第十章　表层沉积物形态磷的动力学转化及其效应

在物理和生物扰动作用影响下，湖泊特别是浅水区的表层沉积物，往往因密实性低、孔隙率高等而处于物理不稳定状态，不断地发生悬浮-沉降和上覆水引灌冲刷等过程，这些以水为载体或界面流体的被动扰动，将使得沉积物（或悬浮物）中一些物质的一般性迁移转化行为发生改变（张雷等，2011，Li et al, 2010）。在水动力为主要因素的动态过程中，沉积物-水界面被扰动和产生再悬浮，以沉积物为物质源的悬浮颗粒物与水体之间的接触面积大大增加，加快了物质在沉积物表层和颗粒物中的转化进程，影响着物质在沉积物以及水体两相间的迁移。

磷是导致湖泊富营养化的最主要元素之一。在浅水湖泊中，磷也多被视为水体中保守性营养元素。另一方面，磷的化合物又是在环境中活性和稳定性转换较典型一类的物质，它们在湖泊尤其是沉积物表层的物化和生物转化，以及跨界面和跨介质迁移及其影响研究中，最受关注（Spears et al, 2006; Heredia et al, 2007）。湖泊水体中磷的形态有多种类型，对总磷（TP）而言，一般可以分为溶解态总磷（DTP）和颗粒态磷（PP），其中 DTP 又可分为溶解态有机磷（DOP）和溶解态无机磷（DIP），DIP 有时也称溶解态活性磷。而对于沉积物（或颗粒物）而言，形态磷的种类要相对复杂些，也即将 PP 进一步按结合态来进行形态的划分。通常划分为弱吸附态磷（LP）、铁结合态磷（Fe-P）、铝结合态磷（Al-P）、钙结合态磷（Ca-P）、颗粒有机磷（Org-P）等。实际在涉及沉积物形态磷转化的环境意义时，依据分析方法和研究目的的不同，还有可利用性、生物活性和稳定性等形态的划分。

新近沉降于湖底的颗粒物经固着压实后，将形成新的表层沉积物，在界面的物理扰动下，这些表层沉积物将可能形成再悬浮，使得新近沉降的颗粒物进入上覆水体，形成有无数分散颗粒占据的多相体系。在这样的非均相体系中，水动力首先以物理作用方式使水分子强烈地冲击比表面积较大的悬浮颗粒，增加颗粒物中磷酸根离子与水分子碰撞机会，并将依赖于物理吸附的可溶性磷自沉积物上游离出来，进入上覆水（范成新，2003）；其次是可能使一些无机结合态磷（如铝结合态磷、铁结合态磷等）化学键断裂，将其转化成磷酸根离子以及相应的金属离子（范成新，2003）。以弱吸附态磷的形式被沉积物捕捉，而被铁、锰、铝、钙等金属离子吸附的磷会相应的转化成铁结合态磷、铝结合态磷、钙结合态磷等。因此，沉积物扰动状态下，沉积物中不同形态磷的数量分布被改变，甚至会引起不同赋存形态磷原有性质的改变。另一方面，动力再悬浮的复氧作用，不仅会大大促进有机磷的矿化分解，而且还可能使一些无机磷向稳定态磷转化（Li et al, 2010; 2011）。无论有机磷的降解以及有机磷的形态转化，磷在沉积物界面都将表现出复杂多变的动力学行为。在动力学影响下表层沉积物磷的多变性，将直接导致沉积物中磷的稳定性和生物有效性发生变化，继而在一定程度上影响湖泊水体的富营养化进程。

第一节　表层沉积物磷的吸附解吸行为与影响

一、磷吸附机制与影响

（一）吸附机制

磷酸盐在沉积物中的吸附过程即磷酸根从沉积物液相转到沉积物固相表面的过程，沉积

物对磷的吸附和固定（图 10-1），吸附包含两部分，一是表层吸附，该过程历时几分钟或几小时；另一种是沉积物内部吸附，历时数天或数月，这取决于之前表面吸附的时间或固体扩散层的化学组成（Portielje and Lijklema 1993）。

沉积物颗粒对磷的吸附大致有三种类型：物理吸附。这种吸附一般是可逆的，自由能降低较少，比较容易释放；化学吸附。水中存在的钙、镁、铁和铝等阳离子可以和磷酸盐形成溶解度非常小的化合物，因此，磷酸根离子在沉积物中极易形成化学沉积物而被固定；物理化学吸附。固相表面所带的阴离子使溶液中的磷酸根阴离子通过离子交换作用而被吸附在固相表面。这种吸附的能量变化介于物理吸附和化学吸附之间，被吸附的磷酸根离子也可为其它阴离子所取代。

（二）吸附模拟

磷的吸附一般用吸附等温线来描述，等温吸附过程公式主要包括 Linear、Langmuir、Freundlich 等模式，目前国内外应用较多的是 Langmuir 方程，根据此方程可以得到沉积物对磷酸盐吸附的重要参数：磷最大吸附量 Q_{max},吸附能 K（图 10-2）。吸附能在一定程度上反映了吸附磷的能级，该值越大，沉积物与磷的结合能越大。

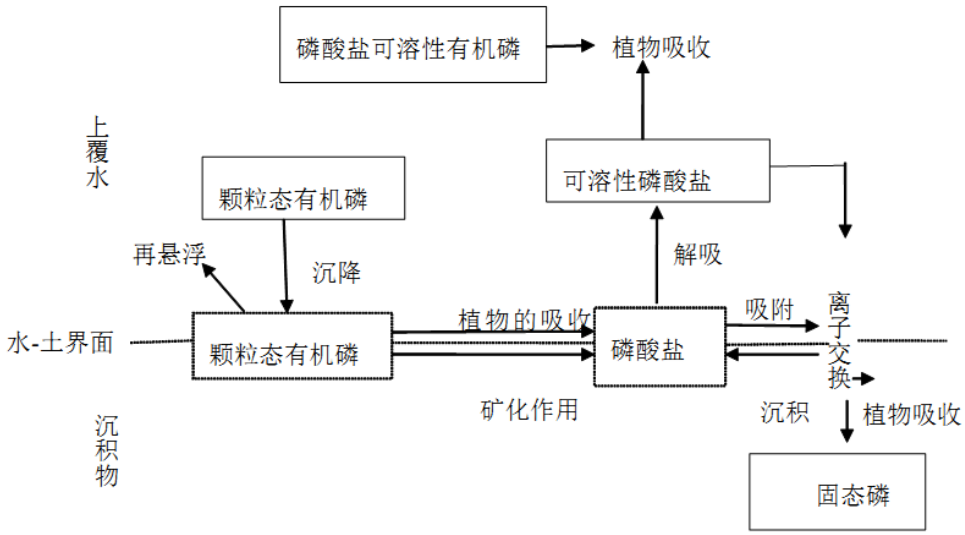

图 10-1. 沉积物-水界面磷的吸附模式 (引自吴文卫等，2007)

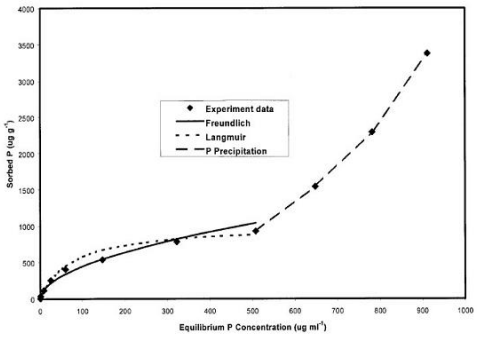

图 10-2. Freundlich、Langmuir 吸附等温线及磷共沉淀（引自 Zhou and Li，2001)

（三）磷吸附影响因素

许多研究表明，沉积物对磷的吸附不但与沉积物本身的性质有关（化学组成、粒度等），而且环境因子（pH、Eh、温度等）的变化对沉积物吸附磷的影响也不容忽视。

1 沉积物物化性质影响

东太湖沉积物中水溶性有机质提高了沉积物吸附磷的效率，而对吸附磷动力学曲线的基本趋势没有影响(王圣瑞等 2005)。张斌亮等（2004)对太湖表层沉积物磷吸附的特性研究中得到最大吸附量与表面积、活性铁、活性铝、有机质含量有较好的正相关性。周爱民等（2005)从经典的Langmuir吸附等温线模型出发，引入已吸附在沉积物中的那部分可交换态磷，并应用其对太湖沉积物样品进行分析拟合得到吸附容量Q_{max}与沉积物中活性铁和铝含量呈良好线性关系。Jin等(2005)对不同营养水平湖泊沉积物磷吸附特征的研究发现，对污染较重的沉积物适合线性模式，而污染较轻的沉积物符合Freundlich模式；污染严重的沉积物作为磷酸盐的源存在，向上覆水释放磷。污染严重沉积物的吸附能力受温度的影响强，污染较轻沉积物的吸附能力受温度的影响较弱。Wang等(2006)对不同营养状态湖泊沉积物的研究结果表明，随着污染程度的增加，Q_{max}、磷平衡浓度（EPC_0）随K的降低而增加，Q_{max}和磷酸盐吸附效率随有机质含量减少和离子强度的增加而降低。在不同的初始浓度下，五里湖的吸附容量比梅梁湾稍高，随着初始浓度的增加，吸附容量也在增加，几乎是呈相同的增加趋势(张路等 2001)。

2. 环境因子

王圣瑞等(2006)通过对东太湖、五里湖和贡湖沉积物磷吸附特征的对比研究发现，东太湖沉积物与其上覆水之间基本保持磷吸附-解吸动态平衡状态，温度对东太湖沉积物吸附磷的影响较大。Sundareshwar and Morris (1999)研究认为，盐度变化对潮滩湿地沉积物的磷吸附影响也十分显著; 石晓勇和史致丽(2000)在黄河口悬浮物磷的吸附和解吸研究中发现，随着环境温度的升高，悬浮物对磷的吸附呈线性增加。刘敏等(2002)研究发现，环境因子(pH、盐度和温度等)对沉积物吸附磷作用有显著的影响，随着 pH 的变化，沉积物对磷的吸附量呈“U”形变化曲线，pH 在 7-8 之间，磷的吸附量较小。在低盐度区，随盐度的增加，沉积物对磷的吸附量随之显著增加，而当盐度大于 5‰时，吸附量则随盐度的增加而略有下降。随着温度的升高，对磷的吸附量基本上呈现线性增加.

李敏等(2004)研究发现，环境因素影响沉积物磷吸附量的强弱顺序为:SS>pH>温度>盐度，其中悬浮沉积物浓度是影响吸附量最重要的因素，pH 值、温度和盐度对吸附量的影响程度相当。沉积物对磷酸盐的吸附量与粒径小于0.0005mm颗粒的含量呈较好的正相关关系，说明吸附作用主要发生在细颗粒沉积物上，样品中细颗粒含量越高，吸附量就越大。Koski-Vahala and Hartikainen (2001)指出当存在强烈搅动时，富营养化湖泊中夏季通常出现的高 pH 会显著增加湖泊的内源污染的危险。Perkins and Underwood (2001)关于奥尔顿水库的研究结果则表明 pH 对沉积物磷的提取影响不明显。底泥细菌可能对磷的提取，释放和存贮有着显著影响。

另外沉积物性质由于会在时空分布上发生变化，从而也影响着吸附的结果。金相灿等（2008)通过室内模拟太湖梅梁湾4个季节沉积物在低磷湖水中的吸附/解吸特征，得到夏季和秋季沉积物以释放为主，春季和冬季以吸附为主；铁/铝磷是沉积物源或汇转化过程中较为活跃的磷组分；沉积物对磷的吸附效率和平衡吸附量为春季最小，秋季最大；吸附/解吸平衡浓度随温度的升高而增加，随沉积物磷含量的增加而减小。在空间变化。黄清辉等（2004）用草酸提取了太湖沉积物中磷、铁、铝含量，发现其空间变化归因于污水的输入，磷吸附性呈北高南低，西高东低。

二、磷的解吸作用

磷的解吸是磷吸附的逆过程，这两个过程不仅影响水体的磷酸盐浓度，而且影响颗粒表面的结构和反应。吸附-解吸过程一般包含许多反应或步骤。这些步骤包括运输（取代表面的吸附位点）和化学反应（化学键破裂）等(Chorover and Brusseau 2008)。曹志洪、李庆逵

（1988)的研究结果表明，与红壤相比，黄土性土壤对吸附磷的解吸能力很强。其等温解吸曲线可以分成三个区域，它们分别代表不同能级的解吸附过程。第一区域为快速解吸区，拟物理吸附的磷得以解吸；第二区域是慢速解吸区，键能较低的共价键吸附的磷得以解吸；第三区为极慢速解吸区域，则是高能键吸附的磷得以解吸。

在有氧条件下，不定型态的Fe(OOH)有较强的磷吸附能力，磷被吸附固定在沉积物中；在厌氧条件下，Fe(III)被还原成Fe(II)，溶解态的Fe^{2+}丧失了对磷的吸附能力，磷被释放出来(Mortimer 1941)。不定型态Fe(OOH)对磷的吸附能力与它所能提供的有效吸附位点有关。仅当Fe(OOH)有足够的吸附位点时，沉积物磷释放才能被有效的阻止。间隙水溶解态反应性磷释放速率与沉积物Fe : P 显著负相关，仅当沉积物Fe : P 大于15（质量比）时，曝气才可能抑制沉积物磷释放(Jensen et al. 1992)。(Caraco et al. 1993)的研究结果表明Fe : P 大于10（质量比）时氧化处理即可抑制沉积物磷释放。

pH值过高会加速沉积物铁结合态磷的解吸释放，在高pH 条件下，OH^-与PO_4^{3-}竞争吸附位点，吸附在不定型态Fe(OOH)的PO_4^{3-}将被OH^-所替代，磷释放到水体(Andersen 1975)。夏季藻类光合作用增加了水体的pH值，加速了再悬浮颗粒所吸附的磷向有氧水体的释放(Niemisto et al. 2009)。

何振立等（1990)等利用黑麦草作材料的研究表明，土壤解吸磷随供磷强度的变化曲线能很好地符合 Langmuir 方程。解吸磷与植物吸收磷之间存在内在联系。Kuo 等（2009)研究表明，浸提剂对加入土壤磷的回收率与磷的最大吸附量高度相关，但与吸附强度因子(K)和最大缓冲容量(MBC)无显著相关性。张新明等（2000)利用广东省酸性水稻土的研究结果则表明，同一供试水稻土的磷解吸量与相应吸附量呈极显著的指数关系，与相应的平衡溶液浓度则呈极显著的线性关系。研究还表明，同一起始磷溶液浓度条件下，供试土壤的磷解吸量与相应的最大磷吸附量显著负相关，而同一起始浓度下的磷解吸量与相应磷吸附饱和度呈显著的正相关。在藻类生长期，由于藻类生长降低了水体磷浓度，沉积物磷解吸向水体释放(Ekholm 1994)。

三、磷的等温吸附平衡与影响

沉积物和水之间存在着一种吸收和释放的动态平衡，如图 10-3 所示，X 轴表示沉积物磷吸附浓度，Y 轴表示吸附在颗粒沉积物上的量，在初始磷浓度很低的情况下，由于颗粒沉积物上还有一定量的 PO_4^{3-}-P，此时沉积物的解吸量大于吸附试验中被吸附的量，沉积物表现为解吸附；随着初始磷浓度的递增，颗粒物上原有的解吸量等于实验中被吸附的量时，即沉积物的净吸附量(y 轴)为 0 时，磷酸盐平衡浓度值被称为吸附平衡解吸浓度（EPC_0）；随着沉积物中磷浓度逐渐增加，就会形成一个向上的浓度梯度，造成磷的释放。简而言之，当 EPC_0 小于间隙水溶解反应性磷（SRP）时，吸附作用发生，沉积物将暂时吸附水中的磷，反之当 EPC_0 大于间隙水 SRP 时，沉积物将向水体释放磷（图 10-4）。也就是说湖泊的 EPC_0 越大，越容易发生释放现象，即沉积物对水体富营养化的缓冲能力降低。

2003 年秋季到 2004 年春季对阿肯色州西北部的 22 个密苏里河流的研究结果表明，即使沉积物 EPC_0 比河水的 SRP 浓度高很多，河水的 SRP 浓度与沉积物 EPC_0 正相关（r=0.51)；在测定的河流中，M3 提取法有助于确认与 SRP 浓度相关的非生物因素，特别是 SRP 浓度与沉积物中 M3P 含量（r=0.50)和拟合的磷饱和率(r=0.71)正相关。因此，EPC_0 和 M3P 对预测沉积作为汇或源具有重要意义，可以评估河流 SRP 浓度的变化(Haggard et al. 2007)。

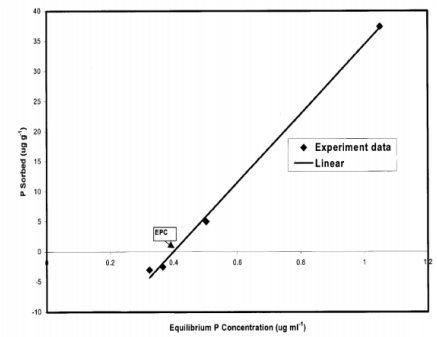

图 10-3 沉积物磷线性吸附等温线（X 轴截距为 EPC_0） 来源： (Zhou and Li 2001)

（一） 影响EPC_0的因素

1. 有机质

对三峡水库四个采样点的沉积物磷吸附的分析结果表明，磷吸附过程多数发生在 6h 内，磷吸附动力同时符合 power function 和 simple Elovich 模型；Q_{max} 在小江、大宁、寸滩、小溪分别为 0.402、0.358、0.165、0.15 mg P g^{-1}。有机质和金属氢氧化物是磷吸附的主要影响因素，Q_{max} 随着（铁+铝+钙）浓度的增加而增加；通过比较这四个点的 EPC_0 值可知除了小江之外，其他沉积物都是作为源向水体释放磷(Wang et al. 2009)。

