席 银,瞿文风,付德宇,等.原位覆盖对湖泊沉积物磷释放及界面特征影响研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6241-6249.
Xi Y, Qu W F, Fu D Y, et al. Effect of in-situ capping on phosphorus release and interface characteristics of lake sediments [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6241-6249.

原位覆盖对湖泊沉积物磷释放及界面特征影响研究

席 银[1,2],瞿文风[1,2,3],付德宇[1,2],王圣瑞[4,5,6*],韩 元[1,2],胡丽丽[1,3],李 玉[1,3],王 鹏[1,3] (1.北京首创生态环保集团股份有限公司,北京 100044；2.北京水星环境有限公司,北京 101599；3.四川青石建设有限公司北京第一分公司,北京 100000；4.北京师范大学珠海校区水科学研究中心,广东 珠海 519087；5.粤港水安全保障联合实验室,广东 珠海 519087；6.云南农业大学资源环境学院,云南 昆明 650201)

摘要：通过室内模拟研究了洱海沉积物原位覆盖氧化铝(Al 组)和氧化铁(Fe 组)磷释放控制效果,基于沉积物总磷(TP)、磷形态、溶解性有机质(DOM)和沉积物-水界面特征参数,分析了两种材料的控磷效果差异及其作用机制.结果表明,与对照组(CK 组)相比,Al 组和 Fe 组均显著抑制了 TP 和活性磷(SRP)的最大释放量(Q_{max}),抑制率达到了 42.61%和 40.64%(TP)、45.04%和 46.29%(SRP).两组材料覆盖均促进了沉积物总磷向下层迁移埋藏,同步增强了上层沉积物活性磷(弱吸附态磷(NH_4Cl-P)、可还原态磷(BD-P)和金属氧化物结合态磷(NaOH-P))向惰性磷(钙结合态磷(HCl-P)和难溶态磷(Residual-P))转化,进而降低了沉积物磷释放的直接来源.Al 组和 Fe 组的 DOM 含量变化与 TP 含量变化趋势一致,两组的 DOM 分子量和芳香族结构复杂化均呈增强趋势,且 DOM 矿化速率均被抑制.在腐殖化程度上,Fe 组 DOM 腐殖化程度有所增强,而 Al 组则相反,沉积物 DOM 分解而产生的磷释放减弱.此外,Al 组和 Fe 组沉积物-水界面的扩散边界层(DBL)厚度、氧化还原电位(E_h)及其衰减速率均有所升高,Fe 组氧气穿透深度(OPD)显著高于 CK 组,而 Al 组刚好相反.可见,两种材料均改变了界面厚度和氧化环境,增加了沉积物磷释放的通道阻力.以上研究结果表明,氧化铝和氧化铁均能有效控制湖泊沉积物磷释放,但其作用机制存在显著差异,此发现可为选择富营养化湖泊沉积物原位治理材料提供关键参考.

关键词：原位覆盖；磷释放；磷形态；溶解性有机质；沉积物-水界面
中图分类号：X524 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6241-09

Effect of in-situ capping on phosphorus release and interface characteristics of lake sediments. XI Yin[1,2], QU Wen-feng[1,2,3], FU De-yu[1,2], WANG Sheng-rui[4,5,6*], HAN Yuan[1,2], HU Li-li[1,3], LI Yu[1,3], WANG Peng[1,3] (1.Beijing Capital Eco-Environment Protection Group Co. Ltd., Beijing 100044, China；2.Beijing Mercury Environment Co., Ltd., Beijing 101599, China；3.Sichuan Qing shi Construction Co., Ltd. Beijing First Branch Company 100000, China；4.Center of Water science, Beijing Normal University at Zhuhai, Zhuhai 519087, China；5.Guangdong-Hong Kong Joint Laboratory for Water Security, Zhuhai 519087, China；6.College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6241~6249

Abstract：The effects of in-situ coverage of aluminum oxide (Al group) and iron oxide (Fe group) on phosphorus release from Erhai Lake sediments were evaluated through an indoor laboratory study. Base on sediment total phosphorus (TP), phosphorus forms, dissolved organic matter (DOM), and sediment water interface characteristic parameters, the differences and mechanisms of phosphorus control effects between the two materials were analyzed. The results showed that compared to the control group (CK group), both the Al and Fe groups significantly inhibited the maximum release amount (Q_{max}) of TP and reactive phosphorus (SRP), reducing them by 42.61% and 40.64% for TP, 45.04% and 46.29% for SRP, respectively. The downward migration and burial of TP in sediments were promoted by both types of material coverage, while the transformation of active phosphorus in upper sediments (weakly adsorbed phosphorus (NH_4Cl-P), reducible phosphorus (BD-P), and metal-oxide bound phosphorus (NaOH-P)) into inert phosphorus, namely(calcium bound phosphorus (HCl-P) and insoluble phosphorus (Residual-P), was simultaneously enhanced , thereby reducing the direct source of phosphorus release from sediments. The changes in DOM content in the Al and Fe groups followed the same trend as TP content. The molecular weight and aromatic structural complexity of DOM increased in both groups, and the mineralization rate of DOM was inhibited. The degree of DOM humification was enhanced in the Fe group, while the opposite trend was observed in the Al group, where phosphorus release produced by DOM decomposition was reduced. The diffusion boundary layer (DBL) thickness, oxidation-reduction potential (E_h), and decay rate of the sediment water interface in both the Al and

收稿日期：2025-03-17
基金项目：云南省重点研发计划专项(2022YFC3204400);北京首创生态环保股份有限公司内部课题(SCST202301)
* 责任作者, 教授, wangsr@bnu.edu.cn

Fe groups were all increased. Oxygen penetration depth (OPD) was markedly greater in Fe group than in the CK group, whereas it was lower in the Al group. Overall both materials changed the interface thickness and oxidation environment, increasing the channel resistance for phosphorus release from sediments. These findings demonstrate that both alumina and iron oxide can effectively control phosphorus release from lake sediments, although through distinct mechanisms, providing a scientific basis for selecting in-situ remediation materials in eutrophic lake sediments.

