

围垦区与湖区沉积物磷形态赋存特征及吸附能力的对比研究 ——以江汉平原沉湖湿地为例*

姜 婷¹, 马 腾^{1,3**}, 彭子琪¹, 郑波林^{1,2}, 姜倩倩¹

(1: 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078)

(2: 中国地质大学, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430078)

(3: 武汉科技大学资源与环境工程学院, 武汉 430081)

摘 要: 人类围垦活动对环境的影响逐渐成为研究热点, 但围垦活动对沉积物磷形态赋存特征及其释放风险的影响尚不明晰。深入探究这一问题对认识沉积物磷内源释放, 加强区域水环境治理具有重要意义。本研究以江汉平原典型沉湖湿地为例, 在连续提取湖区(G1)和围垦区(G2)沉积物磷形态的基础上, 对比识别影响沉积物磷赋存形态的重要因素, 并结合等温吸附热力学实验分析沉积物磷的释放能力。结果表明: (1) 人类围垦对沉积物磷形态的影响主要集中在生物有效磷上。围垦后沉积物含水率下降, 导致 G1 和 G2 沉积柱中可交换态磷存在极显著差异; 低 pH 和高氧化还原环境使铁氧化物中无定形氧化铁向结晶态氧化铁转化增加, 造成沉积物对铁结合态磷(Fe-P)吸附减弱, G2 沉积柱中 Fe-P 空间异质性更强(含量是 G1 的 1.52 倍); 围垦后人类活动复杂, 有机磷在表层大量累积(占总磷含量的 51%), 新鲜度指数表明期间存在更剧烈的微生物作用。(2) 吸附热力学实验表明, 相同沉积环境下, G2 钻孔沉积物平衡吸附量和吸附饱和度仅为 0.726 mg/g 和 10.6%, 低于 G1 沉积物; 平衡吸附浓度为 0.378 mg/L, 高于 G1 沉积物。说明围垦后沉积物中磷的释放风险增加, “磷源”特征更加明显, 建议在此类区域加强对内源磷的管理。

关键词: 围垦活动; 沉积物; 磷形态; 内源释放; 生物有效磷; 释放风险; 江汉平原; 沉湖湿地

Occurrence characteristics and adsorption capacities of phosphorus speciation in sediments of land reclamation and lake areas: A study of Lake Chenhu Wetland in Jiangnan Plain, China*

Jiang Ting¹, Ma Teng^{1,3**}, Peng Ziqi¹, Zheng Bolin^{1,2} & Jiang Qianqian¹

(1: School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, P.R.China)

(2: State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, P.R. China)

(3: College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P.R. China)

Abstract: Land reclamation from lake is increasingly concerned as a potential risk to surface water eutrophication. However, the characteristics of phosphorous(P) and possibility of its release in sediments in this process remain unclear. Undertaking extensive research on this topic holds substantial significance for elucidating the mechanisms of internal phosphorus release from sediments, and enhancing strategies for the management of regional water environments. In this study, two boreholes (lake area G1 and land reclamation area G2) were selected in Lake Chenhu, Jiangnan Plain. Sediment samples from these boreholes were examined for P species as well as other properties. The risk of sediment phosphorous release was explored by thermodynamic adsorption experiments. The results showed that: (1) The principal emphasis of the impact exerted by land reclamation on phosphorus speciation was centered on bioavailable phosphorus. The exchangeable phosphorus in the G1 and G2 sediment boreholes differed significantly due

* 2024-05-30 收稿; 2024-09-11 收修改稿。

科技部中青年科技创新领军人才项目(SQ2021RA2D100043)资助。

** 通信作者; E-mail: mateng@cug.edu.cn。

to the decreased water content in sediment; and the environment with low pH and high redox accelerated the transformation of amorphous iron oxides into crystalline iron oxides, which diminished the sorption capacity of iron-bound phosphorus (Fe-P) and strengthen the spatial heterogeneity of Fe-P in the sediment borehole of G2, being 1.52 times that of G1. After the reclamation of lake areas for agriculture, human activities became more complex, organic phosphorus accumulated extensively in the surface layers, accounting for 51% of the total phosphorus content. During this period, there was also intensified microbial activities indicated by freshness index. (2) The maximum adsorption capacity was merely 0.726 mg/g and the degree of phosphorous saturation was only 10.6% in the sediment borehole of G2, which are lower than those of the G1 sediment. However, the equilibrium adsorption concentration is 0.378 mg/L, which is higher than that of the G1 sediment. Therefore, the risk of P release increases and the characteristics of “phosphorus source” are more prominent following land reclamation.

Keywords: Land reclamation from lake; sediment; phosphorus speciation; internal phosphorus release; bioavailable phosphorus; phosphorus release risk; Jiangnan Plain; Lake Chenhu Wetland

磷(P)是浮游植物生长的关键调节因子,是限制湖泊富营养化的重要因素^[1]。水体中的磷根据来源可以分为外源和内源两部分,当外部污染负荷较小时,内源磷的释放会在较长时间持续影响水体的富营养化水平^[2]。沉积物作为内源磷的重要载体,在磷的地球生物化学循环过程中起着重要作用^[3]。磷有多种赋存形态,一部分磷形态会永久埋藏在沉积物中,而一部分磷在环境因素改变下容易被生物利用释放到上覆水中^[4]。因此,对沉积物磷赋存形态进行研究对认识内源负荷具有重大意义。

自1940年末以来,长江中下游地区有1/3以上的湖泊面积被围垦,总面积超过13000 km²,约为目前五大淡水湖面积总和的1.3倍^[5]。现代围垦模式是以湖泊为主体,通过枯水期水泵抽水或开挖沟渠的方式抽排湖水,经过撂荒、沉积物改性后使得区域地下水位降低,进而种植相应作物。围垦过程导致湖泊原有沉积环境发生改变,加之周边人类活动增强,其中存在的内源污染问题不断加重。近年来,Liu等^[6]研究指出围垦活动对沉积物中污染组分的影响深度可达到地表以下3.5 m,且涉及复杂的铁-碳耦合过程,这证实了围垦区沉积物的重要研究价值。此外,围垦造成的地下水位降低会改变湿地的泥炭化过程,期间存在有机物的分解以及硫化铁氧化^[7-8],而磷的赋存形态中的有机磷(OP)含量受有机质矿化作用影响^[9],铁结合态磷(Fe-P)主要受铁氧化物还原溶解控制^[10],其他形态磷也不同程度地受到沉积物氧化还原电位(Eh)、pH、总有机碳(TOC)、粒径等因素的制约^[11]。但目前尚不清楚围垦活动对沉积物磷赋存形态产生的影响,以及磷的吸附释放能力是否会发生变化。

