

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2020.5.49

磷灰石对湖泊沉积物中水铁矿稳定性的制约

骆少勇¹, 周跃飞², 刘 星^{1,*}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093
2. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009

LUO Shaoyong¹, ZHOU Yuefei², LIU Xing^{1,*}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China
2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

LUO Shaoyong, ZHOU Yuefei, LIU Xing. Effect of apatite on the stability of ferrihydrite in lacustrine sediments. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(5): 218-226

Abstract: In this study, we set out to investigate the mechanism of apatite-mediated dissolution and transformation of ferrihydrite in lacustrine sediments, and the synergic environmental effect of both minerals. We carried out in-situ ferrihydrite transformation experiments in the Dianchi Lake, Yunnan Province, China. The results show that ferrihydrite remained stable in 1-month cultured samples, whereas in apatite-added samples we observed obvious mineral phase transformation after 3-month culturing. The change of newly formed iron mineral assemblage composition with depth in the top 50 cm sedimentary layer were goethite + magnetite/maghemite → goethite + lepidocrocite → goethite in the winter experiments, or goethite + lepidocrocite + magnetite/maghemite → goethite + lepidocrocite → no new mineral in the summer experiments. Transmission electron microscopy observations show that magnetic minerals formed in winter are nanosized magnetite and maghemite, while in summer they are mainly magnetite. X-ray photoelectron spectroscopy analysis only found P in 3-month cultured samples in winter at a sedimentary depth of no more than 20 cm. The experimental results suggest that the progressive steps in the apatite-mediated ferrihydrite transformation process in lacustrine sediments are as follows: (1) apatite is dissolved by microorganisms and P is released during dissolution; (2) dissolved P promotes iron-reducing bacterial growth; (3) iron-reducing bacteria promote ferrihydrite reduction and release of dissolved Fe^{2+} ; and (4) dissolved Fe^{2+} catalyzes the transformation of ferrihydrite to goethite, lepidocrocite, and magnetite. In winter at the sedimentary redox boundary, the functional microorganisms responsible for apatite dissolution and ferrihydrite reduction can grow better, thus the risk of endogenous phosphorus release is much greater.

Keywords: ferrihydrite; apatite; lacustrine sediment; redox boundary; stability; transformation

摘 要:通过在滇池开展原位实验,研究探讨了湖泊沉积物中磷灰石制约水铁矿分解和转化的机制,以及二者共存时的环境效应。结果表明:将水铁矿放置到沉积物中 1 个月,矿物保持稳定;放置时间达到 3 个月时,添加磷灰石实验中水铁矿发生了显著物相转变。冬天(12—2 月)实验中,转化产物随深度的变化趋势为针铁矿+磁(赤)铁矿→针铁矿+纤铁矿→针铁矿;夏天(6—9 月)实验中,转化产物随深度的变化趋势为针铁矿+纤铁矿+磁(赤)铁矿→针铁矿+纤铁矿→未转化。透射电镜分析结果显示冬天实验中生成的磁性铁氧化物为纳米磁铁矿和磁赤铁矿,夏天实验中产生的则主要为纳米磁铁矿。X 射线光电子能谱分析结果显示冬天表层实验样品具有较高 P 含量。分析表明的湖泊沉积物中磷灰石促进水铁矿转化的过程为:

收稿日期:2020-04-20;修回日期:2020-06-28

基金项目:国家自然科学基金项目(41462003,41872043)

作者简介:骆少勇(1976—),男,硕士,讲师,主要从事找矿矿物学与环境矿物学研究。E-mail:luoshaoyong@kust.edu.cn

* 通信作者简介:刘 星(1956—),男,博士,教授,主要从事成因矿物学与找矿矿物学研究。E-mail:2942848030@qq.com

(1)微生物促进磷灰石溶解;(2)磷灰石溶解释放的 P 促进铁还原菌生长;(3)铁还原菌促进水铁矿还原;(4)水铁矿还原产生的溶解态 Fe^{2+} 催化水铁矿向针铁矿、纤铁矿和磁铁矿转化。冬天及沉积氧化-还原界面最适宜磷灰石分解菌和铁还原菌生长,水铁矿的转化和 P 释放能力也更强,相应地内源磷释放的风险也更大。

关键词:水铁矿;磷灰石;湖泊沉积物;氧化-还原界面;稳定性;转化

中图分类号:P579;P571;X142 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2020)05-0218-09

陆源铁氧化物在进入湖泊及海洋沉积物中时,会对沉积环境的微生物生态产生重要影响,进而制约沉积物及水体中有机质和元素的循环^[1-3]。在沉积物氧化-还原界面及其下部,铁氧化物在趋磁菌及异化铁还原菌(dissimilatory iron-reducing bacteria, DIRB)的作用下发生还原分解^[4-6];当还原程度进一步增强时,残留铁氧化物在硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)或 H_2S 作用下发生进一步还原分解^[6-9]。在铁氧化物分解过程中,沉积物中有机质的矿化作用得到增强,碳埋藏作用因此受到制约。此外,中性条件下表生成因铁氧化物容易吸附阴离子如磷酸根、砷酸根等,矿物的厌氧分解作用会导致吸附离子释放到间隙水及湖水中^[1-2],从而改变水质。目前中国许多淡水湖泊存在因 N、P 输入量过大引发的富营养化问题^[10-12],而湖泊沉积物中铁氧化物分解和 P 释放对湖水中 P 的贡献不可忽视,阐明湖泊沉积物中铁氧化物的分解机制和影响因素对于抑制内源 P 释放和湖泊富营养化有重要意义。

