第一章 沉积物表层微环境的物理与化学特征

沉积物是一种广义上的固态物质，由于其自身质地的非均匀性、组成的复杂性以及含水性等，使得沉积物的物理性质与一般固态物质性质存有明显差异。由于沉积物内部的固有差异，以及在外力、温度和外来物质等的影响下，表层沉积物可形成纷繁的外观和多变的内部物化性质。这些内外特征和性质及其时空变化，对沉积物界面微环境产生较重要影响和异质效应。

第一节 湖底界面尺度及微形貌特征

一、 沉积物-水界面尺度

界面是一个既具体又抽象的概念。宏观上，沉积物和水体这两种固液介质因物理接触而形成沉积物-水“界面”，然而从中观和微观角度看，沉积物与水之间的物理关系并非简单地以面的方式接触，而是两种介质在一定垂向尺度上的相互渗透和相互包含。这种渗透和包含造成了这种所谓“界面”在垂向上的拉伸，使界面有了立体尺度。由于地心引力的作用，密度大于水的沉积物置于水底，并在早期成岩作用和物理压实作用下，形成含水量和孔隙度不同的沉积层，并随自然沉降作用使这一界面尺度在垂向上延展。因此从广义上而言，沉积物与水组成的界面可包含到近水界面，下可以达到沉积物最底部。

从水体这边分析界面尺度就必须与流体摩擦作用相联系，这时的界面尺度可参照水底边界层（BBL）的厚度定义（Boudreau and Jørgensen, 2001），即主要由水体的平均流速、波浪和湍流决定。在海洋和大型湖泊的深部区域，水底边界层的垂向尺度因地球自转效应使其扩展到整个水柱，这与埃克曼层(Ekman layer)的高度相当(图 1-1)，即是 u/f 的比值，u 代表摩擦速度，f 为科氏参数。由于埃克曼层与水-沉积物界面现象几乎没有相关性，因此界面尺度也仅存在理论上的意义。在高于底床但小于底部边界层的区域，水体流动不受地球自转的影响，并且平均速度的增加随高度呈对数形式增加，这层被称为对数层（logarithmic layer）。在水底界面附近，物质以粘滞迁移为主，该层就是粘滞亚层（viscous sublayer）。尽管非常薄，但由于这层对物质迁移的阻力最大，物质在该层的流动并不顺畅，有类似在粗糙平面上运动的效果。在该层中剪应力相对恒定，溶质和热量相对充分混合。粘性亚层在沉积物表面上的尺度大约在厘米级，但在最接近于界面处，即使存有波浪形成的重力流和水底涡流影响，

沉积物表层仍会存有约形成约十分之一毫米厚的水膜。在该水膜内，分子扩散超过涡流扩散，该层称为扩散边界层（diffusive boundary layer, DBL），也称为扩散亚层（diffusive sublayer）。

往下穿过沉积物-水界面，就进入了由沉积颗粒组成的多孔渗水排列的布林克曼层（Brinkman layer）。它是一个复合可流动相和多孔介质的广义边界层，如介质呈多孔渗水状态，非常薄。该层由于上面湍流运动导致的切应力扩散影响，而形成一种因压力驱动的达西流（Darcy flow）。

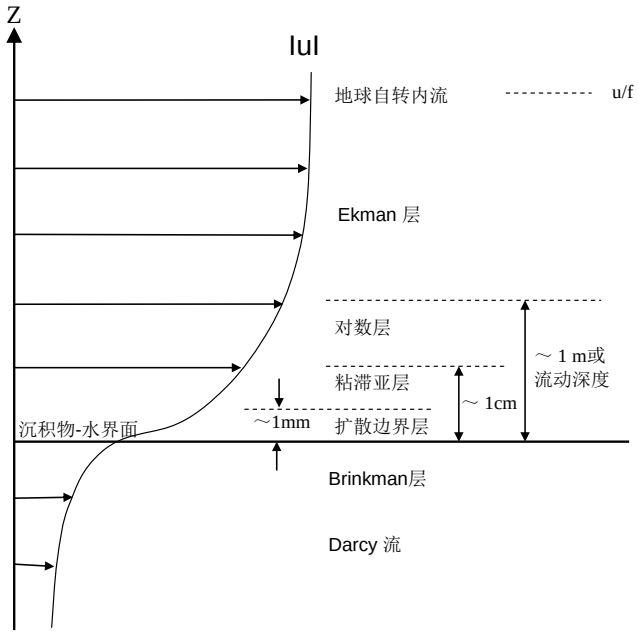


图 1-1 广义沉积物-水界面边界层垂直结构示意图（修改自 Boudreau and Jørgensen, 2001）

二、 湖底形貌特征

在沉积物覆盖区，湖底地表形态是真正由沉积物本身形成的地貌外观，虽然这种外观主要是由形成湖盆的强大内营力（如断陷、构造）和外营力（如冰成、河成、风成、堰塞、侵蚀）等驱动因素塑造，但沉积物却处于表征湖床地势高低起伏变化的最表层位置，是水圈、岩石圈和生物圈交互作用的活跃圈层。另外，在湖泊底部，虽然不如海底有明显的大陆架、大陆坡、海沟、洋盆、洋脊等那样复杂和空间尺度变化那样大，但由于水深相对浅、受陆源影响和人类活动干扰大、生产力高等，沉积物在湖盆上的相对厚度和对形貌的影响比海洋大得多，所产生的界面生物地球化学效应不容忽视，因此其在湖底的外观特征在湖泊的界面过程研究中非常重要。

在湖底大的地形地貌形成后，外营力仍会通过对泥沙的搬运继续塑造着湖底形貌，湖底形貌的后期塑造主要是由湖内可搬运的沉积物量及其位置，以及搬运沉积物的驱动因素等决定的。湖内可搬运沉积物的量和位置，大致可决定受物源直接影响区底部沉积物的沉积量或

厚度，而水动力则是主要的物理作用，是对因沉积物堆积等因素影响造成的湖底堆积或不平整进行动力搬运和使地表平滑化的主要驱动力。

对于有泥沙输入的入湖河口，在泥沙输入位置相对不变的情况下，悬移质输入量的大小将影响沉积区的面积和沉积厚度，使湖底形貌发生空间变化。不同区域获得的沉积物量（包括此后的矿化和分解作用）是不同的，这使得湖床表面不可能十分平整。在有些湖泊入湖口，水底因沉积物堆积形成三角洲，使得自河口向湖心的水下地形地貌变化极大。对物质来源丰富的碎屑沉积还会使湖底形成砾石带、砂石带、粉砂带和淤泥带的环状分布（沈吉等，2010）。生物沉积一般发生在生产力较高的滨湖水域，因此产生的沉积物会对滨岸带的沉积量产生贡献，如贝壳、藻类和水草尸体等。

水底丘陵型地貌差异实际上取决于沉积厚度的大小（Boudreau and Jørgensen, 2001）。波浪和湖流对湖岸和浅水区地形有深刻的影响，高流速、波浪作用，或不稳定流会造成短暂而强度罕见的剪应力，这对底部形态的刻画有着决定性作用，以致形成微小地形或地貌。在塑造湖底地形的过程中，水动力侵蚀作用主要是对湖滨水域有较重要影响，湍流是造成湖底沉积物搬运的最主要水动力运动方式，其结果都是使沉积物扰动悬浮后向异地迁移，改变着湖底的形貌特征。

在自然湖泊岸边，一般存有一定坡度的湖滨区，这一区域的宽度大小与湖泊的类型和发育有关。在我国的蒙新高原区，湖滨坡度通常极小，有的甚至一直可延伸到湖心，几乎没有平坦的湖盆水域；而在我国东部湖泊，较多的则是浅蝶形态，坡型滨岸带较窄，有些岸带离开湖边水线 5～10m 就可到达深水区，这样的湖泊水深多较浅，浅蝶形特征非常明显。

实际上，湖底的宏观地形地貌一般不会有大的变化，能在较短时间内发生较大变化的却是在底部的微地形和微地貌方面，而这些正是对界面具有重要的环境意义。在沉积物中，真正与上覆水和底部生物直接相关的层不过数十厘米甚至数厘米，物质的有效状态或对生物的危害性都是在这一深度的层内显现或作用，因此任何影响沉积物层理和外观的微小因素发生，均可对湖泊系统内的物质迁移转化、生物吸收富集等产生影响。在影响湖底微形貌因素中，沉积物的界面再悬浮和生物扰动作用被认为是最主要的（Håkanson and Jansson, 1983）。底部水动力物理性扰动，可通过剪切力及湍流作用使得表层沉积物发生悬浮甚至侵蚀，结果使得表层沉积物被分散和搬运，造成上层沉积物的减少或增加，有些还会发生层理变化，形成新的湖底微形貌，对沉积物界面或附近的生物地球化学反应产生影响（Denis and Grenz，2003）。

生物扰动则多指以觅食沉积物的大型底栖动物，由于摄食、匍行、筑穴、钻孔等生物活动而对沉积物的原始结构造成的改变（Crusiusa et al., 2004），如图 1-2 所示。这种扰动的影响作用常分为两类，即因底栖扰动等造成的界面完整性的破损称之为改造（reworking），而造成沉积物界面深穴或井管作用则称为生物引灌（bio-irrigation）。生物扰动作用的直接结果是对沉积物产生垂直搬运和混合（宋金明等，2003）、加速间隙水与上覆水的物质交换以及加速微型生物和小型生物对有机质的分解、矿化和代谢过程等。这一过程导致沉积物物理、化学性质发生变化，并给沉积物-水界面的生物地球化学过程造成重大影响。在早期成岩过程中，由底栖动物活动引起的颗粒物与液体传递可能显著地影响到表层沉积物中有机质矿化速率与途径，底栖动物的存在能够使颗粒态有机质再分配并通过微生物降解作用加速降解去除颗粒态有机质（Papaspyrou et al., 2007）。

生物扰动能够改变沉积物-水界面的溶解氧状况和微生物分布，对沉积物-水界面的物质循环过程产生影响（刘敏等，2003）。在一些海洋区域，底栖生物对界面物质迁移所产生的影响效应甚至可比水动力作用更显著。此外，受生物扰动影响的沉积物区，风驱动的水动力会很容易导致沉积物的再悬浮。

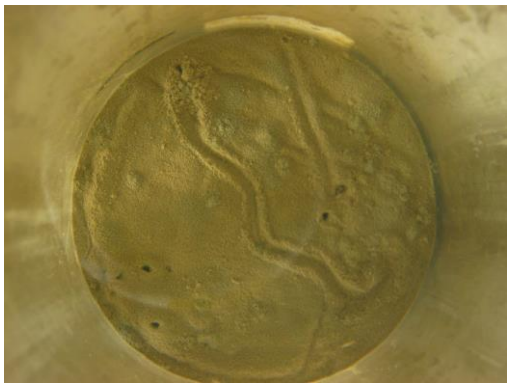


图 1-2 刚采集出水体的沉积物表层外观

第二节 表层沉积物物理性质及其分布

从沉积物自身物理性质而言，较多的是涉及沉积物的可分个体物性及其组成沉积物后形成的结构所具有的物理性质，这其中有粒度、比表面，含水率、容重、孔隙度等。另外还有一类则是沉积物内部环境控制下所显现的物理性质，如酸碱性（pH）和氧化还原电位（Eh）等。由于它们多与沉积物中的碳酸盐系统、铁锰系统、酸性基团含量、微生物活性状态甚至水体的酸碱性等非物理性质有关，因此酸碱性和氧化还原电位等特征也在沉积物物性分析时得到重视。

