

贵州红枫湖现代沉积物氮同位素组成反映的 废水输入状况

肖化云 刘丛强

(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. E-mail: xiaohuayun@lycos.com)

摘要 红枫湖南湖氮主要来源于平坝化肥厂的高氮废水. 对贵州红枫湖沉积物柱 HF010427 的研究显示, 沉积物有机氮同位素组成从下向上升高, 与平坝化肥厂的工业总产值总体趋势一致. 而理论上早期成岩导致相反的结果. 因为没有进行污水处理, 化肥厂的工业总产值能对应废水的排放状况, 说明沉积有机氮同位素组成能记录废水输入状况. 该沉积物柱的沉积物吸附态铵氮同位素组成和平坝化肥厂的工业总产值有极为相似的剖面形状, 反映吸附态铵氮同位素组成能较好地再现更详细的废水输入状况. 本研究对湖泊废水输入状况的历史调查可能具有重要的参考意义.

关键词 湖泊沉积物 有机氮 吸附态铵 氮同位素组成 废水输入状况

沉积物有机氮同位素组成($\delta^{15}\text{N}$)已经广泛用来重建海洋和湖泊古环境演化^[1-4]. 影响沉积物有机氮同位素组成的因素主要是早期成岩作用^[5,6]和有机氮的来源, 如初级生产力^[7]和外源有机氮的输入^[8]等.

湖泊初级生产力对沉积物有机氮同位素组成的影响与湖泊中无机氮的输入状况有关. 由于人类废水中的硝酸盐氮同位素组成通常比自然水体中的有较高的氮同位素组成($>10\%$)^[9,10], 废水的输入将引起湖泊中无机氮(NH_4^+ 和 NO_3^-) $\delta^{15}\text{N}$ 升高, 进而影响到生物体有机氮的氮同位素组成($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$). 在过去几百年来, 世界许多地区工业发展迅速, 许多工业废水未经处理就直接排入湖泊中, 对湖泊有机氮同位素组成产生重要影响. 虽然人们早已认识到废水对湖泊沉积物有机氮同位素组成的影响^[11,12], 但对沉积物有机氮同位素组成能否反映废水输入状况没有报道. 另外, 使用沉积物吸附态铵的氮同位素技术对湖泊古环境进行的研究仍然较少. 本研究利用从一有较详细水体污染资料(工业发展状况)现代湖泊(红枫湖)采集到的沉积物柱氮同位素组成进行研究, 以期获取不同废水排放状况下沉积物氮同位素组成的变化规律, 以及探索沉积物氮同位素组成记录湖泊废水输入状况.

1 采样和分析方法

红枫湖为一现代人工湖泊, 于 1960 年 5 月 29 日竣工蓄水. 红枫湖的水资源基本上是靠降雨通过上游河流汇入作为主要来源, 其南部的羊昌河是最主

要的河流, 湖泊水流方向由南向北. 湖泊流域自成湖至今没有发生明显的毁林开荒等人为活动, 流域对湖泊的外源颗粒物输入基本稳定. 红枫湖为一季节性缺氧湖泊, 底栖动物不能存活, 因而沉积物生物扰动小. 红枫湖流域由于有丰富的水资源及较优越的地理位置, 在筑坝蓄水的同时建成了一批化工企业, 如位于羊昌河下游的平坝化肥厂(复合肥). 由于技术、资金等方面的原因, 这些化肥厂基本上没有废水治理设施, 长期向红枫湖排放高氮废水, 是红枫湖无机氮的主要来源^[13]. 化肥厂的废水排放与其效益相对应, 其工业总产值基本可以反映废水的排放情况. 2001 年在红枫湖后五处(26°33'N, 106°25'E, 水深 22 cm)采集到一根长 22 cm 的现代沉积物柱 HF010427 (图 1), 现场按 1 cm 间隔分割成 22 个样品. 所有的样品封存于 PVC 管中, 室内 4℃ 密封保存. 该采样点主要接收来自羊昌河下游的平坝化肥厂的废水.

