

模拟沉积磷迁移转化行为的铁盐影响机制研究

牛晓君¹,王计平²

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 工业聚集物区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006; 2. 华东理工大学旅游管理系, 上海 200237)

摘要 室内模拟研究了沉积物中不同形态磷在不同浓度铁盐影响下, 在沉积层中的垂直迁移转化行为. 结果表明, 分别向模拟系统投加的 10 mL 和 50 mL 的 1 mol/L FeCl_3 溶液, 沉积层中磷的含量降低, 投加 30 mL 的 1 mol/L FeCl_3 溶液时, 沉积层中磷含量增加. 沉积物中适当的铁盐会阻止沉积物磷向水体释放, 铁盐浓度过高或过低, 在一定程度上都会促进沉积物中磷的释放, 实验结果对研究内源磷释放与湖泊富营养化有重要的意义.

关键词 沉积磷; 迁移转化; 铁盐

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3502-07

Simulation Study on Behaviors of Sediment Phosphorus Affected by Iron Ion

NIU Xiao-jun¹, WANG Ji-ping²

(1. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Department of Tourism Management, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract A simulation study has been done that vertical transport of conduct of phosphorus in sediment affected by iron inorganic salt. The results showed: when 10 mL or 50 mL of 1 mol/L FeCl_3 solution were added to the simulation system respectively, phosphorus content in sediments was reduced, however, 30 mL of 1 mol/L FeCl_3 solution was added, phosphorus content of sediments increased. Appropriate quantum iron inorganic salt will prevent phosphorus in sediment released to the water, otherwise, iron ion quantum added is too high or too low, to a certain extent, will promote the release of phosphorus in the sediments. The results of the study will help further study on the release of the source of phosphorus and lake eutrophication.

Key words sediment phosphorus; transfer and transformation; iron inorganic salt

水体富营养化是当今世界各国面临的水环境问题之一^[1], 沉积物磷的释放和内源污染控制问题一直是国内外关注的研究热点^[2~5]. 人们对湖泊沉积环境中磷等营养元素的含量、分布和迁移转换规律极其关注^[6~9]. 沉积物是湖泊磷的主要归宿, 进入沉积物的磷受到成岩作用改造将重新迁移到水体^[10]. 因此, 沉积物磷的迁移转化, 对湖泊生态系统具有重要意义. 在沉积磷的生物地球化学循环中, 沉积物环境条件对沉积磷的影响和作用机制也更重要^[11].

沉积磷的源汇过程及其循环中取决于地质、物理、化学和生物等诸多因素. 上覆水相中的磷可为沉积物中的铁铝水化物、粘土矿物、磷灰石或有机质吸附和固定, 这些形态相异的磷往往有其特定的生态学意义^[12]. 沉积物中的磷、铁、锰、钼、硫、水生生物、微生物等对沉积磷的释放过程也起到较大作用^[13~16], 其中铁和磷的循环对沉积物与水层间的磷酸盐交换起了重要作用^[17~20].

本实验主要模拟研究沉积物中的磷在不同浓度铁盐环境条件下的垂直迁移转化过程, 结果对于湖

泊不同形态沉积磷的迁移、转化、释放过程有重要意义.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

用彼得森采泥器采取华南理工大学西湖沉积物样, 并在 0 ~ 4℃ 下避光储存. 采样点: 湖水水温 30℃, 水深 1.2 m.

1.2 沉积物磷形态分析方法

总磷(P_T)、可交换溶解磷(P_{s-e})、溶解态磷(P_{sol})、铝磷(P_{Al})、铁磷(P_{Fe})、钙磷(P_{Ca})、有机磷(P_{org})分析方法见文献[21].

1.3 不同铁盐浓度条件的模拟试验

收稿日期: 2008-12-31; 修订日期: 2009-06-03

基金项目: 教育部高校博士学科点专项基金项目(200805611054); 教育部留学回国人员基金项目(2009.01); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF06004); 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室开放课题项目(G01N9080050)

作者简介: 牛晓君(1973~), 男, 博士, 主要研究方向为水体富营养化和废水重金属资源化, E-mail: xjniu@scut.edu.cn

将无磷的自来水加入到沉积物中,加入不同量的 1 mol/L FeCl_3 溶液调节体系的铁盐含量,然后分别装入高 80 cm,内径为 60 mm 的 5 根玻璃柱,使泥水高度比为 3:5.柱状样中沉积层共分为 3 层,每层的高度 10 cm,分别模拟为泥水界面层、过渡层、正常沉积层.其后,每 12 d 取样分析不同沉积层中磷形态浓度,其中在每个不同量的 FeCl_3 溶液条件下,共进行 60 d 磷的动态迁移转化模拟试验,并设置空白对照实验.

