

湖泊沉积物内源磷通量定量方法与研究展望

王敬富^{1,2}, 陈权^{1,2}, 金祖雪^{1,2}, 杨姣姣^{1,2}, 陈敬安^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 磷是湖泊初级生产力的关键限制性元素。沉积物磷释放是湖泊水体磷的重要内源, 特别是在外源磷输入得到有效控制的湖泊。量化湖泊内源磷通量对科学制定湖泊富营养化治理策略具有十分重要的现实意义。本文综述了现有的湖泊内源磷通量的定量估算方法, 即原位观测法、沉积物柱芯培养法、孔隙水浓度剖面估算法、质量平衡法、同位素质量平衡法和经验公式法, 系统分析了6种方法的原理、操作、优缺点及适用性; 讨论了内源磷总通量与净通量的差异、时间和空间尺度的重要性以及深分层湖泊与浅分湖泊的区别。最后就加强湖泊内源磷通量及其环境意义的研究提出建议: 为了正确评估内源负荷对湖泊水体磷的贡献, 应强调总通量而不是净通量, 重视沉降通量和沉积物再悬浮与再沉积的研究; 应根据研究目的选择恰当的时空尺度; 应重视内源磷负荷对湖泊初级生产力影响的研究。

关键词: 沉积物磷释放通量; 定量方法; 总通量; 净通量; 时空尺度

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2023)04-0903-11 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.035

Quantitative methods and research prospects on endogenous phosphorus fluxes in lake sediments

WANG Jing-fu^{1,2}, CHEN Quan^{1,2}, JIN Zu-xue^{1,2}, YANG Jiao-jiao^{1,2}, CHEN Jing-an^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Phosphorus (P) is a key limiting element for primary productivity in lakes. Sediment P release is an important endogenous source of P in lake waters, especially in lakes where exogenous P input is effectively controlled. Quantifying endogenous P fluxes in lakes is of great practical significance for scientific formulation of lake eutrophication management strategies. This paper reviewed the existing methods for quantitative estimation of endogenous P fluxes in lakes, i. e., in situ observation using benthic chambers, sediment core incubation method, pore water concentration profile estimation method, mass balance method, isotope mass balance method and empirical formula method. The principles, operations, advantages and disadvantages, and applicability of these methods were analyzed. In addition, the differences between gross and net fluxes of endogenous P, the importance of temporal and spatial scales, and the differences between deeply stratified and shallowly stratified lakes were discussed. Finally, some specific suggestions were made to enhance the study of endogenous P fluxes in lakes and their environmental significance: 1) in order to correctly assess the contribution of endogenous load to P in lake waters, emphasis should be placed on gross fluxes rather than net fluxes, on sedimentation fluxes, and on sediment resuspension and re-sedimentation; 2) appropriate spatial and temporal scales, including long-term scales (such as interannual), short-term scales (days), large scales (the whole lake) and small scales (the sediment-water interface) should be comprehensively considered and selected according to the purpose of research; 3) more studies should be conducted to determine how endogenous P loading affects the primary productivity of lakes, quantify endogenous P loading within the short-term scale, and scientifically assess the impact of endogenous P loading and its coupling to the nitrogen cycle as it relates to algal recruitment and algal blooms.

Key words: sediment phosphorus release; quantitative method; gross flux; net flux; spatial and temporal scale

收稿编号: 2022-252, 2022-12-23 收到, 2023-1-8 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (42277253); 中央引导地方科技发展资金项目 (黔科中引地[2021]4028 号); 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑[2020]4Y006 号)

第一作者及通信作者简介: 王敬富 (1983—), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 水环境保护与污染防治. E-mail: wangjingfu@vip.skleg.cn.

0 引言

湖泊富营养化是全球面临的重要挑战。磷被认为是造成湖泊富营养化最重要的限制性因子 (Cooke et al., 1993; Wetzel, 2001; Carpenter, 2005; Singh et al., 2010; Ding et al., 2018)。湖泊水体磷的来源可分为外源磷 (如工业废水排放、生活污水排放、农业面源污染等) 和沉积物内源磷 (沉积物向上覆水体释放的磷) 两类。长期以来, 外源磷负荷一直是湖泊富营养化治理的重点。一方面, 外源磷负荷被认为是湖泊水体中磷污染物的主要来源, 另一方面外源磷污染控制可以通过建设污水处理厂、提高排放标准和加强环保执法等措施来相对容易地实现。近年来, 随着对水环境保护力度的不断加大, 外源磷负荷显著降低, 但湖泊的内源磷积累量已十分巨大, 对水体磷的贡献率不断提高。许多湖泊的观测表明, 尽管治理工程大大降低了外源磷负荷量, 但湖泊水体的磷酸盐浓度并未像预期的那样显著降低, 而是仍然保持在高浓度水平, 内源磷负荷被认为是这种现象的主要原因 (Burger et al., 2007; Elsbury et al., 2009)。也就是说, 虽然外源磷负荷得到了有效控制, 但内源磷负荷对湖泊水体的贡献仍可能导致湖泊持续富营养化 (Lukkari et al., 2009; Søndergaard et al., 2013; Stigebrandt et al., 2014; Paytan et al., 2017)。因此, 定量评价湖泊内源磷负荷对水体磷的贡献, 对于科学制定湖泊富营养化治理策略具有十分重要的意义。

通过分析随时间变化的周期性样本可以监测外源磷输入量, 估算方法也相对简单。但是, 内源磷输入量的定量估计却要复杂得多, 因为沉积物位于湖底, 采样和观测比较困难。此外, 沉积物磷的释放受多种环境条件的影响, 如水化学 (Jiang et al., 2008)、沉积物特性 (Gonsiorczyk et al., 1997; Zhu et al., 2006)、水动力扰动 (Reddy et al., 1996; Fan et al., 2004; Qin et al., 2004) 和微生物活性 (Aminot and Andrieux, 1996; Andrieux-Loyer et al., 2008)。自上世纪 30 年代开展沉积物内源磷研究以来, 已获得大量的科学认识 (Einsele, 1936; Mortimer, 1941), 但目前对湖泊内源磷通量的定量估算仍然是湖泊营养盐管理领域最具挑战性的课题之一。

在过去几十年里, 科学家对湖泊内源磷释放的估算方法开展了一系列研究。归纳起来, 当前被广泛使用的方法包括原位观测法、沉积物柱芯培育法、孔隙水浓度剖面估算法、质量平衡法、同位素质

量平衡法和经验公式法。尽管估算方法多种多样, 但对这些方法的原理、适用条件、准确度等尚缺少系统对比讨论。本文对这些内源磷通量定量方法进行综述, 旨在进一步阐明湖泊内源磷输入在不同时空尺度上的含义, 并强调总通量与净通量的区别, 防止概念上的歧义, 有助于对湖泊内源磷负荷进行科学评价。

1 沉积物内源磷释放通量的定量估算方法

1.1 原位观测法

使用湖底装置原位观测是当今最准确内源磷通量定量方法之一 (Maran et al., 1995; Burger et al., 2007; Pratihary et al., 2009; Oehler et al., 2015)。这种方法需要特制一个或多个腔室 (chambers)。利用着陆器将腔室缓慢 ($< 50 \text{ cm/h}$) 插入沉积物表面, 封闭一定面积的沉积物进行培养, 从而实现对沉积物-水界面磷释放通量的原位测量 (Tengberg et al., 1995; Viktorsson et al., 2012)。每个腔室覆盖一定面积 (通常小于 0.5 m^2) 的沉积物和上覆水, 利用电动搅拌系统保持腔室内的水均匀 (Tengberg et al., 2004)。每个腔室装有多组注射器用于取样和补充水。这种方法的取样量一般小于腔室总体积的 1%。在培育期间, 按照设定的体积和时间间隔连续采集水样。每次取样后, 将等量的水注入腔室中以避免形成气泡。