Key words：in situ coverage；phosphorus release；phosphorus forms；dissolved organic matter；sediment-water interface

原位覆盖技术因其兼具施工便捷、成本效益显著、治理效果稳定以及环境扰动较小等综合优势,已在河湖沉积物污染阻控与修复中被广泛应用[1].该技术是在沉积物表面覆盖一层或多层材料,通过覆盖材料对沉积物-水界面物质交换的物理阻隔,以及与沉积物氮、磷、有机质等发生物理化学等作用而抑制沉积物污染物释放[2].国内外已开展大量河湖沉积物磷释放阻控材料研究,如镧改性膨润土、天然红土原位覆盖对磷释放量控制和磷形态含量变化[3-4],覆盖材料后沉积物微环境及微生物活性的变化[5],以及沉积物有机质组分含量和结构特征对沉积物磷释放的影响[6-7],其研究成果都从不同角度一定程度上解释了原位覆盖后沉积物磷释放控制机制.还有学者通过对沉积物-水界面特征的原位观测,尝试从通道特征解释沉积物磷释放机制,结果表明沉积物-水界面存在几百微米厚的扩散边界层(DBL),其内物质的分子扩散超过涡流扩散,DBL 的厚度、溶解氧浓度和氧化还原电位对沉积物磷释放有重要影响[8-11],而针对覆盖材料后的沉积物-水界面特征变化研究却鲜有报道.

已有研究多聚焦于原位覆盖后沉积物磷释放通量[12]、沉积物磷形态迁移转化及再释放风险评估[13]、以及沉积物有机质含量及结构变化特征[14-15]等方面,鲜有结合覆盖材料后沉积物-水界面特征差异及沉积物 DOM 变化方面的报道.本文以氧化铁和氧化铝原位覆盖沉积物,通过监测上覆水磷浓度变化及覆盖材料 1 年后的沉积物磷含量、DOM 含量,结合紫外分光光度计和三维荧光光谱表征其对沉积物 DOM 结构等影响,同时首次分析了覆盖材料后的沉积物-水界面 DBL 厚度、溶解氧(DO)浓度、氧气穿透深度(OPD)和氧化还原电位(E_h)等变化,意在多角度系统揭示原位覆盖对湖泊沉积物磷释放影响及控制效果,结果可为原位覆盖技术在河湖内源磷释放控制机制的解释和材料选择提供理论依据和参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

洱海 109# 点位(25°47'59.49"N,100°11'49.25"E)位于洱海中部位置.在 20 世纪初该区域为湖心平台,水生植被丰富,水体透明度下降后,水生植物退化,大量的残体沉积使得该点位沉积物氮磷含量较高.利用彼得森采样器采集该点位表层(约 10cm)沉积物,用 5 目筛筛除杂质后,用刮板搅拌混匀后分别放置于自制的亚克力培养柱(高:25cm,直径:15cm),并抹平表层后盖上亚克力盖,及时运往实验室.

1.2 试验设计

1.2.1 覆盖实验设计 每个培养箱中分别覆盖相同厚度(5cm)、相同粒径(5~10 目)的氧化铁(Fe 组)和氧化铝(Al 组),同时做无覆盖对照组(CK 组),每个处理 3 次重复,加去离子水 2L,在 25℃下静态放置,定期补去离子水,保持上覆水 2L,每月取上覆水 200mL 测定 TP、SRP、TN 和 NH_3-N 等指标.培养一年后,沉积物按照 0~3cm、3~6cm、6~10cm 分层,取样,筛除(过 5 目筛)沉积物中未降解添加物,覆盖材料回收率为 95%~100%,冷冻干燥测定 TP 含量、各磷形态含量、DOM 含量等指标,每个指标测定作 3 次平行.

为定量分析沉积物磷的释放动力学过程,采用一级动力学方程进行拟合[16]

$$Q_t = Q_{max} \times (1 - e^{-kx})$$

式中:Q_t 为 t 时刻磷的释放量,mg/kg; Q_{max} 为释放平衡时磷的释放量(即最大释放量),mg/kg; k 为磷的释放速率(常数); t 为释放时间(以月计).

1.2.2 沉积物-水界面微电极实验设计 取过 5 目筛的 Fe 组、Al 组和 CK 组表层(0~3cm)沉积物,将其放入自制塑料容器(直径 6cm,高 12cm),沉积物厚 5cm,加少量水,搅拌至表面相对平整,共加去离子水 200mL.保持空间内温度在 25℃,在 21d 后利用矫正后的 DO 和 E_h 微电极,测定沉积物垂向 DO 和 E_h 变

化特征.

1.3　主要指标检测方法

1.3.1　上覆水磷的测定方法　上覆水总磷和活性磷(SRP)参照水质监测与分析(第四版, 2002 年)的钼锑钪-分光光度法测定[17].

1.3.2　沉积物指标测定方法　沉积物总磷含量(w(TP))采用 Rydin 等[18]改进的 SMT 方法测定,沉积物磷形态采用化学连续浸提法,沉积物提取液中的磷测定采用磷含量采用磷目钪比色法[19-20].

沉积物溶解性有机碳(DOC)含量测定及 DOM 光谱表征:取 3g 过 100 目筛干燥沉积物样品于 50mL 离心管中,加 Milli-Q(Millipore,18.25MΩ·cm)超纯水(水∶土 (v/w)=10:1), 恒温振荡(25℃,220r/min)24h, 10000r/min 离心 10min,上清液过预先于 450℃灼烧 5h 的 0.45 μm 的玻璃纤维膜(GF/F, Whatman, UK)后,收集滤液在 4℃冷藏[21],备用.沉积物 DOC 含量采用 TOC-V_{CPH} 分析仪(岛津公司,日本)高温燃烧法测定,标准溶液为 1000mg/L 邻苯二甲酸氢钾溶液稀释.沉积物 DOM 利用紫外-可见吸收光谱(Varian UV-Vis spectrophotometer DR5000,哈希,美国)测定,扫描波长范围为 200~900nm,步长为 1nm,以 Milli-Q 超纯水为参考,中速扫描,自动扣除空白测定其光谱;沉积物中 DOM 的三维荧光光谱利用 HitachiF-7000 型荧光光谱分析仪扫描,激发波长为 5nm,发射波长为 5nm,扫描速度为 2400nm/min,扫描光谱进行仪器自动校正,以 Milli-Q 超纯水做空白测定其光谱.

A_{253}/A_{203} 是有机物在 253nm 与 203nm 处紫外吸光度的比值,能反映其芳香环的取代程度与取代基的种类,A_{253}/A_{203} 比值越大,芳香环取代基中的羰基、羧基、羟基和酯基种类越多,反之则取代基以脂肪链为主[22].光谱斜率比值 S_R($S_{275\text{-}295}/S_{350\text{-}400}$)值常用来表征分子量的变化,$S_R$ 值越高,DOM 分子量越低[23].