2 结果与讨论

2.1 原始空白环境条件沉积磷形态迁移转化行为

图 1 表明了在不加铁盐溶液只加无磷自来水时的环境条件下,沉积物磷形态的迁移转化.各种形态磷的含量分布表明,铁磷含量最大,其次是钙磷.溶

解态磷、交换态磷和铝磷的含量都比较低.在反应初始阶段第 12 d 时,铝磷在所有沉积层的含量都高于其原始值,反应出其它形态磷转化为铝磷,各种磷形态在整个实验过程中,进行形态间动态相互转化,在 60 d 时,铝磷在正常沉积层、过渡层的总含量都低于前一时间段,总体呈现被转化和释放的状态.在整个实验过程中,总磷在 3 个沉积层的总含量都有不同程度的降低,表现为磷从沉积物释放到水体.溶解态磷、交换态磷和钙磷在整个实验时间中,所有沉积层的含量都低于初始时的值.在第 12、24、60 d,正常沉积层、过渡层铁磷比原来的初始含量都略有升高,所以,沉积物中各种磷形态,在原始环境下,铁磷不易迁移释放到水体,并且有别的形态磷转化为铁磷的趋势.其它形态的磷

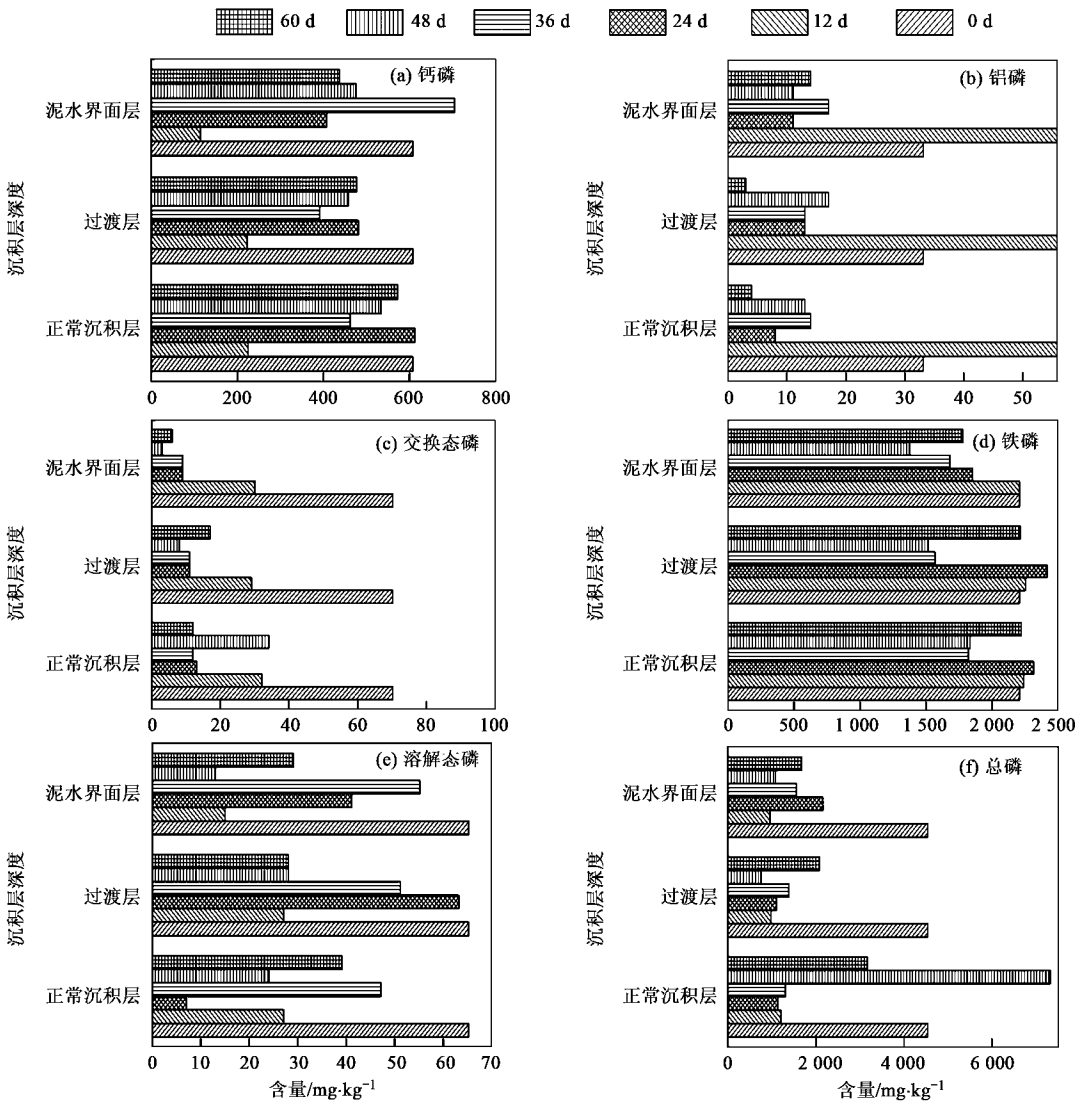


图 1 原始空白环境时沉积磷形态迁移转化

Fig.1 Transformation and migration of sediment phosphorus not affected by FeCl_3

含量的减少证明了其向水体迁移释放并转化导致其含量减少.在沉积物层的迁移趋势上,除铝磷外所有磷都表现出向上迁移的态势,即从正常沉积层依次向过渡层、泥水界面层、水体迁移.

