

黄河上中游沉积物理化特征及磷赋存形态研究

王晓丽^{1,2}, 包华影², 郭博书¹

(1. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022; 2. 北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要:对黄河上中游10个沉积物样品进行了理化性质及磷赋存形态分析,在此基础上探讨了沉积物各理化性质与磷赋存形态间的相关关系.结果表明,黄河上中游表层沉积物的总磷含量为97.86~129.33 mg·kg⁻¹,有机质总量为0.11%~1.96%,沉积物中活性态Fe和Al的含量分别为2.02~7.40 mg·g⁻¹和0.29~0.90 mg·g⁻¹;颗粒组成以粉砂级为主,主要矿物组成为石英和长石,粘土矿物以伊利石/蒙混层矿物为主,其次是伊利石、绿泥石和高岭石;磷的形态以无机磷为主,钙结合态P的含量为37.61~64.04 mg·kg⁻¹,是沉积物中的主要赋存形态.沉积物理化性质中阳离子交换量与沉积物中粘粒和粉砂粒总量表现正相关($R^2 = 0.76$);沉积物的有机质总量与沉积物中的无机磷存在一定的线性关系($R^2 = 0.66$);氧化还原敏感态P和金属(水合)氧化物结合态P含量的总和与活性态Fe和Al的(水合)氧化物的含量总和之间有显著的线性关系($R^2 = 0.80$).

关键词:磷;磷形态;沉积物;理化性质;黄河

中图分类号:X524 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)03-0720-06

Physical-Chemical Characteristics and Phosphorus Speciation of the Sediments in the Upper and Middle Reaches of the Yellow River

WANG Xiao-li^{1,2}, BAO Hua-ying², GUO Bo-shu¹

(1. Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China; 2. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The physical and chemical characteristics, various phosphorus forms from 10 sites in Yellow River's sediments were analyzed, and their relations were discussed. The results showed that, the values of total phosphorus, organic matter and active Fe, Al are 97.86-129.33 mg·kg⁻¹, 0.11%-1.96%, 2.02-7.40 mg·g⁻¹, 0.29-0.90 mg·g⁻¹, respectively. The main mineral compositions of the sediments are quartz and albite; the main clay minerals are montmorillonate, illite, chlorite and kaolinite. Inorganic-P is the main form of phosphorus speciation. Ca-P is 37.61-64.04 mg·kg⁻¹ and is the main form of IP. The cation exchange capacity was linearly correlated with the sum of clay and silt ($R^2 = 0.76$). Also, the organic matter was linearly correlated with inorganic sedimentary phosphorus ($R^2 = 0.66$). Moreover, the linear relationship between the sum of NaOH-P and BD-P and the sum of active Fe and active Al content was observed within the ten sediments investigated ($R^2 = 0.80$).

Key words: phosphorus; phosphorus forms; sediment; physical-chemical characteristics; Yellow River

生源物质的循环是全球生物地球化学过程研究的核心内容,是全球变化研究的重要组成部分.近年来生源物质的循环研究着重于陆海相互作用、颗粒动力学过程^[1]、沉积物-水界面过程^[2]以及生物生产过程的研究,对生源物质的循环有了较清晰的认识.在这些复杂的过程中,沉积物作为生源物质的重要储库,扮演着极为重要的角色,也是水体内源性磷的主要来源.许多研究已证实沉积物是内陆水域磷循环的一个重要环节,对水域营养水平有着不容忽视的影响,在许多水域中磷的内输入占了总输入的相当比重,对水域生产力起着举足轻重的作用.而控制沉积物中磷迁移(释放和形态转化)及生物可利用磷含量的环境参数的相对重要性首先取决于沉积物中P的化学形态.沉积物与上覆水体之间不断进行磷的交换,通过测定沉积物中磷的不同化学形态及其含量,有助于认识沉积物磷的行为特征及水-沉积物

界面上磷的迁移、转化和成岩作用中的地球化学行为.沉积物中各种形态磷的化学提取测定在近几十年中得到许多发展,但不同的分级方法由于使用的提取剂不同,所提取的磷的形态也不尽相同^[3~5],但由于研究方法及其研究目的的不同,对磷形态的分析也存在较大差别.另外,沉积物中形态磷的研究还有可能提供关于沉积环境方面的信息.沉积物的理化性质既是人类活动对江河湖海影响的历史纪录指标,也是研究氮、磷在水-沉积物界面与间隙水的迁移转化以及磷的赋存形态等的基础信息.沉积物对P的吸附或解吸主要取决于沉积物的物理、化学和生物学的性质,沉积物对磷的吸附与其组成之间存