荧光指数(FI)为 E_x=370nm 时,E_m=470nm 与 520nm 的荧光强度的比值,可以用来表征陆源及自生微生物源 DOM 的相对贡献,并判断 DOM 的降解程度[24].腐殖化指数(HIX)是通过 E_m 在 435~480nm 处和 300~345nm 处的荧光强度的积分值之和与在 E_x=254nm 处的荧光强度比值来获得的,用以表征沉积物提取液中 DOM 的腐殖化程度[24].

1.3.3　沉积物环境因子及矿化速率测定方法　沉积物-水界面 DO、E_h 和矿化速率测定方法:DO 和 E_h 微电极自动控制系统设置步径为 200μm/步,总深度为 3.20cm,自动回位.每次测定完毕后,利用自动控制升降台降低 5cm 后,转动样品,然后控制升降台回复原位,3 次测定的针孔位置呈正三角形.每组每次 E_h 和 DO 电极在测定前后均需矫正,并通过后校正确定数据的精准性,后校正出现错误时,则需重新矫正后测定其 E_h 或者 DO.同时采用便携式温室气体测仪(LGR-100)测定样品在自制密闭容器(H=45cm, R=30cm)中其 CO_2 和 CH_4 释放速率.

1.4　数据处理

数据基本处理应用 Excel 2021 处理,作图主要应用 origin 2024 处理,相关性分析及回归分析应用 SPSS 处理.

2　结果与分析

2.1　覆盖材料对沉积物磷释放影响

经拟合后的各组沉积物 TP 和 SRP 释放动力学参数如表 1,R^2 均大于 0.9,表明一级动力学方程很好地拟合了洱海表层沉积物磷释放的动力学过程.本研究条件下 Q_{max} 表示沉积物磷的释放能力,也是本文研究覆盖材料对沉积物总磷及活性磷释放影响的一个重要参数.Al 组和 Fe 组沉积物 TP 的 Q_{max} 相比于 CK 组分别减少了 42.61%和 40.64%.Al 组和 Fe 组的 SRP 的 Q_{max} 相比于 CK 组分别减少了 45.04%和 46.29%.另外,两组沉积物 TP 和 SRP 的释放速率也明显低于 CK 组.SRP 是各磷组分中活性最高,生物利用率最强的组分,沉积物 SRP 的释放量将直接影响上覆水体富营养进程.Al 组、Fe 组和 CK 组沉积物释放的 SRP 占 TP 的比例分别为 67.95%、63.31%和 70.96%.氧化铝和氧化铁覆盖沉积物不仅降低了其 TP 和 SRP 的释放量和释放速率,也降低了 TP 中 SRP 的占比.

表 1　不同处理沉积物 TP 及 SRP 释放一级动力学拟合参数

Table 1　The first-order kinetic fitting parameters for the release of different treatments of sediment TP and SRP

指标	参数	CK 组	Al 组	Fe 组
TP	Q_{max}	0.4274	0.2453	0.2537
	k	3.3326	1.0323	0.7745
	R^2	0.90	0.97	0.95
SRP	Q_{max}	0.3033	0.1667	0.1629
	k	0.6682	0.6074	0.4152
	R^2	0.97	0.98	0.98

2.2 覆盖材料对沉积物总磷含量及磷形态影响

沉积物总磷含量(w(TP))高低与其磷释放量潜力直接相关.不同处理沉积物上、中、下层沉积物(w(TP))分布如图 1.相比于 CK 组,上层沉积物 w(TP)表现为 CK 组>Fe 组>Al 组,中层、下层沉积物 w(TP)均表现为 Al 组>Fe 组>CK 组.具体而言,Al 组和 Fe 组上层沉积物 w(TP)分别降低了 24.38%和 18.30%;中层、下层沉积物 w(TP)分别增加了 6.86%和 2.62%、15.71%和 9.87%.从垂向上来看,CK 组沉积物 w(TP)从上层到下层逐渐降低,Al 组和 Fe 组沉积物 w(TP)随深度增加而增加,表明覆盖氧化铝和氧化铁降低了上层沉积物 w(TP),进而降低了沉积物磷的释放潜力,这与 TP 和 SRP 的释放速率明显降低的结果也一致.

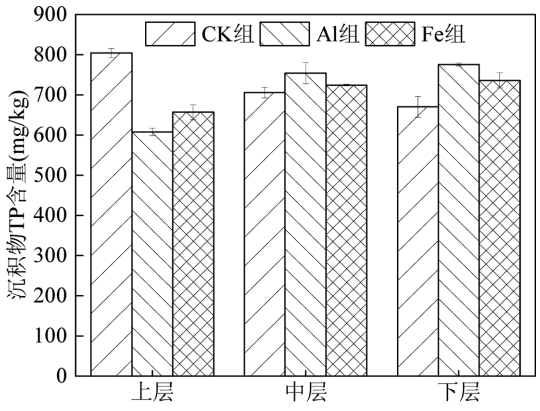


图 1 不同处理沉积物 TP 含量分布特征

Fig.1 Distribution characteristics of TP content of the sediments from different treatments

沉积物 TP 与 SRP 的释放量与沉积物磷形态含量直接相关,特别是上层沉积物磷形态与含量将直接影响上覆水磷含量[24-25].不同处理沉积物的上层沉积物磷形态含量如图 2 所示.相对于 CK 组,Al 组和 Fe 组的上层沉积物 w(NH_4Cl-P)分别减少 17.24%和 24.47%.w(BD-P)分别减少 9.82%和 20.84%,w(NaOH-P)分别减少 8.38%和 22.97%,这与沉积物 TP 和 SRP 的 Q_{max} 规律一致.相比于 CK 组,Al 组和 Fe 组的上层沉积物 w(HCl-P)分别增加了 1.63%和 4.72%,w(Residual-P)分别增加了 10.87%和 6.97%.整体来看,覆盖氧化铁和氧化铝的沉积物 w(NH_4Cl-P、BD-P、NaOH-P)分别降低了 11.76%和 18.69%,w(HCl-P、Residual-P)分别增加了 2.23%和 8.50%,表明氧化铝和氧化铁降低了沉积物中 w(NH_4Cl-P)、w(BD-P)和 w(NaOH-P),并促进其向 HCl-P 和 Residual-P 转化,进而降低了 TP 和 SRP 的释放量.

