

# 阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征

孙清清<sup>1,2</sup>, 陈敬安<sup>1\*</sup>, 王敬富<sup>1</sup>, 杨海全<sup>1</sup>, 计永雪<sup>1,2</sup>, 兰晨<sup>1,2</sup>, 王箫<sup>3</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 550081; 2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 3. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550025)

**摘要:** 选取贵州典型高原亚深水型湖库阿哈水库为研究对象, 利用薄膜扩散梯度技术获取夏季分层期不同湖区沉积物-水界面磷、铁、硫的原位、二维高分辨分布信息, 并结合水化学及沉积物磷形态分析, 探讨了沉积物 P-Fe-S 分布规律及控制因素。结果表明: 沉积物-水界面 DGT-P 的浓度变化范围 0.00 ~ 0.43 mg·L<sup>-1</sup>, DGT-Fe 的浓度变化范围 0.00 ~ 2.83 mg·L<sup>-1</sup>, DGT-S 的浓度变化范围 0.00 ~ 0.10 mg·L<sup>-1</sup>。阿哈水库沉积物孔隙水磷、铁、硫浓度在垂向分布上没有显著的相关性, DGT-P、DGT-Fe 甚至还呈反向变化, 这与很多湖泊的研究结果存在明显差异, 其原因可能是阿哈水库沉积物具有很高的 Fe/P 和 Fe/S 比值, 过剩的 Fe 导致还原态 S 以 FeS/FeS<sub>2</sub> 形式沉淀后, P 仍然被 Fe(III) 固定在沉积物中。阿哈水库沉积物磷形态以 NaOH-SRP 和 BD-P 为主, NaOH-SRP 含量变化范围为 192 ~ 604 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值约为 392 mg·kg<sup>-1</sup>, BD-P 含量变化范围为 143 ~ 524 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值约为 225 mg·kg<sup>-1</sup>。阿哈水库底层水体长期处于厌氧环境, Fe、S 地球化学循环对沉积物内源磷释放起着重要控制作用。

**关键词:** 阿哈水库; 沉积物-水界面; 薄膜扩散梯度技术; 磷; 硫; 铁

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2810-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201611159

## High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir

SUN Qing-qing<sup>1,2</sup>, CHEN Jing-an<sup>1\*</sup>, WANG Jing-fu<sup>1</sup>, YANG Hai-quan<sup>1</sup>, JI Yong-xue<sup>1,2</sup>, LAN Chen<sup>1,2</sup>, WANG Xiao<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** *In situ* two-dimension, high-resolution distribution of phosphorus (P), iron (Fe), sulfur (S) from the sediment-water interface was investigated in different areas of Aha Reservoir, a typical sub-deep water lake, using diffusive gradients in thin films (DGT) technique, combining with water chemistry and sedimentary phosphorus speciation analysis, aimed to discuss the distribution and control factors of P-Fe-S in sediments. DGT-P ranged from 0.00 mg·L<sup>-1</sup> to 0.43 mg·L<sup>-1</sup>. DGT-Fe ranged from 0.00 mg·L<sup>-1</sup> to 2.83 mg·L<sup>-1</sup>. DGT-S ranged from 0.00 mg·L<sup>-1</sup> to 0.10 mg·L<sup>-1</sup>. There was no significant correlation among the concentrations of P, Fe, S in the sediment pore water of Aha Reservoir, which is markedly different from the results of previous studies. We hypothesize that the high ratios of Fe/P and Fe/S induced the direct reaction of surplus Fe(III) with S<sup>2-</sup>, yielding FeS and/or FeS<sub>2</sub>, while P was firmly fixed in sediments by Fe(III). NaOH-SRP (ranging between 192 and 604 mg·kg<sup>-1</sup>) and BD-P (ranging between 143 and 524 mg·kg<sup>-1</sup>) were the two major fractions of P in sediments. Since the environment for the bottom layer of water in Aha Reservoir is anoxic, the geochemical cycle of Fe and S potentially has a massive impact on the activation and migration of sedimentary P.

**Key words:** Aha Reservoir; sediment-water interface; diffusive gradients in thin films technique (DGT); phosphorus; sulfur; iron

磷(P)是湖泊富营养化最主要的限制性营养元素之一<sup>[1,2]</sup>, 主要来源有外源输入和内源释放<sup>[3]</sup>。研究表明, 当外源输入得到有效控制后, 内源磷释放可能成为水体磷的重要来源<sup>[4-6]</sup>。Rozan 等<sup>[7]</sup> 研究指出磷-铁(Fe)-硫(S)系统在控制湖泊沉积物内源磷地球化学循环方面起着重要作用。在夏季, 沉积物中的铁、硫易于被还原为低价态, 并生成硫化铁沉淀, 与铁结合的磷伴随着此过程被释放至上覆水体,

致使水体中磷浓度增高<sup>[8-10]</sup>。精细刻画沉积物-水界面 P-Fe-S 的空间分布特征, 对深入揭示沉积物内

收稿日期: 2016-11-21; 修订日期: 2017-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403113); 贵州省应用基础研究计划重大项目(黔科合 J 重大字[2015]2001号); 贵州省科技计划项目(黔科合[2016]支撑 2802号); 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2014]2163号)

作者简介: 孙清清(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为湖泊环境, E-mail: sunqingqing@mail.gyig.ac.cn

\* 通信作者, E-mail: chenjingan@mail.gyig.ac.cn

源磷的地球化学循环过程与机制具有重要意义。早期,原位、高分辨率同步分析技术的缺乏限制了湖泊沉积物-水界面 P-Fe-S 耦合循环研究的深入开展。1994 年英国科学家 Davison 等<sup>[11]</sup>研发了薄膜扩散梯度技术(diffusive gradients in thin films technique, DGT)。该技术最初被应用于水体中微量重金属含量的监测,几经改进<sup>[12,13]</sup>,文献[14~18]发展了锆氧化物胶质层 DGT。该技术具有适用范围更广、操作简便、空间分辨率高(毫米-亚毫米)等优点。锆氧化物胶质层 DGT 结合电脑成像密度计量(computer imaging density measurement, CID)技术,可在亚毫米尺度同步获得沉积物 P-Fe-S 高分辨分布信息,为沉积物 P-Fe-S 时空分布规律及迁移转化机制研究提供了有力技术支撑。