沉湖湿地是江汉平原上最大的一片典型淡水湖泊泛水沼泽湿地^[12]。受到围垦、围网养殖等影响,湖泊氮磷污染严重^[13]。近年来随着外源输入的控制,内源氮磷释放成为湖泊研究重点。基于此,本研究以沉湖湿地为研究对象,通过采集湖区和围垦区的钻孔沉积物样品,对比分析不同沉积柱中磷形态的垂向赋存特征,并识别影响磷分布及形态转化的主要因子,在此基础上选取沉积环境相同的沉积物开展吸附热力学实验,以揭示沉湖湿地围垦活动对沉积物磷赋存产生的影响,为湖泊富营养化治理提供新思路。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及样品采集

沉湖湿地(30°15′~30°27′N,113°46′~113°53′E)位于江汉平原东部,于2013年10月被国际湿地公约列入国际重要湿地名录。该区域属于长江和汉水汇合处形成的低洼地带,地下表层沉积物由上更新世(Qp³)或全新世(Q_h)冲积湖相沉积物和第四纪松散沉积物组成,埋深3~15 m^[14-15]。20世纪50年代至70年代,在环湖修建了大面积农田和种植作物后,沉湖湖泊面积从89.0 km²减少到49.7 km²。20世纪80年代,在相继修建堰塞坝等设施后,沉湖湖泊面积从49.7 km²减少到15.3 km²^[16]。截止2024年1月,沉湖水质仍为Ⅳ类,其中主要超标物质为总磷(0.6倍)和化学需氧量(0.15倍)^①。

经实地考察并结合采样条件,在沉湖湿地内、外分别设置采样点G1和G2,其中钻孔G1位于沉湖内,它可以作为人类活动未产生影响的自然参照;G2位于典型围垦区,有50年的围垦历史,现在主要种植水稻和

① 数据来源于武汉市生态环境局《2024年1月武汉市地表水环境质量状况》。

玉米。采样点具体分布及沉积物岩性如图 1 所示,野外直接采用钻机提取 G1 和 G2 钻孔沉积物样品,最大钻井深度为 17.73 m。钻井过程中每隔 1 m 间隔采集 20 cm 长的岩芯样品,然后立即用保鲜膜和铝箔包裹,放入聚氯乙烯管中防止挤压,及时送回实验室冷冻保存。采用上述方法获得钻孔沉积物样品共计 34 件。

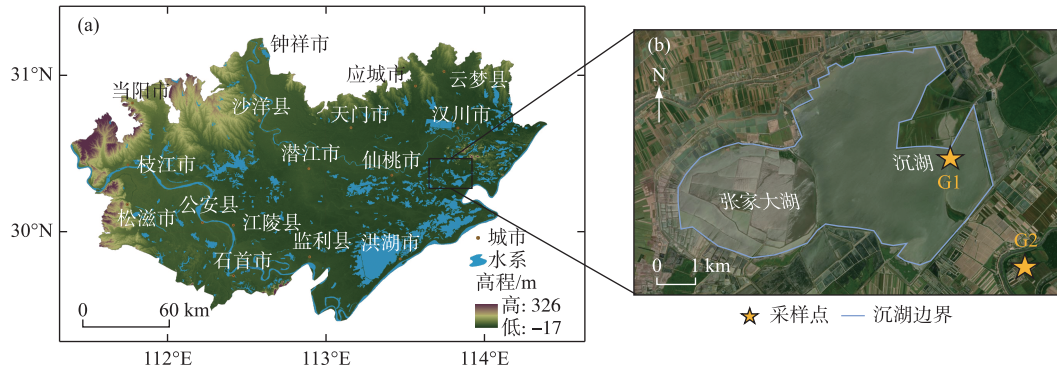


图 1 研究区地理位置(a)及采样钻孔分布(b)

Fig.1 Geographical location of the study area(a) and distribution of sampling boreholes(b)

1.2 样品测定与分析

样品带回室内经自然风干后去除其中的动植物残体、石块等杂质,研磨过 200 目(孔径为 0.074 mm)筛待测。按照 Yang 等^[17]改进后的 SEDEX 法连续提取沉积物磷形态,提取后的磷形态分为 5 种:可交换态磷(Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)、钙结合态磷(Ca-P)、闭蓄态磷(De-P)和有机磷(OP)。与传统的 SEDEX 法相比,此方法中的 OP 是采用新鲜沉积物样品通过马弗炉 550 °C 灰化 2 h 前后的磷含量之差得出,总磷(TP)含量为以上 5 种磷形态含量之和。采用上述方法对沉积物中所有磷形态进行分析,重复分析中测出的含量偏差小于 7%。每次提取获得的滤液均过 0.45 mm 滤膜,采用钼酸铵分光光度法在 700 nm 处测定,测试误差控制在 5% 以内。

沉积物铁形态提取方法按照 Poulton 等^[18]提出的连续提取法,使用 1 mol/L 溶解于 25% 乙酸的盐酸羟胺溶液(25 °C, 提取 48 h)、50 g/L 连二亚硫酸盐溶液(pH=4.8, 提取 2 h)和 0.2 mol/L 草酸铵溶液(pH=3.2, 提取 6 h)依次提取沉积物中的无定形氧化铁(Fe_{ox1})、结晶态氧化铁(Fe_{ox2})和磁铁矿(Fe_{mag})3 个铁矿物形态。提取完成后过 0.45 mm 滤膜,采用非洛嗪分光光度法在 562 nm 处测定吸光度,每隔 3 个样品间隔设置 3 个平行样品,以保证测试仪器的稳定性。

沉积物溶解性有机质(DOM)含量测定:采用 4 g 过 200 目(孔径为 0.074 mm)筛沉积物与 20 mL 去离子水混合震荡 24 h 后提取,所提试样经离心后过 0.45 mm 滤膜,加入高纯 HCl 对水样进行酸化后待测。使用日立 F-4600 荧光分光光度计测定样品的三维荧光光谱,其中激发波长设为 200~550 nm,间隔为 5 nm,发射波长为 250~600 nm,间隔为 2 nm。利用 DOMFluor 和 drEEM-0.6.3 工具包对三维荧光数据进行拉曼归一化处理,开展平行因子分析(PARAFAC)获取荧光组分信息^[19],计算荧光指数、生物源指数和新鲜度指数^[20]判断 DOM 的来源和性质,样品重复测试 3 次,重复测试结果相对标准偏差小于 5%。

1.3 等温吸附热力学实验

称取过 200 目筛的沉积物 0.1 g 于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 浓度分别为 0、0.5、2、4、8、16 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液,在 25 °C 条件下震荡 24 h,震荡结束后过 0.45 mm 滤膜,采用钼酸铵分光光度法测试上清液中磷浓度。实验重复 3 次,结果取平均值。采用修正的 Langmuir 吸附模型^[21]对此过程进行拟合,得到磷平衡吸附量(PAC)和磷吸附平衡浓度(EPC_0),沉积物磷吸附饱和度(DPS)参考相关文献^[22]进行计算,公式分别为:

$$C_e = \frac{(C_0 - C_i) V}{m} \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{PAC \times K(C_e - EPC_0)}{(1 + C_e K)(1 + K \times EPC_0)} \quad (2)$$

$$DPS = \frac{BAP}{PAC + BAP} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_0 为溶液中磷的初始浓度 (mg/L), C_t 为 t 时刻溶液中的磷浓度 (mg/L), V 为溶液体积 (L), m 为固相的质量 (g), Q_e 为吸附平衡时固相对磷的吸附量 (mg/g), C_e 为吸附平衡时液相中的磷浓度 (mg/L), BAP 为生物有效磷含量 (mg/g)。

