

玄庙观水库表层沉积物磷形态及 正磷酸盐释放风险特征研究¹

包宇飞¹、王雨春¹，洪 钧²，李中华²，胡明明¹、王启文¹

(1. 中国水利水电科学研究院，北京 100038；

2. 宜昌市水利水电局，湖北 宜昌 443000)

【摘 要】：在高磷矿区域深大水库缺乏相关研究与报道的背景下，为给深大水源水库的管理提供科学依据，对宜昌市黄柏河流域玄庙观水库的沉积物及其上覆水的理化特征进行了研究。结果表明：（1）玄庙观水库表层沉积物总磷（TP）含量变化范围为 5356.0~9631.5mg/kg，各磷形态含量表现为：钙磷（Ca-P）>有机磷（OP）>铁铝磷（Fe/Al-P），其中，Ca-P 为 TP 的主要成分，占 TP 的 86.4%~93.0%；（2）受外源磷矿输入的影响，TP 和总碳（TC）表现出相同的整体变化趋势，即从库首到库尾逐渐增大，而有机质（TOC、TN、OP）的来源类似于深大湖泊，主要源自内生生物的沉积作用，各采样点无显著性差异；（3）沉积物-水界面存在明显的正磷酸盐（ $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ）浓度梯度，释放通量为 $0.41 \pm 0.09 \sim 0.86 \pm 0.14 \text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，数据统计分析表明内源磷释放通量与 TP、Ca-P 浓度具有显著正相关性，且为该区域的第一主成分因素。

【关键词】：磷形态； $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放通量；表层沉积物；玄庙观水库；磷矿区域

【中图分类号】：X52 **【文献标识码】**：A **【文章编号】**：1004-8227（2018）04-0840-09

【DOI】：10.11870/cjlyzyyhj201804015

水体富营养化是目前水环境管理的一个主要问题，而磷元素是水体富营养化的限制因子之一^[1, 2]。根据世界经济合作与发展组织（OECD）的报道研究，80%的水体富营养化受磷元素的控制，10%的水体富营养化与氮和磷元素相关，剩余 10%的水体是氮与其它因素起控制作用^[3]。不同环境下，沉积物扮演着“源”和“汇”的双重角色，当外源磷负荷增大时，沉积物能够吸附并储存磷元素；当外源磷负荷减少时，沉积物通过内源磷释放而长久地影响水体的初级生产力，水体沉积物记录了其流域内的环境变化^[4, 5]。因此，系统地测定和分析沉积物的磷形态及其释放风险特征，是了解磷的物质化学循环与控制水体富营养化问题的必要条件之一^[3, 6]。

黄柏河，位于宜昌市西部，是长江的一级支流，为宜昌市的供水水源地。黄柏河流域已探明储存 11.37 亿吨磷矿石，同时

¹【收稿日期】：2017-06-06；【修回日期】：2017-07-03

【基金项目】：国家水体污染控制与治理重大专项（2012ZX07104-001）；国家自然科学基金（51309252，51679258）；宜昌市黄柏河流域水库生态疏浚可行性研究（YCZC-ZF20160006-1（3））

【作者简介】：包宇飞（1990~），男，博士研究生，主要从事水环境与生态研究。E-mail: baoyufei007@163.com

【通讯作者】：E-mail: wangyc@iwhr.com

发现了目前亚洲最大的单体磷矿。自 2003 年以来, 该地区磷矿开采规模持续增长 (从 2004 年的 $4.74 \times 10^9 \text{kg}$, 到 2008 年的 $8.76 \times 10^9 \text{kg}$, 再到 2014 年的 $14.10 \times 10^9 \text{kg}$)^[7], 磷矿的开采加重了该流域水体的营养化水平。2013 年 5 月, 玄庙观水库发生大面积水华事件, 引起了当地部门的重视^[8]。根据王康等^[7]人调查研究, 周边磷矿开采区域的磷污染外源负荷已成为影响玄庙观水环境的重要因素, 且沉积物中总磷的浓度随着磷矿开采规模的增大而升高^[7], 然而研究者们对玄庙观水库沉积物中的磷形态分布及其内源磷释放风险特征尚未了解。此外, 国内外对于磷赋存形态的研究大多集中在海洋^[9]、河流^[10, 11]、湖泊和浅型水库^[12, 13], 而对高磷矿背景下的深大水库 (平均水深 $>20\text{m}$) 尚未有相关报导^[5]。考虑到黄柏河作为城市水源地, 其水体富营养化的风险控制十分重要, 因此开展玄庙观水库沉积物磷形态及其释放风险特征的研究, 具有重要的理论和现实意义。

