

改性沸石的沉积物磷钝化效果研究

杨永琼^{1,2}, 陈敬安^{1,*}, 王敬富^{1,2}, 杨海全^{1,2}, 曾艳¹, 计永雪^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:通过室内模拟实验,对天然沸石及不同方法改性沸石的磷吸附性能及沉积物磷钝化效果进行了对比研究。磷吸附实验结果表明,磷吸附量大小为改性沸石 Z3>改性沸石 Z2>改性沸石 Z1>天然沸石,35 d 的平均吸附量分别为 832、466、168 和 70 mg/kg。改性沸石的磷吸附量与沸石含量正相关,并随时间呈增长趋势,其中改性沸石 Z3 第 35 d 的磷吸附量可达 1690 mg/kg。离子交换量测定结果显示,沸石经改性后促进了 Ca^{2+} 的释放,同时减少了 K^+ 、 Na^+ 的释放量。沉积物磷钝化实验表明,改性沸石可有效减少沉积物 TP、DRP 的释放,减少释放量达 80% 以上。天然沸石主要通过表面吸附减少水体磷含量,其次,物理阻隔作用拓展了钝化作用的时间和空间。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮凝物通过表面吸附、电中和及架桥作用可显著提高改性沸石的磷吸附量,增强沉积物磷钝化效果。

关键词:天然沸石;硫酸铝;沉积物磷;改性沸石;磷钝化

中图分类号:X524 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2013)03-0288-08

水体富营养化是目前最主要的水环境问题之一,我国 80% 以上的湖泊、水库处于水体富营养化状态,如滇池、太湖和巢湖等大型湖泊均为严重富营养化湖泊^[1]。当外源污染逐步得到控制之后,控制沉积物内源磷释放成为水体富营养化治理的关键^[2, 3]。深水、亚深水型湖泊水深较大,存在温跃层、季节性缺氧和热分层消亡等现象^[4]。在温度等条件突然改变的情况下,沉积物中易受氧化还原条件影响的弱结合态、Fe/Mn 结合态磷可释放到水体,导致突发性水质恶化事件,如“黑潮”^[5]。因此,有效减少深水、亚深水型湖泊沉积物磷的释放迫在眉睫。

沉积物磷原位钝化技术是指通过向水体或沉积物加入钝化剂,在沉积物表层形成“钝化层”,与沉积物中不稳定态的磷结合,有效减少沉积物磷向上覆水体的释放,从而改善水体水质。硫酸铝是有效的沉积物磷钝化剂,已成功应用于多个湖泊的沉积物内源磷控制^[6-10],如 West Twin 湖(1975 年)、Mirror 湖(1978 年和 1988 年)、White 湖(1980 年)、Morey 湖(1986 年)、Green 湖(1991~2002 年)等,

其磷钝化时效长达 5~12 a。硫酸铝中铝离子水解能形成具有高絮凝性的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状体,并通过 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附去除水体磷。然而,铝离子水解会造成水体 pH 值降低,影响硫酸铝的有效性^[11, 12],同时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 悬浮物受风浪扰动而再悬浮的可能性是沉积物的 5 倍^[13],因此硫酸铝不宜直接(或单独)在缓冲能力较弱以及水动力较强的湖泊应用。

天然沸石是自然界中广泛存在的一种硅铝酸盐矿物,主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 及铁氧化物,来源广、储量丰富,具有独特孔状结构、比表面积大、表面吸附性和离子交换性强等特点,因此被广泛应用于氨氮及重金属离子的吸附^[14]。然而,天然沸石对磷酸根等阴离子的去除效果并不理想,且受温度、覆盖厚度、粒径等多因素影响^[14, 15]。用不同方法对天然沸石进行改性,可以有效增加磷酸根等阴离子的去除效率。林伟健等^[16, 17]研究表明天然沸石/盐酸改性沸石与方解石复合盖层可以有效减少沉积物氮磷释放,投加量越大,钝化剂颗粒越小磷钝化效果越好,且先投加沸石的磷钝化效果优于先加方解石^[18, 19]。Gibbs 等^[20, 21]研究并对比了改性沸石

收稿日期:2012-12-26;改回日期:2013-03-18

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAC02B0201),贵阳市科技计划项目(筑科合同[20111103]、[2010]筑科农合同字第 5-2 号)。

第一作者简介:杨永琼(1984—),女,博士研究生,主要从事水体污染治理研究。E-mail: yangyongqiong@vip.gyig.ac.cn.