目前商业化的着陆器比较少见, 报道较多的着陆器有 Göteborg 海底着陆器、GEOMAR 着陆器、BIGO 着陆器 (Tengberg et al., 1995; Pfannkuche and Linke, 2003; Sommer et al., 2009)。Göteborg 海底着陆器有大型和小型两种。大型 Göteborg 海底着陆器为全自动着陆器, 有 4 个培育腔室, 可在 6000 m 深的海底工作, 且不与船只或水面接触。小型 Göteborg 海底着陆器为手动操作, 只有 2 个培育腔室, 且须用绳索进行回收 (Ståhl et al., 2004; Viktorsson et al., 2013)。GEOMAR 着陆器是基于一个三脚架形状的通用平台, 该平台容易拆卸, 方便运输, 是一个灵活的浮子部署和一个开放的仪器平台, 以携带广泛的科学有效载荷 (Pfannkuche and Linke, 2003)。BIGO 着陆器是基于 GEOMAR 着陆器 (Witte and Pfannkuche, 2000; Linke et al., 2005) 设计的, 由一个钛制三脚架组成, 三脚架上装有 21 个海底生物玻璃球和 1 个压载物, 压载物的释放由 2 个声学释放装置控制, 无线电信标和频闪灯有助于在水面上定位和回收。这些着陆器投放时需考

考虑天气和海浪等因素,潜水员的协助可减少腔室插入过程中的泥沙扰动。

回收腔室后,水样在低温(4℃)下保存,尽快送往实验室进行化学分析。沉积物磷的释放速率可由单位时间内孔隙水剖面磷浓度下降的斜率计算,以 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 表示。计算前先用参与置换的腔体外部底层水样的体积来校正腔室中磷的浓度,其浓度-时间曲线也用腔室的表面积和体积比进行校准。由于低通量或零通量难以测量,在低通量情况下需要对绝对磷浓度变化与分析精度进行比较。如果绝对浓度变化小于分析精度,通量可视为零。利用湖底装置原位测量可最大保持沉积物-水界面的自然条件(如水温、光照、pH 和溶解氧等),避免对沉积物和上覆水的扰动和破坏(Tengberg et al., 1995)。因此,该技术可真实反映沉积物-水界面磷的扩通通量。Viktorsson 等(2013)利用自主着陆器在波罗的海芬兰湾进行了四次考察,原位测量了底栖生物的可溶活性磷(SRP)和可溶无机碳(DIC)的通量。他们发现综合底栖生物的 SRP 通量几乎是外部(河流和陆地源)磷负荷的 10 倍。然而,这种方法操作复杂、观测面积小(一般小于 0.1 m^2)、观察周期很短(几个小时到几十个小时),只能反映局部沉积物的短期释放通量。许多湖泊沉积物的物质组成、微生物组成、氧化还原状态和水动力条件具有较大空间异质性。因此,很难将小面积和短周期的测量结果外推到整个湖泊面积和年度尺度。为了获得准确的估算值,就需要在多个地点进行长期观测,其费用和人力投入将非常大。

1.2 沉积物柱芯培育法

沉积物柱芯培育法也是直接测量沉积物磷释放通量的常用方法(Boström and Pettersson, 1982; Nürnberg, 1987; Jensen and Andersen, 1992; Gibbs and Özkundakci, 2011)。柱芯利用无扰动重力型沉积物采样器采集,采样管一般为直径 6~9 cm 的有机玻璃,如 Wildco 柱状采泥器(Wildco Wildlife Supply Co.)、KH-600H 柱状采泥器等。采集的沉积物柱芯应保证沉积物-水界面清晰、不受干扰,在运输至实验室过程中尽量减少人为扰动。在培养时,用橡胶塞密封沉积物圆柱芯,并将其置于黑暗中,控制温度与沉积物原位温度相同。在培养过程中,最大限度创造接近湖泊的自然环境条件是获得准确估算结果的关键。因此,该方法需要现场获取湖泊底层水(或沉积物上覆水)的温度、溶解氧、pH、水动力等环境条件信息。在进行培育实验时,通过恒温

培养、均匀足量的通入 N_2/O_2 气体等措施使得模拟系统的所有条件尽量接近湖泊的自然环境。

为了准确计算沉积物磷释放通量,需要采集多根沉积物柱芯作为平行样本(Pearce et al., 2017)。按照预先设计的时间间隔,连续采集上覆水样品、测量磷含量随时间的变化,同时采样的体积在确保测试可靠的前提下应尽可能小。从培养系统中取出水样后,需要补充相同体积的被调节过温度和氧化还原状态的过滤湖水(Gibbs and Özkundakci, 2011)。Liu 等人(2016)采用这一方法评估了疏浚工程对城市湖泊内源磷负荷的长期(~15 年)效果,结果表明,疏浚后可迅速抑制可溶性活性磷的释放,疏浚效果可持续 18 个月左右。

沉积物磷释放速率(F)可通过上覆水中磷浓度随时间的线性变化和培养体系的表面积来计算(Fisher and Reddy, 2001; Roy et al., 2012; Gao et al., 2014; Qiu et al., 2016):

$$F = [V(C_n - C_0) + \sum_{j=1}^n V_{j-1}(C_{j-1} - C_a)] / (A \times t) \quad (1)$$

式中, F 为沉积物磷释放速率 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; V 为沉积物柱上覆水的体积(L); V_{j-1} 为第 $j-1$ 次所取水样的体积(L); C_0 、 C_n 和 C_{j-1} 分别表示第 1 次、第 n 次和第 $(j-1)$ 次所取水样的磷浓度(mg/L); C_a 表示补充添加的水中的磷浓度(mg/L); A 为沉积物-水界面的表面积(m^2); t 为时间周期(d)。在通量计算中,应把置换水稀释作用的影响考虑进去。

这种方法是从湖底取出沉积物柱芯,包括随后的运输和模拟释放研究过程,难免会改变沉积物的物理、化学和生物特性,如温度和光照的改变、湖底边界层破坏、表层沉积物再氧化、孔隙水的补给等。这将导致计算得出的通量值与实际通量值之间存在差异。此外,培养系统的沉积物表面积非常有限($<0.01 \text{ m}^2$),难以克服空间异质性带来的估算误差。

沉积物柱芯培养具有明显的优势,可以人为地改变培养系统的环境条件(如温度、溶解氧、pH 和水动力学等),研究不同条件下湖泊内源磷的通量(Jensen and Andersen, 1992; Engelsens et al., 2008; Aigars et al., 2015; Liu et al., 2016),从而有助于揭示控制湖泊沉积物-水界面磷释放过程的关键环境因子,采取相应的防治对策。因此,尽管这一方法在沉积物磷释放通量估算中存在一定的挑战,但仍然被广泛应用。