2.2 加入 1 mol/L FeCl₃ 溶液 50 mL 对沉积磷形态迁移转化的影响

铁盐对沉积物磷形态的迁移转化影响如图 2 所示.在所有形态磷中,铁磷的含量最高,其值为2 148 mg/kg.钙磷其次,铝磷含量最小.

从整个沉积层磷的转化来看,所有沉积层的铁磷、钙磷在整个实验过程,其含量都有所降低,结果表明,在这种环境条件下,沉积物以钙磷、铁磷的形式减少释放到水体,并有部分转化为其它形态磷.出现这种现象,主要是由于铁盐增加,产生更多 Fe(OH)₃,体系酸性增强的结果.

总磷在整个实验过程中,表现为所有分层的含量不断增加,这一方面是由于初始时混合体系水体中颗

粒物的沉降造成的.另一方面,铁盐对磷的作用,抑制了总磷向水体迁移释放.溶解态磷和交换态磷在整个反应过程中,也表现为含量增加的趋势.从所有沉积分层中可以看出,在整个实验过程中,其它形态磷转化为总磷、溶解态磷和交换态磷,使其含量增加.

沉积磷含量变化表明,在 3 个沉积分层中,总磷、钙磷在第 36、48、60 d,呈现由正常沉积层向过渡层、泥水界面层、最后到水体迁移的趋势;铁磷在 12 d 时,有向上迁移的趋势,随后基本都表现为向正常沉积层迁移.铝磷、溶解态磷、交换态磷在整个实验过程中也表现出不同的迁移趋势.

2.3 加入 1 mol/L FeCl₃ 溶液 30 mL 对沉积磷形态迁移转化的影响

图 3 表明,铁磷、钙磷在沉积磷中所占的量远大于其它形态磷的含量,铝磷含量最低,其最大含量只有 10 mg/kg.

