

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2022.04.012

锁磷剂和增氧剂对沉积物内源污染物钴的吸附

李敏娟^{1,2}, 燕文明^{1,2}, 陈翔¹, 何翔宇¹, 闫钰霖¹, 田 玢¹

(1. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学全球变化与水循环国际合作联合实验室, 江苏 南京 210098)

摘要: 为探究不同吸附材料(锁磷剂和增氧剂)对沉积物内源污染物 Co 的影响机制,以太湖梅梁湾为研究区域,设计 3 组室内模拟试验(对照组、增氧剂组及锁磷剂组),基于高分辨率平衡式间隙水采样(HR-Peeper)装置采集 4 个阶段(加入吸附材料后的第 4 天、30 天、90 天、150 天)水样,解析原位覆盖条件下沉积物剖面溶解态 Co、Fe(Ⅱ)、Mn 的垂向分布特征及相互作用机制。结果表明:锁磷剂和增氧剂未造成水体中的 pH 值和 Eh 值的剧烈变化;沉积物剖面中溶解态 Co 质量浓度降低了 1.29%~45.87%,且 30 d 时的吸附效果最好;增氧剂组及锁磷剂组沉积物-水界面 Co 释放通量较对照组分别降低了 1.00 μg/(m²·d)和 1.19 μg/(m²·d);沉积物剖面 Co 的释放受铁、锰的氧化还原控制,且主要受锰的氧化还原控制;增氧剂对钴的吸附效果优于锁磷剂,且有效吸附时间更久。

关键词: 锁磷剂;增氧剂;沉积物;溶解态 Co;梅梁湾

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2022)04-0090-08

Adsorption of endogenous pollutant Co in sediments,
by phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent

LI Minjuan^{1,2}, YAN Wenming^{1,2}, CHEN Xiang¹, HE Xiangyu¹, YAN Yulin¹, TIAN Fen¹

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. Joint International Research Laboratory of Global Change and Water Cycle, Nanjing 210098, China)

Abstract: In order to explore the influence mechanism of different adsorbents (phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent) on the endogenous pollutant Co in sediments, the Meiliang Bay of Taihu Lake was selected as the study area. Three groups of indoor simulation experiments, including the control group, oxygen-enhancing group and phosphorus-locking group, were designed in this study. Water samples were collected in four stages (the 4th, 30th, 90th and 150th day after the addition of adsorbents) based on the high-resolution pore water sampling device (HR peeper). The vertical distribution characteristics and interaction mechanism of dissolved Co, Fe(Ⅱ) and Mn in sediment profile under the in-situ coverage were explored. The results show that phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent did not cause drastic changes in Eh and pH in the water body. The dissolved Co concentration in the sediment profile decreased by 1.29%~45.87% while the adsorption effect was the best at 30th day. Comparing with the control group, the release flux of Co at the sediment-water interface of oxygen-enhancing group and phosphorus-locking group decreased by 1.00 μg/(m²·d) and 1.19 μg/(m²·d), respectively. The release of Co in the sediment profile was controlled by the redox of Fe and Mn, and mainly by the redox of Mn. In addition, the adsorption effect of oxygen-enhancing agent on Co was better than that of phosphorus-locking agent, and the reaction time was also longer.

Key words: phosphorus-locking agent; oxygen-enhancing agent; sediment; dissolved cobalt; Meiliang Bay

重金属具有高毒性、生物蓄积性及不可降解性等特点而具有较高的生态风险^[1]。湖泊沉积物是重金属等污染物交换过程中的主要固相介质,是湖泊内源负荷的主要来源^[2-3]。近年来,沉积物重金属污染已经成

基金项目: 国家自然科学基金(41971047);湖南省水利基金(XSKJ2019081-42);水文水资源与水利工程科学国家重点实验室“一带一路”水与可持续发展科技基金(2020491811)

作者简介: 李敏娟(1995—),女,助理工程师,硕士,主要从事环境水文及水环境保护研究。E-mail:867724810@qq.com

通信作者: 燕文明(1982—),女,高级实验师,博士,主要从事环境水文及水环境保护研究。E-mail:ywm0815@163.com

引用本文: 李敏娟,燕文明,陈翔,等. 锁磷剂和增氧剂对沉积物内源污染物钴的吸附[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(4):90-97.

LI Minjuan, YAN Wenming, CHEN Xiang, et al. Adsorption of endogenous pollutant Co in sediments, by phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent [J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2022, 50(4): 90-97.

为一个亟待解决的全球性环境问题^[4],我国河流水系沉积物重金属污染状况也较为严峻,强化抑制沉积物中内源污染物的重金属释放成为我国河流治理的关键^[2]。

沉积物重金属污染治理修复技术可分为原位修复技术和异位修复技术^[4-5],原位修复材料的研究主要基于活性材料对 Cd、Cu、Pb、As 和 Zn 等密度大于 4.5 g/m³且毒性较高的金属污染物的影响^[5-7]。钴(Co)是大多数生物生命过程中所需的微量金属元素,世界卫生组织国际癌症研究机构将钴和钴化合物列在 2B 类致癌物清单中,过量钴及其化合物可引起呼吸道刺激反应、皮肤过敏、心肌病等一般毒性反应^[8-10]。在天然水体中,沉积物中的铁、锰氧化物等矿物质对重金属元素有较强的吸附作用,Co 是一种对氧化还原电位敏感的元素,当沉积物处于 Eh 值小于 400mV 的氧化环境时,Co 易从铁锰氧化物中释放至间隙水中^[8],因此,沉积物中 Co 有释放的风险。国内对于沉积物溶解态 Co 的研究主要基于藻类和有机质溶解对沉积物中 Co 的迁移以及驱动磷释放机制的影响^[8,11-12],原位修复材料对沉积物中 Co 的释放影响及机制研究较少。Eek 等^[13]研究认为,石灰石抑制了包括 Co 的所有重金属的释放,指出防止沉积物再悬浮和氧化是抑制重金属释放的主要机理;付镇^[14]通过室内试验研究得到投加 Phoslock[®]后,0~60 d 上覆水和间隙水中重金属(Mn、Cd、Co、Pb 及 As 等)质量浓度的变化,认为 SWI 下沉积物-50 mm 和-80 mm 处锁磷剂对溶解态 Co 没有明显影响。