收稿日期:2008-03-08;修订日期:2008-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(20467002);内蒙古自然科学基金项目

作者简介:王晓丽(1971~),女,博士,副教授,主要研究方向为水环境化学, E-mail: hxxwangxiaoli@163.com

在一定的内在联系,研究表明,沉积物对磷的吸附受铁氧化物的影响显著^[6],另有研究发现有机分子能够与铁铝等金属离子发生络合,进而能够加强沉积物对磷的吸附^[7].本研究通过采用改进的连续提取法分析了黄河上中游表层沉积物中磷的各种存在形态及其含量,探讨了沉积物理化性质与磷赋存形态之间的关系,对了解黄河水质状况具有一定意义.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与处理

2007年4月对黄河上游青海玛多、青海兴海、

西宁贵德、兰州西固、中卫5个点进行了采样,2006年11月对黄河中游石嘴山、乌海、临河、乌拉特前旗和包头的5个点进行了采样,样品按上中游顺序依次编号为Y1~Y10.在每个采样点的岸边,用柱状采样器进行采样,切割3个柱状样的表面10 cm沉积物,然后混匀,采集后的沉积物样品装入封口塑料袋中,样品运回实验室后,放入FD-1冷冻干燥机中真空干燥,用木棒分散,过32目筛(接近自然状态),保存在磨口玻璃瓶中备用.所有采样点均使用全球卫星定位系统(GPS)进行定位采集,位置分布及沉积物理化性质如表1.

表1 采样点分布及沉积物理化性质

Table 1 Distribution of sampling sites and physical and chemical properties of the sediments											
编号	采样点位置		沉积物理化性质				颗粒粒度分布				
	东经	北纬	CEC/cmol·kg ⁻¹	LOI(dw)/%	总有机质/%	比表面/m ² ·g ⁻¹	粒径/μm	黏粒/%	粉砂粒/%	砂粒/%	
Y1	398°10′	34°53′	119.56	8.92	1.96	0.569	36.18	13.12	71.65	15.23	
Y2	100°10′	35°30′	109.76	7.38	1.07	0.461	42.09	11.26	69.98	18.76	
Y3	101°24′	36°02′	120.78	3.65	0.14	0.318	55.14	14.78	71.66	13.56	
Y4	103°39′	36°07′	125.35	4.81	0.11	0.334	55.51	12.46	72.16	15.38	
Y5	105°03′	37°27′	124.89	5.42	0.58	0.295	53.40	15.31	71.36	13.33	
Y6	106°47′	39°14′	123.09	5.26	0.36	0.558	25.90	13.78	73.44	12.78	
Y7	106°47′	39°41′	101.72	4.57	0.23	0.376	33.27	6.90	72.95	20.15	
Y8	107°25′	40°44′	148.29	6.38	0.39	0.500	26.40	11.44	76.78	11.77	
Y9	108°37′	40°43′	111.87	6.10	0.26	0.580	27.90	14.71	67.07	16.83	
Y10	109°54′	40°31′	109.90	5.44	0.15	0.481	40.13	10.78	72.05	17.17	

1.2 样品分析方法

沉积物有机质含量的测定采用经典的重铬酸钾法,阳离子代换量采用钠离子交换,ICP测定法;沉积物烧失量采用灼烧法^[8],总磷采用HClO₄-H₂SO₄消煮法,沉积物中活性态Fe和Al含量的测定采用草酸铵/草酸法^[9],沉积物的粒径分析采用Mastersizer 2000激光粒度分析仪(Malvern Co.,UK).沉积物的理化性质见表1.沉积物样品的全岩分析采用X射线衍射法,测试参照标准为:SY/T 5163-1995(沉积岩粘土矿物).实验所用器皿均用稀盐酸浸泡过夜,所用药品均为分析纯.

