

## 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-汇转换

范成新<sup>1</sup>, 张路<sup>1</sup>, 包先明<sup>1,2</sup>, 尤本胜<sup>1,2</sup>, 钟继承<sup>1,2</sup>, 王建军<sup>1,2</sup>, 丁士明<sup>1</sup>

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

(2: 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:**室内静态模拟不同温度下太湖 15 个湖区柱状沉积物磷酸根释放, 分析了相应表层沉积物形态磷, 以及梅梁湾间隙水中相关离子 Al(III)、Fe(II)、Ca(II) 和  $\text{PO}_4^{3-}$  含量的季节变化。研究表明, 受陆源影响较大的泥区通常是太湖内源磷的稳定源; 而在开敞度较大的湖区, 由于表层沉积物胶体的物理吸附, 使得温度对底泥磷释放的影响作用减弱, 并易产生磷的“内汇”现象; 在梅梁湾区成汇区, 还加上春夏季藻类的局部超负荷需磷这一控制因素, 从而使得太湖大部分泥区在一年中至少发生一次源-汇转换过程。化学热力学分析揭示, Al-P 较之 Fe-P 和 Ca-P 更易在界面发生溶解可能是太湖表层沉积物 Al-P 与  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 释放速率呈显著相关 ( $r=0.3858 > r_{1-0.01}, n=45$ ) 的内在原因。虽然沉积物中 Fe-P 有较高的释磷潜力, 但浅水湖所营造的沉积物表层氧化层和广泛覆盖的无机胶体及粘土矿物的强吸附介质, 可能是抑制沉积物中 Fe-P 释放成为优势的主要因素。估算太湖沉积物-水界面磷的净通量为  $899.4 \pm 573.6 \text{ t/a}$ , 约占太湖磷入湖量的  $1/4 - 1/2$ , 其中成汇通量约为  $-91.2 \pm 42.4 \text{ t/a}$ 。

**关键词:** 磷释放; 内汇; 源-汇转换; 铁磷; 铝磷; 化学热力学; 太湖

### Migration mechanism of biogenic elements and their quantification on the sediment-water interface of Lake Taihu: II. chemical thermodynamic mechanism of phosphorus release and its source-sink transition

FAN Chengxin<sup>1</sup>, ZHANG Lu<sup>1</sup>, BAO Xianming<sup>1,2</sup>, YOU Bensheng<sup>1,2</sup>, ZHONG Jicheng<sup>1,2</sup>, WANG Jianjun<sup>1,2</sup> & DING Shiming<sup>1</sup>

(1: Nanjing Institute of Geography and Limnology, CAS, Nanjing 210008, P. R. China)

(2: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, P. R. China)

**Abstract:** Phosphate release from the core sediments of fifteen areas in Lake Taihu was simulated at different temperatures, and the phosphorus species in the sediments and seasonal variations of the relative ions, such as Al(III), Fe(II), Ca(II) and  $\text{PO}_4^{3-}$  were analyzed. The result shows that the areas affected greatly by terrestrial source are steady internal phosphorus sources in Lake Taihu. In more open areas, the physio-chemical adsorption of deposit colloid makes it weak that temperature have an influence on phosphorus release from sediment so as to produce “internal sink” of phosphorus. At sinking area in the Meiliang Bay, transnormal P demand of the local algae would be one of the most dominating reason of sink formation in addition in spring/summer seasons. There appeared source-sink transition at least once in most of the sediment areas. Chemical thermodynamic analysis reveals that Al-P dissolves more easily than Fe-P and Ca-P on the interface, which perhaps is inherent cause in respect to a marked relationship between Al-P in surface sediment and the phosphate release in Lake Taihu. Although Fe-P is considered to be a potential higher phosphorus release source, the oxidating layer formed on sediment surface and strong adsorbing media in shallow lakes, e. g. inorganic colloid and clay mineral, would be the dominant factors in Fe-P release. The net phosphorus flux, in the whole lake, was estimated about  $899.4 \pm 573.6 \text{ t/a}$ , accounting for

\* 中国科学院知识创新工程项目 (KZCX3-SW-348, KZCX1-SW-12)、国家自然科学基金项目 (20577053, 40171083) 共同资助。2005-08-15 收稿; 2005-10-08 收修改稿。范成新, 男, 1954 年生, 研究员; E-mail: cxfan@niglas.ac.cn

about one quarter to half of phosphorus loadings, of which the sinking flux was approximately  $-91.2 \pm 42.4$  t/a.

**Keywords:** Phosphorus release; internal sink; source-sink transition; iron phosphorus; aluminium phosphorus; chemical thermodynamics; Lake Taihu

磷是太湖初级生产的限制性营养元素,在浮游植物的生长过程中起着极其重要的作用<sup>[1,2]</sup>. 关于太湖外部磷的来源及量的估算已有较多的研究工作,而对内源磷负荷问题则多限于局部湖区和时段界面磷的释放<sup>[3-5]</sup>和动态释放<sup>[6]</sup>的估算,而对全湖性磷的界面交换研究则尚未见文献报告,因而多年来一直缺乏内源磷负荷的定量成果. 由于20世纪90年代末对太湖流域实施工业污染达标排放等强力措施,使外源入湖污染物量得到初步控制,但太湖水质并未取得明显好转,因此内源负荷在总负荷中的贡献份额问题越来越引起人们的关注. 此外,关于太湖沉积物形态磷的研究近年来开展较多<sup>[7-9]</sup>,但从沉积物地球化学行为与界面迁移机制相关的实质性研究则未见文献报道. 本文拟通过对太湖各主要湖区沉积物-水界面磷的迁移及沉积物中形态磷的研究,弄清磷在不同湖区沉积物-水界面的源-汇变化及与沉积物形态磷关系,定量估算太湖内源磷负荷在总负荷中的贡献,为研究太湖磷循环和治理湖泊富营养化提供科学依据.

## 1 材料和方法

### 1.1 湖区沉积物磷释放实验和相关定量计算

按照文献[10]所述的太湖沉积物分区、实验样点的确定、实验温度及代表时段的选择方法来采集实验样品,并进行释放模拟实验<sup>[11]</sup>. 对释放实验中采集的水样分别用流动注射分析仪(Skalar-SA1000)和钼蓝比色法<sup>[12]</sup>分析磷酸根磷( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ). 两方法间的误差控制在10%范围内.  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放速率和释放量(源和汇通量)的计算方法均参照文献<sup>[12]</sup>.

### 1.2 湖区沉积物形态磷分析

1.2.1 沉积物样品 分别于1998年7月23日、2002年7月29日和2003年4月25日用装有 $\phi 62 \times 1000$  mm有机玻璃管的柱状采样器(日Rigo公司生产),于太湖15个典型区域<sup>[10]</sup>,采集泥深不小于20 cm的柱状样,用上顶法取其表层0-2 cm沉积物样,于阴凉处自然风干,四分法取约5.0 g干燥样品,研磨过100目(孔径0.149 mm)筛备用.

