

· 水污染防治 ·

13 39-41, 59

湖泊现代化沉积物中磷的地球化学作用及环境效应

王雨春, 万国江, 黄荣贵, 邹申请, 陈刚才

(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)

X5-24.02
X5-24.01

摘 要: 研究湖泊沉积物中磷的再迁移循环, 对预防湖泊富营养化现象发生和修复已污染湖泊具有重要意义。通过对沉积物柱芯孔隙水地球化学、沉积物中磷的不同化学相、沉积速率、磷沉积通量的研究, 可以计算湖泊沉积物磷的释放通量。湖泊表层沉积物中积累的大量有机质的矿化分解和埋藏作用造成的沉积物中磷酸盐溶解释放, 可能会使相当数量沉积磷重新回到水体, 沉积磷可能成为造成湖泊富营养化问题的二次污染源。我们在贵州百花湖的研究, 详细阐述了磷在湖泊沉积物-水界面的迁移过程。

关键词: 湖泊沉积物; 磷; 再迁移; 富营养化

水体污染

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 1001-2141(2000)04-0039-04

Geochemistry and Environmental Effect of Modern Sediments in Lake Baihua

Wang Yuchun, Chen Gangcai, Huang Ronggui, Zou Shenqin, Wan Grojiang

(State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: Understanding phosphorus (P) geochemistry and its cycling between lake sediments and water is important because of the key role of P for occurring of lake eutrophication. Through studying the profiles of P chemical species in the sediment and porewater, diffusion flux and modeling calculation of P remobilization, and influence extent of early diagenesis on profiles, the paper described P enrichment and mobilization processes in the surface sediment during early diagenesis. Our result suggested that considerable amounts of P, arrived on interface of sediment-water, are released into lake water. The P in sediments is one of important material resources for lake eutrophication.

Key words: Lake sediments, Phosphorus (P), Remobilization, Eutrophication.

近年来人类生产生活对湖泊造成了很大的化学干扰, 湖泊沉积物中, 尤其是表层沉积物, 有机质含量大大增加。在湖泊水体与沉积物的相互作用过程中, 沉积物中相当部分的污染物会重新释放到水体中, 成为引起湖泊富营养化的重要物源, 是湖泊中潜在的“化学定时炸弹”^[1-3]。在外来污染源存在的情况下, 这种内负荷与外源输入叠加作用, 由于外源输入污染物的输入通量较大, 来不及降解的污染物直接进入沉积物, 沉积物是湖泊污染物质的“汇”。然而, 在某些情况下, 由于湖泊系统的物理化学条件发生突变, 可能造成湖泊沉积物中累积的污染物大量释放回水体, 造成污染事故。在外来污染全部切断以后, 沉积物中污染物向水体的释放过程变得极为重要。沉积物中积累的大量污染物伴随有机质的降解要发生一系列变化, 污染物重新回到水体, 沉积物成为造成湖泊污染的“源”。

湖泊沉积物中的磷, 对湖泊系统的初级生产力和湖泊的营养状况有着重要影响^[4]。进入沉积物的磷不只是简单堆积, 随着氧化还原等环境条件的改变, 沉积磷相应地要发生一系列变化。进入沉积物-水界面的磷, 由于有机质的矿化分解, 以溶解态形式进入沉积物间隙水中, 进而通过扩散作用到上覆水体重新参加循环^[5-7]。目前, 对影响沉积物磷埋藏的控制因素了解得并不是很清楚, 但就现代湖泊沉积物而言, 有机质的矿化分解以及沉积物矿物颗粒对磷的吸附解吸, 可能是改造湖泊沉积物磷剖面的重要因素^[8-9]。

本次研究, 我们较为全面地研究了贵州百花湖沉积物和水界面的详细剖面, 通过研究湖泊的沉积速率、湖泊中磷的沉积通量、沉积物孔隙水磷含量变化以及沉积物中磷的各种赋存化学形态, 估算出湖泊现代沉积物磷向水体的释放通量, 揭示沉积磷释放的物源补给基础, 可以为合理评价沉积物环境影响提供依据。

