

泰达河道沉积物砂粒含量占 56.2%，属砂质壤土，因此砂粒的性质决定了泰达沉积物的基本吸附特性。而矿物质吸附实验证明 SiO_2 几乎不吸附磷，因此沉积物中 SiO_2 的高含量是造成其对磷吸附力越的主要原因。泰达河道沉积物所含的主要粘土矿物是钠长石，这是一类高岭石族矿物，实验表明，此类物质磷吸附容量低，且容易解吸。从粘土结构上不利于磷的吸附。

关键词：富营养化 人工景观河道 沉积物
磷 吸附/解吸 粘土矿物

Abstract

This paper is subjected on TEDA artificial scenic canal, whose water source is reclaimed water. Water quality parameters, including physical parameters and chemical parameters, and the sediment parameters had been monitored since the canal began to be used. Phosphorus is studied as the most important element in the eutrophic lake, so the adsorption and desorption characteristics of phosphate on the sediment of the canal was studied in this paper. And the seasonal variation of phosphorus fractions in the sediment of TEDA canal was analyzed, applying the Standard Measurement and Test (SMT) procedure. A new treatment which is based on alum and fly ash was developed to reduce phosphorus release from sediment. At last, the sediment was analyzed in its clay constitutes to explain their influence on the adsorption/desorption of phosphorus..

The experimental results show, the source water of TEDA canal has the characteristics of high phosphate input and high salt concentration. The total-phosphorus (TP) in the source water is averaged as 2.68 mg/L. About 67% of TP is the total soluble phosphorus (TDP). The salt concentration of the source is very high (about 8‰) because of the input of RO water from the sewage plant, and the salt concentration changes greatly with time. The aquatic ecosystem had established with *Ruppia rostellata* and planktons. This ecosystem was efficient in phosphorus removal, the TP concentration dropped down to 0.76mg/L in the fourth sampling point down the canal. The soluble oxygen in the canal was always over saturated.

The TP content in the TEDA canal sediment increased rapidly to 0.783 mg/L in the past nine months. This concentration was near to the phosphorus adsorption maximum capacity (0.945mg/g) and this increase still had the trend to continue. The different phosphorus-fractions in the sediment had been analyzed. The inorganic phosphorus (IP) showed considerable contribution (about 80%) to the sedimentary phosphorus, and the organic phosphorus was less than 20%. Most of the inorganic phosphorus is the Non- Apatite inorganic phosphorus (NAIP), and the rest is Apatite

inorganic phosphorus (AP). The increase in IP was contributed both from NAIP and AP during 2004.6~2004.11, and mainly from AP during the time when the canal was frozen.

Salinity and pH of water showed much influence on phosphate adsorption and desorption on sediment. The adsorption ability declined and desorption increased gradually with the pH. The high initial salinity restrained the P-adsorption, and when the salinity was 10‰, the adsorption ability was the lowest. The phosphate release kinetics experiment indicated, the phosphate bound in the sediment is easy to release, after 120 hours release, the phosphate concentration in the effluent was still higher than 0.054mg/L. The half-static continual phosphate release experiment results show that the phosphate is easy to release, and the release amount totaled to 0.054mg/g. The alum treatment is efficient to reduce the phosphate release amount. After the Al-treatment, the concentration of TDP was always below 0.010 mg/L. By mixing with the fly ash (get from TEDA power plant), the alum dose can be lessened to half of the required, and the concentration of TDP was always below 0.011 mg/L.

Sand content of TEDA canal sediment is 56.2%, and the sediment belong to sandy clay loam. It is hardly to adsorb the phosphate for sand, proved by the experiment before, which determines the sediment 's characteristics of phosphate adsorption and desorption. Moreover, the main component of clay mineral in the sediment is Albite , which is belong to kaolinite mineral, having low phosphorus adsorption maximum capacity and easy to release.

Keyword: eutrophication artificial scenic canal sediment
phosphorus adsorption/desorption clay mineral

南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

年 月 日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：

学位论文作者签名：

解 密 时 间：

年 月 日

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部 5年（最长5年，可少于5年）

秘密★10年（最长10年，可少于10年）

机密★20年（最长20年，可少于20年）

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

第一章 绪论

天津是严重缺水的城市之一，人均占有水资源量为 160m^3 ，为全国人均占有水资源量的 $1/15$ ，远远低于国际人均占有水资源量 600m^3 的严重缺水警戒线，属重度缺水地区。长期以来，天津一直依靠从境外调水解决城市用水，从1983年的引滦入津工程到2000年10月的引黄济津工程的实施，天津从境外调水的能力已经达到极限。另一方面，天津市中南部地区深层的地下水，由于超量开采，已经引发出一系列水文地质方面的问题，已无进一步开发潜力。

在这种情况下，如何合理利用现有水资源，开发新的水源成为解决问题的关键。而城市再生水具有不受气候影响、不与邻近地区争水、就地可取、稳定可靠、保证率高等优点，在一定使用范围内，为我们提供了一个经济可靠的新水源，并且可以节省优质的饮用水源。本论文依托项目—天津滨海新区水环境质量改善技术与综合示范项目（国家863高科技项目），项目的研究目标就是力求将泰达开发区内留存的较成规模原塘沽盐场的输送渠道和大面积预沉池、浓缩池，改造成生态湿地系统约23公顷、景观湖生态水体约18公顷，在这一生态水体中将以再生污水作为其唯一补充水源。

而对于再生水回用于景观水体，水体的透明度、色、嗅是应该首先保证的。因此，控制氮、磷等营养盐在水体中的含量，保持水体的健康，使之不产生富营养化现象是非常重要的。一般认为，水中含氮 $>0.2\sim 0.3\text{mg/L}$ 、含磷 $>0.01\text{mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5 > 10\text{mg/L}$ 就可能引起富营养化。而污水处理厂二级出水的排放标准则为：氨氮 $<25\text{mg/L}$ 、含磷 $<1\text{mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5 < 30\text{mg/L}$ ，从这一标准来看，目前我们所利用的许多景观水体都不同程度地受到富营养化问题的威胁。因此，研究营养盐在景观水体中各相间的分配和迁移转化规律，是建立和调节再生水循环系统，并使之健康运行的重要依据。

在我国，对富营养化的研究仍集中在湖泊和河口地区，对于景观水体的研究还很少。据此，本论文针对再生水应用于景观水体时可能产生的水体富营养化问题进行了深入的研究。在泰达开发区生态景观河道投入运行伊始，即对河道水质和沉积物的各项物理、化学性质进行了监测。选取磷为指标物质，着重研究了磷在各相中的分配及其迁移、转化。最后，本论文对比了现有国内外最常用的磷钝化剂的效果，在此基础上结合泰达地区固体废弃物尝试研制新型

磷钝化剂, 为可能出现的富营养化问题提供一种合理防治手段。

第一节 国内外对富营养化问题的研究进展

1.1.1 富营养化的概念与成因分析

通常水体的富营养化是指水体接纳过量的氮、磷等营养盐使藻类和其他水生生物大量繁殖, 水体透明度和溶氧发生变化, 造成水体水质的恶化, 加速水体老化的速度, 从而使水体的生态系统和水功能受到损害。另一种定义法由Cooke等提出: 由于过量的营养盐、有机质和淤泥的进入, 导致湖泊水库生物量增加而体积减小的过程。该定义除了营养盐外, 还强调了有机质和淤泥的输入。因为有机质在一定条件下, 会被水体、沉积物中的微生物矿化、分解而释放出营养盐; 而淤泥一方面可以吸附、接纳有机物和营养盐作为水体中重要的汇, 另一方面, 当水体中营养盐浓度降低时, 沉积物中的营养盐又会重新释放, 成为潜在的污染源^[1]。

富营养化实际上是湖泊老化的自然过程, 而人类活动则加速了这一过程。对这一问题的研究于1940年~1970年在英国北部温暖岩地区首次展开^[2]。按照利物浦大学生物科学学院 Brian 教授的观点, 随着温度升高, 冰层融化, 岩石暴露于空气中逐步被风化、侵蚀, 形成泥土, 其中主要的营养盐随着降水被淋溶出去, 进入水体, 引起富营养化。之后, 由于植物生长、岩石风化作用降低, 营养盐供给减少, 富营养化现象消失。此时, 少部分磷进入海洋, 其余则以粒子形态保存在沉积物中。这种形态持续了几千年, 直到人类开始进行垦荒、放牧等农业生产活动。

在人类活动的影响下, 大量氮、磷等营养盐进入缓流水体, 在短时间内就可以导致富营养化。人类活动所产生的大量含氮、磷和无机盐类的污水进入水体, 使水体中营养盐增多, 促使自养型生物旺盛生长。随着富营养化的发展, 藻类个体数量迅速增加, 而种类却渐渐减少。藻类生长周期短, 繁殖速度很快, 而且死亡的水生生物在微生物的作用下分解, 不断消耗氧, 或者在厌氧条件下产生硫化氢, 使水质不断恶化。由于水中的营养素被水生生物吸收后成为其机体的一部分, 水生生物死亡后营养素又重新回到水体中再次被利用, 从而形成

营养盐的循环。水体富营养化的过程如图 1.1。

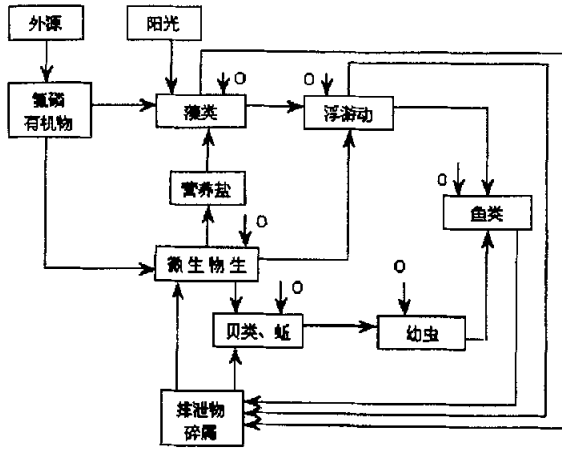
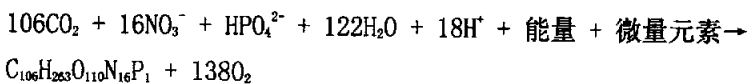


图 1. 水体富营养化过程简图

关于富营养化的成因，生命周期理论是近年来普遍为人们所接受的一种理论。它认为，含磷和氮的化合物过多排入水体，破坏了原有的生态平衡，引起藻类大量繁殖，过多地消耗了水中的氧，使鱼类、浮游生物缺氧死亡，它们的尸体腐烂又造成水质污染。根据这一理论，氮、磷的过量排放是造成富营养化的根本原因，藻类是富营养化的主体，它的生长速度直接影响水质的状态。

在合适的光照、温度、pH 值和充分具备营养盐的条件下，藻类光合作用的总反应式为^[3]：



根据 Leibig 最小定理，藻类的生长取决于外界供给它们的养分中最少的一种。在藻类生长的三类营养元素 (C, N, P) 中，CO₂ 可以来自水生生物的呼吸和大气，取之不尽；根据氮循环原理，当水中缺氮时，可以在固氮微生物的作用下，将大气中的 N₂ 转化为 NH₄⁺ 等进入水体；只有磷必须通过外源性的输入而获得，因此磷成为藻类生长的最小限制因素。此外，水体中磷含量微小的变化都会对藻类的生长产生很大的影响，从藻类原生质结构式 C₁₀₆H₂₆₃O₁₁₀N₁₆P₁ 可以看出，磷元素增加 9g 就可以使藻类原生质增加 1 kg，而要达到同样的效果需要消耗碳 358g，氢 74g，氧 496g，氮 63g，磷 9g，因而磷往往是导致富营养化的决

定性因素。所以要想控制水体富营养化，必须禁、限磷，降低水中磷的负荷。据此，本论文选取磷为指标物质，对富营养化问题进行研究。

1.1.2 污染源分析

进入水体的氮、磷营养盐，来源是多方面的。据估计，全球河流溶解氮和磷年自然排放量（根据对未受污染河流的测量）分别为 1500 万吨和 1000 万吨，全球每年向河流的人为排放量估计为：溶解氮 700~3500 万吨，溶解磷 60~375 万吨。这些营养盐中仅有约 44 万吨的氮和 30 万吨的磷进入到深海的沉积物中。对污染源进行具体分析，可分为以下七类^[4]：

(1) 生活污水

生活污水中常含有一定数量的氮、磷等营养盐，大部分是来自人类的排泄物和洗涤剂。生活污水中的氮，主要来自人体食物中蛋白质代谢的废弃产物。新鲜生活污水中的有机氮约占 60%。氨态氮约占 40%，硝酸态氮仅微量，陈旧生活污水中有机氮转变成氨态氮而使氨态氮比例上升。人体代谢废物中还含有磷，特别是 50 年代以来含磷合成洗涤剂的大量使用，使生活污水中的磷含量急剧上升。

(2) 工业废水

工业废水也是水中氮、磷的重要来源，不少工厂在生产过程中会产生含氮、磷的废水。如焦化厂、化肥厂、石油化工厂、纺织印染厂、制药厂等废水中均含有大量氮，而食品加工、发酵、化肥、洗涤剂生产、金属抛光等工厂的废水中含有大量的磷。生活污水和工业废水经生化处理后，剩余的大部分氮、磷随出水排入河道，这是城市附近河道水体中氮、磷的主要来源。

(3) 农业排水

农田中施用的氮、磷肥料，除一部分真正被农作物吸收利用外，其余的被土壤吸附、残留和溶于水中，相当部分通过雨水冲淋入江河湖泊，据统计，在农田中施用的氮肥的 30%、磷肥的 5% 流失。近年来，化肥的大量使用，以及可耕地土壤质量的降低，导致肥料成分容易流失，氮和磷大量进入水体。

(4) 家畜家禽养殖废水

大量饲养家畜家禽，其废弃物和排泄物中含有大量氮、磷，如以单位个体计，牛排泄物的污染量约为人体排泄物污染量的4倍。大量养殖废水直接排入或随着雨水的冲刷，大量地进入水体，造成水体氮、磷污染。

(5) 水产养殖

水产养殖业的发展，由于残饵、悬浮物以及鱼类的排泄物、粪便的污染，引起了养殖场和其周围水域的水质、沉积物的环境恶化及水中氮、磷含量的增加。

(6) 大气

来自大气的氮和磷，与人类活动有着密切的关系，通过雨水而进入水体。大气中的氮，以硝酸盐态为主，其次为亚硝酸盐及氨态氮，磷酸盐也有一定的浓度。

(7) 沉积物

在沉积物表层或其上面的新生沉积物中所含的氮、磷，直接或通过沉积物粒子间的间隙水等，溶入水中，形成二次污染源。湖泊和海域沉积物中所含氮和磷的量，几乎没有什么差别，氮为1000—10000ppm，磷为数百至数千ppm。

从以上对污染源的分析我们可以看出，造成水体富营养化的污染源可分为外源和内源。随着环境管理的不断完善，湖泊的外源性污染物的输入得到了有效的控制。但是湖泊富营养化的问题并未解决，主要的原因就是在入湖营养盐负荷减少或完全截污后，沉积物中的营养盐会逐步释放出来，成为湖泊富营养化内源的主导因子。在这种情况下，磷在沉积物中的形态分析，以及沉积物中磷释放与固定的研究逐渐成为富营养化问题研究的重点^[5, 6]。

1.1.3 表层沉积物对磷的吸附与解吸

沉积物对水体磷酸盐的吸附，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。非石灰性沉积物对磷酸盐的吸附主要是由于其中的无定形及非结晶铁氧化矿物造成的，它可通过代换吸附和专性吸附而吸附磷。富含无定形铁及非结晶铁的沉积物在好氧条件下可吸附大量的磷，在厌氧状态下释放出来而在沉积物深层中埋藏，起到非常好的磷蓄积库作用^[7, 8]。Slomp对北海8个氧化态的沉积物进行吸附特性研究，发现不同类型沉积物间对磷酸盐吸附容量存在很大的差异

^[9]。就对沉积物中磷的迁移影响而言,沉积物化学和矿物学特性比水体pH 值作用要大^[10]。非石灰性湖泊沉积物铁、磷、有机碳含量高于石灰性湖泊沉积物,且前者对加入的无机磷表现出更高的吸附性能^[11],故非石灰性湖泊沉积物中磷的滞留能力大于石灰性沉积物。

从吸附行为上看,沉积物对磷的吸附包括两个阶段,即“快速过程”和“慢速过程”,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。沉积物对磷的吸附特性可用 Langmuir 或 Freundlich 方程很好的描述^[12, 13]。并且通过 Langmuir 方程我们可以计算出沉积物对磷的理论最大吸附容量。

沉积物中磷的解吸是一个复杂的过程,其与沉积物表层水体的性质、沉积物自身颗粒组成和化学组成特征密切相关。进入到沉积物中的磷可能以三种形式向水体释放,第一,通过风浪等水力作用引起表层沉积物的再悬浮,从而增加沉积物向水体释放磷的通量。Kristensen 等在1988年8月对丹麦一个浅水湖泊的观测发现,当风速由4m/s 增加到10m/s时,水中悬浮物(SS)浓度由50mg/L 增加到190 mg/L,总磷浓度由0.3mg/L增加到0.8mg/L^[14]。室内动力扰动的模拟实验也发现类似现象。然而沉积物磷的释放并不与水体扰动强度成正比^[15, 16]。例如王庭健模拟水动力对玄武湖沉积物磷释放的影响时发现,扰动可以增加上覆水磷浓度^[17],但扰动强度增加到一定程度时上覆水磷浓度反而下降。由文辉在研究华东师范大学的校河时也发现了类似的现象^[18]。第二,在微生物的作用下,有机质矿化分解,释放出溶解性的磷酸盐,其中一部分通过孔隙水向上扩散,另一部分被沉积物矿物颗粒吸附,被吸附的磷酸盐,在孔隙水中的磷释放以后,可能解吸补充到孔隙水中去。第三,铁氧化物解吸作用也是一个重要的释磷途径,在沉积物中,尤其是表层沉积物,绝大多数的磷酸盐可能是与非晶质或短序络合物呈共价键形式结合,这些络合物在成分上与水合铁氧化物有关^[19]。与铁氧化物结合的磷和有机磷一样,相对其他形式结合的磷较为不稳定,当环境氧化条件变化时,很容易释放出来。

1.1.4 界面磷吸附/解吸影响因子研究

环境因子对磷在沉积物上的吸附有很大的影响。其中水体 pH 作为吸附的重要影响因素已被广泛研究^[20, 21]。而从磷的形态来看,当湖水的 pH 值为 7 左右时,磷以 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 形态存在,最易被吸附^[22]。降低 pH,磷酸盐以溶解为主,铝磷最先释放。升高 pH,以离子交换为主,即 OH^- 与被束缚的磷酸盐阴离子产生竞争,所以 pH 值的过高或过低都使磷的释放增强。

温度的增加,可以减少沉积物中矿物对磷的吸附。在其他条件相同的情况下,沉积物对磷的释放随温度升高而增强。王庭健等对南京玄武湖沉积物磷释放的模拟实验表明,35℃比25℃时磷的释放提高了1倍^[23];Liikanen的实验也证明,无论好氧与厌氧,磷的释放都随温度升高而增长,温度升高1℃~3℃,将使沉积物中总磷(TP)的释放增加9%~57%^[24];Paula等的温室塘对照实验也表明,在北方的夏、秋季,温室塘(比对照塘高2℃~3℃)的磷释放分别占磷负荷的65%和72%,而对照塘分别占49%和32%^[25]。按照Holdren和Armstrong(1980)的解释,温度升高,微生物活力增强,有机物质分解加速,结果导致氧气的损耗和氧化还原电位的降低,使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,磷从正磷酸铁和氢氧化铁沉淀物中释放出来。

沉积物上覆水的氧化还原状态对磷的释放影响很大。一般认为在厌氧状态下,沉积物更易向水体释放磷^[26]。当水体中有足够溶解氧时,湖水—沉积物界面处于氧化状态, Fe^{3+} 与磷结合,以磷酸铁的形式沉积到沉积物中;当水体溶解氧下降,出现厌氧状态时,此时水—沉积物界面氧化还原电位较低, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ,胶体状的氢氧化铁变成可溶性的氢氧化亚铁,氢氧化铁的溶解导致磷的再度释放^[27]。

1.1.5 沉积物中磷形态分析

沉积物中不同形态磷的释放潜力差异很大,合理准确地对沉积物中磷的形态进行分类并准确测定对内陆磷负荷的评估大有裨益。1957年,Chang和Jackson^[28]首先将土壤磷分为不稳定性或弱结合态磷(labile or loosely-bound P),铝结合态磷(Al-P),铁结合态磷(Fe-P),钙结合态磷(Ca-P),可还原水溶态磷(RSP),蓄闭态磷(occluded P)及有机磷。在此基础上,各国学者根据各自研究的需要对磷的分类进行了不同的界定,在提取剂的使用上也有了很大的发展,如表1^[29]。

表 1. 沉积物磷分级提取的各种方法

方法	提取剂	拟提取部分	缺点
C.] 法(1957年)	a. NH_4Cl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	不溶性磷(Labile P)	NH_4P 提取的 Fe-P 被 CaF_2 重吸附 有磷酸盐的沉淀产生
	b. NH_4F $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 9.2	铝结合态磷(Al-P)	
	c. NaOH $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	铁结合态磷(Fe-P)	
	d. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	钙结合态磷(Ca-P)	
	e. CBD	可还原水溶性磷(RSP)	
	f. NaOH	惰性磷(Refractory P)	
W 法(1976年)	a. CBD $0.22/1.0/1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	非磷酸岩磷(NA-P)	碱度初期和碳酸盐对磷的重吸附, CBD 溶解部分钙磷及有机磷
	b. NaOH $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	c. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	磷灰岩磷(AP)	
H-J(1980年)	a. NH_4Cl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	不溶性磷(Labile P)	NH_4Cl 溶解少量 Fe, Al-P
	b. NaOH $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	铁铝结合态磷(Fe, Al-P)	
	c. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	钙结合态磷(Ca-P)	
P 法(1985年)	a. H_2O	水溶性磷($\text{H}_2\text{O-P}$)	碱度沉积物中碳酸盐 对磷的重吸附
	b. BD $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 40°C	可还原水溶性磷(RSP)	
	c. NaOH $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	铁铝结合态磷(Fe, Al-P)	
	d. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	钙结合态磷(Ca-P)	
	e. NaOH $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 85°C	惰性磷(Refractory P)	
G 法(1990年)	a. $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca-NTA/ $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Tris 缓冲液调 pH=8)	铁结合态磷(Fe-P)	碱度沉积物中碳酸盐 对磷的重吸附
	b. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ /pH 8	钙结合态磷(Ca-P)	
R 法(1992年)	a. $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 /pH 8	可交换性磷(exchangeable P)	提取效率不太好
	b. CBD $0.3/1.0/0.144 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	碳酸盐磷灰岩磷(CFAP)	
	c. $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc / NaHCO_3 /pH 4	氟磷灰岩磷, 钙磷 (FAP, Ca-P)	
	d. HCl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	磷酸盐磷(SAP)	
	e. 550°C 灰化, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	有机磷(org-P)	
G 法(1996年)	a. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca-EDTA + 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Tris 调 pH=7-8)	铁结合态磷(Fe-P)	
	b. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, pH=4.5	钙结合态磷(Ca-P)	
	c. $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4	酸可溶性有机磷(ASMP)	
	d. $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH , 90°C	残余有机磷(RCP)	

虽然以上的每种分析方法都有其独到之处, 但是显然对于同一形态的磷使用

不同提取剂得到结果必然存在差异。为了方便研究成果的比较,建立一种磷形态分析标准方法便显得尤为重要。基于此种理念,Ruban^[30, 31]等在欧洲标准测试委员会框架下发展出 SMT (Standard Measurement and Test) 分离方法。该方法以 1.0M 的 HCl 和 1.0M 的 NaOH 对沉积物中的磷进行分级提取,将其分为有机磷(OP)和无机磷(IP),无机磷又分为钙磷(AP)和铁铝磷(NAIP)。此方法在作为欧洲标准测试委员会认可的方法已被广泛应用。本论文也将采用此方法对泰达河道沉积物中磷的形态进行分析。

1.1.6 沉积物中磷的释放控制

沉积物中磷的释放是湖泊水体中磷的重要来源之一,对水体的营养水平有着不可忽视的影响^[32]。当入湖营养盐减少或完全截污后,沉积物营养盐的释放作用仍会使水体处于富营养化状态。因此,要改善水体的水质,必须对沉积物的污染释放进行有效的控制。常采用的方法有以下三种:

(1) 原位固定技术。原位覆盖是将一层清洁物质覆盖到污染的沉积物表面,从而有效地限制其对上覆水体的影响。覆盖材料可以是清洁沉积物、沙、砾石、薄膜,中间还可以混有单层或多种土工材料。原位覆盖可以将污染沉积物与底栖生物物理性地分开,防止沉积物迁移或再悬浮;同时降低污染物向水中的扩散通量^[33, 34]。目前覆盖法已经在河道、近海、河口等地有成功使用,如日本Kihama湖、美国Eagle港、挪威Eitrheim湾等,国内尚未见应用报道。其不足是降低了水深,对底栖生态系统具有破坏性,在浮泥较多的水域不太适用。

(2) 营养盐的钝化技术。铝盐或铁盐可以与无机和颗粒磷产生沉淀,减少水体中磷的含量。同时在沉积物表面形成一层新的活性层,并可以与沉积物中释放出来的磷形成共沉淀,阻止了磷向水体中的扩散^[35]。相关研究表明,一次释放能够保持1年的效用^[36]。一些模拟实验和应用也证实了此法的有效性^[37]。这种方法的最大缺陷是对水生生态系统存在潜在的威胁。石灰可以增大水中氨的毒性,而铁和铝盐则可以破坏鱼鳃的正常功能。

(3) 沉积物疏浚。从理论上讲,清除沉积物是最彻底的去内源营养盐的方法,通过疏浚可以永久消除沉积物对水质的影响,短期水质改善效果明显,国内外应用较多。同时疏浚也是最危险的方法,疏浚残留下的沉积物残体很容易发生

扩散，再次污染表层沉积物。另外疏浚所清出沉积物的安置也是需要谨慎对待的，沉积物中所含的重金属、农药等危险物质可能会由于安置不当而造成二次污染。濮培民等对国内外一些环境疏浚工程效果的分析也证实了这一点^[38]。所以要加强环保疏浚技术研究，对疏浚的效益和必要性还需要充分研究论证。

第二节 本论文的研究内容及构成

本论文的依托项目—天津经济技术开发区水环境质量改善与水体修复项目是国家 863 计划重大专项“城市水环境质量改善技术与综合示范项目”的一部分。

本论文结合项目的需要，针对再生水应用于景观用水时可能产生的水体富营养化问题进行了深入的研究。研究内容包括：

- (1) 在泰达开发区人工景观河道投入使用伊始，即对河道水质和沉积物的多项物理、化学性质进行了长期的监测。了解水体水质变化趋势，为室内实验提供数据支持。
- (2) 选取磷为指标物质，着重研究泰达河道沉积物的磷吸附/解吸特性。
- (3) 使用 SMT 法对沉积物中磷的形态进行分析，并考察沉积物中各形态磷含量随季节的变化。
- (4) 对比现有国内外最常使用的磷钝化剂的效果，并在此基础上结合泰达地区固体废弃物尝试研制新型磷钝化剂，为可能出现的富营养化问题提供一种合理的治理手段。

第二章 研究区域概况与河道水质参数时空分布特征

第一节 研究区域概况

2.1.1 天津水资源概况

天津位于中国华北平原海河流域的下游，北依燕山，东临渤海，是海河流域五大支流的汇合处及出海口，史称“九河下梢”、“河海之要冲”。天津陆地总面积一万余平方公里，西北高，东南低，平原占全市陆地面积的 94%，山区最高海拔 1052 米，冲积平原海拔 10 米以下，海积平原海拔多在 3 米左右。

按全国水资源评价结果：天津平水年本地降雨产水量 8.7 亿立方米，上游过境洪涝水 14.6 亿立方米；枯水年本地产水 5.5 亿立方米，过境水 7.3 亿立方米；特枯水年本地产水 2.5 亿立方米，过境水 2.45 亿立方米，地表径流的 70-80% 集中在 7-9 月份。天津市的地下水赋存条件受地貌和水文地质条件限制，仅山区和冲积平原区是全淡水区，而占土地面积 80% 的平原地区均为有咸水区。在厚达 60-220 米的咸水层下，贮藏着几乎不可再生的深层地下水，全市地下淡水年可开采量为 7 亿立方米。

本区域水源的严重不足导致了近三十年来，天津一直依靠从境外调水解决城市用水。1972 年 11 月 11 日，为了解决天津市的水源危机，国务院首次决定从河南省人民胜利渠引黄河水接济天津，在此后的 10 年间，又 5 次应急调水，引黄济津，累计收水 23.393 亿立方米。直至 1983 年引滦入津工程通水后，才使天津有了一个比较可靠的水源。按国务院规定在枯水年，滦河水分给天津 10 亿立方米；在特枯水年，分给天津 6.6 亿立方米水。在一段时期，缓解了城市用水压力。而随着城市的发展，市区用水量急速上升，2000 年，天津市用水再次告急，为缓解天津城市供水危机，国务院决定实施第 6 次引黄济津应急调水，到 2004 年 10 月，总计 10 次引黄济津应急调水。长时间频繁的境外调水显示出天津水资源的严重不足，也预示着天津从境外调水的能力已经达到极限，境外调水并不能从根本上解决天津的用水问题。

2.1.2 天津用水情况分析

据统计 2002 年天津市城市生活和工业用水主要由引滦水源和引黄水源供给。天津市总供水量 19.96 亿 m^3 ，其中：蓄水工程 2.54 亿 m^3 ，引水工程 8.37 亿 m^3 （引滦水 5.16 亿 m^3 ，引黄水 0.49 亿 m^3 ）提水 0.84 亿 m^3 ，浅层地下水 2.19 亿 m^3 ，深层地下水 6.03 亿 m^3 。而 2002 年，天津市总用水量 19.96 亿 m^3 ，在现状供水条件下，如满足天津是居民生活及工农业生产的要求，天津市水资源仍有 10 亿 m^3 淡水资源的缺口。

在用水方面，2002 年，天津市总用水量 19.96 亿 m^3 ，其中，生活用水 4.75 亿 m^3 ，工业用水 4.50 亿 m^3 ，农业用水 10.71 亿 m^3 。人均（按户籍人口统计）综合用水量 217 m^3 ，万元国内生产总值（当年价）用水量为 99 m^3 。城镇人均生活用水量为每日 175 升，农村人均生活用水量为每日 94 升，万元工业增加值（当年价）用水量为 40.78 m^3 ，农田灌溉亩均用水量为 246.6 m^3 。

从用水情况来看，居民生活用水仅占总用水量的 23.8%，而占总用水量 53.66% 的农业用水在很大的程度上都可以用再生水代替。市区内共有景观河道 8 条，总长 148500 米，水面面积 579.2 公顷。如果可以使用再生水为其水源，将可节约大量的优质水源。由此可见，天津水资源回用的潜力很大，积极发展再生水回用技术，可以在很大程度上填补天津淡水资源上的缺口。

2.1.3 天津经济技术开发区区域特征

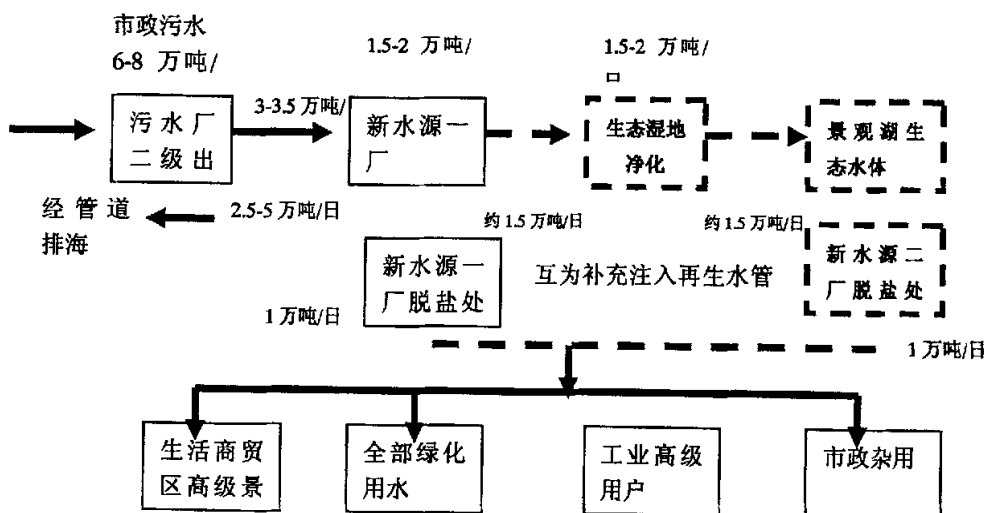
天津经济技术开发区的地理环境非常特殊，它位于天津市东部，滨临渤海，是在塘沽盐场的大面积盐池基础上填垫起来的。根据史料长芦盐场分布图（见于《长芦盐法志》），长芦盐场分布渤海西岸，原设 20 场，清雍正年间合并为 10 场，天津境内有丰财场（今塘沽盐场）和富国场（三岔河口一带），大面积预沉池、浓缩池和输送渠道形成波光粼粼绵延百里独特的水体环境和景观风格。经过近 200 年的原盐生产，本地区的水体、土壤以及地下水形成了高盐度的现状。

随着天津经济技术开发区的建设，大规模的土方填垫，原本连通的水体网渠系统被人为阻断，剩余的水体无法循环更新，加之水体、土壤以及地下水高盐度的本底，结果是雨季时沟渠、河道和较大水面积存雨水。雨季过后，小的沟渠逐渐干涸，河道和较大水面的积水也是逐渐蒸发，来年靠雨水补充。逐渐地天津开发区内的坑塘、水面和河道内积存的水发生了腐臭现象，颜色成灰黑

色，蚊蝇成群，与现代工业密集区的形象很不协调。在这种情况下，对原有的河道进行改造，重新构建开发区景观水体是非常必要的。

2.1.4 天津经济技术开发区水环境质量改善与水体修复项目简介

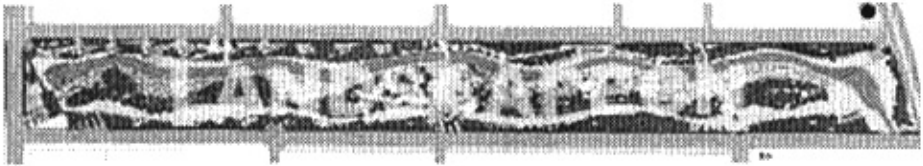
本课题是将开发区内留存的较成规模原塘沽盐场的输送渠道和大量面积预沉池、浓缩池，改造成生态湿地系统约 23 公顷、景观湖生态水体约 18 公顷，在这一生态水体中将再生污水作为其唯一补充水源。从而进一步完善以自来水生态净化调节（池）系统、森林公园、生态湿地、景观湖生态水体、泰丰公园为骨架开发区 33km² 范围的生态水系。形成人、水、环境相和谐的生态城市区域：



第二节 河道水质参数时空分布特征

2.2.1 河道概况

河道工程始于泰达开发区南海路与第十二大街交口处（污水处理厂北侧），自西向止于东海路与第十二大街交口处，总长 2275 米。河道宽 110 米（实际水面宽度约 50—100 米，平均宽度约 80 米），总占地约 22 公顷。河道平均水深 1.3 米，蓄水容量约 22.5 万米³。为了增加河道内水体的流程，保证河水在流动过程中有较好的流态，河道内设有大小不等、高程不等的中心岛 23 个。



生态修复中试工程在 4#岛至 11#岛之间长约 850m 的河段当中进行，修复区域主要包括中心岛以及河道水域部分，中心岛主要种植盐生植物，使其形成具有景观效果的盐生植物岛，河道水域部分采用水面流湿地生态修复工程，种植区域主要包括河道岸边及中心岛周围浅水区。

2.2.2 环境样品的采集

本论文的样品采集工作起始于 2004 年 6 月，结束于 2005 年 4 月。对河道中 4 个取样点的水质和沉积物进行采集、分析。采样点分布见图 2.1。

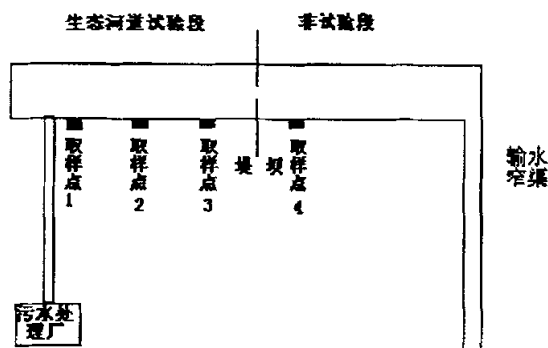


图 2.1 采样点示意图

对于河道水质的监测,在 2004.6~2004.9 夏季富营养化高发时段,保持每周一次的取样频率。2004.9~2004.11 底取样频率调整为两周一次。2004.12~2005.3 月河道冰封,暂停采样。2005.4 月恢复两周一次的采样工作。

对于河道沉积物分别于 2004.7.10 (河道通水初期),2004.10.30 (秋末)和 2005.3.10 (河道冰封解除)进行采样。于每个取样点采取 3 个平行样,混合均匀。样品采集后,一部在室温下阴干,研磨过 20 目筛,用于沉积物机械组成、pH 等性质的测定。其余部分,置于冰箱中冷藏保存。

2.2.3 实验分析方法

河道水样采集后,现场测定水质的盐度、水温、溶解氧等参数。水样取回后,立即对其总磷、溶解态活性磷、总有机碳、叶绿素、总悬浮物、生物耗氧量等进行分析测试,实验方法及采用的仪器,见表 2。

表 2. 水质参数分析及所用仪器

测定项目	所用方法及仪器
盐度	WYY-II 型盐度剂 (成都光学仪器厂)
溶解氧	JPBJ-608 型溶解氧测定仪 (上海精密仪器厂)
pH	Orion868 型 pH/ISE 测试仪
溶解态活性磷 (TDP)	GB 11893-89 钼酸铵分光光度法
总磷 (TP)	过硫酸钾消解法
总有机碳 (TOC)	岛津 (SHIMADU) TOC-V _{CH} 总有机碳分析仪
叶绿素 (chl-a)	叶绿素 a 分光光度法 (《环境监测技术规范》)
总悬浮物 (TSS)	称重法

2.2.4 水体物理化学参数时空变化

河道所使用的水源为泰达污水处理厂新水源一厂的“二级出水+CMF产水+CMF反洗水+RO浓水”之混合水，因此该源水具有其独特的特点：

总磷平均值为 2.68mg/L，浓度范围 1.94—3.97mg/l 之间，以磷酸盐为主，约占总磷量的 67%；

含盐量较高，盐度平均值为：8.87‰，浓度在 4‰~11‰之间波动，波动幅度较大，主要受 RO 浓水间歇排放影响；

这样的源水直接进入景观河道，不但水体易发生富营养化，而且一般的水生植物的生长会受到盐的胁迫。具体水质参数时空变化如下。

2.2.4.1 河道水体水温时空变化

河道水体的水温变化列于图2.2中。由图2.2可以看出河道水温在6~9月变化不大，稳定在26.5℃~29.0℃之间，且各取样点之间差异很小。进入10月河道水温急剧下降，最低达到12.0℃，各取样点水温表现出明显差异。由于一号点位于河道进水口，水温较高，随着河道的延伸，2、3、4号取样点的水温依次下降。进入12月，河道水体由4号点开始结冰并向一号点延伸。1月份，除1号点（进水口）外，河道整体冰封。此时，河道各点的水温差异更加明显：1号点位于河道进水口，进水来源于污水处理厂的二级出水，水温保持在5~10℃之间，冬季不结冰。2号点紧接进水口，受进水水温的影响水面未完全冰冻，而3号点和4号点距进水口远，河道表面冰封。各取样点在冬季表现出来的巨大差异对沉积物中磷的迁移和转化产生了很大的影响，这一点将在磷形态分析实验部分中进行具体分析。

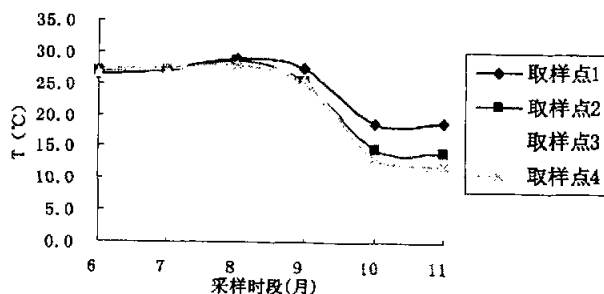


图2.2 6~11月河道水体水温变化图

2.2.4.2 河道水体pH时空变化

河道水体的 pH 变化列于图 2.3 中, 如图 2.3, 河道水体的 pH 值的变化表现出两个特点:

(1) 河道进水 pH 非常稳定, 一直保持在 7.65~7.81 之间。

(2) 随着河道的延伸, 水体 pH 逐渐上升, pH 总平均值由 1 号点的 7.67 上升到了 4 号点的 8.64。pH 的上升主要是由沉积物中碱份的溶出和水体中藻类的生长两方面原因造成的。泰达河道沉积物属于滨海高盐碱土, 本身富含碱份物质, 碱份在河水的冲刷下不断溶出, 导致水体 pH 升高, 这一点在室内实验中得到证明。另一方面, 藻类的生长对水体 pH 值的影响也很大, 藻类在进行光合作用时会大量消耗水体中的 CO_2 和 HCO_3^- , 致使水体 pH 值升高, 这一点可以通过下面对河道水体叶绿素 a (chl-a) 含量时空变化的分析中得到印证。

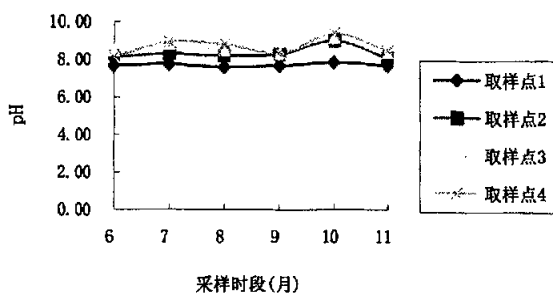


图2.3 6~11月河道水体pH变化图

2.2.4.3 河道水体盐度时空变化

由于泰达地区土壤、水质的高盐特性, 水体中的盐度变化是我们监测的重要指标。河道水体盐度时空变化如图2.4, 河道进水的盐度大幅下降, 到了10、11月, 水体的盐度已经稳定在4‰附近。从取样点之间的差异来看, 水体的盐度是随着河道的延伸上升的, 说明河道底质中的盐份在不断的溶出。随着时间的推移, 2号点的盐度已经和1号点相同, 表明1号点到2号点之间的底质中易释放的盐份已经被冲刷出来, 已经不会对水体的盐度产生影响。而3号点、4号点及其之后的河道底质仍具有很强的盐份释放潜力, 河道洗盐工作仍需继续。

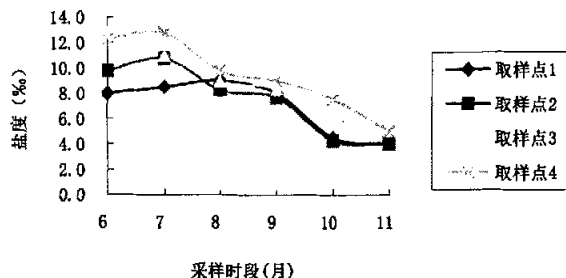


图 2.4 6~11月河道水体盐度变化图

2.2.4.4 河道水体电导率时空变化

河道水体的电导率变化如图 2.5, 可以看出水体的电导率的变化规律与盐度十分类似, 这说明水体的盐度是决定水体电导率的主要因素。河道各点间电导率的变化趋势与盐度的变化规律相符。

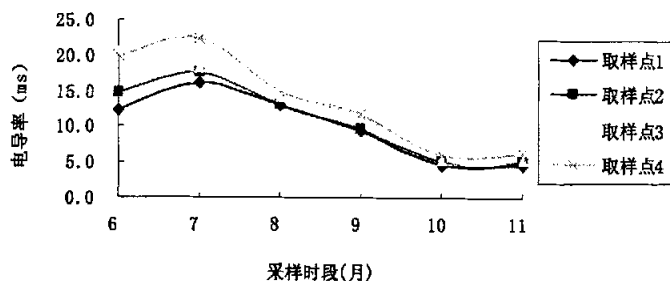


图 2.5 6~11月河道水体电导率变化图

2.2.4.5 河道水体叶绿素 a (chl-a) 含量时空变化

藻类和浮游植物依靠光合作用生长, 而 chl-a 是所有藻类的主要光合色素, 因此海水中 chl-a 含量可作为其光合作用潜力和藻类生物量的指标^[39]。在富营养化评价体系中, chl-a 是重要的基础评价因子, 可以直接反映水体富营养化的程度。

河道水体的 chl-a 含量变化如图 2.6 所示, 水体中的 chl-a 含量随着进入夏季而逐渐升高, 在 9 月达到最高值。而后, 天气转冷, 藻类的生长受到抑制, chl-a 含量随之下降。从各取样点之间的差异来看, chl-a 含量明显随着河道的延伸而增高。通过对现场情况的调查, 分析其原因主要有两点:

(1) 水流的影响。一号点由于靠近进水口, 水流速高, 在水流的作用下

藻类很难聚集，而且随着水流向下漂流。此外，进水口水温也相对稳定，致使 chl-a 含量随季节变化不大。

- (2) 沉水植物的影响。根据实际观测，从河道进水口到 2, 3 号点之间生长着大量的沉水植物—川蔓藻，其生长密度由 1 号点至 3 号点逐渐降低。根据王海真等的研究，水生高等植物与藻类同处于初级生产者的地位，与藻类竞争营养、光照和生长空间等生态资源，所以水生植被可以对藻类的生产产生抑制作用。

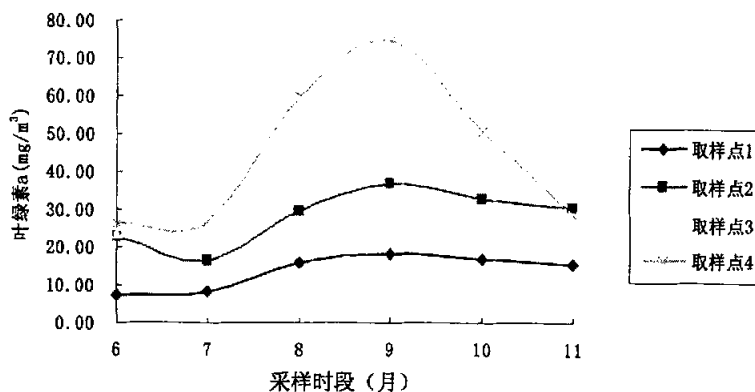


图 2.6 6~11 月河道水体叶绿素 a 含量变化图

2.2.4.6 河道水体溶解氧 (DO) 时空变化

溶解氧含量是衡量初级生产力高低的一个重要标志，同时溶解氧的含量也决定着湖泊水体的氧化还原电位的高低，从而影响沉积物—水界面上营养盐的交换。当氧化还原电位较高时，水体中多数金属和营养盐呈高氧化态，处于稳定状态，铁是三价铁，可以在沉积物表面形成稳定的氢氧化铁层抑制营养盐的释放^[40]。若氧化还原电位很低，三价铁就会还原成二价铁，氢氧化铁层溶解，其所固定的营养盐也因此释放出来。

河道水体中的溶解氧含量在 6 月最低，此后不断攀升，在 9 月达到最高，而后略有下降。水体中的溶氧一直保持在过饱和状态。对比图 2.7 与图 2.6，可以看出，溶解氧的变化趋势与叶绿素 a 相似，体现出二者之间很高的相关性。说明溶解氧的含量主要受控于浮游植物的光合作用。此外，沉水植物川蔓藻也可以通过光合作用产生大量的氧气，是水体中溶解氧的重要来源。在 6 月至 11