1.3 孔隙水浓度剖面估算法

湖泊内源磷的释放通量可以通过沉积物-水界

面处孔隙水磷浓度剖面定量估算 (Lavery et al., 2001; Yu et al., 2017)。该方法假定扩散过程沿着沉积物到上覆水的浓度梯度控制着沉积物磷的释放通量,这意味着平流、化学过程和生物扰动被认为是重要的 (Boström et al., 1988; Søndergaard, 1989; Ignatieva, 1996)。在沉积物非稳态扩散过程中,磷浓度随时间的变化率等于扩散通量随距离变化率的负值。在此基础上,可以计算得到内源磷的释放通量。

根据 Fick 第一定律,通过沉积物-水界面的磷酸盐的扩散通量可按公式 (2) 计算 (Ullman and Aller, 1982; Boudreau, 1996; Lavery et al., 2001):

$$F = \phi \cdot D_s \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{z=0} \quad (2)$$

式中, F 为释放通量 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; ϕ 是表层沉积物的孔隙度; D_s 是沉积物中离子的有效扩散系数, [$10^{-6}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$] 磷酸盐的扩散系数可以通过经验公式计算,并用温度和压力进行校准 (Li and Gregory, 1974; Krom and Berner, 1980; Boudreau, 1997); $\partial C/\partial Z$ 是沉积物-水界面附近磷浓度呈线性变化的浓度梯度,通常被指定为沉积物-水界面上上下几毫米至几十毫米的空间范围 (Graca et al., 2006; Yu et al., 2017; Ding et al., 2018)。

沉积物-水界面磷浓度梯度的准确性对该方法通量计算结果有很大影响。高空间分辨率的被动采样技术,如高分辨率孔隙水采样装置 (HR-Peeper) 和薄膜扩散平衡 (diffusive equilibrium in thin films, DET) 技术,可定量地获取沉积物-水界面处毫米尺度的磷酸盐浓度剖面,有效提高估算精度 (Palmer-Felgate et al., 2011; Grüneberg et al., 2015; Liu et al., 2016)。高分辨率孔隙水采样装置由垂直等距的腔室组成,空间分辨率一般为 5 mm 到 1 cm (Ding et al., 2018)。腔室预先充满厌氧去离子水,投放后平衡时间一般为两周 (Carignan, 1984; Murdoch and Azcue, 1995)。高分辨率孔隙水采样装置取出后立即用注射器抽出腔室中的水样,然后在密封容器中低温保存,防止样品在运输及保存过程中被氧化。在实验室内,测定溶液的磷含量。DET 也是一种高分辨率的原位采集沉积物-水界面离子浓度梯度的技术,空间分辨率可达毫米级 (Davison et al., 1994; Krom et al., 1994)。DET 探针内置一层聚丙烯酰胺凝胶,其上覆盖一层 0.45 μm 滤纸。滤纸和凝胶都固定在 2 cm×15 cm 的玻璃纤维夹持器内。DET 探针取回后,立即取出凝胶根据需要的间隔进行切割。切割的凝胶条用去离子水平衡 24 h,

然后离心提取 (18000 $\times g$, 5 min) 或用洗脱液浸提 (Grüneberg et al., 2015)。最后通过换算可以得到原位磷含量。与高分辨率孔隙水采样装置相比,DET 需要平衡时间更短,通常为几分钟或几小时,这取决于从沉积物到凝胶的离子补给速率 (Harper et al., 1997)。两种技术对沉积物和氧化还原环境的扰动较小。在沉积物中插入 DET 和 HR-peeper 探针时,需要暴露在上覆水体中几厘米 (>3 cm) 处,才能获得沉积物-水界面处的磷浓度梯度。因此,为保证探针插入到沉积物-水界面的合适位置,对深水湖泊的投放操作和精度提出了更高的要求。

值得注意的是,这种估算方法仅适用于内源磷输入完全受扩散作用控制的情况。事实上,沉积物与水体之间的营养盐交换是一个十分复杂的过程,取决于许多物理、化学和生物因素,如溶解氧、非残渣态 Fe 和 Al、微生物扰动和有机质组成 (Aminot and Andrieux, 1996; Reddy et al., 1996; Gonsiorczyk et al., 1997; Jiang et al., 2008)。例如,在缺氧条件下,化学阻滞过程可能主导释放通量,导致使用 Fick 第一定律的误差增加 (Lavery et al., 2001); 在沉积物的生物扰动区,旋涡扰动和分子扩散都起着重要作用 (Kristensen and Hansen, 1999)。因此,当化学和生物影响占主导时,应用扩散定律计算内源磷释放通量需要非常谨慎。

1.4 质量平衡法

质量平衡法是一种通过计算湖泊水体年度或水体置换周期内总磷的源和汇收支平衡,来定量获得沉积物内源磷释放通量的方法 (Nürnberg and Shaw, 1998; Nürnberg and LaZerte, 2001)。Søndergaard 等 (1999) 运用经验公式、孔隙水浓度梯度和柱芯培育等多种方法估算了丹麦一些湖泊的内源磷输入通量,认为质量平衡法是相对最准确的。

但是,这种方法通常非常昂贵,特别是在要求计算结果准确度较高的情况下 (Dillon and Evans, 1993),因为这种方法需要大量的数据,包括水体磷源的输入数据和水体磷汇的输出数据。为了建立质量平衡,需要系统地监测水体磷浓度随时间的变化、某一时段的进水量和出水量、以及这些水体中的磷浓度。根据水体 P 随时间的变化,可计算营养盐的质量平衡关系 (Stigebrandt et al., 2014):

$$V \frac{dC}{dt} = (\text{input}_{\text{SF}} + \text{input}_{\text{DR}} + \text{input}_{\text{W\&D}} + \text{input}_{\text{SR}}) - (\text{output}_{\text{SD}} + \text{output}_{\text{SS}}) \quad (3)$$

式中, V 为湖水体积 (m^3); C 为湖泊水体磷的实时浓度 (mg/L); t 为时间 (d); input_{SF} (stream flow) 为河流的磷

输入量(g/a); input_{DR} (direct runoff) 为直接径流的磷输入量(g/a); $\text{input}_{\text{W\&D}}$ (wet and dry deposition) 为湖面干湿沉降释放的磷通量 $[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})]$; input_{SR} (sediment release) 为泥沙释放的磷通量 $[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})]$; $\text{output}_{\text{SD}}$ (stream discharge) 为河流出水输出的磷通量(g/a); $\text{output}_{\text{SS}}$ (sediment sink) 为沉积物埋藏输出的磷通量 $[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})]$ 。

式(3)中,除 $\text{output}_{\text{SS}}$,其他输入和输出因子以及湖泊水体磷的时间变化均通过采样和化学分析获得。因此,只有将磷的沉积量($\text{output}_{\text{SS}}$)量化后才能通过质量平衡计算内源磷的输入量。有研究发现,沉降埋藏作用在湖泊中普遍存在。特别是在快速冲刷的流域,湖泊水体磷的沉积量通常很高。例如,在305个湖泊中,约有100个湖泊进入水体的磷至少有60%的质量被沉降滞留下来(Brett and Benjamin, 2008)。在湖泊中,磷的沉积速率很难确定,因此大多数湖泊都借助建立模型进行估算。

基于质量平衡计算的沉积物磷释放通量包括夏季和冬季的输入和输出。当冬季数据缺失时,通常只估计夏季的质量平衡(Welch and Jacoby, 2001)。质量平衡法通过宏观计算加深了研究者对整个湖泊中磷的源和汇的认识。但是,由于流域和湖泊中磷的时空变化复杂,质量平衡法很难准确地估算出所涉及的各个因子。每个因子的估计误差会有累积效应,这严重影响了沉积物磷释放通量计算的准确性。此外,用质量平衡法计算湖沉积物磷释放通量时,除了用计算公式或模型实际描述湖泊中磷的主要源和汇外,还应考虑湖泊生态系统中磷的循环模式(Stigebrandt et al., 2014)。