收稿日期: 1999-12-06

作者简介: 王雨春, 男, 30岁, 博士研究生

国家自然科学基金资助项目(编号: 49891470, 49333040), 部分得到贵州省科技攻关项目“红枫湖、百花湖污染防治研究”资助。

1 采样和研究方法

百花湖是位于贵州中部、乌江支流猫跳河上的一座梯级水库,是贵阳市的生活和生产用水水源之一,兼具养殖、发电和旅游功能。湖水面积 14.5km²,补给系数 12.6,平均水深 13m,湖水寄宿时间仅有 0.16a。自 1994 年以来,百花湖水质逐渐变差,某些年份甚至出现水质突然恶化的“黑湖事件”,严重影响了湖泊的使用功能。

我们使用自行研制的沉积物-水界面采样器^[10],在百花湖湖心定时、定点采集了不同季节的沉积物和界面水样品柱,样品柱界面水清澈,说明样品柱未受扰动。样品柱在现场按 1cm 间分入离心管中密封保存。带回实验室后,用高速离心机提取沉积物间隙水。提取完间隙水的沉积物样品用真空冷冻干燥仪(FD-3-85-MP)干燥,然后用玛瑙研钵研磨至 200 目,以供分析。

孔隙水中的溶解性磷用钼抗比色法测定,用原子吸收分光光度计(PE51002,PC50)测定 Fe、Mn 等常量微量元素含量。沉积物样品用经过修改的化学连续提取法(根据 Ruttenburg 文献改进)^[4]提取不同化学赋存形态的磷。用 ²¹⁰Pb 计年法,测算沉积速率。

2 湖泊现代沉积物中磷的赋存情况

湖底沉积物是矿物质和有机质归宿,物质从流域中搬运来,或是在水体中形成并沉积下来。沉积物的物质组成,与流域侵蚀、污染排放等密切相关。近年来的研究表明,我国大多数湖泊水库,尤其是人为干扰严重的湖泊水库,通过流域进入百花湖的营养物大大增加,相应表层沉积物中磷含量也大为增加,研究表明,贵州百花湖沉积物中,表层沉积物总磷从 1994 年的 1.5mg·g⁻¹增加到 1998 年的 2.2mg·g⁻¹,表层有机磷从 1994 年的 0.8mg·g⁻¹增加到 1998 年的 1.5mg·g⁻¹^[3]。

近代强烈的人为化学干扰,同时也造成了湖泊沉积作用形式发生改变,在湖泊沉积物中,磷要参与各种重要的自生作用,由于该元素的营养功能,使人们对它的分布和复杂矿物学尤为关注,沉积物中磷的溶出与磷的化学沉淀相态有关。Ruttenburg 等(1990,1992)发展了较为全面的连续化学提取技术,把沉积物中的磷酸盐矿物分为若干存在相态:(1)弱吸附相磷;(2)与铁氧化物或氢氧化物有关的磷;(3)诸如自生磷灰石类的磷组分(4)矿物晶体内的残留相磷;(5)有机态的磷。

应用矿物相化学提取技术,研究湖泊现代沉积物中磷的垂直分布特征,揭示出沉积物中磷不同形式的储存库,对了解湖泊中磷循环(特别是对于了解沉积物

中磷向水体中的释放趋势)是十分重要的。不同化学相的磷,反映了沉积物磷释出的各种可能补给物源。研究表明,湖泊沉积物向水体释放的“活性磷”主要来自与铁氧化物或铁氢氧化物结合的磷,这种相态的磷与非晶质和短序度络合物以共价结合,Fe 的氧化状态控制了磷的释放,这种情况明显与水深或湖泊的分层有关^[6]。存在于矿物晶体内以及残留相有机磷,处于较稳定的状态,不易释放出来。