2. 悬浮颗粒

在洪水发生阶段，由于水位恢复和再悬浮而形成的悬浮颗粒态物质表现出生物可利用性磷浓度最高，固定能力非常的弱(Poulenard et al. 2009)。通过模拟实验得到悬浮颗粒对磷负荷的影响较小，而多数是由生物作用富集的(Wolfe and Lind 2008)。对寡-中营养湖泊 12 个近和远的沿岸点进行沉积物磷吸附特征的比较发现，EPC_0 浓度的变化范围为 0.2-5mμg P L^{-1}。EPC_0 不随沉积物的特征变化，而随着 SWR（水土比）的增加而增加，缓冲能力也随 SWR 的增加而增加到 1g L^{-1}，因此，沿岸地区的内源磷负荷或许受沉积物悬浮液的强度和持续时间影响，而最大磷吸附量随沉积物化学组成变化，但变化不大，这表明沿岸地区沉积物磷的维持能力有限(Cyr et al. 2009)。

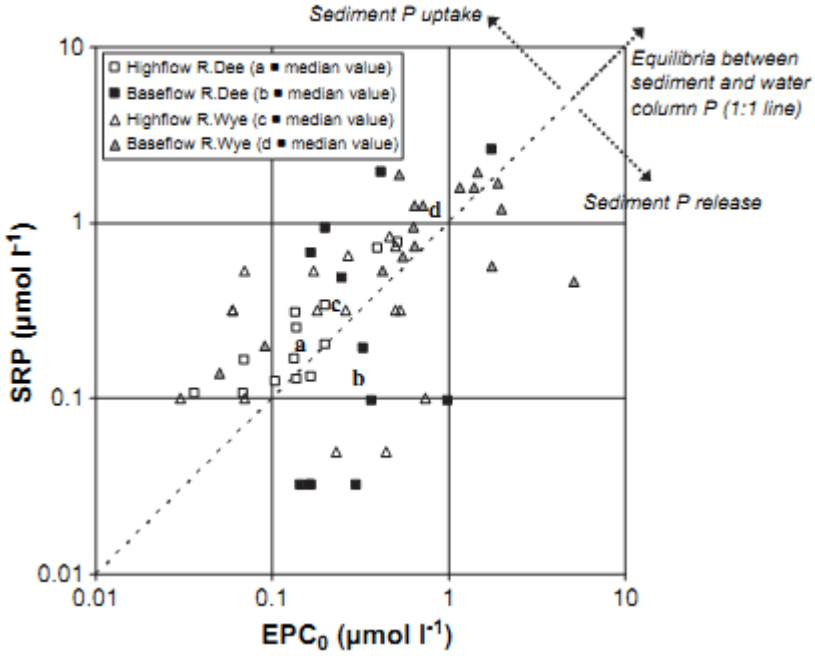

图 10-4. 河水中 SRP 浓度与沉积物 EPC_0 值的关系 来源：(Stutter and Lumsdon 2008)

3. 活性铝和钙

富含铝的沉积物对磷酸盐有很强的吸附作用，只有当 pH<3.67,沉积物大量分解之后,吸附的磷才会释放出来(Navratil et al. 2009)。在下层滞水带缺氧层，氢氧化铁还原溶解释放磷，而在还原条件下，氢氧化铝依然吸收磷(Wilson et al. 2008)。暴风雨期间，河水 Ca 与 SRP 浓度显著负相关（r=-0.791,p<0.05），室内实验表明随着 Ca 浓度的剧烈降低，沉积物 EPC_0 增加(Klotz 1991)。

4. 活性铁

对大辽水系进行研究，可知沉积物总磷浓度与含铁量有关，生物可利用性磷含量在浑河和太子河沉积物中仅占总磷的 10-20%，而在下游的大辽河中，占沉积物总磷的 40-55%；从上游到下游 EPC_0 逐渐增加，即越易释放，而吸附能将越低（从 2.24 下降到 0.41L mg^{-1}),同时铁与总磷比显示沉积物对磷的吸附容量还未饱和；与磷吸附的主要是活性铁，其次是活性铝，长期的河流污染将导致磷吸附能力的降低，释放的增加(Lin et al. 2009)。铁与水体 TP、SRP 正相关说明氢氧化物是磷的主要吸附位点，在夏季 DO 与 SRP 负相关(Schulz and Bischoff 2008)。对碱性条件下沟渠上游沉积物磷吸附行为的研究可知 K、Q_{max} 与草酸提取态铁（r=0.93,0.81,p<0.05) 和 TC（r=0.89,0.74,p<0.05) 正相关，而与 CCE（CaCO3) 不相关（r=0.05,-0.06,p>0.05),说明活性铁的吸附能力比碳酸钙对磷的吸附更重要，磷持留和碳酸盐浓度呈非线性关系(Luo et al. 2009)。通过对福罗里达湾的 40 个含有不同磷和铁的天然沉积物进行研究可知，整体吸附行为由交换态磷酸盐控制，而不受活性铁控制，只有当沉积物中的磷较少时，活性铁才起作用(Zhang and Huang 2007)。

5. pH 值

对碱性条件下沟渠上游沉积物磷吸附行为的研究说明 K、Q_{max} 与 pH（r=-0.73,-0.58,p<0.05) 负相关(Luo et al. 2009)。通过对 Little Rock 湖的沙质沿岸和有机质富集的海面沉积物研究可知，沉积物中以有机磷占多数（大约 2/3)，沉积物无机态磷的变化与表面面积、氢氧化铝含量有关；pH 值从 6.0 降到 4.5，磷吸附能力增加，EPC_0 随之降低 88-91% (Detenbeck and Brezonik 1991)。

6. 生物作用

采集伊利诺斯州的 105 个河流低流量状况下的沉积物与水样测定 EPC_0、磷吸附参数、河流磷浓度、沉积物颗粒组成等参数，通过非生物和生物两个过程的研究更好的明确沉积物对水体溶解态磷浓度的作用。另外，重复测定四个河流来验证沉积物磷持留和磷的生物过程，水体 SRP 和 TP 的平均值分别为 0.081 和 0.168 mg L^{-1},沉积物 EPC_0 浓度与 SRP 浓度相关（r^2=0.75)，沉积物粉粘粒（与有机质有关)和吸附的磷相关（r^2=-0.49)。然而，这四个点 EPC_0 值或 APA 变化不大，表示河流的大体条件由生物过程调控，生物持留磷占短期磷缺失的 32%。故这些河流的沉积物通过非生物和生物两个过程部分或全部影响河流水体磷浓度，沉积物似乎不可能代表年度河流的磷负荷，但可能影响浓度(McDaniel et al. 2009)。

在集水污染源及随之而来的环境影响中，河流内磷的循环是一个重要的纽带，它包括河流系统的生物地球化学和水力两个过程。对苏格兰东北部的河流系统进行研究，主要研究不同土地利用格局和高、低流量变化下沉积物磷吸附与水体 SRP 浓度的关系，结果表明，被污染的支流（32-69%为农业用地）随着流量条件的变化 SRP 不断增加，EPC_0 始终低于 SRP；在高沼地区和主要干流的低流量处，SRP 浓度低，EPC_0 浓度大于 SRP 的浓度。沉积物-水界面磷循环的变化主要归因于水柱中生物对磷的积累进入沉积物中，特别是当干流经过下方的耕种区的支流造成沉积物大量的磷富集，从而影响下游的生态系统(Stutter and Lumsdon 2008),。排水沟中大量磷进入农业沉积物中与磷吸附量高、粘粒含量多有关，另外微生物可摄取 10%-40%的磷，因此，非生物和生物过程同时影响着排水沟沉积物的源汇功能(Sharpley

et al. 2007)。选取威斯康星河主要的源头小河 Boulder Creek 的两个沉积物颗粒组成差别较大的支流进行研究，结果表明，沉积物颗粒组成较小（多为沙粒）的支流 SRP 浓度较低，生物可利用磷及磷吸附能力较高；而颗粒组成较大（沙砾）的沉积物对磷的持留有 50%与生物摄入有关（通过 EPC_{live} 值与 EPC_{killed} 值比较）(Lottig and Stanley 2007)。

扰动对沉积物磷吸附亦有重要影响。在非扰动条件下，沉积物 EPC_0 明显较高(Spears et al. 2007)。

第二节　动态扰动对沉积物磷吸附与平衡影响

对于大多数外源磷基本得到控制的湖泊而言，沉积物作为磷元素累积和再生的重要场所，在环境条件改变的情况下，可通过各种复杂的过程释放到上覆水中。其中沉积物对磷的吸附是影响沉积物—水界面磷交换非常重要的过程。沉积物对磷的吸附能力与沉积物的组成存在密切关系，这在以往已经得到广泛研究。因此，沉积物组成或者内源磷形态改变都可能对磷的吸附产生显著影响。在浅水湖泊中，这种改变是常见的。

一、再悬浮及其时长影响

对湖泊湿沉积物采用每天曝气 30min 方式，控制使沉积物悬浮和不悬浮并与不曝气沉积物和原沉积物对照，结果反映（图 10-5），在所有磷的平衡浓度下，原沉积物磷的吸附量均最小，说明未经曝气的表层沉积物中磷的吸附位点相对较少，或者说，再悬浮可以使得表层沉积物的吸附容量增加。

若使表层沉积物扰动（$60r\cdot min^{-1}$，$10min\cdot d^{-1}$）完全悬浮，此后分别于不同的天数取出沉积物，并与不扰动和原沉积物对照进行磷的等温吸附实验，采用 Linear 等温式、Langmuir 等温式、Freundlich 等温式对再悬浮沉积物对磷的吸附行为进行模型参数以及 EPC_0 计算（表 10-1），反映按不同的等温式，其计算结果在数值上差异不大。比较所获不同沉积物样品的 EPC_0，则相互之间呈现差异。与对照比较，经过再悬浮后，沉积物的 EPC_0 均呈显著下降。其中，再悬浮至第 10d 的 EPC_0 最小，仅相当于未扰动对照原沉积物的一半，这说明沉积物再悬浮实际会导致表层沉积 物对磷的 EPC_0 降低（李大鹏，2007；Fox I，1989）。

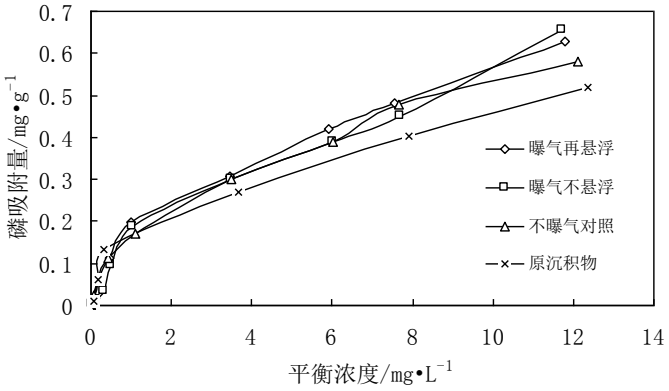

图 10-5　再悬浮沉积物对磷的吸附等温线

表 10-1　不同再悬浮时间长度下沉积物磷吸附参数变化

样品	S_0/	线性等温式	Freundlich 等温式	Langmuir 等温式

	mg·kg^{-1}	K_d/ L·kg^{-1}	EPC_0/ mg·L^{-1}	K_f/ L·kg^{-1}	n	EPC_0/ mg·L^{-1}	S_{max}/ mg·kg^{-1}	K/ L·mg^{-1}	EPC_0/ mg·L^{-1}
原沉积物	193.88	3380.6	0.057	2952.6	1.1	0.057	2000	1.67	0.064
无扰动对照	209.16	3408.4	0.061	3256.9	1.1	0.061	10000	0.33	0.065
1d	185.45	3089.7	0.060	2624.2	1.1	0.059	1666.7	2.00	0.063
3d	120.7	2606.6	0.046	2100.9	1.1	0.046	909.1	3.67	0.042
10d	63.96	2216.8	0.029	1264.4	1.2	0.025	263.2	12.67	0.025
20d	104.04	3139.5	0.033	2630.9	1.1	0.033	1428.6	2.33	0.034
30d	48.53	1346.1	0.036	1445.1	1.0	0.038	1000	1.43	0.036

沉积物再悬浮增加了系统内溶解氧含量，促使来自沉积物中的还原性物质以及部分小分子有机物被氧化，使以矿物构架为主的铁、硅等无机大分子胶体成为其主要组成（范成新，2006），导致沉积物的组成和结构发生了变化，形成具有高能吸附点的 Feox、Alox 等（李大鹏，2007）。理论上，沉积物再悬浮时间越长，则这种氧化效果越好。但是，从再悬浮颗粒物 EPC_0 的变化来看却可能相反，即随着沉积物再悬浮时间延长，EPC_0 先呈逐渐降低然后又增加。比如在再悬浮 10d 时，沉积物的 EPC_0 最小，仅为 0.026mg/L；但再悬浮到 20d 和，30d 时，其 EPC_0 却逐渐增加（表 10-2）。这一表观结果应与沉积物中的某些结构被改变有关，特别是可能破坏了有机质与 Fe、Al 螯合物的水合三氧化物的缔合，减少了磷吸附活性点位（Reddy K R，1998；Katarina B，2001）。另外，再悬浮还会促使沉积物中磷的赋存形态分布发生改变，导致易释放态磷减少，难释放态磷增加，使沉积物中易交换态磷减少，相应的强化了沉积物对内源磷的固化作用，导致 EPC_0 降低。

由表 10-2 可见，无扰动对照沉积物具有最高的磷吸附容量(S_{max})，达到 10000mg·kg^{-1}，再悬浮扰动 10 d 的沉积物则有最小的 S_{max}，为 263.2mg·kg^{-1}，并且沉积物再悬浮后，S_{max} 均显著下降。发生这种现象与受到 Fe_{ox} 含量和外源磷负荷两方面因素的影响可能有关（付强，2005；Nair V D, 1998），即 Fe_{ox} 含量越高，外源磷负荷越低，这样磷的吸附容量也就增高。沉积物再悬浮会增加 Fe_{ox} 含量，但增加的 Fe_{ox} 会迅速与溶解性活性磷反应，形成铁结合态磷，从而导致吸附位点减少。

外部水体的污染程度（磷含量）的高低对磷的等温吸附影响很大。如初始状态下吸附的磷量 S_0 与水体受污染程度密切相关，污染程度越高，则 S_0 越大。对于太湖梅梁湾沉积物，EPC_0 与 S_0 的相关关系为：$EPC_0=0.0002\ [S_0]+0.0181$，$R^2=0.8676$，即 EPC_0 与水体受污染程度显著相关，对于很难发生再悬浮的水体而言，随着入流磷负荷的增加，沉积物的 EPC_0 必将上升，沉积物磷的缓冲能力下降。这种情况下，只有当入流磷负荷较高的情况下，才能被沉积物吸附；相反，入流磷负荷较低，则沉积物磷会发生释放。

不同处理下沉积物形态磷含量差异较大（表 10-2），分析反映再悬浮沉积物 EPC_0 与总磷(TP)，生物有效磷(BAP，BAP=NH_4Cl-P+BD-P+Al-P+ NaOH-nrP)之间存在一定的的相关性。其中 EPC_0 与 TP（r=-0.9064）、BAP（r=-0.9691）和 BD-P（r=-0.9351）具有显著的线性负相关关系，反映采用沉积物 TP、BAP 和 BD-P 有可能用来预测 EPC_0。在 0.01 水平上，BAP 是控制 EPC_0 的唯一因子。在 BAP 中，BD-P 占绝大部分，平均达到 72.18%，反映 BD-P 对 EPC_0 有显著的影响。同时也说明，Fe_{OX} 的形成对于降低 EPC_0 有促进作用。研究中分析了与 Fe_{OX}、Al_{OX} 相关的形态磷(BD-P+Al-P+NaOH-nrP)与 EPC_0 的相关系数，r=－0.9717，在 0.01 水平上，呈极显著相关。由此可见，Fe_{OX}、Al_{OX} 的形成对 EPC_0 有着决定性的影响。

表 10-2 沉积物中磷的赋存形态(mg ·kg^{-1})

沉积物	TP	NH_4Cl-P	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P
原沉积物	1625.3	137.9	837.7	120.5	87.5	307.0	134.7
对照试验	1736.5	123.0	923.7	147.6	73.6	308.1	160.4
1d	1561.9	98.0	768.1	131.0	89.5	318.2	157.0
3d	1599.4	102.7	789.2	131.2	111.8	315.6	148.8
10d	1703.4	83.0	931.8	136.2	73.2	330.6	148.6
20d	1699.8	108.6	870.7	136.3	103.6	330.8	149.8
30d	1714.2	92.7	879.4	150.9	79.8	347.1	164.3

BD-P、Al-P、NaOH-nrP 被认为是潜在活性磷和藻类可利用磷（Zhou，2005），其含量越高，沉积物释放磷的可能性越大，即 EPC_0 越大。太湖梅梁湾沉积物的试验结果与预测相反，其原因是，沉积物再悬浮状态下，形成的 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 的性质已有变化，特别是提高了磷的长效持留能力（袁东海，2005）。对照试验中 BD-P+Al-P+NaOH-nrP 含量为 1144.9 mg ·kg^{-1}，而再悬浮 10d 的沉积物则为 1141.19mg ·kg^{-1}（表 10-3），但前者的 EPC_0 却是后者的 2.38 倍，说明沉积物再悬浮状态下形成的 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 的性质与沉积物静止状态下的性质显著不同。在自然水体中，沉积物的 EPC_0 将随时间的迁移而逐渐增大，如果表层沉积物经常发生再悬浮，EPC_0 则会存在着降低趋势。这一结果显示，以沉积物 TP 或 BAP 及 BD-P 来估算 EPC_0 时，沉积物是否经常性再悬浮对评估尤为重要。

二、静动态下外源磷影响

在静态和动态水动力环境下，表层沉积物在水体中的含量，以及由此造成的沉积物（或颗粒物）对水体中磷等物质可提供的作用面积形成极大差异。而外源的磷输入是随时间呈绝对增加的，那么在这样的动态和静态环境下，磷的等温吸附平衡特征是否有很大差异？