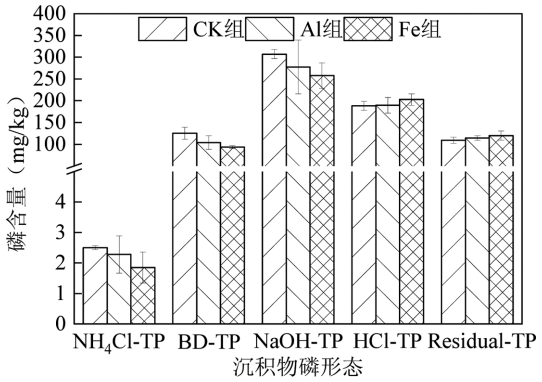


图 2 不同处理上层沉积物的磷形态含量特征

Fig.2 The contents of different phosphorus forms from the different treatments of surface sediments

2.3 覆盖材料对沉积物 DOM 特征的影响

2.3.1 覆盖材料对沉积物 DOM 含量及结构特征影响 DOM 是一种普遍存在于水体中的有机质,DOC 是其主要组成成分,因此可以用 DOC 含量来表示水体中 DOM 的含量[26].不同处理沉积物上、中、下层沉积物 w(DOC)如图 3 所示.上层沉积物 w(DOC)表现为 CK 组>Fe 组>Al 组,中层、下层沉积物 w(TOC)均表现为 Fe 组>Al 组>CK 组.具体而言,相比于 CK 组,Al 组和 Fe 组上层沉积物 w(DOC)分别减少了 13.04%和 18.06%,中层、下层沉积物 w(DOC)分别增加了 1.52%和 3.03%、8.40%和 10.31%.表明 Fe、Al 氧化物使沉积物 DOM 含量均随深度增加而含量增加,这与总磷的分布趋势一致.同时,沉积物 DOM 含量与磷的释放潜能成正相关[7],因此覆盖氧化铝和氧化铁对沉积物 DOM 含量特征的影响也是影响沉积物磷释放因素之一.

覆盖材料沉积物的 DOM(溶解性有机质)紫外光谱指数特征(S_R、A_{253}/A_{203})如表 2 所示.与 CK 组相比,Fe 组、Al 组各层沉积物 DOM 的 S_R 值均显著减小,表明 2 种材料覆盖增加了沉积物 DOM 分子质量,且 Fe 组增幅最大.其各层沉积物 A_{253}/A_{203} 值大小顺序表现为:Al 组>Fe 组>CK 组.表明覆盖 Fe、Al 氧化物使沉积物 DOM 芳环上含有更多较多酯类、羟基、羧基、羰基等取代基,即覆盖材料后沉积物 DOM 官能团数量增加.

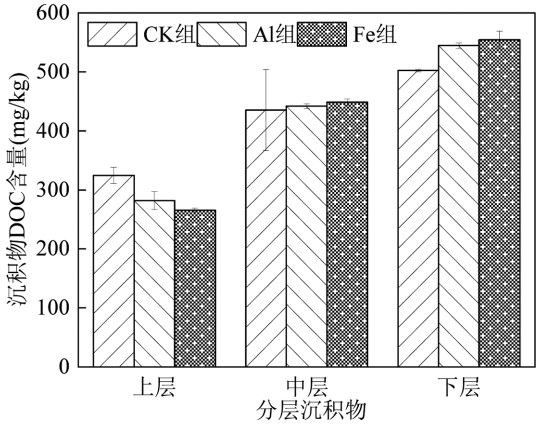


图 3　覆盖材料沉积物 DOC 含量特征

Fig.3　Content of the DOC from the sediment of covering materials

表 2　不同处理沉积物 DOM 紫外光谱特征

Table 2　The UV spectral characteristics of DOM in different treatments of sediments

指标	分层	CK 组	Al 组	Fe 组
S_R	上层	0.67	0.60	0.56
	中层	0.68	0.60	0.62
	下层	0.70	0.63	0.62
A_{253}/A_{203}	上层	0.202	0.217	0.204
	中层	0.218	0.224	0.220
	下层	0.213	0.223	0.215

覆盖材料沉积物 DOM 荧光指数特征(FI、HIX)如表 3 所示.对于 DOM 荧光指数 FI>1.8 时,表明 DOM 中腐殖质主要为微生物内源产生[27].三组沉积物 DOM 的 FI 值 2.14~2.36,相比于 CK 组,Fe 组和 Al 组的上、中、底三层沉积物 DOM 的 FI 均增大,且随深度的增加 FI 增大,表明氧化铁和氧化铝促进了微生物的活动,使沉积物 DOM 由陆源向微生物源转变,而 CK 组沉积物 DOM 的 FI 值差异较小,表明 DOM 保持相对稳定.沉积物覆盖材料后均促进了微生物对沉积物 DOM 的降解转化,继而使得沉积物 DOM 含量降低.

覆盖材料的沉积物 DOM 的 HIX 在 3.13~4.76,沉积物 DOM 的 HIX 值均表现 Fe 组>CK 组>Al 组.表明氧化铁促进了沉积物 DOM 腐殖化,而氧化铝覆盖抑制了沉积物的腐殖化.3 组沉积物 DOM 的 HIX 值均随深度增加而降低,表明表层沉积物 DOM 的腐殖化程度远高于中、下层,这说明沉积物 DOM 的腐殖化过程主要发生在表层.

2.3.2　覆盖材料对沉积物 DOM 矿化速率的影响　不同处理沉积物 CH_4 和 CO_2 释放速率特征如图 4 所示.各组沉积物 CH_4 和 CO_2 释放速率均表现为 CK 组>Al 组>Fe 组,相对与 CK 组,Al 组和 Fe 组的沉积物 CH_4、CO_2 释放速率分别降低了 22.66%和 24.82%、20.55%和 70.68%.整体来看,覆盖材料的沉积物的 CH_4 和 CO_2 释放速率均受抑制,但 Al 组 CH_4 和 CO_2 释放速率高于 Fe 组.表明覆盖材料均抑制了沉积物溶解性有机质的矿化过程.

