

乌梁素海

沉积物环境地球化学特征研究

李畅游 史小红 著



科学出版社

乌梁素海沉积物环境地球化学 特征研究

李畅游 史小红 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以我国北方乌梁素海湖泊为主要研究对象,是关于湖泊沉积物环境地球化学特征研究在内容和理论成果上的系统总结。主要论述了湖泊沉积物蓄积量、特征及其中的营养物质、有机物质、重金属的存在特征与地球化学过程,并在此基础上分析了湖泊沉积物资源化利用内容。全书共计7章,第1章主要介绍了有关湖泊沉积物研究的国内外发展动态;第2章与第3章介绍了乌梁素海湖泊沉积物的样品采集、指标测定方法,并描述了沉积物基本特征,对湖底淤泥蓄积量做了估算;第4至6章详细介绍了氮、磷、有机质、腐殖质与主要重金属元素在沉积物中的时空分异特征、赋存形态、迁移机制及对生态环境影响评估等;第7章阐述了乌梁素海湖泊底泥农用实验方案设计、方法及结果分析,重点探讨了氮、磷和重金属元素在底泥农用过程中对土壤的影响。

本书可供环境、资源、水利等相关专业的研究生、本科生及从事相应专业的科研、教学和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

乌梁素海沉积物环境地球化学特征研究/李畅游,史小红著. —北京:科学出版社,2014.12
ISBN 978-7-03-042726-7

I. ①乌… II. ①李… ②史… III. ①湖泊沉积物-环境地球化学-地球化学标志-研究-内蒙古 IV. ①P588.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第282182号

责任编辑:何雯雯 王淑云 / 责任校对:刘凤英
责任印制:关山飞 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年12月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015年3月第二次印刷 印张:12

字数:290 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者简介

李畅游 内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院教授、博士生导师。现任内蒙古农业大学校长、中国高等教育学会常务理事、教育部高等学校水利类专业教学指导委员会副主任、中国水利教育协会高等教育分会副理事长、中国农业工程学会副理事长、内蒙古水利学会副理事长、《干旱区资源与环境》编辑委员会主任委员、《农业环境科学学报》编委。

多年来一直从事水环境系统规划及管理、水资源最优化配置教学和科研工作。现为内蒙古自治区产业创新人才团队带头人，先后主持和参加了 40 余项国家和省部级重大科研项目，其中主持国家自然科学基金项目 7 项（重点项目 1 项），国际合作项目 3 项。

1996 年获“内蒙古自治区有突出贡献的中青年专家”荣誉称号，2012 年获国务院特殊津贴。1995 年获国家科技进步三等奖，2001 年与 2009 年分别获国家级教学成果二等奖。

发表论文 160 余篇。其中 30 余篇被 SCI 或 EI 收录，出版学术专著 1 部，拥有国家专利 5 项。

史小红 副教授，博士，内蒙古锡林郭勒盟人。现任内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院副院长、乌梁素海湿地生态系统定位研究站站长，为中国水利学会水力学专业委员会第二届冰工程学组成员。

从 2001 年起开始参加教学和科研工作，从事水环境保护、水环境化学、岩土环境物理专业课程的教学工作，并一直进行寒旱区河湖湿地环境研究与保护的科研及生产项目。主持国家自然科学基金项目 2 项，主持内蒙古自然科学基金项目 1 项，主持国家林业局湿地生态站建设工程项目 1 项，参加国家自然科学基金项目 9 项，参加国际合作项目 2 项，参加其他省部级科研项目 13 项。

发表论文 11 篇。其中 3 篇被 SCI 和 EI 收录。

前 言

乌梁素海为黄河改道而形成的河迹湖，是黄河流域最大的淡水湖泊，素有“塞外明珠”之美誉，是全球范围内干旱草原及荒漠地区极为少见的大型多功能湖泊。乌梁素海是河套灌区灌排水系统重要的组成部分，是当地农田退水、生活污水、工业废水的唯一承载渠道，控制着河套灌区土地的盐渍化。2002年乌梁素海被国际湿地公约组织正式列入国际重要湿地名录，目前已成为深受国际社会关注的重要研究区。

本书以乌梁素海沉积物为研究对象，通过现场调查和系统采样，分析沉积物的基本性状、理化特征、淤泥储蓄量及淤积程度等。在对沉积物中营养盐进行定量分析的基础上，分析湖泊表层和柱状沉积物中营养盐的时空分布特征，探明沉积物中氮、磷的赋存形态，并分析各形态的时空分布规律，探讨沉积物-水界面间磷的赋存形态，结合室内模拟实验，研究沉积物营养盐释放规律。借助 ArcGIS 软件，分析乌梁素海表层和柱状沉积物中有机质、腐殖质时空分布特征，利用三维荧光光谱技术研究乌梁素海沉积物 DOM 的组成结构及其荧光特性，摸清沉积物碳储量及其固碳潜力。通过不同的分析方法，研究重金属在乌梁素海沉积物中的季节分布特征、来源、污染历史、迁移转化机制、生物可利用性及其控制因素。在上述研究基础上，对湖泊沉积物农用进行探索性分析，结合巴彦淖尔市河套地区主要经济作物——向日葵，进行大田试验研究，分析乌梁素海湖泊沉积物农用对作物生长的影响，以及对土壤环境的改变，并且对其农田利用所引起的土壤生态风险进行评价。本书为湖泊沉积物环境地球化学特征研究及资源再利用提供了方法和思路。

本书为内蒙古农业大学河湖湿地水环境保护与修复团队，自 2001 年以来对乌梁素海湿地沉积物研究的理论、方法、成果的系统总结，是乌梁素海湿地水环境重要的研究积累，凝聚了团队科研人员的智慧与见解。