除了自身矿物学因素外,环境条件对铁氧化物的还原分解有重要影响,有机质的种类和含量、pH、Eh、温度、间隙水理化性质、生物扰动等均会影响矿物分解的速率和程度^[13]。磷是生命必须元素,可以通过改变间隙水的化学及生物条件制约铁氧化物分解,但在这方面的认识尚需深入。湖泊沉积物中的 P 具有多种形态,包括可溶解态、Al 结合态、Fe 结合态、闭蓄态、自生钙结合态、有机态、碎屑态等^[14-16],尽管碎屑态 P 在许多湖泊沉积物中均有很高的含量^[17-18],但传统的认识是,当水体或沉积物中其他形式的 P 含量较高时,以磷灰石为主要存在形式的碎屑态 P 被认为对生物生长贡献甚微^[16,19]。然而,一些证据显示碎屑态 P 的贡献不可忽略,如实验研究发现许多微生物可以显著促进磷灰石分解^[20-23];同时,研究发现部分湖泊中碎屑 P 与其他形态的 P 高度正相关^[18,24],表明在沉积环境中发生了磷灰石的分解和 P 形态的转化。当铁氧化物和磷灰石这两种沉积物中常见的矿物共存时,两者的分解是否会相互促进,进而导致沉积物的生化条件发生改变,是

个值得关注的问题。

滇池近几十年一直处于严重富营养化状态,湖水和沉积物中高 N、P 是导致富营养化的根本原因, P 的输入除与昆明市区的生产生活有关,还受昆明南部磷矿开采的影响。已有研究表明,昆明南部沉积物中碎屑态 P 含量显著高于其他区域^[18]。通过开展原位实验,探讨碎屑 P 在沉积物中的稳定性,以及其对铁氧化物稳定性的影响,对于准确评估滇池及类似湖泊沉积物中内源磷释放有重要意义。

1 材料与方法

基于 3 方面的原因选择水铁矿($\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)开展实验:(1)水铁矿是地表环境中的典型铁(氢)氧化物^[25];(2)与其他铁氧化物相比,水铁矿粒径更小(纳米级),固持 P 等元素的能力更强;(3)水铁矿稳定性更差,厌氧条件下会优先分解并释放 Fe 和固持元素^[8,26]。通过经典酸碱滴定法合成水铁矿^[27],X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)表明合成产物为二线水铁矿。采集云南晋宁磷矿中的纯磷矿石开展实验,XRD 及拉曼光谱分析表明矿石主要物相为碳氟磷灰石,另含少量石英、黏土矿物和方解石。将磷矿石破碎、研磨、过筛,选取粒径小于 200 目的样品用于实验。

称取 5 g 磷矿石并将其装入透析袋(成分为聚碳酸酯,孔径 14 000 d,即允许分子量小于该值的物质透过,物理孔径约 2.5 nm),将透析袋封口后装入另一个规格相同的透析袋中,同时在外袋中装入 5 g 水铁矿,将外袋封口,制成结构如图 1c 所示的样品。如此设计的原因是既可以让样品真实经历自然过程,又可避免因各种物质的混合作用而导致的样品回收和测试困难。实验中采用重力采样器采集滇池南部(E102°36′47.15″, N24°46′33.16″)底泥并保证底泥长度>50 cm;在装底泥的 PVC 管上开口,开口位置为自底泥顶部向下 10、20、30、40、50 cm 处(图 1a),将开口处底泥取出,将样品放入,随后用取出的底泥封口;将 PVC 管底部封口(防止重新插入沉

积物中时管中底泥和样品被顶出)并插入滇池沉积物中,保证管中底泥顶部与水-沉积物界面的高度一致;将实验柱固定在一个预先搭建的钢架上。设置仅有水铁矿的对照实验柱。分别于12月和6月放置实验柱,每次有/无磷矿石实验柱各6根。分别在实验进行到1个月和3个月时取样(图1b),同一条件实验柱每次取3根,将实验柱中的样品取出后对其中的铁氧化物开展分析测试。样品编号方式为AXY-Z。其中A代表实验批次(12月实验为A,6月实验为B);X为1或2,1代表实验时间1个月,2代表实验时间3个月;Y为1或2,1为对照实验,2为有磷矿石实验;Z为沉积柱中样品距离水-沉积物界面的深度。



a—实验装置;b—实验样品;c—样品袋结构示意图。

图1 实验装置及样品

Fig.1 Photo showing the experimental setup (a) and samples (b) and schematic cross-section of the sampling bag (c)

