

太湖底泥—水界面总溶解态磷的 Fick 扩散释放通量研究^{*}

刘环¹, 朱伟^{2**}, 侯豪¹, 谈正伟¹, 季浪¹

(1: 河海大学土木与交通学院, 南京 210098)

(2: 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 太湖蓝藻暴发与水体中总溶解态磷(TDP)密切相关, 而底泥是否向水中释放TDP是一个重要的科学问题。由于太湖底泥间隙水与上覆水的TDP之间存在3~5倍的浓度差, 因此会存在TDP的Fick扩散过程。针对Fick扩散计算仍然未能精确地考虑含有机磷时的扩散系数等问题, 本文在考虑有机磷的影响、孔隙率、温度等变化的条件下进行了监测和计算。基于全湖30个采样点的现场调查数据, 使用只有无机磷扩散系数20%左右的扩散系数计算太湖TDP年Fick扩散量约为127.8 t; 磷的Fick扩散量与上覆水磷浓度相同, 具有西北高、东南低的特点。敏感性分析表明: 相对于温度变化, 有机磷的占比和孔隙率的取值对于Fick扩散量的计算值有更大的影响。

关键词: 磷平衡; 底泥释放; Fick 扩散; 有机磷扩散系数; 底泥孔隙率; 温度影响; 太湖

Fick diffusion release flux study of dissolved total phosphorus at the sediment–water interface of Lake Taihu^{*}

Liu Huan¹, Zhu Wei^{2**}, Hou Hao¹, Tan Zhengwei¹ & Ji Lang¹

(1: College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(2: College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

Abstract: Algal blooms in Lake Taihu are intricately linked to total dissolved phosphorus (TDP), and the critical question of whether sediment releases TDP into the water column demands attention. Given the 3–5 times concentration disparity between TDP in the sediment and the overlying water of Lake Taihu, Fick diffusion emerges as a recurrent TDP release process. Notably, the calculation of Fick release has hitherto struggled to precisely account for the diffusion coefficient when organic phosphorus is present. This paper addressed this limitation by conducting monitoring and calculations, considering the influence of organic phosphorus, porosity, temperature, and other variables. Based on field investigation data from 30 sampling sites across the entire lake, the annual Fick diffusion of TDP in Lake Taihu was estimated, and it was approximately 127.8 tons per year. This calculation employed a diffusion coefficient only about 20% of that for inorganic phosphorus. The Fick release of phosphorus exhibited spatial characteristics, mirroring the phosphorus concentration in the overlaying water, with higher concentrations in the northwest and lower concentrations in the southeast. Sensitivity analysis underscored the greater impact of organic phosphorus percentage and porosity values on the calculated Fick diffusion compared to temperature changes.

Keywords: Phosphorus balance; sediment release; Fick diffusion; organophosphorus diffusion coefficient; sediment porosity; temperature effect; Lake Taihu

太湖底泥的“源”、“汇”区分及其定量分析涉及到在污染控制中如何对待底泥的问题。当底泥作为“源”时, 会向水体中释放养分, 促进蓝藻水华的形成。在富营养化湖泊中, 浮游植物的生长常常受到磷限制, 而溶解态无机磷(DIP)被认为是浮游植物可直接利用的形态^[1]。但是仅测定水体中DIP的浓度很难反映DIP与水华形成之间的关系, 必须结合DIP和其他形态的磷(如溶解态有机磷和颗粒态磷)在底泥和上覆

* 2023-10-24 收稿; 2024-03-18 收修改稿。

国家重点研发计划项目(2022YFC3202705)资助。

** 通信作者; E-mail: zhuweiteam.hhu@gmail.com。

水之间的迁移转化关系^[2],即太湖整体的磷循环,才能更好地理解太湖蓝藻的形成和底泥的污染治理。

太湖每年入湖磷通量达到 2000 t 左右,出湖磷通量在 800 t 左右^[3]。湖内水中磷浓度受到入湖外源磷和底泥内源磷的共同影响,在外源磷负荷较大的背景下,底泥内源磷的行为是一个值得关注的科学问题。底泥内源磷释放一般认为由 4 个过程构成^[4],①底泥间隙水与上覆水磷的浓度差产生的 Fick 扩散;②化学释放(氧化还原、吸附/解析、离子交换);③生物作用;④再悬浮产生都会造成磷的释放。而②~④ 的 3 种释放过程极易受到底泥—水界面上溶解氧、pH、生物活动、水动力扰动等环境因素的影响,在不同湖区、不同季节都会出现复杂变化^[5]。在底泥—水界面之间由间隙水和上覆水之间浓度差驱动的 Fick 扩散(释放),则在一定时间尺度下呈相对稳定状态,具有常发的条件。定量认知底泥磷的 Fick 扩散量,对于理解太湖整体磷平衡具有重要意义。

Fick 扩散是液体中微小粒子的随机运动(布朗运动)引起的,是不依靠宏观混合作用的传质现象,具体表现为溶质从高浓度区域转移到低浓度区域。Fick^[6]首次建立了用于描述这种随机运动的扩散方程,并用实验结果验证了其假设形式,提出了扩散通量的计算公式——Fick 第一定律。Fick 第二定律是在 Fick 第一定律的基础上结合质量守恒方程推导出来的,可进一步预测扩散导致浓度随时间的变化。Fick 定律存在一个至关重要的参数——扩散系数。扩散系数与微小粒子(离子或分子)及扩散介质的性质有关,关于扩散系数的确定一些研究人员基于布朗运动理论开发出多种模型^[7],以预测溶质在无限稀释溶液中的分子扩散系数。Einstein^[8] 和 Robinson 等^[9]曾分别研究提出不带电粒子和带电离子的分子扩散系数的计算表达式。但由于底泥中间孔隙水受孔隙结构的限制,不能使用无限稀释溶液中溶质的分子扩散系数,因此 Berner^[10]根据底泥孔隙的弯曲度对无限稀释溶液中的扩散系数进行了修正,提出了沉积物中扩散系数的计算公式。但由于孔隙弯曲度很难直接测定,因此 Ullman 等^[11]根据一维扩散模型建立了底泥扩散系数与孔隙率之间的关系,扩散系数这一简化计算公式成为至今为止广泛使用的方法^[12-13]。另一个问题是在研究底泥 Fick 扩散释放量时,大多数研究使用溶解态无机磷(DIP)的扩散系数。但是不仅 DIP 会发生扩散,溶解态有机磷(DOP)也会发生扩散。太湖底泥中的总溶解态磷(TDP)中存在较多 DOP,DOP 占比高达 50% 以上^[14];DOP 可以被碱性磷酸酶转化为磷酸盐进而被藻类利用,因此 DOP 对于藻类生长具有潜在的生态价值^[2]。根据 Lead 等的研究^[15],DOP 由于分子量较大,其分子扩散系数要远小于无机磷^[16-17],使用 DIP 的分子扩散系数存在放大 Fick 扩散释放量的问题。目前在研究沉积物—水界面间隙水的 Fick 扩散计算时,很少考虑 DOP 的扩散过程,因此研究考虑 DOP 的 Fick 扩散系数的计算对其他湖泊开展底泥磷扩散研究具有重要参考意义。