表 3　不同处理沉积物 DOM 荧光光谱特征

Table 3　Characteristics of DOM fluorescence spectra of different treated sediments

荧光指标	分层	CK 组	Al 组	Fe 组
FI	上层	2.17	2.25	2.18
	中层	2.16	2.27	2.24
	下层	2.14	2.36	2.25
HIX	上层	3.88	3.25	4.53
	中层	3.61	3.17	4.28
	下层	3.13	3.06	3.90

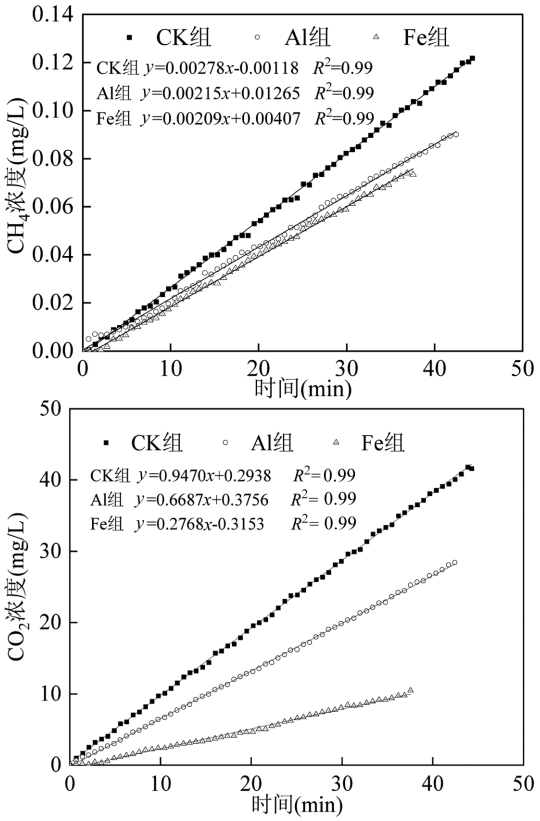


图 4　不同处理沉积物 CH_4 和 CO_2 的释放速率特征

Fig.4　Variation of the release rates of CH_4 and CO_2 from different treatments of sediments.

2.4　覆盖材料对沉积物-水界面特征影响

2.4.1　覆盖材料对沉积物-水界面 DO 特征影响　不

同处理的沉积物−水界面 DO 垂向变化特征如图 5 所示.各组沉积物 DBL 厚度及 C_w(DBL 上边界层 DO 浓度)表现为 Al 组>Fe 组>CK 组,OPD 和 C_s(DBL 下边界层 DO 浓度)表现为 Fe 组>CK 组>Al 组.具体而言,相比于 CK 组,Al 组和 Fe 组的沉积物 DBL 厚度增加了 300.00%和 50.00%,C_w 分别增加了 93.50%和 21.34%,而 Al 组 C_s 和 OPD 分别减少了 17.34%和 20.00%,Fe 组 C_s 和 OPD 分别增加了 19.05%和 30.00%.

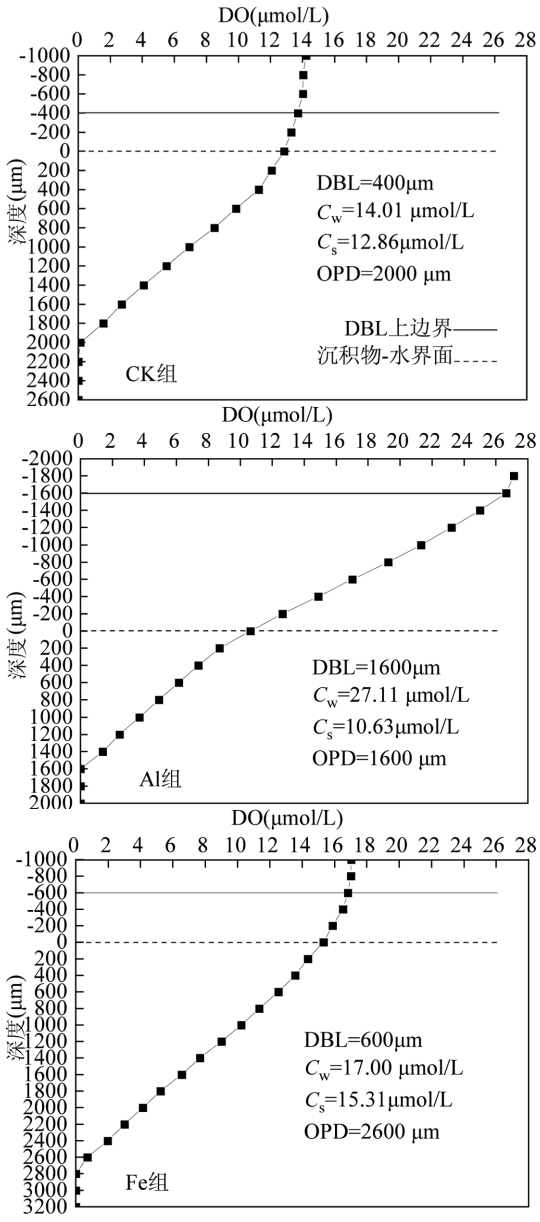


图 5 不同处理的沉积物−水界面 DO 垂向变化特征

Fig.5 The vertical variation characteristics of the dissolved oxygen at the sediment−water interface under different treatments

2.4.2 覆盖材料对沉积物−水界面 E_h 的影响 不同处理的沉积物−水界面的 E_h 垂向变化特征如图 6 所示.各组沉积物表面 E_h 值表现为 Fe 组>Al 组>CK 组,沉积物表现氧化性深度为 CK 组>Al 组>Fe 组,而氧化性衰减速率为 Fe 组(27.58mV/mm)>Al 组(11.36mV/mm)>CK 组(10.12mV/mm).相比于 CK 组,Al 组和 Fe 组沉积物表面的 E_h 值增加了 10.63%和 32.32%,沉积物表现氧化性深度减少了 1.52%和 51.47%,E_h 值衰减速率分别增加了 12.25%和 174.31%.