本研究采用欧盟磷形态标准测试方法 (SMT) 法^[14]分析了宜昌市玄庙观水库表层沉积物中磷及其赋存形态, 结合上覆水和沉积物的理化性质, 探讨了沉积物磷赋存形态的内在关系及影响磷释放的主要因素, 旨在为正确评价该水库的营养状况及改善水库水质提供科学依据。

1、材料与方法

1.1 研究区域与采样

玄庙观水库 ($31^{\circ} 18' \text{N} 111^{\circ} 21' \text{E}$) 位于宜昌市远安县荷花镇, 位于黄柏河东支上游, 为黄柏河东支梯级规划中第二级水电工程, 正常库容为 3893万 m^3 , 流域面积为 380km^2 , 多年平均径流量 1.76亿 m^3 , 多年平均流量 $5.57 \text{m}^3/\text{s}$, 大坝距河口 110km 。根据宜昌市水利局报告, 黄柏河东支流域约有 54 家磷矿企业, 其中绝大部分分布在黄柏河中上游区域, 影响了玄庙观水库约 72.6% 的流域面积^[7]。本次采样中, 依据水库的基本形态和流域特征, 选取了 6 个采样点位 (图 1 和表 1), 采用便携式 GPS 和自主研制的沉积物采样器专利^[3, 15], 于 2016 年 6 月 28 日每个点位周边 1m^2 内采集表层沉积物样品 (约 $0 \sim 6 \text{cm}$ 深), 以 2cm 为一层切割后装入聚乙烯离心管, 密封避免氧化。沉积物上覆水 (离底部 4cm 左右) 引流入洗干净的 PVC 瓶保存。所有样品在 8h 内运回实验室, 并在 24h 内进行处理和检测。

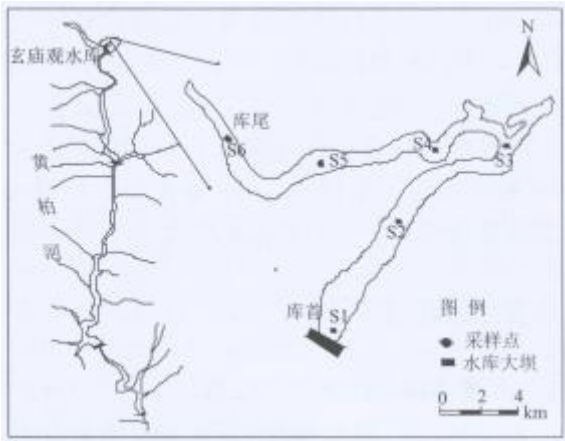


图 1 玄庙观水库沉积物采样点分布图

表 1 采样点坐标和水深

采样点	坐标		水深 (m)	采样点	坐标		水深 (m)
S1	$31^{\circ} 18.419' \text{N}$	$111^{\circ} 20.160' \text{E}$	45.1	S4	$31^{\circ} 19.036' \text{N}$	$111^{\circ} 21.069' \text{E}$	28
S2	$31^{\circ} 18.671' \text{N}$	$111^{\circ} 20.906' \text{E}$	26.5	S5	$31^{\circ} 18.910' \text{N}$	$111^{\circ} 20.433' \text{E}$	16.6

1.2 测定方法

采用美国 YSIEX02 多参数水质测定仪，原位监测上覆水的温度（T）、溶解氧（DO）、电导率（EC）、氧化还原点位（ORP）和 pH 值；用钼锑抗分光光度法测定上覆水以及间隙水的正磷酸盐浓度（ $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ）^[16]。

沉积物粒径分布采用激光粒度分布仪测定（LS 13320, Beckman Coulter 公司，美国），将沉积物分为粘粒（0.5~3.9 μm ）、粉砂（3.9~62.5 μm ）以及砂粒（62.5~500 μm ）3 类；含水率采用烘干法—以沉积物烘烤（105℃）前后的质量之差与新鲜沉积物样品的比值作为含水率。

另一部分沉积物进行冷干、玛瑙研钵研磨过 100 目筛后，进行检测。沉积物经过 1mol/L 盐酸（HCl）充分反应去除无机碳后，用元素分析仪（Vario EL III, Elemental 公司，德国）测定总有机碳（TOC）、总氮（TN），未酸化的沉积物直接用来测定总碳（TC）和总硫（TS）；磷形态提取采用欧洲标准测试委员会框架下发展起来的 SMT 法^[14]，该法将沉积物中的磷分为总磷（TP）、有机磷（OP）、无机磷（IP）、钙结合态磷（Ca-P）和铁铝结合态磷（Fe/Al-P），对探讨磷的特征和潜在风险有较好的指示意义。每个样品采用 3 个平行，取平均值作为定值。