1.3 沉积物中磷的赋存形态分析方法

黄河沉积物中磷的赋存形态分析方法采用连续提取法,依次用1.0 mol/L NH₄Cl, 0.11 mol/L NaHCO₃/Na₂S₂O₄, 0.1 mol/L NaOH和0.5 mol/L HCl作为提取剂^[10],这一逐级提取方法将沉积物中的P从操作定义上分为5个部分:弱结合态P(NH₄Cl-P)、氧化还原敏感态P(BD-P)、金属(水合)氧化物结合态P(NaOH-P)、钙结合态P(HCl-P)和惰性有机态P(Org-P),其中弱结合态P(NH₄Cl-P)、氧化还原敏感态P(BD-P)、金属(水合)氧化物结合态P(NaOH-P)、

钙结合态P(HCl-P)的和为无机态磷的量.为保证连续提取各步骤的提取效率,每一步提取均重复2次.在每一提取过程达平衡后,离心,上清液用0.45 μm滤膜过滤.各提取液中的可溶活性态P由磷钼蓝法进行测定.为保证数据质量,对每个样品做3个平行提取,结果以平均值表示,标准偏差<6%.

2 结果与讨论

2.1 沉积物的理化性质分析

2.1.1 有机质总量

沉积物的有机质对磷的迁移释放行为起着重要作用.有机质矿化过程耗氧,同时释放出C、N、P、S等营养盐,可以造成水质的变化、水体富营养化^[11];有机质通过吸附、络合,对沉积物中的营养物质、重金属、有机有毒物等的环境迁移行为起着不可忽视的作用;有机物的矿化过程还能产生大量的CO₂、CH₄等温室气体及挥发性卤代有机化合物等破坏臭氧层气体^[12].因此,沉积物中有机质在沉积物环境化学中扮演着重要的角色.本研究结果表明(表1),黄河上中游表层沉积物中有机质总量在0.11%~1.96%,黄河源头地区沉积物中的含量是甘肃地区

的 10 倍以上,这主要是因为采样点地区处在放牧地区,所以沉积物的有机质含量较高.本实验中,沉积物的总有机质含量与烧失量(LOI)有较好的线性关系($R^2 = 0.83$),与文献[13]一致.

2.1.2 阳离子交换量(CEC)

阳离子交换量是沉积物最重要的特征之一,它由沉积物胶体表面性质所决定,由有机的交换基与无机的交换基所构成,前者主要是腐殖质酸,后者主要是黏土矿物.它们在沉积物中互相结合,形成了复杂的有机无机复合体,所能代换的阳离子总量包括交换性盐基(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和水解性酸,对水-沉积物界面磷的交换过程起到极为重要的作用^[14].

经测试,黄河沉积物样品的阳离子交换量为 $101.72 \sim 148.29 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (见表 1).研究发现,阳离子交换量与沉积物颗粒组成表现正相关,黄河沉积物的主要粒径组成以粉砂粒为主,占到 $67.07\% \sim 76.78\%$.黄河上中游沉积物的阳离子交换量与沉积物中黏粒和粉砂粒之和表现出一定的正相关,说明沉积物中细颗粒增加,阳离子交换量相应升高(见图 1),沉积物对磷的交换作用增强.

2.1.3 沉积物粘土矿物组成及全岩分析

根据 X 射线衍射的峰骨位置、相对面积的估

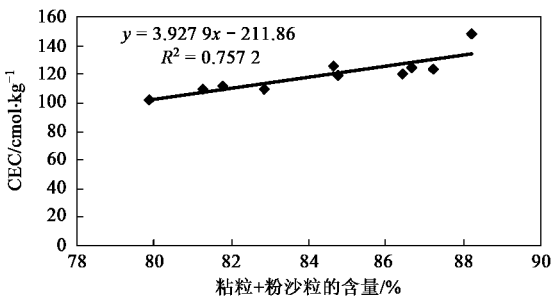


图 1 沉积物中 CEC 与粘粒和粉砂粒总量的相关关系

Fig.1 Relationship between CEC and clay + silt of sediment of Yellow River

算,获得如下分析结果(表 2):本研究沉积物样品的粘土矿物中,以伊利石/蒙混层矿物(I/S)为主,约占 55%,其次是伊利石、绿泥石和高岭石.所有沉积物样品中伊利石/蒙脱石混层比变化不大,混层中蒙脱石都约占 65%.

沉积物样品的全岩分析结果显示:黄河沉积物的矿物组成以石英和长石为主,长石又以钾长石和斜长石为主.在黄河沉积物中有少量的白云石和角闪石,而太湖沉积物中只有部分沉积物有少量角闪石,而不含白云石^[15],这可能是由于沉积物土壤来源不同而造成的.