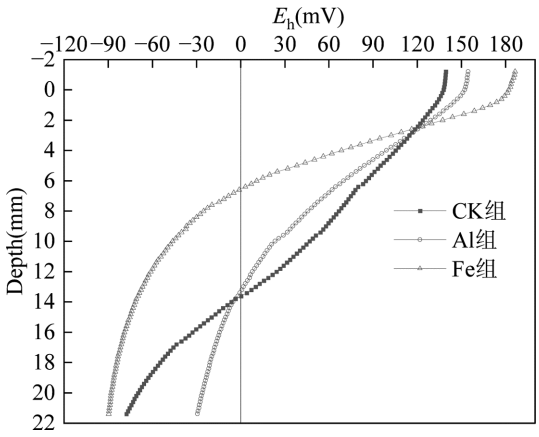


图 6 不同处理的沉积物−水界面的 E_h 垂向变化特征

Fig.6 The vertical variation of the E_h at the sediment−water interface under different treatments

3 讨论

3.1 覆盖材料影响磷迁移转化是对沉积物磷释放的来源控制

沉积物磷的化学形态及迁移转化与沉积物磷释放有密切关系[28-29].与 CK 组相比,覆盖材料沉积物 TP 垂向上均表现向底部迁移的趋势,降低了其通过沉积物上层释放到水体的潜能.结合上层沉积物磷形态含量来看,相比 CK 组,覆盖材料的沉积物中 NH_4Cl−TP、BD−TP 和 NaOH−TP 的含量明显降低,其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、金属氧化物胶膜所包蔽的还原性磷酸铁以及磷酸铝和吸附于铁、铝氧化物或氢氧化物胶体表面的磷,三者均是沉积物磷形态中活性较强的磷组分,一般称为活性磷[30-33].HCl−P 主要成分为磷灰石磷,俗称 Ca−P;Residual−P 为难溶性磷,两者相对稳定,释放风险较小,一般称为惰性磷[28].覆盖材料促进了活性磷向惰性磷转化,且覆盖氧化

铁的效果明显强于覆盖氧化铝.氧化铁和氧化铝皆具较大比表面积、含有相当数量的官能团(如羟基、羧基等)吸附位点,其对磷酸根离子有较强的吸附作用[34].同时,金属氧化物溶解的离子及其形成的胶体对沉积物中的磷也有较强的化学沉淀作用[35-36].因此,氧化铁和氧化铝覆盖后,其金属矿物表面官能团及其分解产生的金属离子和胶体与沉积物间隙水中的磷发生吸附和螯合等作用形成大分子体,实现了对沉积物中逸出的磷进行捕获和封藏,并随大分子向下迁移,最终表现为促进沉积物磷向下部迁移,降低了上层总磷及活性磷含量,并促进活性磷向惰性磷转化,进而影响了沉积物 TP 和 SRP 的释放.

3.2　覆盖材料影响沉积物 DOM 降解是对沉积物磷释放的磷库控制

溶解性有机质是沉积物有机质最为活跃的成分之一,其主要由有机酸、多糖、氨基糖、腐殖酸和碳水化合物等组成,其含量和特征变化在磷的迁移转化过程中起到了重要作用[36].相比于无覆盖 CK 组,覆盖氧化铁和氧化铝均促进了沉积物微生物活动,使沉积物 DOM 芳环上含有更多较多酯类、羟基、羧基、羰基等取代基官能团,进而使得沉积物 DOM 与磷和金属离子有更多的结合位点.两种氧化物及其离子在碱性条件下形成的胶体通过络合和螯合等作用与沉积物 DOM 形成大分子[34],进而表现 DOM 分子量增大,并向下迁移埋藏.

沉积物有机质的降解包括矿化和腐殖化过程,其中矿化过程是指有机质易降解部分经微生物分解成 CO_2、CH_4、H_2O,PO_4^{3-}等其他无机组分的过程,腐殖化过程是有机质中部分生物大分子经微生物等再降解和合成,形成腐殖质过程[37].各组沉积物有机质矿化生成 CO_2 速率均明显高于 CH_4,表明沉积物有机质矿化过程主要以有氧矿化为主.参考 CO_2、CH_4 释放速率结果和沉积物 DOM 腐殖化指数来看,两者对沉积物 DOM 的影响机理不同.覆盖氧化铝抑制了沉积物 DOM 的腐殖化和矿化过程,降低了 DOM 矿化分解而产生的磷.覆盖氧化铁不仅抑制了沉积物 DOM 矿化过程,还促进了沉积物 DOM 腐殖化形成了较多腐殖质,增强了对磷的固化,这也解释了两者覆盖后沉积物活性磷含量均减少,但 Fe 组的沉积物活性磷含量低于 Al 组的原因.

3.3　覆盖材料影响沉积物−水界面环境特征是对沉积物磷释放影响的过程控制

磷在沉积物−水界面的迁移转化过程作为湖泊磷循环的关键过程,沉积物−水界面的环境特征变化对沉积物磷迁移转化有重要影响[11].不同处理的沉积物−水界面的 DBL 厚度为 400~1600μm,这与大多数研究的结果一致[9-11].与 CK 组相比,Al 组和 Fe 组沉积物−水界面的 DBL 厚度分别增加了 300.00%和 50.00%.DBL 内的物质进出的方式主要为分子扩散方式,DBL 厚度增大意味着物质穿过 DBL 的阻力增加[9],这与其沉积物磷释放被抑制的结果一致.同时,覆盖氧化铝的沉积物 DBL 上边界层 DO 浓度、沉积物表面 E_h 值和 E_h 值衰减速率分别增加了 93.50%、10.63%和 12.25%,但其沉积物表现氧化性的深度、沉积物表面 DO 浓度和 OPD 分别降低了 1.5%、17.34%和 20.00%.表明覆盖氧化铝的沉积物 DBL 上边界水体的复氧能力增强,DO 浓度增加,但因其 DBL 厚度显著增加,穿透 DBL 至沉积物表面 DO 浓度和 O_2 在沉积物中穿透深度降低,导致其沉积物内 OPD 减小,E_h 随深度逐步降低.覆盖氧化铁的沉积物 DBL 上边界层 DO 浓度、沉积物表面 DO 浓度、沉积物表面的 E_h 值、E_h 值衰减速率和 OPD 分别增加了 21.34%、19.05%、32.32%、174.31%和 30.00%,沉积物表现氧化性深度减少了 51.47%.表明覆盖氧化铁也增强了沉积物 DBL 上边界水体的复氧能力,DO 浓度增加,虽其 DBL 厚度增加,但未降低沉积物表面 DO 浓度和 OPD,而覆盖氧化铁促进了沉积物 DOM 腐殖化过程,其沉积物内 E_h 呈现随深度急速降低.

