

岩溶地下河沉积物对氨氮的等温吸附特征

郭芳¹, 陈坤琨², 姜光辉¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 2. 江西省九江市环境科学研究所, 九江 332000)

摘要:岩溶含水层是西南地区最重要的含水层之一. 含水层的管道系统蕴藏着丰富的沉积物, 这些沉积物可能成为污染物运移和转化的载体. 以广西柳州市 2 个典型地下河系统为例, 通过室内模拟的方法, 研究地下河沉积物对氨氮的吸附特征. 沉积物对氨氮的吸附平衡时间都小于 2 h, 最短的时间不足 1 h, 沉积物 5 h 平衡吸附量达到了最大吸附量的 71% ~ 98%. 沉积物对氨氮吸附的最大吸附量 Q_{\max} 为 385.5 mg/kg. 在实验设定的浓度范围内, NH_4^+ 吸附量随液相 NH_4^+ 平衡浓度的增大而增大, 沉积物对氨氮的吸附量与氨氮的吸附平衡浓度基本呈线性关系. 吸附-解析平衡浓度都较低, 表明地下河沉积物对氨氮具有较大的吸附潜力. 在低浓度及高浓度条件下, Langmuir 和 Tempkin 模型对数据无法拟合或拟合结果没有达到显著水平, 而 Linear 模型和 Freundlich 模型的拟合效果均达到了极显著水平. 对不同地质背景的 2 条地下河的不同沉积物类型、不同取样时间和深度的研究表明, 沉积物对氨氮的吸附特征并未按沉积物类型而分类, 原因一是沉积物在发育的气候、地质、水文条件及污染历史、现状上没有大的差别, 二是下一步应增加 pH、盐度等因素对沉积物吸附解吸行为的影响研究.

关键词:岩溶; 地下河; 沉积物; 吸附; 解吸

中图分类号: X141 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0501-07

Characteristic of Ammonia Nitrogen Adsorption on Karst Underground River Sediments

GUO Fang¹, CHEN Kun-kun², JIANG Guang-hui¹

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Science, Guilin 541004, China; 2. Jiujiang Institute of Environmental Sciences, Jiujiang 332000, China)

Abstract: Karst aquifers are one of the most important aquifers in Southwestern China. One of the characteristics of karst aquifers is the enhanced permeability permits high flow velocities are capable of transporting suspended and bedload sediments. Mobile sediment in karst may act as a vector for the transport of contaminates. 14 sediment samples were collected from two underground rivers in two typical karst areas in Liuzhou city, Guangxi Autonomous Region, China. According to simulated experiment methods, characteristic of adsorption of ammonia nitrogen on sediment was studied. The results of ammonia nitrogen adsorption dynamics on sediments showed that the maximum adsorption velocity was less than 2 h. The adsorption balance quantity in 5 h accounted for 71% -98% of the maximum adsorption quantity. The maximum adsorption quantity of ammonia nitrogen was 385.5 mg/kg, which was sediment from a cave in the middle areas of Guancun underground river system. The study of isotherm adsorption indicated adsorption quantity of NH_4^+ increase followed by incremental balance concentration of NH_4^+ in the aquatic phase. Adsorption quantity of ammonia nitrogen in sediments has a relative linear relationship with adsorption balance concentrations. Adsorption-desorption balance concentrations were all low, indicating sediments from underground rivers have great adsorption potential. Under the condition of low and high concentrations of ammonia nitrogen in overlying water, Langmuir and Tempkin couldn't simulate or simulate results couldn't reach remarkable level, whilst Linear and Freundlich models could simulate well. Research on different type sediments, sampling times and depths from two underground rivers shows characteristic of ammonia nitrogen adsorption on karst underground river sediments doesn't have good correspondence with the type of sediments. One of the reasons is there is no big difference between sediments in the development of climate, geology, hydrological conditions and pollution history. The other reason maybe the article is lack of research on pH, salinity and others factors which may affect adsorption and desorption.

Key words: karst; underground river; sediment; adsorption; desorption

岩溶地区蕴藏着丰富的地下水资源, 岩溶含水层提供全球大约 25% 人口的用水, 未来还可能增加到 50%^[1]. 我国岩溶地下水主要分布于包括贵州、广西、云南、湖南、广东、湖北、四川、重庆在内的南方岩溶石山地区, 有 2 836 条地下河, 总长度达 13 919 km, 总流量达 1 482 m³/s, 是十分珍贵的水资

源^[2]. 农业面源污染在西南岩溶地区普遍存在, 富含氮、磷的污染物以多种方式进入岩溶管道, 其中

收稿日期: 2010-02-15; 修订日期: 2010-06-25

基金项目: 中国地质科学院岩溶地质研究所所控项目 (200701, 200801, 2009001); 桂科青 (0991096)

作者简介: 郭芳 (1978 ~), 女, 副研究员, 主要研究方向为岩溶环境学、岩溶地球化学, E-mail: gfkarst@126.com

一部分可能被管道沉积物所吸附. 在地下河中氮的同位素 ^{14}N 偏重, 显示其来源主要为农家肥^[3]. 氮主要以硝酸盐的形式运移, 氮的浓度随季节变化, 反映水动力因素和人类活动因素的影响. 我国南方岩溶水转化迅速, 有利于水质自净, 但同时水土流失强度大, 并且易在岩溶管道中沉积, 形成污染物持续累积或释放.