一、 粒度

湖底沉积物是由无数多个颗粒物堆积而成的，个体颗粒物就是沉积物的基本单元。但是

这些组成沉积物的颗粒物粒径大小会随着组成和结构性质的差异而不同，因此了解个体颗粒物的粒度分布对研究沉积物的整体性质非常重要。

粒度（grain size）是表征颗粒大小的量度，有体积值和线性值之分。体积值一般以标准直径 d_n 表示（也有较多采用 φ 粒度值的方法，即 $\varphi=-\log_2 d_n$）；线性值是针对形态不规整的颗粒，多以最长直径 d_L、最短直径 d_J 和中间直径 d_I 表示。自然样品（如沉积物）中的颗粒数量极其巨大，粒度值几乎各不相同，实际采用的表达方式是给出两个标准直径之间的分级所占总量的百分比。传统方法是以 95％的物料所通过的筛孔尺寸(mm 或网目)表示，随着先进分析仪器的出现，此类分析技术和表示方法也有了一定变化。

以水作为液体介质分离或观察单个沉积物颗粒需要足够稀释和动力条件，较大的颗粒外观多呈悬浮絮凝体，单个或较小的颗粒也多呈无规分布状态（图 1-3），其当量椭圆长轴和短轴比介于 1.43～1.64 之间，说明颗粒并非是规则的球体（刘会娟 等，2007）。颗粒物的无规外形也使得人们很难在沉积物中找出两个外观完全相同的颗粒物，尤其是沉积物越是来源于表层，外观的复杂性也越大。

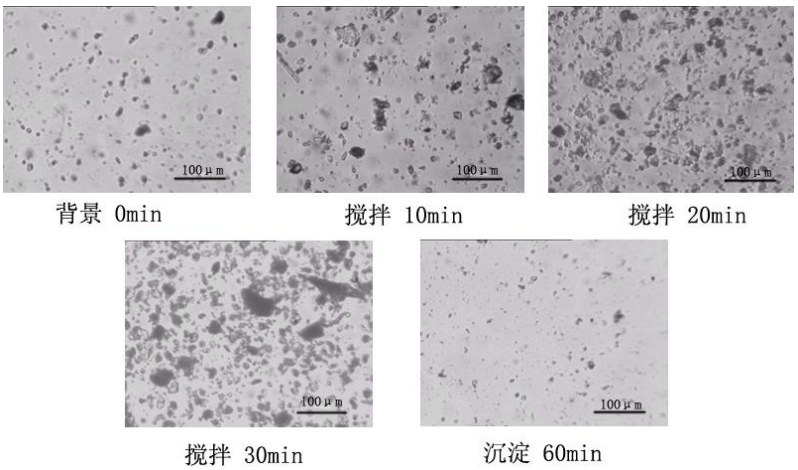


图 1-3 太湖闾江口沉积物不同动态条件下颗粒物显微图像（引自刘会娟 等，2007）

沉积物颗粒的粒度对湖泊地貌学、沉积学和水动力学的研究具有重要意义。常见的沉积物粒度分级方法采用 Muller 和 Forstner 方案，即：砂大于 63μm（φ＜-4）；粉砂为 2～63μm（φ=-4～1）；黏土为 2μm（φ＞1）。一般而言，在湖泊的确定位置，沉积物的粒度基本保持一致，即受时间的影响相对较小，这也就直接反映在沉积物垂向分布上的相对一致性。然而，粒度的大小及其变化往往是受多因素影响的，这其中水动力条件的影响最为显著。

搬运介质的动力大小和搬运方式是决定沉积物粒度组成的两个基本因子。对于封闭性的湖泊，陆源碎屑物是沉积物的主要物质来源，沉积物来源比较单一，因而湖水物理能量成为控

制沉积物粒度分布的主要因素。湖积物属于静水沉积，当没有河流穿越湖泊时，波浪力是唯一的分选营力。在近岸浅水带波浪力影响所及的范围内，波浪反复淘洗沉积物，粗粒留在岸边，细粒落于远岸处，波浪力所影响不到的湖心，则被细小的粘粒所占据，因此形成岸边浅水处沉积物粒径粗，向湖心逐渐向黏土含量高的方向过渡，从湖岸至湖心大致出现砾-砂-粉砂粘土的沉积规律。与封闭型湖泊相比，外流湖或洼地湖的湖面波动较小，其水源补给主要为降水和洪水,沉积物的粒度或许主要由其他因素而非距离湖岸远近控制的。洼地湖沉积物的物质来源主要有以洪水为介质动力的河流冲积物来源和以地表径流为介质动力的陆源碎屑物质来源，其沉积物应具有与冲积物相似的粒度分布,主要由悬移质构成；而以地表径流为主要物源的洼地湖沉积物,因地表径流注入湖区的同时短距离搬运大量粗颗粒物质进入湖泊堆积区,造成湖泊的多物源供应,由跃移质构成。另外，在生产力较高的湖区，由于水文物理因素（如风浪、湖流等）的影响，粒度的垂向分布也会发生明显的不均匀性变化。

与沉积颗粒粒度密切有关的一个重要参数是比表面（specific surface）。沉积物悬浮在水中的单个颗粒很难认为是圆球体（图 1-3），但其在水中与其它物质进行表面作用时仍被视作一球形物体，它的比表面 $S_s=(4\pi r^2)/(4/3\pi r^3)=3/r$，即颗粒物的粒径越小其比表面越大。由于表层沉积物在很多情况下是通过表面吸附等行为与污染物进行物化甚至生化作用的，因此粒度越小，对沉积物的环境意义也就越重要。

二、 孔隙度

对于沉积物而言，孔隙度（porosity）是指沉积物体积中颗粒之间的空隙体积所占的比例。即使全部以粗黏土（d=0.2～2μm）和胶体黏土（d=～0.02μm）组成的沉积物，其形成的孔径大小，对常见的氮、磷和重金属等原子、离子和分子而言都是非常宽敞的通道。另外，物质向沉积物的渗透与沉积物的孔隙度密切相关。在湖底，沉积物孔隙几乎全部被渗透水填充，溶解性污染物或极微小污染颗粒物可通过孔隙水渗透或流动而进入沉积物。接纳污染物进入孔隙的沉积物，有可能在适当的条件下向水体释放孔隙中的污染物，因此沉积物孔隙度具有间接的环境意义。

离子或分子在孔隙中的通畅性是影响其向沉积物渗透或迁移的重要因素，通畅性的直接表达形式就是扰曲度（tortuoisty，θ）。沉积物中，大部分孔隙是呈三维分枝网状分布的，溶质包括水分子进入沉积物下部的路径都不可能呈直线（图 1-4），而是曲绕状前行。这种绕曲性与沉积物孔隙度具有可数学式表达的关系：$\theta^2=1-2\ln\varphi$（Boudreau，1996），从而以 $D_s=D_0/\theta^2$ 关系定量地影响着离子和分子的扩散速率（Iversen and Jørgensen，1993）。

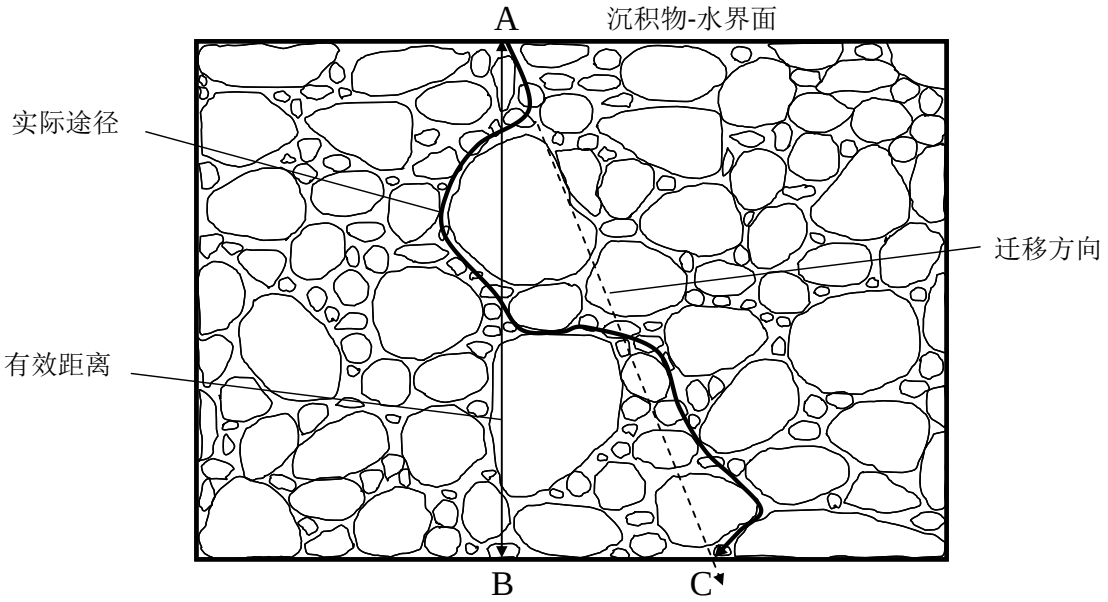


图 1-4　沉积物颗粒堆积形成的孔隙及其溶质迁移途径示意图

在图 1-4 中，自沉积物-水界面 A 点起，溶质迁移到 C 点结束，实际沿着的是矢量 AC 的方向迁移，但由于沉积物堆积形成孔隙大小等因素的影响，溶质的迁移的实际途径如图 1-4 所示的三维方向弯曲状向下行进的。另外对于只分析溶质所处位置的研究来说，溶质迁移到 C 点的那层相对于沉积物-水界面而言，其有效距离仅为以 A 为起点垂直于沉积物-水界面下的 B 点之间的距离（AB）。因，此由于孔隙度影响的绕曲度差异，溶质离子或分子在沉积物中完成迁移或渗透的距离，要远大于 AB 和 AC。

决定沉积物孔隙度的主要因素主要是颗粒物的岩性、尺寸大小、分选程度、排列方式，以及沉积物之间的胶结和压实程度等。如沉积物胶结程度高、所处沉积物层位较深，压实程度大，孔隙度将小，绕曲度就大，不利于水中的离子和分子等向沉积物中渗透和迁移。底栖的细菌，微藻和无脊椎动物粘稠物质等易于堵塞沉积物孔隙，强化对沉积物表层的封闭作用，不仅使外部的离子和分子不能进入孔隙内，而且还会使得内部的介质（如气体）不能与水体产生正常交换，从而也限制着沉积物-水界面的物质的迁移行为。

孔隙度大小在不同岩性沉积物中的分布差异较大，对黏土而言，孔隙度一般在 40～70%；粉砂为 35～50%；砾石为 25～40%。图 1-5 为 2003 年采自长江中下游湖泊沉积物表层孔隙度分析结果，孔隙度分布范围为 31.3～74.1%。孔隙度较低的部分落入砾石范围，如洞庭湖底部存有大量直径大于 2mm 的砾石，使得孔隙度明显减小；另外，表层沉积物孔隙度达到或接近 70%的多为生产力较高的湖泊。由图还可见，所有沉积物的孔隙度大致随深度增加而减小，仅有极少数变化较小或呈波动。前面所提到的多孔渗水介质中的达西流是将湖底表

