

南方水库季节性热分层消亡对沉积物铁和磷迁移的影响——以南宁市天雹水库为例*

朱雅¹, 李一平^{1**}, 唐春燕¹, 李荣辉², 魏尧¹, 陈刚³, 郭晋川², 罗凡⁴, 程一鑫¹, 潘泓哲¹

(1: 河海大学环境学院, 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

(2: 广西壮族自治区水利科学研究院, 南宁 530023)

(3: 河海大学, 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098)

(4: 广东省环境科学研究院, 广州 510045)

摘要: 为了探究我国南方地区水库季节性热分层消亡前后沉积物铁和磷的迁移规律, 于 2019 年 11 月—2020 年 1 月对天雹水库多点位(浅水区和深水区)水体理化指标进行原位监测, 并利用薄膜扩散梯度技术(DGT)高分辨率获取沉积物有效态铁和磷的浓度分布。结果表明:(1)天雹水库沉积物有效态 Fe 和 P 浓度分别为 4.67~18.72 和 0.003~0.073 mg/L, 其中有效态 Fe 浓度较太湖、鄱阳湖和洞庭湖高出一个数量级, 且浅水区沉积物中有效态 Fe 浓度较深水区高;(2)热分层消亡过程, 沉积物有效态 Fe 和 P 浓度的时空差异大, 浅水区有效态 Fe 浓度表现为 Day14>Day1>Day32>Day54, 有效态 P 浓度表现为 Day1>Day14>Day32>Day54, 而深水区有效态 Fe 和 P 浓度变幅较小甚至呈增长趋势, 归因于浅水区热分层结构对气象因子扰动的响应速率快, 水体垂向混合加剧了沉积物中 Fe 和 P 的释放;(3)沉积物—水界面处有效态 Fe 和 P 的交换通量分别为 6.58~31.59 和 0.008~0.086 mg/(m²·d), 均自沉积物向上覆水中不断迁移, 由于浅水区的热分层消亡时间早于深水区, 浅水区内源 Fe²⁺ 和 PO₄³⁻ 的释放对冬季水质恶化的贡献较大, 应密切关注水库浅水区沉积物内源释放对整个库区水质的影响。

关键词: 天雹水库; 热分层; 沉积物; 铁; 磷; 薄膜扩散梯度技术(DGT)

Effects of the disappearance of seasonal thermal stratification on the mobilization of iron and phosphorus in reservoirs, southern China—A case of Tianbao Reservoir, Nanning City*

Zhu Ya¹, Li Yiping^{1**}, Tang Chunyan¹, Li Ronghui², Wei Yao¹, Chen Gang³, Guo Jinchuan², Luo Fan⁴, Cheng Yixin¹ & Pan Hongzhe¹

(1: Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(2: Guangxi Water Conservancy Science Research Institute, Nanning 530023, P.R.China)

(3: State Key Laboratory of Hydrology Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, P.R. China)

(4: Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, P.R.China)

Abstract: To investigate the mobilization of iron and phosphorus in the sediments of reservoirs in southern China during the disappearance of seasonal thermal stratification, physicochemical indexes were *in-situ* monitored from November 2019 to January 2020 in shallow and deep area of Tianbao Reservoir. Simultaneously, diffusive gradients in thin films (DGT) technique were used to acquire the concentration distributions of labile Fe and P in the sediments. The results show: (1) The concentrations of labile Fe

* 2020-11-01 收稿; 2020-12-19 收修改稿。

中央高校建设世界一流大学(学科)和特色发展引导专项资金项目和国家自然科学基金项目(52039003, 51779072, 51809102)联合资助。

** 通信作者; E-mail: liyiping_hhu@163.com.

ranged from 4.67 to 18.72 mg/L, which far exceeded that of Lake Taihu, Lake Poyang and Lake Dongting, while the concentrations of labile P ranged from 0.003 to 0.073 mg/L. The concentrations of labile Fe in sediments of the shallow area were higher than those of the deep area. (2) The space-time differences between labile Fe and P in the sediments were obvious during the disappearance of thermal stratification. In the shallow area, the concentrations of labile Fe presented decline order: Day14>Day1>Day32>Day54, and labile P was Day1>Day14>Day32>Day54, while the concentrations of labile Fe and P increased in the sediments of the deep area. It was attributed to the quick response of thermal stratification in shallow area to the sudden drop in temperature, consequently increasing the release of Fe and P at the sediment-water interface. (3) The diffusion flux of labile Fe at the sediment-water interface ranged from 6.58 to 31.59 mg/(m²·d), and that of labile P ranged from 0.008 to 0.086 mg/(m²·d), which meant Fe and P diffused from the sediments to the overlying water. The mixing time in the shallow area was earlier than the deep area, resulting in the significant contribution of internal Fe and P release to deterioration of water quality in winter. Therefore, the internal release of sediments in the shallow area should be paid more attention in reservoirs of southern China.

Keywords: Tianbao Reservoir; thermal stratification; sediment; iron; phosphorus; diffusive gradients in thin films (DGT)

据第一次全国水利普查公报统计数据显示,我国水库数量(98002座)约是湖泊(2865个)的34倍,超过1/3的水库承担着城市供水水源的重任^[1].我国南方地区水库众多且大多地处热带—亚热带地区,其供水量约占全国供水总量的40%^[2],但近十年来普遍出现不同程度的富营养化和黑臭等水质恶化现象^[3],对水库饮用水水质安全构成了威胁.