月，川蔓藻主要分布在河道 1 号点到 2 号点之间，由图中可以看到，这一区域也是溶解氧增幅最大的区域，由此可以体现出川蔓藻对溶氧的重要贡献。

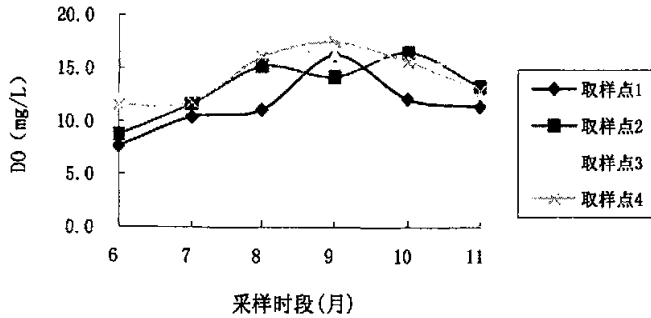


图 2.7 6~11 月河道水体溶解氧变化图

2.2.4.7 河道水体总磷（TP）时空变化

磷是水体藻类和浮游生物生长、繁殖所必需的营养元素，也是本论文的主要研究对象。由于泰达景观河道所使用的水源为泰达污水处理厂新水源一厂的“CMF 产水+CMF 反洗水+RO 浓水”之混合水，源水中各污染物浓度均超出回用于景观水体的中水水质标准，其中总磷平均值为 2.68 mg/L，浓度范围在 1.47—3.97 mg/l 之间。在这种情况下，对磷在河道水体中的迁移与转化进行研究是十分重要的。

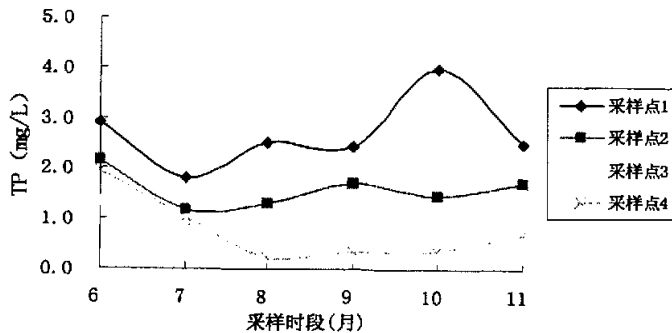


图 2.8 6~11 月河道水体总磷变化图

河道水体的 TP 含量变化如图 2.8 所示，随着河道的延伸，TP 含量急剧下降，各点总磷含量均值由一号点的 2.68 mg/L 下降到 4 号点的 0.76 mg/L。对比以上

河道中叶绿素含量变化图，可以发现随着水体中藻类数量的增加，TP 的去除率也逐渐升高。说明藻类对磷的吸收是磷去除的一个主要原因。此外，沉积物磷形态分析实验发现磷在沉积物大量富集，沉积物也成为水体中磷重要的汇，相关内容将在下文中详细讨论。

2.2.4.7 河道水体溶解态活性磷（TDP）时空变化

水体中的 TDP 是生物生长可以直接利用的磷的形态，其含量水平可以直接反映水体营养状况。河道源水中 TDP 的平均值为 1.45 mg/L，浓度范围在 0.95—2.46 mg/l 之间，约占总磷浓度的 70%。

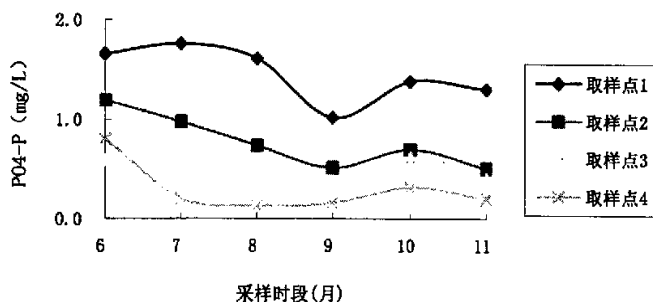


图 2.9 6~11 月河道水体溶解态活性磷变化图

河道水体的 TDP 含量变化如图 2.9 所示，TDP 的变化趋势与总磷相同，由于藻类只能利用水体中的 TDP，所以水体中的 TDP 被大量消耗。最终水体中的溶解态活性磷稳定在 0.30 mg/L，所占总磷浓度的比例也由 70% 下降到 46%。

2.2.5 小结

河道的进水具有高营养盐含量，高盐度的特点。源水总磷平均值为 2.68mg/L，浓度范围 1.94—3.97mg/L 之间，以磷酸盐为主，约占总磷量的 67%；河道水生生态系统对磷的去除作用明显，TP 含量随着河道的延伸急剧下降，各点总磷含量均值由一号点的 2.68 mg/L 下降到 4 号点的 0.76 mg/L。其中 TDP 含量均值由一号点的 1.45mg/L 下降到 4 号点的 0.30 mg/L。

在水体富含营养盐的情况下，藻类与沉水植物生长茂盛，水体中的 chl-a 含量随着进入夏季而逐渐升高，在 9 月达到最高值。而后，天气转冷，藻类的生长受到抑制，chl-a 含量随之下降。从各取样点之间的差异来看，chl-a 含量明显随着河道的延伸而增高。藻类与沉水植物的生长也消耗了大量的营养盐，起到了净化水质的作用。

水体中大量生长的浮游植物和沉水植物川蔓藻通过光合作用产生了大量的氧气，成为水体中溶解氧的重要来源。河道水体中的溶解氧含量在 6 月最低，此后不断攀升，在 9 月达到最高，而后略有下降。水体中的溶氧一直保持在过饱和状态。

水体的盐度随着河道的延伸上升，说明河道底质中的盐份在不断的溶出。随着时间的推移，1 号点到 2 号点之间的底质中易释放的盐份已经基本被冲刷出来，不会对水体的盐度产生影响。而 3 号点、4 号点及其之后的河道底质仍具有很强的盐份释放潜力，河道洗盐工作仍需继续。水体的电导率的变化规律与盐度十分类似，这说明水体的盐度是决定水体电导率的主要因素。

第三章 磷在河道表层沉积物中富集行为研究

在一般的静水水体中，沉积物接纳了大量的污染物，大大缓解了富营养化进程，如果没有沉积物对磷的缓冲，藻华的发生将更为频繁，所以，在一定程度上说，沉积物是污染的汇，而不是污染的源^[41]。水体中的磷，一方面可以被水体中的悬浮颗粒物所吸附，而后慢慢地沉积到水底，成为沉积物的一部分；另一方面，水生动植物死亡后，其残骸也沉积到水底，将生物体内的磷带入沉积物中。如果水体中的磷含量长时间的保持在高浓度水平，磷将在沉积物中不断地富集，最终会到达沉积物磷内负荷的极限，此时，沉积物将不再是磷的汇而转变为污染源。因此，对沉积物磷吸附特性的研究及其最大吸附容量的确定对还存在磷外源性输入的湖泊、河流是极其重要的，也是其他研究工作的基础。

越来越多的研究表明，沉积物的总磷含量并不能准确的反映磷内负荷的大小。在沉积物中有一部分惰性磷长期埋葬在沉积物深层，很难迁移、释放到上覆水体，这部分磷对磷释放的贡献很小^[42]。而可还原态和金属氧化物结合态磷则很容易受环境因子的影响而释放，其在沉积物中的溶解、迁移是沉积物释磷的重要机制。这种由磷的赋存形态的不同带来的磷释放能力的差异逐渐成为研究的热点。

基于以上的考虑，本部分实验主要研究了泰达河道沉积物对磷酸盐的吸附特性及其影响因素，进而通过Langmuir 方程计算出沉积物的磷最大吸附容量。同时，本实验自2004年6月至2005年3月，分别于2004.6.10河道通水初期，2004.10.30（秋末）和2005.3.10 河道冰封解除，三次采取沉积物样品，对其总磷含量的变化和磷的形态进行了分析，并将实际监测结果与实验室分析结果进行了比较，细致的描述了磷在沉积物中富集的过程。这种对沉积物由磷的“汇”向“源”转变过程的研究，目前在国内外还未有报道。

第一节 河道沉积物对磷酸盐的吸附特性

3.1.1 概述

在固体—气体或固体—液体组成的两相体系中，在相界面上出现的气相组

份或溶质组份浓度升高的现象称为吸附。吸附分为物理吸附和化学吸附。

物理吸附类似于气体的凝聚，本质在于固体表面不平衡力场的存在，靠的是范德华力；化学吸附类似于化学反应，本质在于化学键力。物理吸附一般无选择性，可以是单分子层，也可以是多分子层。吸附和解吸速率都很快，且一般不受温度的影响。

化学吸附则具有选择性，吸附剂与吸附质之间生成化学键，总是单分子层吸附且不易解吸。吸附热的数值很大（40~800 kJ·mol⁻¹），与化学反应差不多是同一个数量级。吸附和解吸速率都很小，而且温度升高，吸附和解吸速率增加，也就是说除极少数外，化学吸附需要活化能。

在吸附过程中，动力学研究的出发点，是确定在吸附相（二维相）中反应物的浓度随着环绕吸附剂的流体相中气体或液体的压力（或浓度）的变化关系。通过这种关系式可以把多相催化的速率方程式表达为实验可测的反应物和产物浓度的函数。人们把这种关系称为支配着吸附相中浓度的吸附作用定律，具体表现为吸附等温方程。水体中常见的吸附等温线有三类：Henry 型、Langmuir 型和 Freundlich 型。

（1） Henry 型吸附等温线

Henry 型吸附等温线为直线型，其等温式为：

$$q = K \cdot C$$

式中： q — 平衡吸附量（g/kg）

C — 平衡时水相中的浓度（mg/L）

K — 分配系数

该等温式表明溶质在吸附剂与溶液之间按照固定比值分配。以 q 对 C 作图，得到一直线。

（2） Langmuir 型吸附等温线

Langmuir 吸附等温式是一个理想的吸附公式，它代表了在均匀表面上，吸附分子间彼此没有作用，而且吸附是单分子层情况下吸附达平衡时的规律性；它体现了吸附平衡是吸附和解吸达到的一种动态平衡的思想。既适用于物理吸附，也适用于化学吸附。

$$\frac{q}{Q} = \frac{bC}{1+bC}$$

式中： q — 平衡吸附量 (g/kg)
 Q — 最大吸附容量 (g/kg)
 C — 平衡时水相中污染物的浓度 (mg/L)
 b — 束缚常数

将上式进行变化，

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{Q} + \frac{1}{bQ}$$

以 C/q 对 C 作图，得到一直线。由此可以求出吸附剂的最大吸附容量 (Q) 和束缚常数 (b)

(3) Freundlich 型吸附等温线

Freundlich 型吸附等温式起初是经验的，以后得到了严格的证明，在推导过程中，它假定吸附热随表面覆盖度增加呈指数函数形式下降。它所适用的范围，一般来说比 Langmuir 等温式要大一些。与 Langmuir 公式一样，既适用于物理吸附又适用于化学吸附。

$$q = k_f C^n$$

式中： q — 平衡吸附量 (g/kg)
 C — 平衡时废水中污染物浓度 (mg/L)
 K_f — 吸附常数
 n — 吸附过程经验常数 ($n > 1$)

q 与 C 的对数形式：

$$\lg q = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C \quad \lg q = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C$$

$\lg q$ 对 $\lg C$ 作图得吸附等温线，斜率 = $1/n$ ，截距 = $\lg K_f$ 。

本章吸附实验部分的重点就是对影响磷在沉积物上吸附的环境因子进行分析，并应用 Langmuir 方程计算磷在沉积物上的理论最大吸附容量。

3.1.2 实验部分

3.1.2.1 仪器与试剂

(1) 仪器

SP-2000UV 紫外可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司

TDL-5 型低速台式大容量离心机 上海安亭科学仪器厂

THZ-C 型恒温振荡器 江苏太仓市实验设备厂

(2) 实验材料和药品

本实验所用材料为 2004 年 6 月 10 日取自泰达明渠表层新鲜沉积物 (0~10cm)。将沉积物置于背光、通风处阴干, 并研磨过 100 目筛备用。沉积物的主要理化性质见表 3。本文所用化学药品均为分析纯, 直接用蒸馏水配制所需浓度的溶液。

表 3. 沉积物的物理化学性质

分析项目	测定结果
盐度 (g/kg)	23.13
pH	8.54
TP (mg/g)	0.661
有机质含量 (%)	2.81
Ca (g/kg)	27.5
Fe (g/kg)	60.22

3.1.2.2 实验方法

(1) 吸附动力学实验方法

用蒸馏水配制 1L 浓度为 2.0mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 加入 20g 研磨后的沉积物, 置于恒温磁力搅拌器上, 每隔一定时间间隔取样 20ml。所得溶液在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。取抽滤液 10ml 用钼兰比色法测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(2) 吸附等温线实验方法

在 250ml 的锥形瓶中加入 2g 的研磨后的沉积物, 再加入 100ml 不同浓度的 KH_2PO_4 溶液, 在恒温摇床上, 振动 6 小时, 振动结束后取样 20ml。所得溶液在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。取抽滤液 10ml 用钼兰比色法测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(3) 影响因素实验

在 100ml 浓度为 2.0mg/L 的 KH_2PO_4 溶液中加入 2g 研磨后的沉积物, 在恒温

摇床上, 振动 6 小时, 保持混合均匀, 振动结束后取样 20ml。所得溶液在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜抽滤。取抽滤液 10ml 用钼兰比色法测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。分别改变初始溶液的 pH, 盐度和钙离子的浓度, 研究以上影响因子对磷吸附的影响。

(4) 水体和沉积物中磷的测定方法

水体中总磷的测定方法采用钼酸铵分光光度法(G B 11893-89)。

沉积物中总磷(TP)的测定采用硫酸钾消化法。在沉积物消化罐中加入 0.25g 沉积物, 3g 硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 10ml 浓硫酸 (6mol/L) 在 $125\pm 5^\circ\text{C}$ 下消化 2 个小时后用钼酸铵分光光度法测定。

3.1.3 实验结果与讨论

3.1.3.1 沉积物对磷酸盐的吸附动力学曲线

图 3.1 反映了悬浮颗粒物 (SPM) 对磷酸盐的吸附动力学过程, 在 0~4 小时内沉积物对溶解态活性磷 (SRP) 的吸附快速的进行, 4 小时之后吸附量基本稳定, 吸附量保持在 0.422mg/g 左右, 一直到 24 小时吸附量变化不大。

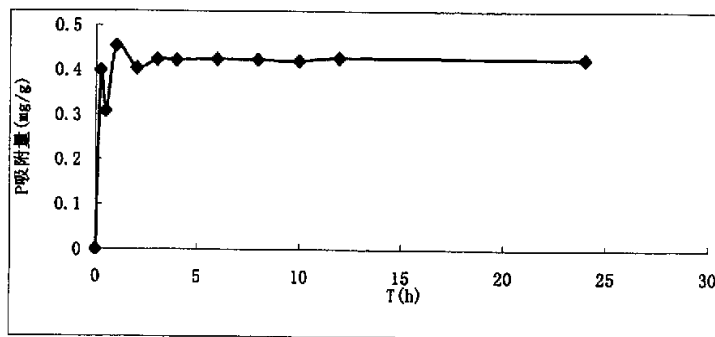


图 3.1 沉积物对磷酸盐的吸附动力学曲线

可以看出沉积物对 SRP 的吸附是一个复合动力学过程, 包括快吸附和慢吸附两个阶段^[42, 43]。在快吸附阶段中, 我们可以看到曲线波动较大, 这是由于受到水体搅动、pH 等其他因素影响使其处于一个快速交换的过程中, 从曲线的前 5

个点可以看出, 吸附与解吸过程同时发生并在 4 小时达到平衡。在慢反应阶段中, 磷酸盐的吸附量一直在 0.422mg/g 上下轻微波动, 吸附量保持稳定。目前相关研究认为, 慢反应主要发生在配位体交换由单齿络合物 (M-O-PO₃H) 转变为双齿络合物 (M-O-PO₂-O-M) 的过程, 也有人认为是从土壤胶体表面进入土壤颗粒内部的过程^[44]。这一过程时间相当长, 可达数百天, 实际中达到这一平衡没有多大意义, 因此人们大多采用快吸附阶段结束的时间为基本达到平衡的时间。本实验根据这一实验结果, 在后续的影响因素实验中, 本实验将吸附平衡时间定为 4 小时。

3.1.3.2 沉积物的磷酸盐吸附等温曲线和最大理论吸附量

实验结果显示, 在较宽的初始磷浓度范围内 (2~50 mg · L⁻¹), 吸附结果更符合 Freundlich 方程 R²=0.967, 如图 3.2。而在较窄的浓度范围内 (2~30 mg · L⁻¹) 吸附结果则更符合 Langmuir 方程 R²=0.968, 如图 3.3。

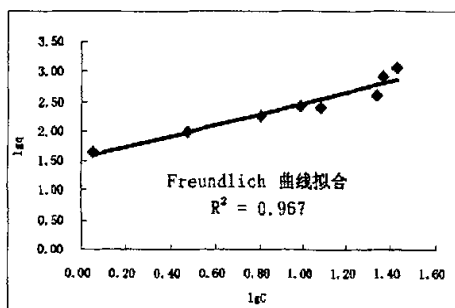


图 3.2 沉积物的 Freundlich 吸附等温曲线

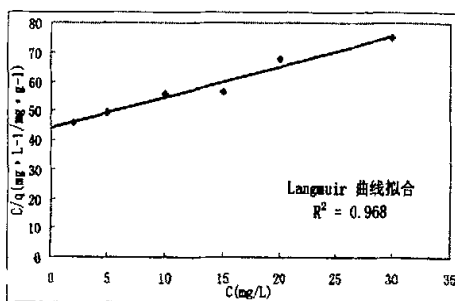


图 3.3 沉积物的 Langmuir 吸附等温曲线

相比较而言, Freundlich 方程能够更好的描述沉积物对磷酸盐的去除关

系，而其不足之处是不能通过它准确计算沉积物对磷酸盐的最大吸附容量。因为沉积物对磷酸盐的去除往往包括两个方面，即沉积物表面对磷酸盐的吸附和因沉积物中钙、铝等金属离子与磷酸根形成不溶磷酸盐沉淀而造成的去除^[45,46]。Langmuir 方程则被认为能够很好的描述吸附过程^[47]。

本实验所得到的 Langmuir 方程为：

$$C/q = 1.053C + 44.039$$

计算得最大理论吸附量 $Q=0.954 \text{ mg/g}$ ，经验常数 $b=0.024 \text{ (L/mg)}$ 。

3.1.3.3 不同 pH 值环境对沉积物磷吸附的影响

泰达地区的土壤盐碱含量高，因此首先考察了吸附体系对 pH 值的缓冲能力，如图 3.4。分别调节溶液初始 pH 值为 3, 4, 6, 8, 10, 11，当吸附达到平衡时，溶液平衡 pH 稳定在 7.3~8.0。说明泰达沉积物具有较强的 pH 缓冲能力，并使溶液略偏碱性。

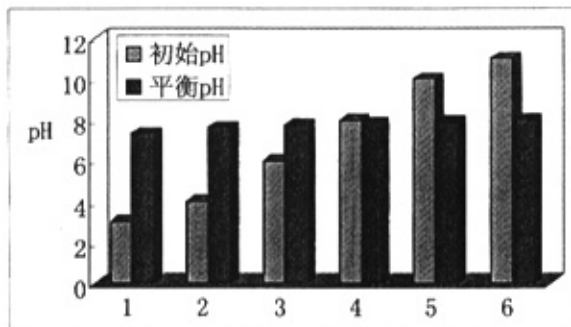


图 3.4 不同初始 pH 值溶液吸附平衡后溶液 pH 值变化

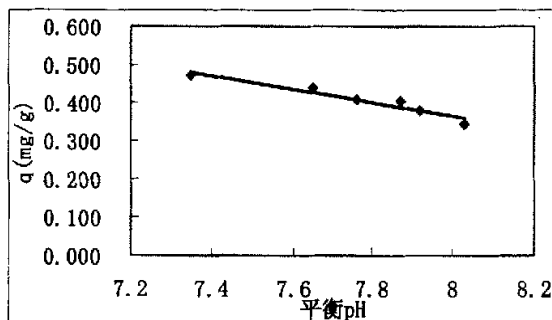


图 3.5 平衡 pH 值对磷酸盐吸附量的影响

图 3.5 反映了不同平衡 pH 下, 沉积物上磷吸附量的变化趋势。尽管溶液平衡 pH 差异不大, 稳定在 7.35~8.03 的狭小范围内, 溶解态活性磷(SRP)的吸附量仍然随着平衡 pH 值的上升而急剧下降, 由最初的 0.472 下降到 0.344。可见 pH 值是影响 SRP 吸附的非常重要的环境因素。溶液平衡 pH 值在 7.35~8.03 之间, 在此范围内, 溶液的 pH 值越低, 也就是越趋于中性, 越有利于沉积物对磷的吸附。

3.1.3.4 不同溶液盐度对沉积物磷吸附的影响

不同盐度对磷酸盐吸附量的影响如图 3.6, 溶液盐度在 0~10‰之间时, 磷吸附量随盐度的升高迅速下降, 而后, 随着盐度继续升高(10‰~20‰), 磷吸附量变化不大, 而且略有升高。总的来说, 在高盐度溶液中不利于磷的吸附。这是由于当盐度逐渐增加时, 溶液中离子强度增大, 增强了溶液与悬浮颗粒物表面间的离子交换作用, 使得磷酸盐不容易吸附。同时, 溶液中的 Cl^- 可与 PO_4^{3-} 竞争沉积物表面的交换“活性点位”, 从而降低了沉积物对 SRP 的吸附能力, 使 SRP 吸附量随溶液盐度的升高而减少。

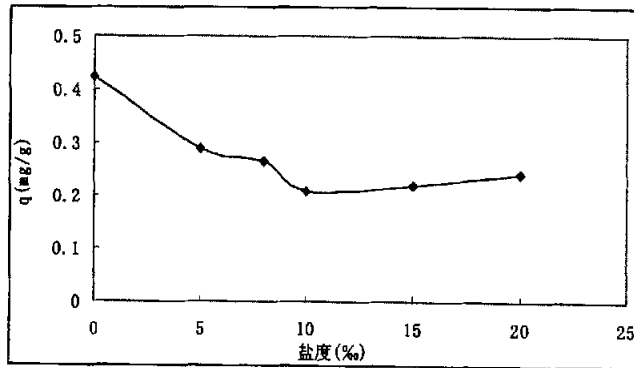


图 3.6 不同盐度对磷酸盐吸附量的影响

3.1.3.5 不同硫酸根离子浓度对沉积物磷吸附的影响

根据离子色谱实验分析结果, 沉积物中吸附了大量的 SO_4^{2-} , 并且在溶液中与 PO_4^{3-} 竞争沉积物上吸附活性点位。因此, 在本实验特意考察不同硫酸根离子浓度对沉积物磷吸附的影响。

图 3.7 反映了不同 SO_4^{2-} 浓度对磷酸盐吸附量的影响，随着 SO_4^{2-} 浓度的上升，磷吸附量明显下降，且二者之间表现出较好的线性关系 $R^2=0.95$ 。 SO_4^{2-} 对磷酸盐吸附的影响主要表现在对沉积物表面活性点位的竞争上， SO_4^{2-} 浓度越高就更容易占据更多的点位，相应磷的吸附量就会下降。

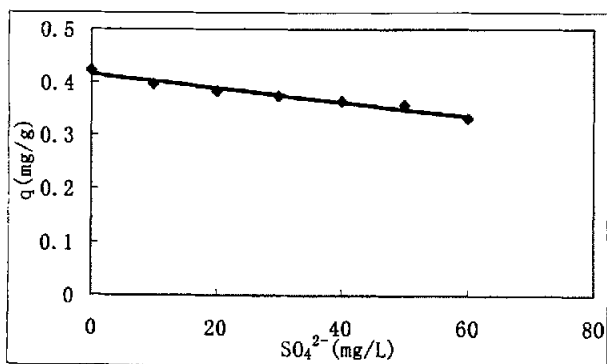


图 3.7 不同 SO_4^{2-} 浓度对磷酸盐吸附量的影响

3.1.4 小结

(1) 沉积物对磷的吸附包括“快吸附”和“慢吸附”两个阶段，其中快吸附过程在 0~4 小时内完成，这一阶段的吸附主要是沉积物表面对磷酸根产生的静电吸附和来自铁铝氧化物的专属性吸附。在慢反应阶段中磷的吸附量变化不大，吸附主要发生在配位体交换由单齿络合物 ($\text{M-O-PO}_3\text{H}$) 转变为双齿络合物 ($\text{M-O-PO}_2\text{-O-M}$) 的过程或是磷从土壤胶体表面进入土壤颗粒内部的过程。