层沉积物颗粒视作理想的多孔渗水状排列，在长江中下游这样的湖群，表层沉积物均表现为越整体接近表层其孔隙度越高，反映这一地区的表层沉积物相对接近理想的多孔渗水状态，沉积物界面上水动力形成的流，将会带动近表层孔隙中达西水体流动，影响沉积物-水界面的物质交换。

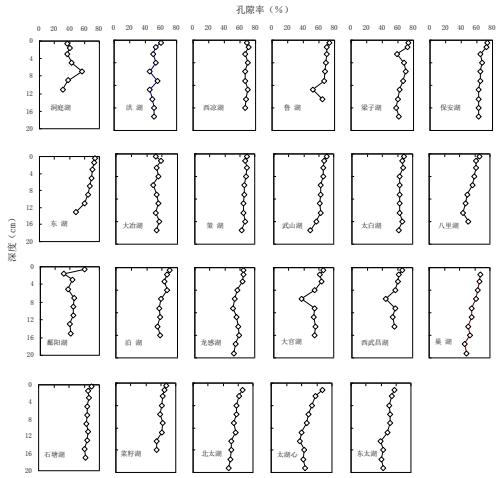


图 1-5 长江中下游部分湖泊表层沉积物孔隙度垂向分布（2003 年 4 月）

三、 含水率

含水率（water content）是指单位湿重沉积物中水所占百分比。在湖底沉积物颗粒之间的孔隙被水与气体所填充，沉积物的含水率的大小在某种程度上反映了沉积物颗粒间的孔隙大小，也反映了沉积物的疏松程度。至今尚未发现含水量低于 10%的天然沉积物，即使在鄱阳湖砂砾层，孔隙度也达到 31.3%（图 1-5），这也反映，沉积物上覆水向沉积物内部的渗透能力非常强。在长江中下游地区湖泊，表层 20cm 内底泥的含水率处于 15.2～84.3%。虽然组成沉积物的一些矿物质本身就含有一定的结晶态水分子，但最主要的仍是储存于沉积物孔隙水中的水分子。

沉积物中的水是沉积物与上覆水之间发生物质与能量交换的中介。上覆水中的氧、硝酸根、硫酸根等氧化物质可以通过沉积物中的水进入到沉积物相对较深的部位，促进沉积物中有机质的矿化与营养物质的再生。沉积物内部的还原态物质也可以通过分子扩散、对流等过程向沉积物表面或上覆水中发生迁移，比如，沉积物中的矿化产物氨氮可以通过扩散进入上覆水中。含水率越高，沉积物中物质发生迁移的路径越多。

沉积物含水率的测定通常采用烘干方法。一般将首先将待测湿沉积物混匀，取一定量湿重(m_w)置于一定温度下（60℃～105℃）至恒重(Cermelj *et al.*, 1997; Zhong *et al.*, 2010)，即得沉积物干重(m_d)。沉积物含水率(W)可以通过式1-1计算得出，结果常表达成百分数形式(Jepsen *et al.*, 1997)

$$W = \frac{m_w - m_d}{m_w} \tag{1-1}$$

沉积物的含水率与沉积物的颗粒组成相关，在砂或砂与淤泥组成的沉积物中，其含水率一般 30-40%；在由粉砂黏土沉积而成的沉积物中，其表层含水率高达 90-95%，在个别表层有机质含量高的富营养化湖泊中含水率甚至可以达到 99%(Mudroch and MacKnight, 1994)。由于沉积物含水率与沉积物颗粒组成密切相关，不仅不同湖泊的沉积物含水率不一样，即使同一个湖泊，其不同空间沉积物的含水率也会差别很大。比如太湖表层沉积物含水率在 38.9-81.6%之间波动，空间分布不均 (范成新和张路，2009)。由于沉积物颗粒的压实作用，沉积物含水率一般自表层向下逐渐减小(图 1-6)。但是在个别位置，可能由于生物活动等因素，使含水率出现一定的波动。

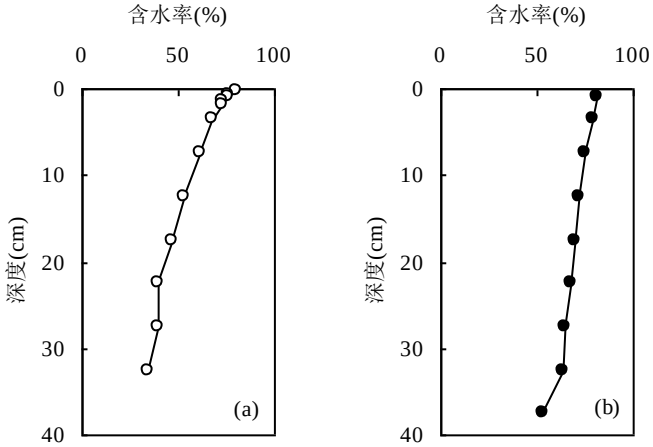


图 1-6 湖泊沉积物含水率在垂向的变化

(a)巢湖，取样点位坐标：117.424490 °E, 31.569417 °N；(b)滆湖，取样点位坐标：119.87645 °E, 31.64705 °N。

湖底表层沉积物含水率的分布与孔隙度一样有相应的关系。通常在近湖岸或河口区，由于沉积物颗粒粗糙等含水率相对较低；向湖心的远离岸边区，含水率则较高（图 1-6）。含水率的垂向变化取决于以下因素：新近和过去沉积速率及其变化、沉降物的性质、沉积物的密实程度，以及生物扰动类型和程度。显然，影响含水率的因素都与沉积物表层的颗粒物在过去一段时间的静态和动态因素有关，因而含水率不仅是反映沉积物界面特征的一个重要物理参数，而且还可间接地反映沉积物内部物理结构已受环境影响的程度。

四、容重

容重（bulk density, BD）是指自然状态下单位体积沉积物的重量，也是反应沉积物松紧程度的一个指标。容重可以表达为湿容重(BD_w)与干容重(BD_d)两种形式，湿容重与沉积物的含水率和固体颗粒数量来决定，干容重则由沉积物孔隙和固体数量来决定。由于沉积物含水率和孔隙度随浅层沉积物深度的增加逐渐下降，沉积物容重则表现为逐渐增高。但是这种变化不是单调不变的，与含水率会发生波动一样，容重在某些位置也可能由于物理、化学、生物等过程而出现变化。

在表层沉积物的研究过程中，一些学者采用实验学的方法测定沉积物的干容重与湿容重，一般将沉积物装填在一定体积(V)的容器中，通过称量称量沉积物湿重(m_w)与烘干后的沉积物干重(m_d)，根据容器体积即可计算出沉积物湿容重与干容重(BRASHER *et al.*, 1966; 胡春华 *et al.*, 2005; 古小治 *et al.*, 2010)。公示如下：

$$BD_w = \frac{m_w}{V} \tag{1-2}$$

$$BD_d = \frac{m_d}{V} \tag{1-3}$$

在上述两式中，如果将 m_w、m_d 用 g 表示，V 用 cm^3 表示，则容重可以表达为 g/cm^3。

由于沉积物含水率、孔隙度与容重均能反应沉积物的松紧程度，就三者而言，含水率的测定最为简单。虽然容重也可以通过上述体积-质量法测定，但这种方法存在对沉积物加以人为压实的嫌疑，使用不多。孔隙度的测定也往往通过测定沉积物含水率加以计算实现。

既然这三者具有类似的意义，那么它们在之间存在什么样的关系呢？

上述分析已经表明，沉积物主要由颗粒物、间隙水与少量气体组成。与颗粒物、水相比，气体所占体积与质量很小，在分析、计算过程中一般可以忽略。基于此假设条件，我们可以对沉积物含水率(W)、孔隙度(φ)、容重(BD, g/ cm^3)之间的关系加以推到。假设V_{H_2O}、V_S分别为沉积物中水、颗粒物所占体积(cm^3)，V 为沉积物总体积；m_{H_2O}、m_s分别为沉积物中水、颗粒物质量(g)；m_w、m_d分别为沉积物湿重与干重(g)；ρ_{H_2O}、ρ_s分别为水、颗粒物密度(g/ cm^3)。依据孔隙度的定义，有：

$$\varphi = \frac{V_{H_2O}}{V} \tag{1-4}$$

孔隙度与含水率之间的关系为：

$$\varphi = \frac{W\rho_S}{(1-W)\rho_{H_2O} + W\rho_S} \tag{1-5}$$

沉积物容重和其孔隙度之间的关系为：

$$BD_d = (1-\varphi)\rho_s \tag{1-6}$$

$$BD_w = \rho_s - \varphi(\rho_s - \rho_{H_2O}) \tag{1-7}$$

沉积物干容重、湿容重与沉积物含水率之间的关系为：

$$BD_d = \frac{\rho_{H_2O}\rho_s}{\rho_{H_2O} + \left(\frac{W}{1-W}\right)\rho_s} \tag{1-8}$$

$$BD_w = \frac{\rho_{H_2O}\rho_s}{\rho_{H_2O} + (\rho_s - \rho_{H_2O})W} \tag{1-9}$$

在上述方程式中，ρ_{H_2O}一般取 1g/ cm^3，ρ_s根据沉积物颗粒性质常取 2.5、2.6 或 2.65 g/cm^3 (Cermelj *et al.*, 1997; Jepsen *et al.*, 1997; Murray *et al.*, 2006; 古小治 *et al.*, 2010)。

第三节 表层沉积物主要化学性质分布特征

沉积物是容纳湖泊中化学物质最大的蓄积库，除水外，包括水体、植物和动物等生物体在内的湖盆内所有物质，大部分储存于沉积物中。由于沉积物中绝大多数化学物质（包括溶解性气体）的高含量区或变化最大的层位是位于表层，而表层沉积物又是沉积物和水交互作用最为活跃的界面场所，因此环境意义相对重要的化学物质在表层沉积物中的分布和特征就尤为值得重视。本书主要围绕的是以磷和氮为主的界面过程，除磷和氮的分布特征外，沉积物中的氧以及控制和影响氧化还原反应因素的铁锰物质也将作为重要关注内容。

一、磷

(一) 磷的输入与沉积

磷被认为在控制湖泊初级生产力及水质中具有极为重要的作用(Correll, 1998; Schelske, 2009)。湖泊生态系统中磷的来源主要有三个方面：一是基岩的风化作用，这一来源的磷以磷灰石[$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$]为主，它与天然的大气沉降磷一起构成磷的背景输入；二是面源污染的输入，这一输入主要受农田排放水及表层土壤流失控制；三是点源污染，这在城市区域尤其明显，来自城市生活与工业生产的点源排放对湖泊磷沉积起着重要作用(Pettersson *et al.*, 1988; 郑光膺, 1992)。近几十年来，人口快速增长与社会快速发展加速了磷向湖泊的输入。在湖泊水体内颗粒态磷可以直接沉积到水底沉积物中，溶解态磷可以被初级生产者利用，然后以有机质的形态被沉积到沉积物中；溶解态磷也可以与碳酸钙发生共沉淀、或被铁氧化物吸附而沉积到沉积物中。因此，湖泊沉积物是磷在自然界的一个重要“库”。