磷是湖库富营养化重要的限制性因子之一^[4-5],内源性污染是现阶段水源地水库富营养化的主导原因^[6],铁结合态磷(Fe-P)也被认为是沉积物中极易受环境影响而引发P释放的形态^[7],Fe属氧化还原敏感元素,其价态转化对于P在水中的丰缺程度有着关键调控作用,影响着P的生物地球化学循环^[8].沉积物—水界面是底质与上覆水进行物质交换的重要场所,界面处的环境条件如水深、温度、溶解氧等都会对Fe和P迁移转化过程产生明显影响^[9-10].最新研究表明,水深在湖库沉积物磷的迁移转化过程中起着关键作用^[11],不同区域的水深变化较大,深水区和浅水区的热分层稳定性也差异明显^[12],使得水库不同区域的营养盐循环、水动力过程及生态系统结构演替等影响水质的重要过程上有着显著差异^[13].以往研究沉积物Fe和P释放规律大多是室内模拟^[14-16],或是单点位(时间点)监测^[4-5,17],难以反映南方水库热分层消亡过程不同水深区域水体重要理化指标(如水温、溶解氧)的动态变化,不同区域沉积物中Fe²⁺和PO₄³⁻的释放规律及其受热分层消亡的影响程度尚未有数据加以证明.

本研究选择南宁市天雹水库为研究对象,在水库热分层消亡期4次采集库区不同点位(浅水区和深水区)的沉积物原位柱状样,利用薄膜扩散梯度技术(DGT)监测沉积物—水界面Fe和P的高分辨率分布特征,在分析水库不同深度水体温度和溶解氧环境因子变化的基础上,探讨浅水区和深水区热分层消亡对沉积物Fe和P迁移的影响程度,以期对南方地区水库水质改善和保护治理提供数据支撑和理论依据.

1 材料与方 法

1.1 研究区域概况

天雹水库(22°52′15.8″~22°53′16.5″N, 108°13′31.3″~108°14′9.4″E;图1)位于广西壮族自治区南宁市,该水库是南宁市供水潜在功能区,集雨面积50.8 km²,最大水深16 m,总库容1360万 m³.南宁属于亚热带季风气候区,夏季高温多雨,冬季温暖干燥,5—9月降雨集中,年均降雨量1304.2 mm.天雹水库目前水质基本符合地表水Ⅲ类水体标准,但近年来,水库冬季均发生了突发性泛黑事件,水体透明度降低、氮磷阶段性超标等水质问题日益突出,对周边居民的生活饮用水安全构成了严重威胁.结合前期资料可知,天雹水库入库径流主要源于降雨,而冬季降雨少^[18],外源性入库污染负荷较低;天雹水库属典型的单混合型水库^[18],3—11月处于分层期,12—2月处于消亡期,因此本研究于2019年11月—2020年1月进行加密监测.随着气温持续走低,天雹水库于12月5日发生“黑水”事件(图1).

1.2 样品采集与分析

本研究于Day1(2019年11月22日)、Day14(12月5日)、Day32(12月23日)和Day54(2020年1月14日)4个时期进行采样,结合库区水动力及地理特点,选取靠近岸边的TB1采样点(22°52′53.87″N, 108°13′

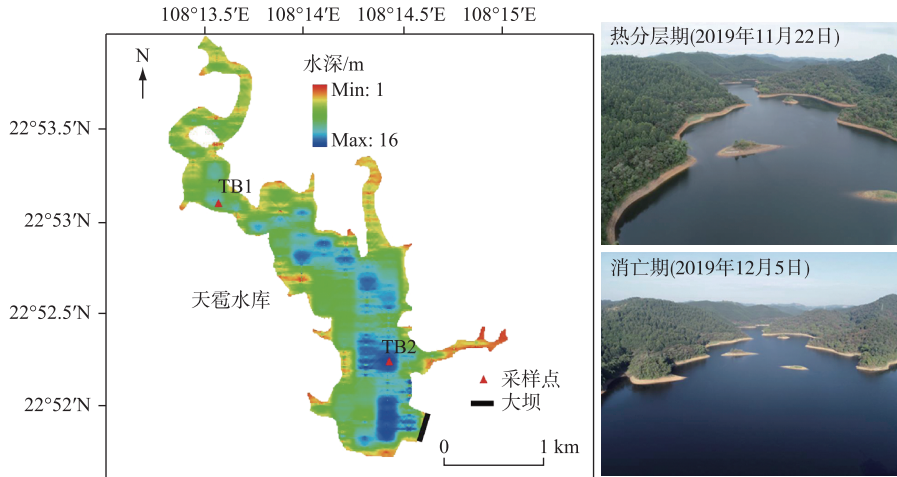


图1 天雹水库采样点分布及“黑水”现场图

Fig.1 Locations of the sampling sites and blackwater in Tianbao Reservoir

40.15°E,水深约为9.5 m)和位于库区中心的TB2 采样点(22°52'12"N,108°14'22.46"E,水深约为14 m),具体位置见图1. 利用柱状沉积物采样器(中国,EasySensor)采集高度大于20 cm 沉积物样柱,并用YSI 多参数水质分析仪(美国,EX02)同时监测水体垂向水温(T)和溶解氧(DO). 沉积物采集后,立即充入氮气并密封避光,运回实验室低温保存.

ZrO-Chelex DGT 装置购置于南京智感环境科技有限公司(原理与准备过程参照文献[5,19]),使用前置于低浓度 NaNO₃ 溶液中充氮去氧 16 h,装入充氮的密封袋中备用. 沉积物静置稳定后,将 ZrO-Chelex DGT 垂直插入沉积物平衡 1 d 后取出并标记沉积物-水界面,用去离子水快速冲洗表面后,装入湿润自封袋保存待分析. 同时采集 Day1 表层 5 cm 的沉积物,装入密封袋中,贴好标签送回实验室.

ZrO-Chelex DGT 样品中有效态 Fe 和 P 的测定参考文献[20]:取出 DGT 固定膜后,用陶瓷组刀按 5 mm 间隔切片,置于 0.4 mL 1 mol/L HNO₃ 溶液中提取有效态铁,采用邻菲罗啉微量比色法测定提取液中的 Fe²⁺ 浓度;将切片放入 0.4 mL 去离子水中去除 HNO₃ 残留物,然后置于 0.4 mL 1 mol/L NaOH 溶液中提取有效态磷,采用钼蓝微量比色法测定提取液中的 PO₄³⁻ 浓度.