(2) 吸附等温线研究显示，在高浓度下 Freundlich 方程能够更好的描述沉积物对磷酸盐的去除关系，但其描述的是沉积物对磷酸盐的去除能力，包括表面吸附和金属磷酸盐沉淀去除两部分。在低浓度下 Langmuir 方程则被认为能够很好的描述吸附过程，并通过 Langmuir 方程计算出泰达河道沉积物的理论吸附最大容量为 0.95mg/g。

(3) 泰达河道沉积物由于其高盐碱性，对溶液的 pH 值具有较强的缓冲能力，使溶液 pH 值稳定在 8.0 左右，溶液略偏碱性。在 pH 值的变化范围在 7.35~8.03

之间时, 沉积物对磷的吸附量随着 pH 值的升高而下降, 吸附量由最初的 0.472 下降到 0.344。盐度对磷的吸附也具有抑制作用, 在盐度为 10% 时, 最不利于磷的吸附。 SO_4^{2-} 浓度对磷酸盐吸附有抑制作用, 随着 SO_4^{2-} 浓度的上升, 磷吸附量明显下降, 且二者之间表现出较好的线性关系。

第二节 河道沉积物中磷含量变化与磷形态分析

3.2.1 概述

沉积物中不同形态磷的释放潜力差异很大,合理准确的对沉积物中磷的形态进行分类并准确测定对内源磷负荷的评估大有裨益。对于沉积物中磷的形态,不同的研究者往往采用不同的分级方法^[49, 50]。许多学者把沉积物中的磷分为无机态和有机态,无机态又分为钙磷(Ca-P)、铝磷(Al-P)、铁磷(Fe-P)、闭蓄态磷、可还原态磷(res-P)、残渣态磷(残-P)。也有一些研究者(如 Herman 等)把沉积物中的磷简单的区分为:不稳定态磷(如可交换的包括可吸附的、易水解的或易溶的,易被微生物利用的)、难溶态磷(指在几十至几百年的短期不会被岩化)^[51]。

虽然以上的每种分析方法都有其独到之处,但是显然对于同一形态的磷使用不同提取剂得到结果必然存在差异。为了方便研究成果的比较,建立一种磷形态分析标准方法便显得尤为重要。基于此种理念,Ruban^[30, 31]等在欧洲标准测试委员会框架下发展出 SMT 分离方法。该方法以 1.0M 的 HCl 和 1.0M 的 NaOH 对沉积物中的磷进行分级提取,将其分为有机磷(OP)、无机磷(IP)、钙磷(AP)和铁铝磷(NAIP)。此方法在作为欧洲标准测试委员会认可的方法已被广泛应用。本论文也将采用此方法对泰达河道沉积物中磷的形态进行分析。

3.2.2 实验部分

3.2.2.1 仪器与试剂

(1) 仪器

WX-3000 plus 型 微波快速消解系统 (上海屹尧)

其他仪器同第一节。

(2) 实验材料和药品

对于河道沉积物分别于 2004.6.10 河道通水初期,2004.10.30 (秋末)和 2005.3.10 河道冰封解除。于每个取样点采取 3 个平行样,混合均匀。样品采集后,一部分在室温下阴干,研磨过 20 目筛,用于测定。其余部分,置于冰箱中冷藏保存。

3.2.2.2 实验方法

(1) 磷形态分析方法

沉积物中磷形态分析采用 Ruban 等在欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT 分离方法。

主要步骤为：

A：称取 200mg 沉积物样品，加入 1mol/L 的 NaOH 20mL，振荡 16h 后离心；取 10mL 上清液加入 3.5mol/L 的 HCl 4mL，静置 16h 后离心，钼锑抗比色法测定上清液中的溶解态活性磷 (SRP)，得到铁/铝结合态磷 (NAIP)

B：提取后的残渣用 12mL NaCl 洗涤 2 次后，加入 1mol/L 的 HCl 20mL，振荡 16h 后离心分离，测定上清液中的 SRP，得到钙结合态磷 (AP)；

C：称取 200mg 沉积物样品，加入 1mol/L 的 HCl 20mL，振荡 16h 后离心，测定上清液 SRP，得无机磷 (IP)；

D：残渣用 12mL 去离子水洗涤 2 次，冷冻干燥，接着超声浴 30s，在 450℃ 下灰化 3h，加入 1mol/L 的 HCl 20mL，振荡 16h 后离心，测定上清液 SRP 得到有机磷 (OP)；

E：称取 200mg 沉积物样品，在 450℃ 的条件下灰化 3h，冷却后加入 3.5mol/L HCl 20mL，振荡 16h 后离心，测定上清液 SRP，得到总磷 (TP)；

通过实验发现，以 SMT 分离方法测得的 TP 较其他方法所得值明显偏低，因此，以微波消解的方法^[52, 53]取代 SMT 法中的 TP 测定方法。具体测定步骤如下：

称取 0.2500g 沉积物样品于消解罐中，加数滴水使样品湿润，加浓硫酸 4ml、高氯酸 0.5ml，摇匀。拧紧罐盖，置于微波消解仪中。设定微波程序升温最大功率为 1000W、升温总时间 30min、最高温度为 190℃，启动消解系统。消解后的样品经冷却，全部洗入 50ml 容量瓶中，用水稀释至标度，摇匀静置澄清。小心吸取上清液，用钼兰比色法测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(2) 沉积物 pH 值测定方法

沉积物 pH 值的测定采用国标方法：GB 7859—87 森林土壤 pH 值的测定。具体方法如下：

称取通过2mm筛孔的风干土样10g于50ml高型烧杯中,加入25ml 0.01mol/L氯化钙溶液(中性、石灰性或碱性土壤测定用)。用玻璃棒剧烈搅动1~2分钟,静置30分钟,封闭烧杯口以避免空气中氨或挥发性酸等的影响。测定溶液的pH值。

(3) 沉积物有机质含量的测定方法

沉积物pH值的测定采用国标方法:GB 7857-87 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算

具体方法如下:

把的风干沉积物研碎,使之全部通过60目(0.25mm)筛。准确称取过60目筛的沉积物样品0.5g(准确至0.0001g),放入15ml硬质试管中,用吸管加入0.8000N的 $K_2Cr_2O_7$ 的标准溶液5.00ml及5.00ml浓 H_2SO_4 ,小心摇匀。将试管放入温度为170℃的石蜡浴(需调温电炉,温度计测量温度(250℃))中,使溶液保持沸腾5min。加热完毕后(如煮沸后的溶液呈绿色,表示重铬酸钾用量不足,需称取较少的土样重做),冷却,用去离子水将样品转移至250ml锥形瓶中,使瓶内溶液总体积为50ml左右。加入3-5滴邻菲罗啉指示剂,用0.2N $FeSO_4$ 标准溶液滴定剩余的 $K_2Cr_2O_7$ 。当溶液颜色由橙黄色经过蓝绿色变到棕红色即达滴定终点。以石英砂为空白,平行测定两次,取平均值。计算公式为:

$$\text{有机质}\% = \frac{\frac{0.8000 \times 5}{V_0} (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.724 \times 1.1}{W} \times 100$$

式中: V_0 ——5ml 0.8000N 标准重铬酸钾空白滴定所用硫酸亚铁标准溶液体积, ml;

V ——滴定待测液中过剩的 0.8000N 标准重铬酸钾所用硫酸亚铁标准溶液体积, ml;

0.003——1 毫克当量碳的克数;

1.724——由有机碳换算成为有机碳的经验常数;

1.1——校正系数。

(4) 沉积物含盐量的测定方法

沉积物含盐量的测定采用国标方法:GB 7871-87 森林土壤水溶性盐分分析。具体方法如下:

取风干后的沉积物研磨通过1 mm 筛, 称取30 g 土样, 在25℃下, 用常规方法以水土比5:1进行浸提, 浸出液用电导仪测定电导率。所得结果可以直

接用以表示土壤的盐渍程度，但习惯上常用土壤含盐量的质量分数表示盐渍度，二者之间的关系可用以下方程表示：

$$Y = 2.968X - 0.326$$

$$Y = 1.989X + 2.088 \quad (\text{在土壤含盐量较大时})$$

3.2.3 实验结果与讨论

3.2.3.1 沉积物pH值、含盐量和有机质含量的变化

经过9个月的正式运行，泰达河道表层沉积物的性质发生了很大的变化，如图3.8~3.10。

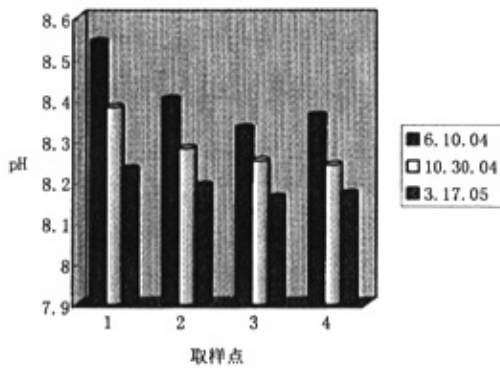


图 3.8 沉积物 pH 值变化

从沉积物的 pH 值来看，河道各点都有所下降。到 2005 年 3 月，河道各点 pH 值表现出趋同性，pH 值稳定在 8.17 左右。沉积物 pH 的下降说明沉积物中的盐碱成分在不断的溶出，而河道进水 pH 非常稳定，一直保持在 7.65~7.81 之间，水—沉积物界面 pH 值差逐渐减小，沉积物的 pH 趋于稳定，各点间 pH 值的差异也逐渐缩小。由上文（3.1.3.3 不同 pH 值环境对沉积物磷吸附的影响）可知沉积物 pH 的下降将有利于磷的吸附。而沉积物的碱性状态也有利于钙磷的保持。

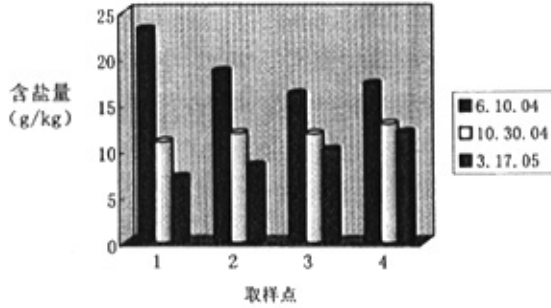


图 3.9 沉积物含盐量变化

沉积物的含盐量变化与沉积物 pH 值变化情况相似，如图 3.9。在河道通水初期沉积物盐分溶出速度很快，表现出明显的洗盐效果。随着河道沉积物洗盐的进行，沿着水流方向水—沉积物界面盐分浓度差逐渐减小，盐分的溶出随水流方向也逐渐减少，洗盐效率降低。

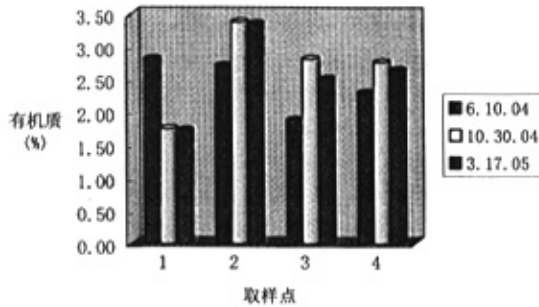


图 3.10 沉积物有机质变化

2、3 和 4 号点沉积物中的有机质含量都有所增加(如图 3.10)，其中 2 号点沉积物有机质的增加集中在 6 月至 11 月这一时间段中，而在 12 月至转年 3 月河道冰封期间有机质含量几乎没有变化。3 号点和 4 号点情况相似，沉积物有机质含量在 11 月以前快速增长，而在冰封期间有所下降。1 号点的情况较为特殊，沉积物有机质含量在 6 月至 11 月期间迅速下降，而后在 12 月至 3 月几乎没有变化

(1号点未冰封)。

沉积物中的有机质主要有两个来源：1. 水体中有机质通过被颗粒物吸附或共沉淀作用向水底的沉积；2. 动植物的残骸和碎屑。从1号点的情况来看，其位于进水口，水流速快，不利于有机质和动植物残体的沉积，且由于该点水体中营养盐含量高，沉水植物生长旺盛，消耗了大量的有机质，致使1号点沉积物在6月至11月期间迅速下降，而在12月至转年3月虽然入水口并未冰封，但恶劣的自然条件使得沉水植物生长停滞，此时沉积物有机质含量几乎没有变化。2, 3, 4号点在6月至11月期间都通过水体中有机质的沉降和藻类残骸的沉积积累了大量的有机质。不同的是在12月至转年3月，2号点处于半冰封状态，情况于1号点类似，有机质变化不大。而在3号到4号点之间的区域，在冰封的情况下，水底川蔓藻反常的大量生长（促使川蔓藻反常生长的原因还有待研究），导致了其有机质含量的下降。

沉积物中有机质含量的变化反映了沉积物中有机磷含量的变化，这一点在下面的实验分析中可以得到印证。

3.2.3.2 沉积物中 TP 含量变化

自2004.6.10河道通水初期至2005.3.10河道冰封解除，沉积物中TP的含量升高很快，表现出明显的富集。但是河道各点TP含量的变化趋势存在明显的差异，沉积物中TP的变化如图3.11。

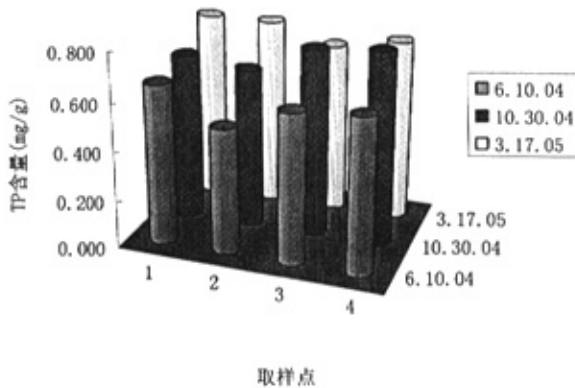


图 3.11 沉积物中 TP 变化

1号点与2号点沉积物中TP的变化趋势相同,自2004年6月至2005年3月TP含量稳步上升。其中1号点沉积物TP含量由0.661mg/g上升到0.783mg/g。2号点TP含量也由0.520mg/g上升到0.782mg/g。而3号点则与4号点变化趋势相同,在2004年6月至2004年10月TP含量急剧上升,而后在2004年12月至2005年3月河道冰封期间,TP含量略有下降。产生这种差异的原因将通过下面磷形态分析实验的结果来进行具体分析。

3.2.3.3 沉积物中磷的形态分析

使用SMT法对沉积物中磷的形态进行分析,可以得到四种形态的磷:IP(无机磷),OP(有机磷),AP(钙结合态磷)和NAIP(非钙结合态磷或铁铝结合态磷)。其中AP和NAIP都属于IP。以2005年3月17日一号点沉积物样品分析为例,如图3.12。沉积物中OP含量较少,仅占TP含量的16%。IP为沉积物中磷的主要形态,占TP含量的82%。IP中又以AP为主,占TP的66%,还有少量的NAIP占TP的16%。图中 $RP=TP-OP-IP$ 为沉积物中难提取的残留态磷,占TP的2%。

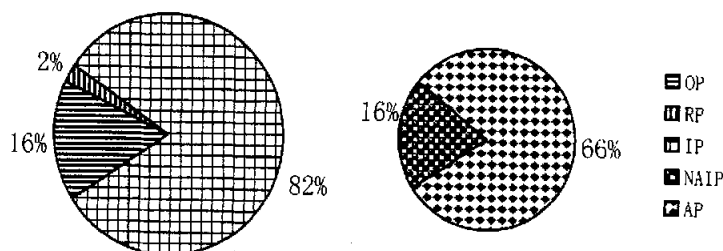


图 3.12 2005 年 3 月 17 日一号点沉积物形态分析

以此方法对所有沉积物样品进行分析,可以得到不同形态的磷含量变化规律。其他各点各形态的磷含量之间的比例关系。

3.2.3.4 沉积物中有机磷含量的变化

沉积物中有机磷含量的变化如图 3.13 所示, 1 号点 OP 含量变化很小, 2 号点 OP 含量在 6 月至 11 月间降低了 0.030mg/g, 在 11 月至转年 3 月间含量略有上升。3 号点和 4 号点沉积物中 OP 含量变化幅度较大。在 6 月至 11 月间 OP 含量迅速上升, 分别增长了 0.043 mg/g 和 0.053 mg/g, 而在 11 月至转年 3 月河道冰封期间, OP 含量又大幅下降, 分别降低了 0.050 mg/g 和 0.053 mg/g。

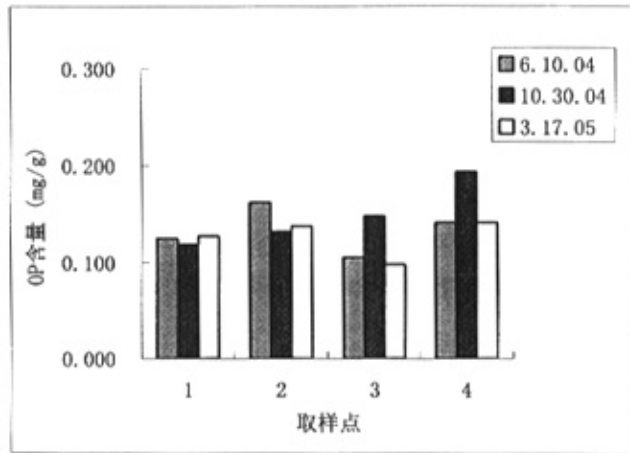


图 3.13 沉积物中 OP 含量变化

根据现场观察与分析, 河道沉积物 OP 含量的变化与沉积物有机质含量的变化密切相关。通过与图 3.10 的比较可以看出, OP 的变化趋势与有机质变化趋势基本相同。水体中有机质的沉降和藻类残骸的沉积导致了沉积物中 OP 含量的增加。而 OP 的下降则主要是由河道底部沉水植物川蔓藻的生长吸收而引起的。

川蔓藻 (*Ruppia rostellata*) 为咸水生沉水草本植物。川蔓藻群落主要分布在晒盐池及黄河入海口附近, 水的透明度较大, 含盐量高的环境里, 一般形成川蔓藻单种群落。泰达地区滨临渤海, 是在塘沽盐场的大面积盐池基础上填垫起来的土壤盐碱含量高, 泰达河道也具有同样的特点。这种环境非常适合川蔓藻的生长, 河道通水后, 川蔓藻自然生长繁殖, 并逐渐随水流方向向河道远端延伸。6 月至 9 月川蔓藻生长旺盛, 逐渐布满 1 号点到 2 号点间的河道。在 10 到 12 月期间, 随着气温的下降, 川蔓藻的长势受到抑制, 部分川蔓藻死亡。以上的观测结果与文献描述^[84, 85]相符。而在 12 到转年 3 月的河道冰封期间, 冰封

部分河道（2号点以后的河道部分）川蔓藻的生长又出现了一个高峰，川蔓藻群落延伸超过了河道的4号点，这一特异现象还有待进一步的实验来进行解释。

根据朱庆亮等的研究，川蔓藻在生长过程中可以吸收大量的N、P等营养盐，同时光合作用产生大量的氧气，使整个水体保持高溶氧状态。而在富氧水体中好氧细菌占优势，有机物在好氧细菌的作用下，以较快的速度进行氧化分解，其最终产物主要是 CO_2 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 等，又促进了水生植物的生长。通过这一发现，我们可以很好的解释沉积物中OP的降低情况，沉水植物川蔓藻对OP的吸收在磷的迁移转化中起着重要的作用。

3.2.3.5 沉积物中无机磷含量的变化

沉积物中无机磷含量的变化如图3.14所示，河道各点沉积物中IP含量都很大的提高。但是，不同形态的IP变化情况还是有很大差异的，这一点可以通过以下对各点沉积物中AP和NAIP含量的变化情况来解释。

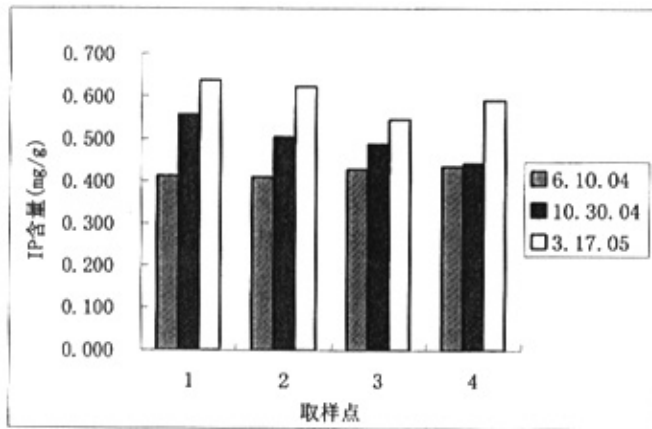


图 3.14 沉积物中 IP 含量变化

由图3.15可知，NAIP含量的变化在两个时间段里表现出明显的差异。在6月至11月间各点NAIP含量均迅速上升，而在11月至转年3月河道冰封期间，除1号点外，其他各点NAIP含量又有所下降。AP含量的变化比较简单，各点AP含量都随着时间的推移有不同幅度的上升，如图3.16。由此可见，在6月至11月，IP的增长是AP和NAIP共同增长的结果。而在冰封期2, 3, 4号点NAIP均

有下降，但 AP 含量持续上升，而且 AP 的增加量要大于 NAIP 的减少量，从整体上表现为 IP 的上升。

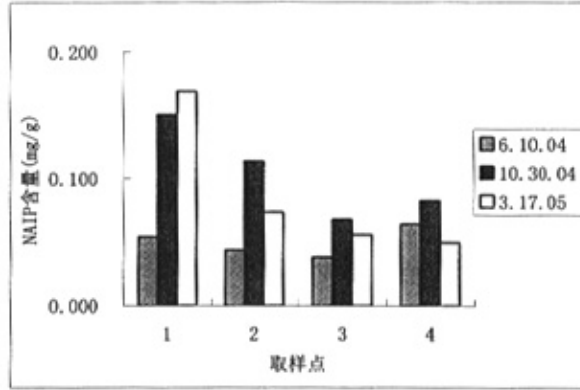


图 3.15 沉积物中 NAIP 含量变化

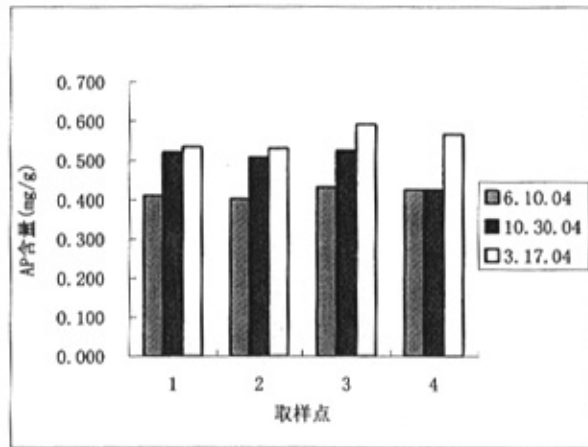


图 3.16 沉积物中 AP 含量变化

沉积物中的NAIP对表层沉积物的氧化还原电位 (Eh) 的变化非常敏感。当表层沉积物Eh 较高时 (>350mv)，Fe³⁺与磷酸盐结合成不溶的磷酸铁，可溶性磷 也被氢氧化铁吸附而逐渐沉降；而当Eh 较低时 (<200mv) 有助于Fe³⁺向Fe²⁺ 转化，磷酸铁溶解，同时被吸附的磷酸盐转变成溶解态而析出，沉积物表层的 氢氧化铁层溶解，沉积物磷释放量增加^[13]。底层水体中溶解氧含量 (DO) 对沉

沉积物磷的释放起着决定性的作用, 厌氧状态可大大促进磷在沉积物的迁移和释放, 而在好氧状态下释放速率远小于厌氧释放速率^[6]。这一点在后续的磷释放实验中也得到了证实。从实际监测结果来看, 2004年6月至11月间, 水体中的溶解氧一直处于过饱和状态, 有利于磷酸根与铁和铝结合, 河道各点沉积物中的NAIP含量因此都有上升。在2004年12至2005年3月间, 河道除入水口1号点外, 2, 3, 4号点河面都处于冰封状态, 水体中溶解氧降低, 沉积物表面处于厌氧状态, 部分NAIP随之溶解而释放, NAIP含量下降。而1号点由于未冰封, 且水流较快, 水体仍然保持正常的氧化还原状态, 因而NAIP含量仍有少量增加。

