

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2021.04.008

环境因子对黄河甘宁蒙段表层沉积物中 磷吸附-解吸的影响

孙晓杰¹, 舒航², 刘云江³, 郭晨辉⁴

(1. 太原师范学院地理科学学院, 山西 晋中 030619; 2. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081;
3. 平泉市林业和草原局, 河北 平泉 067500; 4. 山西省环境科学研究院, 山西 太原 030027)

摘要:为研究环境因子对黄河水体磷污染的影响,采集黄河上游甘宁蒙段表层沉积物进行室内试验,模拟环境因子变化对表层沉积物中磷吸附-解吸过程的影响。结果表明,沉积物对磷的吸附过程是可自发进行的吸热反应,温度升高有利于表层沉积物对磷的吸附,并促进磷的解吸过程;吸附量随振荡频率的升高而增大,且存在能显著提高表层沉积物磷吸附量的振荡频率阈值;上覆水体积一定时,随沉积物质量的增加,磷吸附量减小;去除有机质后,表层沉积物对磷的吸附量增大;有机质含量较高时可明显促进磷的吸附过程,有机质含量较低时促进磷的解吸过程;上覆水 KCl 浓度小于 0.02 mol/L 时, KCl 浓度越高,表层沉积物对磷的吸附量越大;上覆水 KCl 浓度大于 0.02 mol/L 时, KCl 浓度越高,表层沉积物对磷的解吸量越大。

关键词:表层沉积物;磷;吸附;解吸;环境因子;黄河甘宁蒙段

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2021)04-0051-10

**Effects of environmental factors on phosphorus adsorption and desorption in surface sediments of Gansu-Ningxia-
Inner Mongolia section of the Yellow River** // SUN Xiaojie¹, SHU Hang², LIU Yunjiang³, GUO Chenhui⁴ (1. School of
Geography Science, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China; 2. College of Life and Environment Sciences,
Minzu University of China, Beijing 100081, China; 3. Forestry and Grassland Administration of Pingquan City, Pingquan
067500, China; 4. Shanxi Academy of Environmental Research, Taiyuan 030027, China)

Abstract: In order to study the influence of environmental factors on phosphorus pollution in the Yellow River, the surface sediments of Gansu-Ningxia-Inner Mongolia section in the upper reaches of the Yellow River were collected for laboratory experiments to simulate the influence of environmental factors on phosphorus adsorption and desorption process in the surface sediments. The results show that the process of phosphorus adsorption is spontaneous endothermic reaction, and the increase of temperature is conducive to the adsorption of phosphorus and the desorption of phosphorus. The adsorption capacity increases with the increase of oscillation frequency, and there is an oscillation frequency threshold which can significantly increase the phosphorus adsorption capacity of surface sediments. When the volume of overlying water is constant, the phosphorus adsorption capacity decreases with the increase of sediment mass. After the removal of organic matter, the phosphorus adsorption capacity of surface sediments increases. When the content of organic matter is high, the adsorption process of phosphorus is obviously promoted, and when the content of organic matter is low, the desorption process of phosphorus is promoted. When the concentration of KCl ion in overlying water is less than 0.02 mol/L, the higher the concentration of KCl ion, the greater the phosphorus adsorption capacity of surface sediments. When the concentration of KCl ion in overlying water is greater than 0.02 mol/L, the higher the concentration of KCl ion is, the greater the phosphorus desorption capacity of surface sediments is.

Key words: surface sediments; phosphorus; adsorption; desorption; environmental factors; Gansu-Ningxia-Inner Mongolia section of the Yellow River

基金项目:山西省应用基础研究计划面上青年基金(201901D211418);山西省高等学校科技创新项目(2020L0522)

作者简介:孙晓杰(1989—),女,讲师,博士,主要从事生态环境保护 and 生态地理学研究。E-mail: sxjsxj1004@163.com

通信作者:郭晨辉(1990—),男,工程师,博士,主要从事土壤污染与治理研究。E-mail: guoguo610575964@163.com

水体中过量的磷是诱发富营养化主要因素。受到物理、化学及生物作用的综合影响,上覆水中的磷可以被吸附并固定在表层沉积物中,水相中磷含量的下降能够有效降低富营养化发生的风险^[1]。同时,环境条件的变化将诱发一系列物理和化学过程,进而破坏沉积物-水界面磷交换的平衡状态,表层沉积物中解吸的磷含量增加,从而增加了水体发生二次污染的风险^[2-3]。吸附和解吸的过程是时刻存在并相互伴随的,直至达到磷在水相和沉积物相交换的平衡。水体沉积物的磷吸附-解吸是一个复杂的循环过程,温度、水动力条件(振荡频率)、水土比和上覆水离子浓度等外部环境因子以及有机物含量等内部条件都会影响沉积物-水界面磷的通量变化^[4-6]。因此,研究环境因子对表层沉积物磷吸附-解吸过程的影响对水环境的治理和磷负荷的调控具有重要的意义。

黄河上游甘宁蒙段受制于气候及地理因素,区域内工农业的发展对黄河的依赖程度较高^[7-8]。随着黄河甘宁蒙段沿程社会经济的高速发展,流域内各种人文活动强烈地冲击着黄河原有的生物地球化学过程^[9],大量含磷的工业废水、农业退水、城市生活污水汇入黄河。表层沉积物作为内源磷污染的主体,直接与上覆水接触并进行物质能量交换,对水体水质具有重要的影响^[10]。本研究选择黄河上游甘宁蒙段作为研究区域,采集表层沉积物样品,在实验室中模拟环境因子变化对表层沉积物中磷吸附-解吸过程的影响,以期为黄河流域水环境治理和磷负荷调控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

试验使用仪器包括:Becker 柱状采泥器(荷兰)、AVanti-j25 型冷冻高速离心机(美国)、Spectrumlab22pc 型可见分光光度计(上海棱光技术有限公司)、DH-101-2BS 型恒温鼓风干燥箱、THZ-82 型恒温振荡器。试剂包括: KH_2PO_4 、 KCl 、 H_2SO_4 、抗坏血酸、钼酸铵和酒石酸锑钾,所用试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

1.2 试验方法

1.2.1 样品采集与处理

本研究围绕黄河上游甘宁蒙段国控断面以及城市周边环境较严重区域附近布设采样点,分别于2011年丰水期、2014年枯水期和2014年平水期采集表层沉积物样品。采样点的分布见图1,采样点S1~S5分别为包头磴口村、石嘴山宁钢浮桥、鄂尔多斯都思图河、白银五佛寺、甘南玛曲县。丰水期

选择2011年7月对S1~S5的表层沉积物样品进行采集;枯水期和平水期的采样时间分别为2014年5月和2014年10月,均在石嘴山麻黄沟(K1为枯水期、P1为平水期)采样点取表层沉积物样品。