除了扩散系数、孔隙率以外,实际的计算还要考虑上覆水和间隙水中浓度梯度的确定。Fick 公式中的浓度梯度,一般通过两点法和指数函数法进行确定。两点法是指表层底泥间隙水和上覆水浓度差考虑取样厚度进行确定^[18],沉积物—水界面上的浓度梯度决定了 Fick 的扩散通量梯度。考虑到采样的实际操作性,无限接近于沉积物—水界面的浓度梯度难以获得;而薄层采样能更加实际地反映界面上的梯度差异,一些研究采用薄层采样,目前已能得到距离界面 5 mm 左右的浓度^[19]。指数函数法是实测底泥界面以下的 TDP 浓度分布,然后利用指数函数拟合求得界面处的浓度梯度^[20]。如果间隙水中的扩散服从一级反应动力学,则其浓度对深度的变化应服从指数分布规律^[21]。根据现有太湖底泥—水界面的浓度梯度研究,发现不同湖区存在较大的空间差异,大概在 0.04~0.83 mg/(L·cm) 之间^[22],因此准确获取太湖底泥—水界面上的浓度差值必须要使用多湖区布点、尽可能薄层采样的方法。

从太湖的总体磷输入、输出情况估算湖泊内滞留了 1200 t 的总磷^[23],除了一部分为蓝藻、水草、鱼类等水生生物利用转化外,剩余部分可能进入了底泥。也就是说从太湖全年的磷平衡而言,太湖目前总体处于水中磷向底泥中转化的“磷汇”阶段。在这个阶段,是否仍然在局部空间、局部时间或者单一过程存在底泥中磷向水中释放的现象?也就是“净源”的问题。“净源”的存在说明实际水中向底泥转化的总磷量,这进一步说明了“净汇”可能还要大于之前磷平衡计算出来的“磷汇”数量。一方面明确太湖的“净源”“净汇”对于理解太湖整体的磷循环具有重要的理论意义,另一方面“净源”发生条件和数量确定,对于底泥的治理可以提供方向性的参考。Fick 扩散是只要上覆水和底泥间隙水之间存在浓度差就会发生的过程,在太湖整个湖区这个浓度差普遍在 5 倍左右^[24],也就是说 Fick 扩散是稳定存在的,而 Fick 扩散释放量是太湖底泥“净

源”的一部分。这个数量的确定对于理解太湖磷循环和底泥治理具有重要价值。

本文实施了太湖全湖 30 个点位上覆水和底泥间隙水各种磷浓度的调查实测, 在精确考虑浓度梯度、扩散系数以及孔隙率的前提下, 充分考虑季节性温度差异和太湖底泥空间差异, 对太湖全湖的年 Fick 扩散释放量进行计算, 确定了“净源”的数量, 为理解太湖整体磷平衡提供参考。

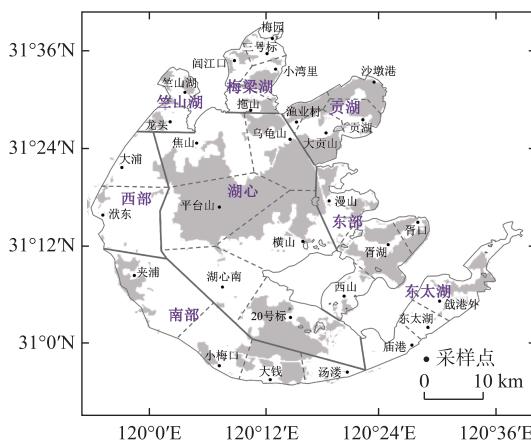


图 1 湖区划分与采样点位置以及粉质硬黏土分布

Fig.1 Location of sampling sites and distribution of silty hard clay



图 2 Rhizon 抽取间隙水

Fig.2 Rhizon extracts pore water

1 样品与方法

1.1 采样点及采样方法

为确定合适的间隙水垂向取样位置, 2019 年 6—10 月每月先在贡湖开展底泥垂向分层调查, 用 $\varphi 60\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ 有机玻璃柱状采样器采集底泥柱芯, 并用 Rhizon 土壤间隙水取样器以 1 cm 为间隔抽取间隙水 2~3 mL, 取 1 mL 间隙水用去离子水稀释到 5 mL 进行监测换算, 确定沉积物间隙水中 TDP 的浓度分布。经过多次实测 TDP 的浓度分布发现, 表层 0~5 cm 间隙水 TDP 浓度未出现峰值, 因此确定全湖间隙水垂向取样位置为 2.5 cm, 于 2020 年 10 月 14—18 日对全太湖的底泥进行调查, 共布设 30 个采样点, 如图 1 所示。用有机玻璃柱状采样器采取原状底泥, 用 Rhizon 间隙水取样器抽取每层的间隙水, 型号为 Rhizon SMS 19.60.01F, 如图 2 所示。在各点开展软性沉积物柱状样采集时, 同步进行上覆水的采集, 在距离水面 2 m 左右, 靠近但不接触沉积物—水界面, 用 5 L 的采水器取上覆水, 用作水质分析。以往研究^[25-26]表明, 太湖的粉质硬黏土(俗称硬底板)一般不向水中释放污染物, 本研究室内实验也确认了这种底泥不向水中释放磷, 因此计算时去除了硬底板的面积, 即图 1 中灰色范围的面积, 约占全湖面积的 32%^[27-28]。

1.2 样品分析

本研究采用过硫酸钾—钼酸盐分光光度法测定上覆水和间隙水中总溶解态磷(TDP)浓度, 采用钼酸盐分光光度法测定溶解态无机磷(DIP)浓度, 溶解态有机磷(DOP)浓度为总溶解态磷与磷酸盐浓度之差^[29]。孔隙率用金属环刀法实测, 根据密度以及颗粒的比重(2.7)进行计算。

