

贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史*

王雨春^{1 2 3} 马 梅² 万国江¹ 刘丛强¹ 尹澄清²

(1 :中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002;

2 :中国科学院生态环境研究中心水环境化学国家重点实验室,北京 100085 ;

3 :中国水利水电科学研究院水环境研究所,北京 100038)

提 要 采集了云贵高原深水湖泊红枫湖现代沉积物未受扰动的柱状样品,通过分析不同形态沉积磷在沉积剖面上的分布特征,并结合沉积物样品柱的²¹⁰Pb、¹³⁷Cs年代学研究结果,揭示了红枫湖现代沉积过程中不同形态沉积磷的早期成岩改造的时间变化序列,以及沉积磷外源输入负荷的历史变化.采用Ruttenberg法分析沉积磷的地球化学赋存形态,研究表明,红枫湖沉积物中有机磷和铁结合态磷是沉积磷的主要赋存形态,分别占沉积全磷的60%和28%.沉积磷在垂直剖面上的分布特征显示,红枫湖现代沉积过程中,沉积磷在最终埋藏前可能发生非常剧烈的形态转化和再迁移,尤其是有机磷和铁结合态磷的成岩改造可能是湖泊系统磷循环质量平衡的重要方面.年代学数据同时表明,近年的人为活动导致湖泊系统(包括沉积物)磷负荷的显著增加.

关键词 沉积物 磷形态 早期成岩作用 沉积年代 红枫湖

分类号 P343.3 P512.32

沉积物磷的“汇”源”效应转化,对湖泊沉积物-上覆水体之间的磷循环和整个湖泊生态系统具有重要意义^[1].从地质尺度来看,沉积物是湖泊流域磷循环的重要归属.从流域中进入湖泊的磷,以及水生生物吸收的磷,最终会进入到沉积物.然而,进入沉积物中的磷并不是简单堆积,在形成稳定的磷矿物(如钙氟磷灰石)而被永久埋藏前,在有机质矿化降解的驱动下,沉积磷可能发生一系列复杂的形态转化和再迁移作用^[2-4].因此,湖泊现代沉积过程中,沉积磷,特别是“活性”的含磷组分的再生活化,可能导致沉积物向水体的磷释放,形成湖泊系统磷负荷的重要内源^[4].显而易见,研究沉积物中磷的赋存形态,以及不同形态沉积磷在埋藏过程中的迁移转化,对理解整个湖泊系统磷的生物地球化学循环具有重要意义.

本文在详细查阅和对比国内外诸多沉积磷化学形态分级方案的基础上,根据条件实验的结果,选择Ruttenberg推荐的实验方案为沉积磷形态分析方法,分析了贵州红枫湖沉积剖面上主要形态磷的分布特征,结合对沉积物样品柱的²¹⁰Pb、¹³⁷Cs沉积年代学研究,建立了红枫湖现代沉积埋藏过程中,沉积时间序列上主要形态沉积磷分布的变化,探讨了红枫湖沉积磷的埋藏历史和早期成岩作用改造特征.

1 研究区及研究方法

1.1 研究区概况

红枫湖位于贵州高原中部,流域面积达1596 km²,湖泊水面面积57.2 km²,湖泊补给系数

* 国家自然科学基金(40103008)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-105)和贵州省自然科学基金联合资助. 2003-03-21 收稿; 2003-09-08 收修改稿. 王雨春,男,1968年生,博士,副研究员; E-mail:Gzyuchun.wang@sohu.com

为 49.6,最大水深 45 m,湖水滞留时间为 0.325a,是贵阳及黔中地区的主要水源地之一,也是国家级风景区,在该地区的经济发展和人民生活中占有举足轻重的地位^[5]。

红枫湖是云贵高原乌江支流猫跳河上的一个人工水库,因其坐落于喀斯特峡谷地区,具有水体深度大、物质来源单一、深水区沉积物所受的生物和物理扰动较小以及确知沉积起点(1960年开始蓄水)等特点^[5]。因此,红枫湖深水湖区的未受扰动沉积物柱是研究沉积历史和早期成岩作用的理想对象。