1.5 同位素质量平衡法

由于磷只有一个稳定同位素(^{31}P),因此不能直接用磷的同位素进行示踪研究。幸运的是,自然界中大部分磷都会与氧结合,而氧有3个稳定同位素,因此可以借助氧同位素来研究磷酸盐的物质来源和生物地球化学循环(Blake et al., 1997; McLaughlin et al., 2006; Jaisi and Blake, 2010; Goldhammer et al., 2011)。磷酸盐的氧同位素常用 $^{18}\text{O}_\text{p}$ 来表示 $[\delta^{18}\text{O}_\text{p} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{VSMOW}} - 1) \times 1000\text{‰}]$,其中, R_{sample} 为样品的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值, R_{VSMOW} 是维也纳平均海洋水标准的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值]。磷酸根的磷原子与氧原子结合相当紧密(P-O键的键能为359.8 kJ/mol),在地表条件下,生物或生物化学等作用参与,如游离酶水解等单纯的生物化学过程也可能产生同位素分馏,因此水体的 $^{18}\text{O}_\text{p}$ 可记录不同磷酸盐的来源信息(O'Neil et al., 2003; Elsbury et al., 2009; Young

et al., 2009)。

湖泊水体磷酸盐有外部输入和内部输入两种来源。根据双端元同位素混合模型建立如下方程:

$$F_{\text{internal}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{p-lake}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{p-external}}) / (\delta^{18}\text{O}_{\text{p-internal}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{p-external}}) \quad (4)$$

$$F_{\text{external}} = 1 - F_{\text{internal}} \quad (5)$$

式中, F_{internal} 为沉积物磷释放对湖水磷酸盐的贡献(%); F_{external} 为外源输入对湖水磷酸盐的贡献(%); $\delta^{18}\text{O}_{\text{p-lake}}$ 代表湖水溶解磷酸盐氧同位素组成; $\delta^{18}\text{O}_{\text{p-external}}$ 代表外源输入带来的磷酸盐氧同位素组成; $\delta^{18}\text{O}_{\text{p-internal}}$ 代表沉积物内源释放磷酸盐的氧同位素组成。

根据式(4)和式(5)可以估算内源磷释放和外源磷输入对水体磷酸盐的贡献。应用该模型计算沉积物磷释放通量有两个前提:一是不同来源的 $^{18}\text{O}_\text{p}$ 存在明显差异;二是磷酸盐与水分子之间不发生氧原子交换,即不发生同位素分馏。研究表明,沉积物有机质在微生物作用下降解释放磷酸盐的过程中,磷酸盐氧同位素组成会发生显著改变(Blake et al., 1997)。强烈的生物效应会导致水体磷的高度循环利用,快速的磷循环通常发生在停留时间长、生物活性旺盛的湖泊水体中。在早期阶段,研究人员建立了平衡条件下磷酸盐与水分子之间的同位素分馏方程,如下(Longinelli and Nuti, 1973):

$$t = 111.4 - 4.3(\delta^{18}\text{O}_\text{p} - \delta^{18}\text{O}_\text{w}) \quad (6)$$

式中, t 为水体温度($^{\circ}\text{C}$); $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 是水体磷酸盐氧同位素组成(‰); $\delta^{18}\text{O}_\text{w}$ 是水体氧同位素组成(‰)。

研究表明,在大多数天然水体中,磷酸盐和水体没有达到氧同位素平衡。例如Elsbury等(2009)对北美伊利湖的研究发现其支流的 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 值稳定在12.1‰($\pm 1.7\text{‰}$),而湖水的 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 值变化范围为10‰~17‰,在排除了可能影响湖水中磷酸盐氧同位素组成的各种因素后,他们将高 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 值归因于内源磷的释放。因此,在停留时间较短或生物循环利用程度较低的水体中,磷酸盐的氧同位素主要反映了水体磷的来源信息(McLaughlin et al., 2006; Elsbury et al., 2009)。磷酸盐氧同位素的质量平衡为估算湖泊内源磷释放提供了新的思路,但该方法的适用性和可靠性仍需进一步研究。

1.6 经验公式法

沉积物磷的释放主要发生在夏季缺氧期,而释放量与沉积物总磷含量密切相关(Einsele, 1936; Mortimer, 1941)。基于这一假设,学者们尝试通过

对多个湖泊的研究和统计分析,绘制沉积物磷释放量与沉积物总磷含量之间的关系曲线,并进一步建立经验方程,用来定量计算沉积物磷的释放通量。例如,通过对 63 个湖泊中缺氧沉积物的磷释放速率和沉积物总磷含量进行统计分析,提出了一个广泛应用的经验公式(7)(Einsele, 1936; Mortimer, 1941; Nürnberg et al., 1988; Nowlin et al., 2005; Nürnberg, 2009):

$$\lg RR = 0.80 + 0.76 \lg(TP_s) \quad (7)$$

式中, RR 为单位面积的缺氧沉积物(缺氧事件时期形成的沉积物)的磷释放速率 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; TP_s 为表层 5 cm 沉积物中的总磷平均含量 (mg/kg)。将 RR 乘以湖泊中释放的沉积物的面积,就可以得到整个湖泊的沉积物磷释放通量。

用该公式来计算湖泊沉积物释放磷的通量,需要注意的是深水分层湖泊(Nürnberg, 1987)和浅水湖泊(Nürnberg and LaZerte, 2005)的表达式不同。在深水分层湖泊中,沉积物-水界面缺氧主要发生在夏季,因此这些湖泊夏季内磷释放通量(F_{summer})可通过将 RR 乘以缺氧系数(Anoxic Factor, AF_{summer})来确定(Nürnberg, 1987):

$$F_{\text{summer}} = RR \times AF_{\text{summer}} \quad (8)$$

式中, F_{summer} 为湖泊夏季内源磷释放通量 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; AF_{summer} 为缺氧系数,可以通过整个分层期间的湖泊水体溶解氧的分布计算出来(Nürnberg and LaZerte, 2004)。

在浅水湖泊中,夏季内源磷释放通量(F_{summer})也可以用 RR 乘以缺氧系数(AF_{pred})来确定(公式 9)。其中,缺氧系数(AF_{pred})是由一个经验公式计算得到的(Nürnberg, 1996),可表示为公式(10):

$$F_{\text{summer}} = RR \times AF_{\text{pred}} \quad (9)$$

$$AF_{\text{pred}} = -36.2 + 50.2 \lg(TP_{\text{summer}}) + 0.762 z/A_0^{0.5} \quad (10)$$