阿哈水库是一座季节性分层的磷限制性富营养化水库,同时也是贵阳市及周边地区的重要饮用水源地。由于长期受到煤矿废水输入的影响,其沉积物硫、铁含量较高<sup>[19]</sup>。阿哈水库中硫、铁的地球化学行为已有较多研究<sup>[19~24]</sup>,但关于沉积物硫、铁赋存形态及空间分布对内源磷循环的影响鲜见报道。本文利用 DGT 技术同步获取阿哈水库沉积物 P-Fe-S 在沉积物-水界面的二维分布信息,探讨 P-Fe-S 耦合循环过程及迁移转化机制,旨在为湖泊内源污染治理提供科学指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

阿哈水库(E106°39', N26°33')位于贵阳市南明河支流小车河上,属乌江水系。该水库是一座典型的高原深水型湖库,水面面积 4.5 km<sup>2</sup>,流域面积 190 km<sup>2</sup>,库容 0.44 亿 m<sup>3</sup>,最大水深 24 m,平均水深 13.2 m<sup>[23]</sup>。阿哈水库及流域周边出露地层主要有三叠系阳新灰岩与龙潭煤系,三叠系大冶组薄层灰岩,安顺组厚层与中厚层白云岩、泥质白云岩与泥页岩等。库北及东面,碳酸盐岩广布,岩溶发育,水文地质条件复杂<sup>[19]</sup>。

### 1.2 样品的采集

选取 3 个代表性深水湖区作为采样点,即大坝(1号)、湖心区(2号)和游鱼河河口处(3号)(图 1)。于 2016 年 8 月 15 日利用 Niskin 采水器分层采集表层、中层和底层(表层 0.5 m 处,水深 12~16 m 处,沉积物上 1 m 处)湖水。利用便携式水质参数仪(YSI 6600)对水温(*T*)、pH 值、溶解氧(DO)进行测定。同时利用无扰动沉积物采样装置<sup>[25]</sup>采集沉积物柱芯,

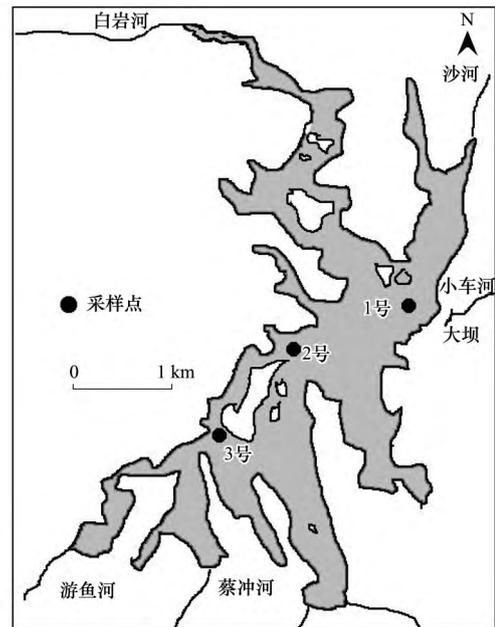


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites

采集的柱芯利用锡纸包裹以保持避光状态。

### 1.3 样品分析

将复合 DGT 装置(南京智感环境科技有限公司)插入柱芯沉积物-水界面,控制 DO < 1 mg·L<sup>-1</sup>,温度(20 ± 0.5) °C,平衡 48 h 后取出,之后进行如下操作:① Zr-oxide 固定膜进行钼蓝法显色,获得 P 的二维高分辨数据<sup>[15,16]</sup>;② ZrO-Chelex 膜按 2 mm × 2 mm 切片,使用 1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 提取铁,采用改进的邻菲罗啉法利用 Epoch 超微量微孔板分光光度计(美国 BioTek 公司)测定获得铁的二维分布数据<sup>[17]</sup>;③ ZrO-AgI 膜直接用电脑密度成像计量技术获取 S 二维高分辨数据<sup>[18]</sup>。

水样总磷采用钼酸铵分光光度法(GB 11893-89)进行测定,总铁采用邻菲罗啉分光光度法(HJ/T 345-2007)进行测定,硫化物采用碘量法(HJ/T 60-2000)进行测定。

沉积物柱芯按 1 cm 间隔进行分样,冷冻干燥后,研磨至 200 目备用。沉积物总硫含量利用元素分析仪(德国 Elementar vario MACRO cube)测定,有机碳含量先去除无机碳<sup>[26]</sup>后利用元素分析仪测定,铁锰含量采用 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 消解法<sup>[27]</sup>处理后使用 Vista MPX 型电感耦合等离子体-光发射光谱仪(美国 Varian 公司)测定。沉积物磷形态采用 Hupfer 等<sup>[28]</sup>建立的化学连续提取法测定,具体步骤如下:① 1 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl 在 pH = 7 条件下,振荡 0.5 h,提取 NH<sub>4</sub>Cl-P;② 0.11 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>/

0.11 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 即 BD 溶液,振荡 1 h,提取 BD-P; ③1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH,振荡 16 h,提取 NaOH-SRP; ④用③步骤中的提取液利用 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液消解后测定其总磷含量,此值与 NaOH-SRP 的差值为 NaOH-NRP; ⑤0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl,振荡 16 h,提取 HCl-P; ⑥残渣在 450℃ 条件下灰化 2 h,1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 振荡 16 h 提取 rest-P. 沉积物总磷的测定方法为:样品在 500℃ 条件下灰化 2 h,3.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl,振荡 16 h,提取后测定 TP 含量.

## 2 结果与分析

### 2.1 水质和沉积物基本参数特征

阿哈水库夏季分层期的温度从表层往底层逐渐降低,底层水体水温约为 10℃; pH 从表层往底层逐渐降低,底层 pH ≈ 7,为近中性;溶解氧随水深的增加而降低,最底层溶解氧浓度最低( ~ 0.1 mg·L<sup>-1</sup>),底层水体处于厌氧状态(图 2). 阿哈水库水体总磷、总铁、锰和硫化物的含量呈现表层 ≤ 中层 ≤ 底层的规律(图 3). 水体总磷浓度的变化范围为 0.018 ~ 0.090 mg·L<sup>-1</sup>,平均为 0.046 mg·L<sup>-1</sup>;总

铁浓度变化范围为 0.046 ~ 0.110 mg·L<sup>-1</sup>,平均值约为 0.067 mg·L<sup>-1</sup>;硫化物浓度为 0.011 mg·L<sup>-1</sup>. 水体总磷、总铁呈现 1 号 > 2 号 > 3 号的特征,而硫化物则无明显差异.