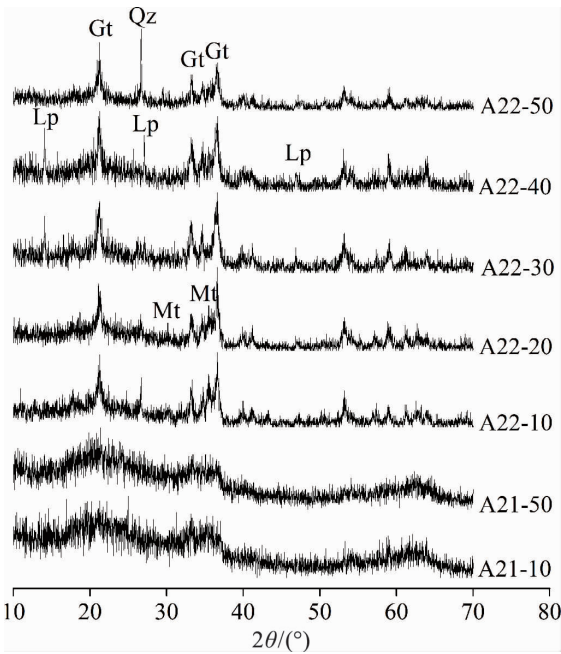
采用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线衍射仪进行物相分析,条件为:Cu 靶 $K\alpha$ 线($\lambda=1.54\text{ \AA}$),管电压 40 kV,管电流 30 mA,角度范围(2θ) $10^{\circ}\sim70^{\circ}$,扫描步长 0.02° ,计数时间 0.2 s。采用 Bartington MS2 型便携式磁化率仪测定样品磁化率,频率 0.465 kHz。采用氟化氢铵-邻菲罗啉法测定样品中 Fe^{2+} 含量^[28],重铬酸钾滴定法测定总 Fe^[29]。对样品中的 Fe、P 等元素开展 X 射线光电子能谱测试(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS),仪器型号 ESCALAB 250Xi(赛默飞世尔),X 射线为单色 Al $K\alpha$ 线,束斑 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。对样品进行磁选,并将磁选物质用双层铜网固定后进行透射电镜(transmission electron

microscope, TEM) 观察,仪器型号 JEM 2100F(日本电子),加速电压 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

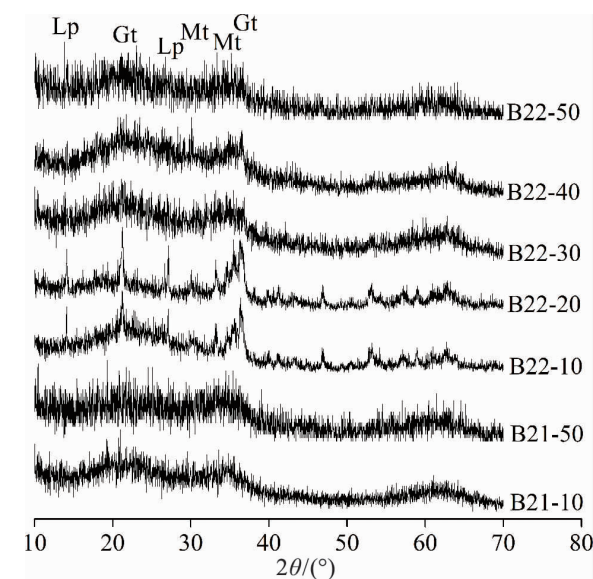
所有 1 个月实验样品的 XRD 图谱中均仅显示 $d=4.2, 2.5$ 和 1.5 \AA 的 3 个宽衍射峰,表明在 1 个月的实验时间内,水铁矿保持稳定,没有发生转化。实验进行到 3 个月时,对照实验中水铁矿仍保持稳定,XRD 图谱中没有发现与其他物相相关的衍射峰(图 2,3)。添加磷矿石的实验中,水铁矿发生了明显物相转化,新产生的铁氧化物主要为针铁矿、纤铁矿和磁(赤)铁矿。冬天实验中,10 及 20 cm 深度处新生成的物相为针铁矿和磁铁矿,30 及 40 cm 深度处为针铁矿和纤铁矿,50 cm 深度处为针铁矿。此外,部分样品中出现少量石英,可能为样品处理过程中的污染所致。与水铁矿相比,新生物相衍射峰窄而高,表明结晶度更好,晶粒更大。夏天实验中,10 及 20 cm 深度处新生物相为针铁矿、纤铁矿和磁铁矿,30 及 40 cm 处仅含少量针铁矿和纤铁矿,50 cm 处没有新生物相。对比两季实验,深部沉积物中($\geq 30\text{ cm}$)水铁矿在冬天具有更高的转化速率,浅部沉积物中($\leq 20\text{ cm}$)水铁矿在夏天的转化产物具有更高的结晶度。



Gt: 针铁矿; Lp: 纤铁矿; Mt: 磁铁矿; Qz: 石英。

图2 冬天3个月实验后水铁矿的XRD结果

Fig.2 XRD patterns of ferrihydrite samples after 3-month culturing in winter



Gt: 针铁矿; Lp: 纤铁矿; Mt: 磁铁矿。
图3 夏天3个月实验后水铁矿的XRD结果
Fig.3 XRD patterns of ferrihydrite samples after 3-month culturing in summer

2.2 磁化率

从表1可以看出,冬天1个月实验中,磷矿石添加会提高铁氧化物的磁化率,提高的幅度随深度变化较小,表明P对水铁矿向磁(赤)铁矿转化有一定的促进作用。冬天3个月实验中,对照实验中样品磁化率保持不变,表明无磁(赤)铁矿生成;有磷矿石时样品磁化率急剧升高,尤以表层10和20 cm为甚,高于水铁矿磁化率2个数量级,表明P对水铁矿向磁(赤)铁矿转化产生了明显促进作用,并且在表层(≤20 cm)促进效应尤为显著。磁化率结果与XRD结果一致,即在添加磷矿石的3个月实验中,表层10 cm和20 cm样品中磁(赤)铁矿的存在对应高的磁化率。

