

## 贵州红枫湖沉积物生物可利用磷分布特征及其与粒径的关系\*

朱元荣<sup>1,2</sup>, 张润宇<sup>1</sup>, 吴丰昌<sup>3\*\*</sup>, 傅平青<sup>1</sup>

(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: 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(3: 中国环境科学研究院国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

**摘要:**应用化学提取法分析了红枫湖主要出入湖河口及湖心沉积物生物可利用磷(BAP)的含量,并探讨了BAP空间分布与总磷(TP)和粒度组成之间的关系. 研究表明,各形态BAP含量顺序为:藻类可利用磷(AAP) > NaHCO<sub>3</sub>可提取磷(Olsen-P) > 水溶性磷(WSP) > 易解吸磷(RDP). 沉积物柱芯中BAP迅速降低,剖面变化比TP更为明显. 各形态BAP与TP显著相关,除RDP与AAP外,其它形态BAP之间也显著相关. Olsen-P是评价红枫湖沉积物磷的生物有效性的最佳指标. 红枫湖沉积物颗粒组成以粘土及粉砂为主,湖心沉积物比河口粒度小. 表层(0-5cm)沉积物中Olsen-P和AAP的含量与细组分(粘土)的比例呈正相关,而RDP、WSP与细组分呈负相关性,表明沉积物细组分对深水湖泊富营养化的重要性.

**关键词:**沉积物;生物可利用磷;粒径;空间分布;深水湖泊;红枫湖

## Distribution of bioavailable phosphorus and their relationship with particle size in sediments of Lake Hongfeng, Guizhou Province

ZHU Yuanrong<sup>1,2</sup>, ZHANG Runyu<sup>1</sup>, WU Fengchang<sup>3</sup> & FU Pingqing<sup>1</sup>

(1: *State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China*)

(2: *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China*)

(3: *State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P. R. China*)

**Abstract:** The contents of bioavailable phosphorus (BAP) in sediments from the centre of Lake Hongfeng, Guizhou Province and its main estuaries were analyzed by chemical extraction, and the relationships between spatial distribution of the BAP and size composition of the total phosphorus (TP) were also discussed. Results showed that rank orders of the BAP forms was: Algal Available Phosphorus (AAP) > NaHCO<sub>3</sub> extractable phosphorus (Olsen-P) > Water Soluble Phosphorus (WSP) > Readily Desorbable Phosphorus (RDP). The variation trend of the BAP with decreasing drastically downward in the sediment core was more remarkable than that of TP. There were multiply correlation among various BAP forms and TP, except for RDP and AAP. Olsen-P was the best index to evaluate phosphorus bioavailability in sediments from Lake Hongfeng. Clay and silt were the main sediment fractions, while the sediment particle size in the centre part were smaller than those in estuaries. Olsen-P and AAP in the top 5cm sediments of the core were positively correlated to the proportion of fine fraction (<0.002mm), whereas RDP and WSP were negatively correlated to, suggesting that the fine fraction has an important contribution for promoting eutrophication in deep lakes.

**Keywords:** Sediment; bioavailable phosphorus; particle size; spatial distribution; deep lake; Lake Hongfeng

磷是引起湖泊富营养化的关键因子,沉积物内源磷的释放对推动富营养化的发生具有举足轻重的作用<sup>[1-3]</sup>. 科学评价沉积物的潜在释磷能力与生物可利用性,有助于了解内源磷对湖泊富营养化水平的贡献.

\* 国家重点基础研究发展规划项目(2008CB418200)和贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2008]2226号)联合资助. 2009-10-16收稿;2009-12-08收修改稿. 朱元荣,男,1984年生,硕士研究生;E-mail: yzhu1984@163.com.

\*\* 通讯作者;E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn.

化学提取法具有操作简便、适应大批量样品快速测定的显著特点,而且测定的可利用性磷与藻类标准培养程序有很好的相关性,因而被广泛应用于浅水湖泊沉积物中磷的生物有效性研究<sup>[4,6]</sup>。

与浅水湖泊相比,深水湖泊中温度和溶解氧等理化性质通常分层明显,沉积物-水界面溶解氧较低,风浪作用对界面干扰小,这些因素强烈影响着沉积物磷的释放过程<sup>[7-8]</sup>,目前对深水湖泊沉积物生物可利用磷的研究较少。同时,粒度组成作为湖泊沉积物的重要指标之一,不同粒级的沉积物具有不同的质量和比表面积等,对磷的赋存特征与迁移转化的影响也存在差异<sup>[9-11]</sup>,而生物可利用磷与粒度组成之间的关系鲜有报道。本文以贵州深水湖泊——红枫湖为研究对象,应用化学提取法研究沉积物中生物可利用磷的剖面分布特征,并探讨了其与总磷和粒度组成之间的关系,为阐明深水湖泊富营养化的发生机制提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品采集与预处理