目前,镧改性膨润土(商业产品名称为锁磷剂 Phoslock[®])及增氧剂分别为较理想的磷钝化剂和释氧材料,在改善环境介质修复效果特别是磷固定^[15-18]的治理方面有较多的应用实例,对溶解态重金属的研究多为 Zn、As、Pb 和 Ni 等^[14],对沉积物中 Co 的释放影响及机制研究较少。因此探究锁磷剂及增氧剂对于水体沉积物中重金属 Co 污染的影响及机理,相应地可以拓展这两种吸附材料的应用领域及适用范围。

本文以太湖梅梁湾为研究区域,通过模拟对比试验,使用高分辨率平衡式间隙水采样(HR-Peeper)装置采集水样进行室内试验,分析不同培养时间锁磷剂及增氧剂下上覆水及间隙水中 pH 值、Eh 值以及溶解态 Fe(Ⅱ)、溶解态 Mn、溶解态 Co 质量浓度的变化,探讨不同吸附材料(锁磷剂和增氧剂)对沉积物内源污染物 Co 的影响以及沉积物中 Co 的控制机制,以期为梅梁湾及其他湖泊生态修复的沉积物污染控制提供研究参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域和材料

试验使用的水样和沉积物样品均采集于梅梁湾(31°30'31.1"N,120°10'31.0"E)。梅梁湾位于太湖北部区域,面积约 123 km²,水深为 1.8~2.3 m。梅梁湾是太湖藻华暴发严重的区域之一,长期以来一直存在与水体重金属污染和富营养化相关的问题^[19-20]。

锁磷剂由北京枫斯洛克生态工程技术有限公司提供,其中镧元素质量分数为 5%。增氧剂购自江门市农鑫动物保健科技有限公司,其主要成分为碳酸钙和过氧化钙(≥60%)。HR-Peeper 装置购自南京智感环境科技有限公司。试验所用的化学试剂均为分析纯。

1.2 室内试验设计

用重力取样器(直径 9 cm、长 50 cm)采集 12 个沉积柱(内径 9 cm、长度 30 cm)。用塑料桶收集湖水用于培养试验,并立即将采集的沉积柱和水运回实验室。之后,每 2 cm 切割沉积物柱,并将相同的沉积层混匀后使用 100 目的筛网去除沉积物中大颗粒物质和大型底栖动物。按照原来的深度,将 8 层(约 16 cm)混匀后的沉积物装入 12 根有机玻璃管形成新的沉积柱(内径 9 cm、长度 30 cm)。然后,将过滤后的湖水(约 10 cm)注入每个沉积柱中。最后,将所有处理好的沉积柱放入水箱(长 70 cm、宽 50 cm、高 65 cm)中培养。两周后,取出沉积柱,分成 3 组,其中 4 根沉积柱中分别添加 200 LMB/P_{mobile} 锁磷剂作为锁磷剂组,4 根沉积柱中分别添加 10 g 增氧剂作为增氧剂组,剩余 4 根不做处理为对照组。

1.3 样本采集与分析

取样时间分为 4 个时段,分别为加入锁磷剂和增氧剂的第 4 天、30 天、90 天和 150 天。在每个时段,先利用微电极系统(OXO-50,Unisense,丹麦)测量锁磷剂组、增氧剂组和对照组沉积物-水界面中的 pH 值和 Eh 值;然后,投入 HR-Peeper 装置,经过 48 h 的平衡时间,移出 HR-Peeper 装置,从每个 HR-Peeper 装置小室采集约 400 μL 的水样,用邻菲咯啉比色法测定可溶性 Fe(Ⅱ)的浓度^[21];再取一定量样品添加 3% HNO₃ 酸化后,用 ICP-MS(NEXION350 X,PerkinElmer)测量溶解态 Co 和溶解态 Mn 的浓度。

1.4 数据分析

利用 SPSS 25.0 软件(US SPSS)进行数据分析,采用单因素方差分析(one-way repeated ANOVA)模块,分别统计 Eh 值、pH 值和溶解态 Co 等指标在不同组之间的差异性,采用 Tukey 事后检验(Tukey's post-hoc test)分析各组之间的显著性差异。图形均用 Origin 2019 软件绘制。

溶解态 Co 在沉积物-水界面处扩散通量的估算采用 Fick 第一定律,计算公式^[22]为

$$F = -\frac{\varphi D_0}{\theta^2} - \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$\theta^2 = 1 - \ln(\varphi^2)$$

式中: F 为扩散通量, $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; φ 为沉积物孔隙度; θ 为沉积物曲折度; D_0 为 Co^{2+} 的溶质扩散系数; C 为溶解态 Co 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; z 为深度, mm 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