表层沉积物样品分析方法:部分沉积物湿样采用烘干法测定含水率,剩余沉积物样品自然风干后,研磨过筛,分别采用原子吸收光度法^[21]、王水提取-电感耦合等离子体质谱法(HJ 803-2016)、碱熔-钼锑抗分光光度法(HJ 632-2011)和重铬酸钾氧化-分光光度法(HJ 615-2011)测定铁、锰、总磷和总有机碳含量.

1.3 数据处理

1.3.1 DGT 有效态浓度计算 固定膜中 Fe²⁺ 和 PO₄³⁻ 累积量 M 根据提取液中的浓度计算^[20]:

$$M = \frac{C_e (V_e + V_g)}{f_e} \quad (1)$$

式中, M 是 5 mm 固定膜切片的累积量, C_e 是提取液 Fe²⁺ 或 PO₄³⁻ 浓度, V_e 和 V_g 分别是提取液和固定膜切片的体积, f_e 是提取率.

沉积物有效态 Fe 和 P 浓度 C_{DGT} 计算公式为:

$$C_{DGT} = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t} \quad (2)$$

式中, Δg 为 DGT 扩散层的厚度, D 为 Fe²⁺ 或 PO₄³⁻ 在扩散层的扩散系数, A 为固定膜切片的面积, t 为 DGT 部署时长.

1.3.2 表观交换通量计算 根据沉积物-水界面处浓度分布计算表观交换通量 F_0 [mg/(m²·d)]^[16]:

$$F_0 = F_w + F_s = -D_w \left(\frac{\partial C_{DGT}}{\partial x_w} \right)_{x=0} - \phi D_s \left(\frac{\partial C_{DGT}}{\partial x_s} \right)_{x=0} \quad (3)$$

式中, F_w 和 F_s 分别为离子从沉积物到上覆水和从上覆水到沉积物的交换通量, $(\partial C_{DGT}/\partial x_w)_{x=0}$ 和 D_w 分别为上覆水有效态 Fe 和 P 在界面处的浓度梯度和扩散系数, $(\partial C_{DGT}/\partial x_s)_{x=0}$ 和 D_s 分别为沉积物有效态 Fe 和 P 在界面处的浓度梯度和扩散系数, 本文选用 -20~20 mm 范围内的沉积物进行浓度梯度计算, D_w 是通过参考温度和现场实际温度对稀溶液中溶质扩散系数 D_0 进行温度修正得到的^[22], 在参考温度 25℃ 时, $D_0(\text{Fe}^{2+})$ 和 $D_0(\text{PO}_4^{3-})$ 分别取 7.19×10^{-6} 和 $6.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[23], D_s 是根据 D_w 和孔隙度 ϕ 推导的. 孔隙度换算公式^[24]如下:

$$\phi = \frac{W \cdot \rho_s}{(1 - W)\rho_w + W \cdot \rho_s} \quad (4)$$

式中, W 表示沉积物含水率, ρ_w 和 ρ_s 分别表示上覆水和沉积物的平均密度.

数据图的绘制使用 Origin 2018 软件完成, Pearson 相关性分析使用 SPSS 23 软件完成.

2 结果与讨论

2.1 沉积物基本理化性质

天雹水库 0~5 cm 沉积物的基本理化性质如表 1 所示, 2 个采样点沉积物中 Fe 含量最高, 分别为 38660 和 46540 mg/kg, 均超过巢湖、鄱阳湖和洞庭湖沉积物铁含量^[5], Mn 含量依次为 683.8 和 1262 mg/kg, 也呈现 TB1<TB2 的趋势. 沉积物中 TP 含量依次为 552.4 和 529 mg/kg, TOC 含量依次为 2.76% 和 3.40%. Fe/P 比值可用于判别沉积物内源 P 的释放能力, 比值越高沉积物磷越稳定^[25], 天雹水库两个采样点沉积物 Fe/P 比值均大于 15, 表明沉积物磷的释放风险较低.

表 1 天雹水库表层沉积物元素含量组成

Tab.1 Elemental contents composition of surface sediments in Tianbao Reservoir

采样点	Fe/(mg/kg)	Mn/(mg/kg)	TP/(mg/kg)	TOC/%	Fe/P
TB1	38660	683.8	552.4	2.76	70
TB2	46540	1262	529	3.40	88

2.2 水温和 DO 浓度垂向变化特征

天雹水库库区存在明显的水温和溶解氧分层现象(图 2). Day1, TB1 和 TB2 均在 6~9 m 处形成温跃层和氧跃层, 表层和底层水温差值最大(6.1℃), 表层水体 DO 浓度高于 6.25 mg/L, 底层水体 DO 浓度低于 1 mg/L, 处于严重缺氧环境. Day14, 由于气温持续走低, TB1 处水温分层迅速失稳, 水体垂向混合导致底层缺氧环境得以改善, 底层 DO 浓度由 0.79 mg/L 上升至 5.46 mg/L, 此时 TB2 仍在 8~11 m 形成较稳定的温跃层, 底层水体一直处于强还原状态. Day32, TB1 剖面水温随气温继续下降, 水体已经完全混合, T 和 DO 在垂向上的差异完全消失, TB2 处温跃层深度下移至 12 m, 温跃层强度减弱, 仅为 0.30℃/m, 但仍有着明显的氧跃层, DO 浓度由 4.63 mg/L(9 m) 迅速降至 0.54 mg/L(11.5 m), 沉积物-水界面处 DO 浓度为 0.16 mg/L, 温跃层与氧跃层的变化规律不一致, 说明了 TB2 处溶解氧分布受水温的影响较弱, 该现象在千岛湖和珠江口的部分站点也有发现^[26]. Day54, TB2 处温跃层下移至 13.5 m, 4~10 m 范围内的水体 DO 浓度明显降低, 而在 10~13.5 m 范围内较 Day32 同深度的 DO 浓度有所上升, 表明中下层(4~14 m)水体发生了微弱的垂向混合, 底层水体中的还原性物质上移导致中层水体 DO 浓度下降, 但由于 TB2 处热分层未被完全破坏, 水体垂向混合强度弱, 且沉积物再悬浮释放到水体的物质浓度相对较低^[27], 未引起深水区水体 DO 浓度均一化.