式中, TP_{summer} 为夏季水体平均总磷含量 (mg/L); z 为平均水深 (m); A_0 为湖泊表面积 (km^2)。

研究表明,在浅水湖泊中,磷的释放区域并不局限于缺氧水覆盖的区域,因此可通过经验公式计算出浅水湖泊的缺氧系数。利用经验公式法计算特定湖泊内源磷释放通量时,其估算的精度有待验证。特别是当所研究的湖泊具有湖底地形凹凸不平、沉积物磷空间异质性高、磷污染来源复杂等特点时,经验公式计算法的计算误差可能很大。近年来有研究发现,在某些湖泊中沉积物磷释放强度与沉积物中总磷含量不相关($R^2 = 0.06$),而是更多地受到 Fe (R^2 为 $0.36 \sim 0.88$)、 S (R^2 为 $0.39 \sim 0.91$) 等其他沉积物组分的影响(Ding et al., 2016; Wang et

al., 2018)。这与经验公式计算法的假设相矛盾,也意味着这种方法在某些情况下会产生误差。

2 讨论

2.1 湖泊沉积物内源磷总通量与净通量的区别

前文介绍了目前常用的沉积物磷释放通量的定量估算方法。用这些方法计算的释放通量,都是对沉积物磷释放的长期积累的模糊概念。实际上,沉积物-水界面的营养盐交换通量不仅包括沉积物向上覆水的释放通量,还包括水体向沉积物的沉降通量,前者被称为总通量,前者减去后者可被称为净通量。对于释放通量小,且沉降通量远大于释放通量的湖泊,沉积物具有很强的自净能力,沉降在湖底的磷很少被释放到上覆水中,因此净通量通常呈现为负值。对于释放通量大,且沉降通量远小于释放通量的湖泊,沉积物内负荷较大,超过了自净能力,当磷(大部分是颗粒态磷)沉降到湖底时,大多数会再次释放到上覆水中,此时这个净通量则呈现为正值。

外源输入通常用总通量表示,它是由没有进入湖泊的单个外源相加得到的,因此可以忽略湖泊中生物、物理代谢以及沉降作用的影响。相反,内源输入来自湖底。夏季流域侵蚀较强烈,湖泊水体发生大量颗粒物和营养盐的沉降,因此,在定量测量后期的内源输入时,很难将之前发生的沉降事件加以区分。如果对内源磷输入通量的定量测量考虑不充分,很可能会混淆向上通量和向下通量,以及总通量和净通量的概念。

对于沉积物内源磷输入而言,总通量与净通量的区别在于计算过程中是否扣除沉降到湖底的部分。研究表明,在几十年的时间尺度上,湖泊沉积物的内源磷输入净通量约为总通量的 20%,这意味着大部分内源磷输入到水体后将再次沉积,并重新返回沉积物中(Nielsen et al., 2001; Nürnberg, 2009)。目前评价内源磷对湖泊富营养化的贡献存在误区,往往只关注净通量,而忽略交换通量。但估算内源磷输入如果不考虑总通量,会低估内源输入及其对湖泊磷浓度的贡献(Jensen and Andersen, 1992; Burger et al., 2007; Stigebrandt et al., 2014)。因此,只考虑总通量或净通量是不妥的,总通量适合在短期尺度上考察沉积物对水环境的影响,净通量则适合在长期尺度上研究沉积物的物质积累效应。

2.2 内源输入通量计算中时空尺度选择的重要性

由于这些研究采用不同的时间尺度,包括年、

月、夏季、缺氧期或分层期,因此目前对沉积物内源输入的估算尚不明确。显然,用不同时间尺度来计算沉积物内源磷输入通量会存在很大差别。例如,Nürnberg(1987)和Porter等(1996)通过原位观测发现,利用柱芯培育法估算的内源磷输入通量明显高于湖底装置原位观测法的估算结果(约10倍)。两种方法计算结果的差异与方法本身的时间尺度密切相关。沉积物心培养时间短(2~5 d)(Nowlin et al.,2005),代表总通量;用原位测量是长期尺度(整个夏季)的研究,代表长期尺度(整个夏季)的净通量。总通量和净通量之间的巨大差异表明,在夏季缺氧期间,虽然大量磷暂时从沉积物中释放出来,但随后消失或重新沉积,并没有在底层水中积累(Nowlin et al.,2005)。

沉积物中的磷通常经历了多次释放和沉淀过程,因此使用现有技术很难量化这些时间动态变化(Stigebrandt et al.,2014),所以要对不同时间尺度下的通量重新定义或区分(Hupfer and Lewandowski,2008)。例如,有些实测通量,例如孔隙水浓度剖面估算法和沉积物柱芯培育法进行的估计,表达的是总通量,强调释放过程,研究的时间尺度通常是几小时或几天。另外一些根据物质平衡计算的通量,如原位观测法和质量平衡法,则大幅偏低,表达的是净通量,强调环境影响,研究的时间尺度是季或年。在长时间尺度上,很多营养盐可能暂时从沉积物中释放出来,然后重新沉积在底部。这种长时间尺度的净通量的计算方式无法评估高的短期(季节性)总通量对水体磷浓度或藻类生长的贡献。

同样,对不同空间尺度的计算,如湖泊总面积、缺氧区面积或下层滞水带面积,也会导致获得的沉积物内源磷输入通量之间的差异(Lathrop et al.,1999)。在定量评估沉积物磷释放通量时,对时间尺度和空间尺度的选择取决于研究中所关注的科学问题。当研究全湖水体磷的质量平衡时,应重点研究全湖尺度、年尺度或更长时间尺度的净总量。当研究富营养化湖泊重污染区藻类水华和营养盐浓度变化时,应定量评估局部湖泊尺度、月尺度或更短时间尺度的总通量及其时间变化特征。

2.3 深水湖泊和浅水湖泊内源输入通量估算方法的选择

在浅水湖泊中,很难通过监测上覆水中磷浓度的变化把内源输入和外源输入区分开来,因为这些水体除了水平方向的交换外,在垂向上也经常是充分混合的(Søndergaard et al.,2005)。在这些湖泊中,磷从沉积物中释放到上覆水后,大部分可能会

被浮游植物迅速吸收利用,进而诱发藻类生长甚至蓝藻水华。因此,内源磷输入对浅水湖泊水质有直接和显著的影响,尤其是在夏季。沉积物中的磷一旦被浮游植物大量吸收,很可能造成对内源磷释放通量的低估。此外,风浪扰动会导致沉积物再悬浮,这也是浅水湖泊中常见的现象(Fan et al.,2014; Qin et al.,2014)。频繁的沉积物再悬浮和再沉积也会干扰内源磷输入的总通量和净通量的定量估算。

在深水湖泊中,底层滞水带的磷浓度在夏季分层期会明显增高,水体剖面中磷浓度从温跃层到沉积物呈现逐渐增加的趋势(Wang et al.,2016)。由于温跃层中物理和化学的阻滞作用,沉积物磷释放到水体中后,大部分以溶解无机磷的形式保留在底层滞水带中。因此,内源磷输入对分层湖泊水质的影响通常局限于湖泊下层。基于此,学者们试图通过测量分层期下层滞水带的磷酸盐蓄积速率来估算深水湖泊内源输入通量(Nürnberg et al.,1988; Özkundakci et al.,2011)。这种方法克服了模拟失真和观测面积小的问题,但前提条件是表水层和底层滞水带之间不发生磷酸盐交换,这与实际情况有较大的差别。这是因为深水分层湖泊多为单次-多次混合型湖泊,强烈的分层作用(主要在秋季)会诱发水体倒转,这样滞水带和表层水将发生混合,沉积物释放的磷将有机会影响整个水柱(Nürnberg and Peters,1984; Nürnberg,1985; Mataraza and Cooke,1997)。在计算内源输入通量时,应该考虑上述过程。此外,该方法只能用于估算分层期内源磷输入的净通量,如何确定水生磷酸盐背景值和沉积物磷释放的持续时间仍存在不确定性。