红枫湖是贵州高原中部一个人工水库,东经 106°19′-106°28′,北纬 26°26′-26°36′,湖泊流域面积 1596km<sup>2</sup>,水面积 57.2km<sup>2</sup>,平均水深 9.3m,补给系数为 49.6,湖水滞留时间为 0.325a,其主要入湖河流有桃花源河、羊昌河、麻线河和后六河,唯一的出湖河流为猫跳河,包括北湖和南湖两部分<sup>[12]</sup>。作为贵阳及黔中地区的主要水源地之一和国家级风景区,红枫湖对当地经济发展和人民生活至关重要。近年来,由于流域内工农业污水、居民生活废水及湖面投饵养殖等污染的大量排放,该湖富营养化日益严重,蓝藻水华时有暴发<sup>[1]</sup>。近年来研究表明,红枫湖沉积物具有较高的磷负荷,对上覆水体的营养水平造成重要影响<sup>[7,12-13]</sup>。

2008年8月,利用自制的重力型沉积物采样器对红枫湖主要出入湖河口及湖心进行采样,具体点位分布见图1。每个点位采集1根沉积物柱芯,进行现场分样,表层0-10cm按5cm间隔分样,10cm以下按每层10cm分样。沉积物样品经自然风干后,采用四分法取样,用玛瑙研钵研磨并过100目筛,保存于封口袋中备用。

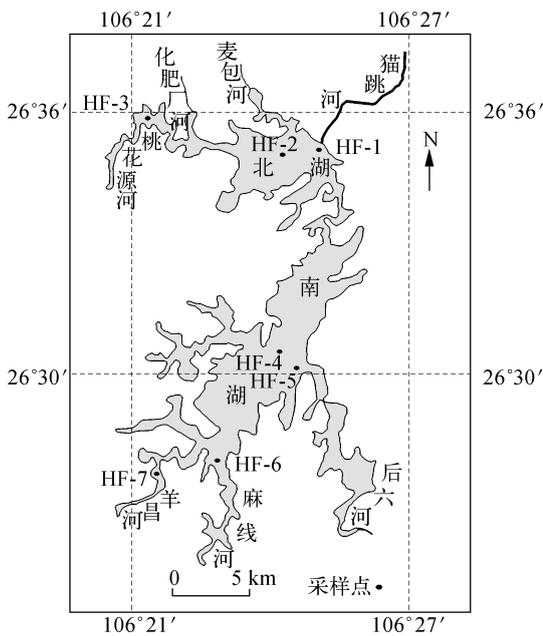


图1 红枫湖采样点位置

Fig. 1 Location of sampling sites in Lake Hongfeng

### 1.2 实验分析

1.2.1 总磷与生物可利用磷的测定 沉积物总磷(Total Phosphorus, TP)的测定应用SMT方法<sup>[14]</sup>,沉积物在450℃下灰化3h,转移至离心管,加入20ml 3.5mol/L HCl振荡16h,离心后用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷含量。生物可利用磷(Bioavailable Phosphorus, BAP)包括水溶性磷(Water Soluble Phosphorus, WSP)、易解吸磷(Readily Desorbable Phosphorus, RDP)、藻类可利用磷(Algal Available Phosphorus, AAP)及NaHCO<sub>3</sub>可提取磷(Olsen-P)等4种形态,各形态磷分析方法<sup>[4,5]</sup>见表1。

1.2.2 沉积物粒度分析 称取0.24g自然风干并分散后的样品放入烧杯,加入20ml浓度为30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,静置12h以上,放置在电热板上反应。对个别有机质含量高反应剧烈的样品,补加足量H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使其充分反应,以保证去除沉积物中所含的有机质;待反应结束后,加入至少10ml(1/3, V/V)HCl,以去除样品中碳酸盐;经上述化学处理方法至此,湖泊沉积样品中的颗粒物应主要代表了输入湖泊沉积体系的陆源碎屑成分。将上述样品加去离子水至150ml,加热至沸腾后,静置24h,小心抽去上层清液后加入10ml 0.05mol/L (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>分散剂,再加200ml去离子水,加热至沸腾后持续5min。样品冷却至室温后,利用Malvern 2000激光粒度分析仪对样品进行分析。取中值粒径D<sub>50</sub>(50%粒径大于此,50%粒径小于此),根据式(1)-(2)计算D<sub>50</sub>[3,2]及

$D[4,3]$ ,并将粒度划分为粘土( $\text{clay} < 0.002\text{mm}$ )、粉砂( $0.002 < \text{silt} < 0.05\text{mm}$ )和砂粒( $0.05 < \text{sand} < 2\text{mm}$ )等3部分<sup>[15]</sup>.

$$D[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (1)$$

$$D[4,3] = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4}{\sum_{i=1}^n d_i^3} \quad (2)$$

式中,  $d_i$  表示粒径,  $D[3,2]$  为表面积力矩平均直径,  $D[4,3]$  为体积或质量力矩平均直径.