3 百花湖沉积物磷向上覆水体扩散迁移

湖泊沉积物中的磷酸盐通常溶解度较小,然而一旦出现有利磷酸盐沉淀物溶解的条件,溶解磷可能释放。一般情况,溶解磷酸盐首先进入沉积物的间隙水中,然后逐步扩散到沉积物上覆水体中,对湖泊富营养化发生作用。湖泊水体中的物质进入沉积物水界面后,在沉积物早期成岩过程中,沉积物中有机质氧化降解,使得沉积环境处于相对还原条件,此时沉积物中的铁氧化物或氢氧化物溶解,与之结合的磷酸盐也可能溶解释放。从湖泊间隙水中铁和磷酸盐的化学剖面上,可以明显看到这种变化,在有机质矿化作用最强烈的沉积物层节的间隙水中,溶解磷酸盐、铁出现含量高值。图 1 为百花湖沉积物柱(BH980906-3-2)沉积物间隙水溶解磷酸盐、铁化学剖面。根据贵州百花湖沉积物间隙水中溶解磷的剖面特征表现出的含量变化,可以估算百花湖沉积物磷向上覆水体的释放通量。

对百花湖沉积物进行 ²¹⁰Pb 计年研究,结果表明百花湖的沉积物堆积速率为 0.17g·cm⁻²·a⁻¹,由此可计算出百花湖磷的沉积通量(Fs);应用 Fick 第一定律,可以计算出百花湖沉积磷的扩散通量(Fd):

$$Fd = \Phi D_0 dz/dx$$

沉积物平均孔隙度 Φ 为 93%。BH980906-3-2 沉积物柱芯剖面上,沉积物间隙水溶解磷酸盐的峰值出现在 2cm 深度层节上,其以上各值在 2cm 沉积深度内计算。假设间隙水中磷主要存在形式为 H₂PO₄⁻,扩散系数 D₀ 取为 7.15 × 10⁻⁶(cm²·s⁻¹)。表 1 为计算结果:

表 1 百花湖沉积物磷的释放通量计算

沉积物 柱芯号	磷浓度度 dz/dx μg·g ⁻¹ cm ⁻¹	磷沉积 通量 Fs μg·cm ⁻² ·a ⁻¹	磷扩散 通量 Fd μg·cm ⁻² ·a ⁻¹	Fd/Fs %	水体中 磷浓度 μg·g ⁻¹
BH980906-3-2	0.42	374	88.07	23.5	0.11

可以看出,百花湖沉积物磷的剖面特征,因为存在间隙水磷的扩散作用而受到强烈改造。从水体中沉积

的磷,在到达沉积物-水界面后,相当一部分磷要重新释放回水体,再次参加湖泊系统的物质循环。根据计算进入百花湖沉积物的磷,有 23% 可能重新回到水体,当然,计算出的磷的释放通量只是理论值,反应了湖泊沉积物可能具有的释磷潜力。由于湖泊现代沉积物实际上是非晶态或短程有序矿物和有机质占较大比重的

复杂混合物,沉积物对间隙水中磷酸盐向上覆湖水的扩散有缓冲作用,这有可能制约磷的释放。沉积物溶质性磷向上覆水体的实际释放情况,具体还要受到湖泊沉积物-水界面物理化学条件和湖泊水动力条件的影响。