2.3 沉积物有效态 Fe 和 P 的分布规律及相关性分析

天雹水库不同时期沉积物剖面 DGT 有效态 Fe 和 P 浓度分布如图 3 所示.

2.3.1 有效态铁浓度分布 2 个采样点沉积物有效态 Fe 浓度均在沉积物-水界面处突增, 其中 TB1 沉积物有效态 Fe 浓度显著高于 TB2, 表明 TB1 沉积物中铁的氧化还原反应更为强烈. Day1, TB1 和 TB2 处沉积物有效态 Fe 浓度范围分别为 5.29~18.72 和 4.67~15.53 mg/L, 较太湖、鄱阳湖和洞庭湖高出一个数量级^[5]. TB1

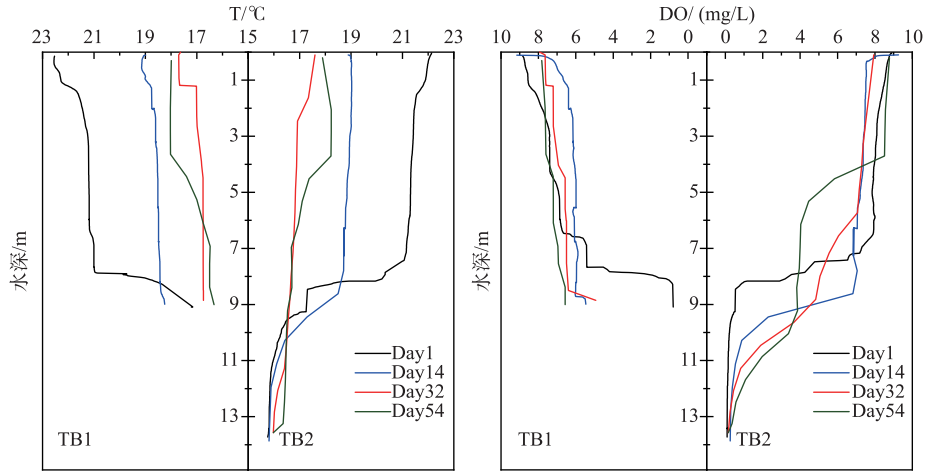


图2 天雷水库水体垂向水温和溶解氧浓度分布特征

Fig.2 Vertical distribution of water temperature and dissolved oxygen concentration in Tianbao Reservoir

处热分层结构失稳后,沉积物中有效态 Fe 浓度不断降低,平均浓度依次为 17.19 mg/L (Day14)、16.02 mg/L (Day32)和 9.13 mg/L (Day54);TB2 处热分层结构未被完全破坏,沉积物中有效态 Fe 浓度较为稳定,平均浓度依次为 11.51 mg/L (Day14)、12.37 mg/L (Day32)和 12.38 mg/L (Day54),这证实了深水区沉积物受到水动力扰动的影响较弱,未加剧沉积物中铁的释放^[28]。

铁是沉积物氧化还原体系的敏感元素,其浓度变化在一定程度上可以反映沉积物氧化还原环境的改变^[8],若以 Day1 有效态 Fe 在沉积物—水界面(0 mm)的浓度值作为氧化与还原的划分边界,那么 TB1 处氧化带的深度依次为 0、1.75、4.10 和 15.40 mm,显然受到水体对流扩散的影响逐渐下移变深,浅水区沉积物内部氧化环境不断强化,Fe²⁺被氧化后浓度持续下降,这与 TB1 沉积物有效态 Fe 浓度的变化规律一致;TB2 处氧化带的深度依次为 0、1.25、1.86 和 1.36 mm,表明沉积物还原环境相对稳定,受水动力扰动的影响不明显。

2.3.2 有效态磷浓度分布及与铁的相关关系 Day1, TB1 和 TB2 处沉积物剖面有效态 P 浓度波动显著,分别在 -15 mm 和 -25 mm 处达到第一个峰值,且两个采样点间隙水峰值浓度不一,分别为 0.072 mg/L 和 0.064 mg/L。TB1 处热分层结构失稳后,沉积物有效态 P 浓度不断下降,平均浓度依次为 0.057 mg/L (Day1)、0.047 mg/L (Day14)、0.036 mg/L (Day32)和 0.029 mg/L (Day54),而 TB2 处沉积物有效态 P 的平均浓度依次为 0.037、0.025、0.045 和 0.054 mg/L。

从垂向浓度变化上看, TB1 沉积物有效态 Fe 和 P 在分层期 (Day1) 呈现显著正相关 ($r=0.673, P<0.01$) (图 3),失稳初期 (Day14),沉积物有效态 Fe 和 P 的相关系数降低至 0.500 ($P<0.05$),说明水体垂向混合引发的扰动作用会影响沉积物中 Fe 和 P 的分布。当 TB1 处水体完全混合后 (Day32 和 Day54),沉积物有效态 Fe 和 P 的相关性不断增强,结合此时浅水区底层溶解氧浓度 ($DO>5.0$ mg/L) 可知,表层沉积物逐渐转变为氧化环境,Fe²⁺被氧化为 Fe³⁺并以难溶性的(过)氧化物形式存在,对孔隙水中 PO₄³⁻有着较强的吸附能力^[17],导致沉积物有效态 Fe 和 P 浓度同步下降。同时 TB1 处沉积物有效态 Fe 和 P 在有氧环境中 (Day32 和 Day54) 的相关性明显高于厌氧环境 (Day1),表明沉积物中 Fe³⁺对 P 的固定能力较强。Day1 和 Day32, TB2 处沉积物有效态 Fe 和 P 浓度之间相关性较弱,与有效态 Fe 浓度的平稳变化不同 (图 3),沉积物有效态 P 浓度波动更大,结合 TB2 处热分层的稳定性及沉积物的还原环境,推测稳定的 Fe 还原作用不再是影响沉积物中磷分布差异的主要因素,而是沉积物中微生物的分解作用显著影响磷的释放率,微生物能够通过细胞分解和在缺氧环境下释放出 PO₄³⁻,导致沉积物中有效态 P 浓度升高^[29]。事实上,孙清清等^[4]在贵州阿哈水库已发现沉积物中 Fe 和 P 相关性较差甚至呈反向变化,潘峰等^[17]在潮滩深层沉积物中也发现 Fe 和 P 的释放过程没有相关性,因此探明生物作用释磷的过程与机制很有意义。