流水沉积物中有机物质经过微生物矿化作用, 会产生大量的氨氮, 并首先在孔隙水中累积, 其中一部分氨氮会被沉积物颗粒所吸附^[4], 这不仅会影响到氨氮向上覆水中的扩散, 而且还会影响氮在沉积物中的硝化和反硝化过程. 因此, 沉积物对氨氮的吸附是影响沉积物中氮循环的一个重要过程^[5]. 氮肥施入土壤以后, 被作物吸收利用的只占其施用量的30%~40%^[6], 剩余氮肥经各种途径损失于环境中. 以往对湖泊、海洋或河流沉积物的研究表明, 在外源氮存在的情况下, 由于外源输入污染物的输入通量较大, 来不及降解的污染物直接进入沉积物, 沉积物就成为污染物的“汇”^[7]. 但沉积物中大部分含氮组分具有较高活性, 因此沉积物并非永久的储存库^[8]. 当外界条件变化时, 会有一些被吸附的氮重新释放到水体. 以往对于河流、沟渠、湖泊等沉积物对污染物吸附的研究屡见报道^[5, 9, 10], 而地下河沉积物对氨氮等常见污染物的吸附则罕见研究. 因此, 研究地下河沉积物对氮的吸附作用对研究水体中氮的动态循环以及在水-沉积物界面的迁移转化等都具有重要意义, 将有助于防治地下河的污染及其治理等工作的开展.

本研究选择广西官村地下河和龙寨地下河沉积物为对象, 模拟地下河无光、相对恒温的特点, 运用模拟实验的方法, 分析了地下河沉积物对氨氮的等温吸附特征.

1 研究区概况

官村地下河和龙寨地下河位于广西柳州市境内, 二者相距约10 km. 当地年平均气温 20°C , 年平均降雨量 1750 mm ^[11]. 官村地下河位于融安县大良镇山口村, 距柳州市约60 km. 流域面积 30.5 km^2 . 地层为泥盆系上统融县组灰岩、白云质灰岩, 底部有硅质层(图1). 地貌为峰丛洼地或谷地. 地下河有2条支管道, 西边支管道直线长度8.3 km. 东边支管道直线长度3.5 km. 管道通过落水洞与地表水联系. 落水洞处于地形平坦的洼地中, 降雨后周围农田中的地表水和泥沙通过落水洞进入岩溶管道. 农田

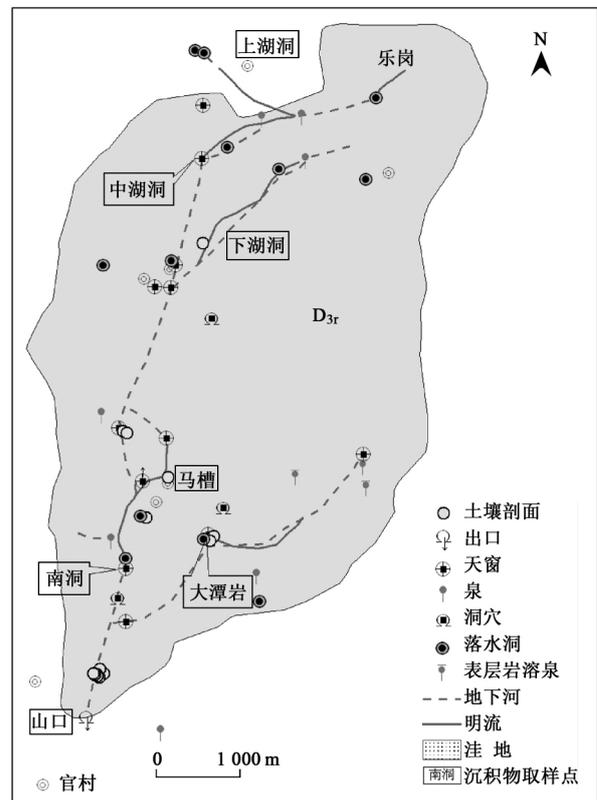


图1 官村地下河水文地质简图

Fig. 1 Hydrogeological map of Guancun underground river

中主要种植甘蔗、水稻、玉米. 地下河管道中松散类物理沉积物有2类, 其一是近距离搬运的洼地地表土壤, 其二是从地下河源头搬运过来的砾石和土壤颗粒.