* 通讯作者:陈敬安,男,博士,研究员,主要从事环境地球化学研究。E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn.

Z2G1、phoslock、alum 及 allophane 四种钝化剂的沉积物磷钝化效果,结果显示 Z2G1 可以有效抑制沉积物磷释放,且不会向水体释放重金属离子等污染物。

尽管天然沸石及改性沸石已在钝化实验和湖泊底泥内源磷释放控制中得到广泛采用,但目前对天然沸石及改性沸石的钝化机理尚缺乏系统研究,对如何有的放矢地进行改性目前仍缺乏理论上的指导。本研究针对高原深水型湖泊底泥磷污染严重和潜在释放风险大的特点,通过系列实验设计和模拟,深入揭示改性沸石的磷钝化机理,旨在研究建立适合于高原深水型湖泊的高效的底泥磷原位钝化技术,为该类型湖泊底泥内源污染治理提供有效科技支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

2011年7~9月,利用抓斗式采样器在红枫湖污染较重的大坝湖区,采集表层5 cm沉积物作为实验样品。样品采集后装于样品箱内,带回实验室0~4℃保存,部分样品冷冻干燥后研磨过100目筛备用。实验用水为沉积物采集区的湖水(pH=8~9),采集后0.45 μm混合滤膜过滤,实验室0~4℃保存。

实验用钝化剂包括天然沸石、改性沸石 Z1、Z2、Z3 和硫酸铝。改性沸石 Z1、Z2、Z3 分别为(沸石:改性物)1:1、2:1、5:1的改性沸石。

1.2 实验方法

1.2.1 天然及改性沸石的磷吸附效率及阳离子交换性

分别称取天然及改性沸石 Z1、Z2、Z3 各 15 g,分别加入 1000 mL 初始磷浓度为 40 mg/L 的溶液中,定时取上覆水样品并测定水体磷含量,分析测定沸石及改性沸石的磷吸附量,实验条件为厌氧、室温环境。相同实验条件下,在氨氮浓度为 200 mg/L 的溶液中分别加入 15 g 天然沸石及改性沸石 Z1、Z2、Z3,取样测定上覆水离子浓度,分析天然沸石及改性沸石的离子交换性能。

1.2.2 沉积物磷的钝化实验

沉积物磷钝化实验开始于 2011 年 7 月、8 月、9 月,在室温环境下分别进行了 45 d、70 d 和 85 d。以 1000 mL 烧杯为实验容器,加入 200 g 混合均匀的表层沉积物,沉积物厚度约 2 cm,虹吸法加入原位

过滤湖水 700 mL。同时设实验组和空白控制组,实验组稳定一天后,分别加入 2 g 天然沸石、硫酸铝、改性沸石 Z1、Z2、Z3,定时取上覆水体,测定水体中总磷(TP)、溶解活性磷(DRP)含量及水体 pH 值,分析改性钝化剂的沉积物磷抑制效率,探讨钝化剂的沉积物磷钝化机理。

1.3 数据处理与分析

水体 DRP 含量采用钼酸盐分光光度法(700 nm)测定,TP 先用过硫酸钾消解后利用钼酸盐分光光度法测定。利用 ICP-OES 测定水体 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 离子含量。水体 pH 值用便携式 pH 计测定。沉积物磷形态采用 Hupffer 等^[22]发展建立的化学连续提取法进行测定。

沉积物磷的钝化效率 $W = (C_i - C_{0i}) / C_{0i} * 100\%$,其中 C_i 为实验组第 i 次取水水样磷浓度, C_{0i} 为控制组第 i 次上覆水体磷浓度。当 $W < 0$ 时,实验组上覆水体磷含量小于控制组磷含量,即沉积物磷释放量减少,当 $W > 0$ 时,实验组上覆水体磷浓度大于控制组磷含量,沉积物向水体释放磷。

2 实验结果

2.1 沉积物及沸石的主要性质

实验所用沉积物及沸石的主要物理化学性质如表 1 所示。沉积物颜色较深,有刺激性气味,主要成分为 SiO₂、Al₂O₃,其次为与 P 含量相关的 Fe、Mn 等。从沉积物粒度分析上看,该湖区的沉积物具有粒径小、径距及比表面积大等特点,说明该湖区沉积物具有较强的表面吸附能力及较高的弱吸附态磷含量。实验所用沸石源自河南信阳,为灰白色粉末,其粒度和主要成分与沉积物相似,因此不会造成二次污染。