1.4 数据处理

使用 Excel 和 IBM SPSS Statistics 24.0 软件对数据进行处理和分析;使用 Origin 2019 软件进行图表绘制;使用 Matlab R2018b 软件对三维荧光数据进行 EEM-PARAFAC 分析;使用 ChiPlot (<https://www.chiplot.online/>) 进行相关性热图绘制。

2 结果与讨论

2.1 沉积物磷形态赋存特征

沉湖湖区 G1 沉积柱中 TP 含量为 415~794 mg/kg (均值为 622 mg/kg), 围垦区 G2 沉积柱中 TP 含量为 362~873 mg/kg (均值为 640 mg/kg), G2 的 TP 均值高于 G1。根据加拿大安大略省环境与能源部 (1992 年) 制定的环境质量评价指南, 部分沉积段的 TP 含量已超过能够引起最低级别生态毒性效应水平的含量 (600 mg/kg)^[23]。整体来看, TP 含量的变化可分为两段: 0~3.5 m, G2 沉积柱中 TP 含量呈现明显波动趋势, 而 G1 含量稳定 (G2 变异系数 (0.24) 大于 G1 (0.03)); 3.5~17.5 m, 2 个沉积柱中 TP 含量随深度增加均表现为增大—减小—增大的趋势 (图 2)。

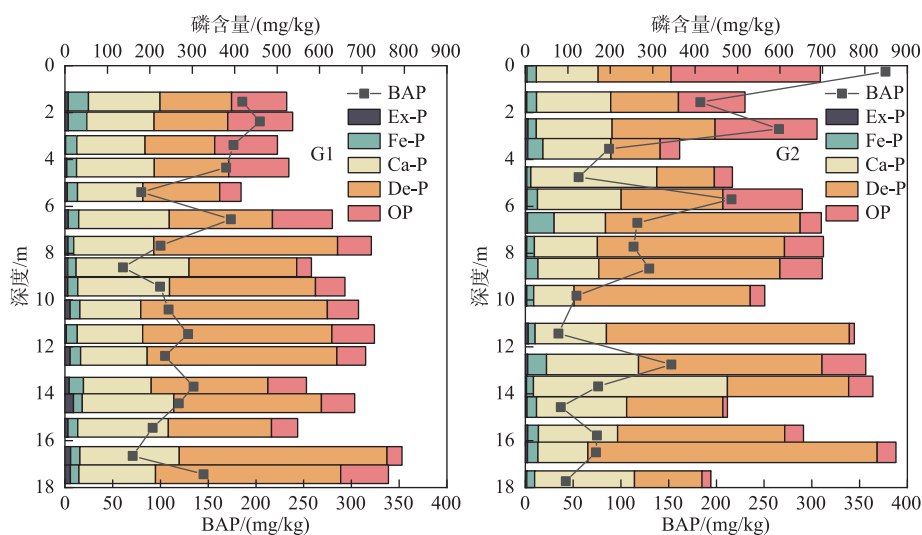


图 2 G1 和 G2 沉积柱中磷形态赋存特征

Fig.2 Distribution of phosphorus speciations in sediments from G1 and G2 boreholes

G1 和 G2 沉积柱中不同形态磷含量均表现为: De-P>Ca-P>OP>Fe-P>Ex-P。Ex-P 是最容易被生物体利用的磷形态, 但含量通常不高^[24]。两钻孔的 Ex-P 均仅占 TP 含量的 1%~2%, G1 沉积柱中 Ex-P 含量为 1.61~19.6 mg/kg (均值 8.65 mg/kg), 与 TP 呈正相关关系 ($r=0.53$, $P<0.05$), 而 G2 沉积柱的 Ex-P 均值仅有 G1 的 1/2, 两者含量之间存在极显著差异 ($P<0.001$); Fe-P 通常与铁氧化物紧密结合, 形成复合物或被吸附在铁氧化物表面。两沉积柱的 Fe-P 含量也较低, G1 沉积柱中 Fe-P 含量变化范围为 13.5~47.7 mg/kg, 随深度增加含量表现为先减小后增大的趋势, 而 G2 沉积柱中 Fe-P 含量变化范围为 9.51~62.6 mg/kg, 变异系数

为 G1 的 1.52 倍,随深度增加无明显变化趋势。Ca-P 主要包括自生碳酸盐氟磷灰石、生物磷灰石和 CaCO_3 结合态磷,De-P 又称为磷石膏,包含有少量硅、铝、钙等元素,二者形成均与磷的沉积环境有关^[25],且很难被生化反应转化为磷酸盐,因此二者在沉积物 TP 中的占比较高^[26]。G1 和 G2 沉积柱中 Ca-P 和 De-P 之和均占 TP 含量的 70% 以上,且随深度增加含量逐渐增大。张雅等^[27]发现沉湖地下沉积环境中存在大量碳酸盐岩和硅酸盐岩风化,这可以佐证本研究结论;G1 与 G2 钻孔的 OP 含量无显著性差异($P>0.05$),均占 TP 含量的 15% 左右。在最近地表位置 OP 存在明显累积现象,含量高达 351 mg/kg,占 G2 点 TP 含量的 51%,这可能是由于围垦区人类活动剧烈,形成的表层水稻土吸附大量营养盐和化肥,为有机物堆积提供了条件^[28]。

沉积物磷形态中 Ex-P、Fe-P 和 OP 是最容易释放的部分,也被称为 BAP,与湖泊富营养化相关^[29]。G1 沉积柱的 BAP 占 TP 含量的 20.4%,G2 沉积柱的 BAP 占 TP 含量的 19.2%,两钻孔的 BAP 含量整体上呈现随深度增加逐渐减小的趋势。但在最近地表处,G2 沉积柱中的 BAP 含量明显偏高,说明围垦后表层沉积物中的磷具有更大的释放风险。

2.2 围垦驱动下沉积物磷形态赋存特征的影响因素

2.2.1 沉积物理化指标对磷形态的影响 湖区 G1 钻孔和围垦区 G2 钻孔沉积柱岩性特征如表 1 所示。沉湖属于典型河湖相沉积,其沉积岩性与邓宏兵^[30]描述的江汉平原整体沉积环境一致,自下而上表现为:(1)下部灰底砂;(2)中部“两青夹一黄”; (3)上部灰淤泥。与 G1 沉积柱相比,G2 沉积柱地表 0.25~1.55 m 处覆有一层耕作土,是由围垦时期种植作物后土壤改性形成,其下 1.55~2.70 m 处夹有泥质粉砂土,与 G1 岩性不同。结合沉湖的沉积速率为 0.52 cm/a^[31],计算出该深度对应的沉积年龄为公元 1440—1721 年,此阶段江汉平原处于大规模围垦时期,围垦导致排水不畅^[30],造成黄丝河、汉江分洪道与沉湖相连形成此段。此外,由于该时期处于气候干冷期,而沉积物中 BAP 含量在气候干冷期要显著低于气候湿润期^[10],因此此段对应的 BAP 含量出现突变(图 2)。

