

黄河中下游沉积物对磷酸盐的吸附特征

王晓丽^{1,2,3}, 潘纲^{1*}, 包华影², 张宪伟¹, 陈灏¹, 郭博书³

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 北京师范大学化学学院, 北京 100875; 3. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要: 研究了黄河中下游 12 个沉积物的临界磷平衡浓度 (EPC_0), 以此判断沉积物是磷“源”还是磷“汇”. 用修改后的 Langmuir 等温吸附模型对吸附实验数据进行了拟合, 结果得到最大吸附容量 (PAC), Langmuir 吸附平衡常数 (k). 利用所得拟合参数通过公式计算方法得到 EPC_0 、原有交换态磷 (NAP) 以及固-液分配系数 K_p 值并考察了环境因子 (pH、离子强度) 对吸附作用的影响. 沉积物的 EPC_0 均大于上覆水体中的磷浓度, 沉积物有向上覆水体释放磷的能力. 吸附容量与总有机碳 (TOC) 含量有较好的正相关关系. pH < 6.0, 沉积物释放磷并且随着 pH 增大吸附量增加很快; 6 < pH < 9.7, P 的吸附量维持在一个较恒定的水平; pH > 9.7, 吸附量略有增高. 随着 Ca^{2+} 离子强度的增加, 沉积物对磷的吸附量减小.

关键词: 黄河沉积物; 磷; 吸附

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2137-06

Phosphate Sorption Characteristics onto Sediments in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River

WANG Xiao-li^{1, 2, 3}, PAN Gang¹, BAO Hua-ying², ZHANG Xian-wei¹, CHEN Hao¹, GUO Bo-shu³

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

Abstract: The equilibrium phosphate concentration (EPC_0) of the Yellow River bed sediments has been measured, which was used to predict whether bed sediments are acting as a source or sink of soluble reactive phosphate (SRP). The modified Langmuir isotherm equation was used to describe phosphate (P) sorption on the Yellow River sediments. The maximum P sorption capacity (PAC) and P-binding energy constant (k) were obtained by the modified Langmuir isotherm model. Native adsorbed exchangeable phosphorus (NAP), the EPC_0 , and partitioning coefficients (K_p) were subsequently calculated by the corresponding formulae. The influence of pH values and ion strength were evaluated. All the EPC_0 s are higher than the P concentration in the overlying water, indicating a potential source of phosphate from the sediments. PAC is linearly related to the contents of TOC of the sediment. The sorption capacity of P increased rapidly with pH below 6.0, and then reached a plateau between pH 6.0 to 9.7, and finally maintained at a slightly higher level from pH 9.7 to 12.0. The adsorption of P by the sediment decreased with the increase in Ca^{2+} ionic strength.

Key words: Yellow River bed sediment; phosphate; adsorption

磷是水体生态系统中的一种重要生源要素, 在生化反应中起着重要的作用, 但磷的过剩又可导致水体出现富营养化现象. 面对日益严重的富营养化环境危害, 沉积物对 P 的吸附及其近岸营养盐环境地球化学循环研究已受到广泛关注. 许多研究已证实沉积物是内陆水域磷循环的一个重要环节, 根据水体情况, 沉积物即可成为 P“源”, 也可成为 P“汇”^[1-3]. 天然水中沉积物到底是吸附磷 (汇) 还是解吸 (源) 与环境中磷的浓度以及当时介质条件下的 EPC_0 值有关. 固体浓度、溶液 pH 和盐度等的改变都会影响体系的 EPC_0 值, 因而当环境中浓度接近体系的 EPC_0 值时, 这些条件的改变可能会改变沉积物对磷所起的作用^[4], 所以沉积物的 EPC_0 值对判断沉积

物的角色可提供重要的信息. 另外, 沉积物对磷的吸附与其组成之间存在一定的内在联系, 研究表明, 沉积物对磷的吸附受铁氧化物的影响显著^[5], 另有研究发现有机分子能够与铁铝等金属离子发生络合, 进而能够加强沉积物对磷的吸附^[6], 也有研究发现沉积物中有机碳和碳酸钙含量对磷的吸附也有重要影响.

