

## 云南错恰湖两百年来气候环境变化与重金属污染\*

柴轶凡<sup>1,2</sup>, 张 灿<sup>1,2</sup>, 孔令阳<sup>3</sup>, 赵 成<sup>1\*\*</sup>

(1: 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)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

(3: 云南师范大学旅游与地理科学学院, 高原地理过程与环境变化云南省重点实验室, 昆明 650500)

**摘要:** 高海拔地区由于特殊的自然环境对气候变化和营养输入的响应十分敏感. 在人类活动逐渐加强的背景下, 高山湖泊高分辨率的沉积物记录了人与自然相互作用的演变过程. 选取云南西北部典型高山湖泊——错恰湖, 获取长度 37 cm 的连续湖泊沉积物序列, 基于铅铋测年法得到年代深度模型, 并对湖芯样品进行总有机碳、总氮及正构烷烃的多指标测定和元素测量, 结合气象监测数据探讨分析错恰湖的有机质来源和流域环境演化特征. 根据气候代用指标的变化, 两百年来错恰湖环境及区域气候演化可以分成 4 个主要阶段: 1807—1900 年: 湖泊水位上升、湖面扩大, 有机质丰度下降, 有机质以外源贡献为主, 内源比例上升; 1900—1950 年: 湖泊水位开始下降、湖面收缩, 有机质丰度下降, 外源有机质来源增加; 1950—1982 年: 湖泊水位下降, 湖面进一步收缩, 有机质丰度下降, 外源输入比例继续增加; 1982—2007 年: 湖泊水位下降、湖面收缩, 有机质含量上升且以陆源输入为主, 同时内源贡献比例开始增加. 在元素测定结果中, 人类活动对应了湖泊沉积重金属含量变化的 3 个阶段: 1950 年以前, 重金属含量低且稳定, 可视为自然背景阶段, 人类影响忽略不计; 1950 年以后, 湖泊流域工农业逐渐发展, 人为干扰凸显; 直到 1982 年以后, 冶炼工业的进步加强了重金属的污染态势, 并通过大气传输沉降被湖泊沉积物记录. 错恰湖沉积记录的分析讨论在总结该区域气候环境演化历史的同时, 加深了对气候—人类活动—湖泊生态系统相互作用过程的理解, 为高山湖泊响应人类活动影响提供了证据.

**关键词:** 错恰湖; 高山湖泊; 湖泊水位; 正构烷烃; 重金属

## Climatic changes and heavy metal pollution over the past 200 years recorded by Lake Cuoqia, southwestern Yunnan Province

CHAI Yifan<sup>1,2</sup>, ZHANG Can<sup>1,2</sup>, KONG Lingyang<sup>3</sup> & ZHAO Cheng<sup>1\*\*</sup>

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

(2: *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China*)

(3: *Key Laboratory of Plateau Lake Ecology and Global Change, School of Tourism and Geography, Yunnan Normal University, Kunming 650500, P.R.China*)

**Abstract:** High-altitude areas are sensitive to environmental changes due to their unique natural condition. In the context of the increasing human activities, sediments of alpine lakes could record the processes of human-nature interaction. Here we present multi-proxy records, including total organic carbon, total nitrogen and n-alkanes along with elementals, inferred from a 37-cm-long sediment core collected from a small alpine lake (Lake Cuoqia) in northwestern Yunnan Province, China. Together with instrumental data and other published regional records, we divide environmental changes into four stages over the past 200 years: ca. 1807–1900: increased lake level and expanded surface area, declined organic matter abundance, and exogenous mainly contributions of organic matter with growing endogenous contributions; ca. 1900–1950: slightly declined lake level and decreased surface area, decreased abundance of organic matter, and slightly increased exogenous organic matter; ca. 1950–1982: further dropped lake level

\* 国家自然科学基金项目(41472315)和中国科学院南京地理与湖泊研究所引进海外人才项目(Y3BR013064)联合资助. 2017-12-04 收稿; 2018-03-13 收修改稿. 柴轶凡(1993~), 女, 硕士研究生; E-mail: jessychai2015@163.com.

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

and shrank lake surface, declined abundance of organic matter, and increased exogenous organic matter; ca. 1982–2007; further decreased lake level and surface area, increased organic matter content which was dominated by terrestrial inputs with the addition of endogenous contributions. We also divide the industrial pollutions into three stages based on the heavy metal results; before ca. 1950; very low heavy metal concentration indicating natural background without anthropogenic influences; ca. 1950–1982; beginning of industrial pollutions; after ca. 1982; abruptly increased heavy metal pollutions due to the development of ore industry. As Lake Cuoqia has a very small catchment without any human activity and industry, the heavy metal pollutions are likely transported through atmospheric circulation. Our records indicate the considerable environmental fluctuations over the last 200 years, and suggest that industry pollutants could be transported and influence the remote high-altitude areas.

**Keywords:** Lake Cuoqia; alpine lakes; lake level; n-alkanes; heavy metals

作为陆相沉积物中分布最连续、层位最稳定的沉积类型之一,湖泊沉积通常具有较高沉积速率、高分辨率和连续性的特点,是反映区域气候环境变化及人类活动影响的重要指示器<sup>[1]</sup>. 在过去全球变暖和人类活动的背景下,湖泊环境和生态系统都发生了巨大的变化,因此全球环境变化与湖泊区域响应成为目前湖泊沉积记录研究的重要领域. 其中历史时期以来的生态环境变化以及有机物和重金属污染<sup>[2-3]</sup>等,在过去三十年有较多研究. 例如东南季风区的太湖暴发的蓝藻危机事件<sup>[4]</sup>,导致水质降低<sup>[5]</sup>、氮素超标<sup>[6]</sup>且沉积物中重金属存在潜在生态风险<sup>[7]</sup>;巢湖流域存在氮磷面源污染与水体水华暴发问题<sup>[8]</sup>,沉积物中多环芳烃(PAHs)污染处于中度水平<sup>[9]</sup>,镉(Cd)等重金属污染达重度水平<sup>[10-11]</sup>;位于西南季风区的滇池具有较大沉积物氮内负荷<sup>[12]</sup>,汇集了大量有毒污染物和营养盐<sup>[13]</sup>,其中湖体中镉的污染程度最高,入湖河流中Cd、汞(Hg)风险最高<sup>[14]</sup>等. 不同气候区域的湖泊资料揭示了湖泊水体的自然与人为富营养化过程<sup>[15]</sup>和流域-湖泊污染的历史<sup>[16]</sup>. 全球变化下的湖泊响应研究旨在探讨气候-人类活动-湖泊生态系统相互作用的过程,包括自然与人类共同作用下的湖泊环境改变,其中人类活动的影响又划分为两个层面,即湖泊流域内污染物直接输入和远距离大气传输污染<sup>[17-18]</sup>. 由于高海拔地区风速大、温度低,有利于污染物质的冷凝沉降,随着海拔的增加污染物含量也随之增加,大气传输成为边远地区湖泊系统污染的主要途径<sup>[19]</sup>.