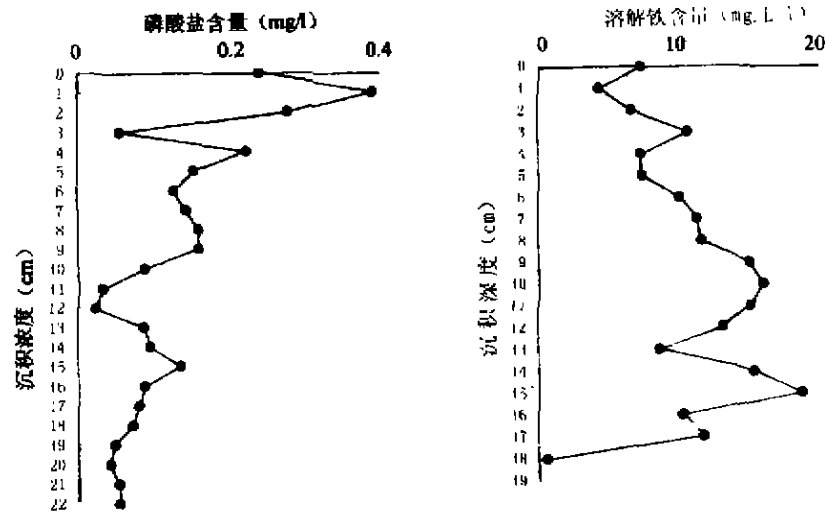


图 2 百花湖沉积物柱(BH980906-3-2)间隙水中溶解磷酸盐、铁化学剖面

4 百花湖现代沉积物孔隙水磷迁移扩散的物源

进入到沉积物中的磷可能以三种形式向水体释放,第一,有机质的矿化分解,释放出溶解性的磷酸盐,其中一部分通过孔隙水向上扩散,另一部分被沉积物矿物颗粒吸附,被吸附的磷酸盐,在孔隙水中的磷释放以后,可能解吸补充到孔隙水中去。第二,铁氧化物解吸作用也是一个可能释磷途径,在沉积物中,尤其是表层沉积物,绝大多数的磷酸盐可能是与非晶质或短序络合物呈共价键形式结合,这些络合物在成分上与水合铁氧化物有关。与铁氧化物结合的磷和有机磷一样,相对其他形式结合的磷较为不稳定,当环境氧化条件变化时,很容易释放出来。第三,沉积物扰动可能会使分层氧化带之下的孔隙中的溶解磷直接向上覆水体释放^[6-9]。

百花湖沉积物磷释放的物源补充,可能主要以有机质结合态磷和与铁氧化物或铁氢氧化物结合的磷有关。如前述,1998 年所采百花湖沉积物中总磷含量和有机磷含量都大大增加,表层沉积物中的有机质矿化,有机磷转化为磷酸根离子进入间隙水,进而向上覆水体混合扩散。百花湖沉积物间隙水中的溶解铁沉积剖面也显示出,一定深度内,随沉积深度的增加,溶解铁增高,铁矿物的溶解使与之结合的磷有可能成为溶解

磷进入沉积物孔隙水,进而向上覆水体释放。

5 结论

上述分析可见,沉积物-水界面磷的循环主要受到氧化条件的影响,有机磷、铁结合态磷以及其它结合形式磷在氧化还原条件差异的界面环境和沉积埋藏环境的地球化学行为是控制磷在沉积物和水体中重新分配的主要原因。研究表明,百花湖沉积物中有机质含量增加,有机质矿化造成的磷释放,已成为沉积物向水体释磷的一个方面,非晶型铁氧化物和铁氢氧化物对磷酸盐的吸附解吸也是沉积物中可溶性磷的重要来源。因此,对于受现代人类活动干扰强烈的湖泊累积在其沉积物中的污染物,是造成湖泊问题的一个重要因素,这些物质可能成为湖泊的二次污染源。物质在沉积物-水界面附近的赋存、迁移、扩散等地球化学行为对湖泊水质变化起着及其重要的控制作用。

6 参考文献

- 1 万国江. 1968 环境质量的地球化学原理, 中国环境科学出版社, 北京
- 2 万国江、陈振楼、万曦、普勇、韦朝阳、黄荣贵. 湖泊沉积物水界面铁-锰循环研究新进展. 地质地球化学, 1996(2): 5~8
- 3 金相灿等. 湖泊富营养化调查规范. 北京: 中国环境科学出版社, 1990

(下转第 59 页)