在水平空间上，磷在沉积物中的沉积量与湖泊所处的环境有着密切的关系，不同地区湖泊沉积物中磷的含量差异较大。比如在丹麦，一些湖泊沉积物中磷的含量不足1 mg/g dw，而有些湖泊中磷则高达8 mg/g dw(Søndergaard, 2007)。对于面积大的湖泊，其不同湖区沉积物中磷的沉积量也会存在显著差异。袁和忠等(2010)在太湖采集了40个点位的表层沉积物，分析结果表明太湖表层沉积物总磷分布在295~913 mg/kg dw之间，西北部湖区含量显著高于其他湖区；黄清辉等(2005)的研究则表明太湖五里湖的磷含量高达约3000 mg/kg dw。

由于湖泊沉积物在垂向上反映的是历史沉积物累积及其在沉积物中的矿化结果，因此沉积物中磷的垂向的分布，与湖泊的历史沉积与矿化过程密不可分。单位干重沉积物中磷的含量一般随沉积物深度的增加而减小，在达到某一深度后趋于稳定(图1-7)。在武汉东湖表层10 cm沉积物内，磷含量随沉积物深度的增加而迅速下降，然后逐渐趋于稳定（图1-8）。其原因可能有以下几点：由于人类生产与生活的影响，新沉积到沉积物表层的物质中磷的含量较以前高；同时，新沉积的物质尚未来得及矿化；底层厌氧环境下产生的磷酸盐浓度梯度的驱使下向上扩散，在表层氧化还原电位高的沉积物中被金属氧化物吸附(Holtan *et al.*, 1988)。

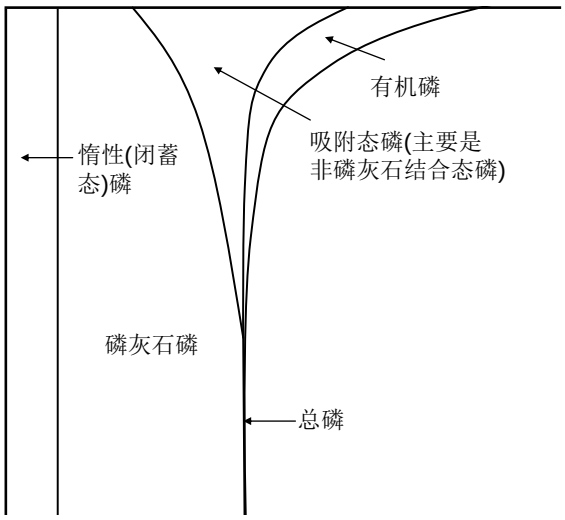


图1-7 在沉积恒定情况下沉积物中磷的理想分布情况

(根据Holtan et al., 1988重绘)

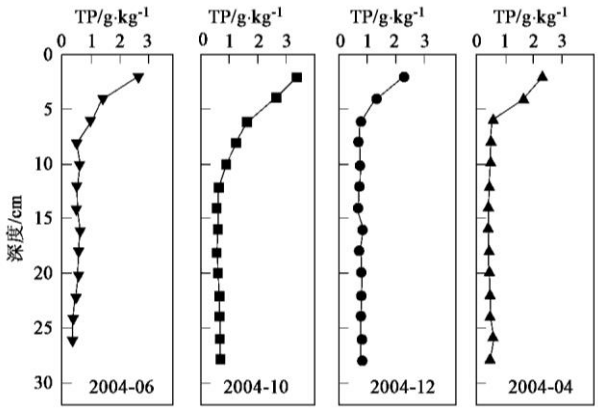


图1-8 武汉东湖沉积物中的磷的垂向分布

(引自孟春红等，2008))

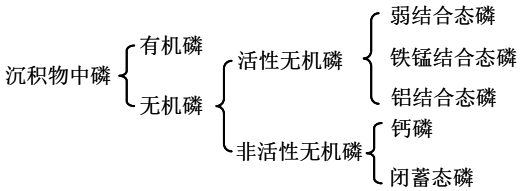
湖泊沉积物中磷含量在垂向上实际会受到很多因素干扰影响而变化。流域内土壤侵蚀加强后，沉积到湖底的颗粒物量增大，土壤中磷含量与沉积物中磷含量的差异，都可能造成沉积物中磷沉积量的增大或减小。水生植物的繁盛和消亡过程也会强烈地影响沉积物中磷的含量等。此外，湖水pH的变化也会影响磷与金属离子共沉淀，以及悬浮颗粒与沉积物表面对磷的吸附作用。水力条件与生物扰动等过程也可以改变沉积物原有的分层结构，进而改变沉积物矿化的环境与矿化速率，影响磷在沉积物中的分布。

（二）形态磷分析

湖泊水环境演变过程表明，当水体中磷过量时，浮游植物得到迅速增长，从而对水环境质量与生物多样性带来众多负面影响，因此减少磷的输入，对控制湖泊富营养化有积极作用。但对具有不同结合形态的磷而言，并非所有形态的磷都重要，在控制湖泊富营养化问题中，人们更为关注的是弄清那些生物可利用态或是有潜力转化为生物可利用态的磷。这就需要把握沉积物中形态磷的分布特征、结合形态及其相对丰度状况，对研究磷的归趋、进而深入揭示富营养化问题的本质都将大有裨益(付永清和周易勇, 1999)。

磷在沉积物中的结合形态与磷的生物地球化学特征密切相关(Lukkari *et al.*, 2007)。磷在沉积物中的存在形态主要有：磷灰石；与无机化合物共沉淀，比如铁、锰、铝的氧化物，方解石等；以有机物形式存在(郑光膺, 1992)。其中磷灰石一部分来自于输入湖泊的他生磷灰石，另外一部分来自于沉积物成岩过程所形成的自生磷灰石，与有机质结合的磷在很大程度上被矿化成自生磷灰石(Pettersson *et al.*, 1988)。以上不同组分的相对重要性，取决于各种磷的输入情况及湖泊生态系统的生产率，以及磷在沉积物中的矿化过程。

磷形态分级是弄清沉积物磷形态及其迁移的一个重要手段，其中化学连续提取法十分有效。它利用不同性质的化学提取剂，依次提取出沉积物中某种形态/相态的磷，达到分离的目的。不同提取剂的提取能力，反映了不同的溶解性、氧化还原特性以及酸碱性等理化特征，故而提取的形态能够反映沉积物磷的生物地球化学特征(黄清辉, 2005)。沉积物中磷形态主要可分为无机磷与有机磷两个种类，其中无机磷可以再分成活性无机磷与非活性无机磷。活性无机磷主要包括弱结合态磷，铁结合态磷（Fe-P），铝结合态磷(Al-P)；非活性无机磷包含钙结合态磷（Ca-P）与闭蓄态磷。



弱结合态磷(Labile P)，也称可交换态磷(Exchengeable P)指沉积物间隙水中的磷以及那

些因物理吸附作用被固定在沉积物颗粒表面的磷，以下简称 Lab-P。间隙水中磷可以与上覆水直接发生交换，当上覆水中磷浓度发生变化时，被吸附在沉积物颗粒表面的磷也很容易被解析，因此，这部分磷的活性较高，易被生物生长所利用。但是这部分磷在沉积物总磷中的比例很低，例如我国长江中下游一些湖泊表层沉积物中 Lab-P 含量往往不足 10 mg/kg，仅占总磷的千分之一至百分之几之间(张路, 2004; 孟春红和赵冰, 2008)。

铁结合态磷(Fe-P)组分通常与沉积物中的铁/锰的氧化物/氢氧化物（如 Fe(OOH)）结合在一起。Fe-P 在不同湖泊及同一湖泊不同位置沉积物中的含量存在很大差异。比如，在我国长江中下游湖泊中表层沉积物 Fe-P 平均含量为 112±267 mg/kg，其中太湖五里湖 Fe-P 的含量高达 1149.4 mg/kg，而洞庭湖所调查点表层沉积物 Fe-P 含量仅 0.5 mg/kg，两者相差 2000 多倍(朱广伟等, 2005)。太湖沉积物中 Fe-P 水平空间差异也很大，太湖西北部湖区表层沉积物 Fe-P 显著高于湖心与东部湖区；巢湖西北部湖区表层沉积物中铁结合态磷含量也略高于东部；并且均表现为受污染严重区域 Fe-P 含量较高(王绪伟等, 2007; 袁和忠等, 2010)。

Fe-P 容易受到环境变化的影响，在氧化条件下，铁氧化物吸附磷沉积到沉积物中。在还原条件下，三价铁被还原成溶解态的二价铁，原本与三价铁结合的磷被释出来，从而可以从沉积物间隙水或沉积物表面返回到水体中。因此，沉积物中的 Fe- P 是与磷在湖泊中迁移转化联系最为密切的一种形态，是沉积物磷释放潜力的一个重要指标。

一般认为铝结合态磷(Al-P)主要是与铝氧化物和铝土矿物结合的磷。铝磷也容易受沉积物氧化还原条件与 pH 条件的控制，容易在还原条件下容易重新释放进入间隙水与上覆水中。在有些形态磷分级研究中，并未对 Al-P 与 Fe-P 加以区分(Ruban *et al.*, 1999; 付永清和周易勇, 1999)。已有研究表明，Al-P 在沉积物中含量也比较小。在太湖及其入湖河流沉积物中，Al-P 平均含量与 Lab-P 含量相当，比 Fe-P 含量小了两个数量级(范成新和张路, 2009)。我国东湖沉积物中 Al-P 比 Lab-P 高一个数量级，但是比 Fe-P 低一个数量级(孟春红和赵冰, 2008)；巢湖 Al-P 含量也比 Fe-P 含量小一个数量级(王绪伟等, 2007)。

上述三种形态磷是沉积物中的活性无机磷，容易被生物所利用。活性无机磷在沉积物中的含量与水体富营养化程度有良好的关系，比如，梅梁湾是太湖富营养化严重的区域，其沉积物中活性无机磷在总磷中的比例显著高于贡湖、东太湖、湖心区等其它湖区(范成新和张路, 2009)。在活性无机磷中，Fe-P 占据主导优势，Fe-P 的含量基本可以反映出沉积物磷的潜在释放量，而这种潜在的内源性磷负荷与水体富营养化程度有十分重要的关系(张路, 2004)。

钙结合态磷(Ca-P)包含了原生碎屑磷(主要是他生磷灰石)、自生磷灰石、生物磷灰石磷等, 是无机磷的主要形态之一。湖泊沉积物中 Ca-P 主要受湖泊所处流域的地质、地球化学背景的影响，同一湖泊沉积物中 Ca-P 的含量差异往往不大，比如我国太湖沉积物中 Ca-P 含量的空间变异系数显著小于 Fe-P。而不同湖泊沉积物中 Ca-P 的含量则可能相差很大(Pettersson *et al.*, 1988; 朱广伟 *et al.*, 2005)。钙磷一般被看作永久性的磷汇，在短时间尺度内难以参与湖泊磷循环过程；但在沉积环境处于弱酸状态下时，也可能产生一定的释放。钙结合态磷的提取普遍采用 HCl 提取，其中自生磷灰石、生物磷灰石则采用醋酸-醋酸钠缓冲液提取，以与原生碎屑磷灰石磷区别开来(Ruttenberg, 1992)。