目前湖泊沉积记录研究多数集中在人类活动较为密集的区域,对于不受人类直接影响的高海拔地区湖泊,在受控于区域气候条件的自然变化中,是否也受到周边地区人类活动的影响从而作出响应,相关研究较少. 为此本文选取受西南季风影响的中国滇西北地区错恰湖的沉积物,进行有机生物标志物和重金属元素含量的测定,结合香格里拉气象站观测资料,探讨两百年来错恰湖自然气候演化特征及远距离区域人类活动的影响,为利用高海拔地区湖泊沉积物研究湖泊生态环境变化和对人类活动响应提供证据.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

错恰湖地处青藏高原东部、横断山脉腹地的千湖山地区,位于云南迪庆自治州香格里拉县西南20 km处(27°24′18.72″N, 99°46′19.87″E;海拔3960 m),湖面低于林线,水域面积0.07 km<sup>2</sup>,平均深度13.2 m,最大深度26 m. 横断山脉是我国第一、二级阶梯的重要地理分界线,大致呈南北向平行延伸,山区受季风影响强烈,自然地理垂直地带分异明显,地貌和气候变化十分剧烈,是季风海洋性冰川发育地区<sup>[20]</sup>. 山脉中段的千湖山(主峰海拔4249 m)地处亚热带气候区,基岩以灰岩和泥岩为主,并且保存有第四纪冰川遗迹<sup>[21]</sup>. 在海拔3900~4000 m之间,发育着众多的冰蚀湖,错恰湖便位于当地藏民的圣地——祈雨湖附近. 千湖山麓以西为北西南东向的金沙江,东侧为近南北向的断陷盆地,由于复杂的地形条件,极易形成降水. 西风环流在印度洋西南季风和太平洋东南季风等多种气候环流系统的影响下只能携带少量水汽,因此该区主要受西南季风控制. 每年11月至次年3月,西风环流微弱,降水较少,6月初西南季风的影响逐渐增强,9月底至10月上半月,西南季风退出本区.

距错恰湖最近的气象台站——香格里拉气象站(27°30′0″N, 99°25′12″E, 观测场海拔3276.7 m)的现代气象资料显示,该地区属温带大陆性季风气候,一年四季太阳辐射充裕,气温年较差小,全年无夏,年均气温为6.01℃,年均降水量为624.72 mm. 但大气透明度高,太阳辐射强,白天增温剧烈,夜间降温快,气温日较差大. 7月温度最高(月均温13.9℃),1月温度最低(月均温-2.3℃),降水主要集中在6—9月(图1c),且月平

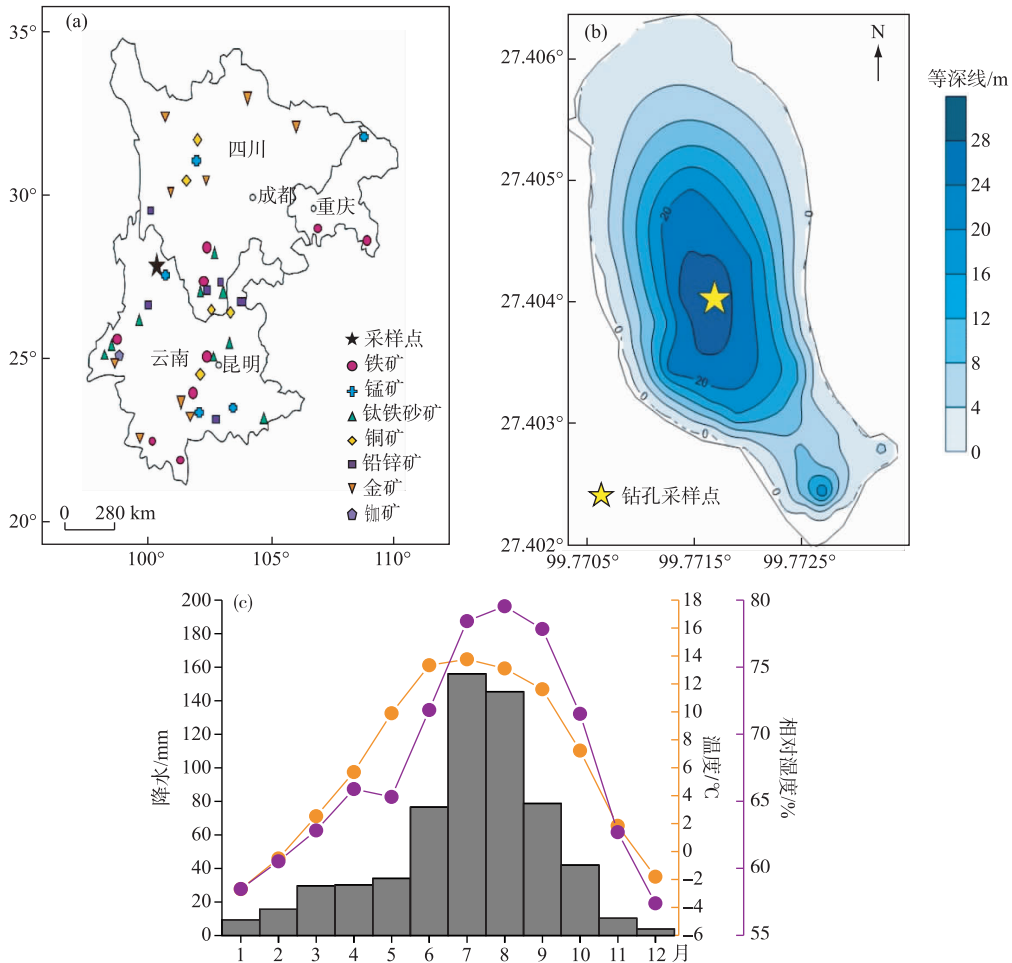


图1 错恰湖地理位置与流域概况

(a) 错恰湖位置及流域矿点分布; (b) 湖水等深线图;  
 (c) 错恰湖地区降水、温度和相对湿度年内变化情况(根据香格里拉站 1958—2011 年观测资料)

Fig.1 Geographical location and watershed overview of Lake Cuojia

(a) The location of Lake Cuojia in Yunnan Province and the resource spots nearby; (b) The depth contour of Lake Cuojia and the location of sampling site; (c) Changes in precipitation, temperature and relative humidity in the lake area during the year (from 1958 to 2011 in Shangri-La Station)

均湿度在 58% (12 月)~79% (8 月) 之间变化, 雨热同期.

### 1.2 样品采集与定年

2014 年 5 月利用 Hon-Kajak (直径 9 cm) 大口径重力采样器在错恰湖湖心获得 CQ1 和 CQ2 两个平行沉积浅孔以保证样品量足够进行多个指标的测定, 岩芯长度分别为 37 和 30 cm. 现场对钻孔沉积物按 0.5 cm 间隔进行分样, 样品保存在自封袋中放于 4°C 的冰箱中冷藏以备分析. 现场采集了表层水样用于湖水总有机碳(TOC)和总氮(TN)浓度分析. 两根岩芯全部由腐殖质黑泥组成, CQ2 用于<sup>210</sup>Pb/<sup>137</sup>Cs 年代测试, CQ1 用于 TOC、TN 和元素含量测定及气相色谱(GC)分析等, 由于沉积柱上表面样品量十分稀少, 深度 0~2.5 cm 段样品(对应于 2014—2007 年)已在前处理实验中排除; <sup>210</sup>Pb 的半衰期适合于人类活动时间尺度( $n \times 10 \sim n \times 10^2$  a) 环境过程的示踪<sup>[22]</sup>, 因此截取 1807—2007 年的沉积样品进行各指标的测定. 其中气相色谱分析在中