1.3 考虑有机磷扩散系数的底泥—水界面的 Fick 扩散通量计算方法

1.3.1 Fick 扩散通量计算公式 底泥—水界面 Fick 扩散通量计算采用 Fick 第一扩散定律进行计算:

$$J = \varphi D_s dC/dz \quad (1)$$

式中, J 为底泥—水界面 Fick 扩散通量 ($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); φ 为底泥样品的孔隙率; D_s 为 TDP 的沉积物扩散系数 (cm^2/s); dC/dz 为底泥—水界面的浓度梯度 ($\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{cm})$)。 D_s 受到水温、孔隙率等因素影响, 其 25 °C 下取值范围为 $(1.32 \sim 2.67) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

1.3.2 综合扩散系数的确定 由于 TDP 在沉积物中的扩散路径是曲折的, 沉积物扩散系数(D_s)需要将 TDP 的综合分子扩散系数(D_c)根据孔隙率(φ)进行折减^[11]计算。TDP 由颗粒大小不同的 DIP 和 DOP 组成, 两者的扩散系数差别较大, Klump 等^[30]通过公式推导发现可以通过特定物质在 TDP 中的占比来计算 TDP 的

综合扩散系数(D_e)，其计算公式为：

$$D_e = (1 - \lambda) D_i + \lambda D_m \quad (2)$$

式中， D_e 为 TDP 的综合分子扩散系数(cm^2/s)，25 °C 下的取值范围为 $(2.45\sim4.25)\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ ； D_i 为 DIP 的分子扩散系数(cm^2/s)， D_m 为 DOP 的分子扩散系数(cm^2/s)， λ 为间隙水 DOP 在 TDP 中的占比。

1.3.3 分子扩散系数的确定 分子扩散系数是微粒(离子或分子)扩散能力的表征，一般来说，颗粒半径越大，其扩散系数越小。TDP 中各种微小粒子的分子扩散均遵循 Stokes-Einstein 原理，其分子扩散系数与分子半径呈反比：

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad (3)$$

式中， k 为波尔兹曼常数($1.38\times10^{-23}\text{ J/K}$)， T 为绝对温度(K)， μ 为粘滞系数(10^{-3} Ns/m^2)， r 为粒子半径(nm)。

DIP 的粒子半径为 0.23 nm^[31]，根据式(3)计算出 25 °C 下 DIP 的分子扩散系数(D_i)为 $1.06\times10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。DOP 的粒子半径 r 难以直接测量，可以根据有机磷的分子量参照 Cornel 等的方法^[32]，用公式(4)进行估计：

$$r = \left(\frac{3 M_w}{4\pi\rho N} \right)^{1/3} \quad (4)$$

式中， M_w 为有机磷的分子量(Da)； ρ 为密度，取 1.4 g/cm^3 ； N 为阿伏伽德罗常数(6.023×10^{23} 个/mol)。

太湖的 M_w 参考 Zhaokui Ni 等^[33] 使用³¹P MNR 光谱和分子量超滤法对湖泊底泥的测量数据，太湖底泥溶解态 M_w 约为 4514 Da，其粒子半径约为 1 nm，依次，可计算出 DOP 在 25 °C 下的分子扩散系数(D_m)为 $2.25\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ ，这个值只有 DIP 分子扩散系数的 21% 左右。

粒子分子扩散系数与粒子半径相关，一般粒径越小，扩散系数越大。太湖底泥 DOP 的平均分子半径约为 1 nm，DIP 的粒子半径约为 0.23 nm，两者粒径大小均能发生 Fick 扩散现象，但扩散系数不同，因此基于两者在 TDP 中的占比计算 TDP 的综合扩散系数(D_e)。

温度会对扩散系数产生较大影响，对于那些只知道 298 K 下扩散系数的物质，可以通过 Stokes-Einstein 公式对不同温度下的扩散系数进行修正：

$$\left(\frac{D_0\mu}{T} \right)_T = \left(\frac{D_0\mu}{T} \right)_{298\text{ K}} \quad (5)$$

太湖水温变化使得 DIP 的分子扩散系数变化范围为 $(5.99\sim11.88)\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ ，DOP 的分子扩散系数变化范围为 $(1.26\sim2.50)\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。

1.3.4 浓度梯度的确定 根据上覆水 TDP 浓度和使用 Rhizon 法抽取底泥 2.5 cm 处的 TDP 浓度考虑厚度($dz=2.5\text{ cm}$)进行计算。

2 结果

2.1 界面 TDP 浓度以及空间差异

为确定合适的间隙水垂向取样点，提前对贡湖间隙水中 TDP 进行为期 5 个月的监测，间隙水的垂向剖面图如图 3 所示。表层 0~5 cm 间隙水中 TDP 均表现出向底泥—水界面逐渐降低的趋势，说明在底泥—水界面以下 5 cm 的间隙水中存在明显的 TDP 浓度梯度，且未出现明显峰值，因此在沉积物—水界面以下 0~5 cm 范围内取间隙水计算浓度梯度是可行的。之后在全湖间隙水 TDP 调查中，取距离底泥—水界面 2.5 cm 处间隙水 TDP 浓度与上覆水浓度差计算浓度梯度($dz=2.5\text{ cm}$)。

根据 2020 年 10 月对太湖进行全湖调查的数据，太湖上覆水的 TDP 浓度在 $0.001\sim0.13\text{ mg/L}$ 之间，平均值为 0.038 mg/L ；其中梅梁湖、竺山湖和贡湖的上覆水 TDP 浓度最高，平均值分别为 0.072 、 0.069 和 0.068 mg/L (图 4a)。太湖东部沿岸、南部沿岸和东太湖上覆水的 TDP 浓度最低，平均值分别为 0.008 、 0.006 和 0.002 mg/L 。表层沉积物间隙水中 TDP 浓度在 $0.06\sim1.85\text{ mg/L}$ 之间，平均值为 0.58 mg/L ；其中西部沿岸、竺山湖和贡湖 TDP 浓度最高，平均值分别为 1.46 、 1.26 和 0.95 mg/L (图 4b)。上覆水和间隙水中 TDP 浓度均存在西北高、东南低的空间特征。