表1 沉积物中生物可利用磷的提取方法

Tab. 1 Extraction method of bioavailable phosphorus in the sediment

BAP 形态	提取方法
水溶性磷 (WSP)	0.25g 沉积物/30ml 去离子水, 振荡 2h, 4000 转/min 离心 10min, 获取上清液, 0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量.
易解吸磷 (RDP)	1.00g 沉积物/30ml 0.01mol/L $\text{CaCl}_2$ , 振荡 1h, 4000 转/min 离心 10min, 获取上清液, 0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 测定提取液中磷含量.
藻类可利用磷 (AAP)	0.10g 沉积物/30ml 0.1 mol/L $\text{NaOH}$ , 振荡 4h, 4000 转/min 离心 10min, 获取上清液, 0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 测定提取液中磷含量.
$\text{NaHCO}_3$ 可提取磷 (Olsen-P)	1.20g 沉积物/30ml 0.5mol/L $\text{NaHCO}_3$ ( $\text{pH} = 8.5$ ), 振荡 0.5h, 4000 转/min 离心 10min, 获取上清液, 0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 测定提取液中磷含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物 TP 和 BAP 的分布特征

红枫湖沉积物 TP 含量的变化总体上呈现随沉积深度的增加而逐渐降低的趋势(图 2). 各采样点 TP 含量的顺序为: HF-1 > HF-7 > HF-2 > HF-4 > HF-3 > HF-6 > HF-5, 这与外源污染的输入有关. 猫跳河出口位于北湖网箱养鱼区域及人为活动频繁的旅游公司管理处, 污染非常严重, 因此其附近区域 TP 含量很高, 特别是 6-10cm 沉积物 TP 含量异常偏高. 按照红枫湖沉积速率约 0.894cm/a 推算<sup>[16]</sup>, 1996 年左右红枫湖北湖猫跳河出口区域有大量磷输入, 此后逐渐得到控制. 红枫湖北湖网箱养鱼于 1994 年达到了 20001 $\text{m}^2$  (800 箱), 其后由于死鱼事件, 逐渐转移到南湖后午一带且 1996 年后逐渐禁止了投饵养殖<sup>[13,17]</sup>. 这与北湖网箱养鱼水域 TP 分布较好地吻合. 此外, 羊昌河由于上游工农业及生活污水输入了大量的磷, 导致其沉积物 TP 含量也较高.

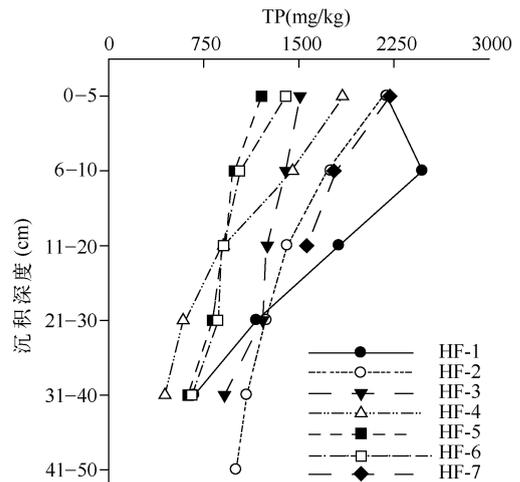


图2 红枫湖沉积物 TP 剖面变化

Fig. 2 Vertical variation of TP concentration in sediment cores from Lake Hongfeng

沉积物 BAP 的空间分布见表 2. 表层(0-5cm)沉积物与上覆水体关系最为密切, 其 BAP 分布差异也最显著. 此外, 4 种形态 BAP 含量的剖面变化均表现为在沉积物 20cm 内迅速降低, 20cm 以下变化不大, 其含量比较为:  $\text{RDP} < \text{WSP} < \text{Olsen-P} < \text{AAP}$ . RDP 是吸附于沉积物表面且极易解吸并释放的磷形态<sup>[4,18]</sup>, 红枫湖沉积物 RDP 占 TP 比例为 0.01% - 0.29%, HF-3 和 HF-7 最低, HF-1 最高. 这是由于桃花源河及羊昌河入口水动力相对较大, 使其 RDP 迅速释放, 而 HF-1 尽管位于湖泊出口, 但该区域湖水最深(45m), 受水动力的影响相对较小. WSP 为水可溶性磷, 也是较易释放于水体的磷形态<sup>[19]</sup>. 红枫湖沉积物 WSP 占 TP 的 0.05% - 1.40%, 其中 HF-7 沉积物 WSP 含量最高, 与其 TP 含量较高有关. Olsen-P 主要为沉积物中钙镁碳酸盐结合态和铁、铝结合态磷<sup>[19-20]</sup>. 红枫湖沉积物 Olsen-P 的分布特征与 WSP 相似, 含量为 8 - 216mg/kg, 占 TP 的

0.70% - 10.58%。根据美国农业发展与咨询服务处检索系统认为当沉积物 Olsen-P > 46mg/kg 时, 湖泊就具有较高的营养水平<sup>[4]</sup>。因此, 本研究进一步表明红枫湖沉积磷是引起水体富营养化的重要因素。AAP 通常能很好地表征沉积物中藻类的可利用性磷<sup>[4,20]</sup>, 且为红枫湖 4 种 BAP 形态中占 TP 比例最高的, 约为 3.32% - 41.34%, 不同点位的 AAP 的变化并不大。