沉积物中的AP主要受孔隙水中的钙离子浓度和沉积物表面pH值的影响, 由以上对沉积物pH值变化的分析可知, 河道各点pH值稳定在8.17左右, 在此状态下AP可以稳定的存在, 因此河道各点AP含量一直保持上升的趋势。此外, 在厌氧释放过程中, 存在着有机磷向无机磷转化, Fe-P、Al-P 向Ca-P、O-P 转化的趋势^[9], 这也是在冰封期河道各点AP含量上升的原因之一。

3.2.4 小结

实验分析表明, 沉积物中的TP含量在监测的9个月中有了大幅上升, TP含量最高达到了0.783mg/g, 尚未达到通过Langmuir方程所计算出的最大理论吸附量 $Q=0.954\text{ mg/g}$ 。沉积物中TP含量仍有继续上升的趋势。

从磷的形态分析来看, 沉积物中OP含量较少, IP为沉积物中磷的主要形态, 占TP含量的80%左右。IP中又以AP为主, 还有少量的NAIP。OP的来源主要是水体中有机质的沉降和藻类残骸的沉积, 而OP的下降则主要是由河道底部沉水植物川蔓藻的生长吸收而引起的。在这两种作用的共同影响下, 河道各点OP含量变化不大。在6月至11月, IP的增长主要是AP与NAIP共同增长的结果。而在冰封期, 2, 3, 4号点NAIP均有下降, 但AP含量持续上升, 而且AP的增加量要大于NAIP的减少量, 从整体上表现为IP的上升, 此时IP的增长主要是AP的增长。

第四章 沉积物中磷的释放与控制

沉积物中磷的释放是湖泊水体中磷的重要来源之一，对水体的营养水平有着不可忽视的影响^[57, 58]。在一般的静水水体中，沉积物接纳了大量的营养盐，是水体中营养盐重要的汇，而当沉积物中营养盐的量超过其自身最大净化容量时，沉积物逐渐转变为营养盐的源，在湖泊入水营养盐减少或完全截污后，沉积物营养盐的释放作用仍会使水体处于富营养化状态。

沉积物中磷的释放是一个复杂的过程，其与沉积物表层水体的性质、沉积物自身颗粒组成和化学组成特征密切相关。进入到沉积物中的磷可能以三种形式向水体释放，第一，通过风浪等水力作用引起表层沉积物的再悬浮^[60]；第二，在微生物的作用下，有机质矿化分解，释放出溶解性的磷酸盐^[60]；第三，铁铝氧化物解吸作用也是一个重要的释磷途径，与铁氧化物结合的磷和有机磷一样，相对其他形式结合的磷较为不稳定，当环境氧化条件变化时，很容易释放出来。

在这种情况下，要改善水体的水质，必须对沉积物的污染释放进行有效的控制。常采用的方法有原位固定技术，营养盐的钝化技术与沉积物疏浚三种方法^[61]。比较三种方法，其中营养盐的钝化技术效果好、方法简单、成本较低。一次释放能够保持2~3年的效用^[62, 63]。

鉴于此，本部分实验将磷的释放分为颗粒物再悬浮静态释放实验与表层沉积物磷动态释放实验两部分来进行研究。分别考察不同环境因子对这两种过程中磷释放的影响，评估沉积物的磷释放能力，对实际河道中，沉积物的磷释放潜力做出预测。在此基础上，本实验进一步研究了营养盐的钝化技术，对比了现有国内外最常用的磷钝化剂的效果，在此基础上结合泰达地区固体废弃物尝试研制新型磷钝化剂，为可能出现的富营养化问题提供一种合理的治理手段。

第一节 河道沉积物再悬浮静态释放实验

4.1.1 概述

在湖泊或河流中，。Holdren等的研究表明，在动态条件下磷从沉积物的释放量远大于静态条件的释放量^[22、23]。表层沉积物在水力搅动的作用下，其中粒径较小的颗粒物会随之再悬浮，增加沉积物颗粒的反应界面并促进沉积物中磷的释放，这一效应直至磷的释放与吸附达到一种动态平衡。而泰达地区，地势平坦开阔，滨临渤海，常年多风，加之河水较浅，由沉积物的再悬浮而引起的磷的释放是不容忽视的。因此，本实验根据泰达河道的实际情况，着重考察了磷的释放与吸附的动态平衡过程，考察水力搅动情况，水体盐度和pH值对磷释放的影响。

4.1.2 实验部分

4.1.2.1 仪器与试剂

(1) 仪器

所用仪器同第三章。

(2) 实验材料和药品

本实验所用材料为 2005 年 3 月 10 日取自泰达明渠表层新鲜沉积物 (0~10cm)。将沉积物置于背光、通风处阴干，并研磨过 100 目筛备用。沉积物的主要理化性质见表 4。本文所用化学药品均为分析纯，直接用蒸馏水配制所需浓度的溶液，同时加入不同量的 NaCl 调节溶液盐度。

表 4. 沉积物的物理化学性质

分析项目	测定结果
盐度 (g/kg)	7.11
pH	8.23
TP (mg/g)	0.783
有机质含量 (%)	1.72
Ca (g/kg)	27.5
Fe (g/kg)	60.22

4.1.2.2 实验方法

(1) 解吸动力学实验方法

取 22 个 250ml 锥形瓶, 于每个锥形瓶中加入 100ml 蒸馏水, 调节其盐度为 5‰。再加入 2g 过 100 目筛的沉积物, 置于恒温摇床上, 每隔一定时间间隔取出两个锥形瓶, 将其中溶液转移到离心杯中在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。用钼兰比色法测定抽滤液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(2) 解吸影响因素实验方法

在 250ml 锥形瓶中加入 100ml 蒸馏水, 加入氯化钠调节其盐度为 5‰。再加入 2g 过 100 目筛的沉积物, 置于恒温摇床上, 解吸 12 小时, 而后取出, 将其中溶液转移到离心杯中, 测定水相在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。测定水相中 PO_4^{3-} 浓度。分别改变初始溶液的 pH, 盐度和水力扰动情况, 研究以上影响因子对磷解吸的影响。

(3) 磷连续解吸实验方法

在离心杯中加入 100ml 蒸馏水, 调节其盐度为 5‰。再加入 2g 过 100 目筛的沉积物, 置于恒温摇床上, 解吸 4 小时, 而后在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。测定水相中 PO_4^{3-} 浓度。重复上述过程, 直至溶液中检测不到磷为止。

4.1.3 实验结果与讨论

4.1.3.1 沉积物的磷解吸动力学曲线

根据对泰达河道水质的监测结果，河道源水盐度保持在4‰~8‰之间，因此在本系列实验中将溶液的初始盐度设为5‰，以更好的模拟现实水体中磷的解吸情况。

如图 4.1，0~4 小时是快速解吸阶段，沉积物上的磷迅速释放，磷解吸量达到 0.030 mg/g，4~24 小时是磷在沉积物上反复吸附/解吸并逐渐达到平衡的阶段。最终磷的解吸量稳定在 0.026 mg/g，此时，溶液的磷的浓度为 0.357 mg/L。在 24~48 小时，磷的释放量又有上升，这是因为为了防止溶液的蒸发，锥形瓶是盖塞震荡的，因此，随着震荡时间的增长，瓶内环境逐渐由好氧转变为厌氧。在厌氧状态下，沉积物上的 NAIP 更容易释放出来，导致了磷解吸量的二次增高。因此，在后续实验中，选取 12 小时为解吸平衡时间，在此时间点沉积物上磷的解吸达到平衡，而且溶液状态比较稳定，有利于提高实验的重现性，实验数据之间具有可比性。

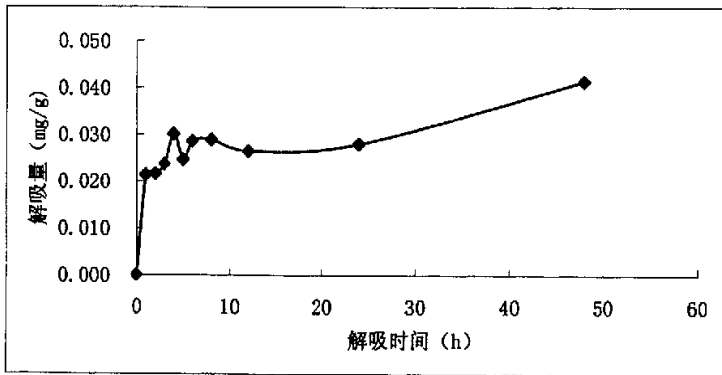


图 4.1 磷解吸动力学曲线

4.1.3.2 沉积物的磷连续解吸能力

如图4.2所示,实验发现,泰达河道沉积物所吸附的磷极易解吸,而且释放量大。经过12次连续解吸,沉积物中弱结合态的磷全部解吸下来,总解吸量累计达到0.054 mg/g。此实验表明,泰达河道沉积物保持磷的能力较弱,所吸附的磷很容易在再悬浮过程中释放出来,对水体的健康威胁很大。

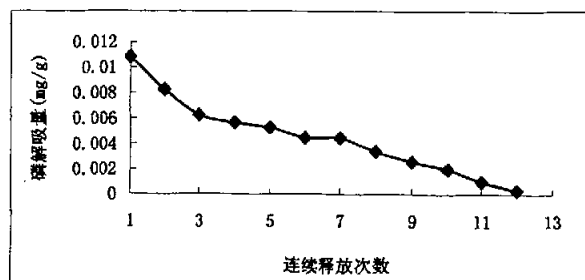


图 4.2 磷连续解吸情况

4.1.3.3 不同水力扰动条件对沉积物磷解吸的影响

水力扰动是引起沉积物再悬浮的主要原因,扰动的强度不同,再悬浮的沉积物的分散状态也不同,对磷的解吸会产生不同程度的影响。本实验通过调节恒温摇床的转速来考察不同搅动条件对沉积物磷解吸的影响。实验结果如下(图4.3)。摇床转速由90rpm提高到150rpm时,磷的解吸量由0.022mg/g升高到0.027mg/g。可见,对于泰达河道沉积物,水力扰动对磷的解吸影响不大,这可能是因为泰达沉积物对磷的束缚力很弱,在较小扰动的情况下就可以大量析出,在此情况下加大扰动力度也不会对磷的解吸产生太大影响。

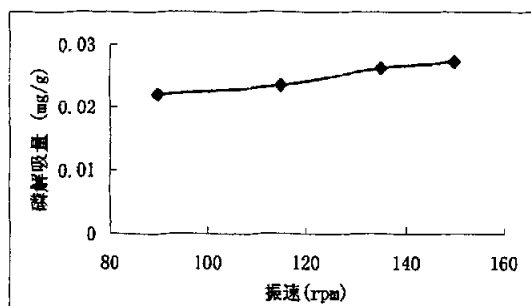


图 4.3 不同水力扰动情况对磷解吸的影响

4.1.3.4 不同 pH 值环境对沉积物磷解吸的影响

根据监测结果,河道水体 pH 值的变化范围是 7.30~9.76。据此,分布调节溶液的初始 pH 为 6、7、8、9、10,研究其释放规律,结果如图 4.4。在初始 pH 为 7 时,磷的解吸量最小,当 pH 大于 7 也就是溶液偏碱性时,磷的解吸量增大,但继续提高溶液的 pH 对磷的解吸影响不大。因为当 pH 值等于 7 时,磷酸盐以 HPO_4^{2-} 的形式存在,此时磷最容易被沉积物吸附,因而难以解吸下来。另一方面,河道沉积物本身盐碱含量很高,因此在碱性条件下,环境 pH 的改变对沉积物性质的影响不大。

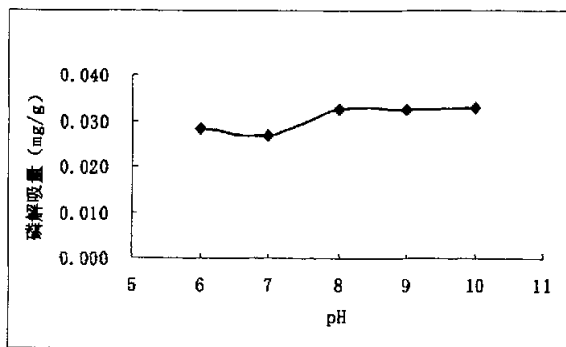


图 4.4 不同 pH 值环境对磷解吸的影响

4.1.3.5 不同溶液盐度对沉积物磷解吸的影响

如图 4.5,随着水体盐度的增加,磷的解吸量明显上升。这主要是因为水体盐度增加,水体中的离子强度也随之增大,使得沉积物表面的离子交换更加容易,因此沉积物中的磷也更容易解吸出来。

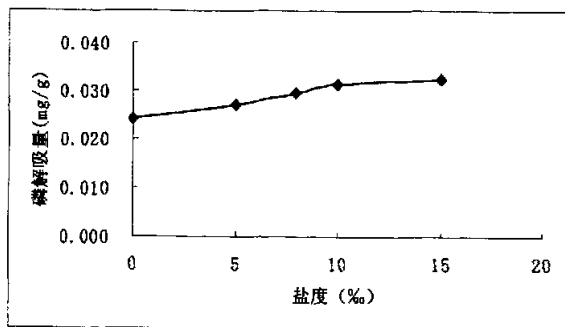


图 4.5 水体盐度对磷解吸的影响

4.1.4 小结

(1) 解吸动力学实验显示, 沉积物上的磷在 0~4 小时内快速解吸, 在 4~24 小时, 磷在沉积物上反复吸附/解吸并逐渐达到平衡的阶段。最终磷的解吸量稳定在 0.026 mg/g, 此时, 溶液中磷的浓度为 0.357 mg/L。

(2) 磷连续解吸实验显示, 泰达沉积物对磷的束缚力很弱, 磷极易解吸, 而且释放大。经过 12 次连续解吸, 总解吸量累计达到 0.054 mg/g。

(3) 增强水力扰动的强度会促进磷的解吸, 但影响不大。在初始 pH 为 7 时, 磷的解吸量最小, 当 pH 大于 7 也就是溶液偏碱性时, 磷的解吸量增大, 但继续提高溶液的 pH 对磷的解吸影响不大。此外, 水体盐度的增加, 也能促进磷的解吸。

第二节 河道沉积物动态释放实验

4.2.1 概述

沉积物上覆水的性质对磷的释放影响很大。通常情况下，沉积物和水相互交换磷酸盐，达到一个动力平衡，但随着沉积物与水相间的环境条件的改变，沉积物对磷的释放或吸收达到一个新的平衡。大量研究^[64, 66]表明，上覆水的温度、pH 值和氧化还原电位对磷的释放有重要的影响。

本部分实验，采用动态柱实验的方法来模拟在实际河道的水流状况，研究沉积物与水相间环境条件的改变对磷释放的影响。考虑到泰达地区土壤的高盐碱特性，本实验选取pH、氧化还原电位和盐度为影响因子，考察其对磷释放的影响。

4.2.2 实验部分

4.2.2.1 仪器与试剂

(1) 仪器

同第四章，第一节。

(2) 实验材料和药品

本实验所用材料为 2005 年 3 月 10 日取自泰达明渠表层新鲜沉积物 (0~10cm)。沉积物取回后立即用于磷释放实验，剩余部分置于冰箱中，于 4℃下冷藏备用。沉积物物理化学性质见表 4。实验使用自来水为实验用水。

4.2.2.2 实验方法

在实验中采用自制柱实验装置，装置简图如下：

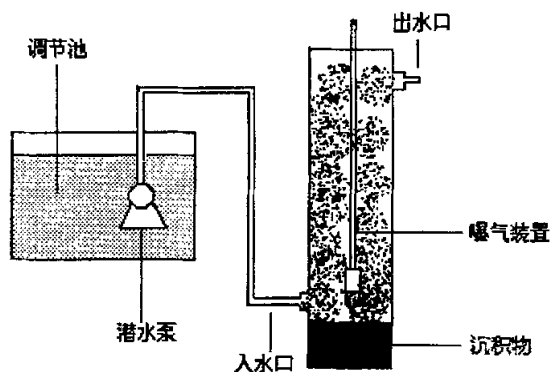


图 4.6 磷动态释放装置简图

实验柱内径 100mm, 高 500mm, 底面积为 $7.85 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 柱内有效容积为 $3.14 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。实验用水为自来水, 在调节池中调节其 pH 值和盐度, 源水通过潜水泵以下进水方式的方式导入实验柱中。柱内底部填充 40mm 沉积物, 入水口距沉积物面 20mm, 出水口距沉积物面 400mm, 保证上覆水深 400mm, 水沉积物深度比为 10:1。控制入水流速为 260 ml/h 连续进水, 使柱内水体平均 12 小时更新一次。柱内设曝气装置, 通过通入空气或是氮气来控制柱内的氧化还原状态。

首先于调节池内, 调节自来水的盐度为 5%, 同时根据影响因素实验的要求调节水质。控制入水流速为 260 ml/h 向柱内连续进水, 每隔 12 小时由出水口取水样, 测定出水的 pH、电导率和水温, 同时测定柱底部水体的溶解氧。将所取水样过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜抽滤, 所得抽滤液用钼兰比色法测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

通过改变调节池中源水的 pH 和盐度, 研究以上影响因子对磷吸附的影响。通过在两个实验柱中分别通入氮气和空气的方法来控制在覆水的溶解氧含量, 来研究上覆水的氧化还原状态对磷释放的影响。

4.2.3 实验结果与讨论

4.2.3.1 沉积物磷动态释放动力学曲线

以自来水为水源，调节源水盐度为5%，以柱装置首次出水为零时刻，连续进水120小时，测定其出水TDP浓度变化，实验结果如图4.7。

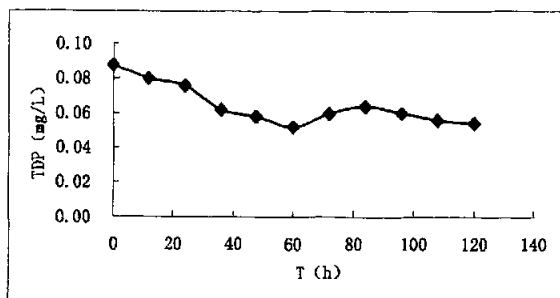


图 4.7 沉积物磷动态释放动力学曲线

出水 TDP 浓度在零时刻最高，达到 0.087mg/L。此后出水中 TDP 浓度逐渐下降，至 48 小时趋于稳定，直至 120 小时试验结束，出水 TDP 浓度保持在 0.054~0.064 mg/L 的范围内，超过 GB12941-91 景观娱乐用水水质标准中规定的 C 类水体的总磷浓度标准 (0.050mg/L)。也就是说，泰达河道沉积物已经由水体中磷的汇转变为磷的源，沉积物所释放出的磷已经开始威胁到水体的健康。

4.2.3.2 上覆水氧化还原状态对磷释放的影响

上覆水的氧化还原电位的高低是由水体中溶解氧的含量决定的，因此，本实验通过在两个实验柱中分别通入氮气和空气的方法来控制上覆水的溶解氧含量，从而控制水体的氧化还原状态。实验柱内水体 DO 和 pH 的变化如图 4.8、4.9。

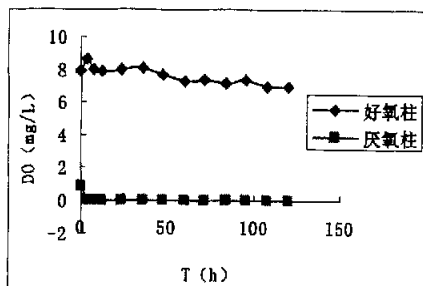


图 4.8 上覆水中 DO 含量的变化

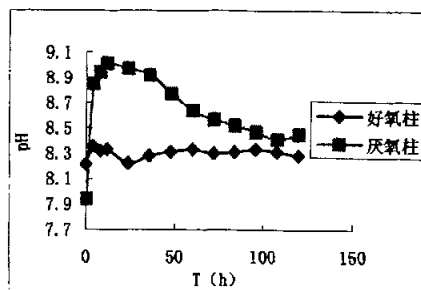


图 4.9 上覆水 pH 值的变化

柱内水温保持在 20℃，厌氧柱中溶解氧在实验时间内始终为零，水体处于厌氧状态。好氧柱中溶解氧含量在 7.00mg/L 上下小幅波动，水体溶氧达到饱和。在好氧柱中，水体 pH 变化不大，稳定在 8.20。而厌氧柱中，水体 pH 变化幅度较大，在注水初期，pH 值迅速上升，在 12 小时达到最高 9.01，而后逐渐下降，96 小时后水体 pH 逐渐稳定在 8.45。

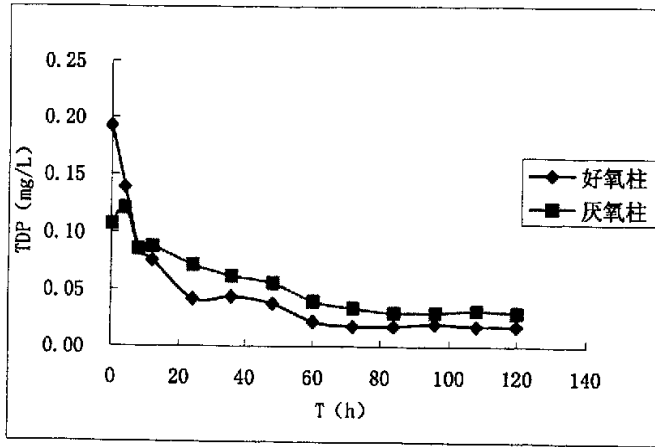


图 4.10 上覆水氧化还原状态对磷释放的影响

如图 4.10 所示，好氧柱中磷的释放量明显低于厌氧柱，在厌氧条件下， Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化^[66]，磷酸铁溶解，同时被吸附的磷酸盐转变成溶解态而析出，沉积物表层的氢氧化铁层溶解，导致沉积物磷释放量增加。

4.2.3.3 不同 pH 值环境对沉积物磷释放的影响

根据河道实际水质状况，设定源水 pH 为 5.0、7.0 和 9.0，考察上覆水 pH 值环境对磷释放的影响。实验结果如图 4.11，上覆水 pH=7.0 时磷的释放量最低，在弱酸性和弱碱性条件下，磷的释放量均有所提高，而且磷释放趋势相似，释放量差异很小。这是因为，当上覆水 pH 为 7.0 左右时，磷以 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 形态存在，最易被吸附。降低 pH，磷酸盐以溶解为主，铝磷最先释放。升高 pH，以离子交换为主，即 OH^- 与被束缚的磷酸盐阴离子产生竞争^[11]，所以都使磷的释放增强。

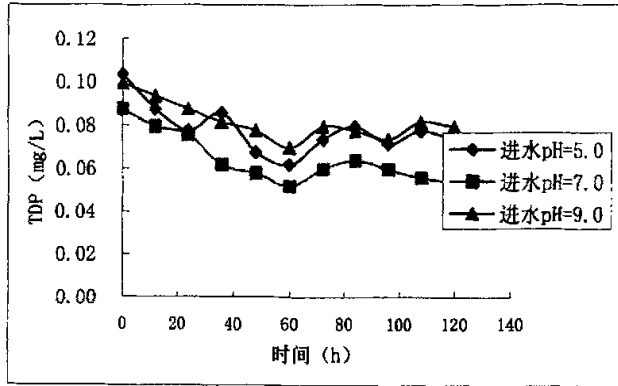


图 4.11 上覆水 pH 值对磷释放的影响

4.2.3.4 上覆水盐度对沉积物磷释放的影响

如图 4.12, 上覆水的盐度的增加促进了沉积物中磷的释放, 而且差异明显, 在入水盐度为零时, 上覆水中 TDP 的平衡浓度为 0.044mg/L , 而当盐度提高到 10‰ 时, TDP 的平衡浓度上升为 0.072mg/L 。主要是因为水体盐度增加, 沉积物表面的离子强度也随之增大, 使得沉积物与上覆水之间的离子交换更加容易, 促使磷的释放增强。

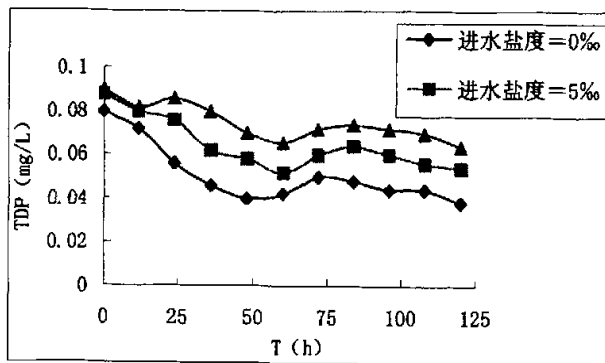


图 4.12 上覆水盐度对磷释放的影响

4.2.4 小结

(1) 沉积物中磷动态释放实验结果表明,在清洁的进水条件下,泰达河道沉积物释放出大量的磷,表现为磷的源,连续通水 120 小时后,出水 TDP 浓度仍然保持在 0.054mg/L,超过 GB12941-91 景观娱乐用水水质标准中规定的 C 类水体的总磷浓度标准(0.050mg/L)。沉积物所释放出的磷已经威胁到水体的健康。