全书共 7 章。第 1 章与第 3 章由李畅游撰写；第 2 章、第 4 章与第 5 章由史小红撰写；第 6 章由赵胜男撰写；第 7 章由孙标撰写。初稿完成之后，李畅游教授和史小红副教授又进行了若干轮的修订和统稿。张生、贾克力、乌云、刘旭、张晓晶、梁文、王爽、付绪金、崔凤丽、冯伟莹、杨芳、吴用、高宏斌、甄志磊等博士和硕士研究生在资料的整理和后期的校稿工作中付出了辛勤的劳动。回顾多年来的研究历程，团队老师和同学们在这个奋进向上的集体中团结互助、和谐向上、忘我工作，既经历了无数的艰辛，也品尝到成功的喜悦。在此，笔者对所有为本书出版作出贡

献的同事和朋友们致以衷心的感谢。

本书由国家自然科学基金(51339002、51269017、51269016、41263010、51169017、51169011、51069007), 国际合作项目(2011DFA90710), 内蒙古自然科学基金(2012MS0612)和内蒙古产业创新团队项目联合资助。

在撰写的过程中, 笔者虽尽力而为, 但限于知识水平以及对学科交叉综合性的把握, 书中错误与不足在所难免, 诚恳希望同行和读者批评指正, 提出宝贵意见。

作者

2014年7月

于内蒙古农业大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 湖泊沉积物中氮、磷研究概述	2
1.3 湖泊沉积物有机质研究动态	5
1.4 重金属在湖泊沉积物中的存在特征研究	7
1.5 湖泊底泥资源化利用技术	8
参考文献	9
第 2 章 乌梁素海概况、样品采集测试	12
2.1 乌梁素海概况	12
2.2 采样点布置与样品测试方法	19
参考文献	29
第 3 章 湖泊沉积物特征及分布	30
3.1 沉积物主要理化性质	30
3.2 沉积淤泥蓄积量估算	37
3.3 沉积物淤积程度健康评价	38
3.4 结论与讨论	40
参考文献	40
第 4 章 沉积物营养元素赋存特征及释放	41
4.1 沉积物营养元素氮的空间分布特征	41
4.2 沉积物营养元素磷的空间分布特征	46
4.3 表层沉积物中磷的赋存形态	49
4.4 沉积物营养盐释放影响因素	63
4.5 沉积物营养盐释放对上覆水体环境影响	69
4.6 沉积物中营养物质污染特征与生态风险	81
4.7 结论与讨论	83
参考文献	84

第 5 章 沉积物有机质时空分异及累积特征	86
5.1 沉积物有机质空间分布特征	87
5.2 沉积物腐殖质时间分异规律	90
5.3 表层沉积物溶解性有机质荧光特征及生物有效性	97
5.4 沉积物固碳能力与碳储量分析	107
5.5 结论与讨论	109
参考文献	110
第 6 章 沉积物重金属环境地球化学特征	112
6.1 沉积物重金属时空变异特征	112
6.2 沉积物重金属来源追溯	126
6.3 沉积物中重金属赋存形态与迁移机制	132
6.4 表层沉积物重金属污染现状评价	139
6.5 结论与讨论	146
参考文献	147
第 7 章 乌梁素海底泥资源化利用分析	149
7.1 乌梁素海底泥农用价值潜力分析	149
7.2 湖泊底泥对当地土壤的改良状况	153
7.3 底泥农用对葵花作物影响	156
7.4 湖泊底泥农用对土壤氮、磷的平衡及累积影响	162
7.5 湖泊底泥农用对重金属累积效应的研究及风险评价	169
7.6 结论与讨论	180
参考文献	181

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

水——生命之源，是人类赖以生存与发展的命脉，是人类所需多种资源中最为重要的自然资源，是可持续发展的基础和条件，是质和量的有机整体。据估算，地球上各种形态的水体总共约有 1.36×10^{10} 亿 m^3 ，其中海洋储量达 1.32×10^{10} 亿 m^3 ，占全球总储量的 97.06%，而陆地上的各种水体为 37 506 万亿 m^3 ，仅占全球水体储量的 2.76%。陆地水储量中，两极冰盖和高山冰川又占 77.3%，为 29 000 万亿 m^3 。对人类生产和生活有利用意义的水资源为河流、湖泊及浅层地下水，全球这部分水量约为 38.83 万亿 m^3 ，约为总淡水量的 0.1%。我国水资源总量为 2.8 万亿 m^3 ，居世界第六位，但人均占有量仅为世界人均占有量的 1/4。可见我国水资源并不丰富，更由于地区分布不均，年内分配不同、年际变化大，加之水体污染严重，大大降低了水资源的可利用率，成为全球 13 个人均水资源最为贫乏的国家之一。

湖泊是我国最重要的水资源之一，是湖泊流域地区经济持续发展和人们赖以生存的基础，为人们提供了防洪、工农业及生活用水、水产养殖、旅游、调节气候、发电等多种功能，在我国国民经济发展中具有极为重要的意义。据统计，我国有 2 万多个湖泊，分布较广，现有面积大于 1.0km^2 的天然湖泊 2759 个，合计面积达 $91\,019.63\text{km}^2$ ；大于 10.0km^2 的有 656 个，合计面积 $85\,256.94\text{km}^2$ 。总储水量约 $7077 \times 10^8\text{m}^3$ ，其中淡水储量 $2249 \times 10^8\text{m}^3$ ，约占我国陆地淡水资源量的 8%。