使用扫描电子显微镜(SEM)(SU350,日立公司)观测锁磷剂和增氧剂的微观形貌(图 1),同时使用傅里叶红外光谱仪(FTIR)(ALPHA II,布鲁克仪器有限公司)分析锁磷剂和增氧剂的官能团特征。

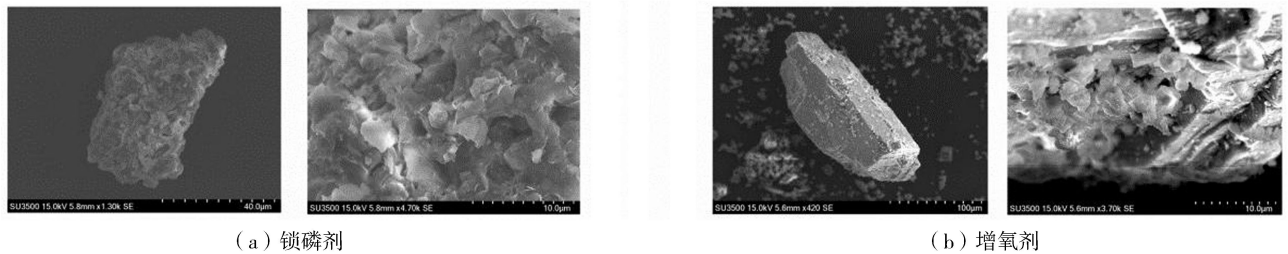


图 1 锁磷剂和增氧剂的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent

图 1 显示锁磷剂和增氧剂均表现出层状和不规则的结构,具有较大的比表面积。这种结构可使得锁磷剂和增氧剂提供较多的吸附位点^[23]。从图 2 可知,锁磷剂的 FTIR 吸收峰 $3\,364.85\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,629.88\text{ cm}^{-1}$ 、 997.30 cm^{-1} 和 776.82 cm^{-1} 分别归因于为 O—H、C=O、Si—O—金属和 C—H 键。FTIR 分析证实了增氧剂中 CaO_2 和 CaCO_3 的存在,在 873.67 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 CaO_2 的 O—O 键,而在 712.94 cm^{-1} 处的吸收峰是由于碳酸根离子的振动,在 $1\,407.34\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能是由 CaO_2 的 O—Ca—O 和 CaCO_3 的 CO_3^{2-} 组叠加引起的^[24]。

锁磷剂和增氧剂表面均分布着许多含氧官能团,如 —C=O、—OH 及 —C—O— 等,含氧官能团对重金属的稳定起着非常重要的作用,可以通过与重金属离子发生络合反应来稳定重金属^[25]。因此,大量含氧官能团的存在有利于提高这两种材料对重金属的固化能力。

2.2 沉积物 Eh 值和 pH 值的变化

锁磷剂组、增氧剂组及对照组沉积物剖面中 Eh 值、pH 值随深度、时间变化情况如图 3 所示,从 90 d 到 150 d,对照组沉积物剖面 Eh 值从 329.91 mV 降至 221 mV,上覆水中的氧气逐渐消耗,导致沉积物水体中 Eh 值降低。加入锁磷剂及增氧剂后,Eh 值显著提高($p<0.01$),观察到 Eh 值在第 4 天、90 天和 150 天较对照组均有增加,第 4 天锁磷剂组及增氧剂组沉积物剖面 Eh 值较对照组分别增加 80.35%、8.07%,第 30 天较对照组又分别降低 8.51%、19.73%,沉积物-水界面上投加覆盖剂形成钝化层初期,会形成沉积物厌氧环境。随着培养时间推移,第 90 天、150 天时两试验组 Eh 值较对照组增加 11.22%~27.59%,可能是锁磷剂和增氧剂的添加影响了好氧微生物的活性,导致耗氧率低于对照组^[15]。

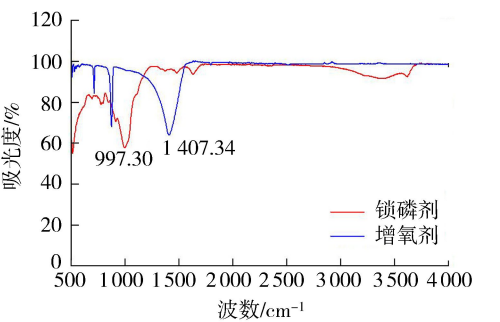


图 2 锁磷剂和增氧剂的官能团特征

Fig.2 Functional group characteristics of phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent

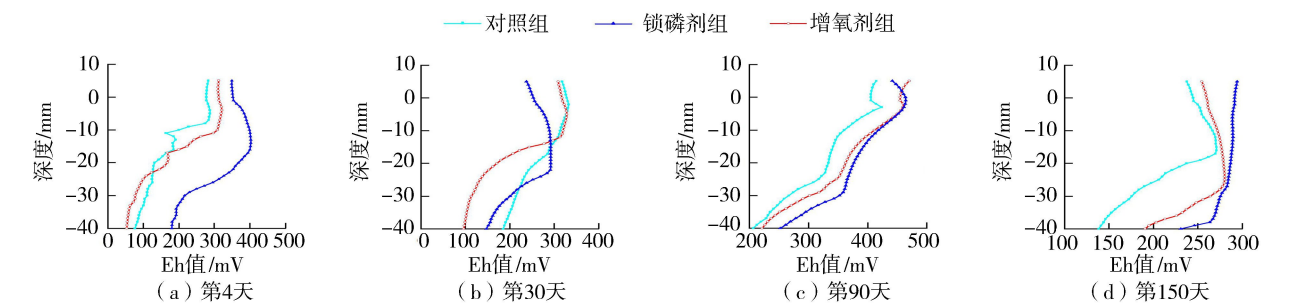


图 3 试验组及对照组沉积物剖面 Eh 值随深度及时间变化情况

Fig. 3 Variation of sediment profile Eh with depth and time in different groups

由图 4 可以看出,投加锁磷剂后,沉积物剖面 pH 值显著降低,锁磷剂组不同深度的间隙水中 pH 值始终低于对照组(−1.51% ~ −4.09%),这可能是由于溶解态 Fe(II)吸附在锁磷剂表面,然后 Fe-OH 基团与其他金属离子络合释放 H⁺ 所致^[3]。增氧剂投入水体后,水体 pH 均值上升了 2.42%,较对照组显著上升($p<0.01$),主要是因为增氧剂中的 CaO₂在泥水两相中发生反应生成 Ca(OH)₂,导致水体中 OH[−]的数量增加^[16](图 3)。随着培养时间的推移,后期增氧剂逐渐被消耗,结合沉积物自身的缓冲作用^[16],增氧剂组的 pH 值较对照组差距逐渐缩小(图 3)。从整个培养周期来看,pH 一直控制在偏碱性状态,说明过氧化钙初期迅速反应,后期缓慢释氧。

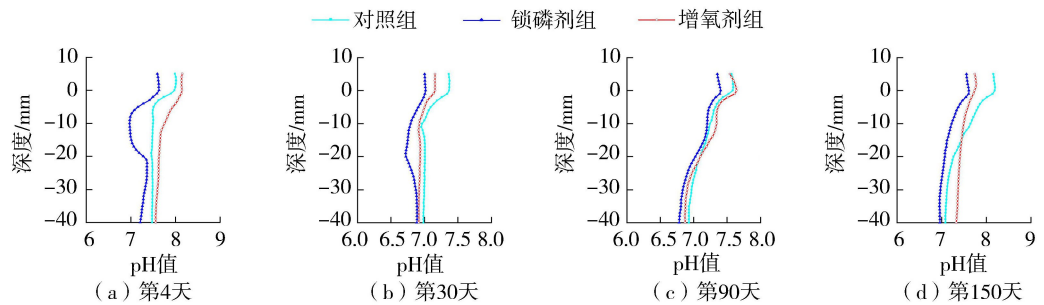


图 4 试验组及对照组沉积物剖面 pH 值随深度及时间变化情况

Fig. 4 Variation of sediment profile pH with depth and time in different groups

上述现象表明,锁磷剂及增氧剂的添加不会造成沉积物 pH 值及 Eh 值的剧烈变化,增氧剂原位覆盖作用下,沉积物剖面 pH 值较对照组略微上升。

2.3 沉积物溶解态 Co 的变化

锁磷剂和增氧剂覆盖对沉积物剖面中溶解态 Co 质量浓度的影响如图 5 所示。投入过氧化钙及锁磷剂后,沉积物剖面溶解态 Co 质量浓度均发生显著变化($p<0.01$)。4 d、30 d、90 d 3 个培养期不同处理组沉积物剖面溶解态 Co 质量浓度均小于 1.0 μg/L,150 d 时对照组、锁磷剂组、增氧剂组沉积物剖面溶解态 Co 质量浓度平均值分别增加至 1.95 μg/L、2.31 μg/L 及 3.05 μg/L。投加增氧剂后,增氧剂对沉积物剖面溶解态 Co 质量浓度的影响到 150 d 时依旧存在,4 d、30 d、90 d 和 150 d 时质量浓度平均值较对照组分别下降 26.99%、

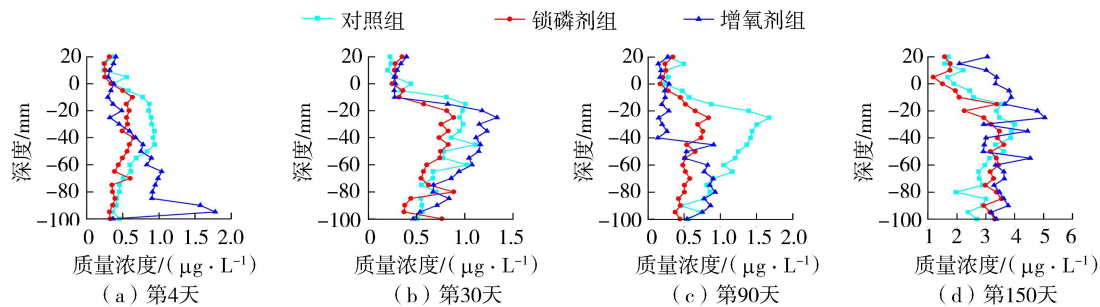


图 5 锁磷剂和增氧剂覆盖对沉积物剖面中溶解态 Co 质量浓度的影响

Fig. 5 Effects of phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent on dissolved Co concentration in sediment profile

14.94%、45.13%及1.29%,90 d时效果最好。投加锁磷剂后,4 d时,上覆水20 mm至SWI向下50 mm沉积物剖面段溶解态Co质量浓度平均值较对照组下降33.64%,90 d时整体降低趋势达到最大,为45.87%,150 d较对照组质量浓度显著升高,增加了24.76%。

试验结果表明,投入增氧剂、锁磷剂后可以显著降低沉积物剖面水体中溶解态Co质量浓度,增氧剂吸附效果更为显著,且持续时间长,溶解态Co质量浓度减少了1.29%~45.13%;锁磷剂吸附在4 d、30 d、90 d时效果较好,150 d后效果不明显。

