

太湖竺山湾藻华黑水团区沉积物中 Fe、S、P 的含量及其形态变化

刘国锋^{1,2}, 钟继承¹, 何俊¹, 张雷^{1,2}, 范成新^{1*}

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 对因藻华大量聚集死亡而造成水体呈强还原环境 ($DO = 0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $E_h = -89.3 \text{ mV}$) 的黑水团区中 Fe-S-P 的生物地球化学变化特征进行研究. 结果表明, 藻细胞残体的沉降使得黑水区沉积物表层有机质含量显著增加; 因藻细胞残体的贡献, 沉积物表层中 Org-P 含量急剧增加 (比非黑水区多 $72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 受较低 E_h 的影响, 沉积物中与 Fe 结合的磷出现解析, 使得黑水区沉积物中活性铁和 PO_4^{3-} -P 含量增加, 黑水区中沉积物间隙水 PO_4^{3-} -P 要远高于非黑水团区, 表明其有向上覆水释放的趋势; 造成沉积物中 Fe-P 含量比非黑水区中的要低. 在强还原条件下沉积物中铁的氧化物呈现出由结晶态向无定形态转化的趋势 (Dithio-Fe 比非黑水区高达 $30 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), 从而使得可供生物利用的活性铁含量增加, 这为藻华再次发生提供了有利条件. 黑水区表层沉积物中酸可挥发性硫化物 (AVS) 在初始阶段大量增加, 但后期由于形成了 H_2S 气体逸散到水体中其含量反而减少; 表层沉积物硫化物含量也呈增加现象 (比非黑水区表层沉积物中要高 $50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

关键词: 藻华黑水团; Fe-S-P 循环; 结晶态; 无定形态; 沉积物; 磷形态

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2520-07

Effects of Black Spots of Dead-Cyanobacterial Mats on Fe-S-P Cycling in Sediments of Zhushan Bay, Lake Taihu

LIU Guo-feng^{1,2}, ZHONG Ji-cheng¹, HE Jun¹, ZHANG Lei^{1,2}, FAN Cheng-xin¹

(1. State Key Laboratory of Lake & Environment, Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The purpose of the paper was to study the biogeochemical response of Fe-S-P in sediments in an extremely conditions ($DO = 0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $E_h = -89.3 \text{ mV}$), which was caused by the dead-cyanobacterial mats. The results showed that organic matter concentration in surficial sediment was higher, and also the Org-P concentration in surface sediments increased $72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ than those of natural sediments for the dead-cyanobacterial cells sedimentation on the sediment. The phosphorus bound Fe was dissolved in lower E_h and anoxia in water and it increased the content of activated Fe and PO_4^{3-} -P in sediments, also the concentration of Fe-P in sediment was lower than that of natural sediments. The concentration of PO_4^{3-} -P in interstitial water in sediments was higher than that of natural sediments, it would release to the overlying water and could be helpful to the next algae blooms outbreak. Also the activated Fe^{2+} concentration increased in the sediment in reducing environment (the Dithio-Fe increased $30 \text{ } \mu\text{mol}$ than that the natural sediments); moreover, the increased Fe^{2+} caused the crystalline iron oxides to transform to the amorphous iron oxides. The anaerobic conditions of the water caused the AVS concentration increased and formed massive sulfides, including the production of H_2S , which would escape to the atmosphere, but it would be harmful to water column ecological health; the sulfides also increased in surficial sediment for the more production of AVS (the sulfides in dead-cyanobacterial mats district was $50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ higher than natural water column).

Key words: black spots of dead-cyanobacterial mats; Fe-S-P cycling; crystalline; amorphous; sediment; phosphorus fractionation

一般认为, 水体富营养化的最严重后果之一就是藻华的暴发, 然而近年来频繁发生的“黑水团”使得富营养化对水体污染的影响产生了质的变化. 2007 年 5 月底, 因太湖藻华聚集造成了无锡贡湖水厂取水口水质恶化, 进而发生“黑水团”而造成的水停产事件, 致使市民多日无饮用水供应, 引起了国内外的关注^[1]. 黑水团的发生最明显的感官现象就是水体发黑, 伴有刺激性异味的气泡产生; 物化指标中溶解氧趋于 0, 硫化物含量较高. 2008 年 5 月底以来, 太湖又一次发生黑水团现象, 其区域主要分布在

太湖竺山湖和西部的部分沿岸水域, 面积远大于 2007 年 5 月, 对当地的生产和生活产生了极大的影响. 目前在湖泊水环境研究中, 众多的研究者较多关注的是藻华形成的原因、治理措施^[2,3]及产生的异味物质和藻毒素等^[4,5], 而关于湖体发生黑水团的研究

收稿日期: 2008-10-01; 修订日期: 2009-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40730528); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2008CB418105); 江苏省科技厅太湖水污染治理科技专项 (BS2007161)

作者简介: 刘国锋 (1979 ~), 男, 博士, 主要研究方向为湖泊水环境污染治理, E-mail: gfliu@niglas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: cxfan@niglas.ac.cn

