

文章编号: 1000-0550(2002)03-0416-05

# 滇池现代沉积物中磷的地球化学及其对环境的影响<sup>①</sup>

夏学惠<sup>1</sup> 东野脉兴<sup>1</sup> 周建民<sup>1</sup> 田升平<sup>1</sup> 张灼<sup>2</sup> 彭彦华<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>化学矿产地质研究院 河北涿州 072754) (<sup>2</sup>云南大学生物系 昆明 650091)

**摘要** 湖泊沉积物中磷是产生富营养化的重要元素。湖泊中磷元素含量、地球化学行为以及它的复杂矿物学特征使人们对磷的研究极为重视。滇池中总磷超标10.3倍,底泥沉积物中 $P_2O_5$ 平均含量0.52%,最高可达1.92%。滇池地处磷矿区,是磷质来源最丰富的湖泊,统计表明,磷含量每年在不断增长。滇池沉积物中磷主要以吸附态、有机态、铁结合态、钙结合态、铝结合态等几种形式存在。这些形态磷在底泥中是不稳定的,它们在环境改变条件下,又将磷释放到水体中。微生物在磷的循环过程中起了重要作用,乳酸菌对不溶性磷酸盐的分解,使湖泊中可溶磷含量增高。聚磷菌对磷元素的富集以及聚磷菌死亡后发生有机磷的矿化作用,是湖泊中水合磷酸盐矿物沉积的重要途径。当湖泊中这种不稳定的水合磷酸盐矿物在条件具备的情况下,经沉积物覆盖成岩作用后,最终形成磷灰石。

**关键词** 湖泊沉积物 磷地球化学 微生物成磷作用 滇池环境

**第一作者简介** 夏学惠 男 1955年出生 高级工程师 矿床地质与环境地质学

**中图分类号** P512 X141 **文献标识码** A

滇池是云南高原上最大的淡水湖泊,南北长40 km,东西最宽12.9 km,面积289.0 km<sup>2</sup>,最大水深6.0 m。以滇池湖为中心,群山环抱盆地。盆地水系属长江流域,滇池为一源头型湖泊。滇池是昆明城市饮用水、工农业用水的水源,也是城市污水、工业废水及农业回归水的接纳水体。滇池水污染非常严重,水质超过5类标准,主要污染物是耗氧有机质和磷质,总磷超标10.3倍,富营养化、异养富营养化现象十分突出。

## 1 滇池磷的物质来源

滇池汇水河流有20多条,流域面积近3 000 km<sup>2</sup>,直接流经已开采磷矿区的河流就有柴河、晋宁大河、螳螂川等较大河流。滇池南、西、东三面分布大量寒武纪磷块岩,每年有大量磷质通过物理、化学和生物作用进入滇池,尤其是近几十年来由于大规模开采磷矿以及一些磷化工企业废物排放,导致进入滇池的磷急剧增加。仅南部澄江,晋宁磷矿开采,每年有13万吨含磷泥砂进入滇池,滇池北部盘龙江流经昆明市,携带城市工业与生活污水也有相当的磷元素进入滇池。据王桂林等研究<sup>②</sup>,滇池可溶性磷为0.348 mg/L,比正常湖水高20倍,磷的富集地段达0.72 mg/L,比正常湖水

高70倍。可见滇池是世界湖泊中磷质来源最丰富的湖泊之一。

## 2 滇池磷的分布特征

统计表明,滇池总磷年入湖量为31.5万吨,且含量每年仍在不断增长,仅1996至1997年,总磷量就由0.61 mg/L增至0.85 mg/L。据昆明市环境监测中心2000年4月公布的数据显示<sup>③</sup>,滇池总磷污染仍呈上升趋势,外海总磷增加尤为突出。滇池内部营养负荷占全部营养负荷的相当大部分,内部磷负荷起着决定性作用,滇池是以磷为限制因子的富营养化湖泊。

### 2.1 磷的水平分布特征

采自滇池42个点表层底泥样品分析表明,滇池中磷含量分布是不均匀的,不同区域变化较大。 $P_2O_5$ 含量变化在0.18%~1.92%。平均 $P_2O_5$ 含量为0.52%,从滇池磷平面分布等值线图1可见,磷高值区主要分布在海口—晋宁附近。底泥中总磷含量平面分布图2可以看出,滇池由北向南,总磷含量依次递增。其原因为南部周围有昆阳、观音山和上蒜等磷矿区通过暴雨冲刷使其风化后的磷块岩流入大河尾,致使南部底泥沉积物中的磷含量增高<sup>①</sup>。而水体中的可溶磷