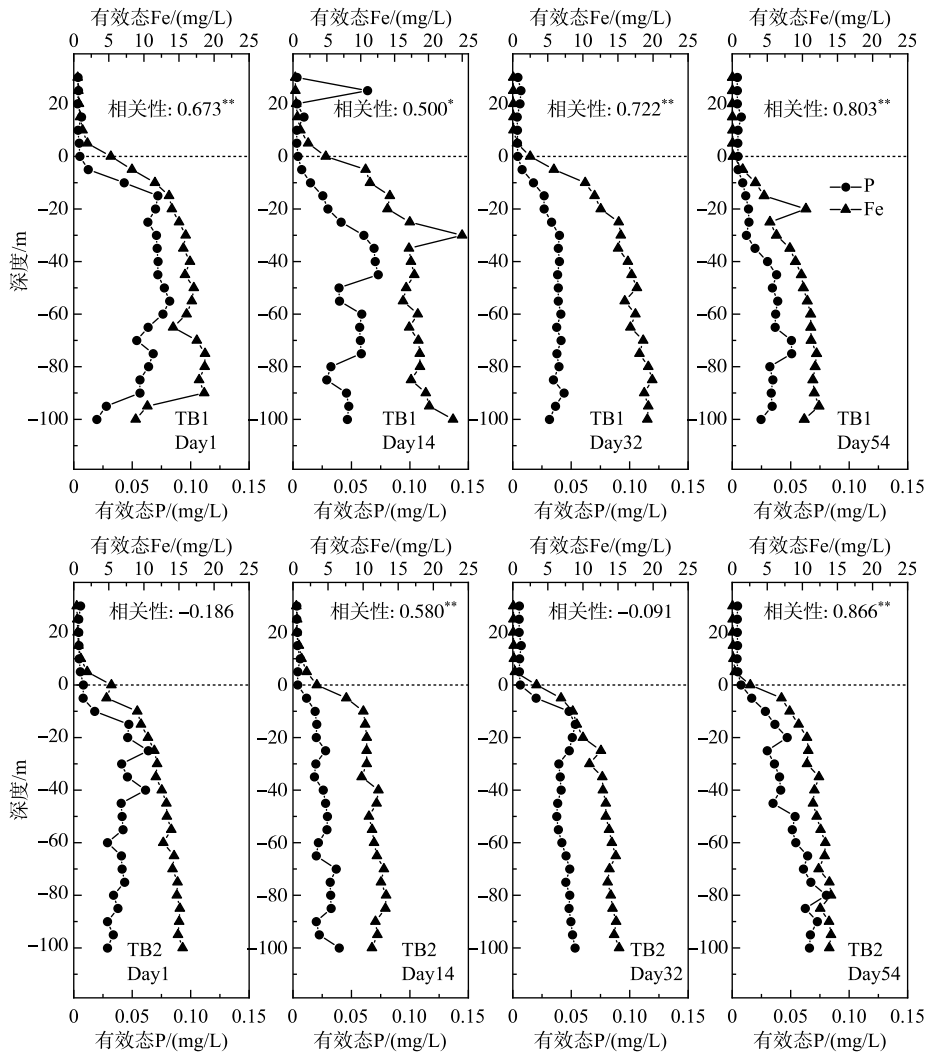


图3 沉积物剖面有效态 Fe 和 P 浓度分布及 Pearson 相关性分析
 (* 表示在 0.05 水平(双尾)相关性显著, ** 表示在 0.01 水平(双尾)相关性显著)

Fig.3 Vertical distributions and Pearson correlation analysis of labile Fe and P in sediment profiles

2.4 沉积物—水界面有效态 Fe 和 P 的交换通量

DGT 是一种高分辨率原位监测技术,能真实刻画沉积物—水界面溶解性物质的分布特征,有利于准确估算沉积物磷和铁的释放通量^[30-31]. 2 个采样点有效态 Fe 和 P 浓度随深度呈现明显的浓度梯度(图 3),通过 Fick 第一定律计算得到 2 个采样点沉积物—水界面处 Fe 和 P 的交换通量范围分别为 6.58~31.59 和 0.008~0.086 mg/(m²·d),结果为正值说明 Fe 和 P 均由沉积物向上覆水中释放(图 4),即天霁水库沉积物总体上表现为 Fe²⁺ 和 PO₄³⁻ 的“源”。

沉积物—水界面 DO 浓度水平是影响沉积物铁和磷释放的关键因子^[32],冬季气温骤降促使热分层结构失稳,打破区域水体溶解氧分布规律,引起水体环境敏感元素的迁移扩散模式发生变化^[33]. 分层期,天霁水库浅水区和深水区的分层明显,底层处于严重缺氧环境(DO<1 mg/L),沉积物中三价铁氧化物被还原为 Fe²⁺,与之结合的磷也溶解释放,在一定程度上提高了内源磷和铁的交换通量. 天霁水库沉积物有效态 Fe 的

交换通量[31.59和26.80 mg/(m²·d)]远高于太湖[0.93~8.55 mg/(m²·d)]^[16],将加剧沉积物内源物质释放对水质的二次污染.混合期,浅水区沉积物-水界面处Fe的交换通量表现为Day14[30.81 mg/(m²·d)]>Day32[27.39 mg/(m²·d)]>Day54[6.58 mg/(m²·d)],有效态P交换通量表现为Day32[0.028 mg/(m²·d)]>Day14[0.027 mg/(m²·d)]>Day54[0.008 mg/(m²·d)],证实了整个混合期天雹水库浅水区沉积物持续向上覆水中释放Fe和P,深水区沉积物有效态Fe的交换通量一直保持在较高水平,依次为23.59、13.69和23.10 mg/(m²·d),但深水区底层高浓度的Fe一直被滞留在温跃层以下,对冬季水体的影响程度较小.