还较少,其发生机制还不清楚.由于黑水团形成后所形成的极度厌氧环境,对湖水及沉积物中铁硫等敏感性元素影响很大,其中还原性硫与黑水团的最主要致黑物(金属硫化物)的形成密切相关,铁的氧化与还原则会控制沉积物中磷的释放^[6,7],因此,研究黑水团发生状态下,沉积物中铁硫变化对于解释黑水团的环境效应将会有很大帮助.Timmons 等^[8]通过在厌氧条件下(如藻细胞死亡后)沉积物中磷的季节变化特征的研究,发现其会造成沉积物间隙水中的磷向上覆水体释放,从而为藻华的再次发生提供了磷源.本研究针对 2008 年 6 月发生于太湖竺山湾的黑水团区,通过现场水质监测、沉积物采样和室内的分析,以期揭示出铁硫磷在该极端条件下的循环变化特性,为更好地认识藻华黑水团对水体生态系统的影响提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 采样地点及样品采集与处理

竺山湾位于梅梁湾的西面、太湖的西北角.太湖多次发生的藻华大多聚集于梅梁湾和竺山湾^[9],藻华细胞死亡后极易发生黑水团现象.2008 年 5 月底在太湖竺山湾聚集了大量的蓝藻,伴随着高温及水体溶氧的消耗,藻华细胞开始大量死亡,并迅速形成了臭味极大的藻华黑水团区.2008 年 6 月 3 日在太湖竺山湾选取黑水团区(1 号点)和非黑水团区(2 号点)作为研究区域(见图 1).水样利用多参数水质监测仪(YSI 6600EDS 型)进行现场监测.沉积物利用重力采样器(长:50 cm,内径:11 cm)分别在黑水区(1 号点)和非黑水区(2 号点)各采 3 根泥样深度为 20 cm 的柱状样,带有 30 cm 左右的上覆水,采样过程中保持沉积物界面不被扰动.采集的柱状样两端用橡胶塞子密封,并用冰块保存,于 6 h 内带回实验室.沉积物按 0~0.5、0.5~1、1~2、2~3、3~4、4~5、5~7 和 7~9 cm 分层.为防止受空气氧化影响,分层工作在 2 min 内完成,然后将同一测点 3 次重复的相同分层泥样在高纯 N₂ 保护下混合均匀,即装入充氮气小瓶中,于 4℃ 的冰箱中保存待分析.

1.2 沉积物分析方法

1.2.1 沉积物铁形态的分析

沉积物中铁形态分析采用 Kostka 等^[10]及 Thamdrup 等^[11]的方法,利用不同提取剂来分离沉积物中不同形态的铁,具体步骤为如下.

(1) 盐酸提取态铁(以 HCl-Fe 表示,主要为无定形态 Fe 氧化物和活性铁) 在高纯 N₂ 保护下称取

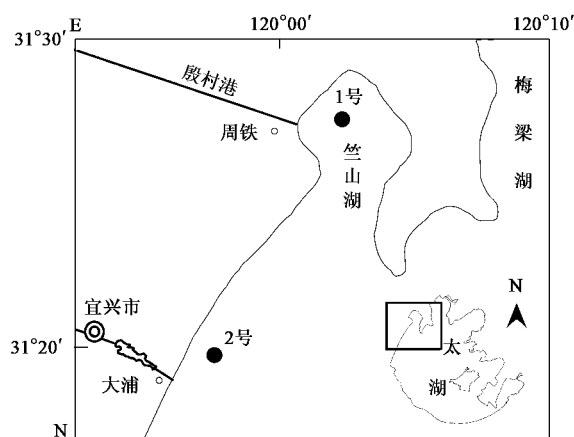


图 1 采样点位示意

Fig. 1 Sampling sites

2.0 g 左右新鲜沉积物于血清瓶中,然后加入 10 mL 0.5 mol·L⁻¹ HCl,密闭后在振荡箱中振荡 1 h 后静置、取上清液比色测定.

(2) 草酸提取态铁(以 Oxal-Fe 表示,主要为无定形及结晶态 Fe(III)氧化物) 称取 0.2 mol 的草酸铵和草酸溶解于 1L 的超纯水中,然后通 N₂ 10 min 以去除溶液中溶氧.然后在 N₂ 保护下称取 2.0 g 左右的新鲜沉积物于血清瓶中,于 125 r/min 的频率振荡 48 h 后取出比色测定.

(3) 低亚硫酸钠提取态铁(以 Dithio-Fe 表示,为铁的氧化物,但除了 Fe₃O₄, FeS, FeCO₃) 于每个血清瓶中称取 0.5 g 低亚硫酸钠,称取新鲜沉积物 2.0 g 左右,加入 10 mL 的 0.34 mol·L⁻¹ 的醋酸钠和 0.2 mol·L⁻¹ 的柠檬酸钠溶液,密闭后于 60℃ 和 125 r/min 下振荡 4 h,等冷却到室温后取出比色测定.

用 0.5 mol·L⁻¹ HCl 和草酸提取的 Fe³⁺,这里定义为它们提取的 TFe²⁺ 和 Fe²⁺ 的差值, TFe²⁺ 是利用加入 10% 盐酸羟胺把 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺ 后用邻菲罗琳比色法^[12]进行测定.