在 39d 中缓慢向动态和静态体系（均含 200g 湿重沉积物）逐渐加入外源磷（以 DIP 计）20mg，发现扰动试验体系的沉积物共吸收了 19.97 mg 外源磷，占加入量的 99.85 %；静态试验体系则吸收了 13.61mg，占 68.05 %。由该实验的平衡浓度和磷吸附量图（图 10-6）可见，沉积物吸附外源磷后，都使得沉积物对磷的吸附能力降低，其中动力扰动后沉积物对磷的吸附能力降低更为显著。其主要原因是，扰动状态下沉积物的比表面急剧增加，活性吸附位点大量暴露，同时未悬浮的底泥仍然等同于静态沉积物层，从而使得加入的无机磷被快速和较充分地吸附；而静态试验下，沉积物仅是表层沉积物对磷发生了吸附，而底层沉积物虽然有大量吸附位点，但由于吸附距离的影响，使得这种吸附需要足够的时间。因为磷从沉积物表层扩散至下层速度十分缓慢。如地表水中常见的磷形态 HPO_4^{2-}，在无限稀释下其离子扩散速率 D_0=7.34×10^{-6}cm^2.s^{-1}，实际上，由于沉积物的孔隙挠曲阻碍，HPO_4^{2-}在沉积物中的实际扩散速率（D_s）还将大幅降低。虽然实验也持续了足够长的时间（39 d），但下层沉积物中仍然会有大量吸附位点剩余。

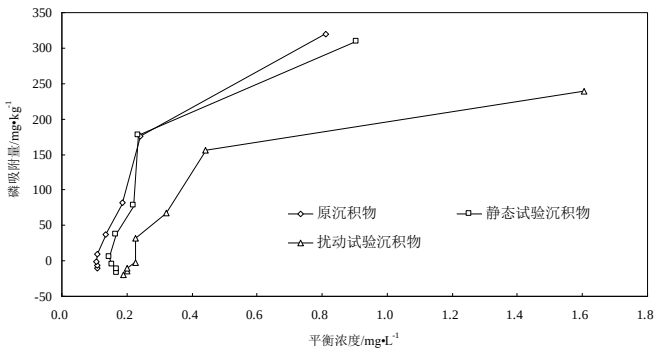

图 10-6 不同状态处理的沉积物对外源磷增加下的等温吸附

较充分的吸附相反却反映沉积物被继续吸附的能力下降。如水动力扰动下，表层悬浮起来的沉积物和未悬浮的下层沉积物吸附位被大量占据，导致磷的吸附能力与原沉积物比较则显著降低；而静态下的沉积物与原沉积物相比，其对磷的吸附能力降低幅度却很小（表 10-3）。沉积物吸附外源磷后，磷最大吸附容量(S_{max})将会显著降低，而磷平衡浓度(EPC_0)将会显著升高。

表 10-3 不同预处理沉积物磷 Langmuir 吸附模型参数

沉积物	S_0 /mg kg^{-1}	K /L mg^{-1}	S_{max} /mg kg^{-1}	K_p /(g L^{-1})	EPC_0 /mg L^{-1}	R^2
原沉积物	144.05	0.78	1111.1	0.754	0.191	0.9570
静态试验	288.52	0.36	909.1	0.223	1.291	0.8129
扰动试验	146.21	0.99	833.3	0.680	0.215	0.9246

比较发现，实验的原沉积物具有较高的磷最大吸附容量(1111.1 mg kg^{-1})，显著高于美国 Florida 泻湖河口沉积物的 31-500 mg kg-^{1} 以及 Kissimmee 河湿地 11-826 mg kg^{-1}（Fox I, 1989），这种差别与沉积物 Ox-Fe、Ox-Al、有机质等含量不同有关。沉积物吸附外源磷后，导致沉积物中磷吸附位减少，致使 S_{max} 显著降低。如果沉积物每吸附单位质量的外源磷，沉积物中磷吸附位的减少是一致的，那么 S_{max} 就会出现相应的降低幅度，但计算却发现，与静态试验沉积物 Smax 降低幅度相对比，扰动后沉积物 S_{max} 应该降至 766.8 mg kg^{-1}，该值远小于通过 Langmuir 模型计算所得(833.3 mg kg^{-1})。这可能与沉积物扰动状态下 Ox-Al、Ox-Fe 含量显著变化有关。Ox-Al 含量从 11200mg kg^{-1}(原沉积物)升至 15800mg kg^{-1}(扰动后沉积物)；Ox-Fe 含量则从 13700mg kg^{-1}(原沉积物)降至 11200mg kg^{-1}(扰动后沉积物)。Ox-Al 含量的增加导致沉积物中磷吸附位增加，而 Ox-Fe 含量的减少则可能是无定形的铁氧化物被氧化成晶体铁氧化物（Nguyen L M，2000），提高了对内源磷的持留能力（Saavedra C, 2005），从而使得扰动后沉积物具有较高的 Kp 值(表 10-4)，与静态试验对比。而 K_p 值越高说明沉积物对磷的持留能力越高（周爱民，2005）。因此，尽管扰动状态下沉积物吸附了大量外源磷，但扰动导致大量溶解氧融入，致使吸附位数量增加以及内源磷持留能力提高，使得 S_{max} 并未大幅度下降。并且，扰动后沉积物的 K 值明显高于静态试验沉积物，说明沉积物扰动提高了内源磷的持留能力。

S_0 与水体污染程度密切相关，即水体污染程度越高，则 S_0 越大。沉积物扰动后，与原沉积物相比，S_0 几乎没有变化，而静态试验沉积物的 S_0 则升高了 2 倍左右(表 10-5)。从而说明，沉积物扰动后，大量外源磷在沉积物中并未形成易交换态磷，而静态试验中，则是大部分外源磷形成了易交换态磷。

磷平衡浓度(EPC_0)可以用来描述沉积物吸附过程的方向（Li D P, 2010; Lai D Y F, 2008），即沉积物是“源”还是“汇”。沉积物经过 39d 对外源磷的吸附后，扰动状态下沉积物和静态试验沉积物 EPC_0 的变化显著不同（表 10-5）。前者略有升高(0.215 mg L^{-1})，而后者则升至 1.291 mg L^{-1}。高负荷的磷输入会增加 EPC_0 值（付强，2005），但本研究中却恰好相反，说明沉积物扰动是导致两者 EPC_0 完全不同的关键因素。因此，若以当前上覆水中 SRP 含量为标准，前者将会成为“磷汇”，后者即成为“磷源”。同时也说明，尽管静态试验沉积物仍具有较高的吸附容量，但从其磷平衡浓度(EPC_0)考虑，其已经不再适合对磷吸附。因此，为了保证沉积物对磷的有效吸附，需要及时清除吸附趋于饱和的沉积物。

二、 沉积物有机质影响

沉积物中有机质的成分和含量对沉积物吸附性质的影响很大，即使同样含量的有机质，由于其组成不同，也会对沉积物的吸附等性质造成很大差异（王圣瑞等，2005）。对湖泊湿沉积物采用每天曝气 30min 方式，控制使沉积物悬浮和不悬浮，并与不曝气沉积物和原沉积物对照，对 4 种方式获得的沉积物进行灼烧（550℃，2.5 h），去除了沉积物中的有机质。分析发现，经灼烧后，沉积物对磷的吸附能力均有显著的提高，明显高于未灼烧沉积物（图 10-5）。其中，未采用曝气悬浮的沉积物对磷的吸附效果明显优于其他 3 种灼烧沉积物。而且还注意到，未经任何处理的原沉积物磷吸附量甚至还略高于再悬浮和对照的沉积物，说明灼烧对磷的吸附能力的提高与再悬浮状态无关。但无论怎样，有机质含量的降低对提高沉积物磷吸附能力都具有促进作用。

采用 Langmuir 模型（周爱民，2005）对上述 4 种处理灼烧前和灼烧后的沉积物进行吸附等温线拟，得到模型参数(表 10-4)。

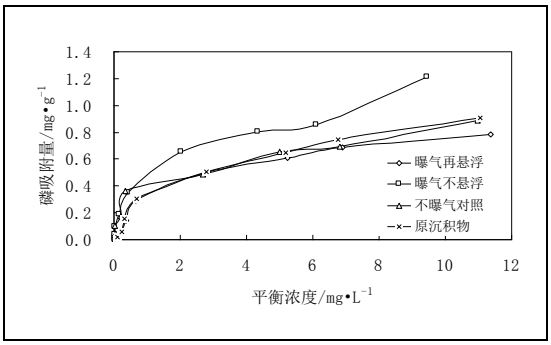

图 10-7 灼烧沉积物对磷的吸附等温线

表 10-4 不同沉积物磷 Langmuir 吸附模型参数

沉积物		S_0/ (mg L^{-1})	K/ (L mg^{-1})	S_{max}/ (mg kg^{-1})	EPC_0/ (mg L^{-1})	K_p/ (g L^{-1})	R^2
未灼烧	曝气再悬浮	24.28	2.57	714.3	0.014	1.734	0.9225
	曝气不悬浮	53.96	1.93	714.3	0.042	1.285	0.9168
	不曝气对照	39.28	1.63	625.0	0.041	0.958	0.9539
	原沉积物	24.28	1.44	555.6	0.032	0.759	0.9507
经灼烧	曝气再悬浮	47.00	1.27	909.1	—	—	0.9865
	曝气不悬浮	32.40	1.00	1250.0	—	—	0.9510
	不曝气对照	28.42	1.00	909.1	—	—	0.9623
	原沉积物	12.94	2.89	1111.1	—	—	0.9606

经再悬浮后，与原沉积物比较磷最大吸附量 S_{max} 有所提高（表 10-4），但沉积物经过 550℃灼烧后，磷的最大吸附量又明显高于未灼烧沉积物，几乎是未灼烧原沉积物磷 S_{max} 的 2 倍左右。沉积物经灼烧后，有机质含量显著降低，导致与有机物络合的铁、铝等金属离子被释放，并转变成氧化物(Fe_{OX}、Al_{OX})。Fe_{OX} 具有较高的活性，可以与磷通过表面吸附或形成不溶的络合物沉降（Sakadevan K，1998），提高了磷的吸附能力；另一个原因是，沉积物经灼烧后，表面氧化还原性质改变，几乎都呈氧化态，氧化状态的位点对磷具有较强的吸附能力，

由此灼烧增加了氧化位点，必然提高了磷的吸附能力。

对于未灼烧沉积物的所有 4 种沉积物，K_p 在 0.759-1.734 L·mg^{-1} 之间，其中，曝气再悬浮的 K 值最大，分配系数的大小与沉积物的组成密切相关，包括矿物组成及其有机质含量，其中以 Fe、Al 等金属（水合）氧化物为主要决定因素。这些物质不仅具有较大的比表面积，有利于增加磷的吸附位，磷在这些组成成分上的吸附主要是基于 PO_4^{3-}与 OH^-基的交换而完成。K 值的大小与沉积物对磷的亲和力有关，即 K 值越大，代表沉积物对磷的亲和力越大，磷越容易被沉积物持留。可以看出，沉积物曝气后，沉积物对磷的持留能力显著增加。同样对水曝气后，沉积物对磷的持留增加并不显著。说明沉积物曝气改变了沉积物的组成，而晶型铁铝氧化物的形成可能是最主要原因。较大的分配系数会导致沉积物成为一个较大的磷“汇”，在特定的条件下它又会成为磷“源”，导致内源性磷往往是外源性磷的几倍甚至十几倍。所以，具有较大 K_p 的区域，其富营养状态往往更难得到恢复，原因是沉积物中的大部分磷只是暂时的吸附，而不是永久性的掩埋。

S_0 与水体污染程度密切相关，即水体污染程度越高，则 S_0 越大。沉积物曝气后，与原沉积物相比，S_0 没有变化，而对水曝气沉积物的 S_0 则升高了 2.22 倍左右(表 10-1)。从而说明，沉积物曝气后，大量外源磷在沉积物中并未形成易交换态磷，而对水曝气试验中，则是大部分外源磷形成了易交换态磷。磷平衡浓度(EPC_0)可以用来描述沉积物吸附过程的方向（Li D P，2010；Lai D Y F，2008），即沉积物是“源”还是“汇”。沉积物曝气后，EPC_0 显著降低，而对水曝气和静态试验中，EPC_0 有所升高。这也证明了沉积物曝气提高了沉积物对磷持留能力，尽管这可能仅仅是短期的。

王圣瑞等（2005）以分别属于不同营养水平的五里湖和东太湖沉积物为研究对象，通过吸附试验，研究了水溶性有机质(DOM)对沉积物吸附磷酸盐等温线和动力学曲线的影响。分析表明：去除部分 DOM 后沉积物对磷的吸附量明显较低，而添加 DOM 后，沉积物吸附量明显增加（图 10-8），即 DOM 对沉积物吸附磷具有促进作用。DOM 含量较高的五里湖沉积物，DOM 对其吸附磷的影响大于 DOM 含量较低的东太湖。在东太湖沉积物中添加来自五里湖的沉积物，DOM 对该沉积物吸附磷的影响大于添加来自自身的 DOM 影响；而对五里湖沉积物，添加过量来源的 DOM 后，期吸附磷的等温线相差不大，总体上的趋势为添加来自自身的 DOM 对吸附磷的影响稍大于添加来自东太湖沉积物的 DOM 影响。

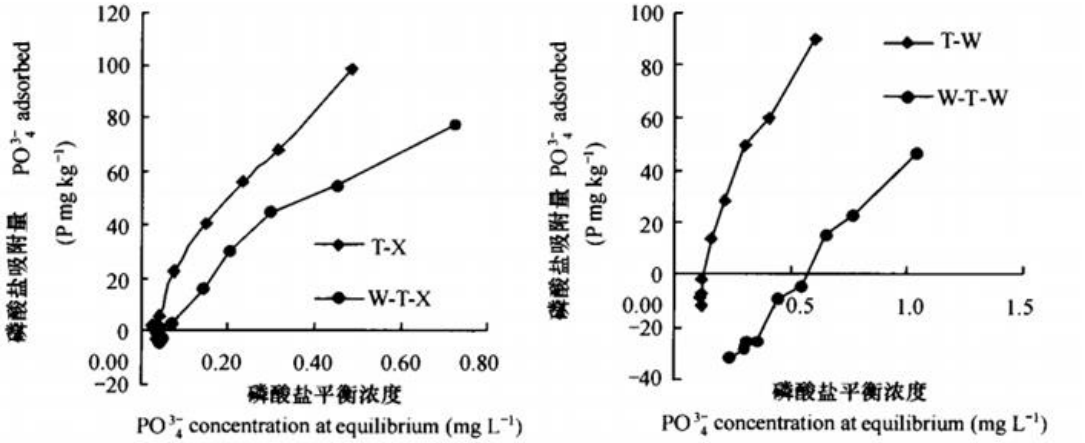

图 10-8　DOM 对沉积物吸附磷的影响（引自王圣瑞等，2005）

三、 无机絮凝作用影响

在湖泊水体中，由于大量的铁、铝等三价金属元素的存在，在弱碱性甚至中性条件下都会存在无机絮凝体，这种絮凝体对水体的阴离子有很强的吸附作用。如铁盐会在中性水体中呈无机大分子铁氧化物絮凝状体，因此沉积物中的 Fe(III)含量对平衡体系中$\{Fe(OH)_3\}_x$胶

体的形成，具有重要性质。图 10-9 显示，加入的铁盐($FeCl_3$)含量占 0.1%情况下，沉积物对磷的吸附能力就可显著提高，吸附量明显高于未加入铁盐的沉积物。Langmuir 等温式拟合发现，磷的最大吸附量达到了此前未加铁盐时的 12 倍左右。由于铁盐的加入，形成了更加多的絮凝体即对磷呈强烈吸附的位点，使水体中磷趋于被吸附状态，导致磷平衡浓度、磷饱和度等参数显著降低。

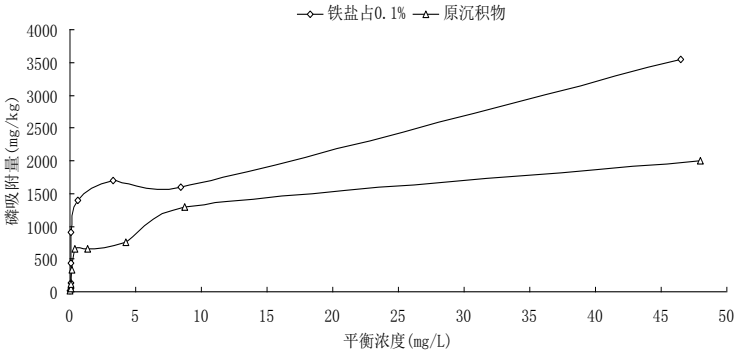

图 10-12 加铁后沉积物对磷等温吸附线

沉积物中的铁、铝氧化物的存在对外部水体磷具有重要的缓冲作用，这种作用一定程度上也影响沉积物中磷的饱和程度，这对判断沉积物污染状态甚至是否应该加以治理都有很重要的意义。磷饱和度(P%)被定义为沉积物吸附的磷（S_0）占沉积物磷最大吸附容量（S_{max}）的百分比（Li W, 2006）。如仍以前面表 10-3 的静态和动态试验结果计算，扰动后沉积物的磷饱和度有一定程度的增加，由原沉积物的 12.96%升高至 17.54%，但静态试验获得的磷饱和度则达到 31.73%。通常为了保护表层和地下水质，磷饱和度(P%)的阈值一般取 25%（付强，2005），即超过该值，沉积物就难以接受外源磷的输入。此处，静态试验中沉积物的磷饱和度已经超过了 25%，因此反映该处的底泥应该加以控制处理。比如采用疏浚的方式将污染底泥去除，从而使新生表层底泥对外源磷的缓冲能力得到恢复（范成新等，2004）。磷饱和度通常与水体外源磷负荷和沉积物内部 Ox-Fe 、Ox-Al 含量有关。由于扰动状态下沉积物吸附的外源磷量明显高于静态试验沉积物，并且两者含有的 Ox-Al、Ox-Fe 含量几乎一致。因此，沉积物扰动是导致磷饱和度明显不同的关键，其原因可能是通过改变内源磷赋存形态的数量分布来实现的。