表1 水铁矿磁化率

Table 1 Magnetic susceptibilities of ferrihydrite samples					
实验编号	距水-沉积物界面不同深度处水铁矿磁化率/ (10 ⁻⁸ m ³ · kg ⁻¹)				
	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	50 cm
A11	201	198	189	178	205
A12	407	501	477	638	325
A21	190	191	191	188	190
A22	18 478	23 664	6 282	3 579	8 565
B11	287	254	246	247	257
B12	245	242	239	239	250
B21	429	953	1203	408	559
B22	22 632	19 926	879	4 046	696

夏天1个月实验中,有无磷矿石时样品磁化率均保持在较低水平,表明无磁(赤)铁矿生成。3个

月实验中,对照实验中样品磁化率少量升高;有磷矿石添加时磁化率变化特征与冬天3个月实验相似,也出现很大幅度的上升,且以表层10 cm和20 cm为甚,比水铁矿磁化率高2个数量级。磁化率的这一变化特征也与XRD结果吻合。

2.3 Fe²⁺/总Fe

依据XRD和磁化率测试结果,对添加磷矿石的3个月实验样品进行了Fe²⁺和总Fe测试,得到表2所示的Fe²⁺/总Fe结果。总体上,表层10 cm和20 cm样品具有更高的Fe²⁺含量,而对下部样品(≥30 cm),冬天实验样品具有更高的Fe²⁺,这一特征与XRD及磁化率测试结果相符,即磁(赤)铁矿含量越高,磁化率越高,Fe²⁺含量也越高。

表2 部分水铁矿样品Fe²⁺/总Fe比值

Table 2 Fe ²⁺ to total Fe ratio for some ferrihydrite samples					
实验编号	距水-沉积物界面不同深度处样品Fe ²⁺ /总Fe比值				
	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	50 cm
A22	3.4	2.7	0.3	0.4	0.6
B22	3.1	3.0	—	—	—

2.4 XPS结果

对Fe的XPS数据进行了拟合,发现所有Fe均呈+3价,这一结果与化学分析结果矛盾,原因可能是磁铁矿表面发生了氧化作用,X射线的穿透深度有限,无法检测到矿物内部的Fe²⁺。对P进行了XPS分析,发现冬天3个月实验中,表层10 cm和20 cm样品具有较高P含量,而其他所有实验样品中均未检测到P。据此,推测冬天的表层沉积物中,磷灰石具有相对较强的溶解能力,部分溶出的P随后被铁氧化物吸附固定(图4)。

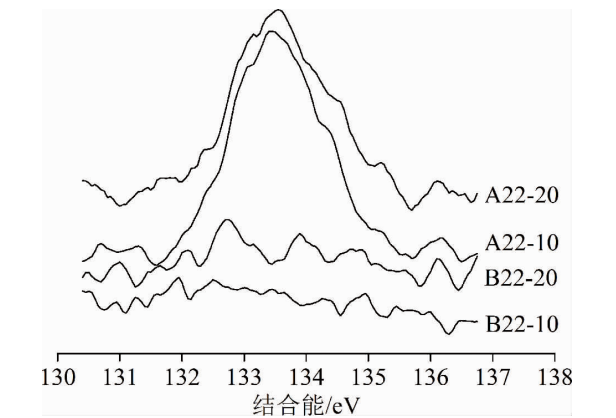


图4 3个月实验水铁矿中P的XPS结果
Fig.4 XPS patterns of P in ferrihydrite samples after 3-month culturing