采用柱状采泥器采集0~10 cm深度的表层沉积物样品,放至自封袋内冷藏运输至实验室,将样品在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中烘干至恒重,剔除杂质后采用四分法取样至研钵中研磨,并过200目(0.075 mm)筛后装入自封袋中于1~5℃冷藏保存待用。

1.2.2 试验设计

选取2011年丰水期的S1、S2、S4和S5点以及不同水期地理位置较接近的S2、K1和P1点的样品,分别研究不同温度(278 K、288 K、298 K、308 K)、不同振荡频率(0 r/min、50 r/min、100 r/min、150 r/min、200 r/min、230 r/min)、不同水土比(0.25:25、0.50:25、0.75:25)和不同有机质含量等环境因子的变化对表层沉积物磷吸附过程的影响;选取2011年丰水期的所有样品开展不同温度条件对表层沉积物磷解吸过程的影响;选取S3点样品开展上覆水中不同 $c(\text{KCl})$ 梯度(0~0.2 mol/L)条件对表层沉积物磷吸附-解吸过程的影响。解吸试验前先使表层沉积物样品吸附磷至饱和。样品在恒温振荡器中振荡24 h 吸附平衡后取出,4 000 r/min 离心10 min后,将上清液过0.45 μm 滤膜,使用钼锑抗分光光度法测定溶液中磷含量,吸附过程前后溶液中磷含量的差值即为表层沉积物对磷的吸附量,解吸过程中溶液中磷含量的值即为表层沉积物对磷的解吸量。

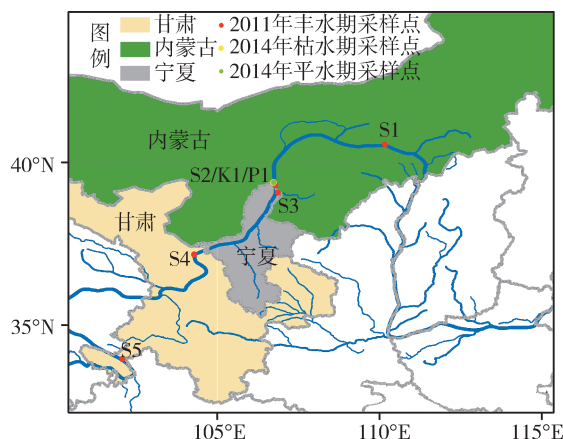


图1 采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites

2 结果与分析

2.1 温度

图2为2011年丰水期不同采样点(S1、S2、S4、S5)表层沉积物在不同温度条件下磷吸附量的变化,可见随着温度的升高,各采样点表层沉积物对磷

的吸附量 Q 增大。而在一定的温度下,随着上覆水中磷初始质量浓度 ρ_0 的增大, Q 也表现出增大的趋势。同时,吸附过程中 Q 存在不规律的变化趋势,

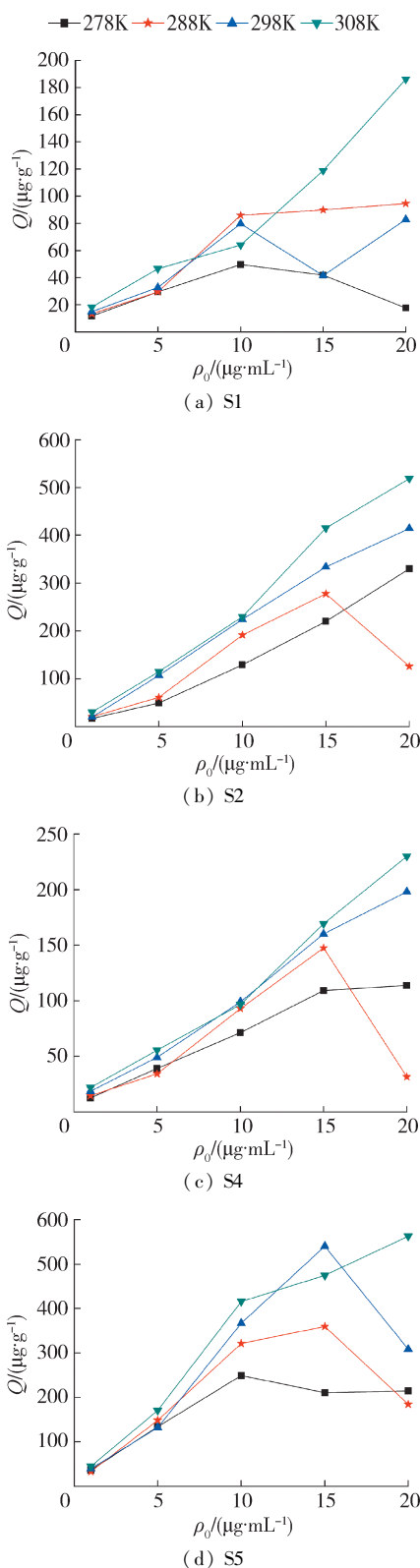


图2 2011年丰水期不同采样点表层沉积物在不同温度条件下磷吸附量的变化

Fig.2 Variation of phosphorus adsorption capacity of surface sediments at different sampling points under different temperatures during wet season in 2011

特别是在上覆水的 ρ_0 较高时这种现象更为明显。主要原因是温度升高的同时促进了解吸作用的增强,表层沉积物对磷的吸附量是吸附作用和解吸作用的综合结果; ρ_0 的增加降低了水体的 pH 值,酸提取态磷 (HCl-P) 溶解量增大,导致解吸作用增强。

应用吉布斯方程^[11]可以计算温度对平衡吸附系数的影响,计算方程为

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_m \quad (1)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0 \quad (2)$$

$$\ln K_m = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT} \quad (3)$$

式中: ΔG_0 为标准的吉布斯自由能变化量, kJ/mol ; ΔH_0 为标准焓变, kJ/mol ; ΔS_0 为标准熵变, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K ; K_m 由 Langmuir 等温方程 (L 模型) 常数 K_L 转化而来, $K_m = 3.1 \times 10^4 K_L$ 。

表1为2011年丰水期各采样点表层沉积物的吸附热力学参数,可见,各采样点 ΔG_0 均小于0,吸附过程可自发进行,且 ΔG_0 随着温度的升高而降低,自发反应发生的趋势增大; ΔH_0 均大于0,沉积物对磷的吸附过程是吸热反应,温度升高有利于反应的进行。李敏等^[12]指出,多数物理吸附过程是放热过程,而化学吸附过程则可能是吸热过程。因此,表层沉积物对磷的吸附以化学吸附为主。根据各采样点 ΔH_0 的大小,判断各采样点吸附反应进行程度由易到难的顺序为: S2、S4、S5、S1。 ΔS_0 均大于0,反应过程中沉积物-水界面的混乱度增大。萨茹莉^[13]在研究黄河包头段表层沉积物对磷吸附过程中得到的热力学参数时获得的结论与本研究一致。