阿哈水库夏季分层期 0 ~ 5 cm 沉积物样品(表 1)有机碳(TOC)质量分数变化范围为 4.25% ~ 7.92%,平均值约为 6.25%;总磷(TP)变化范围为 0.10% ~ 0.16%,平均值约为 0.12%;总铁(Fe)变化范围为 4.77 ~ 16.12%,平均值约为 8.67%;总硫(TS)变化范围为 0.81% ~ 2.48%,平均值约为 1.34%(表 1). 1 号、2 号和 3 号总磷质量分数平均值分别为 0.13%、0.12% 和 0.12%,没有显著差异;总铁质量分数平均值分别为 5.37%、7.71% 和 12.92%,总硫质量分数平均值分别为 0.94%、1.08% 和 2.01%,铁、硫均呈现 1 号 < 2 号 < 3 号的特征;有机碳质量分数平均值分别为 7.05%、6.27% 和 5.43%,呈现 3 号 < 2 号 < 1 号的特征,其原因可能是:游鱼河是煤矿废水进入阿哈水库的主要通道,铁、硫因此在游鱼河入湖口(3 号点)富集,而大坝湖区是全湖藻类丰度最高的湖区,有机碳蓄积量大.

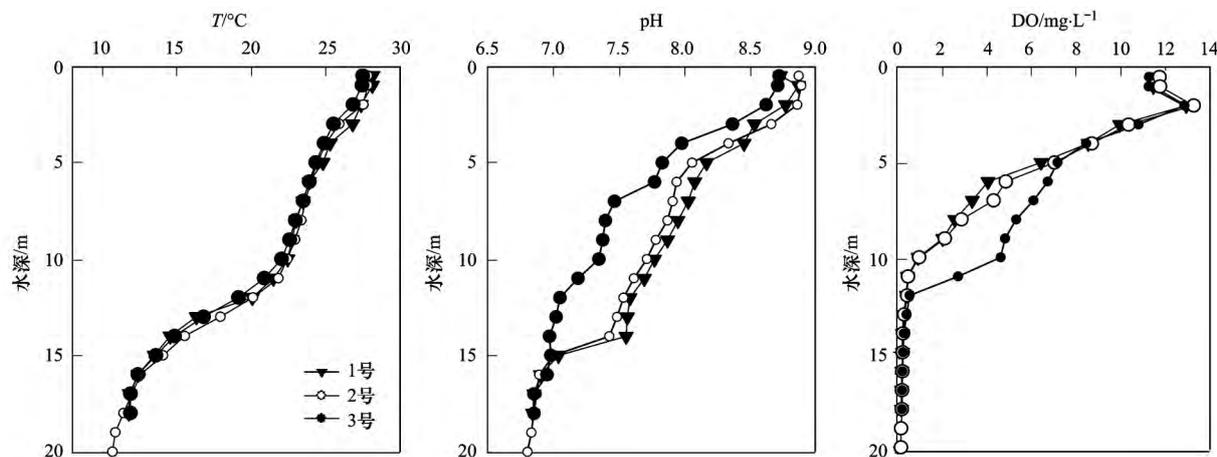


图 2 2016 年 8 月采样点剖面温度、pH 和溶解氧变化

Fig. 2 Variation of temperature, pH and dissolved oxygen along the profiles of sampling sites (August, 2016)

阿哈水库夏季分层期 0 ~ 5 cm 沉积物中弱吸附态磷 NH<sub>4</sub>Cl-P 含量变化范围为 3 ~ 32 mg·kg<sup>-1</sup>,平均值约为 17 mg·kg<sup>-1</sup>; BD-P 含量变化范围为 143 ~ 524 mg·kg<sup>-1</sup>,平均值约为 225 mg·kg<sup>-1</sup>; NaOH-SRP 含量变化范围为 192 ~ 604 mg·kg<sup>-1</sup>,平均值约为 392 mg·kg<sup>-1</sup>; NaOH-NRP 含量变化范围为 116 ~ 319 mg·kg<sup>-1</sup>,平均值约为 213 mg·kg<sup>-1</sup>; HCl-P 含量变化范围为 75 ~ 414 mg·kg<sup>-1</sup>,平均值约为 197 mg·kg<sup>-1</sup>; Rest-P 含量变化范围为 21 ~ 246 mg·kg<sup>-1</sup>,平均值约为 86 mg·kg<sup>-1</sup>. 不同湖区 0 ~ 5 cm 沉积物

磷赋存形态变化见图 4,大坝湖区(1 号)和游鱼河河口区(3 号)沉积物中 BD-P、NaOH-SRP 和 NaOH-NRP 等活性磷占比达 80% 以上,明显高于湖心区域(2 号),其原因可能是:大坝湖区是全湖唯一出水口,因筑坝的拦截作用湖区淤泥厚度大,氮、磷营养盐在此大量累积,而游鱼河河口区是阿哈水库的主要入湖河流通道,流域农业面源污染、生活污水排放等,导致营养盐在此富集.

### 2.2 沉积物-水界面二维分布特征

夏季分层期阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫

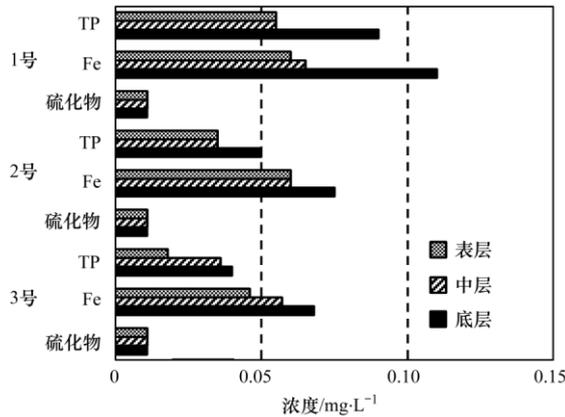


图3 阿哈水库夏季水体中磷、铁和硫化物含量  
Fig. 3 TP, Fe and sulphide contents of water in Aha Reservoir in summer