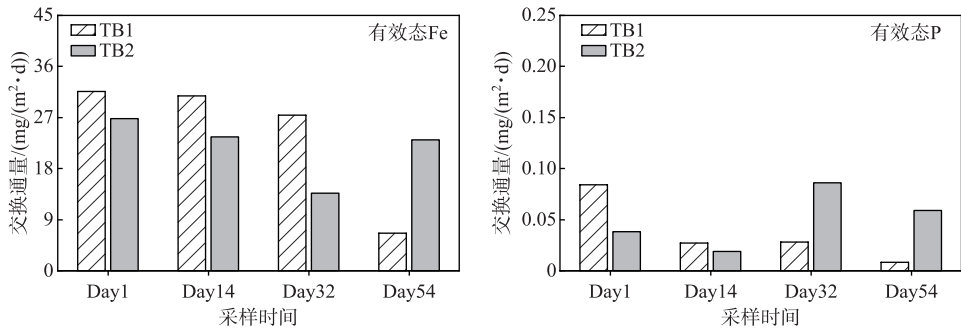


图4 沉积物-水界面处有效态Fe和P的交换通量

Fig.4 Changes of the labile Fe and P diffusion fluxes at sediment-water interface

值得注意的是,南方水库热分层时间长且温跃层位置较浅^[18],随着气温的上升,浅水区和深水区的水温分层和溶解氧分层现象愈加明显,除12月(泛黑期)外,浅水区底层都处于缺氧环境(图5),为沉积物Fe的还原反应提供了条件.南方地区冬季气温较高(7~15℃),接近深水区底层水温(图5),短期气温下降难以打破深水区稳定的热分层结构,导致深水区水体的混合速度慢和混合强度低,而浅水区热分层结构对气象因子扰动的响应速率快,导致区域热分层快速消亡,前人在贵州红枫湖也出现类似的规律^[34].热分层期,天雹水库浅水区有效态Fe和P浓度比深水区高(图3),分层消亡时间也早于深水区,浅水区水体垂向混合导致沉积物中高浓度的Fe²⁺和PO₄³⁻向上覆水中迁移,库区水质恶化的风险增大.然而现有关于我国南方或西南地区水库分层消亡期内源物质释放规律的研究,大多关注于深水区水体分层消亡对水质的影响,如林国恩等^[35]指出广东省流溪河分层主要发生在深水区,深水区水柱垂向混合的强度低,使得沉积物的内源污染负荷较湖泊低,王敬富等^[34]在贵州红枫湖热分层消亡期开展连续两年(2010-2011年)的原位监测,发现在

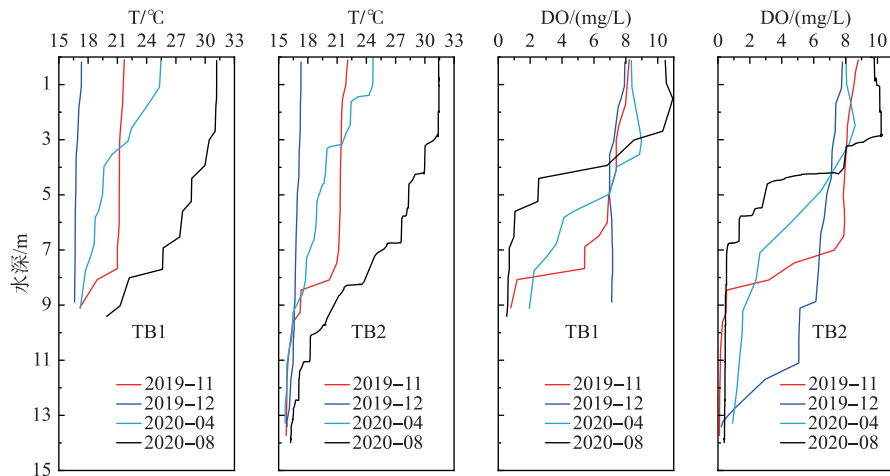


图5 天雹水库水温和溶解氧浓度的季节性变化

Fig.5 Seasonal changes of water temperature and dissolved oxygen concentration in Tianbao Reservoir

2011年深水区(水深>20 m)热分层未消失,而上层水体 DO 浓度变化显著且营养盐浓度明显高于2010年,这些说明了南方或西南地区水库深水区的“热分层”消亡相对滞后,区域沉积物的内源物质释放可能未对上覆水水质产生显著影响。

在第2次采样时期(Day14),天雹水库已经暴发“黑水”,其作为南宁市饮用水水源地,且整个采样期间降雨量少^[18],内源释放则是冬季水质恶化的重要物质来源,结合数据的分析结果可知,天雹水库浅水区沉积物一直持续向上覆水中释放 Fe 和 P,较深水区对“黑水”的贡献程度更大.我国南方地区水库众多且大多面临富营养化的问题,以广西为例,已建水库 4313 座,约占全国水库数量的 4.4%,且超过 54%的水库存在水质恶化问题,因此探明水库浅水区内源磷和铁的迁移机制及其对整个库区水质的影响至关重要。

3 结论

1)天雹水库沉积物有效态 Fe 和 P 浓度分别为 4.67~18.72 和 0.003~0.073 mg/L,其中有效态 Fe 浓度较太湖、鄱阳湖和洞庭湖高出一个数量级,且浅水区沉积物中有效态 Fe 浓度高于深水区沉积物。