(2) 在厌氧状态下,沉积物中磷的释放量要大于好氧状态下磷的释放量。当上覆水 pH=7.0 时磷的释放量最低,在弱酸性和弱碱性条件下,磷的释放量均有所提高。上覆水的盐度的增加促进了沉积物中磷的释放,而且差异明显,在入水盐度为零时,上覆水中 TDP 的平衡浓度为 0.044mg/L,而当盐度提高到 10%时,TDP 的平衡浓度上升为 0.072mg/L。

第三节 河道沉积物中磷的释放控制

4.3.1 概述

由以上的磷释放实验可以看出泰达河道沉积物已经由水体中磷的汇转变为磷的源,而且磷的释放能力很强。在这种情况下,为可能出现的富营养化问题寻找一种合理的治理手段是非常必要的。

对比常采用三种磷释放控制方法,营养盐的钝化技术效果好、方法简单、成本较低,易于施行,在国外已有成熟的应用经验。因此,本实验采样了钝化剂的方法,对比了2种常用的磷释放钝化剂—石膏^[67]和明矾^[68]的施用效果,并在此基础上结合泰达地区固体废弃物尝试研制新型磷钝化剂,以求进一步降低成本,提高钝化效果。

4.3.2 实验部分

4.3.2.1 仪器与试剂

(1) 仪器

同第四章,第一节。

(2) 实验材料和药品

同上节。

4.3.2.2 实验方法

本实验仍然使用自制柱实验装置,于4组实验柱内沉积物表面分别施加不同种类或是剂量的钝化剂。于调节池内,调节自来水的盐度为5‰。控制入水流速为350 ml/h向柱内连续注水,每隔12小时由出水口取水样,测定出水的pH、电导率和水温,同时测定柱底部水体的溶解氧。将所取水样过0.45 μm滤膜抽滤,测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度,将测定结果进行比较。

石膏的施用方法。将39.2g,78.5g石膏分别溶于200ml蒸馏水中,将此两种石膏溶液分别均匀的倾注到两个反应柱中的沉积物表面,使得沉积物表面石膏含量分别为0.5g/cm²和1g/cm²。静止12小时,使石膏溶液充分渗入沉积物中。而后,开始向反应柱内注水,每隔12小时取样。

明矾的施用方法,参考Emil等的研究成果^[69],配制含Al 0.7g/L的明矾缓

冲溶液。分别取 100ml 和 200ml 该缓冲溶液分别均匀的倾注到两个反应柱中的沉积物表面, 使得沉积物表面 Al 含量分别为 $0.892\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $1.783\text{mg}/\text{cm}^2$ 。静止 12 小时, 使明矾溶液充分渗入沉积物中。而后, 开始向反应柱内注水, 每隔 12 小时取样。

飞灰与明矾混合施用方法。称取 3 份 39.2g 泰达电厂飞灰 (使得沉积物表面飞灰含量为 $0.5\text{g}/\text{cm}^2$) , 分别与 50ml, 100ml 明矾缓冲液和 200ml 蒸馏水混匀。将此三种混合液分别均匀的倾注到三个反应柱中的沉积物表面静止 12 小时, 而后开始向反应柱内注水, 每隔 12 小时取样。

4.3.3 实验结果与讨论

4.3.3.1 石膏对磷释放的钝化效果

沉积物表面石膏施加量分别为 $0.5\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $1\text{g}/\text{cm}^2$ 时, 其对磷释放的钝化结果如图 4.13。施加石膏明显抑制了磷的释放, 随着石膏投加量的增大, 出水 TDP 浓度由 $0.054\text{mg}/\text{L}$ 下降到 $0.005\text{mg}/\text{L}$ 。且当沉积物表面石膏含量达到 $1\text{g}/\text{cm}^2$ 时, 出水 TDP 始终低于 $0.020\text{mg}/\text{L}$, 已经达到了 GB12941-91 景观娱乐用水水质标准中规定的 A 类水体的总磷浓度要求。

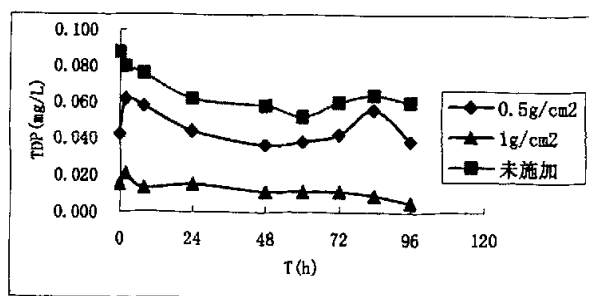


图4.13 石膏对磷释放的钝化效果

加入石膏虽然取得了不错的钝化效果, 但是在实验结束时发现, 渗入石膏的表层沉积物已经板结, 形成厚厚的硬壳。如果在实际河道中施用将严重破坏底栖生态系统, 而且使用量大, 费用高。因此, 对于泰达河道沉积物, 石膏并不是合适的磷钝化剂

4.3.3.2 明矾对磷释放的钝化效果

沉积物表面 Al 含量分别为 $0.892\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $1.783\text{mg}/\text{cm}^2$ 时, 明矾对磷释放的钝化效果如图 4.15。明矾表现出非常好的钝化效果, 出水 TDP 始终保持在 $0.010\text{mg}/\text{L}$ 以下, 已经达到国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)一类水的总磷浓度要求。

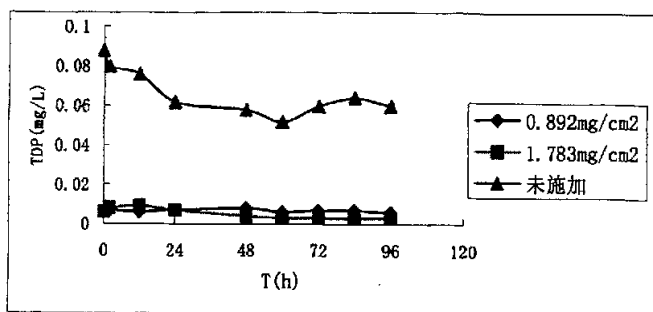


图 4.14 明矾对磷释放的钝化效果

在沉积物表面施加明矾后, 会形成一层新的活性层覆盖在沉积物上, 在空间上隔断了磷与水体之间的联系, 阻止了磷向水体中的扩散。另一方面, 新加入的 Al^{3+} 可以与沉积物释放出的磷形成沉淀, 从而将弱吸附态的磷固定在沉积物中^[70]。

投加明矾抑制磷释放的效果显著, 但在实际应用中仍有其不足之处。最新研究表明, 水体中的铝盐可以破坏鱼鳃的正常功能, 威胁鱼类的健康, 从而对水生生态系统产生影响。因此, 在实际应用中必需严格控制明矾的用量, 尽可能的减少其投加量。而如果降低明矾的施加量, 虽然从理论上说, 仍可以保持很好的钝化效果, 但在实际水体中, 覆盖在沉积物表面的薄层很容易因水力扰动而冲散或被再悬浮的沉积物覆盖, 从而失去了固定磷的效果。有鉴于此, 本论文考虑将原位覆盖技术与钝化技术相结合, 在保证抑磷效果的同时, 降低明矾的使用量。

4.3.3.3 飞灰与明矾混合施用对磷释放的钝化效果

粉煤灰(电厂飞灰)是以煤为燃料, 从烟道气体中收捕下来的细灰, 其含量约占燃煤总量的5%~20%, 为燃煤电厂排出的主要固体废弃物。在1200~1500℃的炉膛中煤灰呈悬浮状态燃烧时, 燃煤中绝大部分可燃物都能在炉内燃尽。

其中的不燃物主要以灰分形式大量混杂在高温的烟气中。这些不燃物因受到高温作用而部分熔融，同时由于表面张力的作用，形成大量细小的球形颗粒，随着气体温度的降低，部分熔融的细粒受到冷却，呈玻璃体状态，在煤气排入大气之前被分离收集，由湿排或干排的方式，经管道输送排除。因此，粉煤灰是一种高分散度的固相集合体，其颗粒形态主要为非晶质相的空心微珠、无定形的碳粒、不规则的玻璃体及其它矿物碎屑^[71]。从矿物组合来看，粉煤灰中除了一部分未燃尽的细小碳粒外，大部分是SiO₂和Al₂O₃的固熔体，另有石英、方解石、钙长石、赤铁矿、磁铁矿及莫来石，还有一些残留的煤矸石等。粉煤灰的主要化学成分如表5所列。

表 5. 粉煤灰的化学成分(%)^[72]

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量
中国	46.74	25.01	5.58	1.28	3.46	0.53	1.80	0.67	10.37
日本	57.96	25.86	3.98	1.58	4.31	0.34	2.15	1.49	0.73
美国	41.11	20.81	4.75	1.12	17.49	1.19	1.97	0.73	2.83
英国	46.16	26.99	3.06	1.96	10.44	1.55	3.36	0.90	3.86
德国	43.15	24.39	5.06	1.85	13.93	0.77			9.65
法国	56.00	30.00	3.00	2.00	7.00	0.00	3.50	0.70	
捷克	51.30	27.20	4.30	0.63	7.40	0.50	1.80	0.32	4.63

飞灰中含有大量的Al₂O₃、Fe₂O₃和CaO，这三种元素都是固定磷的重要元素。从结构上看，粉煤灰具有空心微珠结构，比表面积大，易于吸附。由此可见，飞灰是非常好的磷吸附、固定物质。据此，本论文选定泰达电厂的飞灰为原位覆盖物质，将其与明矾缓冲溶液混合施用，考察其控制磷释放的效果。

沉积物表面 Al 含量分别为 0、0.892mg/cm²和 0.446mg/cm²，飞灰含量均为 0.5g/cm²时，飞灰与明矾混合施用对磷释放的钝化效果如图 4.15。单独在沉积物表面覆盖飞灰可以抑制磷的释放，在实验的前 72 小时，出水水质不稳定，出水 TDP 浓度先升高后下降，如此震动下行。到 72 小时后，出水 TDP 浓度稳定在 0.015mg/L。出水水质的波动体现出上覆的飞灰不能完全的切断沉积物与水体之间的联系，下层沉积物中的磷通过空隙水向上输送，使出水的 TDP 浓度不断波动。从出水 TDP 浓度来看，系统运行 72 小时后，出水 TDP 开始低于 0.020mg/g，而同一时间，空白柱出水中 TDP 的浓度为 0.059 mg/g，从这一比较可以看出使

用飞灰进行原位覆盖可以较好的控制沉积物中磷的释放，出水水质已经达到了GB12941-91景观娱乐用水水质标准中规定的A类水体的总磷浓度要求。

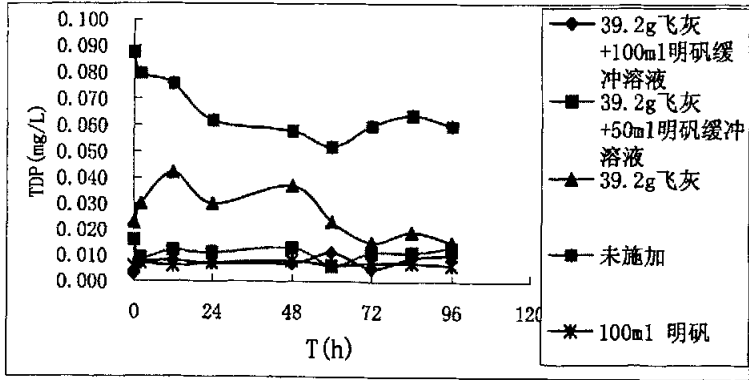


图 4.15 飞灰与明矾混合施用对磷释放的钝化效果

当飞灰与明矾混合施用时，出水的 TDP 浓度大幅下降。Al 施加量为 0.446 mg/cm^2 同时施加飞灰 39.2 g 的实验柱出水 TDP 浓度一直稳定在 0.011 mg/L ，较单独施用飞灰效果有了很大的提高。在此基础上增加 Al 的施加量到 0.892 mg/cm^2 ，出水 TDP 浓度又有所下降，TDP 浓度稳定在 0.007 mg/L 。与单独施加 Al 的 0.892 mg/cm^2 的效果相比较，差别很小。

由以上实验结果来看，用飞灰进行原位覆盖可以控制沉积物中磷的释放。在明矾施加量同为 0.892 mg/cm^2 的情况下，同时施加飞灰并不能提高钝化效果。降低明矾的施加量至 0.446 mg/cm^2 ，出水 TDP 浓度略有上升，但仍保持在很低的浓度水平上 (0.011 mg/L)，可以达到达到了 GB12941-91 景观娱乐用水水质标准中规定的 A 类水体的总磷浓度要求 (0.020 mg/L)。

4.3.4 小结

(1) 石膏可以对沉积物中磷的释放起到钝化效果，但是在实验发现，石膏的使用量大，费用高，且会在沉积物表面固结形成硬壳，对于泰达河道沉积物，石膏并不是合适的磷钝化剂。

(2) 投加明矾抑制磷释放的效果显著，可以将出水的TDP始终保持在0.010mg/L以下，已经达到国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)一类水的总磷浓度要求(0.010 mg/L)。可以考虑使用施加明矾的方法来控制泰达河道沉积物中磷的释放。

(3) 用泰达电厂的飞灰进行原位覆盖可以控制沉积物中磷的释放。将其与明矾混合施用得到了更好的效果，并可以降低明矾的投入量，减少成本。将明矾的投加量降低一倍至0.446 mg/cm²，出水TDP浓度仍保持在0.011 mg/L，达到了GB12941-91景观娱乐用水水质标准中规定的A类水体的总磷浓度要求(0.020 mg/L)。

第五章 沉积物的粘土结构对磷吸附/解吸的影响

沉积物是一种非常复杂的混合物。其组分主要包括铁、锰、铝、硅的氧化物或水合氧化物、金属碳酸盐、金属硫化物、活性颗粒有机碳和多种粘土。大致分为金属水合氧化物、有机质（主要是腐殖酸）和粘土矿物三大类。研究表明：天然沉积物的组成结构为一以矿物颗粒（主要是粘土矿物）作核心骨架，有机物和金属水合氧化物结合于矿物微粒表面并且成为隔颗粒间的黏附架桥物质，把若干微粒组合成絮状聚集体^[73]。尽管有不少研究表明沉积物中的铁锰氧化物和有机物组分对重金属有特别强的吸附能力，对吸附的贡献很大，但各组分的吸附中的贡献不仅与其吸附能力有关，还与其在沉积物组成中所占的比例有关。

水体中的污染物在水体中的浓度和形态分布及最终归宿在很大程度上取决于它们在悬浮沉积物上的分配行为。粘土矿物作为沉积物的核心骨架，其对污染物的吸附与解吸的影响尤为重要。粘土矿物对重金属^[74,75]和有机污染物的吸附已经被广泛研究^[76,77]。而对于粘土组分对沉积物磷的吸附、解吸能力的影响和贡献方面的研究还少有报道。

因此，本论文着重考察了天然体系中最常见的三种粘土矿物—高岭土、蒙脱土和伊利土对磷吸附、解吸的贡献。并通过泰达河道沉积物与太湖沉积物对磷的吸附、解吸性质的对比进行验证。

第一节 粘土矿物对磷酸盐的吸附/解吸特性

5.1.1 概述

粘土矿物包括高岭石族矿物、蒙皂石、蛭石、粘土级云母、伊利石、海绿石、绿泥石和膨胀绿泥石以及有关的混层结构矿物，此外还包括具过渡性的层链状结构的坡缕石（凹凸棒石）和海泡石以及非晶质的水铝英石。粘土矿物均属层状或层链状结构硅酸盐，片层结构由硅氧四面体与铝氧八面体组成，按其硅酸盐的层状结构分为以下三类：

(1) 高岭石族 (*The Kaolinite Group*)

高岭石族具有 1:1 层型结构。四面体片与八面体片通过共用氧原子结合成一个晶片，晶片间以氢键相连，水化时基本不膨胀，阳离子很难进入层间。同晶格内很少发生同晶置换，CEC 约 1—5mmol/g。其晶体结构如图 5.1 所示。高岭石是粘土矿物中分布最广的一种，也是粘土中最主要的组份之一。由长石、似长石等风化或蚀变而成。有时可以形成规模巨大的矿床。热浪液蚀变作用过程中所形成的粘土化带，也可以高岭石为主。

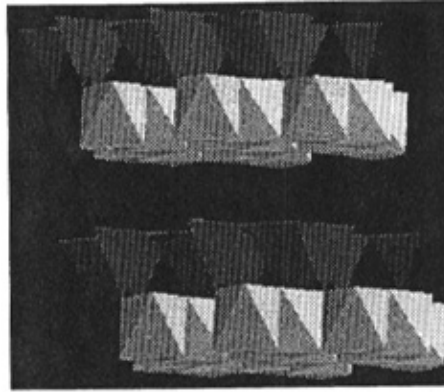


图 5.1 高岭石族晶体结构图

(2) 蒙脱石族 (*The Montmorillonite/Smectite Group*)

蒙脱石族具有 2:1 层型结构。晶体结构由两层四面体层夹一层八面体层组成，为典型的 2:1 型含水层状硅酸盐，由于晶体结构四面体层中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 以及八面体层中 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的类质同像置换，使层间产生永久负电荷，导致 K, Na, Ca 等可交换碱金属、碱土金属离子进入层间。CEC 约 80—150mmol/g。水化时膨胀严重。较湿润气候下的冲积物、钙质岩以及火山碎屑物质多富含蒙脱石矿物。该族矿物主要包括叶蜡石、滑石、蛭石、皂石、绿脱石、蒙脱石等。其晶体结构如图 5.2 所示。

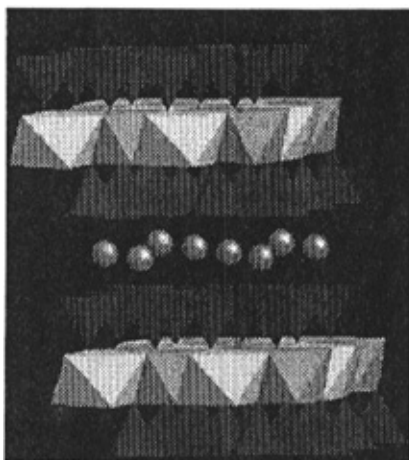


图 5.2 蒙脱石族晶体结构图

(3) 伊利石族 (*The Illite or The Clay-mica Group*)

伊利石晶片结构类似蒙脱石，晶体结构由两层四面体层夹一层八面体层组成，同为 2:1 型。但伊利石结构中含水层状硅酸盐四面体中的 Si 部分被 Al 取代，层间阳离子为 K^+ ， K^+ 嵌入四面体层的六角孔隙，由于强烈的静电作用使相邻晶片紧密结合，水化时不膨胀， $CEC=0$ 。其晶体结构如图 5.3 所示。

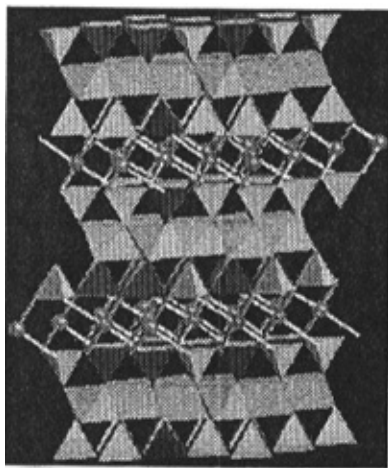


图 5.3 伊利石族晶体结构图

伊利石又称“水白云母”，即呈胶体分散状的水白云母。伊利石是白云母、蒙脱石、高岭石以及长石等矿物经风化作用而转变为粘土矿物的中间过渡产物。

伊利石粘土主要矿物是伊利石，此外还常含有石英、白云母、绿泥石、绢云母、黄铁矿、高岭石、金红石等。

在本节的实验中，着重考察了此三类粘土矿物的代表矿物：高岭土、蒙脱石和伊利石以及沉积物中另一主要成分二氧化硅对磷的吸附、解吸特性。

5.1.2 实验部分

5.1.2.1 仪器与试剂

(1) 仪器

同第三章

(2) 实验材料

高岭土：上海三浦

蒙脱石：宁城天泰膨润土有限公司

伊利石：唐山

石英砂：天津津南化工厂

5.1.2.2 实验方法

(1) 水体和沉积物中磷的测定方法

水体中总磷的测定方法见第二章。

(2) 吸附动力学实验方法

用蒸馏水配制 1L 浓度为 2mg/L 的 KH_2PO_4 溶液，加入 20g 过 200 目筛的粘土矿物（高岭土，蒙脱石，伊利石和石英砂），置于恒温磁力搅拌器上，每隔一定时间间隔取样 20ml。所得溶液在 3000rpm 下离心 15 分钟，取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(3) 吸附等温线实验方法

在 250ml 的锥形瓶中加入 2g 过 200 目筛的粘土矿物（高岭土，蒙脱石，伊利石和石英砂），再加入 100ml 不同浓度的 KH_2PO_4 溶液，在恒温摇床上，振动 6 小时，振动结束后取样 20ml。所得溶液在 3000rpm 下离心 15 分钟，取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(4) 磷连续解吸实验方法

将吸附等温线实验中，已饱和吸附磷的粘土矿物（高岭土，蒙脱石，伊利

石和石英砂)转移到离心杯中,加入 100ml 蒸馏水,置于恒温摇床上,解吸 4 小时,而后在 3000rpm 下离心 15 分钟,取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜抽滤。用钼兰比色法测定抽滤液中的 PO_4^{3-} 浓度。重复这一过程,进行连续的解吸实验,直至溶液中检测不到磷为止。

5.1.3 实验结果与讨论

5.1.3.1 高岭土对磷酸盐的吸附动力学曲线

图 5.4 反映了高岭土对磷酸盐的吸附动力学过程,在 0~2 小时内高岭土对磷酸盐的吸附快速进行,在 2~8 小时之间,磷酸盐在沉积物表面反复的吸附、解吸,并最终在 12 小时达到稳定,吸附量为 0.113mg/g ,此后吸附量变化不大。

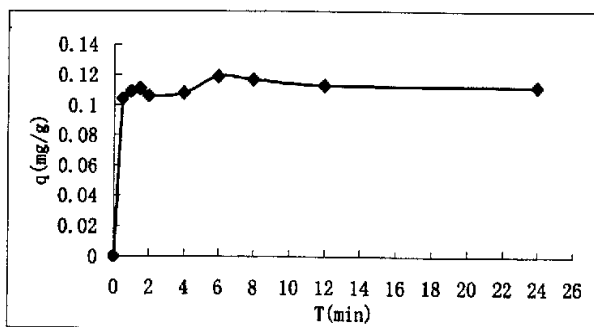


图 5.4 高岭土对磷酸盐的吸附动力学曲线

从吸附的过程来看,高岭土对磷酸盐的吸附经历了一个先快速吸附而后少量解吸,随后又经历了一个少量吸附与解吸的过程,最终达到了吸附与解吸的平衡。这一反复的吸附/解吸过程说明高岭土对磷酸盐的束缚能力较弱,其所吸附的磷易于解吸。

5.1.3.2 蒙脱石对磷酸盐的吸附动力学曲线

蒙脱石对磷酸盐的吸附过程比较简单如图 5.5 所示。在 0~2 小时内蒙脱石快速吸附磷酸盐,在 2 小时就达到平衡,吸附量为 0.085mg/g 。

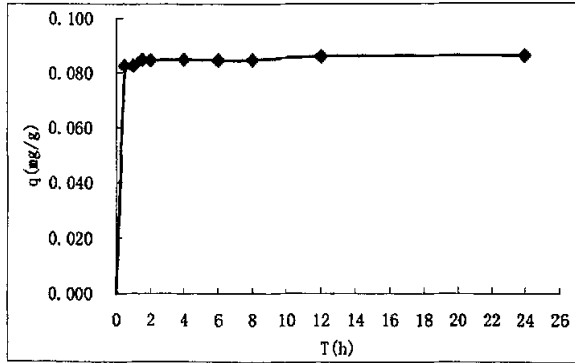


图 5.5 蒙脱石对磷酸盐的吸附动力学曲线

从吸附的过程来看，蒙脱石对磷酸盐较为牢固，无明显的解吸过程出现，吸附迅速达到平衡。

5.1.3.3 伊利石对磷酸盐的吸附动力学曲线

图 5.6 反映了伊利石对磷酸盐的吸附动力学过程，在 0~1.5 小时内沉积物对磷酸盐的吸附快速的进行，在 1.5~6 小时之间，磷酸盐在沉积物表面反复的吸附、解吸，并最终在 6 小时达到稳定，吸附量为 0.124 mg/g，此后吸附量变化不大。