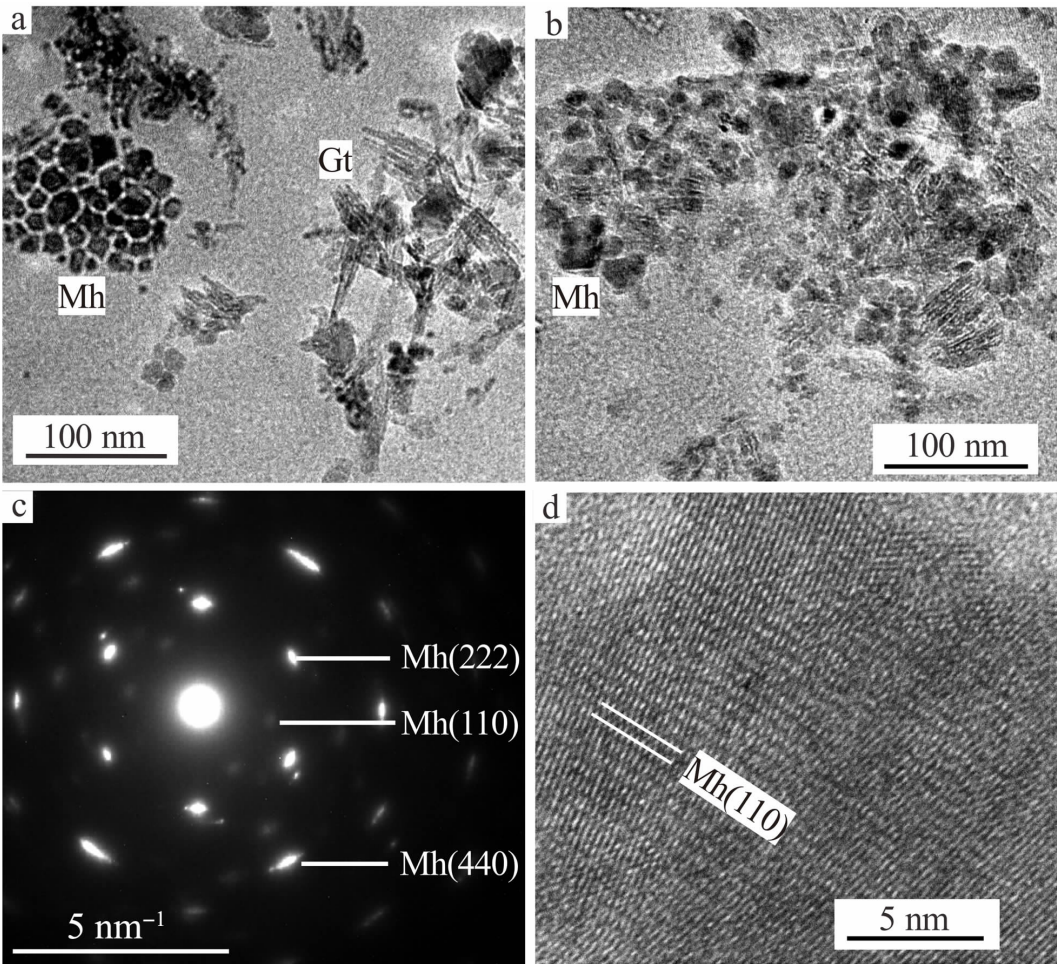
2.5 TEM 结果

对 A22-10(冬天+3 个月+磷矿石+表层 10 cm)和 B22-10(夏天,其余条件同 A22-10)样品中的磁性铁氧化物进行了 TEM 观察。A22-10 样品中的磁性铁氧化物晶粒呈半自形,粒径约 5~20 nm(图 5a,b),少数可达 50 nm(图 5b)。电子衍射花样中出现 6 次对称的斑点(图 5c),表明矿物具有良好的结晶度,且为立方晶系的磁铁矿或磁赤铁矿。矿物中有无 $d=5.9\text{ \AA}$ 的晶面,即磁赤铁矿特有的(110)晶面的 d 值,是鉴别磁铁矿和磁赤铁矿的重要指标^[30]。电子衍射花样(图 5c)和高分辨晶格像(图 5d)中均发现了 $d=5.9\text{ \AA}$ 的晶面,表明样品中存在较多磁赤铁矿。在沉积物氧化-还原过渡带,纳米磁铁矿和磁赤铁矿不稳定,氧逸度的少量变化即有可能导致两者发生互相转化^[6],磁赤铁矿的存在表明冬天的沉积物表层可能具有较高的氧逸度^[31]。

B22-10 样品中的磁性铁氧化物主要呈它形,粒径小于 A22-10 中磁(赤)铁矿,约为 5~10 nm(图 6a),衍射花样显示为同心环状(图 6b),这也是矿物粒径较小和结晶度较差的体现。对 TEM 高分辨像进行晶面间距测量,发现样品中既有磁赤铁矿(图 6c),也有磁铁矿(图 6d),但由于两者晶体结构相似,晶面间距差异不大,因此,据高分辨像鉴定的结果准确度较差。此外,样品中也见有纤铁矿(图 6c,d),矿物粒径小于 10 nm,部分向磁赤铁矿转化(即两者共用原子)(图 6c),Cudennec 等^[32]曾就两者的拓扑定向转化机制进行了研究。

2.6 磷对水铁矿稳定性和转化的制约

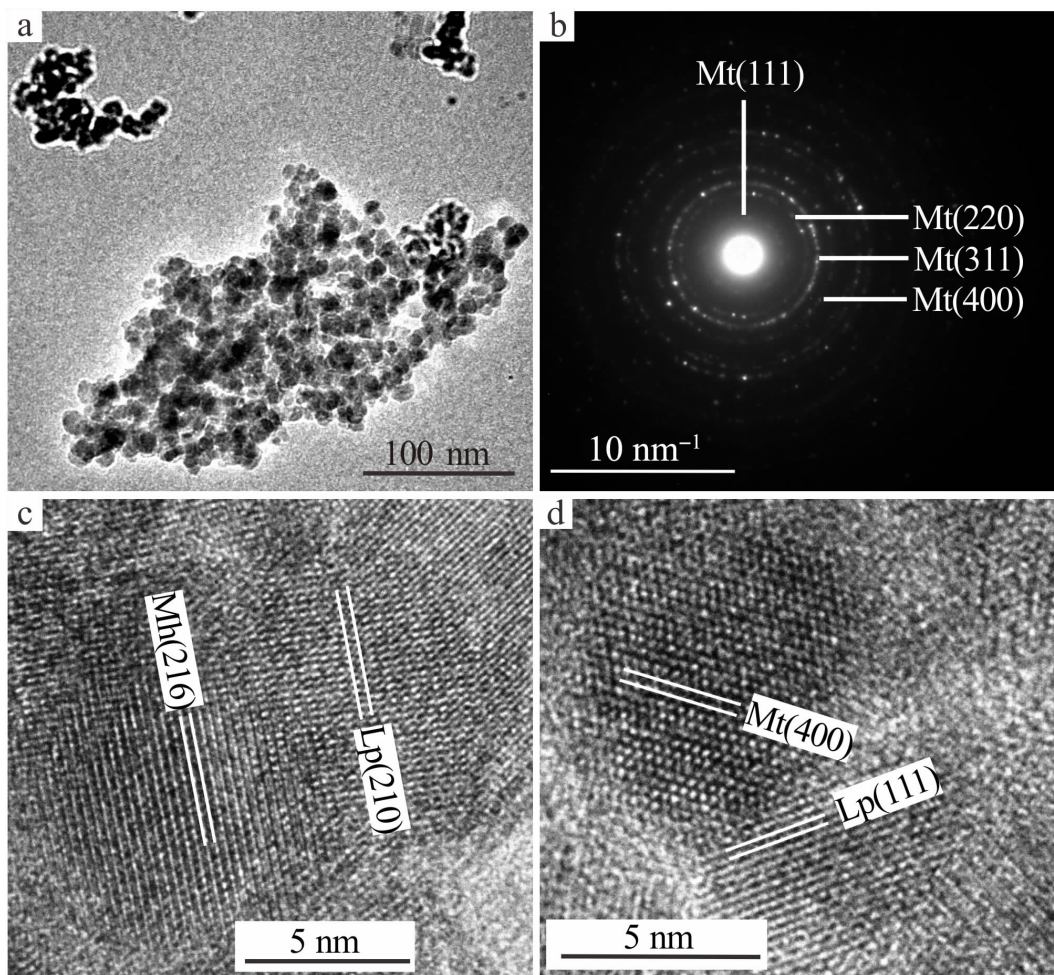
由实验结果知道,添加磷矿石对水铁矿的转化具有明显的促进作用。由于磷灰石与水铁矿不接触,因此不会通过固相相互作用促进水铁矿转化;另外,磷灰石溶解释放的 P 对水铁矿的转化也没有直