表 2 黄河沉积物的全岩分析和粘土矿物组成¹⁾

Table 2 Composition of material and claymineral in sediments from the upper and middle reaches of the Yellow River

编号	矿 物 种 类 和 含 量/%						黏土矿物 总量/%	黏土矿物的相对含量/%				混层比 I/S/%
	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	角闪石		I/S	I	K	C	
Y1	41.5	1.3	13.5	17.6	0.0	0.9	25.2	58	19	8	15	65
Y2	40.8	1.6	16.2	12.6	0.0	0.9	27.9	58	22	9	11	65
Y3	44.0	4.2	23.3	7.4	2.0	0.4	18.7	60	23	11	6	65
Y4	39.4	3.9	15.0	12.2	5.1	2.1	22.3	59	19	10	12	63
Y5	44.8	6.0	14.0	11.6	5.5	1.7	16.4	55	25	7	13	63
Y6	42.2	3.5	17.2	11.7	4.5	1.0	19.9	57	18	9	16	65
Y7	47.8	2.6	19.2	9.1	1.4	1.6	18.3	56	19	11	14	68
Y8	39.0	5.1	17.4	9.5	3.1	1.6	24.3	53	23	19	5	68
Y9	44.6	4.2	15.2	11.4	3.3	1.4	19.9	58	21	8	13	65
Y10	45.7	3.4	15.7	9.6	3.9	1.7	20.0	55	25	9	11	65

1)I/S 表示伊利石/蒙混层矿物;I 表示伊利石;K 表示高岭石;C 表示绿泥石

2.1.4 沉积物的化学组成

黄河沉积物中主要的氧化物为 SiO_2 (80.69%)、 Al_2O_3 (7.09%)、 TFe_2O_3 (1.77, 其中 FeO 0.89%, Fe_2O_3 (0.88%)、 CaO (2.40%)、 MgO (0.80%)、 Na_2O (1.89%)、 K_2O (1.95%)、 TiO (0.28%)、 MnO (0.033%),沉积物中铁和铝元素的含量不但与河水所在区域有关,还在很大程度上受人类活动的影响^[16],而沉积物中钙、锰和钛元素的含量受所在河

水流域的土壤性质的影响较大.沉积物中活性态 Fe 和 Al 的(水合)氧化物被广泛认为是天然沉积物中吸附 P 的主要吸附剂^[17],因为这些金属(水合)氧化物具有较大的比表面,有利于增加 P 的吸附位^[18].沉积物中活性态 Fe 和 Al 的含量见表 3.

2.2 沉积物中磷的赋存形态分析

2.2.1 弱结合态 $\text{P}(\text{NH}_4\text{Cl-P})$

这部分沉积物 P 代表着弱吸附态 P,它包括部

表3 黄河沉积物中活性态 Fe 和 Al 的含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 3 Active Fe and Al in sediments from the upper and middle reaches of the Yellow River/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

项目	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	Y9	Y10
Fe_{act}	3.04	7.40	2.02	3.07	3.91	2.45	3.27	3.39	3.01	2.18
Al_{act}	0.63	0.90	0.29	0.38	0.55	0.68	0.55	0.51	0.77	0.56

分间隙水 P、释放于与 CaCO_3 结合的 P(尤其常发生于硬水水体中)、或者是某些有机残核释放的 $\text{P}^{[19]}$. 这种形态 P 的含量通常受季节影响较大,且与沉积物间隙水中的 P 化合物含量密切相关.在 10 个黄河沉积物样品中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量的范围是 $0.96 \sim 4.69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $3.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.从所考察的 10 个沉积物中这些形态的 P 的含量可以看出, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 在沉积物总 P 中的相对含量 $< 5\%$,如表 4 所示.

