

滇池沉积物磷酸盐吸附和矿物学特征的研究

高 丽, 杨 浩, 周健民, 陈 捷

(中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘 要: 采用现场采样及室内分析测定方法, 研究了滇池沉积物的矿物学组成以及沉积物对磷酸盐的吸附特性。结果表明, 滇池沉积物粘土矿物的主要成分为高岭石, 水云母次之, 还含有少量的蛭石、绿泥石和蒙脱石。沉积物对湖水中磷酸盐 ($\text{PO}_4 - \text{P}$) 的吸附主要发生在 0 ~ 6 h 内, 在 0 ~ 0.5 h 吸附速率大于 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 之后基本达到了一种动态平衡。沉积物对 $\text{PO}_4 - \text{P}$ 的吸附量随着初始浓度的升高而增加, 等温吸附线表明滇池表层沉积物对湖水 $\text{PO}_4 - \text{P}$ 的吸附容量约为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。酸性条件下, 沉积物对 $\text{PO}_4 - \text{P}$ 的吸附量较大, 随着 pH 值的升高, 吸附能力逐渐减小。

关键词: 滇池; 沉积物; 磷酸盐; 吸附; pH 值; 矿物组成

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1672 – 2043(2004)02 – 0259 – 04

Adsorption of Phosphate and Mineral Characteristic in Sediment in Dianchi Lake

GAO Li, YANG Hao, ZHOU Jian-min, CHEN Jie

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The clay mineral composition of sediments from Dianchi Lake mainly constituted kaolinite, followed, by illite, and small amounts of vermiculite, chlorite and montmorillonite. The adsorption on surface of the sediments mainly occurred within 0 ~ 6 hour, and then reached a dynamic equilibrium after 6 h, thus the adsorption rate within 0 ~ 30 minutes was bigger than $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. P adsorption amount on the sediments enhanced with the increasing initial phosphate concentration. The adsorption isotherms of phosphate indicated that the adsorbed capacity was about $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ on surface of the sediments. In acidic condition, the adsorption ability was bigger than that in alkaline condition, and declined gradually with the increasing pH.

Keywords: Dianchi Lake; phosphate; adsorption; pH value; mineral composition

磷是湖泊水质富营养化的关键限制性因素之一^[1], 其在沉积物 – 水界面的循环、迁移行为对于湖泊的营养水平起着不可忽视的作用^[2]。沉积物对上覆水中磷含量起着缓冲作用, 其对磷酸盐的吸附能力在某种程度上决定了湖泊自净能力的大小。滇池是我国著名的高原淡水湖泊, 曾有“高原明珠”之美誉。近年来, 随着人类的高强度活动和工农业迅速发展, 向滇池排放的污染物量增加, 导致水质急剧恶化, 富营养化程度日趋严重, 每到夏、秋两季, 水华频繁暴发^[3]。滇池流域是我国最重要的磷矿生产基地, 在磷矿的开采、磷肥的生产过程中, 势必会有大量的磷素直接或间接进入滇池水体。研究滇池沉积物对水体磷吸附的能

力以及影响吸附的因子, 对于湖泊水质的治理改善尤为重要。目前, 尚未见到有关这方面的报道。

沉积物对磷酸盐的吸附特征主要受沉积物组成(颗粒组成、化学和矿物学组成)和水体 pH 值影响。不同类型的沉积物对磷的吸附容量有很大差异, 非石灰性湖泊沉积物对加入的无机磷表现出较高的吸附性能, 沉积物中磷的滞留能力大于石灰性沉积物^[4]。pH 值对湖泊磷循环的短期效应是影响吸附平衡和动力学特征, 长期效应则影响有机质的矿化和沉积物组成。对酸性湖泊而言, 减小湖泊水体的 pH 值, 磷的吸附量增加^[5]。Naoml 的研究发现, 当 pH 值从 6.0 变为 4.5 时, 由于沉积物所束缚的磷数量增加, 估计磷平衡含量可减少 88% ~ 91%^[6]。

1 材料与方法

试验材料为滇池表层新鲜沉积物 (0 ~ 10 cm) 和

收稿日期: 2003 – 07 – 11

基金项目: 中国科学院南京土壤研究所创新基金项目 (005301)

作者简介: 高 丽 (1976—), 女, 汉, 山东聊城人, 中国科学院南京土壤所博士。E – mail: ligao@issas. ac. cn

0.45 μm 纤维滤膜过滤的滇池湖水。柱状重力采样器 (Uwitec 公司) 采取沉积物, 取表层 10 cm, 混匀, 冷冻待用(4 ℃)。沉积物和过滤湖水的理化性质见表 1。

采样点 2 个, GPS 定位系统定位, 样点 1: 24°56.78'N, 102°39.07'E; 样点 2: 24°49.74'N, 102°40.93'E。