1.2.2 沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)及黄铁矿的测定

沉积物中 AVS 及黄铁矿采用冷扩散法测定^[13~15].利用浓盐酸提取酸可挥发性硫(AVS);用 CrCl₃ 溶液提取沉积物中黄铁矿中硫;用 3% 锌的碱溶液吸收所提取的硫化物,然后把吸收液经超声波振荡后取适量的溶液,用亚甲基蓝比色法测定所提取硫含量^[12].

1.2.3 沉积物磷形态分析

沉积物磷形态分析采用改进的 Hietjes 的分级提取法^[16,17].沉积物经振荡培养箱振荡后,用钼蓝/

抗坏血酸比色法在紫外分光光度计(Shimadzu UV-2450)上测定.这种分级提取方法把沉积物中磷分为弱吸附态磷或易反应性磷(SRP 或 L-P)、弱溶性磷(Fe-P)、金属氧化物结合态磷(Al-P)、钙结合态磷(HCl-P)及闭蓄态磷^[18,19].沉积物 TP 用灼烧法测定^[20].沉积物间隙水用注射式流动分光光度分析仪(Skalar-SA 3000/5000, Netherlands)测定 PO_4^{3-} -P.沉积物的有机质含量采用 550℃ 下灼烧 3.5 h 的烧失量(LOI)分析结果来表示^[21].

表 1 采样点处水体基本参数
Table 1 Basic parameters of water body in sampling sites

采样点	水深/m	溶氧/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Eh/mV	叶绿素/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	浊度	盐度	温度/℃
1 号	0.5	0.18	- 89.3	30.5	7.90	36.2	0.39	24.13
	1.1	0.14	- 107.1	40.8	7.81	44.0	0.39	24.13
	2.0	0.11	- 110.0	37.9	7.82	120.7	0.39	24.13
2 号	0.5	10.80	182.0	16.9	7.79	18.0	0.39	24.15
	1.0	8.56	180.0	22.0	7.65	18.0	0.39	24.15
	1.8	5.28	153.0	21.6	7.56	19.0	0.39	24.15

的氧化还原电位都处于强还原区间,表层和底层水体的 Eh 值已低至 - 89.3 和 - 110.0 mV,而正常水体中的 Eh 值分别为 180.0 和 153.0 mV 左右.

2.2 沉积物有机质含量及间隙水中 PO_4^{3-} -P 含量变化

沉积物有机质含量变化如图 2 所示.相对于非黑水区,黑水区表层沉积物中的 LOI 含量非常高,在 0~0.5 cm 沉积物中其含量高达总沉积物重的 7.5%;非黑水区表层沉积物的 LOI 含量仅占 4.1%.这表明在黑水区中由于藻华细胞有机体降解后沉降到了表层沉积物上,从而造成了沉积物有机质含量特别高.从 0.5 cm 往下,LOI 的含量变化区别不大,变化趋势呈现类似的特点.虽然底层沉积物中 LOI 稍有变化,但总体含量基本不超过总沉积物含量的 5%.

间隙水中 PO_4^{3-} -P 也有类似的变化趋势(图 2),也表现为黑水区中 0~0.5 cm 表层沉积物中的 PO_4^{3-} -P 要远高于非黑水区中的 PO_4^{3-} -P 浓度(1 号点 0~0.5 cm 处 PO_4^{3-} -P 含量要比 2 号点高 12.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),这表明在藻华黑水区造成的极端环境条件使得沉积物间隙水中较高的 PO_4^{3-} -P 有向水体释放的趋势,从而有引起藻华再次发生的风险,与 Rozan 等^[6]的研究结果相同.

2.3 沉积物中铁形态变化

2.3.1 Dithio 提取态的铁氧化物

2 结果与讨论

2.1 采样点水样基本性质

黑水区水体的基本性质见表 1.同非黑水区相比,黑水区水体中溶氧都很低,即使在表层 0.5 m 处溶氧也仅有 0.18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,基本上处于厌氧状态;而在中层和底层水体中其溶氧也仅为 0.14、0.11 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明黑水区水柱整个水体都处于极度厌氧状态.从 Eh 值也可以看出,在不同水深状况下,水体

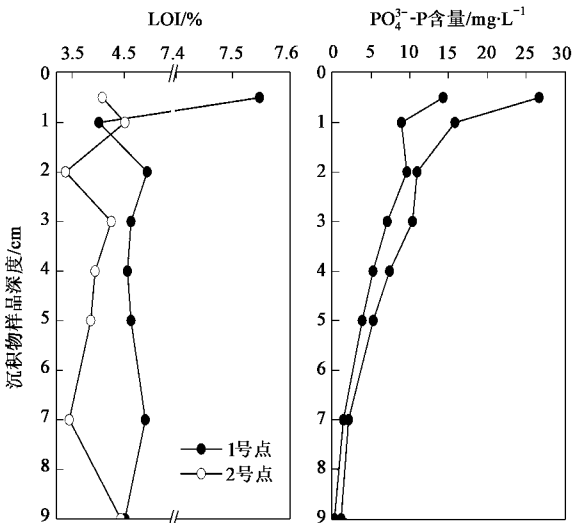


图 2 沉积物有机质及间隙水 PO_4^{3-} -P 含量变化
Fig.2 Concentration change of LOI and PO_4^{3-} -P in sediment