a—磁性铁氧化物及针铁矿的低倍 TEM 成像;b—磁性铁氧化物的低倍 TEM 成像;c—磁赤铁矿电子衍射花样;d—磁赤铁矿高分辨晶格像。Mh:磁赤铁矿,Gt:针铁矿。

图 5 A22-10 样品中磁选物质 TEM 结果

Fig.5 TEM patterns of particles magnetically separated from sample A22-10



a—磁性铁氧化物低倍 TEM 成像;b—磁铁矿电子衍射花样;c—磁赤铁矿和纤铁矿高分辨晶格像;d—磁铁矿和纤铁矿高分辨晶格像。Mt:磁铁矿,Mh:磁赤铁矿,Lp:纤铁矿。

图 6 B22-10 样品中磁选物质 TEM 结果

Fig.6 TEM patterns of particles magnetically separated from sample B22-10

接促进作用,因前人研究发现磷酸根可以络合在水铁矿表面,阻止其溶解和转化^[33]。本研究认为磷灰石促进水铁矿转化的过程是:磷灰石分解释放的 P 促进厌氧微生物生长并作为厌氧微生物生长的电子受体,水铁矿的还原分解速率加快,产生的 Fe^{2+} 进一步促进水铁矿转化。

研究体系在沉积环境中发生的第一步关键反应是磷灰石的溶解。厌氧发酵作用通常会导致沉积物 CO_2 浓度升高和 pH 下降,进而强化磷灰石的溶解作用^[34],但滇池沉积物 pH 近中性^[35],不利于磷灰石溶解^[19],因此,磷灰石溶解应与微生物代谢产生的可溶性有机质有关^[21-22],有机酸可以显著降低沉积物局部 pH 值,加速磷灰石的酸溶作用,而有机络合物可以络合磷灰石中的 Ca,破坏矿物中的化学键,加速矿物溶解。有的研究甚至显示当微生物与矿物不接触时(本研究的情形),对磷灰石溶解的加

速作用更好^[22]。本研究中矿物转化及 P 分析结果显示冬天磷灰石溶解能力比夏天强,同时表层磷灰石溶解能力也强于下层,究其原因,可能是沉积物中存在分解磷灰石的专性微生物(如发酵菌)^[36],这些微生物生长需要较高的氧逸度(同一沉积层位冬天氧逸度大于夏天)^[31]。

研究体系在沉积环境中发生的第二步关键反应是水铁矿的还原分解。前人研究表明,当 DIRB 等厌氧微生物与氧化物不接触时,也可以通过溶解态细胞色素或天然电子传递体(醌类化合物、黄素、腐殖酸等)向铁氧化物传递电子^[37-41],促进其还原分解;同时,沉积环境中的络合物如儿茶酚、铁蛋白等也可以通过络合作用溶解铁氧化物,络合的 Fe^{3+} 随后被厌氧微生物还原^[4,42]。本研究中 Fe^{2+} 浓度在表层大而下层小的主要原因,应与铁还原菌生长的 Eh 条件有关,表层氧化-还原过渡带,Eh 值适宜铁

还原菌生长,故水铁矿被大量还原,下层 Eh 值过低,铁还原菌的生长和水铁矿的还原均受到抑制。冬天氧化-还原过渡带深度增加^[31],铁还原菌能在更深沉积物中生长,并促进相应位置水铁矿的还原和转化。

研究体系在沉积环境中发生的第三步关键反应是 Fe^{2+} 作用下水铁矿的转化。水铁矿转化产物与 pH 值的关系通常为:酸性或碱性条件下,水铁矿通过溶解-沉淀作用向针铁矿转化,中性条件下则固相转化为赤铁矿^[43]。但滇池近中性沉积物中,水铁矿的转化产物是针铁矿而非赤铁矿,表明其他条件对水铁矿转化产生了强烈的制约作用,而这一条件应是溶解态 Fe^{2+} ,因很多研究已证实溶解态 Fe^{2+} 对水铁矿转化有显著的促进作用^[44-47]。在促进机制方面,一种看法是 Fe^{2+} 被水铁矿氧化,生成“活性水铁矿”,而“活性水铁矿”可以持续氧化溶解态 Fe^{2+} ,并在此过程中自身转化为纤铁矿或针铁矿^[46];另一种看法是溶解态 Fe^{2+} 被水铁矿氧化后生成活性 Fe^{3+} ,具有更高溶解度的 Fe^{3+} 通过经典成核-生长作用生成纤铁矿或针铁矿^[47]。在转化产物方面,研究者一致认为当 Fe^{2+} 浓度高时,优先生成针铁矿; Fe^{2+} 浓度低时,优先生成纤铁矿,并且稳定性较差的纤铁矿最终向针铁矿转化;当 Fe^{2+} 浓度更高,同时 pH 较高时,则生成磁铁矿^[48-51]。

