

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016080901

席银, 王圣瑞, 赵海超, 等. 覆盖不同材料对湖泊沉积物磷释放影响机制[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 532-541.

XI Yin, WANG Shengrui, ZHAO Haichao, et al. Impact of different capping materials on the phosphorus release from lake sediment [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 532-541.

覆盖不同材料对湖泊沉积物磷释放影响机制*

席 银^{1,2,4} 王圣瑞^{1,2,4**} 赵海超^{2,3,4} 张 莉^{2,4} 肖尚斌¹

(1. 三峡大学水利与环境学院, 宜昌, 443002; 2. 中国环境科学研究院湖泊创新基地/环境基准与风险评估国家重点实验室/国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京, 100012; 3. 河北北方学院农林科技学院, 张家口, 075131; 4. 云南省高原湖泊流域污染过程与管理重点实验室, 昆明, 650034)

摘 要 为探讨覆盖不同材料对湖泊沉积物磷释放控制机制, 通过室内模拟试验, 研究了覆盖 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 等 3 种氧化物及湖沙、蛭石对洱海沉积物磷释放特征、沉积物磷形态、金属形态及环境因子的影响. 结果表明: (1) 覆盖不同材料均抑制了沉积物磷释放, Fe 组、Mn 组、Al 组、湖沙组和蛭石组沉积物中 TP 的 Q_{\max} 分别减少了 40.36%、32.07%、26.25%、11.62% 和 -7.83%. (2) 覆盖材料主要是降低了沉积物中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、NaOH-P 的含量, 其中覆盖金属氧化物降幅均高于湖沙和蛭石, 覆盖 Fe 氧化物降低幅度最大, 覆盖 Mn 氧化物对 NaOH-P 降幅较高. (3) 覆盖材料通过影响 Fe、Al、Mn 及 TOC 在各磷形态中含量, 进而控制磷的释放, 其中 Fe 组沉积物 BD-Fe 和 HCl-Fe 含量分别增加了 23.81%、110.76%, Mn 组沉积物 $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ 增加 110.76%, 各组沉积物中 NaOH-Al 均向 HCl-Al 转化, 且使沉积物 TOC 含量降低, 进而增大沉积物 $w(\text{TTOC/TP})$ 、 $w(\text{TFe/TP})$ 、 $w(\text{TMn/TP})$ 、 $w(\text{TAl/TP})$ 比值, 促进活性磷向惰性磷的转化. (4) 覆盖材料通过影响沉积物 pH 和 Eh 值, 进而影响金属离子形态, 控制磷的释放. 总体来看, 覆盖金属氧化物控磷效果高于非金属无机材料, 金属氧化物不仅具有吸附磷等物理作用, 而且具有金属离子与磷结合转化磷形态含量的化学作用, 进而控制沉积物磷释放, 其中 Fe 氧化物控制效果最高.

关键词 覆盖材料, 理化因子, 沉积物, 磷释放, 磷形态.

Impact of different capping materials on the phosphorus release from lake sediment

XI Yin^{1,2,4} WANG Shengrui^{1,2,4**} ZHAO Haichao^{2,3,4} ZHANG Li^{2,4} XIAO Shangbin¹

(1. China Three Gorges University, College of Hydraulic & Environmental Engineering, Yichang, 443002, China; 2. Research Center of Lake Eco-environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences/State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences/State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Beijing, 100012, China; 3. Department of Agricultural Science, Hebei North University, Zhangjiakou, 075131, China; 4. Yunnan Key Laboratory of Pollution Process and Management of Plateau Lake-Watershed, Kunming, 650034, China)

2016 年 8 月 9 日收稿 (Received: August 9, 2016).

* 国家自然科学基金 (1202235, 41503113), 国家水专项“十二五”课题“洱海湖泊生境改善关键技术与工程示范” (2012ZX07105-004), 环境基准与风险评估国家重点实验室自由探索项目 (2014-GOT-042-N-06) 资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (1202235, 41503113), National Water Special “Twelve Five” Topic “Erhai Lake Habitat Improvement Key Technology And Engineering Demonstration” (2012ZX07105-004), and the Free Exploration Foundation of the State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences (2014-GOT-042-N-06).

** 通讯联系人, E-mail: wangshengrui@126.com

Corresponding author, E-mail: wangshengrui@126.com

Abstract: To investigate the impact of different capping materials on the phosphorus release from lake sediment, indoor simulation experiments were conducted. Phosphorus release mechanisms from Erhai lake sediment capped by ferric oxide, aluminium oxide, manganese oxides and lake sand, vermiculite were studied. Results showed that: (1) phosphorus release from the sediment was inhibited under all treatment procedures. Sediment TP Q_{\max} under Fe, Mn, Al, lake sand and vermiculite treatment was reduced by 40.36%, 32.07%, 26.25%, 11.62% and -7.83% respectively. (2) Cover material mainly reduced the $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, BD-P, NaOH-P content, and the decline by the metal oxides was larger than lake sand and vermiculite, Fe oxides reduction is the largest, followed by the Mn oxides. (3) Cover material affected the sediment phosphorus release by changing Fe, Al, Mn and TOC content in different phosphorus forms. Sediment BD-Fe and HCl-Fe content increased by 23.81% and 110.76% respectively in Fe group, and in Mn group sediment $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ content increased by 110.76%. Sediment NaOH-Al under each treatment was all transformed into HCl-Al. And sediment TOC content decreased correspondingly, further increasing the sediment $w(\text{TTOC}/\text{TP})$, $w(\text{TFe}/\text{TP})$, $w(\text{TMn}/\text{TP})$, $w(\text{TAl}/\text{TP})$ ratios. This helped promote the transformation of labile phosphorus into inert phosphorus. (4) Sediment pH and Eh were changed after capping with different materials which influenced metal speciation and then controlled sediment phosphorus release. Overall, metal oxide showed higher phosphorus immobilization efficiency than other inorganic non-metallic materials, metal oxides can not adsorb phosphorus, but also induce phosphorus transformation through metal iron binding, which control the sediment phosphorus release, and the Fe oxides demonstrated the best efficiency.

Keywords: cover material, the physical and chemical index, sediment, phosphorus release, phosphorus form.