① 国家自然科学基金项目(批准号:49872047)资助

② 王桂林.磷循环与反应过程方程.中国环境科学院内部资料.1990

③ 昆明市环境监测中心资料.1998

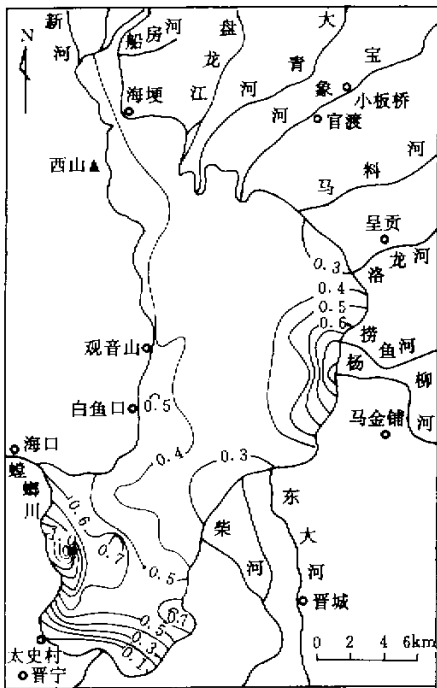


图 1 滇池沉积物  $P_2O_5$  含量等值线图

Fig.1 The isopach map of  $P_2O_5$  in sediment from Dianchi Lake

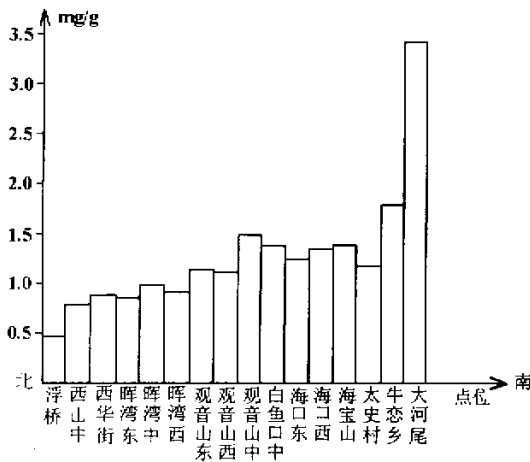


图 2 滇池底泥中总磷含量平面分布直方图

Fig.2 Planar distribution of total phosphorus in sediment from Dianchi Lake

高值区则出现在北部 靠近昆明市的海埂附近(图 3)。这主要是由于大观河出口 接纳大量城市污水 污水中的磷随着污水流向逐渐被稀释 产生磷由北向南逐渐降低的趋势。

### 2.2 磷的垂直分布特征

磷在湖泊沉积物中的垂直变化相当明显, Williams 和 Mayer 研究<sup>[2]</sup>安大略湖深钻岩芯,认为磷

灰石随深度增加与来源区的变化无关,但与其它形态的磷随时间而变成磷灰石的成岩作用有关。滇池沉积物中磷的垂直变化通过不同深度磷剖面垂直变化表现比较明显(图 4)。

从图 4 中可以看出,10 cm 垂直分布反映磷的含量随深度变浅而降低;50 cm 深度磷在不同区段变化不同。大河尾表层底泥磷低于底层,大观河出口磷含量随深度而降低,3 m 深度磷的变化则在 1 m 以上沉积物磷随深度的增大而降低,1 m 以下磷含量变化不明显。这种变化充分说明磷含量与近几十年来滇池周围磷矿大规模开采影响有关。另外,随钻孔深度增大,沉积物的成岩作用特点表现愈加明显。在成岩作用过程中不稳定的水合磷酸盐向较稳定的磷灰石转化,使磷含量变化向恒定方向发展。

## 3 磷的地球化学行为

### 3.1 磷的存在形式与变化

研究表明,湖泊中绝大多数磷是以非晶质或短序络合物呈共价键结合,这些络合物在成分上与某种形式经过水化的氧化铁有关<sup>[3]</sup>。从滇池底泥中 P 与  $Fe^{2+}$  之间相关分析可知,磷与铁呈正相关关系,相关系数  $r=0.616$ 。 $Fe^{2+}/P$  比变化在 5.03~31.25,滇池沉积物中  $Fe^{2+}/P$  比变化如此之大,这可能与湖内活性氧化铁沉淀有关,滇池沉积物中大量自生菱铁矿、黄