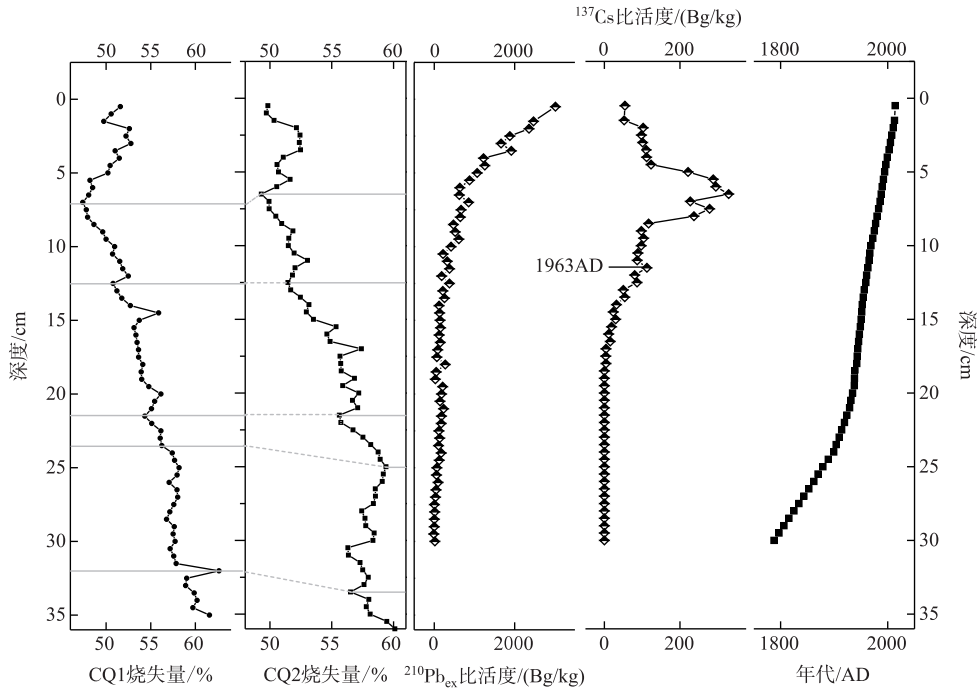


图2 错恰湖2个平行孔CQ1(主孔)、CQ2沉积物烧失量对比及错恰湖的深度-年代模式图  
Fig.2 Comparison of loss-on-ignition (LOI) between parallel cores CQ1 (the master core) and CQ2 from Lake Cuoqia, and the depth-age model of the lake sequence

中国科学院地球环境研究所同位素实验室完成, $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$ 测年、总有机碳、总氮测定及元素含量测定均在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完成。CQ2孔测年采用CRS(Constant Rate of  $^{210}\text{Pb}$  Supply)年代模式进行计算,然后根据两根钻孔的烧失量数据利用插值法进行平行孔的层位对比,以确定CQ1钻孔年代序列。烧失量作为湖泊沉积物中有机质含量的常用度量,是特定温度下样品灼烧后失去的质量百分比。实验处理后根据Heiri等<sup>[23]</sup>的公式计算LOI:  $\text{LOI}(\%) = (G3 - G4) / (G3 - G1) \times 100\%$ 获得。公式中的变量由以下步骤获得:首先称取空坩埚质量G1,称取2g左右湿样G2加入到坩埚中进行105℃烘干,放于干燥器内冷却至室温后立即快速称重G3,之后将样品放入马沸炉中550℃燃烧4小时,取出放于干燥器内冷却至室温后立即快速称重G4并计算烧失量。

### 1.3 正构烷烃的提取与分析

实验中选择分析了CQ1孔的30个沉积物样品。将5~10g冷冻干燥的沉积物样品在超声条件下用约5ml二氯甲烷:甲醇(9:1;x:v)溶液抽提3次,提取液在氮气下吹至近干。然后加入约3ml 6%氢氧化钾的甲醇溶液,超声后静置过夜。皂化后的样品加入1.5ml 5%的氯化钠溶液和1.5ml正己烷,振荡后静置,收集上层液体,重复3次以保证总量达到4ml。取一硅胶柱(柱高约4cm),用二氯甲烷和正己烷分别润洗。用少量正己烷溶解萃取液并加入硅胶柱中,4ml洗脱烷烃组分于4ml小瓶中,吹至近干后定容,等待气相色谱(GC)分析。

GC分析在HP-6890气相色谱仪上进行(FID检测器,色谱柱HP-1MS型毛细管柱)。样品分流模式进样,进样口温度310℃,柱流速1.3ml/min。初始温度40℃保留1min,10℃/min升温至150℃,6℃/min升温至310℃保留20min。使用正构烷烃( $\text{C}_{21} \sim \text{C}_{33}$ )的混合标准作为外标进行定量。气相色谱分析在中国科学院地球环境研究所同位素实验室完成。通过GC测得的错恰湖湖泊沉积物中正构烷烃含量分别计算ACL(平均碳链长度)和Paq指标。公式如下:

$$\text{正构烷烃-ACL} = (21\text{C}_{21} + 23\text{C}_{23} + 25\text{C}_{25} + 27\text{C}_{27} + 29\text{C}_{29} + 31\text{C}_{31} + 33\text{C}_{33}) / (\text{C}_{21} + \text{C}_{23} + \text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33}) \quad (1)$$

$$\text{正构烷烃-Paq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}) \quad (2)$$

#### 1.4 TOC 和 TN 含量测定

由于沉积物中含有碳酸盐,对有机质含量测定有较大影响,所以要对样品进行酸化.取 0.5 g 左右的沉积物样品置于试管中,加入过量 5% 的稀盐酸,水浴锅中 40℃ 水浴 4 小时,用去离子水反复清洗大约 4 次至中性,冷冻干燥后研磨至 100 目左右,以保证样品均匀,然后称取适量样品放入锡囊中包裹后送入反应炉中,产生的气体通过 CE440 型元素分析仪(EAI 公司)测定(其中 TN 为有机质的总氮含量,而非全岩样品的测试结果).得到数据后,根据公式  $C/N = (TOC/TN) \times 1.167$  计算得出 C/N 比值.

#### 1.5 元素含量测定及处理

在进行元素测定前,取约 0.1 g 碾磨的样品于消解罐中,加入 0.5 ml HCl、6 ml HNO<sub>3</sub>、3 ml HF,在 Berghof MWS-3 型微波消解系统中反应 10~15 min,冷却后定量移入 50 ml 聚四氟乙烯烧杯中,加入 0.5 ml HClO<sub>4</sub>,中温蒸干,再加入 0.5 ml 1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub>、0.25 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、5 ml 超纯水,加热溶解残渣,冷却后定容至 25 ml,溶液转移到聚乙烯瓶中保存,然后采用美国 LEEMAN LABS PROFILE 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)及全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP-MS)测定铁(Fe)、铊(Tl)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、砷(As)、镉(Cd)等多种重金属元素(砷为类金属,与重金属元素物化性质相似,故归为一类,下同)含量.

## 2 结果

### 2.1 岩芯理化生化指标的变化特征

根据错恰湖钻孔不同指标的分布特征,可以大致划分为 4 个阶段:岩芯下底端作为第一阶段,从 29~24 cm,对应时间序列 1807—1900 年;第二阶段深度 24~15 cm,对应于 1900—1950 年;第三阶段深度 15~8 cm,即 1950—1982 年;第四阶段为岩芯顶端 8~2.5 cm,对应于 1982—2007 年.4 个阶段大致对应于两个世纪以来中国社会经济发展的不同进程.由算法公式可以观察到,正构烷烃-ACL 和 Paq 的计算原理十分类似但侧重点不同,所以二者的趋势变化正好呈反向关系.在第一阶段,ACL 从 27.08 缓慢降低至 26.40,并在第二阶段开始 1908 年达到最低值(26.01),随后快速上升.第三阶段 ACL 值在 28 附近保持稳定,最后在第四阶段继续升高(27.91~28.60).Paq 在第一阶段先低速上升(0.35~0.41),到达第一个顶点(0.46)后反向下降,并在后两个阶段先稳定后上升(0.26~0.18).

在理化指标中,TOC 和 TN 含量具有较为一致的变化规律,且与 C/N 比的变化大致反向.沿沉积序列向上,TOC 含量在第一阶段缓慢波动下降(36.92%~34.37%),到了第二阶段接着下降,但波动幅度大于上一阶段(35.39%~30.00%),第三阶段早期下降趋势结束(27.88%),之后先稳定后上升.TN 含量的变化趋势总体与 TOC 含量一致,尤其在第一阶段震荡幅度更明显(1.68%~2.02%).C/N 比在第一阶段波动上升(20.43~23.84),第二阶段继续稳定上升,并在第三阶段达到最大值(25.47)后反向下降,在最后阶段后期再次上升(图 3).