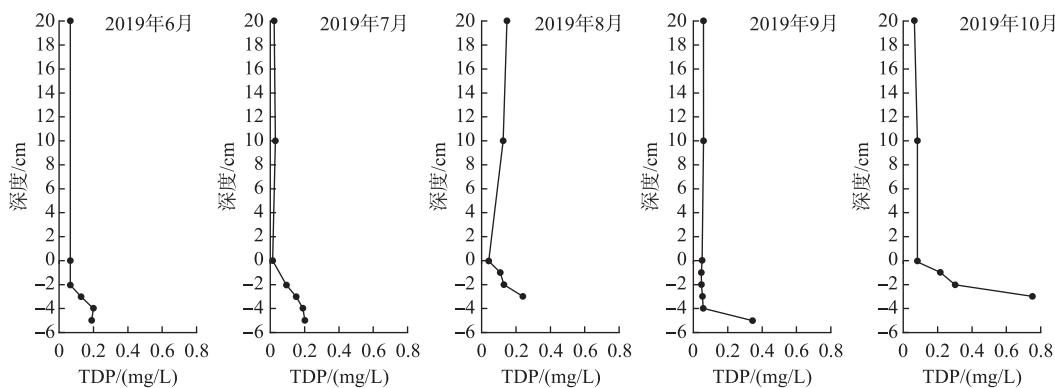


图 3 贡湖 2019 年 6—10 月上覆水和间隙水中 TDP 浓度的垂向剖面图

Fig.3 TDP vertical profile of overlying water and interstitial water in Gonghu from June to October, 2019

dC 采用距沉积物—水界面 2.5 cm 处间隙水与上覆水之间的浓度差来计算 ($dz=2.5\text{ cm}$) , 上覆水和间隙水 TDP 的浓度梯度在 0.02~0.71 mg/(L·cm) 之间, 其中西部沿岸、竺山湖和贡湖的浓度梯度最高, 平均值分别为 0.57、0.48 和 0.35 mg/(L·cm) (图 4c)。太湖南部沿岸、东太湖和东部沿岸的 TDP 浓度梯度最低, 平均值分别为 0.16、0.08 和 0.05 mg/(L·cm) , 太湖 TDP 浓度梯度的分布存在较大的空间差异。

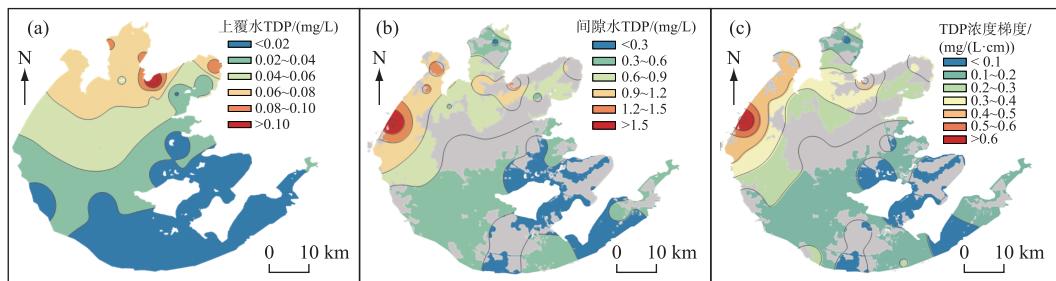


图 4 太湖上覆水(a)和距界面 2.5 cm 处间隙水(b)中 TDP 浓度以及浓度梯度(c)

Fig.4 TDP concentration in overlying water (a) and pore water at the depth of 2.5 cm (b) and concentration gradient (c) in Lake Taihu

2.2 太湖底泥—水界面有机磷占比 (DOP/TDP)

太湖生态系统磷循环的过程中, 有机磷是重要且不可忽略的组成部分。本研究中 DOP 浓度是指 TDP 浓度减去 DIP 浓度。太湖上覆水 DOP 浓度在 0.001~0.097 mg/L 之间, 平均值为 0.026 mg/L; 间隙水的 DOP 浓度在 0.052~1.429 mg/L 之间, 平均值为 0.502 mg/L(图 5)。太湖上覆水 DOP 占比 (DOP/TDP) 在 20.8%~98.6% 之间, 平均值为 66.8%; 间隙水中 DOP 占比在 76.1%~97.7% 之间, 平均值为 88.8%, 这与前人的研究一致^[14,34-36]。

2.3 太湖水温及底泥孔隙率

DIP 和 DOP 在纯水中的分子扩散系数会随着水温的变化而变化。太湖 2021 年逐月平均水温和逐月 DIP 和 DOP 分子扩散系数如图 6 所示。2021 年 1 月太湖月均水温最低, 为 5.84 °C, 8 月月均水温最高, 为 29.73 °C。

底泥作为一种多孔介质, 是由黏土矿物、石英、长石等沉积、堆积形成的颗粒—间隙水的两相物质, 在底泥—水界面上出现的是颗粒—水的斑点式结构。实际上由于浓度差产生的扩散现象只在间隙与上覆水的接触点发生。而底泥大多数孔径微小(微米级), 这种接触点上的扩散传递难以精确测定或计算。按照 Ullman 等^[11]的方法, 将这个界面简化成孔隙和颗粒的面积, 用孔隙率(φ) 来折减扩散发生的面积, 因此, 底泥的孔

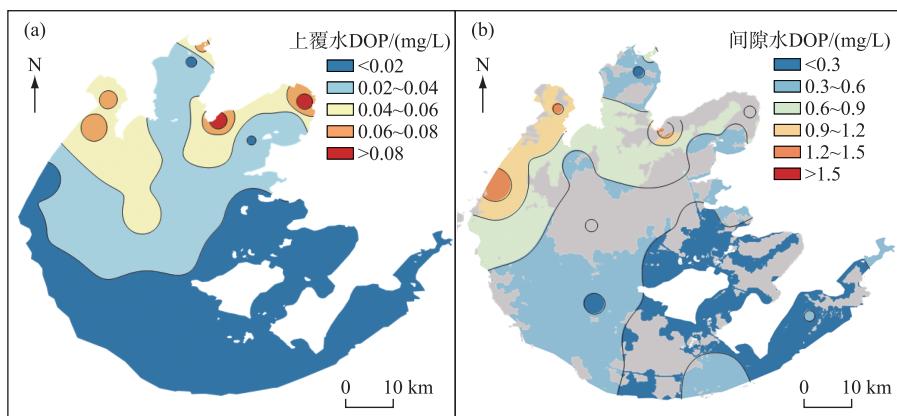


图 5 太湖上覆水 DOP 浓度(a)和距界面 2.5 cm 处间隙水 DOP 浓度(b)