从总磷的时间变化规律可以知道,在 60 d 之

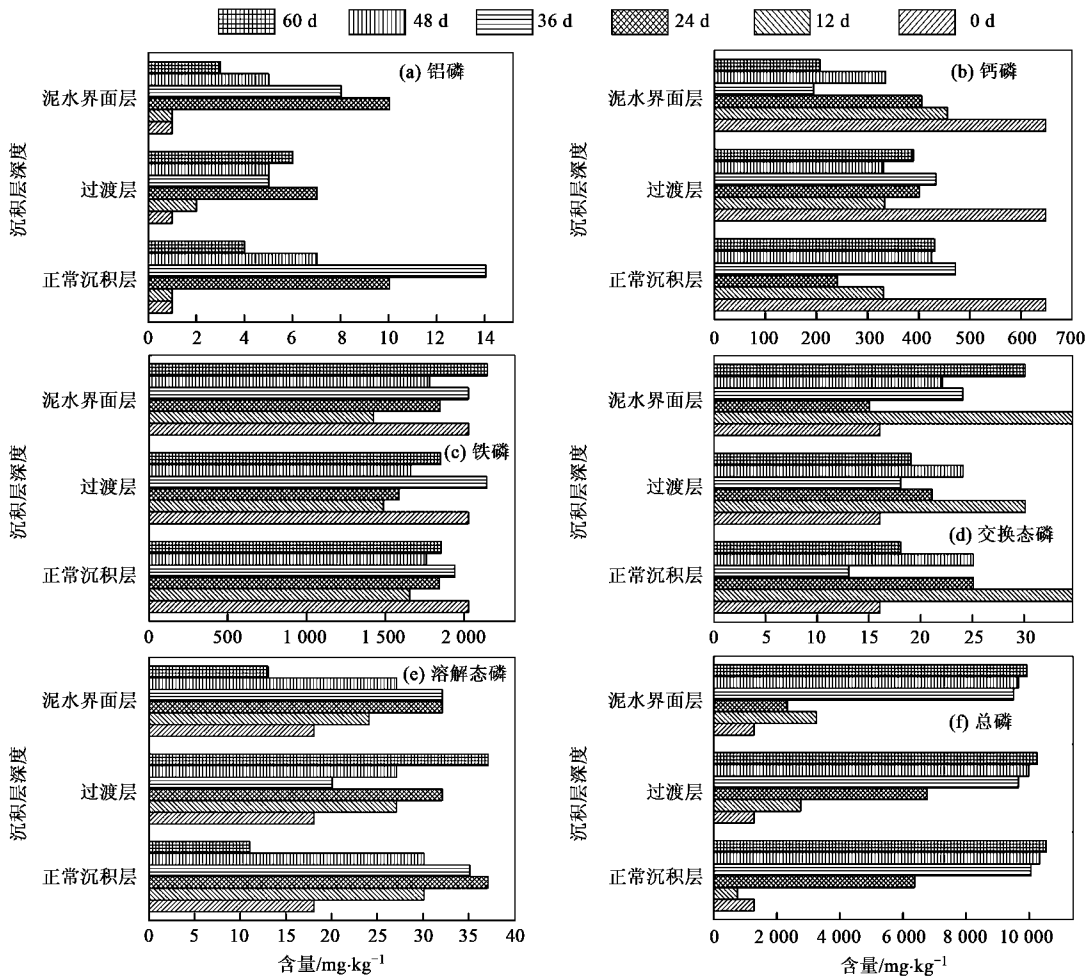


图 2 50 mL 的 1 mol/L FeCl₃ 溶液对沉积磷形态迁移转化

Fig.2 Transfer and transform of phosphorus from lake sediments affected by 1 mol/L FeCl₃ of 50 mL