### 2.2 岩芯元素变化特征

根据 ICP-AES 元素含量测定结果,得到不同深度下各元素的分布特征.由于分析结果中包含了环境背景元素的本底值,一般将所选元素与 Ti 或者 Al(代表环境本底值)作比值,以得到气候环境变化输入湖泊内元素的变化<sup>[24]</sup>.这里选择 Cr、Ni、Fe、Tl、Mn、Co、As 和 Cd 特征元素与 Ti 的比值来反映环境特征.图 3 为 8 个元素与本底 Ti 比值的垂向分布,各个元素随年代分阶段变化.前两个阶段中,Fe/Ti 缓慢上升,Tl/Ti 缓慢下降,Cr/Ti 随时间多次波动,Ni/Ti、Mn/Ti、Co/Ti、As/Ti 和 Cd/Ti 保持不变,丰度均维持低水平且稳定,因此可以将 1950 年之前的湖区环境视作错恰湖自然背景的代表.在第三阶段,其中金属元素比值 Mn/Ti、Co/Ti 和 Cd/Ti 的变化仍然很小,Cr/Ti、Ni/Ti、Fe/Ti 和 Tl/Ti 分别出现小范围内波动,其中 Ni/Ti 在阶段后期(1982 年)达到最大值( $7.12 \times 10^{-3}$ ).最后的阶段中,Cr/Ti、Ni/Ti、Fe/Ti、Tl/Ti、Mn/Ti、Co/Ti、As/Ti 和 Cd/Ti 均快速上升,其中前 4 种元素有明显波动.As 作为特殊的类金属元素,由于物理化学特性被归为重金属污染特征元素,变化趋势也不同于其他金属元素:As/Ti 在第三阶段迅速升高随后下降,并在第四阶段再次上升.

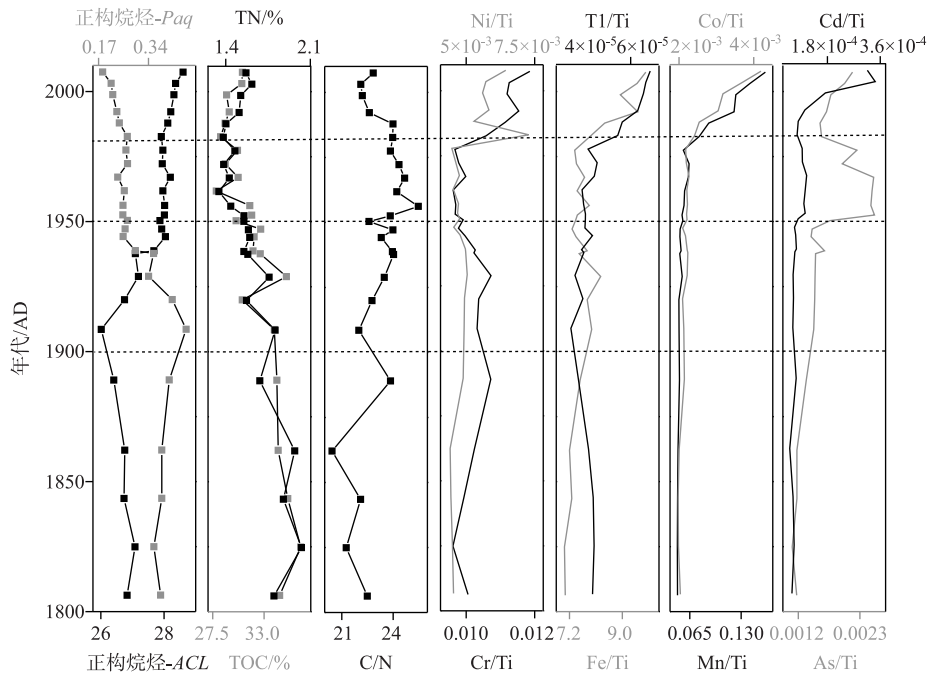


图3 错恰湖沉积钻孔综合指标(正构烷烃-ACL、Paq、TOC、TN、C/N、Ni/Ti、Cr/Ti、Co/Ti、Mn/Ti、Cd/Ti、As/Ti、Fe/Ti、Tl/Ti)的变化  
 Fig.3 Variations of multi-proxies (n-Alkanes-ACL, Paq, TOC, TN, C/N, Ni/Ti, Cr/Ti, Co/Ti, Mn/Ti, Cd/Ti, As/Ti, Fe/Ti and Tl/Ti) from Lake Cuojia

### 3 讨论

#### 3.1 沉积物中有机的来源

植物叶蜡的化学组分比较复杂,主要是由疏水性脂类化合物组成,其中主要包含脂肪族化合物、酯类化合物和多环化合物等.正构烷烃是植物叶蜡的重要组成部分,它们可以在植物叶片凋亡后长期保存在土壤中,并通过气溶胶和河流冲刷作用等方式转移至海洋或湖泊沉积物中<sup>[25]</sup>.植物可以通过调控叶蜡组分来抵御外界环境的各种胁迫(紫外线、水分、温度胁迫等),其中保持植物自身水分平衡是最主要的功能之一,当植物合成越长碳链的分子,其锁水能力越强.湖泊沉积物中有机脂类化合物的丰度由上覆水柱中的有机物输入和相同位置沉积保留的有机物共同决定<sup>[26]</sup>.虽然这类化合物在总有机物中只占部分比例,但它们在湖泊沉积物中含量和成分的变化可以为不同来源的有机质输入提供重要的见解<sup>[27-28]</sup>.通常,浮游生物或光合细菌主要合成低碳数叶蜡分子( $nC_{15} \sim nC_{19}$ );高等陆生植物倾向于合成较长的碳链分子,碳数主要分布在 $nC_{23} \sim nC_{33}$ 之间;挺水、沉水或漂浮大型维管束植物介于二者之间,主要含中等碳数分子( $nC_{21} \sim nC_{25}$ )<sup>[29]</sup>.因此,植物叶蜡组分的ACL值主要受控于沉积物中植物残体的来源,进而可以反映流域环境状况.在测试结果中,几乎没有发现短链正构烷烃的存在( $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$ 和 $nC_{19}$ ),因此推断错恰湖中仅含有少量的浮游生物或光合细菌<sup>[30-34]</sup>.

Paq值最先由Ficken等<sup>[35]</sup>提出,用以指示沉水/浮游水生植物相对于陆生植物和挺水植物的输入比例.当 $Paq < 0.1$ 时,表示以高等陆生植物输入为主;当 $0.1 < Paq < 0.4$ 时,挺水植物是主要的生物来源;当 $0.4 < Paq < 1.0$ 时,表示以沉水/浮游水生植物为主.根据定义公式,Paq指标的分布可以用来确定岩芯沉积物的中链正构烷烃( $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$ 、 $nC_{25}$ )的来源.结果显示岩芯沉积物的Paq值在0.18~0.47之间(图3),反映出挺水、沉水或漂浮大型维管束植物的混合输入模式.因此,我们假设有机脂类化合物随深度的变化能够反映有机

质的输入. 对于水生初级生产者产生的脂类物质, 丰度剖面可以反映过去初级生产力的变化趋势.

错恰湖是位于青藏高原东部的高山湖泊, 有机质来源主要依赖区域降水及径流输入. 除生化指标外, TOC、TN 和 C/N 比通常也用来指示湖泊总体生产力的变化和有机质来源. 通常, 湖泊沉积物中 TOC 有两种来源: 以湖泊自身水生生物贡献为主的内源有机碳和来自流域内陆生植物的外源贡献. TN 含量的变化指示了湖泊自身的营养状况, 其主要取决于营养物质在水中的溶解度, 所以强烈地受制于水体温度, 因而影响着浮游生物的生长与内源有机碳贡献量<sup>[36]</sup>. 二者的比值可以较好地判识有机物中内源外源的输入比例, 当 C/N 比较低时 (4~10, 来自菌藻类植物), 指示内部来源为主; C/N 比较高时 (>20, 来自陆源脉管植物), 代表外源贡献为主<sup>[37-38]</sup>.