闭蓄态磷通常指被固定在矿物晶格内的磷，且往往被铁氧化物(Fe_2O_3) 胶膜所包被。在化学连续提取法中, 一般认为闭蓄态磷与钙的沉积有关, 非强烈还原条件下很难释放。通常采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠提取液去除 Fe_2O_3 胶膜, 用 NaOH 溶液提取闭蓄态磷(孙境蔚, 2007)。

有机磷(Org-P)是沉积物中磷的重要组成部分(Pettersson, 2001)。按照其来源，可以分为他生有机磷与自生有机磷，他生有机磷来自于湖泊流域有机质的输入，自生有机磷来自湖泊内部的初级生产(Reitzel *et al.*, 2007)。有机磷在沉积物中经过矿化过程不断减少（关于沉积

物中有机磷详见本书第五章）。

二、氮

与磷在沉积物中的赋存相比，氮在沉积物中的分布相对简单，这是因为，除固定态铵外（Nommik et al., 1982），无机态氮难以真正与沉积物中物质或基团形成稳定结合。但是沉积物是一个巨大的氮汇，蓄积或埋藏着来自上覆水的中的溶解的或沉降而来的颗粒态氮。另一方面，沉积物还是湖水中氮的来源，由于生物作用和环境条件的变化，沉积物中有机质降解和固定态铵挣脱矿物晶层的束缚等，氮也会成为源向水体释放，使氮进入水体参与再循环（宋金明等，2004；Gälman,V and Rydberg, J. 2008）。

沉积物中蓄积多少量氮素物质将取决于沉积物，特别是表层沉积物在单位时间内，接纳了多少氮源物质和转化释放了多少氮物质。一般认为，沉积物表层接纳最多的固态或颗粒态氮是有机质，特别是那些死亡生物残体、碎屑和含氮矿物（Kristensen，E. 2000），同时通过沉积物的物理特性和季节性源-汇转换过程向上覆水吸收形态氮（范成新等，2004）。在孔隙水中，组分的吸附或吸收对某些组分（如铵）的迁移是极为重要的。如受纳水体颗粒物动态沉降过程中对铵的吸收、沉降后所产生的氧化屏蔽层给孔隙水中铵离子的扩散形成阻碍，以及有机质已深度降解的表层沉积物又处于较高的 pH 环境等，均对铵的吸附有利。在太湖间隙水中，明显表现出氨氮的含量与沉积物中总氮的含量呈线性相关（图 1-9）。在 Na^{+}、Ca^{2+}和 Fe^{2+}含量较高粉砂质沉积物中，沉积物间隙水中含量较高的铵离子还会进入沉积物矿物晶层被“固定”（Scherer et al., 1999），成为沉积物的备用氮源。

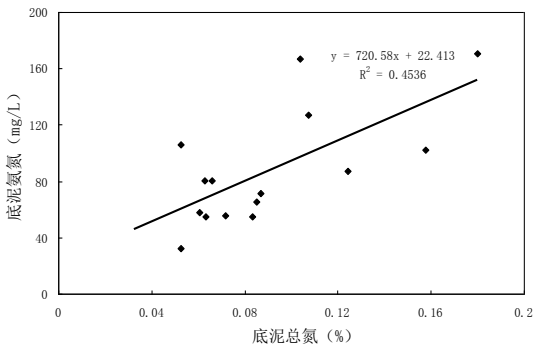


图 1-9 太湖表层间隙水氨氮含量底泥中总氮含量关系

在沉积物中对总量贡献最大的是有机氮，占有较大比例，是沉积物中主要氮的物质基础。在长江中下游湖泊，沉积物中总氮、可交换态氮与固定态铵的赋存含量可分别达到 768.5～5190.6 mg /kg、150.9～342.0mg/kg 和 186.5～462.5 mg/kg，其中储存于晶格中的固定态铵占 TN 的 比例达到 8. 40%～35. 02%水平（王圣瑞等，2008）。另一方面，沉积物赋存的氮也会在一定的条件下释放进入上覆水体。沉积物中由于微生物的活动以及底栖生物和植物根系的作用，有机质矿化分解，使得有机氮降解产生 NH_4^{+}-N，然后可能由 NH_4^{+}-N 在硝化细菌作用下被氧化为 NO_2^{-}-N 和 NO_3^{-}-N, NO_3^{-}-N 则通过反硝化作用或铵化作用转化为 N_2 和 NH_4^{+}-N 进入大气和水体。在沉积物间隙水中，由于 Fick 定律的支配作用，含量相对较高的间隙水中溶解氮会向含量低的上覆水迁移。界面处水温、波浪、湖流和微小生物的活动等都有可能对表层沉积物的氧化还原、扰动和埋藏、吸附和解吸，甚至生物矿化和分解等产生影响，从而改变着释放环境（范成新等，2004）。当矿化生成的氮不足以满足沉积物中生物生存需要时，储存于沉积物中一部分固定态铵会参与释放，进入水体（封克等 , 1994）。

湖泊沉积物中，即使处于相同层位的沉积物，不同的湖区所含氮的量差异较大。2002 年 8 月在太湖主要湖区采集的柱样，以同样的取样厚度并分层（第一层 0～5cm；第二层 5～10cm；第三层 10～20cm；第四层 20～50cm；第六层 50～100）分析各层的总氮含量，结果反映：同样的沉积层位氮的含量各不相同，这种差别在上部的第一层和第二层尤其明显（图 1-10）。由于大型水生植物死亡残体的多年聚集，东太湖表层 0-5cm 沉积物中总氮含量远高于其他湖区，达到 0.3%的含量水平；但第二层 5-10cm，东太湖含量已回到全湖平均水平，

但位于梅梁湖北部、竺山湖和贡湖等水域沉积物出现了较高的总氮含量，这可能与北部受到强烈的人为污染排放和藻类聚集影响有关。这些现象至少说明，沉积物表层是氮的主要蓄积层位；湖区的不同，即使同深度层，由于氮的影响或来源不同，赋存的含量将有很大差别。这些有关氮在沉积物中的空间分布特征和原因，将为研究沉积物界面营养盐的界面过程和行为提供必备的认识。

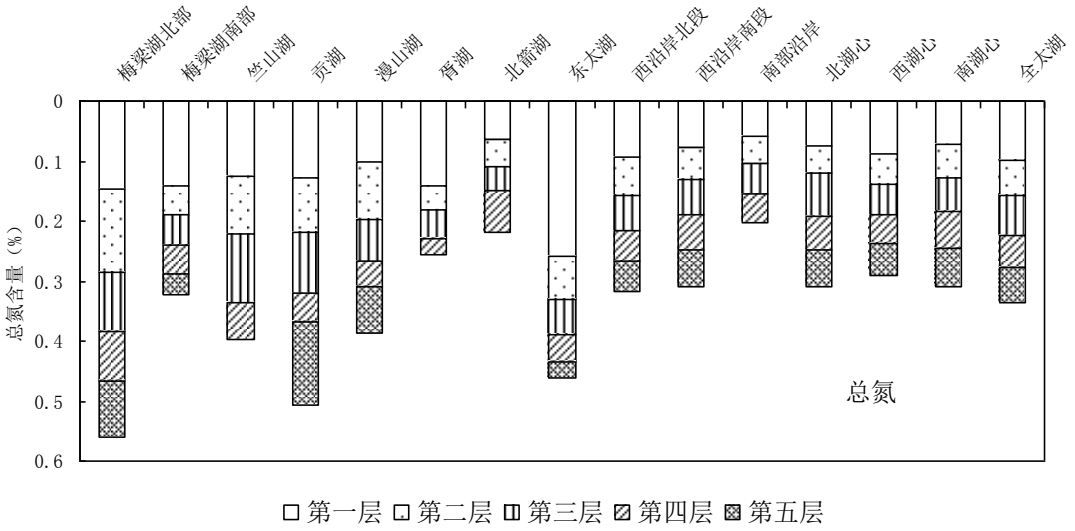


图 1-10 太湖不同湖区分层沉积物总氮含量垂向分布（数据来源：水利部太湖流域水资源保护局）

四、 有机质

（一）有机质来源

沉积物中有机质的来源分内源输入和外源输入两种。内源有机质主要是水体生产力本身产生的动植物残体、浮游生物及微生物等沉积所得，外源输入主要是通过水体补给过程从湖泊外部携带进入的颗粒态和溶解态的有机质。

在人类活动干扰较小的湖泊中，沉积物有机质以内源输入为主。天然湖泊沉积物中内源输入的有机质可占沉积物总有机质的90%以上（陈文新等，1990）。在我国典型草型湖泊东太湖、梁子湖和乌梁素海，死亡水草虽经微生物分解，但仍有大量残体年复一年的沉积于湖底，为沉积物增加有机质来源；在富营养化湖泊的藻类易聚区，藻体的死亡也会沉降到水底的沉积物表层，微生物可降解掉大部分藻类残体，但也可有部分被沉积物埋藏或以难降解骨架参加沉积物的早期成岩过程。另一方面，人为活动会大大增加沉积物有机质的外源输入。废水直接排放入河流甚至湖体是人类对湖泊沉积物有机质外源输入增加主要影响方式。例如我国湖泊的主要水体污染物来源乃为工业和生活废水排入、城镇等地的地表径流、湖泊养殖投饵和水面娱乐等（国家环境保护局科技标准司，1997）。

（二）有机质富集与迁移

有机质在沉积物的累积是沉降、分解和转移共同作用的结果。在浅水湖泊，藻类残体还未完全分解就已沉降到沉积物表面，使沉积物对有机质的富集相对容易（Martinova 1993）。富营养化湖泊沉积物有机质的富集与湖泊营养水平有关，不同营养等级的湖泊沉积物有机质含量一般存有差异。如湖北省月湖和莲花湖沉积物有机质含量比太湖和巢湖的有机质含量高一个数量级（Yunbing Liu,2009）；即使是在同一湖泊，有机质含量在不同湖区也有明显的变化。在巢湖，有机质含量较高的采样点大多分布在污染较为严重的西湖区，而在水质相对较好的东湖区，有机质含量也相对较低。陈芳等（2007）对湖北省 7 个浅水湖泊表层沉积物

的调查研究发现：与远离城市的湖泊相比，富营养化较为严重的城市湖泊，沉积物有机质含量也相对较高。水平上的集中式分布也会体现在垂向上的累积性。在大明湖（邹丽敏等，2007）、昆明湖（王文华等，1995）等一些浅水湖，沉积物有机质含量随深度变化趋势大致为表层大于下层。

沉积物中有机质通过再悬浮进入水体而随河流迁移或为水生生物分解是沉积物有机质迁移的主要形式。Gale 和 Reddy（1994）研究中发现,沉积物中通过再悬浮进入水体的 C 通量为 720g/(m^2 a) ,而以 DOC 扩散形式进入水体的 C 通量仅为 1g/(m^2 a) ,通过矿化为 CO_2 、CH_4 、DIC(溶解性无机碳) 等形式释放的 C 通量也只有 196g/ (m^2 a) ,再悬浮而迁移的沉积物有机质在沉积物有机质总迁移量中占绝对优势。