二维分布具有以下特征(图5~7): ①DGT-P 分布特征: 1号、2号、3号采样点有效磷含量范围分别为 0.05~0.43、0.04~0.38、0.00~0.06 mg·L<sup>-1</sup>; 在 0~2 cm 上覆水中分布比较均匀; 1号点 0~5 cm 沉积物剖面上有效磷含量分布比较均匀 2号、3号点垂直方向上分别在 2.2~3.4 cm、3.5~4.5 cm 处有 高值。②DGT-Fe 分布特征: 1号、2号、3号采样点有效铁含量范围为 0.00~1.20、0.00~1.21、0.00~2.83 mg·L<sup>-1</sup>, 在 0~2 cm 上覆水中分布比较均匀; 0~5 cm 沉积物剖面上有效铁含量分别在 4.5~4.9、4.1~4.9、1.8~3.0 cm 处有 高值。③DGT-S 分布特征: 1号、2号、3号采样点有效硫含量范围为 0.00~0.10、0.00~0.07、0.00~0.02 mg·L<sup>-1</sup>;

表1 阿哈水库表层沉积物有机碳、总磷、总硫、总铁所占质量分数

Table 1 TOC, TP, TS and Fe contents in 1-5 cm surficial sediments of Aha Reservoir

编号	深度/cm	TOC/%	TP/%	Fe/%	S/%	Fe:P	Fe:S
1号	0~1	7.63	0.13	4.77	0.84	37	6
	1~2	7.57	0.17	4.98	0.87	29	6
	2~3	6.55	0.13	5.70	0.87	44	7
	3~4	7.33	0.12	5.49	0.92	46	6
	4~5	6.18	0.11	5.90	1.19	54	5
2号	0~1	4.25	0.16	6.73	1.16	42	6
	1~2	5.00	0.12	7.07	1.61	59	4
	2~3	7.92	0.09	8.08	1.00	90	8
	3~4	7.42	0.08	8.25	0.81	103	10
	4~5	6.77	0.09	8.42	0.82	94	10
3号	0~1	5.35	0.14	10.07	1.91	72	5
	1~2	5.91	0.12	12.96	1.72	108	8
	2~3	6.19	0.13	14.49	1.99	111	7
	3~4	5.36	0.10	10.99	2.48	110	4
	4~5	4.35	0.14	16.12	1.96	115	8

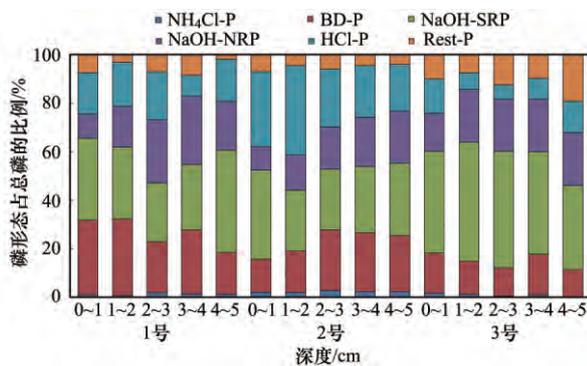


图4 阿哈水库夏季表层沉积物(0~5 cm)中不同磷形态相对丰度

Fig. 4 Relative contributions of various P fractions in surface sediments(0-5 cm) from Aha Reservoir in summer

在 0~2 cm 上覆水中分布比较均匀; 0~5 cm 沉积物剖面上分别在 1.2~2.2 cm、1.8~2.8 cm、4.0~

5.0 cm 处有最大值。④1号、2号、3号采样点沉积物剖面的 DGT-P 与 DGT-Fe 呈反相关变化, 反映高铁对磷释放具抑制作用。

### 3 讨论

#### 3.1 影响沉积物磷赋存形态的控制因素

夏季水温高, 微生物活动强, 水体溶解氧和氧化还原电位低, 沉积物有机磷易于转化为无机磷<sup>[29]</sup>。阿哈水库底层水体 pH 近中性, 磷主要以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形态存在, 镁盐、硅酸盐、铝硅酸盐以及氢氧化铁胶体都参与对磷的吸附<sup>[8]</sup>。阿哈水库沉积物磷形态中所占比例最高的是 NaOH-SRP, 而底层水体厌氧环境容易诱发 NaOH-SRP 的活化迁移和向上层水体的释放。

同处乌江流域的红枫湖沉积物磷的主要赋存形态是 NaOH-SRP 和 rest-P, 其中 NaOH-SRP 占到 TP

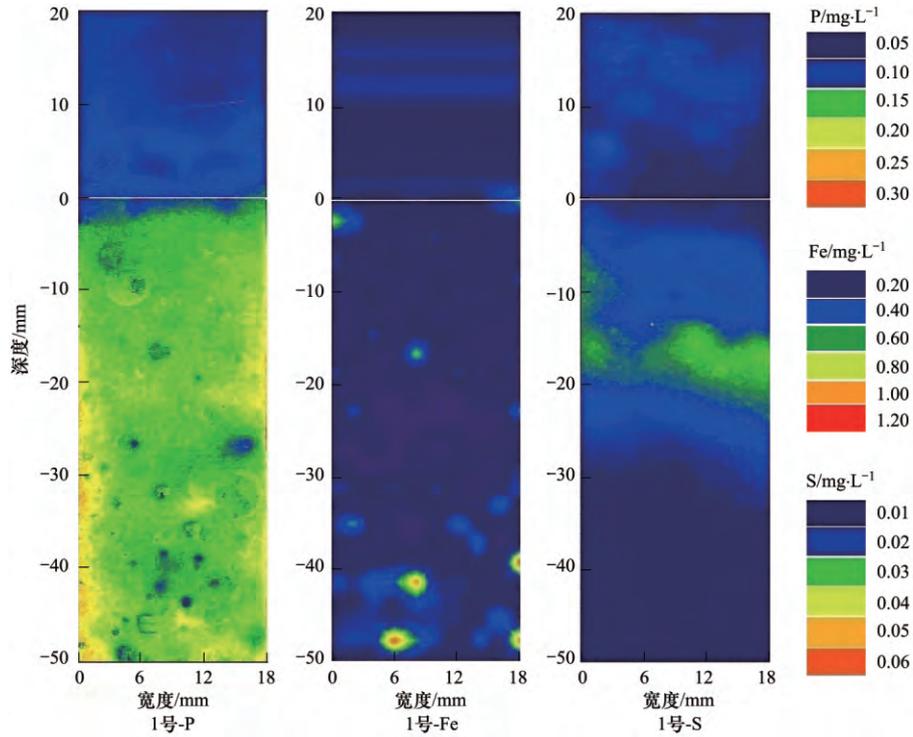


图5 1号采样点沉积物-水界面 P、Fe、S 二维分布

Fig. 5 Two-dimensional distribution of P, Fe, S at the sediment-water interface in sampling site 1