### 3.2 两百年来区域气候环境变化

根据 CQ1 湖芯序列的分辨率, 将香格里拉气象站数据 (1958—2015 年的器测资料) 作 10 点平滑处理后与沉积环境序列对比 (图 4) 发现, 年平均温度 (MAT) 与生化指标的相关性较差, 这可能受到序列的长短、样品的实际分辨率和局部小气候等影响, 但 1982 年之后与正构烷烃-ACL 变化趋势相同. 年均降水量、相对湿度与正构烷烃-*Paq* 变化趋势基本一致 (与 ACL 相反); 尤其是近 30 年, 年均温度明显上升, 年均降水量下降, 有效湿度降低, 反映气候向干旱化发展. 此时期 ACL 上升, *Paq* 下降, 高等陆地植被成为湖泊主要有机质来源. TOC 和 TN 含量上升, C/N 比下降, 说明有机质含量增加而内源输入比例同时上升, 处于湖泊水位下降阶段, 进一步验证了相对湿度下降, 气候逐渐变干. 据此, 将 CQ1 的指标与区域石笋及器测资料对比, 恢复区域过去两百年来环境变化 (图 5).

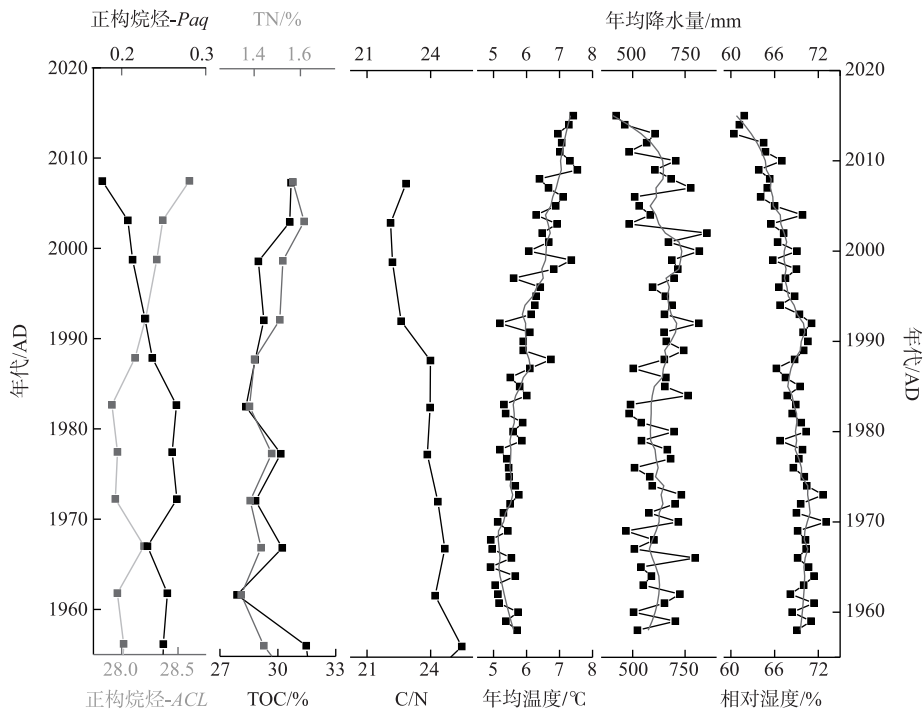


图 4 错恰湖沉积钻孔正构烷烃-ACL、*Paq*、TOC、TN、C/N 与香格里拉气象站 1958—2015 年 (10 点平滑处理后的) 年均温度、年均降水量和相对湿度的对比

Fig.4 Comparison of n-Alkanes-ACL, *Paq*, TOC, TN, C/N from Lake Cuoqia and mean annually temperature, mean annually precipitation and relative humidity (10 pts SG smoothed) in Shangri-La Station during 1958-2015

两百年来错恰湖泊环境及其区域气候演化划分为四个阶段:

1) 第一阶段 (1807—1900 年) 本阶段正构烷烃-ACL 缓慢下降, *Paq* 反向上升, 指示湖泊有机物内源贡献

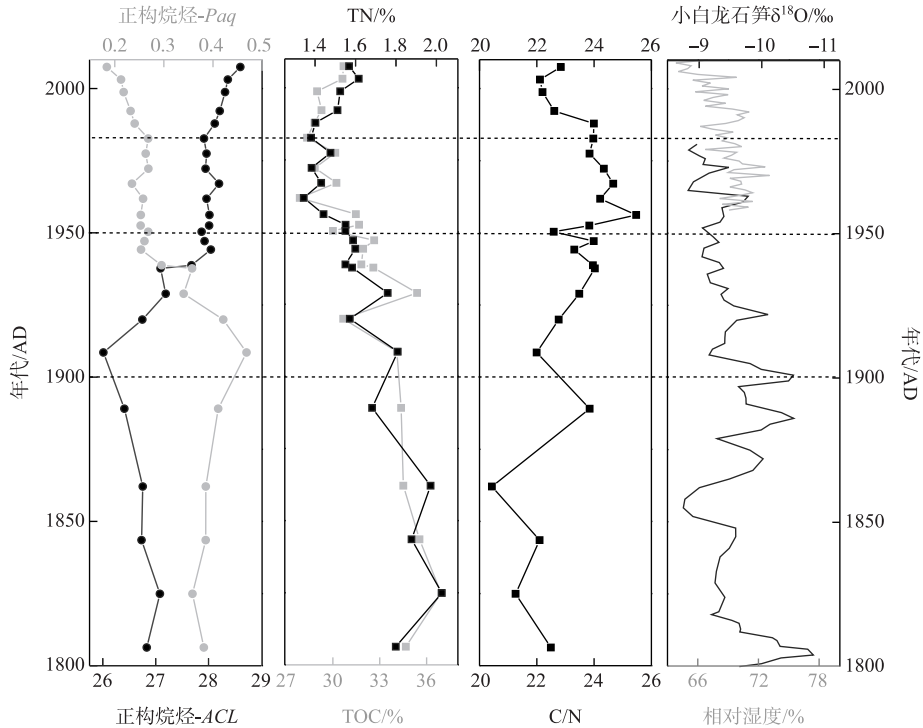


图5 错恰湖沉积钻孔正构烷烃-ACL、Paq、TOC、TN、C/N与小白龙石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录及香格里拉气象站相对湿度曲线对比

Fig.5 The n-Alkanes-ACL, Paq, TOC, TN and C/N from Lake Cuoqia, Cave XBL stalagmite  $\delta^{18}\text{O}$  record and its comparison with relative humidity record from Shangri-La meteorological Station

逐渐增加。TOC含量开始下降, TN含量同样波动下降, 这与湖泊自身水生生物有机质的绝对贡献减少、营养水平下降有关(图5)。同时C/N比于波动中上升, 整体处于四阶段中的低值时期(20.43~23.84), 反映了有机质外源为主的背景下, 内源输入的比例增加。与错恰湖地理位置相距不远的小白龙石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录<sup>[40]</sup>也表明, 此期间季风降水强度先减少后增加, 影响了区域相对湿度变化, 导致湖泊水位改变。已有研究表明<sup>[39]</sup>, 从湖岸到湖心, 水深增大, 水动力条件由强变弱, 湖泊沉积物呈环带状分布。尤其在较长时间尺度下, 陆源有机质含量越多, 表明采样点离湖岸距离减小, 湖泊水位越低, 指示气候干旱。根据多指标综合判识, 该阶段湖泊水位波动上升, 采样点相对远离湖岸且有机质以外源贡献为主、内源贡献增加。