1.3 磷释放通量的计算以及数据处理

对于深大水库，风扰动不是驱动沉积物-水界面正磷酸盐循环的主要因素，磷酸盐浓度梯度主导了这一过程。因此，采用菲克（Fick）第一定律计算沉积物-水界面的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放通量^[13]，计算公式如下：

$$J = -\varphi D_s \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1)$$

式中：J 为释放通量（ $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ）； φ 为沉积物的孔隙度，根据公式（5）计算而来^[17]； $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$ 为沉积物-水界面浓度梯度，具体数值取为剖面浓度拟合直线的斜率； D_s 为有效扩散系数（ cm^2/s ），通过 D_0 计算而来； D_0 为无限稀释溶液的理论扩散系数（ cm^2/s ），根据 Li 等^[18]的经验公式（4）计算，关系如下：

$$D_s = \varphi D_0, \quad \varphi \leq 0.7 \quad (2)$$

$$D_s = \varphi^2 D_0, \quad \varphi > 0.7 \quad (3)$$

$$D_0 (\times 10^{-6}) = 7.34 + 0.16(T - 25) \quad (4)$$

$$\varphi = \frac{w\rho_s}{(1-w)\rho_{H_2O} + w\rho_s} \quad (5)$$

式中：公式（4）中 T 为界面温度（℃）；公式（5）中 w 为沉积物含水率； ρ_s 、 ρ_{H_2O} 表示沉积物密度和水的密度，分别取为 2.65g/cm³ 和 1.00g/cm³。

所有数据计算和统计采用 Excel2007 和 SPSS22.0 软件完成，采用 Origin8.0 作图，数据采用用平均值或平均值±标准偏差表示。

2、结果与分析

2.1 上覆水和间隙水理化性质

各采样点上覆水理化性质和间隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度见表 2。整个水库上覆水 pH 值变化范围为 7.97~8.64，平均值为 8.35，主要受流域弱碱性地质特性的影响^[7]；电导率反映了水中离子的强度，变化范围为 $418.5 \pm 24.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ ；上覆水氧化还原电位值为 $146.8 \pm 9.9\text{mv}$ ，属于中度还原条件；溶解氧变化范围为 2.9~8.8mg/L，库尾（S5、S6）溶解氧显著高于库首（S1、S2）和 S4，原因在于 S5、S6 为水库上游，水流速度快，水动力条件较好，而库首（S1、S2）接近大坝，水体流速较慢，水动力充氧效果减弱^[19]；上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度变化范围为 $0.44 \pm 0.06 \sim 3.72 \pm 0.07\text{mg}/\text{L}$ ，相应的间隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度变化范围为 $1.24 \pm 0.15 \sim 5.30 \pm 0.46\text{mg}/\text{L}$ ，间隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度高于上覆水，表层沉积物存在自间隙水向上覆水扩散活性磷的风险，并因此影响水库水体的营养状态^[6]。

表 2 玄庙观水库采样点上覆水和间隙水理化性质

Site	pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	ORP (mv)	DO (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}^{\text{a}}$ (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}^{\text{b}}$ (mg/L)
S1	7.97	7.6	441.7	137.9	2.9	1.97 ± 0.06	2.81 ± 0.19
S2	8.14	9.3	436.6	164.2	4.8	0.44 ± 0.06	1.24 ± 0.15
S3	8.59	18.1	385.4	152.2	8.4	1.38 ± 0.04	2.22 ± 0.66
S4	8.21	9.1	440.1	139.1	3.9	3.72 ± 0.07	5.30 ± 0.46
S5	8.57	16.9	396.8	144.2	8.4	0.93 ± 0.05	2.18 ± 0.30
S6	8.64	19.2	410.7	143.1	8.8	2.85 ± 0.09	4.15 ± 0.35

注：a 为各采样点上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度（0~4cm）；b 为表层沉积物间隙水的平均 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度（0~6cm）。

2.2 沉积物理化性质

采样点表层沉积物的理化性质见表 3。含水率可以反映沉积物的悬浮性质，含水率越高，沉积物越容易再悬浮^[6]，玄庙观水库表层沉积物含水率为 $53.7 \pm 7.8\%$ ，表明了该水库表层沉积物具有较大的再悬浮风险。粒径分析表明，水库表层沉积物主要由粘土和粉砂（ $\leq 62.5\mu\text{m}$ ）组成，占了 $96.4 \pm 6.0\%$ ，其中 S6 点与其它点差异性明显，砂粒组成占到 15.9%，原因为该点为水库入口处，入库的大颗粒首先在上游沉降，且该点受山体冲刷的径流影响较大，带入的土壤也随之沉降在库内。沉积物的粒度可反映沉积物的比表面积大小以及吸附能力，对吸附磷、重金属等有重要的影响^[20]。