L 模型是基于单层表面吸附的假设,可以预测沉积物对吸附质的吸附容量和吸附强度,应用领域较为广泛,对吸附理论的发展起到了奠基作用^[14]。使用 L 模型对各采样点表层沉积物在不同温度下磷吸附过程进行拟合,结果见表2,可见随着温度的升高,各采样点理论最大吸附量 Q_m 和最大缓冲容量 M_{bc} 均呈现增大的趋势,表层沉积物对磷的持留能力增强,各采样点由强到弱的顺序为: S5、S2、S4、S1。

图3为不同水期邻近采样点 (S2、K1、P1) 表层沉积物在不同温度条件下磷吸附量的变化,可见随着温度的升高,各采样点 Q 值增大。表3为不同水期邻近采样点吸附热力学参数,可见吸附过程为自发进行的吸热反应,反应进行程度由易到难的顺序为: P1 (平水期)、S2 (丰水期)、K1 (枯水期)。吸附过程中存在不规律的变化趋势,主要与温度升高和 ρ_0 的增加分别导致的解吸作用增强以及 HCl-P 溶解量增大有关。使用 L 模型对各采样点表层沉积物

表 1 各采样点表层沉积物的吸附热力学参数

Table 1 Adsorption thermodynamic parameters of surface sediments at different sampling points during wet season in 2011

T/K	S1			S2			S4			S5		
	$\Delta G_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
278	-23.05			-18.52			-19.36			-22.71		
288	-21.13	36.98	0.21	-20.59	8.54	0.10	-22.51	12.17	0.12	-21.40	16.59	0.14
298	-23.32						-22.21			-23.63		
308	-29.28			-21.71			-23.33			-26.54		

表 2 2011 年丰水期各采样点在不同温度条件下的 L 模型拟合结果

Table 2 Fitting results of L model of each sampling point under different temperature conditions during wet season in 2011

T/K	S1			S2			S4			S5		
	$Q_m/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	$M_{BC}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_m/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	$M_{BC}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_m/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	$M_{BC}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_m/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	$M_{BC}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
278	34.2	0.69	23.6	279.3	0.10	27.2	131.6	0.14	18.4	255.1	0.60	152.4
288	93.6	0.22	20.5	224.7	0.18	39.4	67.0	0.39	26.2	434.8	0.25	107.0
298	64.4	0.40	25.4				123.2	0.25	31.0	476.2	0.45	212.9
308	113.3	0.30	33.7	537.6	0.15	83.3	153.4	0.29	44.8	454.5	1.02	465.1

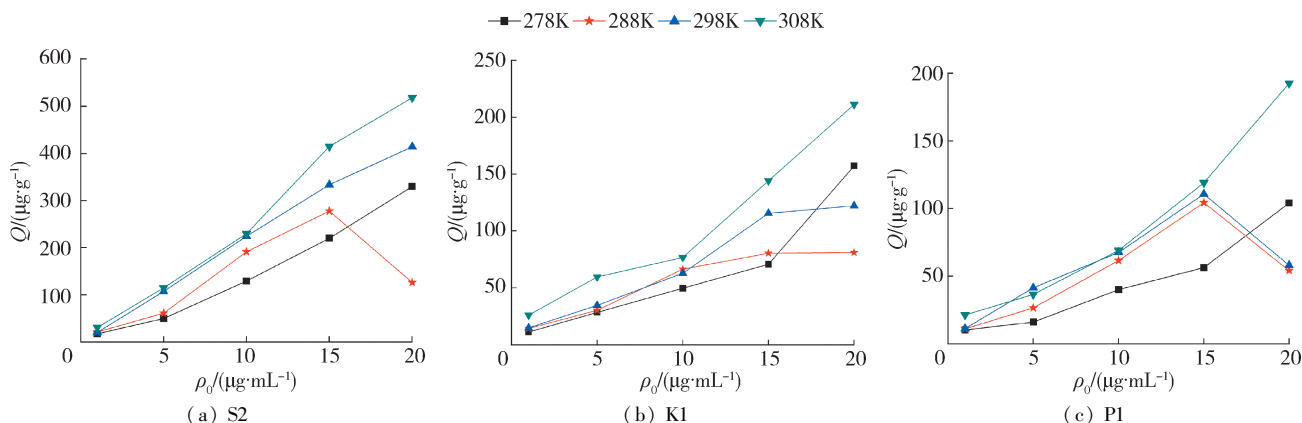


图 3 不同水期邻近采样点表层沉积物在不同温度条件下磷吸附量的变化

Fig. 3 Variation of phosphorus adsorption capacity of surface sediments at adjacent sampling sites in different water periods with different temperatures

表 3 不同水期邻近采样点表层沉积物的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption processes of surface sediments at nearby sampling sites in different water periods

T/K	S2 (丰水期)			K1 (枯水期)			P1 (平水期)		
	$\Delta G_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
278	-18.52			-19.97			-21.27		
288	-20.59	8.54	0.10	-22.00	22.82	0.15	-21.02	7.87	0.10
298				-22.30			-20.70		
308	-21.71			-25.01			-24.77		

表 4 不同水期邻近采样点在不同温度下的 L 模型拟合结果

Table 4 Fitting parameters of L model under different temperatures at nearby sampling sites in different water periods

T/K	S2 (丰水期)			K1 (枯水期)			P1 (平水期)		
	$Q_m/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	$M_{BC}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_m/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	$M_{BC}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_m/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	$M_{BC}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
278	279.3	0.10	27.2	88.4	0.18	16.1	48.5	0.32	15.5
288	224.7	0.18	39.4	76.7	0.32	24.3	77.0	0.21	16.2
298				98.0	0.26	25.7	112.4	0.14	15.4
308	537.6	0.15	83.3	120.5	0.56	67.8	91.3	0.51	46.7

在不同温度下磷吸附过程进行拟合,结果见表 4,可见随着温度的升高,各采样点 Q_m 和 M_{BC} 均呈现增大的趋势,表层沉积物对磷的持留能力增强,各采样点由强到弱的顺序为:S2、K1、P1。

图 4 为 2011 年丰水期不同温度对各采样点表层沉积物中磷解吸过程的影响,可见所有采样点磷解吸量均随着温度的升高而增大。这与 Li 等^[15]研究温度变化对表层沉积物中磷解吸过程影响的结论一致。导致这一现象的原因是:随着温度的升高,沉积物和水系统内能增大,磷的动能增大,克服固液界面阻力的能力增强^[16];沉积物中污染物的扩散加剧,磷的溶解度增大,化学平衡向解吸的方向移动^[17];微生物活性增强,促进有机质的分解,沉积物-水界面氧含量和氧化还原电位下降, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,大量与 Fe^{3+} 结合的磷被解吸^[17];微生物活性的增强促进了有机磷(OP)的矿化作用,可溶态的无机磷(IP)含量增加^[17];微生物在参与有机质矿化过程中,产生的 CO_2 降低了水体的 pH 值,增大了 HCl-P 的溶解量^[17];随着有机质矿化作用的增强,有机酸的积累量增大,而有机酸与钙、铁、铝元素的螯合作用导致沉积物颗粒表面的活性吸附位点减少,降低了对磷的吸附能力^[17]。各采样点随着温度的升高,同一采样点在温度变化下磷解吸量的变化值 $\Delta Q_{解}$ 的差异较大,这可能与不同样点表层沉积物磷形态组成和理化性质存在的差别有关。