1.1 等温吸附模拟试验

表 1 供试沉积物和湖水的理化性质

Table 1 Characteristic of the tested sediment and lake water at two sampling sites

采样点	沉积物				pH 值		过滤湖水		
	总磷 /g · kg ⁻¹	有机磷 /g · kg ⁻¹	总氮 /g · kg ⁻¹	有机碳 /%	pH 值	含水量 /%	pH 值	总磷 /mg · L ⁻¹	溶解性磷 /mg · L ⁻¹
点 1	1.678	1.024	6.768	5.07	6.96	80.82	8.65	0.016	0.004
点 2	1.936	1.134	5.999	5.29	6.80	86.63	—	—	—

在过滤湖水加入一定量的 KH₂PO₄ 标准溶液, 使湖水磷酸盐浓度系列为: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, 50.0 mg · L⁻¹。称取新鲜沉积物 5.00 g, 加入湖水 150 mL, 水土比为 1:30, 振荡时间为 6 h。离心, 过滤, 测定湖水中磷酸盐浓度。

1.2 动力学试验

振荡时间分别为 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 600, 720 min, 湖水初始磷酸盐浓度为 30 mg · L⁻¹。振荡, 离心, 过滤, 测定湖水中的 PO₄ - P 含量。

1.3 pH 值的调配

用稀 HCl 和稀 NaOH 调节湖水 pH 值, 分别为 4.5, 5.5, 6.5, 7.0, 8.5, 9.5, 10.5, 湖水磷酸盐浓度为 30 mg · L⁻¹, 振荡时间 6 h。

1.4 分析测定方法

水样总磷: 硫酸 - 硝酸消化, 钼锑抗比色法。可溶性磷: 水样过滤后(0.45 μm), 钼锑抗比色测定。沉积物: 风干后过 100 目筛, 待测。全氮: 硒粉 - 硫酸铜 - 硫酸消化 - 蒸馏法。全磷: 高氯酸 - 氢氟酸消化 - 钼锑抗比色法。有机质: 重铬酸钾 - 硫酸消化法。

2 结果与分析

2.1 沉积物对磷酸盐的吸附动力学曲线

图 1 反映了滇池表层沉积物对湖水中磷的吸附动力学过程。可以看出, 滇池 2 个采样点沉积物对水体中磷具有相似的吸附过程, 沉积物对 PO₄ - P 的吸附在前 2 h 内快速进行, 点 1 和点 2 湖水中的 PO₄ - P 含量分别降低到 6.22 mg · L⁻¹, 10.63 mg · L⁻¹。之

后, 点 1 在 4 h 左右 PO₄ - P 含量基本稳定, 点 2 在 6 h 左右基本达到吸附平衡。这与前人的研究结果基本一致^[7,8]。

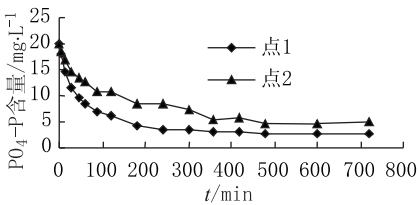


图 1 沉积物对磷酸盐的吸附动力学曲线

Figure 1 Phosphate adsorption kinetic curve on surface sediments in Dianchi Lake

沉积物对 PO₄ - P 的吸附是 1 个复合动力学方程, 通常包括快吸附和慢吸附 2 个过程。表 2 列出了不同时间内沉积物对 PO₄ - P 的吸附速率。结果显示, 滇池表层沉积物对 PO₄ - P 的吸附速率随着时间的延长而迅速降低, 在 0 ~ 30 min 之内两采样点的吸附速率均大于 5.0 mg · g⁻¹ · h⁻¹, 其中在 0 ~ 5 min 之内最大, 点 1 和点 2 分别为 19.74 mg · g⁻¹ · h⁻¹, 26.82 mg · g⁻¹ · h⁻¹。6 h 后, 吸附速率随时间的变化不大, 由此可见, 滇池沉积物对水体 PO₄ - P 的吸附主要是在 0 ~ 30 min 之间, 在 6 h 后基本达到了一种慢吸附平衡过程。

2.2 滇池沉积物的等温吸附曲线

湖水初始 PO₄ - P 浓度在 0 ~ 25 mg · L⁻¹ 范围时, 沉积物对 PO₄ - P 的吸附百分率在 90% 左右波动, 此后, 随着浓度的进一步加大, 吸附百分率逐渐减少(图 2)。图 3 反映了滇池表层沉积物对湖水中 PO₄ - P 的等温吸附曲线(水温 20 ℃, 湖水 pH 值 7.5)。可以

表 2 不同振荡时间下沉积物对 PO₄ - P 的吸附速率 (mg · g⁻¹ · h⁻¹)