沉积物-水界面之间的Co交换量用释放通量表示,释放通量越大,则物质交换量越多^[26]。溶解态Co沉积物-水界面的释放通量如表1所示。表1中,增氧剂及锁磷剂的投加可以使得穿过沉积物-水界面的Co通量显著降低($p<0.01$),30 d时Co通量降低最明显,分别降低了 $1.00\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $1.19\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,90 d次之。锁磷剂投加后4 d、30 d、90 d时Co释放通量降低十分显著($p<0.01$),分别降低 $1.00\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 、 $1.19\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 及 $0.6\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$;但150 d时,Co释放通量增加了 $0.61\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。4 d、30 d、90 d 3个培养期不同处理组沉积物剖面溶解态Co质量浓度均小于 $1.0\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$,表明沉积物溶解态Co作为内源污染物有释放的风险。

2.4 沉积物溶解态Fe(Ⅱ)和Mn的变化

锁磷剂和增氧剂覆盖时沉积物剖面中溶解态Fe(Ⅱ)和Mn质量浓度变化如图6所示,3组沉积物中的溶解态Fe(Ⅱ)质量浓度变化呈侧卧的凸字型。加入锁磷剂和增氧剂后,沉积物剖面中溶解态Fe(Ⅱ)、Mn质量浓度显著减小($P<0.01$)。锁磷剂组较对照组溶解态Fe(Ⅱ)质量浓度降低18.32%~42.53%,溶解态Mn质量浓度与溶解态Co质量浓度变化较为相似,初期降低,150 d时较对照组显著增加55.73%;增氧剂组在4 d、30 d、90 d和150 d 4个培养期内较对照组溶解态Fe(Ⅱ)质量浓度降低了10.05%~26.49%,溶解态Mn降低了3.90%~64.40%,在90 d时溶解态Fe(Ⅱ)和Mn质量浓度的降幅最大,分别达26.49%、64.40%,与溶解态Co质量浓度变化一致。

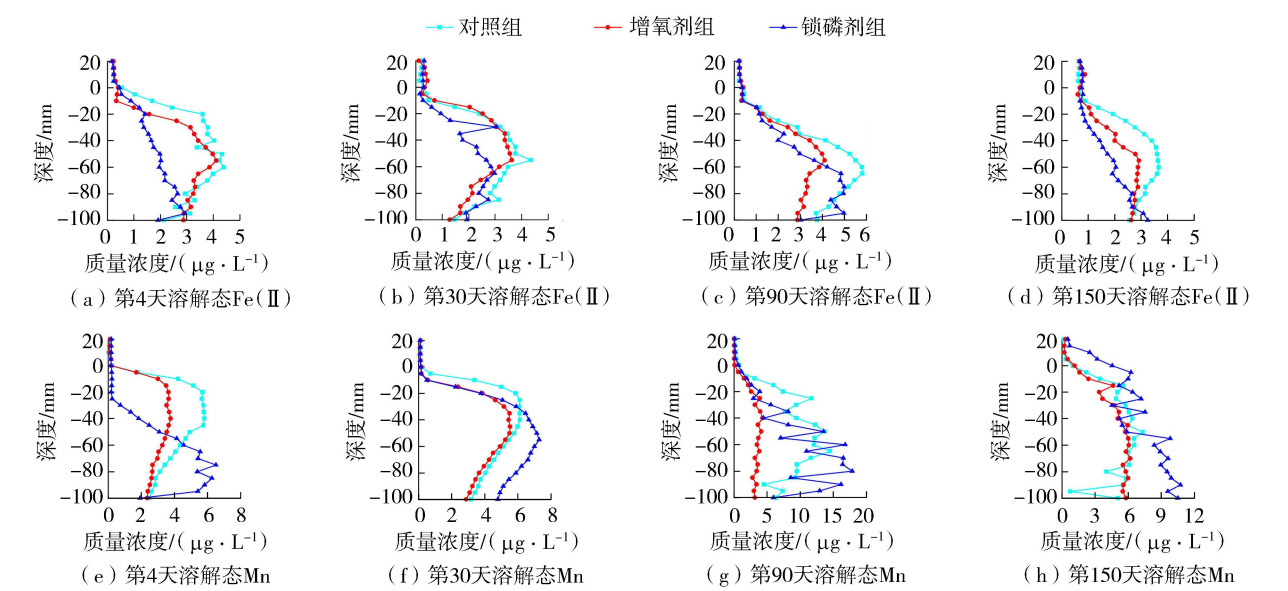


图6 锁磷剂和增氧剂覆盖对沉积物剖面中溶解态Fe(Ⅱ)和Mn质量浓度的影响

Fig.6 Effect of phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent coverage on the concentration of dissolved Fe(Ⅱ) and Mn in sediment profile

沉积物溶解态Co与溶解态Fe(Ⅱ)、溶解态Mn的相关性分析如表2所示,溶解态Co和溶解态Fe(Ⅱ)、

表1 沉积物-水界面溶解态Co(10~-10 mm)不同时间释放通量

Table 1 Release flux of dissolved Co from 10 mm to -10 mm through sediment-water interface at different periods

时间/d	试验组 Co 释放通量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)		
	对照	增氧剂	锁磷剂
4	0.98	0.90	-0.01
30	1.15	0.15	-0.04
90	0.76	0.42	0.16
150	1.32	1.26	1.93