表 1 沉积柱岩性描述及粒径分布
Tab.1 Lithological description and particle size distribution of sediments from boreholes

钻孔编号	深度/m	岩性描述	钻孔岩性示意图	沉积物粒径分布	图例
G1	1.53~3.38	黄色、灰黄色黏土			
	3.38~5.39	灰黑色黏土			
	5.39~6.55	灰黑色黏土			
	6.55~7.68	黄色夹青灰色黏土			
	7.68~8.60	灰黄色黏土			
	8.60~11.45	粉砂夹灰黄色黏土			
	11.45~13.69	灰黑色泥质黏土			
	13.69~17.43	灰黑色黏土			
G2	0.25~1.55	黄色耕作土			
	1.55~2.70	灰黑色泥质粉砂			
	2.70~4.75	灰黑色黏土			
	4.75~6.70	灰黄色夹青灰色黏土			
	6.70~9.81	灰色泥质粉砂			
	9.81~15.78	灰色黏土质粉砂			
	15.78~17.73	灰黑色黏土夹粉砂			

参照乌登-温特沃思级标准将沉湖沉积物粒径划分为 3 个等级:黏粒($<4\text{ }\mu\text{m}$)、粉粒($4\sim 63\text{ }\mu\text{m}$)、砂粒($63\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$)。2 个沉积柱中黏粒和粉粒均占 90% 以上,但对磷形态的控制作用有所不同^[13](图 3)。湖区 G1 沉积柱 Ex-P 与粉粒存在正相关关系($r=0.53$, $P<0.05$),这可能是由于黏性矿物具有更大的比表面积,且其中的铁铝键有机复合物所占比例较高,更容易吸附沉积物中易被生物体利用的磷^[32],围垦后该现象不明显。除 Ex-P 与粒径存在统计学关系外,2 个沉积柱中 De-P 与黏粒呈负相关,与粉粒、砂粒呈正相关关系,说明沉湖沉积物粒径主要通过影响 De-P,进而影响 TP 含量。

围垦前后沉积物含水率、pH 和 Eh^[33] 与磷形态的关系表现出明显差异(图 3),说明围垦活动已经影响磷的自然赋存特征。G1 沉积柱中含水率与 Ex-P、De-P 呈显著负相关关系($P<0.05$, $n=17$),与 OP 呈显著正相关关系($r=0.66$, $P<0.01$),这说明水文条件的变化可以改变磷形态,而围垦后 G2 沉积柱中不存在统计学关系,这可能是由于围垦活动导致沉积物孔隙结构遭到破坏,形成新的渗流通道^[6],扰乱沉积物磷与孔隙水的交换路径,影响了磷的赋存模式。

G1 沉积柱中的 Eh 与 Fe-P 之间呈显著正相关($r=0.80$, $P<0.01$),而 G2 沉积柱中不存在相关性,这可能是因为围垦后沉积物表层大孔隙增多,使得地表环境更偏氧化,而 Eh 的改变会影响铁氧化物形态^[34],进而影响 Fe-P 释放。此外,围垦后 Eh 与 OP 的正相关关系更强($r=0.88>0.63$),说明围垦后的氧化还原条件更利于 OP 累积。

已有研究表明沉积物磷含量与 pH 呈现负相关^[35],而围垦活动对此过程中不同形态的磷产生了相反的影响,主要集中在 Fe-P 和 OP。与 G1 相比,围垦后沉积柱中 Fe-P 与 pH 之间不存在负相关关系,而 OP 与 pH 之间的负相关关系增强($r=-0.66<-0.57$, $P<0.01$),结合沉湖围垦后 pH 略有下降(G1 均值为 7.76 ± 0.10 , G2 均值为 7.14 ± 0.34),说明此环境不利于 Fe-P 的赋存而利于 OP 的累积。

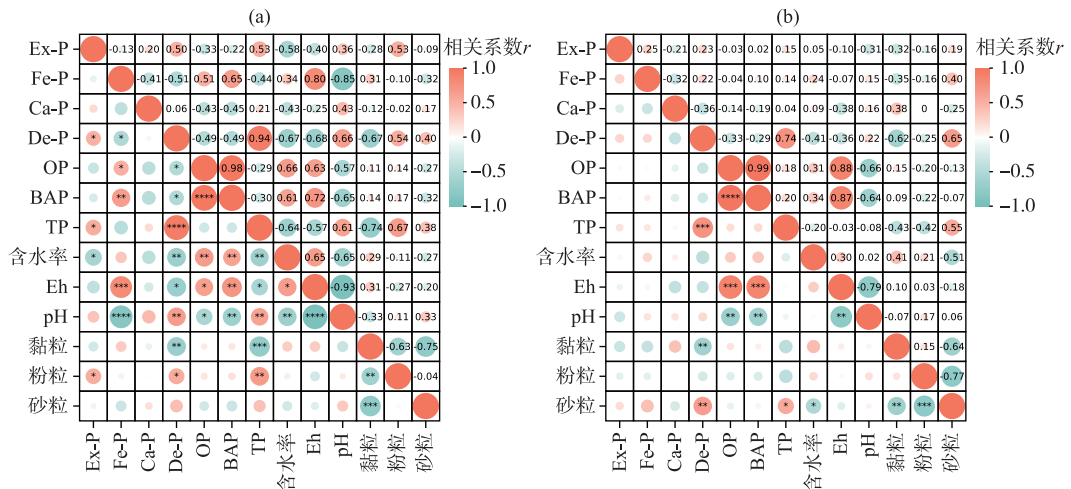


图 3 G1 钻孔(a)、G2 钻孔(b)沉积柱中磷形态和理化指标的相关关系

Fig.3 Correlation between phosphorus speciation and physicochemical indicators of Borehole G1 (a) and Borehole G2 (b)