黄河是中国北方的重要水系, 虽然对黄河这样的敞开水域当前由于沉积物释放磷而引起水体富营养化的可能性很小, 但研究沉积物 (其前身就是悬浮

收稿日期: 2007-08-12; 修订日期: 2007-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20467002)

作者简介: 王晓丽 (1971 ~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为水环境化学, E-mail: hxxwangxiaoli@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gpan@cees.ac.cn

体)吸附磷却有重要意义. 因为从另一角度来看, 在被污染的水域沉积物能吸附大量的磷而使水体富营养化的危险减少. 如果结合水文、沉积方面的数据则可推算出水域对于磷的“自净能力”, 以及允许的不至于引起水域富营养化的最大磷排海量^[7]. 沉积物对 P 的吸附已得到广泛关注, 但黄河沉积物对 P 的吸附-解吸报道甚少, 本研究对黄河中下游沉积物对 P 的吸附-解吸行为进行系统地分析, 计算了沉积物的 EPC₀ 值, 根据 EPC₀ 值判断沉积物的角色, 探讨了沉积物理化性质与 P 吸附的关系, 讨论了环境因子 (pH、离子强度) 对吸附的影响.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与分析

黄河沉积物及其上覆水样于 2006-11 沿黄河流域采集, 共选取了 12 个采样点, 分别为石嘴山、乌

海、临河、乌拉特前旗、包头、喇嘛湾、潼关、三门峡、花园口、济南、黄河口、渤海, 样品编号为 Y1 ~ Y12, 各采样点特征描述见表 1. 水样带回实验室后冷藏室冷藏, 做吸附实验的水样过 0.45 μm 的滤膜; 沉积物置于塑料封口袋中低温保存. 一部分样品在室温下风干, 过 60 目筛供沉积物理化性质实验. 为保持沉积物的自然状态, 做吸附实验的沉积物用黄河水过 240 目筛 (≤63 μm), 呈泥浆状态在冰箱中冷藏.

1.2 沉积物理化参数的测定

沉积物的有机质总量用经典的重铬酸钾法, 总磷采用 HClO₄-H₂SO₄ 消煮法, 沉积物矿物种类和含量采用 X 射线衍射法^[8]. 实验所用器皿均用稀盐酸浸泡过夜, 所用药品均为分析纯. 沉积物的理化性质见表 2, 其中 LOI (loss of ignition) 为烧失量, dw (dry weight) 为干重.

1.3 吸附动力学实验

表 1 采样点分布及特征
Table 1 Distribution and characteristics of sampling sites

采样点	采样点位置		上覆水水质指标			
	东经	北纬	pH	溶解氧 /mg·L ⁻¹	氧化还原电位 /mV	电导率 /mS·cm ⁻¹
Y1	106°47′	39°14′	8.34	6.43	160.50	1.03
Y2	106°47′	39°41′	8.29	6.61	175.14	0.76
Y3	107°25′	40°44′	8.28	7.20	172.05	0.78
Y4	108°37′	40°43′	8.30	7.26	171.37	0.77
Y5	109°54′	40°31′	8.35	7.29	170.27	0.88
Y6	111°24′	40°02′	8.30	7.44	164.56	0.96
Y7	110°16.913′	34°36.648′	8.35	5.80	165.82	0.97
Y8	111°09.722′	34°48.368′	8.28	5.35	165.67	0.96
Y9	113°39.559′	34°51.458′	8.20	6.22	161.11	0.85
Y10	116°59.396′	36°43.637′	8.21	6.78	161.00	0.86
Y11	119°00.313′	37°45.587′	8.20	6.57	158.50	0.87
Y12	119°17.059′	37°43.929′	7.80	5.91	192.34	42.62

表 2 沉积物理化性质
Table 2 Physical and chemical properties of the sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River