第三节　动力扰动方式对沉积物磷迁移转化影响

扰动是影响浅水湖泊水—沉积物界面反应的主要物理因素。底质间隙水中溶解态磷的浓度一般远高于上覆水，扩散作用导致其从高浓度向低浓度方向迁移。而扰动会加速这种扩散的进行，使底质中的间隙水扩散到上覆水中。此外，扰动会使沉积物中的颗粒磷再悬浮，增加了泥—水界面的磷交换，扰动越大，内源性磷从沉积物中释放的量也越大(张路等，2001)。但当水体中的悬浮泥沙达到一定程度时，释放量趋向于一常量。因此，扰动对磷释放的影响仅是有限的短期效应，当表层沉积物以及悬浮物受水动力搅动向水体释放磷达到一定程度后，可能进入一种磷释放“枯竭”状态（Fan，et al.，2001），此时沉积物和悬浮物的磷向水体的释放，水体中的磷向沉积物和再悬浮物沉积及吸附达到一种动态平衡。因此，只有水体中

磷含量降低，磷从沉积物上的释放才能进一步进行。

在长江中下游浅水湖泊中，由于风浪扰动导致沉积物悬浮，促使沉积物-水系统中磷含量发生显著改变。沉积物扰动时长以及方式对沉积物界面上磷的物理、化学形态会产生显著影响。

一、扰动时长差异影响

对采集太湖表层(1cm，过孔径 1mm)的沉积物，采用恒速搅拌机进行全悬浮扰动(140r min^{-1})，时长分别为 10min 和 9h，然后自然沉降。对照试验为不扰动，试验持续 20d。分析这一过程中水体溶解性总磷（DTP）的含量变化。

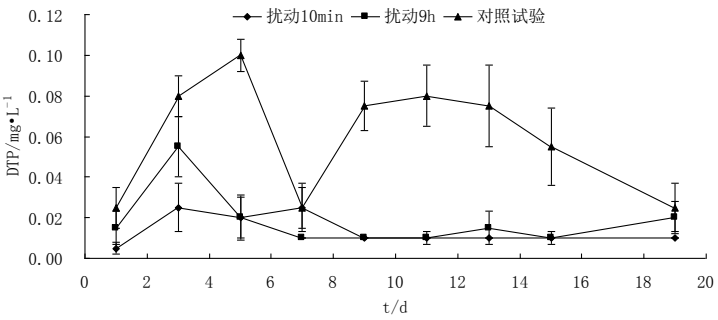

图 10-13 不同时长扰动下上覆水中溶解性总磷的浓度

图 10-13 显示，对照试验中 DTP 浓度显著高于扰动试验 ($p<0.0001$)，扰动会明显改变上覆水中 DO 和悬浮物含量、改变颗粒尺度分布。在沉积物扰动过程中，导致大量悬浮物进入上覆水，水体中 DTP 而言，其积极作用和消极作用是并存的，最终会达到某种平衡。积极作用是指扰动作用增加了水体中悬浮物含量，特别是粒径在 1nm 到 1μm 之间的胶体颗粒，使得比表面增加，提高了 DTP 被吸附的几率。另外，扰动作用下，上覆水中 DO 含量显著增加，导致水体环境的氧化性逐渐增强，原处于还原态的铁锰等金属离子被氧化，转变成吸附能力较强的氧化态（李大鹏，2007），从而加强颗粒物对 DTP 的吸附作用。因此沉积物的扰动时间越长，悬浮物对 DTP 的吸附能力会增加。

然而扰动方式为 9h 处理下，DTP 含量略高于扰动 10min 处理（图 10-13），这与扰动时间加长对悬浮物的絮凝和沉降不利有关。扰动 9h 条件下，上覆水中悬浮物含量明显高于扰动 10min。说明扰动时间越长，对悬浮物的絮凝和沉降并不有利，会延长了悬浮物在水体中的停留时间，相应增加颗粒态磷向 DTP 转化的可能性。另一方面，扰动能明显使悬浮物的比表面积增加，使悬浮物对 DTP 的吸附能力得到强化；扰动时间越长，有机磷被矿化转化成 DTP 的可能性也越大。

悬浮物对 DTP 的吸附包括物理化学吸附和生物吸附 2 种。Richardson 和 Marshall（1986）研究表明，在试验开始的 24h 内，生物吸附与物理化学吸附作用同样重要。孙晓杭等（2006）研究表明，在水体中磷含量较高情况下，生物吸附作用小于物理化学吸附作用。因此，在较长的试验过程中，物理化学的吸附应占主要地位。Cyr 等（2009）认为，在磷含量较低的实际水体系统中，DTP 不增加并不意味着扰动没有促进内源磷释放，因为释放的磷可能被快速生长的藻类或微生物吸附利用。

在以往研究中，人们之所以认为扰动作用下沉积物对磷的物理化学吸附作用是限制水体中磷平衡浓度增加的主要原因，是因为沉积物扰动会加快溶解氧的融入，将水体中处于还原态的铁锰盐类氧化成氧化态，从而强化了悬浮物对溶解态磷的吸附能力。研究中反映溶解氧

含量并不低于扰动试验，因此，与溶解氧的融入相比，扰动可能更加重要。李大鹏（2008）在相关研究中发现，厌氧条件下使沉积物扰动，水体的 DTP 含量显著增加，远高于好氧状态。

二、持续与间歇扰动影响

采用恒速搅拌机每天分别对 2 个实验装置沉积物进行扰动（140r·min^{-1}），另外一个装置做对照（不扰动）。其中，对 1 号实验装置持续扰动，无静止过程；对 2 号实验装置则先扰动 10min，然后静止使自然沉降。试验持续 30d。

实验结果表明，沉积物持续扰动作用下，上覆水中的 DIP 与 DTP 达到平衡状态所需时间最少（图 10-14），对照试验的上覆水中的 DIP 与 DTP 达到平衡状态的时间远大于沉积物扰动，并且其平衡浓度显著高于沉积物持续扰动和间歇扰动。其主要原因为，扰动促使沉积物悬浮，从而使上覆水中的无机颗粒物质，如铁、锰等氧化物胶体以及带羟基基团的粘土矿物等含量显著增加，有利于沉积物对磷的专属性吸附（范成新，2006；付强，2005）。此外，扰动会强化细小颗粒物的聚集与絮凝（孙小静，2007；张彬，2007），从而使吸附了大量溶解态磷的悬浮物发生沉降，促使上覆水中溶解态磷含量迅速降低，并保持在较低浓度。因此，沉积物扰动将可有效降低了水体中藻类可利用态磷含量，使一部分水体中的磷离开水相进入沉积物固相，脱离水体，相当于减少了水体的磷含量，改善了水质。

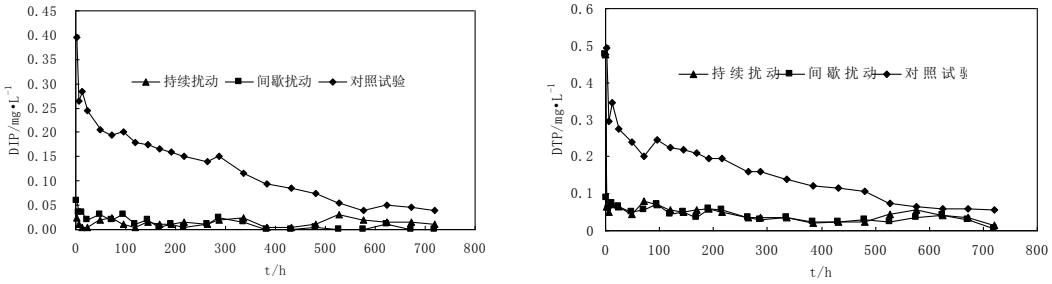

图 10-14 不同扰动方式对水体 DIP 和 DTP 含量的影响

从颗粒物角度分析，不同扰动方式下 PP 与 TP 的变化却与 DIP 与 DTP 显著不同（图 10-15）。间歇扰动试验中，第 2h 时 PP 与 TP 达到最大值，随后显著降低，第 96h 达到平衡；持续扰动试验中，则在第 6h 时 PP 与 TP 达到最大值；对照试验中的 PP 与 TP 呈持续下降，这说明，悬浮物絮凝聚集成较大颗粒而使悬浮物含量降低，从而导致 PP 显著降低，这与孙小静等(2007)的研究结果一致。

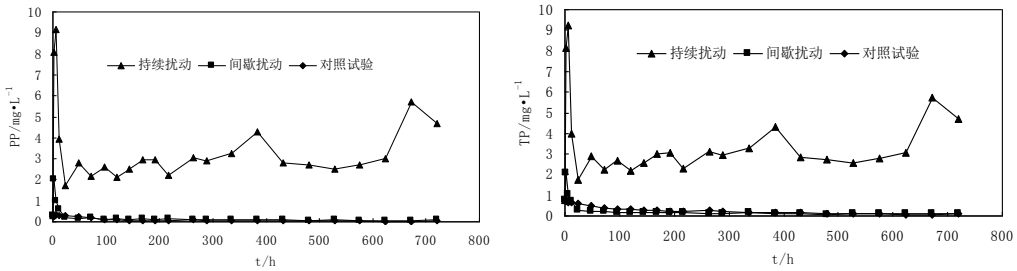

图 10-15 上覆水中颗粒态磷和总磷的含量

持续扰动作用下，上覆水中的 PP 与 TP 含量显著高于间歇扰动试验和对照试验，由于体系中磷的总量是一定的，因此持续扰动实际不仅未引起沉积物释放溶解态磷，而且还促进了

沉积物对溶解态磷的吸附，降低了水中溶解态磷含量。虽然持续扰动促进了沉积物中 PP 的释放（增加），但颗粒态磷并非为水生植物近期可利用态，因此持续扰动是具有积极的环境意义的。

实际上间隙性扰动是湖泊实际中最易出现的现象，由图 10-15 可见，间歇扰动不仅可以促进沉积物对溶解态磷的吸附，而且由于上覆水中悬浮物的沉降，颗粒态磷含量也可随之跟着降低，甚至可低于初始含量，说明沉积物间歇扰动导致的沉积物再悬浮对水体中的磷(包括溶解态磷与颗粒态磷)具有较好的去除作用，有利于促进上覆水中的磷向沉积物迁移。

朱广伟（2005）现场采样研究风浪作用下水体磷的变化规律时发现，总磷含量在沉积物再悬浮初期明显升高，随风浪作用减小而明显降低。这是因为沉积物再悬浮后，增加了无机颗粒物质与磷的接触几率，易于聚集形成更大颗粒而沉淀，导致上覆水中溶解态磷含量降低；而总磷含量则主要与水体悬浮物含量密切相关，再悬浮使大量悬浮物进入水体，导致总磷显著升高。但随着大量悬浮物的絮凝、凝聚作用以及再悬浮动力的消失，促使悬浮物发生沉降，进而总磷含量显著降低。

尤本胜等（2008）从实验学角度几乎定量再现了实际风浪再悬浮对水体磷含量的影响过程（图 10-16），研究中应用了再悬浮发生装置，对未破坏沉积物柱样采用水深 1.8m，定量模拟风速 3.2m/s（小风）、5.1m/s（中风）和 8.7m/s（大风）下沉积物再悬浮水柱中，形态磷的含量。发现风浪期间，风力作用越大，水体中单位面积上溶解性磷含量（F_P，mg/m^2）越小；沉降过程之后，水体磷的含量大风下处于稳定状态，中风下则略有降低，小风下则几乎回复到风浪发生前的水平。也即大风浪作用下，溶解性磷高含量的获得，并非发生在风浪成长期和持续期，而是在风浪消落之后，但小风浪却可在成长阶段获得长时间尺度的释放通量。

在室内，孙小静等（2007）通过波浪槽试验模拟了水体在受到持续扰动后又长时间静置沉淀的整个过程。也发现水动力扰动初期可引起沉积物颗粒态向水体大量释放，之后虽继续扰动，但因颗粒物和胶体物质的凝聚沉淀作用超过了其悬浮量，TP 含量却转而降低。在停止扰动后的静置过程中，大颗粒悬浮物迅速沉淀，而胶体物质沉降缓慢，1d 后，胶体磷（CP）含量才出现降低。

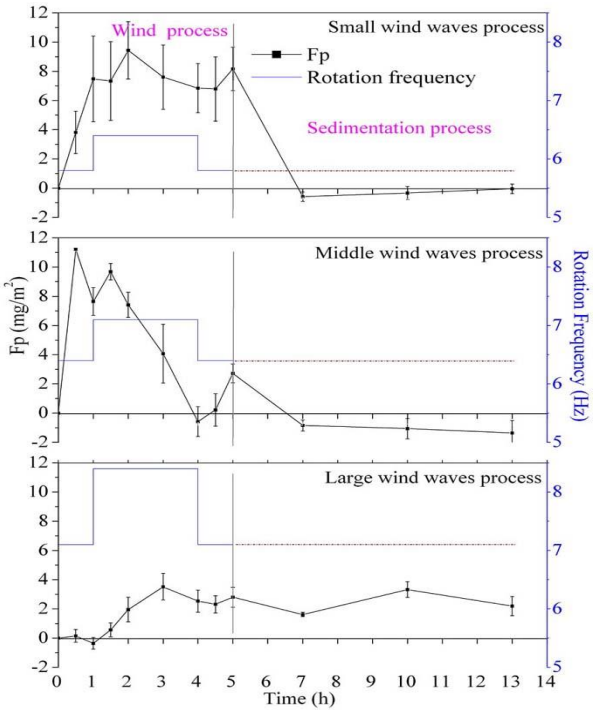

图 10-16 水体溶解磷通量对风浪成长、持续和消落过程响应
（引自 You Bensheng，2007）

以 DIP/DP 和 DTP/TP 相对含量作为因变量分析，扰动方式的不同对上覆水中磷形态的分布也会具有显著的影响（图 10-17）。扰动条件中 DIP/DTP 的百分比显著小于对照实验，说明而沉积物扰动作用下，水体 DIP 不是 DTP 的主要组成，DIP/DTP 呈先下降后上升的趋势。反映悬浮颗粒物是优先吸附 DIP（Froelich P N，1988）。

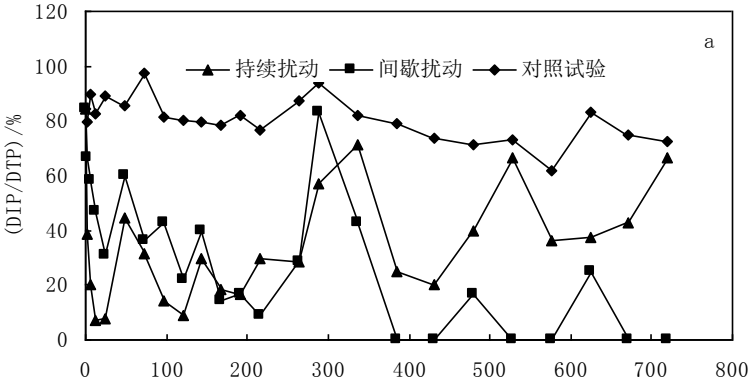

图 10-17 扰动作用下溶解态无机磷与溶解态总磷的相对变化

第四节　沉积物-水界面形态磷间的动力学转化

水体的扰动必然产生颗粒物的物理碰撞、扰动导致水体沉积物悬浮，促使上覆水中悬浮物含量显著增加。实际上水动力扰动所形成的作用是多方面的，动力发生早期的溶解磷变化是来自于水分子与颗粒物撞击的物理转化，而后进入表观溶度积支配下的颗粒无机磷化学键的断裂或重新结合，以及高复氧氛围下碎屑有机磷生物衰减的生化转化（范成新等，2003）。在溶解氧、水动力等的作用下，不同形态磷的内源磷会相应地发生释放，如有机磷会矿化，转化成磷酸盐释放到水体中，而弱吸附态磷等易释放态磷也会发生释放，增加水体中磷含量。然而，尽管水体中磷有增加的趋势，但由于水体中包括铁、铝等无机颗粒物质含量同样会显著增加。这些物质对磷都具有较强的吸附能力。因此，由沉积物释放的溶解性磷酸盐以及水体中原有的磷酸盐又会被悬浮的沉积物重新吸附。显然，这会导致内源磷形态数量分布的显著改变，从而可能会影响到内源磷的再次释放。

一、再悬浮方式响应

选择不同的再悬浮方式进行形态磷间的动力学分析，即采用恒速搅拌（60r min^{-1}、沉积物曝气并悬浮、曝气不悬浮，搅拌或曝气均采用时长 10min。在不同再悬浮方式下，沉积物总磷含量均明显增加（图 10-18），沉积物再悬浮促进了上覆水中磷向沉积物迁移。其中 BD-P 所占比重最大，达 50%以上，NaOH-nrP 所占比重最小，Al-P 与 Ca-P 所占比重相当。研究发现，沉积物再悬浮条件下，Ca-P 含量和占 TP 的百分比均有较大增加，而静止条件下则几乎没有变化，表示沉积物再悬浮条件下，不同形态磷之间的转化确实存在，比静止状态下更容易发生。

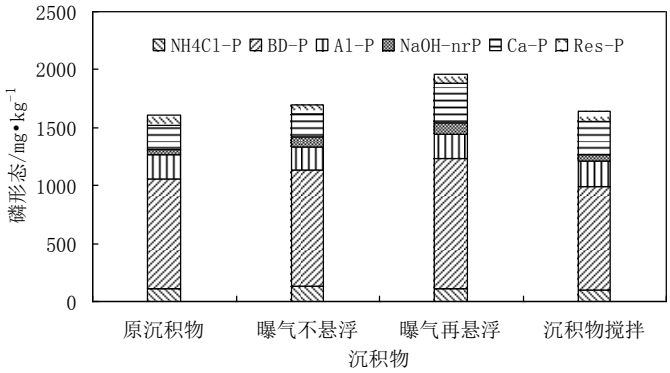

图 10-18 沉积物再悬浮方式对磷形态转化的影响

沉积物再悬浮对不同形态磷间的转化的促进作用，最主要体现在由易释放态磷向难释放态磷的转化。NH_4Cl-P、BD-P、NaOH-nrP 的和被定义为潜在活性磷（Rydin E，2000）(potentially mobile phosphorus，PMP)，其含量可以用来描述沉积物中易释放态磷的多少。在沉积物曝气条件下，ES2 中潜在活性磷含量有了小幅度的降低(58.6mg kg^{-1})；沉积物搅拌条件下，ES1 潜在活性磷含量却升高，高于对照试验。这两种扰动方式对潜在活性磷形成的影响显著不同的主要原因在于 BD-P 的变化。