覆盖材料均降低了沉积物 E_h 且 Fe 组快于 Al 组,进而导致沉积物活性磷分解[38],这与两组上层沉积物活性磷含量降低且 Fe 组低于 Al 组的结果一致.因沉积物氧化性降低而分解的磷与 DOM 降解产生的物质与结合形成了惰性磷,特别是氧化铁促进了沉积物 DOM 腐殖化,这解释了沉积物惰性磷含量增加且 Fe 组高于 Al 组的结果.

值得注意的是,本研究结果是在实验室得到的.实际环境中,由于受上覆水体水质、环境因素(温度、pH 值、风浪扰动等)及外源磷输入等影响,两种材料对沉积物磷释放控制效果及机理可能会有所不同.因此,实际应用中应结合原位试验,以更全面地验证其在不同场景条件下的实际效果.此外,不同覆盖厚

度及粒径材料对沉积物磷迁移转化及沉积物−水界面的影响亦值得深入研究,以优化其在实际工程项目中的应用参数.

4 结论

4.1 覆盖氧化铁和氧化铝对沉积物 TP 和 SRP 释放均有较好控制效果,其控制削减率均为 40%以上,且覆盖氧化铁对沉积物磷的释放控制效果更优.

4.2 覆盖氧化铝和氧化铁均降低了上层沉积物 TP 含量,增加了中、下层沉积物 TP 含量.其中对上层沉积物活性磷含量分别降低了 11.76%和 18.69%,惰性磷含量分别增加了 2.23%和 8.50%,即覆盖氧化铁和氧化铝均促进沉积物的活性磷向惰性磷的转化,并向下迁移,进而实现其控制沉积物磷释放的目的.

4.3 覆盖材料均增加了沉积物 DOM 取代基及官能团数量,增加了 DOM 分子量,并使 DOM 向下层迁移且抑制了其矿化,而实现对沉积物磷释放的控制.

4.4 覆盖材料均提升了沉积物水−界面 DBL 厚度,增加了对沉积物磷释放的阻力,而抑制了沉积物磷释放.

参考文献:

[1] 范雨春,刘 智,刘 流,等.原位覆盖对异龙湖底泥氮磷释放抑制效果的实验研究 [J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2024,46(3):29−36.
Fan Y C, Liu Z, Liu L, et al. Experimental study on the inhibition effect of in−situ capping on nitrogen and phosphorus release from the sediment of Yilong Lake [J]. Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences), 2024,46(3):29−36.

[2] 叶恒朋,陈繁忠,盛彦清,等.覆盖法控制城市河涌底泥磷释放研究 [J]. 环境科学学报, 2006,26(2):262−268.
Ye H P, Chen F Z, Sheng Y Q, et al. Suppressing phosphate liberation from urban river sediment using capping method [J]. Acta Science Circumstaniae 26(2):262−268.

[3] 杨诗幼,唐炳然,罗竣潇,等.底泥覆盖对氮磷释放及休眠蓝藻复苏的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6322−6331.
Yang S Y, Tang B R, Luo J X, et al. Effects of sediment capping on the nutrients release and recruitment of dormant cyanobacteria [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):6322−6331.

[4] 张 瑜,尹月鹏,唐金勇,等.天然红土与苦草联合控制沉积物中磷释放 [J]. 中国环境科学, 2022,42(8):3728−3735.
Combined control of phosphorus release from sediment by red soil and Vallisneria spiralis [J]. China Environmental Science, 2022,42(8): 3728−3735.

[5] 陈姝彤,李大鹏,徐楚天,等.覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 [J]. 环境科学, 2021,6(42):2848−2855.
Cheng S T, Li D P, Xu C T, et al. effect of sediment microenvironment on sedimentary phosphorus release under capping [J]. Environmental Science, 2021,6(42):2848−2855.

[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 Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014,34(9):2346−2354.

[7] 赵忠红,张乃明,扈学文,等.云南阳宗海表层沉积物有机质组成结构对磷赋存形态特征的影响 [J]. 湖泊科学, 2017,29(2):308−316.
Zhao Z H, Zhang N P, Hu X W, et al. Effects of composition and structure of natural organic matter on phosphorus fractions in sediment from Lake Yangzonghai, Yunnan Province [J]. Journal of Lake Sciences, 2017,29(2):308−316.

[8] 许炼烽,邓绍龙,陈继鑫,等.河流底泥污染及其控制与修复 [J]. 生态环境学报, 2014,23(10):1708−1715.
Xu L F, Deng S L, Chen J X, et al. River sediment pollution and its control and restoration [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014,23(10):1708−1715.

[9] 王计超,黄 涛,许 丹,等.春夏季巢湖湖滨沉积物−水界面磷动态与内源释放潜力 [J]. 中国环境科学, 2024,44(9):4948−4957.
Wang J C, Huang T, Xu D, et al. Dynamics and endogenous release potential of phosphorus at sediment−water interface in Chaohu lakeshore in spring and summer [J]. China Environmental Science, 2024,44(9):4948−4957.

[10] 雷 沛,张 洪,王 超,等.沉积物−水界面污染物迁移扩散的研究进展 [J]. 湖泊科学, 2018,30(6):1489−1508.
Lei P, Zhang H, Wang C, et al. Migration and diffusion for pollutants across the sediment−water interface in lakes: A review [J]. Journal of Lake Sciences, 2018,30(6):1489−1508.

[11] 范成新.湖泊沉积物−水界面研究进展与展望 [J]. 湖泊科学, 2019, 31(5):1191−1218.
Fan C X. Advances and prospect in sediment−water interface of lakes: A review [J]. Journal of Lake Sciences, 2019,31(5):1191−1218.

[12] 陈 洁,许 海,詹 旭,等.湖泊沉积物−水界面磷的迁移转化机制与定量研究方法 [J]. 湖泊科学, 2019,31(4):907−918.
Chen J, Xu H, Zhan X, et al. Mechanisms and research methods of phosphorus migration and transformation across sediment−water interface [J]. Journal of Lake Sciences, 2019,31(4):907−918.

[13] 王增龙,吴志皓,王书航,等.原位覆盖控制沉积物磷释放效果的验证评估 [J]. 环境科学与技术, 2024,47(4):140−151.
Wang Z L,Wu Z H, Wang S H, et al. Validation and evaluation of in−situ capping for controlling phosphorus release in sediment [J]. Environmental Science & Technology, 2024,47(4):140−151.