低亚硫酸钠提取的铁主要是铁的氧化物. Dithio-Fe 在 2 种条件下有明显的变化(图 3 所示),在黑水区中 0~0.5 cm 的表层沉积物中 Dithio-Fe 要比非黑水区中高约 30 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,在 0.5~2.0 cm 以内的沉积物中仍然表现出这种趋势,但这种差异性逐渐降低.由于黑水区中水体溶氧、Eh 值等条件都较正常状态下发生了较大的变化,而沉积物中的铁对溶氧和 Eh 都比较敏感,这些外部条件的改变必会影响到不同形态铁的变化.由于沉积物在还原状态

下,易引起氧化铁活化,形成无定形态铁的氧化物,且 Eh 下降后有利于结晶态铁氧化物向无定形态转化^[22].采样时水体中 Eh 值急剧下降,水体包括沉积物处于强还原状态(表 1),在厌氧条件下,铁的氧化物呈现出易于向活性铁转化的趋势;同时,藻细胞残体沉降在沉积物表面,增加的有机质又促进了氧化铁的活化^[23],使得低亚硫酸钠提取的铁氧化物含量表层要高于非黑水区中的沉积物.

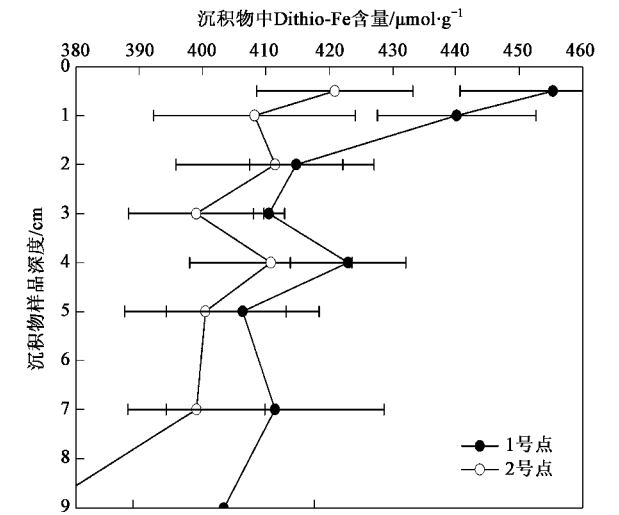


图 3 沉积物 Dithio-Fe 含量变化

Fig.3 Fe concentration change of Dithio-extractant

2.3.2 HCl 和 Oxalate 提取态的铁氧化物

盐酸提取的主要是无定形态和弱结晶态铁的氧化物,包括与酸挥发性硫化物相结合的 FeS₂.盐酸提取物中 Fe²⁺ 占了很高比例(图 4),黑水区中盐酸提取 Fe²⁺/Fe³⁺ 比在非黑水区中盐酸提取 Fe²⁺/Fe³⁺ 要

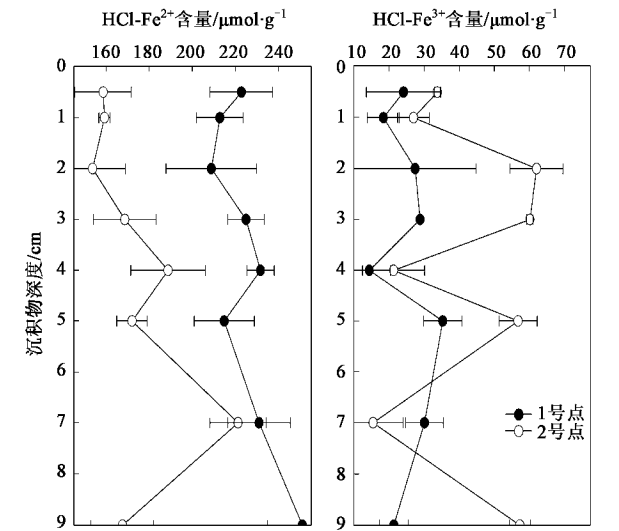


图 4 HCl 提取的沉积物中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的含量变化

Fig.4 Concentration changes of HCl-extractant of Fe²⁺ and Fe³⁺

高 2~3 倍,而且 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 在整个沉积物中表现一致.在黑水区 1~3 cm 层沉积物中,HCl-Fe²⁺ 含量突然变高,这种情况是由于沉积物表层有机质含量增高,而且外界环境条件(厌氧、低 Eh 值)有利于结晶态铁向无定形态铁的氧化物转化,从而使得盐酸提取的二价铁含量增高.但是在极端厌氧的条件下由于沉积物呈强还原环境,因此 Fe³⁺ 会由于有机质的矿化、硫化物的还原等因素引起其向 Fe²⁺ 转化,因此相对于非黑水区而言,黑水区中 Fe³⁺ 含量要低(图 4).