冬天 3 个月实验中水铁矿转化产物随深度变化的特征可用 Fe^{2+} 浓度差异进行解释。表层 10 和 20 cm 针铁矿+磁铁矿的矿物组合特征对应水铁矿的快速还原和 Fe^{2+} 的大量供给;中间层 30 和 40 cm 针铁矿+纤铁矿的矿物组合特征对应相对较慢的水铁矿还原和中等程度的 Fe^{2+} 供给;下层 50 cm 仅见针铁矿的原因是水铁矿缓慢还原, Fe^{2+} 供给不足,故初始沉淀为纤铁矿,纤铁矿向稳定性更强的针铁矿转化,致使 XRD 仅发现累积的针铁矿而无法检测到含量较低的中间产物纤铁矿。对夏天 3 个月实验,表层 10 和 20 cm 针铁矿+纤铁矿+磁铁矿的矿物组合特征对应较高(但可能低于冬天该层位的 Fe^{2+} 浓度)的 Fe^{2+} 浓度;中间层 30 和 40 cm 处针铁矿+纤铁矿的矿物组合特征对应相对较低的 Fe^{2+} 浓度;继续往下时,没有水铁矿的还原和 Fe^{2+} 的产生,水铁矿保持稳定。

湖泊中沉积物中磷灰石与铁氧化物交互作用具有重要的环境效应,在表层氧化-还原过渡带,磷灰石的溶解会促进铁还原菌的生长和铁氧化物分解,

从而释放更多的吸附态 P,极大提升间隙水中 P 浓度,两部分 P 进入水体后,会提高湖泊的富营养化程度。

3 结论

通过开展磷灰石影响湖泊沉积物中水铁矿稳定性的原位实验,研究发现碎屑 P 可以加速水铁矿的分解转化,基本过程为:磷灰石在微生物作用下溶解,产生的溶解态 P 促进铁还原菌的生长、水铁矿的还原分解和 Fe^{2+} 的释放, Fe^{2+} 催化水铁矿向针铁矿、纤铁矿和磁(赤)铁矿转化。这一过程会导致湖泊沉积物氧化-还原层中大量的铁氧化物结合态 P、碎屑态 P、有机 P 释放进入间隙水,增大内源 P 释放和湖泊富营养化的风险。在仅仅考虑磷灰石与水铁矿作用对间隙水 P 浓度的影响时,冬天这种环境风险更大。

参考文献

- [1] SULLIVAN K A, ALLER R C. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(9): 1465-1477.
- [2] CUMMINGS D E, MARCH A W, BOSTICK B, et al. Evidence for microbial Fe (III) reduction in anoxic, mining-impacted lake sediments (Lake Coeur d'Alene, Idaho)[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2000, 66(1): 154-162.
- [3] ROZEN T F, TAILLEFERT M, TROUWBORST R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(5): 1346-1354.
- [4] LOVLEY D R. Microbial Fe (III) reduction in subsurface environments[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1997, 20(3/4): 305-313.
- [5] CROWE S, ROBERTS J, WEISNER C, et al. Alteration of iron-rich lacustrine sediments by dissimilatory iron-reducing bacteria[J]. *Geobiology*, 2007, 5(1): 63-73.
- [6] ROBERTS A P. Magnetic mineral diagenesis[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 151: 1-47.
- [7] LOVLEY D R, WMTE D C, PYE K. Reduction of Fe (III) in sediments by sulphate-reducing bacteria [J]. *Nature*, 1993, 361: 436-438.
- [8] CANFIELD D E. Reactive iron in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(3): 619-632.
- [9] ZHOU Y, GAO Y, XIE Q, et al. Reduction and transfor-