所采沉积物样品在研磨混匀后, 取 0.5 g 干样先后用 15 mL 0.1 mol/L HCl 去除无机碳和 15 mL 2 mol/L KCl 去除无机氮, 冷冻干燥后研磨混匀. 用 PE 2400 CHNS 元素分析仪测定有机碳氮重量百分比, 其分析均精度 $<1\%$. 使用 30 mL 2 mol/L KCl 溶液从 1 g 沉积物干样中萃取吸附态铵^[14]. 吸附态铵含量使用纳氏试剂分光光度法测定, 其检测限为 0.02 mg/L. 沉积物有机氮同位素和吸附态铵氮同位素组成使用 Dumas 燃烧法进行测定^[14,15]. 对日本产硝酸钾标准样品 MOR2386-01 (标称值为 1.92‰) 的测定值为

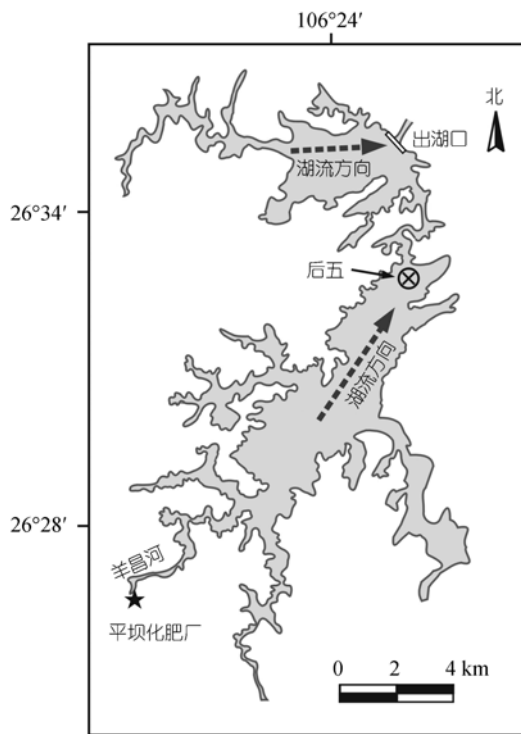


图1 红枫湖主要氮输入企业和采样点位置图

(1.92 ± 0.2)%。

沉积物柱HF010427的定年基于 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 数据[16,17]。万国江等[17]报道红枫湖沉积物柱HF8801(1988年采得)的年堆积速率为 $0.092 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ，接近于沉积物柱HF010427的平均堆积速率($0.086 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)。另外，湖泊的外源颗粒物输入较为稳定。这些均说明红枫湖沉积物为一种稳态堆积，可以利用质量深度数据进行直接年代估算。

2 结果和讨论

红枫湖现代沉积物柱HF010427有机碳氮含量和碳氮比(原子比)呈现稳定和变化两个阶段。从底部22 cm(1960)往上至17 cm(1978)为稳定阶段，有机碳氮含量和碳氮比基本保持一种稳定的状态。从17 cm向上至表层(2001)为变化阶段，沉积有机碳含量从约3%递增至6.85%(图2(a))，有机氮含量从约0.2%递增至0.57%(图2(b))，有机碳氮比则从21下降至14(图2(c))。沉积吸附态铵含量(平均值 0.3 mg/g)的变化趋势与有机碳氮含量基本相似(图2(d))，但保持更长时间的稳定(1988~1960)。

沉积物柱HF010427沉积有机碳氮含量变化的趋势可能由两种原因引起：早期成岩或者有机质物源

过去41年发生了变化。有机物源的变化通常表现为外源输入的变化[8]和湖泊内部初级生产力的变化[7]。湖泊高等级生物有机质虽然在新生湖泊的发展过程中变化比较大，但其产量与初级生产力产量相比仍然较小，其对沉积物有机质的影响可以忽略。由于有机碳氮比和有机碳含量以及和有机氮含量之间较好的线形关系(图3)，因此外源有机质对沉积物柱HF010427的输入没有发生明显的变化。虽然人类活动对红枫湖输入了越来越多的氮，但由于该湖泊为磷限制湖泊而且总磷含量相对较低($0.01\sim 0.03 \text{ mg/L}$, $\text{N/P} > 30$) [13]，湖泊内部初级生产力产量也没有太大的变化。除了这些，早期成岩也能改变沉积有机质的碳氮比。我们以前的研究表明[18]，红枫湖有机质在沉降至沉积物表层的过程中发生了强烈的有机质降解，有机碳氮比应有所升高。而沉积物柱HF010427表层沉积有机碳氮比只有14，这就意味着降解前的有机碳氮比可能小于10。这说明该沉积物柱以湖泊内部水生有机质为主，因为这种有机质碳氮比通常小于10 [19,20]。这与该沉积物柱采集点远离河流入湖口(约10 km)一致。另外，通常认为，当沉积物柱有机碳氮含量变化由成岩有机质降解引起时，它们将符合指数衰减模式 [21,22]。图4显示，成岩对有机质的降解是引起沉积物柱HF010427有机碳氮含量和碳氮比变化的主要原因。