BD-P 是指与铁氧化物结合磷。沉积物曝气导致有机物被氧化，被氧化的有机物可与 Fe、Al 三氧化物相缔合，使得磷吸附的活性点位减少，导致 BD-P 降低。持续 48 小时的释放试验反映，尽管沉积物搅拌使潜在活性磷含量增加，但磷的总释放量却很小，原因在于形成的形态磷的性质被改变，促使不同形态磷对磷的持留能力提高，促进了潜在活性磷向难释放态磷（如 Ca-P）的转化（图 10-19）。Ca-P 被认为是惰性较强的磷，是水中很难释放的沉积磷形态。从沉积物不发生悬浮的对照试验结果分析，水体中 Ca-P 基本不变，而 NH_4Cl-P、BD-P、NaOH-nrP 的含量均有增加（图 10-18），联系到在恒速搅拌和对沉积物再悬浮两种扰动方式下潜在活性磷的变化证实，上覆水磷向沉积物迁移前，首先会形成潜在活性磷。

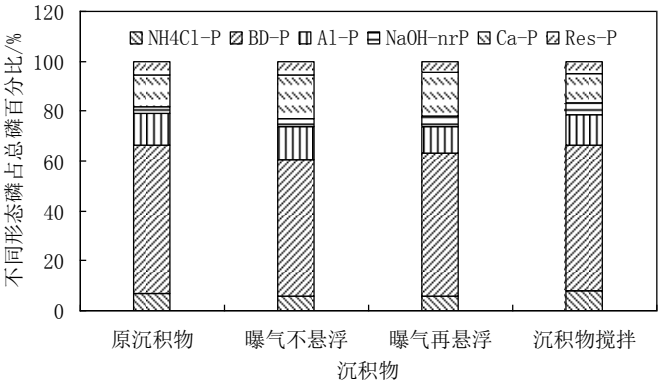

图 10-19 不同形态磷占总磷的百分比

侯立军等（2006）利用磷的连续分级提取方法，研究了长江口沙洲沉积物中磷的赋存形态分布特征及生物有效性。结果表明，沙洲沉积物中总磷中有 79.5％以无机磷的形式存在，而无机磷中又以碎屑态磷灰石磷为主；有机磷约占总磷的 20.5%。给出的沉积物形态磷之间相关性认为，弱吸附态磷与铁结合态磷之间存在显著的正相关关系(r=0.49，p=0.05)，反映两者间存明显的转化关系 (刘敏等，2001)。认为在趋氧化的沉积环境中，弱吸附态磷可能

会向铁结合态磷转化，相反在趋还原的沉积环境中铁结合态磷可能会发生还原释放出磷酸盐，进而转化为弱吸附态磷。

有机磷与铁结合态磷和自生磷灰石磷(含碳酸钙结合态磷)之间的相关关系显示（侯立军等，2006；刘敏等，2001），在微生物作用下有机磷矿化分解所释放出来的磷酸盐，可能会被沉积物中的活性 Fe^{3+} 和 Ca^{2+}结合，进而会转化为铁结合态磷、自生磷灰石磷和碳酸钙结合态磷。而碎屑态磷灰石磷与其它形态磷之间没有显著的相关关系，即不存在相互间转化，由此进一步证明碎屑态磷灰石磷主要来源于岩石的风化产物。

二、再悬浮频率响应

对本章第二节（一）中以 3 种处理方式所得到的沉积物，采用恒速搅拌(60r min^{-1},10min d^{-1})，使沉积物处于完全悬浮状态。按发生悬浮的频率（间隔时长）不同，其中扰动频率依次为每天搅拌 1 次（间隔 0d）；间隔 1d 搅拌 1 次；间隔 3d 搅拌 1 次；间隔 5d 搅拌 1 次；不搅拌对照试验。25d 后,得研磨过 100 目筛的干燥沉积物。分析不同形态磷含量（表 10-6）及占总磷百分比（图 10-20）。

表 10-6 沉积物再悬浮对不同形态磷的影响

沉积物及扰动频率	磷形态						
	TP /mg kg^{-1}	NH_4Cl-P /mg kg^{-1}	BD-P /mg kg^{-1}	Al-P /mg kg^{-1}	NaOH-nrP /mg kg^{-1}	Ca-P /mg kg^{-1}	Res-P /mg kg^{-1}
原沉积物	1891.0	85.0	1100.0	120.0	225.0	295.0	66.0
间隔 0d	1622.5	99.60	816.73	129.48	119.52	373.51	83.67
间隔 1d	1520.1	85.34	788.15	115.46	125.50	321.29	84.34
间隔 3d	1393.4	79.68	692.23	109.56	121.51	318.73	71.71
间隔 5d	1277. 9	117.42	616.44	73.39	122.31	283.76	64.58
对照试验	1482.1	104.17	719.25	94.25	163.69	317.46	83.33

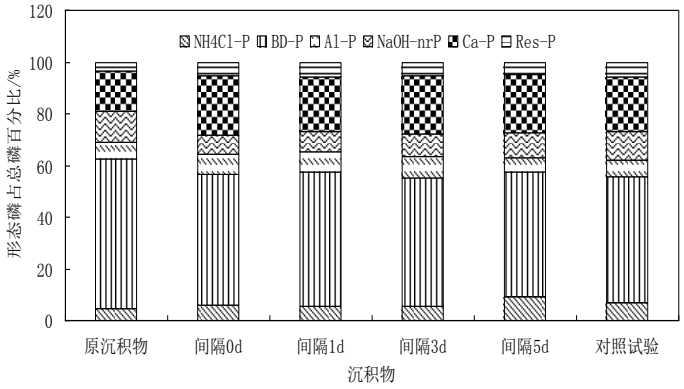

图 10-20 不同形态磷占总磷的百分比

由表 10-6 可见，以不同频率进行扰动悬浮后，沉积物中总磷含量均显著下降，即发生了内源磷的释放。其中 ES1 总磷含量下降幅度最小，ES4 下降幅度最大，ES1 和 ES2＜ES5＜ES3 和 ES4，这一顺序说明，沉积物再悬浮的频率对内源磷释放有明显影响。

沉积物再悬浮条件下，释放的内源磷进入上覆水后，其中一部分会被悬浮的沉积物吸附，甚至与沉积物中的 Fe、Al、Mn、Ca 等金属离子形成的氧化物、氢氧化物等发生物理甚至化学吸附，重新形成某种形态磷，如 NH_4Cl-P、BD-P、Al-P、Ca-P 等。沉积物再悬浮后，磷的赋存形态的数量分布发生了明显的变化。与初始状态相比，各沉积物样品中 BD-P 和 NaOH-nrP 明显减少；而 Ca-P 则显著增加，NH_4Cl-P 和 Res-P 略有增加；Al-P 含量基本没有变化。由此可见，在相同时长下，扰动频率的增加，加大了形态磷之间的转化。重点分析以下几种形态磷：

弱吸附态磷(NH_4Cl-P)。该种磷是指吸附在沉积物中黏土矿物颗粒和氧化物、氢氧化物等无机颗粒表面的弱结合态磷。

在所有样品中，NH_4Cl-P 占 TP 的较小（4.5%-9.19%）(图 10-20)，但沉积物再悬浮下，NH_4Cl-P/TP 明显增加，但是却随着频率的增加，NH_4Cl-P/TP 比值呈下降趋势。理论上弱吸附态磷应随着扰动频率的增加而升高，但试验结果却相反，这可能是已经形成的 NH_4Cl-P 已被转化成其它形态磷。

铁结合态磷(BD-P)。该形态磷是指以不同形式与铁矿物结合的磷，如蓝铁矿 $Fe(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$，粉红磷铁矿 $FePO_4 \cdot 2H_2O$。铁的氧化物与磷有密切的关系，特别是无定形态及弱晶形铁氧化物(Fe_{ox})。表层氧化层沉积物中铁的氧化物可视为上层水体中扩散的磷酸盐的一个“捕集器”（ 戴纪翠，2006）。

在沉积物样品中，BD-P 占 TP 的 48.24%-58.17%(图 10-20)，是所有形态磷中含量最大的。沉积物再悬浮后，BD-P 都发生了释放，但悬浮频率小的 ES4 较频率高的 ES1 释放量大。ES3、ES4 再悬浮频率较小，水体中溶解氧增量应较小，由于水底耗氧的存在，湖底容易形成缺氧性，促使 Fe^{3+}被还原成 Fe^{2+}，从而促进 BD-P 发生释放。ES1、ES2 再悬浮频繁，系统内溶解氧含量高，系统趋于氧化性，促进 Fe^{2+}向 Fe^{3+}转化，而 Fe^{3+}又能以 Fe(OOH)絮体与磷的吸附/络合产物或羟基磷酸铁络合物{$Fe(PO_4)x(OH)_3$-x}沉淀的形式，吸附磷酸盐。

铝结合态磷(Al-P)。在所有沉积物样品中，Al-P 占 TP 的 5.74%-7.98%。沉积物再悬浮状态下，Al-P 含量及 Al-P/TP 的变化幅度很小，说明 Al-P 也不易转化。有研究认为，Al-P 是易释放态磷，在沉积物扰动状态下，可以打断 Al-P 的化学键，促使磷以溶解性磷酸盐的形式释放出来（Andersen,1992；Mayer，1999）。但本研究却发现，在沉积物扰动频率较大时，Al-P 含量几乎保持不变，只是在扰动频率较小和不悬浮时，Al-P 含量发生了明显释放。在扰动频率较大情况下，水体高度复氧促使 Al_{ox} 的形成且难以分解，增加了溶解性磷酸盐与 Al_{ox} 离子的接触几率，导致 Al-P 含量有所增加。

有机磷(NaOH-nrP)。该种磷被认为是有条件的易释放态磷，在微生物作用下可转化成 DIP 释放出来。

在沉积物样品中，NaOH-nrP 占 TP 的 7.37%-11.9%(图 10-20)。随着沉积物再悬浮频率的增加，NaOH-nrP 含量以及 NaOH-nrP/TP 呈下降趋势。说明 NaOH-nrP 发生释放，转化成 DIP 进入上覆水。与对照试验相比，沉积物再悬浮条件下，NaOH-nrP 的释放幅度更大。沉积物再悬浮条件下，由 NaOH-nrP 释放产生的 DIP 会与 Fe、Al、Ca 等金属离子形成的氧化物、水合氢氧化物以及无机颗粒发生物理吸附，甚至化学吸附，进而可能被转化成 BD-P、Al-P、Ca-P 以及 NH_4Cl-P。相反，沉积物静止条件下，释放的 DIP 进入水体后，很难被无机颗粒物质吸附而转化成其它形态磷，则将会导致上覆水磷含量升高。

钙结合态磷(Ca-P)。 沉积物中 Ca-P 主要包括自生钙磷(ACa-P)和碎屑态磷(Det-P)（王琦，2006），以及磷酸钙。自生钙磷主要是反应性磷，来自与上层水体中生物颗粒的沉降和早期成岩作用所形成的氟磷灰石，或者说是沉积物早期成岩过程中内生过程形成或生物成因的钙结合态磷，而碎屑态磷则主要来自流域内风化腐蚀产物中磷灰石矿物晶屑。

在沉积物样中，Ca-P 占 TP 的比例为 15.6%-23.02%(图 10-20)。随着再悬浮频率增加，

Ca-P 含量及 Ca-P/TP 有呈微弱增加趋势(表 10-6，图 10-14)。其中，ES1Ca-P 增加量最大，ES4 中 Ca-P 形成量最小，说明沉积物再悬浮频率越高，越能促进 Ca-P 的形成。由于形成钙磷酸盐的磷酸根主要是上覆水中的外源磷以及沉积物中 NH_4Cl-P、BD-P 以及 NaOH-nrP 释放出来的 DIP。因此频繁地产生沉积物再悬浮，能有效促进钙磷的生成，加速磷的成岩作用，促进磷在沉积物中的沉积（Rydin 等，2000），有利于降低内源磷释放风险。

残渣磷(Res-P)。残渣磷被认为是最难释放态磷。在沉积物样品中，残渣磷含量最小，占 TP 的 3.49%-5.62%(图 10-20)。

显然不同频率再悬浮作用下，频率越大磷的转化就明显，但是只要有两条途径：一是 NaOH-nrP 转化成 BD-P，其中也包括部分 BD-P 通过释放而转化成 DIP 后，与 Fe_{ox} 发生化学吸附，进而重新形成 BD-P；二是 BD-P、NaOH-nrP 转化成 Ca-P，形成稳定的结合。当然在扰动中，形态磷之间也还存在相互间其他几种转化，但转化量因较小对磷的赋存形态的影响不大。

三、再悬浮时间影响

采用间歇性再悬浮的方式，再悬浮试验于第 0d 开始，样品分别于第 1d、3d、10d、20d、30d 取样，取原沉积物为对照。分析结果表明再悬浮时间的延长沉积物中磷含量基本呈逐渐增加趋势。但在初期时与原沉积物相比略有减少，此时上覆水中增加的悬浮物并不能完全沉淀有关。但在 10～30d，水体 TP 含量显著高于原沉积物，表明上覆水中 DIP 已有被被吸附进入了沉积物。由对照试验推断，沉积物中 TP 增加主要来自上覆水中磷的自然沉降，并且以物理吸附为主；而沉积物再悬浮状态下，无机颗粒物质对磷不仅是物理吸附，甚至发生化学吸附或化学反应而形成磷酸盐化合物沉淀。

沉积物再悬浮后，磷的赋存形态发生了明显变化。在不同形态磷中，BD-P 占 TP 的比例最大，在 7 个沉积物样品中，平均值达到 51.50%。随着沉积物再悬浮时间的延长，BD-P 含量呈逐渐增加的趋势，这可能与 Fe_{ox} 的形成有关（Reddy K R, 1998；Sakadevan K,1998）。但再悬浮的 1～3d 中 BD-P 含量与初始状态相比略有减少，这是由于沉积物再悬浮初期，系统内 DO 含量显著下降，促使 BD-P 发生释放。随着沉积物再悬浮时间延长，系统内 DO 含量增加，促进了 Fe_{ox} 的形成，而 Fe_{ox} 对磷具有较强的吸附能力，被 Fe_{ox} 吸附的磷转化成 BD-P，导致 BD-P 含量增加。

对于富营养化湖泊而言，沉积物再悬浮的最重要环境意义之一就是所形成的物质是否具有生物有效性。对于磷而言，藻类可利用磷(AAP)是一种常见的表示方法。藻类可利用磷(AAP)是指有氧条件下湖泊光合层中藻类可利用磷的含量。在前面的实验中，经过 25d 的再悬浮，5 个沉积物样品 AAP/TP 平均值为 11.21%（表 10-7），与初始和对照沉积物比较，分别下降了 6.39%、6.3%，反映再悬浮抑制了 AAP 的形成。随着再悬浮时间的延长，AAP 含量呈现先减小再增加的趋势，形成与 BD-P 的变化趋势一致。

表 10-7 不同再悬浮时长下沉积物中的生物有效磷含量

沉积物及其再悬浮时间	TP 含量 /mg kg^{-1}	WSP		RDP		AAP		Olsen-P	
		含量 /mg kg^{-1}	分配系数 /%	含量 /mg kg^{-1}	分配系数 /%	含量 /mg kg^{-1}	分配系数 /%	含量 /mg kg^{-1}	分配系数 /%
0d	1625.3	17.1	1.05	0.50	0.03	286.0	17.60	85.3	5.25
1d	1561.8	14.1	0.90	1.00	0.06	172.0	11.01	78.8	5.05
3d	1599.3	14.0	0.88	1.25	0.08	164.0	10.25	76.3	4.77

10d	1703.4	22.1	1.30	1.50	0.09	166.0	9.74	81.5	4.78
20d	1699.8	25.7	1.51	1.50	0.09	230.0	13.53	84.0	4.94
30d	1714.2	24.9	1.45	1.00	0.06	198.0	11.55	79.7	4.65
对照试验	1736.5	15.1	0.87	0.75	0.04	304.0	17.51	95.7	5.50

用 0.5mol Ł$^{-1}$ $NaHCO_3$ 方法（卜玉山，2003）提取再悬浮后沉积物中的 Olsen-P，与初始状态相比，所有经过再悬浮的沉积物样的 Olsen-P/Ca-P 平均降低了 3.40%，而对照沉积物中 Olsen-P/Ca-P 则有了小幅增加，表明再悬浮状态下，Olsen-P 的形成受到抑制，而钙结合态磷的活性降低，释放难度增加。这一结果的环境意义在于，沉积物再悬浮能促进活性钙磷向非活性钙磷的转化，并降低了重新生成的钙磷对水体富营养化的贡献。

实验中用去离子水(WSP)与 0.01mol Ł$^{-1}$$CaCl_2$(RDP)来提取水溶性磷（表 10-7），给出了 WSP 和 RDP 随着沉积物再悬浮时间的延长呈增加趋势，说明沉积物再悬浮可促进了无机颗粒物质对磷的吸附，但两者含量与 AAP、Olsen-P 相比太小，对水体的影响有限。

提取 AAP 后，沉积物中磷的赋存形态发生了显著变化（表 10-8）。与未提取 AAP(表 10-7)时相比，BD-P 与 NaOH-nrP 显著减少。所有沉积物样品中的 BD-P 平均减少了 192.76mg ƙg^{-1}，对照沉积物中的 BD-P 释放量最大，并且显著高于再悬浮后的沉积物(1d～30d)BD-P 的释放量。研究中分析了沉积物 BD-P 释放量占 BD-P 的比例，可以看出，随着沉积物再悬浮时间的延长，BD-P 的释放明显受到抑制，这表明沉积物再悬浮减小了 BD-P 对 AAP 的贡献，相应的抑制了 AAP 的形成。