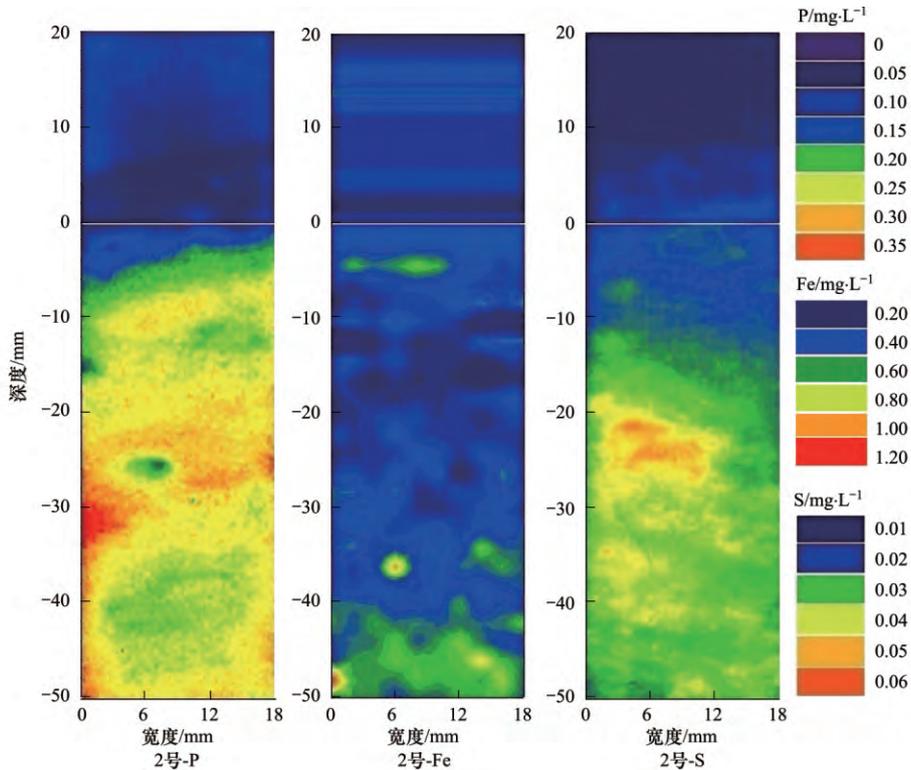


图6 2号采样点沉积物-水界面 P、Fe、S 二维分布

Fig. 6 Two-dimensional distribution of P, Fe, S at the sediment-water interface in sampling site 2

的 50% 以上,rest-P 剖面上变化不大,约占 20%<sup>[30-32]</sup>,而阿哈水库的 BD-P 比例则更高.阿哈水库长期受到煤矿废水输入的影响<sup>[19]</sup>,沉积物硫、

铁、锰含量较高,使得阿哈水库沉积物中对氧化还原条件敏感的 BD-P 比例增加.由于人为投放石灰,导致阿哈水库沉积物中含有大量的钙<sup>[20]</sup>,这可能是

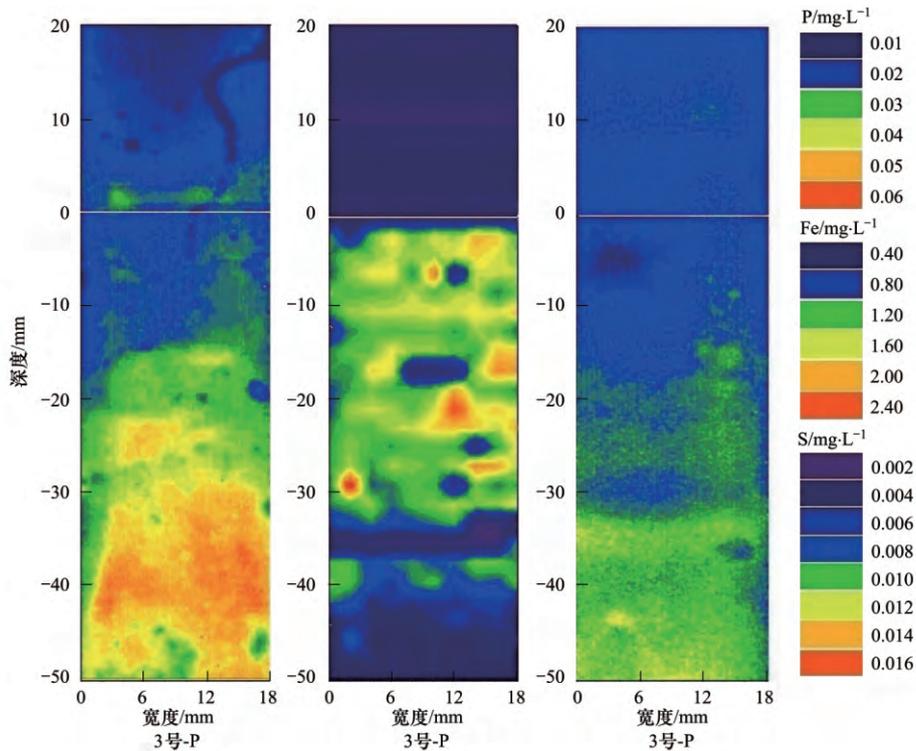


图7 3号采样点沉积物-水界面P、Fe、S二维分布

Fig. 7 Two-dimensional distribution of P, Fe, S at the sediment-water interface in sampling site 3

HCl-P 大于 20% 的原因(图 4)。

与太湖<sup>[32~34]</sup>和滇池<sup>[35]</sup>等浅水湖泊相比,阿哈水库沉积物中 NH<sub>4</sub>Cl-P 含量较高,这反映出深水湖泊沉积物-水界面扰动(包括水动力扰动和动植物生命活动引起的扰动)较浅水湖泊弱,沉积物中吸附态磷释放相对缓慢;NaOH-SRP 磷占总磷的比例较高,可能是由于太湖<sup>[33]</sup>和滇池<sup>[35]</sup>富营养化浅水湖泊水生植物光合作用促进了沉积物 NaOH-SRP 的释放,致使 NaOH-SRP 磷占总磷的比例较阿哈水库低<sup>[33]</sup>。

pH 和 DO<sup>[30,31,33]</sup>是影响沉积物磷赋存形态的主要因素:①夏季底层水体 pH 近中性(~7),冬季 pH 略有上升(7.41~7.64),促进 NaOH-SRP(主要指 Fe/Al 结合态磷)释放,冬季沉积物的 NaOH-SRP 丰度略有下降,但仍以 NaOH-SRP(27%~40%)为主;碱性环境不利于 HCl-P 释放,HCl-P 永久埋藏于沉积物中而难以被藻类等浮游生物所利用,含量变化不大<sup>[30,31]</sup>,相对丰度略有上升。②DO 控制水体氧化还原电位,影响水生生物种类及其活性以及有机物的矿化过程,夏季厌氧环境促进 Fe<sup>3+</sup>向 Fe<sup>2+</sup>转换,FePO<sub>4</sub>溶解导致磷的释放。