2.2.2 铁氧化物形态对 Fe-P 的影响 前文已经指出,沉积物理化指标的改变影响 Fe-P 的释放。为了深入研究此过程中的变化,对研究区 G1 钻孔和 G2 钻孔的铁氧化物形态进行提取,结果如图 4 所示。沉积物中无定形氧化铁(Fe_{ox1})由于其独特的不饱和四面体结构而具有较大的比表面积,能通过吸附作用与磷结合^[34]。G1 沉积柱中 Fe_{ox1} 含量为 $3.72 \sim 11.5 \text{ mg/g}$,略高于 G2 沉积柱($2.36 \sim 11.1 \text{ mg/g}$),两沉积柱中 Fe_{ox1} 含量均表现为随深度增加逐渐增大的趋势;结晶态氧化铁(Fe_{ox2})主要通过形成有机-矿物复合体而影响磷的释放,与 Fe_{ox1} 相比, Fe_{ox2} 的比表面积相对较小,因此吸附容量更低^[29]。在氧化还原条件改变下, Fe_{ox1} 会向 Fe_{ox2} 发生转变,影响铁氧化物对磷的固定作用。G1 沉积柱的 Fe_{ox2} 含量为 $5.44 \sim 12.0 \text{ mg/g}$,略低于 G2 沉积柱($5.77 \sim 12.3 \text{ mg/g}$),结合上文指出围垦后地表 Eh 更偏向于氧化环境,围垦过程中发生了 Fe_{ox1} 向 Fe_{ox2} 形态的转变;G1 沉积柱中 Fe_{mg} 含量为 $6.45 \sim 22.9 \text{ mg/g}$,与 G2 沉积柱含量相当($4.57 \sim 27.0 \text{ mg/g}$),显著高于其他 2 种铁形态之和。此外铁形态的垂向分布特征与磷形态类似,表明沉湖湿地铁和磷之间存在一定关联。

通过对铁形态与磷形态之间的相关性分析(图 4b),发现围垦前后铁氧化物主要控制 Fe-P 的释放(只与 Fe-P 存在相关性)。G1 沉积柱处于自然状态,此阶段中 Fe_{ox2} 与 Fe-P 呈现正相关关系($r=0.57$, $P<0.05$),而围垦后沉积物中 Fe_{ox2} 增加,对 Fe-P 的吸附能力明显下降,在图中反映为 Fe-P 与 Fe_{ox2} 存在负相关趋势。此

外,有研究发现,pH 下降也会导致 Fe_{ox1} 向 Fe_{ox2} 转化增加^[36],根据本研究尚不能解释围垦过程中 Eh 和 pH 对铁氧化物形态的影响强弱,但最终都导致 Fe-P 的累积减少。

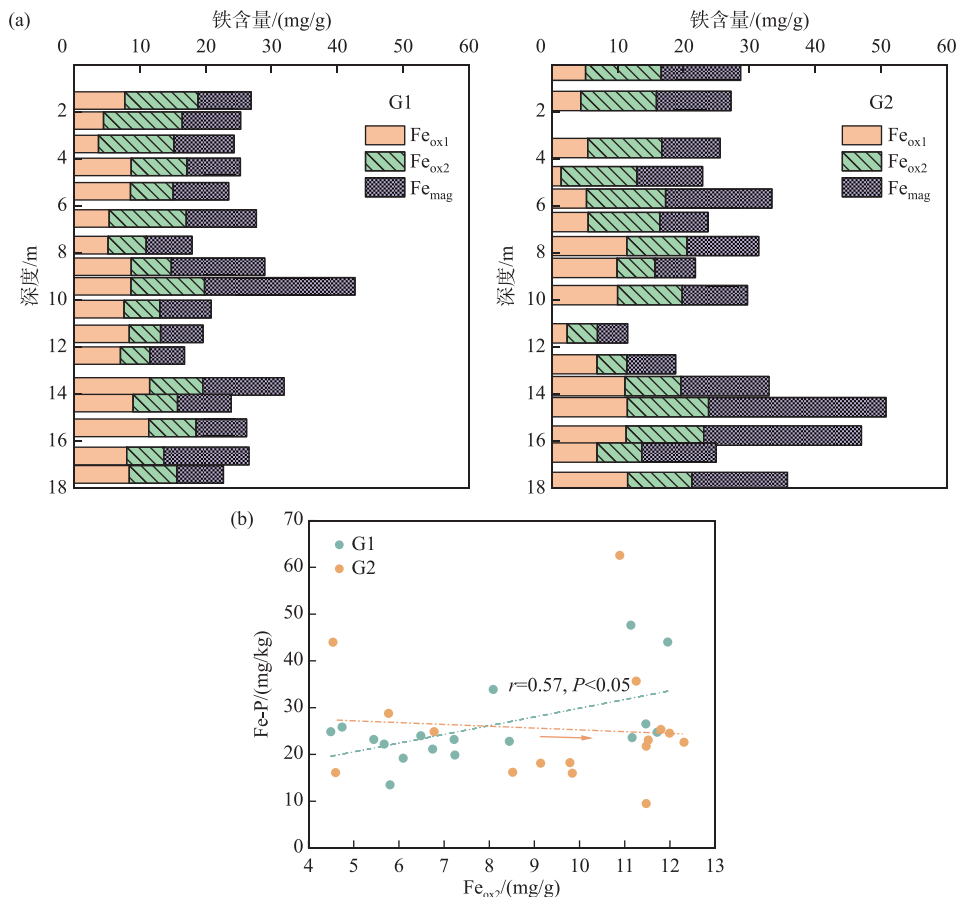


图4 沉积柱中铁氧化物形态(a)及 Fe_{ox2} 与 Fe-P 的关系(b)

Fig.4 Characteristics of iron oxide in sediments from boreholes(a) and the relationship between Fe_{ox2} and Fe-P(b)

2.2.3 有机质特征对 OP 的影响 沉积柱中 OP 与 TOC 含量之间存在显著性正相关关系,且围垦后 G2 相关系数($r=0.56$)大于 G1($r=0.53$)(图 5a)。为了深入探究此过程中有机质对 OP 的控制作用,本研究借助 Matlab 对沉湖沉积物样品中的可溶性有机质进行 EEM-PARAFAC 分析,共识别出 3 个有机质组分,其中荧光组分 C1($\text{Ex}/\text{Em}=230(310)/404$)为微生物源腐殖质^[37],荧光组分 C2($\text{Ex}/\text{Em}<200(275)/302$)为类蛋白质^[37],荧光组分 C3($\text{Ex}/\text{Em}=250(330)/464$)为低分子陆源腐殖质^[38](图 5b)。

沉积物中 OP 与各组分有机质的相关性不明显,说明高 OP 积累受到各组分有机质的综合影响。荧光指数(FI)和生物源指数(BIX)均能指示有机质的输入来源。整体上看,G1 沉积柱中的 FI 指数均值(1.37)高于 G2(1.36),但均小于 1.4(图 6b),说明二者的有机质大部分来源于陆地、土壤^[39]。同时 G1 沉积柱的 BIX 低于 G2($1.86<2.03$)。上文指出,人类围垦后主要是表层沉积物中的 OP 累积明显,而 G1 沉积柱中表层(0~3.5 m)BIX 变化范围为 1.27~1.61,G2 表层 BIX 为 1.67~1.96,这说明围垦后的沉积柱中存在更强的自生源贡献,可能与围垦区存在水稻种植有关。