比较对照样、再悬浮第 10d 的沉积物 BD-P 的释放量比例可见，对照样 BD-P 释放量高出第 10d 的沉积物 12.75%，说明前者对 AAP 的贡献显著高于后者反映沉积物再悬浮状态下，所形成的 BD-P 性质已被改变。在 7 个沉积物中，NaOH-nrP 平均减少了 68.52mg ƙg^{-1}，而各沉积物样品中的 Ca-P 均显著增加，平均增加则达 38.42mg ƙg^{-1}。由于 0 d～3 d 及对照样中的 Al-P 减少，再悬浮时长较长（10d～30d）的沉积物的 Al-P 有所增加，这一结果与 Al_{ox} 的生成有一定关系（House W A，2000）。但也隐含着，在静止状态下沉积物中的 Al-P 易于释放，而长时间的频繁再悬浮，则强化了沉积物对 Al-P 的持留能力，使沉积物中 Al-P 含量增加。

表 10-8 提取 AAP 后沉积物中磷的形态/mg ƙg^{-1}

沉积物及其再悬浮时间	TP	NH_4Cl-P	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P
0d	1331.77	131.09	593.56	100.60	30.18	331.81	144.53
1d	1375.60	141.09	608.41	120.72	15.09	342.05	148.24
3d	1438.96	134.62	634.62	125.00	19.23	375.00	150.49
10d	1544.20	119.28	755.47	139.17	14.91	367.79	147.58
20d	1507.56	109.56	697.21	149.40	24.90	373.51	152.98
30d	1534.50	110.97	730.85	151.13	15.12	398.19	128.24
对照试验	1407.86	144.02	631.21	109.46	19.88	337.97	165.32

在提取 Olsen-P 后，7 个沉积物样品的 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 发生了显著释放（表 10-9），

其平均释放量分别为 71.34mg kg^{-1}、47.54mg kg^{-1}、35.27mg kg^{-1}。而 Olsen-P 的平均形成量则仅为 83.05mg kg^{-1}，说明释放的 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 并未完全转化成 Olsen-P，其中有部分磷被转化成 NH_4Cl-P 和 Ca-P。通常认为，Olsen-P 为活性钙磷，因此，提取 Olsen-P 时，Ca-P 应该明显降低，实际 Ca-P 非但没有降低，反而明显增加。因而推测，提取 Olsen-P 时，活性钙磷被提取出来，但同时也促进了其它形态磷以溶解性磷酸盐的形式释放，并与钙离子结合重新形成钙磷；另一种可能是，虽然 Olsen-P 被定义为活性钙磷，但通过化学试剂提取的并非是钙磷，而可能是其它更容易释放的形态磷。

表 10-9 提取 Olsen-P 后沉积物中磷的形态/mg kg^{-1}

沉积物及其再悬浮时间	TP	NH_4Cl-P	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P
0d	1515.27	181.96	772.84	77.22	47.43	309.08	126.74
1d	1471.49	177.11	692.33	77.46	60.81	327.64	136.14
3d	1512.55	178.45	732.60	86.88	62.61	320.75	131.26
10d	1633.23	174.46	852.50	92.11	53.26	339.15	121.75
20d	1597.83	170.81	791.99	99.10	51.97	344.06	139.90
30d	1637.90	152.62	839.58	102.49	37.55	370.48	135.18
对照试验	1631.02	190.27	819.40	85.60	58.42	331.58	145.75

与提取 AAP 相类似的是，原沉积物样的 BD-P 释放量最大，达到 104.31mg kg^{-1}，而再悬浮（1d～30d）后的沉积物其 BD-P 的平均释放量仅为 66.04mg kg-1，这表明沉积物再悬浮后，BD-P 的释放受到抑制，相应的也就降低了 BD-P 对 Olsen-P 的贡献。与提取 AAP 后磷的形态变化不同的是，提取 Olsen-P 后，Al-P 发生显著释放，但 ES1~ES5 Al-P 的释放量小于 ES0，这说明在适合的条件下，Al-P 会发生释放并被转化成其它形态磷；NH4Cl-P 和 Ca-P 含量增加，Ca-P 增加幅度明显小于 NH_4Cl-P，其原因可能是：提取 Olsen-P 与 AAP 时，反应时间分别为 0.5h 和 4h，由此导致提取 Olsen-P 时，释放的磷与钙离子或者碳酸钙的反应时间过短，从而导致大部分磷被无机颗粒迅速吸附形成 NH_4Cl-P（Laenen A，1996），使其在向 Ca-P 转化时，因时间过短而受到抑制。如果推测正确，则证明，沉积物频繁的再悬浮加快了易释放态磷向难释放态磷转化这一进程。并且，在易于发生发生沉积物再悬浮的浅水湖泊中，风浪扰动作用在富营养化进程中并不是推动作用，而是延缓作用。

从以上的分析可以看出，AAP 主要来自于 BD-P，而 Olsen-P 主要来自 BD-P、Al-P、NaOH-nrP，根据 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 的释放量推测，Olsen-P 与 BD-P 的关系更加密切。BD-P 对 AAP 的贡献与 BD-P 的性质密切相关，随着沉积物再悬浮时间延长，BD-P 被转化成 AAP 的量显著减小，而沉积物静止状态下，BD-P 最容易被转化成 AAP。这表明，Fe_{ox} 的形成量对 AAP 的形成有着至关重要的作用。另外，NaOH-nrP、Al-P 对 AAP 也有一定的贡献，但其显著小于 BD-P。而释放的 BD-P、NaOH-nrP 并未完全转化为 AAP，其中一部分活性磷与钙离子或碳酸钙生成磷酸钙而转化成钙磷；另一部分则被 Fe_{ox}，Al_{ox} 吸附而转化成 BD-P、Al-P。与 AAP 的形成机制相类似的是，BD-P 的性质对 Olsen-P 的形成也有着类似的影响。因此，沉积物再悬浮后，AAP，Olsen-P 的形成受到明显抑制，进而有效地抑制了 BAP 的形成，说明沉积物再悬浮能够促进生物有效磷向难被生物利用磷转化，有助于磷的永久性沉积，这对于理解风浪扰动在浅水湖泊富营养化进程中的作用机制具有积极的意义。

四、潜在活性磷静态变化

并非只有动态再悬浮下会促进沉积物中易释放态磷向难释放态磷的转化，Rydin（2000）等研究认为，在静止状态下，沉积物易释放态磷也存在着向难释放态磷转化的趋势，只不过这种转化较为缓慢。静止状态下，上覆水中的磷向沉积物发生明显迁移（图 10-21），且 DIP 达到稳定状态的时间明显快于 TP。但上覆水中磷向沉积物迁移的首要条件是上覆水中磷浓度需高于沉积物的磷平衡浓度。研究反映，在沉积物-水界面系统中，DIP 达到新的平衡所需的时间要较 TP 少，相关分析表明，TP 与 SS 显著正相关(r=0.9586,)，而 DIP 与 SS 则无明显相关性，隐含着水体中悬浮颗粒物的影响作用。

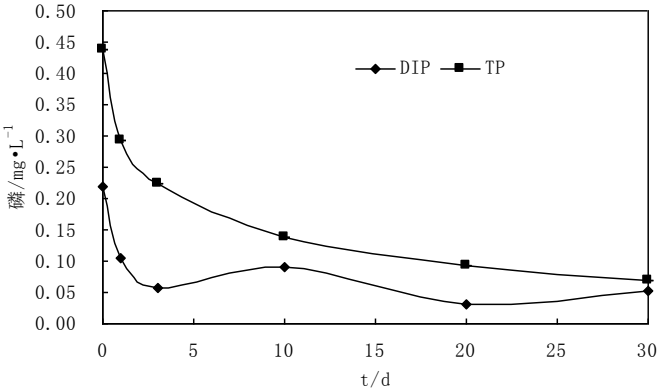

图 10-21 上覆水中磷含量的变化规律

研究潜在活性磷的变化规律，在静态下沉积物中的 NH_4Cl-P 呈明显上升趋势（图 10-22）。至第 30d，NH_4Cl-P 增加量达到最大值(86.87mg kg^{-1})，与初始状态相比，增加了 297.68%。上覆水中溶解氧含量对 BD-P 与 NaOH-nrP 释放影响较大，如第 1d 和第 3d，上覆水中溶解氧含量仅分别为 0.09mg L^{-1} 和 0.04mg L^{-1}，从而使得 BD-P 与 NaOH-nrP 在这两天分别达到 76.76mg kg^{-1} 和 7.96mg kg^{-1}；第 10d，溶解氧含量逐渐恢复，达到 2.07mg L^{-1}，并逐渐增加。第 30d，溶解氧含量达到 4.15mg L^{-1}。由于溶解氧的降低，导致 Fe(Ⅲ)被还原成 Fe(Ⅱ)。因此，与 Fe(OOH)絮体或者羟基磷酸铁络合物{$Fe(PO_4)x(OH)_3$-x}结合的磷便会发生释放（Peng J F，2007）。

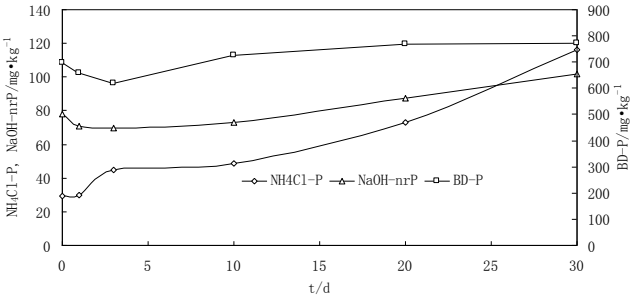

图 10-22 沉积物中潜在活性磷的变化规律

由表 10-10 可以看出，三种潜在活性磷的形成量的变化规律显著不同。NH_4Cl-P 的形成量持续增加，并在第 3d 达到最大形成速率。而此时，BD-P 与 NaOH-nrP 的形成则受到显著抑制。第 10d，BD-P 的形成量大于释放量，并在第 20d 达到最大形成速率。第 20d，NaOH-nrP 的形成量大于释放量。比较三者的最大形成速率可知，NH_4Cl-P 最大，BD-P 次之，NaOH-nrP 最小，而且，BD-P 与 NH_4Cl-P 的最大形成速率为 NaOH-nrP 的 3.74-5.48 倍。其原因可能与

三种形态磷的形成机制有密切的关系。NH_4Cl-P 主要是以范德华力吸附在无机颗粒表面（Kaiswerli A，2002），其形成以物理转化为主，受环境条件的影响较小。BD-P 则是以不同形式与铁矿物结合的磷（戴纪翠，2006），特别是无定形态及弱晶形铁氧化物(Fe_{ox})（付强，2005），其形成以化学转化为主，与环境条件有密切的关系。NaOH-nrP 的形成与释放则显著受到生物环境的限制（Peng J F，2007），其形成以生物转化为主。因此推测，沉积物中潜在活性磷的形成主要以物理、化学转化机制为主。

表 10-10 潜在活性磷的形成量与形成速率

沉积物	NH_4Cl-P 形成量/ mg kg^{-1}	NH_4Cl-P 形成速率/ mg (kg d^{-1})	BD-P 形成量/ mg kg^{-1}	BD-P 形成速率/ mg (kg d^{-1})	NaOH-nrP 形成量/ mg kg^{-1}	NaOH-nrP 形成速率/ mg (kg d^{-1})
第 1d	0.46	0.46	－38.41	－38.41	－6.89	－6.89
第 3d	15.73	5.243	－76.76	－25.587	－7.61	－2.537
第 10d	19.55	1.955	30.60	3.06	-4.72	-0.472
第 20d	43.63	2.182	71.47	3.574	9.56	0.956
第 30d	86.87	2.896	74.66	2.489	23.73	0.791

对于生物有效磷的变化，不同 BAP 的形成规律有很大不同（图 10-23）。与初始状态相比，WSP 在第 1d 和第 3d 显著减少，随后逐渐增加，在第 30d，接近初始状态含量；RDP 形成量则逐渐增加，尽管 RDP 可以被生物直接利用，但由于其含量过小，其对水体富营养化的贡献有限；Olsen-P 则从第 1d 到第 10d 基本保持恒定，第 20d 和第 30d 略有增加。通常认为，Olsen-P 主要是活性较高的钙磷（卜玉山，2003）。但研究发现，Olsen-P 的形成与 Ca-P 的形成并不同步。由此推测，试验初期，沉积物中形成的 Ca-P 相对稳定，抑制了 Olsen-P 的形成；试验后期，随着 Ca-P 的形成受到潜在活性磷的抑制，Olsen-P 的形成得到促进，而此时形成的 Olsen-P 并非是活性较高的 Ca-P，而是潜在活性磷。AAP 在第 1d 和第 3d 略有减少，但随后显著增加，其形成量明显高于其它 3 种 BAP。各反应时间 4 种不同 BAP 在 TP 中所占比例大小顺序是一致的，即 AAP>Olsen-P>WSP>RDP。其中，AAP 在 TP 中所占比例最大，显著高于其它生物有效磷，说明 AAP 更适合于描述沉积物中磷的生物有效性。并且，研究中发现，AAP 的形成与潜在活性磷的形成是同步的。

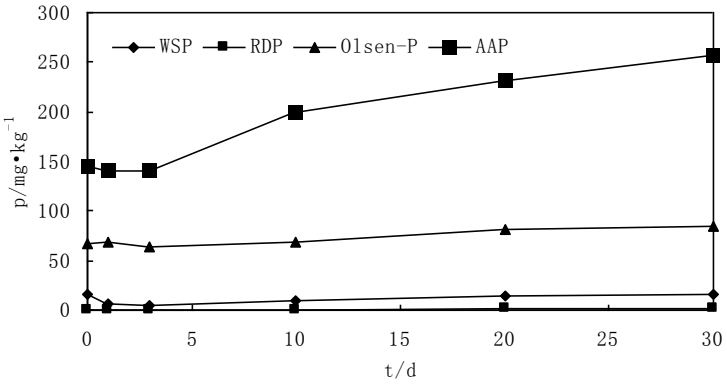

图 10-23 生物有效磷的变化规律

将不同反应时间的 4 种不同 BAP 与潜在活性磷建立线性回归方程(图 10-24)。相关分析表明：除 RDP 外，其余三种生物有效磷均与 PMP 在 α<0.01 水平上显著正相关。PMP 对 AAP 的形成的影响明显大于其它 3 种 BAP，并且注意到，沉积物中的 PMP 含量越高，则 AAP 形成量就越大。因此，采用沉积物现有的 PMP 含量来预测沉积物的潜在供磷能力时，将会导致预测结果偏小，这主要是受潜在活性磷形成速率的影响所致。

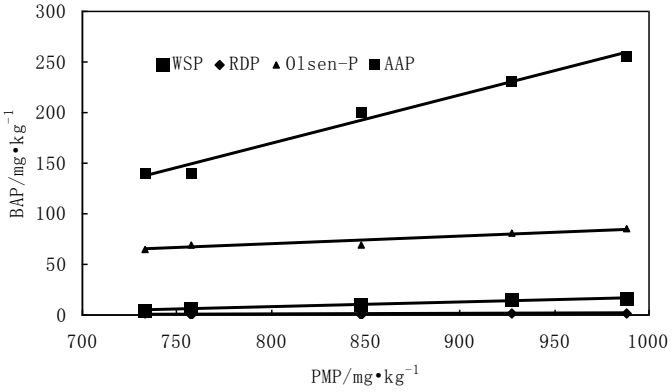

图 10-24　BAP 与 PMP 的相关关系

第四节　表层沉积物磷的热力学稳态趋势及动态过程

内源磷的释放与沉积物中不同形态磷数量分布存在密切关系。由于沉积物中微生物的作用以及复氧等作用，导致沉积物微环境发生改变，从而促使不同形态磷间的转化，但是，这与微表层沉积物相比，这种环境因子的变化微乎其微。因为，微表层沉积物直接与上覆水相接触，水体的变化直接传递给沉积物，会加快不同形态磷间的转化。Rydin 在研究中指出，沉积物中形态磷存在着由易释放态磷向难释放态磷转化的趋势。研究发现，沉积物对磷的持留通常发生在沉积物表层。李大鹏等在沉积物扰动条件下研究了内源磷间可能的转化规律，发现，沉积物扰动可以加快易释放态磷向难释放态磷的转化。基于此，研究了外源磷在沉积物磷的动态流向以及稳定性趋势。

一、流向与再生

（1）外源磷在不同形态磷间的数量分布

采用间歇扰动方式研究了外源磷在沉积物不同形态磷间的流向。采用恒速搅拌机进行全悬浮扰动（140 r·min^{-1}），时长为 10min，然后自然沉降，对照试验为不扰动。每间隔 2d 向上覆水中加入已知浓度的 NaH_2PO_4 溶液。试验期间，向每个实验装置中分别加入磷（以 DIP 计）20mg。试验共持续 39 d。试验结束后，将 2 个实验装置中沉积物分别取出，干燥，磨碎，过 100 目筛网，备用。沉积物中不同形态磷的数量分布规律如图 10-25, 图 10-26 和表 10-14。