2)热分层消亡期,天雹水库沉积物有效态 Fe 和 P 浓度的时空差异大,浅水区有效态 Fe 浓度呈 Day14>Day1>Day32>Day54 趋势,有效态 P 浓度呈现 Day1>Day14>Day32>Day54 趋势,而深水区有效态 Fe 和 P 浓度变幅较小甚至呈增长趋势,归因于浅水区热分层结构对气象因子扰动的响应速率快,水体垂向混合加剧了沉积物中 Fe 和 P 的释放。

3)天雹水库有效态 Fe 和 P 的交换通量分别为 6.58~31.59 和 0.008~0.086 mg/(m²·d),均自沉积物向上覆水中不断迁移,由于水库浅水区的热分层消亡时间早于深水区,浅水区内源 Fe²⁺ 和 PO₄³⁻ 的释放对冬季水质恶化的贡献较大,应关注水库浅水区沉积物内源释放对整个库区水质的影响。

4 参考文献

- [1] Zhu ZX, Yang J. The spatial distribution of reservoirs in Fujian Province: Higher density but lower storage in coastal than inland regions. *J Lake Sci*, 2018, **30**(2): 567-580. DOI: 10.18307/2018.0227. [朱珍香, 杨军. 福建水库空间分布特征: 沿海密度高水量少、内陆密度低水量多. 湖泊科学, 2018, **30**(2): 567-580.]
- [2] Wang S, Qian X, Han BP *et al.* Effects of local climate and hydrological conditions on the thermal regime of a reservoir at Tropic of Cancer, in Southern China. *Water Research*, 2012, **46**(8): 2591-2604. DOI: 10.1016/j.watres.2012.02.014.
- [3] Cao JX, Sun Q, Zhao DH *et al.* A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **385**: 121511. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121511.
- [4] Sun QQ, Chen JA, Wang JF *et al.* High-resolution distribution characteristics of phosphorous, iron and sulfur across the sediment-water interface of Aha reservoir. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2810-2818. [孙清清, 陈敬安, 王敬富等. 阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征. 环境科学, 2017, **38**(7): 2810-2818.]
- [5] Gong MD, Jin ZF, Wang Y *et al.* Coupling between iron and phosphorus in sediments of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River using diffusive gradients in thin films (DGT). *J Lake Sci*, 2017, **29**(5): 1103-1111. DOI: 10.18307/2017.0508. [龚梦丹, 金增锋, 王燕等. 长江中下游典型浅水湖泊沉积物水界面磷与铁的耦合关系. 湖泊科学, 2017, **29**(5): 1103-1111.]
- [6] Yuan ZR. Migration and transformation of phosphorus and heavy metal in sediments in drinking water reservoir[Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014. [周瑞媛. 水源水库底泥磷及重金属迁移转化规律研究[学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.]
- [7] Meng FD. Physical-chemical characteristics and form of phosphorus speciations in the sediments from lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River[Dissertation]. Beijing: Capital Normal University, 2005. [孟凡德. 长江中下游湖泊沉积物理化性质与磷及其形态的关系研究[学位论文]. 北京: 首都师范大学, 2005.]
- [8] Li L. Geochemical character and environmental significance of iron fractions in lakes sediments of west Inner Mongolia plateau[Dissertation]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2017. [李磊. 内蒙古高原湖泊铁的地球化学特征与环境意义[学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2017.]
- [9] Chai BB. Pollutants flux on the sediments multi-phase interface in drinking water reservoir and pollution controlling technology[Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012. [柴蓓蓓. 水源水库沉积物多相界