沉积物作为湖泊磷营养盐的“源”与“汇”,其磷的赋存特征和迁移转化过程对水体富营养化有重要影响^[1-2].沉积物磷赋存形态及含量与沉积物中 Fe、Al、Mn 及 TOC(总有机碳)含量及形态密切相关^[3-4].Kopacek 等^[5]运用连续提取法对湖泊沉积物中 Fe、Al、P 进行了研究,结果表明 Fe、Al 对沉积物中磷形态及含量影响较大.赵海超^[6]等通过研究有机质含量对洱海沉积物磷释放的影响,发现沉积物有机质含量与磷的释放潜能成正比关系.程雅靖等^[7]利用赤泥覆盖控制沉积物磷释放的研究中发现,富含金属氧化物的赤泥能促使沉积物中 Fe-P 和 Al-P 磷向 Ca-P 转化,进而控制沉积物磷释放.王振华^[8]等研究了不同富营养化水平条件下 Fe、Al 对沉积物磷形态的影响,结果表明 $w(\text{Fe})$ 、 $w(\text{Al})$ 对沉积物磷含量及分布影响较大且 Fe/P、Al/P 对湖泊富营养化程度有一定指示作用.

沉积物磷的迁移和转化过程也受沉积物理化因子(如 pH、氧化还原电位 Eh、DO 溶解氧)的影响^[9-10].Reitzel^[11]研究丹麦 6 个湖泊沉积物中 pH 对 Al-P 释放的影响时,发现 pH 值在 5—8 范围内 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附磷的能力较强.Berner 等^[12]研究发现,当 $\text{pH}>6$ 时,表层沉积物磷酸铁表面会形成一层致密的无定形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶膜,进而抑制磷酸铁溶解和磷的释放.Bostrom 等^[13]研究沉积物-水界面磷的迁移过程中发现,当 Eh 低于 200 mV 时,沉积物中 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,致使 Fe-P 溶解,进而释放被吸附的磷.Ribeiro 等^[14]对火山湖沉积物磷形态研究发现,厌氧条件下,硫化氢和 PO_4^{3-} 竞争与 Fe^{3+} 生成沉淀,进而影响沉积物磷释放.

前人对沉积物磷释放的控制技术研究较多,主要有原位控制技术^[15-16]、环保疏浚^[17]和生物防控等措施.原位控制技术包括覆盖和钝化技术,覆盖材料和钝化试剂又以含铝、铁、钙物质为主^[15-16].Wauer 等^[18]对德国 Lake Dagow 和 Lake Globow 的沉积物用硝酸盐加铁复合物的材料处理,试验结果发现沉积物 P 的释放量由处理前 4—6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 降为处理后的接近 0.Hayes 等^[19]在 Foxcote 水库使用 3.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸铁后 1 个月,水体溶解活性磷(SRP)从 7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,总磷 TP 也由 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

洱海为富营养化初期湖泊,水质较好,总体保持 II—III 类,但其沉积物氮磷含量较高,部分湖湾时有

水华发生,沉积物氮磷释放对洱海水质影响逐渐受到关注^[20-22].本研究选择总磷含量较高,且磷释放风险较大的洱海沙坪湾沉积物作为研究对象,通过表层覆盖不同材料,研究覆盖后沉积物理化环境条件和沉积物磷形态变化,探讨金属离子及其氧化物对沉积物磷释放影响机制,以期应用工程材料控制高原湖泊内源磷释放提供科学基础.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集与处理

采集沙坪湾(25°56'8.27"N,100°5'57.50"E)表层沉积物,分别放置于自制的培养箱(高:25 cm,直径:15 cm)中,沉积物厚度为10 cm,分别覆盖相同厚度的氧化铝(Al组)、氧化铁(Fe组)、氧化锰(Mn组)湖沙(湖沙组)和蛭石(蛭石组)等5种相同粒径(5—10目)添加物,同时做空白组(CK组),加去离子水2 L,1年后取表层沉积物,冷冻、干燥、研磨过100目筛后测定各项指标.

1.2 试验方法

1.2.1 沉积物磷释放动力学试验

沉积物磷释放动力学试验:采集洱海沙坪湾表层沉积物,去除植物残体,混匀,称取1600 g沉积物鲜样,放置于一系列直径为15 cm,高度为25 cm的容器中,分别覆盖一层海绵铁、氧化铝、氧化锰、蛭石和湖沙颗粒(粒径均为5—10目),加入2 L去离子水,在25 °C下静态放置,每隔1个月测定上覆水不同磷形态含量,同时测定pH(pHS-25型)和Eh(250A型氧化还原电位测量仪),定期补水,保持上覆水2 L.1年后取出沉积物,过筛(5目筛)去除为降解的覆盖物,冷冻、干燥,用玛瑙研钵研磨过100目筛后测定其磷形态.

1.2.2 上覆水及沉积物磷形态和金属形态的测定

上覆水总磷(Total phosphorus, TP)和活性磷(Solution reactive phosphorus, SRP)参照水质监测与分析(第四版)测定^[23].沉积物 w (TP)采用Ruban等^[24]改进的SMT方法测定;沉积物磷形态四步连续浸提法^[25-27]的提取流程见表1,按照该方法可将沉积物中无机磷分为NH₄Cl-P(弱吸附态磷)、BD-P(可还原态磷)、NaOH-P(金属氧化物结合态磷)、HCl-P(钙结合态磷)和Residual-P(难溶性磷).同时每步提取液中 w (Fe)、 w (Al)和 w (Mn)采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)进行测定,TOC采用TOC-V_{CPH}分析仪(岛津公司,日本)高温燃烧法测定.每个样品平行测定3次.