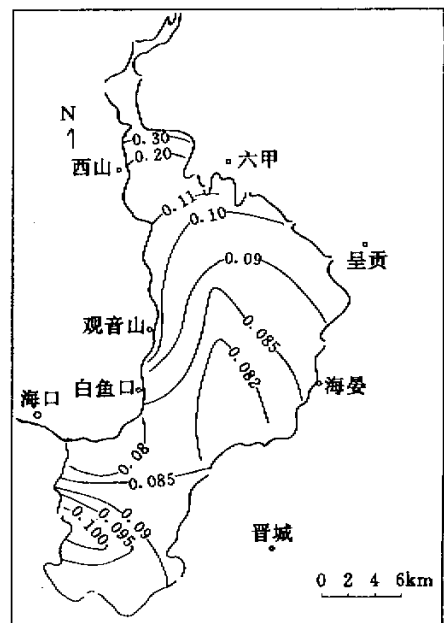


图 3 滇池水体中 TP 等值线图

Fig.3 The isopach map of TP in water from Dianchi Lake

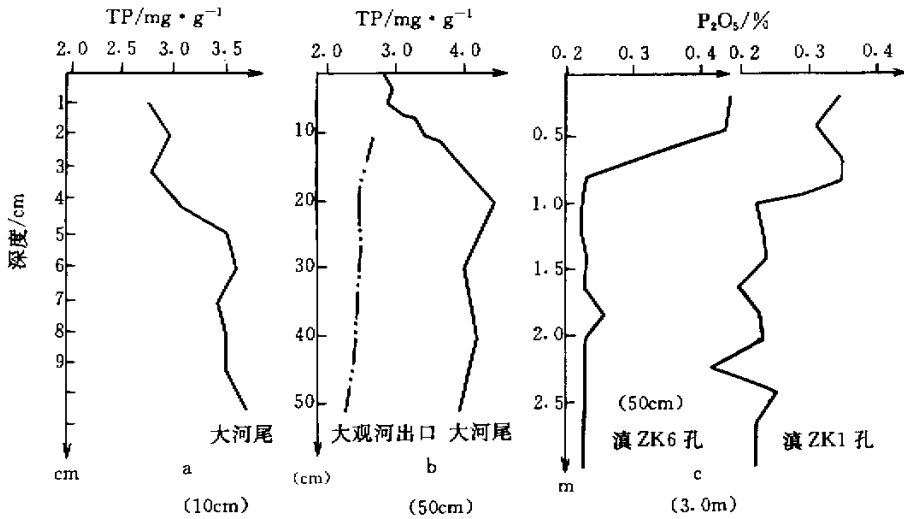


图4 滇池底泥沉积物磷含量垂直分布图

Fig.4 Vertical distribution of phosphorus in sediment from Dianchi Lake

铁矿的出现是影响铁磷比变化的主要原因。

滇池沉积物中磷的含量变化受环境影响很大,沉积物磷含量与 pH 值数据分析,表现出沉积物中 pH 值降低,磷含量升高,二者呈负相关关系,相关系数  $r = -0.55$ 。试验表明<sup>[4]</sup>,湖水在 20℃,pH 值在 6.5 左右时,湖水中磷酸盐以  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形态存在。这时的正磷酸盐最易被底泥吸附,当 pH 值升高,体系中的  $\text{OH}^-$  与磷酸盐复合体中的磷酸盐发生交换,使沉积物中的磷产生释放。当沉积物中 Eh 值较高时,有助于  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  反应,并使  $\text{Fe}^{3+}$  与短序磷酸盐络合成难溶的磷酸铁,经沉积作用形成蓝铁矿。

滇池水体中的磷与其它湖泊中磷的存在形式基本一致<sup>[5,6]</sup>,主要以溶解有机态磷,溶解无机态磷,颗粒有机态磷,颗粒无机态磷和有机吸附结合态磷存在。湖泊沉积物是湖中磷的归宿,湖水中的磷通过颗粒吸附、自生沉积及生物聚集沉淀等方式进入沉积物—水界面<sup>[7]</sup>。但沉积物中的磷并不是简单堆积,在沉积物早期成岩作用过程中,有机质矿化降解引起的沉积环境的氧化还原、pH 值等物理化学条件变化,对磷在沉积物中的存在形态造成影响<sup>[8]</sup>。有机质矿化降解,沉积物中有机结合态磷转变为可溶态无机磷,溶解态磷一部分与 Fe、Ca 等阳离子结合,发生沉淀或被沉积物颗粒吸附,形成磷的自生矿物<sup>[9]</sup>。