1.2 采样与分析方法

本次研究中,采用自行研制的便携式沉积物-水界面采样装置在红枫湖的深水区采集了未受扰动的沉积物柱芯,红枫湖 HF980903-1-2 柱(水深 29 m)所采集沉积物的柱界面水清澈,沉积物表层的絮状薄膜保存完好,沉积在采样过程中未受明显扰动。沉积物柱状样品在现场按 1cm 间隔精确分隔,然后将样品封存入 50 mL 离心管低温保存,分层沉积物样品带回实验室在低温高速离心提取孔隙水后,用冷冻干燥仪(FD-3-85D-MP 型冷干仪, -80℃, 30 mT)干燥样品,干燥后的沉积物样品研磨至 150 目以供分析。

采用“酸溶-钼锑抗比色法”(GB7852-87)测定沉积物样品的全磷含量分析;用 Ruttenberg 提出的“化学连续提取”方案(SEDEX)^[7]分析沉积物磷的赋存形态,除用 CDB 提取铁结合态磷的提取步骤外,其余各步骤均采用钼锑抗分光光度法测定提取液中的磷。用在沉积物铁结合态磷的提取过程中,完成提取后,首先需要在提取液中加入 1%(V/V) FeCl₃ 溶液静置一段时间,以便消除过剩的提取试剂(CDB),避免提取剂中剩余的柠檬酸还原钼酸盐络合物, FeCl₃ 的加入,造成提取液中含有较高的 Fe³⁺,因此必须采用异丁醇萃取 SnCl₂ 还原分光光度法测定提取液中的磷。

同一沉积物样品用于²¹⁰Pb和¹³⁷Cs进行沉积物年代学研究^①,获得相应的沉积年代。

2 结果与讨论

2.1 红枫湖沉积磷的地球化学赋存形态分析

在近年来,不同的研究者根据各自的研究目的,对湖泊、河流沉积物和海洋沉积物提出了若干沉积物磷的化学连续提取方案^[6-8],目前对沉积磷的形态分析并没有统一的划分标准,通常是各研究组在基本原则下按个例遴选实验方案。本文以 Ruttenberg 发展的连续提取方案(SEDEX)(图 1)^[7]为基础,分析了红枫湖沉积物磷的主要赋存形态。

以 Ruttenberg 发展的连续提取方案(SEDEX)为基础,它充分考虑了提取剂的专属性、提取效率以及提取过程中的“重吸附”等问题,是目前文献报道中,讨论最细致的沉积物磷形态研究方法。SEDEX 分级方案将沉积物磷分为五种测定相态:吸附(弱结合)态磷(Loosely sorbed P)、铁结合态磷(Fe-bound P)、钙结合态磷(Ca-bound P)、矿物晶格中结合力强的残留态磷(Detrital-P)和有机态磷(Organic-P)^[7]。Ruttenberg 的 SEDEX 提取方案是针对海洋沉积物磷化学形态分级分离发展的研究方法,在海洋沉积物磷的研究中得到了广泛的应用^[7-9],而在湖泊(水库)沉积物的研究中应用相对较少。