1.2.2 磷形态提取及测定 将磷形态分为不稳定性磷(LP)、铝磷(Al-P)、铁磷(Fe-P)、钙磷(Ca-P)、有机磷(Org-P). 并按文献<sup>[13]</sup>进行相关分析. 其中,LP由 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 提取,Al-P由 $\text{NH}_4\text{F}$ 提取,Fe-P由NaOH提取,Ca-P由 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 提取. Org-P由 $\text{H}_2\text{O}_2$ 消化后,用HCl及 $\text{NH}_4\text{F}$ 提取. 提取液经3000转/min(2000G)离心30 min后,上清液用0.45  $\mu\text{m}$ 混合纤维滤膜过滤,采用磷钼蓝分光光度法测定其中磷浓度. 实验中所涉及的仪器类型有:紫外可见全自动分光光度计(SHIMADZU 2410PC);离心机(LD4-2);往复式振荡仪(常州国华电器厂HY-4). 所有试剂均为分析纯(AR).

### 1.3 沉积物间隙水相关元素分析

在梅梁湾东南部西吴塘水域一有泥区( $31^\circ 25' 53.8''\text{N}$ ,  $120^\circ 12' 23.8''\text{E}$ ),搭建一竹制三脚架. 按文献<sup>[14]</sup>方法制作好Peeper间隙水采样器,垂直放入去离子水中,充 $\text{N}_2$ 约1 h. 用自制peeper投放器(ZL 02 2 63161.5)向水下投放,每次投放后约25-35 d间收回,清洗后即刻用取样器逐孔抽取间隙水样,并迅即用10%邻菲罗琳溶液显色固定,剩余间隙水样酸化带回实验室. 室内于420 nm下用分光光度计(UV-2410PC)测定 $\text{Fe}^{2+}$ ,用ICP-AES(Leeman Labs Profile)分析Al、Ca等元素,相对误差控制在10%范围内.

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷释放实验方法的误差分析

太湖底泥主要有两种岩性,分别为粉砂和粘土质粉砂<sup>[15]</sup>. 于2002年8月19日和2003年1月21日对代表性沉积物区梅梁湾(粘壤土)和东太湖(粉砂)平行3份采集柱状芯样,分别模拟25 $^\circ\text{C}$ 和5 $^\circ\text{C}$ 下的沉积物 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放,经分析统计后的实验结果见图1所示. 由图1可见,实验初期实验的标准偏差(SD)较大,随着实验时间的增加,误差逐渐减小,释放结果趋于接近,系统误差逐渐控制在较小的范围之内.

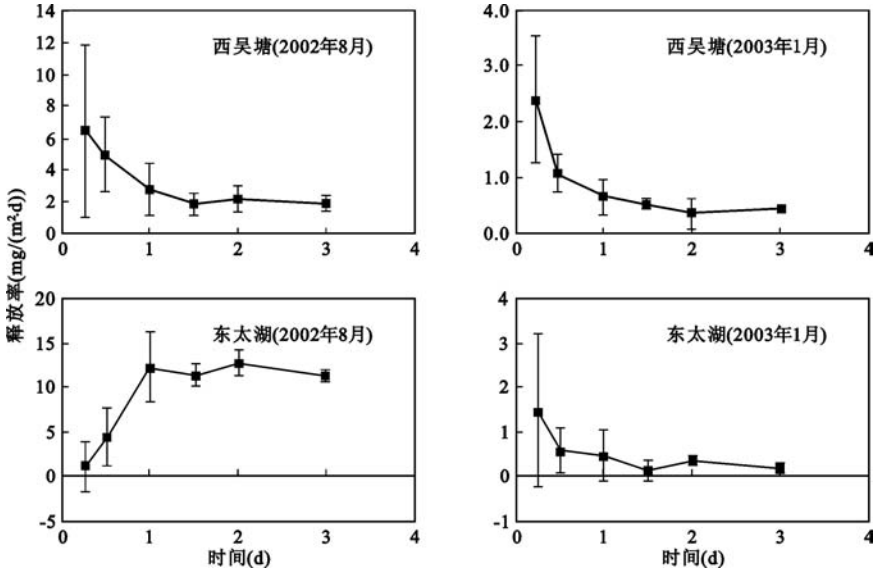


图1 太湖西吴塘和东太湖测点  $PO_4^{3-}$ -P 模拟释放的方法误差分析

Fig.1 Analysis of variation of the phosphorus release experiments in West Wutang and East Lake Taihu

分析  $PO_4^{3-}$ -P 释放速率 1.5d 后,SD 已明显减小,在夏季 8 月和冬季 1 月的相对极端模拟温度下, $PO_4^{3-}$ -P 交换速率 SD 的最大值为  $1.573\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,最小值为  $0.016\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ . 对粉砂质沉积物,夏、冬季模拟磷交换速率的相对标准偏差分别为 9.9% 和 67.5%;对粘土质粉砂沉积物则分别为 34.7% 和 32.6%. 故本文选用 1.5-3d 间释放速率的平均值作为实际释放速率,并取两岩性沉积物在  $5^\circ\text{C}$  和  $25^\circ\text{C}$  下的相对标准偏差的平均值为  $15^\circ\text{C}$  下的相对标准偏差值进行释放速率的误差估算.

不同温度下全太湖 15 个主要泥区柱状沉积物  $PO_4^{3-}$ -P 释放速率随实验时间的变化结果如图 2 所示. 几乎所有释放曲线在 1.5d 后趋向于稳定,反映本实验所有实验数据基本满足以上分析的误差估算条件. 表 1 列出了太湖不同湖区分别在  $5^\circ\text{C}$ 、 $15^\circ\text{C}$  和  $25^\circ\text{C}$  条件下磷酸根磷的释放速率及其标准偏差,由 1SD 与释放速率平均的绝对值比较可见,前者均未超出后者值,表明实验方法具有较好的稳定性,估算误差控制在可以接受的波动范围内.

## 2.2 太湖底泥磷的释放源分布特征及原因

由太湖沉积物 15 个区块磷的年交换量结果(表 1)可见,大部分湖区的底泥在时空上为磷的释放源,仅有少量(26.7%)的情况下为磷的“汇”. 最大释放强度分别发现于西五里湖( $5.20 \pm 3.51\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ )和西南沿岸( $5.67 \pm 1.91\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ),最大的汇源强度则位于梅梁湾小湾里( $-3.72 \pm 3.70\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ )和北部的马山南( $-3.88 \pm 1.26\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ).