沉积物柱HF010427沉积有机氮同位素组成($\delta^{15}\text{N}$)从沉积物底层4.4‰升至表层8.2‰，平均值为6.3‰(图2(f))。与有机碳氮含量和碳氮比变化趋势有所不同的是，沉积有机氮同位素组成在17 cm以下(1978年以前)虽然变化不大，但仍呈现缓慢增加的趋势。这种上升趋势的一个传统的解释是，早期成岩对沉积物有机氮同位素组成产生了较大的影响，因为在有机质早期成岩降解过程中，通常认为有机氮同位素组成将略有升高 [5,23,24]。当只考虑早期成岩的影响时，根据有机质的不同降解程度和Freudenthal等[5]所报道的成岩过程中的一般分馏系数 ϵ (1.48)，可以推测出早期成岩导致的沉积有机氮同位素的理论变化(图2(e))。

假定表层(2001年)沉积有机氮含量为早期成岩前的初始含量 $[\text{N}_{\text{org}}(2001)]$ ，不同年代*i*尚未降解的有机氮 $\text{N}_{\text{org}}(i)$ 占初始含量的相对比例(f_i)为 $\text{N}_{\text{org}}(i)/\text{N}_{\text{org}}(2001)$ 。当只考虑早期成岩引起的氮同位素分馏，根据Rayleigh分馏原理，可以估算出年代*i*由早期成岩