样品编号	TP/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	LOI(dw) /%	有机质 /%	矿物种类和含量/%						粘土矿物 总量/%
				石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	角闪石	
Y1	0.049 6	7.26	0.36	42.2	3.5	17.2	11.7	4.5	1.0	19.9
Y2	0.048 2	4.57	0.23	47.8	2.6	19.2	9.1	1.4	1.6	18.3
Y3	0.052 7	7.38	0.39	39.0	5.1	17.4	9.5	3.1	1.6	24.3
Y4	0.047 7	6.10	0.26	44.6	4.2	15.2	11.4	3.3	1.4	19.9
Y5	0.049 0	6.44	0.15	45.7	3.4	15.7	9.6	3.9	1.7	20.0
Y6	0.050 0	5.35	0.23	50.7	5.4	15.4	8.5	2.6	0.9	16.5
Y7	0.046 9	5.39	0.33	39.8	6.8	14.1	20.6	1.6	1.7	15.4
Y8	0.248 5	8.86	0.52	37.9	1.5	14.2	11.4	3	1.3	30.7
Y9	0.104 3	9.67	0.40	32.9	7.7	13.3	13.0	2.4	0.7	30.0
Y10	0.054 3	5.23	0.25	40.2	10.8	20.6	5.9	4.4	1.3	16.8
Y11	0.042 9	5.41	0.35	44.2	6.2	21.1	6.9	1.8	2.7	17.1
Y12	0.053 0	7.98	0.41	38.6	2.9	12.6	10.5	2.6	1.3	31.5

以 Y6 为例,取 1 L 过滤后的黄河水于 1 000 mL 广口锥形瓶中,加入一定体积已知固体浓度的泥浆使溶液固体浓度为 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,加入一定体积 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液,使得初始 P 浓度为 0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,所得溶液在磁力搅拌器作用下完成吸附反应,控制溶液 pH 为 8.30 ± 0.02 范围内.分别在 0.17、0.33、0.5、1、2、5、8、12、24、36、48 和 72 h 取 10 mL 悬浊液,立即在 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 20 min.悬浊液在离心后过 0.45 μm 的滤膜,上清液中的浓度用磷钼蓝法进行测定^[9].

1.4 吸附实验

在 7 个 50 mL 聚乙烯塑料离心管中,分别加入一定体积已过滤黄河水及适当体积已知固体浓度的泥浆,使得固体浓度均为 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,然后分别向每个离心管中加适量体积的 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液,以得到 30 mL 初始 P 浓度分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 和 0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列溶液,加入少量叠氮化钠为抑菌剂.用稀 HCl 或稀 NaOH 调节溶液的 pH 值,使之保持在 8.30 ± 0.02 范围内,放入恒温振荡器中振荡培养 48 h.在吸附平衡过程中,每隔 12 h 对溶液的 pH 进行跟踪调节,使之保持在 8.30 ± 0.02 范围内.为了不产生竞争吸附,没有加入缓冲溶液.其他样品的实验与操作完全相同.实验中 P 的初始浓度比天然水体中实际存在的 P 浓度大很多,但这有利于 P 吸附达到饱和.经过 48 h 的吸附平衡后,采用磷钼蓝法进行 P 平衡浓度测定.以上实验在相同的条件下作 2 个平行,相对误差 < 5%.

1.5 解吸实验

上述体系平衡后取出大部分上清液后,再补充相同体积不含 P 的 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液, CaCl_2 溶液能提供硬水河流相似的钙离子浓度^[10].恒温振荡(条件同上),达到平衡后取出离心过滤,测定上清液中 P 的浓度,重复 2 次,直至液相中的 P 浓度很低.

1.6 pH 及 Zeta 电位的影响

为了考察 pH 对 P 的影响,本研究采用了较大的 pH 值范围(pH 为 2~12.5).以 Y4、Y7、Y11 为例.根据大量的预实验来确定每种沉积物所需离心管数.P 在溶液中的初始浓度均为 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,各离心管中含有的沉积物的重量都是 0.3 g,向各离心管中加入不同滴数的 NaOH 溶液(0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)或 HCl 溶液(0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).为了能得到一个较好的 pH 值梯度,笔者改变了调节 pH 的方法,在加入酸或碱的时候不测定 pH 值,在达到平衡时再测定 pH 值.放入振荡器振荡 48 h,

离心,取上清液,用磷钼蓝法测定 P 在各溶液中的平衡浓度.同时测定了不含初始 P 溶液的沉积物悬浊液在不同 pH 条件下的 Zeta 电位.

