第三章　氧化还原体系及对沉积物-水界面的控制作用

湖底沉积物中及其界面附近，物质迁移转化的生物地球化学过程极其复杂，许多反应还受限于相关体系的控制，这其中，氧化还原体系是最为重要的控制体系。受氧在水体中的含量受溶解度及传质速率的限制，生物呼吸及一些化学物质的转化需要则消耗水体中的溶解氧，这两个过程将分别影响着水体中氧的供给和消耗。当沉积物界面氧供应不足时，许多还原过程将相继发生；反之，溶氧浓度增加时，沉积物界面多种氧化过程又相继出现。沉积物的这种变化特性直接影响其物理、化学及生物学性质，从而决定其生态功能。因此，沉积物的氧化还原反应是沉积物化学研究的中心问题。沉积物中存在多种氧化还原体系，这些体系在不同的氧化还原条件下决定着沉积物的性质，对沉积物界面的物质迁移转化等过程形成控制作用。

第一节 沉积物氧化还原反应基本理论及体系特征

一、基本理论

沉积物为固液两相的复合体，虽然其中固相部分是影响沉积物复合体的主要相，但系统的氧化还原状态和信息的表达主要是通过液相获得的，其相关反应的基本理论也是建立在液相甚至是理想溶液基础上的。因此描述沉积物的氧化还原反应的特征，必须依赖对沉积物中水体（如间隙水等）的液体性质的认识。

有电子得失的反应传统定义为氧化还原反应。反应中带可失电子的物质称为还原剂（又称还原物），获得电子的物质称为氧化剂（又称氧化物）。因此，还原性物质失去电子被氧化，生成具有氧化能力物质：

$$\mathrm{Red_1} \rightarrow \mathrm{Ox_1} + \mathrm{ne^-} \tag{3-1}$$

同时，氧化性物质得到电子后，生成具有还原能力的物质：

$$\mathrm{Ox_2} + \mathrm{ne^-} \rightarrow \mathrm{Red_2} \tag{3-2}$$

上述两个反应称为氧化还原的半反应，还原剂与氧化剂组成了一个氧化还原对。在自然界中，氧较其它氧化剂对电子具有高的亲和力，因此常优先被还原。不同氧化还原对得失电子的能力决定于其反应的自由能。后者可以通过反应标准自由能（$\triangle G^0$）计算获得。比如在氢离子得电子生成氢气的反应中：

$$\mathrm{H^+} + \mathrm{e^-} \rightarrow 1/2\mathrm{H_2(g)} \tag{3-3}$$

$\triangle G^0 = -RTlnK = 0$，该反应为零级反应，于是，

$$K = \frac{(H_2(g))^{\frac{1}{2}}}{(H^+)(e^-)} = 1 \tag{3-4}$$

不同氧化还原对的电子亲和，可通过其与氢-氢离子反应时的热力学关系及有关参数获得。如：

$$\mathrm{Ox} + \mathrm{ne^-} \rightarrow \mathrm{Red} \tag{3-5}$$

$$\frac{1}{2}n\mathrm{H_2(g)} \rightarrow n\mathrm{H^+} + n\,\mathrm{e^-} \tag{3-6}$$

合并（5）、（6）式得到：

$$Ox + \frac{1}{2}nH_2(g) \rightarrow Red + nH^+ \tag{3-7}$$

上述各反应的平衡常数分别设定为 K_1、K_2 和 K，于是得到

$$K = K_1K_2 = K_1 = \frac{(Red)}{(Ox)(e^-)^n} \tag{3-8}$$

$$(e^-) = \left[\frac{1}{K}\frac{(Red)}{(Ox)}\right]^{\frac{1}{n}} \tag{3-9}$$

方程式(9)两边取对数得到

$$pe = -\log(e^-) = \frac{1}{n}\left[\log K - \log\frac{(Red)}{(Ox)}\right] \tag{3-10}$$

pe 为电子活度的负对数，式中 $\frac{1}{n}\log K = pe^0$，于是

$$pe = pe^0 - \frac{1}{n}\log\frac{(Red)}{(Ox)} \tag{3-11}$$

经过整理以以下完整形式进行表达：

$$pe = \frac{1}{n}\log\frac{(Ox)}{(Red)} - \frac{\Delta G^0}{2.303nRT} \tag{3-12}$$

可见，当氧化还原对与氢-氢离子对反应时，电子势取决于氧化还原对的氧化态、还原态的数量及反应的标准自由能有关。

由反应平衡常数与自由能的关系（$\triangle G = -2.303RT\log K$）及式(12)可以得到

$$pe^0 = \frac{1}{n}\log K \tag{3-13}$$

通过氧化还原对与氢-氢离子对反应时的平衡常数，可求得标准条件下反应的标准电子活度。表 3-1 为沉积物中几组氧化还原对与氢-氢离子反应时的标准电子活度。根据该值可以比较不同氧化还原对的氧化性或还原性。

氧化还原电位一般表示获得电子的一种趋势。电位越正，氧化态物质对电子的亲和力越大，容易被还原。氧化还原电位表征通常以氢电极电位为参照的能斯特方程表示：

$$E_H = E^0_H - \frac{2.303RT}{nF}\log\frac{(Red)}{(Ox)} \tag{3-14}$$

E^0_H 为氧化还原对的标准电位。当氧化还原对的电子转移数 n=1，式(3-9)可以写成 $E_H = E^0_H - 0.059\log\frac{(Red)}{(Ox)}$。该式表明在纯体系中，氧化还原对的电位取决于其标准氧化还原电位，同时还与氧化还原对的氧化态与还原态之比值有关。表 3-2 列出了湖泊体系中常见的不同半反应的标准电位。

表 3-2 不同半反应的标准电位

半反应	E_H^0 (V)
$^3/_2N_2(g) + H^+ + e^- \rightarrow HN_3(aq)$	−3.09
$N_2(g) + 4H_2O + 2e^- \rightarrow 2NH_2OH(aq) + 2OH^-$	−3.04
$H_2(g) + 2e^- \rightarrow 2H^-$	−2.25
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	−1.19
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	−0.83
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	−0.44
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HOOCCOOH(aq)$	−0.43
$O_2(g) + H^+ + e^- \rightarrow HO_2\bullet(aq)$	−0.13
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH(aq)$	−0.11
$HCOOH(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCHO(aq) + H_2O$	−0.03
$Fe_3O_4(s) + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 3Fe(s) + 4H_2O$	+0.09
$HCHO(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3OH(aq)$	+0.13
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S(g)$	+0.14
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2(aq) + 2H_2O$	+0.17
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$SO_2(aq) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S(s) + 2H_2O$	+0.50
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.70
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$NO_3^-(aq) + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O$	+0.80
$MnO_2(s) + 4H^+ + e^- \rightarrow Mn^{3+} + 2H_2O$	+0.95
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$HO_2^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+1.51
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	+1.70
$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.78
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.08
$HMnO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	+2.09

一、控制体系

沉积物中存在一定数量有机物质，这些物质易分解释放电子，使氧化还原对中氧化性物质还原，生成还原性物质，氧化还原电位降低。相反，随着沉积物中氧气浓度的增加，氧化还原对中还原性物质被氧化，氧化还原电位升高。不同氧化还原对具有特定的 E_H^0(标准电位)，理论上对氧化还原电

位的控制，主要在 $E_H^0 \pm 0.059\log\frac{(\mathrm{Re}\,d)}{(Ox)}$ mv 之间。沉积物中不同氧化还原反应对电位的控制，可依据恒电位理论

$$R - ne^- \rightleftharpoons O \qquad (3\text{-}10)$$

R 表示氧化还原对的还原态，O 表示氧化还原对的氧化态。当惰性电极插入含有氧化还原对的溶液中并施加一可使氧化还原对中的还原态发生电极反应时，电子向电极转移，产生的电流，电流的大小可表示为：

$$i = nFAm_0(C_0^* - C_0) \qquad (3\text{-}11)$$

n 为被转移电子数；F 为法拉第常数；A 为电极表面积；m_0 表示氧化还原对的还原态的传质系数；C_0^*表示还原态在本体溶液中的浓度；C_0 表示还原态在电极表面上的浓度。

通过人为增加电极电位，电极表面的还原态被氧化的速率增加，直至电极表面还原态浓度降为零，此时由还原态被氧化的电流最大，即

$$i_l = nFAm_0 C_0^*$$

式中 i_l 表示还原态被氧化的极限电流，其大小与其在本体溶液中的浓度有关。将电极表面氧化还原对的氧化态和还原态浓度代入能斯特方程(式 19)得到

$$E = E_o^* + \frac{RT}{nF}\,\mathrm{In}\,\frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF}\,\mathrm{In}\,\frac{(i_l - i)}{i} \qquad (3\text{-}15)$$

当 $i = i_l/2$，式(3-12)变为

$$E = E_o^* + \frac{RT}{nF}\,\mathrm{In}\,\frac{m_R}{m_O} \qquad (3\text{-}16)$$

该方程表示测定的氧化还原对的峰电位。由于不同物质的传质系数相近，可近似地认为上式第二项为零。即测定的峰电位近似于氧化还原对的标准电位。根据电流范围可以确定氧化还原对对氧化还原电位的控制范围。

图 3-1 为 Fe^{3+}/Fe^{2+}和 Mn^{2+}/MnO_2 的伏安曲线。由图可以看，不同氧化还原对对氧化还原电位的控制能力不同。利用这张图可以理解沉积物中 MnO_2 可以维持沉积物氧化还原电位较高，但范围较窄；Fe^{3+}/Fe^{2+}在较低氧化还原电位条件控制沉积物的电位，但控制范围较宽。与 Ag-AgCl 比较，在 pH 为 7 时，Mn^{2+}/MnO_2 对氧化还原电位的缓冲区间在 0.50-0.59mV 范围；而在 pH 为 5 时，Fe^{3+}/Fe^{2+} 对氧化还原电位的缓冲区间在 0.31-0.49mV 区间。在实际的氧化还原电位测定过程中由于铂电极不可能是真正意义上的惰性电极，得到的缓冲区间比这个值小。