在西五里湖、西部沿岸、洞庭西山沿岸、东太湖及湾外等区域,磷的平均交换速率均大于零,反映这些湖区磷从沉积物-水界面向上覆水的迁移在全年各季(温度)下均持续发生的,系太湖内源磷的稳定源. 西五里湖紧邻无锡市,是接纳与无锡城市河道贯通的梁溪河倒灌的主要水域,其底泥受生活排放污染较重<sup>[4,8]</sup>. 西部湖区自竺山湾至东太湖,绝大多数有较高的磷释放通量,且大多有随温度增加而呈上升趋势. 这些区域通常是入湖性河道的接纳水体,底泥表层接纳来自外部污染性颗粒物沉降的机会较之其它湖区高,在生物矿化和化学转化等作用下,游离态磷(通常为  $PO_4^{3-}$ -P)被不断分解出来,进入并溶于沉积物间隙水中,在表层沉积物物理性决定的阻碍层两侧,与上覆水  $PO_4^{3-}$ -P 含量形成浓度梯度,进行着与环境条件(如温度)相适应的并遵守分子扩散定律的磷的界面释放<sup>[11]</sup>. 同  $NH_4^+$ -N 的释放结果<sup>[10]</sup>相似,东太湖的

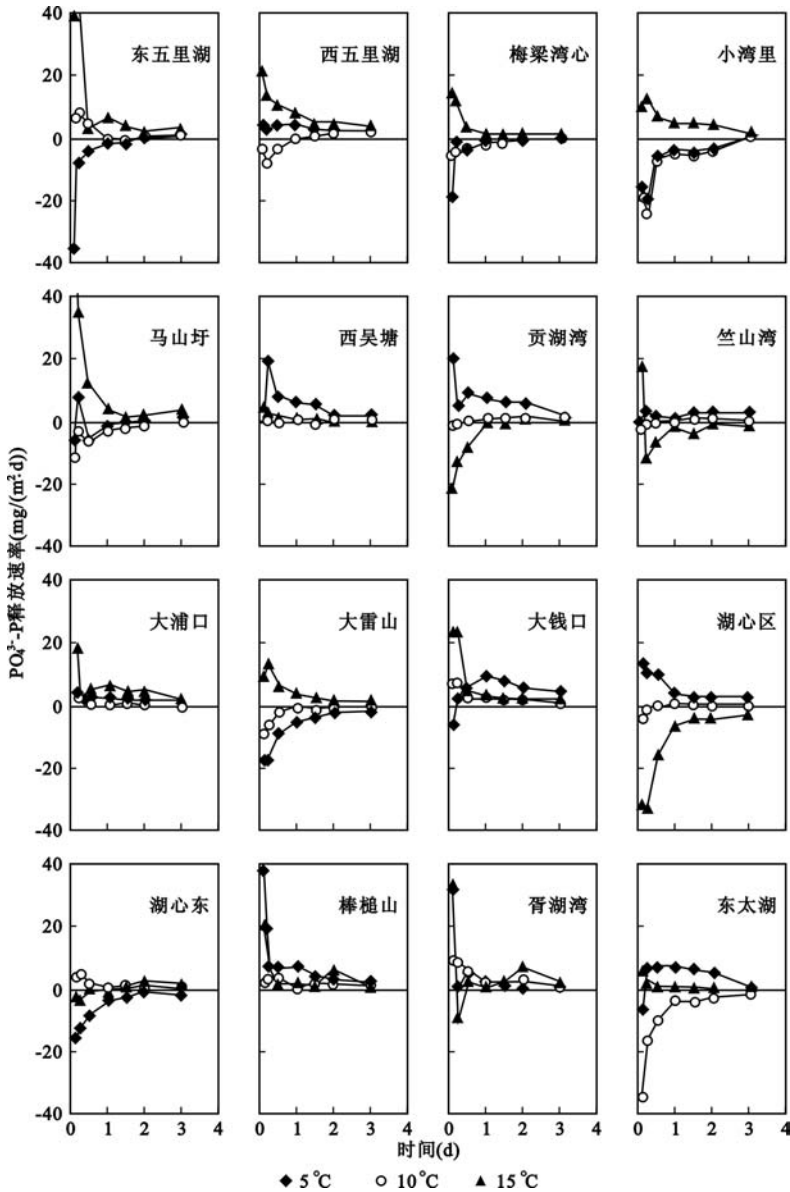


图2 太湖不同泥区在不同温度下磷酸根磷释放速率变化

Fig. 2 Variations of phosphorus release in different sediment areas in Lake Taihu

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  在常温下也有较明显的释放. 实际上, 东太湖底泥磷的含量并不高<sup>[7,9]</sup>, 但由于水草生长较其它湖区茂盛, 因此植物的死亡所产生的生物残体也就较其它湖区多. 碎屑在湖底分解中往往不能彻底进行, 残存物将随泥沙沉降而被层叠式掩埋. 在表层仍能进行的好氧分解下, 下层则会产生自上而下的缺氧和厌氧环境. 在微生物作用下, 向间隙水析出游离态  $\text{PO}_4^{3-}$  离子. 由于东太湖底泥岩性属粉砂, 中值粒径较粗<sup>[10]</sup>, 而且表层底泥易夹杂植物碎屑, 分子迁移的形态位阻较小, 为磷从沉积物内部向上覆水释放提供了便利的物理条件, 加之东太湖上覆水磷含量是全湖最低区域之一, 结果反较其它区域的磷释放速率为高.

### 2.3 太湖底泥磷汇的分布特征及源-汇转换

由全湖面积加权获得的太湖不同温度下磷的界面交换速率可见(表1),从5℃增加到15℃释放速率由 $1.52 \pm 0.78 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 上升到 $1.78 \pm 0.96 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,大约增加了17.1%;而温度由15℃到25℃则出现了下降,为 $1.32 \pm 1.05 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,降幅达到25.8%。分析湖区位置<sup>[10]</sup>发现,表1在15℃和25℃下发生交换速率为负值的主要是一些在太湖相对开敞的湖区,如梅梁湾心、小湾里、马山圩、西南湖心和太湖湖心区。若以温度代表的季节差异分析则发现,这些泥区在释放速率上均出现了1个或2个负值,表明在一定条件下这些湖区的沉积物对磷酸根有较强的吸纳作用。

表1 太湖沉积物-水界面 $\text{PO}_4^{3-}$ -P的交换速率及交换量

Tab. 1 The rates and amount of  $\text{PO}_4^{3-}$ -P exchange on the sediment-water interface of Lake Taihu