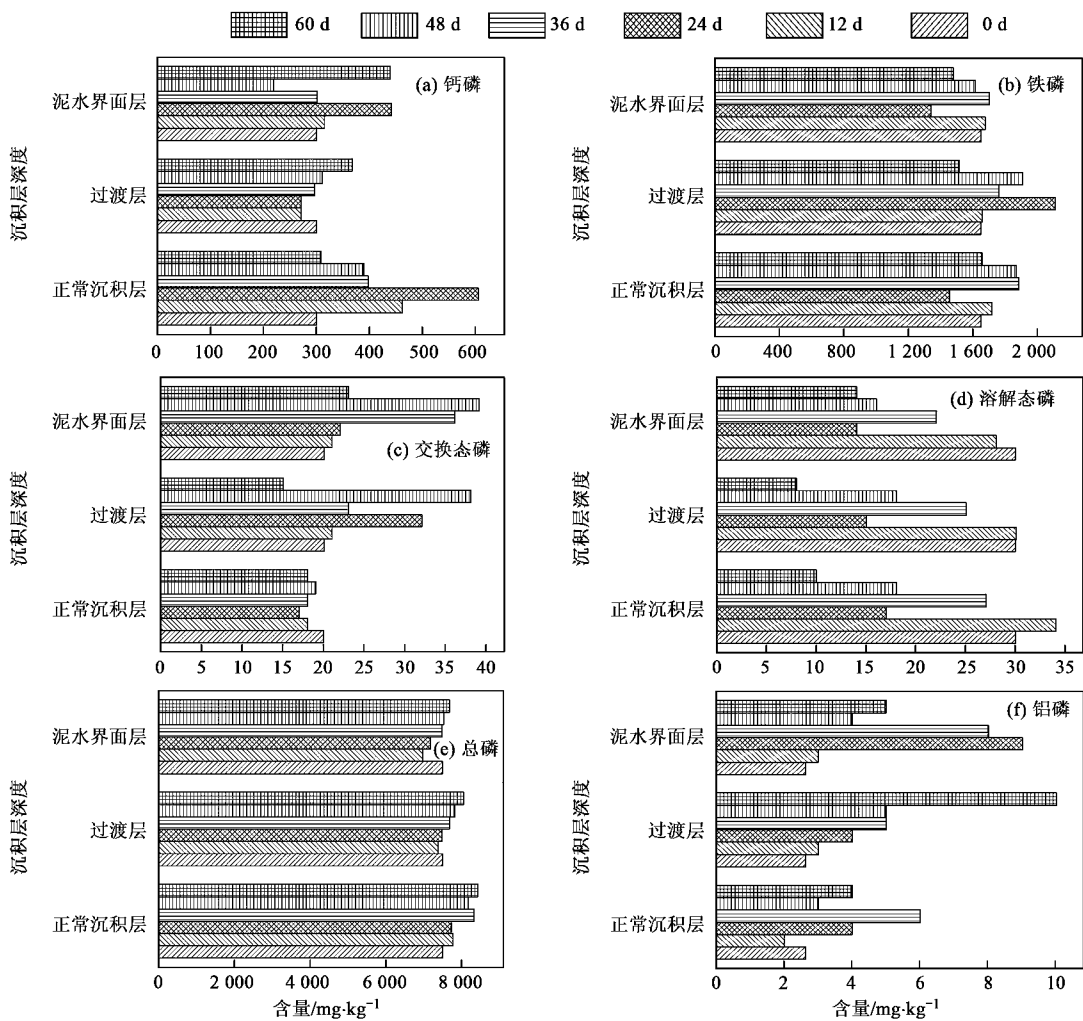


图 3 30 mL 的 1 mol/L FeCl_3 溶液对沉积磷形态迁移转化

Fig.3 Transfer and transform of phosphorus from lake sediments affected by 1 mol/L FeCl_3 of 30 mL

内,其不易向水体释放,并且在整个实验过程中,其含量在各沉积层有所增加,这一方面由于初始时水体中颗粒物的沉降导致沉积层中总磷增加,另一方面,铁盐对体系磷的作用,也使水体中磷向沉积物迁移,最后使总磷含量增加。

铁盐对沉积磷的影响,使其它形态磷向铝磷转化,在整个实验过程中,铝磷在各个沉积层中的含量都有所增大,同时也表明:在这种环境条件下,沉积物中向水体释放磷不是以铝磷为主要形式的。

图 3 中还表明,溶解态磷在实验过程中,其在各个沉积层的量都在减少,并且一直保持着由正常沉积层向上迁移释放的趋势,其在各沉积层中转化为其它形态磷,并向水体释放。钙磷在整个过程中表现为从正常沉积层向过渡层、泥水界面层迁移,与其它形态磷之间的相互转化现象不十分明显。铁磷整体趋势表现为向上迁移,并在 60 d 时,表现出向水体

释放和转化为其它磷的现象,在各个沉积层中,其它形态磷不断转化为交换态磷,使其含量增加,并且向正常沉积层迁移。

2.4 加入 1 mol/L FeCl_3 溶液 10 mL 对沉积磷形态迁移转化的影响

在加入 1 mol/L FeCl_3 溶液 10 mL 以后,沉积物各种磷形态的迁移转化如图 4 所示:铁从正常沉积层向泥水界面层、水体迁移和释放,总磷的变化规律与上述 2 种情况一致。

沉积层中各形态磷含量变化表现为,铝磷在初始时,其含量略有降低,结果部分铝磷转化为其它形态磷,并有部分释放到水体,总体上,其浓度梯度是由泥水界面层向过渡层、正常沉积层迁移,总磷含量在实验过程中,其含量不断增加,总的来看,由正常沉积层向泥水界面层迁移,铁磷和钙磷含量都在实验过程中表现出不断降低的趋势,铁磷表现为由泥