龙寨地下河位于柳城县太平镇龙寨村. 地下河发育在岩关阶上段灰岩、燧石灰岩夹薄层泥灰岩地层中(图2). 地貌为峰丛谷地. 流域面积约 35 km^2 . 地下河为地表水的伏流段, 长度约1 km, 进口有河流流入, 中间有一个支洞. 进入地下河的河流来自于岩溶盆地, 周围土地利用类型以水田和甘蔗为主. 支洞地下河来源于山地丘陵地带, 土地利用为次生林地. 洞穴沉积物有: CaCO_3 沉淀(钙华、石钟乳类)、中等磨圆度的砾石、淤泥3种类型. 淤泥来自于河流近岸侵蚀形成的悬移质, 搬运距离约几 km. 沉积在洞内河漫滩和靠岸边水动力弱的河床.

2 研究方法

2.1 样品采集和分析

选择地下河的入口、天窗、落水洞及出口等地点, 取样点分别位于地下河的上游、中游和下游, 它

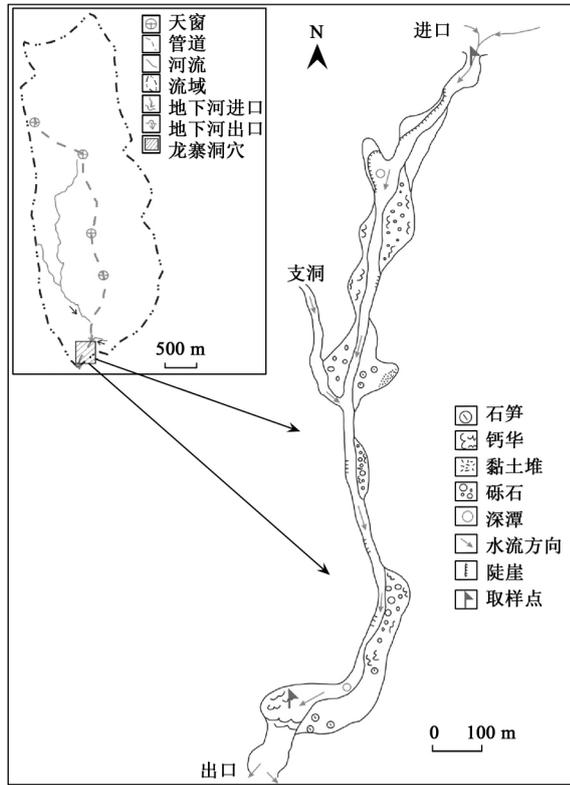


图2 龙寨地下河龙寨洞穴取样位置

Fig. 2 Longzhai cave and sampling sites in Longzhai underground river

们代表不同的沉积环境. 官村地下河的上湖洞、中湖洞、下湖洞、南洞、马槽取样点均在地下河天窗中, 山口取样点位于地下河出口下游河流的河床中. 龙寨地下河进口的取样位在地下河河床中, 出口的取样位在溶潭边缘. 某些取样位置分别在不同季节多次取样, 目的是考察沉积物的变化, 雨季一次洪水往往造成地表严重的水土流失以及地下河沉积物的侵蚀和搬运. 利用活塞式柱状沉积物采样器采集表层的沉积物共 28 个, 选择其中具有代表性沉积物 14 个进行分析. 所采沉积物样品带回实验室冷冻干燥后, 一部分用四分法研磨过 100 目尼龙网筛, 送至中国地质科学院岩溶地质研究所实验室测定阳离子交换量及有机质、总氮、总磷含量. 沉积物有机质含量用油浴加热-重铬酸钾容量法测定^[12], 总氮由重铬酸钾-硫酸消化法测定^[12], 总磷用硫酸-高氯酸消煮法测定^[13], 乙酸铵交换法测定沉积物交换性阳离子^[12], 理化性质见表 1. 另外一部分新鲜沉积物样品用于吸附动力学实验和吸附等温实验, 按常规实验方法进行^[13,14].