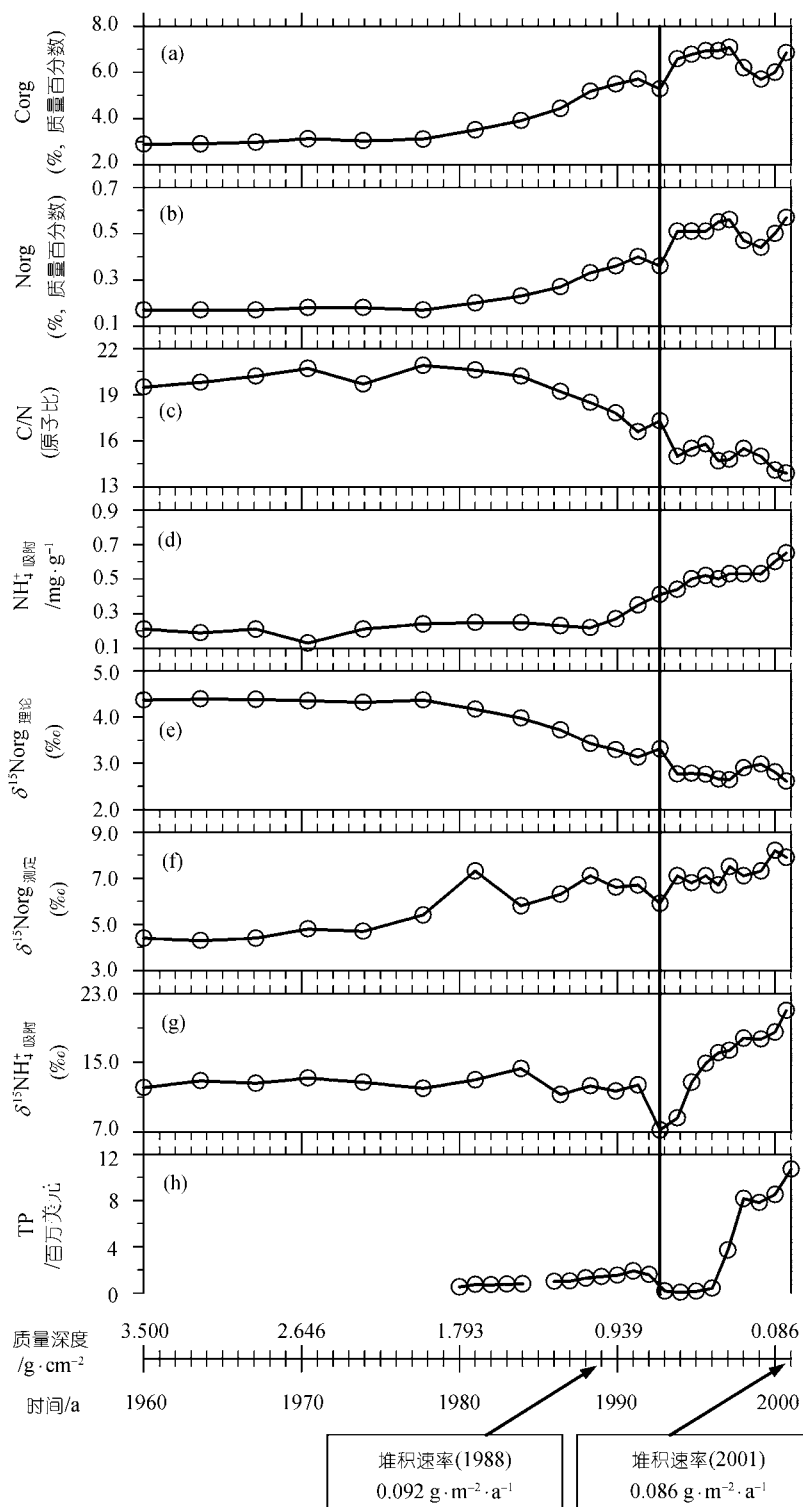


图 2 沉积物柱 HF010427 有机碳含量(a)、有机氮含量(b)、C/N 原子比(c)、吸附态铵含量(d)、有机氮同位素组成成岩理论值(e)、有机氮同位素组成实测值(f)、吸附态铵氮同位素组成(g)的剖面变化以及 1980~2001 年平均化肥厂工业总产值变化(h)

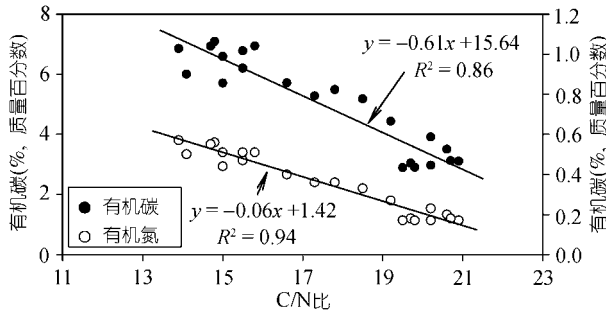


图3 沉积物柱 HF010427 的有机碳含量及有机氮含量与 C/N 比相关关系

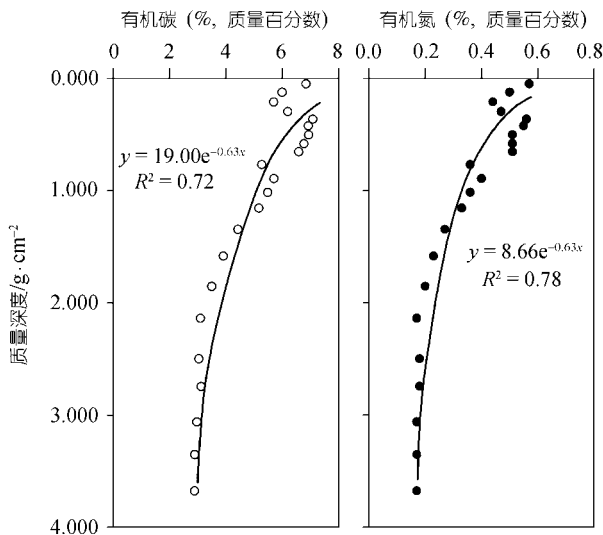


图4 沉积物柱 HF010427 的有机碳含量指数衰减模式

导致的沉积有机氮同位素的理论值 $\delta^{15}N_{org}(i)$:

$$\delta^{15}N_{org}(i) = \delta^{15}N_{org(initial)} - \varepsilon \ln(f_i),$$

其中 $\delta^{15}N_{org(initial)}$ 为早期成岩前(2001 年)沉积有机氮同位素组成的初始值, 该值与 2001 年沉积有机氮同位素组成实测值不同. 该沉积物柱最底层(1960 年)有机氮经过了 $N_{org}(1960)/N_{org}(2001)$ 比例降解后, 其有机氮同位素组成成为所测定的 $\delta^{15}N_{org}(1960)$, 因而可以用下面的方程估算出 $\delta^{15}N_{org(initial)}$.

$$\delta^{15}N_{org(initial)} = \delta^{15}N_{org}(1960) + \varepsilon \ln[N_{org}(1960)/N_{org}(2001)]$$

由此推测出的单纯成岩因素引起的沉积有机氮同位素组成呈现自下至上降低的趋势(图 2(e)). 很显然, 沉积物柱 HF010427 沉积有机氮同位素组成向上升高的趋势不是早期成岩引起的. 有机氮同位素组成与有机氮含量在剖面上的变化趋势不尽相同, 也

说明不是早期成岩作用而是其他因素引起该沉积物柱有机氮同位素组成的变化.

