

湖泊沉积物中磷释放的研究进展

高 丽 杨 浩 周健民

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所) 南京 210008)

摘 要 沉积物是湖泊营养物质的重要蓄积库,也是湖泊内源性 P 的主要来源。沉积物中部分固定的 P 可通过分解或溶解作用而释放磷酸盐到沉积物间隙水中,然后通过扩散作用或表层沉积物的再悬浮作用而释放到上覆水体中。本文就目前对沉积物 P 释放的影响因素及释放机制的研究进展作一简要概述。

关键词 湖泊沉积物;释放;间隙水扩散;释放机制

中图分类号 X524

沉积物是湖泊营养物质的重要蓄积库,也是湖泊内源性 P 的主要来源。不少湖泊调查资料表明,当入湖营养盐减少或完全截污后,沉积物营养盐的释放作用仍会使水质继续处于富营养化状态,甚至出现“水华”^[1, 2]。P 是造成湖泊水质富营养化的关键性的限制性因素之一^[3],沉积物中营养盐的释放对水体的营养水平有着不可忽视的影响,研究富营养化湖泊沉积物 P 的释放行为对于湖泊水质的治理和预测具有非常重要的指导意义。

湖泊沉积物-水界面是水体和沉积物之间物质交换和输送的重要途径,对于浅水湖泊而言,来自各种途径的营养物,经过一系列物理、化学及生物释放作用,其中一部分沉积于湖泊底部,成为湖体营养物的内负荷。在一定条件下,由于风力和湖流引起湖泊底部沉积物的扰动使沉积物处于再悬浮状态,这种再悬浮状态会强烈的影响 P 在沉积物-水界面间的再分配,部分营养元素可从沉积物中向上层水体释放,使水体营养负荷增加^[4]。P 在沉积物-水界面循环受溶解释放以及间隙水扩散两个过程的控制。

1 P 的释放

沉积物 P 的释放涉及到的过程有解吸附、分解、配位体交换以及酶水解作用。当沉积物中 P 以可溶无机 P 形式存在时,可通过扩散、风引起的沉积物再悬浮、生物扰动以及平流(如气体沸腾)等方式进入上覆水体^[5]。影响沉积物 P 释放的因子很多,现概括如下:

1.1 沉积物中 P 含量和形态

沉积物中 P 的结合态及形态之间的相互转化是

控制沉积物 P 迁移和释放的一个主要因子,这也是目前国内外研究 P 释放的一个热点。P 释放量是由不同的迁移和转化过程决定的。控制沉积物 P 迁移(释放和形态转化)的环境参数的相对重要性首先取决于沉积物中 P 的化学形态^[6]。沉积物释 P 量的多少并不与沉积物中的总 P 量成比例关系,释放进入间隙水中的 P 大部分是无机可溶性 P^[7, 8]。在厌氧释放过程中,存在着有机 P 向无机 P 转化,Fe-P、Al-P 向 Ca-P、O-P 转化的趋势,沉积物中总 P 浓度不断减少,就是 P 形态迁移转化动态平衡的结果^[9]。

1.2 沉积物组成

非石灰性湖泊沉积物中 Fe、P、TOC 含量高于石灰性沉积物,前者在好氧状态下 P 释放受铁氧化物吸附作用的抑制。在石灰性湖泊沉积物中,Ca²⁺浓度是影响沉积物释 P 的不容忽视的因素,在不同 pH 下磷灰石的溶解平衡影响着湖泊水体中 P 的含量。沉积物中释放的 P 与 Fe-P 关系密切相关,曾有人提出用沉积物中 P:Fe 比例作为表层沉积物 P 释放能力的一个参数,两者呈负相关关系^[10]。此外沉积物中硫酸盐含量、P 矿物的类型也是控制 P 释放的极其重要的变量^[11]。在氧化条件下红磷铁矿是稳定存在的;而在还原条件下尤其在酸性环境中,大量 P 和 Fe 从矿物中溶解出来。在 Fe 为主的系统中,氧化条件下 Fe²⁺和 Fe³⁺的羟磷灰石是最稳定的矿物形式,而在还原条件下蓝铁矿是主要的存在形式^[12]。