水体沉积物是湖泊环境中的重要组成部分，是湖泊系统中众多的营养物质与污染物质迁移转化的载体、归宿和蓄积库，在整个湖泊系统生物、物理和化学循环过程中都扮演着非常重要的角色。有机物、矿物质颗粒等会通过沉淀吸附、生物吸收等多种物理、化学及生物作用沉积至水体底部区域。在湖泊环境的演变过程中，自流域随着河道或者通过大气入湖的大部分无机物和有机物，以及湖体内水生生物体的残骸和排泄物等，经过絮凝、沉降等各种物理、化学和生物过程，不断地沉积到湖泊的底部，形成新的湖泊沉积物。长期不断的外源输入和水生生物残渣的沉积，使得沉积物中富含大量的有机质、氮、磷等营养物质。另外，通过其他途径进入水体的重金属也很容易被水体悬浮物或沉积物所吸附、络合或共同沉淀，从而在水底的沉积物中富集，致使沉积物中的重金属浓度相对于水体中要高很多。因此，沉积物中也常常含有对人类或环境健康有毒或有危险物质的土壤、沙、有机物或者矿物质。

随着我国工农业的迅速发展和城市化进程的加快，加之人们对环境保护的意识淡薄，以牺牲环境为代价肆意掠夺财富的行为无处不在，在这样的前提下，我国湖泊水资源陆续出现了水体富营养化、水质污染、湖泊淤积、萎缩与剧减、湖泊咸化、湖泊流域

生态系统恶化等一系列环境问题。由于沉积物对物质的积累远远大于水体中的累积,沉积物中物质的环境地球化学特征研究成为当前国内外相关研究领域的研究热点和难点之一。

1.2 湖泊沉积物中氮、磷研究概述

氮是水生态系统中非常重要的生态因子,是引发湖泊富营养化现象的重要因子,显著影响着水生态系统的初级生产力,目前已成为全球变化问题研究的核心内容之一。关于沉积物中氮的研究涉及氮的形态、污染来源、分布特征、污染程度以及吸附释放规律等。

美国、加拿大、英国等发达国家在氮的形态研究方面均较早开展了深入的研究。Bremner (1965) 按照测定方法提出了土壤有机氮分为水解态氮和非水解态氮,水解态氮分成氨氮、氨基酸态氮、氨基糖态氮和水解未知态氮。Keeney 等 (1970) 依据水解实验方法将沉积物中的有机氮形态分为水解性铵氮、己糖胺态氮、氨基酸态氮和羟胺基态氮。Kemp (1971) 用类似方法进行有机氮研究,将有机氮分为氨基酸态氮、己糖胺态氮和不可水解态氮。我国在氮的形态研究方面起步较晚,但是发展很快。王圣瑞 (2009) 将湖泊沉积物中的有机氮按照 Bremner 方法分类,同时把土壤中的潜在可矿化氮的概念引入到湖泊沉积物氮形态研究中,试图探究各形态有机氮与潜在可矿化氮之间的关系。近年来,马红波等 (2003) 首次采用分级提取法将渤海沉积物中的氮进行提取分类研究,焦立新等 (2007) 将这种方法应用到了长江中下游浅水湖泊沉积物研究中。

关于沉积物中氮的分布特征的研究,从水域类型来看,以养殖池塘、浅水湖泊、内陆河流和近海河口为主要研究对象;从地域分布来看,长江流域、珠江流域、太湖、巢湖和武汉东湖等相关研究比较多。不同污染状况和生态系统状况的水域沉积中,氮和磷的赋存及其分布存在较大的差异。例如,长江、珠江流域的沉积物氮、磷含量调查结果明显高于黄河流域,这主要受地区经济迅速发展对环境造成富营养化排放压力的影响,其季节性分布主要是受气候、温度等因素影响,差异也较大;浅水湖泊云南滇池、武汉东湖、江苏太湖和安徽巢湖等沉积物氮、磷含量也高于深水湖泊贵州红枫湖和百花湖等,这与周围人为污染程度、当地政府保护力度和湖泊自身净化能力密切相关;传统养殖水域,如淡水鱼类、对虾、鲑鱼、鲆鲽类等养殖水域,其沉积物积累氮元素远高于天然水域。

国内外学者做了大量关于沉积物中氮的吸附和释放的研究。Rysgaard 等 (1999) 研究了盐度对河口沉积物氨氮吸附能力的影响。Jones 和 Horsley (1982) 等对英国湖泊沉积物释氮的研究表明,当水体温度由 10℃ 上升到 30℃ 后,沉积物中氨氮的释放速率增加了 2 倍,而水温由 30℃ 升到 40℃ 时,沉积物氨氮的释放增加了 7 倍,表明高温可以刺激沉积物与水界面的氨化作用,增加沉积物中氨氮的释放量。国内学者对氮的吸附与释放也做了大量的研究,王圣瑞等 (2012) 模拟不同湖泊的氨氮的吸附解析研究得出,不同湖泊不同环境下可以利用 Freundlich、Henry 及 Langmuir 模型能很好地模拟沉积物对氨氮的吸附。熊汉锋等 (2005) 采用室内模拟方法研究了梁子湖沉积物氮在 pH 和温

度控制下释放的特征,结果表明,梁子湖的入水口和出水口的沉积环境影响到氮的形态,其氮的释放明显较湖心高,且温度和 pH 对氮释放的影响明显,温度升高及偏酸和偏碱条件时氮的释放相对较高。刘静静等(2008)在实验室控制条件下,研究各环境因子对巢湖沉积物中氨氮释放的影响,结果显示,温度升高、上覆水氨氮浓度降低都导致氨氮释放量显著增加,而 pH 对氨氮释放的影响则比较复杂。孙英等(2009)采用室内模拟实验方法开展了溶解氧、温度、pH 及水生植物对湖泊沉积物中氨氮释放的影响研究,结果表明,温度升高,中性及厌氧条件均有利于氨氮的释放。张丽萍等(2003)研究发现,扰动对沉积物中氮释放速率有明显的促进作用。