（三）影响有机质分布的因素

在表层沉积物中，温度、金属离子组成、pH 值和阳离子交换量是影响有机质分布的主要因素。温度可以影响有机质的生成和释放，但是影响机制和过程特别复杂，所以不同研究者得到的结论并不相同。如 Mulholland 等(1990)报道，温度可以通过影响沉积物中微生物的活性，进而影响到有机质的分解和释放；Dosskey(1997)则认为，温度对有机质基本没有影响。沉积物中的重金属元素可与有机质胶体发生吸附、分配和络合反应，进而影响沉积物中有机质的成分和含量。如张敏等(2000)对运河(杭州段)底泥进行研究发现有机质与 Mn 元素有显著的负相关性，此结果在对大明湖的研究中亦得到证实。pH 值既可以直接影响有机质胶体的分布和组成，也能够影响到沉积物的理化过程。但由于沉积物有机质大多分子量大，含有多种官能团，其在沉积物溶液中的溶解能力受电荷密度的影响，而电荷密度主要受 pH 值的影响，所以，pH 值对沉积物有机质的影响比较复杂，其研究结果也不一致。沉积物的阳离子交换量是沉积物最重要的特征之一，它由沉积物胶体表面性质所决定，由有机的交换基与无机的交换基所构成，前者主要是腐殖质酸，后者主要是粘土矿物。它们在沉积物中互相结合，形成了复杂的有机无机复合体，所能代换的阳离子总量包括交换性盐基(K^+、Na^+、ca^{2+}、Mg^{2+})和水解性酸，对沉积物的性质起到极为重要的作用。

（四）有机质与氮、磷关系

有机质是一类组分复杂的有机化合物，除碳原子为主要骨架元素外，还有一定比例的氮和磷原子参与骨架的组建，因此有机质在沉积物中的含量与总氮和总磷含量呈显著正相关（陈芳, 夏卓英等 2007），是水体生物摄食的主要营养来源。有机质含量与间隙水溶解态反应性磷浓度间具有非线性增长的关系（Martinova，1993）。D’Angelo 和 Reddy(1994)的研究发现,沉积物中 NH_4^+- N 和可溶性 P 的释放通量是沉积物有机质矿化速率的函数，同时 Eckerrot 和 Petterson（1993）研究发现湖泊沉积物孔隙水中可溶性反应磷的浓度受沉积物有机质输入的影响，同时受 Fe^{2+}浓度、细菌活性及水深的影响。可见，有机质的数量和可分解性是影响间隙水溶解态反应性磷浓度的重要因素。

印度 Dal 湖沉积物的磷释放率很高，而该沉积物中的磷及氨氮的释放依赖于储量丰富的有机质的分解（Solim,S.U. et al.,2009);对波罗的海东北部几个浅海岸的沉积物采样研究发现，有机质富集的地方有机磷含量高，即使沉积物-水界面处于好氧状态，沉积物依然向水体释放磷（Lukkari,K. et al,2009)。

从 Schultz ,p.等（2009）建立的早期成岩作用的新模型可以预测，有机物质数量的大量输入，导致沉积物中细菌数量的增加和营养释放率的增加；Liu,Y.B.et al.（2009）通过室内试验发现向沉积物中添加有机质之后，推动了碱性磷酸酶的活性和溶解磷的释放；对阿根廷莫拉里斯河的研究发现，有机负荷的增加会影响沉积物磷的动力学：（1）随着沉积物中有机质数量的增加导致有机态磷增加，而这些有机态磷由于缺氧状态下细菌的活性而释放出来；（2）铁磷浓度的减少（Garcia, A. R. and A. F. de Iorio ，2003)；对瑞典的 Finjasjon 湖研究得

到夏季上覆水 SRP、Fe^{2+}的增加是由细菌活性和有机质输入调节的（Eckerrot 和 Pettersson，1993）；对摩洛哥 Deroua 农场的养鱼池塘研究得到，在缺氧条件下，沉积物有机质易积累，从而促进磷的释放（Kassila,J.,et al.,2001)。对两个沿海环礁湖的对比研究发现，Laguna Nueva 湖的有机质含量较高，但由于 Laguna Nueva 湖维管植物的大量分布导致有机质的生物降解能力较低，从沉积物向间隙水的磷循环较慢（de Vicente, et al.，2003）。对 Courtille 湖 2000 个样的研究发现，尽管沉积物的 TP 浓度不同，但夏季末的有机矿化影响了磷的释放（Van Hullebusch, E., F. Auvray, et al. ，2003）；同样，对 Yarra 河、塞纳河的研究也发现有机质的矿化会导致营养的释放。

四、氧

氧（O_2）是地球上高等动物与植物生存的先决条件，同时也是全球元素循环的核心分子。对湖泊水体而言，来自大气与水生植物光合作用的氧气溶解在水体中，从而满足水中生物呼吸与有机质降解的需要，因此氧对水体生产力与营养水平有着重要的影响。湖水可在一定深度内溶解足够的氧气供生物生长，并可到达沉积物-水界面，维持较充足的沉积物-水界面氧含量（DO＞3mg/L）。如在生产力较高的太湖梅梁湾（水深约 2 m），即使在水底的沉积物表层，O_2 饱和度仍可达到 95%水平（图 1-11）。在深水湖，由于水柱压力、水柱和底部耗氧，以及氧通过水-气界面向深部的复氧力不足等，相对难以维持沉积物界面处有足够的氧含量。

氧进入沉积物表层主要用于沉积物中生物的呼吸、有机物质的降解和一些还原性物质的氧化需要。底栖生物在水底需要氧的供给维持其生长，一些有机物质在微生物好氧作用下加快其在沉积物中的降解，还原性物质（还原态铁、锰和硫等）在氧参与下变成高价态或氧化性物质，如此等等使得水底沉积物表层需要源源不断地提供足够量的氧。对于有底栖生物或藻体复苏生长需要的沉积物表层，还必须不能切断供氧，否则生命将终结。因此氧在沉积物表层的状态是研究沉积物界面处物质转化行为、生命活动的重要信息。

现在人们提高应用溶解氧微电极系统可较精细地获取沉积物中 O_2 含量信息及其在沉积物-水界面的微小变化。氧通过水体传递到沉积物表层，然后随沉积物深度的增加而逐渐减小，直至消失。自沉积物表层至氧气降低到 0 的深度被称为氧气渗透深度(oxygen penetration depth，简称 OPD)。

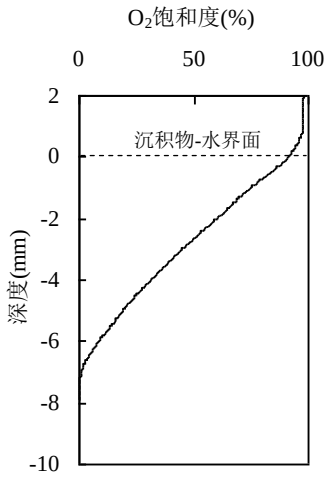


图 1-14　溶解氧在太湖梅梁湾沉积物-水界面分布（样点坐标：120.17528°E, 31.50864°N）

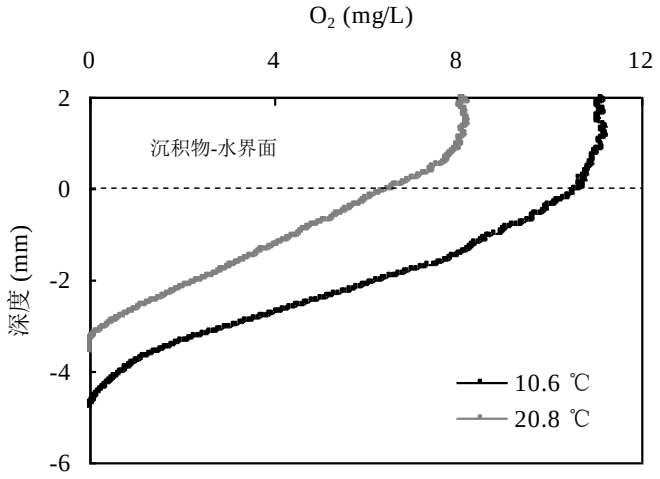


图 1-15 不同温度下氧在太湖大浦口沉积物-水界面分析（样点坐标：119.94783°E, 31. 31186°N）

不同湖泊沉积物中 OPD 变化范围很大。在富营养化湖泊中，由于表层沉积物富含有机质、微生物活性高，因此，进入沉积物的氧气在很短时间内即被消耗完毕，OPD 一般仅有数个毫米。如我国南四湖与太湖梅梁湾湖区沉积物 OPD 在 3.92-7.60 mm 之间(王建军 *et al.*, 2009)；非洲 Malawi 湖沉积物 OPD 一般也小于 4 mm(Martin *et al.*, 1998)。而俄罗斯 Baikal 湖沉积物 OPD 分布范围很大，最小的 0.6 mm，最大的超过 50 mm (Martin *et al.*, 1998)；南极洲一个溶解氧过饱和湖泊中沉积物 OPD 则高达 15 cm，个别地方 OPD 甚至达到 25 cm(Wharton Jr *et al.*, 1994)。

沉积物 OPD 除与沉积物性质有关外，还与上覆水中氧气浓度有关，上覆水中氧气浓度降低后，通过扩散进入沉积物氧也将减少，OPD 随之减小。水体中的氧浓度往往与水温(日变化、季节变化)有关，因此，在复氧条件良好的水体中，沉积物 OPD 会随温度或季节的变化而发生变化(Rasmussen and Jørgensen, 1992)。比如在太湖大浦口，10.8℃时沉积物 OPD 为 4.8 mm，温度升高到 21.6℃时沉积物 OPD 则降低到 3.3 mm (图 1-12)。

氧在沉积物-水界面上的扩散性是氧在沉积物表层的一个重要的性质，随环境的变化而有差异。沉积物-水界面处存在着扩散边界层(Diffusive boundary layer, 简称 DBL)，这是控制溶解物质在沉积物-水界面交换的重要层位。可以利用 Fick 第一定律与沉积物-水界面氧剖面数据计算氧在沉积物-水界面扩散通量。若 DBL 厚度用 z_δ 来表示，C_w 表示混合上覆水 O_2 浓度，C_0 表示沉积物-水界面处 O_2 浓度(图 1-13)，则：

$$J = -D\frac{(C_w - C_0)}{z_\delta} \tag{1-10}$$

利用该式进行计算氧在沉积物表层扩散通量时，最重要的是确定 C_w 值。在测定氧剖面时，上覆水中的氧需维持在一个稳定或相对稳定的水平(C_w)，当进入 DBL 后溶解氧浓度开始逐渐、显著下降，可以据此确定 C_w 值，从而可以同时确定出 z_δ。