基于氮污染沉积物与未污染沉积物在氮同位素组成上的差异^[11], 氮同位素技术可以用来示踪水体沉积物氮污染的分布状况^[25]. 当越来越多高氮同位素组成的工业废水和生活废水被排入湖泊中, 湖泊生产的水生生物氮同位素组成将升高^[26]. 虽然在有机质沉降和埋藏成岩过程中其氮同位素组成会有所变化, 但Schwarcz^[27]认为有机氮同位素组成仍然可以有效地对沉积物氮污染状况进行示踪. Ruiz-Fernández等^[12]的研究结果表明, 被废水氮污染严重的沉积物比污染较弱的沉积物其有机氮同位素组成高. 沉积物柱HF010427 有机氮同位素组成与平坝化肥厂的总产值存在对应关系, 有机氮同位素组成的变化可以大体上反映平坝化肥厂总产值(TP)的变化(图 2(h)). 由于工业废水的排放量与工业总产值(TP)相对应, 而且沉积物柱HF010427 采样点的外源氮输入主要来源于平坝化肥厂的废水排放, 因而平坝化肥厂的总产值变化可以基本反映该采样点所接收的工业废水量总体变化. 因此, 沉积物柱HF010427 从下到上有机氮同位素组成的升高可以解释为高氮同位素组成的废水(主要是工业废水)排放量的增大. 虽然没有 80 年以前TP的数据, 但可以推测当时条件下的TP变化不会比 80 年代的大. 这可反映在图 2(f)中 78 年以前(17 cm 以下)较为缓慢升高的沉积有机氮同位素组成上. 但是平坝化肥厂总产值剖面上的低谷并没有出现在对应的沉积物柱有机氮同位素组成剖面上. 即, 在 1993~1995 年之间, 平坝化肥厂总产值出现一个明显的低谷, 但在沉积物柱有机氮同位素组成剖面上没有发现相对应的明显变化. 这种差异可能是少量外源有机氮混合的结果, 通常这两种有机氮的氮同位素组成有较大的差异^[28]. 因此, 沉积物柱HF010427 有机氮同位素组成可以较好地反映平坝化肥厂工业总产值(TP)的总体变化.

由于沉积物黏土矿物通常带负电荷, 其表面对铵离子有较强的吸附作用^[29]. 有机质降解过程中(氨化作用)释放出的铵将很快被沉积物黏土矿物所吸附, 这部分铵可以用 2mol/L KCl 溶液交换出来. 沉积物黏土矿物所吸附的铵(吸附态铵)与孔隙水中的自由离子铵保持动力学平衡. 在沉积物柱HF010427 中, 从下往上吸附态铵浓度由 0.2 mg/g 增加至 0.7 mg/g, 平均 0.36 mg/g, 明显高于Freudenthal等^[5]所报道的值.

该沉积物柱相对较高的吸附态铵含量可能与该沉积物柱所采地点有机质以水生有机质源为主有关^[18]。由于溶解氧相对较高,在表层沉积物中可以发生硝化作用(铵在细菌作用下转化为硝酸盐的作用)。在硝化作用和浓度梯度导致的扩散作用下,表层沉积物中的铵将被逐渐减少(图 2(d))。

与沉积物柱有机氮同位素组成(平均 6.3‰)相比,吸附态铵氮同位素组成要高得多(平均 13.7‰)。除有机氮的成岩降解过程中可能发生氮同位素分馏外,吸附态铵的后期转化(硝化作用和扩散作用)过程中也可能发生氮同位素分馏。早期对吸附态铵的研究表明,如果没有发生有机质的热成熟,黏土矿物所吸附的铵在氮同位素组成上与其氮源(有机氮)没有明显差异^[30],说明没有发生氮同位素分馏。但当热成熟作用发生时,有机氮氨化作用过程中将产生较高氮同位素组成的铵^[31]。由于沉积物柱 HF010427 的埋藏稳定小于 40 ,有机质热成熟作用不会在该沉积物柱中发生。因此,吸附态铵后期的硝化作用和扩散作用可能是引起吸附态铵氮同位素组成升高的主要原因,这两种作用均导致残余铵富集^{15N}^[32]。