表1 沉积物磷形态分级连续浸提方法

Table 1 Sequential extraction methods of phosphorus forms in sediments

磷形态 Phosphorous forms	提取方法 Extraction method
NH ₄ Cl-P	在100 mL离心管中加入1 g样品(过100目筛),加入1 mol·L ⁻¹ NH ₄ Cl溶液50 mL, (25±1) °C, 200 r·min ⁻¹ 条件下恒温振荡0.5 h, 5000 r·min ⁻¹ , 25 °C下离心10 min, 取上清液, 钼锑蓝比色法(880 nm)测定浸提液中 ρ (TP), 同时测定 w (TOC)、 w (Fe)、 w (Al)和 w (Mn).
BD-P	在上步残渣中加入0.11 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃ -Na ₂ O ₃ 溶液50 mL, 40 °C、200 r·min ⁻¹ 条件下恒温振荡1 h, 5000 r·min ⁻¹ , 25 °C下离心10 min 取上清液, 钼锑蓝比色法(880 nm)测定浸提液中 ρ (TP), 同时测定 w (TOC)、 w (Fe)、 w (Al)和 w (Mn).
NaOH-P	在上步残渣中加入1 mol·L ⁻¹ NaOH溶液50 mL, (25±1) °C, 200 r·min ⁻¹ 条件下恒温振荡16 h, 5000 r·min ⁻¹ , 25 °C下离心10 min, 取上清液, 钼锑蓝比色法(880 nm)测定浸提液中 ρ (TP), 同时测定 w (TOC)、 w (Fe)、 w (Al)和 w (Mn).
HCl-P	在上步残渣中加入0.5 mol·L ⁻¹ HCl溶液50 mL, (25±1) °C, 200 r·min ⁻¹ 条件下恒温振荡16 h, 5000 r·min ⁻¹ , 25 °C下离心10 min, 取上清液, 钼锑蓝比色法(880nm)测定浸提液中 ρ (TP), 同时测定 w (TOC)、 w (Fe)、 w (Al)和 w (Mn).
Residual-P	在上步残渣中加入1 mol·L ⁻¹ NaOH溶液50 mL, 置于85 °C水浴锅中2 h, 5000 r·min ⁻¹ , 25 °C下离心10 min, 取上清液, 钼锑蓝比色法(880 nm)测定浸提液中 ρ (TP), 同时测定 w (TOC)、 w (Fe)、 w (Al)和 w (Mn).

1.3 数据分析

数据处理分析利用 Excel 2007, Origin 9.0 和 Sigmaplot 12 软件进行.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 覆盖不同材料处理对沉积物磷释放特征影响

沉积物磷释放是一个复杂的动态动力学过程,通常前一阶段快反应和慢反应同时进行,释放量增加较快,后一阶段主要以慢反应为主,释放量逐渐趋于平衡并逐步达到最大^[28].由图 1 可见,覆盖不同材料的沉积物中磷释放主要发生在前 4 个月,4 个月之后释放量达到最大值,整个释放过程趋于平衡.

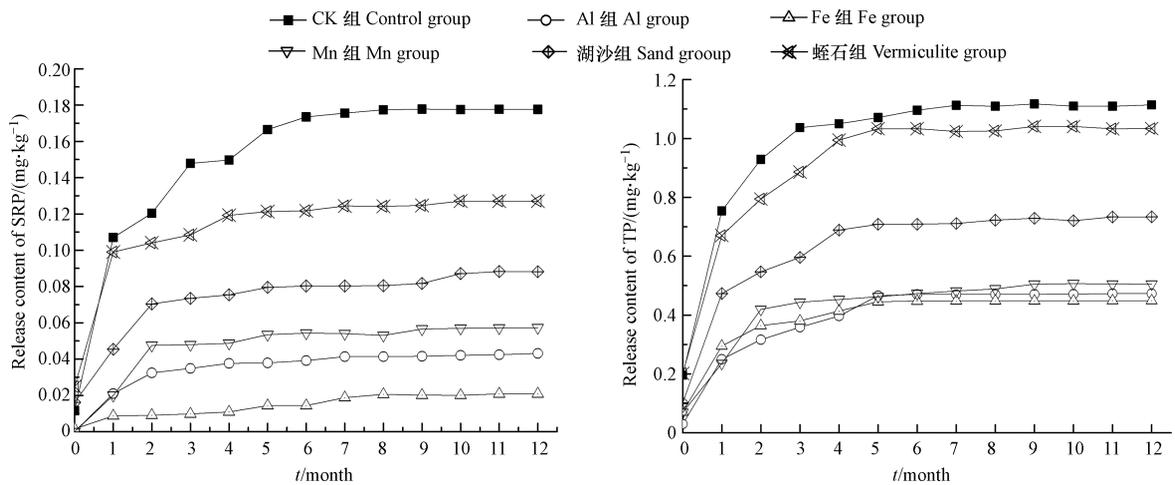


图 1 覆盖不同材料沉积物磷释放动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves of P release from the sediments covered by different materials

各组沉积物 TP 的 Q_{\max} 在 0.9236—1.6697 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, k 值在 0.4742—0.8080 $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{月})^{-1}$ 之间(如表 2 所示).覆盖不同材料对沉积物 TP 释放的阻控能力为 Fe 组>Mn 组>Al 组>湖沙组>蛭石组,且各组沉积物 TP 的 Q_{\max} 相对于 CK 组分别减少 40.36%、32.07%、26.25%、11.62%、-7.83%.各组沉积物 SRP 的 Q_{\max} 在 0.3502—0.5987 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, k 值在 0.1975—0.9795 $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{月})^{-1}$ 之间.覆盖不同材料对沉积物 SRP 释放的阻控能力为 Fe 组>Al 组>Mn 组>湖沙组>蛭石组,且各组沉积物 SRP 的 Q_{\max} 相对于 CK 组(以 TP 计)分别减少 16.05%、15.00%、14.67%、13.22%和 6.86%.可见,不同材料对沉积物磷的均有阻控作用,且总体为 Fe 氧化物>Mn 氧化物>Al 氧化物>湖沙>蛭石.其中覆盖 5 种材料均对沉积物 SRP 的释放有较强的阻控作用,其中 Fe、Al、Mn 等 3 种金属氧化效果最好,分别为 16.05%、15.00%和 14.67%.金属氧化物对沉积物磷释放阻控效果明显强于湖沙和蛭石组,表明金属氧化物对沉积物磷释放的阻控作用不仅是物理作用,其化学性质也有较大作用.