岩溶水系统中没有完整的地表水系, 地下河管道取而代之. 管道的形态比较复杂, 水动力条件变化很大. 管道与地表的连接通过垂直发育的落水洞, 在强降雨条件下地表水土流失造成的泥沙、砾石、农

表 1 官村和龙寨地下河沉积物样品和附近地表土壤的理化性质参数¹⁾

Table 1 Samples and physiochemical parameters of sediments from underground river sediments

取样点	位置	取样深度 /cm	编号	时间	总氮 /%	总磷 /%	有机质 /%	阳离子交换量 / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH
官村地下河沉积物	上湖洞	0~10	SHD	2008-08	0.20	0.20	3.52	13.51	7.43
	中湖洞 1 号	0~10	ZHD 1 号	2008-05	0.18	0.23	3.58	23.73	7.48
	中湖洞 2 号	0~10	ZHD 2 号	2008-08	0.19	0.64	3.70	—	8.12
	下湖洞	0~10	XHD	2008-08	0.11	0.5	2.5	11.04	7.65
	南洞 1 号	0~10	ND 1 号	2008-05	0.10	0.19	2.1	11.6	7.75
	南洞 2 号	0~10	ND 2 号	2008-08	0.21	0.45	3.58	—	8.21
	南洞 3 号	0~10	ND 3 号	2008-12	—	—	—	—	—
	马槽	0~10	MC	2008-08	0.10	0.05	1.25	11.09	7.59
	山口	0~10	CK	2008-08	0.19	0.13	3.23	17.38	7.68
土壤	耕地	0~20		2010-06	0.30	—	5.33	—	8.05
	草地	0~20		2007-06	0.17	—	—	—	6.05
龙寨地下河沉积物	龙寨出口	0~18	LZCK	2008-08	0.11	0.44	2.90	—	8.09
	龙寨进口	0~5	LZJK	2008-08	0.11	0.02	1.76	9.78	7.77
	龙寨 a	0~20	LZa	2008-12	—	—	—	—	—
	龙寨 b	20~40	LZb	2008-12	—	—	—	—	—
	龙寨 c	40~60	LZc	2008-12	—	—	—	—	—
土壤	甘蔗地	0~10		2008-08	0.16	0.13	2.45	—	5.99
	水田	0~10		2008-08	0.11	0.10	2.22	—	5.73
	玉米地	0~10		2008-08	0.19	0.85	3.19	—	5.55
	草地	0~10		2008-08	0.22	0.36	4.38	—	6.79
龙寨	水库底泥	0~30		2008-08	0.07	0.47	0.97	—	6.88
	河流底泥	0~10		2008-08	0.14	0.34	2.90	—	7.85

1) “—”代表未测

作物秸秆、树叶等不可避免地进入岩溶管道。许多洼地都是主要的农耕区,而洼地边缘或者底部都有落水洞发育,洼地中的土壤很容易随洪水进入到落水洞、岩溶天窗中。有些物质在地下河水动力条件下继续搬运和沉积,因此地下河中的泥沙等沉积物的来源都是周围平地。经常性有地表水流注入的落水洞和天窗沉积物来源于周围耕地,其沉积时间短暂,搬运距离不远,例如官村地下河的上湖洞、南洞属于此类。南洞 2 个时间的样品理化性质差别较大,是雨季有地表水流入的影响所致。此类地下河沉积物因为沉积时间较短,因此比较新鲜,理化性质与其来源(洼地中耕地)差别不大。在没有地表水注入的天窗中的沉积物具有较长的搬运距离,其理化性质可能随它们的沉积时间长短而异,并且与地表土壤差异较大。而龙寨地下河具有外源水补给,外源水携带大量的颗粒物质在地下河管道内沉积,并且沉积物经过水动力分选,其理化性质与地表土壤差异较大。洞穴内采集的沉积物代表不同的水动力环境,龙寨进口采样处水动力强,沉积物厚度仅 5 cm,龙寨出口和龙寨 a、b、c 采样处水动力弱,具有大量淤泥,沉积厚度超过 60 cm。龙寨的河流底泥的理化性质与周围土壤比较接近,水库底泥有机质和氮含量很低,河流底泥和地下河沉积物的理化性质比较接近(表 1)。

2.2 实验方法

2.2.1 吸附动力学实验

在 250 mL 的三角瓶中,加 200 mL 10 mg/L 的氨氮溶液,加 2.000 0 g 沉积物干样,调整室温在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,暗室无光恒温振荡,在 0、5、15、30、60、90、120、180、240 和 300 min 时各取 1 次水样,每次取 5 mL,4 000 r/min 离心 20 min,过 0.45 μm 微孔滤膜,测定上覆水氨氮浓度。沉积物对氨氮吸附量计算公式:

$$Q = (c_0 - c) \times V/W$$

式中, Q 为吸附量, mg/kg; c_0 为初始质量浓度, mg/L; c 为平衡质量浓度, mg/L; V 为加入样品中的溶液体积, 200 mL; W 为土样干重, 2 g。

2.2.2 吸附等温实验

在一系列 50 mL 离心管中,加入 0.3 g 沉积物干样和一系列 30 mL 不同质量浓度的 NH_4Cl 溶液(0、0.2、0.3、0.5、0.8、1.0、2.0 mg/L),部分样品增加了较高上覆水浓度(2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 mg/L)作为对比,调整室温在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,暗室无光恒温振荡 2 h,4 000 r/min 离心 20 min,测

