

红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究^{*}

王雨春 万国江 王仕禄 李社红 黄荣贵

(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)

提 要 湖泊沉积物中磷存在形态,是理解湖泊系统中磷的生物地球化学循环的重要方面,对研究湖泊富营养化等环境问题具有重要意义。本次工作中,采用连续提取化学分析技术,对红枫—百花湖沉积物中磷的存在形态及其剖面变化进行了研究,磷的存在形态包括:吸附态磷(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(Detrial-P)和有机态磷(Organic-P)。研究表明,两湖沉积物中,铁结合态磷(Fe-bound P)所占比例最大。铁氧化物或铁氢氧化物矿物的早期成岩作用,是影响沉积物磷地球化学循环的主要方面。

键 词 磷形态 湖泊沉积物 连续提取技术 百花湖 红枫湖

“磷”是生命活动所必须的元素,它对湖泊生态系统的营养作用,人们早有认识。但直到70年代,湖沼学家才真正认识到磷是限制湖泊初级生产力的关键元素。近年来,由于对湖泊富营养化问题的普遍重视,人们对磷在湖泊中的含量水平、分布状况和它在沉积物中复杂的存在形态及其地球化学行为进行了大量的研究^[1~3]。

湖泊水体中的磷主要以如下形式存在:溶解有机态磷、溶解无机态磷、颗粒有机态磷、颗粒无机态磷和有机胶体结合态磷。湖泊沉积物是湖泊中磷的归宿。湖水中的磷通过颗粒吸附、自生沉积及生物沉积等方式进入沉积物-水界面。但是,沉积物中的磷并不是简单堆积,在沉积物的早期成岩作用过程中,有机质矿化降解引起沉积物环境的氧化还原、pH等物理化学条件发生变化,对磷在沉积物中的存在形态造成影响,沉积磷剖面的特征受到改造^[1]。有机质矿化降解,沉积物中的有机结合态磷转变为可溶态无机磷(主要是 PO_4^-),溶解态的磷进入沉积物间隙水,一部分与Fe、Ca等阳离子发生共沉淀或被沉积物颗粒吸附,形成含磷的自生矿物;一部分在适合的条件下可能再释放回水体。有机质的矿化降解,消耗了

沉积物中的氧,使得沉积物处于相对还原条件下,此时,无机矿物形态的沉积磷可能发生部分溶解,从而改变沉积物磷的矿物学组成。进入沉积物-水界面的磷,在最终形成稳定的含磷矿物前,要经历一系列复杂的物理化学变化。在这样一个地球化学过程中,沉积磷的赋存形态要发生变化,各种相态之间也可能发生转换。此变化引起沉积磷向上覆水体的再释放,沉积磷重新参加湖泊生态系统的物质循环,沉积磷在一定条件下可能是湖泊重要的营养物来源^[3]。因此,研究湖泊沉积物中磷的赋存形态,鉴别、分离以及定量化的描述沉积物中磷的不同地球化学“相”,是理解湖泊系统中磷的生物地球化学循环的重要方面,对防治湖泊的富营养化环境问题具有重要意义。

1 采样与分析方法

红枫湖、百花湖位于贵州高原中部,是两个相连的梯级水库,在物质运移和质量平衡关系上有着天然的联系。红枫湖是第一级水库,其入湖河流多,库容量大;百花湖是红枫湖的下一级水库,以红枫湖的下泻水为主要补给。两个湖相距10km,具有相同的地质背景和气候条件,同时又有各自的沉积特点,物质经过红枫湖沉积作用后,再进入百花湖。百花湖、红枫湖是研究湖泊流域元素地球化学循环的典型区域。