沉积物环境中，还有许多类似的氧化还原电位控制体系。如在强还原条件下，硫体系是重要的控制体系。由于一些氧化还原电位控制体系的标准电位非常接近，在实际中，可能出现几个体系同时控制沉积物的氧化还原电位，正是由于这一现象往往使得沉积物，特别是近界面沉积物的氧化还原体系极其复杂。表 3-3 为沉积物氧化还原电位变化区间与控制体系的关系。

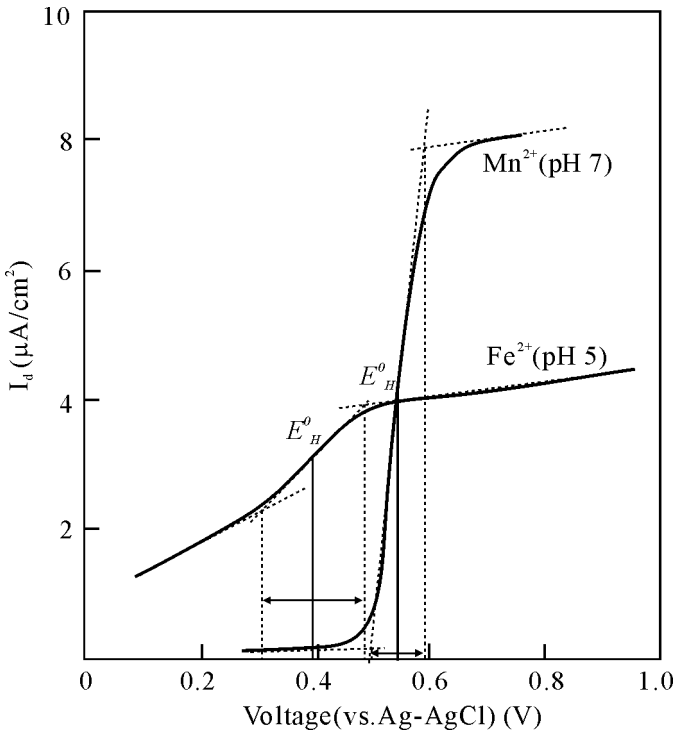

图 3-1 Fe^{3+}/Fe^{2+}和 Mn^{2+}/MnO_2 的伏安曲线

表 3-3 沉积物氧化还原状态区分

氧化还原状态	Eh 范围（mV）	主要氧化还原反应
氧化条件	>400	氧占主导，电对以氧化态为主
弱还原条件	400~200	O_2， NO_3^- 和 Mn^{4+}被还原
中度还原条件	200 ~-100	Fe^{3+}被还原，有机还原性物质出现
强还原条件	< -100	SO_4^{2-}，CO_2 和 H^+被还原

三、体系多样性

氧化还原体系是沉积物中一切给出电子的物质（还原剂）和相应的接受电子的物质（氧化剂）的总称。可分为无机和有机体系两大类，前者包括氧、铁、锰、氮等诸体系，后者是一类组分复杂和化学活性不同的有机化合。它们的数量是氧化还原过程的容量因素，其形态及氧化态和还原态的相对比例决定着强度因素。

沉积物中的氧主要来自大气向水体扩散的溶解氧、水生植物根系分泌以及水体中漂浮植物（包括菌类）的光合制氧等。在大气中，其扩散速率为 2.05×10^{-3} $dm^2\ s^{-1}$，而在水中，则降低至 2.26×10^{-7} $dm^2\ s^{-1}$。因此，当沉积物存在一定量的还原性物质时，使得沉积物在单位面积上的耗氧速率（SOD）超过氧在水中的扩散速率时，沉积物的缺氧就必然发生。由于大多数还原性物质是来自就近沉降的沉积物，因此，表层沉积物是沉积物缺氧最易发生的层位。在氧占主导、电对以氧化态为主的氧体系与氧化还原电位关系可用 $Eh = 0.82 + 0.0151\log[O_2]$来表述。

氮在沉积物中的主要有 NH_4^+、N_2、NO、N_2O、NO_2 和 NO_3^-等氮价态从-3~+5 间不同的 6 个形态。由于各形态氮在沉积物中的含量不同，在不同条件下可组成相应的氧化还原对。主要氮形态之

间的关系如图 3-2。

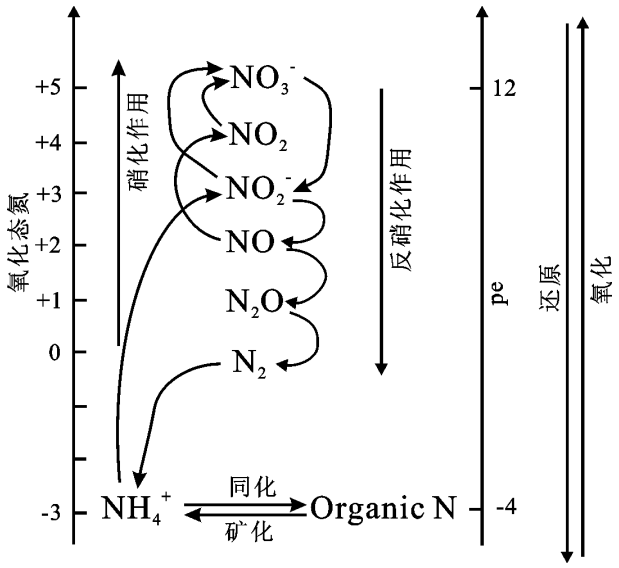

图 3-2 沉积物中的氮形态及相互转化条件

沉积物中的锰体系含量仅为氧化铁含量的十分之一以下。主要以 Mn^{2+}、Mn（Ⅲ）与 Mn（Ⅳ）形态存在。由于不同价态锰之间发生同晶置换，导致一系列锰氧化物及其水合物的存在。因此，尽管沉积物中锰含量较低，但可能存在的氧化锰矿物的类型远比氧化铁多。氧化锰是沉积物中最易受环境影响的一类氧化物矿物，其活性高于氧化铁，即在同样 pH-Eh 条件下，锰也易形成为水溶态。例如在 pH 为 7.0 和 Eh 为 400mV 时，水溶性锰可超过 100mg/升。主要变化过程为在沉积物有机质参与下氧化锰被还原，使部分锰形成水溶性锰，其后又经（生物的和非生物的）氧化作用而沉淀。

沉积物中的铁体系中的形态大多以铁氧化物及水合物的形式存在。主要矿物有磁铁矿、蓝铁矿、菱铁矿、赤铁矿等。三价铁与二价铁组成的氧化还原对可由下图 3-3 中铁的地球化学过程推断。

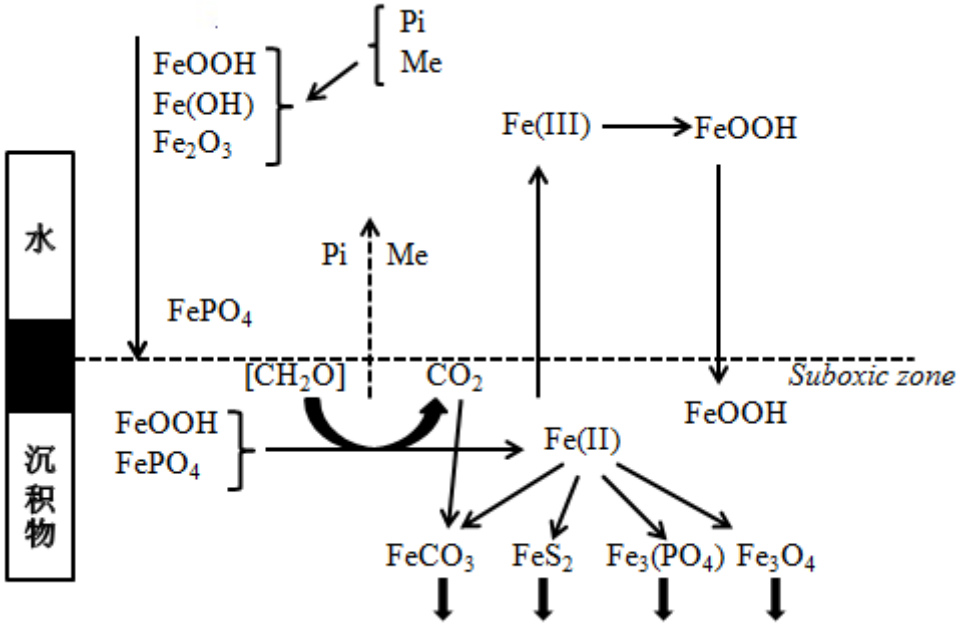

图 3-3 沉积中的铁的地球化学过程

沉积物中有机还原体系较无机体系复杂得多，以碳水化合物和含氮、硫有机物质嫌气分解产物、微生物细胞及其代谢产物为主。有机还原性物质的还原性通常强弱取决于有机物料的有机还原性物质的组成。有机还原性物质还具有较强的络合能力。其氧化还原反应通常为不可逆反应，在自然条件一般不稳定，易与氧化物质反应。尽管有机物料的来源不同，但有一些有机还原性物质的标准电位却可相同。图 3-4 为几种水生植物死亡产生的有机还原性物质的伏安图谱，由图可见，有机还原性物质的还原性较无机体系（图 3-1）的还原态强。有机物料来源不同。产生的有机还原性物质的组成不同。就 *M. flos-aquae* （蓝藻）而言，死亡分解产生的有机还原性物质达 6 种，最具还原性的有机物质的标准电位为-0.28mV(vs. Ag-AgCl)，远低于无机体系的还原态。大多数有机还原性物质的标准电位<0.25 mV(vs. Ag-AgCl)，表现出较强的还原能力。因此，当铁体系的有效氧化态被消耗时，沉积物氧化还原电位主要为该类物质控制。