1.3 环境因子

1.3.1 氧化还原电位 对非石灰性湖泊沉积物而言,P 释放对表层沉积物的氧化还原电位(Eh)的变化非常敏感。当表层沉积物 Eh 较高时(>350mv),Fe³⁺与磷酸盐结合成不溶的磷酸铁,可

溶性 P 也被氢氧化铁吸附而逐渐沉降；而当 Eh 较低时 ($<200\text{mv}$) 有助于 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化，使 Fe 及被吸附的磷酸盐转变成溶解态而析出，且不溶的氢氧化铁转化成可溶的氢氧化亚铁，沉积物 P 释放量增加^[13]。与氧化还原电位有关的因子（如电子接受体 O_2 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ）均影响着沉积物中 P 的释放^[14, 15]。底层水体中溶解氧含量（DO）对沉积物 P 的释放起着决定性的作用，厌氧状态可大大促进 P 在沉积物的迁移和释放，而在好氧状态下释放速率远小于厌氧释放速率^[16]。另外浅水湖泊中高的硝酸盐浓度可使 Fe 处于氧化状态从而对沉积物 P 释放存在一定的拮抗作用^[17]。

1.3.2 生物活性 微生物活动有利于沉积物中 P 向水体释放。细菌分解的直接结果是加快了溶解氧的消耗，同时微生物作用可把沉积物中有机态 P 转化、分解成无机态 P，把不溶性 P 转化成可溶性 P。藻类对沉积物 P 的释放有促进作用，藻类生长的越多，P 就释放的越多；反过来，沉积物中 P 的释放又进一步促进藻的生长，两者有相互促进的关系^[18, 19]。

1.3.3 pH 值 对非石灰性湖泊沉积物而言，pH 在中性范围时，沉积物释 P 量最小；而升高或降低 pH 值释 P 量成倍的增大，溶解 P 总的释放量与 pH 值呈抛物线（或 U 型）相关^[17, 20]。在 pH 值较低时，沉积物释 P 以溶解作用为主；而在高 pH 值时，体系中 OH^- 可与无定形 Fe-Al 胶合体中的磷酸根发生交换，沉积物中 P 释放量的增加是水合氧化物负电荷数量的增加以及 OH^- 和 H_2PO_4^- 竞争吸附点位两者综合作用的结果^[5, 21]。在石灰性湖泊沉积物中，提高上覆水的 pH 值，可使沉积物对 P 的吸附能力增加，这是方解石吸收和共沉淀的结果。

1.3.4 扰动 对浅水湖泊来说扰动是影响沉积物-水界面反应的重要物理因素。动态条件下 P 从沉积物的释放量远大于静态条件的释放量^[22, 23]。扰动使表层沉积物再悬浮，增加沉积物颗粒的反应界面并促进沉积物中 P 的释放，同时加速了沉积物间隙水中 P 的扩散，这一效应直至释放与沉积吸附达到一种动态平衡。对浅水系统而言，表层沉积物的悬浮深度大约是 10cm。

1.3.5 温度 温度升高有利于沉积物释 P。沉积物 P 的释放因季节而变化，在冬天释放量很低，在夏天达到最大值^[24, 25]。这是由于温度升高会增加沉积物中微生物和生物体的活动，促进生物扰动、矿

化作用和厌氧转化等过程，导致间隙水耗氧使表层沉积物呈还原状态，促使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，加速磷酸盐的释放。

2 间隙水中 P 的扩散

通常 P 释放时，首先进入的是沉积物的间隙水，进而向上层水土界面和上覆水混合扩散。这部分磷酸盐可以滞留在沉积物中，也可脱逸到上覆水体中被浮游植物吸收而重新被利用。沉积物间隙水中 P 向上覆水体的交换通量除了和表层沉积物的再悬浮有关外，还取决于以下两个过程：（1）沉积物底部间隙水由于浓度梯度而引起的扩散。（2）沉积物表层的氧化还原行为。