本次研究中,我们采用自行研制的便携式沉积物-水界面采样装置^[6]在两湖深处取得未受

ISSN 1000-4734 1999年9月收稿 1999年12月改回
第一作者简介 王雨春 男 1968年生 博士研究生 环境地球化学专业

^{*} 国家自然科学基金(批准号:49903007, 49503049)和贵州省科技攻关项目“红枫湖、百花湖污染防治研究”联合资助

扰动的沉积物柱芯,所有沉积物柱界面水清澈,沉积物保存完好(BH980906-2-2 沉积物-水界面柱芯沉积物柱长 22cm, HF980903-1-2 柱芯沉积物柱长 34cm)。在采样现场,按 1cm 间隔进行分样,样品封存入 50ml 离心管中带回实验室。样品在实验室离心分离孔隙水后用真空冷冻干燥仪(Techcomp FD-3-85-MP)干燥,然后研磨至 150 目以供分析。

采用“丘林法”分析了沉积物样品中的有机质含量;用“酸溶-钼锑抗比色法”(GB7852-87)测定沉积物样品中的全磷。采用“连续的化学提取”方法研究沉积物磷的矿物形态。

在湖泊沉积物中总磷的含量可高达 0.75%,但多数则低于 0.25%,其含量较低。现代湖泊沉积物主要是由有机质、未定型矿物和离散矿物等组成的复杂混合物。为了准确地阐述沉积物中磷与湖泊沉积过程的关系,研究沉积磷的矿物学和化学特征是必要的。事实上,由于现代湖泊沉积物组成复杂,尤其是富含有机质,要区分沉积物中磷的存在形态相当困难。对湖泊沉积物而言,采用专门“化学相提取技术”,是从“地球化学相”上区分不同“矿物相”的主要方法。Williams(1971)将沉积物中的磷细分为四种类型的“相”;随后 Froelich(1982);Baturin(1988)等人也先后提出了各种对于沉积物或土壤中磷形态的提取方法;Ruttenberg^[3~5]在已有的研究基础上,专门针对海洋沉积物提出了更为有效的“连续提取法”(Sequential Extraction Method)来研究各种磷的存在形态。本次工作中,笔者采用经过修改的“Ruttenberg 连续提取技术”,对红枫百花湖沉积物中磷的存在形态及其剖面变化进行了研究。

笔者根据提取液的化学强度,把湖泊沉积物中的磷分为:吸附态磷(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(Detrial-P)和有机态磷(Organic-P)。

(1)吸附态磷(Loosely sorbed P):该部分磷主要是指被沉积物矿物颗粒表面吸附的磷酸盐,其中水铁矿、赤铁矿、针铁矿、纤铁矿等活性铁矿物表面吸附的磷占较大比例,粘土矿物如伊利石、蒙脱石等也能吸附一定量的磷。准确称取 0.2g 研磨好的沉积物样品,置于 50ml 离心管中,加入 1M 的 $MgCl_2$ ($pH=8$) 溶液 25ml,振荡 2h,在 4 300个 g 的条件下离心取上清液,然后用 10ml

去离子水清洗两次,定容后分析。

(2)铁结合态磷(Fe-bound P):指与铁的氧化物或氢氧化物(如水铁矿、纤铁矿、针铁矿等)发生共沉淀的磷酸盐。在上一步提取所剩下的沉积物样品中,加入 25ml CDB(柠檬酸钠-连二硫酸钠-碳酸氢钠)溶液($pH=7.6$),振荡 6h,离心取上清液,用 20ml 1M 的 $MgCl_2$ 溶液清洗剩余沉积物样品,然后用 10ml 去离子水清洗,定容后分析。

(3)钙结合态磷(Ca-bound P):主要指与自生磷灰石、湖泊沉积碳酸钙以及生物骨骼等的含磷矿物有关的沉积磷存在形态。在上一步提取所剩下的沉积物样品中,加入 25ml 1M 醋酸钠溶液($pH=4$),振荡 5h,高速离心取上清液,再分别用 20ml 1M 的 $MgCl_2$ 溶液清洗剩余沉积物样品两次,然后用 10ml 去离子水清洗,定容后分析。

(4)矿物晶格中结合力强的残留态磷(Detrial-P):在上一步提取所剩下的沉积物样品中,加入 30ml 1MHCl,振荡 16h,高速离心后,取上清液定容后分析。

(5)有机态磷(Organic-P):包括水生生物(如藻类等)死亡后的遗体、未及矿化降解的有机污染物等。上一步提取所剩下的沉积物样品洗入坩埚,加入 1ml 50% $MgNO_3$ 低温下干燥,然后在 550℃条件下灰化样品,用 1M HCl 将样品洗入离心管,振荡 16h,定容后分析。