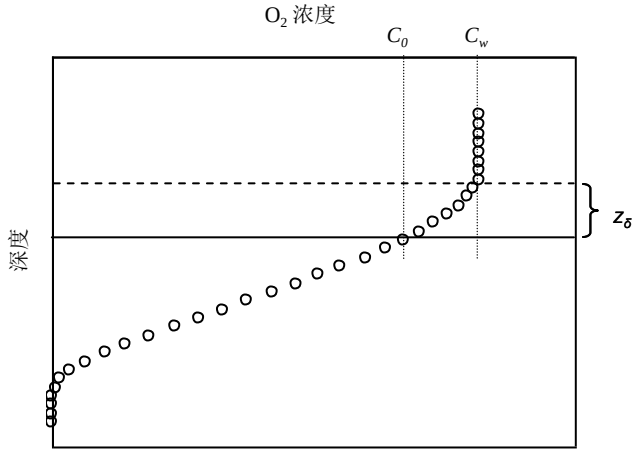


图 1-13　氧剖面及 DBL 层位置图

（水平实线表示沉积物-水界面；水平虚线表示 DBL 层上限位置）

结合 Fick 第二定律与氧在沉积物中浓度曲线，可以计算出单位体积沉积物的好氧速率。根据 Fick 第二定律有：

$$R_{vol} = \frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \tag{1-11}$$

式中，R_{vol} 为单位体积沉积物好氧速率，C 为氧浓度，t 为时间，z 为沉积物深度。D_s 是氧在沉积物中扩散系数，与沉积物曲扰度(θ)与孔隙度(φ)有直接关系(Berner, 1980; Boudreau 1996)：

$$D_s = \frac{D_0}{\theta^2} = \frac{D_0}{1 - 2\ln\varphi} \tag{1-12}$$

由于氧是最受欢迎的电子受体，且在沉积物中的出现受扩散过程的限制，因此沉积物中的氧会很快被消耗掉。在此基础上，如果假设沉积物中氧的消耗速率遵循零级反应动力学，即氧的消耗速率与氧在沉积物中的浓度无关，即与深度无关，则可以对式 1-11 做出一个巧妙的解答(Rasmussen and Jørgensen, 1992)。利用抛物线方程拟合沉积中氧气剖面，为得到较好的拟合结果，可以将剖面分段拟合，将其表达为：

$$C = az^2 + bz + c \tag{1-13}$$

则有：

$$R_{vol} = 2aD_s \tag{1-14}$$

从而得出单位体积沉积物的好氧速率。

根据 Fick 第一定律与 Fick 第二定律计算出的分别是氧在沉积物-水界面的扩散通量与沉积物本身对氧气的消耗速率，由于底栖生物呼吸作用的存在，这两者还不足以反应沉积物总好氧速率。总好氧速率的测定常采用密封上覆水法，测定上覆水中 O_2 随时间的变化，取其初期的线性变化部分加以回归(范成新等, 1998; Glud, 2008)，再结合上覆水体积与沉积物表面积计算得沉积物总好氧速率。

提到表层沉积物氧含量和耗氧就须引出氧化还原反应和铁锰硫循环的问题。由于氧化

还原电位对包括溶解氧、有机碳、氮、铁、锰、硫在内的许多元素的浓度和存在形式具有重要影响，因此对沉积物-水界面系统中生物转化的任何研究，都需要考虑氧化还原反应的作用。通常可用溶解氧的存在与否来推断某种元素的氧化还原状态，据上世纪 40 年代 Mortimer 的研究，当水中氧的含量为 4.0mg/L 时，反硝化作用就已经开始，到氧含量约为 0.1mg/L 时，Fe^{3+}还原为 Fe^{2+}，溶解氧完全消失时，对应的氧化还原电位（Eh 约为 200mV）。尽管不能用氧化还原电位精确地进行计算实际反应组分的含量，但它还是可用于定性地来研究矿物元素形成的地球化学反应在沉积物中的溶解作用，以及用作对低氧敏感的无脊椎动物生存的指示物（古滨河等，2011），电位的优势在于它整合了各种来源的有机物，并为沉积物中生物的活动提供了指标。

实际上氧作为氧化剂使沉积物中还原性物质氧化仅可发生在非常薄的近表层，并非渗透到沉积物所有层。在氧作为氧化剂开始消耗（或还原）其本身不久（此时 Eh 约为+500mV）后，Mn(Ⅳ)就作为氧化剂使自己还原（图 1-14）。随着沉积物中的 Mn(Ⅳ)含量以及体系氧化还原电位的下降，NO_3^-又作为新的氧化剂出现，如此渐进，沉积物内部还可能出现 Fe(Ⅲ)、SO_4^{2-}等作为氧化剂来从系统中获取电子，在使自己还原的同时还使其它电极电位更低的还原物氧化。

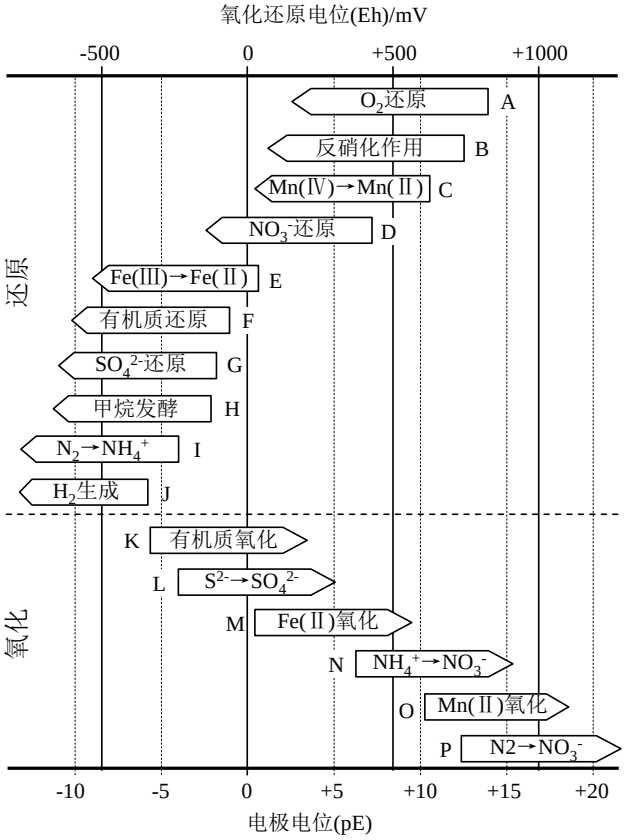


图 1-14　湖泊沉积物中可发生的氧化还原反应与电位的关系（修改自古滨河等，2011）

但这一切并非都可在沉积物内部发生，主要是受相关敏感物质的基质情况、以及氧化还原反应进行过程中的氧化还原电位控制的影响。自然沉积物的成分非常复杂，大量的有机和无机氧化还原反应都可能同时进行。物质在沉积物表层上的沉降式输入和物理扰动等都会对氧化还原反应产生干扰，使得边界层被破坏而产生以电位控制的边界层转移（Duport,2007）。另外，有很多反应是可逆的或不可能进行完全的，在实际环境中难以达到真正意义上的平衡，因此采用氧化还原电位来指示沉积物表层和内部敏感性组分的活性状态和反应进程有很大的帮助。

在沉积物中既与氧含量有关又与营养物含量相联系的氧化还原敏感元素主要是 Fe、Mn、S 三种元素。在有溶解氧而无大量溶解性有机质下，Fe(Ⅲ)可形成难溶性氧化物和过氧化物（FeOOH）。这些絮凝聚集体因不稳定会沉降到沉积物表层。当表层沉积物中有机质被微生物氧化时，O_2、Mn(Ⅳ)和硝酸根中氮(V)将首先作为电子受体，在接近剩余的情况下，Fe(Ⅲ)也会得到电子而被还原成 Fe(II)。即使在满足形成难溶性氧化物和过氧化物中，除絮凝聚集物中也仅有约 40%的铁和有机物，其它还含有磷、氮、锰、硫等物质（Tipping et al., 1981），其中可形成 FeOOHP 吸附物。在缺氧条件下，沉积物表层 FeOOHP 中的磷将随随着 Fe(Ⅲ)转化为 Fe(II)而释放到水体中。

锰和铁在水中的循环过程相似，即都是以金属氧化物、金属盐类晶体及与有机物共沉淀的形式归属到沉积物表层。但是沉积物呼吸速率较大时，即使上层水体处于有氧状态，絮凝状的锰与铁仍有可能被还原为 Mn(II)和 Fe(II)。由于 Mn(Ⅲ,Ⅳ)能在高于 Fe(Ⅲ)、SO_4^{2-}的氧化还原电位上被还原（图 1-13），因此在沉积物界面上，即使还有 FeOOH 和 FeOOHP 等絮凝物质存在，近沉积物表层上覆水中已经有可能出现较高含量的 Mn(II)。铁和锰在沉积物表层的作用相当重要，两者通过与硫、有机物和其它元素之间的物理化学和生物作用，影响着沉积物中磷、氮与痕量金属的生物可利用性。无机硫是决定湖底铁和多数痕量金属的溶解度和循环的最重要元素（Yin，et al., 2008）。当 SO_4^{2-}在微生物呼吸作用氧化有机物的过程中被还原时，形成的 S^{2-}能和很多重金属（包括 Fe、Mn 等痕量重金属）结合，在缺氧条件下都将形成不可溶的沉淀物，其中形成的 FeS、PbS 和 HgS 由于呈黑色，已被认为是太湖一些“湖泛”发生水体的主要致黑物质（刘国峰等，2010）。随着对沉积物界面和沉积物中电子受体的剖面分布和变化与界面各反应类型过程响应研究的深入，将为微界面过程和营养盐转化定量化提供进一步的重要信息。

参考文献

Bally, G., V. Mesnage, et al. (2004). "Chemical characterization of porewaters in an intertidal mudflat of the Seine estuary: relationship to erosion-deposition cycles." Marine Pollution Bulletin 49(3): 163-173。

Boudreau, B.P., 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 3139-3142.

Boudreau B. P.，Jørgensen B. B. The Benthic Boundary Layer-Transport Processes and Biogeochemistry, Oxford University Press, 2001, 1-6

Berner, R.A., 1980. Early diagenesis: A theoretical approach Princeton University Press, Princeton.

Brasher, B.R., Franzmeier, D.P., Valassis, V., Davidson, S.E., 1966. Use of Saran Resin To Coat Natural Soil Clods for Bulk-Density and Water-Retention Measurements Soil Science 101, 108.

Cermelj, B., Bertuzzi, A., Faganeli, J., 1997. Modelling of pore water nutrient distribution and benthic fluxes in shallow coastal waters (Gulf of Trieste, Northern Adriatic). Water, Air, & Soil Pollution 99: 435-443.

Correll, D., 1998. Role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. Journal of Environmental Quality 27: 261-266.

Crusius J, Bothner MH, Sommerfield CK. 2004. Bioturbation depths rates and processed in Massachusetts Bay sediments inferred from modeling of 210Pb and 239+240Pu profiles. Esturine, Coastal and Shelf Science, , 61(4): 643-655.

D’Angelo E M , Reddy K R. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic lake water : I. Distribution of dissolved nutrients in the soil and water column. *J Envi ron Qual* , 1994 , 23 (5) :928 - 936。

Denis L, Grenz C. 2003. Spatial variability in oxygen and nutrient fluxes at the sediment -water interface on the continental shelf in the Gulf of Lions. Oceanologica Acta, 26(4): 373-389.

de Vicente, I., L. Serrano, et al. (2003). "Sediment phosphate fractionation and interstitial water phosphate concentration in two coastal lagoons (Albuferas de Adra, SE Spain)." Hydrobiologia 492(1-3): 95-105.