表 3 玄庙观水库沉积物理化性质

Site	含水率 (%)	粘土 (%)	粉砂 (%)	砂粒 (%)	TOC (%)	TC (%)	TN (%)	TP (mg/kg)	TS (mg/kg)	TOC/TN
S1	64.7	54.5	45.0	0.5	3.20	5.51	0.42	6555	942	8.9
S2	60.7	39.0	59.6	1.5	2.95	5.26	0.32	5356	435.8	10.7
S3	51.6	38.0	61.0	1.0	3.11	6.01	0.42	9547.5	2042.0	8.6
S4	48.9	37.9	60.5	1.6	2.95	6.38	0.35	8831.2	1191.4	9.8
S5	52.9	35.8	62.1	2.1	2.95	6.65	0.40	8876.6	1074.5	8.6
S6	43.4	21.6	62.5	15.9	3.02	7.79	0.31	9631.5	752.0	11.4

沉积物 TOC 和 TC 的含量分别为 2.95%~3.20%和 5.26%~7.79%，TOC 含量沿程基本稳定，TC 含量则总体表现为从库首到库尾

逐渐增大; TN 含量变化范围为 0.31%~0.42%, 均值为 0.37%, 各采样点无显著性差异; TS 含量为 435.8~2042.0mg/kg, 均值为 1072.9 mg/kg, 呈现“中间高, 两头低”的变化趋势; TP 的含量从库首到库尾总体呈增大趋势, 变化范围为 5356.0~9631.5mg/kg, 单因素方差分析表明各采样点 TP 和 TC 的含量呈现显著性差异 ($p<0.01$), 分析原因为: 玄庙观水库上游支流—西汭河和栗林河, 周围分布了大量磷矿企业, 磷矿粉尘随着上游支流入库, 首先沉积并吸附在库尾 (36) 处^[20], 至库首逐渐降低, 这与库区采样点的粒径分布相符。

沉积物 TOC/TN 比为 8.6~11.4, 沉积物 OP 的来源主要有内生和外源输入的方式, 根据 Meyers 等^[21]研究表明, 细菌的 TOC/TN 介于 2.6~4.3, 水生动植物的 TOC/TN 介于 7.7~10.1, 而陆生动植物的 TOC/TN 大于 20。该水库所有采样点的 TOC/TN 都小于 12, 表明该水库沉积物中 OP 主要来源于内生生物的沉积作用。分析原因为: 该深大水库更类似于深大湖泊, 受陆源有机输入影响较小, 沉积物有机质主要来源于自生生物的沉积作用^[3, 22], 所以其 TOC、TN 及 OP 分布无显著性差异。而流域内磷矿粉的沉降和土壤的流失作用, 主要造成了总无机碳 (TIC) 和 Ca-P 的分布变化, 从而造成了 TC 和 TP 的显著性差异^[3]。

2.3 沉积物磷形态含量与空间分布特征

2.3.1 有机磷 (OP)

OP 主要是指与有机物结合而形成的磷组分, 其稳定性与 OP 的组成结构、分解环境有关。玄庙观水库表层沉积物 OP 含量为 485.2~593.9mg/kg, 平均值为 546.8mg/kg, 占 TP 的 5.0%~11.3%, 单因素方差检验表明各采样点 OP 的含量无显著性差异 ($p>0.05$)。在一定条件下, OP 可以矿化降解并释放活性磷, 我国富营养化现象多发生在外源有机质输入量大、表层沉积物有机质丰富并降解强烈的水体中, 且 Spears 等^[12]认为 OP 降解造成的 P 释放是低强度和持久的, 对水体初级生产力和水体的富营养化过程中发挥了重要作用。因此, OP 的研究已逐渐成为热点^[12, 23]。

2.3.2 铁铝结合态磷 (Fe/Al-P)

Fe/Al-P 是指 Fe、Al、Mn 及其氢氧化物结合吸附的磷, 受沉积物 pH 和 ORP 的变化而变化, 沉积物的 ORP 又受温度、溶解氧、污染物等外界因素的干扰而变化^[3]。因此, Fe/Al-P 是容易释放的磷形态之一。该水库表层沉积物 Fe/Al-P 含量为 121.6~205.6mg/kg, 占 TP 的 1.4%~2.4%, 具体空间分布为 S3 (205.6mg/kg) > S4 (194.4mg/kg) > S1 (147.3mg/kg) > S6 (135.9mg/kg) > S5 (133.7mg/kg) > S2 (121.6mg/kg), 差异性显著 ($p<0.01$), 整体呈现“中间高, 两头低”的特点, 与 TS 的空间变化趋势类似 (表 3)。