(6)总磷(Total-P):以上各提取步骤所得结果加合而得;另外,用“酸溶-钼锑抗比色法”(GB 7852-87)测定沉积物样品中的全磷。

所有以上各步提取液(除 Fe-bound P 外),采用“钼锑抗法”测定磷含量:在一定酸性条件和三价锑离子存在下,样品中的磷酸盐与钼酸铵形成钼磷钼混合杂多酸,然后被抗坏血酸还原为磷钼蓝,在分光光度计上用 2cm 光径比色皿、700nm 波长比色。在“Fe-bound P”提取步骤中,由于存在过量的连二硫酸钠,需要采用 $SnCl_2$ 还原法测定磷含量:即在 CDB 提取液中加入 1M 浓度 $FeCl_3$ 溶液,静置 1 星期,然后吸取一定量静置液,与钼酸铵溶液和异丁醇在分馏瓶中混匀,静置分层后,移去无机相,有机相用 1M 硫酸清洗后,加入 $SnCl_2$ 还原显色,显色的有机层用乙醇稀释后,在分光光度计上用 2cm 光径比色皿、700nm 波长比色。

2 分析结果和讨论

2.1 湖泊沉积物中有机质与总磷的剖面特征

由图1可见,湖泊沉积物中有机质和总磷含量随沉积深度增加而降低,表现出表层相对富积的趋势。这一方面可能与沉积物早期成岩作用过程中有机质矿化降解强度有关,另一方面可能也

与近年来湖泊中更多有机物质和含磷物质的加入有关。对比百花湖和红枫湖的分析结果,红枫湖沉积物中的有机质含量和总磷含量要高于百花湖,这是因为红枫湖作为百花湖的上一级水库,入湖的物质通量要大,而经过红枫湖沉积后的下污水是百花湖的主要补给水来源,有机质和磷经过红枫湖沉积后,进入百花湖的物质就相对少一些。

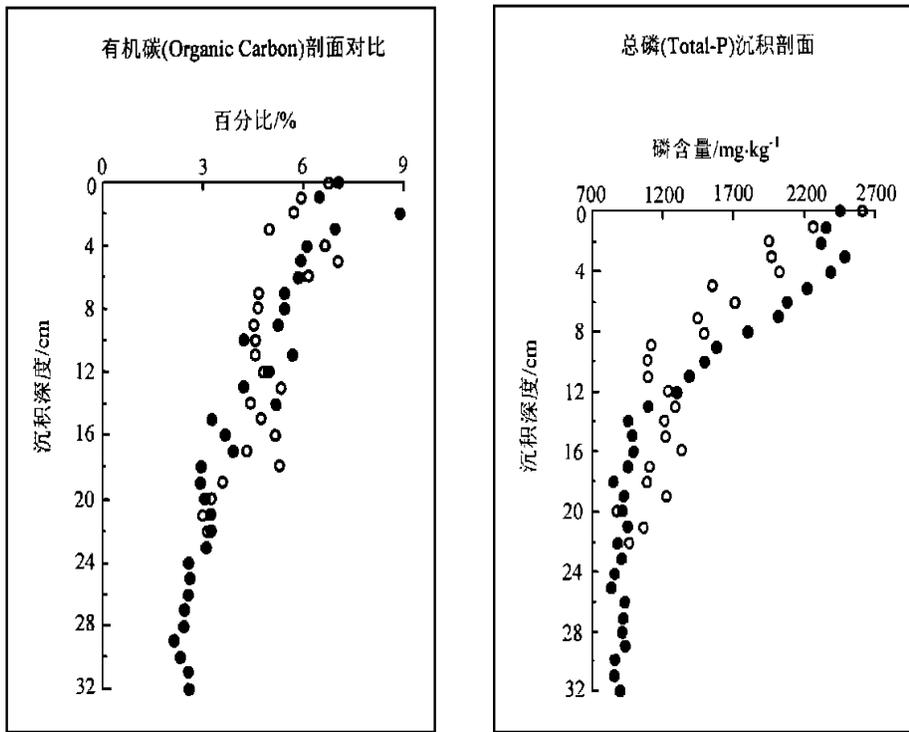


图1 湖泊沉积物中有机质和总磷垂直沉积剖面

Fig. 1. Vertical profiles of organic carbon (left) and total phosphorus (right) in sediment cores from Baihua Lake and Hongfeng Lake in Guizhou Province.