表 2 覆盖不同材料沉积物磷释放一级动力学方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the first-order kinetic equation for P release from sediments covered by different materials

参数 Index	CK 组 Control group	Al 组 Al group	Fe 组 Fe group	Mn 组 Mn group	湖沙组 Sand group	蛭石组 Vermiculite group
TP	a	1.5485	1.1420	0.9236	1.0519	1.3685
	b	0.8080	0.4742	0.7160	0.6081	0.5551
	R^2	0.9713	0.9778	0.9638	0.9652	0.9523
SRP	a	0.5987	0.3664	0.3502	0.3715	0.3938
	b	0.5853	0.6362	0.1975	0.5963	0.6310
	R^2	0.9688	0.9901	0.9207	0.9648	0.8705

2.2 覆盖不同材料处理对沉积物 TP 及磷形态含量分布特征影响

沉积物磷形态对沉积物磷释放有重要影响,上层沉积物磷形态与含量将直接影响上覆水磷含量,各组上层沉积物磷形态含量如图 2 所示.各组上层沉积物中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 和 NaOH-P 含量变化明显,而 HCl-P 和 Residual-P 含量变化较小. $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 是沉积物磷形态中活性较强的磷组分,主要包括间隙水中无机磷酸盐及吸附于沉积物/矿物表面的磷酸根离子^[29].各组上层沉积物 $w(\text{NH}_4\text{Cl-P})$ 相对于 CK 组分别减少 30.05% (Al 组)、32.89% (Fe 组)、18.61% (Mn 组)、25.80% (湖沙组) 和 -4.16% (蛭石组),其中以 Fe 组、Al 组和湖沙组减幅最为明显,与各组上覆水中 SRP 释放规律相反,因此,沉积物中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 是上覆水 SRP 主要贡献源之一.Al、Fe、Mn 氧化物和湖沙、蛭石均为常见金属氧化物和无机矿物,其比表面积较大、含有相当数量的官能团(如羟基、羧基等)和吸附位点,本身对磷酸根离子有较强的吸附作用^[30].金属氧化物及其溶解后的离子对沉积物中的磷也有较强的化学沉淀作用^[30-31].洱海水体为偏碱性环境,溶解态金属离子形成大量氢氧化物进一步增加沉积物对磷的滞留能力,抑制沉积物磷酸盐向上覆水迁移.

各组上层沉积物中的 BD-P 和 NaOH-P 是沉积物中磷的主要存在形式,占据 $w(\text{TP})$ 的 60%—70%,对于整个沉积物-水界面磷的迁移转化具有举足轻重的地位.BD-P 主要成分为金属氧化物胶膜所包蔽的还原性磷酸铁以及磷酸铝^[29,32].各组沉积物 $w(\text{BD-P})$ 含量相对于 CK 组分别减少 23.74% (Al 组)、44.40% (Fe 组)、25.67% (Mn 组)、10.28% (湖沙组) 和 13.53% (蛭石组).NaOH-P 主要为通过物理、化学作用吸附于铁、铝氧化物或氢氧化物胶体表面的磷^[33].各组沉积物 $w(\text{NaOH-P})$ 相对于 CK 组分别减少 16.90% (Al 组)、22.83% (Fe 组)、25.67% (Mn 组)、8.49% (湖沙组) 和 6.85% (蛭石组).覆盖 Al、Fe 和 Mn 氧化物明显降低了上层沉积物中 BD-P 和 NaOH-P 的含量.

覆盖不同材料沉积物中 $w(\text{TP})$ 分布如图 2 所示.各组上层沉积物中 $w(\text{TP})$ 在 829.24—1042.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,且 CK 组>湖沙组>蛭石组>Al 组>Mn 组>Fe 组.中层沉积物中 $w(\text{TP})$ 在 874.72—959.14 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,且蛭石组>Al 组>湖沙组>CK 组>Fe 组>Mn 组.下层沉积物中 $w(\text{TP})$ 在 858.90—980.40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,且 Fe 组>Al 组>Mn 组>蛭石组>CK 组>湖沙组.可见,覆盖不同材料对不同层沉积物 $w(\text{TP})$ 均产生影响.从垂向上来看,CK 组沉积物 $w(\text{TP})$ 从上层到下层逐渐降低,表现为向上层富集,这与王圣瑞等^[25] 研究结果相同,湖沙组和蛭石组各层 $w(\text{TP})$ 基本相当,而 Al 组、Fe 组和 Mn 组沉积物 $w(\text{TP})$ 随着深度增加而增加,表现为向沉积物下层富集.表明覆盖不同材料对沉积物磷的富集方式有较大影响,覆盖不同材料通过本身及形成的复合体吸附大量的磷而加速向沉积物下层迁移,进一步降低磷再释放的风险.

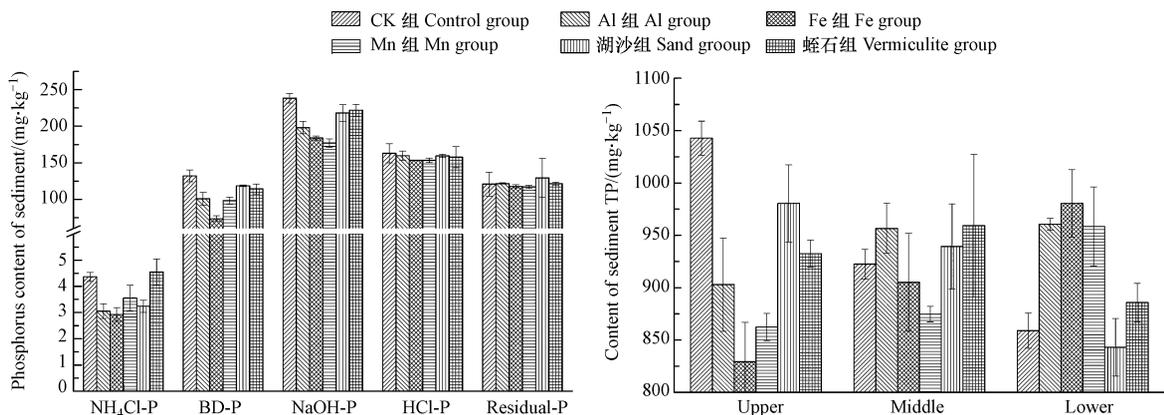


图 2 覆盖不同材料沉积物 TP 和磷形态含量及分布

Fig.2 Content and distribution of TP and phosphorus forms in sediments covered by different material

2.3 覆盖不同材料对沉积物金属含量特征的影响

沉积物磷的形态及含量与沉积物中 Al、Fe、Mn 和 TOC 紧密相关,沉积物中 Al、Fe、Mn 和 TOC 含量高低将一定程度上决定沉积物对磷的吸附能力大小^[4,28].覆盖不同材料的沉积物各磷提取液 Al、Fe、Mn 和 TOC 含量,如图 3 所示.提取剂-Al 表示该提取剂所提出的 Al,如 BD-Al 表示 BD 液所提取出的 Al 含