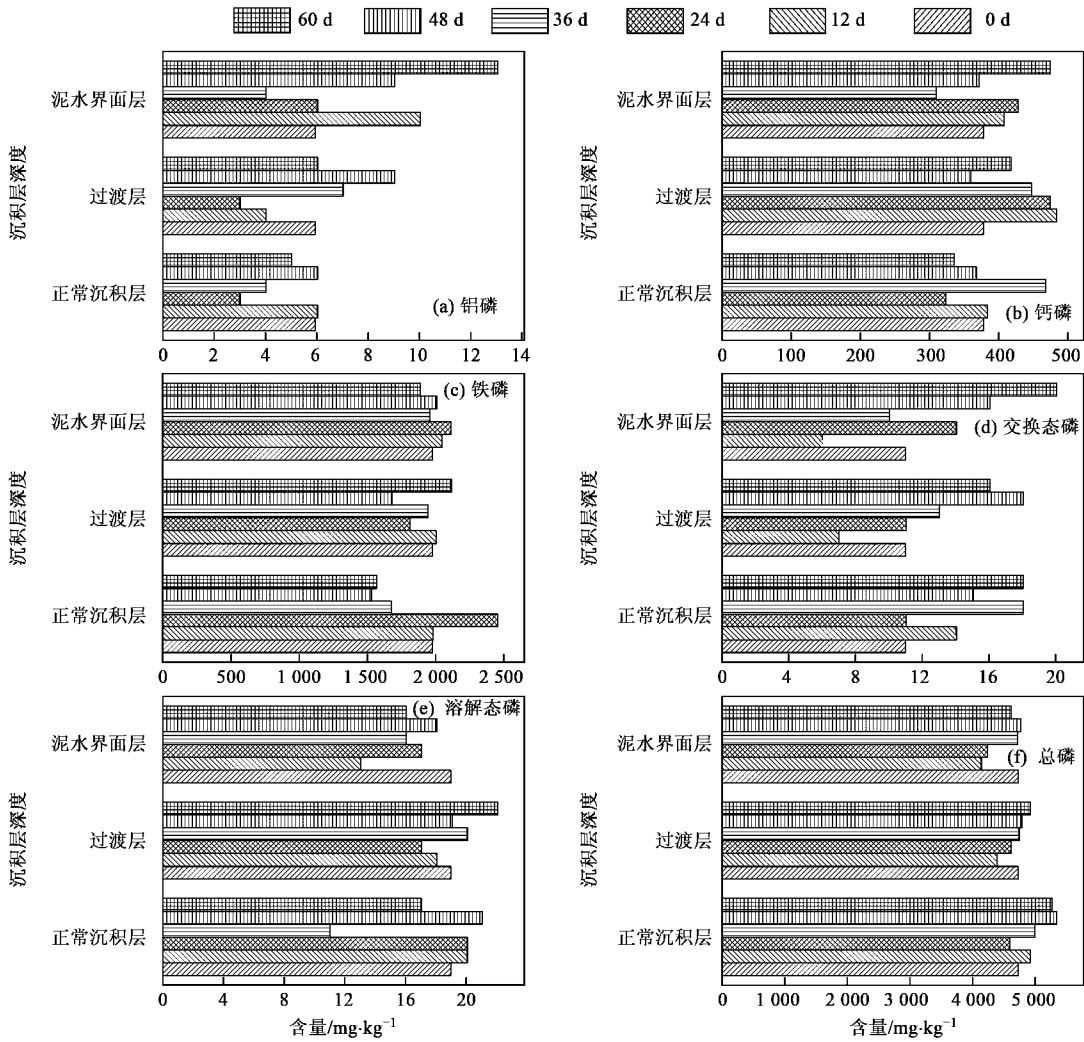


图 4 10 mL 的 1 mol/L FeCl_3 溶液对沉积磷形态迁移转化

Fig.4 Transfer and transform of phosphorus from lake sediments affected by 1 mol/L FeCl_3 of 10 mL

水界面层向下正常沉积层迁移,钙磷在各沉积层的迁移方向在整个实验过程中,其转移趋势不一致,不同的时间阶段,迁移方向有所不同.

2.5 铁盐浓度的变化对沉积磷形态迁移转化的影响

不同添加量的铁盐对各种形态磷迁移转化影响在各沉积层(正常沉积层、过渡层、泥水界面层)平均含量变化趋势见图 5.图 5 表明:在投加铁盐后,铁磷、铝磷、溶解态磷、交换态磷和钙磷含量在沉积各层中降低,结果表明这些形态的磷向水体迁移,而总磷由于铁盐的作用,沉积各层中表现为其含量呈现增加的趋势.

从图 5 中可以看出:每个沉积层中溶解态磷的平均含量的变化趋势一致,在实验初始,溶解态磷含量最高,随着反应的进行,沉积层中溶解态磷含量降低趋势明显,当投加铁盐后,随着铁盐投加量的增

加,溶解态磷在沉积物中的含量不断增加,由此可以推断出铁盐对溶解态磷的释放有抑制作用^[22].