营养盐氮在沉积物与水界面间的迁移和交换是一个复杂的生物化学过程。Bolalek 和 Graea (1996) 利用 Fick 第一定律计算了 Puck 湾沉积物与水界面间氨氮的扩散通量,结果显示,氨氮总是由沉积物向上覆水体扩散,其中沉积物类型和有机质的矿化程度是影响氨氮界面交换的主要因素。刘敏等(2001)根据沉积物间隙水和上覆水营养盐的浓度梯度,用 Fick 第一定律初步估算了沉积物与水界面之间营养盐的扩散通量,结果显示,氮主要是由上覆水向沉积物扩散,说明沉积物是营养盐氮的重要蓄积库。张兴正等(2003)对长江口北支地区沉积物与水界面无机氮的交换通量及其季节变化进行研究发现,生物活动、温度、溶解氧等环境因子在沉积物与水界面氮的季节交换行为中作用明显。

磷作为淡水水体主要的限制性营养元素,是造成水体富营养化的主要原因。湖泊沉积物中的磷对湖泊系统的初级生产力和湖泊营养状况有重要影响,是湖泊蓝藻水华暴发常见的限制性营养盐。关于沉积物中磷的研究,涉及磷的形态与提取方法、吸附释放规律、分布特征等,湖泊水环境沉积物中磷的研究主要概括为以下几个方面。

关于沉积物中磷形态的研究,目前认为沉积物中磷以无机磷和有机磷两大类形式存在,其中无机磷的存在形式可以进一步分为易交换态磷或弱吸附态磷、铝结合磷、铁结合磷、闭蓄态磷、钙结合磷、原生碎屑磷。也有学者将无机磷分为可溶性磷、易交换态磷或弱吸附态磷相似、铁结合态磷、铝结合态磷、钙结合态磷、闭蓄态磷。国外研究者 Hieltjes 和 Lijklema (1980) 将沉积物中的磷分为不稳定态磷和难溶态磷。沉积物中不同磷形态之间也存在相互转化,沉积物中易释放态磷随着时间推移,可以逐渐地向难释放态磷转化。侯立军等(2006)分析研究了长江口沙洲表层沉积物中磷形态的分布规律,结果表明,沉积物中各种形态磷之间的相互转化趋势与环境因素有关。这说明,不同形态磷之间的转化将会影响到湖泊中磷的生物有效性,也会影响磷向上覆水体释放过程,进而影响湖泊水体的富营养化程度。

关于磷的提取方法,目前应用最多的是顺序提取(sequential extraction)方法,现在国内外广泛使用的顺序提取方法大都是在 Tessier 等于 1979 年提出的土壤沉积物样品中重金属元素顺序提取方法的基础上发展起来的,迄今为止应用最为普遍,其中应用结果最好的提取方法是欧洲联盟的 BCR 顺序提取法。我国学者朱广伟和秦伯强(2003)将铝结合态磷作为一个单独形态在铁结合态磷之前提取,另外还将闭蓄态磷作为顺序提取中的一个单独的形态,利用连二亚硫酸钠强烈的还原作用,使包蔽的氧化铁还原成亚铁,继而被柠檬酸钠配合,使氧化亚铁包裹不断剥离,而提出全部闭蓄态磷。这种方法对沉

积物中的磷的形态划分更详细,对研究沉积物中磷的形态和富营养化有重要意义。目前许多学者都发表了关于磷形态分析方法的研究成果,但运用的方法不尽相同,当然其中也有许多局限性需要改进。

沉积物-水界面是湖库中生物地球化学作用进行最强烈的边界层,是水生生态系统中重要的物理化学界面和物质输送与交换中介,发生着一系列营养盐的生物地球化学循环。磷在湖泊沉积物-水界面间的迁移转化是一个复杂的生物化学过程,它包括磷的生物循环、含磷颗粒的沉降与再悬浮、溶解态磷的吸附与解吸,以及磷酸盐的沉降与溶解等物理、化学、生物过程及其相互作用。关于影响磷吸附与释放方面,国内外学者做了大量研究工作。