定上覆水氨氮浓度,以平衡浓度 c (mg/L) 为横坐标,吸附量 Q (mg/kg) 为纵坐标做等温吸附曲线。

以上实验均作 2 个平行样,相对偏差 $< 5\%$ 。结果为 2 次重复的平均值。同时对低质量浓度的吸附实验结果利用回归法计算吸附/解吸平衡质量浓度。

实验仪器包括 CHA-S 往复式气浴恒温振荡器(江苏正基仪器有限公司制造);TU-1810 台式紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司制造)。实验所用器皿均用稀硝酸浸泡过夜,所用药品均为分析纯。

3 结果与讨论

3.1 沉积物对氨氮的吸附动力学研究

沉积物达到吸附平衡的时间反映了沉积物对氨氮的吸附速率,地下河沉积物吸附氨氮的吸附平衡时间都小于 2 h,最短的时间不足 1 h(图 3),沉积物 5 h 平衡吸附量达到了最大吸附量的 71% ~ 98%。这与前人的研究结果以 2 h 为界有所区别^[10],说明地下河沉积物对氨氮具有较快的吸附速度。一般来说,离子在带电表面的吸附过程分为 3 个阶段^[15],初始主要是取代界面原有离子的交换作用,表面电特性基本没有变化;随着吸附的进行,离子配对成为重要作用;当吸附达到后期阶段,相邻离子或分子间相互作用力将占主导位置,此时吸附需克服电荷间力才能发生,因此随浓度增加吸附将变得缓慢^[16]。供实验所用的 12 个沉积物中 SHD、ND1 号、LZa、LZc 这 4 个样品的吸附曲线为单一变化吸附等温线,没有明显拐点,说明在实验浓度范围内(0 ~ 100 mg/L),4 种吸附剂均处于吸附的某一阶段。而其他 8 个样品的吸附速率均存在先快后慢的现象。从沉积物的来源、沉积环境及其理化性质来看沉积物对氨氮吸附动力学的差异并不能代表某种类型,但是官村地下河的沉积物多数都属于后者,这一点与龙寨地下河不同。

根据沉积物对氨氮的吸附动力学实验结果,可以得到本研究条件下 12 个沉积物对氨氮吸附的最大吸附量 Q_{max} ,即达到吸附平衡时的吸附量^[17],结果见表 2。沉积物对氨氮的最大吸附量变化范围在 298.5 ~ 385.5 mg/kg 之间,属于较小幅度的变化。与国内沟渠、湖泊沉积物的实验结果比较这个数值并不低,这可能与沉积物在野外本身吸附很少的氨氮有关,因为地下河水中氨氮的含量很低,有时甚至检测不到,这与农业污染严重的地区明显不同。