草酸提取的主要是 Fe(Ⅱ)的无定形氧化物和硫化物(如 Fe₃O₄、FeS₂、FeCO₃ 及 Fe²⁺)和弱结晶态 Fe(Ⅲ)氧化物.在黑水区和非黑水区的表层沉积物中用草酸提取的 Fe²⁺ 的含量差异并不明显,而 Fe³⁺ 在黑水区普遍高于非黑水区(图 5).这种差异仅发生于 0~4 cm 层,其中在 0~0.5 cm 的表层,黑水区中 Fe³⁺ 含量(1.18 mmol·g⁻¹),几乎为非黑水区的 3 倍.由于黑水区和非黑水区同在一个湖区,底质的差异不大,可以认为是黑水团造成的铁氧化物价态的变化,其深度大致可达 4 cm.由于 Fe²⁺ 的存在可以诱导 Fe³⁺ 的氧化物溶解,因此黑水区表层沉积物中较多的 Fe²⁺ 诱发弱结晶态铁的氧化物转化为无定形态,从而变成成为草酸可提取的 Fe³⁺ 的氧化物^[24].由于还原层中无定形态铁氧化物要高于表层沉积物,在正常情况下表层沉积物中草酸提取的 Fe³⁺ 含量不会有太大变化,但在水体极度厌氧形成一个强还原的黑水区的特殊情况下,使得结晶态的铁氧化物向无定形态转化量增加^[11],因此表现出草酸提取的 Fe³⁺ 含量大量增加(图 6).这与 Sah 等^[25]认为水

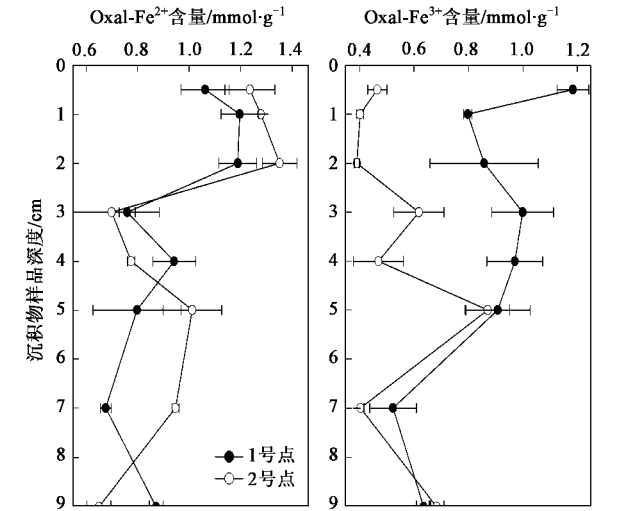


图 5 草酸提取的沉积物中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的含量变化

Fig.5 Concentration changes of Oxal-extractant of Fe²⁺ and Fe³⁺

体 Eh 下降后会使得深层沉积物中被还原的铁借助“泵吸作用”而迁移到表层的提法相符合。

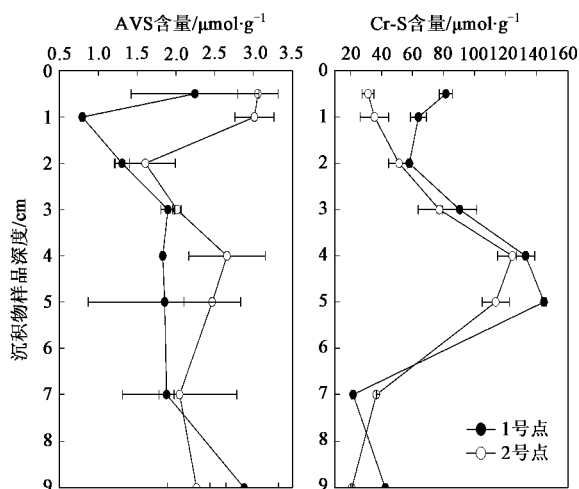
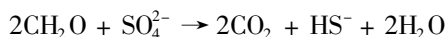


图 6 沉积物中 AVS 和硫化物含量变化

Fig. 6 Concentration changes of AVS and sulfides in sediments

2.4 沉积物中酸挥发性硫化物的变化

酸挥发性硫化物(acid volatile sulfides, AVS)是包括非晶质 FeS、马基诺矿、硫复铁矿(Fe_3S_4)与沉积物间隙水中的 S^{2-} [26,27]。AVS 是沉积物中易受到外界 Eh 的影响,特别是在厌氧环境中容易形成 H_2S 气体释放出来 [28]。在黑水区形成的厌氧环境中,由于藻华残体沉降后形成了大量的有机质(以 CH_2O 表示),沉积物中的 SO_4^{2-} 会出现如下反应 [29,30]:



大量 SO_4^{2-} 还原产生大量 HS^- ,从而使得表层沉积物及水体中 S^{2-} 含量增加 [31]。因此大量藻体聚集沉降分解后形成的厌氧环境为 AVS 形成 H_2S 提供了一个良好条件。形成黑水区沉积物中 AVS 含量明显低于非黑水区沉积物中的 AVS(图 6),这种情况可能是厌氧环境下形成了 H_2S 气体溶解到水体中而逸散,这也可以从现场采样过程中闻到有极强烈的臭鸡蛋气味得以确证,但 H_2S 气体会对水体生物造成毒害作用而对水体造成不良影响;在本实验中由于实验条件的限制,也有可能是在样品处理过程中 S^{2-} 被氧化而使得测量结果偏低。同时大量活化的 Fe^{2+} 的存在(图 4)与 S^{2-} 形成了黄铁矿而减少了黑水区表层沉积物中 AVS 的含量(见图 6),特别是在表层 0~1 cm 表现的较为明显,而从 1 cm 开始往下,沉积物中 AVS 的含量逐渐增高,且和非黑水区中的变化呈现一致的趋势。在 2 cm 以下的黑水区和非黑水区的沉积物泥样中 AVS 含量呈现一致的变