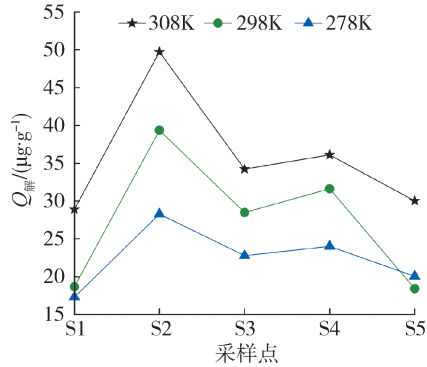


图 4 2011 年丰水期不同温度对各采样点表层沉积物中磷解吸过程的影响

Fig. 4 Effects of different temperatures on phosphorus desorption in surface sediments at different sampling sites during wet season in 2011

2.2 振荡频率

图 5 为 2011 年丰水期不同采样点表层沉积物在不同的振荡频率下磷吸附量的变化,可见随着振荡频率的增加,各采样点 Q 表现为增加的趋势。这与 Li 等^[15]研究振荡频率变化对北京市西城区排水通道中表层沉积物中磷解吸过程影响的结论一致。主要原因是:振荡频率的增加促进了沉积物颗粒的

悬浮,水体中无机颗粒物(铁/锰氧化物胶体和具有羟基的黏土矿物)含量增加,对磷的专属性吸附增强;细小颗粒物的聚集和凝聚作用增强,悬浮的沉积物颗粒吸附磷后发生沉降的概率增大;系统内溶解氧含量增大,沉积物中还原性物质和小分子有机物被氧化,高能吸附位点增多^[18-19]。

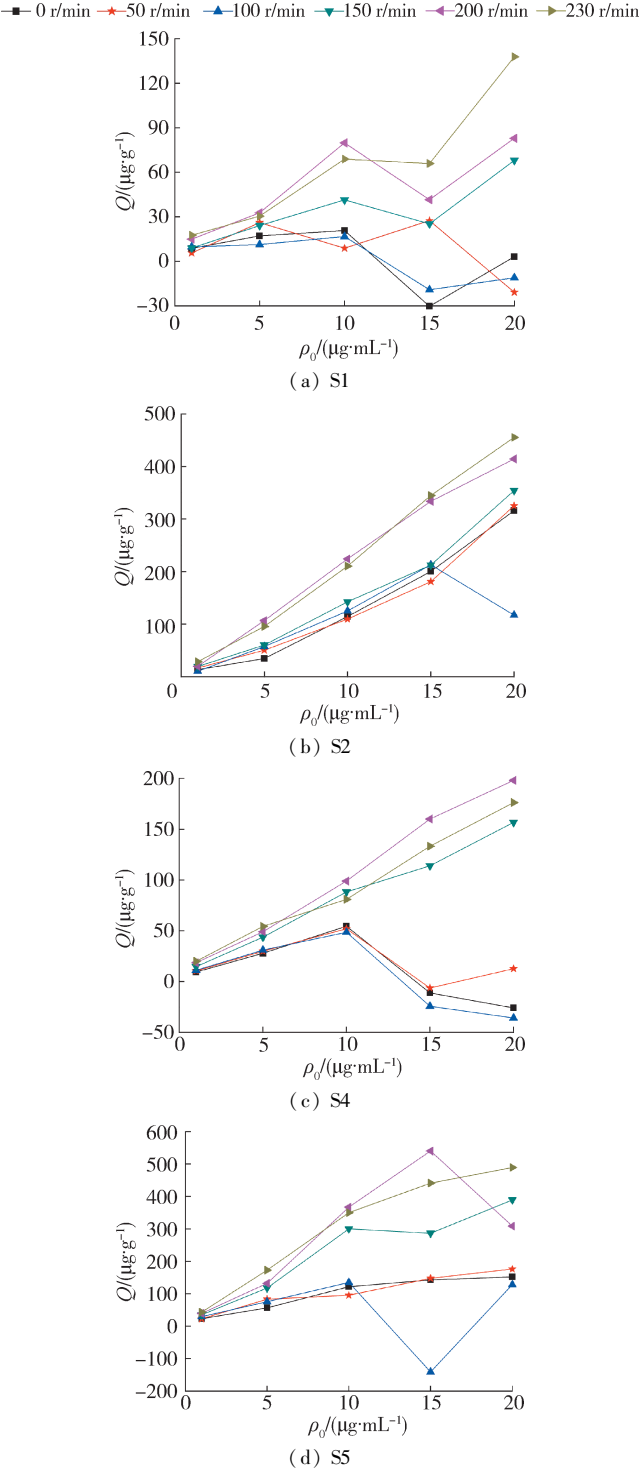


图 5 2011 年丰水期不同采样点表层沉积物在不同的振荡频率下磷吸附量的变化

Fig. 5 Variation of phosphorus adsorption capacity of surface sediments at different sampling points with different oscillation frequencies during wet season in 2011

由图5可见,在一定的 ρ_0 条件下,部分采样点在低振荡频率下的 Q 值大于高振荡频率,这表明振荡频率不仅影响沉积物颗粒对磷的吸附能力,也对其解吸能力具有重要的影响。振荡频率对解吸能力的影响主要表现为:随着振荡频率的增加,沉积物-水界面以及间隙水-上覆水之间磷交换能力增强,磷释放量增大;同时沉积物颗粒的悬浮增大了颗粒与水体接触的表面积,促进了解吸作用^[16]。部分采样点在一定的振荡频率下,随着 ρ_0 的增大, Q 出现了下降的趋势,可能是由于pH值下降造成HCl-P的溶解所致。S1、S4和S5点表层沉积物在振荡频率为100~150 r/min时 Q 显著增加,而S2点样品在150~200 r/min时 Q 明显增加,这可能是由于在相应振荡频率区段内存在能够使表层沉积物由处于紧贴离心管底前后运动的“起沙”阶段进入充分掀起并悬浮的“掀沙”阶段的振荡频率阈值,且该阈值大小在不同采样点中存在差异,与样品组成和理化性质的差异有关。S2点可能由于较小的平均粒径和有机质含量,导致其由“起沙”进入“掀沙”阶段的振荡频率阈值较高。