表 1 沉积物主要物理化学性质
Table 1 The physical and chemical properties of sediments

样品类型	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn(10 ⁻⁶)
沉积物	50.74	15.33	7.54	1025.5
沸石	68.11	14.12	3.31	0.05
样品类型	粒径范围 (μm)	比表面积 (m ² /g)	d(0.9) (μm)	径距 (μm)
沉积物	0.02~2000.05	0.212	65.837	2.059
沸石	0.02~2000.02	0.329	63.811	3.470

按照 Hupffer 等建立的化学连续提取法可将沉

积物中磷形态分为弱结合态磷(NH₄Cl-P)、BD结合态磷(BD-P)、NaOH-活性磷(NaOH-SRP)、NaOH-非活性磷(NaOH-NRP)、HCl结合态磷(HCl-P)及有机磷和其他耐火物质中的磷(Rest-P)六类。实验所用沉积物中各磷形态及含量如表2所示。沉积物中NaOH-P含量较高,占TP的50%以上,其次为Rest-SRP, NH₄Cl-P和BD-P含量相对较低。NaOH-P主要为Fe、Mn等结合态磷,对环境变化比较敏感,易受氧化还原条件影响,且与人为污染活动相关,具有较强的环境指示意义^[23]。在较低的氧化还原条件下,NaOH-P向上转化为NH₄Cl-P,释放到阳光孔隙水中,并通过浓度梯度向上覆水迁移,增加上覆水体磷含量。总体上研究区沉积物可释放磷含量较高,释放风险大。

表2 沉积物磷的形态及含量

Table 2 The forms and contents of phosphorus in sediments mg/kg

深度 cm	NH ₄ Cl -P	BD -P	NaOH -SRP	NaOH -NRP	HCl -P	Rest -SRP	Total P
1	24.6	102.3	738.2	209.3	201.9	285.4	1561.7
3	17.4	88.5	785.8	233.2	190.1	264.5	1579.5
5	20.6	111.0	1169.7	140.3	216.3	292.6	1950.5

2.2 改性沸石的磷去除效率

图1为天然及改性沸石Z1、Z2、Z3四种钝化剂35d的磷去除效率图。从图1可见,钝化剂的磷吸附量大小为改性沸石Z3>改性沸石Z2>改性沸石Z1>天然沸石,其平均磷吸附量分别为832、466、168和70 mg/kg(图2)。天然沸石的磷去除效率较低,改性沸石的磷吸附量较大,且与沸石含量正相关。各钝化剂的整体磷去除率表现为升高—降低—

升高,其中改性沸石Z3第35d磷去除率已达60%以上,此时吸附量可达1690 mg/kg,并有随时间持续增加的趋势。

2.3 钝化剂的阳离子交换性能

天然及改性沸石的总阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)交换量如表3所示。从表中可以看出,各钝化剂的离子交换量随时间逐渐增加。天然沸石具有较高的阳离子交换性,前四天的增加较快,增量达50%,四天后增加量逐渐减缓。改性沸石的离子交换量与沸石含量成正相关,其中改性沸石Z2的初始离子交换量最高,Z3最小,总体上前四天离子总交换量有所下降,随后增加。改性沸石Z3离子交换量增加量最快,20d内增量达200%。交换的阳离子以K⁺和Ca²⁺为主,其次为Na⁺,而Mg²⁺交换量较小(图3)。按相同沸石量计算,沸石经改性后,可增加Ca²⁺交换量,减少Na⁺、K⁺交换量。

2.4 沸石、硫酸铝、改性沸石Z1的沉积物磷钝化效果

为对比硫酸铝、沸石及改性沸石Z1的沉积物磷钝化效果,进行了三种钝化剂的沉积物磷钝化效果的对比研究。实验组分别加入2g天然沸石、硫酸铝和改性沸石Z1,定时取样分析上覆水磷含量,同时测定水体pH值。沉积物磷钝化效果如图4,上覆水体pH值变化如图5。从图中可以看出,硫酸铝的初始沉积物磷钝化效果较差,后期对沉积物磷抑制效率逐渐增加(图4),DRP、TP的平均释放减少量为87%和86%,但因铝离子水解造成水体pH降低,且pH回升较慢(图5)。天然沸石基本不改变水体pH值,但天然沸石的磷去除效果较差,甚至导致反吸附,增加水体磷含量。改性沸石可以有