沉积物柱 HF010427 自底层 22 cm 向上至 17 cm (1978),吸附态铵氮同位素组成相对较为稳定。在 10 cm 处(1993 年)出现最低值(7.2‰),然后向上快速升至 21.0‰ (图 2(g))。从时间上看,越往下吸附态铵遭受硝化作用和扩散作用的时间越久,强度越大,因而这两种作用不能解释该沉积物柱表层至 10 cm 处吸附态铵氮同位素组成的降低。另外,由于有机氮的降解首先产生低 $\delta^{15}\text{N}$ 的吸附态铵^[5],这种降低也可以解释为自上往下吸附了更多的铵,但这样将使下层出现高浓度的吸附态铵,显然这与该沉积物柱的实际情况不符(图 2(d))。

因为吸附态铵氮同位素组成至少受 3 种因素影响(有机氮同位素组成、硝化作用和扩散作用),而且吸附态铵来源于有机氮,吸附态铵氮同位素组成与工业总产值的关系应不如有机氮同位素组成与工业总产值的关系。然而,在沉积物柱 HF010427 中,前者有更为相似的剖面形状。吸附态铵氮同位素组成最低值出现的层位(时间)刚好出现在平坝化肥厂工业总产值最少的年份(1993~1995)。该沉积物柱吸附态铵氮同位素组成而不是有机氮同位素组成与工业总产值的一致关系可能是少量外源有机氮混合的结果。由于外源有机氮经历了较长时间的运输,已经遭

受了较为彻底的降解,残余的有机氮较稳定,不易继续降解。这种有机质将对沉积物有机氮同位素组成产生较大的影响^[28]。而吸附态铵主要来源于水生有机质的降解作用(氨化作用),其氮同位素组成受外源有机氮的影响较小。硝化作用和扩散作用虽然均导致吸附态铵氮同位素组成升高,但可能仍保留了原有的变化趋势。因此吸附态铵氮同位素组成能更可靠地反映废水输入状况的细微变化。

3 结论

贵州红枫湖沉积物柱 HF010427 沉积有机氮同位素组成从下向上升高不是外源有机氮输入和早期成岩的结果。废水氮的输入改变了湖泊无机氮的氮同位素组成,继而影响到湖泊内生有机氮的氮同位素组成。沉积有机氮同位素组成与主要氮污染源平坝化肥厂的工业总产值总体趋势一致,说明沉积有机氮同位素组成能记录废水输入状况。

受硝化作用和扩散作用的影响,沉积物柱吸附态铵氮同位素组成明显高于有机氮同位素组成,但仍保留了原有的变化趋势。该沉积物柱的吸附态铵氮同位素组成和平坝化肥厂的工业总产值有极为相似的剖面形状,反映吸附态铵氮同位素组成能较好地再现更详细的废水输入状况。吸附态铵氮同位素示踪结果表明,红枫湖早期工业废水输入呈缓慢稳定增长趋势,在 80 年代中后期稍有下降,但 90 年代后又快速增加。

本研究对湖泊废水输入状况的历史调查可能具有重要的参考意义。

致谢 本研究受中国科学院知识创新工程重大项目(批准号: KZCX1-SW-12-I)、中国科学院创新工程项目(批准号: KZCX3-SW-140, KZCX2-105)和国家自然科学基金项目(批准号: 40373039, 40573006, 40173012)共同资助。

参 考 文 献

- 1 Altabet M A, Francois R, Murray, D W, et al. Climate-related variations in denitrification in the Arabian Sea from sediment $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. *Nature*, 1995, 373: 506—509 [DOI]
- 2 Farrell J W, Pedersen T F, Calvert S E, et al. Glacial-interglacial changes in nutrient utilization in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 1995, 377: 514—517 [DOI]
- 3 Teranes J L, Bernasconi S M. The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by $\delta^{15}\text{N}$ values in lake organic matter—A study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee, Switzerland. *Limnol Oceanogr*, 2000, 45: 801—813