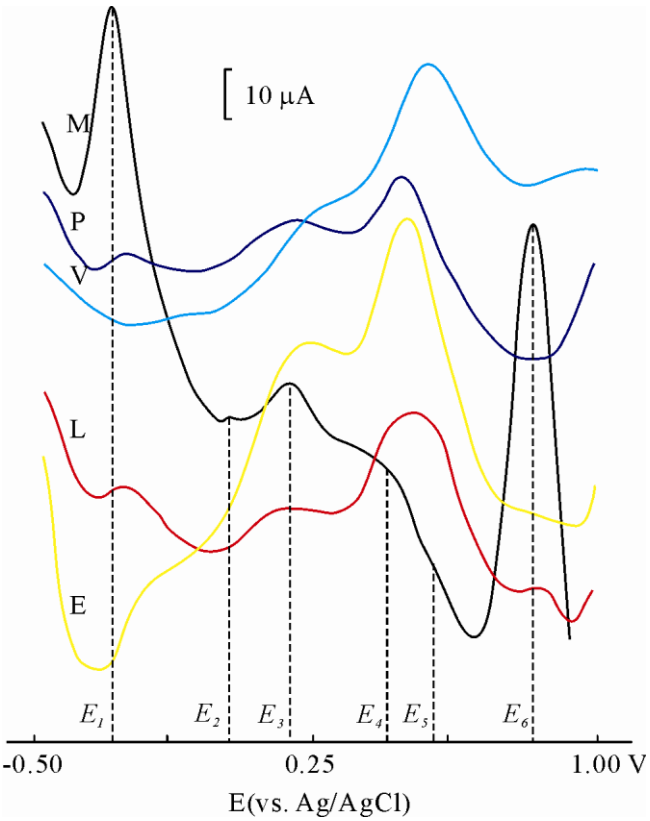

图 3-4 沉积物中不同有机还原性物质（植物残体）的伏安曲线

M, P, V, L 和 E 分别表示 *M. flos-aquae*（水华鱼腥藻）, *P. crispus*（菹草）, *V. natans*（苦草）, *L. trisulca*（品萍） 和 *E. crassipes*（凤眼莲） 的残体。

四、生化过程偶联

沉积物中氧体系、氮体系及硫体系的化学过程主要在微生物参与下完成已被人们认识，但就沉积物氧化还原反应的中心化学—铁体系还原，过去一直存在争议。早期研究表明，微生物在有机质代谢过程中可以酶促还原Fe(III)，但地球化学和微生物学领域的权威通常认为，沉积物中Fe(III)还原主要是非生物还原过程。这种结论是基于以下三点：①某些条件下有些有机物质可以还原Fe(III)氧化物；②Fe(III)氧化物还原是可逆的，可用Eh和pH的函数精确模拟；③没有发现能有效偶联有机物质氧化与Fe(III)还原的有机体。因此，在相当一段时间内，铁氧化物化学还原的观点占主导。

近年来，随着偶联有机物质氧化与Fe(III)还原微生物（铁还原性微生物）的发现。生物还原被认为是铁氧化物地球化学的重要过程。该过程中，铁还原微生物以Fe(III)氧化物为电子受体，氧化沉积

物中的有机物质获得能量，维持自身的生命活动。因此，铁氧化物的生物还原是一个主动过程。这一过程不仅具有重要的生态学意义，同时也表现出潜在的环境学意义。如铁还原性微生物可以利用氧化物为电子受体，将难降解的有机污染物氧化成二氧化碳；另外，铁还原性微生物也可以利于一些高价重金属离子为电子受体，将其还原，改变其毒性等。

最先发现的铁还原细菌是金属还原地杆菌*Geobacter metallireducens*。自上世纪80年代后期，多种以Fe(III)为末端电子受体的细菌被分离和鉴定，其中包括与多种底物氧化相偶联的Fe(III)还原细菌，例如与短链脂肪酸氧化相偶联的Fe(III)还原菌、与H_2氧化相偶联的Fe(III)还原菌和硫氧化-Fe(III)还原细菌等。这些铁还原细菌主要从沉积物（包括地表以下）中分离获得。

铁体系还原与生物偶联途径主要有：

1. 铁还原细菌与氧化物的直接接触。　电子在介质中的直接传递距离实际很有限，在沉积物中当微生物要将有机物质代谢释放出的电子传递到铁氧化物表面时，微生物的细胞膜必须紧贴铁氧化物，只有这样电子才有可能被铁氧化物接受（如图3-5）。

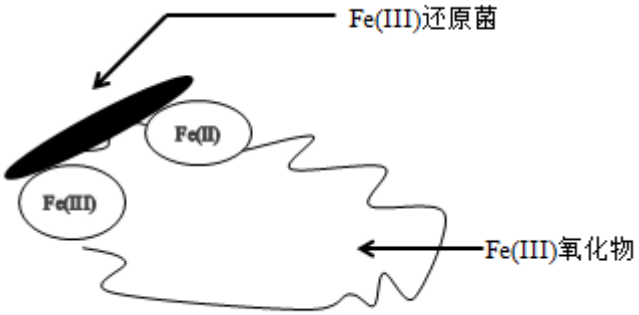

图 3-5 直接接触条件下铁还原细菌还原铁氧化物的模型

2.铁还原细菌溶解铁氧化物。　以这种方式氧化有机物质的铁还原性微生物有一种特异功能，可以解决电子传递需要微生物体与铁氧化物接触的问题。微生物通过代谢生产一些对Fe(III)具有较强络合能力的有机物质，并释放到溶液中。这些有机物质被铁氧化物吸附后，促进铁氧化物溶解，并沿着电化学梯度方面扩散到微生物细胞膜表面，接受来自有机物质降解释放的电子（图3-6）。因此，加入Fe(III)络合剂可显著地提高电子的传递效率，相应地有机物质的氧化效率也大有提高。

3.电子梭（electron shuttle）物质协助电子传递。　沉积物中有些微生物可充分利用一些电化学反应可逆性极强的有机物质作为电子梭。铁还原微生物将氧化有机物质释放出的电子转移到氧化态的电子梭中，电子梭得到电子后被还原，并通过扩散作用到达铁氧化物表面，失去电子，使铁氧化物还原，自身则被氧化。电子梭如此反复地穿行在微生物与铁氧化物之间，使有机物质氧化释放的电子源源不断地传递到铁氧化物（图3-7）。当前已发现的电子梭物质主要有腐殖质、1，4苯醌（1,4-benzoquinone）、亚甲基蓝(methylene blue)、甲基紫精(methyl viologen)和anthraquinone-2,6-disulfonate等。判断一种物质是否具备传递电子能力的标准是：首先，该物质的氧化态具有较高的氧化还原电位。这样它极易接受来自微生物传出的电子；其次，该物质的还原态具有较强的还原性，当遇到铁氧化物时，能够将电子传递出去；第三，该物质应该对铁氧化物、微生物具有弱的亲和力，这样才能保证长时间内电子传递的有效性。

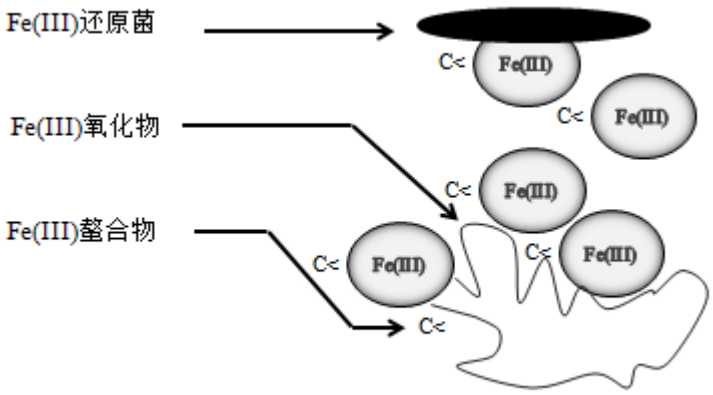

图 3-6　Fe(Ⅲ)螯合剂存在条件下铁还原细菌还原铁矿物的模型

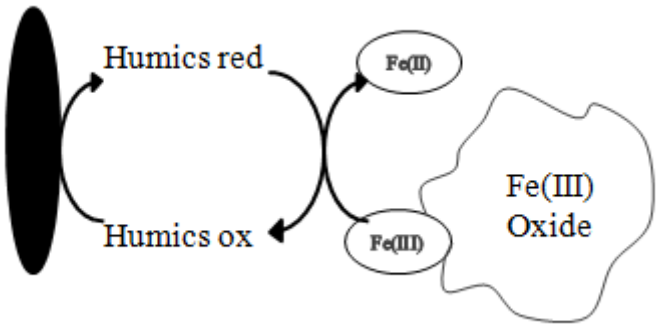

图 3-7 电子梭存在条件时铁氧化物生物还原（以腐殖质为例）的模型

4. 电子通过微生物鞭毛传递　一般认为微生物鞭毛的功能主要是有利于细菌运动，具备抗原性，起粘附作用等。但有一些铁还原细菌的鞭毛是为电子传递而生。Lovley et al. 指出*Geobacter sulfurreducens*的鞭毛可充当生物微电线在细胞表面和铁氧化物之间传递电子（如图3-8所示，箭头表明了鞭毛的位置）。失去鞭毛的*Geobacter sulfurreducens*突变株能与结晶态铁接触，但是不发生铁还原，生物量随时间延长而下降。若延胡索酸盐作为电子受体，突变株可以生长。这一结果肯定了鞭毛在电子传递中的作用。使用原子力显微镜研究被固定的细胞鞭毛，发现鞭毛由一种未知的平整的球状蛋白组成。在尖端施加电压时，鞭毛上有强烈的电流响应，施加正电压产生正电流，而施加负电压产生负电流。去除鞭毛蛋白后不产生电流响应。对其它细菌（*Shewanella oneidensis* 或非金属还原性*Pseudomonas aeruginosa*）的鞭毛做类似实验，并没有发现相似的现象。可见，并非所有微生物的鞭毛具备电子传递功能。就氮体系与硫体系的氧化还原过程，生物过程也起着极为重要的作用。