化趋势。

2.5 黄铁矿含量变化

沉积物中黄铁矿的变化情况如图 6 所示,2 种不同情况下表层沉积物中黄铁矿的变化趋势有明显差异。在黑水区(1 号)中 0~0.5 cm 的沉积物中黄铁矿的含量比非黑水区(2 号)的沉积物中要高 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 2 cm 以下的沉积物中这种差异性呈逐渐减小的趋势。由于黄铁矿是其它形态的还原性无机硫与活性铁反应的最终产物,且易受硫细菌的活性、氧化还原电位等的影响,因此对外界环境的变化表现得极为敏感 [32]。由前文分析可知,在形成厌氧、低 Eh 的极端条件下,沉积物中活性铁及硫离子的含量逐渐增加,形成大量的黄铁矿,因此表层沉积物中的黄铁矿含量表现为黑水区要大于非黑水区。

2.6 沉积物磷形态的变化

沉积物中磷形态的变化情况如图 7 所示,黑水区沉积物表层 0~0.5 cm 处的 SRP 和 Fe-P 含量比非黑水区中要低(分别比非黑水区中同层沉积物低 4.4 和 $56.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),SRP 含量较低可能是由于藻华残体刚刚死亡沉降到沉积物表面,且水体环境条件不利于与磷有关的微生物的活动及酶活性的发挥,使得其他形态磷不宜于向活性磷转化;Fe-P 含量较低可能是由于厌氧和还原的沉积物环境条件($\text{DO} = 0.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Eh} = -110.0 \text{ mV}$)使得 Fe-P 不易相结合,并由于 Fe 对外界环境条件比较敏感,在这种情况下更易于失去与磷结合的能力,转化为自由态的无定形态的铁,这也解释了盐酸提取态 Fe^{2+} 含量和 PO_4^{3-} -P 浓度较高的原因(图 3 和图 5)。

由表层沉积物中 Al-P 含量变化得到说明,黑水区中表层 0~0.5 和 0.5~1 cm 深度处 Al-P 含量要比非黑水区中分别高 $144 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这表明黑水区表层沉积物中的 Fe-P 在外界条件的改变而解析后,与铁结合的部分磷转而与 Al 结合,由于 Al 在沉积物表现稳定,且不受沉积物氧化还原电位(Eh)变化的影响 [33,34],因而大部分 Fe-P 受到 Eh 的变化而解析的 PO_4^{3-} -P 部分转而与 Al 相结合,从而表现出沉积物中 Al-P 含量反而比非黑水区中要高的现象。本研究结果同 Rozan 等 [6] 通过对沉积物中 Fe-S-P 进行 1 a 的研究相同,即厌氧条件下会使得可溶性 Fe 增加,同时会引起沉积物中的 PO_4^{3-} -P 向上覆水中释放,为藻华的再次发生提供了磷源。Mcmanus 等 [35] 研究认为沉积物中磷向上覆水释放更多的是与 Fe-P 有关,与有机质的降解关系不大;而 Anschutz 等 [36] 通过研究表明, PO_4^{3-} -P 主要是与无定形态 Fe 结合,

而不是与结晶态 Fe 结合.这与本文研究结果相同,在黑水区中由于强还原环境使得 PO_4^{3-} -Fe 出现解析, PO_4^{3-} 向上覆水释放;且这种强还原环境使得沉积物中结晶态 Fe 向无定形态 Fe 转化,与 PO_4^{3-} 结合的 Fe 也在解析后形成了大量的无定形态 Fe.

从图 7 中发现,黑水区 0~0.5 cm 的表层沉积物中的 Org-P 含量要比非黑水区表层沉积物中多 72

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而在 0.5 cm 以下的沉积物中黑水区和非黑水区 2 个采样点的沉积物 Org-P 基本相似,变化趋势呈现一致.这种情况是因为大量藻华细胞残体沉降到表层沉积物的表面上,此时水体中由于溶氧耗尽,Eh 呈强还原状态,因而这些藻细胞残体不能很快地矿化分解,最终黑水区的表层沉积物表现出远高于非黑水区的表层沉积物的有机磷含量.