沉积物-水界面磷释放行为的影响因素很多,主要受湖泊水体理化特征、沉积物理化特性、水动力条件及生物作用等因素共同影响。Jensen 和 Andersen (1992) 对丹麦不同湖泊水体 pH 与磷酸盐含量之间的关系进行分析表明,部分湖泊水体 pH 高明显促进溶解活性磷的释放。Gomez 等 (1998) 研究了法国 Mejean 湖沉积物-水界面磷的季节性迁移规律,发现秋冬季节累积于沉积物中的磷往往随着春季藻类的大量繁殖而向上覆水体释放。Jin 等 (2006) 在室内做了不同 pH 条件下沉积物中磷的释放量模拟实验,提出水体中磷的含量大小与水体 pH 高低存在明显的对应关系。孙慧卿等 (2012) 设置不同模拟条件对太湖沉积物-水界面间的磷行为进行研究,结果表明,碱性条件有助于沉积物中磷释放,且水体 pH 不同,沉积物磷达到最大释放量的时间也不同,碱性越强,达到最大释放量所需时间越少。沉积物-水界面间的溶解氧 (DO) 和氧化还原电位 (Eh) 变化对水体中铁、锰氧化物和硫的氧化还原及微生物的新陈代谢等产生影响,从而进一步影响沉积物磷的释放过程。研究表明,当表层沉积物的 Eh 值高于 350mV 时,Fe³⁺与磷酸盐结合生成不溶的磷酸铁,可溶性磷也被氢氧化铁吸附而逐渐沉降,在沉积物-水界面形成一层制约磷释放的氧化微层 (Gonsiorczyk et al., 1998),抑制磷释放;当 Eh 值降低到 200mV 时,Fe³⁺转化为 Fe²⁺,促进沉积物磷的释放,使被吸附的磷酸盐变成可溶态释放进入上覆水体 (Sondergaard et al., 1992)。Holdren 和 Armstrong (1980) 发现温度升高可以引起沉积物中钙质磷的释放;曹海艳和冯启言 (2006) 研究发现,温度升高有利于沉积物磷的释放,当温度为 15℃ 时,沉积物中磷的累积释放量在 90μg 左右,当温度为 5℃ 时,沉积物中磷的累积释放量在 20μg 左右,不及温度为 15℃ 时的 1/4。沉积物中有机质含量、粒径及各种盐类含量等状况均能对沉积物磷的释放过程产生影响。商翎等 (1997) 研究表明,有机质多的沉积物中有机磷容易分解产生腐殖质,腐殖质可以阻止或减轻黏质矿物颗粒、氧化铁、氧化铝以及碳酸钙等无机物固体对磷的固定作用,促进无机磷的溶解,同时腐殖质的缓冲作用对调节 pH 具有一定的作用,从而减少磷酸盐的化学固定。通常情况下,沉积物粒径对反应界面的比表面积产生重要影响,从而影响沉积物磷的吸附释放行为,沉积物的粒径越小,细颗粒的比表面积越大,对磷的吸附量也会随之升高,在沉积物磷释放过程中,磷的释放量也会相应增加 (陈家宝和刘文炜, 1998)。研究结果显示,沉积物中磷释放能力的大小与磷的赋存形态有很大的关系,但是主要与铁磷的关系最密切 (王晓蓉等, 1996)。对于浅水湖泊而言,风浪作用、生物扰动和人类活动等使湖泊水动力条件发生变化,导致沉积物再悬浮,加速沉积物中磷的释放过程。

Sondergaard 等 (1992) 研究表明, 沉积物再悬浮可以引起磷的释放强度比原状沉积物增加 20~30 倍。沉积物中, 水生植物、藻类及各种微生物的大量生长繁殖是控制和影响沉积物磷释放的重要因素。大型水生植物通过茎叶的分泌作用将磷释放到水中, 细菌的分解作用会促进溶解氧的消耗过程, 微生物作用可加快沉积物中的有机态磷向无机态磷转化和分解, 把不溶性磷转化为可溶性磷, 进而向上覆水体释放 (曹海艳和冯启言, 2006)。

1.3 湖泊沉积物有机质研究动态

近年来, 国内外学者对湖泊沉积物中有机质已经开展了大量的研究工作, 多集中于湖泊水体与沉积物方面, 包括其污染来源、组成成分、分布特征、有机质的环境效应等。

沉积物中有机质的来源分内源输入和外源输入两种。Gale 和 Reddy (1994) 通过对一个浅水亚热带富营养化湖泊沉积物-水中碳通量研究发现, 在人类活动干扰较小的湖泊中, 沉积物有机质以内源输入为主。天然湖泊沉积物中内源输入的有机质可占沉积物总有机质的 90% 以上。Albuquerque 和 Mozeto (1997) 通过对巴西圣保罗地区的一个河流-湿地系统中有机质来源的研究发现, 该地区河流中颗粒态有机碳、氮、磷的浓度峰值期与当地雨季十分吻合, 说明该河流中有机质的来源受流域地表径流强度的控制。Howarth 等 (1991) 对 Hudson 河口沉积物来源分析结果表明, 尽管该河口周围的地貌以森林地为主, 但林地来源的有机质并不是 Hudson 河口沉积物中有机质的主要来源, Hudson 河口沉积物中有机质的主要来源是河口周围占比例很小的城市、郊区和农田, 表明人为活动会大大增加沉积物有机质的外源输入。

自 20 世纪 80 年代以来, 有机质开始成为人们关注的焦点, 之后人们对其化学组成和结构进行研究。有机质的化学组成、结构和来源是研究其影响湖泊环境的基础。紫外可见光谱、荧光光谱、高效体积排阻色谱和沉积物中的微生物 DNA 分析技术等研究手段的应用, 使得有机质组分研究取得了更为深入和广泛的进展。Mornier 等 (1999) 通过超滤法 (ultrafiltration) 和紫外荧光法研究了南美 Rio Negro 盆地各种水体的有机质结构特征。李震宇和朱荫湄 (1999) 用土壤分析中常用的 Tyurin 法对西湖沉积物中有机质进行了分组组成研究。近 20 年, 我国学者开始将碳、氮同位素技术广泛应用于对海洋、河流和湖泊等初级生产力变化的研究中, 并积累了宝贵的经验。周志华等 (2007) 运用同位素技术分析巢湖近百年有机质的来源; 林琳和吴敬禄 (2005) 利用碳、氮同位素技术进行了以太湖为代表的浅水湖泊环境演化同位素示踪研究。

有机质在湖泊环境中扮演着重要角色, 国内外许多学者一直致力于有机质对湖泊环境影响的研究。Eckerrot 和 Petterson (1993) 研究发现, 湖泊沉积物孔隙水中可溶性活性磷的浓度受沉积物有机质输入的影响, 同时受 Fe 离子浓度、细菌活性及水深的影响。Angelo 和 Reddy (1994) 研究发现, 沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和可溶性磷的释放通量是沉积物有机质矿化速率的函数。Newman 和 Reddy (1993) 研究了沉积物控制有机磷转化为无机磷的碱性磷酸酶活性 (APA) 的影响因素, 发现 APA 与沉积物 pE+pH 正相关, 而与孔隙水中胡敏酸的浓度负相关。沉积物有机质含量会降低沉积物的 pE+pH, 从而对磷的矿化产生抑制。Gachter 和 Wehrli (1998) 通过 10 年的湖底曝气, 试图降低两个富营养化湖