Fig.5 DOP concentration of overlying water (a) and DOP concentration of pore water at the depth of 2.5 cm (b) in Lake Taihu

隙率对 Fick 扩散释放量的计算值也会有较大的影响。为了保证计算值的精度,本研究对太湖 30 个点表层底泥采取原状样进行实测,底泥的孔隙率及密度的实测结果如图 7 所示。太湖表层底泥的孔隙率大多数在 75% 左右,竺山湖以及西部沿岸地区存在的疏松底泥的孔隙率可达 80% 以上,湖心区、南部沿岸和西部沿岸的孔隙率相对较低,平均值分别为 70% 左右。按照此孔隙率计算,太湖湖底 70%~80% (扣除硬底板部分) 的面积与上覆水存在 Fick 扩散。太湖表层沉积物的湿密度在 1.22~1.69 g/cm³ 之间,全太湖表层沉积物的湿密度在 1.4 g/cm³ 左右,其中,竺山湖、西部沿岸、东部沿岸部分区域湿密度略大于 1.2 g/cm³。

2.4 底泥—水界面 TDP 的 Fick 扩散量

2.4.1 Fick 扩散通量 各季节代表月份 TDP 的 Fick 扩散通量如图 8 所示,在温度最低的冬季(1月),全湖的 Fick 扩散通量都不高,在 0.01~0.56 mg/(m²·d) 之间;随着温度升高到 29.73 °C(8 月),其 Fick 扩散通量在 0.02~1.11 mg/(m²·d) 之间,冬、春季节的 Fick 扩散速率低于夏、秋季节。空间上,Fick 扩散通量整体而言是西北高、东南低,其中竺山湖、西部沿岸 8 月 Fick 扩散通量最高,分别为 0.74、1.01 mg/(m²·d);东部沿岸、南部沿岸和东太湖全年的 Fick 扩散通量均小于 0.25 mg/(m²·d)。

2.4.2 沉积物—水界面 TDP 的 Fick 扩散量 本次计算的太湖全年 TDP 的 Fick 扩散量约为 127.8 t(图 9),其中竺山湖和西部沿岸年扩散量较大,占全湖总扩散量的 48.8%。2021 年太湖逐月的扩散量在 7.04~13.97 t 之间,当水温由 1 月的 5.8 °C 升高到 8 月的 29.7 °C 时,间隙水中 TDP 的 Fick 扩散量增加了约 2 倍(图 10),主要是温度对扩散量产生了显著的影响,其中春季(3—5 月)、夏季(6—8 月)、秋季(9—11 月)和冬季(12、1、2 月)的扩散量分别占全年扩散量的 28.4%、37.0%、30.9% 和 20.6%。

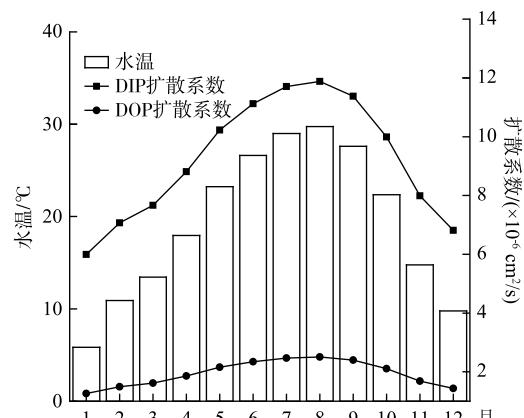


图 6 季节性水温变化对 DIP 和 DOP 扩散系数的影响

Fig.6 Effects of seasonal water temperature changes on diffusion coefficient of DIP and DOP

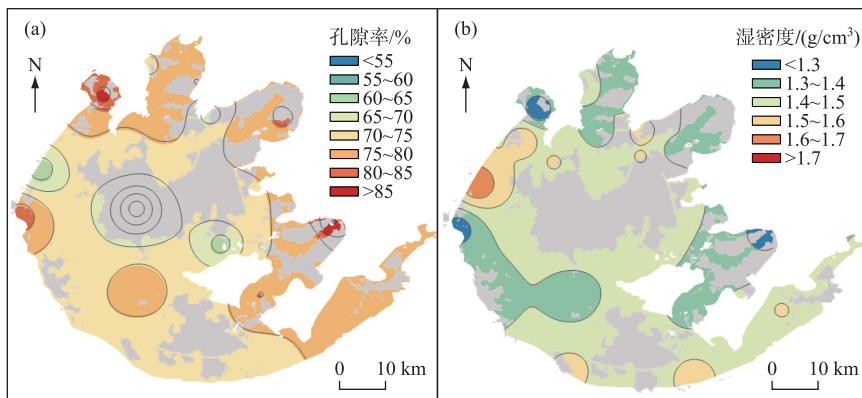


图 7 太湖表层沉积物孔隙率(a)及湿密度(b)