为进一步分析沉积物对氨氮的吸附特征,采用

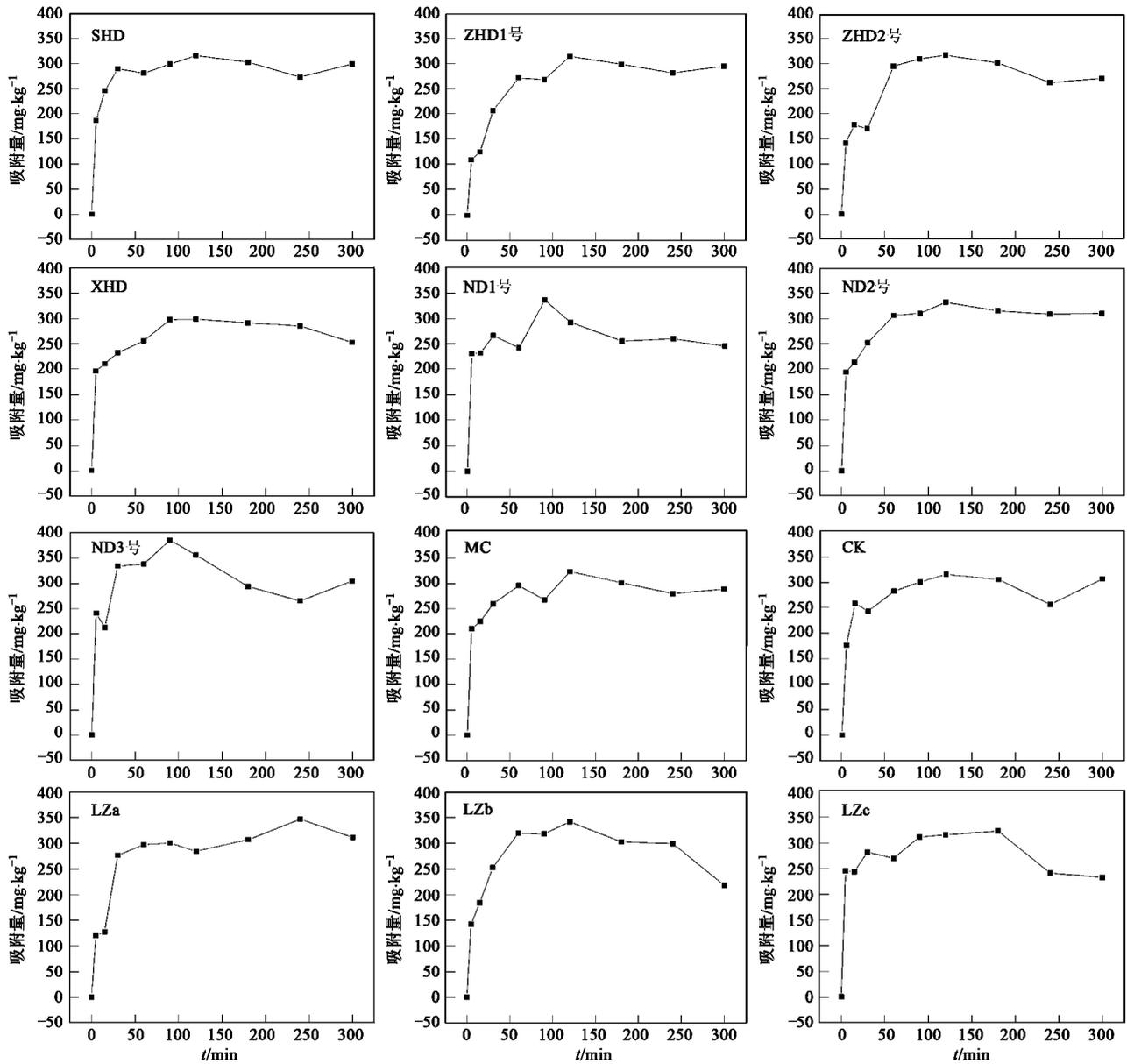


图3 不同沉积物样的氨氮吸附量与吸附时间的关系

Fig. 3 Relation between adsorption quantity and time in different sediments

表2 沉积物对氨氮的最大吸附量(Q_{max})/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 2 Adsorption capacity of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on sediments(Q_{max})/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

上湖洞 (SHD)	中湖洞 1号 (ZHD1号)	中湖洞 2号 (ZHD2号)	下湖洞 (XHD)	南洞 1号 (ND1号)	南洞 2号 (ND2号)	南洞 3号 (ND3号)	马槽 (MC)	山口 (CK)	龙寨 a (LZa)	龙寨 b (LZb)	龙寨 c (LZc)
316.2	316.2	318.5	298.5	336.0	334.5	385.5	320.5	315.0	347.0	342.0	322.0

一级动力学方程和准二级动力学方程的线性形式对氨氮的吸附过程进行拟合^[15],结果显示准二级动力学方程的拟合效果均要优于一级动力学方程,沉积物吸附动力学过程均符合准二级动力学过程,并且相关系数均在 0.9 以上.表明地下河沉积物对氨氮

的吸附行为很复杂,可能受到多种因素的影响.

3.2 沉积物对氨氮的等温吸附及拟合

在实验设定的浓度范围内, NH_4^+ 吸附量随液相 NH_4^+ 平衡浓度的增大而增大,沉积物对氨氮的吸附量与氨氮的吸附平衡浓度基本呈线性关系,这和其

他沉积物的研究结果一致。

用 Linear (线性)、Freundlich、Langmuir 和 Tempkin 等 4 种模型对实验数据进行拟合。发现在低浓度及高浓度条件下, Langmuir 模型和 Tempkin 模型对数据无法拟合或拟合结果没有达到显著水平, 而 Linear 模型和 Freundlich 模型的拟合效果均达到了极显著水平。尽管如前所述, 供实验的沉积物在理化性质、沉积环境、沉积时间等有所区别, 但这些沉积物最终的来源是石灰岩风化形成的石灰土, 这也许能解释对氨氮的等温吸附都能用 Freundlich 模型模拟的原因(表 3)。

表 3 不同沉积物对氨氮吸附的 Freundlich 模型的等温线参数¹⁾

Table 3 Ammonia nitrogen adsorption isotherm parameters of different sediments on the Freundlich model