量.各组提取液中 Al 含量的总和[即 $w(\text{TAl})$]为 5793.38—6154.46 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各组 $w(\text{TAl})$ 变化较小,且以 residual-Al、HCl-Al 和 NaOH-Al 为主要存在形式,表明沉积物中 residual-P、HCl-P 和 NaOH-P 的含量受 Al 的影响较大.各组提取液的 $\text{NH}_4\text{Cl-Al}$ 及 BD-Al 均低于检出限,各组 NaOH-Al 明显低于 CK 组,含量高低为 CK 组>Al 组>湖沙组>蛭石组>Mn 组>Fe 组.而 HCl-Al 高于 CK 组,且其含量高低为湖沙组>蛭石组>Al 组>Fe 组>Mn 组>CK 组.覆盖不同材料使得沉积物中 NaOH-Al 向 HCl-Al 迁移,促进了活性磷向惰性磷转化.

各组提取液中 Fe 含量的总和(下称 $w(\text{TFe})$)为 18013.95—33738.48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,且以 HCl-Fe 和 BD-Fe 为主要存在形式.Fe 组 $w(\text{TFe})$ 明显高于其它组,表明覆盖 Fe 氧化物后,Fe 离子及其复合物主要参与了 HCl-P 和 BD-P 的形成过程,对其它 3 种磷形态影响相对较小.Fe 组相对于 CK 组 BD-Fe 和 HCl-Fe 含量分别增加了 23.81%、110.76%,而其它组变化较小.因此,覆盖 Fe 氧化物对磷的阻控作用主要是因为增加了 BD-Fe 和 HCl-Fe 含量,进而增强了沉积物对 BD-P 和 HCl-P 的吸附能力,同时在碱性水体环境下也增大了沉积物对 BD-P 和 HCl-P 吸附能力.

各组提取液中 Mn 含量的总和(下称 $w(\text{TMn})$)为 711.32—1105.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,主要存在形式为 $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ 、BD-Mn 和 HCl-Mn.相对于 CK 组提取液中 $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ 含量,蛭石组减少了 22.84%,Mn 组增加了 110.76%.同样,BD-Mn 含量 Al 组减少了 6.21%、湖沙组减少了 7.95%,而 Fe 组增加了 14.94%,Mn 组增加了 110.76%.各组 HCl-Mn 含量相对于 CK 组却分别增加了 5.66%(Al 组)、28.97%(Fe 组)、18.68%(Mn 组)、5.41%(湖沙组).其余各组各提取液中 Mn 含量变化较小.Mn 组和蛭石组中 $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ 变化相反,Mn 组 $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ 含量增加,但 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量降低,蛭石组 $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ 含量降低, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量也降低.Mn 组 BD-Mn 含量增加表明锰氧化物发生溶解且参与了磷的迁移转换,蛭石对 Mn 和 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 均有一定吸附作用.各组沉积物 HCl-Mn 均有增加,覆盖不同材料使得沉积物中 Mn 离子也参与到磷的固定过程,且 Mn 对磷也有一定的固定和钝化作用.

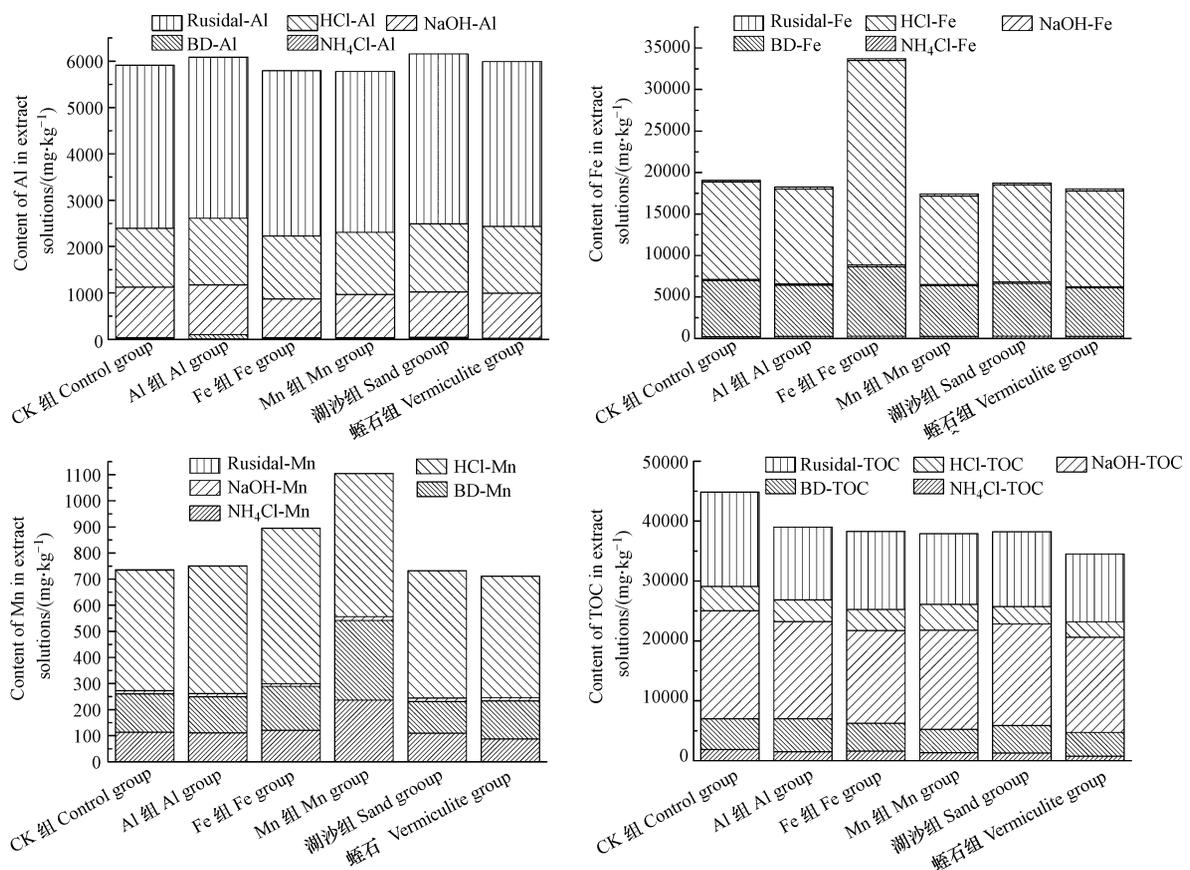


图3 覆盖不同材料沉积物磷提取液中 Al、Fe、Mn 和 TOC 含量

Fig.3 Contents of Al、Fe、Mn and TOC in sediments phosphorus sequential extractions covered by different materials