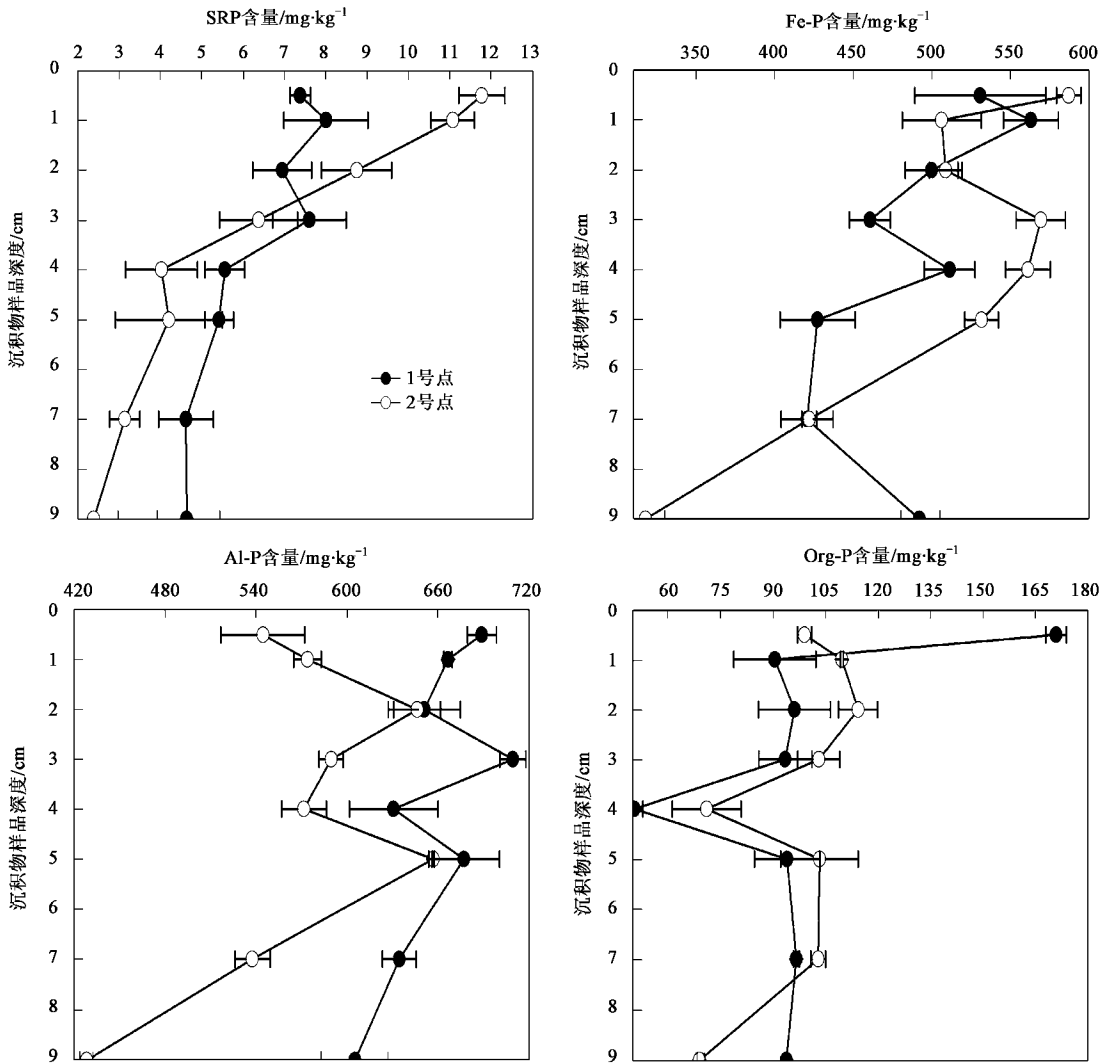


图 7 沉积物不同深度处磷形态变化
Fig. 7 Fractionation changes of phosphorus in different depth sediment

3 结论

黑水区的水体中由于水体溶氧含量极低、Eh 值呈强还原状态所形成的极端条件,使得对这些条件极为敏感的铁氧化物都表现为在厌氧条件下由结晶态向无定形态的转化速率加快; AVS 则由于形成 H_2S 气体从水体中逸散,减少了 AVS 的存量,但会引

发黄铁矿有向其转化的趋势.作为富营养化水体重要的限制因子的磷,也表现出表层沉积物中活性磷含量较低,且大部分 Fe-P 也出现了解析现象,反而表现为 Al-P 含量要高于 Fe-P 的情况.由于藻华残体沉降作用,使得表层沉积物 Org-P 含量远远高于非黑水区的表层沉积物的有机磷含量.黑水区中表层沉积物间隙水中 PO_4^{3-} -P 浓度要远高于底层及非黑水区

沉积物 PO_4^{3-} -P的浓度,磷的这种解析变化会使得其水体活性磷高于其他水体,为藻华的再次发生提供了磷源.

致谢:感谢无锡市水文局及时提供现场监测资料,并为现场采样调查工作提供帮助.