湖 区	软性底泥 面积( $\text{km}^2$ )	交换速率( $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ )			年通量 (t)
		5℃ (75d)	15℃ (120d)	25℃ (170d)	
东五里湖	3.4	$2.95 \pm 1.99$	$-0.40 \pm 0.34$	$0.50 \pm 0.50$	$0.9 \pm 0.7$
西五里湖	1.1	$5.20 \pm 3.51$	$3.13 \pm 2.61$	$2.11 \pm 2.10$	$1.2 \pm 1.0$
小湾里	19.2	$2.87 \pm 1.94$	$-3.25 \pm 2.72$	$-3.72 \pm 3.70$	$-15.5 \pm 15.6$
梅梁湾心	21.5	$1.20 \pm 0.81$	$-0.13 \pm 0.11$	$-0.57 \pm 0.57$	$-0.5 \pm 1.0$
马山圩	21.2	$2.57 \pm 0.84$	$0.29 \pm 0.10$	$-0.80 \pm 0.28$	$1.9 \pm 0.6$
贡山湾	74.8	$-0.08 \pm 0.03$	$4.02 \pm 1.35$	$0.63 \pm 0.22$	$43.6 \pm 14.8$
竺山湾	24.9	$-2.08 \pm 0.68$	$2.42 \pm 0.82$	$2.54 \pm 0.88$	$14.1 \pm 4.9$
西部沿岸	247.6	$3.93 \pm 2.65$	$1.60 \pm 1.34$	$0.60 \pm 0.60$	$145.9 \pm 114.2$
西南湖心	214.0	$1.33 \pm 0.43$	$-2.83 \pm 0.95$	$-0.66 \pm 0.23$	$-75.2 \pm 25.8$
西南沿岸	203.6	$2.19 \pm 0.71$	$5.67 \pm 1.91$	$1.37 \pm 0.47$	$219.4 \pm 74.0$
马山南	101.8	$-3.88 \pm 1.26$	$2.49 \pm 0.84$	$0.29 \pm 0.10$	$5.7 \pm 2.3$
湖心区	119.8	$1.44 \pm 0.97$	$-1.76 \pm 1.47$	$0.78 \pm 0.78$	$3.7 \pm 3.5$
洞庭西山沿岸	162.2	$2.65 \pm 0.87$	$3.13 \pm 1.05$	$1.44 \pm 0.50$	$133.1 \pm 44.9$
胥口湾	118.0	$3.37 \pm 1.10$	$0.22 \pm 0.08$	$1.49 \pm 0.52$	$63.0 \pm 21.2$
东太湖及湾外	289.7	$0.24 \pm 0.16$	$3.59 \pm 3.00$	$4.41 \pm 4.39$	$358.1 \pm 334.0$
面积加权平均	-	$1.52 \pm 0.78$	$1.78 \pm 0.96$	$1.32 \pm 1.05$	-
合 计	1631.8	-	-	-	$899.4 \pm 573.6$

对应于物质自沉积物的释放称之为“内源(internal source)”而言,沉积物对物质的吸纳应相应称之为“内汇(internal sink)”。对表1进一步研究发现,沉积物的内汇现象可发生于任何温度环境。但就全年而言,界面迁移通量为净负值的泥区主要分布在小湾里( $-15.5 \pm 15.6 \text{ t/a}$ )、梅梁湾心( $-0.5 \pm 1.0 \text{ t/a}$ )和西南湖心( $-75.2 \pm 25.8 \text{ t/a}$ )(表1),内汇总量约为 $-91.2 \pm 42.4 \text{ t/a}$ 。而且前两者泥区在地理位置上是相连的<sup>[10]</sup>,因此实际能够发生年净负值底泥区域主要有两个大的区块。由于该两大磷汇区相距较远,显然营造这两泥区的成汇条件应有其差异。

**2.3.1 梅梁湾汇区形成原因** 梅梁湾底泥成汇时段主要发生在除冬季(5℃)以外的其他季节。尤其在小湾里水域,底泥磷的吸收速率在春秋两季(15℃)和夏季(25℃)分别可达到 $-3.25 \pm 2.72 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $-3.72 \pm 3.70 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (表1和图3)。但从其标准偏差(SD)分析,这些区域的释放并不稳定,波动性也较大。若考察太湖近20年来藻类水华发生位置便可发现,小湾里和梅梁湾心是太湖藻华形成乃至发生暴发频率最高的区域之一<sup>[1,2]</sup>。那么这两者之间是否有一定联系,有必要进行进一步分析。

已有研究发现,在春末夏秋的季节藻类适宜生长期,水体中藻类急剧增长可使得水柱中生物可利用磷含量大幅度降低,有时甚至低于方法的检出限<sup>[2]</sup>。由于外源输入的可利用磷量较少且通常滞后,水体中用于初级生产消耗的绝大多数磷是由原位的再循环过程提供的<sup>[16]</sup>。在藻类增长旺盛期,水底沉积物必然会成为

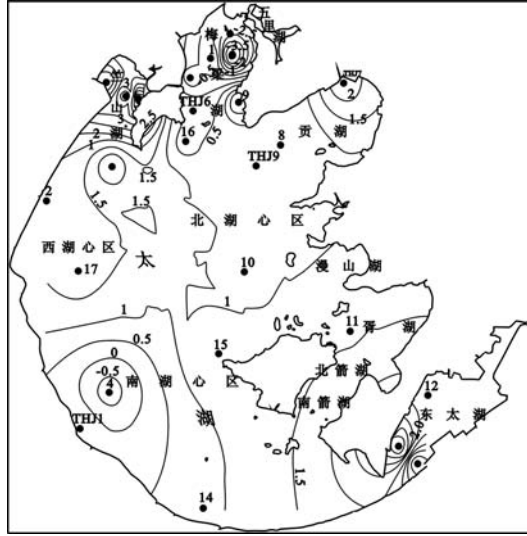


图3 太湖底泥  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  静态释放速率等值线图( $25^\circ\text{C}$ , 单位  $0.5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ )

Fig. 3 Distribution of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  release from the sediment in Lake Taihu  
( $25^\circ\text{C}$ , interval:  $0.5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ )

能就近供给的最大磷源。据围隔研究发现<sup>[17]</sup>, 夏季藻类生长会对沉积物形成磷的“泵吸”作用。但随着对水体磷需求速率剧增, 完全通过自主扩散对上覆水进行磷补充已不能得到满足, 藻类对水体吸收磷的需求就像一台无法停止的“磷泵”对沉积物进行超负荷的抽吸, 最终使底泥间隙水产生区域性缺磷状态。虽然在此过程中, 通过酶和细菌活动增加水体磷的供应量可能占主导地位<sup>[2]</sup>, 但在藻类生长旺盛的环境下, 沉积物的供磷能力往往会被动地发挥至较高或最高水平。沉积物磷枯竭不可避免地发生, 其结果就是形成沉积物磷汇, 即在上覆水正常磷水平下, 沉积物将对磷进行吸收, 促使磷向沉积物-水界面迁移。

**3.3.2 西南湖心磷汇区形成原因** 太湖西南湖心是太湖面积较大的底泥区块(表1), 也是在湖心的最大一处泥区<sup>[10]</sup>, 且有较高的开敞度。湖区的开敞程度越大, 表层沉积物受水动力扰动的机会就越多, 反映在水体的悬浮物含量也越高<sup>[6]</sup>。虽然野外实测发现, 12m/s 风速的风浪也仅能扰动毫米级厚度的表层底泥<sup>[18]</sup>, 但这些曾悬浮起来的表层颗粒物在高度复氧和较高温度环境下, 中小分子量有机物已分解殆尽, 以矿物构架为主的铁、硅等无机大分子胶体为其主要组成, 因此具有巨大的比表面。即使当它们松软地覆盖于未扰动沉积物表面, 也仍然会显示出对水体中具有阴离子特征的磷酸根产生物理甚至化学吸附。该泥区相对远离陆源, 因此沉积物中总磷和有机质含量较其它湖区偏低<sup>[12]</sup>, 再加上该区域湖面开敞, 水动力作用影响大, 因此表层沉积物的分选程度较好<sup>[15]</sup>, 有机质矿化作用将较显著, 无机矿物颗粒成分应有较高比例。在相对平静的环境中, 表层沉积物在一定时段内对上覆水中的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  产生吸收, 以致形成内汇。