相对荧光强度在三维荧光分析中主要反映特定有机组分的相对丰度。经历围垦活动后,有机质组分变化中较明显的是表层 C1(微生物源腐殖质)含量及其占比增加,C2 组分(类蛋白类腐殖质)则减少(图 6a),而类蛋白类腐殖质属于大分子化合物,最容易受到微生物降解^[40-41]。G2 沉积柱表层的新鲜度指数更高,也

说明其微生物更加活跃,新有机质生成较多^[37]。因此,围垦后除较高的人类活动和化肥输入外,微生物作用更剧烈,表层新鲜有机质累积也是导致 OP 含量高的重要因素。

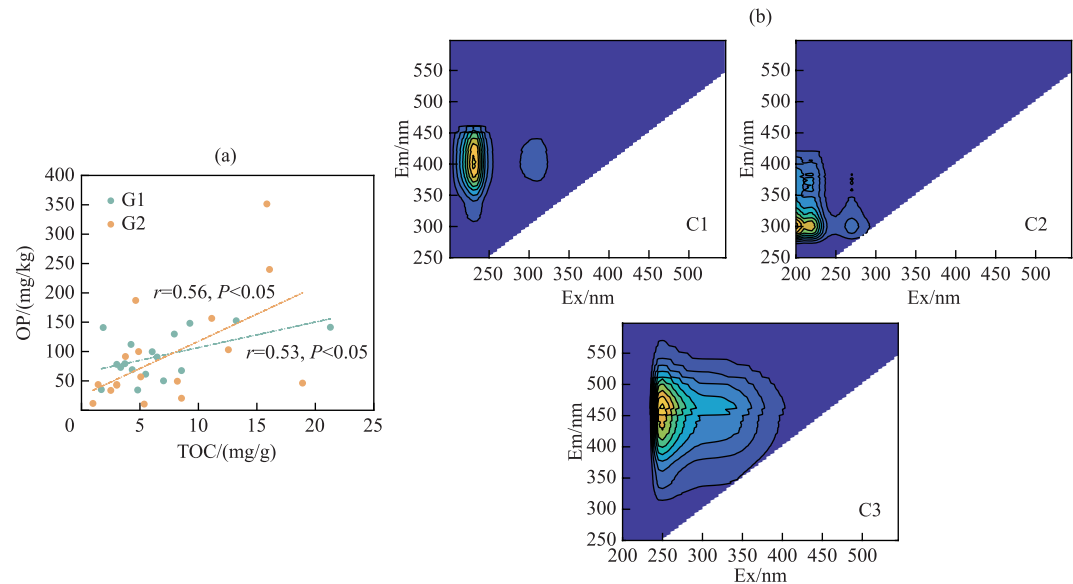


图 5 沉积柱中 TOC 与 OP 的关系(a)及有机质三组分荧光光谱图(b)

Fig.5 Relationship between TOC and OP in sediments from boreholes (a) and fluorescence spectra images of three components identified by PARAFAC (b)

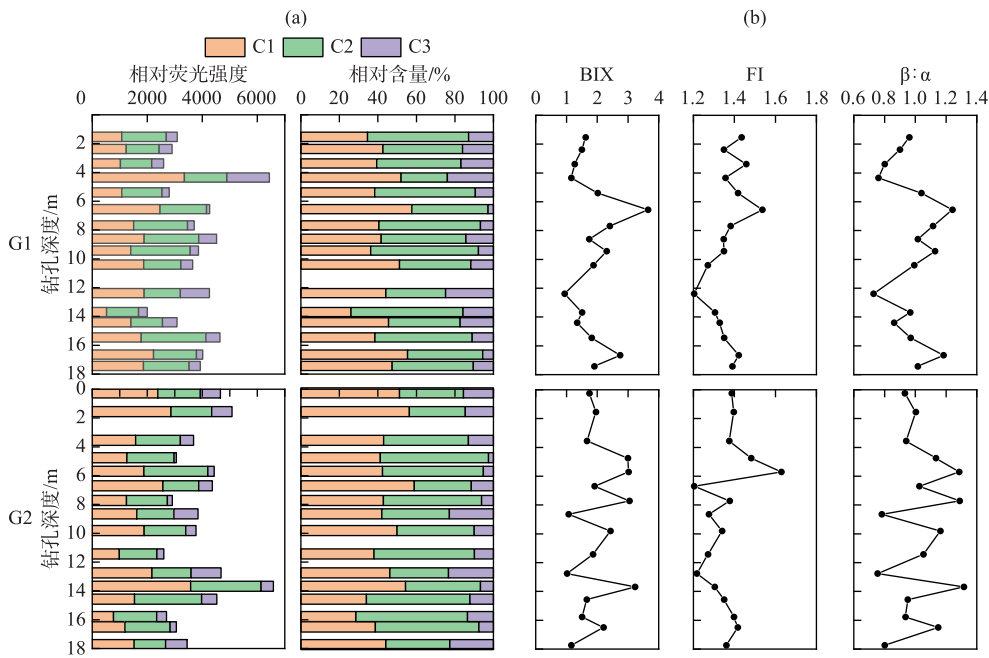


图 6 沉积柱中的有机质组成(a)和光谱指数(b)

Fig.6 Organic matter composition (a) and fluorescence indexes (b) in sediments from boreholes

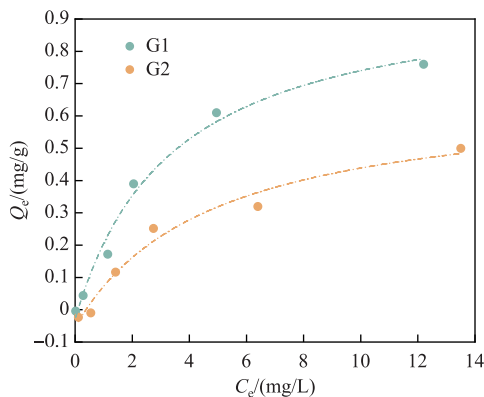


图 7 不同钻孔沉积物的吸附热力学过程
Fig.7 Thermodynamic processes of adsorption of sediments from different boreholes

的 PAC 和 DPS 均较小,说明沉积物的最大吸附容量较小,对磷的吸附能力更弱,同时 G2 沉积物的 EPC_0 较高,说明具有较高的“磷源”功能,向水中释放的可能性更大。近 30 年来,东部的平原湖区由于围垦受破坏的湖泊有 102 个^[5],现在都成为人类活动密集的农业用地或其他用途。围垦区不仅存在较高的磷释放风险,也存在高人为磷输入,这些变化对湖泊水体环境的影响将是深远的。这表明应及时恢复围湖区域的占用,一方面减少污染源,另一方面增加自然环境对污染物的削减和净化能力,同时也说明了“退田还湖”政策的必要性。

表 2 修正后的 Langmuir 等温吸附模型拟合参数
Tab.2 Parameters of phosphorous adsorption in sediments by modified Langmuir equation