2.1 浓度梯度引起的扩散作用

沉积物间隙水中溶解 P 的含量随着沉积物深度的增加而迅速提高。在沉积物-水界面的氧化带中，有一层完全没有结晶的 Fe 的氢氧化物，这些氢氧化物对 P 有很强的吸附能力，导致间隙水中 P 的含量偏低。到一定深度时，环境由氧化转变为还原条件，由于 Fe 的氢氧化物的还原作用，使可溶性 P 克服了沉积物的吸附而溶入间隙水中。一般来讲，沉积物间隙水中总溶解 P（DRP）的浓度梯度越大，则间隙水与上覆水体的交换通量越大。最近的研究表明，沉积物间隙水 DRP 的浓度梯度不能很好反映 P 的交换通量，两者不存在相关关系^[26]。根据间隙水扩散模型，以 DRP 浓度梯度所计算出的 P 交换通量与实际测定结果并不一致，对不同湖泊沉积物的研究中得出了不同的结论^[27, 28]。由此可见很好地了解磷酸盐在沉积物-水界面的化学行为以及和磷酸盐交换通量的关系是十分必要的。

2.2 沉积物表层的氧化还原行为

沉积物表层几厘米的氧化还原能力对 P 的化学行为起着重要的作用。有人提出沉积物-水界面的物理化学条件在控制 P 的流量时中比总溶解 P 的浓度梯度更重要。在好氧体系中，沉积物氧化层的吸附和沉淀作用控制 P 的交换，而不是还原层的扩散作用^[29]。沉积物的氧化表层吸附影响着沉积物向间隙水的磷酸盐的通量，因此有人提出氧化表层是磷酸盐的一个“限制带”。沉积物中 P 短时期的滞留和释放通常认为是由氧化还原电位决定的。当氧化表层出现时，大量的磷酸根通过铁氧化物的吸附而滞留在沉积物中；然而当氧化层很薄或不存在时，从有机质或铁氧化物还原释放出的 P 就可释放到上覆水

体中。

3 沉积物 P 释放机制

3.1 生物释放

生物释放大致有以下 3 条途径：细菌释放、大型水生植物的释放和底栖生物的消化道释放。沉积物中细菌引起的 P 的释放是沉积物释 P 的一重要机制，细菌分解可使沉积物中的有机化合物矿化释放多磷酸盐，并且细菌能把不溶性 P 化合物转化为可溶性化合物，进而向水体释放^[30]。大型水生植物不仅可由茎叶的分泌作用将 P 释放到水中，而且在死亡后的分解过程中可把 P 释入上覆水体。

3.2 物理释放

P 自沉积物的物理释放主要有 2 条途径。(1) 由沉积物间隙水与上覆水体间溶解 P 的浓度梯度所产生的扩散作用；(2) 由于风吹、波浪等扰动引起的沉积物再悬浮而产生的 P 释放^[27]。

3.3 化学释放

对非石灰性沉积物而言，厌氧条件下 Fe-P 矿物的还原是沉积物释 P 的经典理论。沉积物-水界面 P 的扩散量主要由 Fe^{3+} 控制， PO_4^{3-} 与之吸附形成固体 FeOOH-PO_4 化合物，有机成份也可形成一部分 PO_4^{3-} 吸附的三价铁化合物。当下层水处于厌氧状态时，沉积物 Eh 降低，这些三价铁化合物溶解， Fe^{2+} 和 PO_4^{3-} 释放到上覆水中^[31]。最近又提出了沉积物中自由硫化物的大量存在，硬水体系中方解石的形成都可能是引起 P 释放的机制^[32]。好气条件下沉积物也可因化学作用释放磷酸盐，P 的氧化物的释放既因沉积物有机 P 的矿化作用，又因由化学和生物过程引起的结合松弛的磷酸盐的解吸作用所引起。

湖泊沉积物 P 的释放受到一系列物理、化学、生物过程的控制，以上 3 种释放机制是相辅相成的，在一特定的环境条件下，某一过程可能占主导地位来控制沉积物 P 的释放。

4 控制沉积物向水体释放 P 的几点建议

4.1 控制外源性有机质的输入

外源有机质含量的急剧增加，可导致沉积物表层的氧化层变的还原，使沉积物不稳定的 P 库活化，P 的释放量增加。控制外源有机质的输入，这样才能减少由于扩散和再悬浮作用引起的沉积物释 P 的量。

4.2 Al 的加入可提高沉积物的固 P 能力

向湖水中添加 Al、Fe、Ca 等试剂及其盐类是提高湖泊沉积物固 P 能力的化学途径。大量研究结果证明，加入 Al 盐的效果最好，治理效应维持时间最长。研究发现随着施 Al 量的增加，沉积物释放 P 的量呈线形递减^[33]。通过向湖水加入 Al 来控制湖水富营养化的方法有待于进一步实施和验证。