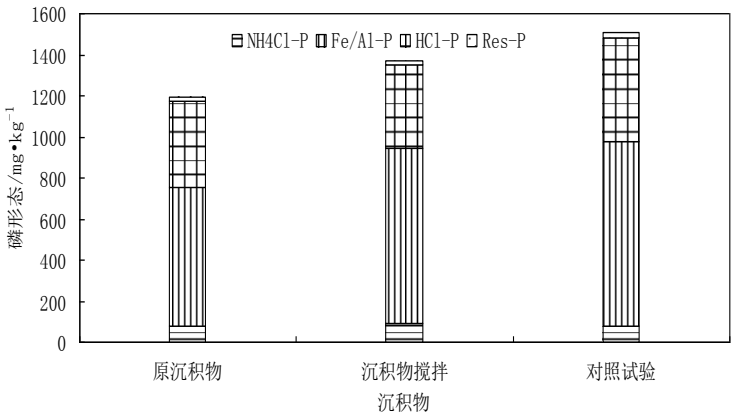

图 10-25 沉积物扰动对磷形态转化的影响

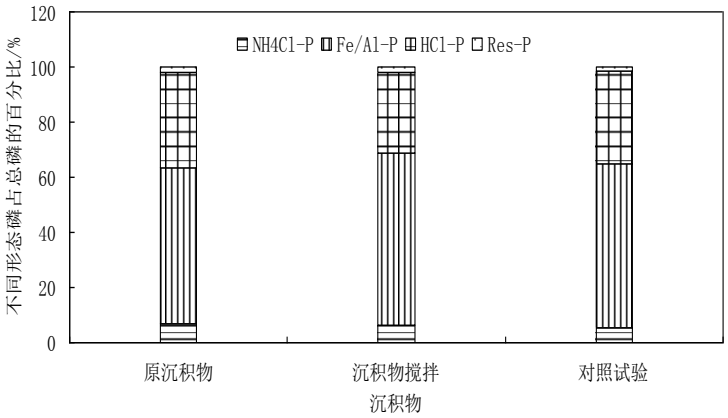

图 10-26 不同形态磷占总磷的百分比

研究显示（图 10-25），投加外源磷后扰动和静止状态下的沉积物 TP 都有明显的增加，而且扰动状态下沉积物 TP 浓度明显高于静止状态下沉积物 TP 浓度。扰动状态下 ES1 吸附了 323 mg kg^{-1} 外源磷，静止状态 ES0 仅靠浓度梯度吸附了 187.3 mg kg^{-1} 外源磷。ES1 吸附量远远大于 ES0，这由于 ES0 中 TP 增加主要来自上覆水中磷的自然沉降，并且以物理吸附为主；而扰动状态下，无机颗粒物质对磷不仅是物理吸附，甚至发生化学吸附或化学反应而形成磷酸盐化合物沉淀（范成新，2006；王琦，2006）。扰动条件下，释放的内源磷与投加的外源磷进入上覆水后，其中一部分会被悬浮的沉积物吸附，甚至与沉积物中的 Fe、Al、Mn、Ca 等金属离子形成的氧化物、氢氧化物等，发生物理甚至化学吸附，重新形成某种形态磷，如 NH_4Cl-P、Fe/Al-P、Ca-P 等。因此，扰动后，磷的赋存形态的数量分布发生了明显的变化。

图 10-25、图 10-26 可以看出，吸附外源磷后 Fe/Al-P 增量最大，占吸附总量的一半以上，ES1 从原沉积物的 675 mg kg^{-1} 升高至 898.3 mg kg^{-1}，净增加量为 223.33mg kg^{-1}，占被吸附外源磷量的 69.14%。Golterman（1988）认为被沉积物吸附的磷大多数会与 FeOOH 结合，而 De Groot 等（1993）对河道沉积物研究发现，外加磷中超过 85%会形成 Fe/Al-P。尽管沉积物扰动状态下，仅有 69.14%的磷被结合到 Fe/Al-P 中，低于 De Groot 等（1993）的研究结果，但是在静态试验沉积物中却发现，超过 95.2%的磷结合到 Fe/Al-P 中。这与 De Groot

等（1993）的研究结果基本一致。由于沉积物含有大量的 Ox-Fe、Ox-Al,因此,沉积物对外源磷具有较强的吸附能力，外源磷在沉积物中的存在形态也以 Fe/Al-P 为主。

沉积物扰动状态下，Fe/Al-P 的形成量占被吸附外源磷的百分比(69.14%)远小于静态试验(95.2%)。说明被沉积物吸附的外源磷可能被转化成其它形态磷。从其它形态磷的变化规律来看，如弱吸附态磷(NH_4Cl-P)和残渣磷(Res-P)基本未发生变化。而 Ca-P 则增加了 95 mg kg^{-1},占被沉积物吸附外源磷的 29.41%。Ca-P 被认为是惰性较强的磷，在水体中很难释放，有利于磷的沉积作用。说明扰动促进了易释放态磷向难释放态磷的转化。Ca-P 的形成意味着沉积物对磷持留能力的增加（Rydin E，2000）。根据对照试验沉积物中不同形态磷的变化规律，除 Fe/Al-P 显著增加外，其余如 NH_4Cl-P、Ca-P 和残渣磷(Res-P)基本未发生变化。因此推测，静止状态下，被沉积物吸附的外源磷会首先形成 Fe/Al-P，而沉积物扰动状态下，被吸附的外源磷在形成 Fe/Al-P 后，可能又被转化成了 Ca-P。

（2）外源磷对内源磷生物有效性的影响

生物有效磷的形成量见表 10-11。结果表明：由于外源磷的吸附，沉积物 TP 含量增多，BAP 的含量均有所增加。4 种生物有效磷在 TP 中所占比例大小顺序是一致的，即 AAP＞Olsen-P＞WSP＞RDP。

表 10-11　扰动对沉积物生物有效磷的影响(mg kg^{-1})

沉积物	WSP		RPD		AAP		Olsen-P		BAP	
	含量	分配系数%	含量	分配系数%	含量	分配系数%	含量	分配系数%	含量	分配系数%
原沉积物	14.99	1.26	1.08	0.09	305.45	25.75	70.31	5.93	391.83	33.04
对照试验	22.98	1.67	1.58	0.12	432.3	31.48	94.73	6.90	551.59	40.16
扰动试验	27.65	1.83	1.08	0.07	452.94	30.02	83.37	5.52	565.04	37.44

表 10-12　与初始状态相比较各生物有效磷增量(mg kg^{-1})

沉积物	吸附量	WSP	RPD	AAP	Olsen-P	BAP
对照试验	187.33	7.99	0.50	126.85	24.42	159.76
扰动试验	323.00	12.66	0.00	147.49	13.06	173.21

Fe/Al-P 中易于释放的被称为非闭蓄态 Fe/Al-P(non-occluded Fe/Al-P)的含量（Nguyen L M，2000）。尽管 Fe/Al-P 被广泛认为是易释放态磷（Rydin E，2000；Selig U，2003）,但有研究认为其包含部分难释放态磷（Saavedra C，2005；Selig U，2003）。通常把这部分磷称为闭蓄态 Fe/Al-P(occluded Fe/Al-P),而另一部分非闭蓄态。Fe/Al-P 可以采用藻类可利用态磷(AAP)来表征（Sharpley A N，1993）。扰动状态下，沉积物吸附外源磷后,AAP 由原沉积物中 305.45 mg kg^{-1} 升高至 452.94 mg kg^{-1} 对照试验升至 432.3 mg kg^{-1},净增加量分别为 147.49 mg kg^{-1} 和 126.85 mg kg^{-1},分别占 Fe/Al-P 净增加量的 66.04%和 71.13%。说明扰动状态下形成非闭蓄态 Fe/Al-P 的量较低,相应地提高了沉积物对磷持留能力。扰动状态和对照试验的 AAP 的净增量占沉积物吸附外源磷总量的 45.66%和 67.71%，从而表明,扰动状态下,外源磷更易于在沉积物中形成难释放态磷。

与初始状态相比，沉积物扰动后，Olsen-P/Ca-P 降低了 0.64%，而 ES0 中 Olsen-P/Ca-P 则增加了 6.24%。Olsen-P 主要为活性较高的钙磷（卜玉山，2003）。说明扰动状态下，Olsen-P 的形成受到抑制，形成的钙结合态磷的活性降低，更难释放。可见，沉积物再悬浮能够促进活性钙磷向非活性钙磷的转化，促进磷的永久性沉积。

表 10-12 显示，沉积物扰动后，WSP 在 ES1 中增量大于 ES0，但换算成相同吸磷量，每吸附 1mg 磷 WSP 增加比 ES0 减少 0.003mg。扰动抑制 RDP 生成，对照试验 ES0 中随着吸附量增加，RDP 增加了 0.5 mg kg^{-1}，但 ES1 基本无变化。说明沉积物扰动抑制了各种生物有效磷的形成。

研究发现，吸收更多外源磷后，ES0、ES1 泥样 BAP 占 TP 的百分数有所增加，但扰动状态下的 ES1 沉积物样品中 BAP 占 TP 的百分比分别为 37.44%低于对照试验 ES0 泥样百分数 40.16%。可以看出，扰动状态下吸收 1mg 磷对 BAP 的贡献值小于静止状态，说明沉积物扰动能够促进 BAP 向难被生物利用态磷的转化。

二、难溶态磷的固定

难释放态磷一般是指 Ca-P、Al-P 和 Res-P)，沉积物的静态释放模拟反映 Al-P、Ca-P 和 Res-P 的含量基本保持稳定（图 10-27）。其中 Al-P 在第 1d，第 3d 发生释放，但释放量明显小于 BD-P 与 NaOH-nrP。第 10d，达到最大值(126.71mg kg^{-1})，与初始状态相比，增加了 9.97mg kg^{-1}；第 20d，第 30d，Al-P 均有少量增加。与初始状态相比，Ca-P 均有不同程度增加，第 3d，Ca-P 从 306.42mg kg^{-1}(初始状态)增加到 324.35mg kg^{-1}，随后 Ca-P 含量处于平衡状态(323.80mg kg^{-1})。Res-P 主要来源于腐败植物残渣，稳定性较强。试验期间，该形态磷一直保持稳定。说明 Al-P、Ca-P、Res-P 对磷在水-沉积物两相间循环的贡献较小，进一步说明，磷在水-沉积物两相间的循环主要以潜在活性磷为主。

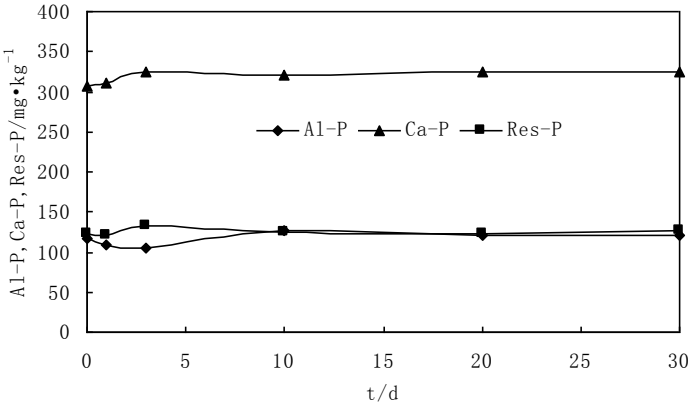

图 10-27 难释放态磷的变化规律

对图 10-27 与图 10-22 进行综合分析可知：第 1d，第 3d，BD-P、NaOH-nrP、Al-P 发生释放，而 NH_4Cl-P、Ca-P 则明显增加，并且 Ca-P 达到最大增加量。第 10d，除 NaOH-nrP 外，NH_4Cl-P、BD-P、Al-P 含量增加，并且 Al-P 达到最大增加量。第 20d 和第 30d，NH_4Cl-P、BD-P、NaOH-nrP 显著增加，而 Ca-P 与 Al-P 含量则保持稳定。由此推断，环境条件不适合潜在活性磷的形成时，上覆水中的磷(包括潜在活性磷释放的)被逐渐转化成难释放态磷；当环境条件适合潜在活性磷的形成时，则以形成潜在活性磷为主，而难释放态磷的形成则受到明显抑制。因此，当采用沉积物磷含量来预测其对水体富营养化的贡献时，应考虑潜在活性磷的形成速率，这对科学的评价水体富营养化的发展趋势具有重要的意义。

实际上对于真实水体，沉积物往往是处于间断性的扰动与静止环境。对间歇扰动后的沉积物进行分析，无机磷（DIP）的累积释放量随时间增加而增大（图 10-28），其中采用沉积物曝气方式下的磷的释放增加最大，而不发生再悬浮的曝气其磷酸盐的累积释放量明显小于其它沉积物。

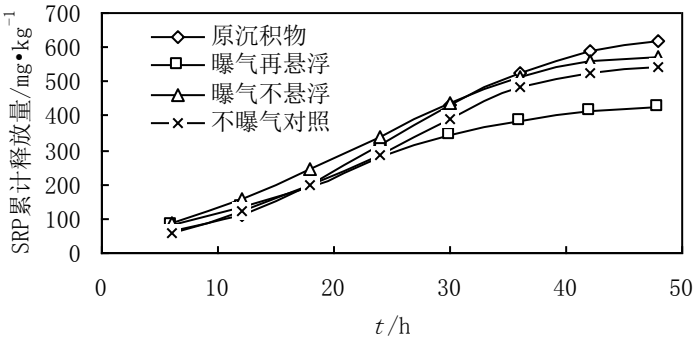

图 10-28 不同曝气沉积物溶解性磷酸盐累计释放量

图 10-29 中总磷的释放规律与图 10-28 溶解性磷酸盐的释放规律相似。4 种沉积物的 TP 释放均于第 18h-24h 时段内达到了最大值，依次分别为 34.9mg (kg h)$^{-1}$、32.7 mg (kg h)$^{-1}$、38.3mg kg^{-1}、39.9mg kg^{-1},ES1 总磷的最大释放量明显低于其它沉积物，并且 ES1 总磷的累积释放量最小(表 10-13)。由此说明，沉积物曝气对磷的释放有较好的抑制效果。其原因可能有二：一是沉积物曝气对沉积物表面物化性质的改变（谭林立，2006），强化了沉积物对磷的固定作用；二是沉积物曝气使沉积物处于再悬浮状态，促进了不同形态磷间的转化，特别是潜在活性磷向难释放态磷的转化（黄清辉，2006；张路，2006）。而 ES2 磷的释放量明显高于 ES1，说明尽管水曝气对上覆水磷向沉积物迁移有一定的促进作用，但迁移进沉积物的磷比较活跃，而沉积物的相对静止，则可能导致不同形态磷间很难发生相互转化，导致 ES2 磷释放明显。因此可以推断，上覆水磷向沉积物迁移时，其可能最先形成潜在活性磷。从 ES3 磷释放中也可以证明这一点。

（2） 沉积物曝气对潜在活性磷释放的影响

试验中计算了不同沉积物中潜在活性磷的含量，结果见表 10-13。

表 10-13 潜在活性磷的释放量/mg kg^{-1}

沉积物	TP	PMP	DIP 释放总量	TP 释放总量
原沉积物	1602.8	1107.0	618.5	1029.3
曝气再悬浮	1644.0	1048.4	424.9	695.3
曝气不悬浮	1879.1	1274.4	573.8	865.5
不曝气对照	1700.7	1210.0	541.9	842.1

从表 10-13 中可以看出，经不同方式曝气后，溶解性磷酸盐和总磷的释放总量均显著下降。其中，ES0 溶解性磷酸盐和总磷释放总量均为最大，而 ES1 均为最小，ES2 则均略大于 ES3。ES1 潜在活性磷含量初始状态有了小幅度的下降(58.6mg kg^{-1}),而 ES2、ES3 潜在活性磷含量均有所增加,分别达到 167.4mg kg^{-1} 和 103.0mg kg^{-1}。考虑到不同曝气方式对潜在活性磷含量有所改变，试验中计算了不同沉积物溶解性磷酸盐释放总量占潜在活性磷含量的百分比，分别为 55.87%、40.53%、45.03%、44.79%。由此可见，经不同方式曝气后，沉积物释放磷的能力均有所下降，但沉积物曝气对磷释放的抑制作用最佳，而水曝气对磷释放的抑制效果一般，仅相当于对照试验水平。因此，可以推断，当外源磷向沉积物迁移时，其可能最先形成潜在活性磷。

（3）外源磷对潜在活性磷和生物有效磷形成的影响

从内源磷的生物有效性考虑，将 AAP 和 NH_4Cl-P 看作易于释放态磷（Ribeiro D C，2008；Sharpley A N，1993），根据潜在活性磷(PMP)的定义 PMP=NH_4Cl-P+非闭蓄态 Fe/Al-P(AAP)（Sharpley A N，1993），分析了沉积物扰动对易释放态磷向难释放态磷转化的影响(表 10-14)。

表 10-14 沉积物再悬浮对潜在活性磷与生物有效磷的影响

沉积物	吸附量/mg kg^{-1}	PMP/mg kg^{-1}	PMP/增量/%	BAP/mg kg^{-1}	BAP/增量/%
原沉积物	187.33	136.85	73.05	159.76	85.28
沉积物扰动	323.00	149.16	46.18	173.21	53.63

沉积物扰动后，吸附的外源磷量中仅 46.18%转化为潜在活性磷，而对照试验中却有 73.05%转化为潜在活性磷（表 10-14）。生物有效磷被定义为易释放态磷的总和，即 BAP=WSP+RPS+AAP+Olsen-P（范成新，2006）。如表 10-14 所示，沉积物扰动后，BAP 占吸附量的 53.64%，ES0 中 BAP 占吸附量的 85.28%，其结论与 PMP 类似。说明沉积物再悬浮对潜在活性磷向难释放态磷转化具有促进作用，或者在沉积物再悬浮条件下，形成的形态磷中有部分以难释放态磷为存在。

参考文献

Andersen F, Jensen H S. Regeneration of Inorganic Phosphorus and Nitrogen from Decomposition of Seston in a Freshwater Sdiment. Hydrobiologia. 1992, 228: 71-81

Andersen, JM. 1975. Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments. Arch Hydrobiol, 76(4): 411-419

Anneli G, Sven B, Peter J. Formation of Fe(III) Oxyhydroxide Colloids in Freshwater and Brackish Seawater, with Incorporation of Phosphate and Calcium. Geochim et Cosmochim Acta. 2002, 66: 745-758

Caraco, NF, et al. 1993. Sulfate control of phosphorus availability in lakes - a test and reevaluation of Hasler and einsele model. Hydrobiologia, 253(1-3): 275-280

Ccanfield D E J, Hoyer M V. The Eutrophication of Lake Okeechobee. Lake and Reservoir Management. 1988, 4: 91-99

Cyr, H, et al. 2009. Phosphorus sorption experiments and the potential for internal phosphorus loading in littoral areas of a stratified lake. Water Res, 43(6): 1654-1666

De Groot C J, Fabre A. The impact of desiccation of a freshwater marsh (Garcines Nord,Camargue,France)on sediment-water-vegetation interactions. Hydrobiologia, 1993, 252:105-116.