2) 第二阶段(1900—1950年) 本阶段ACL上升迅速, Paq相应快速降低, 表明该时段陆源有机质比例快速增加。TOC和TN含量继续波动下降, 指示沉积物中有机质丰度不断下降, 但较高的TN含量表明湖泊仍处于营养相对充足状态。此时C/N比稳定上升与ACL趋势一致, 说明有机质的外部输入增加。结合小白龙石笋记录, 降水强度在第二阶段早期出现较大波动, 此后保持稳定下降, 按照湖泊水位变化理论, 较少的降水量导致湖区相对湿度降低, 湖泊水位下降, 湖面萎缩, 采样点靠近水动力更足的湖岸地带, 同时外源有机质相对比例增加。值得注意的是, 不同于第一阶段中湖泊水位上升时有机质丰度下降, 此阶段在水位下降中同样经历了和有机质丰度的降低。根据Mayers等<sup>[41]</sup>对Michigan湖的研究, 在湖泊最浅层, 有机质具有较短的沉降时间, 在水层中氧化作用暴露的时间也较短, 所以浅水湖沉积物中有机质丰度通常比深水湖高, 说明湖面扩大时有机质丰度有可能下降; 而当有机质到达湖底, 常常还持续遭受氧化和破坏。深水中沉积的有机质通常会被再次悬浮, 造成这些有机质又一次暴露于水层中并被氧化破坏。此外, 在沉积物表面因生物扰动作用也会使暴露的有机质被氧化; 底栖动物群的觅食也是导致有机质降低的因素之一, 因此湖面缩小时有



机质丰度同样可能下降。

3) 第三阶段(1950—1982年) *ACL* 和 *Paq* 趋于稳定, 有机质来源基本不发生变化。TOC 和 TN 含量快速波动下降, 显示湖泊有机质丰度大幅降低, 营养水平降低。在此期间, C/N 比突然升高后回落, 并处于整体的高值阶段(23.83~25.47), 表明外源有机质输入比例较高, 但由于有机质总量减少, 推断湖泊水位可能下降。小白龙石笋同位素记录同期升高, 这为区域降水量的下降提供了佐证。因此, 该时期内西南地区降水量减少导致相对湿度下降, 湖面收缩, 有机质含量下降, 但陆源相对贡献增加。

4) 第四阶段(1982—2007年) 与上一阶段相比, *ACL* 略有回升, *Paq* 开始下降, 反映湖泊有机质又开始以外部输入为主。TOC 和 TN 含量同时出现上升趋势, 表明湖泊内有有机质含量的增加, 但较低的数值显示湖泊营养状态在发生贫化。C/N 比在这一时期开始下降, 外源输入比例略有下降。香格里拉气象站数据显示相对湿度出现下降。综合来说, 本阶段湖区气候趋于干旱, 湖泊水位下降, 湖面收缩, 有机物含量上升且以陆源输入为主, 但内源贡献比例开始增加。作为高海拔封闭型湖泊, 两百年来错恰湖很可能经历过较大幅度的水位波动, 有机质的来源也并不稳定。

### 3.3 沉积物的金属元素分布及人类扰动

重金属元素是水生生态系统的重要污染物之一, 这些有害物质不仅在食物链中层层积累, 还会在自然环境中长期存留, 通常难以消除<sup>[42-43]</sup>。采矿、冶炼和加工、燃煤、垃圾焚烧、燃烧化石燃料等人类活动极大地增加了重金属对水生环境的影响<sup>[44-45]</sup>。这些元素一般通过地表径流或大气沉降进入水生系统中, 再借由悬浮物质的吸附和沉淀作用积累在沉积物中。因此, 湖泊系统作为大气污染物运输的天然接收器, 其沉积物中的金属丰度很有可能达到城市或工业地区的高度, 并为流域环境污染历史提供稳定记录。作为湖泊环境研究的重要部分, 湖泊污染状况的追溯与评估必不可少。通过对有机生物化学指标的分析, 一方面获得了过去200年来由自然变率导致的气候波动记录, 另一方面排除了湖泊流域内的人类活动影响, 进而利用元素测定结果推断研究区域的重金属污染主要源自远距离的大气沉降。具体而言, 错恰湖流域鲜有人类定居和农业发展的痕迹, 然而千湖山地区位于云南省西北地区, 北接四川省南部, 四周矿产资源十分丰富, 矿冶工业发达(图1a)。尽管错恰湖位于高海拔地区, 仍然可能受到工业化导致的大气污染传输。过去30年间, 中国经济快速发展, 国内生产总值(GDP)年均增长率约为10%。大量有害物质包括工业过程中产生的重金属, 可能会转移到偏远地区, 并造成环境污染。

元素含量测定结果帮助我们确定了1807年以来湖泊沉积物的重金属富集状况。1950年以前, 8种元素均维持在较低且恒定的自然本底值水平, 表明了很少的人为影响(图3)。1970s 以来的记录中, 人为因素的影响逐渐显现, 尤其在1978年后重金属含量均达到较高的水平(图6)。随着沉积物重金属含量的增加, 1978—1988年10年间, 云南和四川省每年的GDP开始上升, 并且平均增长率分别达到11.4%和9.8%(国家统计局)。矿业作为云南省的五大支柱产业之一, 对促进云南的经济发展起着重要作用<sup>[46]</sup>。GDP不断上升表明这一时期地区经济蓬勃增长, 推断工业同步快速发展; 1982年之后两省GDP仍然增长但增速变缓, 趋于稳定, 重金属元素的累积在2005年附近达到了最高水平, 反映了工业污染对高山湖泊不同时期的影响<sup>[47]</sup>。需要指出的是, As/Ti 比值在1950—1982年出现峰值(图3), 根据文献[48], 沉积柱中的砷含量明显低于与云南兰坪金顶地区土壤背景值(其他测量元素大致符合本底值区间)且土壤中砷的吸附量与土壤黏粒含量呈显著正相关、也与温度和pH值有一定相关性<sup>[49]</sup>; 铁、铝等对于砷的吸附也起重要作用, 且砷常常伴生于含砷硫化铁矿等<sup>[50]</sup>; 云南省及四川省不属于中国饮水型地方性砷中毒高发地区<sup>[51]</sup>等。结合有限资料, 暂不足以确定砷含量在1950—1982年阶段的变化原因, 仍需进一步探究。综上, 人类活动对应了错恰湖沉积序列重金属含量变化的3个阶段: 1950年以前, 重金属含量低且稳定, 视作自然背景值阶段, 人类影响可忽略不计; 1950年以后, 湖泊流域工农业逐渐发展, 人为干扰凸显; 直到1982年以后, 冶炼工业的进步加强了重金属的污染态势, 并通过大气传输沉降被湖泊沉积物记录。然而GDP作为总体经济状况的指标, 并不能直接反映某地区矿冶工业的发展情况, 仅作该时期人类活动变化间接参考之用, 元素含量变化的深层原因仍待进一步研究。

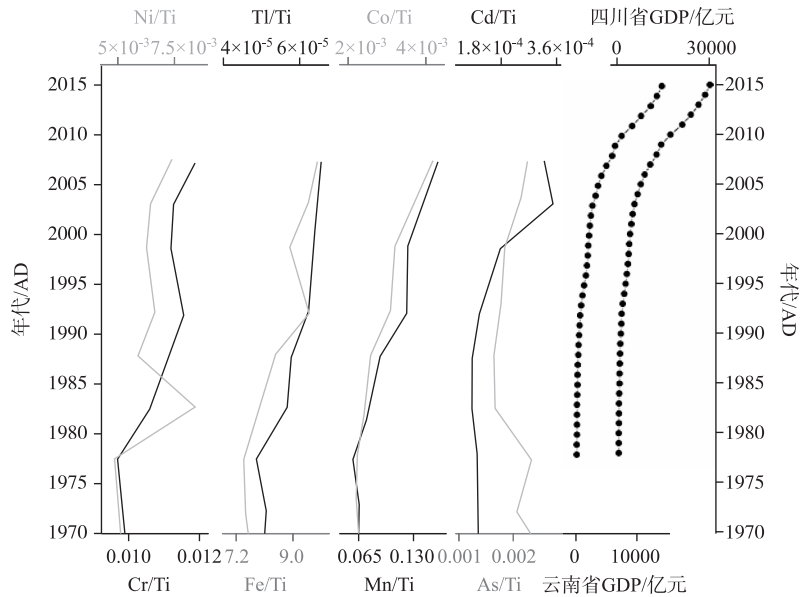


图6 错恰湖 CQ1 孔元素含量测定结果与云南、四川两省的 GDP  
 Fig.6 The result of elements in core CQ1 of by XRF core scanning,  
 Gross Domestic Product in Yunnan Province and Sichuan Province