4.3 生物性措施

生物性措施是指利用水生生物吸收利用 P、N 元素进行代谢活动这一自然过程达到去除水体中 P 等营养物质目的的方法。在浅水型的富营养湖泊，可种植高等水生植物，如莲藕、蒲草等。随着这些水生植物收获，P 等营养物质也就随水生植物体一道离开了湖泊水体。这种方法适用于底泥中营养物质积累丰富的浅水湖泊。

4.4 底泥疏浚

对于富营养化非常严重的湖泊而言，底泥疏浚是一种效果比较明显和直接的治理途径。但其耗资大，如对挖出的底泥处理和堆放不当，又可能引起二次污染。已有资料报道，底泥疏浚一段时间之后下层沉积物可引起水质进一步恶化^[34]。不同深度的沉积物对释 P 的贡献以及底泥疏浚的最佳深度有待于进一步深入研究。

参考文献

- 1 Sondergaard M, Jensen JP, et al. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. *Hydrobiologia*, 1999, 408/409: 145 ~ 152
- 2 Li W, Yin C. et al. Discussion on Phosphorous Release from Lake Sediment. *Journal of Lake Sciences*, 1999, 4 (11): 2013 ~ 2018
- 3 David LC. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving water: a review. *J. Environ. Qual.*, 1998, 27: 261 ~ 266
- 4 Sundby B, Gobeil C, et al. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37 (6): 1129 ~ 1145
- 5 Bostrom B, Jansson M, et al. Phosphorus release from lake sediment. *Arch. Hyarobiol.*, 1982, 18: 55 ~ 59
- 6 Bostrom B. Potential mobility of phosphorus in different types of lake sediment. *Int. Rev. Gesamten. Hydrobiol.*, 1984, 9: 57~474
- 7 Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Research*, 2000, 34 (7): 2037 ~ 2042
- 8 Noges P, Kisand A. Forms and Mobility of Sediment