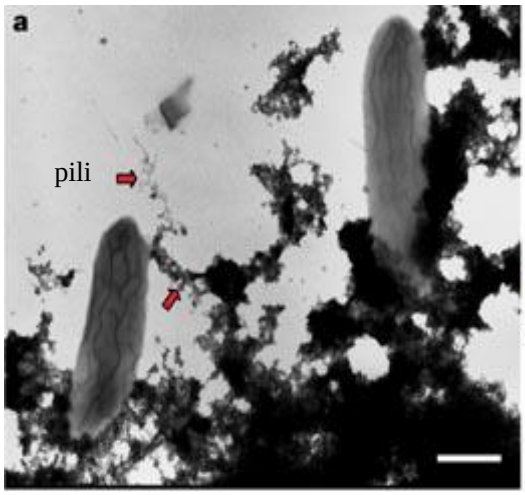

图3-8 利用鞭毛传递电子的铁还原细菌（*Geobacter sulfurreducens*）

五、电位与酸度偶联

沉积物中的氧化还原反应总伴随着质子的参与。沉积物的酸碱度主要通过改变氧化还原对的形态而影响决定氧化还原电位。反之，氧化还原电位的变化也可以在 pH 变化中得到体现。因此，沉积物氧化还原电位与酸度存在内在的联系。在反应：

$$Ox + ne^- + mH^+ \Leftrightarrow Red \qquad (3\text{-}17)$$

在 25℃时，氧化还原电位与 pH 的关系被推导

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{n}\log\frac{(Ox)}{(\mathrm{Re}\,d)} - 0.059\frac{m}{n}\mathrm{pH} \qquad (3\text{-}18)$$

如果反应过程中被转移的电子数与参加反应的质子数的比例为 1，那么单位 pH 变化引起氧化还原电位的变化为 59mV。在实际中，由于获得的氧化还原电位是混合电位及沉积物的缓冲，这一关系有可能被观察到。图 3-9 为滇池沉积物在氧化还原电位升高过程中 pH 的变化。可以看出，升高沉积物的氧化还原电位可导致 pH 下降；反之，随着 pH 升高，氧化还原电位下降。当氧化还原电位升高到约 200mV 后，进一步升高沉积物的氧化还原电位，pH 不降反升。主要原因是在二价铁被氧化后，沉积物的氧化还原缓冲体系主要由锰氧化物和氮体系控制，但这两者在沉积物中的含量较少，被氧化产生的质子不足以维持沉积物 pH 下降。相反，二价铁氧化产生的质子被沉积物中碳酸根等消耗。

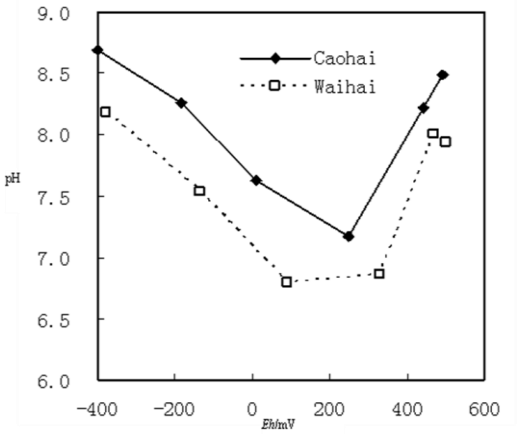

图 3-9 滇池沉积物氧化还原电位与 pH 的关系

第二节 缺氧驱动下沉积物敏感元素体系还原过程

沉积物界面是水体中最为活跃的区域。随着有机物质在沉积物界面的降解，氧被逐渐消耗，这样其它氧化体系则相继被还原，界面沉积物的性质也将被改变，通过沉积物-水界面的物质循环过程

必将受到影响。不同氧化体系在沉积物界面还原过程主要取决于沉积物系统的自身性质，到底何种微生物参与将取决于沉积物氧化体系的主导元素物质。

一、氧体系

沉积物界面的氧主要来自上覆水，即当水体溶解氧不完全饱和时，氧在湖-气界面通过分子扩散作用向水体溶入。但一些水质较好，透明度较高的湖泊，沉积物界面也附生着一定量具有光合作用的微生物和藻类，光合作用是该类湖泊沉积物界面氧的重要来源。由于在沉积物介质中的扩散速率较慢，氧实际主要富集在沉积物上部一狭窄薄层 (0－6mm)内（图 3-10）。在该区域内，随着沉积物深度的增加，氧的扩散速率迅速下降，主要消耗过程是生物呼吸和化学还原。

在表层沉积物中，生活着大量的微生物和底栖动物等，它们的生命活动需要耗氧。在同一层沉积物中，还存在一定量的还原产物，如 S^{2-}、Fe^{2+}、Mn^{2+}等，该类物质也要消耗部分氧。因此，当氧供应受阻时，表层沉积物中氧浓度会迅速下降。上述沉积物界面氧的主要化学过程可以用图 3-11 的电化学过程来描述。当沉积物界面氧化还原电位较高（>1.0mV）时，沉积物界面中的氧化还原体系的氧化态占主导，氧的消耗量小，同时光合微生物则利用沉积物界面富集的营养物质，进行生命活动，将水氧化，生成 O_2，此时，沉积物界面氧浓度升高；当光合作用降低时，氧供应受阻，由于生物呼吸的消耗，上覆水中氧扩散仍不能满足好氧生物对氧的需求，生命活动受抑制。作为替代的将是一些嫌气生物，并产生大量还原性的物质。此时，有限的氧将从还原性物质那里得到电子，还原成 H_2O。此后若有机物质丰富，其降解释放的电子可使水中氢还原，产生氢气。

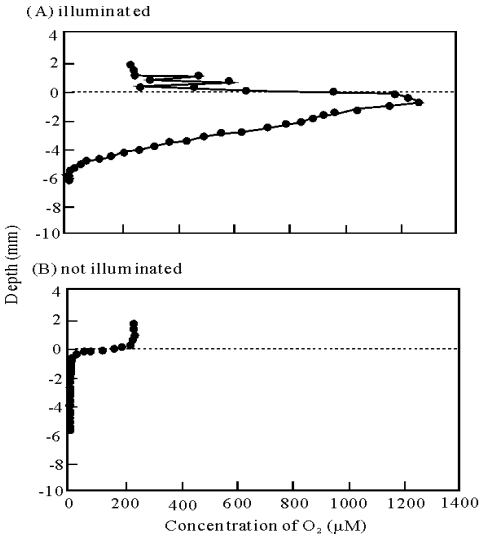

图 3-10 沉积物界面含氧层分布

二、硝酸盐体系

硝酸盐对沉积物氧化还原电位的控制一般可维持在>200 mV 的范围。硝酸盐在沉积物中含量较低，特别是在富营养化时间较长，有机碳含量较高的沉积物更是如此。硝酸盐对电位的控制常与高价锰氧化物一道，共同维持沉积物的氧化还原电位在一个较弱的水平。沉积物界面中硝酸盐主要来源于硝化作用。有机氮和铵离子在硝化细菌的参与下被氧化成硝酸盐。当氧含量较高时，硝化细菌将利用氧为电子受体，氧化沉积物中的铵离子，生成硝酸盐。由于氧在沉积物中主要分布在表层，且硝化作用需要氧的参与，所以硝酸根也主要分布在沉积物的表层（(0－3mm)），表现出明显的界面特征（如图 3-12）。在上覆水中，硝酸盐的浓度较高，一般可达 1.5mg/L。而在富营养化水体，则硝酸盐的浓度远低于该值。硝酸在表层沉积物中的含量分布与沉积物的生物-化学性质有关系。当表层沉积物附生一定量的光合微生物时，光合作用能明显提高沉积物中的氧，相应地硝化作用被促进，表层沉积物中硝酸盐的含量较高。相反，表层沉积物中的硝酸盐多因反硝化作用被消耗，得不到补充而降低。

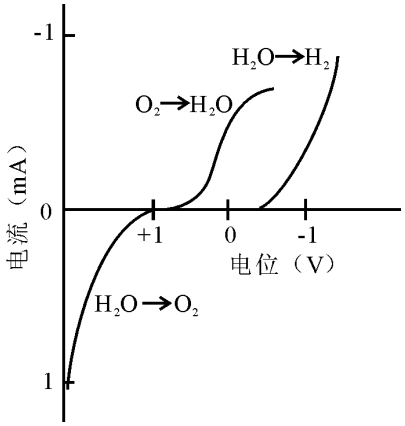

图 3-11 沉积物界面氧行为与电位的关系

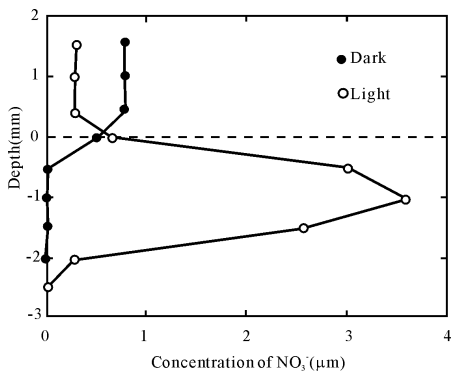

图 2-12　NO_3^-在沉积物界面的含量分布

尽管硝酸根对电子的亲和力较高，但在自条件下，其还原过程主要在微生物参与下进行。硝酸盐在沉积物中主要还原路径为 $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2\uparrow$。最终的还原产物为氮气。因此，沉积物界面中硝酸盐的还原过程是一个脱氮过程。该过程对于富营养化湖泊而言，尤为重要，是进入湖泊氮迁出水体的重要途径之一。然而，由于该过程主要发生在沉积物表层的好气界面与厌气界面的交汇处，且好气界面中的硝酸盐含量受氧供应的影响，进入水体的氮由该途径迁出的效率往往较低。

图 3-13 为滇池表层沉积物中的还原过程。沉积物中的铵态氮在硝化细菌作用下被氧化成硝酸盐。随着反应时间的增加，铵态氮迅速地下降。相应硝态氮的浓度增加。与此同时，硝态氮的还原开始发生，但反应速率较硝化作用慢。随着时间的增加，硝酸盐的浓度开始升高，以至达到最大值。以后则随着时间的增加而迅速下降。反硝化作用的强度从获得的数据看，似乎要较硝化作用低。但从脱氮过程来看，该过程应该与硝化过程同步。主要原因亚硝酸盐是硝酸盐还原的中间产物，在沉积物中的浓度还与其下一级反应（氧化氮生成）速率有关。该结果进一步说明硝酸盐在表层沉积物中具有极强的氧化性，很容易通过反硝化作用被还原。