3 结论与展望

湖泊沉积物内源磷的输入很难被量化,但其对湖泊水质和初级生产力的影响是显而易见的,尤其是在浅水湖泊中。本文介绍的湖泊沉积物磷释放通量6种定量方法,强调了总通量与净通量的差异,时间尺度与空间尺度的重要性以及深水分层湖泊与浅水湖泊的区别。由于湖泊沉积物磷的释放过程复杂、影响因素多样,用单一的定量方法很难概括磷释放通量的全貌。运用多种定量方法相互补充和佐证,对内源输入通量的量化非常重要。

为更好地选择和应用合适的内源输入通量估算方法,提高对内源磷负荷环境意义的认识,本文建议:(1)在评价湖泊沉积物磷释放的环境效应时,应强调总通量而不是净通量,重视从水体到沉积物

的向下沉积通量以及沉积物再沉积和再悬浮的研究,以便正确理解和评估内源磷输入对湖泊水体磷浓度的贡献。(2)研究应综合考虑长期尺度(如年)与短期尺度(如日)、大尺度(如全湖)与小尺度(如沉积物-水界面),根据研究目的选择适当的时空尺度,以获得内源输入通量的科学认识。(3)应重视研究湖泊内源磷释放通量的生态环境效应,定量湖泊内源输入只是研究富营养化的基本条件。营养盐从沉积物释放到水体的过程是否影响湖泊的初级生产力是研究的焦点,特别是在春末和夏季,应加强短期尺度(如昼夜变化)湖泊内源输入通量的量化,科学评价内源输入及其与碳、氮循环耦合对藻类复苏和水华发生的影响。

参考文献 (References):

- Aigars J, Poikāne R, Dalsgaard T, Eglite E, Jansons M. 2015. Biogeochemistry of N, P and Si in the gulf of Riga surface sediments: Implications of seasonally changing factors. *Continental Shelf Research*, 105: 112–120
- Aminot A, Andrieux F. 1996. Concept and determination of exchangeable phosphate in aquatic sediments. *Water Research*, 30(11): 2805–2811
- Andrieux-Loyer F, Philippon X, Bally G, Kérouel R, Youenou A, Le Grand J. 2008. Phosphorus dynamics and bioavailability in sediments of the Penzé Estuary (NW France): In relation to annual P-fluxes and occurrences of *Alexandrium Minutum*. *Biogeochemistry*, 88(3): 213–231
- Blake R E, O'Neil J R, Garcia G A. 1997. Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate: I. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(20): 4411–4422
- Boström B, Pettersson K. 1982. Different patterns of phosphorus release from lake sediments in laboratory experiments. *Hydrobiologia*, 92(1): 415–429
- Boström B, Andersen J M, Fleischer S, Jansson M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia*, 170(1): 229–244
- Boudreau B P. 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 3139–3142
- Boudreau B P. 1997. *Diagenetic Models and Their Implementation: Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments*. Berlin: Springer-Verlag, 414
- Brett M T, Benjamin M M. 2008. A review and reassessment of lake phosphorus retention and the nutrient loading concept. *Freshwater Biology*, 53(1): 194–211
- Burger D F, Hamilton D P, Pilditch C A, Gibbs M M. 2007. Benthic nutrient fluxes in a eutrophic, polymictic lake. *Hydrobiologia*, 584(1): 13–25
- Carignan R. 1984. Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnology and Oceanography*, 29(3): 667–670
- Carpenter S R. 2005. Eutrophication of aquatic ecosystems: Bistability and soil phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(29): 10002–10005
- Cooke G D, Welch E B, Peterson S A, Newroth P R. 1993. *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. Boca Raton: Lewis Publishers, 548
- Davison W, Zhang H, Grime G W. 1994. Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. *Environmental Science & Technology*, 28(9): 1623–1632
- Dillon P J, Evans H E. 1993. A comparison of phosphorus retention in lakes determined from mass balance and sediment core calculations. *Water Research*, 27(4): 659–668
- Ding S M, Wang Y, Wang D, Li Y Y, Gong M D, Zhang C S. 2016. In situ, high-resolution evidence for iron-coupled mobilization of phosphorus in sediments. *Scientific Reports*, 6: 24341
- Ding S M, Chen M S, Gong M D, Fan X F, Qin B Q, Xu H, Gao S S, Jin Z F, Tsang D C W, Zhang C S. 2018. Internal phosphorus loading from sediments causes seasonal nitrogen limitation for harmful algal blooms. *Science of The Total Environment*, 625: 872–884
- Einsele W. 1936. Über die Beziehungen des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrophen See. *Archiv für Hydrobiologie*, 29: 664–686
- Elsbury K E, Paytan A, Ostrom N E, Kendall C, Young M B, McLaughlin K, Rollog M E, Watson S. 2009. Using oxygen isotopes of phosphate to trace phosphorus sources and cycling in Lake Erie. *Environmental Science & Technology*, 43(9): 3108–3114
- Engelsen A, Hulth S, Pihl L, Sundbäck K. 2008. Benthic trophic status and nutrient fluxes in shallow-water sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78(4): 783–795
- Fan C X, Zhang L, Qin B Q, Wang S M, Hu W P, Zhang C. 2004. Estimation on dynamic release of phosphorus from wind-induced suspended particulate matter in Lake Taihu. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 47(8): 710–719
- Fisher M M, Reddy K R. 2001. Phosphorus flux from wetland soils affected by long-term nutrient loading. *Journal of Environmental Quality*, 30(1): 261–271
- Gao Y H, Cornwell J C, Stoecker D K, Owens M S. 2014. Influence of cyanobacteria blooms on sediment biogeochemistry and nutrient fluxes. *Limnology and Oceanography*, 59(3): 959–971
- Gibbs M, Özkundakci D. 2011. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations. *Hydrobiologia*, 661(1): 21–35
- Goldammer T, Brunner B, Bernasconi S M, Ferdelman T G, Zabel M. 2011. Phosphate oxygen isotopes: Insights into sedimentary phosphorus cycling from the Benguela upwelling system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13): 3741–3756
- Gonsiorczyk T, Casper P, Koschel R. 1997. Variations of phosphorus release from sediments in stratified lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 99(1–4): 427–434
- Graca B, Witek Z, Burska D, Białkowska I, Łukawska-Matuszewska K, Bolałek J. 2006. Pore water phosphate and ammonia below the permanent halocline in the South-Eastern Baltic Sea and their benthic