取自滇池 0~6 m 沉积物,采用化学物相连续提取方法<sup>①</sup>,对滇池 2 个钻孔(ZK6, ZK9)的 4 件样品进行分析,结果表明滇池沉积物中磷主要以下列几种形态存在。

①吸附态磷 底泥沉积物磷的物相分析可知,此种形态的磷含量占总磷比例较低,一般在 0.5% 以下。此种状态的磷主要被沉积物矿物颗粒表面吸附。

②铁结合态磷 此种形态的磷含量占总磷的 3.26%~29.99%,不同区段含量变化较大,这可能受沉积环境影响所致。表层泥中铁结合态磷含量较低,只占总磷的 3.26%~8.91%。随着沉积厚度加大,铁结合态磷含量明显增高,在 ZK9 孔深 5 m 段出现微细粒蓝铁矿。

③钙结合态磷 此种形态的磷含量占总磷的 36.63%~47.22%,这部分磷含量变化不大。它们主要以水合磷酸钙  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$  与少量生物骨骼形态存在。

④铝结合态磷 滇池沉积物中,此种形态的磷含量较低,只占总磷的 2.62%~5.13%。

它们很可能存在于铝硅酸盐矿物及粘土矿物中。

⑤有机态磷 此种形态的磷占总磷的 20% 左右,主要为有机污染物,可能还有部分生物死亡后的遗体。

分析表明,滇池沉积物中钙结合态磷占比例最大,铁结合态磷次之。这两种形态的磷在湖体环境发生变化时,它们又将从沉积物中释放出来。湖水中的磷在不断地发生着各种变化,同许多其它元素一样,磷在滇池湖水中的循环可能主要受生物过程的影响。磷对湖中浮游植物的影响很大,通过对磷与湖水中的浮游植物之间关系研究,湖水中磷的转化是受生物控制的,湖

① 物相分析由中国科学院地质研究所王秀兰完成

水中不能被生物吸收的有机磷则形成泥状沉积物或吸附在其它粘土矿物表面而沉积。

### 3.2 沉积物中细菌与磷转化对环境的影响

控制富营养化的水体,首要是控制磷的污染。滇池磷污染与其它富营养化水体不同,因其地处磷矿区,除生活污水带来磷污染外,流经磷矿区而带入湖泊中的磷矿碎屑在湖底沉积是影响富营养化的重要原因。在各种不同形态磷特别是碎屑磷的转化过程中,微生物起了至关重要的作用。

采自滇池6个钻孔0~6 m的现代沉积物,在不同的培养基内制备蛋白胨培养基板与土壤稀释液,在无菌条件下称样,振荡混匀。将涂布好的平板放入 $37^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中培养,两天后进行菌落鉴定计数。通过细菌培养分离与鉴定,发现滇池沉积物存在一定数量能解磷的细菌与能聚磷的细菌。这些解磷菌与聚磷菌在沉积物中分布是有一定规律的。由表1可以看出,滇池沉积物中含有不同种属细菌,其中出现率最高的为邻单胞菌和芽孢杆菌。但通过带菌率统计发现邻单胞菌和芽孢杆菌最高带菌量分别为 $2.4 \times 10^5$ 和 $2.5 \times 10^4$ (个/g土样),均小于土样平均水平 $4.0 \times 10^5$ (个/g土样)。说明这两种菌在滇池沉积物中并不占优势。而最高带菌量却是出现率居中的乳酸杆菌属,最高达 $5.2 \times 10^5$ (个/g土样)。这一发现为研究由磷矿区带入滇池的大量磷矿物碎屑,在沉积物及表层底泥中却无踪迹找到了可能的答案。因乳酸杆菌为发酵代谢,其代谢产生的酸可溶解不溶性磷酸盐为可溶性磷