沉积物矿物学研究表明,红枫湖现代沉积物的矿物组成与 Ruttenberg 方案^[7]设定的实验条

① 胥思勤. 红枫湖-百花湖-程海沉积物 ²¹⁰Pb 分布及环境示踪的对比研究. 中国科学院地球化学研究所硕士论文, 1999

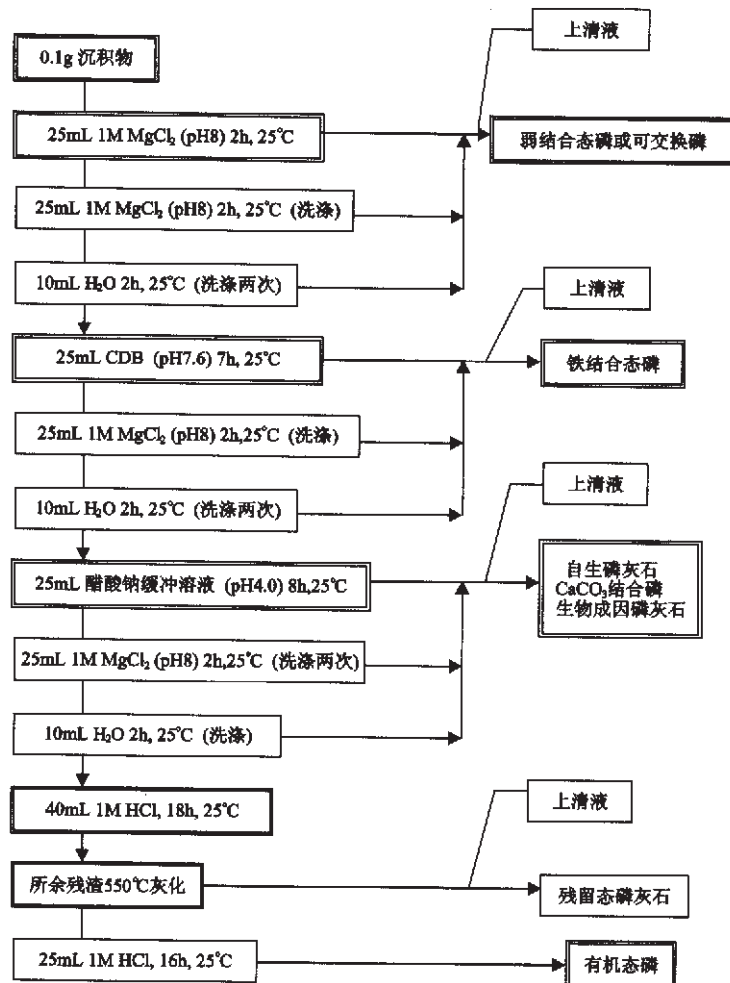


图 1 湖泊沉积物磷形态分级提取实验流程图

Fig.1 Scheme for the determination of various forms of phosphorus in lake sediment

件相似^①,可以认为该方案对红枫湖沉积物具有提取“专属性”,换言之, Ruttenberg 的 SEDEX 提取专属性划分方案对红枫湖沉积物磷的形态分析是合适的. 流程中各提取步骤的提取效率,是完成形态分析的另一重要因素,本文对红枫湖的实际样品对各流程的提取效率和平衡时间进行了条件试验(图 2),根据条件实验的结果进一步确定具体的形态分析的实验条件(图 1)

红枫湖沉积物中的全磷的平均含量为 1300–1500 mg/kg,表层沉积物中总磷的含量为 2500–3000 mg/kg,与我国其它湖泊沉积物总全磷含量水平相比较,具有较高的磷负荷. 与云贵高原的其它湖泊(水库)比较,如洱海^[10],红枫湖沉积磷的形态组成具有其自身的特点,主要表现在具有较高比例的铁结合态磷和有机态磷,由于这两种形态的磷在早期成岩作用中易受

① 张实. 云贵高原湖泊矿物学沉积物记录及其环境辨识意义. 中国科学院地球化学研究所博士论文, 1994

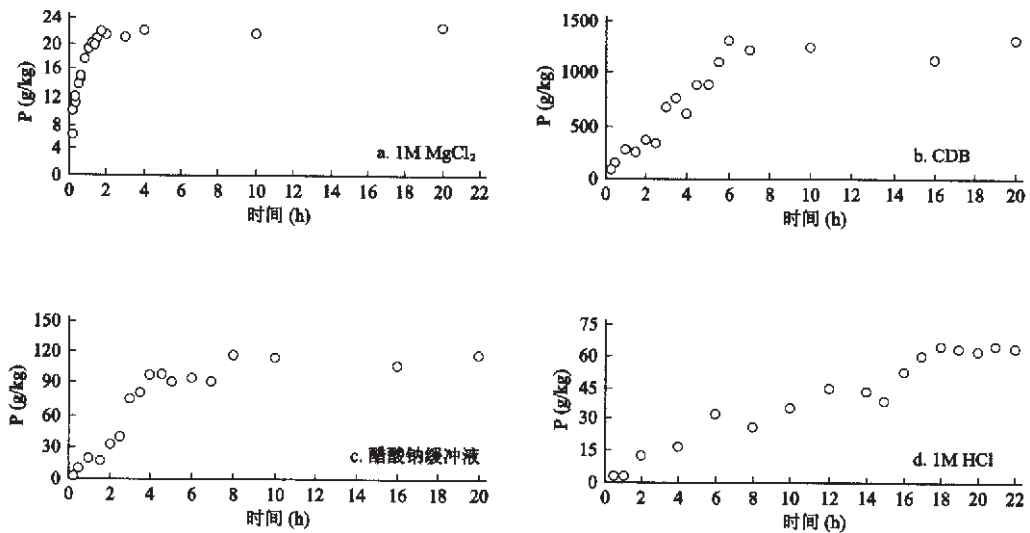


图 2 红枫湖沉积物的 SEDEX 提取法条件试验结果

Fig.2 The results of testing experiments to determine extraction time for different forms of P for sediments of Lake Hongfeng (other conditions according to the SEDEX scheme strictly)