表 2 红枫湖沉积物 BAP 空间分布\*

Tab. 2 Spatial distribution of BAP concentration in Lake Hongfeng

BAP 形态	沉积深度(cm)	HF-1	HF-2	HF-3	HF-4	HF-5	HF-6	HF-7
RDP (mg/kg)	0-5	6.4 ± 0.0	3.7 ± 0.0	0.2 ± 0.1	2.4 ± 0.1	1.8 ± 0.0	0.8 ± 0.0	2.1 ± 0.0
	6-10	4.5 ± 0.0	1.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.7 ± 0.0	0.4 ± 0.0	1.6 ± 0.0
	11-20	0.4 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	1.0 ± 0.0
	21-30	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	-
	31-40	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	-
	41-50	-	0.1 ± 0.0	-	-	-	-	-
WSP (mg/kg)	0-5	21.1 ± 4.0	10.8 ± 0.0	0.7 ± 0.2	22.9 ± 1.1	13.2 ± 1.0	10.9 ± 0.1	29.6 ± 1.2
	6-10	19.6 ± 0.9	5.1 ± 0.5	2.1 ± 1.0	9.1 ± 0.7	3.2 ± 0.5	2.0 ± 0.2	24.9 ± 0.5
	11-20	2.2 ± 0.4	1.7 ± 0.4	1.8 ± 0.5	3.1 ± 1.0	3.0 ± 0.1	4.1 ± 0.6	17.1 ± 1.8
	21-30	0.8 ± 0.2	2.0 ± 0.4	1.4 ± 0.9	2.4 ± 0.4	3.1 ± 0.7	2.5 ± 0.2	-
	31-40	1.3 ± 0.6	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.0	1.3 ± 0.4	1.8 ± 0.0	2.2 ± 0.0	-
	41-50	-	2.2 ± 0.0	-	-	-	-	-
Olsen-P (mg/kg)	0-5	121.3 ± 0.0	103.7 ± 0.0	13.2 ± 2.5	195.1 ± 23.0	84.6 ± 2.1	75.0 ± 13.3	215.8 ± 12.4
	6-10	161.8 ± 0.0	63.5 ± 2.8	9.8 ± 0.7	77.2 ± 10.3	47.2 ± 2.6	30.8 ± 0.1	131.9 ± 2.2
	11-20	51.7 ± 0.0	33.7 ± 1.9	8.9 ± 0.8	24.8 ± 4.2	26.6 ± 2.3	19.0 ± 3.6	75.1 ± 1.3
	21-30	25.1 ± 0.0	21.4 ± 0.0	12.2 ± 1.5	12.7 ± 1.8	22.3 ± 0.2	13.3 ± 1.0	-
	31-40	10.9 ± 0.0	13.5 ± 1.1	8.4 ± 0.2	10.2 ± 1.0	15.7 ± 1.8	9.7 ± 1.1	-
	41-50	-	10.9 ± 1.3	-	-	-	-	-
AAP (mg/kg)	0-5	95.8 ± 1.3	146.3 ± 4.8	108.7 ± 4.2	527.3 ± 5.7	203.0 ± 7.4	329.8 ± 10.3	917.1 ± 12.4
	6-10	158.2 ± 6.6	58.2 ± 1.9	83.8 ± 1.8	232.3 ± 5.2	132.8 ± 0.9	205.1 ± 2.7	259.8 ± 2.2
	11-20	146.3 ± 16.8	154.1 ± 1.5	92.3 ± 2.4	153.5 ± 2.9	104.2 ± 0.7	148.2 ± 1.5	168.0 ± 1.3
	21-30	96.7 ± 4.1	140.3 ± 5.3	92.1 ± 1.8	130.7 ± 5.8	106.3 ± 2.9	134.6 ± 3.2	-
	31-40	61.6 ± 2.3	114.5 ± 6.6	112.0 ± 1.4	121.2 ± 3.6	87.7 ± 2.6	79.3 ± 2.3	-
	41-50	-	109.3 ± 3.6	-	-	-	-	-

\* -表示该区域淤泥厚度较小, 未采集到相应深度沉积物。

与浅水湖泊相比<sup>[5,19]</sup>, 红枫湖具有较高的 RDP 含量, 这可能与深水湖泊水动力扰动相对较小有关。WSP 含量也比浅水湖泊高, 与红枫湖沉积物本身磷含量较高密不可分。前人研究表明, 太湖梅梁湾 Olsen-P 含量为 29 - 64mg/kg<sup>[5]</sup>, 滇池北部沉积物 Olsen-P 高达 146 - 430mg/kg, 两湖均湖水较浅, 有利于 Olsen-P 的释放。红枫湖 Olsen-P 含量介于上述二者之间, 尽管其湖水较深, 风浪扰动影响相对较小, 但也存在水-沉积物界面溶氧低, 容易使其中的 Fe-P 不稳定且极易释放<sup>[12,21]</sup>。红枫湖 AAP 与 Olsen-P 类似, 介于滇池海埂 (1463mg/kg) 和太湖梅梁湾 (100 - 452mg/kg) 之间<sup>[5]</sup>, 但在浅水环境中水体光照条件较好, 水体复氧快, 藻类对 AAP 的利用可能更大<sup>[22-23]</sup>。

