

文章编号: 1672-3031 (2005) 03-0229-05

滇池沉积物内源磷释放初步研究

毛建忠¹, 王雨春², 赵琼美¹, 吴秀萍¹

(1. 云南省水文水资源局 水环境监测中心; 云南 昆明 650118; 2. 中国水利水电科学研究院 水环境研究所, 北京 100038)

摘要: 沉积物内源磷释放是湖泊富营养化重要的污染源。本次研究在滇池 20 个采样点进行了原状柱状沉积物样品的采集。分析测试了分层沉积物样品的总磷、总氮、总有机质含量, 揭示了滇池全湖沉积物中营养组分的含量特征和分布规律。为估算沉积物磷释放的通量水平和初步解释滇池磷释放的主要作用机制, 现场提取出了沉积物间隙水, 并分析了间隙水以及采样点湖水中溶解总磷、溶解磷酸盐和溶解有机磷的含量, 根据实测运用费克扩散定律计算了沉积物-水界面之间磷的交换通量。同时对代表性样点进行了原样沉积物柱磷释放的实验室模拟。通量计算和模拟实验的结果表明, 滇池沉积物具有较强的向水体的释磷能力, 全湖沉积物平均磷释放通量为 $0.095 \text{ mg cm}^{-2} / \text{a}$, 沉积物磷释放成为全湖磷负荷的重要部分。实验数据相关性分析表明, 滇池表层沉积磷活化释放的主要机制是表层沉积物有机质矿化降解, 有机磷分解形成的浓度梯度驱动了溶解磷从沉积物向水体扩散。

关键词: 沉积物; 磷释放; 有机质矿化降解

中图分类号: X522

文献标识码: A

滇池是昆明城市饮用水、工农业用水的水源, 也是城市污水、工业废水及农业回归水的接纳水体。近年来滇池受到严重污染, 监测数据表明, 从 1982 年到 2002 年, 滇池外海氮含量增加了 126%, 磷含量增加了 465%, 水质由 II 类恶化为 V 类。湖泊环境的高营养盐 (氮、磷等) 负荷, 导致富营养化成为滇池目前的主要污染问题。滇池水体中 N/P 比值约为 16.2~22.5, 磷是引起滇池富营养化的限制性因子。

滇池是一个典型的高原湖泊, 具有水体滞留时间长特点, 外源输入到湖泊中的营养盐不容易交换出去, 大量氮、磷、重金属等污染物以及生物残体等有机物沉积到湖底。由于长期接纳工业废水和生活污水, 大大增加了湖泊沉积物的污染负荷。根据昆明市环科所的监测估算, 每年外源输入滇池的污染物 (主要是氮、磷以及有机质) 只有大约 20% 随湖水更新被带出, 其余则滞留在湖泊内。沉积物作为湖泊中最大的“磷汇”, 当环境条件发生变化时, 沉积磷可能再次释放到水体^[1,2]。滇池和其他一些研究表明, 沉积物磷释放的内源控制, 将是湖泊营养化污染治理成功与否的关键之一^[3-6]。

近年来, 沉积物磷对滇池水环境的重要性得到了研究人员的广泛重视, 田升平和东野脉兴、夏学惠等分别对滇池沉积物磷的形态、含量分布、迁移转化等问题进行了研究^[7-9]。

本文通过在全湖范围 20 个样点采集沉积物-界面水样品柱, 系统分析了滇池现代沉积物的磷含量, 同时采用分子扩散计算法和原样柱模拟试验两种方法估算了滇池沉积物-水界面磷的交换通量, 在此基础上, 研究分析了滇池沉积磷释放的强度及分区特征, 以及沉积磷活化释放的作用机制。

1 研究区域和研究方法

滇池位于昆明南郊, 东经 $102^{\circ}36' \sim 102^{\circ}47'$, 北纬 $24^{\circ}40' \sim 25^{\circ}02'$ 。滇池是云贵高原上最大的淡水湖泊, 湖盆为南北向构造断陷盆地。滇池盆地水系属长江水系, 流域汇水面积 2920 km^2 , 入湖河流 20

收稿日期: 2004-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40103008)

作者简介: 毛建忠 (1968-), 男, 云南人, 工程师, 从事水资源管理和水质监测。E-mail: ymjzx@163.com

多条,西南部的螳螂川是唯一出湖口。滇池全湖南北长 40.0km,东西最宽 12.9km,面积 306km²,最大水深 8.0m。北部有一天然湖堤,将滇池分隔为北部的内湖(又称为草海,面积 11km²)和南部的外湖(外海,面积为 295km²)。全湖库容 15 亿 m³,平均水温 16℃。