3.2 沉积物-水界面磷、铁、硫分布规律及控制因素  
夏季分层期 DGT 获取的磷、铁、硫之间一维垂

向分布的相关性较差( $R^2 < 0.1$ ),二维分布也没有显著的相关性。有研究发现太湖沉积物-水界面 Fe-S、P-S 在微尺度(mm)空间分布上存在高度的一致性<sup>[17,48]</sup>。阿哈水库 3 个采样点的 DGT-P、DGT-Fe、DGT-S 空间分布并没有呈现类似的规律,DGT-P、DGT-Fe 甚至还呈反向变化。阿哈水库沉积物总磷及磷形态(BD-P、NaOH-SRP)与 DGT-P 的相关性亦较差(通常  $R^2 < 0.25$ )。这可能与阿哈水库沉积物具有显著高的 Fe/P 比值有关。Jensen 等<sup>[36]</sup>对欧洲众多湖泊的调查研究发现,沉积物 Fe/P 比值控制着沉积物磷的迁移能力释放,比值越高沉积物磷稳定性越好。阿哈水库沉积物 Fe/P 比值(29~115)显著高于太湖<sup>[37]</sup>、滇池<sup>[35]</sup>、红枫湖等,过量的 Fe 会抑制沉积物磷的释放。与同流域红枫湖夏季的 DGT-P 数据<sup>[13]</sup>相比,阿哈水库的 DGT-P 并没有表现出在垂向上随深度增加而增加的趋势,且不同采样点 DGT-P 空间分布差异较大,这可能也与阿哈水库沉积物 Fe 的分布有关。事实上,尹洪斌等<sup>[8]</sup>在研究太湖沉积物 Fe-S 耦合循环时已发现类似阿哈水库沉积物 Fe、S 的分布规律<sup>[38]</sup>,并推测过量 Fe 会对 Fe-S、P-S 释放产生影响<sup>[7,39]</sup>。有关过量 Fe 对湖泊沉积物 P、S 生物地球化学循环的影响过程与机制仍有待进一步深入研究。

万曦<sup>[20]</sup>指出阿哈水库缺氧季节铁在界面的扩散循环过程伴随着强烈的硫还原,即  $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{S}^{2-}$ ,进而形成硫化铁. 夏季水体底部厌氧、丰富的有机质及适宜的 pH(6.2~7.1)为水库铁还原细菌(iron reducing bacteria, DIRB)与硫酸盐还原细菌(sulfate reducing bacteria, SRB)提供了适宜的生长环境. 文献[40~43]发现 DIRB 与 SRB 在沉积物垂直深度上具有不同优势种,DIRB 在沉积物中波动出现,在 2 cm、6 cm 处有峰值,这与本研究观测到的 Fe 分布高值点一致(图 6). 汪福顺等<sup>[40]</sup>发现 SRB 利用硫酸根作为电子受体进行无氧呼吸作用下<sup>[44]</sup>,硫同位素组成发生显著分馏,进而指出阿哈水库 SBR 分布在水界面下 2~3 cm 附近活性最强,硫酸盐还原速率达到最大,往下活性减小,还原速率减小,与观测到的 S 分布规律一致(图 6 和图 7). 夏季这一变化趋势反映出硫在各层位的还原程度及可供性. 在表层沉积物中,铁锰氧化物是降解有机质的主要电子受体,S 易被  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  氧化<sup>[20,45,46]</sup>,促进  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  转换, $\text{FePO}_4$  溶解(图 7),导致磷的释放,高价硫  $\text{SO}_4^{2-}$  处于较弱势的地位<sup>[8,46]</sup>(图 6~7),随着沉积物深度加深, $\text{SO}_4^{2-}$  离子扩散及渗透能力减弱,底层沉积物由于缺少  $\text{SO}_4^{2-}$  的补给, $\text{S}^{2-}$  形成受到限制<sup>[8,47]</sup>. 在厌氧沉积物中,有机质的降解常常伴随着的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原<sup>[8]</sup>. 表层沉积物中生成过多的硫化物,会使  $\text{PO}_4^{3-}$  失去结合点,从而增加水体中的“磷负担”<sup>[47]</sup>(图 6). Rozan 等<sup>[7]</sup>发现 Fe/S 比值较大的沉积物层以  $\text{Fe}^{3+}$  还原为主,而不是  $\text{SO}_4^{2-}$  还原,这也解释了阿哈水库沉积物铁和硫浓度此消彼长分布特征的原因(图 5~7).

深水湖泊沉积物中磷、铁、硫分布受温度、pH、DO 变化的影响,呈现周期性变化<sup>[13,23,30]</sup>,阿哈水库水体温度在 10~28℃ 之间,pH 在 6.9~8.98 之间,DO 在 0.01~8.17  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,随季节变化底层水温、pH、DO 变化明显. 夏季分层期比冬季混合期更促进沉积物磷、硫释放:一方面夏季微生物和生物活性增强,水体 DO 和氧化还原电位低,促进铁结合磷的释放<sup>[30]</sup>;另一方面夏季更有助于有机磷向无机磷的转化,致使沉积物中磷的释放量增大. 冬季混合期 Fe、S、P 高值区集中在沉积物底部(4~5 cm),有效磷、铁、硫向上覆水体的释放受到抑制.

#### 4 结论

(1) 阿哈水库夏季分层期沉积物磷形态以

NaOH-SRP 和 BD-P 为主,加之底层水体长期处于厌氧环境,Fe、S 地球化学循环过程对阿哈水库沉积物内源磷释放起着重要控制作用.