2 结果与讨论

2.1 反应平衡时间的确定

图 1 为 P 在沉积物 Y6 样品上的吸附动力学曲线.研究发现,吸附反应主要在前 30 h 内完成,在 0.5 h 内吸附反应十分迅速,在 30 h 后的吸附量的增加已不太显著,逐渐达到吸附平衡.在本研究中,为保证吸附达到充分平衡,平衡时间选择 48 h.

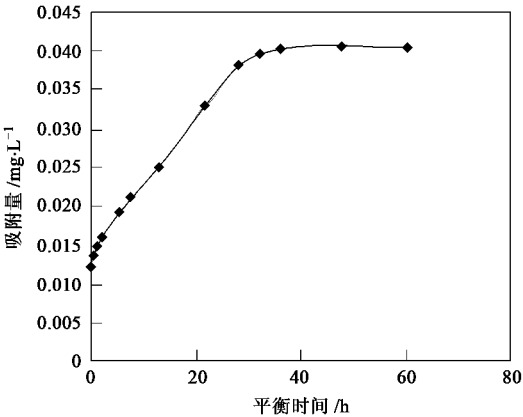


图 1 P 在 Y6 沉积物上的吸附动力学曲线
Fig. 1 Sorption kinetics for P to sediment Y6

2.2 吸附等温线

本实验条件下所研究的 12 个沉积物对磷的吸附可用 Langmuir 方程^[11]进行拟合.

$$\begin{aligned} (c_{\text{add}} - c_{\text{eq}}) \cdot V/w &= \frac{\text{PAC} \cdot c_{\text{eq}}}{k + c_{\text{eq}}} \\ &- \left(\frac{\text{PAC} \cdot c_{\text{eq}}^0}{k + c_{\text{eq}}^0} + c_{\text{eq}}^0 \cdot V/w \right) \\ \text{NAP} &= \frac{\text{PAC} \cdot c_{\text{eq}}^0}{k + c_{\text{eq}}^0} + c_{\text{eq}}^0 \cdot V/w \\ \text{EPC}_0 &= c_{\text{eq}} \\ &= \frac{k \cdot \text{PAC} \cdot c_{\text{eq}}^0 / (k + c_{\text{eq}}^0) + k \cdot c_{\text{eq}}^0 \cdot V/w}{k \cdot \text{PAC} / (k + c_{\text{eq}}^0) - c_{\text{eq}}^0 \cdot V/w} \\ K_p &= \frac{\text{NAP}}{\text{EPC}_0} \end{aligned}$$

式中, c_{add} 指新加入到吸附实验中 P 的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_{eq} 是溶液中 P 的平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 是溶液的体积 (L); w 是用于吸附实验的沉积物的重量 (mg); PAC 是最大吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k 是吸附平衡常数 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_{eq}^0 表示初始加入的可交换态 P