○红枫湖 ●百花湖

2.2 湖泊沉积物中不同形态磷的分布特征

分析结果表明,百花湖、红枫湖沉积物中,吸附态磷(Loosely sorbed P)在总沉积磷中只占较小比例(图2),而且在整个沉积物柱剖面上,含量变化较为稳定,只是在表层几厘米表现出相对的高值。

百花湖、红枫湖沉积物中,铁结合态磷(Fe-bound P)在沉积物无机磷中所占比例最大,随沉积深度增加,其含量表现出减少的趋势,然后在10cm附近趋于稳定。两个湖泊沉积物中该形态磷的剖面特征极其相似(图2)。

钙结合态磷(Ca-bound P)在两湖沉积物总磷中所占的比例要低于铁结合态磷和有机态磷,该形态磷的沉积剖面特征与铁结合态磷的相似(图2)。

百花湖、红枫湖沉积物中残留态磷(Detrial-P)的量也较少,而且其沉积剖面特征表现为,含量稳定在一个较宽的范围内(40~80mg/kg)(图2)。

两湖沉积物中有机态磷(Organic-P)含量高于铁结合态磷。但在两湖中,该形态磷表现出不同的沉积剖面特征。红枫湖的有机磷在10cm沉积层位以上的沉积物中含量较高,10cm以下趋于稳定。百花湖的有机态磷的在整个沉积剖面含量变化不大(图2)。