Table 2 Adsorption rates of phosphate on sediment at different treatment intervals

时间/min	5	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	480	600	720
点 1	19.74	8.70	5.24	3.91	3.13	2.26	1.75	1.27	0.98	0.79	0.66	0.57	0.51	0.40	0.33
点 2	26.82	10.48	6.24	4.43	3.55	2.62	1.99	1.48	1.11	0.95	0.85	0.72	0.66	0.53	0.44

看出,在湖水磷酸盐浓度较低时(点 1: $0 \sim 1.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 点 2: $0 \sim 2.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 沉积物的吸附量随着浓度的升高而迅速增加。之后,随着浓度的进一步增大,吸附量没有太大的变化。滇池沉积物对湖水中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的最大吸附量约为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

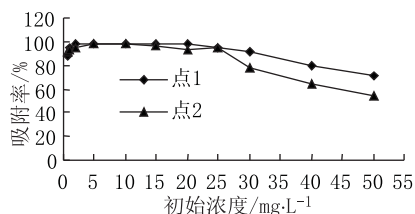


图 2 不同浓度下的吸附百分率

Figure 2 Adsorption ratio at different initial phosphate contents

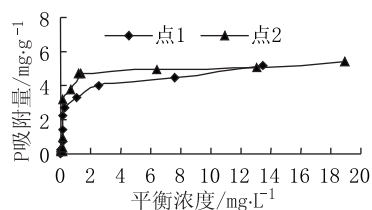


图 3 滇池沉积物对磷酸盐的等温吸附曲线

Figure 3 Adsorption isotherms of phosphate on sediments in Dianchi Lake

2.3 湖水不同 pH 值对沉积物磷吸附的影响

湖水 pH 值是影响沉积物吸附特性的一个重要因素。图 4 和图 5 反映了湖水 pH 值对沉积物吸附磷酸盐能力的影响。可以看出,在酸性条件下,沉积物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附作用大于碱性条件,两个采样点表现出相同的规律。对点 1 而言,当湖水 pH 为 10.5 时,其 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量是酸性条件下的 5.58 倍。比较不同 pH 下沉积物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附量,可以看出,随着 pH 值的升高,沉积物的吸附量逐渐降低。强碱性条件下沉积物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附量显著降低,这与碱性条件下沉积物中活性磷的释放作用增强有关。

2.4 滇池沉积物的矿物学成分分析

把滇池点 1 沉积物柱自上而下分为腐泥层 ($0 \sim$

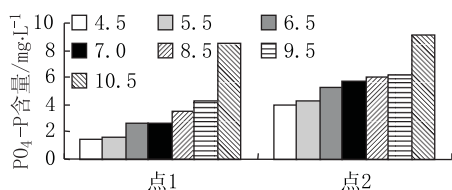


图 4 湖水 pH 值对平衡磷酸盐含量的影响

Figure 4 Effects of pH for lake water on equilibrium phosphate concentration

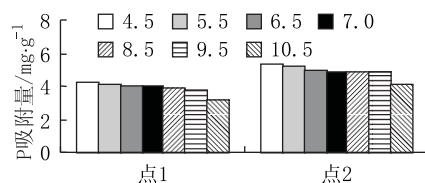


图 5 不同 pH 值下沉积物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附量

Figure 5 Adsorbed amounts of phosphate on sediment at different pH values

9 cm)、淤泥层 ($10 \sim 20 \text{ cm}$) 和基质层 ($21 \sim 40 \text{ cm}$), 利用 X-衍射进行矿物分析, 结果见图 6。滇池沉积物腐泥层中粘粒含量大约占 53%, 随着深度的增加, 粘粒含量有所增加, 表现为腐泥层 < 淤泥层 < 基质层。沉积物粗粒 ($> 2 \mu\text{m}$) 组分以石英为主 (大约 90%), 含有少量的云母和长石。粘粒部分 ($< 2 \mu\text{m}$) 矿物以高岭石和水云母为主 (分别为 40%, 38% 左右), 含有少量的蛭石、绿泥石 (13%) 和蒙脱石 (9%)。沉积物各层之间相比, 粘土矿物的类型和含量相差不大。粘土矿物对阴离子的吸附与其本身所带的电荷性质有关, 如带正电荷的粘土矿物对阴离子的吸附力就强, 反之, 吸附力就弱^[9]。沉积物矿物学特征可影响磷的最大吸附量。滇池流域为石灰岩发育的红壤, 高岭石在酸性条件下带正电荷, 对阴离子的吸附力强, 而表现为酸性条件下沉积物对 PO_4^{3-} 的吸附量较大。