酸盐。由于乳酸解磷菌的作用,使河流带入的不溶性磷酸盐矿物,在乳酸杆菌的作用下产生分解,致使磷矿物中的磷转为可溶磷释放到水体中,造成湖水的二次污染。除乳酸解磷菌外,在滇池沉积物细菌类群组鉴定中,还发现一定量的聚磷菌(表1),如假单胞菌属(*Pseudomonas*)、节细菌属(*Arthrobacter*)、棒状杆菌属(*Corynebacterium*)等。它们能过量吸收溶解磷酸盐在体内合成多聚磷酸盐并积累起来<sup>[10]</sup>,如假单胞菌能积累的磷酸盐含量可达细菌干重的31%。研究解磷与聚磷细菌的数量、种类、分布及其与底泥、水中磷含量的关系发现,解磷菌种类和数量与底泥难溶磷酸盐含量成负相关,而与水中的可溶性磷酸盐成正相关。聚磷菌则与之正相反,其种类和数量与底泥难溶磷酸盐含量成正相关关系。这些聚磷菌将滇池内的可溶磷通过微生物的同化作用形成有机磷,使磷的含量在积磷菌内高度富集。当这些高含磷的细菌在环境发生改变,环境进入还原状态在硫化物的作用下,积磷菌死亡,同时发生有机磷的矿化作用,将聚磷微生物体内的有机磷转化为无机磷,这些微生物遗体、无机磷与底泥中的盐基结合,形成磷酸盐矿物沉淀。沉淀在底泥中的磷酸盐主要为水合磷酸钙与水合磷酸铁 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。这些水合磷酸盐矿物在底泥中是不稳定的,它们在环境改变情况下,又将磷释放到水体中。当聚磷菌富集的磷酸盐在条件具备的情况下,经沉积物覆盖成岩作用后,最终形成胶磷矿(碳氟磷灰石)。

表1 滇池沉积物中细菌组成

Table 1 Germ population in sediment from Dianchi Lake

样号	属名 菌 株数	邻单胞 菌属 <i>Plesiom- onas</i>	芽孢杆 菌属 <i>Bacillus</i>	棒状杆 菌属 <i>Coryneb- acterium</i>	乳酸杆 菌属 <i>Lactobac- illus</i>	沙门氏 菌属 <i>Salmon- ella</i>	节细 菌属 <i>Arthrob- acter</i>	假单胞 菌属 <i>Pseudom- onas</i>	欧文氏 菌属 <i>Erwinia</i>
ZK1		2	4	0	0	0	0	0	0
ZK3		2	0	2	0	0	0	0	0
ZK5		0	2	0	0	1	0	1	0
ZK6		2	0	0	1	0	0	0	0
ZK7		2	3	0	0	0	0	0	0
ZK9		1	0	0	0	1	0	0	0
R1		2	0	0	0	0	0	0	0
R2		0	0	1	2	0	0	0	0
R3		1	0	1	3	0	0	0	0
R4		1	2	3	0	0	0	0	0
R5		3	0	1	0	0	1	0	1
R6		0	2	0	1	0	1	0	0
合计菌株数		16	14	8	7	3	2	1	1
出现率		30.8%	26.9%	15.4%	13.5%	5.8%	3.8%	1.9%	1.9%

## 4 结论

通过对滇池现代沉积物中磷的来源、分布、赋存形态以及沉积物中细菌种类、含量与底泥、水中磷含量的关系等几方面的研究,获得了滇池中磷异常原因是城市生活污水、特别是滇池南部和东部流经磷矿区的几条河流带入的磷,这类磷经解磷菌菌解作用,造成滇池磷异常以及沉积物中磷的分布不均衡。

滇池全新统沉积物中磷的存在形式主要为铁结合态磷、钙结合态磷、铝结合态磷、有机磷、吸附态磷(水溶胶体磷)等几种形式,它们随沉积物深度与时间增大而变化,随成岩作用的加强而形成自生磷矿物机率增大。

在滇池底泥中发现解磷菌和聚磷菌,解磷菌种类和数量与底泥难溶磷酸盐的含量成负相关,与水中的可溶性磷酸盐成正相关。聚磷菌种类和数量则与底泥难溶磷酸盐含量成正相关。当解磷菌种类与数量及聚磷菌量大于聚磷菌时,底质中的磷向水体迁移,反之,水体中的磷向底质迁移、聚集。它们是造成滇池环境污染的主要原因。

### 参考文献 (References)

- 1 昆明市环境科学研究所. 滇池富营养化调查研究 [M]. 昆明:云南科技出版社,1990. 146~148 [ Kunming Institute of Environment Science. Investigation of eutrophication in Dianchi Lake [ M ]. Kunming : Yunnan Science and Technology Press ,1990. 140~148 ]
- 2 Williams J D H , Mayer T. Effects of sediment diagenesis and regenera-