表4 黄河沉积物中的总磷及其形态¹⁾

Table 4 TP and it's forms of sediments in Yellow River

编号	$\text{NH}_4\text{Cl-P}$		BD-P		NaOH-P		HCl-P		OP		IP		TP
	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	/%	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	/%	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	/%	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	/%	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	/%	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	/%	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Y1	1.54	1.19	14.29	11.05	13.66	10.56	64.04	49.51	35.81	27.69	93.52	72.31	129.33
Y2	0.96	0.82	10.31	8.85	28.70	24.62	49.01	42.03	27.61	23.68	88.98	76.32	116.59
Y3	1.29	1.19	12.69	11.63	7.69	7.05	37.61	34.47	49.83	45.66	59.29	54.34	109.12
Y4	1.68	1.57	9.88	9.23	14.57	13.61	43.53	40.67	37.39	34.90	69.65	65.10	107.04
Y5	4.64	4.27	14.87	13.68	15.46	14.22	45.13	41.52	28.59	26.30	80.10	73.70	108.69
Y6	3.82	3.49	11.09	10.14	18.99	17.37	43.92	40.16	31.53	28.84	77.81	71.16	109.34
Y7	2.85	2.15	13.99	10.58	13.03	9.84	45.85	34.65	56.62	42.78	75.73	57.22	132.35
Y8	4.69	3.98	12.39	10.53	20.11	17.08	46.53	39.53	33.99	28.87	83.73	71.13	117.72
Y9	4.64	3.76	15.94	12.92	14.73	11.94	45.18	36.62	42.88	34.76	80.48	65.24	123.36
Y10	4.16	4.25	6.68	6.82	19.14	19.56	39.84	40.71	28.04	28.65	69.82	71.35	97.86

1) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 表示各种形态磷的含量,%表示各种形态磷的含量在总磷中所占的质量分数

2.2.2 氧化还原敏感态 P(BD-P)

这部分 P 是利用连二亚硫酸钠的重碳酸盐缓冲溶液(通常称为 BD 试剂)提取得到:这种形态的 P 对较低的氧化还原电位敏感. BD 试剂能够将 Fe、Mn 等金属的(水合)氧化物的高氧化态形式还原成低氧化态形式,因此能够将与之结合的 P 释放出来.有证据表明,由 BD 试剂测定出的 Fe 结合态 P 比由一定浓度的 NaOH 溶液提取得到的 P 更能够估算出沉积物中,特别是厌氧条件下的沉积物中 P 的内源负荷^[20].这种由 BD-P 所代表的氧化还原敏感态 P 被认为是藻类等初级生产者能够利用的潜在 P 库.黄河上中游沉积物中 BD-P 的含量波动性不是很大,它的含量范围为 $6.68 \text{ (Y10)} \sim 15.94 \text{ (Y9)} \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均 $12.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.BD-P 在沉积物总 P 中所占的相对含量为 $6.82\% \text{ (Y10)} \sim 13.68\% \text{ (Y5)}$.在富营养化水体中,氧化还原敏感态 P 的含量往往很大程度上取决于沉积物中的溶解氧(DO)的含量,同时也受到 pH 以及细菌活动的影响,因为它们可能会加速这一形态 P 的释放^[21].

2.2.3 金属(水合)氧化物结合态 P (NaOH-P)

这部分 P 指的是与 Fe、Al 等金属(水合)氧化物结合的 P,可以被 OH^- 或其它有机体所交换,是可被碱溶的无机态 $\text{P}^{[22]}$.当沉积物-水界面处在厌氧环境下,NaOH-P 可以被释放出来以满足浮游生物生长的需要^[23].在 10 个黄河沉积物中,NaOH-P 的含量范围为 $7.69 \text{ (Y3)} \sim 28.70 \text{ (Y2)} \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $16.61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.其中,Y2 具有较大的 NaOH-P 含量. NaOH-P 在总 P 中的相对含量为 $7.05\% \text{ (Y3)} \sim 24.62\% \text{ (Y2)}$,表 4 所示.

2.2.4 钙结合态 P(HCl-P)

钙结合态 P(HCl-P)指的是 pH 值敏感态 P,主要是磷灰石 P.它可以是天然的,也可以是由岩屑形成的.同时也可能包括与碳酸盐结合的 P 和少量可酸解的有机态 P. HCl-P 是沉积物中较为稳定的 P 形态,且常常被永久地淹埋入深层沉积物中而难于被藻类等浮游生物所利用^[21].在黄河沉积物中,HCl-P 的含量为 $37.61 \text{ (Y3)} \sim 64.04 \text{ (Y1)} \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $46.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.它在沉积物总 P 中所占的比重为 $34.47\% \text{ (Y3)} \sim 49.51\% \text{ (Y1)}$,表 4 所示.