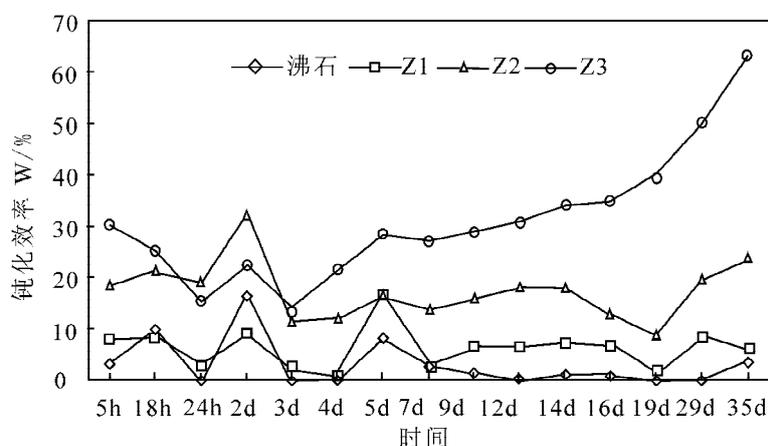


图1 不同钝化剂的磷吸附效率

Fig. 1 The percentage of P absorption of different inactive agents

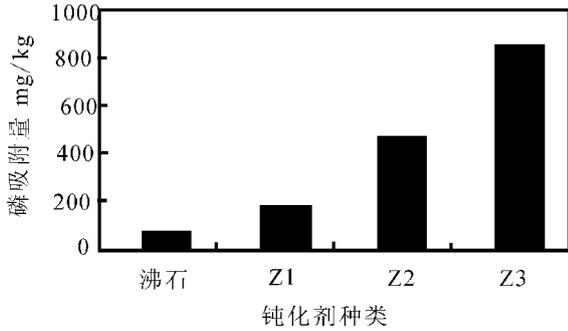


图 2 不同钝化剂的平均磷吸附量

Fig. 2 The average amount of P absorption by different agents

表 3 钝化剂的阳离子交换量

Table 3 The metal cations exchange amounts from inactive agents

时间	沸石	Z1	Z2	Z3
18 h	34.17	24.73	37.94	18.15
24 h	35.18	20.72	30.67	27.86
4 d	51.23	19.76	26.30	20.89
7 d	53.15	25.10	39.83	42.13
8 d	53.66	26.71	30.50	38.57
19 d	55.27	35.59	48.39	57.50

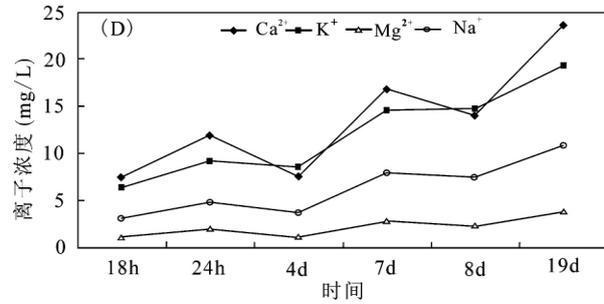
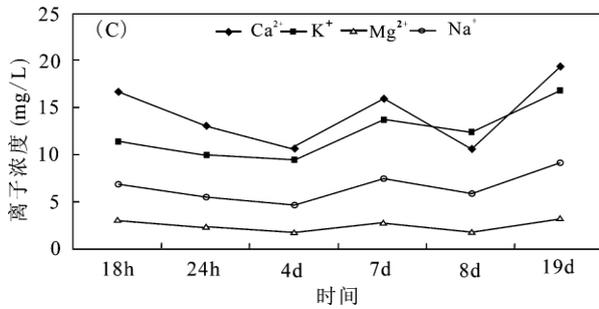
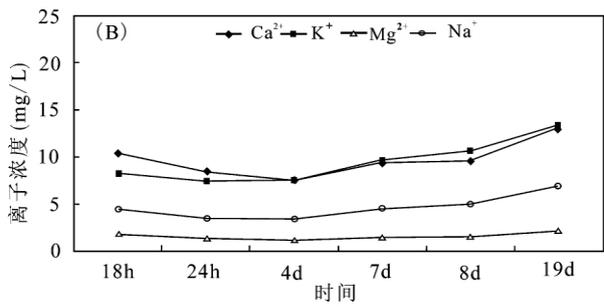
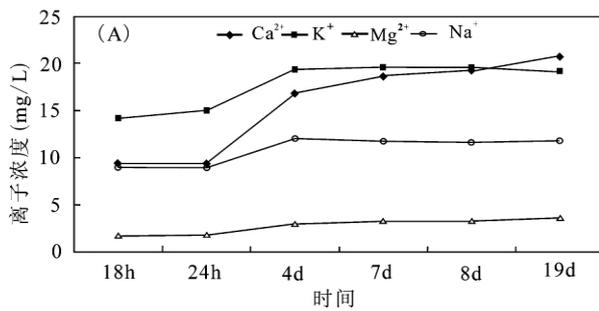