水中磷的浓度,但并未达到预期的效果,原因与湖底富集的大量有机质的矿化释放有关。Impellitteri 等(2002)研究了 18 种荷兰土样中 DOM 对重金属吸附解吸关系的影响,表明溶解性有机碳对重金属离子浓度的调节发生在 pH 较高的时候。Han 和 Thompson (1999)从 DOM 相对分子质量大小方面研究了厌氧消化污泥中的水溶性有机质与铜的络合能力,表明络合能力随相对分子质量的增加而减小,认为低相对分子质量范围有机质较高相对分子质量范围的有机质有更多的金属键合点位。Kaiser 和 Zech (1997)的研究指出有机肥 DOM 中大相对分子质量组分含量较高,而大分子组分在土壤中的吸附能力大于小分子组分。Keppler 等(2000)研究了沉积物天然有机质矿化过程中产生破坏臭氧层物质挥发性卤代有机化合物(VHOC)机理。

国际上于 20 世纪 70 年代提出了溶解性有机质(DOM)这一概念,DOM 一般包括类蛋白质、类氨基酸物质、类腐殖质及碳水化合物等。其中,类腐殖质有机碳含量占 DOM 总有机碳含量的 40%~80%;氨基酸易被微生物利用,占 DOM 的 1%~3%(Page and Arnold, 2011; Fellman et al., 2010)。在过去的 30 多年中,已经针对土壤 DOM 的提取方法、来源、组成、结构和生物有效性及 DOM 的环境意义等方面开展了广泛研究。而湖泊沉积物 DOM 地球化学特征研究大多借用了土壤的研究方法和思路,研究重点集中在 DOM 的组成、来源、转化,以及与其他物质间的相互作用等方面(Kalbitz et al., 2000; Candler et al., 1988)。水环境中 DOM 主要来源于陆源物质的降解产物,水生植物分解也是其重要来源(Yamashita and Tanoue, 2003)。利用三维荧光光谱(3DEEM)技术,配合紫外-可见光谱等技术,研究 DOM 含量、组成以及动力学等过程,成功地表征了 DOM 的地球化学特征(Leenheer and Croué, 2003),同时证明了沉积物是 DOM 的重要来源(Newcombe et al., 1997);并且研究发现,3DEEM 技术还可以定量评价 DOM 在水环境中的生物活性(Cabaniss et al., 2000)。化学分析以及 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P NMR 等技术可以很好表征 DOM 的化学组成特征,DOM 中的高分子部分主要由酰基多糖、多聚糖和脂类等组成。采用树脂吸附技术成功地将 DOM 分离为 6 种组分,并对不同组分的物质组成进行了研究。因此,湖泊沉积物 DOM 组成结构及环境行为是环境领域研究的热点问题。目前,国际上关于生物参与下 DOM 转变过程及组成结构的变化研究尚少。

我国关于溶解性有机质的研究起步较晚,研究重点集中在其含量以及化学特征参数的表征方面(傅平青等, 2005),而针对沉积物 DOM 地球化学特征的研究较少。袁华茂等(2003)研究了渤海沉积物中有机碳的垂直分布规律及沉积环境对有机碳分布的影响;赵萱和成杰民(2012)利用 3DEEM,分析了白洋淀污染沉积物 DOM 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的相互作用,发现 DOM 荧光基因与 $\text{Cu}(\text{II})$ 络合或螯合能力较大,且配位基较多。蔡文良等(2012)利用该技术,结合主成分分析及平行因子分析,探讨了长江重庆段 DOM 荧光特性及污染来源,并分析溶解性有机碳(DOC)与荧光强度之间的相关性。黎文等(2012)利用同步以及 3DEEM,对夏季贵州红枫湖、百花湖河流-湖泊系统的 DOM 进行了识别和示踪,重点揭示了人为来源 DOM 的迁移和影响。

总而言之,利用三维荧光光谱技术甄别和区分不同溶解性有机物的来源及其结构组成转变规律是当前研究的前沿和热点问题,对于我国而言,针对湖泊 DOM 的研究虽起步较晚,但发展迅速,取得了大量有价值的研究成果。但上述研究一般针对的是水体,

将这一技术应用到湖泊沉积物中,对于鉴别有机物来源、定量评估湖泊内外源的比例和贡献有一定的借鉴作用,研究沉积物 DOM 的组成特征及其荧光特性在沉积物-水界面的变化规律,对于深入理解湖泊沉积物内源污染发生机理具有重要意义。

1.4 重金属在湖泊沉积物中的存在特征研究

随着世界经济的发展,全球所面临的环境问题日益突出,其中重金属污染问题成为世界关注的焦点,越来越多的学者对不同介质中重金属进行研究。关于沉积物中重金属总量的研究涉及重金属来源、污染历史、分布特征、污染程度及吸附释放规律等,湖泊水环境中沉积物的研究主要概括为以下几方面。

湖泊水环境中沉积物中重金属空间分布特征与污染程度评估。国内学者利用地累积指数法、潜在生态风险评价法、单因子评价法、富集系数法、污染负荷指数法等多种方法,对南方湖泊,如太湖、鄱阳湖、南四湖、滇池、湘江及黄河等湖泊沉积物的含量进行了污染评估。对于北方湖泊、河流研究较少,张晓晶等(2010)对呼伦湖沉积物中重金属含量进行了生态风险评估,任丽敏(2013)采用多种评价方法对达里诺尔湖沉积物中重金属含量的风险进行了定量评估。