梅梁湾泥区也可大致认为是位于开敞湖区, 加上东南部和西北部均无泥区分布, 因此其成汇原因与西南湖心泥区的成汇因素可能有相似解释。此外太湖的湖心区也有发生在  $15^\circ\text{C}$  左右的较长成汇时段(表1), 内汇通量的绝对值较高, 显然这与湖区的开敞程度也有一定关联。故可初步认为, 高的开敞程度易改变表层沉积物物化性质, 不仅可使温度对底泥磷释放的影响作用减弱, 而且亦可使底泥对上覆水中磷呈释放还是吸收功能性质发生改变。

通常所说的湖泊底泥释放系指底泥在静态条件下物质在沉积物-水界面附近通过浓度梯度产生的浓度势而发生的界面迁移现象。在以上的分析中, 我们并未发现在所有温度(季节)下均为绝对磷汇的湖区, 因此可以推想, 那些出现磷交换速率为负值的区域, 在一年中至少经历过一次沉积物磷的源-汇转换

(source-sink transition) 过程. 源-汇转换现象应是复杂的,既有外部的也有内部的原因. 外部原因主要与湖泊上覆水中的磷含量在转折点前后发生了较大的含量增加或减少,从而促使界面两边的浓度梯度矢量值大大削弱甚至倒转;内部原因则应较复杂,如沉积物中解磷生物活性的增强或减弱<sup>[2,3,6]</sup>、沉积物内部与磷有关的早期成岩作用的活动变化<sup>[7,16,19]</sup>,以及近期受足够强度外力作用的表层沉积物的扰动等等,均有可能发生源-汇的转换,但实质性的问题则可能主要是与生物地球化学过程有关.

## 2.4 太湖底泥磷界面迁移的化学热力学机制

2.4.1 铝磷在界面附近的溶解性 在湖泊沉积物-水界面以下一定深度内的沉积层中,已被证实是发生化学和生物化学反应的重要区域,有些物质的含量可随成岩过程发生变化<sup>[13-14,16,19]</sup>. 只要沉积物孔隙水对上覆水呈开放状态,溶解的化学物质就可穿过沉积物-水界面随浓度梯度驱动而上下迁移<sup>[14,20]</sup>. 间隙水中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  主要来自沉积物中有机磷的分解和无机形态磷或不稳定磷的离解<sup>[16,20]</sup>. 据本文分析,太湖不同湖区表层沉积物中形态磷 (Al-P、Fe-P、Ca-P 和 Org-P) 和不稳定磷 (LP) 的含量有较大差异,最大和最小值间可相差 2 个数量级. 将太湖表层沉积物中 LP、Al-P、Fe-P、Ca-P 和 Org-P 与它们相应底泥磷释放速率进行相关性比较就可发现(图 4),除 Al-P 与磷释放速率具有显著相关( $r = 0.3858 > r_{1-0.01} = 0.3845, n = 45$ )外,其它形态磷或被认为的总易释放磷 (LP + Al-P + Fe-P) 均未发现有相关性.

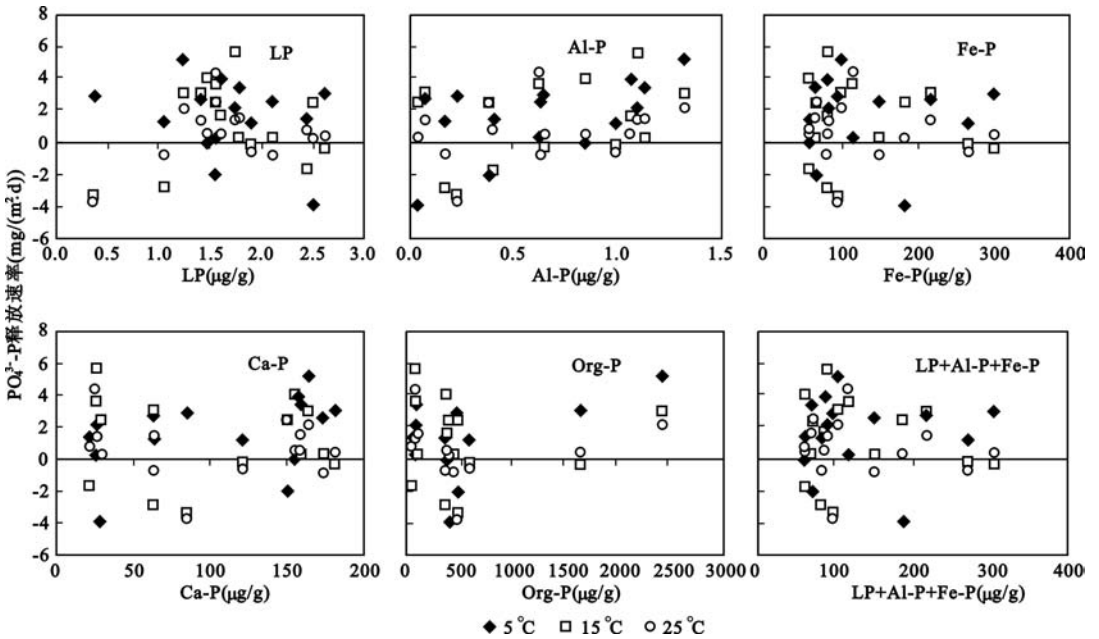


图 4 太湖各湖区表层沉积物形态磷含量与磷释放速率关系

Fig. 4 The relationship of formal phosphorus and phosphate release in the surface sediments of the Lake Taihu areas

众所周知,Al-P 和 Fe-P 均是沉积物中最易离解的固体无机磷,它们常以磷铝石 (Variscite,  $\text{AlPO}_4$ )、红磷铁矿 (Strengite,  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 和蓝铁矿 (Vivianite,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 等矿物形态存在于沉积物表层和近表层中<sup>[19]</sup>. 据 2002 年 11 月-2003 年 8 月对太湖梅梁湾进行秋、冬、春和夏四季用 Peepser 法进行间隙水中相关元素的测定<sup>[22,23]</sup>,由图 5 可见,在上覆水-间隙水纵向剖面,金属 Al 和 Ca 的含量总体变化并不很大,但季节差异较明显;Fe(II) 和  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  则在界面上下含量差别较大,其原因主要为上覆水和底泥中氧化还原环境和生物化学作用不同而使界面磷迁移的热力学性质发生影响.