图 3 天然沸石及改性沸石 Z1、Z2、Z3 的阳离子交换量

Fig. 3 Metal cations exchange amounts from zeolite (A), Z1 (B), Z2(C) and Z3 (D)

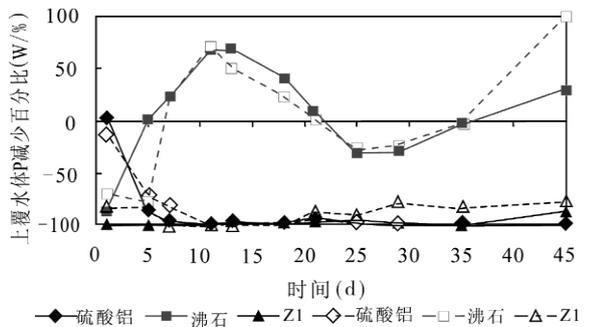


图 4 上覆水体 DRP、TP 减少百分比(实线 DRP, 虚线 TP)

Fig. 4 The percentage of DRP and TP reduction of overlying water (solid lines; DRP, dashed lines; TP)

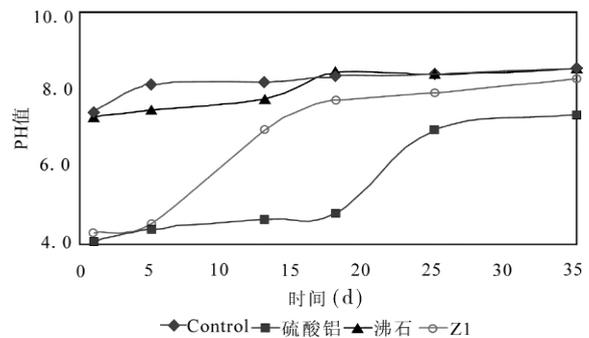


图 5 上覆水体 pH 值变化

Fig. 5 The pH variation of overlying water

效减少沉积物磷释放,沉积物 DRP、TP 释放量分别减少 96% 和 88%,同时有效改善水体 pH 值变化。

2.5 改性沸石 Z3、Z2 的沉积物磷钝化效果

铝离子水解形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮凝物在水体 pH 值为 6~8 时具有较高的磷吸附性,因此水体 pH 值与改性钝化剂的磷去除效果直接相关^[24]。为有效改善水体因铝离子水解造成的水体 pH 值降低,本次研究采取了增加沸石用量(改性沸石 Z3)及加入缓冲剂(改性沸石 Z2)两种方法来提高水体 pH 值。

沉积物磷钝化过程中,改性沸石 Z3 覆盖下上覆水 DRP、TP 浓度变化如图 6。从图中可以看出,改性沸石 Z3 能有效抑制沉积物磷释放,其中沉积物 DRP 释放减少量为 85%,TP 释放量减少量为 76%。增加沸石用量,水体 pH 值在第 8 d 回升到 6 (图 8),相比改性沸石 Z1,pH 值提前 5 d 回升至 6。

改性沸石 Z2 对沉积物 DRP、TP 的钝化效率如图 7,其平均效率为 85% 和 75%。在第 58 d 后,沉积物磷钝化效率降低,其原因是该时期空白控制组上覆水体磷含量降低,使得沉积物磷控制率相对降低。总体上,实验组上覆水磷含量一直保持在较低的范围,表明实验组能有效减小沉积物磷的释放通量。为提高水体 pH 值,在第 5 d 加入少量缓冲剂(NaHCO_3)。加入缓冲剂后水体 pH 值迅速回升至 6 以上(图 8),表明在水体缓冲能力较小的区域,可适量添加缓冲剂减缓水体酸化。