图6为不同水期邻近采样点表层沉积物在不同的振荡频率下磷吸附量的变化,可见随着振荡频率的增加, Q 在总体趋势上表现为增加,但同时也存在一些不规律的变化。由图6可见,受振荡频率的影响,不同水期邻近采样点表层沉积物对磷的吸附量差异较大。其中,K1(枯水期)和P1(平水期)在 ρ_0 较小($\leq 10 \mu\text{g/mL}$)时, Q 受振荡频率的影响较小,不同振荡频率间的 Q 值较接近;在 ρ_0 较大($\geq 15 \mu\text{g/mL}$)时, Q 受振荡频率的影响较明显,不同振荡频率间的 Q 值差别较大。因此,当上覆水中 ρ_0 较高时,振荡频率对表层沉积物吸附磷的过程具有更加显著的影响。受吸附和解吸综合作用的影响,振荡频率为100 r/min时,吸附量的变化趋势最

不稳定。

综上,在试验设定的振荡频率变化区间内,吸附量随振荡频率的升高而增大;存在能显著提高表层沉积物磷吸附量的振荡频率阈值,该值的大小因样点沉积物组成和理化性质的不同而存在差异;在较高的 ρ_0 条件下,振荡频率的变化对磷吸附量的影响更大。

2.3 水土比

图7为2011年丰水期不同采样点表层沉积物在不同的水土比条件下磷吸附量的变化,可见当上覆水体积不变,随着沉积物质量的增加, Q 呈现下降的趋势。这与王晓青等^[6]对三峡库区悬移质泥沙磷吸附过程的研究结果一致。导致该现象的主要原因是:随着沉积物质量的增大,对磷的总吸附量增大,颗粒间聚合作用增强,而单位沉积物可利用的吸附位点减少,吸附能力下降;同时颗粒间碰撞增加了磷释放至上覆水的概率^[6]。当沉积物质量较小时,随着上覆水中 ρ_0 的增加,表层沉积物对磷的吸附量出现下降的趋势,甚至解吸。造成这一现象的原因是:较小质量的沉积物样品本身具有的总活性吸附位点较少,随着 ρ_0 的增加,对磷的吸附量最先达到饱和; ρ_0 的增加伴随着溶液pH值的不断降低,部分HCl-P溶解,解吸能力增强。

图8为不同水期邻近采样点表层沉积物在不同的水土比条件下磷吸附量的变化,可见当上覆水体积不变,随着沉积物质量的增加,磷吸附量呈现下降的趋势。当沉积物质量较小时,随着上覆水中 ρ_0 的增加,表层沉积物对磷的吸附量出现下降趋势。在相同的沉积物质量和 ρ_0 条件下,吸附量由大到小顺序为:S2(丰水期)、K1(枯水期)、P1(平水期)。

2.4 有机质含量

表层沉积物在550℃条件下灼烧5h后的烧失

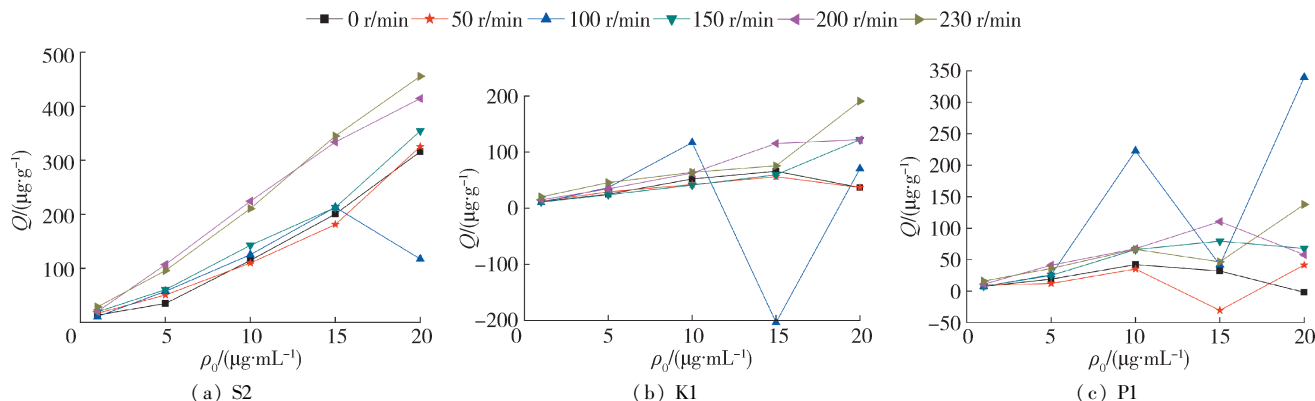


图6 不同水期邻近采样点表层沉积物在不同的振荡频率下磷吸附量的变化

Fig. 6 Variation of phosphorus adsorption capacity of surface sediments at adjacent sampling sites in different water periods with different oscillation frequencies

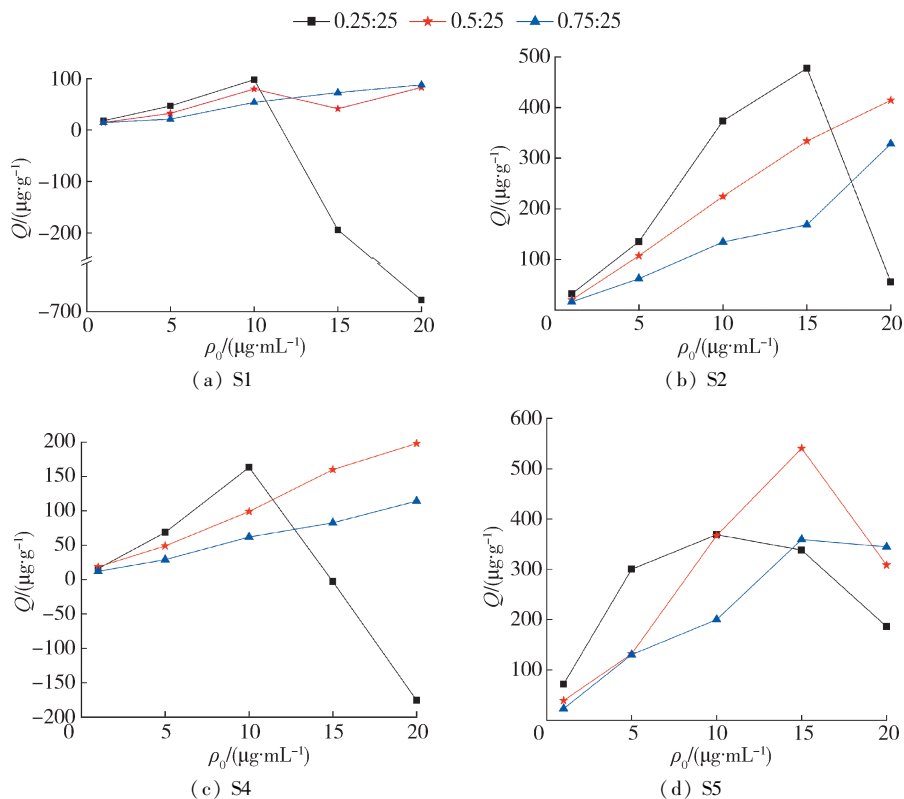


图 7 2011 年丰水期不同采样点表层沉积物在不同的水土比条件下磷吸附量的变化
Fig. 7 Variation of phosphorus adsorption capacity of surface sediments at different sampling sites under different soil water ratios in wet season of 2011