浓度为 0 时溶液中 P 的平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

黄河中下游沉积物对磷吸附等温线的拟和参数

结果见表 3. 黄河沉积物对磷的等温吸附曲线结果见图 2. 其中 12 个沉积物无一例外地存在解吸. 在

表 3 黄河中下游沉积物吸附磷的等温线

采样点	拟合结果			$c_{\text{eq}}^0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{pw}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	计算结果			
	$\text{PAC}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$k/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	R^2			$\text{NAP}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{EPC}_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{\text{p}}/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	NAP/TP
Y1	0.107	0.129	0.98	0.004 0	0.005 7	0.007 2	0.009 3	0.774	0.145
Y2	0.081	0.104	0.99	0.005 2	0.004 7	0.009 1	0.008 1	1.123	0.189
Y3	0.098	0.075	1.00	0.013 8	0.004 1	0.029 0	0.031 6	0.918	0.550
Y4	0.076	0.070	1.00	0.009 0	0.006 3	0.017 7	0.021 2	0.833	0.371
Y5	0.027	0.057	0.96	0.006 7	0.007 5	0.009 5	0.031 2	0.306	0.194
Y6	0.092	0.071	0.96	0.012 6	0.008 5	0.026 5	0.028 7	0.923	0.530
Y7	0.104	0.320	0.95	0.014 7	0.066 0	0.019 3	0.072 8	0.265	0.412
Y8	0.260	0.018	0.95	0.014 9	0.011 5	0.132 7	0.018 8	7.070	0.534
Y9	0.134	0.046	0.97	0.017 3	0.016 1	0.053 9	0.031 0	1.741	0.517
Y10	0.081	0.171	1.00	0.008 2	0.008 0	0.011 9	0.029 5	0.404	0.219
Y11	0.112	0.109	0.95	0.005 4	0.010 1	0.010 7	0.011 5	0.929	0.249
Y12	0.166	0.474	0.96	0.002 4	0.008 6	0.003 2	0.009 4	0.344	0.060

初始磷浓度较低的情况下,存在解吸现象,随着磷浓度的增大逐渐进入吸附区.沉积物吸附实验中测得的磷吸附量实际上仅是表观吸附量,应包括原先结合在沉积物上的可以解吸的磷(NAP)和真正在吸附实验中被吸附的磷^[4].当吸附实验中所加入的初始可交换态磷从表观上看在沉积物表面上没有吸附,同时也没有磷从固体表面上解吸下来,即体系已经处于动态平衡时溶液中磷的浓度称为临界平衡磷浓度即 EPC_0 ,它是等温线与平衡浓度坐标轴的交点,具有浓度的单位.本研究条件下,当吸附量为 0 时,相对应的平衡浓度即为 EPC_0 值.根据吸附等温线方程可计算出 EPC_0 值.若外界水体中 P 的浓度高于体系的 EPC_0 时,沉积物吸附 P;若上覆水体中 P 的浓度低于沉积物的 EPC_0 时,沉积物解吸 P;若外界水体中 P 的浓度等于 EPC_0 时,沉积物既不吸附也不解吸 P,达到一个动态平衡状态.由此可见,天然水体中颗粒物到底是吸附磷(汇)还是解吸磷(源)决定于环境中磷的浓度以及当时介质条件下的 EPC_0 值.固体浓度、溶液 pH 和盐度等的改变都会影响体系的 EPC_0 值,因而当环境中 P 浓度接近体系的 EPC_0 值时,这些条件的改变可能会改变沉积物对磷所起的作用.本研究中,12 个黄河沉积物的 EPC_0 值通过等温线方程可计算得到,这些数值均比相应上覆水中磷浓度为高,因此可以认为,在黄河中下游区域沉积物有向上覆水释放磷的能力,至于能否实现,需视现场的水文、化学等条件而定.当然,尚需考虑实验数据与现场实际情况之间的差异.

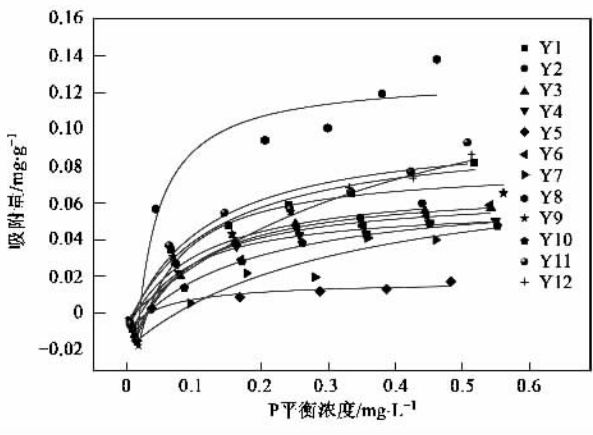


图 2 黄河中下游沉积物对磷的吸附等温线参数

Fig.2 Adsorption isotherm of phosphate on the sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River

2.3 沉积物理化性质与吸附容量的关系

研究区域内,黄河中下游沉积物对磷的最大吸附容量在 $0.027 \sim 0.260 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.沉积物对 P 的最大吸附容量受沉积物本身的物理化学参数控制^[12],在本研究条件下沉积物的最大吸附容量(PAC)与沉积物的有机质有较好的正相关关系(图 3),相关系数为 0.81,反映黄河沉积物对 P 的最大吸附容量主要受有机质含量的控制.从吸附容量的地区分布来看,黄河下游沉积物对 P 的吸附容量较大.