(2) 阿哈水库夏季和冬季沉积物 DGT-P、DGT-Fe、DGT-S 浓度在垂向一维分布上的相关性较差( $R^2 < 0.1$ ),二维分布上也没有显著的相关性,DGT-P、DGT-Fe 甚至还呈反向变化,这可能是由于阿哈水库沉积物具有很高的 Fe/P、Fe/S 比值,过剩的 Fe 导致还原态 S 以  $\text{FeS}/\text{FeS}_2$  形式沉淀后,P 亦被 Fe(III) 固定在沉积物中.

致谢: 本研究获得了中国科学院南京地理与湖泊研究所丁士明课题组在 DGT 分析技术上的支持,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] Schindler D W. Evolution of Phosphorus Limitation in Lakes[J]. Science, 1977, 195(4275): 260-262.
- [2] 王敬富. 红枫湖沉积物内源磷释放过程机制与通量研究——基于薄膜扩散梯度(DGT)技术[R]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2015. 6-7.  
Wang J F. Studies on the process, mechanism and flux of phosphorus release from sediments in Hongfeng Lake: using Diffusive Gradients in thin-films (DGT) Technique [R]. Guiyang: Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, 2015. 6-7.
- [3] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, et al. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus[J]. Science, 2009, 323(5917): 1014-1015.
- [4] Genkai-Kato M, Carpenter S R. Eutrophication due to phosphorus recycling in relation to lake morphometry, temperature, and macrophytes[J]. Ecology, 2005, 86(1): 210-219.
- [5] Nausch M, Nausch G, Lass H U, et al. Phosphorus input by upwelling in the eastern Gotland Basin(Baltic Sea) in summer and its effects on filamentous cyanobacteria[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, 83(4): 434-442.
- [6] Vopel K, Gibbs M, Hickey C W, et al. Modification of sediment-water solute exchange by sediment-capping materials: effects on  $\text{O}_2$  and pH[J]. Marine and Freshwater Research, 2008, 59(12): 1101-1110.
- [7] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. Limnology and Oceanography, 2002, 47(5): 1346-1354.
- [8] 尹洪斌, 范成新, 李宝, 等. 太湖北部沉积物中铁硫的地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2008, 37(6): 595-601.  
Yin H B, Fan C X, Li B, et al. Geochemical characteristics of iron and sulfur in sediments of northern Lake Taihu [J]. Geochimica, 2008, 37(6): 595-601.
- [9] 柴蓓蓓. 水源水库沉积物多相界面污染物迁移转化与污染控制研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012. 25-26.  
Cai B B. Pollutants flux on the sediments multi-phase interface in drinking water reservoir and pollution controlling technology [D].

- Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012. 25-26.
- [10] 刘国锋, 范成新, 张雷, 等. 藻源性黑水团环境效应 III: 对水-沉积物界面处 Fe-S-P 循环的影响 [J]. 中国环境科学, 2014, **34**(12): 3199-3206.  
Liu G F, Fan C X, Zhang L, *et al.* Environment effects of algae-caused black spots III: Impacts on Fe-S-P cycle in water-sediment interface [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(12): 3199-3206.
- [11] Davison W, Zhang H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels [J]. Nature, 1994, **367**(6463): 546-548.
- [12] Ding S M, Sun Q, Xu D. Development of the DET technique for high-resolution determination of soluble reactive phosphate profiles in sediment pore waters [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2010, **90**(14-15): 1130-1138.
- [13] 罗婧. 基于薄膜扩散梯度技术 (DGT) 对湖泊沉积物磷释放机制的原位高分辨率研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2015. 14-19.  
Luo J. *In-situ* high resolution studies on the mechanism of phosphorus release from lake sediments using diffusive gradients in thin-films (DGT) technique [D]. Guiyang: Guizhou University, 2015. 14-19.
- [14] Zhang C S, Ding S M, Xu D, *et al.* Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, **186**(11): 7367-7378.
- [15] Ding S M, Xu D, Sun Q, *et al.* Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(21): 8169-8174.
- [16] Ding S M, Wang Y, Xu D, *et al.* Gel-based coloration technique for the submillimeter-scale imaging of labile phosphorus in sediments and soils with diffusive gradients in thin films [J]. Environment Science & Technology, 2013, **47**(14): 7821-7829.
- [17] Xu D, Chen Y F, Ding S M, *et al.* Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(18): 10477-10484.
- [18] Ding S M, Sun Q, Xu D, *et al.* High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: The first observation of their simultaneous release in sediments [J]. Environment Science & Technology, 2012, **46**(15): 8297-8304.
- [19] 陈佑德. 贵阳阿哈水库及流域水污染现状原因和综合治理分析 [J]. 贵州师范大学学报 (自然科学版), 2001, **19**(3): 11-14.  
Chen Y D. An analysis of condition, cause and control of polluted water of the Arha Reservoir and its drainage in Guiyang [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2001, **19**(3): 11-14.
- [20] 万曦. 阿哈湖沉积物-水界面 Fe-Mn 循环的微生物影响分析 [J]. 矿物岩石地球化学通讯, 1994, **13**(3): 140-141.
- [21] 朱维晃, 吴丰昌. 贵阳市阿哈湖水库中铁、锰的形态分布 [J]. 中国环境科学, 2006, **26**(s1): 83-86.  
Zhu W H, Wu F C. The speciation and distribution of iron and manganese in the A-Ha Lake, Guiyang City [J]. China Environmental Science, 2006, **26**(S1): 83-86.
- [22] 罗莎莎, 万国江. 云贵高原湖泊沉积物——水界面铁、锰、硫体系的研究进展 [J]. 地质地球化学, 1999, **27**(3): 47-52.  
Luo S S, Wan G J. New progress in the study of Fe, Mn and S systems at the sediment-water interface of lakes on Yunnan-Guizhou plateau [J]. Geology-Geochemistry, 1999, **27**(3): 47-52.
- [23] 徐毓荣, 徐钟际, 徐玮, 等. 水温分层型水库铁、锰垂直分布特征 [J]. 湖泊科学, 1999, **11**(2): 117-122.  
Xu Y R, Xu Z J, Xu W, *et al.* Characteristics of Fe, Mn vertical distribution in a thermal stratified reservoir [J]. Journal of lake sciences, 1999, **11**(2): 117-122.
- [24] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵, 等. 铁锰在贵州阿哈湖沉积物中的分离 [J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 135-140.  
Wang F S, Liu C Q, Liang X B, *et al.* Acid mining drainage impacts on the separation between iron and manganese in sediments of the Aha Lake, Guizhou Province [J]. Environmental Science, 2005, **26**(1): 135-140.
- [25] 李键, 张维, 陈敬安, 等. 一种可实现不同水深条件下采样的湖泊沉积物柱芯采样装置 [J]. 地球与环境, 2011, **39**(1): 121-124.  
Li J, Zhang W, Chen J A, *et al.* A newly developed sampler for collecting lake sediment cores [J]. Earth and Environment, 2011, **39**(1): 121-124.
- [26] Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments [J]. Organic Geochemistry, 1993, **20**(7): 867-900.
- [27] 邢军, 张强, 谢蔚嵩. 金属罐消解—ICP-OES 法直接测定土壤及植物中的铜、铅、锌 [J]. 环保科技, 2012, **18**(3): 5-9.  
Xin J, Zhang Q, Xie W S. Directly measure the Cu, Pb, and Zn in soil and plants by Metal tin digestion-ICP-OES method [J]. Environmental Protection and Technology, 2012, **18**(3): 5-9.
- [28] Hupfer M, Gächter R, Giovanoli R. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis [J]. Aquatic Sciences, 1995, **57**(4): 305-324.
- [29] Jiang X, Jin X C, Yao Y, *et al.* Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China [J]. Water Research, 2008, **42**(8-9): 2251-2259.
- [30] 朱元荣. 云贵高原湖泊沉积物中氮、磷形态和生物有效性及其与富营养化关系研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2010. 8-23.
- [31] 王敬富, 陈敬安, 曾艳, 等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态的空间变化特征 [J]. 湖泊科学, 2012, **24**(5): 789-796.  
Wang J F, Chen J A, Zeng Y, *et al.* Spatial distribution characteristics of phosphorus forms in sediment of Lake Hongfeng, Guizhou Province [J]. Journal of lake sciences, 2012, **24**(5): 789-796.
- [32] 杨文斌, 唐皓, 韩超, 等. 太湖沉积物铁形态分布特征及磷铁相关性分析 [J]. 中国环境科学, 2016, **36**(4): 1145-1156.  
Yang W B, Tang H, Han C, *et al.* Distribution of iron forms and their correlations analysis with phosphorus forms in the