三、锰体系

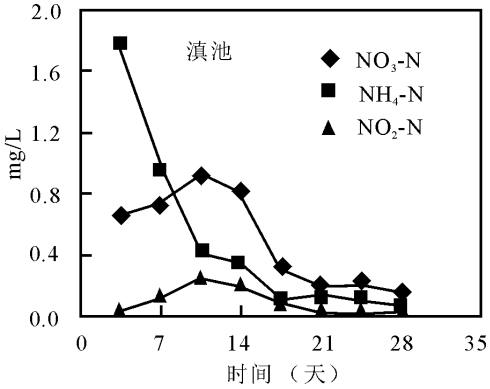

图 3-13 滇池沉积物界面几种形态的变化

沉积物中的锰可以区分为水溶性锰、交换态锰、易还原锰和难还原锰。易还原锰主要以氧化物的形式存在。氧化锰具有较强的氧化能力，其还原产物以二价锰为主。因二价锰在沉积物中不易被氧化，既使在氧化还原电位较高的沉积物中仍可以有部分锰以二价的形式存在。在有机质含量较高的沉积物，部分二价锰可以络合态的形式存在，抗氧化性更强。氧化性锰的主要还原路径如图 3-14：首先四价锰氧化物将二价锰吸附在表面，通过反歧化反应，生成三价锰；三价锰再利用来自有机质和亚硝酸盐等中的电子，被还原成二价锰。由于沉积物中存在大量的二价锰，且二价锰与四价锰作用生成的三价锰具有极强的氧化性，一般来说，湖泊沉积物中锰氧化还原电位的控制作用应该较小。再者，二价锰向四价锰转化要求以氧化性更强的自由基为电子受体，因此，在沉积物条件下还原成四价锰的比例不会太高。

锰体系的还原也具有界面特征，即主要发生在沉积物与上覆水交汇的沉积物微小区域。原因是易还原性氧化锰存在需要较高的氧化还原电位。当氧化还原电位过低时，易还原性氧化锰将从有机质、亚硝酸盐和亚铁等获得电子被还原，因此易还原性氧化锰不能长时间存在于氧化还原电位较低的环境中。在沉积物界面，从上覆水体扩散的氧一方面可氧化一些还原性物质，切断诱导易还原锰还原的电子源，利于易还原锰存在；另一方面可将三价锰氧化成四价，利于易还原锰的形成。

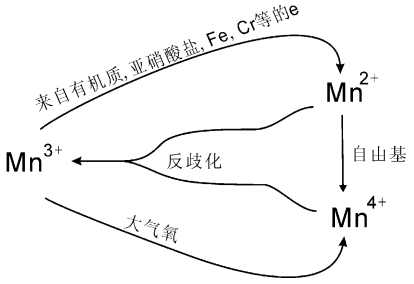

图 3-14 沉积物界面锰的主要地球化过程

基于这些因素，沉积物界面锰体系控制的氧化还原过程影响可以忽略。这一推断可以从滇池、巢湖和太湖沉积物易还原锰的形成过程得到证实（图 3-15）。易还原锰在还原条件下（氧化的起始阶

段）在表层沉积物的含量较低，约为 2.2-7.2mg/kg，在溶液中就更少，远低于 1.0×10^{-5}M（高于此值时对氧化还原电位将会有贡献）。湖泊沉积物类型不同，还原条件下易还原锰的数值也不同。不难发现巢湖最高，太湖次之，滇池最低，这与沉积物的污染性质的差异有关。滇池沉积物主要源于流域富含锰的土壤，易还原锰应比其它两湖泊高，不过滇池沉积物中有机质的含量也较其它两湖泊高。根据锰的循环过程分析，这些有机质有利于易还原锰还原，剩余的易还原性锰则少。

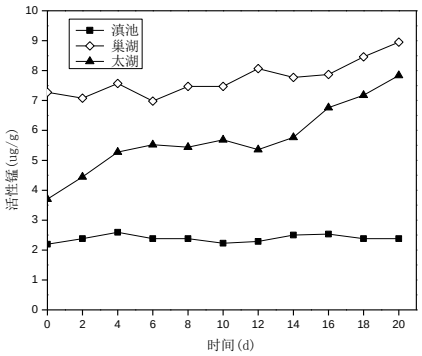

图 3-15 界面持续氧化中活性锰变化

对太湖、滇池和巢湖研究，随着表层沉积物氧化，易还原锰含量变化也因沉积物的类型不同而不同（表 3-4）。由于氧化还原体系的组成、形态及含量的不同，沉积物氧化还原状况各异。就富营养化湖泊而言，初级生产力的提高，大量有机碳的赋存，湖泊沉积物的氧化还原电位下降，以趋于相对稳定，并表现出各自特征。在整个氧化过程中，滇池易还原锰含量最稳定，不受氧化的影响；巢湖则在氧化较长时间后，易还原锰含量才略有增加；太湖中的易还原锰的变化趋势则明显不同于滇池和巢湖，从一开始就一直上升。不同沉积物中易还原锰的变化差异仍可用沉积物污染程度解释。由于沉积物缺氧，大量还原性物质产生。当沉积物氧化时，这些还原性物质较二价锰容易被氧化，相应地，易还原锰的形成受抑制。另一个可能原因是易还原锰在形成过程中，参与了有还原性物质的氧化。尽管易还原锰可在氧化过程中形成，但生成的易还原锰又通过反歧化生成三价锰，催化还原性物质的氧化而被消耗。对沉积物活性锰变化过程分析说明，巢湖、滇池表层沉积物中还原性物质的含量较太湖要高。

表 3-3 三湖泊主要氧化物质的再生容量

氧化时间（天）	滇池			太湖			巢湖		
	Mn(IV) μeq/g DW	Fe(III) meq/g DW	SO_4^{2-} meq/g DW	Mn(IV) μeq/g DW	Fe(III) meq/g DW	SO_4^{2-} μeq/g DW	Mn(IV) meq/g DW	Fe(III) meq/g DW	SO_4^{2-} μeq/g DW
2	3.8	0.16	0.17	14. 7	0.14	0.6	0.18	0.17	8.9
6	6.0	0.24	0.36	48.1	0.21	1.3	0.18	0.18	21.5
10	0.9	0.26	0.40	51.2	0.27	7.6	0.20	0.21	24.4
14	5.8	0.27	0.42	68.3	0.28	7.6	0.21	0.21	25.4
18	5.4	0.26	0.43	115.2	0.28	18.1	0.22	0.22	35.8

四、铁体系

铁氧化物的还原主要发生在沉积物-水界面的现象通过简单实验就可证实。将铁还原细菌接入无定形 $Fe(OH)_3$ 悬液，混合均匀，静置培养可以发现，在铁氧化物—水界面出现黑色物质（Fe_3O_4）。随着培养时间的增加，黑色物质的数量不断增加（图 3-16）。由于铁还原细菌生长需要营养物质，同时代谢活动会产生一些物质，因此铁氧化物还原过程可能与铁还原细菌有关。无定形$\{Fe(OH)_3\}_x$ 带有部分正电荷且表面积较大，铁还原细菌与无定形 $Fe(OH)_3$ 作用时，大部分被$\{Fe(OH)_3\}_x$ 吸附沉淀，使上覆水无定形$\{Fe(OH)_3\}_x$ 较少，铁还原细菌的生命活动受抑制。因此，铁还原细菌在沉积物-水界面垂向分布不均一，受$\{Fe(OH)_3\}_x$ 胶体在水相和沉积物表层分布位置的影响，铁还原细菌在上覆水中少，在底层的多。从生成的 Fe_3O_4 区域来看，活性较高的铁还原细菌主要分布在沉积物—水界面上。由于 $Fe(OH)_3$ 对一些营养物质具有较强的吸附能力（如磷、微量元素等），当界面形成后，营养物质的活度分布将不可能均一。由于沉积物间隙水中营养物质的有效性相对低，上覆水中营养物质

的有效性则较高，处于沉积物—水界面的营养物质有效性则介于两者之间。当界面上的营养物质被消耗后，上清液中的营养物质则将沿电化学梯度下降方向迁移，使界面中的营养物质得到及时补充。因此，从营养物质与铁还原细菌的分布来看，沉积物—水界面是有利于铁还原细菌生长的场所。虽然铁还原细菌的代谢产物可能抑制其自身的生命活动，但这种状态可能是短暂的，因为湖泊水体的流动作用，使得界面上的产物向上清液迁移，减少了对细菌的抑制作用。

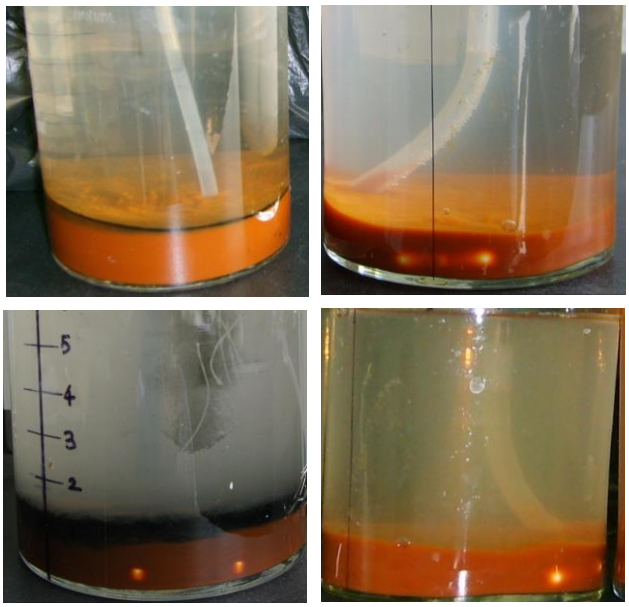

图 3-16 铁氧化物还原的界面特征观察

由于高价铁氧化物的还原需要铁还原细菌的参与，影响铁还原细菌生长的因素都可能影响高价铁氧化物的还原效率与程度。虽然沉积物中的 pH、温度甚至氮磷供给效率等也会给铁氧化物还原一定的影响，但这种影响并不是是主要的。图 3-17 反映的是铁还原细菌催化铁氧化物还原动力学过程。铁还原细菌为化能细菌，其生命过程所需要的能量主要来源沉积物中有机碳。铁还原细菌以铁氧化物为电子受体，将有机碳还原并获得能量。因此，沉积物中有机碳的性质在很大程度上决定是铁氧化物还原效率的主要因素。当简单有机分子乙酸为电子供体时，铁氧化物在相当一段时间内不被还原。既使被还原，还原速率也很低。当还原接近平衡时，铁氧化物的被还原率约 16%；当电子供体为天然有机碳时，铁氧化物还原的速率明显增高。反应达到平衡时，被还原率可达到 50-70%之间。有机碳的类型不同，铁氧化物的还原效率也不一样。由图 3-17 可以看出，L. trisulca（浮萍）提供电子用于还原的效率要高于 M. flos-aquae (蓝藻) 和 V. natans (苦草)。当天然有机碳为电子供体时，铁氧化物也可以进行纯化学还原，但其效率低，有机碳源的性质也明显地决定着还原效率。在沉积物界面环境中，铁氧化物以生物还原为主。