- 面污染物迁移转化与污染控制研究[学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.]
- [10] Lei P, Zhang H, Wang C *et al.* Migration and diffusion for pollutants across the sediment-water interface in lakes: A review. *J Lake Sci*, 2018, **30**(6): 1489-1508. DOI: 10.18307/2018.0602. [雷沛, 张洪, 王超等. 沉积物水界面污染物迁移扩散的研究进展. 湖泊科学, 2018, **30**(6): 1489-1508.]
- [11] Qin BQ, Zhou J, Elser JJ *et al.* Water depth underpins the relative roles and fates of nitrogen and phosphorus in lakes. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(6): 3191-3198. DOI: 10.1021/acs.est.9b05858.
- [12] Li H, Gao ZW, Qin ZX *et al.* Temporal and spatial characteristics of heat exchange at sediment-water interface in a small stratified reservoir. *Water Resources Protection*, 2019, **35**(1): 63-69. [李红, 高增文, 秦志新等. 分层小水库沉积物-水界面热交换时空变化特征. 水资源保护, 2019, **35**(1): 63-69.]
- [13] Han BP. Reservoir ecology and limnology in China: A retrospective comment. *J Lake Sci*, 2010, **22**(2): 151-160. DOI: 10.18307/2010.0201. [韩博平. 中国水库生态学研究的回顾与展望. 湖泊科学, 2010, **22**(2): 151-160.]
- [14] Liu GF, He J, Fan CX *et al.* Environment effects of algae-caused black spots: Impacts on Fe-Mn-S cycles in water-sediment interface. *Environmental Science*, 2010, **31**(11): 2652-2660. DOI: 10.13227/j.hjxx.2010.11.017. [刘国锋, 何俊, 范成新等. 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, 2010, **31**(11): 2652-2660.]
- [15] Liu GF, Shen QS, Zhang L *et al.* Environment effects of algae-caused black spots: Driving effects on the N, P changes in the water-sediment interface. *Environmental Science*, 2010, **31**(12): 2917-2924. DOI: 10.13227/j.hjxx.2010.12.015. [刘国锋, 申秋实, 张雷等. 藻源性黑水团环境效应: 对水-沉积物界面氮磷变化的驱动作用. 环境科学, 2010, **31**(12): 2917-2924.]
- [16] Han C, Ding SM, Yao L *et al.* Dynamics of phosphorus-iron-sulfur at the sediment-water interface influenced by algae blooms decomposition. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **300**: 329-337. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.009.
- [17] Pan F, Guo ZR, Liu HT *et al.* High-resolution distribution and biogeochemical behavior of phosphorus and iron at sediment-water interface of tidal flat. *Earth Science*, 2018, **43**(11): 4109-4119. [潘峰, 郭占荣, 刘花台等. 潮滩沉积物—水界面磷、铁的高分辨率分布特征及生物地球化学行为. 地球科学, 2018, **43**(11): 4109-4119.]
- [18] Li YP, Luo F, Guo JC *et al.* Mechanism of “black-water” occurrence in the reservoirs with *Eucalyptus* plantation, Southern China. *J Lake Sci*, 2018, **30**(1): 15-24. DOI: 10.18307/2018.0102. [李一平, 罗凡, 郭晋川等. 我国南方桉树(*Eucalyptus*)人工林区水库突发性泛黑形成机理初探. 湖泊科学, 2018, **30**(1): 15-24.]
- [19] Wang Y, Ding SM, Ren MY *et al.* Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 446-456. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.016.
- [20] Xu D, Chen YF, Ding SM *et al.* Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(18): 10477-10484. DOI: 10.1021/es401822x.
- [21] China Environmental Monitoring General Station ed. Modern analytical methods of soil elements. Beijing: China Environment Science Press, 1992. [中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.]
- [22] Wang X, Cheng B, Yang ZJ *et al.* Differences in diffusive fluxes of nutrients from sediment between the natural river areas and reservoirs in the Lancang River basin. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2126-2134. DOI: 10.13227/j.hjxx.201709054. [望雪, 程豹, 杨正健等. 澜沧江流域沉积物间隙水—上覆水营养盐特征与交换通量分析. 环境科学, 2018, **39**(5): 2126-2134.]
- [23] Li YH, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, **38**(5): 703-714. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90145-8.
- [24] Murray LG, Mudge SM, Newton A *et al.* The effect of benthic sediments on dissolved nutrient concentrations and fluxes. *Biogeochemistry*, 2006, **81**(2): 159-178. DOI: 10.1007/s10533-006-9034-6.
- [25] Jensen HS, 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**(1): 731-743. DOI: 10.1007/978-94-011-2783-7_66.
- [26] He JB. Vertical characteristics of water temperature, dissolved oxygen and Chlorophyll *a* in Qiandaohu Lake [Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014. [何剑波. 千岛湖水温、溶解氧及叶绿素 *a* 垂向特征研究[学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.]

- [27] Pierson DC, Weyhenmeyer GA. High resolution measurements of sediment resuspension above an accumulation bottom in a stratified lake. *Hydrobiologia*, 1994, **284**(1): 43-57. DOI: 10.1007/BF00005730.
- [28] Jiang X, Zhu L, Xu SG *et al.* Effects of seasonal stratification and suspended sediment behaviors on the mobilization of manganese and iron in a drinking water reservoir—A case of Biliuhe Reservoir, Liaoning Province. *J Lake Sci*, 2019, **31**(2): 375-385. DOI: 10.18307/2019.0207. [姜欣, 朱林, 许士国等. 水源水库季节性分层及悬浮物行为对铁锰迁移的影响——以辽宁省碧流河水库为例. 湖泊科学, 2019, **31**(2): 375-385.]
- [29] Sun QY. Geochemical characteristics of sulfur and its coupling mechanism with iron and phosphorus in estuary sediments [Dissertation]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2016. [孙启耀. 河口沉积物硫的地球化学特征及其与铁和磷的耦合机制初步研究[学位论文]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2016.]
- [30] Luo J, Chen J A, Wang JF *et al.* Estimation of the phosphorus flux from the sediment of Hongfeng Lake using the Zr-Oxide diffusive gradient in thin films (Zr-Oxide DGT) technique. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, **34**(5): 1014-1020. [罗婧, 陈敬安, 王敬富等. 利用薄膜扩散梯度技术估算红枫湖沉积物磷释放通量. 矿物岩石地球化学通报, 2015, **34**(5): 1014-1020.]
- [31] Norgbey E, Li YP, Ya Z *et al.* High resolution evidence of iron-phosphorus-sulfur mobility at hypoxic sediment water interface: An insight to phosphorus remobilization using DGT-induced fluxes in sediments model. *Science of the Total Environment*, 2020, **724**: 138204. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138204.
- [32] Huang TL, Zeng MZ, Qiu XP. Response of water quality of Zhoucun reservoir during the disappearance of seasonal thermal stratification. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(10): 5695-5702. DOI: 10.12030/j.cjee.201504216. [黄廷林, 曾明正, 邱晓鹏. 周村水库季节性热分层消亡期水质响应特性. 环境工程学报, 2016, **10**(10): 5695-5702.]
- [33] Sun X, Zhu GW, Da WY *et al.* Thermal stratification and its impacts on water quality in Shahe reservoir, Liyang, China. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2632-2640. DOI: 10.13227/j.hjkk.201710223. [孙祥, 朱广伟, 笪文怡等. 天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响. 环境科学, 2018, **39**(6): 2632-2640.]
- [34] Wang JF, Chen JA, Yang YQ *et al.* Physical and chemical characteristics of water in lake Hongfeng during the disappearance of seasonal stratification. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(8): 845-851. DOI: 10.13198/j.res.2012.08.4.wangjf.009. [王敬富, 陈敬安, 杨永琼等. 红枫湖季节性热分层消亡期水体的理化特征. 环境科学研究, 2012, **25**(8): 845-851.]
- [35] Lin GE, Wang T, Lin QQ *et al.* Spatial pattern and temporal dynamics of limnological variables in Liuxihe Reservoir, Guangdong. *J Lake Sci*, 2009, **21**(3): 387-394. DOI: 10.18307/2009.0312. [林国恩, 望甜, 林秋奇等. 广东流溪河水库湖沼学变量的时空动态特征. 湖泊科学, 2009, **21**(3): 387-394.]