[14] Zeng H, Yan J, Zhang F, et al. Response of sediment with Ca/Al composites capping to cyanobacterial bloom decline: Blocking the formation and the release of sediment iron−bound phosphorus (Fe−P) [J]. Science of the Total Environment, 2024,955:177044.

[15] Yang C, Li Q, Chen X, et al. Effects of the combined use of lanthanum carbonate and activated carbon capping materials on phosphorus and dissolved organic matter in lake sediments [J]. Environmental Research, 2024,264:120291.

[16] Hou L J, Liu M, Jiang H Y, et al. Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary [J]. Environmental Geology, 2003,45(1):72−78.

[17] 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.
Editorial Committee of Monitoring and Analysis Methods of Water and Wastewater, State Environmental Protection Administration. Monitoring and analysis methods of water and wastewater [M]. 4th Ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[18] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000,34(7):2037−2042.

[19] Hupfer M, Zak D, Roßberg R, et al. Evaluation of a well−established sequential phosphorus fractionation technique for use in calcite−rich lake sediments: identification and prevention of artifacts due to apatite formation [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2009,7(6): 399−410.

[20] 王敬富,陈敬安,杨海全,等.贵州红枫湖沉积物磷的生物有效性研究 [J]. 地球与环境, 2016,44(4):437−440.
Wang J A, Chen J A, Yang H Q, et al. Bioavailable phosphorus in sediments from Lake Hongfeng, Southwestern China [J]. Earth and Environment, 2016,44(4):437−440.

[21] 王　斌,黄廷林,陈　凡,等.亚热带分层型水库夏季水质特征及沉积物内源污染影响研究 [J]. 中国环境科学, 2021,41(10):4829−4836.
Wang B, Huang T L, Chen F, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in sediment and overlying water of water source reservoir [J]. China Environmental Science, 2021,41(10):4829−4836.

[22] Korshin G V, Benjamin M M, Sletten R S. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on NOM composition and formation of organo−halide compounds during chlorination [J]. Water Research, 1997,31(7):4702−4708.

[23] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. Limnology and Oceanography, 2008,53(3):955−969.

[24] Liu S S, Zhao T H, Zhu Y R, et al. Molecular characterization of macrophyte−derived dissolved organic matters and their implications for lakes [J]. Science of the Total Environment, 2018,616/617:602−613.

[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 sediment and contributions of different P forms in Dianchi lake [J]. Journal of Agro−Environment Science, 2004,23(4):731−734.

[26] 马琦琦,李　刚,魏　永.城郊关键带土壤中溶解性有机质的光谱特性及其时空变异 [J]. 环境化学, 2020,39(2):455−466.
Ma Q Q, Li G, Wei Y. Spectral characteristics and spatiotemporal variation of DOM in peri−urban critical zone [J]. Environmental Chemistry, 2020,39(2):455−466.

[27] 闫晓寒,韩　璐,刘勇丽,等.基于 UV−Vis 辽河保护区地表水 DOM 的时空分布特征 [J]. 环境科学研究, 2022,35(1):51−59.
Yan X H, Han L, Liu Y L, et al., 2022. Spatiotemporal distribution characteristics of surface water DOM in Liaohe River Nature Reserve based on UV−Vis [J]. Research of Environmental Sciences, 35(1): 51−59.

[28] 吕　睿,赵好轩,麦富生,等.滇池流域表层沉积物溶解性有机质分布特征及其环境意义 [J]. 环境科学学报, 2024,44(8):337−350.
LÜ R, Zhao H X, Mai F S, et al. Characteristics of dissolved organic matter distribution in surface sediments of Dianchi basin and its environmental significance [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024, 44(8):337−350.

[29] 谢发之,罗　锟,朱元荣,等.南漪湖沉积物磷的赋存形态及对上覆水的影响 [J]. 中国环境科学, 2022,42(11):5318−5327.
Xie F Z, Luo K, Zhu Y R, et al. Characteristics of phosphorus fractions in sediments and its influence on the water quality of Lake Nanyi [J]. China Environmental Science, 2022,42(11):5318−5327.

[30] Lucotte M, D'anglejan, B. Processes controlling phosphate adsorption by iron hydroxides in estuaries [J]. Chemical Geology, 1988,67:75−83.

[31] 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.

[32] 蒋　娟,龙云川,姚小琴,等.贵州草海沉积物磷形态分布及释放风险分析 [J]. 环境科学学报, 2022,42(7):347−358.
Jiang J, Long Y C, Yao X Q, et al. Fraction distribution and release risk analysis of phosphorus in sediments from Caohai, Guizhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022,42(7):347−350.

[33] Bostrom B, Jansson M, et al. Phosphorus release from lake sediment [J]. Arch Hyarobiol, 1982,18:55−596.

[34] 刘　凡,介晓磊.不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点 [J]. 土壤学报, 1997,34(4):367−374.
Liu F, Jie X L. Coordination forms and transformation of phosphate adsorbed by goethite surface on different pH [J]. Acta Pedologica Sinica, 1997,34(4):367−374.

[35] Simmons J A. Phosphorus removal by sediment in streams contaminated with acid mine drainage [J]. Water Air & Soil Pollution, 2010,209(1):123−132.

[36] Reitzel K, Jensen H S, Egemose S. pH dependent dissolution of sediment aluminum in six Danish lakes treated with aluminum [J]. Water Research, 2013,47(3):1409−1420.

[37] 王　龙,陈宜华,王育来.巢湖流域典型环境介质溶解有机质光谱特征及其环境指示意义 [J]. 环境科学学报, 2021,41(3):991−999.
Wang L, Chen Y H, Wang Y L. Optical properties of dissolved organic matter derived from four typical environmental media in Chaohu Lake basin and its environmental implications [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(3):991−999.

[38] 徐　洋,陈敬安,王敬富,等.氧化还原条件对红枫湖沉积物磷释放影响的微尺度分析 [J]. 湖泊科学, 2016,28(1):68−74.
Xu Y, Chen J A, Wang J F, et al. The micro−scale investigation on the effect of redox condition on the release of the sediment phosphorus in Lake Hongfeng [J]. Journal of Lake Sciences, 2016,28(1):68−74.

作者简介：席　银(1991−),男,湖北宜昌人,工程师,硕士,主要从事河湖水环境治理方面的研究.发表论文 10 余篇.xiyin2016@163.com.