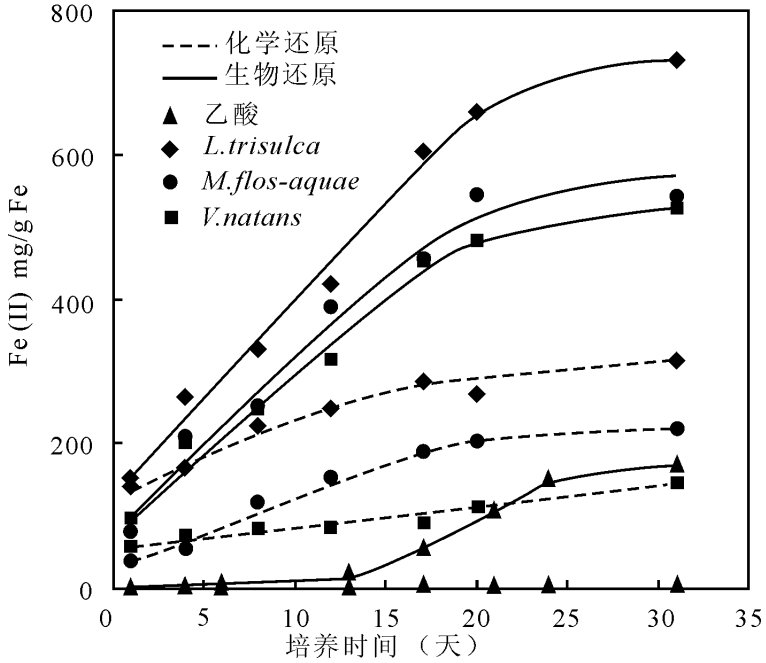

图 3-17 铁氧化物生物还原的动力学

铁体系的有效氧化容量是决定湖泊沉积物氧化还原体系下从弱还原向强还原过渡的重要指标。当氧体系、锰体系及硝酸盐体系被消耗后或几近消耗时，沉积物氧化还原条件则进入到由铁体系控制阶段。在该阶段，沉积物的一系列性质仍能稳定在水生态系统的弹性范围。因此，铁体系的有效氧化容量是决定生态系统弹性大小的重要因素。图 3-18 为氧化条件下中国三大湖泊沉积物中二价铁的变化。由图可以看出，滇池、太湖沉积物中已存在大量的二价铁，表明铁体系的氧化容量已大为降低；巢湖沉积物中二价铁的含量相对较少，但不能说明其仍有较大的氧化容量，因为总铁量较其它两湖泊者低。随着表层沉积物氧化，二价铁也随之下降，说明铁体系的氧化容量增高。经计算，沉积物条件下（3-18），滇池沉积物铁体系可增加的氧化容量为 3.2mgFe/kg 干物质。太湖者约为 4.5mgFe/kg 干物质。巢湖则为 4.0 mgFe/kg 干物质。表明太湖和巢湖现阶段下，沉积物铁体系控制的氧化还原条件较滇池的弹性变化大。

五、硫体系

硫体系中硫在沉积物中的还原也主要在微生物的参与下进行。当铁体系中的有效高价铁被还原后，沉积物中的硫酸盐将作为电子受体氧化有机碳，其最终产物为硫离子（S^{2-}）。硫离子可与多数金属作用形成沉积,因此，当硫体系承担对沉积物氧化还原条件维持作用时，不断输入的外源硫酸盐，会在沉积物中还原成硫并赋存于沉积物中，由于 S^{2-}过度地积累会产生 H_2S（g），因而会影响沉积物的生态功能。所以，沉积物的富硫过程也就是硫酸盐的还原过程。

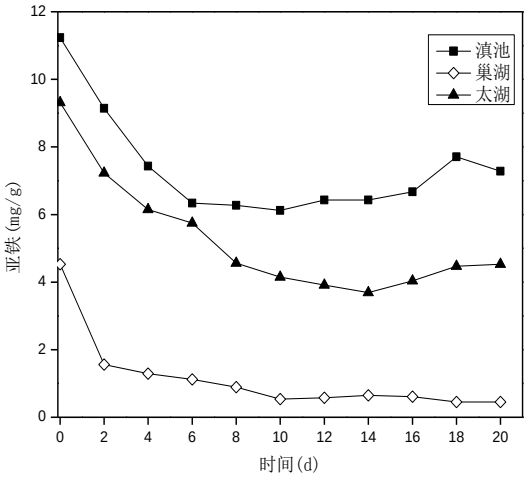

图 3-18 界面持续氧化中二价铁变化

硫离子对电子的亲和力较弱，当与其它对电子亲和力相对较高的物质共存时，硫离子所带电子很容易被夺去。因而，当沉积物中有大量硫离子存在时，其生物膜上的一些电子转移过程将受到影响，表现出硫离子的毒性。图 3-19 为不同湖泊表层沉积物中硫酸根含量与氧化过程的关系。根据硫酸根的变化，可以推导出沉积物中其它硫形态的变化，从而了解沉积物的氧化还原性质。从图可以看出，还原条件下，太湖和滇池表层沉积物中硫酸根含量较低。硫酸根在硫系统中是电子受体，且其还原还需要微生物参与，因此，仅从沉积物中硫酸根含量的多少并不能说明沉积物氧化还原程度的深浅。但一般随着沉积物氧化时间的增加，硫酸根的含量会发生变化。在滇池，沉积物随着氧化时间的增加，硫酸根也增加，到第 8 天时已基本达到平衡（图 3-19）。此时，沉积物中的硫酸根硫可达 4.8mg/g。 根据初始沉积物中硫酸根的量，可以计算出，滇池沉积物中有约 4.0mg/g 中硫酸根源于其它形态硫氧化而来。可见，滇池沉积物的氧化还原状况主要由硫体系控制，这也反映滇池沉积物污染十分严重。太湖和巢湖表层沉积物氧化虽然也提高了硫酸根的含量，但数量很有限。说明在硫体系并非为氧化还原状况的主要控制体系中，沉积物的污染较轻。

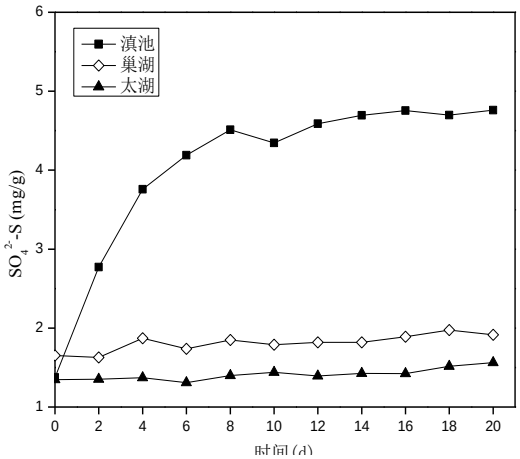

图 3-19 界面持续氧化中硫酸根变化

相对于锰的氧化容量再生能力较弱而言（图

3-15 和表 3-3），滇池沉积物中高价铁和硫酸盐则处于非常强水平，表明滇池沉积物的氧化还原状态可能主要由铁体系和硫体系调控。根据共同再生氧化容量变化可判断，在沉积物氧化-还原交替过程中，当交替强度低时，铁体系与硫体系的再生氧化容量相当。但在沉积物的再还原时，由于较高的标准电位，铁体系对氧化还原状态维持的贡献较硫体大。而当交替强度高时，硫体系的贡献要大于铁体系。在太湖，硫体系对氧化还原状况的贡献可以忽略，说明沉积物的氧化还原状况良好。由于铁体系的再生氧化容量远高锰体系，因此，在沉积物氧化-还原交替过程中，铁体系为氧化还原状况的主要维持者。而在巢湖，锰体系的贡献最大。由此可见，三大淡水湖中，巢湖的氧化还原状况最好，太湖次之，滇池最差，这也大致反映沉积物的污染状况的差异。

第三节　沉积物界面氧化还原影响下的物质行为

沉积物界面存在着湖泊水环境中最为剧烈的物质转化与迁移过程，其中氧化还原反应是影响该过程的重要因素之一。在不同的氧化还原条件下，沉积物的物理化学性质可发生着一系列的改变，如 pH、溶液组成，生物多样性等，这些变化势必对沉积物中的物质行为产生影响。这其中作为水生植物生长必需的营养元素氮和磷，在影响水环境质量及湖泊初级生产力等方面，扮演着极为重要角色，其在沉积物界面氧化还原影响下的迁移转化行为，也最值得关注。