- fluxes under anoxic conditions. *Journal of Marine Systems*, 63(3-4): 141-154
- Grüneberg B, Dadi T, Lindim C, Fischer H. 2015. Effects of nitrogen and phosphorus load reduction on benthic phosphorus release in a riverine lake. *Biogeochemistry*, 123(1-2): 185-202
- Harper M P, Davison W, Tych W. 1997. Temporal, spatial, and resolution constraints for *in situ* sampling devices using diffusional equilibration: Dialysis and DET. *Environmental Science & Technology*, 31(11): 3110-3119
- Hupfer M, Lewandowski J. 2008. Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments-a long-lasting paradigm in limnology. *International Review of Hydrobiology*, 93(4-5): 415-432
- Ignatieva N V. 1996. Distribution and release of sedimentary phosphorus in Lake Ladoga. *Hydrobiologia*, 322(1-3): 129-136
- Jaisi D P, Blake R E. 2010. Tracing sources and cycling of phosphorus in Peru Margin sediments using oxygen isotopes in authigenic and detrital phosphates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11): 3199-3212
- Jensen H S, Andersen F O. 1992. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, Eutrophic lakes. *Limnology and Oceanography*, 37(3): 577-589
- Jiang X, Jin X C, Yao Y, Li L H, Wu F C. 2008. Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China. *Water Research*, 42(8-9): 2251-2259
- Kristensen K, Hansen K. 1999. Transport of carbon dioxide and ammonium in bioturbated (*Nereis diversicolor*) coastal, marine sediments. *Biogeochemistry*, 45(2): 147-168
- Krom M D, Berner R A. 1980. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 25(2): 327-337
- Krom M D, Davison P, Zhang H, Davison W. 1994. High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnology and Oceanography*, 39(8): 1967-1972
- Lathrop R C, Carpenter S R, Robertson D M. 1999. Summer water clarity responses to phosphorus, Daphnia grazing, and internal mixing in Lake Mendota. *Limnology and Oceanography*, 44(1): 137-146
- Lavery P S, Oldham C E, Ghisalberti M. 2001. The use of Fick's First Law for predicting porewater nutrient fluxes under diffusive conditions. *Hydrological Processes*, 15(13): 2435-2451
- Li Y H, Gregory S. 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(5): 703-714
- Linke P, Wallmann K, Suess E, Hensen C, Rehder G. 2005. In situ benthic fluxes from an intermittently active mud volcano at the Costa Rica convergent margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1-2): 79-95
- Liu C, Zhong J C, Wang J J, Zhang L, Fan C X. 2016. Fifteen-year study of environmental dredging effect on variation of nitrogen and phosphorus exchange across the sediment-water interface of an urban lake. *Environmental Pollution*, 219: 639-648
- Longinelli A, Nuti S. 1973. Revised phosphate-water isotopic temperature scale. *Earth and Planetary Science Letters*, 19(3): 373-376
- Lukkari K, Leivuori M, Vallius H, Kotilainen A. 2009. The chemical character and burial of phosphorus in shallow coastal sediments in the northeastern Baltic Sea. *Biogeochemistry*, 94(2): 141-162
- Maran S, Ciceri G, Martinotti W. 1995. Mathematical models for estimating fluxes at the sediment-water interface in benthic chamber experiments. *Hydrobiologia*, 297(1): 67-74
- Mataraza L K, Cooke G D. 1997. A test of a morphometric index to predict vertical phosphorus transport in lakes. *Lake and Reservoir Management*, 13(4): 328-337
- McLaughlin K, Cade-Menun B J, Paytan A. 2006. The oxygen isotopic composition of phosphate in Elkhorn Slough, California: A tracer for phosphate sources. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3): 499-506
- Mortimer C H. 1941. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *Journal of Ecology*, 29(2): 280-329
- Murdoch A, Azcue J M. 1995. Description of sediment pore water sampling. In: Murdoch A, Azcue J M, eds. *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1-219
- Nielsen K, Risgaard-Petersen N, Sørensen B, Rysgaard S, Bergø T. 2001. Nitrogen and phosphorus retention estimated independently by flux measurements and dynamic modelling in the estuary, Randers Fjord, Denmark. *Marine Ecology Progress Series*, 219: 25-40
- Nowlin W H, Evarts J L, Vanni M J. 2005. Release rates and potential fates of nitrogen and phosphorus from sediments in a eutrophic reservoir. *Freshwater Biology*, 50(2): 301-322
- Nürnberg G K, Peters R H. 1984. Biological availability of soluble reactive phosphorus in anoxic and oxic freshwaters. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 41(5): 757-765
- Nürnberg G K. 1985. Availability of phosphorus upwelling from iron-rich anoxic hypolimnia. *Archiv für Hydrobiologie*, 104(4): 459-476
- Nürnberg G K. 1987. A comparison of internal phosphorus loads in lakes with anoxic hypolimnia: Laboratory incubation versus *in situ* hypolimnetic phosphorus accumulation. *Limnology and Oceanography*, 32(5): 1160-1164
- Nürnberg G K. 1996. Trophic state of clear and colored, soft- and hard-water lakes with special consideration of nutrients, anoxia, phytoplankton and fish. *Lake and Reservoir Management*, 12(4): 432-447
- Nürnberg G K, Shaw M. 1998. Productivity of clear and humic lakes: Nutrients, phytoplankton, bacteria. *Hydrobiologia*, 382(1-3): 97-112
- Nürnberg G K, LaZerte B D. 2001. Predicting lake water quality. In: North American Lake Management Society, Terrene Institute, eds. *Managing Lakes and Reservoirs*. 3rd ed. Madison: North American Lake Management Society, 139-163
- Nürnberg G K, LaZerte B D. 2004. Modeling the effect of development on internal phosphorus load in nutrient-poor lakes. *Water Resources Research*, 40(1): W01105
- Nürnberg G K, LaZerte B D. 2005. Reservoir water quality treatment study, I. Includes water quality assessment and modeling for the reservoirs Fanshawe Lake, Wildwood, and Pittock. *Freshwater Research*, 1-58
- Nürnberg G K. 2009. Assessing internal phosphorus load-Problems to be solved. *Lake and Reservoir Management*, 25(4): 419-432