2.4 pH 及 Zeta 电位对吸附的影响

pH 及 Zeta 电位对吸附的影响结果如图 4 所示.在本实验条件下没有发现最大吸附的 pH 范围,而是在 pH 约为 6.0~9.7 的范围内有一稳定的吸附范

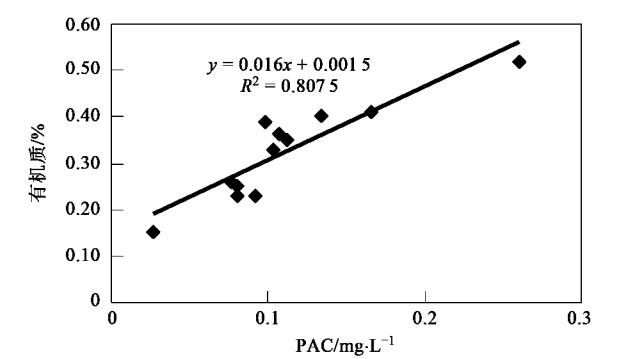


图3 黄河中下游沉积物磷最大吸附容量与沉积物有机质含量的关系

Fig.3 Relationship between the PAC of phosphate adsorption efficiency and TOC on the sediments in the middle and lower reaches of the Yellow River

围,在此范围内,吸附量基本不随 pH 的变化而变化.

高于此范围时,随着 pH 的增大,吸附量略有上升.低于此范围时,开始解吸.以上问题可能由于在不同 pH 条件下颗粒物表面性质的变化、沉积物表面的吸附解吸、某些物质的沉淀溶解原因造成的,也可能存在其他离子的竞争作用.黄河属硬水河流,当 pH>9.7 时,在初始 P 含量为 0.5 mg·L⁻¹ 的条件下,溶液可能会产生磷酸钙、磷酸铁和磷酸铝等沉淀,这些沉淀将溶液中的磷酸盐夹带、沉淀下来,致使吸附量上升;而在低 pH 范围,除了酸性条件促使沉积物释放表面吸附的磷外,一些矿物成分的溶解将其本身所吸附或包藏的磷释放,另外,高浓度的 [H⁺] 可能会和吸附位去竞争结合溶液中游离的 SRP,从而使吸附量降低,解吸量上升^[13];在 6<pH<9.7 范围内,H₂PO₄⁻ 是 P 在沉积物上的优势吸附形态,P 的吸附量较大.所以,在初始磷酸盐质量浓度较高的情况下,化学沉淀作用在磷酸盐从液相转入固相的过程中扮演着非常重要的角色,在高 pH 条件下吸附量并没有下降^[14].

随着 pH 值的不断增加,不含初始 P 溶液的沉积物悬浊液颗粒的 Zeta 电位不断减小(图 4).从中看不出 P 的吸附量与沉积物颗粒的 Zeta 电位有何必然的联系.当 pH>6,Zeta 电位不断下降时,此时 P 的吸附量却仍然维持在较高的水平上,并没有随之有明显的波动,这不像通常预测的那样,P 的吸附量会在此时因电荷排斥而降低.P 在颗粒物表面上的吸附可能会改变固相表面的电荷状态,但这种改变却表现得并不显著^[11].事实上,P 在沉积物等固相表

面上的吸附基本上都是化学性质上的吸附,即主要吸附因源自化学亲和力(或者是化学络合),而不是沉积物-水界面上的静电作用^[15].