- mation of nanomagnetite and nanomaghemite by a sulfate-reducing bacterium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 256(1): 66-81.
- [10] 奚姗姗,周春财,刘桂建,等.巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 542-547.
- [11] 余丽燕,杨浩,黄昌春,等.夏季滇池和入滇河流氮,磷污染特征[J]. *湖泊科学*, 2016, 28(5): 961-971.
- [12] 朱广伟,许海,朱梦圆,等.三十年来长江中下游湖泊富营养化状况变迁及其影响因素[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(6): 1510-1524.
- [13] ZHU G, QIN B, GAO G. Direct evidence of phosphorus outbreak release from sediment to overlying water in a large shallow lake caused by strong wind wave disturbance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50: 577-582.
- [14] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [15] HUPFER M, GÄCHTER R, GIOVANOLI R. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis[J]. *Aquatic Sciences*, 1995, 57: 305-324.
- [16] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. *Water Research*, 2000, 34(7): 2037-2042.
- [17] 于子洋,杜俊涛,姚庆祯,等.黄河口湿地表层沉积物中磷赋存形态的分析[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 942-950.
- [18] 骆少勇,周跃飞,刘星.滇池内源磷释放潜力的区域差异:来自沉积物磷形态的证据[J]. *矿物学报*, 2019, 39(1): 15-22.
- [19] TRAINA S J, LAPERCHÉ V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999, 96: 3365-3371.
- [20] LEYVAL C, BERTHELIN J. Interactions between *Laccaria laccata*, *Agrobacterium radiobacter* and beech roots: influence on P, K, Mg, and Fe mobilization from minerals and plant growth[J]. *Plant and Soil*, 1989, 117: 103-110.
- [21] WELCH S, TAUNTON A, BANFIELD J. Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2002, 19(3): 343-367.
- [22] HUTCHENS E, VALSAMI J E, HAROUIYA N, et al. An experimental investigation of the effect of *Bacillus megaterium* on apatite dissolution [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2006, 23(3/4): 177-182.
- [23] FENG M H, NGWENYA B T, WANG L, et al. Bacterial dissolution of fluorapatite as a possible source of elevated dissolved phosphate in the environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(19): 5785-5796.
- [24] 吴峰炜,汪福顺,吴明红,等.滇池,红枫湖沉积物中总磷,分态磷及生物硅形态与分布特征[J]. *生态学杂志*, 2009, 28(1): 88-94.
- [25] JAMBOR J L, DUTRIZAC J E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(7): 2549-2586.
- [26] REVESZ E, FORTIN D, PAKTUNC D. Reductive dissolution of arsenical ferrihydrite by bacteria[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 66: 129-139.
- [27] SCHWERTMANN U, CORNELL R M. Iron oxides in the laboratory, preparation and characterization [M]. Weinheim: Wiley-VCH Publisher, 2000: 1-188.
- [28] 郑大中,郑若峰.岩石、土壤、沉积物中氧化亚铁与氧化高铁的分离与测定[J]. *岩矿测试*, 1988, 7(1): 28-31.
- [29] 丁仕兵,刘稚.重铬酸钾滴定法测定铁矿石中铁含量不确定度的评价和计算[J]. *冶金分析*, 2002, 22(1): 63-65.
- [30] CHEN T, XU H, XIE Q. Characteristics and genesis of maghemite in Chinese loess and paleosols: mechanism for magnetic susceptibility enhancement in paleosols[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 240(3/4): 790-802.
- [31] JOHNSTONE R, KOOP K, LARKUM A. Physical aspects of coral reef lagoon sediments in relation to detritus processing and primary production[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1990, 232(1): 273-283.
- [32] CUDENNEC Y, LECERF A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite[J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7(5): 520-529.
- [33] GALVEZ N, BARRON V, TORRENT J. Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47(3): 304-311.
- [34] GOLTERMAN H. Phosphate release from anoxic sediments or "What did Mortimer really write?"[J]. *Hydrobiologia*, 2001, 450: 99-106.
- [35] LI Q M, ZHANG W, WANG X X. Phosphorus in interstitial water induced by redox potential in sediment of Dianchi Lake, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(6): 739-746.
- [36] BEROVIČ M. Scale-up of citric acid fermentation by redox potential control [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, 64(5): 552-557.
- [37] DONG H, FREDRICKSON J K, KENNEDY D W, et al. Mineral transformations associated with the microbial reduction of magnetite[J]. *Chemical Geology*, 2000, 169(3/4): 299-318.
- [38] NEWMAN D K, KOLTER R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer[J]. *Nature*, 2000, 405: 94-97.
- [39] STRAUB K L, BENZ M, SCHINK B. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2001, 34(3): 181-186.
- [40] MARSILI E, BARON D B, SHIKHARE I D, et al. She-

- wanella secretes flavins that mediate extracellular electron transfer[J]. *Proceedings of the National Academy Sciences*, 2008, 105(10): 3968-3973.
- [41] SHI L, DONG H, REGUERA G, et al. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals[J]. *National Reviews Microbiology*, 2016, 14: 651-662.
- [42] CHEUNG K H, GU J D. Reduction of chromate (CrO_4^{2-}) by an enrichment consortium and an isolate of marine sulfate-reducing bacteria[J]. *Chemosphere*, 2003, 52 (9): 1523-1529.
- [43] CUDENNEC Y, LECERF A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(3): 716-722.
- [44] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses[M]. Weinheim: Wiley-VCH Publisher, 2000: 1-664.
- [45] LIU H, LI P, ZHU M, et al. Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(7): 2121-2128.
- [46] BOLAND D D, COLLINS R N, MILLER C J, et al. Effect of Solution and solid-phase conditions on the Fe(II)-accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (10): 5477-5485.
- [47] SHENG A, LIU J, LI X, et al. Labile Fe(III) from sorbed Fe(II) oxidation is the key intermediate in Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 272: 105-120.
- [48] HANSEL C M, BENNER S G, FENDORF S. Competing Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 7147-7153.
- [49] STEWART B D, NICO P S, FENDORF S. Stability of uranium incorporated into Fe (hydr)oxides under fluctuating redox conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4922-4927.
- [50] YANG L, STEEFEL C I, MARCUS M A. Kinetics of Fe(II)-catalyzed transformation of 6-line ferrihydrite under anaerobic flow conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (14): 5469-5475.
- [51] CHEN C, KUKKADAPU R, SPARKS D L. Influence of coprecipitated organic matter on Fe^{2+} (aq)-catalyzed transformation of ferrihydrite: implications for carbon dynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10927-10936.