- sedimentary profiles of Taihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(4): 1145-1156.
- [33] 金相灿,王圣瑞,庞燕. 太湖沉积物磷形态及 pH 值对磷释放的影响[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(6): 707-711.  
Jin X C, Wang S R, Pang Y. The influence of phosphorus forms and pH on release of phosphorus from sediments in Taihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 2004, **24**(6): 707-711.
- [34] 金相灿,姜霞,王琦,等. 太湖梅梁湾沉积物中磷吸附/解吸平衡特征的季节性变化[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(1): 24-30.  
Jin X C, Jiang X, Wang Q, *et al.* Seasonal changes of P adsorption/desorption characteristics at the water sediment interface in Meiliang Bay, Taihu Lake, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(1): 24-30.
- [35] Zhang R Y, Wang L Y, Wu F C. Phosphorus speciation in surface sediments of a hypertrophic lake, Southwestern China: insights from fractionation and  $^{31}\text{P}$  NMR [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015, **32**(2): 167-176.
- [36] Jensen H S, Andersen F O. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes [J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, **37**(3): 577-589.
- [37] 朱广伟,秦伯强,高光. 浅水湖泊沉积物磷释放的重要因子—铁和水动力[J]. *农业环境科学学报*, 2003, **22**(6): 762-764.  
Zhu G W, Qin B Q, Gao G. Hydrodynamics and iron: the key factors affecting resuspension of phosphorus from shallow lake sediments [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, **22**(6): 762-764.
- [38] 刘恩峰,沈吉,刘兴起,等. 太湖 MS 岩芯重金属元素地球化学形态研究[J]. *地球化学*, 2004, **33**(6): 602-610.  
Liu E F, Shen J, Liu Q Q, *et al.* Speciation of heavy metals in Lake Taihu sediments of core MS [J]. *Geochimica*, 2004, **33**(6): 602-610.
- [39] Shuttleworth S M, Davison W, Hamilton-Taylor J. Two-dimensional and fine structure in the concentrations of iron and manganese in sediment pore-waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(23): 4169-4175.
- [40] 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等. 阿哈湖沉积物-水界面硫酸盐还原作用的微生物及其同位素研究[J]. *第四纪研究*, 2003, **23**(5): 2073-2078.  
Wang F S, Liu C Q, Liang X B, *et al.* Microorganism with Sulfate reduction and its isotopic study across the sediment-water interface in Aha Reservoir [J]. *Quaternary Sciences*, 2003, **23**(5): 2073-2078.
- [41] 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等. 湖泊沉积物中微量金属二次迁移过程中微生物作用的实验研究[J]. *湖泊科学*, 2006, **18**(1): 49-56.  
Wang F S, Liu C Q, Liang X B, *et al.* Impact on the remobilization of trace metals in lake sediments by microorganisms [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2006, **18**(1): 49-56.
- [42] 罗光俊,何天容,安艳玲. 贵阳市“两湖一库”不同季节硫酸盐还原菌分布变化[J]. *湖泊科学*, 2014, **26**(1): 101-106.  
Luo G J, He T R, An Y L. Variations of sulfate reducing bacteria's distribution in sediments of Aha Reservoir, Lake Hongfeng and Lake Baihua, Guiyang City in different seasons [J]. *Journal of lake sciences*, 2014, **26**(1): 101-106.
- [43] 罗光俊,何天容,尹德良,等. 贵阳市湖泊沉积物中铁还原菌的季节分布[J]. *生态学杂志*, 2014, **33**(8): 2153-2160.  
Luo G J, He T R, Yin D L, *et al.* Seasonal distribution of dissimilatory iron-reducing bacteria in reservoir sediments of Guiyang City [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, **33**(8): 2153-2160.
- [44] Song L T, Liu C Q, Wang Z L, *et al.* Seasonal variations in sulfur isotopic composition of dissolved  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Aha Lake, Guiyang and their implications [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2011, **30**(4): 444-452.
- [45] Feng X B, Bai W Y, Shang L H, *et al.* Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, **26**(2): 213-221.
- [46] Roden E F, Wetzel R G. Kinetics of microbial Fe(III) oxide reduction in freshwater wetland sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(1): 198-211.
- [47] Thode-Andersen S, Jørgensen B B. Sulfate reduction and the formation of  $^{35}\text{S}$ -labeled  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ , and  $\text{S}^0$  in coastal marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1989, **34**(5): 793-806.