溶解态 Mn 在对照组的 4 个培养阶段中均呈现正相关($p<0.05$),且溶解态 Mn 与溶解态 Co 的相关性更为显著($p<0.001$),说明 Fe 和 Mn 的氧化还原控制了 Co 的释放,且沉积物剖面水体中溶解态 Co 的吸附受 Mn 的氧化还原控制比 Fe 更强^[9,13]。增氧剂组中,除 4 d 外,其余培养期沉积物剖面溶解态 Co 与溶解态 Fe(Ⅱ)、溶解态 Mn 呈现显著的相关性($p<0.01$)。150 d 时,锁磷剂组沉积物溶解态 Co 与溶解态 Fe(Ⅱ)呈现不相关($p>0.05$),但与溶解态 Mn 依旧呈现显著的相关性($p<0.025$),这与图 6 中溶解态 Co、溶解态 Fe(Ⅱ)、溶解态 Mn 质量浓度随沉积物剖面深度变化情况一致,150d 时溶解态 Co 与溶解态 Mn 的变化基本一致,与溶解态 Fe(Ⅱ)的变化相反。

2.5 锁磷剂及增氧剂覆盖对沉积物中 Co 释放的影响

湖泊沉积物中 Co 迁移主要受 Fe 和 Mn 的氧化还原控制^[8-9,13,27]。沉积物重金属在氧化环境下一般被铁锰水合氧化物固定,随着 Fe(Ⅱ)/Mn 的氧化,Co 会被 Fe(Ⅲ)/Mn 羟基氧化物吸附;而当环境由氧化态转变为厌氧状态时,被固定的 Co 会从铁锰氧化物中释放出来^[27]。在本文试验中,添加锁磷剂和增氧剂后,观察到 Eh 值在第 4 天、90 天 和 150 天较对照组均增加(图 4)。Eh 值的升高有利于形成 Fe(Ⅲ)/Mn 羟基氧化物,提升沉积物对溶解态 Co 的吸附潜力^[27]。溶解态 Fe(Ⅱ)和 Mn 质量浓度显著降低(图 6)、溶解态 Co 质量浓度降低以及溶解态 Co 与溶解态 Fe(Ⅱ)/Mn 之间呈显著正相关(表 2)表明,添加锁磷剂和增氧剂后,通过影响沉积物 Eh 值与 pH 值可以促进铁锰羟基氧化物的形成,进而控制 Co 的释放,因此沉积物中 Co 的释放主要受铁锰的氧化还原控制。

至 150 d 时,锁磷剂覆盖对沉积物剖面中溶解态 Mn 的释放控制效果逐渐减弱,锁磷剂可吸附沉积物剖面中的亚铁离子,且在极低氧化还原电位($-150 \sim -300$ mV)下才会释放^[18],因此锁磷剂组对溶解态 Fe(Ⅱ)的吸附效果显著且作用时间久,而溶解态 Co 主要受 Mn 的氧化还原控制,因此锁磷剂对 Co 的控制效果逐渐减弱。张帅等^[28]研究得到碱性环境下 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 反应可生成稳定的羟基磷灰石(HAP / Fe_3O_4),HAP/ Fe_3O_4 是一种重金属高效吸附材料^[29],本文试验中增氧剂原位覆盖条件下沉积物剖面中 pH 值较锁磷剂组偏高,且呈弱碱性,有利于羟基磷灰石的生成,进一步对沉积物中 Co 进行吸附。因此,增氧剂组对沉积物中钴的有效吸附时间更久。

Co 的释放及迁移主要受锰氧化还原控制^[13,27]。表 2 中,溶解态 Co 与溶解态 Mn 之间的相关性明显高于溶解态 Co 与溶解态 Fe(Ⅱ)之间的相关性,且溶解态 Co 与溶解态 Mn 质量浓度变化趋势具有一致性,图 5 及图 6 中增氧剂组溶解态 Co、溶解态 Mn 质量浓度略微小于对照组,锁磷剂组则相反,且溶解性 Fe(Ⅱ)质量浓度明显降低,溶解态 Co 的质量浓度反而增加。因此,Co 的释放及迁移主要受锰氧化还原控制^[13,27]。

3 结 论

- a. 90 d 时,锁磷剂和增氧剂对沉积物内源污染物 Co 吸附效果最佳,沉积物-水界面的释放通量分别降低了 $1.19 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。
- b. 增氧剂对 Co 的吸附效果优于锁磷剂,且有效吸附时间更久。
- c. 沉积物-水界面 Co 的释放主要受锰的氧化还原控制。

表 2 溶解态 Co 和溶解态 Fe(Ⅱ)和 Mn 相关性
Table 2 Correlation between dissolved Co and dissolved Fe(Ⅱ) and Mn

对比分析	试验组	时间/d	相关系数 r	p
溶解态 Fe(Ⅱ)与溶解态 Co	对照	4	0.587 **	0.002
		30	0.715 **	<0.001
		90	0.490 **	0.013
		150	0.646 **	<0.001
	增氧剂	4	0.336 **	0.101
		30	0.821 **	<0.001
		90	0.540 **	0.005
		150	0.812 **	<0.001
	锁磷剂	4	0.833 **	<0.001
		30	0.631 **	0.001
		90	0.900 **	<0.001
		150	-0.052 **	0.805
溶解态 Mn 与溶解态 Co	对照	4	0.875 **	<0.001
		30	0.913 **	<0.001
		90	0.804 **	<0.001
		150	0.821 **	<0.001
	增氧剂	4	0.785 **	<0.001
		30	0.833 **	<0.001
		90	0.821 **	<0.001
		150	0.948 **	<0.001
	锁磷剂	4	0.854 **	<0.001
		30	0.807 **	<0.001
		90	0.877 **	<0.001
		150	0.448 **	0.025