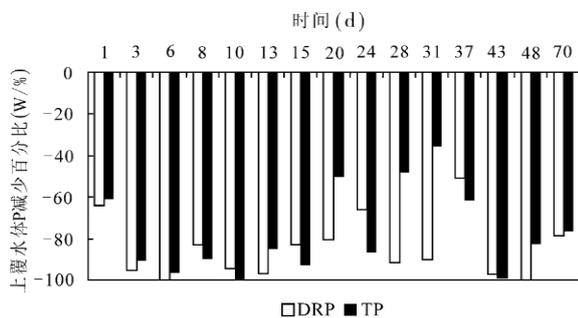


图 6 改性沸石 Z3 上覆水 DRP、TP 减少比例图

Fig. 6 The reduction rates of DRP and TP under the modified zeolite Z3

3 讨论

3.1 沸石的磷吸附原理

天然沸石颗粒具有较大的比表面积、阳离子交换性能和氮氮吸附性能^[14]。天然沸石主要依靠表面吸附减少水体磷含量,抑制沉积物磷释放,一旦沸石吸附达到饱和,将失去吸附性能并有可能将已经

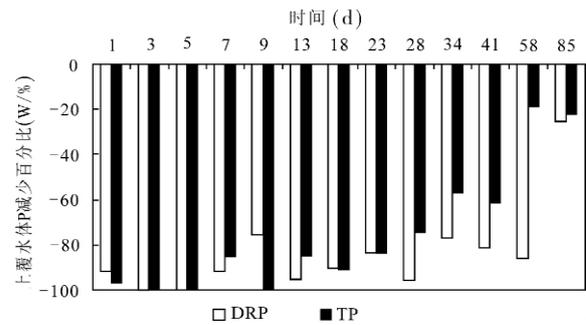


图 7 改性沸石 Z2 覆盖下 DRP、TP 减少比例

Fig. 7 The reduction rates of DRP and TP under the modified zeolite Z2

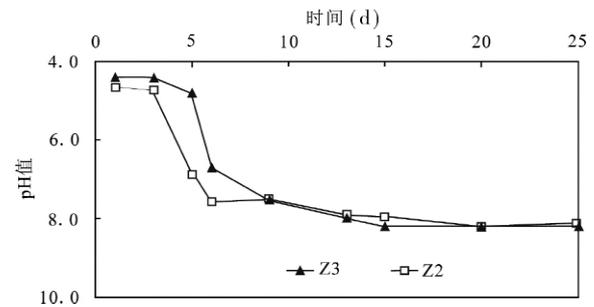


图 8 Z2、Z3 覆盖下上覆水体 pH 值变化

Fig. 8 The pH variation of the overlying water under Z2 and Z3

吸附的磷释放到水体(图 1)。天然沸石的磷吸附量在第二天达到最大(图 1),说明此时的吸附量为沸石饱和吸附量(图 4)。 Ca^{2+} 含量的增加可以增加磷的去除率^[19]。后期天然沸石 Ca^{2+} 交换量增加(图 3A),并通过 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 结合减少上浮水体磷含量,但减少量较小,且需要 5~10 d 的反应期(图 1、4)。沸石的表面吸附及离子交换是可逆的^[25],因此天然沸石不宜单独用于沉积物磷钝化。

3.2 改性沸石的磷钝化原理

改性沸石具有较大的磷吸附量及较好的沉积物磷钝化效果。静态下改性沸石 Z1、Z2、Z3 三种钝化剂 35 d 平均吸附量为 168、466 和 832 mg/kg,改性沸石的磷吸附量与沸石含量正相关(图 1)。 Ca^{2+} 含量增加,促进钙磷化合物沉淀生成^[26],沸石含量越高, Ca^{2+} 交换量也越大,因此磷钝化效率也有所增加。

沉积物磷钝化实验中,改性沸石可以有效减少沉积物磷释放,沉积物 DRP 释放量减少 85% 以上,TP 减少量达 75% 以上。沉积物 DRP 的钝化效率大于 TP 的钝化效率,其主要原因是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 主要吸附水体中 DRP,而对水体中的有机磷吸附量较小^[27]。