对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  在沉积物-水界面热力学迁移能够产生影响的元素主要有 Al、Fe 和 Ca<sup>[24]</sup>. 为了判断是否

发生沉淀或溶解, 我们可进行相关磷酸盐热力学参数的比较: (1) 磷酸铝. 虽然用 ICP 测得的 Al 元素平均已达到  $0.1 \text{ mg/L}$  以上, 但由于无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的溶度积 ( $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-33}$ ) 非常小, 而且梅梁湾水体常年偏弱碱性, 经计算实际能够游离于水体中的三价铝活度 ( $\alpha_{\text{Al(III)}}$ ) 在  $1.4 \times 10^{-10} - 2.8 \times 10^{-13} \text{ mg/L}$  间. 根据热力学沉淀平衡原理计算, 要使梅梁湾界面附近的水体满足使磷铝石 ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\lg K_{\text{sp}} = -21.0$ ) 发生沉淀的条件,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量需达到  $0.003 \text{ mg/L} - 6.0 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ ; (2) 磷酸铁. 在太湖弱碱性且氧含量丰富的上覆水中, 绝大多数铁以胶体  $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}_x$  形式存在, 而在相对缺氧或厌氧的间隙水中,  $\text{Fe}(\text{III})$  几乎均被转化为  $\text{Fe}(\text{II})$ , 因此在太湖上覆水和间隙水中很难有游离态的  $\text{Fe}^{3+}$ , 而  $\text{Fe}(\text{II})$  除在上覆水中几乎呈未检出外, 在间隙水中则有较高的赋存 (图 5). 已知  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的溶度积 ( $\lg K_{\text{sp}} = -26.4$ )<sup>[20]</sup>, 根据上覆水和间隙水中  $\text{Fe}(\text{II})$  含量, 考虑离子活度系数, 计算得到  $\text{PO}_4^{3-}$  在各时段约需满足上覆水中  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ mg/L}$ 、间隙水满足  $10^{-8} - 10^{-11} \text{ mg/L}$  含量水平, 就可发生  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉积; (3) 磷酸钙. 由于太湖水体无论上覆水和间隙水中钙离子含量普遍较高, 在界面附近  $\text{Ca}(\text{II})$  含量几乎高于  $\text{Fe}(\text{II})$  含量的 1 个数量级和  $\text{Al}(\text{III})$  的 2 个数量级以上, 而且与  $\text{PO}_4^{3-}$  配对的溶度积已处于难溶区间 (中性和碱性条件:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\lg K_{\text{sp}} = -28.92$ ;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\lg K_{\text{sp}} = -44.199$ )<sup>[20]</sup>. 结合图 5  $\text{Ca}(\text{II})$  含量垂向分布含量计算, 各季节上覆水中  $\text{PO}_4^{3-}$  约需满足  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ mg/L}$  便可发生  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  沉积. 另外一种与铁磷有关的矿物是蓝铁矿 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), 其  $\lg K_{\text{sp}} = -36.0$ , 小于  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  近 10 个数量级, 在间隙水中将有热力学沉淀趋势, 因此在一般状态下更不易溶解.

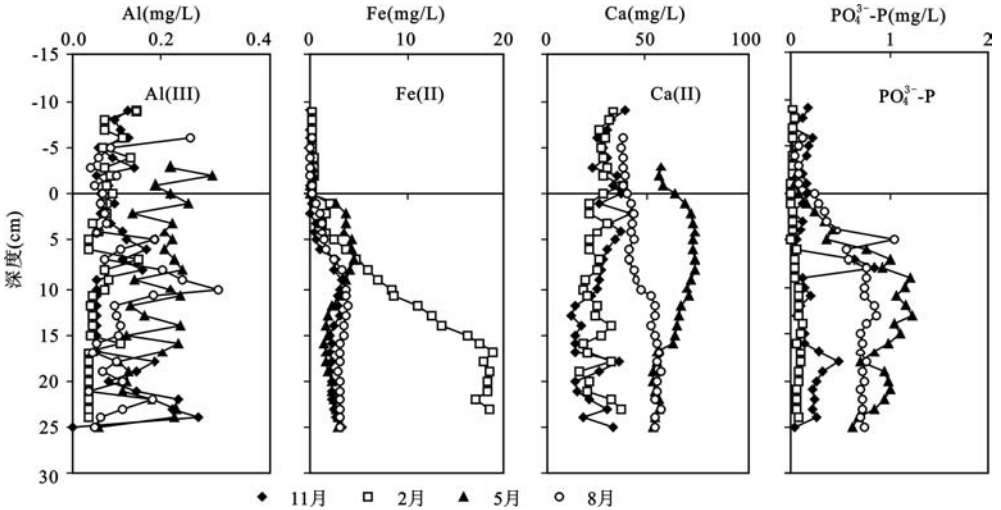


图 5 与磷酸盐沉淀相关元素在梅梁湾间隙水和上覆水间的垂向分布 (2002 年 11 月 - 2003 年 8 月)  
Fig. 5 Vertical distributions of the related elements involved in phosphate deposition within the interstitial water and overlying water of the Meiliang Bay (Nov. 2002-Aug. 2003)

据对太湖 2002 年 8 月 - 2003 年 8 月间梅梁湾湖水磷含量统计,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  在  $0.001 - 0.058 \text{ mg/L}$  之间, 平均值为  $0.014 \text{ mg/L}$ .<sup>①</sup> 这一含量显然大大超过形成  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (红磷铁矿) 和  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (磷酸三钙) 对水体  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量的要求 ( $10^{-8} - 10^{-11} \text{ mg/L}$ ), 因此理论上应有发生沉淀的趋势; 但对实际的梅梁湾, 水体  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量与形成  $\text{AlPO}_4$  (磷铝石) 沉淀要求的  $0.003 \text{ mg/L} - 6.0 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$  含量范围则已非常接近甚至交迭, 若再考虑实际水体化学动力学阻碍因素的影响<sup>[20,21,25]</sup> 以及水体的界面扰动, 能够发生  $\text{AlPO}_4$  沉淀的可能性较之  $\text{Fe-P}$  和  $\text{Ca-P}$  要小得多. 虽然影响底泥磷释放的因素有很多, 但从热力学角度分析获得的结论

① 中国科学院太湖湖泊生态系统研究站 2002 - 2003 年例行监测资料.