本次工作在滇池按一定网格密度在全湖布置 20 个样点,系统采集了保持原状的沉积物-界面水样品以及上覆水样品。沉积物-界面水样品柱采用中国水利水电科学研究院水环境研究所研制的便携式采样装置,所采样品柱包括大约 30cm 长沉积物柱和 30cm 上覆水柱,要求采样过程不扰动沉积物^[10]。在现场按 2cm 或 5cm 间隔分割沉积物样柱,分隔样密封后带回实验室,冷冻保存以待分析。在各采样点同时采集水样,水样品按标准方法保存和进行前处理。水样 pH、溶解氧、水温、电导等指标进行现场测定。采样点位置采用 GPS 定位。在三个代表样点各平行取一根沉积物-界面水原状柱进行磷释放模拟试验。

沉积物样带回实验室后,立刻用高速离心提取孔隙水用于分析。离心后的沉积物干燥研磨供分析用。水样和沉积物孔隙水样,按国标水质分析标准方法分析,分析项目包括:溶解磷酸盐、总溶解磷、pH 等指标。沉积物样品分析项目包括总磷、磷形态、有机质等,分析方法根据《湖泊(水库)富营养化调查规范》。控制和影响沉积物-水界面物质交换主要有四种机制:分子扩散、分散作用、水动力(风浪)扰动作用以及生物扰动。目前,关于沉积物-水界面物质交换通量的研究主要采用分子扩散算法、实验室模拟法、现场通量箱法等方法^[2,5,9]。本次工作主要采用分子扩散通量算法来估算沉积物-水界面的磷释放通量,同时对代表样点进行原样沉积物柱的实验室模拟实验,对沉积磷释放量进行估算验证。沉积物孔隙水中的分子扩散过程可用费克定律(Fick's law)计算,沉积物溶质的扩散通量(释放速率)(J_s)的基本计算公式表达如下:

$$J_s = - \phi D_s \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

式中: J_s 为沉积物溶质扩散通量 (mg/cm²/a); ϕ 沉积物孔隙度; $\frac{\partial C}{\partial x}$ 孔隙水中的浓度梯度; D_s 为沉积物中溶质的分子扩散系数(包括弯曲度的影响)(cm²/s),扩散系数 D 的计算公式为

$$D_s(\text{HPO}_4^{2-}) = D_0(\text{HPO}_4^{2-}) + \phi^2 \quad (2)$$

式中: D_0 为理想状态下的扩散系数。

模拟实验的沉积物释放通量(释放速率)的基本计算公式如下:

$$J_{sm} = \left\{ V(C_n - C_0) + \sum_{i=1}^n (C_{i-1} - C_a) \right\} / (A \times t) \quad (2)$$

式中: J_{sm} 为模拟实验计算的沉积物溶质扩散通量 (mg/cm²/a); V 为柱中上覆水体积 (ml); C_n 、 C_0 、 C_{i-1} 为第 n 次、初始和 $i-1$ 次采样时物质浓度 (mg/L); C_a 为添加水样中物质浓度 (mg/L); A 为沉积物柱直径 (cm); t 为培养时间 (s)。

2 结果与讨论

2.1 滇池沉积物磷含量及其空间分布

对滇池沉积物总磷含量的分析结果表明,沉积剖面上总磷表现出显著的表层富集特征,上部 5cm 内沉积总磷含量范围在 1 537~ 4 695mg/kg,平均为 2 838mg/kg。滇池沉积磷含量明显高于我国其它湖泊,如,太湖沉积物总磷平均大约为 650mg/kg^[5]。同样,滇池沉积物具有相对较高的磷负荷和较强的释磷潜力。

滇池磷输入来源丰富是导致沉积物中磷含量较高的主要原因。滇池盆地有大量寒武纪磷块岩出露,昆阳磷矿是我国有名的磷都,近几十年来由于大规模开采磷矿以及一些磷化工企业废物排放,导致进入滇池的磷急剧增加。此外,城市工业与生活污水也有相当的磷元素进入滇池。

图 1 为滇池表层沉积物总磷含量的空间分布,其高值区在草海和西南部海口附近湖区,前者显然与外源污水排入有关,后者与晋宁昆阳磷矿的矿渣侵蚀有关。此外,在中心湖区也有沉积磷的高值