一、水溶性磷

水溶性磷是湖泊生态系统最为有效的磷形态。源于外源的磷大多以悬浮态颗粒的形式沉降并赋存于沉积物中，并通过水溶性磷的形式与上覆水中的磷交换，保持着动态平衡。当沉积物氧化还原性质发生改变时，这一平衡将被打破，磷的迁移方向也将随之改变。传统观点认为，沉积物氧化还原电位高，会利于沉积物对磷的吸附，水体中水溶性磷浓度就降低。反之，沉积物释放磷，水溶性磷浓度高。就长时间富营养化湖泊而言，沉积物中富集了大量有机碳，长期处于厌氧状况，其性质可能与氧化还原电位交替变化者不同，氧化还原电位与水溶性磷的关系更为复杂。对上世纪 80 年代就进入富营养化的太湖而言，沉积物的研究结果与传统观点一致，即随着沉积物的持续氧化，水溶性磷浓度呈逐渐下降趋势，其原因有以下几点：一是亚铁(Fe^{2+})氧化为高铁(Fe^{3+})，使部分水溶性磷被吸附；二是氧化使沉积物 pH 降低，增加非还原性物质（铝氧化物）的表面正电荷增加，利于水溶性磷吸附；三是氧化导致一些水溶性有机物质分解，降低了水溶性吸附的竞争强度，利于水溶性磷。但是，对于滇池和巢湖则得出了相反的结果，即随着沉积物的持续氧化，水溶性磷的浓度持续上升，表明氧化导致沉积物对磷的吸附容量下降。可能的解释是，这两个湖泊的沉积物富集了较多的磷，磷的饱和度高；另一可能原因是滇池、巢湖沉积物的有效还原容量较太湖高，这可以从二价铁及硫酸盐生成量（图 3-18 和图 3-19）等结果得到部分解释。一般而言，沉积物在还原状态下的吸附容量高于氧化状态，当还原性物质被氧化时，沉积物的吸附容量就会降低，原来吸附的磷会被释到溶液中。

二、交换性磷

交换性磷被认为是湖泊生态系统潜在的有效磷源。是一种被表层沉积物颗粒通过电性吸附，易与中性盐交换的一种磷形态。交换性磷直接与水溶性磷保持着平衡，可为生物利用。交换性磷与表层沉积物矿物组成、体系 pH、溶液组成等因素有关，其中，氧化还原状态是影响沉积物交换性磷的重要因素。

由于沉积物性质的不同，交换态磷的含量也不一样。在还原条件下，滇池表层沉积物中交换性磷最高，其次是太湖，巢湖最低。例如在滇池沉积物中，交换性磷可达 40 μg/g，而在太湖和巢湖则分别达到 0.1μg/g 和 0.02 μg/g。结合水溶性磷的变化（图 3-20）可以看出，该三个湖泊沉积物对磷的吸附机理还是有很大不同的。滇池表层沉积物水溶性磷最高，交换性磷也高；巢湖是水溶性高，但交换性磷却低；太湖则是水溶性低，而交换性磷高。说明太湖表层沉积物对磷的亲和力不仅比巢湖大，甚至比滇池也大，也即在表层沉积物还原体系未被扰动和破坏的情况下，太湖沉积物对交换性磷具有更大的缓冲能力。根据沉积物对磷吸附饱和度与磷的吸附百分率及水溶性磷浓度的关系，可以判断，还原条件下，太湖沉积物对磷的吸附远没有饱和。

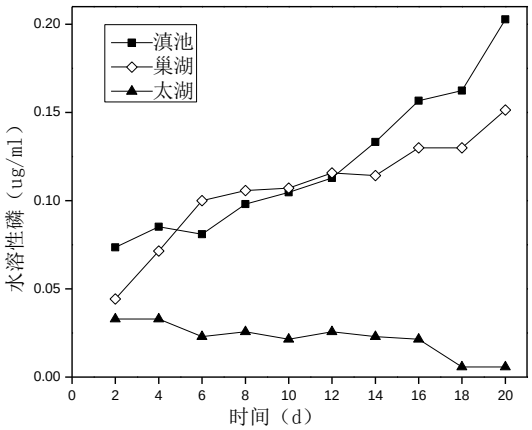

图 3-20 界面持续氧化中水溶性磷变化

随着沉积物氧化过程的持续，交换性磷的变化趋也会各不相同。滇池和巢湖沉积物交换性磷的变化是随着氧化时间的增加而增加，太湖则是略有减小（图 3-21）。当滇池沉积物被氧化 18d 时，交换性磷可达 160 μg/g，是起始阶段的 4 倍。尽管巢湖沉积物被氧化时，可交换性磷在 18d 时的量是起始阶段 7 倍，但绝对数量却比较少，仅为 0.15 μg/g。

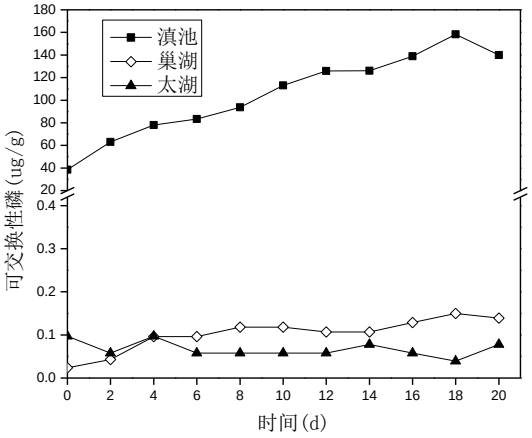

图 3-21 界面持续氧化中交换性磷变化

三、铁氧化物结合磷

磷与铁氧化物结合是沉积物中磷赋存的主要形式之一。这些磷的生物有效状态直接与沉积物的氧化还原性质有关。当铁氧化物为氧化还原电位控制体系时，铁氧化物还原生成的二价铁会同磷酸根反应，生成沉淀，使得铁氧化物对磷的固持容量增加。然而，二价铁磷在沉积物中并不稳定，易受天然有机配体、硫离子等多种因素的影响，因此铁体系的有效氧化容量被消耗时，沉积物间隙水中磷的浓度将增加。图 3-22 为铁体系为控制体系时，水溶性磷与铁体系还原的关系。当铁体系还原到一定程度时，水溶性磷会下降到不能被检测的水平。此时沉积物对磷的吸附容量增加了。

虽然富磷的沉积物中铁氧化物被氧化后，三价铁对磷的亲和力较二价铁强，但这种亲和力与二价铁能与磷酸根形成沉淀相比，对水溶性磷含量的影响要小得多（图 3-23）。

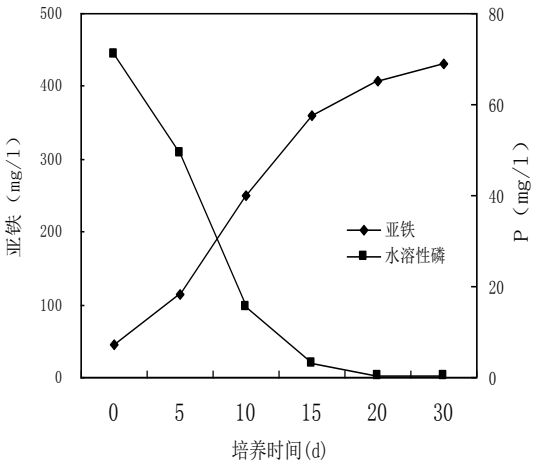

图 3-22 铁氧化物还原与水溶性磷的关系

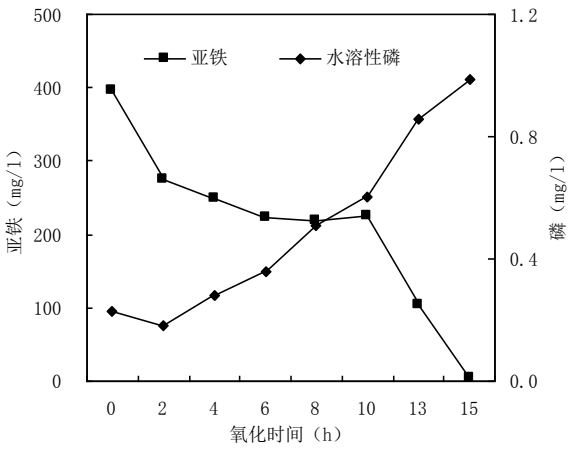

图 3-23 二价铁氧化与水溶性磷的关系

铁磷对持续氧化的响应与沉积物的性质有关（图 3-24）。滇池沉积物在还原状态含有较高的铁磷，其含量是太湖和巢湖的许多倍，这与滇池沉积物的铁含量较高，磷污染较重有关。随着持续氧化时间的增加，铁磷含量在长时间内维持不变。当氧化时间超过 12d 时，铁磷才逐渐升高。巢湖铁磷对持续氧化的响应是一开始就升高，并随氧化时间的增加而增加，明显不同于滇池的趋势。太湖的铁磷响应似乎与氧化过程无关，原因是太湖沉积物磷污染较轻，铁氧化物与磷酸根作用远未饱和。因此，即使铁氧化物的有效氧化容量上升，铁氧化物吸附的磷量也不会增加。

四、硝态氮

硝态氮在沉积物界面的迁移和转化是一个复杂的生物地球化学过程，硝化和反硝化作用共同决定硝态氮的归宿。硝化作用主要发生沉积物界面，需要氧和微生物参加；反硝作用则发生在沉积物界面与厌气层交汇的区域，是硝态氮的还原过程。沉积物中的硝化系统，实际也是一种氧化还原控制体系，因此，对沉积物界面硝态氮容量和变化趋势的估算具有重要的生态学意义。

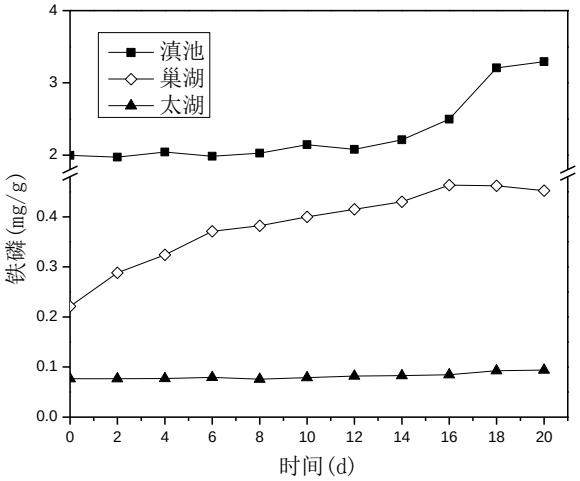

图 3-24 沉积物持续氧化过程中铁磷的变化

沉积物中的硝态氮主要源于氨态氮的氧化和有机氮的矿化，沉积物性质的不同将对这一个过程产生较大影响。图 3-25 为表层沉积物持续氧化过程硝态氮的变化过程。由图可以看出，湖泊不同，硝态氮的变化趋势各异。太湖和巢湖表层沉积物中的硝态氮相对较滇池高。在持续氧化初期，硝态氮在两湖泊表层沉积物似乎呈下降趋势。可能原因是，在氧化初期，表层沉积物的氧化还原电位相对较低，反硝化过程在起作用。该结果也说明，太湖和巢湖表层沉积物具一定的脱氮潜力。随着氧化时间的增加，硝态氮的含量上升。其中巢湖的上升速率高于太湖。