和解释与实际得到的 Al-P 含量与底泥磷释放有关的结果则明显较为吻合。

2.4.2 铁磷释放潜力受抑的主要原因 Jensen 等<sup>[26]</sup>曾对丹麦 15 个代表性湖泊的好氧沉积物 Fe 和 P 的调查发现,溶解性磷的释放与 Fe:P 比呈负相关,并且还注意到,当最大吸附容量与总 Fe 含量相关时沉积物对缓冲磷酸根的容量与 Fe:P 比成正相关,认为 Fe:P 比为 15 可以作为处于好氧下的底泥是否能产生内源磷负荷的指示值,但该结论并无普适性,乃至仍未被接受<sup>[7]</sup>。由于 Fe-P 在沉积物中的含量通常较高,在还原环境下 Fe-P 是最具有活性的磷酸盐之一,应具有很高的释放潜力<sup>[26-28]</sup>。据对太湖主要区域底泥间隙水及相应的形态磷关系分析,除梅梁湾间隙水磷与生物碎屑磷正相关,与钙磷负相关外,其它区域均未发现两者间有相关性<sup>[7]</sup>。由于间隙水磷含量与底泥磷释放潜力呈间接相关,而我们的研究并未发现沉积物中 Fe-P 与磷释放有关,因此对于 Fe-P 在太湖这样的浅水湖泊的磷释放中到底起多大作用和贡献的问题,有必要重新加以审视和认真分析:

(1) 氧化层障碍。Parkins 等研究发现<sup>[29]</sup>,氧化还原电位 200mV 是铁磷能否发生释放的转折点。太湖是一大型浅水湖泊,风浪作用显著,复氧程度好,湖底界面水的氧含量水平高,因此表层沉积物氧化程度较充分。2003 年夏季高温期在梅梁湾现场实测观测到,表层沉积物的 ORP 仍达到 266-281mV<sup>[30]</sup>,在这样的中度氧化环境下完全有可能在沉积物表面形成一氧化层,从而对下层中溶解的磷酸铁产生扩散障碍<sup>[21]</sup>。

(2) 胶体和粘土矿物等吸附。沉积物对水体磷酸根的吸附,主要是其所含的粘土、铁铝氧化物、碳酸钙等矿物颗粒对磷酸根的专属性吸附。据 2002 年 10 月对太湖 6 个主要湖区沉积物 X 射线衍射分析<sup>[31]</sup>,发现大量分布的是文石 ( $\text{CaCO}_3$ )、无水石膏 ( $\text{CaSO}_4$ )、钾长石 ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )、高岭石 ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ) 等含钙、铝矿物,含铁矿物仅见有针铁矿 ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) 一种,含有二价铁的菱铁矿 ( $\text{FeCO}_3$ ) 和磁铁矿 ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 则均未发现。有供电子能力的有机质较难在沉积物上部赋存,铁锰等氧化物胶体(如  $\text{FeOOH}$ ) 以及带羟基基团的粘土矿物(如伊利石、蒙脱石和高岭土等)覆盖于表面,提示在太湖这样的浅水湖底,不仅不易产生低价态铁的生成环境,而且还会通过产生的胶体和/或矿物吸附层,控制着磷在界面上的迁移行为,制约着铁磷在表层沉积物上的释放。

(3)  $\text{OH}^-$  离子配体竞争的影响。对太湖这种非石灰性湖泊沉积物而言,在高 pH 值时,体系中  $\text{OH}^-$  可与无定形铁铝胶体中的  $\text{PO}_4^{3-}$  发生交换,沉积物中磷释放量的增加是水合氧化物负电荷数量的增加以及  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  竞争吸附点位两者综合作用的结果<sup>[31]</sup>。 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和无定形胶体  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的对数溶度积常数 ( $\lg K_{sp}$ ) 分别为 -26.4 和 -37.4,太湖水体正常 pH 值大约 8.3,夏季稍高为 8.7 左右。2002 年太湖月平均水体磷酸根磷含量约 0.0115 mg/L (相当于  $[\text{PO}_4^{3-}] = 3.6 \times 10^{-7} \text{M}$ )。根据化学热力学计算,水体 pH 值大于 8.17 将会发生  $\text{OH}^-$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  竞争  $\text{Fe}(\text{III})$  的配体,从而促使磷释放行为的发生,显然这种现象在太湖是有可能存在的。但在 1998-2002 年间的本实验时段,太湖各湖区年际 pH 值变化并不大(表 2),所以因 pH 波动所产生  $\text{OH}^-$  离子配体竞争在时间上的影响近可忽略。

(4) 间隙水中  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{Fe}(\text{II})$  含量的非对应性。在沉积物深部乃至近表层,往往处于缺氧或厌氧环境, $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  含量也常有随深度而增加的现象<sup>[32]</sup>。对梅梁湾各季节同层间隙水分析(图 5), $\text{Fe}(\text{II})$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  两者含量间无明显的对应关系;从同层间隙水中  $\text{Fe}(\text{II})/\text{PO}_4^{3-}$ -P 含量比值亦可见,不同季节的比值差异极大,显然, $\text{PO}_4^{3-}$  并非是(或都是)因为  $\text{FePO}_4$  中的  $\text{Fe}(\text{III})$  转化为  $\text{Fe}(\text{II})$  时产生的。在沉积物中,磷酸根可来源于多种途径,如细菌和酶对生物残体及其它有机碎屑(包括有机磷)分解的过程,和以有机质氧化为标志的成岩过程等都会产生磷酸根<sup>[21]</sup>。因此太湖沉积物中  $\text{PO}_4^{3-}$  含量并不一定依赖于  $\text{Fe}(\text{II})$ ,与铁磷也并非都能发生对应关系。综上所述,在太湖这样的浅水湖中沉积物铁磷含量虽然较高,但环境条件并不有利于其产生磷的释放,因此铁磷释放的贡献可能并不明显。

## 2.5 磷静态内源负荷估算

考虑夏季(25℃)和冬季(5℃)相对偏差结果(图 1),按文献<sup>[12]</sup>计算的太湖沉积物-水间磷酸根磷的交换通量列于表 1。由表 1 可见,在所划分的 15 个分类区中,除小湾里、梅梁湾心和西南湖心外,其他泥区在年交换量上均表现为正值。以平均值大于 10 t/a 磷源的量进行排序:东太湖及湾外 > 西南沿岸 > 西部沿岸 > 洞庭西山沿岸 > 胥口湾 > 贡山湾 > 竺山湾。全太湖沉积物-水界面磷酸根磷的交换量为  $899.4 \pm 573.6 \text{ t/a}$ ,即  $325.8 \text{ t/a} - 1473.0 \text{ t/a}$ ,显然太湖底泥总体上具有磷的内负荷特征。

据 1994 年入湖污染物的估算<sup>①</sup>,太湖环湖河道总磷入湖量为 2690.6 t,则本文估算的太湖磷( $\text{PO}_4^{3-}$ -P)静态内源负荷量占太湖总磷(TP)入湖总量的 12.1% - 54.7%,或者说这期间太湖湖体实际磷负荷量约为 3590.0 t/a,其中由于内源贡献的磷量约占 25.1%。但最新研究成果反映<sup>[33]</sup>,2001 - 2002 年间太湖入湖总磷下降到 1029 t/a,仅为 1994 年的不到 50%,若加入静态内源负荷量则为 1928.4 t/a,这样内源负荷的贡献将达到 46.6%,接近 1/2。显然在加大力度对太湖外源进行有效的控制后,太湖内源磷污染问题已显现出来,其影响作用应不容忽视。