总磷在实验初,由于和无磷水体的混合,总磷迅速由沉积层向水体释放.结果表现为,实验初始时,各沉积层中,总磷含量降低.当投加铁盐后,铁盐对水体磷作用,形成磷酸铁,使沉积层中总磷的含量逐渐增加.在沉积物中铁盐浓度低的情况下,总磷含量较低,随着铁盐含量的增加,总磷的含量也随着增加,但是当沉积物铁盐的投加量达到 50mL 时,总磷的含量呈下降趋势.结果表明,沉积物中适当的铁盐会阻止沉积物磷向水体释放,铁盐浓度过高或过低,在一定程度上都会促进沉积物中磷的释放,这一方面是由铁盐浓度改变沉积物环境的 pH 条件^[23],另一方面是铁盐与磷酸根的作用.铁盐对沉积层总磷迁移转化的影响,对沉积层中磷向水体释放有一定

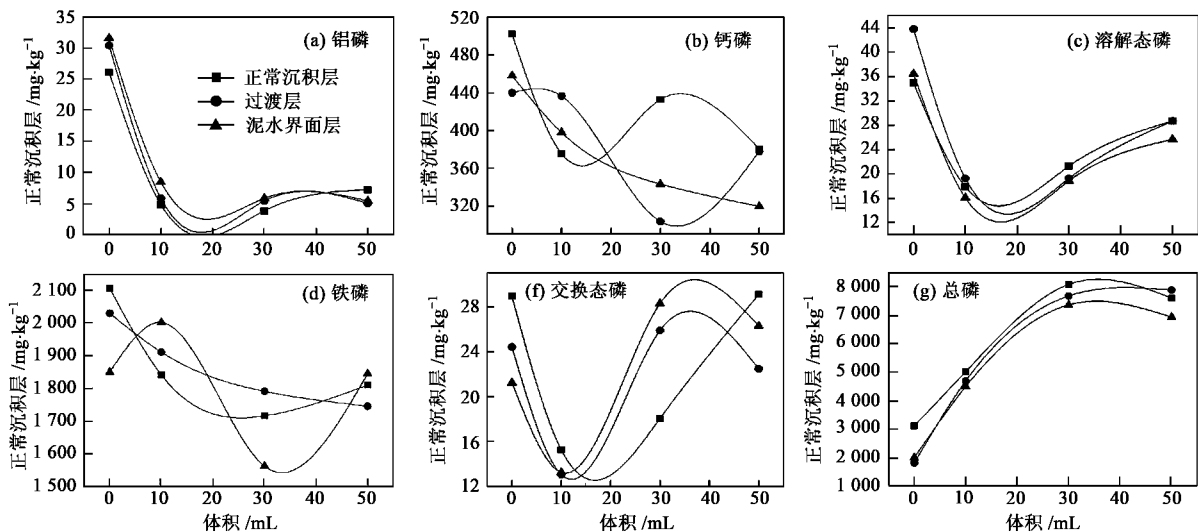


图5 铁盐不同添加量对沉积磷形态迁移转化的影响
Fig.5 Transfer and transform of phosphorus from lake sediments affected by FeCl₃

的影响。

当在沉积物中投加铁盐量在 10、30 mL 时,铝磷、铁磷的含量降低,促进了它们向水体释放,当铁盐投加量增加到 50 mL 时,铝磷在正常沉积层的含量升高,在过渡层和泥水界面层继续下降,这说明铝磷在这种情况下,一方面继续向水体释放,另一方面,过渡层向正常沉积层迁移,铁磷在沉积物中的含量增加。这可能是由于铁盐的投加量的变化,改变了沉积环境条件中的 pH 值和铁盐浓度,综合作用的结果,导致铁磷含量增加。30、50 mL 的铁盐投加量促进沉积物中交换态磷含量增加,在铁盐浓度增加时,泥水界面层和过渡层其含量有所降低,表现出交换态磷此时一方面转化为其它形态磷,一方面也向水体释放。正常沉积层的量仍然不断增加,有两方面原因造成这种结果:由过渡层相迁移和其它形态磷的转化。钙磷在 3 个沉积层中平均含量的变化趋势不尽相同,实验初始,其含量最高。铁浓度的增加,导致泥水界面层含量不断降低,有不断向水体释放的趋势,但是过渡层先降低后升高,最终会导致钙磷向水体释放的趋势变慢。

3 结论

(1) 沉积物中适当的铁盐会阻止沉积物磷向水体释放,铁盐浓度过高或过低,在一定程度上都会促进沉积物中磷的释放。

(2) 随着铁盐投加量的增加,铁盐对溶解态磷的释放有抑制作用;铝磷、铁磷在沉积物中铁盐投加量在 10、30 mL 时,它们的含量降低,促进了它们向水体释放,当铁盐投加量增加到 50 mL 时,铝磷在正常沉积层的含量升高,在过渡层和泥水界面层继续下降,继续向水体释放,铁磷在各沉积层中的含量增加,在铁盐浓度增加时,交换态磷在泥水界面层和过渡层其含量有所降低,表现出交换态磷此时一方面转化为其它形态磷,一方面也向水体释放,铁浓度的增加,导致钙磷泥水界面层含量不断降低,有不断向水体释放的趋势,但是过渡层表现为先降低后升高,最终会导致钙磷向水体释放的趋势变慢。