硝态氮主要来自氨态氮的氧化和有机氮的矿化，两者的数量与硝态氮的生成速率有关。根据图 3-24 可以推断，太湖表层沉积物的氨态氮和有机氮的数量可能较巢湖者低，不过另一种可能性是与硝化细菌的数量与组成有关。沉积物性质不同，硝化细菌的数量及组成应该存在一定的差异。滇池

表层沉积物中的硝态氮明显地较另两个湖泊者低，还不到 0.1mg/g，说明滇池表层沉积物的环境条件不如太湖和巢湖。随着氧化时间的增加，滇池沉积物中的硝态氮也逐渐上升。到第 8 天后，上升速率明显加快。到 14 天时趋近于平衡。达到平衡时，硝态氮的含量增加了约 7 倍。可见，滇池表层沉积物具备一定的脱氮潜力，但由于不利的氧化还原条件，这一潜力远未得到发挥。

五、氨态氮

氨态氮是氮体系中氮的最高还原态形式，也是水生植物吸收氮的主要形态之一。沉积物由于多呈中性或酸性，氨态氮多以铵离子形式出现，可与二价铁离子作用形成金属络合物。当沉积物铁体系的有效氧化容量较低时，铵离子通过与二价铁的络合反应，使一部分 Fe-P 溶解，从而改变着沉积物中磷的有效量。沉积物中的氨态氮主要来自有机氮的矿化，当湖泊富营养化后，有机氮在沉积物中的富集速率明显加快。因此，降低沉积物中的有机氮或减少有机氮的矿化效率，被认为是控制湖泊富营养化的一种有效策略。

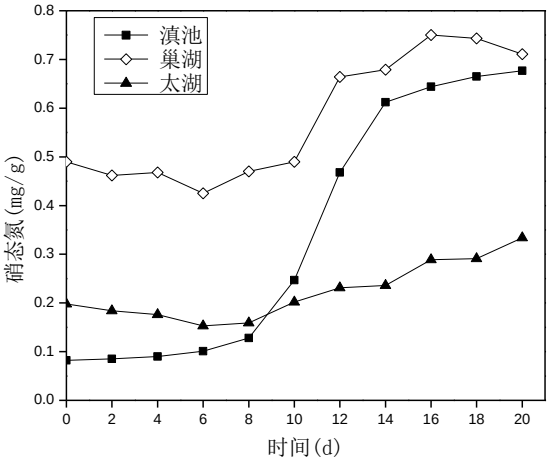

图 3-26 沉积物持续氧化过程中硝态氮的变化

沉积物的中氨态氮与氧化还原的状况存在密切的联系。氨态氮更易在还原条件下出现高含量，另外，沉积物性质不同，氨态氮的含量也各异。比如在太湖。滇池和巢湖沉积物中，滇池就更容易发生高氨态氮含量的现象，这可能与其污染程度高有关。由于水体营养物质丰富，加之，四季气侯温和，初级生产力能长时间处于较高水平。其中富含有机氮的有机物质在沉积物内部缺氧和厌氧下作用，更易趋向形成一定数量的氨态氮（图 3-27）。与滇池相比，太湖和巢湖表层沉积物的氨态氮较低。但巢湖要高于太湖。由此，从沉积物中的氨态氮来看，滇池的污染程度高于巢湖，而巢湖又高于太湖。

随着沉积物的氧化，表层沉积物中的氨态氮发生改变。在滇池沉积物表层，随着氧化时间的增加，氨态氮含量呈增加趋势。这种增加应与有机氮的矿化，二价铁的氧化等因素有关。滇池表层沉积物中总氮含量高，有机氮的比例较大。滇池沉积物中也存在大量的二价铁，铵离子可作为配位体与二价铁形成络合物，当这些二价铁氧化成三价铁时，铵离子又被释放出来（图 3-27）。到第 8d 时，滇池表层沉积物中的氨态氮则出现迅速下降。这表明硝化反应已经开始，氨态氮在好气条件下被被进一步活化了的化能硝化细菌氧化成硝酸盐，获得能量供其生命活动。随着氧化时间的进一步延长，滇池表层沉积物的氨态氮进一步下降到接近太湖中的水平。该结果也从另一角度说明，沉积物氨态氮较高的湖泊，通过提高沉积物中溶解氧水平，可以达到降低水体氨态氮污染的目标。对于太湖和巢湖表层沉积物的氨态氮从一开始就随着时间增加而下降，只是下降速率较滇池（图 3-26）慢得多。原因是这两个湖泊沉积物中氨态氮本身就不高，硝化作用相对较滇池要弱。

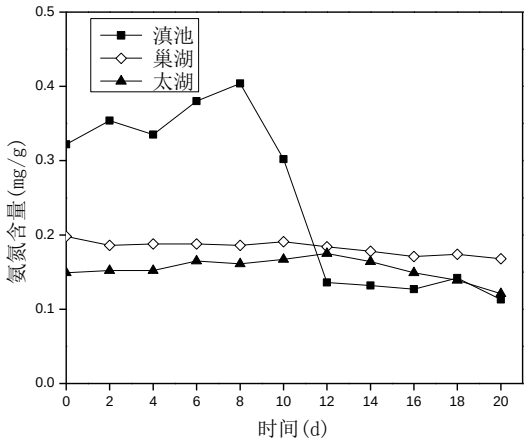

图 3-27 沉积物持续氧化过程中氨态氮的变化

参考文献

Albert, D.B., Taylor, C.D. and Martens, C.S., Sulfate reduction rates and low molecular weight fatty acid concentrations in the water column and surficial sediments of the Black Sea. Deep-Sea Research., 1995, 42: 1239-1260.

Antonio, A., Mozeto, U., Patrícia, F. and Silvério, A. S. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). The Science of the Total Environment, 2001, 266: 135-142.

Bard, A. J. Parsons, R. and Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. New York: Marcel Dekker, 1985.

Barko, J. W. and Smart, R. M. Sediment-related mechanisms of growth limitation in submersed macrophytes. Ecology, 1986, 67: 1328-1340.

Capone, D. G. and Kiene, R. P. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon metabolism. Limnology and Oceanography, 1988, 33: 725-749.

Damgaard, L.R. Revsbech, N. P. and Reichardt, W. Use of an oxygen-insensitive microscale biosensor for methane to measure methane concentration profiles in a rice paddy. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64: 864-879.

Jang, A. and Kim, I.S. Effect of high oxygen concentrations on nitrification and performance of high-purity oxygen A/O biofilm process. Environmental Engineering Science, 2004, 21: 273-281.

Jørgensen, B.B. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction. Nature, 1982, 296: 643-645.

Kirk, G.. *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

Lerat,Y., Lasserre, P. and Corre, P. Seasonal changes in pore water concentrations of nutrients and their diffusive fluxes at the sediment-water interface. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 1990, 135: 135-160.

Li Enhua, Li Wei, Wang Xuelei, Xue Huaiping, Xiao Fei. Experiment of emergent macrophytes growing in contaminated sludge: Implication for sediment purification and lake restoration. Ecological Engineering, 2010, 36: 427-434.

Li Qingman, Zhang Wen, Wang Xingxiang, Zhou Yiyong, Yang Hao and Ji Guoliang. Phosphorus in interstitial water induced by redox potential in sediment of Dianchi lake, China. Pedosphere, 2007, 17: 739-746.

Li Renying, Yang Hao, Zhou Zhigao, Lü Junjie, Shao Xiaohua, Jin Feng. Fractionation of heavy metals in sediments from Dianchi lake, China. Pedosphere, 2007, 17: 265-272.

Liesack, W., Schnell, S., Revsbech, N. P. Microbiology of flooded rice Paddies. FEMS Microbiology Reviews, 2000, 24: 625-645.

Mesnage, V., Ogier. S., Bally, G., Disnar, J. R., Lottier, N., Dedieu, K., Rabouille, C. and Copard, Y. Nutrient dynamics at the sediment-water interface in a Mediterranean lagoon (Thau, France): Influence of biodeposition by shellfish farming activities. Marine Environmental Research, 2007, 63: 257-277.

Passier, H., Middelburg, J.J., De Lange, G. J. and Böttcher, M. E. Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties. Marine Geology, 1999, 153: 199-219.

Rickard, D.T. Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 4367-4379.

Rydin, E. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. Water Research, 2000, 34: 2037-2042.

Stumm, W., Morgan, J.J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. New York: Wiley-Interscience, 1996.

Wang Shengrui, Jin Xiangcan, Bu Qinyun, Jiao Lixin and Wu Fengchang. Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engneering Aspects, 2008, 316: 245-252.

Wijsman, J. W. M., Middelburg, J. J., Herman,,P. M. J. Böttcher, M. E. and Heip, C. H. R. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. Marine Chemistry, 2001, 74: 261-278.

高丽，杨浩，周建民．湖泊沉积物中磷释放的研究进展[J]．土壤, 2004, 36: 12-15.

高丽，周建民．磷在富营养化湖泊沉积物-水界面的循环[J]．土壤通报, 2004, 35: 512-515.

黄清辉，王东红，王春霞，马梅，王子健．沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系．中国环境科学, 2003, 23: 583-586.

司友斌，王慎强，马友华，章力干．土壤中植物有效锰的形态分级．土壤与环境, 2000, 9: 294-297.

苏玉萍，林佳，林婉珍，吴筠，王家乐．亚热带深水库沉积物-水界面磷释放受控因子的研究．农业环境科学学报, 2008, 27: 1465-1470.

于天仁．水稻土的物理化学．北京：科学出版社,1983.