表 5 氧化+混凝试验结果

序号	H ₂ O ₂ 加量 (mL/L)	进水色度 (倍)	不同沉降时间上清液色度 (倍)		
			2h	10h	24h
1#	0.0	100	100	100	100
	1.0	500	≤90	≤90	≤90
	4.0	500	≤80	≤60	≤50
	8.0	500	≤80	≤50	≤50
2#	0.0	350	≤70	≤70	≤70
	2.0	350	≤60	≤40	≤40

4 处理技术方案与工艺流程示意简图

由以上试验结果可知,钻井废水色度和 COD 均较低时,采用混凝沉降技术处理后的出水就可达到排放标准,若经混凝沉降后色度和 COD 仍未能达标,则可根据井场的条件及对排放的要求采用不同的组合处

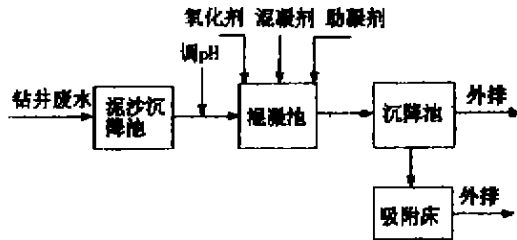


图 3 工艺流程示意图

理技术,拟定的处理技术方案如下:(1)混凝沉降;(2)氧化+混凝沉降;(3)混凝沉降+活性炭吸附;(4)氧化+混凝沉降+活性炭吸附。

工艺流程示意简图见图 3。

5 结论

综上所述,可得如下结论:

- 5.1 钻井废水色度和 COD 均较低时,采用混凝沉降技术处理后的出水就可达到排放标准。混凝沉降过程主要工艺控制参数见 3.1.5。
- 5.2 钻井废水色度和 COD 均较高时,若经混凝沉降不能达标,可增加一个活性炭吸附步骤。采用固定床、停留时间在 0.7~1.0h 时,出水色度和 COD 均能达到排放标准。
- 5.3 当采用吸附方法有困难,对出水色度又有较高要求的井场,可采用氧化+混凝沉降技术处理。氧化剂 H₂O₂ 溶液(浓度 27.5%)加量 3~5mL/L 废水,氧化时间 2h 以上,可基本达到色度要求。

6 参考文献

- 1 国家环境保护局.石油石化工业废水治理.北京:中国环境科学出版社,1992,25~107
- 2 马青山等.絮凝化学和絮凝剂.北京:中国环境科学出版社,1988
- 3 国家环境保护局.水和废水监测分析方法(第 2 版).北京:中国环境科学出版社,1996
- 4 金相灿等.中国湖泊富营养化.北京:中国环境科学出版社,1990
- 5 吴丰昌,白占国,万国江,万曦.贵州百花湖沉积物中磷的再迁移作用.环境科学进展,1996,4:58~61
- 6 C. P. Slomp, J. F. Mairschaert, and W. Van Raaphorst. The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. Limnol. Oceanograph., 1998, 43(5): 832~846
- 7 Gabriel. M. Filippelli and Margaret Lois Delaney. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(9), 1479~1495, 1996
- 8 Marc Lucotte, Alfonso Mucci. Early diagenetic processes in deep Labrador Sea sediments: reactive and nonreactive iron and phosphorus Canadian Journal of Earth Sciences, 1994, 31: 14~27
- 9 Ruttenberg. K. C (1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in sediments. Limnol. Oceanograph., 1992, 37: 1460~1482
- 10 Pierre Anschutz, Shaojun Zhong, and Bjarne Sundby. 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental marine sediment, Limnol. Oceanograph., 1998, 43(1), 53~64

(上接第 41 页)

- 4 金相灿等.中国湖泊富营养化.北京:中国环境科学出版社,1990
- 5 吴丰昌,白占国,万国江,万曦.贵州百花湖沉积物中磷的再迁移作用.环境科学进展,1996,4:58~61
- 6 C. P. Slomp, J. F. Mairschaert, and W. Van Raaphorst. The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. Limnol. Oceanograph., 1998, 43(5): 832~846
- 7 Gabriel. M. Filippelli and Margaret Lois Delaney. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. Geochimica et