## 2.2 沉积物的粒度组成特征

沉积物表层(0-5cm)与上覆水体关系最为密切, 粒度相关参数(表 3)表明: 不同点位沉积物的粒径及其组成比例存在差异, 猫跳河出口粒径最大且粘土的比例最小, 而南湖湖心粒径最小。与各湖口相比, 湖心沉积物粒径相对较小, 同时具有较小的表面积加权平均值  $D[3,2]$  及体积加权平均值  $D[4,3]$ , 这是因为湖心区水动力作用相对较弱, 便于细颗粒沉积, 而粗颗粒多滞留于入湖口或湖岸<sup>[24]</sup>。其中, 沉积物粒度的比表面积与  $D[3,2]$  呈反比,  $D[4,3]$  与体积、质量及沉降速率相关。

表3 红枫湖沉积物表层(0-5cm)粒度相关参数  
Tab. 3 Particle size related parameter of sediment core(0-5cm) in Lake Hongfeng

参数	猫跳河 (HF-1)	北湖湖心 (HF-2)	桃花源河 (HF-3)	南湖湖心 (HF-4)	后六河 (HF-5)	麻线河 (HF-6)	羊昌河 (HF-7)
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	12.20	4.86	6.65	0.67	8.53	5.13	8.01
$D[3,2]$ ( $\mu\text{m}$ )	0.59	0.33	0.31	0.22	0.42	0.34	0.36
$D[4,3]$ ( $\mu\text{m}$ )	14.44	10.09	18.89	15.41	20.95	9.68	34.54
粘土 (%)	16.19	31.56	34.78	53.17	22.29	33.88	30.82
粉砂 (%)	82.76	65.45	56.80	39.94	64.85	63.37	49.35
砂粒 (%)	1.05	2.99	8.42	6.89	12.86	2.75	19.83

各采样点由于具有相同的沉积物来源,其粒度组成剖面变化相似.以 HF-4 为例,粒度参数及组分在剖面上的变化不大(图 3),与 TP、BAP 相比较,并未表现出明显的规律性.在长时间尺度(百年、千年)内,粒度变化主要反映水动力条件带来的湖面变化,进而反映气候干湿条件不同.对于中短时间尺度的内陆性湖泊或水库而言,湖区降水量变化影响地表径流强度,在相当程度上决定着进入湖泊的陆源颗粒物的粗细和多少<sup>[25]</sup>.红枫湖于 1960 年建库蓄水,沉积时间较短,粒度变化可能反映了降水对地面的冲刷强度.

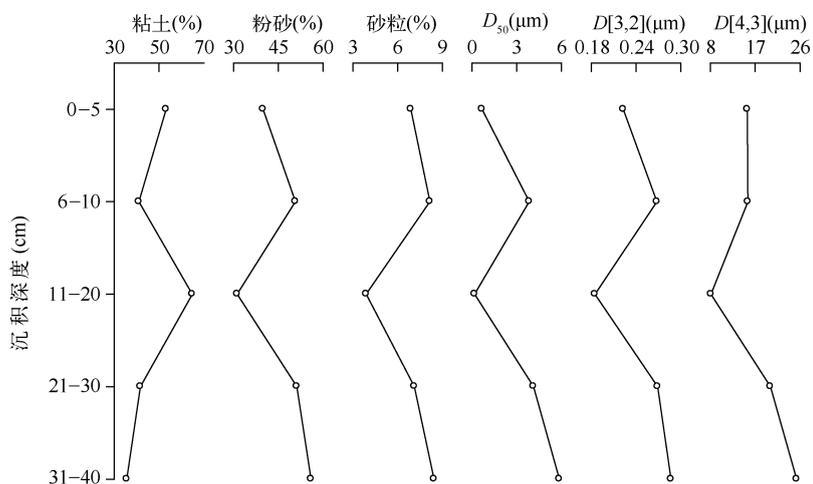


图3 沉积物粒度剖面分布(以 HF-4 为例)