2.3.3 钙结合态磷 (Ca-P)

Ca-P 主要包括自生磷灰石和原生碎屑磷, 目前被普遍认为是偏惰性和生物难直接利用型磷, 在 pH 降低、弱酸条件以及特定微生物作用下可产生一定的释放^[3, 14]。玄庙观水库 Ca-P 含量为 4430.2~8962.9mg/kg (图 2), 占 TP 的 86.4%~93.0%, 最高值出现在 S3, 最小值出现在 S2, 整体呈现从库首到库尾增大的趋势, 与 TP 变化趋势一致。据报道, 国内许多水库以 Ca-P 为主, 如三峡水库^[13]、长江河口水库^[24]、金盆水库^[6]等, 其主要与地质属性、外源输入等有关^[13, 24]。

2.4 正磷酸盐释放通量与空间分布特征

如图 3 所示, 玄庙观水库表层沉积物 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度大于上覆水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度, 总体表现为“源”, 即沉积物向上覆水释放 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, 其释放通量大小为 $0.41\pm0.09\sim0.86\pm0.14\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ (图 4), 整体趋势为库首向库尾逐渐增大, 最大值出现在库尾 S6, 是最小值 (S2) 的两倍。一方面, Pearson 相关分析表明, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放通量与 TP ($r=0.866$, $p=0.026$) 和 Ca-P ($r=0.859$, $p=0.029$) 呈显著正相关性, 分析原因为, 在磷矿开采和沉积的背景下, 随着 Ca-P 的逐渐沉积, Ca-P 含量占 TP 的 86%以上, 虽

然 Ca-P 属于偏惰性磷结合形态, 但量变引起质变, 易在高浓度底物诱导的作用下, 沉积物内逐渐孕育出大量能够溶解 Ca-P 而摄取活性磷的微生物, 进而影响 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放^[25]。Li 等人^[25]的研究表明解磷细菌的数目和磷的含量有直接正相关关系; Perez 等人^[26]已在委内瑞拉东南部磷矿区域分离并鉴定出 130 株具有溶解 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的菌株。解无机磷细菌对 Ca-P 的溶解作用主要包括通过呼吸作用放出二氧化碳, 引起磷酸盐的溶解; 细菌在代谢过程中分泌有机酸, 通过质子酸化、络合溶解等作用促进磷的释放; 解磷细菌能吸收钙离子, 使磷酸根游离出来等途径^[27]。另一方面, 该水库上覆水 ORP 值为 $146.8 \pm 9.9\text{mv}$ (表 2), 属于中度还原条件 ($-100 \sim 200\text{mv}$), 该条件下, Fe^{3+} 能被还原成 Fe^{2+} , 影响并释放 Fe-P 结合的部分 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ^[28], 从而造成了玄庙观水库表层沉积物表现为磷“源”的情况。