改造,暗示了红枫湖沉积磷可能表现出更大的地球化学“活性”。

红枫湖现代沉积物中沉积磷的形态分析结果表明,红枫湖沉积物磷中,有机态磷所占比例最大(平均约为沉积全磷的 60%),其次为铁结合态磷(约为沉积全磷的 28%),上述两种形态的磷大约占了沉积物全磷的 80%–90%;而其它形态的沉积磷在沉积全磷中的比例则较少,自生磷灰石在沉积全磷中占的比例为 5%–8%,残留岩屑态磷为 3%–6%,吸附态磷仅占沉积全磷的 1%–2%。

有机态磷是红枫湖沉积物中重要的“磷蓄积库”,其在总磷中的平均比例达到 60%。伴随着有机质的矿化降解,有机磷受到了强烈的早期成岩作用改造。有机磷可分解为溶解性的小分子有机磷或溶解磷酸根,这些溶解组分通过孔隙水,在浓度梯度的驱动下向上覆水体迁移扩散;或是被吸附、络合而转化为其它形态的含磷矿物。

铁结合态磷是所占比例最大的无机态磷,其沉积剖面分布特征反映了埋藏过程中早期成岩作用对铁结合态磷的改造。在较深部位的沉积物层,有机质降解消耗溶解氧,使环境条件变得相对还原,铁磷矿物还原溶解,释放出的溶解磷酸通过孔隙水向上迁移,在氧化还原电位较高的上部(表层)沉积物中重新形成矿物而沉淀下来,表层氧化沉积物对磷酸根迁移的“屏蔽效应”^[11]造成铁磷矿物在沉积物表层富集。沉积物中高含量的铁结合态磷,在一定条件下(如底层水缺氧时),可能在沉积物–水界面形成较大的溶解磷释放通量。

2.2 红枫湖沉积磷的垂直剖面分布和埋藏历史

有机态磷和铁结合态磷约为红枫湖现代沉积物全磷的 90%,因此,它们的早期成岩变化代表和控制了红枫湖现代沉积过程中磷的主要地球化学作用过程。

红枫湖有机态磷和铁结合态磷的剖面分布特征,一方面反映了早期成岩作用的动力学过程;另一方面也反映了物源输入负荷变化等人为影响的重要信息(图 3)。在沉积剖面上,表层

沉积物中有机磷相对较高,随着沉积深度的增加,有机态磷含量逐渐降低,这样的剖面分布模式显然是符合沉积物有机质降解的动力学模型^[2],有机态磷在埋藏过程中受到明显改造;同时,沉积有机态磷的剖面分布显然还与近年来湖泊的外源输入负荷影响有关,在沉积剖面的时间序列上(图3),1994年以后的沉积物中,有机态磷的逐渐积累与红枫湖水环境的富营养化演化进程相一致^[12].而铁结合态磷的剖面分布,则更多地反映了近年来有机质输入增加导致的成岩作用加强,沉积物表层的氧化还原“屏蔽效应”,出现铁结合态磷在表层沉积物中富集的现象.