取样点	Freundlich 模型 $\lg Q = n \lg c + \lg K$		
	n	$\lg K$	R^2
上湖洞 (SHD)	0.829 8	1.822 5	0.958 0
中湖洞 1 号 (ZHD1 号)	0.926 5	1.852 6	0.903 9
中湖洞 2 号 (ZHD2 号)	0.602 2	1.713 9	0.876 3
下湖洞 (XHD)	1.093 1	1.524 4	0.913 6
南洞 1 号 (ND1 号)	1.118 8	2.059 6	0.957 3
南洞 2 号 (ND2 号)	1.263 1	1.432 2	0.842 5
南洞 3 号 (ND3)	1.649 2	1.684 1	0.870 5
马槽 (MC)	1.279 5	1.386 5	0.826 5
山口 (CK)	1.408 1	1.512 6	0.934 8
龙寨出口 (LZCK)	1.415 2	2.095 4	0.976 8
龙寨进口 (LZJK)	1.526 4	2.294 8	0.977 0
龙寨 a* (LZa)	1.005 9	1.448 9	0.950 8
龙寨 b* (LZb)	0.959 5	1.613 5	0.940 3
龙寨 c* (LZc)	0.807 5	1.911 6	0.933 7

1) $\lg K$ 为截距, 即吸附系数; K 值为 $c = 1 \text{ mg/L}$ 时的吸附量; n 为斜率, 表示吸附量随质量浓度增加的强度

3.3 沉积物对氨氮的吸附-解析平衡浓度

沉积物对氨氮的吸附量与氨氮的吸附平衡浓度呈良好的线性关系, 可用 Henry 方程 $Q = Kc + c_0$ 拟合^[18]。曲线与吸附量为 0 时直线的交点 X_0 表示沉积物与水体达到吸附/解吸平衡时溶液中 NH_4^+ 离子的浓度, 直线的斜率 K 表示沉积物吸附 NH_4^+ 离子的效率。本文对所研究的 14 个沉积物样品利用平衡氨氮浓度和氨氮的平衡吸附量进行拟合均达到显著水平, 所得氨氮的吸附-解析平衡浓度结果见表 4。与农田土壤、沟渠沉积物^[9]和长江中下游浅水湖泊沉积物^[14]对氨氮的吸附等温方程相比, 地下河沉积物等温吸附线具有更高的斜率 K 值, 说明地下河沉积物吸附 NH_4^+ 离子的效率高。直线的斜率 K 最小为 34.76, 最大值为 217.87, 显然它们不是一簇相互平行的直线。不论是 K 值还是吸附-解析平衡浓度都很

难在沉积物中找到规律性, 例如 ZHD1 号和 ZHD2 号是不同时间在同一位置采集的样品, 它们的 K 值和吸附-解析平衡浓度都不一致。LZa、LZb、LZc 是同一位置且同一时间采集的不同深度的样品 K 值和吸附-解析平衡浓度都不一致。

表 4 不同沉积物吸附氨氮的等温方程及吸附-解析平衡浓度

Table 4 NH_4^+ -N adsorption-desorption equilibrium concentrations on sediments

取样点	吸附等温方程	R^2	吸附-解吸平衡浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
上湖洞 (SHD)	$y = 82.907x - 2.691$	0.974 1	0.033
中湖洞 1 号 (ZHD1 号)	$y = 79.928x + 0.159$	0.986 0	0.002
中湖洞 2 号 (ZHD2 号)	$y = 64.307x + 2.794$	0.978 7	0.044
下湖洞 (XHD)	$y = 44.954x - 0.593$	0.994 0	0.013
南洞 1 号 (ND1 号)	$y = 126.24x - 8.808$	0.991 6	0.070
南洞 2 号 (ND2 号)	$y = 34.85x - 3.045$	0.954 4	0.087
南洞 3 号 (ND3 号)	$y = 34.76x - 2.642$	0.993 0	0.076
马槽 (MC)	$y = 40.169x - 3.146$	0.980 3	0.078
山口 (CK)	$y = 35.878x + 0.329$	0.990 1	0.009
龙寨出口 (LZCK)	$y = 104.37x - 3.814$	0.996 5	0.037
龙寨进口 (LZJK)	$y = 217.87x - 34.956$	0.981 7	0.160
龙寨 a (LZa)	$y = 37.365x + 5.630$	0.969 1	0.151
龙寨 b (LZb)	$y = 35.641x - 2.439$	0.986 3	0.068
龙寨 c (LZc)	$y = 112.225x + 8.671$	0.923 4	0.077

一般认为^[19,20], 当上覆水体中 NH_4^+ 离子的浓度高于沉积物中 NH_4^+ 离子的浓度时, 沉积物就会起到“汇”的作用; 反之, 当上覆水体中 NH_4^+ 离子的浓度低于沉积物中 NH_4^+ 离子的浓度时, 沉积物就会起到“源”的作用。当水中氮的浓度 $> 0.2 \text{ mg/L}$ 时视之为富营养化水体^[7]。地下河沉积物的吸附-解吸平衡浓度最小仅为 0.002 mg/L , 最大为 0.16 mg/L , 低于 0.2 mg/L , 说明当上覆水体达到富营养化时, 其沉积物能起到“汇”的作用。上述已说明地下河沉积物吸附 NH_4^+ 离子的效率高, 更表明地下河沉积物对氨氮具有吸附潜力。