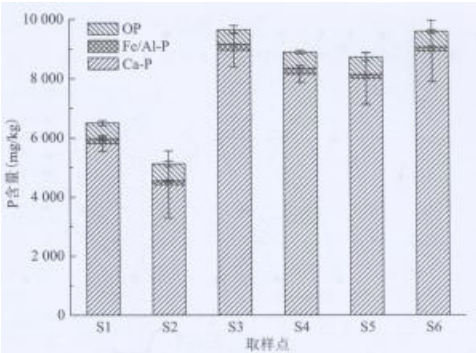


图 2 各采样点磷赋存形态含量空间分布

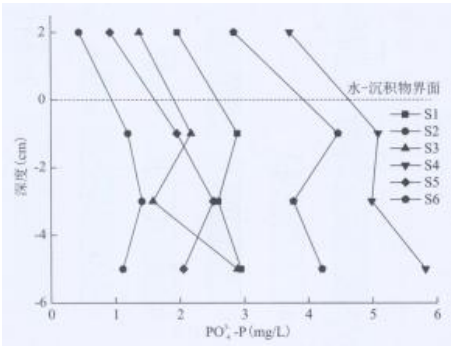


图 3 各采样点 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度剖面图

3、讨论

3.1 沉积物理化性质的相关性分析

玄庙观水库表层沉积物中磷形态及各理化性质之间的 pearson 相关性分析如表 4 所示。Fe/Al-P 与 TS 显著正相关 ($r=0.865$, $p<0.05$), 分析原因, 该水库沉积物 Fe 含量丰富, Fe/Al-P 常用作指示水体沉积物外源输入可溶性营养盐的指标^[29], 因此, Fe/Al-P 含量高的区域, 也吸附了外源输入的大量硫元素, 总而造成该点 TS 含量的增高^[29]。Ca-P 与 TP 极显著正相关 ($r=0.999$, $p<0.01$), 表明该水库 Ca-P 的输入扮演着主要作用, 此外, Ca-P 与 TP 的变异系数 (标准差/均值) 分别为 23.8% 和 21.6%, 也表明了 TP 的含量主要受 Ca-P 的波动而变化。玄庙观水库流域内分布了众多磷矿开采基地, 磷矿废水的排放和磷矿粉 (主要成分为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (CO_2 , F)) 的沉降作用加剧了沉积物中 Ca-P 含量的增高^[8], 从而造成 TP 含量的增高。TP 与 TC 呈显著正相关 ($r=0.886$, $p<0.05$), 反映了沉积物的来源具有同一性, 玄庙观水库流域的地质为偏碱性钙质土壤, 山体径流和土壤流失也

带入了大量的营养物质进入水库并沉积，影响了水库沉积物的性质。

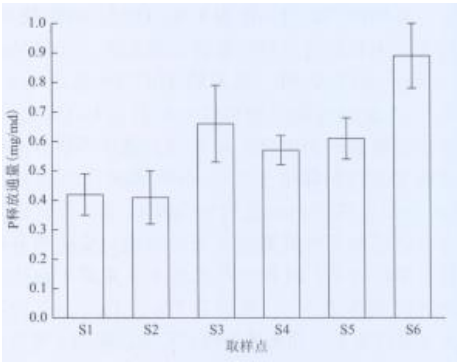


图 4 各采样点 PO₄³⁻-P 释放通量分布图

表 4 沉积物磷形态与沉积理化性质相关性分析 (n=18)

项目	TOC	TC	TN	TOC/TN	TS	OP	Fe/Al-P	Ca-P	TP
TOC	1								
TC	0.079	1							
TN	0.626	0.091	1						
TOC/TN	-0.412	-0.067	-0.967**	1					
TS	0.351	0.343	0.67	-0.667	1				
OP	-0.583	-0.283	-0.265	0.121	-0.719	1			
Fe/Al-P	0.228	0.267	0.407	-0.427	0.865*	-0.727	1		
Ca-P	-0.032	0.882*	0.128	-0.142	0.64	-0.5	0.554	1	
TP	-0.069	0.886*	0.112	-0.134	0.616	-0.458	0.519	0.999**	1

注：*表示呈显著相关性（P<0.05, 双侧检验）；**表示呈极显著相关性（p<0.01, 双侧检验）

3.2 水库环境因子主成分分析

主成分分析法，旨在利用降维的思想，通过少数几个主成分来揭示多个内部变量结构的方法^[25]。如图 5 所示，第一主成分由磷释放通量、TP、Ca-P、沉积物-水界面的 T、pH 和 DO 组成，解释了总变量的 48.93%，其中，TP 和 Ca-P 的成分分析表明了该区域磷元素的沉积污染，因此，第一主成分表明了该水库磷沉积污染和内源磷释放为首要成分因素，该成分可概括为内源磷释放通量及影响因子^[30]；第二主成分解释了总变量的 25.5%，由 TN、TOC、Fe/Al-P 和 TS 组成，表明了水库沉积物的来源具有同一性，且有机质主要来源于内生物的沉积作用，该成分可概括为沉积物的沉积性质^[23]；第三主成分主要与含水率和上覆水 EC、ORP 相关，解释了总变量的 11.40%，表明上覆水性质与表层沉积物含水率相关^[6]，该成分可概括为上覆水的主要性质。因此，玄庙观水库内源磷释放通量及影响因子、沉积物沉积性质和上覆水主要性质这 3 大主成分可用来解释该水库 85.87%的环境因子变量。

3.3 国内不同水体沉积物 PO₄³⁻-P 释放比较

近年来，自然环境中沉积物磷释放的研究成果，主要集中在河流、湖泊、水库等水域，与其他水体沉积物内源 PO₄³⁻-P 释放大小相比，本研究的水库 PO₄³⁻-P 释放大小处于中等水平（表 5）。玄庙观水库 PO₄³⁻-P 释放通量远大于三峡库区，略大于洪泽湖；

同时小于富营养化严重的太湖和滇池。玄庙观水库地处磷矿背景区域内，其 TP 远大于其他水库和湖泊，但绝大部分比例（86.4%~93.0%）为 Ca-P，相比 Fe/Al-P 和 OP，Ca-P 受外界物化条件影响较小；而受解磷酶的影响，微生物解磷作用会控制在微生物正常需求之内^[26]，因此 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放通量上限值相对偏小，但近几年已多次发生水华事件^[7]。分析认为，随着该地区磷矿的开采、Ca-P 含量的进一步增加，沉积物中逐渐驯化和富集出能够利用 Ca-P 的菌种，将 Ca-P 转化为可供生物利用的溶解态无机磷而储存在细胞内^[26]，或被沉积物中铁、铝等金属吸附而形成 Fe/Al-P^[3]；另一方面，随着菌种的死亡，又会以有机磷的形态存于沉积物中^[23]，因此，推测鉴于微生物作用以及磷素的积累和迁移转化机理，该水库仍具有生态风险性。