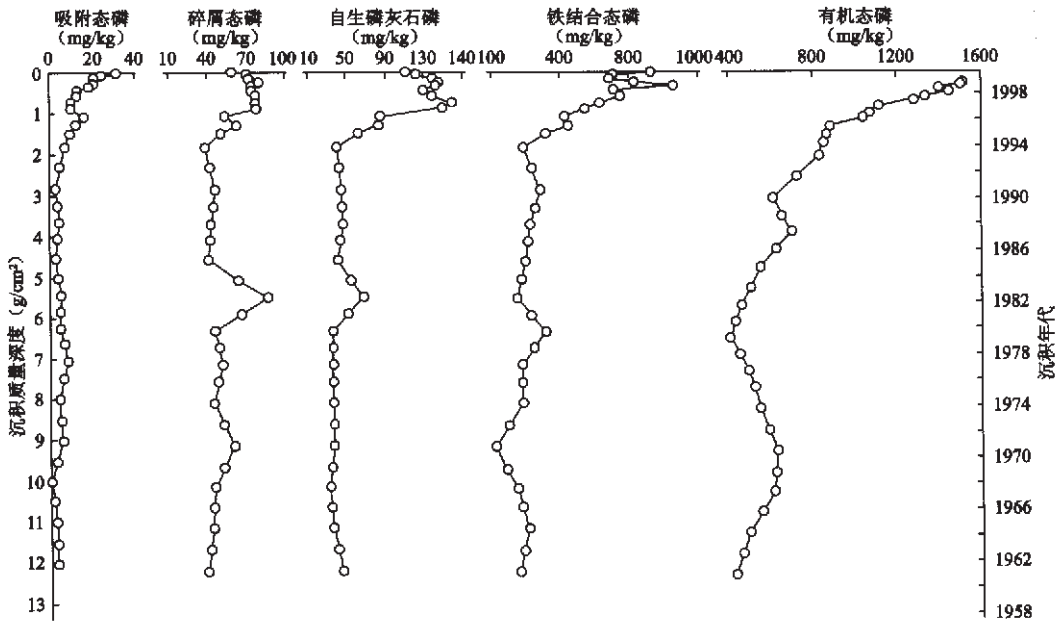


图3 红枫湖 HF980903-1-2 沉积物柱不同形态磷的剖面分布及时序变化

Fig.3 Vertical profile distribution of different phosphorus and burial chronology in HF980903-1-2 sediment core

红枫湖自1960年蓄水以来,水质条件一直较好,而近年来对水库的开发利用,如旅游、养殖等,增加了红枫湖的污染负荷,1990年以后,水体逐渐出现富营养化趋势^[12].沉积物埋藏剖面上有机态磷和铁结合态磷的剖面变化,显然反映了水环境特征的变化.

尽管其它形态沉积磷在沉积全磷中所占比例较小,但它们的剖面特征及在沉积时间序列上的变化(图3),仍提供了类似的信息.

吸附态磷是与沉积物胶体(铁氧化物等)、粘土矿物以及碳酸钙等通过配位交换形式发生专属性吸附的磷酸根.吸附态磷仅在表层几厘米内出现梯度变化(图3),以后随沉积深度的增加不再发生明显变化.说明在表层沉积物有机磷的强烈矿化降解,向孔隙水中提供了较多的溶解磷酸盐,使相对较多的磷酸根被沉积物颗粒吸附;随着沉积物深度的增加,有机质的降解作用减弱,孔隙水中磷酸盐减少,同时,沉积物环境条件变得更为“还原”,有利于吸附磷的解吸,随沉积深度的增加沉积物吸附磷的含量减少^[3].

自生磷灰石磷和残留磷,都是与钙结合的磷,许多提取方法并未将其分成不同的相^[12].然而沉积物中钙结合态磷显然具有不同的成因和相应的地球化学行为.在Ruttenberg的分类体

系中,自生磷灰石磷(Authigenic P)主要是沉积物早期成岩过程中内生过程形成的或生物成因的钙结合态磷(包括生物残骸,如鱼骨,藻类壳体等);而残留态磷则主要来源于流域风化侵蚀产物中的磷灰石矿物晶屑。

红枫湖沉积物中自生磷灰石磷和残留态磷,在垂直沉积剖面上,除表层外,均表现出明显的随沉积深度(或沉积时间)增加而变化的趋势。说明红枫湖短暂的沉积历史内,自生磷灰石的转化不是沉积磷早起成岩作用的优势过程;同样,残留岩屑磷含量在沉积剖面(或沉积时间序列)上的相对稳定,可能暗示了在红枫湖的近代沉积历史内,来自流域侵蚀的陆源物质输入通量基本保持恒定。

3 结语

与我国其它湖泊沉积物总全磷含量水平相比较,红枫湖沉积物具有较高的磷负荷。实验表明 Ruttenger 提出的沉积物磷的分级方案(SEDEX)适合于红枫湖沉积磷的形态分析。形态分析的结果表明,红枫湖、百花湖沉积物中以有机磷和铁结合态磷为主,有机磷在全磷中的比例约为 60%,铁结合态磷约为 28%。其它形态的磷所占比例相对较少。有机态磷和铁结合态磷的早期成岩变化实际上代表和控制了沉积物中磷的地球化学作用过程。红枫湖沉积磷的形态组成主要是“活性”相对较大的有机态磷和铁结合态磷,表明沉积磷的活化再迁移作用显然控制着红枫湖的磷循环。