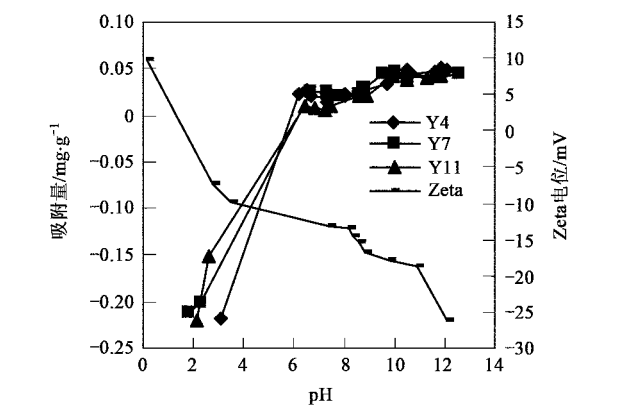


图4 pH值和 Zeta 电位对 P 吸附的影响

Fig.4 Effect of pH and Zeta potential for P adsorption of sediment

2.5 不同 Ca²⁺ 离子强度对吸附的影响

以 Y5 为例,在不产生钙盐沉淀的前提下对 Ca²⁺ 离子强度对吸附的影响进行了研究(图 5).不同 Ca²⁺ 离子强度下沉积物对 P 的吸附以 Langmuir 方程拟合,拟合的参数见表 4, R²>0.93.由表 4 可见,随着 CaCl₂ 浓度的增加,沉积物对 P 的吸附能力在降低,即沉积物对 P 的吸附量顺序是: 0.05 mol·L⁻¹>0.1 mol·L⁻¹>0.2 mol·L⁻¹,这可能是因为大量的 Ca²⁺ 阳离子会和 H₂PO₄⁻ 竞争吸附位(沉积物表面带负电荷),颗粒物表面负电逐渐被中和,所以 Ca²⁺ 更有能力占据吸附位,导致吸附量会减小.另外,沉积物的 EPC₀ 值随着离子强度的增大而增大并均比吸附实验计算的值(0.326 mg·L⁻¹)要大.

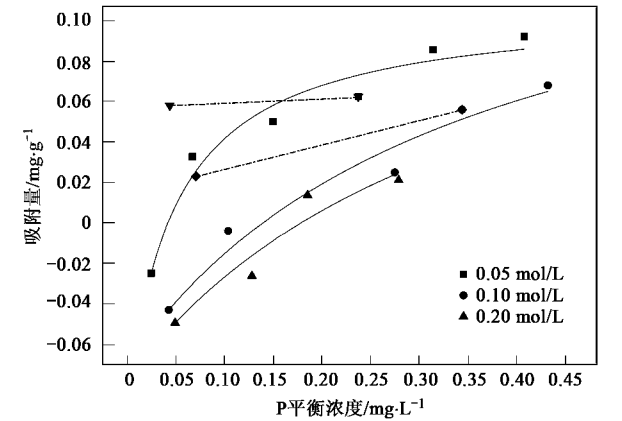


图5 不同 Ca²⁺ 离子强度对吸附的影响(以 Y5 为例)

Fig.5 Effect of various Ca²⁺ ion strength for P adsorption on Y5 sediment

表 4 不同 Ca^{2+} 离子强度的吸附等温线及拟合计算参数

Table 4 Adsorption isotherm for P to sediment under different Ca^{2+} concentration and other relevant parameters

$[\text{Ca}^{2+}]$ /mol·L ⁻¹	拟合结果			$c_{\text{eq}}^0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	计算结果		
	PAC/mg·L ⁻¹	k/mg·L ⁻¹	R ²		NAP/mg·g ⁻¹	EPC ₀ /mg·L ⁻¹	K _p /L·g ⁻¹
0.05	0.199	0.049	0.96	0.024 9	0.092 0	0.042 1	2.184
0.10	0.242	0.343	0.96	0.043 0	0.070 0	0.139 5	0.513
0.20	0.236	0.363	0.93	0.049 5	0.077 8	0.178 6	0.436

3 结论

(1) 用修改过的 Langmuir 吸附模型将黄河中下游沉积物对 P 吸附数据进行了有效拟合 ($R^2 > 0.95$), 通过吸附实验和模型计算可以得到描述黄河天然沉积物对 P 吸附特性的参数值, 其中, 沉积物的最大吸附容量主要受沉积物有机质的控制. 通过沉积物的 EPC₀ 值判断沉积物吸附/解吸 P 的两性作用原理, 在本研究条件下, 黄河中下游区域沉积物有向上覆水释放磷的能力.