- tion of phosphorus with special reference to lakes Erie and Ontario [ A ]. In :Allen H E , Kramer J R. Nutrients in Natural waters [ C ]. New York :Wiley Intersciem ,1972. 36~60
- 3 A. Lerman 主编. 湖泊的化学地质学和物理学 [ M ]. 王苏民等译. 北京:地质出版社,1989. 231~234 [ A. Lerman ed. Chemical geology and Physics of Lake [ M ]. Translated by Wang Sumin. Beijing :Geological Publishing House ,1989. 231~234 ]
- 4 韩伟明. 杭州西湖底泥释磷及其对富营养化的影响 [ J ]. 环境科学, 1992 ( 3 ) 213~216 [ Han Weiming. Phosphorus released from bottom mud and its influence in Xihu Lake ,Hangzhou [ J ]. Environment Science ,1992 ( 3 ) 213~216 ]
- 5 王雨春,万国江. 红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究 [ J ]. 矿物学报. 2000, 20( 3 ):273~277 [ Wang Yuchun ,Wan Guojiang. Study of the phosphorus existing forms in Hongfeng Lake and Baihua Lake sediments [ J ]. Acta Mineralogica Sinica ,2000 20( 3 ) 273~277 ]
- 6 李任伟,李禾,李原等. 黄河三角洲沉积物重金属、氮和磷污染研究 [ J ]. 沉积学报, 2001, 19( 4 ) 623~629 [ Li Renwei ,Li He ,Li Yuan *et al.* Study of the heavy metals ,Nitrogen and Phosphorus contamination in the sediments of the Yellow River Delta [ J ]. Acta Sedimentologica Sinica 2001 ,19( 4 ) 623~629 ]
- 7 Lean D R. Phosphorus dynamics in lake water [ J ]. Science , 1973 , 179 678~679
- 8 金相灿. 湖泊富营养化调查规范 [ M ]. 北京:中国环境科学出版社,1987 [ Jin Xiangan. The Investigation Standard of Lake Eutrophication [ M ]. Beijing :China Environmental Science Press ,1987 ]
- 9 Frossard E , Frossard M , Hedley M J , Reactions controlling the cycling of P in soil [ A ]. In :Tiesser H , ed. Phosphorus in the Global Environment : Transfers , Cycles and Management [ C ]. Chichester : Wiley and Sons Ltd ,1995
- 10 Smith S V , Areinson M J. Phosphorus limitation of net production in a confined aquatic ecosystem [ J ]. Nature , 1984 , 307 : 626~629

## Geochemistry and Influence to Environment of Phosphorus in Modern Sediment in Dianchi Lake

XIA Xue-hui<sup>1</sup> DONG YE Mai-xing<sup>1</sup> ZHOU Jian-min<sup>1</sup>  
TIAN Sheng-ping<sup>1</sup> ZHANG Zhuo<sup>2</sup> PENG Yan-hua<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Geological Institute of Chemical Minerals ,Zhuzhou Hebei 072754 ) (<sup>2</sup> Department of Biology , Yunnan University ,Kunming 650091 )

**Abstract** Phosphorus is an important element which produces eutrophication in lake sediment. People have paid special attention to the phosphorous research according to its content and geochemical activity as well as complementary characteristics in the lake. The total content of phosphorus in Dianchi lake is 10.3 times as high as normal data. The average content of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in bottom mud is 0.52% and the highest content reaches 1.92%. There are many phosphorus mineral deposits so the source of phosphorus in the lake is very rich. On the basis of statistics , the phosphorus content has been increasing every year. The existing forms of phosphorus in Dianchi sediment are mainly in adsorbed form , organic form and combined with Fe ,Ca ,Al and Sb. These forms of phosphorus in the bottom mud are not stable , easily changing with environment so phosphorus can be released into the water body again. Microorganisms play an important role in the circulation of phosphorus , lactate bacteria can resolve phosphate and make the content of soluble phosphorus increase in the lake. The enrichment of phosphorus can be due to assemble phosphorus bacteria and ,after they die , the mineralization of the organic phosphorus is important way which result in hydrated phosphate deposit in the lake. When conditions are suitable , the unsteady hydrated phosphate is covered by sediment , after mineralization , it will become apatite in the end .

**Key words** lake sediment , phosphorus geochemistry , Dianchi lake environment