红枫湖各形态磷在垂直沉积剖面(或沉积时间序列)的分布特征,一方面反映了早期成岩作用的动力学过程;另一方面,也反映了物源输入负荷变化等人为影响的重要信息。红枫湖有机态磷和铁结合态磷,在埋藏过程中受到明显的早期成岩作用改造,表层(或近年输入)沉积物有机质的矿化分解,导致了沉积磷的强烈转化迁移;而吸附态磷、自生磷灰石磷和残留态磷的变化则是沉积物埋藏过程相对较弱的过程。同时,沉积物有机态磷和铁结合态磷的剖面分布变化,显然与近年来红枫湖水环境富营养化演化(人为活动影响)历史相关。

参 考 文 献

- 1 Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 1999, **100**:179-169
- 2 Berner R A. Early diagenesis: a theoretical approach. New Jersey: Princeton Univ. Press, 1980
- 3 Krom M D, Berner R A. The diagenesis of phosphorus in a near shore marine sediment. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, **45**:207-216
- 4 Rutterberg K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, **57**:99-1007
- 5 张维. 红枫湖、百花湖环境特征及富营养化. 贵阳:贵州科技出版社, 1999
- 6 Golterman H L. Fractionation of sediment phosphate with chelation compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia*, 1996, **335**:87-95
- 7 Rutterber K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol & Oceanogr*, 1992, **37**(7):1460-1482
- 8 瓮焕新. 河流沉积物中磷的结合形态及其环境地球化学意义. 科学通报, 1993, **38**(13):1219-1222
- 9 Anderson L D, Delaney M L. Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: streamlining of the SEDEX procedure. *Limnol & Oceanogr*, 2000, **45**(2):509-515

- 10 万国江,白占国,王浩然等. 洱海近代沉积物中碳-氮-磷的生物地球化学记录. 地球化学, 2000, **29**:189-196
- 11 万国江. 湖泊沉积物-水界面地球化学. 见: 地球科学基金项目研究进展(一). 北京: 地震出版社, 1994
- 12 Søndergaard M, Windolf J, Jeppesen E. Phosphorus fractions and profiles in the sediment of shallow Danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition and lake chemistry. *Wat Res*,1996, **30**(4):992-1002

The Phosphorus Forms and Depositional History in Sediments of Lake Hongfeng, Guizhou Province

WANG Yuchun^{1 2 3}, MA Mei², WAN Guojiang¹, LIU Congqiang¹ & YIN Chengqing²

(1: *State Key Lab. of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, P.R.China;*

2: *SKLEAC, the Research Center For Eco-Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085, P.R.China;*

3: *Institute of Water Environment, Chinese Academy of Water Resources, Beijing 100038, P.R.China*)

Abstract

Phosphorus is one of the important limited elements to lake eutrophication. The regeneration of phosphorus from sediment may be an important phosphorus resource for lakes. Several undisturbed sediment cores have been sampled at the deepest area of a canyon-reservoir, Lake Hongfeng, on Guizhou Plateau, southwestern China. The concentration and distributions of various phosphorus forms in sediment cores have been studied. The chronology data have been obtained by means of ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs for the same sediment cores. The geochemical processes of various forms of sedimental phosphorus were mainly controlled by early diagenesis and anthropogenic disturbances on the phosphorus burial in sediment. In our study, the SEDEX method from Ruttenberg has been used to identify the various forms of phosphorus in sediment samples. The species of phosphorus include: loosely sorbed P, Fe-bound P, Ca-bound P, detrital-P and Organic-P. The results showed that the organic-P and Fe-bound P could be seen as two main sorts phosphorus in sediment of Lake Hongfeng, about 60% and 28% in total sediment phosphorus respectively. The forms and vertical distribution profiles of sediment phosphorus implied that the sediment phosphorus could have strong ability of regeneration during the terminal burial in the bottom of Lake Hongfeng. Under certain conditions, the sediment of Lake Hongfeng could be regarded as the important resource of phosphorus for lake system rather than a sink.

Keywords: Sediment; phosphorus forms; early diagenesis; depositional history; Lake Hongfeng