4 结论

(1) 地下河沉积物的形成条件、沉积环境、理化性质有所区别, 但对氨氮的吸附都能在 1h 左右达到吸附平衡, 表明沉积物吸附氨氮的效率较高, 大部分沉积物样品对氨氮的吸附具有先快后慢的特点, 少数样品只有快速吸附阶段。沉积物对氨氮的最大吸附量在样品之间差别较小, 且吸附量都比较可观。在实验设定的浓度范围内, NH_4^+ 吸附量随液相 NH_4^+ 平衡浓度的增大而增大, 沉积物对氨氮的吸附量与氨氮的吸附平衡浓度基本呈线性关系。在低浓度及高浓度条件下, Langmuir 和 Tempkin 模型对数

据无法拟合或拟合结果没有达到显著水平,而 Linear 模型和 Freundlich 模型的拟合效果均达到了极显著水平.在低浓度阶段沉积物对氨氮具有线性吸附特征,但吸附效率在样品之间变化范围较大,吸附-解析平衡浓度都较低,表明地下河沉积物对氨氮具有较大的吸附潜力.

(2)尽管选择了不同地质背景的 2 条地下河进行对比研究,并且每条地下河选取的沉积物类型也不同,而且注意到了取样时间和取样深度的影响,但氨氮吸附实验的结果显示表征沉积物氨氮吸附特征的指标并没有按照预想的沉积物类型而分类,这可能是因为一方面所采集的沉积物在发育的气候、地质、水文条件及污染历史、现状上没有大的差别,另一方面影响氨氮吸附行为的因素很多,本研究考虑到的因素不够全面.因此下一步工作应该扩大沉积物的采样范围,增加沉积物的类型,分析 pH、盐度等因素对氨氮吸附解吸的影响.

参考文献:

- [1] Weedon C M. Compact vertical flow constructed wetland systems—first two years' performance [J]. *Water Science and Technology*, 2003, **48**(5):15-23.
- [2] Labfr J, Perfler R, Haberl R. Two strategies for advanced nitrogen elimination in vertical flow constructed wetlands [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(5):71-77.
- [3] 王松. 利用氮同位素研究桂林寨底地下河硝酸盐来源[D]. 北京:中国地质科学院,2009.
- [4] Mackin J E, Aller R C. Ammonium adsorption in marine sediment[J]. *Limnology and Oceanography*,1984,**29**:250-257.
- [5] 侯立军,刘敏,蒋海燕,等. 河口潮滩沉积物对氨氮的等温吸附特性[J]. *环境化学*,2003,**22**(6): 569-572.
- [6] 崔玉亭. 化肥与生态环境保护[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [7] 金相灿,屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. (第二版). 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [8] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京:科学出版社,2007.
- [9] 翟丽华,刘鸿亮,席北斗,等. 杭嘉湖流域某源头沟渠沉积物氮及磷的吸附[J]. *清华大学学报(自然科学版)*,2009, **49**(3):373-376.
- [10] 胡智毅,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[J]. *农业环境科学学报*, 2004,**23**(6):1212-1216.
- [11] 郭芳,姜光辉,袁道先. 南方岩溶区地下河主要离子浓度变化趋势分析[J]. *水资源保护*,2008,(1): 16-19.
- [12] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学技术出版社,1978. 134-158.
- [13] Rosenfeld J K. Ammonium adsorption in near shore anoxic sediments [J]. *Limnology and Oceanography*,1979,**24**: 356-364.
- [14] 王娟,王圣瑞,金相灿,等. 长江中下游浅水湖泊表层沉积物对氨氮的吸附特征[J]. *农业环境科学学报*,2007,(4):1124-1129.
- [15] Kenworthy S. Sediment and sediment-related contaminants in karst aquifers[M]. *Karst Hydrogeology Workshop*, 2008.
- [16] Kipling J J. Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes[M]. New York: Academic Press, 1965.
- [17] 庞燕,金相灿,王圣瑞,等. 长江中下游浅水湖泊沉积物对磷的吸附特征——吸附等温线和吸附/解吸平衡质量浓度[J]. *环境科学研究*,2004,**17**(增刊):18-23.
- [18] 姜桂华. 铵态氮在土壤中吸附性能探讨[J]. *长安大学学报*, 2004,**21**(2): 32-38.
- [19] 王圣瑞,金相灿,赵海朝,等. 长江中下游浅水湖泊沉积物对磷的吸附特征[J]. *环境科学*,2005, **26**(3):38-43.
- [20] Huang Q H, Wang Z J, Wang D H. Phosphorus sorption capacity of the surface sediment in the Lake Taihu and risk assessment of phosphorus release[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2004, **16**(2):97-104.