Fig.7 Surface sediment porosity (a) and wet density (b) in Lake Taihu

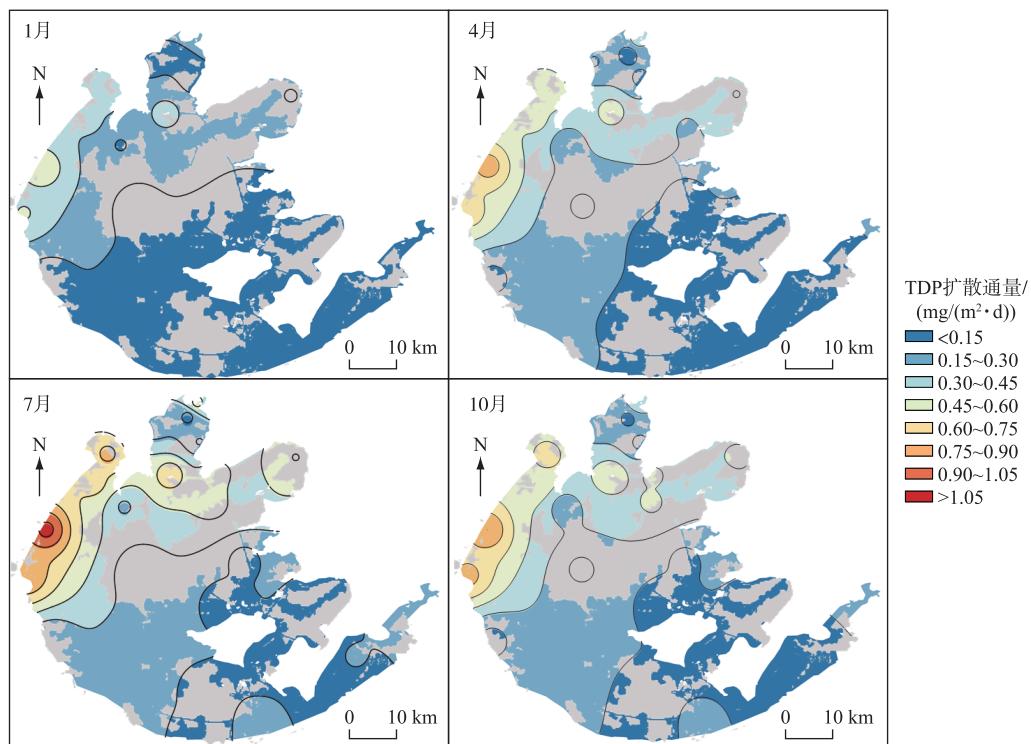


图 8 太湖底泥—水界面的 Fick 扩散通量

Fig.8 Fick diffusion flux at sediment–water interface in Lake Taihu

3 讨论

3.1 气候变暖对 TDP 的 Fick 扩散量的影响

1960—2021 年水温数据均来自太湖水文年鉴, 年均水温如图 11 所示。1960—1989 年, 太湖的年平均水温在 16.4~18.1 ℃波动, 1960s、1970s 和 1980s 的 10 年平均水温分别为 17.1、17.3 和 17.1℃, 差距不大; 但是

近 10 年(2011—2021)来,年均水温增加了 2.1 ℃。以 2021 年的基础数据为基准,分别以 1980 年(历史值)、2060 年(预测值)的水温计算太湖的 Fick 扩散量,结果如表 1 所示。2021 年的年均水温相比于 1980 年增加了 2.7 ℃,2021 年的扩散量相比于 1980 年增加了 7.6%。2060 年太湖年均水温较 2021 年再增加 2 ℃,太湖全湖的纯扩散量相较于 2021 年将会增加 6.69 t,增加 5.2%。

3.2 Fick 扩散量计算的参数敏感性分析

Fick 扩散量会受到扩散系数、浓度梯度、孔隙率的直接影响,而扩散系数又会由 DOP 占比、温度的变化而出现差异。在计算时是否考虑这些参数的变化以及取值的差异都对计算结果产生影响,因此进行了各参数对结果的敏感性分析,参数取值(变化)范围如表 2 所示。温度在 2021 年温度的基础上增减 2 ℃;有机磷占比分为不考虑有机磷($\lambda = 0$)和有机磷占比最大($\lambda = 100\%$)两种情况;孔隙率和浓度梯度是在原有测量值的基础上增减 10%^[28,37-38]和 40%^[17,22,24,37,39]。敏感系数是将年扩散量的变化率除以模型参数的变化率,计算如公式(6),可反映参数对结果的影响程度。

$$S = \left| \frac{\Delta A / A}{\Delta f / f} \right| \quad (6)$$

式中, S 为敏感系数, ΔA 为年扩散量的变化量, A 为 2021 年的年扩散量, Δf 为模型参数的变化量, f 为模型参数的取值。

在参数敏感性分析中(表 2),孔隙率、有机磷占比和浓度梯度是 Fick 扩散量的敏感参数,尤其是有机磷占比对结果有强烈的影响。采用无机磷扩散系数计算的年 Fick 扩散量可高达 384.74 t,是考虑有机磷占比时的 3 倍。底泥孔隙率整体增加 10% 时,太湖的年扩散量会增加 30% 左右;浓度梯度增加 40% 时,其年扩散量也会等比例增加。

本研究采用 Rhizon 法抽取间隙水,Rhizon 膜的孔径为 0.6 μm,因此 Rhizon 抽取的间隙水浓度可能比实际 TDP 浓度(粒径小于 0.45 μm 的磷浓度值)高 20%~40% 左右。如果实际 TDP 浓度比 Rhizon 抽取的间隙水磷浓度低 20%~40% 左右,其 Fick 扩散通量会等比例降低 20%~40%,全湖全年的 Fick 释放量大约为 76.69~102.24 t。

4 结论

1) 太湖上覆水 TDP 浓度西北高、东南低,底泥间隙水中 TDP 浓度也出现相似规律,而间隙水 TDP

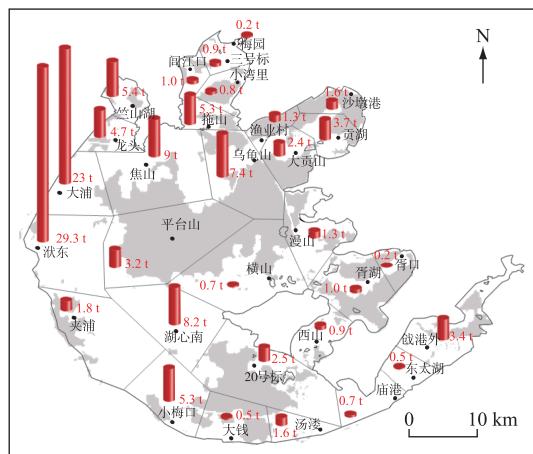


图 9 太湖底泥—水界面的 Fick 扩散通量

Fig.9 Fick diffusion flux at sediment-water interface in Lake Taihu

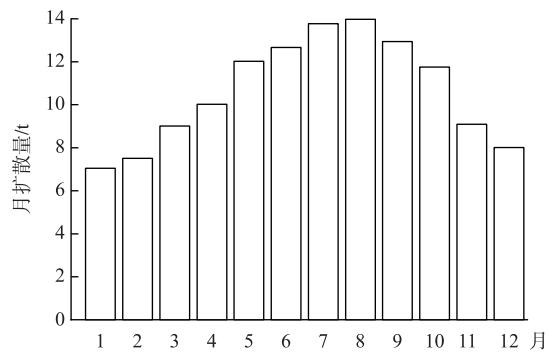


图 10 全湖逐月的 TDP-Fick 扩散量

Fig.10 Monthly TDP-Fick diffusion in total lake

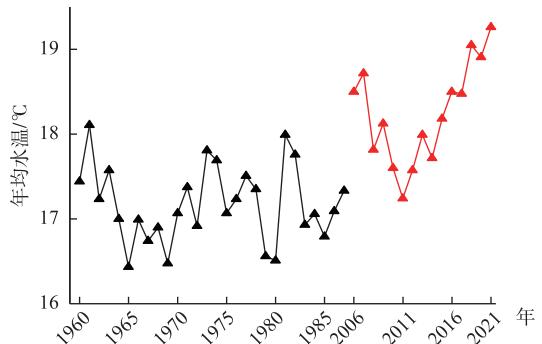


图 11 1960—2021 年太湖年均水温
(1990—2005 年、2020 年数据缺失)