各组提取液中 TOC 含量的总和(下称 $w(\text{TTOC})$)为 24298.95—40426.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各组不同提取液中 $w(\text{TOC})$ 含量约占各组 $w(\text{TTOC})$ 的 3% ($\text{NH}_4\text{Cl-TOC}$)、13% (BD-TOC)、42% (NaOH-TOC)、9% (HCl-TOC)、33% (residual-TOC).各组各提取液中 TOC 含量均小于 CK 组,覆盖不同材料对沉积物不同磷提取液中 TOC 分布的百分比影响较小,但各组 $w(\text{TTOC})$ 明显的降低.各组相对于 CK 组 $w(\text{TTOC})$ 减幅分别为 13.02% (Al 组)、14.61% (Fe 组)、15.49% (Mn 组)、14.69% (湖沙组)、23.09% (蛭石组).TOC 含量可表示沉积物中可溶性有机质的含量,而溶解性有机质是沉积物主要磷库之一^[6].覆盖材料均降低了沉积物可溶性有机质含量,即降低了沉积物中磷的来源量,同时表明覆盖不同材料对沉积物 TOC 也有一定的吸附和固定作用,进而进一步抑制磷的释放量.

研究表明, $w(\text{TFe}/\text{TP})$ 与沉积物磷释放量有关,当 $w(\text{TFe}/\text{TP}) > 15$ 或 20 时,沉积物磷受铁控制,且沉积物磷释放受抑制作用^[8].基于此,本文计算各组 $w(\text{TTOC}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TFe}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TMn}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TAl}/\text{TP})$ 的值,如图 4 所示.覆盖不同材料沉积物 $w(\text{TTOC}/\text{TP})$ 在 55.63—69.04 之间,湖沙组和蛭石组其值较低. $w(\text{TFe}/\text{TP})$ 在 29.06—60.10 之间,Fe 组高达 60.10. $w(\text{TAl}/\text{TP})$ 在 8.99—10.52 之间,各组差异较小. $w(\text{TMn}/\text{TP})$ 在 1.11—2.01 之间,Mn 组最高达 2.01,可见,Fe 对洱海沉积物磷的作用远高于 Al 和 Mn.各组 $w(\text{TTOC}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TFe}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TMn}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TAl}/\text{TP})$ 值均高于 CK 组,且表现为金属组 > 矿物组 > CK 组,这与上覆水 TP 最大平衡浓度变化相反,表明其值的变化可对沉积物磷释放有一定指示作用.覆盖材料增大了沉积物 $w(\text{TTOC}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TFe}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TMn}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TAl}/\text{TP})$ 的比值,增强沉积物对磷的吸附能力,进而影响沉积物磷释放量,其中以 Fe 氧化物最为显著.

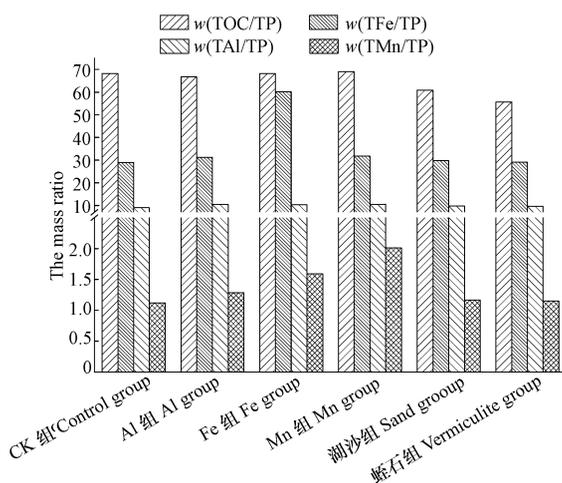


图 4 覆盖不同材料沉积物 $w(\text{TOC})$ 、 $w(\text{TFe})$ 、 $w(\text{TAl})$ 、 $w(\text{TMn})$ 与 $w(\text{TP})$ 的比值

Fig.4 The mass ratio of $w(\text{TOC})$, $w(\text{TFe})$, $w(\text{TAl})$, $w(\text{TMn})$ to $w(\text{TP})$ in sediments covered by different materials

2.4 覆盖不同材料处理对沉积物理化特征影响

不同覆盖材料对沉积物 pH 和 Eh 的影响,如图 5 所示.各组沉积物 pH 值在 7.15—8.75 范围变化,总体表现为 Fe 组 > 湖沙组 > 蛭石组 > CK 组 > Al 组 > Mn 组. Fe 组沉积物 pH 值明显高于 CK 组,而其余 4 组沉积物 pH 与 CK 组沉积物 pH 交替变换,且均低于 8.50.各组沉积物 pH 随时间的变化趋势一致,表现为动态变化过程,表明覆盖不同材料对沉积物 pH 变化规律影响较小.金相灿^[27]等研究 pH 对太湖沉积物磷释放影响中发现,pH 主要通过影响金属 Fe、Al、Mn 与磷的结合状态进而影响沉积物磷释放,且在碱性环境中,pH 变化与 NaOH-P 变化相关.覆盖不同材料后沉积物 pH 发生不同变化,表明覆盖不同材料影响了沉积物中 Fe、Al、Mn 与磷的结合状态进而影响沉积物磷释放.各组沉积物氧化还原电位 (Eh) 变化范围为 85.3—202.8 mV,总体为 CK 组 > Fe 组 > Al 组 > Mn 组 > 湖沙组 > 蛭石组.不同覆盖材料均降低了沉积物的 Eh (氧化还原电位,其值越高,氧化性越高),且变化趋势一致,但与 pH 变化不同.覆盖不同材料均降低了沉积物 Eh 值,且均低于 200 mV,各处理组沉积物中 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化,导致磷酸铁溶解而使得 BD-P 及 NaOH-P 含量降低,同时释放出 PO_4^{3-} 又被其它复合体吸附和固定^[13].覆盖材料本身为微生物活动提供了合适的生活场所,促进微生物生长和有机酸释放,能加速金属氧化物溶解^[28-29].各组水体均为偏碱性环境,溶解态金属离子形成的有机/无机复合体对 PO_4^{3-} 的吸附能力更强^[34-35],进而促进沉积