参考文献:

- [1] 王利娜,周俊丽,赵艳芳,等. 海河流域中部表层沉积物中重金属分布特征及污染评价[J]. 水资源保护,2021,37(5): 147-152. (WANG Lina,ZHOU Junli,ZHAO Yanfang,et al. Distribution characteristics and pollution assessment of heavy metals in the surface sediments in the middle of Haihe River Basin[J]. Water Resources Protection,2021,37(5):147-152. (in Chinese))
- [2] 郝永飞,金光球,唐洪武,等. 淮河干流典型污染物时空分布特性分析[J]. 河海大学学报(自然科学版),2020,48(4): 291-299. (HAO Yongfei,JIN Guangqiu,TANG Hongwu,et al. Spatial and temporal distribution analysis of typical contaminants in mainstream of Huaihe River[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences),2020,48(4):291-299. (in Chinese))
- [3] 李志清,吴苏舒,诸晓华,等. 石臼湖表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价[J]. 水资源保护,2020,36(2):73-78. (LI Zhiqing,WU Sushu,ZHU Xiaohua,et al. Distribution of nutrients and heavy metals in surface sediments of Shijiu Lake and its pollution assessment[J]. Water Resources Protection,2020,36(2):73-78. (in Chinese))
- [4] WAN Jia,ZENG Guangming,HUANG Danlian. et al. Rhamnolipid stabilized nano-chlorapatite:synthesis and enhancement effect on Pb-and Cd-immobilization in polluted sediment[J]. Journal of Hazardous Materials,2018,343:332-339.
- [5] 刘群群. 滨海河流沉积物的典型重金属基准确定及 Cd 污染原位修复研究[D]. 烟台:中国科学院烟台海岸带研究所,2021.
- [6] 尹静,于慧卿,周博宇,等. 沸石混合材料原位覆盖控制底泥重金属污染的效果[J]. 净水技术,2020,39(增刊2):142-148. (YIN Jing,YU Huiqin,ZHOU Boyu,et al. Effect of in-situ covering of zeolite mixed materials in controlling of heavy metal pollution in sediment[J]. Water Purification Technology,2020,39(Sup2):142-148. (in Chinese))
- [7] YIN Hongbin,ZHU Jincan. In situ remediation of metal contaminated lake sediment using naturally occurring,calcium-rich clay mineral-based low-cost amendment[J]. Chemical Engineering Journal,2016,285:112-120.
- [8] 邢小蕾,刘凌,燕文明,等. 底栖动物降解对沉积物 Co 释放的影响[J]. 水电能源科学,2021,39(6):46-49. (XING Xiaolei,LIU Ling,YAN Wenming,et al. Effects of macrozoobenthos decomposition on Co release from sediments[J]. Water Resources and Power,2021,39(6):46-49. (in Chinese))
- [9] 汤亚洲. 藻华期溶解性有机质的光谱特性及降解对沉积物钴和锌迁移的影响机制[D]. 淮南:安徽理工大学,2020.
- [10] 刘武忠,王剑明,张红,等. 钴及其化合物对人体健康的影响[J]. 职业卫生与应急救援,2016,34(2):111-113. (LIU Wuzhong,WANG Jianming,ZHANG Hong,et al. Health effects of cobalt and its compounds[J]. Occupational Health & Emergency Rescue,2016,34(2):111-113. (in Chinese))
- [11] CHEN Musong,DING Shiming,CHEN Xiang,et al. Mechanisms driving phosphorus release during algal blooms based on hourly changes in iron and phosphorus concentrations in sediments[J]. Water Research,2018,133:153-164.
- [12] FAN Xianfang,DING Shiming,GAO Shuaishuai,et al. A holistic understanding of cobalt cycling and limiting roles in the eutrophic Lake Taihu[J]. Chemosphere,2021,277(1):130234.
- [13] EEK E,GODOY O,AAGAARD P,et al. Experimental determination of efficiency of capping materials during consolidation of metal-contaminated dredged material[J]. Chemosphere,2007,69(5):719-728
- [14] 付镇. 湖泊沉积物原位钝化对内源磷的控制效果及机制[D]. 南京:南京理工大学,2019.
- [15] 任琪琪,唐婉莹,殷鹏,等. 镧改性膨润土对底泥内源磷控制效果[J]. 中国环境科学,2021,41(1):199-206. (REN Qiqi,TANG Wanying,YIN Peng,et al. The effect of lanthanum modified bentonite on the control of sediment internal phosphorus loading[J]. China Environmental Science,2021,41(1):199-206. (in Chinese))
- [16] 徐垚. CaO_2 投加对黑臭底泥内源磷固化的影响研究[D]. 苏州:苏州科技大学,2018.
- [17] 王军霞,张亚娟,张蕾,等. 锁磷剂对府河底泥磷释放的影响[J]. 河北大学学报(自然科学版),2018,38(4):396-402. (WANG Junxia,ZHANG Yajuan,ZHANG Lei,et al. Impacts of phoslock on sediment phosphorus release in Fuhe River[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition),2018,38(4):396-402. (in Chinese))
- [18] DING Shiming,QIN Sun,CHEN Xiang,et al. Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock):new insight into sediment phosphorus immobilization[J]. Water Research,2018,134:32-43.
- [19] 陈鸣,陆卫鲜,郁建桥,等. 太湖梅梁湾水污染及蓝藻分析计算[J]. 河海大学学报(自然科学版),2010,38(6):634-638. (CHEN Ming,LU Weixian,YU Jianqiao,et al. Analysis and calculation of water pollution and blue algae in Meiliang Bay of Taihu Lake[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences),2010,38(6):634-638. (in Chinese))
- [20] 华祖林,王苑. 水动力作用下河湖沉积物污染物释放研究进展[J]. 河海大学学报(自然科学版),2018,46(2):95-105. (HUA Zulin,WANG Yuan. Advance on the release of pollutants in river and lake sediments under hydrodynamic conditions[J].