### 3 结语

本文定量获得太湖磷的内源静态负荷通量( $899.4 \pm 573.6$  t/a),并发现大部分泥区在一年中经历过至少一次磷的成汇过程。入湖水域和一些受城市影响较明显的湖湾区,底部沉积物通常为太湖主要内源发生区;而对开敞度较大的湖心区域和春夏季藻类生长较为旺盛的梅梁湾湖区,底泥有可能成为磷的中短期汇库。在对太湖磷汇成因研究基础上,首次提出了与内源相对应的沉积物“内汇”概念,以引起人们对实际存在于湖泊中物质成汇现象的重视。

研究发现了 Al-P 与磷酸根释放速率呈显著相关,并联系从化学热力学参数估算获得的 Al-P 较 Fe-P 和 Ca-P 更易在太湖实际水体中发生溶解的现象,初步判断 Al-P 可能是与太湖磷释放来源中的主要形态,但 Al-P 在太湖底泥中赋存远较 Fe-P 少,对于其能否有足够的持续能力维持底泥磷释放通量,以及铝组物质是否会在沉积物中与其它形态磷产生地球化学作用,或在沉积物-水界面形成铝的局部循环等问题,将仍需继续进行实验甄别和深入研究。根据发现的 Fe-P 理论释放潜力与在浅水湖实际发生的结果明显不对称现象,以及间隙水中磷酸根与 Fe(II)含量不对应的事实,给出了沉积物表层氧化层的形成和覆盖其上的无机胶体及粘土矿物质的强吸附性质等,可能是抑制沉积物中 Fe-P 释放成为优势的主要因素推断。由于浅水湖沉积物-水界面附近的环境变化和受其影响的界面过程较深水湖和海洋复杂,因此关于磷在浅水湖界面的源汇现象仍有较多的未知机理需进一步研究。

致谢:太湖湖泊生态系统研究站季江、杨龙元和朱广伟等同志协助了本研究的野外采样,南京大学孙越博士进行了部分前期实验工作,在此表示感谢。

### 4 参考文献

- [1] 黄漪平主编. 太湖水环境及其污染控制. 北京:科学出版社,2001:162 - 186.
- [2] 高 光,秦伯强,朱广伟等. 太湖梅梁湾中碱性磷酸酶的活性及其与藻类生长关系. 湖泊科学,2004,16(3):245 - 251.
- [3] 尹大强,覃秋荣,阎 航. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响. 湖泊科学,1994,6(3):240 - 244.
- [4] 范成新,秦伯强,孙 越. 梅梁湖和五里湖水-沉积物界面物质交换. 湖泊科学,1998,10(1):53 - 58.
- [5] 马 严,沈学优,林道辉. 南太湖沉积物磷的释放研究. 上海环境科学,2000,19(8):391 - 393.
- [6] 范成新,张 路,秦伯强等. 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),2003,33(8):460 - 468.
- [7] 朱广伟,高 光,秦伯强等. 浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征. 水科学进展,2003,14(6):714 - 719.
- [8] 黄清辉,王东红,王春霞等,太湖梅梁湾和五里湖沉积物磷形态的垂向变化. 中国环境科学,2004,24(2):147 - 150.
- [9] 张 路,范成新,池俏俏等. 太湖及其主要入湖河流沉积磷形态分布研究. 地球化学,2004,33(4):423 - 432.
- [10] 范成新,张 路,秦伯强等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及其定量化,1. 铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量. 湖泊科学,2004,16(1):8 - 16.

① 国家环境保护总局,南京环境科学研究所,太湖地区污染负荷分析(研究报告),1994年.

- [11] 范成新,张路,杨龙元等. 湖泊沉积物氮磷内源负荷模拟. 海洋与湖沼,2002,**33**(4):27-35.
- [12] 金相灿,屠清瑛主编. 湖泊富营养化调查规范(第二版). 北京:中国环境科学出版社,1992:226-229.
- [13] Peterson G W, *et al.* A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphorus. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1966,**3**:563-565.
- [14] Urban N R, Dinkel C, Wehrli B, *et al.* Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. Porewater profiles from dialysis samplers. *Aquat Sci*,1997,**59**:1-25.
- [15] 孙顺才,黄漪平主编. 太湖. 北京:海洋出版社,1993:121-123.
- [16] Harrison W G, Nutrient regeneration and primary production in the sea. In: Flakowski P G ed. Primary production in the sea. New York: Plenum Press, 1980:443-460
- [17] Xie Liqiang, Xie Ping, Li Sixin, *et al.* The low TN:TP ratio, a cause or a result of *Mycrocystis* blooms? *Water Research*, 2003, **37**:2073-2080.
- [18] 胡春华,胡维平,张发兵等. 太湖沉积物再悬浮观测与量的估算. 科学通报,2005,**50**(22):2541-2545.
- [19] 宋金明著. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京:海洋出版社,1997:56-59.
- [20] Mayer T, Ptacek C, Zanini L. Sediments as a source of nutrients to hypertrophic marshes of Point Pelee, Ontario, Canada. *Water Res*, 1999,**33**(6):1460-1470.
- [21] 莱尔曼 A 主编. 湖泊的化学、地质学和物理学. 王苏民等译. 北京:地质出版社,1989:232,366-367.
- [22] Teasdale P R, Webster I T. Pore water sampling with sediment peepers. *Trends in Analytical Chemistry*, 1995,**14**(6):250-256
- [23] 王建军,范成新,张路等. 太湖底泥间隙水中金属离子分布特征及相关性. 中国环境科学,2004,**24**(1):120-124.
- [24] Donahoe R J, Liu C. Pore water geochemistry near the sediment-water interface of a zoned, freshwater wetland in the southeastern united states. *Environ Geology*, 1998,**33**(2/3):143-153.
- [25] Eary L E. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Appl Geochemistry*, 1999,**14**:964-987.
- [26] Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, *et al.* Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia*,1992,**235/236**:731-743.
- [27] Ellen L, Petticrew U, Joselito M, *et al.* Evaluation of iron-Phosphate as a source of internal lake phosphorus loadings. *The Science of the Total Environment*,2001,**266**:87-93.
- [28] Ryding E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Res*, 2000, **34**(7):2037-2042.
- [29] Perkins R G, Cunderwood G J. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Water Res*, 2001,**35**(6):1399-1406.
- [30] 张路,朱广伟,罗激葱等. 风浪作用下太湖梅梁湾水体磷负荷变化及与水体氧化还原特征关系. 中国科学(D辑)2000,(增刊II):138-144.
- [31] 黄清辉. 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[学位论文]. 中国科学院研究生院,2005:33-35.
- [32] Boström B, Jansson M, Forsberg C. Phosphorus release from lake sediment. *Arch Hydrobiol*, 1982,**18**:55-59.
- [33] 许朋柱,秦伯强. 2001-2002 水文年环太湖河道的水量及污染物通量. 湖泊科学,2005,**17**(3):213-218.