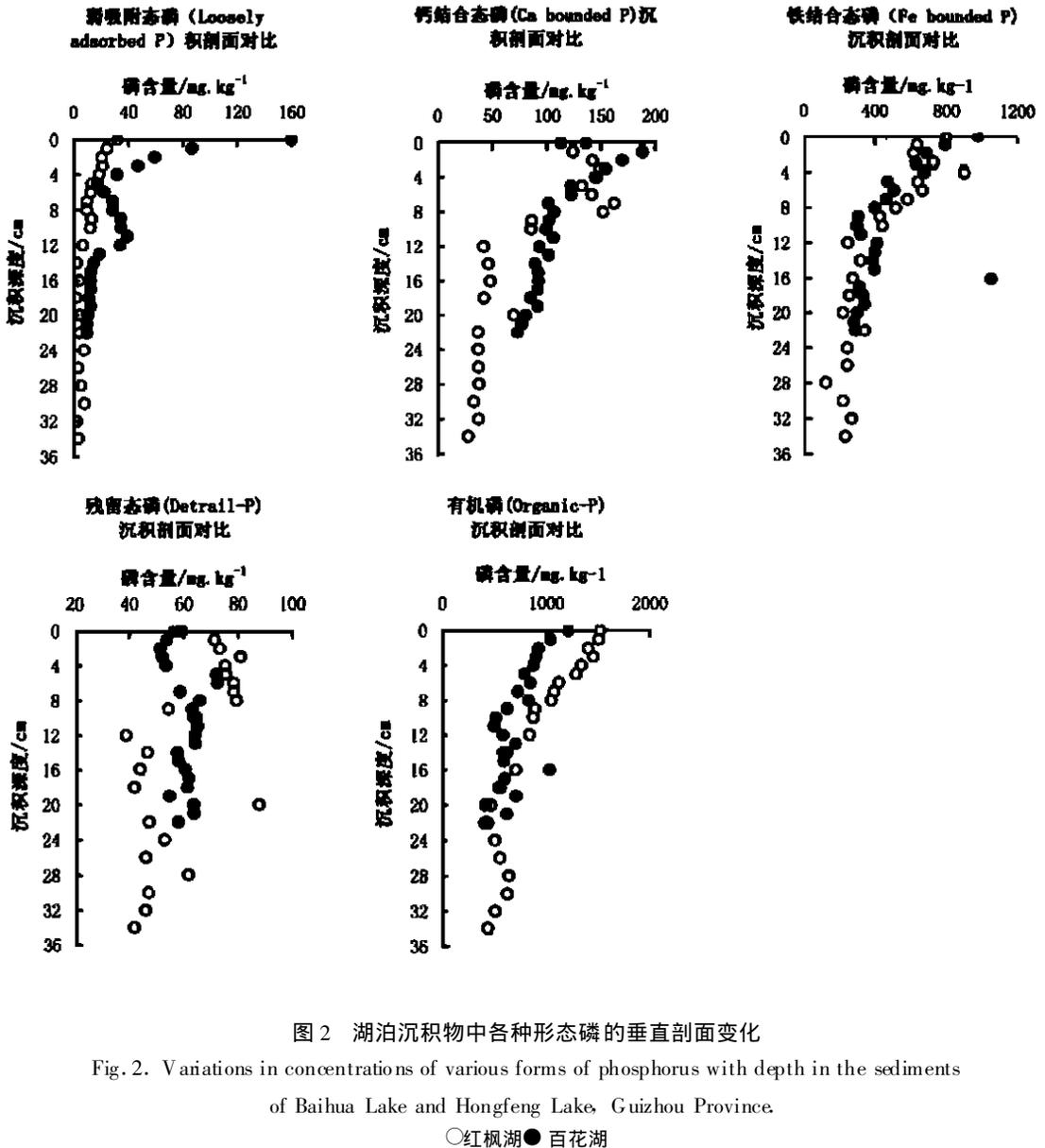


图 2 湖泊沉积物中各种形态磷的垂直剖面变化

Fig. 2. Variations in concentrations of various forms of phosphorus with depth in the sediments of Baihua Lake and Hongfeng Lake, Guizhou Province.

2.3 讨论

百花湖、红枫湖沉积物中，铁结合态磷 (Fe-bound P) 是各种形态磷中含量最高的，这可能与两湖相似的环境条件有关，两湖的建库历史较短 (仅 32 年)，已有的研究表明^[7]，通常情况下，30 年时间尺度内，湖泊沉积物还处于简单堆积阶段，沉积物矿物组成中非晶态以及短程有序的矿物 (如铁的氧化或氢氧化物) 含量很高 (X 射线衍射分析结果)，这些物质与磷酸盐离子络合的能力很强，所以，即便两湖处于钙背景值很高的喀斯特地区，铁结合态磷 (Fe-bound P) 在湖泊沉积物 (尤其是上部 10cm 层位沉积物) 中，仍高于钙结合形态

的磷 (Ca-bound P)。随沉积深度的增加，由于沉积物中非晶矿物的逐步有序化，铁的氧化或氢氧化物与磷的结合能力逐渐降低，铁结合态磷 (Fe-bound P) 含量也逐渐降低，到某一沉积深度趋于相对稳定。在不同氧化还原条件下用百花湖、红枫湖沉积物进行的磷的吸附解吸实验表明，当沉积物溶解氧低于 1mg/L 时，氧化铁-磷酸盐络合物将变得不稳定而溶解，铁结合态磷 (Fe-bound P) 随沉积深度的增加而降低，与溶解氧在沉积物中的降低趋势一致。

百花湖、红枫湖沉积物中的残留态磷 (Detrital-P)，随沉积深度的增加，含量变化不大，而是在

一定范围内保持稳定。残留态磷被认为是矿物晶格中结合能力强的磷,它的可能来源,一是来源于流域内的风化作用的产物,二是早期成岩作用过程中,形成稳定的含磷自生矿物。两湖沉积物中,该相态磷所表现出的沉积剖面特征,说明磷可能主要来自流域内的风化产物,两湖沉积物仍然处于最初期的成岩阶段之中。这也反映了两个湖泊沉积历史较短的实际情况。