上述分析结果表明(表 4),研究区沉积物样品

中总磷含量为 97.86 ~ 129.33 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总磷中以无机态磷(IP)为主, 无机磷和有机磷分别占总磷的 54.34% ~ 73.70% 与 16.30% ~ 45.66% . 沉积物中磷的形态含量大小为钙结合态 $\text{P}(\text{HCl-P}) >$ 金属(水合)氧化物结合态 $\text{P}(\text{NaOH-P}) >$ 氧化还原敏感态 $\text{P}(\text{BD-P}) >$ 弱结合态 $\text{P}(\text{NH}_4\text{Cl-P})$.

2.3 沉积物的理化性质与磷赋存形态的关系

2.3.1 沉积物总有机质含量与沉积物无机磷的关系

沉积物有机质总量是沉积物理化性质中的重要指标, 对沉积物磷的释放和吸附具有很大影响. 有机质中的腐殖质可以形成胶膜粘覆在粘土矿物, 铁、铝氧化物以及碳酸钙等无机物内外表面形成无机有机复合体, 成为水-沉积物界面对磷迁移转化的重要自然胶体^[24]. 本实验中, 沉积物的有机质总量与沉积物中的无机磷存在一定的线性关系, 如图 2 所示.

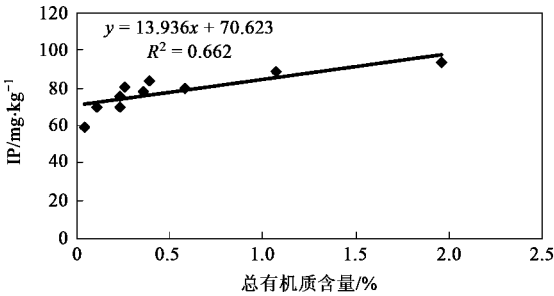


图 2 沉积物中无机磷与总有机质含量的相关关系
Fig.2 Relationship between IP and OM of sediments in Yellow River

2.3.2 沉积物活性铁、BD-P、NaOH-P 的关系

铁、铝氧化矿物的吸附作用是沉积物中磷滞留的重要机制. 非石灰性沉积物对磷酸盐的吸附主要是由于其中的无定形及非结晶铁氧化矿物造成的, 它可通过代换吸附和专性吸附而吸附磷. 富含无定形铁及非结晶铁的沉积物在好氧条件下可吸附大量的磷, 在厌氧条件下释放出来而在沉积物深层中埋藏, 起到非常好的磷蓄积库作用^[25]. 活性态 Fe 和 Al 的(水合)氧化物被广泛认为是天然沉积物中吸附 P 的主要吸附剂^[15]. BD-P 和 NaOH-P 主要结合在 Fe 和 Al 的(水合)氧化物的表面上, 特别是结合在其无定形态活性表面位上. BD-P 和 NaOH-P 含量的总和与活性态 Fe 和 Al 的(水合)氧化物的含量总和之间的线性关系如图 3 所示.

3 结论

(1) 研究范围内黄河沉积物的理化特征为: 总

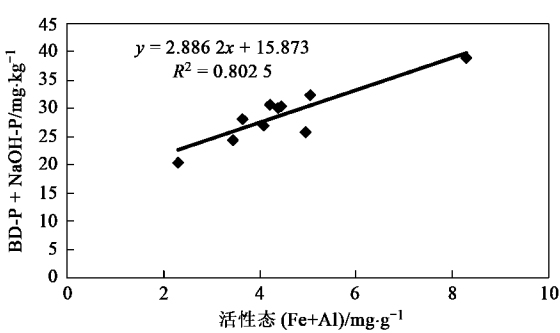


图 3 BD-P 和 NaOH-P 的总和与活性态 Fe 和 Al 的总和的线性关系
Fig.3 Linear regression analysis for (NaOH-P + BD-P) and active (Fe + Al)

磷含量为 97.86 ~ 129.33 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有机质总量为 0.11% ~ 1.96%, 沉积物中活性态 Fe 和 Al 的含量分别为 2.02 ~ 7.40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.29 ~ 0.90 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 颗粒组成以粉砂级和粘粒级为主, 占到 79.85% ~ 88.22%; 粘土矿物以伊利石/蒙混层矿物为主, 其次是伊利石, 绿泥石和高岭石; 沉积物中主要的氧化物为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 和 CaO .

(2) 在黄河不同流域中沉积物的理化性质存在差异. 黄河沉积物的组成以粉砂粒为主, 沉积物的阳离子交换量与沉积物中粘粒和粉砂粒之和表现出一定的正相关, 说明黄河沉积物中细颗粒增加, 阳离子交换量相应升高, 沉积物对磷的交换作用增强.