- 4 Voss M, Larsen B, Leivuori M, et al. Stable isotope signals of eutrophication in Baltic Sea sediments. *J Marine Syst*, 2000, 25: 287—298[DOI]
- 5 Freudenthal T, Wagner T, Wenzhöfer F, et al. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic, Evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 795—1808
- 6 Lehmann M F, Bernasconi S M, Barbieri A, et al. Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 3573—3584[DOI]
- 7 Calvert S E, Nielsen B, Fontugne M R. Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. *Nature*, 1992, 359: 223—225[DOI]
- 8 Hodell D A, Schelske C L. Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario *Limnol Oceanogr*, 1998, 43(9): 200—214
- 9 Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere, A review. *Chem Geol*, 1986, 59: 87—102 [DOI]
- 10 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染. *地球与环境*, 2004, 32(1): 71—75
- 11 Tucker J, Sheats N, Giblin A E, et al. Using stable isotopes to trace sewage-derived material through Boston Harbor and Massachusetts Bay. *Mar Environ Res*, 1999, 48: 353—375[DOI]
- 12 Ruiz-Fernández A C, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, et al. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico, geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environ Pollut*, 2002, 118: 365—377 [DOI]
- 13 张维. 红枫湖, 百花湖环境特征及富营养化. 贵阳: 贵州科技出版社, 1999
- 14 Kendall C, Grim E. Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water. *Anal Chem*, 1990, 62: 526—529[DOI]
- 15 Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulphur in wet deposition at Guiyang, Southwest China. *Atmos Environ*, 2002, 36: 5121—5130[DOI]
- 16 万国江, 黄荣贵, 王长生, 等. 红枫湖沉积物顶部²¹⁰Po_{ex}垂直剖面的变异. *科学通报*, 1990, 35(8): 612—615
- 17 万国江, 林文祝, 黄荣贵, 等. 红枫湖沉积物¹³⁷Cs垂直剖面的特征及侵蚀示踪. *科学通报*, 1990, 35(19): 1487—1490
- 18 肖化云, 刘丛强. 湖泊外源氮输入与内源氮释放辨析. *中国科学, D辑*, 2003, 33(6): 576—582
- 19 Meyers P. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem Geol*, 1994, 114: 289—302
- 20 Meyers P, Leenheer M, Eadie B, et al. Organic geochemistry of suspended and settling particulate matter in lake Michigan. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 443—452[DOI]
- 21 Westrich J T, Berner R A. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction, The G model tested. *Limnol Oceanogr*, 1984, 29: 236—249
- 22 Kristensen E, Holmer M. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors (O₂, NO₃⁻, and SO₄²⁻), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 419—433[DOI]
- 23 Sigman D, Altabet M A, Francois R, et al. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments. *Paleoceanogr*, 1999, 14: 118—134[DOI]
- 24 Sachs J P, Repeta D J. Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. *Science*, 1999, 286: 2485—2488. [DOI]
- 25 Coakley J P, Carey J H, EADIE B J. Specific organic components as tracers of contaminated fine sediment dispersal in lake Ontario near Toronto. *Hydrobiologia*, 1992, 235/236: 85—96
- 26 Herczeg A L, Smith A K, Dighton J C. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in lake Alexandrine, South Australia, C:N, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in sediments. *Appl Geochem*, 2001, 16: 73—84
- 27 Schwarz H P. Some theoretical aspects of isotope paleodiet studies. *J Archaeol Sci*, 1991, 18: 261—275
- 28 Thornton S F, McManus J. Application of Organic Carbon and Nitrogen Stable Isotope and C/N Ratios as Source Indicators of Organic Matter Provenance in Estuarine Systems: Evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1994, 38: 219—233
- 29 Muller P J. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments, effects of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim Cosmochim Acta*, 1977, 41: 765—776
- 30 Rau G H, Arthur M A, Dean W E. ¹⁵N/¹⁴N variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences, implication for past changes in marine nitrogen biogeochemistry. *Earth Planet Sc Lett*, 1987, 82: 269—279
- 31 Rohrback B G, Peters K E, Sweeney R E, et al. Ammonia formation in laboratory simulated thermal maturation, Implication related to the origin of nitrogen in natural gas. In: Bjoroy M, Albrecht C, Cornford C, et al, eds. *Advances in Organic Geochemistry*. New York: Wiley and Sons. 1981. 819—823
- 32 Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycles in catchments. In: Kendall C, McDonnell J J, eds. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam: Elsevier Science BV, 1998. 519—576

(2005-08-02 收稿, 2005-09-29 接受)