#### 4 结论

高海拔地区湖泊由于特殊的地理位置与气候条件能够提供较高分辨率的沉积记录,并对气候和营养变化迅速响应. 通过重金属元素含量测定和有机环境代用指标分别探讨了湖泊流域内气候变化记录和远距离大气传输污染问题,一方面青藏高原东部错恰湖沉积序列的正构烷烃-*ACL*、*Paq* 和 TOC、TN、C/N 等指标表明,两百年来错恰湖水位很可能经历过较大波动,并且有机质丰度和来源并不稳定. 通过与香格里拉气象站 58 年来器测数据进行对比,认为有记录以来错恰湖沉积序列的正构烷烃指标与年降水量及相对湿度相关性较好,说明湖泊水位高低与有机物贡献来源明确响应了流域环境的气候变化,正构烷烃-*ACL*、*Paq*、TOC、TN 和 C/N 比可以作为研究高海拔地区过去全球变化与生态响应的理想代用指标. 另一方面,结合错恰湖钻孔 8 种元素含量测定结果与云南和四川两省的 GDP 变化趋势可以发现,以 Fe、Tl 为代表的重金属含量变化恰好对应于区域工业化的发展过程,因此高山湖泊过去也许鲜少受到人类活动的影响,然而在工业革命之后,气候变暖和人类活动正逐渐作用于全球生态系统,包括极地、高海拔等地区.

致谢: 样品采集得到中国科学院南京地理与湖泊研究所羊向东研究员、王倩助理研究员的帮助;年代测定得到中国科学院南京地理与湖泊研究所夏威岚工程师的帮助;正构烷烃 GC 的处理与测定得到中国科学院地球环境研究所刘卫国研究员和姚远博士的帮助,特在此表示感谢!

#### 5 参考文献

- [ 1 ] Shen J. Progress and prospect of palaeolimnology research in China. *J Lake Sci*, 2009, **21**(3): 307-313. DOI:10.18307/2009.0301. [ 沈吉. 湖泊沉积研究的历史进展与展望. *湖泊科学*, 2009, **21**(3): 307-313.]
- [ 2 ] Wang JJ, Wu YC, Jiang HC *et al*. High beta diversity of bacteria in the shallow terrestrial subsurface. *Environmental Microbiology*, 2008, **10**(10): 2537-2549.
- [ 3 ] Pu PM, Cai SM, Zhu HH eds. Three-Gorges Project and lake depression environment in middle reaches of the Yangtze River. Beijing: Science Press, 1994. [ 濮培民, 蔡述明, 朱海虹. 三峡工程与长江中游湖泊洼地环境. 北京: 科学出版社, 1994.]

- [ 4 ] Qin BQ, Wang XD, Tang XM *et al.* Drinking water crisis caused by eutrophication and cyanobacterial bloom in Lake Taihu—Cause and measurement. *Advances in Earth Science*, 2007, **22**(9): 896-906. [秦伯强, 王小冬, 汤祥明等. 太湖富营养化与蓝藻水华引起的饮用水危机——原因与对策. 地球科学进展, 2007, **22**(9): 896-906.]
- [ 5 ] Qin BQ. Progress and prospect on the eco-environmental research of Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2009, **21**(4): 445-455. DOI: 10.18307/2009.0401. [秦伯强. 太湖生态与环境若干问题的研究进展及其展望. 湖泊科学, 2009, **21**(4): 445-455.]
- [ 6 ] Wu YL, Xu H, Yang GJ *et al.* Progress in nitrogen pollution research in Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2014, **26**(1): 19-28. DOI: 10.18307/2014.0103. [吴雅丽, 许海, 杨桂军等. 太湖水体氮素污染状况研究进展. 湖泊科学, 2014, **26**(1): 19-28.]
- [ 7 ] Chen CX, Jiang X, Zhan YZ *et al.* Speciation distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Taihu Lake. *China Environmental Science*, 2011, **31**(11): 1842-1848. [陈春霄, 姜霞, 战玉柱等. 太湖表层沉积物中重金属形态分布及其潜在生态风险分析. 中国环境科学, 2011, **31**(11): 1842-1848.]
- [ 8 ] Wang XL, Wang XX, Zhu L *et al.* Spatial analysis on diffuse pollution and algal bloom characteristic with remote sensing in Chao Lake Basin. *China Environmental Science*, 2015, **35**(5): 1511-1519. [王雪蕾, 王新新, 朱利等. 巢湖流域氮磷面源污染与水华空间分布遥感解析. 中国环境科学, 2015, **35**(5): 1511-1519.]
- [ 9 ] Ning Y, Ke YC, Deng JC *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment in Lake Chaohu. *J Lake Sci*, 2012, **24**(6): 891-898. DOI: 10.18307/2012.0612. [宁怡, 柯用春, 邓建才等. 巢湖表层沉积物中多环芳烃分布特征及来源. 湖泊科学, 2012, **24**(6): 891-898.]
- [ 10 ] Yu XJ, Huo SL, Zan PY *et al.* Distribution characteristics and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of Chaohu Lake, China. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, **7**(2): 439-450. [余秀娟, 霍守亮, 管逢宇等. 巢湖表层沉积物中重金属的分布特征及其污染评价. 环境工程学报, 2013, **7**(2): 439-450.]
- [ 11 ] Yang XH, Yin AJ, Gao C. Distribution and risk evaluation of Cd in surface sediments from the major inflow rivers of Chao Lake. *Resources and Environment in Yangtze Basin*, 2014, **23**(2): 237-242. [杨晓辉, 尹爱经, 高超. 巢湖主要入湖河流表层沉积物镉的分布特征及污染评价. 长江流域资源与环境, 2014, **23**(2): 237-242.]
- [ 12 ] Wang M, Yan H, Jiao LX *et al.* Characteristics of internal nitrogen loading and influencing factors in Dianchi Lake sediment. *China Environmental Science*, 2015, **35**(1): 218-226. [汪淼, 严红, 焦立新等. 滇池沉积物氮内源负荷特征及影响因素. 中国环境科学, 2015, **35**(1): 218-226.]
- [ 13 ] Liu Y, Zhu YR, Wu FC *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Dianchi Lake. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, (7): 1181-1186 [刘勇, 朱元荣, 吴丰昌等. 滇池沉积物中重金属污染特征及其生态风险评估. 生态环境学报, 2014, (7): 1181-1186.]
- [ 14 ] Yu YJ, Wang D, Wang X *et al.* Assessment on spatial and temporal distribution characteristics of ecological risk of heavy metals in sediments of Lake Dianchi and its major tributaries. *Earth and Environment*, 2013, **41**(3): 311-318. [郁亚娟, 王冬, 王翔等. 滇池湖体及其主要入湖河流沉积物中重金属生态风险的时空分布特征评价. 地球与环境, 2013, **41**(3): 311-318.]
- [ 15 ] Yang XD, Shen J, Dong XH *et al.* The evolution of vegetative state and the ecological response of lake in the history of shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River, based on Lake Longgan and Lake Taibai. *Science in China*, 2005, **35**(z2): 45-54. [羊向东, 沈吉, 董旭辉等. 长江中下游浅水湖泊历史时期营养态演化及湖泊生态响应——以龙感湖和太白湖为例. 中国科学, 2005, **35**(z2): 45-54.]
- [ 16 ] Bi XY, Feng XB, Yang YG. Heavy metals in an impacted wetland system: A typical case from southwestern China. *Science of the Total Environment*, 2007, **387**: 257-268.
- [ 17 ] Zheng X, Fu C, Xu X *et al.* The Asian nitrogen cycle case study. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2002, **31**(2): 79-87.
- [ 18 ] Camarero L, Botev I, Muri G *et al.* Trace elements in alpine and arctic lake sediments as a record of diffuse atmospheric contamination across Europe. *Freshwater Biology*, 2009, **54**: 2518-2532.
- [ 19 ] Blais JM, Schindler DW, Muir DCG *et al.* Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature*, 1998, **395**: 585-588.
- [ 20 ] Zhang W, Liu BB. Features of the glaciation during the Last Glaciation in northwestern Yunnan Province. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2014, **34**(1): 30-37. [张威, 刘蓓蓓. 滇西北山地末次冰期冰川发育及其基本特征. 冰川冻