两湖沉积物中有机态磷(Organic-P)的沉积剖面特征有一定的差异,反映出百花湖与红枫湖输入物质的不同特点,红枫湖作为上一级水库,接纳了流域主要的有机输入物。红枫湖、百花湖水体中中磷和有机质的寄宿时间较短(约为0.2a),相当数量的有机质在红枫湖沉积下来。百花湖的湖水补给来源是经过沉积后的红枫湖下泻水,物质输入上的差异造成了百花湖、红枫湖沉积物中总磷含量和有机质含量的差异。

3 结 论

(1) 本次研究用“连续化学提取”方法,对百

花湖、红枫湖沉积物中不同存在形态的磷进行了研究,得到了两湖的磷形态的沉积剖面分布,两湖沉积物仍处于早期成岩作用的初期阶段,铁结合态磷(Fe-bound P)、钙结合态磷(Ca-bound P)、有机态磷(Organic-P)的剖面特征受到沉积物有机质矿化降解程度的影响,

(2) 百花湖和红枫湖的特殊地理位置关系,造成了沉积物中不同形态磷的赋存情况出现差异的同时,也表现出一定的相似性。

(3) 百花湖、红枫湖沉积物磷的各种无机形态中,铁结合态磷(Fe-bound P)所占比例最大。当湖泊沉积物环境条件发生变化时(如水体pH值降低),沉积物中铁氧化物或氢氧化物矿物受成岩作用的影响,使与之结合的磷重新以磷酸盐的形式释放出来,可能影响湖泊上覆水体的水化学条件。百花湖、红枫湖沉积物中磷形态分布赋存情况显示,目前两湖沉积物中相当一部分磷是与活性较强的铁氧化物或铁氢氧化物结合,沉积物中的磷可能成为营养物污染物质的重要来源,造成湖泊出现富营养化等环境问题。

参 考 文 献

- 1 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- 2 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: 58~61
- 3 Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanograph.*, 1992, 37(7): 1460~1482
- 4 Ruttenberg K C. Proxy paradox for P-prediction. *Nature*, 1994, 372: 224~225
- 5 Sibmp C P Malschaert J F and Raaphorst W Van. The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. *Limnol. Oceanograph.*, 1998, 43(5): 832~846
- 6 王雨春, 黄荣贵, 万国江. SWB-1 型便携式湖泊沉积物-水界面取样器的研制. 地质地球化学, 1998, (1): 94~96
- 7 万国江, 许义芳, 李赫蓉, 等. 云贵高原湖泊水库水化学组分研究. 环境科学丛刊, 1988 9(3): 37~51
- 8 陈敬安, 万国江. 云南洱海沉积物粒度组成及其环境意义辨析. 矿物学报, 1999, 19(2): 175~182
- 9 谭文峰, 刘凡, 李永华, 等. 土壤铁锰结核中铁猛矿物类型鉴定的探讨. 矿物学报, 2000 20(1): 64~67
- 10 Pierre Anschutz, Sha^o jun Zhong, and Ba^orn Sundby. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental marine sediment. *Limnol. Oceanograph.*, 1998, 43(1): 53~64

FORMS OF PHOSPHORUS IN SEDIMENTS OF LAKE BAIHUA AND LAKE HONGFENG, GUIZHOU

Wang Yuchun Wan Guojiang Wang Shilu Li Shehong Huang Ronggui

(State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: Understanding the geochemistry and burial history of phosphorus (P) in lake sediments is important because of the key role of P in controlling lake productivity. We have examined the distributions of P in sediments from Lake Hongfeng and Lake Baihua in Guizhou Province by the sequential extraction method. The occurrence of total P (Total-P) and the mineral forms of P (loosely sorbed P, Fe-bound P, Ca-bound P, detrital P, and organic P) in sediments were investigated. Significant variations in the forms of P with depth in the sediment cores, especial Total-P, Fe-bound P, Ca-bound P were observed. Fe-bound P is the dominant form in the sediments of both lakes. The reductive dissolution of amorphous Fe during burial is one of the most important factors affecting the biogeochemical cycling of P in these two lakes.

Key words: P form; lake sediment; sequential extraction method; Lake Baihua; Lake Hongfeng