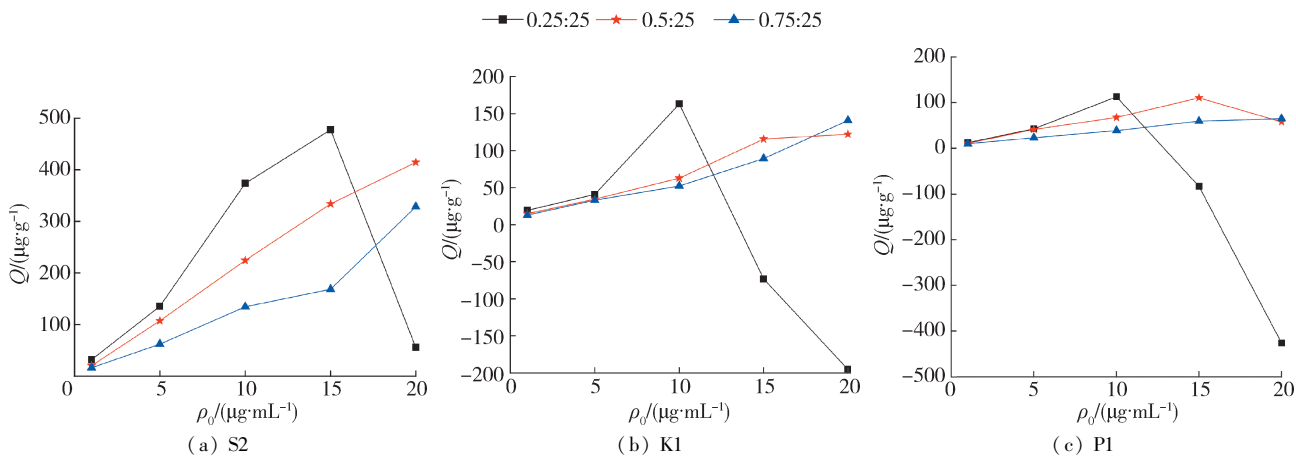


图 8 不同水期邻近采样点表层沉积物在不同的水土比条件下磷吸附量的变化
Fig. 8 Variation of phosphorus adsorption capacity of surface sediments at adjacent sampling sites in different water periods with different water soil ratios

量与其有机质含量有较强的正相关关系^[20]。灼烧后,表层沉积物中的有机质被去除。因此,灼烧前后表层沉积物对磷吸附量的变化反映了有机质含量对吸附过程的影响。图 9 为 2011 年丰水期不同采样点表层沉积物灼烧前后磷吸附量的变化,可见灼烧法去除有机质后,表层沉积物对磷的吸附量增加,主要原因为:有机质去除后,与有机质络合的铁/铝被重新释放,形成具有活性的铁/铝氧化物及氢氧化物,增加了沉积物颗粒表面的活性吸附位点和吸附能力;灼烧过程改变了沉积物颗粒表面的氧化还原

状态,颗粒表面氧化位点增多,吸附能力增强^[18]。比较不同采样点的烧失率,S1 为 0.34%,S2 为 0.64%,S4 为 0.46%,S5 为 1.50%,可见样品中有机质含量由高到低的排序为:S5、S2、S4、S1,而灼烧前各采样点的磷吸附量由大到小为:S5、S2、S4、S1,且 S5 点灼烧前后 ΔQ 的增加趋势较小。由此表明,有机质的存在增加了沉积物对磷的吸附能力,特别是有机质含量较高时,吸附能力明显增强。这一试验结果与其他研究学者^[21]结论相一致。造成这种现象的原因主要是:含量较高的有机质分解程度低,

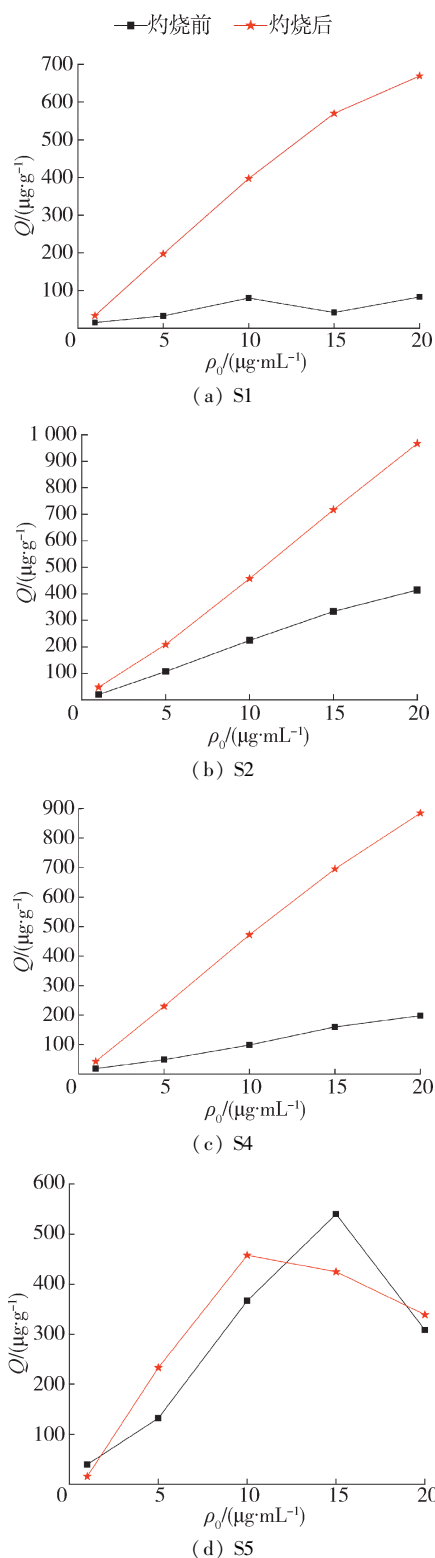


图9 2011年丰水期不同采样点表层沉积物
灼烧前后磷吸附量的变化

Fig. 9 Variation of phosphorus adsorption capacity of
surface sediments at different sampling points
before and after burning in wet season of 2011

其构成以对磷具有较强吸附能力的大分子腐殖质为主;有机质能够和铁/铝结合,形成有机-无机复合体,增加了颗粒表面的活性位点;有机质释放的 H^+ 能够使沉积物颗粒表面基团质子化,增大了颗粒表