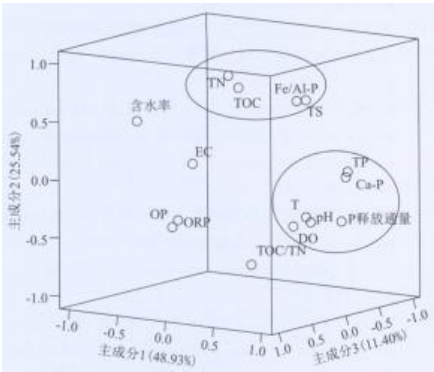


图5 水库环境因子主成分分析荷载图

表 5 国内不同水体 TP 含量和内源 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放通量

区域	TP 含量 (mg/kg)	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放通量 (mg/ (m ² •d))	参考文献
三峡库区	415.5~1047.9	-0.003~0.013	[13]
太湖	213.7~724.4	0.76~4.57	[31, 32]
洪泽湖	76.6~932.2	0.172~0.793	[33]
滇池	1537~4695	1.00~4.36	[34]
玄庙观水库	5356.0~9631.5	0.4~0.86	本研究

4、结 论

- （1）高磷矿区域内玄庙观水库受磷矿开采的影响，其表层沉积物 TP 含量为 5356.0~9631.5mg/kg，几乎超过了所有已发表水体沉积物的 TP 含量；其磷形态含量变化表现为：Ca-P>OP>Fe/Al-P；Ca-P 为 TP 的主要成分，占 TP 的 86.4%~93.0%，整体趋势为从库首到库尾逐渐增大。
- （2）统计分析指出该深大水库更类似深大湖泊，沉积物 TOC/TN 比为 8.6~11.4，有机质（TOC、TN、OP）主要来源于水库的内生沉积作用，无显著性差异；而无机质（TIC、Ca-P）更多的来源于流域的外源污染，因此造成 TC 和 TP 的显著差异。主成分分析表明，玄庙观水库磷元素沉积污染和内源磷释放已成为该区域的首要成分因素。
- （3）玄庙观水库表层沉积物 TP 含量远大于其它湖、库等水体，呈现为 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的“源”，其释放通量为 $0.41 \pm 0.09 \sim 0.86 \pm 0.14 \text{mg/ (m}^2 \cdot \text{d)}$ ，低于富营养化严重的太湖和滇池，显著高于三峡库区；推测鉴于微生物驯化作用以及磷素的积累和迁移转化机制，该水库仍具有生态风险性，需引起相关部门的重视。

[参考文献]:

- [1]ELSER J, BENNETT E .Phosphorus cycle : a broken biogeo-chemical cycle[J].Nature, 2011, 478 (7367) : 29-31.
- [2]陈超, 申秋实, 钟继承, 等. 太湖聚藻区水华易发季节沉积物磷的分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 2014, 23 (9) : 1258-1264.
- [3]王雨春. 贵州红枫湖、百花湖沉积物-水界面营养元素(磷、氮、碳)的生物地球化学作用[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2001.
- [4]MLYNARCZYK N, BARTOSZEK M, POLAK J , et al .Forms of phosphorus in sediments from the Goczalkowice Reservoir[J].Applied geochemistry, 2013, 37: 87-93.
- [5]QIN L H, ZENG Q H, ZHANG W , et al .Estimating internal P loading in a deep water reservoir of northern China using three different methods[J].Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23 (18) : 18512-18523.
- [6]王亚平, 黄廷林, 周子振, 等. 黑河金盆水库表层沉积物中磷的形态和分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35 (10) : 1977-1983.
- [7]WANG K, LIN Z B, ZHANG R D .Impact of phosphate mining and separation of mined materials on the hydrology and water environment of the Huangbai River basin , China[J].Science of the Total Environment, 2016, 543: 347-356.
- [8]周红英, 向 坤, 阚红涛, 等. 宜昌市黄柏河水华成因及防治[J]. 湖北民族学院学报(自科版), 2013, 31 (3) : 357-360.
- [9]IRMA P, TUULA K, JOHANNA M .Factors controlling phosphorus release from sediments in coastal archipelago area[J].Marine Pollution Bulletin, 2016, 108: 77-86.
- [10]SUN S J, HUANG S L, SUN X M , et al .Phosphorus fractions and its release in the sediments of Haihe River , China[J].Journal of Environmental Sciences, 2009, 21: 291-295.
- [11]孟亚媛, 王圣瑞, 焦立新, 等. 滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力[J]. 环境科学, 2015, 36 (2) : 471-480.
- [12]SPEARS B M, CARVALHO L, PERKINS R , et al .Sediment phosphorus cycling in a large shallow lake : spatio-temporal variation in phosphorus pools and release[J].Hydrobiologia, 2007, 584: 37-48.
- [13]WANG Y C, NIU F X, XIAO S B , et al .Phosphorus fractions and its summer' s release flux from sediment in the China' s Three Gorges reservoir[J].Journal of Environmental Informatics, 2015, 25 (1) : 36-45.
- [14]ZHANG W, JIN X, SHAN B , et al .Phosphorus characteristics , distribution , and relationship with environmental factors in surface sediments of river systems in Eastern China[J].Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23 (19) : 19440-19449.
- [15]王雨春, 黄荣贵, 万国江. SWB-1 型便携式湖泊沉积物-界面水取样器的研制[J]. 地质地球化学, 1998, 1: 94-96.