(3) 沉积物样品中总磷含量为 97.86 ~ 129.33 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总磷中以无机态磷(IP)为主, 无机磷和有机磷分别占总磷的 54.34% ~ 73.70% 与 16.30% ~ 45.66%. 沉积物中磷的形态含量大小为钙结合态 $>$ 金属(水合)氧化物结合态 $\text{P} >$ 氧化还原敏感态 $\text{P} >$ 弱结合态 P . 沉积物的有机质总量与沉积物中的无机磷存在一定的线性关系($R^2 = 0.66$); 氧化还原敏感态 P 和金属(水合)氧化物结合态 P 含量的总和与活性态 Fe 和 Al 的(水合)氧化物的含量总和之间有显著的线性关系($R^2 = 0.80$), 表明黄河上中游沉积物中的 BD-P 和 NaOH-P 主要结合在 Fe 和 Al 的(水合)氧化物的表面上.

参考文献:

[1] Filippelli G. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia[J]. Marine Geology, 2001, 174: 307-321.
[2] 宋金明. 中国近海沉积物-海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997.
[3] Boström B. Potential mobility of phosphorus in different types of lake sediments[J]. Int Reue Gesamten Hydrobiologia, 1984, 69(4): 457-474.

- [4] 顾益初, 蒋柏潘. 石灰性土壤无机磷分级的测定方法[J]. 土壤, 1990, **22**(2): 101-110.
- [5] Ruttanburg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnol Oceanogr*, 1992, **37**(7): 1460-1482.
- [6] Jugsujinda A, Krairapanona A, Patrick J R W H. Influence of extractable iron, aluminum and manganese of P sorption in flooded acid sulfate soils[J]. *Biol Fertil Soil*, 1995, **20**: 118-124.
- [7] Jones R I, Shaw P J, Haan H D E. Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, **27**: 1052-1059.
- [8] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fraction in lake sediments-Lakes Volvi and Koronia, N. Greece[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 1147-1155.
- [9] McKeague J A, Day J H. Dithionite- and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils[J]. *Can J Soil Sci*, 1996, **46**: 13-22.
- [10] Zhou A M, Wang D S, Tang H X. Phosphorus fractionation and bio-availability in Taihu Lake (China) sediments [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, **17**(3): 384-388.
- [11] D'Angelo E M, Reddy K R. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic lake water: I. Dissolved nutrients in the soil and water column[J]. *J Environ Qual*, 1994, **23**(5): 928-936.
- [12] Keppler F, Eiden R, Niedan V, *et al.* Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter[J]. *Nature*, 2000, **403**: 298-301.
- [13] Oliver H, André F L, Gerry L. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results[J]. *J of Paleolimnology*, 2001, **25**: 101-110.
- [14] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 213-215.
- [15] 金相灿, 孟凡德, 姜霞, 等. 太湖东北部沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, **15**(3): 388-394.
- [16] Ruban V, Brigault S. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments: a synthesis of recent works[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2001, **3**(2): 224-228.
- [17] Heleen D L, Lijklema L, Coenraats M. Iron content of sediment and phosphate adsorption properties[J]. *Hydrobiologia*, 1993, **253**: 311-317.
- [18] Brinkman A G. A double-layer model for ion adsorption onto metal oxides, applied to experimental data and to natural sediments of Lake Veluwe, The Netherlands[J]. *Hydrobiologia*, 1993, **253**: 31-45.
- [19] Pettersson K. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken[J]. *Sci Total Environ*, 2001, **266**: 79-86.
- [20] Nürnberg G K. Prediction of phosphorus release rates from total and reductant-soluble phosphorus in anoxic lake sediment[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1988, **45**: 453-462.
- [21] Perkins R G, Underwood G J C. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate[J]. *Water Res*, 2001, **35**(6): 1399-1406.
- [22] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment[J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [23] Ting D S, Appan A. General characteristics and fractions of phosphorus in aquatic sediments of two tropical reservoirs[J]. *Water Sci Technol*, 1996, **34**(7/8): 53-59.
- [24] Kastelan M M, Petrovic M. The role of fulvic acids in phosphorus sorption and release from mineral particles [J]. *Water Science Technology*, 1996, **34**(7/8): 259-265.
- [25] Pant H K, Reddy K R. Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions[J]. *J Environ Qual*, 2001, **30**: 1474-1480.