参考文献:

- [1] National Research Council. Restoration of aquatic ecosystems: Science, technology, and public policy [R]. Washington DC: National Academy Press, 1992.
- [2] 秦伯强. 太湖水环境面临的主要问题研究动态与初步进展 [J]. 湖泊科学, 1998, 10(4): 1-9.
- [3] 李文朝, 尹澄清, 陈开宁, 等. 关于湖泊沉积物磷释放及其测定方法的争议 [J]. 湖泊科学, 1999, 11(4): 296-303.
- [4] 华兆哲, 朱晓青, 王晓蓉. 太湖沉积物磷释放对羊角月牙藻的生物可利用性研究 [J]. 环境科学学报, 2000, 20(1): 100-105.
- [5] 范成新, 张路, 包先明, 等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及量化——2. 磷释放的热力学机制及源-汇转换 [J]. 湖泊科学, 2006, 18(3): 207-217.
- [6] Hooda P S, Rendell A R, Edwards A C, et al. Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water [J]. J Environ Qual, 2000, 29: 1166-1171.
- [7] 孙云明, 宋金明. 中国近海沉积物在生源要素循环中的功能 [J]. 海洋环境科学, 2002, 21(1): 26-33.
- [8] Zhang H, Shan B. Historical distribution and partitioning of phosphorus in sediments in an agricultural watershed in the Yangtze-Huaihe region, China [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42: 2328-2333.

[9] Lucotte M D , Anglejan B. Processes controlling phosphate adsorption by iron hydroxides in estuaries[J]. Chemical Geology , 1988 , **67** : 75-83 .

[10] 范成新 ,张路 ,秦伯强 ,等 .风浪作用下太湖悬浮态颗粒物中磷的动态释放估算[J].中国科学(D 辑) ,2003 ,**33**(8) :760-768 .

[11] 岳维忠 ,黄小平 .近海沉积物中氮磷的生物地球化学研究进展[J]. 台湾海峡 , 2003 ,**23**(3) :407-415 .

[12] Leon P M L , Hilde B M T , Jan G M R , Sulfate-Induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands [J]. Environmental Science & Technology , 1998 ,**32**(2) :199-205 .

[13] Dietmar G , Ulrich S , Armin B. Free phosphine from the anaerobic biosphere[J]. Environ Sci Pollut Res , 1996 ,**3**(1) :17-19 .

[14] 焦念志 .关于沉积物释磷问题的研究[J]. 海洋湖沼通报 , 1989 ,**2** :80-84 .

[15] 朱广伟 ,高光 ,秦伯强 ,等 .浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J].水科学进展 , 2003 ,**14**(6) :714-719 .

[16] Holdren Jr G C , Armstrong David E. Factors Affecting Phosphorus Release from Intact Lake Sediment Cores[J]. Environ Sci Technol , 1980 ,**14** :79-87 .

[17] Mortimer C H. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes[J].J Ecol , 1941 ,**29** :280-329 .

[18] Baccini P. Phosphate interactions at the sediment-water interface [A]. In :Stumm W. Chemical Processes in Lakes[C]. Wiley ,NY , USA . 1985 .189-224 .

[19] Curtis P C. Effects of hydrogen ion and sulphate on the phosphorus cycle of a Pre-cambiumShield lake[J]. Nature ,1989 ,**337** :156-158 .

[20] Joseph B U , James K E , Charles R O. Phosphates in Sediments of Pamlico Estuary[J]. Environ Sci Technol ,1974 ,**8** :56-58 .

[21] 中国土壤学会农业化学专业委员会 .土壤农业化学常规分析方法[M].北京 :科学技术出版社 ,1989 .104-107 .

[22] Lindsay J S , Robertg Q. Stability of Phosphorus within a Wetland Soil following Ferric Chloride Treatment To Control Eutrophication[J]. Environ Sci Technol , 2001 ,**35** :4126-4131 .

[23] Lambertus L. Interaction of Orthophosphate with Iron(III) and Aluminum Hydroxides[J]. Environ Sci Technol ,1980 ,**14** :537-541 .