Detenbeck, NE and Brezonik, PL. 1991. Phosphorus sorption by sediments from a soft-water seepage lake .2. effects of pH and sediment composition. Environ Sci Technol, 25(3): 403-409

Dévai I, Felfldy L, Wittner I, et al. Detection of Phosphine: New Aspects of the Phosphorus Cycle in the Hydrosphere. Nature. 1988, 333(26): 343-345

Ekholm, P. 1994. Bioavailability of phosphorus in agriculturally Loaded Rivers in Southern Finland. Hydrobiologia, 287(2): 179-194

Fan, Chengxin., Zhang Lu, Qu, Wenchuan., 2001, Lake sediment resuspension and caused release-a simulation study, , J.Environ.Sci.,13(4):406-410

Fox I, Malati M A, Perry R A. The adsorption and release of phosphate from sediments of a river receiving sewage effluent. Wat Res.1989, 23: 725-732

Froelich P N. Kinetic Control of Dissolved Phosphate in Natural Rivers and Esturies: a Primer on the Phosphorus Buffer Mechanism. Limnology and Oceanography. 1988, 334(4): 649-668

Gassmann G. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere. Marine Chemistry. 1994, 45: 197-205

Golterman H L. The calcium- and iron-bound phosphate phase diagram. Hydrobiologia, 1988, 159: 149-151

Gomez E, Durillon C, Rofes G, et al. Phosphate Adsorption and Release from Sediments of Brackish Lagoons: pH, O2 and Loading Influence. Wat Res.1999, 33: 2437-2447

Haggard, BE, et al. 2007. Variations in stream water and sediment phosphorus among select ozark catchments. Journal of Environmental Quality, 36(6): 1725-1734

Havens K E, Fukushima T, Xie P, et al. Nutrient Dynamics and the Eutrophication of Shallow Lakes Kasumigaura(Japan), Donghu(PR China), and Okeechobee(USA). Environmental Pollutions. 2001, 111: 263-272

Heleen D L, Lijklema L, Coenraats M. Iron Content of Sediment and Phosphate Adsorption Properties. Hydrobiologia.1993, 253: 311-317

Heredia O S, Cirelli A F. Environmental risks of increasing phosphorus addition in relation to soil sorption capacity[J]. Geoderma, 2007, 137: 426-431

Holdren G C, David E. Armstrong Factors Affecting Phosphorus Release from Intact Lake Sediments Cores. Environ Sci Technol. 1980,14(1): 79-87

House W A, Denision F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments. Water Research, 2000, 34(4): 1187-1200.

Huang Q H, Wang Z J, Wang D H, et al. Origins and Mobility of Phosphorus Forms in the Sediments of Lakes Taihu and Chaohu, China. J Environ Sci ＆ Health, Part A. 2004, 40(1): 91102

Jensen, HS, et al. 1992. Iron-phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. Hydrobiologia, 235:731-743

Jin, X, et al. 2005. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 254(1-3): 241-248Klotz, RL. 1991. Temporal relation between soluble reactive phosphorus and factors in stream water and sediments in Hoxie Gorge Creek, New-York. Can J Fish Aquat Sci, 48(1): 84-90

Kaiswerli A, Voutsa D, Samara C. Phosphorus Fraction in Lake Sediments-Lake Volvi and Koronia, N, Greece. Chemosphere. 2002, 46: 1147-1155

Katarina B, Eraamus O, Elisabetta B. Phosphorus Sorption in Reation to Soil Properties in Some Cultivated Swedish soils. Nutri Cycling in Agroecosystems. 2001, 59: 39-46

Koski-Vahala, J and Hartikainen, H. 2001. Assessment of the risk of phosphorus loading due to resuspended sediment. Journal of Environmental Quality, 30(3): 960-966

Kuo, YM, et al. 2009. Apatite control of phosphorus release to runoff from soils of phosphate mine reclamation areas. Water Air Soil Poll, 202(1-4): 189-198

Laenen A, Le Tourneau A P. Upper Kaimath Basin Nutrient-load Study/Estimate of Wind-indued Resuspension of Bed Sediment During Periods of Low Lake Elevation. Geological Survey Openfile Report. 95-414. Portland Oregon, 1996

Lai D Y F, Lam K C. Phosphorus retention and release by sediments in the eutrophic Mai Po Marshes, Hong Kong[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57: 349-356

Li D P, Huang Y, Fan C X, et al. Contributions of phosphorus on sedimentary phosphorus bioavailability under sediment resuspension conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168: 1049–1054

Li D P, Huang Y, Li W G. Effects of pH on the potential mobility and bioavailability of phosphorus under the conditions of sediment re-suspension. international Conference on Information Technology and Environmental System Sciences (ITESS’2008),668~673

Li D P, Huang Y, Sedimentary Phosphorus Fractions and Bioavailability as Influenced by Repeated Sediment

Resuspension. Ecological Engineering. 2010, 36(7):958-962

Li D P, Huang Y. Sedimentary phosphorus fractions and bioavailability as influenced by repeated sediment resuspension[J]. Ecological Engineering, 2010, 33(7): 958-962

Li W, Friedrich R. Balancing phosphorus adsorption and consumption processes in experimental treatment ponds for agricultural drainage water. Ecological Engineering, 2006, 28: 14-24.

Lin, CY, et al. 2009. Phosphorus sorption and fraction characteristics in the upper, middle and low reach sediments of the Daliao river systems, China. J Hazard Mater, 170(1): 278-285

Lottig, NR and Stanley, EH. 2007. Benthic sediment influence on dissolved phosphorus concentrations in a headwater stream. Biogeochemistry, 84(3): 297-309

Luo, ZX, et al. 2009. Phosphorus retention capacity of agricultural headwater ditch sediments under alkaline condition in purple soils area, China. Ecol Eng, 35(1): 57-64

Mayer T, Ptacek C, Zanini L. Sediments as a Source of Nutrients to Hyertropic Marshes of Point Pelee. Ontario, Canada. Wat Res. 1999, 33(6): 1460-1470

McDaniel, MD, et al. 2009. Relationships between benthic sediments and water column phosphorus in illinois streams. Journal of Environmental Quality, 38(2): 607-617

Mortimer, CH. 1941. Exchange of dissolved substances between water and mud in lakes. I. Journal of Ecology, 280-329

Nair V D, Graetz D A, Reddy K R. Dairy Manure Influences on Phosphorus Retention Capacity of Spodosols. J Environ Qual. 1998, 27: 522-527

Navratil, T, et al. 2009. Amorphous aluminum hydroxide control on sulfate and phosphate in sediment-solution systems. Water Air Soil Poll, 201(1-4): 87-98

Nguyen L M. Phosphate incorporation and transformation in surface sediments of a sewage-impacted wetland as influenced by sediment sites, sediment pH and added phosphate concentration. Ecological Engineering, 2000, 14: 139-155.

Niemisto, JP, et al. 2009. Resuspension-mediated temporal variation in phosphorus concentrations and internal loading. Journal of Environmental Quality, 38(2): 560-566

Peng J F, Wang B Z, Song Y H, et al. Adsorption and Release of Phosphorus in the Surface Sediment of a Wastewater Stabilization Pond. Ecological Engineering. 2007, 31(2): 92-97

Perkins, RG and Underwood, GJC. 2001. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. Water Res, 35(6): 1399-1406

Portielje, R and Lijklema, L. 1993. Sorption of phosphate by sediments as a result of enhanced external loading. Hydrobiologia, 253(1-3): 249-261

Poulenard, J, et al. 2009. Origin of suspended matter in rural catchments. Consequence for the transport and the bioavailability of particulate phosphorus. Oceanis S D, 33(1-2): 223-240

Reddy K R, Flaig E G, Graetz D A. Phosphorus Storage Capacity of Uplands, Wetlands, and Streams of the Lake Okeechobee Watershed, Florida. Agriculture Ecosystems & Environment. 1996, 59: 203-216

Reddy K R, O'Connor G A, Gale P M. Phosphorus Sorption Capacities of Wetland Soils and Stream Sediments Impacted by Dairy Effulent. J Environ Qual. 1998, 27: 438-447

Ribeiro D C, Martins G, Nogueira R, et al. Phosphorus fractionation in volcanic lake sediments (Azores-Portugal). Chemosphere, 2008, 70: 1256-1263.

Rydin E. Potentially Mobile Phosphorus in Lake Erken Sediment. Water Research. 2000, 34(7): 2037~2042

Saavedra C, Delgado A. Iron-related phosphorus in eroded sediments from agricultural soils of Mediterranean areas. Geoderma, 2005, 125: 1-9.

Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate Adsorption Characteristics of Soils, Slags and Zeolite to be Used as Substrates

in Constructed Wetland Systems.Wat Res. 1998, 32(2): 393-399

Schulz, M and Bischoff, M. 2008. Variation in riverine phosphorus between 1994 and 2003 as affected by land-use and loading reductions in six medium-sized to large German rivers. Limnologica, 38(2): 126-138

Selig U. Particle size-related phosphate binding and P-release at the sediment-water interface in a shallow German lake. Hydrobiologia, 2003, 492: 107-118.

Sharpley A N. An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper. J Environ Qual, 1993, 22: 597-601.

Sharpley, AN, et al. 2007. Managing natural processes in drainage ditches for nonpoint source phosphorus control. J Soil Water Conserv, 62(4): 197-206

Spears B M, Carvalho L, Perkins R, et al. Spatial and historical variation in sediment phosphorus fractions and mobility in a large shallow lake[J]. Water Research, 2006, 40: 383-391

Spears, BM, et al. 2007. Sediment phosphorus cycling in a large shallow lake: spatio-temporal variation in phosphorus pools and release. Hydrobiologia, 584:37-48

Stutter, MI and Lumsdon, DG. 2008. Interactions of land use and dynamic river conditions on sorption equilibria between benthic sediments and river soluble reactive phosphorus concentrations. Water Res, 42(16): 4249-4260

Sundareshwar, PV and Morris, JT. 1999. Phosphorus sorption characteristics of intertidal marsh sediments along an estuarine salinity gradient. Limnol Oceanogr, 44(7): 1693-1701

Varjoa E, Liikanen A, Salonen V. A New Gypsum-Based Technique to Reduce Methane and Phosphorus Release from Sediments of Eutrophied Lakes: Gypsum Treatment to Reduce Internal Loading. Water Res. 2003, 37: 1-10

Wang, SR, et al. 2006. Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments. J Hazard Mater, 128(2-3): 95-105

Wang, Y, et al. 2009. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions，J Hazard Mater,162(1): 92-98

Wilson, TA, et al. 2008. Sediment geochemistry of Al, Fe, and P for two historically acidic, oligotrophic Maine lakes. Sci Total Environ, 404(2-3): 269-275

Wolfe, JE and Lind, OT. 2008. Influence of suspended clay on phosphorus uptake by periphyton. Hydrobiologia, 610:211-222

Yamada H, Mitsu K, Kazuo S, et al. Suppression of Phosphate Liberation from Sediment by Using Iron Slag. Wat Res. 1987, 21: 325-333

You Ben-sheng, Zhong Ji-cheng，Fan Cheng-xin，Wang Tong-cheng，Zhang Lu，Ding Shi-ming，2007，Effects of hydrodynamics processes on phosphorus fluxes from sediment in large, shallow Taihu Lake，Journal of Environmental Sciences. 19:1055–1060

Zak D, Gelbrecht J. Phosphorus Retention at the Redox Interface of Peatlands Adjacent to Surface Waters. Wasser & Boden. 2002, 54: 71~76

Zhang, J-Z and Huang, X-L. 2007. Relative importance of solid-phase phosphorus and iron on the sorption behavior of sediments. Environ. Sci. Technol, 41(8): 2789 -2795

Zhou A M, Wang D S, Tang H X. Phosphorus Fractionation and Bio-availability in Taihu Lake(China) Sediments. J Environmental Sciences. 2005, 17(3): 384-388

Zhou, M and Li, Y. 2001. Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern everglades and adjacent farmlands. Soil Sci. Soc. Am. J, 65:1404–1412

卜玉山，Magdoff F R. 十种土壤有效磷测定方法的比较.土壤学报. 2003, 40(1): 140-146

曹志洪，李庆逵. 1988. 黄土性土壤对磷的吸附与解吸. 土壤学报, 25:218-226

戴纪翠，宋金明，李学刚等. 胶州湾沉积物中的磷及其环境指示意义.环境科学. 2006,27(10): 1953-1962
范成新，张路，包先明等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及定量化-2. 磷释放的热力学机制及源-汇转化. 湖泊科学. 2006,18(3): 85-90
范成新，张路，秦伯强等. 2003,风浪作用下太湖悬浮态颗粒物中磷的动态释放估算. 中国科学(D 辑). 33(8): 760-768
范成新、张路、王建军、郑超海、高光、王苏民，湖泊底泥疏浚对内源释放影响的过程与机理研究，科学通报，2004，49(15):1523-1528
付强，尹澄清，马允. 源头农业区不同类型水塘中水体沉积物磷吸附容量. 环境科学. 2005, 26(4): 70-76
何振立等. 1990. 有机阴离子对磷酸根吸附的影响. 土壤学报, 27(4): 377-384
侯立军，陆健健，刘敏，等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]，环境科学学报，2006，26(3)：488-494
胡春宏，惠遇甲. 明渠挟沙水流运动的力学和统计规律. 北京:科学出版社. 1995,181-220
胡俊，刘剑彤，刘永定. 沉积物与悬浮物中磷分级分离形态差异的初步研究. 环境科学学报. 2005, 25(11): 1517-1522
黄清辉，王东红，王春霞等. 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(6): 583~586
黄清辉，王磊，王子健. 中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生态效应研究动态. 湖泊科学. 2006, 18(3): 199~206
黄清辉等. 2004. 太湖表层沉积物磷的吸附容量及其释放风险评估. 湖泊科学, 16(2): 97-104
金相灿，王圣瑞，庞燕，2004，太湖沉积物磷形态及 p H 值对磷释放的影响，中国环境科学， 24(6)：707-711
金相灿等. 2008. 太湖梅梁湾沉积物中磷吸附/解吸平衡特征的季节性变化. 环境科学学报, 28(1): 24-30
李大鹏，黄勇，李伟光. 沉积物预处理对磷等温吸附特征及磷形态的影响.中国环境科学, 2007, 27(3): 346~351
李大鹏. 底泥再悬浮对磷的吸附和不同形态磷转化的影响研究. 哈尔滨工业大学博士论文, 2008
李敏等. 2004. 长江口、杭州湾水域沉积物对磷吸附行为的研究. 海洋学报,26(1): 132-126
李文红，陈英旭，孙建平. 不同溶解氧水平对控制沉积物向上覆水体释放污染物的影响研究. 农业环境科学学报. 2003, 22(2): 170-173
刘敏等. 2002. 长江河口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征. 地理学报,57(4): 397-406
母清林，宋秀贤，俞志明. 磷化氢在胶州湾沉积物中的分布特征.环境科学.2005,26(4): 135-138
牛晓君, 耿金菊, 马宏瑞等. 富营养浅水湖泊中新发现的磷化氢. 中国环境科学. 2004,24(1): 85-88
秦伯强，胡维平，高光等. 太湖沉积物悬浮的动力机制及内源释放的概念性模式. 科学通报. 2003,48(17): 1822-1831
秦伯强，朱广伟，张路等. 大型浅水湖泊沉积物内院营养盐释放模式及其估算方法-以太湖为例. 中国科学(D 辑). 2005，35（增刊Ⅱ）：33-44
石晓勇，史致丽. 2000. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨 III.磷酸盐交叉缓冲图及“稳定 pH 范围. 海洋与湖沼,31(004): 441-447
孙小静，秦伯强，朱广伟等. 持续水动力作用下湖泊沉积物胶体态氮、磷的释放. 环境科学. 2007, 28(6): 1223-1229
孙晓杭，张昱，张斌亮等. 微生物作用对太湖沉积物磷释放影响的模拟实验研究. 环境化学.2006, 25(1): 24-27
谭林立. 环境因子对浅水湖泊沉积物中磷释放的影响. 江苏环境科技. 2006, 9(1): 90-92
王彩虹，牛晓君，任洪强. 湖泊沉积物内源磷分布及其相关性研究. 农业环境科学学报. 2006, 25(5): 1328-1332
王琦，姜霞，金相灿等. 太湖不同营养水平湖区沉积物磷形态与生物可利用磷的分布相互关系. 湖泊科学. 2006,18(2): 120-126

王圣瑞，金相灿，赵海超,等，2005，湖泊沉积物中水溶性有机质对吸附磷的影响，土壤学报，2005，42(5)：806-811
王圣瑞等. 2006. 湖泊沉积物对磷的吸附特征及其吸附热力学参数. 地理研究, 25(1): 19-26
吴文卫等. 2007. 城市浅水湖泊沉积物与上覆水之间磷的行为研究. 江西农业学报,19(6): 118-120
徐玉慧，姜霞，金相灿等. 太湖东北部沉积物生物可利用磷的季节性变化. 环境科学. 2006, 27(5): 869-873
袁东海，景丽洁，高士祥等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析. 环境科学. 2005, 26(1): 51-55
张彬，李涛，刘会娟等. 模拟扰动条件下太湖水体悬浮物的结构特性.环境科学. 2007, 28(1): 70-74
张斌亮等. 2004. 长江中下游平原三个湖泊表层沉积物对磷的吸附特征. 环境科学学报, 24(4): 595-600
张雷，古小治，邵世光等. 河蚬（Corbicula fluminea）扰动对湖泊沉积物性质及磷迁移的影响[J].环境科学,2011,32（1）：88-95
张路，范成新，秦伯强等. 模拟扰动条件下太湖表层沉积物磷行为的研究. 湖泊科学. 2001，13(1): 35-42
张路，范成新，朱广伟等. 长江中下游湖泊沉积物生物可利用磷分布特征. 湖泊科学. 2006, 18(1): 36-42
张瑞瑾. 河流泥沙动力学. 北京: 中国水利水电出版社. 1998,63-147
张新明等. 2000. 广东省主要母质发育水稻土对磷的吸附特性. 应用生态学报, 11:553-556
周爱民，王东升，汤鸿霄. 2005. 磷(P)在天然沉积物-水界面上的吸附. 环境科学研究. 2005, 25(1): 64-68
朱广伟，秦伯强，高光. 强弱风浪扰动下太湖的营养盐垂向分布特征. 水科学进展. 2004, 15：775-780
朱广伟，秦泊强，高光. 风浪扰动引起大型浅水湖泊内源磷爆发性释放的直接证据. 科学通报.2005，50（1）：66-71