Fig.11 Annual water temperature in Lake Taihu from 1960 to 2021
(Data missing from 1990 to 2005 and 2020)

表 1 气候变暖对 Fick 扩散通量的影响
Tab.1 Effect of global warming on Fick diffusion flux

时间	2021 年		1980 年		2060 年	
	水温/℃	扩散量/t	水温/℃	扩散量/t	水温/℃	扩散量/t
1月	5.8	7.05	5.4	6.95	7.8	7.52
2月	10.9	7.51	4.6	6.11	12.9	8.00
3月	13.4	9.01	8.7	7.74	15.4	9.60
4月	17.9	10.02	15.0	9.16	19.9	10.63
5月	23.2	12.02	20.5	11.16	25.2	12.65
6月	26.6	12.66	25.3	12.27	28.6	13.23
7月	29.0	13.77	28.8	13.72	31.0	14.30
8月	29.7	13.97	26.1	12.92	31.7	14.48
9月	27.6	12.94	23.7	11.79	29.6	13.49
10月	22.3	11.75	19.1	10.72	24.3	12.38
11月	14.8	9.09	14.8	9.10	16.8	9.67
12月	9.8	8.01	6.3	7.16	11.8	8.55
年释放量	—	127.82	—	118.80	—	134.51

表 2 参数敏感性分析
Tab.2 Parameter sensitivity analysis

参数	取值(变化)范围	敏感系数	年扩散量变化范围/t
温度	(-2~2) °C	0.51	121.1~134.51
有机磷占比	0~100%	2.35	81.09~384.7
孔隙率	-10%~10%	2.78	95.46~166.71
浓度梯度	-40%~40%	1.00	76.69~178.94

中有机磷占 76.1%~97.7% 之间, 太湖表层底泥的孔隙率约在 62%~88% 之间。

2) 考虑有机磷占比时底泥磷扩散系数大大减小, 只有考虑无机磷扩散系数的 20% 左右。

3) 基于调查的数据, 考虑有机磷对扩散系数的影响, 太湖 TDP 的年 Fick 扩散量约为 127.8 t, 同样存在西北部 Fick 扩散量大、东南部小的规律。

4) 敏感性分析表明, 相对于温度变化, 有机磷的占比和孔隙率的取值对于 Fick 扩散量的计算值有更大的影响。

5 参考文献

- [1] Zhang L, Fan CX, Zhu GW et al. Distribution of bioavailable phosphorus (BAP) in lake sediments of the middle and lower reaches of the Yangtze River. *J Lake Sci.*, 2006, 18(1): 36-42. DOI: 10.18307/2006.0105. [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.]
- [2] Gao G, Zhu GW, Qin BQ et al. The activity of alkaline phosphatase in the taihu lake water body and the mineralization rate of phosphorus. *Chinese Science; Series D*, 2006, 49: 176-185. DOI: 10.3969/j.issn.1674-7240.2005.Z2.017. [高光, 朱广伟, 秦伯强等. 太湖水体中碱性磷酸酶的活性及磷的矿化速率. 中国科学:D辑, 2006, 49: 176-185.]
- [3] Wu HY, Jia GH, Xu B et al. Analysis of variation and driving factors of total phosphorus in Lake Taihu, 1980–2020. *J Lake Sci.*, 2021, 33(4): 974-991. DOI: 10.18307/2021.0402. [吴浩云, 贾更华, 徐彬等. 1980 年以来太湖总磷变化特征及其驱动因子分析. 湖泊科学, 2021, 33(4): 974-991.]
- [4] Shinohara Ryuichiro, Kori Eiichi. Recent studies on the dynamics of phosphorus in lakes. *Geochemistry*, 2017, 51(4): 159-170. [篠原隆一郎, 古里栄一. 湖沼におけるリンの動態研究に関する近年の動向. 地球化学, 2017, 51(4): 159-170.]
- [5] 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.]