- Phosphorus in Shallow Eutrophic Lake Vortsjaerv (Estonia). *Int. Rev. Hydrobiol.*, 1999, 84 (3) : 255 ~ 270
- 9 王晓蓉, 华兆哲等. 环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响. *环境化学*, 1996, 15 (1): 15 ~ 19
- 10 Lucotte M, D'anglejan, B. Processes controlling phosphate adsorption by iron hydroxides in estuaries. *Chemical Geology*, 1988, 67: 75 ~ 83
- 11 Caraco NF, Cole JJ, et al. Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Letters to Nature*, 1989, 341 (28): 316 ~ 318
- 12 Torrent J, Schwertmn U, et al. Fast and slow phosphorus sorption by goethite-rich natural materials. *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40 (1): 14 ~ 21
- 13 Ingall E, Jahnke R. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (11): 2571 ~ 2575
- 14 何振立, 袁可能等. 有机阴离子对磷酸盐吸附的影响. *土壤学报*, 1990, 27 (4): 377 ~ 384
- 15 D'Angelo EM, Reddy KR. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic lake water: II. Role of inorganic electron acceptors in nutrient release. *J. Environ. Qual.*, 1994, 23: 937 ~ 943
- 16 Kamiya H, Ishitobi Y, et al. Effluxes of dissolved organic phosphorus (DOP) and phosphate from the sediment to the overlying water at high temperature and low dissolved oxygen concentration conditions in an eutrophic brackish lake. *Japanese Journal of Limnology*, 2001, 62 (1): 11 ~ 21
- 17 Henning SJ, Frede OA. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphorus release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. *Limnology Oceanography*, 1992, 37 (3): 557 ~ 589
- 18 Gachter R, Meyer J, et al. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. *Limnol Oceanogr*, 1988, 33 (6): 1542 ~ 1558
- 19 刘玉生, 皱兰等. 光照、温度和藻类对底泥释放磷的影响. *环境科学研究*, 1992, 5 (2): 41 ~ 44
- 20 隋少峰, 罗启芳. 武汉东湖底泥释磷特点. *环境科学*, 2001, 22 (1): 102 ~ 105
- 21 刘凡, 介晓磊. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点. *土壤学报*, 1997, 34 (4): 367 ~ 374
- 22 Holdren GC, David EA. Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14 (1): 79 ~ 87
- 23 Sondergaard M, Kristensen P, et al. Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind-exposed Lake Arreso Denmark. *Hydrobiologia*, 1992, 228 (1): 91 ~ 99
- 24 Gonsiorczyk T, Casper P, et al. Variations of phosphorus release from sediments in stratified lakes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1997, 99(1-4): 427 ~ 434
- 25 Istvanovics V. Seasonal variation of phosphorus release from the sediments of shallow lake balaton(hungary). *Water Research*, 1988, 22 (12): 1473 ~ 1481
- 26 Reddy KR, Fisher MM, et al. Resuspension and diffusive flux of nitrogen and phosphorus in a hypereutrophic lake. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25: 363 ~ 371
- 27 Koop KW, Boynton FW, et al. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along a depth gradient in the Baltic Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 1990, 63: 65 ~ 77
- 28 Moore PA Jr, Reddy KR, et al. Phosphorus flux between sediment and overlying water in lake Okeechobee, Florida: spatial and temporal variations. *J. Environ. Qual.*, 1998, 27: 1428 ~ 1439
- 29 Kamp-Nielsen L. Mud-Water exchange of phosphorus and other ions in undisturbed sediments cores and factors affecting the exchange rates. *Arch. Hydrobiol.*, 1974, 73: 218 ~ 237
- 30 Gachter R, Meyer J, et al. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. *Limnol Oceanogr*, 1988, 33 (6): 1542 ~ 1558
- 31 Mortimer CH. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.*, 1941-1942, 29: 280 ~ 329
- 32 Golterman HL. Phosphate release from anoxic sediments or 'What did Mortimer really write? *Hydrobiologia*, 2001, 450 (1-3): 99 ~ 106
- 33 Thomas CY, Anthony GC, et al. A pilot-scale evaluation of alum treatments to reduce lake sediment phosphorus release. *J. Environ. Qual.*, 1988, 17: 673 ~ 676
- 34 Kleeberg A, Kohl J-G. Assessment of the long-term effectiveness of sediment dredging to reduce benthic phosphorus release in shallow Lake Mueggelsee (Germany). *Hydrobiologia*, 1999, 394 (1-3): 153 ~ 161

IDENTIFICATION OF ORIGIN OF LIMESTONE SOIL —CASE STUDY OF PROFILES IN CENTRAL AND NORTH GUIZHOU

LIU Xiu-ming WANG Shi-jie FENG Zhi-gang SUN Cheng-xing

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

Abstract Limestone soil is an important type of soil, covering about 17.5% of the total of the soils in Guizhou. According to definition of the Chinese Soil Taxonomy and genetic classification, limestone soil must be derived from weathered bedrock carbonate rock. However, it is hard to determine origin of limestone soils only on the basis of field observation, or the lithologic characters of carbonate rock in layer cited by the soil classification. So, origin of limestone soil has long been a controversial topic. In this paper, further exploration is made by taking four limestone soil profiles as example, which are developed over bedrocks of dolomitite and limestone and located in upland in the central, north Guizhou. The coherence of mineral, Ti/Al, Al/Zr, Ti/Zr, Nb/Ti, REE and particle-size characteristics implies that there are inherited relationship among the bedrock, insoluble residues of bedrock and soil layer. It can be concluded that limestone soils indeed originate from insoluble residues of bedrock carbonate rock.

Key words Origin of limestone soil, Insoluble residues, Carbonate rock, Guizhou

(上接第 15 页)

RESEARCH PROGRESS ON PHOSPHORUS RELEASE FROM LAKE SEDIMENTS

GAO Li YANG Hao ZHOU Jian-min

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008)

Abstract The sediments are the important reservoirs of mineral nutrients and sedimentary P can function as a main internal P source for the lakes. Part of the P in the sediments can be released to the sediment interstitial water by decomposing or dissolving in the form of phosphate. Subsequently, the phosphate in the interstitial water may be released to the overlying water by diffusion or re-suspension of surface sediments. The factors which affect P release from sediments and the release mechanisms are briefly summarized in this paper.

Key words Lake sediments, Release, Diffusion of interstitial water, Release mechanism