- O'Neil J R, Vennemann T W, McKenzie W F. 2003. Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope exchange between $(\text{PO}_4)_{\text{aq}}$ and H_2O . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(17): 3135–3144
- Oehler T, Martinez R, Schückel U, Winter C, Kröncke I, Schlüter M. 2015. Seasonal and spatial variations of benthic oxygen and nitrogen fluxes in the Helgoland Mud Area (southern North Sea). *Continental Shelf Research*, 106: 118–129
- Özkundakci D, Hamilton D P, Gibbs M M. 2011. Hypolimnetic phosphorus and nitrogen dynamics in a small, eutrophic lake with a seasonally anoxic hypolimnion. *Hydrobiologia*, 661(1): 5–20
- Palmer-Felgate E J, Mortimer R J G, Krom M D, Jarvie H P, Williams R J, Spraggs R E, Stratford C J. 2011. Internal loading of phosphorus in a sedimentation pond of a treatment wetland: Effect of a phytoplankton crash. *Science of the Total Environment*, 409(11): 2222–2232
- Paytan A, Roberts K, Watson S, Peek S, Chuang P C, Defforey D. 2017. Internal loading of phosphate in Lake Erie Central Basin. *Science of the Total Environment*, 579: 1356–1365
- Pearce A R, Chambers L G, Hasenmueller E A. 2017. Characterizing nutrient distributions and fluxes in a eutrophic reservoir, Midwestern United States. *Science of the Total Environment*, 581–582: 589–600
- Pfannkuche O, Linke P. 2003. GEOMAR landers as long-term deep-sea observatories: Applications and developments of lander technology in operational oceanography. *Sea Technology*, 44(9): 50–55
- Porter K G, Saunders P A, Haberyan K A, Macubbin A E, Jacobsen T R, Hodson R E. 1996. Annual cycle of autotrophic and heterotrophic production in a small, monomictic Piedmont lake (Lake Oglethorpe): Analog for the effects of climatic warming on dimictic lakes. *Limnology and Oceanography*, 41(5): 1041–1051
- Pratihary A K, Naqvi S W A, Naik H, Thorat B R, Narvenkar G, Manjunatha B R, Rao V P. 2009. Benthic fluxes in a tropical estuary and their role in the ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85(3): 387–398
- Qin B Q, Hu W P, Gao G, Luo L C, Zhang J S. 2004. Dynamics of sediment resuspension and the conceptual schema of nutrient release in the large shallow Lake Taihu, China. *Chinese Science Bulletin*, 49(1): 54–64
- Qiu H M, Geng J J, Ren H Q, Xu Z Y. 2016. Phosphite flux at the sediment-water interface in northern Lake Taihu. *Science of the Total Environment*, 543: 67–74
- Reddy K R, Fisher M M, Ivanoff D. 1996. Resuspension and diffusive flux of nitrogen and phosphorus in a hypereutrophic lake. *Journal of Environmental Quality*, 25(2): 363–371
- Roy E D, Nguyen N T, Bargu S, White J R. 2012. Internal loading of phosphorus from sediments of Lake Pontchartrain (Louisiana, USA) with implications for eutrophication. *Hydrobiologia*, 684(1): 69–82
- Singh K K, Aleya L, Singh V, Singh M. 2010. *Disaster Management*. New Delhi: APH, 1202
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Schleicher T, Schneider J, Reitz A, Haeckel M, Flögel S, Hensen C. 2009. Seabed methane emissions and the habitat of frenulate tubeworms on the Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz). *Marine Ecology Progress Series*, 382: 69–86
- Søndergaard M. 1989. Phosphorus release from a hypertrophic lake sediment: Experiments with intact sediment cores in a continuous flow system. *Archiv für Hydrobiologie*, 116(1): 45–59
- Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. 1999. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. *Hydrobiologia*, 408–409: 145–152
- Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. 2005. Seasonal response of nutrients to reduced phosphorus loading in 12 Danish lakes. *Freshwater Biology*, 50(10): 1605–1615
- Søndergaard M, Bjerring R, Jeppesen E. 2013. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes. *Hydrobiologia*, 710(1): 95–107
- Ståhl H, Tengberg A, Brunnegård J, Hall P O J. 2004. Recycling and burial of organic carbon in sediments of the Porcupine Abyssal Plain, NE Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(6): 777–791
- Stigebrandt A, Rahm L, Viktorsson L, Ödalen M, Hall P O J, Liljebladh B. 2014. A new phosphorus paradigm for the Baltic proper. *Ambio*, 43(5): 634–643
- Tengberg A, De Bovee F, Hall P, Berelson W, Chadwick D, Ciceri G, Crassous P, Devol A, Emerson S, Gage J, Glud R, Graziottini F, Gundersen J, Hammond D, Helder W, Hinga K, Holby O, Jahnke R, Khripounoff A, Lieberman S, Nuppenau V, Pfannkuche O, Reimers C, Rowe G, Sahami A, Sayles F, Schurter M, Smallman D, Wehrli B, De Wilde P. 1995. Benthic chamber and profiling landers in oceanography-A review of design, technical solutions and functioning. *Progress in Oceanography*, 35(3): 253–294
- Tengberg A, Stahl H, Gust G, Müller V, Arning U, Andersson H, Hall P O J. 2004. Intercalibration of benthic flux chambers I. accuracy of flux measurements and influence of chamber hydrodynamics. *Progress in Oceanography*, 60(1): 1–28
- Ullman W J, Aller R C. 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 27(3): 552–556
- Viktorsson L, Almroth-Rosell E, Tengberg A, Vankevich R, Neelov I, Isaev A, Kravtsov V, Hall P O J. 2012. Benthic phosphorus dynamics in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Aquatic Geochemistry*, 18(6): 543–564
- Viktorsson L, Ekeröth N, Nilsson M, Kononets M, Hall P O J. 2013. Phosphorus recycling in sediments of the central Baltic Sea. *Biogeochemistry*, 10(6): 3901–3916
- Wang J F, Chen J G, Ding S M, Guo J Y, Christopher D, Dai Z H, Yang H Q. 2016. Effects of seasonal hypoxia on the release of phosphorus from sediments in deep-water ecosystem: A case study in Hongfeng reservoir, southwest China. *Environmental Pollution*, 219: 858–865
- Wang J F, Chen J G, Guo J Y, Sun Q Q, Yang H Q. 2018. Combined Fe/P and Fe/S ratios as a practicable index for estimating the release potential of internal-P in freshwater sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(11): 10740–10751
- Witte U and Pfannkuche O. 2000. High rates of benthic carbon reminer-

alisation in the abyssal Arabian Sea. Deep-Sea Research Part II 47: 2785–2804

Welch E B, Jacoby J M. 2001. On determining the principal source of phosphorus causing summer algal blooms in western Washington Lakes. Lake and Reservoir Management, 17(1): 55–65

Wetzel R G. 2001. Limnology: Lake and River Ecosystems. San Diego: Academic Press

Young M B, McLaughlin K, Kendall C, Stringfellow W, Rollog M, Elsbury K, Donald E, Paytan A. 2009. Characterizing the oxygen isotopic composition of phosphate sources to aquatic ecosystems. Environmental Science & Technology, 43(14): 5190–5196

Yu J H, Ding S M, Zhong J C, Fan C X, Chen Q W, Yin H B, Zhang L, Zhang Y L. 2017. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface. Science of the Total Environment, 592: 662–673

Zhu G W, Qin B Q, Zhang L. 2006. Phosphorus forms and bioavailability of lake sediments in the middle and lower reaches of Yangtze River. Science in China Series D, 49(S1): 28–37

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)

(上接第 902 页)

徐繁昌, 李葆华, 王强, 曾鸿, 邓丹莉, 高昆丽. 2016. 江西朱溪铜钨多金属矿床流体包裹体研究. 现代矿业, 32(6): 169–170, 173

鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 王春书. 1997. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究. 物探与化探, (6): 451–459

颜世永, 周瑶琪, 陈勇. 2004. 高温下辉石和橄榄石的激光拉曼光谱研究. 光散射学报, 16(4): 325–331

杨光树, 王凯, 燕永锋, 贾福聚, 李丕优, 毛致博, 周艳. 2019. 滇东南老君山锡-钨-锌-铜多金属矿集区含矿矽卡岩成因研究. 岩石学报, 35(11): 3333–3354

杨志明, 侯增谦, 杨竹森, 曲焕春, 李振清, 刘云飞. 2012. 短波红外光谱技术在浅剥蚀斑岩铜矿区勘查中的应用——以西藏念村矿区为例. 矿床地质, 31(4): 699–717

于全, 陈国华, 康川. 2018. 江西朱溪超大型钨矿床成矿年代学、矿物学及成矿过程研究. 高校地质学报, 24(6): 872–895

袁珊. 2022. 江西朱溪钨铜矿床蚀变矿物光谱特征及找矿指示意义. 成都: 成都理工大学

张龙升, 彭建堂, 林芳梅. 2020. 湘西大溶溪钨矿床矽卡岩矿物的矿物学、地球化学特征及其形成机制. 地质论评, 66(1): 113–139

张志, 张承帅. 2014. 福建马坑铁(钼)矿床矽卡岩矿物学特征及分带研究. 岩石学报, 30(5): 1339–1354

赵苗, 潘小菲, 李岩, 陈国华, 张诚, 康川, 魏锦, 张天福, 刘茜. 2015. 江西朱溪铜钨多金属矿床矽卡岩矿物学特征及其地质意义. 地质通报, 34(2–3): 548–568

赵欣鑫. 2017. 矽卡岩型金属矿床中辉石的标型特征及成矿意义. 硕士学位论文. 中国地质大学(北京)

赵一鸣, 张轶男, 林文蔚. 1997. 我国夕卡岩矿床中的辉石和似辉石特征及其与金属矿化的关系. 矿床地质, 16(4): 318–329

(本文责任编辑:龚超颖;英文审校:张兴春)