定性分析与定量分析环境系统中重金属来源及污染历史。国内外学者利用化学质量平衡法(CMB法)、因子分析或主成分分析法、富集因子法、多元线性回归法及多种方法的混合使用等,对湖泊、河流沉积物及流域土壤中重金属来源进行研究。同位素示踪技术用于重金属污染历史追溯已有多数。Simms等(2008)利用同位素 Pb 研究环境中 Pb 的来源;Wan 和 Santschi(1987)利用湖泊沉积物中 Pb 同位素组成含量的变化,推导人类活动对湖泊的影响;万国江(1997)利用沉积物柱心中 ^{137}Cs 与 ^{210}Pb 的含量,推断湖泊演化历史,利用高分辨率的沉积物柱心研究湖泊环境变化与演化历史;苏丹等(2012)利用南山湖沉积物岩心,通过测定重金属含量与同位素含量,研究了近百年来该湖区的重金属污染来源与污染历史;刘恩峰等(2005)通过对 4 个代表太湖不同沉积环境的湖底沉积剖面的 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 沉积定年,重建太湖沉积物重金属的污染历史。

通过不同室内试验与分析方法,建立不同国家、不同地域的水体沉积物重金属质量基准。沉积物重金属质量基准是指重金属在沉积物中的实际允许数值。国外对此开展研究较早,建立了多种途径,包括水质基准法、表观影响阈值法、筛选水平浓度法、加标生物监测法、相平衡分配法、沉积物质量三合一法及生物效应数据库法等。我国开展此项工作较少,刘文新等(1999)研究了不同重金属质量基础的适用性,探讨了质量三合一法和相平衡法的不同参数的选取、校正;陈静生等(1996)研究了重金属质量基准的扩展应用,研究过程中考虑了地下水质量;王立新和陈静生(2003)对我国某些水体沉积物重金属质量基准进行了初步研究;任丽敏(2012)结合研究区实际情况,建立了符合达里诺尔湖的沉积物质量基准;韩超南等(2013)应用相平衡分配法建立了湘江衡阳段沉积物重金属质量基准(SQC);高博等(2013)结合各种文献和国内外最新研究介绍了常用的几种 SQC 建立方法,并分析了各种方法优劣性,最后详细介绍了相平衡分配法和生物效应数据库法,并通过对各种方法的比较,对如何建立 SQC 提出了几点建议,

以期建立适合我国的 SQC 有所启发。

湖泊沉积物-水界面微量重金属扩散作用及其水质影响研究。马英军和万国江(1999)通过对云南泸沽湖、洱海不同季节不同深度的沉积物间隙水中重金属浓度测定,分析其季节变化规律,并结合界面扩散通量原理,定量评估了重金属界面扩散作用对上覆水体水质的影响。

沉积物对重金属的吸附和释放机理与规律研究。国内外学者主要通过室内实验模拟沉积物释放与吸附重金属过程,定量研究重金属水环境条件对吸附与释放过程的影响,建立吸附和释放随时间、外界环境变化的模型,一般为吸附等温式如 Henery、Langmuir 和 Freundlich 等吸附模式的修正模型,应用柱状原样进行室内模拟,控制外界条件,模拟重金属吸附与释放。

1.5 湖泊底泥资源化利用技术

污染底泥的资源化利用在实现经济效益的同时也解决了底泥出路问题,因此,这一问题已经成为了学者们的研究热点。

国内外关于底泥制砖与制水泥技术已有所进展与收获。美国 Jones 等(2001)认为纽约港口疏浚底泥有利的商业化利用技术之一便是用于水泥生产。Dalton 和 Gardner(2004)利用港口疏浚底泥制备水泥,并分别进行实验室和中试实验,利用 X 射线衍射仪对样品进行分析,结果发现生产水泥熟料所需的焙烧温度主要取决于底泥中石英的含量。国内学者刘贵云和姜佩华(2002)利用苏州河底泥开展了制砖实验,其利用煤粉及城市中生活污水泥作为添加剂进行实验,得到所制砖块基本符合普通砖物理性质技术要求,标号达 50 和 75。原材料中重金属的含量极高,但通过高温焙烧后,大部分的重金属通过不同的转化形式固化在成品砖中,而成品砖中的重金属浸出率较低,从而减少成品砖对环境的影响。张群(1995)利用滇池草海底泥外加粉煤灰或黏土烧制成品砖,结果表明,成品砖颜色音质优良,其质量较轻,强度值比黏土砖要高。薛世浩和汪竹茂(1999)利用南淝河底泥制砖的试验结果表明,成品符合 MU 7.5 级砖的等级要求,低于烧结普通砖容重的 20%,其导热系数为 1.44 kJ/kg,比烧结普通砖低 53%,具有一定保温隔热性能。杨磊等(2000)利用苏州河底泥生产水泥熟料技术研究表明,苏州河底泥可以满足水泥生料的配料要求,其中的有机污染物和重金属元素在水泥生产中和产品使用中对人体均不会造成二次污染和危害。徐金荣(2013)重点开发了河道淤泥制砖。