Fig. 3 Vertical variation of particle size in the HF-4 sediment core

### 2.3 沉积物 BAP 与 TP 的相关性分析

通过 BAP 与 TP 含量的分布特征的相关性分析(表 4),表明各形态 BAP 与 TP 显著相关,这与 Zhou<sup>[4]</sup>、Hu<sup>[19]</sup>等的研究结果相同.其中,Olsen-P 与 TP 相关性最好,可能由于 Olsen-P 较适合碱性沉积物中 BAP 的评价<sup>[20]</sup>,通过测定红枫湖沉积物表层 0-10cm 的 pH 表明其介于 8.28-8.65 之间.与 Branom 等<sup>[20]</sup>对美国 Mitchell 湖的研究结果一致,笔者认为 Olsen-P 能较好的评价红枫湖沉积物生物可利用磷的释放潜力及污染程度.羊昌河入口及北湖网箱养鱼点污染程度较高,而后六河、桃花源河及麻线河输入的磷含量较小<sup>[13]</sup>,这较好地与 Olsen-P 含量分布相吻合.同时,除 RDP 与 AAP 外,其它各形态 BAP 之间也显著相关.特别是 Olsen-P 与其它 BAP 形态相关性最好( $\alpha = 0.01$ ).与 Olsen-P 相比,尽管 WSP 也与其它各形态磷显著相关,但其含量较低,只能较好地反映短时期内沉积物中可释放态磷<sup>[19]</sup>.Olsen-P 与 WSP 具有极好的相关性,可能表明 Olsen-P 也强烈影响着短期内沉积物磷的释放.红枫湖沉积物 BAP 和 TP 含量的剖面变化非常相似,但 BAP 随沉积深度增加而下降的趋势更为显著(图 2,表 2).因此,不同形态 BAP 向上覆水体释放的潜力更大,能更好地反映内源磷的释放潜力<sup>[5]</sup>.

表4 沉积物 TP 与 BAP 相关关系  
Tab. 4 Correlation of TP and bioavailable phosphorus in the sediments

P 形态	TP	WSP	RDP	AAP	Olsen-P
TP	1				
WSP	0.726 **	1			
RDP	0.767 **	0.733 **	1		
AAP	0.433 *	0.708 **	0.246	1	
Olsen-P	0.799 **	0.947 **	0.746 **	0.757 **	1

\* 显著性水平  $\alpha=0.05$ , \*\* 显著性水平  $\alpha=0.01$ ,  $n=34$ .

#### 2.4 BAP、TP 与沉积物粒度的关系

一般而言,沉积物中不同形态磷与细组分具有显著的相关性<sup>[9,11]</sup>.通过 TP、BAP 含量与沉积物各粒度组分及  $D[3,2]$ 、 $D[4,3]$  的相关性分析,也得出 TP、BAP 与沉积物细组分(粘土)含量及  $D[3,2]$  具有较好的相关性.其中,表层(0-5cm)沉积物 TP、BAP 与细组分、 $D[3,2]$  的关系如图 4. TP 中包含了吸附态磷、铁锰结合态磷、钙结合态磷、矿物晶格中结合力强的磷及有机磷等,这些磷形态在沉积物中积累,首先是吸附的过程,而后经过埋藏和成岩改造转化为强结合力的磷<sup>[16]</sup>.而细组分(主要为粘土)表面上存在大量的 Si-OH、Al-OH 等基团,且较大的比表面积常带有不饱和电荷,对水体中磷元素有较好的吸附能力<sup>[26]</sup>.由此,得出 TP 含量随着沉积物细组分的增加而表现为升高的趋势,这也与前人的研究结果一致<sup>[10-11]</sup>. HF-7、HF-2 及 HF-1 沉积物 TP 含量与细组分的相互关系异常,可能由于这些点 TP 外源污染输入严重及网箱养鱼等影响.  $D[3,2]$  与 TP 呈负相关,这是因为随着  $D[3,2]$  升高,沉积物比表面积减小,吸附能力降低. RDP、WSP 与细组分含量呈负相关性,而与  $D[3,2]$  呈正相关.笔者认为细组分比例可能影响着临界平衡磷浓度( $EPC_0$ )值,细组分比例越高则  $EPC_0$  越低,意味着水体中磷越容易被吸附.故用低浓度  $CaCl_2$  及去离子水提取 BAP 时,提取液中磷浓度较易达到  $EPC_0$  值,而处于解吸、吸附平衡状态<sup>[27]</sup>,由此表明随着粒度变细,比表面积增大,会使这些易解吸磷更难释放.与此相反,细组分所占比例高、比表面积大的沉积物 Olsen-P、AAP 含量较高.一方面,在高浓度  $NaHCO_3$  和  $NaOH$  条件下,沉积物的  $EPC_0$  增大导致更大部分的磷解吸<sup>[28]</sup>;另一方面,强碱性条件下会使强结合态磷释放.而细组分比例越大 TP 含量越高,故其释放磷含量越高.这说明细组分吸附的磷虽难以解吸,但却是生物可利用的部分,在湖泊富营养化治理过程中应考虑细组分沉积物的重要性.此外,鉴于本研究采用的分样间隔比较粗略,沉积物 BAP 的剖面变化与粒度组成之间的关系还有待进一步深入研究.