参考文献:

- [1] Guo L. Ecology: Doing Battle With the Green Monster of Taihu Lake [J]. Science, 2007, **317**: 1166.
- [2] 朱广伟. 太湖富营养化现状及原因分析[J]. 湖泊科学, 2008, **20**(1): 21-26.
- [3] 孔繁翔, 胡维平, 谷孝鸿, 等. 太湖梅梁湾 2007 年蓝藻水华形成及取水口污水团成因分析与应急措施建议[J]. 湖泊科学, 2007, **19**(4): 357-358.
- [4] Yang M, Yu J, Li Z, *et al.* Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes[J]. Science, 2008, **319**: 158.
- [5] Song L R, Chen W, Peng L, *et al.* Distribution and bioaccumulation of microcystins in water columns: A systematic investigation into the environmental fate and the risks associated with microcystins in Meiliang Bay, Lake Taihu[J]. Water Research, 2007, **41**: 2853-2864.
- [6] 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]. Limnol Oceanogr, 2002, **47**(5): 1346-1354.
- [7] Cerco C F, Setzinger S P. Measured and modeled effects of benthic algae on eutrophication in Indian River-Rehoboth Bay, Delaware[J]. Estuaries, 1997, **20**: 231-248.
- [8] Timmons M, Price K S. The macroalgae and associated fauna of Rehoboth and Indian River Bays in Delaware[J]. Bot Mar, 1996, **39**: 231-238.
- [9] 中国科学院南京地理与湖泊研究所. 2008 年太湖蓝藻水华情势与防控对策建议[R]. 2008.
- [10] Kostka J E, Luther G W. Partitioning and speciation of solid phase iron in salt marsh sediments[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, **58**: 1701-1710.
- [11] Thamdrup B, Fossing H, Jorgensen B B. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, **58**(23): 5115-5129.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 365-370.
- [13] Ulrich G A, Krumholz L R, Suffita J M. A rapid and simple method for estimating sulfate reduction activity and quantifying inorganic sulfides[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, **63**(4): 1627-1630.
- [14] Cline J E. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters[J]. Limnology and Oceanography, 1969, **14**: 454-458.
- [15] Hsieh Y P, Shieh Y N. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies[J]. Chemical Geology, 1997, **137**(3): 255-261.
- [16] Hietjes A H M, Lijklema L. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments[J]. J Environ Qual, 1980, **9**: 405-407.
- [17] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments[J]. Water Research, 1998, **32**(10): 2969-2976.
- [18] Riley J P, Murphy J. A modified single solution method for phosphate in natural waters[J]. Anal Chim Acta, 1962, **12**: 162-176.
- [19] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments-Lakes Volvi and Koronia, N. Greece[J]. Chemosphere, 2002, **46**: 1147-1155.
- [20] Ruban V, Lopez-Sanchez J F, Pardo P, *et al.* Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment [J]. J Environ Monit, 1999, **1**: 51-56.
- [21] Luczak C, Janquin M, Kupka A. Simple standard procedure for the routine determination of organic matter in marine sediment [J]. Hydrobiologia, 1997, **345**: 87-94.
- [22] 苏玲, 章永松, 林咸永. 干湿交替过程中水稻土铁形态和磷吸附解吸的变化[J]. 植物营养与肥科学报, 2001, **7**(4): 410-415.
- [23] 马毅杰, 陈家坊. 我国红壤中氧化铁形态及其特性和功能[J]. 土壤, 1998, **1**: 1-6.
- [24] 潘赞, 胡雪峰, 叶荣, 等. 温度对酸性草酸-草酸铵溶液浸提土壤无定形铁的影响[J]. 土壤通报, 2006, **37**(6): 1188-1190.
- [25] Sah R N, Mikkelsen D S, Hafez A A. Phosphorus behavior in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption [J]. Soil Sci Soc Am J, 1989, **53**: 1723-1729.
- [26] 尹洪斌. 太湖沉积物形态硫赋存及其与重金属和营养盐关系研究[D]. 南京: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 2008. 32-47.
- [27] Rickard D, Morse J W. Acid volatile sulfide (AVS) [J]. Marine Chemistry, 2005, **97**: 141-197.
- [28] Henry G, Spratt J, Morgan M D, *et al.* Sulfate reduction in peat from a New Jersey Pinelands cedar swamp [J]. Appl Environ Microbiol, 1987, **53**(7): 1406-1411.
- [29] Burton E D, Richard T B, Sullivan L A. Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments [J]. Chemosphere, 2006, **64**: 1421-1428.
- [30] Simpson S L, Apte S C, Bately G E. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of Cadmium, Lead, and Zinc sulfide phase in anoxic estuarine sediments[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**: 4533-4537.
- [31] Rusch A, Töpken H, Böttcher M E, *et al.* Recovery from black spots: results of a loading experiment in the Wadden Sea [J]. J Sea Res, 1998, **40**: 205-219.
- [32] Edward D B, Richard T B, Leigh A. Sullivan. Reduced Inorganic Sulfur Speciation in Drain Sediments from Acid Sulfate Soil Landscapes[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(3): 888-893.
- [33] Steinman A D, Rediske R, Reddy K R. The reduction of internal phosphorus loading using alum in Spring Lake, Michigan[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, **33**: 2040-2048.
- [34] Hansen J, Reitzel K, Jensen H S, *et al.* Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake[J]. Hydrobiologia, 2003, **492**: 139-149.
- [35] Mcmanus J, Berelson W M, Coale K H, *et al.* Phosphorus regeneration in continental margin sediments [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, **61**: 2891-2902.
- [36] Anschutz P, Zhong S, Sundby B. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments[J]. Limnol Oceanogr, 1998, **43**: 53-64.