区, 与深水湖区沉积物的“汇集”作用有关^[10]。

2.2 沉积物-水界面磷释放通量估算 分子扩散方程被广泛用于沉积物-水界面物质交换的研究。基于沉积物孔隙水和上覆湖水的浓度梯度分析, 用 Fick 定律计算了滇池沉积物-水体之间磷(包括溶解总磷和溶解磷酸盐)的扩散通量。计算表明, 滇池沉积物具有较大的向上覆水体的绝对释放通量, 沉积物向水体的总溶解磷释放通量范围值为 $0.018 \sim 0.418 \text{ mg/cm}^2/\text{a}$, 平均 $0.095 \text{ mg/cm}^2/\text{a}$; 溶解磷酸盐的释放通量范围值为 $0.007 \sim 0.285 \text{ mg/cm}^2/\text{a}$, 平均 $0.055 \text{ mg/cm}^2/\text{a}$ 。如图 2 所示, 草海湖区的沉积物磷(包括溶解总磷和溶解磷酸盐)的释放通量最大, 显著高于外海; 外海湖区沉积物磷释放通量变化幅度较小, 空间分布上表现出从北向南渐增的趋势, 南部湖区和中部深水湖区高于北部湖区。

由于受侧向表面扩散、沉积物颗粒阻力等因素的影响, 由分子扩散计算出的扩散通量尚不能反映沉积物-水界面真实的物质交换情况, 特别是浅水湖泊, 还要受到强烈的风浪扰动影响, 实际的交换量要大得多。因此许多研究者提出了通量箱、模拟实验等研究方法。为了验证分子扩散的计算结果, 笔者在代表样点平行采集了原状沉积物-界面水柱, 进行沉积磷释放的模拟实验, 与分子扩散的计算结果进行对比。

滇池沉积物(5cm) TP

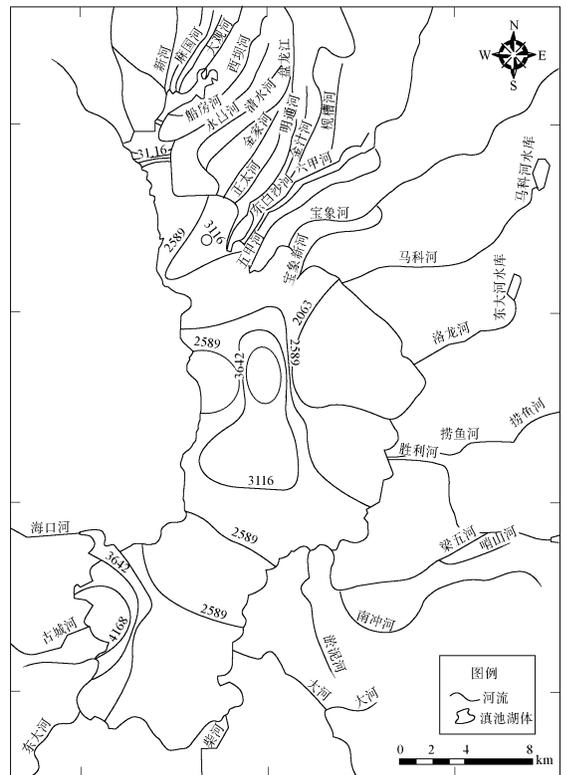
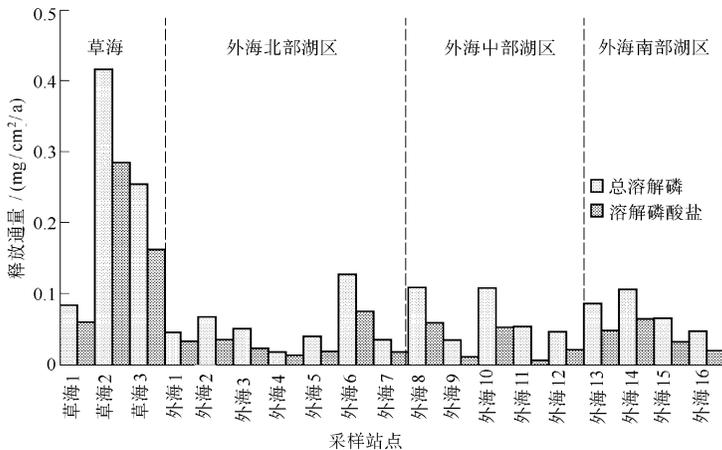
图1 滇池表层沉积物总磷含量 (mg/kg) 空间分布

图2 滇池各站点沉积物磷(溶解总磷和溶解磷酸盐)释放通量

采于草海3号点、外海2号点和外海14号点的未扰动沉积物-界面水样品柱, 严格按照要求带回实验室, 在一定的搅动条件下恒温 (25°C) 培养 96h, 测定并计算沉积磷的释放量, 结果如表 1 所示。