### 3 结语

红枫湖不同湖区沉积物 TP、BAP 空间分布存在着明显差异. TP 空间分布与不同区域、不同历史时期外源磷的输入有关. BAP 的空间分布差异更为显著,不同形态含量比较为  $RDP < WSP < Olsen-P < AAP$ . 通过比较分析认为 Olsen-P 能较好地评价红枫湖沉积物生物可利用磷释放潜力. 本文还阐述了红枫湖沉积物粒度空间分布及其对 TP、BAP 空间分布的影响. 湖心区域沉积物与各出入湖河口相比,具有较小的粒径,进一步分析与上覆水体关系最密切的表层(0-5cm)沉积物粒度与 TP、BAP 关系,表明其中细组分( $< 0.002mm$ )与 RDP、WSP 呈负相关性;相反地,与 TP、Olsen-P 及 AAP 呈正相关性. 从长期考虑,细组分沉积物积累的生物可利用性磷的释放可能会对湖泊营养水平造成重要的影响,建议在湖泊治理中应重视细颗粒物的控制.

致谢:环境地球化学国家重点实验室陈敬安研究员及其课题组成员在采样过程中提供了大力帮助,特此致谢!

### 4 参考文献

- [1] Wu FC, Qing HR, Wan GJ. Regeneration of N, P and Si near the sediment/water interface of lakes from southwestern China plateau. *Water Research*, 2001, 35(5): 1334-1337.
- [2] Zhang RY, Wu FC, He ZQ *et al.* Phosphorus composition in sediments from seven different trophic lakes, China, A phos-

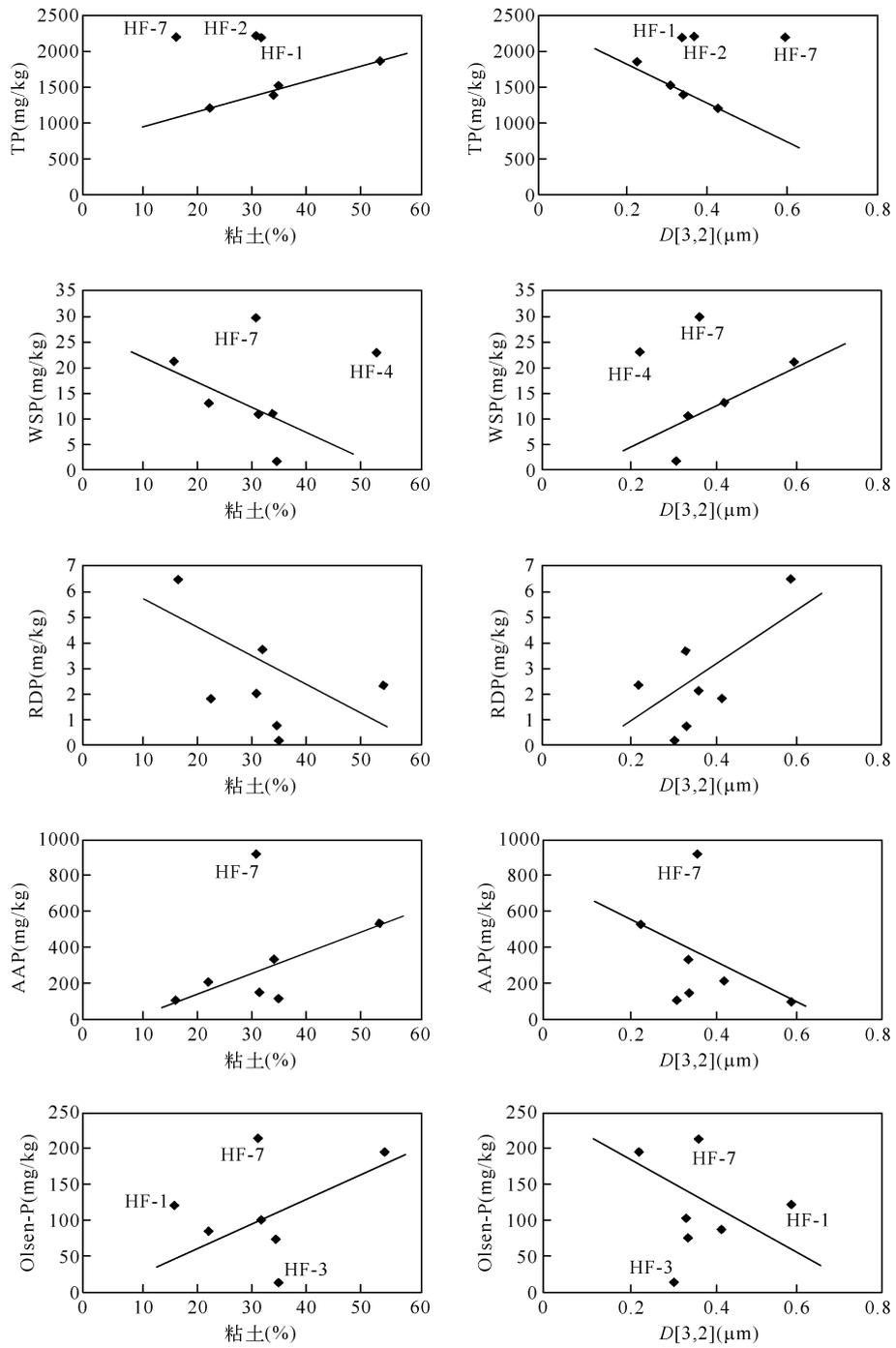


图4 沉积物表层(0-5cm)细组分及  $D[3,2]$  与 TP, BAP 关系

Fig. 4 Relationships between TP, BAP and the percentage of fine fraction ( $<0.002\text{mm}$ ) or  $D[3,2]$