(2) pH 对吸附实验影响表明, pH < 6.0 时, 随着 pH 降低, 吸附量急剧下降, 并存在解吸现象; 在 6 < pH < 9.7 的范围内有一稳定的吸附范围, 在此范围内, 吸附量基本不随 pH 的变化而变化; pH > 9.7 时, 可能由于溶液中磷酸钙、磷酸铁和磷酸铝沉淀而将溶液中的磷酸盐夹带、沉淀下来, 致使吸附量上升.

(3) P 的吸附量与沉积物颗粒的 Zeta 电位没有什么必然的联系, P 在沉积物等固相表面上的吸附基本上都是化学性质上的吸附, 而不是沉积物-水界面上的静电作用.

(4) 随着 CaCl₂ 浓度的增加, 沉积物对 P 的吸附能力在降低, 而且沉积物的 EPC₀ 值随着离子强度的增大而增大, 环境因子的改变会改变沉积物的 EPC₀ 值, 从而改变沉积物在自然环境中所扮演的角色.

参考文献:

[1] Fisher T R, Carlson P R, Barber R T. Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries [J]. Estuarine Coastal Shelf Science, 1982, **14**: 101-116.

[2] Koop K, Boyton W R, Wulff F, *et al.* Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along a depth gradient in the Baltic Sea [J]. Marine Ecology Progress Series, 1990, **63**: 65-77.

[3] Olila O G, Reddy K R. Influence of pH on phosphorus retention in

oxidized lake sediments [J]. Soil Science Society of America Journal, 1995, **59**: 946-959.

[4] 潘纲. 亚稳平衡态吸附(MEA)理论——传统吸附热力学面临的挑战与发展[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(2): 156-173.

[5] Jugsujinda A, Krairapanona A, Patrick J R W H. Influence of extractable iron, aluminum and manganese of P sorption in flooded acid sulfate soils [J]. Biology and Fertility of Soils, 1995, **20**: 118-124.

[6] Jones R I, Shaw P J, Haan H D E. Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength [J]. Environmental Science and Technology, 1993, **27**: 1052-1059.

[7] 林荣根, 吴景阳. 黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J]. 海洋学报, 1994, **16**(4): 82-90.

[8] 中华人民共和国石油天然气行业标准. 沉积岩粘土矿物相对含量 X 射线衍射分析方法 SY/T 5163-1995[S]. 北京: 石油工业出版社, 1996. 1-23.

[9] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water [J]. Analytica Chimica Acta, 1962, **27**: 31-36.

[10] House W A, Denison F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments [J]. Water Research, 2000, **34**: 1187-1200.

[11] Zhou A M, Tang H X, Wang D S. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition [J]. Water Research, 2005, **39**: 1245-1254.

[12] Lopez P, Luch X, Vidal M, *et al.* Adsorption of Phosphorus on Sediments of the Balearic Islands (Spain) Related to Their Composition [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1996, **42** (2): 185-196.

[13] 石晓勇, 史致丽. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨Ⅲ. 磷酸盐交叉缓冲图及“稳定 pH 范围”[J]. 海洋与湖沼, 2000, **31**(4): 441-447.

[14] 金相灿, 王圣瑞, 庞燕. 湖泊沉积物对磷酸盐的负吸附研究 [J]. 生态环境, 2004, **13**(4): 493-496.

[15] Nemeth Z, Gancs L, Gemes G, *et al.* pH dependence of phosphate sorption on aluminum [J]. Corrosion Science, 1998, **40**: 2023-2027.