由表 1 可见, 模拟实验和计算, 两种方法得出的沉积磷释放结果基本是在同一量级, 表明本文采用分子扩散公式计算方法能够定量表征滇池沉积物-水界面之间磷释放的潜在能力。表中也反映了两种方法所获结果的某些差异, 表明在不同湖区(样点), 由于环境条件的差异, 沉积物磷释放机制和强度有所不同。

表1 分子扩散公式计算和模拟实验测定滇池沉积物磷释放通量的结果对比

采样站点	溶解总磷 ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{a}$)		溶解磷酸盐/ $(\text{mg}/\text{cm}^2/\text{a})$	
	计算	模拟	计算	模拟
草海3号点	0.254	0.284	0.159	0.172
外海2号点	0.066	0.042	0.036	0.031
外海14号点	0.107	0.098	0.065	0.047

2.3 滇池沉积物磷活化释放机制 由图2可知, 滇池沉积磷释放的最大区域在草海, 而外海沉积磷的释放量相对较小。通过相关分析表明滇池沉积磷的释放通量与表层沉积物中总磷含量的相关程度不高, 而与表层沉积物中总有机质呈显著的正相关(见图3)。对比图1和图2也可发现, 在外海西南部, 由于湖区磷矿的影响, 沉积物中总磷含量较高, 与草海相当, 但该区沉积磷释放通量并没有相对较高, 进一步表明总磷含量不一定是沉积磷释放的关键控制因子。

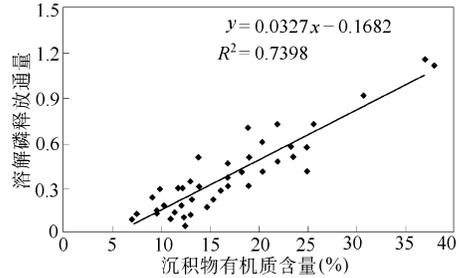


图3 滇池沉积物有机质与沉积物溶解磷释放通量关系分析

沉积物磷的活化释放受氧化还原条件和热力学平衡控制, 经典理论认为, 无机磷酸盐的形态转化是沉积磷迁移转化的主要机制。如氧化条件下 Fe^{3+} 与磷结合以硫酸铁的形式在沉积物中沉积; 当环境成厌氧条件时, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 铁磷化合物溶解释放出磷酸盐^[1,2]。

本次对滇池沉积磷释放的研究则表明, 无机磷形态转化不是目前沉积磷释放的主要过程, 而表层沉积物中有机质的富集和矿化降解是沉积磷活化的主要机制。随着滇池富营养化的发展, 由藻类光合作用形成的大量有机质不断进入沉积物, 这部分有机质通常容易被微生物分解, 日益增加的生活废水也增加了沉积物中有机质的活性组分。表层沉积物中有机质在细菌等微生物的作用下的迅速矿化分解, 使有机磷分解成溶解无机磷 (HPO_4^{2-}) 释放到孔隙水中, 因此, 在滇池沉积物剖面上可以观察到表层几厘米内的溶解磷“峰值”, 由此形成的浓度梯度驱动了沉积物-水界面的溶解磷交换。事实上, 该现象在有机质高的草海湖区要比外海更显著, 与之形成对比, 海口-晋宁一带湖区尽管沉积物总磷含量很高(见图1), 但是由于该区沉积物磷主要来源于磷矿或含磷岩层的流域侵蚀过程, 沉积磷主要是相对稳定的含磷矿石, 如钙氟磷灰石, 因此该区沉积物孔隙水中溶解磷浓度不是很高, 沉积磷释放通量明显低于总磷同样高值的草海湖区。

滇池沉积物磷释放是表层有机质(有机磷)矿化分解的结果。通过各种方式进入湖泊的无机磷(或有机磷分解形成无机磷)被水生生物(主要是藻类和细菌)吸收同化利用, 生物残体进入沉积物。因此, 在高生产力的富营养化湖泊在上层沉积物中形成“易于分解的活性有机质(磷)-溶解磷-水生生物活体-有机质(磷)”的磷循环过程^[3]。对滇池沉积磷的形态分析结果表明, 表层沉积物中有机磷的含量大致为35%~45%, 而无机磷主要以活性较差的钙结合态磷为主(占沉积总磷的40%~60%), 而铁磷和铝磷的含量相对较少(占沉积总磷的5%~15%)。有机质矿化伴随的有机态磷活化分解, 在湖泊水体营养化演化过程中扮演重要角色。在有机质矿化过程中, 沉积有机磷分解为溶解态磷, 同时也加强了无机磷的还原溶解, 结果使孔隙水中的溶解磷浓度增加, 从而加强了沉积磷向水体的扩散强度。