钻孔编号	R^2	PAC/ (mg/g)	平衡吸附常数 K/ (L/mg)	EPC_0 / (mg/L)	DPS/ %
G1	0.980	1.030	0.296	0.102	13.8
G2	0.961	0.726	0.211	0.378	10.6

3 结论

- 1)湖区(G1)沉积柱中 TP 含量为 415~794 mg/kg,平均含量为 622 mg/kg,围垦区(G2)沉积柱中 TP 含量为 362~873 mg/kg,平均含量为 640 mg/kg。钙结合态磷(Ca-P)和闭蓄态磷(De-P)是沉积物磷的主要赋存形态,两种形态磷含量之和在 G1 和 G2 沉积柱中均占 TP 含量的 70% 以上。围垦活动对沉积物磷的影响主要体现在生物有效磷(BAP)上,表现为:2 个沉积柱的可交换态磷(Ex-P)存在极显著差异($P<0.001$);G2 沉积柱中 Fe-P 含量空间异质性更强(含量是 G1 的 1.52 倍);G2 沉积柱中 OP 含量在表层大量累积(占 TP 含量的 51%),因此表层 BAP 含量最高。
- 2)磷的赋存特征受沉积物理化性质影响,围垦后含水率下降使得 Ex-P 含量与围垦前相比存在明显差异;低 pH 和高 Eh 环境使铁氧化物中无定形氧化铁(Fe_{ox1})向结晶态氧化铁(Fe_{ox2})转化增加,造成沉积物对 Fe-P 吸附减弱;除人类活动和化肥输入外,围垦后微生物活动增强也会影响 OP 的累积,具体机制有待深入研究。
- 3)吸附热力学实验表明,相同沉积环境下,G2 钻孔中的沉积物 PAC 和 DPS 为 0.726 mg/g 和 10.6%,低于 G1 钻孔沉积物,G2 钻孔中的磷吸附平衡浓度(EPC_0)为 0.378 mg/L,远高于 G1 钻孔沉积物。说明围垦活动导致沉积物中磷的释放风险增加,表现出“磷源”的特征,严重影响水环境安全,建议在此类区域加强对

内源磷的管理,必要时进行退田还湖。

4 参考文献

- [1] Wang JL, Chen QY, Huang S *et al.* Cyanobacterial organic matter (COM) positive feedback aggravates lake eutrophication by changing the phosphorus release characteristics of sediments. *Science of the Total Environment*, 2023, **892**: 164540. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164540.
- [2] Zhao ZH, Zhang NM, Hu XW *et al.* Effects of composition and structure of natural organic matter on phosphorus fractions in sediment from Lake Yangzonghai, Yunnan Province. *J Lake Sci*, 2017, **29**(2): 308-316. DOI: 10.18307/2017.0206. [赵忠红, 张乃明, 扈学文等. 云南阳宗海表层沉积物有机质组成结构对磷赋存形态特征的影响. 湖泊科学, 2017, **29**(2): 308-316.]
- [3] Xiang SL, Chu MH, Liu LZ *et al.* Characteristics and release risk of phosphorus fractions in sediments of Nanchang section of Ganjiang River, Lake Poyang Basin. *J Lake Sci*, 2024, **36**(4): 1121-1130. DOI: 10.18307/2024.0425. [向速林, 楚明航, 刘丽贞等. 鄱阳湖流域赣江(南昌段)沉积物磷赋存形态特征及释放风险分析. 湖泊科学, 2024, **36**(4): 1121-1130.]
- [4] Zhang RM, Yin AJ, Gao C. Sediment phosphorus fraction and release potential in the major inflow rivers of Chaohu Lake, Eastern China. *Environmental Earth Sciences*, 2019, **78**(4): 117. DOI: 10.1007/s12665-019-8086-6.
- [5] Jiang JH, Huang Q, Sun ZD. Analysis of ecological environment of lake-wetland in Yangtze River Basin. *Ecology and Environmental Sciences*, 2006, **15**(2): 424-429. [姜加虎, 黄群, 孙占东. 长江流域湖泊湿地生态环境状况分析. 生态环境, 2006, **15**(2): 424-429.]
- [6] Liu R, Ma T, Lin CH *et al.* Transfer and transformation mechanisms of Fe bound-organic carbon in the aquitard of a lake-wetland system during reclamation. *Environmental Pollution*, 2020, **263**(Pt A): 114441. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114441.
- [7] Yang P, Yang H, Lai DYF *et al.* Production and uptake of dissolved carbon, nitrogen, and phosphorus in overlying water of aquaculture shrimp ponds in subtropical estuaries, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(21): 21565-21578. DOI: 10.1007/s11356-019-05445-y.
- [8] de Glopper RJ, Smits H. Reclamation of land from the sea and lakes in the Netherlands. *Outlook on Agriculture*, 1974, **8**(3): 148-155. DOI: 10.1177/003072707400800306.
- [9] Wang SR, Jin XC, Zhao HC *et al.* Effect of organic matter on the sorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **297**(1/2/3): 154-162. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.10.040.
- [10] Liu MH, Du Y, Deng YM *et al.* Effect of depositional evolution on phosphorus enrichment in aquifer sediments of alluvial-lacustrine plain. *Science of the Total Environment*, 2023, **900**: 165857. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165857.
- [11] Li Y, Guo HM, Gao ZP *et al.* Phosphorus in shallow and deep groundwater: Importance of P/Fe ratio in Fe(III) oxides in aquifer sediments. *Journal of Hydrology*, 2023, **623**: 129860. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2023.129860.
- [12] Liu T, Tang P, Tang JC *et al.* Distribution and environmental significance of microbial fatty acids in borehole sediments of Chen Lake. *China Environmental Science*, 2021, **41**(11): 5264-5273. [刘涛, 吴佩, 唐金灿等. 沉湖钻孔沉积物中微生物脂肪酸特征与意义. 中国环境科学, 2021, **41**(11): 5264-5273.]
- [13] 雷琨. 围湖造田驱动的湖水-地下水相互作用下氮的迁移转化[学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2023.
- [14] Du Y, Ma T, Deng YM *et al.* Sources and fate of high levels of ammonium in surface water and shallow groundwater of the Jiangnan Plain, Central China. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2017, **19**(2): 161-172. DOI: 10.1039/c6em00531d.
- [15] Du Y, Deng YM, Ma T *et al.* Hydrogeochemical evidences for targeting sources of safe groundwater supply in arsenic-affected multi-level aquifer systems. *Science of the Total Environment*, 2018, **645**: 1159-1171. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.173.
- [16] Chen Y, Lei K, Du Y *et al.* Identification of degradation process of chenhu wetland over last 50 years. *Earth Science*, 2021, (2): 661-670. [陈钰, 雷琨, 杜尧等. 沉湖湿地近 50 年退化过程识别. 地球科学, 2021, (2): 661-670.]
- [17] Yang B, Zhou JB, Lu DL *et al.* Phosphorus chemical speciation and seasonal variations in surface sediments of the Maowei Sea, northern Beibu Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **141**: 61-69. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.02.023.
- [18] Poulton SW, Canfield DE. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 2005, **214**(3/4): 209-221. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.09.003.
- [19] Stedmon CA, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6**(11): 572-579. DOI: 10.4319/lom.2008.6.572.
- [20] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(4): 742-746. DOI: 10.1021/es0155276.
- [21] Huang W, Chen X, Wang K *et al.* Seasonal characteristics of phosphorus sorption by sediments from plain lakes with different trophic statuses. *Royal Society Open Science*, 2018, **5**(8): 172237. DOI: 10.1098/rsos.172237.
- [22] Song JW, Xu G, Zhang Y *et al.* Phosphorus storage capacity and loss risk in coastal reed wetland surrounding Bohai Sea. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 728-733. DOI: 10.13227/j.hjkk.201908013. [宋佳伟, 徐刚, 张扬等. 环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险