Journal of Hohai University(Natural Sciences),2018,46(2):95-105. (in Chinese))

[21] TAMURA H,GOTO K,YOYSUYANAGI T,et al. Spectrophotometric determination of iron(Ⅱ) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(Ⅲ)[J]. Talanta,1974,21(4):314-318.

[22] BOUDREAU B P. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1996,60(16):3139-3142.

[23] KONG Ming,LIU Feifei,TAO Yue,et al. First attempt for in situ capping with lanthanum modified bentonite (LMB) on the immobilization and transformation of organic phosphorus at the sediment-water interface[J]. Science of the Total Environment,2020,741:140342.

[24] RASTINFARD A, NAZARPAK M H, MOZTARZADEH F. Controlled chemical synthesis of CaO₂ particles coated with polyethylene glycol;characterization of crystallite size and oxygen release kinetics[J]. RSC Advances,2018,8(1):91-101.

[25] YANG Fan,ZHANG Shuaishuai,SUN Yuqing,et al. Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal[J]. Bioresource Technology,2018,265:490-497.

[26] LI Yuanhui,SABDRA G. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1974,38(5):703-714. .

[27] MADISON A S,TEBO B M,MUCCI A,et al. Luther Ⅲ Abundant porewater Mn(Ⅲ) is a major component of the sedimentary redox system[J]. Science,2013,341(6148):875-878

[28] 张帅,李大鹏,丁玉琴,等. 过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用[J]. 环境科学,2020,41(6):204-211. (ZHANG Shuai, LI Dapeng, DING Yuqin, et al. Effect of calcium peroxide composite tablets on water remediation and phosphorus control in sediment[J]. Environmental Science,2020,41(6):204-211. (in Chinese))

[29] 高卫民,程寒飞,詹茂华,等. 锅法和两步法合成磁性羟基磷灰石重金属吸附材料的研究[J]. 化学试剂,2019(8):784-788. (GAO Weimin, CHENG Hanfei, ZHAN Maohua, et al. Synthesis of magnetic HAP for the enrichment of heavy ions by one-pot and two-step ways[J]. Chemical Reagents,2019(8):784-788. (in Chinese))

(收稿日期:2021-09-15 编辑:胡新宇)

(上接第 89 页)

[37] XING Xiaolei,CHEN Musong,WU Yuexia,et al. The decomposition of macrozoobenthos induces large releases of phosphorus from sediments[J]. Environmental Pollution,2021,283:1-8.

[38] 王永平,谢瑞,晁建颖,等. 蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响[J]. 环境科学,2018,39(7):3179-3186. (WANG Yongping,XIE Rui,CHAO Jianying,et al. Effects of algal blooms and their degradation on the sediment-water microinterface[J]. Environmental Science,2018,39(7):3179-3186. (in Chinese))

[39] 李志良,刘俊,朱允华,等. 湖南湘江铜锈环棱螺中 5 种重金属元素富集和分布特征[J]. 湖南生态科学学报,2019,6(1):1-8. (LI Zhiliang,LIU Jun,ZHU Yunhua,et al. Enrichment and distribution of five metal elements in Bellamya aeruginosa from Xiangjiang River of Hunan Province[J]. Journal of Hunan Ecological Science,2019,6(1):1-8. (in Chinese))

[40] 宋超,张聪,孟顺龙,等. 长江下游流域铜锈环棱螺体内重金属含量及风险评估[J]. 中国渔业质量与标准,2016,6(4):6-11. (SONG Chao,ZHANG Cong,MENG Shunlong,et al. Content and risk assessment of heavy metal in Bellamya aeruginosain lower reaches of the Yangtze River[J]. Chinese Fishery Quality and Standards,2016,6(4):6-11. (in Chinese))

[41] 邓佑锋,刘冬,张文强,等. 植物残体腐解驱动的沉积物:水界面重金属释放通量研究[J]. 安徽农业科学,2019,47(23):88-92. (DENG Youfeng, LIU Dong, ZHANG Wenqiang, et al. Heavy metal emission flux at the sediment-water interface in shallow freshwater ecosystems caused by decomposition of plant debris[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences 2019,47(23):88-92. (in Chinese))

[42] 徐亮,王仙子,孔令杰,等. 重金属 Zn、Pb 在铜锈环棱螺体内的积累[J]. 南昌大学学报(理科版),2013,37(1):67-71. (XU Liang,WANG Xianzi,KONG Lingjie,et al. Accumulation of heavy metal of Zn and Pb in snail Bellamya aeruginosa[J]. Journal of Nanchang University(Natural Science),2013,37(1):67-71. (in Chinese))

[43] 邢小蕾. 底栖动物分解对沉积物-水界面磷和重金属释放的影响研究[D]. 南京:河海大学,2021.

(收稿日期:2021-08-16 编辑:胡新宇)