来源研究 [学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.]
- [65] Gustafsson Ö, Geschwend PM. The flux of black carbon to surface sediments on the New England continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, **62**(3): 465-472.
- [66] Gatari MJ, Boman J. Black carbon and total carbon measurements at urban and rural sites in Kenya, East Africa. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(8): 1149-1154.
- [67] He Y, Zhang GL. Concentration and sources of organic carbon and black carbon of urban soils in Nanjing. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, **43**(2): 177-182.
- [68] Zhang Yuxi, Sun Jichao, Xiang Xiaoping *et al.* A survey of heavy metals in sediments of Yangzonghai Lake in Yunnan Province: Their source and distribution. *Environmental Science & Technology*, 2010, **33**(12): 171-175. [张玉玺, 孙继朝, 向小平等. 云南阳宗海湖底沉积物重金属分布与来源. 环境科学与技术, 2010, **33**(12): 171-175.]