- 2018, **30**(6): 1489-1508.]
- [6] Fick A. Die medizinische physik. Göttingen Vieweg, 1858.
- [7] Boudreau BP. Diagenetic models and their implementation. Berlin: Springer, 1997.
- [8] Einstein A. A new determination of molecular dimensions. *Ann Phys*, 1906, **19**: 289-306.
- [9] Robinson RA, Stokes RH. Electrolyte solutions. Massachusetts: Courier Corporation, 2002.
- [10] Berner RA. Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1980.
- [11] Ullman WJ, Aller RC. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1982, **27**(3): 552-556. DOI: 10.4319/lo.1982.27.3.0552.
- [12] He T, Xie J, Yu HS et al. The distribution of nutrients in the interstitial water and overlying water in Daya Bay. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(11): 2361-2368. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2008.11.018. [何桐, 谢健, 余汉生等. 大亚湾表层沉积物间隙水与上覆水中营养盐分布特征. 环境科学学报, 2008, **28**(11): 2361-2368.]
- [13] Yang N, Yu HB, Song YH et al. Distribution of nitrogen and phosphorus in overlying water and pore water of sediment in Baitabuhe River. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(7): 728-735. DOI: 10.13198/j.res.2013.07.37.yangn.010. [杨楠, 于会彬, 宋永会等. 白塔堡河上覆水与沉积物间隙水N、P分布特征. 环境科学研究, 2013, **26**(7): 728-735.]
- [14] Bai XL, Ding SM, Fan CX et al. Organic phosphorus species in surface sediments of a large, shallow, eutrophic lake, Lake Taihu, China. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(8/9): 2507-2513. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.03.018.
- [15] Lead JR, Wilkinson KJ, Balnois E et al. Diffusion coefficients and polydispersities of the suwannee river fulvic acid: Comparison of fluorescence correlation spectroscopy, pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance, and flow field-flow fractionation. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(16): 3508-3513. DOI: 10.1021/es991195h.
- [16] Liu C, Gu XZ, Chen KN et al. Nitrogen and phosphorus exchanges across the sediment–water interface in a bay of Lake Chaohu. *Water Environment Research: A Research Publication of the Water Environment Federation*, 2018, **90**(11): 1956-1963. DOI: 10.2175/106143017X15131012188079.
- [17] Yu JH, Fan CX, Zhong JC et al. Effects of sediment dredging on nitrogen cycling in Lake Taihu, China: Insight from mass balance based on a 2-year field study. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(4): 3871-3883. DOI: 10.1007/s11356-015-5517-0.
- [18] Fang JQ, Qi C, Zhang XH et al. Spatial distribution and pollution evaluation of carbon, nitrogen, and phosphorus in sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5367-5374. DOI: 10.13227/j.hjkx.201905127. [方家琪, 邱闯, 张新厚等. 太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价. 环境科学, 2019, **40**(12): 5367-5374.]
- [19] Ding SM, Han C, Wang YP et al. In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake. *Water Research*, 2015, **74**: 100-109. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.008.
- [20] Gao YL, Liang T, Tian SH et al. High-resolution imaging of labile phosphorus and its relationship with iron redox state in lake sediments. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 466-474. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.05.053.
- [21] Spagnoli F, Bergamini MC. Water-sediment exchange of nutrients during early diagenesis and resuspension of anoxic sediments from the Northern Adriatic Sea shelf. *Water Air and Soil Pollution*, 1997, **99**(1): 541-556. DOI: 10.1007/BF02406894.
- [22] Cai M, Lu ZH, Wang YY et al. Pollution characteristics of phosphorus in different media in Taihu Lake and its treatment enlightenment. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2575-2585. DOI: 10.13227/j.hjkx.202108262. [蔡梅, 陆志华, 王元元等. 太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示. 环境科学, 2022, **43**(5): 2575-2585.]
- [23] Zhu W, Hu SY, Feng GY et al. Effects of great floods on phosphorus in shallow lakes: A case study of Lake Taihu in 2016. *J Lake Sci*, 2020, **32**(2): 325-336. DOI: 10.18307/2020.0201. [朱伟, 胡思远, 冯甘雨等. 特大洪水对浅水湖泊磷的影响: 以2016年太湖为例. 湖泊科学, 2020, **32**(2): 325-336.]
- [24] Zhang RY, Wang LY, Wu FC et al. Distribution patterns of phosphorus forms in sediments interstitial water of Lake Taihu and the effects of sediment-water phosphorus release in spring. *Chinese Journal of Ecology*, 2012, **31**(4): 902-907. DOI: 10.13292/j.1000-4890.2012.0105. [张润宇, 王立英, 吴丰昌等. 太湖春季沉积物间隙水中磷的分布特征及界面释放的影响. 生态学杂志, 2012, **31**(4): 902-907.]
- [25] Wang YT, Zhang TQ, Zhao YC et al. Characterization of sedimentary phosphorus in Lake Erie and on-site quantification of internal phosphorus loading. *Water Research*, 2021, **188**: 116525. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116525.
- [26] 胡思远. 2016年太湖磷反弹及磷平衡研究[学位论文]. 南京: 河海大学, 2021.
- [27] 上海市政工程建设研究总院. 太湖清淤固淤试点工程实施方案, 2019.
- [28] Hou H, Zhu W, Xu XG et al. Investigation on vertical composition type of the sediment and the composition of the sediment-water interface in Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2022, **34**(3): 804-815. DOI: 10.18307/2022.0302. [侯豪, 朱伟, 许小格等. 太湖底泥垂向构成类型及底泥—水界面组成物质. 湖泊科学, 2022, **34**(3): 804-815.]
- [29] Shinohara R, Hiroki M, Kohzu A et al. Role of organic phosphorus in sediment in a shallow eutrophic lake. *Water Resources Research*, 2017, **53**(8): 7175-7189. DOI: 10.1002/2017wr020486.
- [30] Klump JV, Martens CS. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin—II. Nutrient sediment-water exchange processes.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, **45**(1) : 101-121. DOI: 10.1016/0016-7037(81)90267-2.
- [31] Rumble J. CRC handbook of chemistry and physics. Boca Raton: CRC Press Inc, 2019.
- [32] Cornel PK, Summers RS, Roberts PV. Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, **110**(1) : 149-164. DOI: 10.1016/0021-9797(86)90364-4.
- [33] Ni ZK, Huang DL, Xiao MQ *et al.* Molecular weight driving bioavailability and intrinsic degradation mechanisms of dissolved organic phosphorus in lake sediment. *Water Research*, 2022, **210** : 117951. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117951.
- [34] Bai XL, Zhou YK, Sun JH *et al.* Classes of dissolved and particulate phosphorus compounds and their spatial distributions in the water of a eutrophic lake: A 31P NMR study. *Biogeochemistry*, 2015, **126**(1) : 227-240. DOI: 10.1007/s10533-015-0155-7.
- [35] Zhang Y, Wang SR, Duan CQ *et al.* Spatial-temporal variations of nitrogen and phosphorus forms in sediment porewater as affected by submerged plant in Lake Dianchi. *J Lake Sci*, 2018, **30**(2) : 314-325. DOI: 10.18307/2018.0204. [张云, 王圣瑞, 段昌群等. 滇池沉水植物生长过程对间隙水氮、磷时空变化的影响. 湖泊科学, 2018, **30**(2) : 314-325.]
- [36] Jiao Y, Yang C, He W *et al.* The spatial distribution of phosphorus and their correlations in surface sediments and pore water in Lake Chao-hu, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(26) : 25906-25915. DOI: 10.1007/s11356-018-2606-x.
- [37] Shen QS, Zhou QL, Shao SG *et al.* Estimation of *in situ* sediment nutrients release at the submerged plant induced black bloom area in Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2014, **26**(2) : 177-184. DOI: 10.18307/2014.0202. [申秋实, 周麒麟, 邵世光等. 太湖草源性“湖泛”水域沉积物营养盐释放估算. 湖泊科学, 2014, **26**(2) : 177-184.]
- [38] Zhang L, Fan CX, Wang JJ *et al.* Space-time dependent variances of ammonia and phosphorus flux on sediment-water interface in Lake Taihu. *Environmental Science*, 2006, **27**(8) : 1537-1543. DOI: 10.13227/j.hjkx.2006.08.011. [张路, 范成新, 王建军等. 太湖水土界面氮磷交换通量的时空差异. 环境科学, 2006, **27**(8) : 1537-1543.]
- [39] Han CN, Dai Y, Sun NN *et al.* Algae bloom and decomposition changes the phosphorus cycle pattern in Taihu Lake. *Water*, 2022, **14**(22) : 3607. DOI: 10.3390/w14223607.