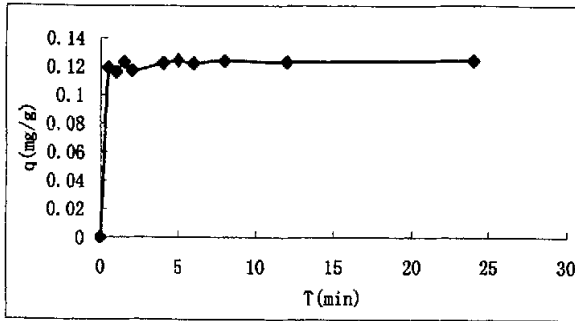


图 5.6 伊利石对磷酸盐的吸附动力学曲线

从吸附的过程来看,伊利石对磷酸盐的吸附的前期,经历了一个少量吸附与解吸的过程,但在此过程中吸附量变化较小,而且平衡时吸附量是三种矿物中最高,说明伊利石吸附磷酸盐的能力较强,且不易解吸。

5.1.3.4 石英砂对磷酸盐的吸附情况

石英砂对磷酸盐几乎不吸附,其对磷酸盐的吸附情况如图 5.7 所示。吸附量最高也仅达到 0.004mg/g,而且 8 小时后,石英砂所吸附的磷全部解吸。可见石英砂无法吸附磷酸盐,因此在后续实验中对石英砂不再进行研究。

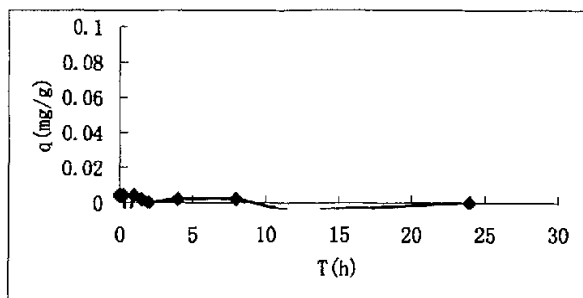


图 5.7 石英砂对磷酸盐的吸附情况

5.1.3.5 三种矿物质的磷酸盐吸附等温曲线和最大理论吸附量

如第三章中所论述, Langmuir 方程可以很好的描述颗粒物表面的吸附行为,并可以通过该方程计算出最大理论吸附量。因此对三种矿物的磷吸附等温曲线进行 Langmuir 方程的线性回归分析,所得结果如下:

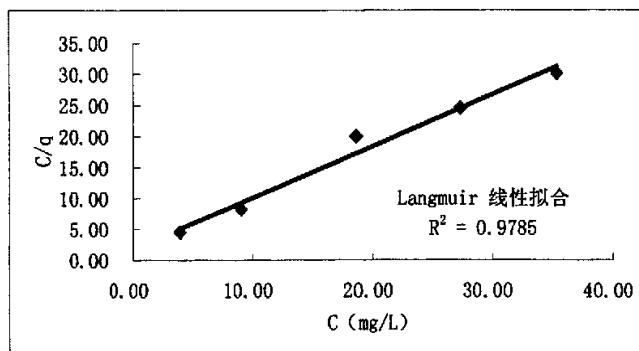


图 5.8 高岭土的 Langmuir 吸附等温曲线

$$\text{线性方程: } y = 0.833x + 1.7832 \quad Q = 1.200 \text{ mg/g}$$

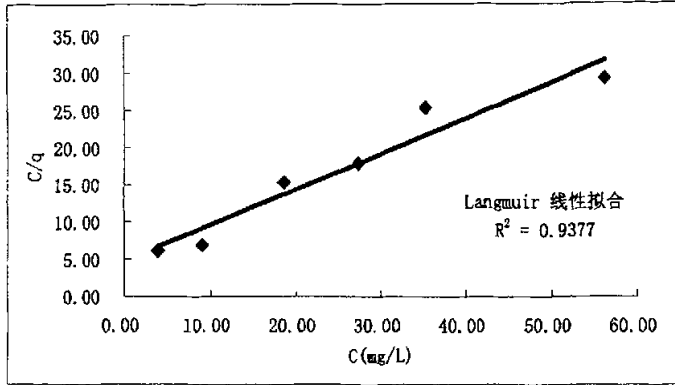


图 5.9 蒙脱石的 Langmuir 吸附等温曲线

线性方程: $y = 0.4778x + 4.8427$ $Q = 2.093 \text{ mg/g}$

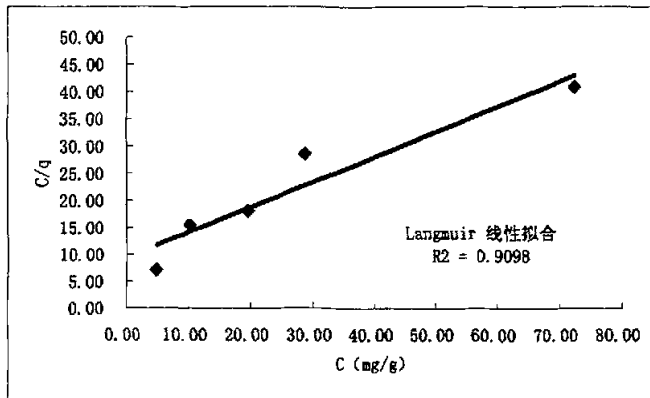


图 5.10 伊利石的 Langmuir 吸附等温曲线

线性方程: $y = 0.4636x + 9.5384$ $Q = 2.157 \text{ mg/g}$

通过以上得分析结构可知，在三种矿物的磷吸附行为都可以很好用 Langmuir 方程来描述，并分别计算出三种矿物的磷的最大理论吸附容量。伊利石的磷理论吸附容量最大为 2.157mg/g，蒙脱石的吸附量略小于伊利石为 2.093 mg/g，高岭土的吸附容量最小为 1.200mg/g。

5.1.3.6 三种矿物质的磷酸盐连续解吸能力

对已饱和吸附磷的三种矿物进行连续解吸实验，实际结果如表 6。

表 6. 三种矿物质的磷酸盐连续解吸实验结果 ($\mu\text{g/g}$)

	磷吸附量	磷解吸量				合计	解吸率 (%)
		1	2	3	4		
高岭土	1320.04	43.08	35.20	8.00	0.00	86.28	6.54
蒙脱石	2104.13	20.62	11.45	5.37	3.12	40.56	1.93
伊利石	1965.28	12.26	4.82	4.08	0.00	21.16	1.07

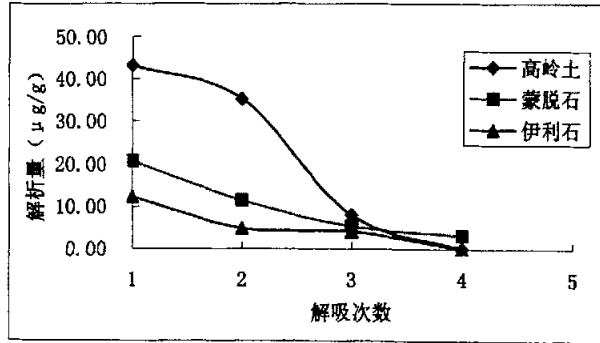


图 5.11 三种矿物的磷连续解吸情况

由实验结果可知, 虽然高岭土的磷吸附量是最小的, 但是其解吸量却是最大的, 总解吸量为 $86.28 \mu\text{g/g}$, 解吸率达到 6.54% , 在三种矿物种, 高岭土是磷吸附能力最差的。蒙脱石的吸附量最大, 其总解吸量为 $40.56 \mu\text{g/g}$, 解吸率为 1.93% , 相对而言, 蒙脱石连续解吸的能力较强, 磷解吸量随解吸次数平稳下降。伊利石的解吸率最低, 仅为 1.07% , 可见伊利石对磷的吸附最为牢固。

5.1.4 小结

(1) 三种矿物高岭土、蒙脱石和伊利石对磷酸盐的吸附分别在 12 小时、2 小时和 8 小时达到平衡。

(2) 在三种矿物的磷吸附行为都可以很好用 Langmuir 方程来描述, 其最大理论吸附容量分别为: 伊利石 $Q=2.157\text{mg/g}$, 蒙脱石 $Q=2.093 \text{mg/g}$, 高岭土 $Q=1.200\text{mg/g}$ 。其中伊利石的磷吸附容量最大。

(3) 在三种矿物中, 高岭土是磷吸附能力最差, 解吸率达到 6.54% 。伊利石的解吸率最低, 仅为 1.07% 。而蒙脱石的连续解吸能力较强, 解吸率为 1.93% 。

第二节 沉积物粘土结构对磷吸附/解吸特性的影响

5.2.1 概述

通过上一节的实验,发现不同粘土矿物的磷吸附/解吸特性差别很大。进而本论文对太湖沉积物的磷吸附/解吸特性进行了分析,发现其磷吸附/解吸特性与泰达沉积物相比有很大的差别。因此本论文在已有研究的基础上,对两种沉积物进行了X衍射分析,希望从粘土结构的角度解释两种沉积物在磷吸附/解吸特性上的差别。

5.2.2.1 仪器与试剂

(1) 仪器

同第三章。

(2) 实验材料和药品

本实验所用材料为2003年7月取自太湖表层新鲜沉积物(0~10cm)。将沉积物置于背光、通风处阴干,并研磨过100目筛备用。沉积物的主要理化性质见表7。本文所用化学药品均为分析纯,直接用蒸馏水配制所需浓度的溶液。

表 6. 太湖沉积物的物理化学性质

分析项目	测定结果
pH	6.80
TP (mg/g)	0.840
有机质含量 (%)	4.52
Ca (g/kg)	27.7
Fe (g/kg)	50.21

5.2.2.2 实验方法

(1) 水体和沉积物中磷的测定方法

水体中总磷的测定方法见第二章。

(2) 吸附动力学实验方法

用蒸馏水配制 1L 浓度为 2mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 加入 20g 过 200 目筛的太湖沉积物, 置于恒温磁力搅拌器上, 每隔一定时间间隔取样 20ml。所得溶液在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(3) 吸附等温线实验方法

在 250ml 的锥形瓶中加入 2g 过 200 目筛的太湖沉积物, 再加入 100ml 不同浓度的 KH_2PO_4 溶液, 在恒温摇床上, 振动 6 小时, 振动结束后取样 20ml。所得溶液在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。测定溶液中的 PO_4^{3-} 浓度。

(4) 磷连续解吸实验方法

在离心杯加入 2g 过 100 目筛太湖沉积物中, 加入 100ml 蒸馏水, 置于恒温摇床上, 解吸 4 小时, 而后在 3000rpm 下离心 15 分钟, 取上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤。用钼兰比色法测定抽滤液中的 PO_4^{3-} 浓度。重复这一过程, 直至溶液中检测不到磷为止。

(5) 沉积物机械组成分析方法

1 称样: 称取通过 2mm 筛孔的均匀风干土样 50g (粘土或壤土 50g, 砂土 100g) 于 500ml 锥形瓶中。

2 分散土样: 根据土壤 pH, 分别选用下列分散剂: 石灰性土样 50g, 加 0.5mol/L 多聚偏磷酸钠 60ml; 中性土壤 50g, 加 0.25mol/L 草酸钠 50ml; 酸性土壤 50g, 加 0.5mol/L 氢氧化钠 50ml。

于锥形瓶中加水 250ml, 加入分散剂, 摇匀后静置 2h, 摇动锥形瓶, 瓶口放一小漏斗, 在电热板上加热, 煮沸 1h。在煮沸过程中要经常摇动锥形瓶, 以防止粒沉积瓶底结成硬块。

3 分离 2-0.25mm 粒级及制备悬液: 在 1L 量筒上放置大漏斗, 在其上放一孔径为 0.25 mm 的洗筛。待悬液冷却后, 充分摇动锥形瓶, 使下沉的土粒分散于悬液中, 将悬液通过 0.25mm 洗筛流至 1L 量筒中, 留在锥形瓶内的土粒用水全部洗入筛内, 筛内的土粒用橡皮头玻璃棒轻轻地洗擦及用水冲洗, 直洗到筛内流下的水不再混浊为止。同时应注意切勿使量筒内的液体超过 1L。最后向量筒内加水到 1L 标度。

留在筛内的为 2-0.25mm 的砂粒, 用水把它洗入已知质量的铝盒中, 把铝盒放在电热板上烘去水分, 移入烘箱中在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 6h 后称量。在把 0.25mm 以上的

砂粒，通过 1.0 及 0.5mm 筛孔，分别称出它们的烘干质量。

4 测定悬液温度：将摄氏温度计悬挂在存有水的 1L 量筒中，并把它与待测悬液放在一起，记录水温（℃），即代表悬液的温度。

5 测定悬液的土壤比重计读数：将盛有悬液的量筒放在温度变化小的平稳桌上，并避免阳光直接照射。测定小于 0.05mm 粒级的比重计读数，在搅拌完毕静置 1min 后放入土壤比重计，测定小于 0.02mm 粒级，搅拌完毕静置 5min 后放入土壤比重计，测定小于 0.002mm 粒级，搅拌完毕静置 8h 后放入土壤比重计。用搅拌棒搅动悬液 1min，上下各 30 次。搅拌时，搅拌棒的多孔片不要提出液面，以免产生泡沫。搅拌结束的时间也就是开始静置的时间在选定的时间前 30s，将土壤比重计轻轻放入悬液中央，尽量勿使其左右摇摆及上下浮沉，记下土壤比重计与弯液面相平的标度读数。查土壤比重计温度校正表。得土壤比重计校正后读数，此值代表直径小于所选定粒径毫米数的颗粒累积含量（g），按照上述步骤，分别测得小于 0.05、小于 0.01 及小于 0.002mm 各粒级的土壤比重计读数。

表.7 土壤比重计校正表

温度, °C	校正值	温度, °C	校正值	温度, °C	校正值
6.0	-2.0	17.5	-0.7	25.0	+1.7
8.0	-2.1	18.0	-0.5	25.5	+1.9
10.0	-2.0	18.5	-0.4	26.0	+2.1
11.0	-1.9	19.0	-0.3	26.5	+2.3
11.5	-1.8	19.5	-0.1	27.0	+2.5
12.5	-1.7	20.0	0	27.5	+2.7
13.0	-1.6	20.5	+0.2	28.0	+2.9
13.5	-1.5	21.0	+0.3	28.5	+3.1
14.0	-1.4	21.5	+0.5	29.0	+3.3
14.5	-1.3	22.0	+0.6	29.5	+3.5
15.0	-1.2	22.5	+0.8	30.0	+3.7
15.5	-1.1	23.0	+0.9	30.5	+3.8
16.0	-1.0	23.5	+1.1	31.0	+4.0
16.5	-0.9	24.0	+1.3	31.5	+4.2
17.0	-0.8	24.5	+1.5	32.0	+4.6

6 计算结果

1) 土壤水分换算系数与烘干土质量计算:

$$K_2 = \frac{m}{m_1}$$

式中: m ——烘干土质量, g; m_1 ——风干土质量, g.烘干土质量 (g) = 风干土质量 (g) $\times K_2$

2) 2.0-1.0、1.0-0.5、0.5-0.25mm 粒级含量 (%):

$$2.0-1.0\text{mm 粒级含量 (\%)} = \frac{m'}{m} \times 100$$

式中: m' ——2.0-1.0mm 粒级烘干土质量, g

$$1.0-0.5\text{mm 粒级含量 (\%)} = \frac{m''}{m} \times 100$$

式中: m'' ——1.0-0.5mm 粒级烘干土质量, g

$$0.5-0.25\text{mm 粒级含量 (\%)} = \frac{m'''}{m} \times 100$$

式中: m''' ——0.5-0.25mm 粒级烘干土质量, g

$$0.05\text{mm 粒级以下, 小于某粒级含量 (\%)} = \frac{m_1}{m} \times 100$$

式中: m_1 ——小于某毫米粒级的土壤比重计校正后读数; m ——烘干土质量, g。

3) 分散剂占烘干土质量 (%) 计算:

$$A = \frac{c \times V \times m_A}{m} \times 100$$

式中: A ——分散剂占烘干土质量, %; c ——分散剂浓度, mol/L; V ——分散剂体积, ml; m_A ——分散剂的摩尔质量, g/mol; m ——烘干土样质量, g。

0.5mol/L 氢氧化钠溶液 50ml 质量为 1g ($0.5 \times 50 \times 0.04 = 1$); 0.25mol/L 草酸钠溶液 50ml 质量为 1.68g ($0.25 \times 50 \times 0.134 = 1.68$); 0.5mol/L 偏磷酸钠溶液 60ml 质量为 3.06g ($0.5 \times 60 \times 1.02 = 3.06$)。

4) 各粒级含量 (%) 的计算:

粉(砂)粒 (0.05-0.02mm) 粒级含量 (%) = 小于 0.05mm 粒级含量 (%) - 小于 0.02mm 粒级含量 (%)

粉(砂)粒 (0.02-0.002mm) 粒级含量 (%) = 小于 0.02mm 粒级含量 (%) - 小于 0.002mm 粒级含量 (%)

粘粒 (小于 0.002mm) 粒级含量 (%) = 小于 0.002mm 粒级含量 (%) - A (%)

细砂+极细砂 (0.25-0.05mm) 粒级含量 (%) = $100 - [2.0-1.0\text{mm 粒级含量}(\%) + 1.0-0.5\text{mm 粒级含量}(\%) + 0.5-0.25\text{mm 粒级含量}(\%) + 0.05-0.02\text{mm 粒级含量}(\%) + 0.02-0.002\text{mm 粒级含量}(\%) + \text{小于 } 0.002\text{mm 粒级含量}(\%)]$

砂粒 (2.0-0.05mm) 粒级含量 (%) = $2.0-1.0\text{mm 粒级含量}(\%) + 1.0-0.5\text{mm 粒级含量}(\%) + 0.5-0.25\text{mm 粒级含量}(\%) + 0.25-0.05\text{mm 粒级含量}(\%)$

粉(砂)粒 (0.05-0.002mm) 粒级含量 (%) = $0.05-0.02\text{mm 粒级含量}(\%) - 0.02-0.002\text{mm 粒级含量}(\%)$

7 确定土壤质地名称

根据砂粒 (2.0-0.05mm)、粉(砂)粒 (0.05-0.002mm) 及粘粒 (小于 0.002mm) 粒级含量 (%), 在美制土壤质地分类三角坐标图上查得土壤质地名称。

5.2.3 实验结果与讨论

5.2.3.1 太湖沉积物的磷解吸解吸特性

图 5.11 反映了太湖沉积物对磷酸盐的吸附动力学过程, 在 0~5 小时内沉积物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附快速的进行, 5 小时之后吸附量基本稳定, 吸附量保持在 0.536mg/g 左右, 一直到 24 小时吸附量变化不大。可以看出太湖沉积物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸附是一个复合动力学过程, 包括快吸附和慢吸附两个阶段^[4,5]。在快吸附阶段中, 我们可以看到曲线波动较大, 这是由于受到水体搅动、pH 等其他因素影响使其处于一个动态的过程中。而在慢反应阶段中, 磷酸盐的吸附量一直在 0.422mg/g 上下波动, 吸附量非常稳定。

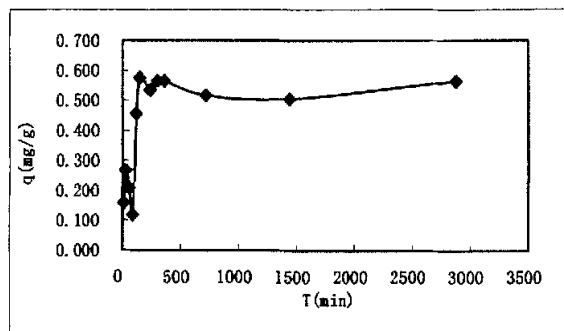


图 5.11 太湖沉积物对磷酸盐的吸附动力学曲线

对太湖沉积物的磷吸附等温曲线进行 Langmuir 方程的线性回归分析, 所得结果如图 5.12:

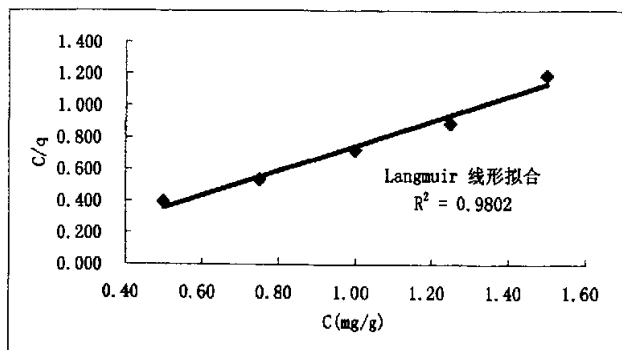


图 5.12 太湖沉积物的 Langmuir 吸附等温曲线

$$\text{线性方程: } y = 0.7776x - 0.0288 \quad Q = 1.286 \text{ mg/g}$$

太湖沉积物的最大吸附容量 $Q = 1.286 \text{ mg/g}$, 泰达河道沉积物的最大理论吸附量 $Q = 0.954 \text{ mg/g}$ 。相比之下, 太湖沉积的吸附容量更大。

太湖沉积物的磷连续解吸情况如图 5.13, 其解吸量较小, 经过 6 次连续解吸, 沉积物中弱结合态的磷就全部解吸下来, 总解吸量为 0.014 mg/g 。从与泰达河道沉积物的比较来看, 泰达河道沉积物所吸附的磷极易解吸, 而且释放大。经过 12 次连续解吸, 沉积物中弱结合态的磷才全部解吸下来, 总解吸量累计达到 0.054 mg/g 。比较而言, 泰达河道沉积物的结构对磷的固定能力较弱, 其所

吸附的磷更容易释放。

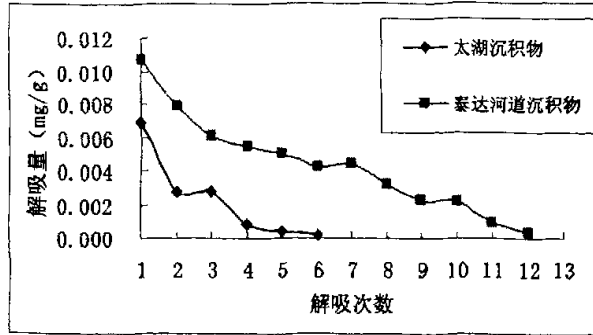


图 5.13 磷连续解吸情况

5.2.3.2 两种沉积物的粘土结构比较

首先从沉积物的颗粒组成上看,两者之间的差异如表 8。泰达沉积物中砂粒含量最高占 56.2%,粘粒占 29.8%,粉粒最少仅占 14%,属砂质粘壤土。太湖沉积物中粉粒含量最高,占 49.6,砂粒次之占 33.6,粘粒最少占 16.8,属粉壤土。可见,两种沉积物的颗粒组成差异很大,泰达沉积物以砂粒为主,而太湖沉积物以粉粒为主。

表 8. 沉积物颗粒组成

	泰达河道沉积物	太湖沉积物
粘粒 (%)	29.8	16.8
粉粒 (%)	14	49.6
砂粒 (%)	56.2	33.6

使用 X 衍射的方法对两种沉积物的粘土结构进行分析,结构见表 9,可知,泰达河道沉积物的主要矿物组成,按其含量由高到低依次为:二氧化硅(SiO_2),钠长石 $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$,白云母 $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,钙长石 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ 。太湖所含粘土成分较少,按其含量由高到低依次为:白云母 $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,二氧化硅(SiO_2),钠长石 $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 。

表 9. 沉积物粘土矿物组成

泰达河道沉积物	太湖沉积物
二氧化硅(SiO ₂)	白云母 KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
钠长石 Na(AlSi ₃ O ₈)	二氧化硅(SiO ₂)
白云母 KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	钠长石 Na(AlSi ₃ O ₈)
钙长石 Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	