- phorus-31 NMR study. *Journal Environmental Quality*, 2009, **38**(1):353-359.
- [ 3 ] 吴丰昌, 王立英, 黎文等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性. *湖泊科学*, 2008, **20**(1):1-12.
- [ 4 ] Zhou QX, Gibson CE, Zhu YM. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK. *Chemosphere*, 2001, **42**:221-225.
- [ 5 ] 徐玉慧, 姜霞, 金相灿等. 太湖东北部沉积物生物可利用磷的季节性变化. *环境科学*, 2006, **27**(5):869-873.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] Zhang RY, Wu FC, Liu CQ *et al.* Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and southwestern plateau, China. *Environmental Pollution*, 2008, **152**(2):366-372.
- [ 8 ] 黎文, 吴丰昌, 傅平青等. 贵州红枫湖水体溶解有机质的剖面特征和季节变化. *环境科学*, 2006, **27**(10):1979-1985.
- [ 9 ] Andrieux-Loyer F, Aminot. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in french coastal areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, **52**:617-629.
- [ 10 ] Wang SR, Jin XC, Bu QY *et al.* Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **128**:95-105.
- [ 11 ] 李原, 李任伟, 尚榆民等. 洱海环境沉积学研究——表层沉积物营养盐与粒度分布. *沉积学报*, 2000, **18**(3):346-348.
- [ 12 ] 王春雨, 马梅, 万国江等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史. *湖泊科学*, 2004, **16**(1):21-27.
- [ 13 ] 朱元荣, 张润宇, 陈敬安等. 红枫湖沉积物总磷的空间分布格局. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, **27**(增刊):449-451.
- [ 14 ] Ruban V, Brigault S, Demare D *et al.* An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, **1**(4):403-407.
- [ 15 ] Das BM. Principles of Geotechnical Engineering, 2nd ed. PWSKENT, Boston, 1990.
- [ 16 ] 朱俊, 王雨春, 万国江等. 水库现代沉积过程沉积磷的早期成岩作用模型. *矿物学报*, 2006, **26**(3):296-302.
- [ 17 ] 钟晓, 廖国华, 孙伟. 红枫湖、百花湖网箱养鱼对湖库水质的影响分析及水资源保护. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2004, **22**(4):34-38.
- [ 18 ] Reddy KR, Overcash MR, Khaled R *et al.* Phosphorus adsorption-desorption characteristics of two soils utilized for disposal of animal wastes. *Journal of Environmental Quality*, 1980, **9**:86-92.
- [ 19 ] Hu J, Liu YD, Liu JT. The comparison of phosphorus pools from the sediment in two bays of Lake Dianchi for cyanobacterial bloom assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, **121**:1-14.
- [ 20 ] Branom JR, Sarkar D. Phosphorus bioavailability in sediments of a sludge-disposal lake. *Environmental Geosciences*, 2004, **11**(1):42-52.
- [ 21 ] 吴丰昌, 白占国, 万国江等. 贵州百花湖沉积物中磷的再迁移作用. *环境科学进展*, 1996, **4**(3):58-61.
- [ 22 ] Gomez E, Durillon C, Rofes G *et al.* Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O<sub>2</sub> and loading influence. *Water Resource*, 1999, **33**(10):2437-2447.
- [ 23 ] 吴丰昌, 万国江, 蔡玉蓉. 沉积物-水界面的生物地球化学作用. *地球科学进展*, 1996, **11**:191-197.
- [ 24 ] 殷志强, 秦小光, 吴金水等. 湖泊沉积物粒度多组分特征及其成因机制研究. *第四纪研究*, 2008, **28**(2):345-353.
- [ 25 ] 王文博, 蔡运龙, 王红来. 结合粒度和<sup>137</sup>Cs 对小流域水库沉积物的定年——以黔中喀斯特地区克酬水库为例. *湖泊科学*, 2008, **20**(3):306-314.
- [ 26 ] 张宪伟, 潘纲, 王晓丽等. 内蒙古段黄河沉积物对磷的吸附特征研究. *环境科学*, 2009, **30**(1):172-177.
- [ 27 ] 潘纲. 亚稳平衡态吸附(MEA)理论——传统吸附热力学理论面临的挑战与发展. *环境科学学报*, 2003, **23**(2):156-173.
- [ 28 ] 王晓丽, 潘纲, 包华影等. 黄河中下游沉积物对磷酸盐的吸附特征. *环境科学*, 2008, **29**(8):2137-2142.