3 结论

滇池是我国富营养化问题最为严重的湖泊之一, 藻类的异常增殖和相应的水质退化严重的制约了湖泊的水服务功能的发挥, 直接影响了当地经济社会的发展。滇池湖底沉积物累积了大量的含磷物质, 沉积物的磷释放是引起湖泊富营养化发生重要物质来源。通过本次研究, 对滇池沉积磷释放取得如下初步认识: (1) 滇池沉积物具有较强的磷释放能力, 沉积磷释放是滇池水体中磷负荷的重要来

源, 尤其是在外源得到控制后, 沉积内源的释放问题更为突出。(2) 滇池沉积物磷释放强度的空间分布草海和外海明显不同。尽管滇池草海经过了局部疏浚, 该湖区仍然是磷累积最高的区域, 沉积磷的释放强度远高于全湖平均水平; 滇池外海沉积磷释放通量强度的空间分区不显著, 表明外海强烈的水动力条件下, 沉积磷分布和释放趋于“均一化”。(3) 滇池沉积磷释放通量与沉积物有机质呈显著正相关, 而与沉积物中无机形态磷的含量没有显著相关性。分析表明, 滇池沉积物释磷的主要机制是有机质矿化分解, 而非深水湖泊的典型无机磷(如铁磷)还原溶解释放。

参 考 文 献:

- [1] Berner R O. Early diagenesis: a theoretical approach [M]. Princeton Univ. , Press, New Jersey. 1982.
- [2] Rutterberg K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 991- 1007.
- [3] 王雨春, 王仕禄, 黄荣贵, 万国江, 李社红. 红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究 [J]. *矿物学报*, 2000, V20. 273- 278.
- [4] 范成新, 张路, 杨龙元, 黄文钰, 许朋柱. 湖泊沉积物氮磷内源负荷模拟 [J]. *海洋与湖沼*, 2002, 3 (4): 370- 379.
- [5] 吴丰昌. 云贵高原湖泊沉积物- 水界面氮、磷和硫的生物地球化学作用和生态环境效应 [R]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士论文, 1995.
- [6] 刘丽萍. 滇池富营养化治理成效及其思考 [J]. *重庆环境科学*, 2001, 23 (5): 24- 26.
- [7] 田升平, 东野脉兴, 周建民, 夏学惠, 张灼. 滇池湖泊磷负荷及其对水环境的影响 [J]. *化工矿产地质*, 2002, 24 (1): 11- 16.
- [8] 夏学惠, 东野脉兴, 周建民, 田升平, 张灼, 彭彦华. 滇池现代沉积物中磷的地球化学及其对环境的影响 [J]. *沉积学报*, 2002, 20 (3): 416- 420.
- [9] 安琪, 李发荣. 滇池草海底泥疏挖对水体水质及底泥影响分析研究 [J]. *云南地理环境研究*, 2002, 14 (2): 65- 69.
- [10] 王雨春, 黄荣贵, 万国江. SWB-1 型便携式湖泊沉积物界面水取样器的研制 [J]. *地质地球化学*, 1998, (1): 94- 96.

Preliminary study on phosphorus release of internal load in Dianchi Lake sediment

MAO Jian-zhong¹, WANG Yu-chun², ZHAO Qiong-mei¹, WU Xi-t-ping¹

(1. Monitor Center of Water Quality, Bureau of Hydrology of Yunnan Province, Kunming 650118, China;

2. Department of Water Environment, IWHR, Beijing 100038, China)

Abstract In an investigation on redistribution of semimetal phosphorus and the internal load of phosphorus in Dianchi Lake, more than 20 undisturbed sediment-water cores have been sampled. The concentrations of total phosphorus, total nitrogen, organic carbon in sediment samples, and dissolved phosphorus have been analyzed. The dissolved total phosphorus both in water samples and pore water samples have been compared. The internal load of phosphorus has been calculated in terms of release fluxes of phosphorus from sediment by using Fick's law. The exchange of phosphorus between sediment-water interface in some undisturbed sediment-water cores has been tested in laboratory and compared with the theoretical calculation. The study shows that the release flux of phosphorus from sediment ranged from 0.018 to 0.418mg/cm²/a with average value of 0.095mg/cm²/a. The study also indicates that the regeneration and release of sediment phosphorus in this lake could arise due to organic materials degradation. The conversion of organic forms of phosphorus in sediment is considered as the main reason of phosphorus release.

Key words: lake sediment; release of Phosphorus; degradation of organic materials

(责任编辑: 吕斌秀)