物中活性磷组分向惰性磷转变。

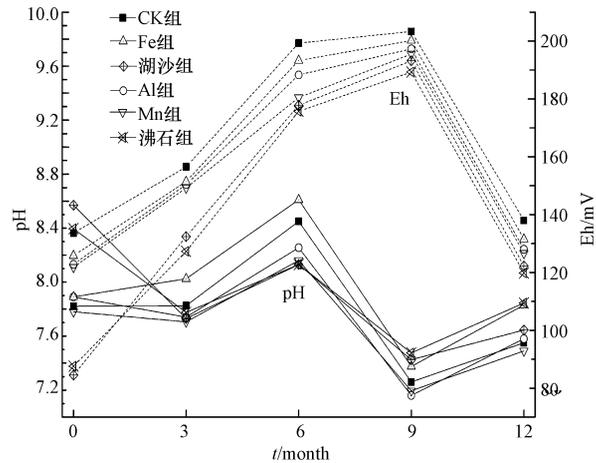


图5 覆盖不同材料沉积物 pH 和 Eh 变化

Fig.5 Change of pH and Eh of sediment covered different materials

3 结论 (Conclusion)

(1) 覆盖不同材料均抑制了沉积物磷释放,其中 Fe 组、Mn 组及 Al 组沉积物 TP 的 Q_{\max} 减幅最为明显,分别减少了 40.36%、32.07%、26.25%,SRP 的 Q_{\max} 分别减少 16.05%、14.67%、15.00%。

(2) 覆盖材料使得沉积物通过影响不同磷形态含量控制磷的释放,不同处理组沉积物 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、NaOH-P 均有所降低。 $w(\text{NH}_4\text{Cl-P})$ 分别降低了 32.89% (Fe 组)、30.05% (Al 组)、25.80% (湖沙组)、18.61% (Mn 组) 和 -4.16% (蛭石组),Fe 组和 Mn 组减幅明显。 $w(\text{BD-P})$ 分别减少了 44.40% (Fe 组)、25.67% (Mn 组)、23.74% (Al 组)、10.28% (湖沙组) 和 13.53% (蛭石组)。 $w(\text{NaOH-P})$ 分别减少了 25.67% (Mn 组)、22.83% (Fe 组)、16.90% (Al 组)、8.49% (湖沙组) 和 6.85% (蛭石组)。

(3) 覆盖材料同时影响 Fe、Al、Mn 及 TOC 与磷的结合进而控制磷的释放,Fe 处理组主要增加了上层沉积物 BD-Fe 和 HCl-Fe,Mn 氧化物主要增加了沉积物 $\text{NH}_4\text{Cl-Mn}$ 和 BD-Mn,各组 $w(\text{TAl})$ 变化较小,且以 residual-Al、HCl-Al 和 NaOH-Al 为主要存在形式.各处理组上层沉积物中 TOC 含量均呈降低趋势,但增大了沉积物 $w(\text{TTOC}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TFe}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TMn}/\text{TP})$ 、 $w(\text{TAl}/\text{TP})$ 的比值,进而促进了磷的固定和增强了沉积物蓄磷能力,抑制了沉积物磷的释放,其中以 Fe 氧化物和 Mn 氧化物效果最好。

(4) 覆盖不同材料对沉积物-水界面 pH 和 Eh 等理化指标的变化较大,其中 Fe 处理组 pH 值明显升高,其余处理组 pH 均低于 CK 组,pH 变化影响沉积物中 OH^- 浓度及磷酸盐形态,影响沉积物磷释放.而各处理组 Eh 均低于 CK 组,其促进了沉积物 BD-P 逐步溶解进而转化为其它形态磷,进而降低了沉积物磷释放风险。

参考文献 (References)

- [1] EGGLETON J, THOMAS K V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events[J]. Environment International, 2004, 30(7):973-980.
- [2] BANASZUK P, WYSOCKA-CZUBASZEK A. Phosphorus dynamics and fluxes in a lowland river: The Narew Anastomosing River System, NE Poland[J]. Ecological Engineering, 2005, 25(4):429-441.
- [4] YING W, SHEN Z, NIU J, et al. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1):92-98.
- [5] KOPACEK J, BOROVEC J, HEJZLAR J, et al. Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22):8784-8789.
- [6] 赵海超, 王圣瑞, 张莉, 等. 有机质含量及其组分对洱海沉积物磷吸附-释放影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9):2346-2354.
ZHAO H C, WANG S R, ZHANG L, et al. Effect of OM content and constituents on phosphorus adsorption-release of the sediment from