钠长石 Na(AlSi₃O₈)和 钙长石 Ca(Al₂Si₂O₈)是高岭土的前体物质, 钠长石含, Na₂O 11.8%, Al₂O₃ 19.5%, SiO₂ 68.7%; 钙长石: CaO . Al₂O₃ .6SiO₂, 其中 CaO 20.1% , Al₂O₃ 36.7% , SiO₂ 43.2% 。其风化或蚀变后, 即可生成高岭土。其结构特征与高岭土类似。白云母如前面所介绍, 是一种重要的伊利石族矿物。

综合对沉积物的各项分析结果, 泰达沉积物与太湖沉积物的主要结构、物理化学性质差异如表 10 所示。

表 10. 两种沉积物的主要结构、物理化学性质差异

	泰达河道沉积物	太湖沉积物
土壤质地	砂质粘壤土	粉壤土
主要粘土矿物	钠长石 Na(AlSi ₃ O ₈)	白云母 KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
有机质含量 (%)	1.72	4.52
pH	8.23	6.8
Fe (g/kg)	50.21	60.22
TP (mg/g)	7.83	8.4
Q (mg/g)	0.945	1.286
磷解吸率 (%)	0.16	0.69

分析表 10 所列的差异, 可以得到以下结论:

1. 泰达河道沉积物磷吸附量低, 易解吸的特点是由多方面因素决定的。从土质分析来看, 泰达河道沉积物属砂质壤土, 砂粒含量占 56.2%, X 衍射分析也发现其矿物结构中 SiO₂ 含量最高, 而矿物质吸附实验证明 SiO₂ 几乎不吸附磷, 因此沉积物中 SiO₂ 的高含量是造成其对磷吸附力越弱的主要原因。从粘土结构分析上看, 泰达河道沉积物所含的主要粘土矿物是长石 (钠长石和钙长石), 这是一类高岭石族矿物, 实验表明, 此类物质磷吸附容量低, 且容易解吸。从粘土结构上也不利于磷的吸附。此外, 泰达河道沉积物 pH 值、盐度高, 从影响因

素实验的结果来看, 这些条件也是不利于磷吸附, 促进磷释放的。

2. 太湖沉积物以粒径小于 0.01mm 的粉粒为主 (49.6%), 土质属粉壤土。颗粒物粒径小, 比表面积大, 有利于吸附。其粘粒含量较低 (16.8%), 所含粘土矿物主要为伊利石族的白云母, 实验表明, 此类矿物质吸附能力强, 且不易解吸。此外, 太湖沉积物中有机质含量较高, 土壤中的有机质尤其是腐殖质已被证明是能够促进磷的吸附与固定的。以上这几方面决定了太湖沉积物具有易于吸附、难于释放磷的特点。

5.2.4 小结

(1) 太湖沉积物的磷吸附/解吸特性与泰达河道沉积物有很大差别。相比较, 太湖沉积物的最大吸附容量更大 $Q=1.286\text{mg/g}$, 而解吸量较小, 总解吸量为 0.014mg/g , 磷解吸率仅为 0.16。

(2) 泰达河道沉积物属砂质壤土, 砂粒含量占 56.2%, SiO_2 含量高, 主要粘土是长石 (钠长石和钙长石), 导致泰达河道沉积物磷吸附量低, 易解吸。泰达河道沉积物高 pH 值、高盐度的特点也是不利于磷吸附, 促进磷释放的。

(3) 太湖沉积物以粒径小于 0.01mm 的粉粒为主 (49.6%), 土质属粉壤土。颗粒物粒径小, 比表面积大, 有利于吸附。所含粘土矿物主要为伊利石族的白云母, 这些结构特点决定了太湖沉积物磷吸附能力强, 且不易解吸。此外, 太湖沉积物中有机质含量较高, 也能够促进磷的吸附与固定的。

第六章 结论与建议

第一节 泰达河道水质变化规律与对源水排放的建议

根据调查,河道所使用的水源为泰达污水处理厂新水源一厂的“二级出水+CMF产水+CMF反洗水+RO浓水”之混合水。由于RO浓水的排放使得源水的盐度很高,而且不同时间段盐度差别很大。这种情况对河道水生植物的生长十分不利,导致人工栽种的耐盐植物不能成活。河道中,自生的本地沉水植物—川蔓藻成为单一优势种群。在此情况下,建议水厂对RO浓水的排放进行控制,如必须排放,则需要修建RO浓水调节池,定量地与二级出水混合排放以保证河道源水的稳定,改善水生植物的生长环境。

从富营养化指标来看,源水中总磷含量过高,平均值为 2.68mg/L,浓度范围 1.94—3.97mg/l 之间,以磷酸盐为主,约占总磷量的 67%。磷已经开始在河道沉积物中大量的富集,沉积物 TP 含量最高达到了 0.783mg/g,已接近 Langmuir 方程所计算出的最大理论吸附量 $Q=0.954\text{ mg/g}$ 。河道沉积物已经开始由水体中磷的汇转变为源。因此,为了保证河道的健康运行,有必要降低源水中磷的含量。建议对 CMF 反洗水的排放进行控制,以降低水体中磷的负荷。

由河道水质生物相关指标时空变化规律来看,在泰达河道水体中,已经建立起以沉水植物川蔓藻和浮游生物为主的水生生态系统。该系统对磷的去除作用明显,TP 含量随着河道的延伸急剧下降,各点总磷含量均值由一号点的 2.68 mg/L 下降到 4 号点的 0.76 mg/L。其中 TDP 含量均值由一号点的 1.45mg/L 下降到 4 号点的 0.30 mg/L。同时,水体中的浮游植物和沉水植物川蔓藻通过光合作用产生了大量的氧气,成为水体中溶解氧的重要来源。河道水体中的溶解氧含量在 6 月最低,此后不断攀升,在 9 月达到最高,而后略有下降。水体中的溶解氧一直保持在过饱和状态。

在营养盐充足的情况下,水体温度是影响水生生态系统的重要因素,水体中的 chl-a 含量随着进入夏季而逐渐升高,在 9 月达到最高值。而后,随着天气转冷,藻类的生长受到抑制,chl-a 含量随之下降。

第二节 磷在河道沉积物的富集与释放规律

实验分析表明,沉积物中的 TP 含量在监测的 9 个月中有了大幅上升,TP 含量最高达到了 0.783mg/g,而且仍有继续上升的趋势。从磷的形态分析来看,沉积物中 OP 含量较少,IP 为沉积物中磷的主要形态,占 TP 含量的 80%左右。IP 中又以 AP 为主,还有少量的 NAIP。河道各点 OP 含量变化不大,IP 持续高速增长,而 IP 的增长在 6-11 月是 AP 和 NAIP 共同增长的结果,在冰封期 IP 的增长全部是 AP 的增长。

IP 的快速增长说明沉积物对磷酸盐的吸附是磷在沉积物中富集的主要途径。水体环境因子会对这一过程产生很大的影响。其中 pH 和盐度是最主要的两个影响因子。泰达河道沉积物由于其高盐碱性,对溶液的 pH 值具有较强的缓冲能力,使溶液 pH 值稳定在 8.0 左右,溶液略偏碱性。沉积物对磷的吸附量随着 pH 值的升高而下降。与之相对应,沉积物中磷的解吸量随 pH 的升高而上升。盐度对磷的吸附也具有抑制作用,在盐度为 10‰时,最不利于磷的吸附。当盐度低于 10‰时,随着水体盐度的增加,磷吸附量下降,同时解吸量上升。

磷连续解吸实验显示,泰达沉积物对磷的束缚力很弱,磷极易解吸,而且释放大。经过 12 次连续解吸,总解吸量累计达到 0.054 mg/g。泰达河道沉积物保持磷的能力较弱,所吸附的磷很容易在再悬浮过程中释放出来,对水体的健康威胁很大。沉积物中磷动态释放实验结果也验证了这一点,在入水不含磷的情况下,泰达河道沉积物的中磷大量释放,转变为磷的源,连续通水 120 小时后,出水 TDP 浓度仍然保持在 0.054mg/L,超过 GB12941-91 景观娱乐用水水质标准中规定的 C 类水体的总磷浓度标准 (0.050mg/L)。在这中情况下,应尽快降低河道水体中磷的负荷,同时采取合理手段控制沉积物中磷的释放,预防富营养化现象的出现。

第三节 磷释放钝化剂的选择

由磷释放实验可以看出泰达河道沉积物已经由水体中磷的汇转变为磷的源,而且磷的释放能力很强。在这种情况下,本论文对比了常采用三种磷释放控制方法,发现营养盐的钝化技术效果好、方法简单、成本较低,易于施行,在国外已有成熟的应用经验,是适合泰达地区现况的合理方法。对比了两种常

用的磷释放钝化剂—石膏和明矾的施用效果，发现石膏的使用量大，费用高，且会在沉积物表面固结形成硬壳，对于泰达河道沉积物，石膏并不是合适的磷钝化剂。投加明矾抑制磷释放的效果显著，可以将出水的TDP始终保持在0.010mg/L以下，已经达到国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)一类水的总磷浓度要求(0.010 mg/L)。可以考虑使用施加明矾的方法来控制泰达河道沉积物中磷的释放。

在明矾的基础上，本论文将泰达飞灰与明矾混合施用得到了更好的效果，并可以将明矾的投加量降低一倍，减少成本。但是，电厂飞灰中也含有少量的重金属物质，其使用的安全性还需要进一步的实验论证。

第四节 决定泰达河道沉积物磷吸附/解吸特性的主要因素

泰达河道沉积物磷吸附量低，易解吸的特点是由多方面因素决定的。从土质分析来看，泰达河道沉积物属砂质壤土，砂粒含量占56.2%，因此砂粒的性质决定了泰达沉积物的基本吸附特性，是影响磷吸附/解吸特性的最主要的因素。X衍射分析发现泰达沉积物中SiO₂含量最高，而矿物质吸附实验证明SiO₂几乎不吸附磷，因此沉积物中SiO₂的高含量是造成其对磷吸附力较弱的主要原因。

从粘土结构分析上看，泰达河道沉积物所含的主要粘土矿物是长石（钠长石和钙长石），这是一类高岭石族矿物，实验表明，此类物质磷吸附容量低，且容易解吸。从粘土结构上不利于磷的吸附。

此外，泰达河道沉积物pH值、盐度高，从影响因素实验的结果来看，这些条件也是不利于磷吸附，促进磷释放的。

在以上几方面因素的共同作用下，泰达河道沉积磷吸附容量低，且易释放，对河道的健康运行造成重大的潜在危险。

致 谢

在本论文完成之际，首先要感谢我的导师孙红文教授。本项研究从选题、设计，到修改和完成，都倾注着孙老师的大量心血。为了指导我的实验，孙老师经常要在南开本部和泰达学院两地奔波，花费了大量的时间和精力。这一切都令我深深的感激。同时，孙老师严谨的治学态度、敏锐的学术洞察力和孜孜不倦的工作精神更是令我受益非浅。在此，对导师三年来在学业上的辛勤教诲、在工作和生活上的关心和支持，表示由衷的感谢和深深的敬意。

衷心感谢同一课题组的朱琳老师、刘春光老师，泰达膜分离技术中心的傅学起老师和赵桂生老师在实验上的指导和生活上的帮助。

在本论文的实验研究期间，还得到了高文宝、周尊隆、李涛和徐绪铮同学的无私帮助，他们都参与了部分实验研究工作，付出了辛勤的劳动，在此表示诚挚的感谢。同样也感谢师兄侯绍刚、李俊国、燕起社、张学治在我实验设计、数据处理和论文撰写工作中给予的指导和帮助。

在三年的学习生活中还得到了本实验室以及膜中心各位老师和同学的帮助，通过与他们的交流，使我得到了很多的启发，学到了更多的知识，在此一并对他们表示由衷的感谢！

胡智弢

2005年5月

参考文献

- [1] Cooke GD. Advanced Treatment and Diversion of Waste water Storm water in Lake and Reservoir Restoration. Butterworth Boston, MA, 1986
- [2] Brian Moss. 磷, 洗涤剂 and 富营养化的控制——欧洲和北美经验. 日用化学品科学. 2001, 24(6) : 21~24
- [3] Vollenweider R.A. Elemental and biochemical composition of plankton biomass: some comments and explorations. Arch.Hydorbiol, 1985, 105:11~29
- [4] 张英雄, 许淑华. 磷对环境的污染及防止对策. 化工环保, 2002, 22(2) 68~71
- [5] Herman. G , Nishri. A, Berman. T . A long-term prediction model for total phosphorus concentrations in lake Kineret. Water Res, 1989, 23(1), 61~ 66
- [6] DeMontigny C. & Prairie Y. The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment. Hydrobiology, 1993, 253:141~ 150.
- [7] 徐铁群, 熊慧欣, 赵秀兰. 底泥磷的吸附与释放研究进展. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 147~149
- [8] Darke A. & Mark R. Walbridge. Al and Fe biogeochemistry in a flood plain forest: Implications for Pretention. Biogeochemistry, 2000, 51: 1~ 32
- [9] Slomp, C.P, Van der Gaast, S.J. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. Marine Chemistry, 1996 52:55~73
- [10] Eckert W, Nishri, A , Parparova R. Factors regulating the flux of phosphate at the sediment-water interface of a subtropical calcareous lake : A simulation study with intact sediment cores . Water Air & Soil Pollution , 1997 , 99 :401~ 409.
- [11] Dodor DE, Oya K. Phosphate sorption characteristics of major soils in Okinawa, Japan. Commun Soil Sci Plant Anal. 2000, 31(3 - 4):277~88.
- [12] Kuo S. Application of a modified Langmuir isotherm to phosphate sorption by some acid soils. Soil Sci Am Soc. 1988, 52:97~102.
- [13] M. Del Bubba. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. Water Research. 2003, 35:3390~3400
- [14] 张路, 范成新, 秦伯强等. 模拟扰动条件下太湖表层沉积物磷行为的研究. 湖泊科学, 2001, 13(1):35~42
- [15] 孙耀. 丁字湾沉积物间隙水中N、P 营养盐的分布及其在沉积物—水界面的扩散通量. 海洋水产研究, 1996, 14 :105~111.
- [16] Holdren GC , David E. Armstrong , factors affecting phosphorus release from intact lake sediments cores. Environ. Sci. Technology, 1980, 14 (1) :79~87.

- [17] 王庭健, 苏睿, 金相灿等. 城市富营养湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响. 环境科学研究, 1994, 7(4): 12~19
- [18] 由文辉. 沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响. 上海环境科学, 1997, 16(12): 23~25
- [19] A. Kaiserli, D. Voutsas. Phosphorus fractionation in lake sediments-Lakes Volvi and Koronia, N. Greece. Chemosphere, 2002, 46: 1147~1155
- [20] 刘敏, 侯立军等. 长江河口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征. 地理学报, 2002, 57(4): 397~406
- [21] 张斌亮, 张昱等. 长江中下游平原三个湖泊表层沉积物对磷的吸附特征. 环境科学学报, 2004, 24(4): 595~600
- [22] DeMontigny C. & Prairie Y. The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment. Hydrobiology, 1993, 253: 141~150
- [23] 王庭健, 苏睿, 金相灿. 城市富营养湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响. 环境科学研究, 1994, 7(4): 12~19
- [24] Liikanen A. N. U. Effects of temperature and oxygen availability on greenhouse gas and nutrient dynamics in sediment of a eutrophic mid-boreal lake. Biogeochemistry, 2002, 59: 269~286
- [25] Istvanovics V. Seasonal variation of phosphorous release from the sediments of shallow lake. Water Research, 1988, 22(12): 1473~1481
- [26] Gomez E, Durillon C. Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence. Water Research, 1999, 33(10): 2437~2447.
- [27] Pant H K, Reddy K R. Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions. Environ. Qual., 2001, 30: 1474 - 1480
- [28] hang S C, M L Jackson. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci. 1957, 84: 133-144
- [29] 付永清, 周易勇. 沉积物磷形态的分级分离及其生态学意义. 湖泊科学, 1999, 11(4): 376-381
- [30] Ruban V, Brigault S, Demare D, et al. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France. Journal of Environmental Monitoring. 1999, 1(4): 403-407.
- [31] Ruban V, López-Sánchez J F, Pardo P, et al. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments: A synthesis of recent works. Fresenius J. Anal. Chem. 2001, 370: 224~228.
- [32] 马严, 沈学优, 林道辉. 南太湖沉积物磷的释放研究. 上海环境科学, 2000, 19(8): 391~393
- [33] 董浩平, 姚琪. 水体沉积物磷释放及控制. 水资源保护, 2004, 6: 20~24
- [34] 朱广伟, 陈英旭, 田光明. 水体沉积物的污染控制技术研究进展. 农业环境保护,

- 2002, 21(4):378~380.
- [35] Murpy T P, Hall K G, Norteote T O. Lime treatment of a hardwater lake to reduce eutropication. *Lake and Reservoir Management*, 1998, 4(2):51~62
- [36] Jorg Lewandowski, Inke Schauser, Michael Hupfer. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Susser See(germany). *Water Research*, 2003, 37:3194~3204
- [37] 朱广伟, 陈英旭, 周根娣等. 运河(杭州段)沉积物磷释放的模拟试验. *湖泊科学*, 2002, 14(4):343~349
- [38] 濮培民, 王国祥, 胡春华等. 底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗?. *湖泊科学*, 2000, 12(3):269~279
- [39] 刘春光, 丘金泉, 王雯, 庄源益. 富营养化湖泊治理中的生物操纵理论. *农业环境科学学报*, 2004, 23(1):198~201
- [40] 朱广伟, 秦伯强, 高光. 浅水湖泊沉积物磷释放的重要因子——铁和水动力. *农业环境科学学报*, 2003, 22(6):762~764
- [41] 王雨春, 万国江等. 湖泊现代化沉积物中磷的地球化学作用及环境效应. *重庆环境科学*, 2000, 4:39~41
- [42] 傅庆红, 蒋新. 湖泊沉积物中磷的形态分析及其释放研究. *四川环境*, 1994, 13(4):21~24
- [43] 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. *热带海洋*, 2000, 19(1):76~79
- [44] 高丽等. 滇池沉积物磷酸盐吸附和矿物质学特征的研究. *农业环境科学学报*, 2004, 23(2):259~262
- [45] Syers JK, Browman MG, Smillie GW, Corey RB. Phosphate sorption by soil evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil.Sci.Soc.Am Proc.*, 1973, 37:358~363
- [46] Holford ICR, Wedderburn RWM, Mattingly GEG. A langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Soil Scie.* 1974, 25:242~255
- [47] M. Del Bubba, C. A. Arias, H. Brix, Phosphorous adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Research*, 2003, 37:3390~3400
- [48] Veith JA, Sposito G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. *Soil Sci Soc Am.* 1997, 41:697~702

- [49] De Groot C J, Golterman H L. Sequential fractionation of sediment phosphate. *Hydrobiologia*, 1990, 192:143~148
- [50] Hieltjes A H, Lijklema L. Fractionation of inorganic phosphorus in calcareous sediments. *Journal of Environmental Quality*, 1980, 8:130~132
- [51] Fu Y Q, Zhou Y Y, Li J Q. Sequential fractionation of reactive phosphorus in the sediment of a shallow eutrophic lake-Donghu Lake, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2000, 12(1):57-62.
- [52] 徐正提, 徐慧, 徐舒. 底质样品微波消解总磷测定研究. *中国环境检测*, 2004, 30(3): 30~32
- [53] 温晓露, 黄凌军等. 微波消解分光光度法测定污泥中的磷. *有色冶金设计与研究*, 2003, 24(3): 88~90
- [54] 朱庆亮, 徐高峰等. 移植川蔓藻对育苗用海水净化作用的研究. *齐鲁渔业*, 2001, 18(4): 31~35
- [55] 李配国, 何振平等. 虾池杂草——“川蔓藻”的生态学及除草剂的效果. *河北渔业*, 2002, 2: 13~14
- [56] 王晓蓉, 华兆哲等. 环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响. *环境化学*, 1996, 15(1): 14~19
- [57] 张恒军, 吴群河. 底泥的氮、磷释放及其微生物影响的研究. *环境评价与监测*, 2003, 增刊: 20~24
- [58] 王紫雯, 陈昌军, 蔡胜利. 青山水库底泥磷释放与库区水体磷浓度的关系. *环境污染与防治*. 2001, 23(4):162~164
- [59] 钱端萍, 陈振楼等. 崇明东滩沉积物再悬浮对沉积物—水界面氮、磷交换行为的影响. *环境科学* 2003, 24(5): 114~119
- [60] 黄清辉, 王东红等. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系. *中国环境科学*, 2003, 23(6): 583~586
- [61] 王国祥, 成小英, 濮培民. 湖泊藻型富营养化控制——技术、理论及应用. *湖泊科学*, 2002, 14(3): 273~282
- [62] Murphy T P, Hall K G, Northeote T O. Lime treatment of a hardwater lake to reduce eutropication. *Lake and Reservoir Management*, 1998, 4(2): 51~62
- [63] Jorg Lewandowski, Inke Schauser, Michael Hupfer. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Susser See (germany). *Water Research*, 2003, 37:3194~3204
- [64] 李勇, 王超. 城市浅水型湖泊底泥磷释放的环境因子影响实验研究. *江苏环境科技*, 2002, 15(4): 4~6
- [65] 韩沙沙, 温琰茂. 富营养化水体沉积物中磷的释放及其影响因素. *生态学杂志*, 2004, 23(2): 98~101
- [66] Torrent J, Schwertmann U & Barron V. Phosphate sorption by natural hematites. *European Soil Sci.* 1994, 45:45~51
- [67] Eila Varjo, Anu Liikanen ect al. A new gypsum-based technique to reduce methane

- and phosphorus release from sediments of eutrophied lakes: (Gypsum treatment to reduce internal loading). *Water Research*, 2003, 37: 1~10
- [68] Sùndergaard M., Kristensen P. and Jeppesen E. Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and windexposed Lake Arrest, Denmark. *Hydrobiologia* 228, 91~99.
- [69] Emil Rydin, Eugene B Welch. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake in lake sediments. *Water Research*, 1998, 32(10):2969~2976
- [70] Darke A. & Mark R. Walbridge. Al and Fe biogeochemistry in a flood plain forest: Implications for Pretention: *Biogeochemistry*, 2000, 51:1~ 32
- [71] 李文青, 翟建平. 粉煤灰中的微珠特征及形成机理探讨. *环境工程*, 1997, 15 (4): 51~56
- [72] 庆承松, 任升莲, 宋传中. 电厂粉煤灰的特征及其综合利用. *合肥工业大学学报*, 2003, 26 (4): 529~534
- [73] 汤鸿霄、钱易, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理 (上卷). 北京: 中国环境科学出版社, 2000
- [74] 余贵芬, 蒋新等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响. *环境科学*, 2002, Vol. 23(5):110~112
- [75] 白庆中, 宋燕光, 王晖. 有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响. *环境科学*, 2000, Vol. 9(5):64~67
- [76] 亢宇, 鲁安怀等. 北京六里屯垃圾填埋场天然粘土对有机污染物的吸附结果与讨论. *中国非金属矿工业导刊*, 2002, 2: 42~44
- [77] 李万山, 高斌. HDTMA 改性粘土对模拟地下水中苯系物的吸附. *中国环境科学*, 1999, 19 (3): 211~214

个人简历

作者简介：胡智弢（1980.7.22—），男，汉族，硕士研究生，
2001年7月于南开大学环境科学与工程学院获得理学学士学位，
现就读南开大学环境科学与工程学院，进行水体富营养化方面的研究。

学术论文研究成果：

- 已发表论文：1. 胡智弢，孙红文，谭媛. 湖泊沉积物对 N 和 P 的吸附特性及影响因素研究. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1212-1216
2. 胡智弢，孙红文，周尊隆. 泰达河道沉积物对磷酸盐的吸附特性及最大吸附容量. 中国水环境污染控制与生态修复技术高级研讨会论文集, 2:40-47
3. 侯绍刚，胡智弢，孙红文，黄国兰. 固相萃取-高效液相色谱法测定生活废水中壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物. 中国环境监测（已接收）

- 拟投稿论文：1. 新建河道沉积物中磷含量变化与形态分析
2. 泰达河道沉积物对磷酸盐的吸附/解吸特性与磷释放潜力分析
3. 沉积物磷释放钝化剂的效果比较与改进
4. The influence of the clay instrument of the sediment in phosphorus adsorption and desorption.

拟申请专利：《一种结合原位覆盖技术与化学钝化技术的新型磷释放抑制剂》