Dosskey, M. and P. Bertsch (1997). "Transport of dissolved organic matter through a sandy forest soil." Soil Science Society of America Journal 61(3): 920.

Duport E, Gilbert F, Poggiale JC. 2007. Benthic macrofauna and sediment reworking quantification in contrasted environments in the Thau Lagoon. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 72（3）：522-533.

Gälman,V and Rydberg, J, 2008. Carbon and nitrogen loss rates during aging of lake sediment: Changes over 27 years studied in varved lake sediment. Limnol. Oceanogr., 53(3):1076–1082

Glud, R.N., 2008. Oxygen dynamics of marine sediments. Marine Biology Research 4, 243-289.

Eckerrot A , Pettersson K. Pore water phosphorus and iron concentrations in a shallow , eutrophic lake2indications of bacterial regulation. *Hydrobiologia* , 1993 , 253 (1 - 3) :165 - 177。

Eckerrot, A. and K. Pettersson (1993). "Pore Water Phosphorus and Iron Concentrations in a Shallow, Eutrophic Lake - Indications of Bacterial Regulation." Hydrobiologia 253(1-3): 165-177.

Gale P M , Reddy K R. Carbon flux between sediment and water column of a shallow , subtropical , hydroeutrophic lake. *J Environ Qual* , 1994 , 23 (5) :965 - 972。

Garcia, A. R. and A. F. de Iorio (2003). "Phosphorus distribution in sediments of Morales Stream (tributary of the Matanza-Riachuelo River, Argentina). The influence of organic point source contamination." Hydrobiologia 492(1-3): 129-138.

Grace, M. R., T. Jakob, et al. (2003). "Effect of an alternating oxic/anoxic regime on a (freshwater) Yarra River sediment." Australian Journal of Chemistry 56(9): 923-932.

Håkanson, L. and M. Jansson, 1983. Lake Sedimentology, New York, Springer-Veniag. 181-233.

Holtan, H., Kamp-Nielsen, L., Stuanes, A.O., 1988. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. Hydrobiologia 170, 19-34.

Jepsen, R., Roberts, J., Lick, W., 1997. Effects of bulk density on sediment erosion rates. Water, Air, & Soil Pollution 99, 21-31.

Kassila, J., M. Hasnaoui, et al. (2001). "Relation between phosphate and organic matter in fish-pond sediments of the Deroua fish farm (Beni-Mellal, Morocco): implications for pond management." Hydrobiologia 450(1-3): 57-70.

Kristensen, E. 2000. Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in costal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. Hydrobiologia 426: 1–24.

Liu Y, Guo Y, Song S, Xiao W, Huang D, Cao X and Zhou Y, 2009. The effect of organic matter accumulation on phosphorus release in sediment of Chinese shallow lakes. Foundmental and Applied Limnology,2009,175（2）：143-150

Liu, Y., Y. X. Guo, et al. (2009). "The effect of organic matter accumulation on phosphorus release in sediment of Chinese shallow lakes." Fundamental and Applied Limnology 175(2): 143-150.

Lukkari, K., M. Leivuori, et al. (2009). "The chemical character and burial of phosphorus in shallow coastal sediments in the northeastern Baltic Sea." Biogeochemistry 94(2): 141-162.

Martinova, M. V.，1993.Nitrogen and Phosphor Compounds in Bottom Sediments - Mechanisms of Accumulation, Transformation and Release.Hydrobiologia 252(1): 1-22.

Mudroch, A., MacKnight, S.C. (Eds.), 1994. Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling. Lewis Publishers, Boca Raton.

Mulholland, P., C. Dahm, et al. (1990). "Group report: What are the temporal and spatial variations of organic acids at the ecosystem level." Organic Acids in Aquatic Ecosystems: 315-329.

Murray, L., Mudge, S., Newton, A., Icely, J., 2006. The effect of benthic sediments on dissolved nutrient

concentrations and fluxes. Biogeochemistry 81, 159-178.

Nommik H, Vahtras K . 1982. Retention and fixation of ammonium and ammonia in soil. Stevenson F. J. (ed.) . Nitrogen in agricultural soils. Agronomy, 22: 130

Iversen, N and Jørgensen, B. B., 1993. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity, Geochimica et Cosmochimica Acta 57(3):571-578.

Papaspyrou S, Kristensen E, Christensen B. Arenicola marina (Polychaete) and organic matter mineralization in sandy marine sediments: In situ and microcosm comparison. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, 72(1): 213-222.

Pettersson, K., 2001. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken. the Science of the Total Environment 266, 79-86.

Rasmussen, H., Jørgensen, B.B., 1992. Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in coastal sediment: role of molecular diffusion. Marine Ecology Progress Series 81, 289-303.

Reitzel, K., Ahlgren, J., DeBrabandere, H., Waldeb ck, M., Gogoll, A., Tranvik, L., Rydin, E., 2007. Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. Biogeochemistry 82, 15-28.

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

Scherer H W, Zhang Y S. 1999. Studies on the mechanisms of fixation and release of ammonium in paddy soils after flooding: Effect of iron oxides on ammonium fixation. J Plant Nutr Soil Sci, 162:593—597

Song J., Luo Y., Lv X., Li P.. 2002. Biogeochemical processes of phosphorus and silicon in southern bohai sea surface sediments. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 20(4): 378-383.

Søndergaard, M., 2007. Nutrient dynamics in lakes - with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration. National Environmental Research Institute. University of Aarhus, Aarhus, p. 276.

Søndergaard, M., Jensen, P., Jeppesen, E., 2001. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes. The Scientific World Journal, 1, 427-442.

Schelske, C.L., 2009. Eutrophication: focus on phosphorus. Science, 324, 722.

Schultz, P. and N. R. Urban (2008). "Effects of bacterial dynamics on organic matter decomposition and nutrient release from sediments: A modeling study." Ecological Modelling 210(1-2): 1-14.

Solim, S. U. and A. Wanganeo (2009). "Factors influencing release of phosphorus from sediments in a high productive polymictic lake system." Water Science and Technology 60(4): 1013-1023.

Tipping, E.,C. Woof, and D. Cooke, 1981. Iron oxide from a seasonally anoxic lake. Geochim. Cosmochim. Acta. 45:1411-1419.

Van Hullebusch, E., F. Auvray, et al. (2003). "Phosphorus fractionation and short-term mobility in the surface sediment of a polymictic shallow lake treated with a low dose of alum (Courtille Lake, France)." Water Air and Soil Pollution 146(1-4): 75-91.

Yin Hong-Bin, Fan Cheng- Xin, Ding Shi-Ming. 2008. Geochemistry of Iron, Sulfur and Related Heavy Metals in Metal-Polluted Taihu Lake Sediments, Pedosphere,18(5):564-573.

Zhong, J., Fan, C., Zhang, L., Hall, E., Ding, S., Li, B., Liu, G., 2010. Significance of dredging on sediment denitrification in Meiliang Bay, China: A year long simulation study. Journal of Environmental Sciences 22, 68-75.

陈芳，夏卓英等 (2007). "湖北省若干浅水湖泊沉积物有机质与富营养化的关系." 水生生物学报 31(4): 467-472.

陈文新主编. 土壤和环境微生物学. 北京:北京农业大学出版社,1990. 75-78

范成新，相崎守弘，福岛武彦，松重一夫, 1998. 霞浦湖沉积物需氧速率的研究. 海洋与湖沼 29, 508-513.

范成新，张路等著, 2009. 太湖-沉积物污染与修复原理. 科学出版社，北京. 67，116-121

范成新、张 路、秦伯强、胡维平、高 光、王建军. 2004. 太湖沉积物－水界面生源要素迁移机制及其定量

化Ⅰ.铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量，湖泊科学，16（1）:8-16.
封克，钱晓晴，汤炎等.1994.矿物固铵能力对铵离子在土壤中转化的影响: 2 旱作条件下不同阳离子对矿物固铵与释铵的影响，江苏农学院学报, 15 (3) : 41-51.
付永清, 周易勇, 1999. 沉积物磷形态的分级分离及其生态学意义. 湖泊科学 11, 376-381.
古滨河，刘正文、李宽意等译, 2011.Jacob Kalff 著， Limnology：Inland Water Ecosystem(湖沼学—内陆水生态系统)，北京，高等教育出版社，242-248,289-295.
古小治, 王强, 张雷, 申秋实, 王兆德, 范成新, 2010. 物理改良对湖泊沉积物和间隙水特征的影响. 中国环境科学 30, 256-262.
国家环境保护局科技标准司主编. 湖泊污染控制技术指南. 北京:中国环境科学出版社,1997.3-5
黄清辉, 2005. 浅水湖泊内源磷释放及其生物有效性—以太湖、巢湖和龙感湖为例. 中国科学院研究生院, 北京, p. 110.
刘国锋，何俊，范成新, 张雷， 申秋实， 钟继承. 2010.藻源性黑水团环境效应：对水-沉积物界面处 Fe、Mn、S 循环影响，环境科学，31（11）2652-2660
刘会娟、李涛、王东升，动力作用对悬浮物结构及生源要素转化的影响. 范成新, 王春霞 编，长江中下游湖泊环境地球化学与富营养化，2007，北京，科学出版社，224-236
刘敏，侯立军. 2003，底栖动穴居动物对潮滩沉积物中营养盐早期成岩作用的影响.上海环境科学, 22(3): 180-184.
孟春红, 赵冰, 2008. 东湖沉积物中氮磷形态分布的研究. 环境科学 29, 1831-1837.
沈吉、薛滨、吴敬禄、吴艳宏、刘兴起、羊向东、刘健、王苏民编著，2010, 湖泊沉积与环境演化，北京，科学出版社，14.
宋金明,马红波,李学刚,等. 2004.渤海南部海域沉积物中吸附态无机氮的地球化学特征.海洋与湖沼, 35(4): 315-322
孙境蔚, 2007. 沉积物磷的分级提取方法及提取相的共性分析. 环境科学与技术, 30: 111-114.
王圣瑞，焦立新，金相灿，刘景辉，2008. 长江中下游浅水湖泊沉积物总氮、可交换态氮与固定态铵的赋存特征，环境科学学报，28（1）：37-43.
王文华，王淑琴等。北京昆明湖底泥中有机物的表征。沉积学报，1995,15（2）：178-185
王绪伟, 王心源, 封毅, 薛纪萍, 2007. 巢湖沉积物总磷含量及无机磷形态的研究. 水土保持学报, 21: 56-59.
袁和忠, 沈吉, 刘恩峰, 2010. 太湖不同湖区沉积物磷形态变化分析. 中国环境科学, 30: 1522-1528.
张路, 2004. 太湖水土界面过程与内源发生机制. 中国科学院研究生院, 北京, p. 97.
张敏，钱天鸣。运河（杭州段）底质有机质与重金属元素相关性的探讨。环境污染与防治，2000,22（2）：32-34。
郑光膺, 1992. 湖泊沉积学原理. 科学出版社, 北京.
朱广伟, 秦伯强, 张路, 2005. 长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量. 中国科学 D 辑 地球科学, 35: 24-32.
邹丽敏，王超等，大明湖沉积物中有机质分布特征。安徽农业科学，2007，35（9）：2709-2710