- Erhai[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(9):2346-2354(in Chinese).
- [7] 程雅靖, 单保庆, 张洪, 等. 赤泥在控制沉积物磷释放中的应用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(7):1180-1184.
CHENG Y J, SHAN B Q, ZHANG H, et al. Study on using redmud to control phosphorus release in sediment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(7):1180-1184(in Chinese).
- [8] 王振华, 王圣瑞, 刘元英, 等. Fe 和 Al 对湖泊沉积物中磷赋存形态的影响[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(5):556-562.
WANG Z H, WANG S R, LIU Y Y, et al. Effects of iron and aluminum on phosphorus fractions in lake sediments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(5):556-562(in Chinese).
- [9] 杨长明, 荆亚超, 沈烁, 等. 微孔曝气与覆盖对城市重污染河道底泥磷形态分布及释放过程的影响[J]. *环境化学*, 2015, 34(6):1150-1157.
YANG C M, JING Y C, SHEN S, et al. Effects of fine bubble aeration and capping on the distributions of phosphorus forms and release potential in the sediment from a heavily polluted urban river[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(6):1150-1157(in Chinese).
- [10] LIJKLEMA L, KOELMANS A A, PORTIELJE R. Water quality impacts of sediment pollution and the role of early diagenesis[J]. *Water Science & Technology*, 1993, 28:1-12.
- [11] REITZEL K, JENSEN H S, EGE MOSE S. pH dependent dissolution of sediment aluminum in six Danish lakes treated with aluminum[J]. *Water Research*, 2013, 47(3):1409-1420.
- [12] BERNER R A, RAO J L. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(10):2333-2339.
- [13] BOSTROM B, ANDERSON J M, FLEUSCHER S, et al. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface[J]. *Hydrobiologia*, 1988, 170(1):229-244.
- [14] RIBEIRO D C, MARTINS G, NOGUEIRA R, et al. Mineral cycling and pH gradient related with biological activity under transient anoxic conditions: Effect on P mobility in volcanic lake sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16):9205-9210.
- [15] 杨永琼, 陈敬安, 王敬富, 等. 沉积物磷原位钝化技术研究进展[J]. *地球科学进展*, 2013, 28(6):674-684.
YANG Y Q, CHEN J A, WANG J F, et al. Research progress of sediments phosphorus *in-situ* inactivation[J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(6):674-684(in Chinese).
- [16] 胡小贞, 金相灿, 卢少勇, 等. 湖泊底泥污染控制技术及其适用性探讨[J]. *中国工程科学*, 2009, 11(9):28-33.
HU X Z, JIN X C, LU S Y, et al. Techniques for sediment pollution control and discussion on the applicability in lakes of China[J]. *Engineering Science*, 2009, 11(9):28-33(in Chinese).
- [17] 寇丹丹, 张义, 黄发明, 等. 水体沉积物磷控制技术[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(10):81-85.
KOU D D, ZHANG Y, HUANG F M, et al. Control technology of phosphorus in the aquatic sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(10):81-85(in Chinese).
- [18] WAUER G, GONSIORCZYK T, KRETSCHMER K, et al. Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release[J]. *Water Research*, 2005, 39(2/3):494-500.
- [19] HAYES C R, CLARK R, STENT F, et al. Control of algae by chemical treatment in a eutrophic water supply reservoir[J]. *Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists*, 1984, 38(2):149-162.
- [20] 王圣瑞, 赵海超, 储昭升, 等. 洱海富营养化过程与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
WANG S R, ZHAO H C, CHU Z S, et al. Erhai lake eutrophication process and mechanism[M]. Beijing: Science Press, 2015(in Chinese).
- [21] 赵海超, 王圣瑞, 焦立新, 等. 洱海沉积物中不同形态磷的时空分布特征[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(3):227-234.
ZHAO H C, WANG S R, JIAO L X, et al. Characteristics of temporal and spatial distribution of different forms of phosphorus in the sediments of Erhai Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(3):227-234(in Chinese).
- [22] 张振克, 吴瑞金, 朱育新, 等. 云南洱海流域人类活动的湖泊沉积记录分析[J]. *地理学报*, 2000, 55(1):66-73.
ZHANG Z K, WU R J, ZHU Y X, et al. Lacustrine records of human activities in the catchment of Erhai Lake, Yunnan Province[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2000, 55(1):66-73(in Chinese).
- [23] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration, "Water and wastewater monitoring and analysis methods", Editorial Board. *Water and wastewater monitoring and analysis methods, (Fourth Edition)*[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002(in Chinese).
- [24] RUBAN V, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, PARDO P, et al. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments--a synthesis of recent works.[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370(2-3):224-228.
- [25] 高丽, 杨浩, 周健民, 等. 滇池沉积物磷的释放以及不同形态磷的贡献[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(4):731-734.
GAO L, YANG H, ZHOU J M, et al. Release of phosphorus from sediments and contributions of different P forms in Dianchi Lake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(4):731-734(in Chinese).
- [26] HUPFER M, GACHTER R, GIOVANOLI R. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis[J]. *Aquatic Sciences*, 1995, 57(4):305-324.

- [27] 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 Environment Science, 2004, 24(6):707-711(in Chinese).
- [28] MORIN J, MORSE J W. Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary[J]. Marine Chemistry, 1999, 65(1-2):97-110.
- [29] 郑爱榕, 沈海维, 李文权. 沉积物中磷的存在形态及其生物可利用性研究[J]. 海洋学报, 2004, 26(4):49-57.
ZHENG A R, SHEN H W, LI W Q. Study of chemical forms of phosphorus and their bioavailability in the sediments [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2004, 26(4):49-57(in Chinese).
- [30] 谢先德, 张刚生. 微生物-矿物相互作用之环境意义的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4):382-386.
XIE X D, ZHANG G S. Environmental significance of the interaction between minerals and microbes[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20(4):382-386(in Chinese).
- [31] 王雨春, 此里能布, 马根连, 等. 洱海沉积物磷的化学赋存形态研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2005, 3(2):150-154.
WANG Y C, CI LI NENG B, MA G L, et al. Study on chemical characteristics of phosphorus in sediment of Erhai Lake[J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2005, 3(2):150-154(in Chinese).
- [32] 赵海超, 王圣瑞, 赵明, 等. 洱海水体溶解氧及其与环境因子的关系[J]. 环境科学, 2011, 32(7):1952-1959.
ZHAO H C, WANG S R, ZHAO M, et al. Relationship between the do and the environmental factors of the water body in Lake Erhai[J]. Environmental Science, 2011, 32(7):1952-1959(in Chinese).
- [33] JIN X C, WANG S R, YAN P, et al. Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China[J]. Environmental Pollution, 2006, 139(2):288-295.
- [34] 荣兴民, 黄巧云, 陈雯莉, 等. 土壤矿物与微生物相互作用的机理及其环境效应[J]. 生态学报, 2008, 28(1):376-387.
RONG X M, HUANG Q Y, CHEN W L, et al. Interaction mechanisms of soil minerals with microorganisms and their environmental significance[J]. Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(1):376-387(in Chinese).
- [35] 张仕军, 齐庆杰, 王圣瑞, 等. 洱海沉积物有机质、铁、锰对磷的赋存特征和释放影响[J]. 环境科学研究, 2011, 24(4):371-377.
ZHANG S J, QI Q J, WANG S R, et al. Effects of organic matter, manganese and iron on phosphorus fractions and release in the sediments of Erhai Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(4):371-377(in Chinese).