- 评估. 环境科学, 2020, **41**(2): 728-733.]
- [23] Wang JZ, Liu Z, Wei H *et al.* Spatial characteristics, risk assessment, and source analysis of elements in surface sediments from the Baiyangdian Lake. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 224-231. DOI: 10.13227/j. hjkx.201907005. [汪敬忠, 刘卓, 魏浩等. 白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析. 环境科学, 2020, **41**(1): 224-231.]
- [24] 武显仓. 东洞庭湖地下水-湖水交互带中铁-磷相互作用机制[学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2023.
- [25] Tao YQ, Deng YM, Du Y *et al.* Sources and enrichment of phosphorus in groundwater of the Central Yangtze River Basin. *Science of the Total Environment*, 2020, **737**: 139837. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139837.
- [26] Andrieux-Loyer F, Philippon X, Bally G *et al.* Phosphorus dynamics and bioavailability in sediments of the Penzé Estuary (NW France): In relation to annual P-fluxes and occurrences of *Alexandrium Minutum*. *Biogeochemistry*, 2008, **88**(3): 213-231. DOI: 10.1007/s10533-008-9199-2.
- [27] Zhang Y, Liu L, Li P *et al.* The hydrochemical characteristics and genesis of wetland water in Chenhu Lake, Wuhan. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2023, **32**(12): 2625-2637. DOI: 10.11870/cjlyzyyhj202312014. [张雅, 刘力, 李朋等. 武汉市沉湖湿地水化学特征及成因. 长江流域资源与环境, 2023, **32**(12): 2625-2637.]
- [28] Yang LY, Jiao SL, Wang L *et al.* Distribution of phosphorus forms and pollution assessment of sediments in karst canyon reservoirs: A case study of Wanfeng Reservoir. *J Lake Sci*, 2024, **36**(4): 1131-1144. DOI: 10.18307/2024.0426. [杨柳英, 焦树林, 王磊等. 岩溶峡谷型水库沉积物磷形态分布及污染评价——以万峰水库为例. 湖泊科学, 2024, **36**(4): 1131-1144.]
- [29] Zhang XX, Ke XZ, Du Y *et al.* Coupled effects of sedimentary iron oxides and organic matter on geogenic phosphorus mobilization in alluvial-lacustrine aquifers. *Science of the Total Environment*, 2023, **878**: 163216. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163216.
- [30] 邓宏兵. 江汉湖群演化与湖区可持续发展研究[学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2004.
- [31] Zhang Y, Liu L, Li P *et al.* Changes of organic C and N stable isotope and their environmental implication during the past 130 years of Chen Lake. *China Environmental Science*, 2023, **43**(3): 1307-1316. [张雅, 刘力, 李朋等. 沉湖 130 年来湖泊沉积物有机碳、氮稳定同位素变化及其环境指示意义. 中国环境科学, 2023, **43**(3): 1307-1316.]
- [32] Li L, Wang SR, Jiao LX *et al.* Vertical variation of phosphorus forms in Lake Dianchi and contribution to release. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3384-3393. DOI: 10.13227/j. hjkx.2016.09.017. [李乐, 王圣瑞, 焦立新等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献. 环境科学, 2016, **37**(9): 3384-3393.]
- [33] Chen J, Liu R, Jian YT *et al.* Spatial distribution and factors influencing the various forms of iron in alluvial-lacustrine clayey aquitard. *Water*, 2023, **15**(22): 3934. DOI: 10.3390/w15223934.
- [34] Wen SL, Liu JJ, Dai JR *et al.* Iron (hydr) oxides mediated immobilization and interaction of dissolved organic matter and inorganic phosphate: A review. *J Lake Sci*, 2022, **34**(5): 1428-1440. DOI: 10.18307/2022.0502. [文帅龙, 刘静静, 戴家如等. 铁(氢)氧化物介导的溶解性有机质、无机磷的固定及相互作用研究进展. 湖泊科学, 2022, **34**(5): 1428-1440.]
- [35] Temporetti P, Beamud G, Nichela D *et al.* The effect of pH on phosphorus sorbed from sediments in a river with a natural pH gradient. *Chemosphere*, 2019, **228**: 287-299. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.134.
- [36] Zhao MX, Tang QH, Wang LZ *et al.* The loss of major metallic elements in soil of tropical reservoir drawdown zone in the south and its impact on phosphorus release from sediments. *Journal of Hydroecology*, 2023, **44**(6): 88-95. DOI: 10.15928/j.1674-3075.202306260171. [赵孟绪, 唐鹊辉, 王灵紫等. 南亚热带水库消落带土壤主要金属元素流失及其对沉积物磷释放的影响. 水生生态学杂志, 2023, **44**(6): 88-95.]
- [37] Huang YW, Du Y, Ma T *et al.* Dissolved organic matter characterization in high and low ammonium groundwater of Dongting Plain, central China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **208**: 111779. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111779.
- [38] Liu JJ, Zhang QY, Chen ML *et al.* Composition of organic matter-iron-phosphorus associations in sediments of algae- and macrophyte-dominated zones in Lake Taihu. *Chemical Geology*, 2023, **622**: 121375. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2023.121375.
- [39] Zhang J, Du Y, Tao YQ *et al.* Co-occurring characteristics and mechanisms of geogenic ammonium and phosphorus in Quaternary alluvial-lacustrine aquifer systems. *Journal of Hydrology*, 2024, **638**: 131444. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2024.131444.
- [40] Du Y, Deng YM, Ma T *et al.* Enrichment of geogenic ammonium in quaternary alluvial-lacustrine aquifer systems: Evidence from carbon isotopes and DOM characteristics. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(10): 6104-6114. DOI: 10.1021/acs.est.0c00131.
- [41] Ju Q, Zhang Q, Cao CC *et al.* Response of microbial community to natural organic matter input in lake sediments. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3263-3271. DOI: 10.13227/j. hjkx.202011205. [居琪, 章奇, 曹驰程等. 湖泊沉积物中微生物群落对天然有机质输入的响应. 环境科学, 2021, **42**(7): 3263-3271.]