-
- [16]高继军,周怀东,陆 瑾,等.三峡水库水环境质量监测技术方法[M].北京:中国水利水电出版社,2012: 297-298.
- [17]范成新,周易勇,吴庆龙,等.湖泊沉积物界面过程与效应[M].北京:科技出版社,2013: 9-10.
- [18]LI Y H, GREGORY S .Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments[J].*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38 (5) : 703-714.
- [19]MAAVARA T, PARSONS C, RIDENOUR C , et al .Global phosphorus retention by river damming[J].*Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015112 (51) : 15603-15608.
- [20]ANSHUMALI, RAMANATHAN A L .Phosphorus fractionation in surficial sediments of Pandoh Lake , Lesser Himalaya , Himachal Pradesh, India[J].*Applied Geochemistry*, 2007, 22: 1860-1871.
- [21]MEYERS P A , LALLIER-VERGES E .Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates[J].*Journal of Paleolimnology*, 1999, 21 (3) : 345-372.
- [22]吕晓霞,翟世奎,牛丽凤.长江口柱状沉积物中有机质 C/N 比的研究[J].*环境化学*, 2005, 24 (3) : 255-259.
- [23]ZHANG R Y, WANG L Y, WU F C , et al .Phosphorus speciation in the sediment profile of Lake Erhai, southwestern China: Fractionation and ^{31}P NMR[J].*Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25 (6) : 1124-1130.
- [24]金晓丹,吴 昊,陈志明,等.长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性[J].*环境科学*, 2015, 36 (2) : 448-456.
- [25]LI C, YUAN H L, HUANG H Z .Vertical distribution of phosphorus and P-dissolving/decomposing bacteria in the sediment of Guanting reservoir[J].*Science in China Series D-Earth Sciences*, 2005, 48: 285-294.
- [26]PEREZ E, SULBARAN M, BALL M M , et al .Isolation and characterization of mineral phosphate-solubilizing bacteria naturally colonizing a limonitic crust in the south-eastern Venezuelan region[J].*Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39 (11) : 2905-2914.
- [27]范成新,周易勇,吴庆龙,等.湖泊沉积物界面过程与效应[M].北京:科技出版社,2013: 33-34.
- [28]KAISERLI A, VOUTSA D, SAMARA C .Phosphorus fractionation in lake sediments-Lakes Volvi and Koronia , N. Greece[J].*Chemosphere* 2002, 46 (8) : 1147-1155.
- [29]RUBAN V, LoPEZ-SaANCHEZ 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].*Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2001, 370 (2) : 224-228.
- [30]SUDHA V, AMBUJAM N K .Characterization of bottom sediments and phosphorus fractions in hyper-eutrophic Krishnagiri reservoir located in an agricultural watershed in India[J].*Environment , Development and Sustainability*, 2013, 15 (2) , 481-496.

[31]张润宇, 王立英, 吴丰昌, 等. 太湖春季沉积物间隙水中磷的分布特征及界面释放的影响[J]. 生态学杂志, 2012, 31 (4): 902-907.

[32]QIU H M, GENG J J, REN H Q, et al .Phosphite flux at the sediment-water interface in northern Lake Taihu[J].Science of the Total Environment, 2016, 543: 67-74.

[33]YAO Y, WANG P F, WANG C , et al .Assessment of mobilization of labile phosphorus and iron across sediment-water interface in a shallow lake (hongze) based on in situ high-resolution measurement[J].Environmental Pollution, 2016, 219: 873-882.

[34]毛建忠, 王雨春, 赵琼美, 等. 滇池沉积物内源磷释放初步研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2005, 3 (3): 229-233.