目前国内外关于底泥烧制陶粒工艺也较为成熟。Tay 和 Show(2001)利用工业污泥和疏浚底泥制备轻骨料,用该轻骨料制得的混凝土抗压强度可达 $31\sim 39\text{ N/mm}^2$,经过改良后可用作污水处理材料。王中平和徐基璇(1999)进行了陶粒制作实验,成品陶粒的制作结果完全符合 GB2839—81《粘土陶粒和陶砂》的技术指标要求。同时,对陶粒成品的重金属浸出实验结果表明,未见重金属析出,不会对环境造成影响。陶粒焙烧过程中,不仅可以达到陶粒的物理技术要求,而且在制陶粒过程中底泥中的重金属固化在陶粒中。高红杰等(2011)以沈阳细河底泥为研究对象,通过对其成分和矿物组成分析,考察了其制作底泥陶粒的可行性,以陶粒的比表面积和松散容重为考核指标,通过正交

试验,确定了陶粒的最佳制作工艺参数。徐振华等(2013)建立了中试研究生产线,工艺流程包括干燥、粉磨、混合上料、成形、烧结和烟气处理等,在中试生产线上,对污泥[包括工业污泥(ISS)和生活污泥(DSS)]与底泥烧结制备陶粒骨料的物料配比、烧结温度、添加剂等相关技术参数进行了系统研究。

国内外利用底泥作为吸附剂,用于污水处理有了较大的发展。任乃林和许佩芸(2002)利用湖泊底泥吸附含 Cr^{6+} 废水中的铬元素,结果表明,底泥由于含有大量的腐殖质,具有强烈的重金属吸附能力,能够吸附废水中的铬元素,其吸附铬的能力远大于陶土。刘贵云等(2003)采用曝气生物滤池,用自制河道底泥陶粒对生活污水进行深度处理试验,同时用对照陶粒和活性炭进行对比试验,结果表明,底泥陶粒滤料在生活污水深度处理中对 NH_4^+-N 的去除效果并不比陶粒和活性炭低,并且运行稳定。

底泥中含有有机质和植物所需的营养成分,具有化学肥料所没有的有机质肥料,含有大量的比较均衡的肥料成分,含有腐殖质胶体,能使土壤形成团粒结构,保持养分作用,是有价值的生物资源。朱本岳等(2000)利用西湖底泥,与化肥按照不同的配比进行混合,制成了复合肥,将其制成的有机无机复合肥施用在蔬菜上的产量与施用进口的复合肥的产量大体相同或有所提高,而且在产量有所提高的同时降低了化肥的使用成本和土地中的硝酸盐含量。李伟斯等(2009)通过研究不同体积比例分配的东湖底泥和黄棕壤混合物对小白菜生长影响,初步探讨了在营养元素和重金属方面利用东湖底泥种植小白菜的可行性。

参 考 文 献

- 蔡文良,许晓毅,罗固源.2012.长江重庆段溶解性有机物的荧光特性分析.环境化学,31(7):1003-1008
- 曹海艳,冯启言.2006.环境因子对南四湖底泥磷释放的影响实验研究.水科学与工程,6(6):36-38
- 陈静生,王飞越,宋吉杰,等.1996.中国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物主要性质的关系.环境化学,(1):8-15
- 陈家宝,刘文炜.1998.南宁市南湖沉积物磷释放的研究.重庆环境科学,20(6):18-21
- 傅长青,吴丰昌,刘丛强.2005.洱海沉积物间隙水中溶解有机质的地球化学特性.水科学进展,16(3):338-344
- 高博,李强,周怀东,等.2013.水体沉积物重金属质量基准研究综述.中国水利水电科学研究院学报,11(2):99-107
- 高红杰,彭剑峰,宋永会,等.2011.清淤底泥制作陶粒的方法及其性能分析.环境工程技术学报,1(4):328-334
- 韩超南,秦延文,郑丙辉,等.2013.应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准.环境科学,34(5):1715-1724
- 侯立军,陆健健,刘敏,等.2006.长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性.环境科学学报,26(3):485-494
- 焦立新,王圣瑞,金相灿,等.2007.长江中下游浅水湖泊沉积物固定态铵特征及影响因素.环境科学研究,20(4):57-63
- 黎文,吴丰昌,王静,等.2012.河流-湖泊系统中溶解性有机质的示踪及迁移.环境科学与研究,25(2):133-139
- 李伟斯,杜耘,吴胜军.2009.东湖底泥肥料化利用研究——以培养小白菜为例.安徽农业科学,37(31):15202-15204
- 李震宇,朱荫澍.1999.西湖沉积物有机质特征.环境化学,18(2):122-126
- 林琳,吴敬禄.2005.太湖梅梁湾富营养化过程的同位素地球化学证据.中国科学(D辑):地球科学,2005,35(增刊11):55-62
- 刘恩峰,沈吉,刘兴起,等.2005.太湖沉积物重金属和营养盐变化特征及污染历史.中国科学(D辑):地球科学,35(增刊11):73-80
- 刘贵云,姜佩华.2002.河道底泥资源化的意义及其途径研究.东华大学学报(自然科学版),(1):33-36
- 刘贵云,李承勇,奚旦立.2003.河道底泥陶粒对生活污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的深度处理试验研究.东华大学学报(自然科学版),(5):100-103
- 刘静静,汪家权,徐文妍.2008.环境因子对巢湖沉积物中 NH_4^+ 释放的影响.农业科学与技术(英文版),2008,9(3):153-156
- 刘敏,侯立军,许世远,等.2001.河口滨岸滩涂沉积物-水界面 N、P 的扩散通量.海洋环境科学,20(3):19-23
- 刘文新,梁兆坤,汤鸿霄.1999.河流沉积物重金属污染质量控制基准的研究 II:相平衡分配方法(EqP).环境科学学报,19(3):230-235
- 马红波,宋金明,吕晓霞,等.2003.渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用.地球化学,32(1):48-54
- 马英军,万国江.1999.湖泊沉积物-水界面微量重金属扩散作用及其水质影响研究.环境科学,20(2):7-11