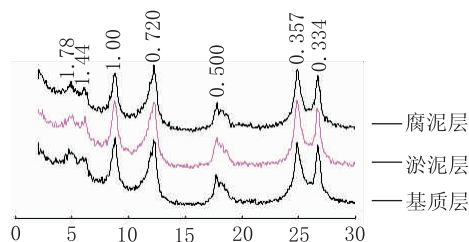


图 6 沉积物粘土矿物 X-射线衍射图

Figure 6 X-ray diffraction spectrum of clay minerals in the sediment

3 讨论

沉积物对水体磷酸根的吸附, 主要是沉积物中的粘土、铁铝氧化物、碳酸钙等矿物颗粒对磷酸根的专性吸附, 其中尤以铁铝氧化物的吸附作用最为强烈。沉积物对磷的吸附包括“快速过程”和“慢速过程”两个阶段, 快速过程是由最初的表面快速吸附即磷和铁氧化物吸附点位的表面作用所产生, 慢速过程则包括随后的进入矿物晶格内部的慢速扩散和含磷沉淀物的缓慢形成两个过程^[10]。水体 pH 值、沉积物化学特

性、矿物学特征都可影响磷的最大吸附量。P 在沉积物 - 水体中的迁移行为是一系列物理、化学以及生物作用的结果^[2], 沉积物对上覆水体起“源”还是“汇”的作用, 取决于滇池沉积物和湖水中的磷酸盐含量水平以及环境因子的影响, 无法明确定义沉积物是营养源或营养汇。在某一时间和环境条件下, 一种行为占主导作用, 而表现为沉积物对湖水磷酸盐的吸附(沉淀)或者释放。

滇池属于石灰岩断陷性湖泊, 沉积物粘粒矿物以高岭石和水云母为主, 高岭石在酸性条件下对 $\text{PO}_4 - \text{P}$ 表现出很高的亲和力。滇池表层沉积物对湖水 $\text{PO}_4 - \text{P}$ 的吸附容量约为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。湖水 pH 值对沉积物的吸附作用影响很大^[7、8], 曾有人报道, 随 pH 值的变化, 沉积物对 $\text{PO}_4 - \text{P}$ 的吸附量呈 U 形变化曲线^[10]。在我们的研究中发现, 酸性条件下, 沉积物对 PO_4^{3+} 的吸附较大; 强碱性条件下, 吸附能力迅速降低, 这与滇池沉积物自身组成以及碱性条件下磷的释放作用增强有关。滇池湖水 pH 值为偏碱性, 近年来, “水华”的频繁暴发导致水体 pH 值进一步升高, 在个别时间已达到 10 以上。另外, 滇池表层沉积物的总磷含量丰富 ($1.02 \sim 6.66 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。由此可见, 随着湖水 pH 的增加, 滇池沉积物中磷的释放作用则会进一步加强。湖泊虽然具有一定的自净能力, 但对富营养化湖泊而言, 当湖水营养盐水平降低时, 沉积物内源污染不可低估, 尤其在外源得到控制的情况下, 它仍可

使湖泊水质保持较长时间的高营养水平。有关滇池沉积物对湖水营养水平贡献的研究需进一步加强。

参考文献:

- [1] David L C. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving water: a review[J]. *J Environ Qual*, 1998, 27: 261 - 266.
- [2] Sundby B, Gobeil C, Silberberg N. The phosphorus cycle in coastal marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(6): 1129 - 1145.
- [3] 栢元蒙. 滇池富营养化现状、趋势及其防治对策[J]. 云南环境科学, 2002, 21(1): 35 - 38.
- [4] Slomp J F, Malschaert P, Raaphorst W V. The role of adsorption in sediment - water exchange of phosphate in north sea continental margin sediments[J]. *Limnol Oceanogr*, 1998, 43(5): 832 - 846.
- [5] Ku W C, Digiano F A, Feng T H. Factors affecting phosphate adsorption equilibria in lake sediments[J]. *Water Res*, 1978, 12: 1069 - 1074.
- [6] Naoml E D, Partick L B. Phosphorus sorption by sediments from a soft - water seepage lake, 2 Effects of pH and sediment composition[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(3): 403 - 409.
- [7] 丘耀文, 王肇鼎, 高红莲. 大亚湾养殖海区沉积物中营养盐的解吸 - 吸附[J]. 热带海洋. 2000, 19(1), 76 - 79.
- [8] Torrent J, Schwertmann U, Barron V. Fast and slow phosphorus sorption by goethite - rich natural materials[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40(1): 14 - 21.
- [9] 于天仁, 等. 土壤的电化学性质及其研究法[M], 北京, 科学出版社, 1976. 12 - 15.
- [10] Liu M, Hou L, Xu S, et al. Adsorption of phosphate on tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary[J]. *Environmental Geology*, 2002, 42: 657 - 665.