- 土, 2014, **34**(1): 30-37.]
- [21] Zhang W, Liu BB, Li YH *et al.* Quaternary glacier development and environmental evolution in Qianhu Mountain, Northwestern Yunnan Province. *Acta Geographica Sinica*, 2012, **67**(5): 657-670. [张威, 刘蓓蓓. 云南千湖山第四纪冰川发育特点与环境变化. *地理学报*, 2012, **67**(5): 657-670.]
- [22] Wan GJ.  $^{210}\text{Pb}$  dating for recent sedimentation. *Quaternary Sciences*, 1997, **17**(3): 230-239. [万国江. 现代沉积的 $^{210}\text{Pb}$  计年. *第四纪研究*, 1997, **17**(3): 230-239.]
- [23] Heiri O, Lotter AF, Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 2001, **25**(1): 101-110.
- [24] WuFengchang, Wan GJ, Huang RG. Recent temperature records of annually laminated sediments in Hongfeng Lake, Guizhou. *Scientia Geographica Sinica*, 1996, **16**(4): 345-350. [吴丰昌, 万国江, 黄荣贵. 贵州红枫湖纹理沉积物中近代气温记录. *地理科学*, 1996, **16**(4): 345-350.]
- [25] Post-Beittenmiller D. Biochemistry and molecular biology of wax production in plants. *Annual Review of Plant Biology*, 1996, **47**(1): 405-430.
- [26] Meyers PA. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org Geochem*, 2003, **34**: 261-289.
- [27] Das SK, Routh J, Roychoudhury AN. Biomarker evidence of macrophyte and plankton community changes in Zeekoevlei, a shallow lake in South Africa. *Paleolimnol*, 2009, **41**: 507-521.
- [28] Hu J, Zhang G, Li K *et al.* Increased eutrophication offshore Hong Kong, China during the past 75 years: Evidence from high-resolution sedimentary records. *Mar Chem*, 2008, **110**: 7-17.
- [29] Guo JC, Liu QH, Ma HZ *et al.* Chemical and isotopic characteristics of n-alkanes in the Qarhan Salt Lake sediments. *Geochimica*, 2010, **39**(6): 566-573. [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. *地球化学*, 2010, **39**(6): 566-573.]
- [30] Cranwell PA, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Org Geochem*, 1987, **11**: 513-527.
- [31] Jungblut AD, Allen MA, Burns BP *et al.* Lipid biomarker analysis of cyanobacteria-dominated microbial mats in meltwater ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Org Geochem*, 2009, **40**: 258-269.
- [32] SantosNeto EVD, Hayes JM, Takaki T. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Org Geochem*, 1998, **28**: 361-381.
- [33] Pearson EJ, Farrimond P, Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors. *Org Geochem*, 2007, **38**: 1169-1195.
- [34] Zhang Y, Su Y, Liu Z *et al.* Sedimentary lipid biomarker record of human-induced environmental change during the past century in Lake Changdang, Lake Taihu basin, Eastern China. *Science of the Total Environment*, 2018, **613/614**(1): 907-918.
- [35] Ficken K, Li B, Swain D *et al.* An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(7): 745-749.
- [36] Zhu LP, Wang JB, Chen L *et al.* 20,000-year environmental change reflected by multidisciplinary lake sediments in Chen Co, Southern Tibet. *Acta Geographica Sinica*, 2004, **59**(4): 514-524. [朱立平, 王君波, 陈玲等. 藏南沉错湖泊沉积多指标揭示的 2 万年以来环境变化. *地理学报*, 2004, **59**(4): 514-524.]
- [37] Meyers PA. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 1994, **114**: 289-321.
- [38] Hu X, Zhu LP, Wang Y *et al.* Climatic significance of n-alkanes and their compound-specific  $\delta\text{D}$  values from lake surface sediments on the Southwestern Tibetan Plateau. *Chinese Science Bulletin*, 2014, **59**(24): 3022-3033. [胡星, 朱立平, 汪勇等. 青藏高原西南部湖泊沉积正构烷烃及其单体  $\delta\text{D}$  的气候意义. *科学通报*, 2014, **59**(24): 3022-3033.]
- [39] Chen JA, Wan GJ, Zhang F *et al.* Environmental record of lake sediments at different time scales—Take sediment grain as an example. *Science in China*, 2003, **33**(6): 563-568. [陈敬安, 万国江, 张峰等. 不同时间尺度下的湖泊沉积物环境记录——以沉积物粒度为例. *中国科学*, 2003, **33**(6): 563-568.]
- [40] Tan L, Cai Y, An Z *et al.* Decreasing monsoon precipitation in southwest China during the last 240 years associated with the warming of tropical ocean. *Climate Dynamics*, 2016, **48**(5/6): 1-10.

- [41] Meyers PA, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry—An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, **20**(7): 867-900.
- [42] Opfer SE, Farver JR, Jeffrey G *et al.* Heavy metals in sediments and uptake by burrowing mayflies in western Lake Erie basin. *Journal of Great Lakes Research*, 2011, **37**(1): 1-8.
- [43] Copat C, Bella F, Castaing M *et al.* Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean Sea) and evaluation of possible health risks to consumers. *Bulletin Environment Contamination and Toxicology*, 2012, **88**: 78-83.
- [44] Thevenon F, Neil D, Chiaradia GM *et al.* Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries. *Science of the Total Environment*, 2011, **412**(61): 239-247.
- [45] Han Y, Jin Z, Cao J *et al.* Atmospheric Cu and Pb deposition and transport in lake sediments in a remote mountain area, Northern China. *Water Air Soil Pollution*, 2007, **179**: 167-181.
- [46] Song HB, He MQ. Analysis on the main issues of mining development in Yunnan Province. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology*, 2006, **31**(4): 1-5. [宋焕斌, 何明勤. 云南省矿业发展主要问题分析. 昆明理工大学学报:自然科学版, 2006, **31**(4): 1-5.]
- [47] Zeng H, Wu J, Liu W. Two-century sedimentary record of heavy metal pollution from Lake Sayram: A deep mountain lake in central Tianshan, China. *Quaternary International*, 2014, **321**(4): 125-131.
- [48] Yan YL. Back-ground value research of the soil environment of Jinding district in Lanping county. *Environmental Science Survey*, 1998, (2): 15-17. [鄢亚玲. 兰坪金顶地区土壤环境背景值研究. 环境科学导刊, 1998, (2): 15-17.]
- [49] Zhuang JL. Worldwide underground water pollution by arsenic. *Mineral Resources and Geology*, 2003, **17**(2): 177-178. [庄金陵. 砷对世界地下水源的污染. 矿产与地质, 2003, **17**(2): 177-178.]
- [50] Wang J. Geochemical study of arsenic pollution in Xiduo mining area in Gejiu, Yunnan Province [Dissertation]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011. [王京. 云南个旧锡多金属矿区砷污染地球化学研究 [学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.]
- [51] Yi QS. Arsenic contamination of drinking water in China and countermeasures. *Journal of Hubei University of Education*, 2010, **27**(8): 23-26. [易求实. 我国饮用水砷污染状况及应对措施. 湖北第二师范学院学报, 2010, **27**(8): 23-26.]