面对 PO_4^{3-} 的亲合力^[17]。

图10为不同水期邻近采样点表层沉积物灼烧前后磷吸附量的变化,可见灼烧后各采样点表层沉积物对磷的吸附量均增大。比较邻近采样点的烧失率,S2为0.64%,K1为0.53%,P1为0.28%,推测采样点有机质含量由高到低的排序为:丰水期、枯水期、平水期,且相比于S2,K1和P1中有机质总量较低。灼烧前,虽然K1点有机质含量高于P1,但在各初始磷浓度条件下,K1对磷的吸附量均小于P1。由此可见,当样品中有机质含量较低时,有机质对沉积物中磷解吸的促进作用较强,这主要是由于:含量较低的小分子有机物分解产生的腐殖酸以胶膜的形式覆盖在黏土矿物、铁/铝化合物以及 CaCO_3 的表

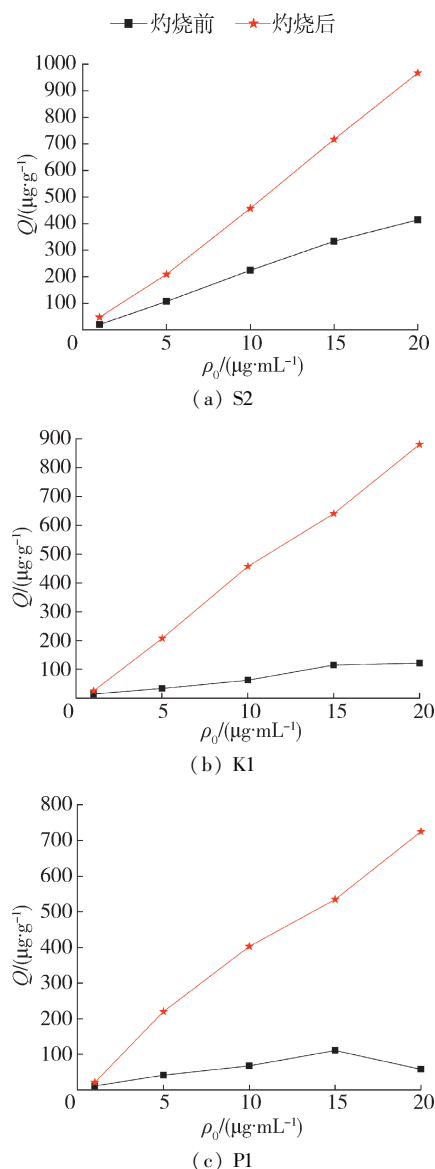


图10 有机质含量对不同水期邻近采样点
表层沉积物磷吸附过程的影响

Fig. 10 Effects of organic contents on phosphorus
adsorption processes of surface sediments at
nearby sampling sites at different water periods

面,造成磷吸附位点的减少;分解产生的富里酸聚阴离子和 PO_4^{3-} 竞争磷吸附位点,吸附能力下降;分解产生的有机酸通过酸溶和络合作用促进了表层沉积物中难溶解的磷释放进入上覆水^[5]。

2.5 离子浓度

以不同浓度的 KCl 作为控制上覆水中不同离子浓度梯度的溶质,研究 2011 年丰水期 S3 点表层沉积物在不同离子强度下对磷的吸附-解吸过程,结果见图 11。当上覆水中 $c(\text{KCl}) < 0.02 \text{ mol/L}$ 时,随着溶液中 $c(\text{KCl})$ 的增加,表层沉积物对磷的吸附量增强,解吸量减少;当 $c(\text{KCl}) > 0.02 \text{ mol/L}$ 时,随着溶液中 $c(\text{KCl})$ 的增加,表层沉积物对磷的吸附能力受到抑制,解吸能力得到促进。这与王爱萍等^[22]对长江口崇明东滩湿地表层沉积物磷吸附过程受环境因素影响的研究结果一致。造成这种现象的主要原因是:当上覆水中离子浓度较低时,一方面,随着 $c(\text{KCl})$ 的升高,离子之间的聚集作用增强,沉积物颗粒对磷的吸附能力增强^[22];另一方面, $c(\text{KCl})$ 的升高促进了 $c(\text{K}^+)$ 的升高,沉积物颗粒表面的负电荷降低,颗粒表面的双电层被进一步压缩,对磷的吸附能力增强^[12]。当上覆水中离子浓度较高时,大量的 Cl^- 将与 PO_4^{3-} 竞争沉积物颗粒表面的活性吸附位点,造成吸附能力的降低^[22],铁氢氧化物的电荷由正变负,FeOH-P 的形成受到抑制^[13]。

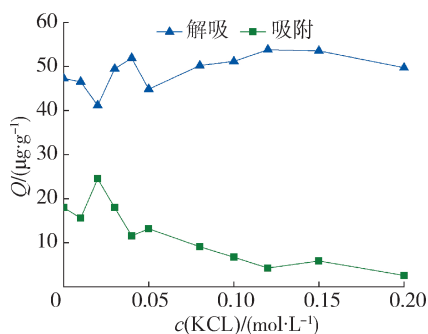


图 11 2011 年丰水期 S3 点表层沉积物在不同离子强度下对磷的吸附-解吸过程

Fig. 11 Phosphorus adsorption and desorption processes of surface sediments at S3 point in wet season of 2011 under different ionic concentrations

3 结论

a. 黄河甘宁蒙段表层沉积物对磷的吸附过程是可自发进行的吸热反应,温度的升高有利于表层沉积物对磷的吸附和持留;同时,温度的升高也促进了磷解吸的过程,在一定温度下,表层沉积物对磷的吸附量是吸附作用和解吸作用的综合表现。

b. 水体的振荡频率升高会促进表层沉积物磷

吸附量的增大;存在能显著提高表层沉积物磷吸附量的振荡频率阈值,该值的大小因各采样点沉积物组成和理化性质的不同而存在差异;在上覆水中初始磷浓度较高的条件下,振荡频率的变化对磷吸附量的影响更大。

c. 水土比和上覆水离子浓度变化模拟试验研究表明,当上覆水体积一定时,随着沉积物质量的增加,水土比的降低,磷吸附量减小;离子浓度较低时,随离子浓度的增加,表层沉积物对磷的吸附量增大;离子浓度较高时,随离子浓度的增加,表层沉积物对磷的解吸量增大。

d. 对黄河甘宁蒙段而言,表层沉积物中有机质含量对磷的吸附量有很大影响。去除有机质后,表层沉积物对磷的吸附量增大;有机质含量较高时,对磷的吸附过程促进较明显;有机质含量较低时,促进了磷的解吸过程。

参考文献:

- [1] SØNDERGAARD M, JENSEN P J, JEPPESEN E. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes [J]. The Scientific World, 2001, 1: 427-442.
- [2] 付强,尹澄清,马允. 源头农业区不同类型水塘中水体沉积物磷吸附容量[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 70-76. (FU Qiang, YIN Chengqing, MA Yun. Phosphorus sorption capacities of the pond sediments in a headstream agricultural watershed [J]. Environmental Science, 2005, 26(4): 70-76. (in Chinese))
- [3] WANG Lingqing, LIANG Tao. Distribution characteristics of phosphorus in the sediments and overlying water of Poyang Lake [J]. Plos One, 2015, 10(5): 1-12.
- [4] 王晓丽,潘纲,包华影,等. 黄河中下游沉积物对磷酸盐的吸附特征[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2137-2142. (WANG Xiaoli, PAN Gang, BAO Huaying, et al. Phosphate sorption characteristics onto sediments in the middle and lower reaches of the Yellow River [J]. Environmental Science, 2008, 29(8): 2137-2142. (in Chinese))
- [5] 黎颖治,夏北成. 湖泊沉积物内部因素对沉积物-水界面磷交换的影响[J]. 土壤通报, 2006, 37(5): 1017-1021. (LI Yingzhi, XIA Beicheng. Effect of internal factors of sediments on phosphorus exchanging across the sediment-water interface in lakes [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(5): 1017-1021. (in Chinese))
- [6] 王晓青,李哲,吕平毓,等. 三峡库区悬移质泥沙对磷污染物的吸附解吸特性[J]. 长江流域资源与环境, 2007, 16(1): 31-36. (WANG Xiaoqing, LI Zhe, LYU Pingliu, et al. Adsorption and desorption of phosphorus on suspended particles in the Three Gorges area [J]. Resources and

- Environment in the Yangtze Basin, 2007, 16(1):31-36. (in Chinese))
- [7] 单之蔷. 黄河:从“天上来”到“入海流”[J]. 中国国家地理, 2017(10):1-45. (SHAN Zhiqiang. Yellow River: from the sky to the sea[J]. Chinese National Geography, 2017(10):1-45. (in Chinese))
- [8] 贡力,王婧,靳春玲,等. 基于和谐论的黄河兰州段河道采砂影响评价[J]. 水资源保护, 2020, 36(4):34-39. (GONG Li, WANG Jing, JIN Chunling, et al. Evaluation of the impact of sand mining in the Lanzhou section of the Yellow River based on the harmony theory[J]. Water Resources Protection, 2020, 36(4):34-39. (in Chinese))
- [9] 马永星,臧家业,车宏,等. 黄河干流营养盐分布与变化趋势[J]. 海洋与湖沼, 2015, 46(1):140-147. (MA Yongxing, ZANG Jiaye, CHE Hong, et al. Trend and distributions of nutrient elements in the Yellow River[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2015, 46(1):140-147. (in Chinese))
- [10] TAMMEORG O, HORPPILA J, TAMMEORG P, et al. Internal phosphorus loading across a cascade of three eutrophic basins: a synthesis of short-and long-term studies[J]. Science of the Total Environment, 2016, 572: 943-954.
- [11] 马锋锋,赵保卫,钟金魁,等. 牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4):1156-1163. (MA Fengfeng, ZHAO Baiwei, ZHONG Jinkui, et al. Characteristics phosphate adsorption onto biochars derived from dairy manure and its influencing factors[J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 1156-1163. (in Chinese))
- [12] 李敏,倪晋仁,王光谦,等. 环境因素对长江口水域沉积物吸附磷酸盐的影响研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2005, 13(1):19-25. (LI Min, NI Jinren, WANG Guangqian, et al. The influence of environmental factors on the adsorption behavior of phosphate by suspended sediments from Changjiang Estuary[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2005, 13(1):19-25. (in Chinese))
- [13] 萨茹莉. 黄河包头段分粒级沉积物磷吸附特征研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学, 2008.
- [14] 陈野,李青云,曹慧群. 河流泥沙吸附磷的研究现状与展望[J]. 长江科学院院报, 2014, 31(5):12-16. (CHEN Ye, LI Qingyun, CAO Huiqun. Research status and prospect of phosphorus adsorption by river sediment[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2014, 31(5):12-16. (in Chinese))
- [15] LI Haiyan, LIU Liang, LI Mingyi, et al. Effects of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate on phosphorus release processes at the sediment and water interface in storm sewer[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2013, 68:1-7.
- [16] 张义,刘子森,张垚磊,等. 环境因子对杭州西湖沉积物各形态磷释放的影响[J]. 水生生物学报, 2017, 41(6):1354-1361. (ZHANG Yi, LIU Zisen, ZHANG Yaolei, et al. Effects of varying environmental conditions on release of sediment phosphorus in West Lake, Hang Zhou, China[J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2017, 41(6):1354-1361. (in Chinese))
- [17] 姜延雄,刘颖,邓翠. 环境因子对长江宜宾段底泥吸附磷的影响[J]. 四川环境, 2012, 31(2):7-10. (JIANG Yanxiong, LIU Ying, DENG Cui. Effect of environmental factors on sediment adsorbing phosphorus in Yibin section of the Yangtze River[J]. Sichuan Environment, 2012, 31(2):7-10. (in Chinese))
- [18] 范成新,周易勇,吴庆龙,等. 湖泊沉积物界面过程与效应[M]. 北京:科学出版社, 2013:275-278.
- [19] 李红,高增文,秦志新,等. 分层小水库沉积物-水界面热交换时空变化特征[J]. 水资源保护, 2019, 35(1):63-69. (LI Hong, GAO Zengwen, QIN Zhixin, et al. Temporal and spatial variation characteristics of heat exchange at the sediment-water interface of a layered small reservoir[J]. Water Resources Protection, 2019, 35(1): 63-69. (in Chinese))
- [20] 王晓丽,包华影,郭博书. 黄河上中游沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3):720-725. (WANG Xiaoli, BAO Huaying, GUO Boshu. Physical-chemical characteristics and phosphorus speciation of the sediments in the upper and middle reaches of the Yellow River[J]. Environmental Science, 2009, 30(3):720-725. (in Chinese))
- [21] 何宗健,刘文斌,王圣瑞,等. 洱海表层沉积物吸附磷特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(11):1242-1248. (HE Zongbin, LIU Wenbin, WANG Shengrui, et al. Phosphate adsorption characteristics on the surface sediments of Erhai lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(11):1242-1248. (in Chinese))
- [22] 王爱萍,杨守业,周琪. 长江口崇明东滩湿地沉积物对磷的吸附特征[J]. 生态学杂志, 2006, 25(8):926-930. (WANG Aiping, YANG Shouye, ZHOU Qi. Phosphorus adsorption characteristics of sediments in Congming Dongtan wetland, the entrance of Yangtze River[J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(8):926-930. (in Chinese))

(收稿日期:2020-08-20 编辑:王 芳)