与天然沸石相比,改性沸石的沉积物磷钝化效率较高。改性沸石中铝离子水解形成表面带正电荷的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体,能够强烈吸附水体中带负电荷的细菌和离子^[28, 29],如 PO_4^{3-} 。随着异性电荷的吸附,胶体表面电荷部分中和,增加颗粒碰撞几率,促进了固体微粒间的凝聚。另外,水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 提供架桥吸附作用吸附水中悬浮物^[29]。三价铝离子经水解、缩聚反应形成具有线性结构的高分子聚合物,它可以和相距较远的两胶粒之间进行吸附架桥,其一端吸附某一胶粒后,另一端伸入水中又吸附另一胶粒,微粒通过高分子吸附架桥而使颗粒逐渐变大。随着胶体的体积、质量不断增加,逐渐向水体底部移动,并在下沉的过程中吸附水体中悬浮颗粒物。胶体沉降于沉积物表面后,在沉积物表层形成覆盖层阻止沉积物磷释放。另外,沸石进行改性后,可以减少沸石 K^+ 、 Na^+ 释放量,促进 Ca^{2+} 释放(图3)。 Ca^{2+} 的增加有助于沸石的磷吸附性^[16, 17],这也是后期天然沸石的沉积物磷钝化效果提高的主要原因。

相比硫酸铝的沉积物磷钝化效果,改性沸石的初始沉积物磷钝化效率增加(图4)。改性沸石中沸石颗粒通过表面吸附作用,快速吸附水体中的溶解活性磷以及因 pH 值降低引起的沉积物释放的酸性敏感性磷。同时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 悬浮物质量较轻,不易沉淀^[13], $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附水体中沸石颗粒可增加其质量,并迅速沉降到水底,减少再悬浮的可能。第三,天然沸石的添加可以增加覆盖层的厚度,拓展了钝化作用的时间和空间,增加水体吸附点,提高铝聚合物的架桥作用^[30]。

改性沸石中 Z3 的磷吸附量远大于改性沸石 Z1、Z2(图2)。在沉积物磷钝化实验过程中改性沸石 Z3 的沉积物磷抑制效率为 DRP -85%, TP -76%,略低于改性沸石 Z1 的 96% 和 85%,说明钝化剂的钝化效果不仅受钝化剂用量、种类的影响,同时也受沉积物的物理化学性质影响,如水体 pH 值。因此,

在现场实施过程中需要充分考虑沉积物及水体的物理化学性质,因地制宜地选择合理的钝化方案。

为保护底栖生物的栖息地,钝化剂应在水深大于 5 m 的区域使用^[20]。深水、亚深水型湖泊水体深度大,适合实施沉积物钝化,且对底栖生物影响小。钝化剂可有效减少沉积物磷的释放,同时增加氧气在沉积物中的扩散深度^[31],达到沉积物修复的目的。

在沉积物内源磷污染控制过程中既要有效抑制沉积物磷的释放,也要避免钝化剂对水体造成二次污染,因此,在钝化剂的选择过程中优先考虑对环境影响小的天然物质,如粘土矿物。然而,天然物质普遍存在磷吸附量小的缺点,所以有必要对天然物质进行改性,提高沉积物磷的钝化效率。同时,在钝化实施过程中有必要对沉积物磷钝化效果的影响因素、最佳用量及对环境的负面影响进行深入研究,最终建立适合不同环境条件的沉积物磷钝化技术。

4 结论

天然沸石具有较强的阳离子交换性,但磷吸附效果较差。天然沸石主要通过表面吸附及物理阻隔作用减少水体及沉积物磷释放。当天然沸石的磷吸附量达到饱和时,将不再吸附磷,甚至将已吸附的磷释放到水体,直到释放出的 Ca^{2+} 与水体磷反应,减少水体磷含量,此过程需要 5~10 d 的反应期。

改性沸石具有较好的磷去除效果,其对磷的吸附量与沸石含量呈正相关关系,改性的沸石可以促进 Ca^{2+} 释放,减少 Na^+ 、 K^+ 释放,从而有效提高钝化剂的磷吸附量。改性沸石的磷吸附量从大到小的顺序是改性沸石 Z3>改性沸石 Z2>改性沸石 Z1>天然沸石,分别达到 832、466、168 及 70 mg/kg。

改性沸石可以有效减少沉积物磷的释放, DRP 减少量可达 85% 以上, TP 减少大于 75%,增加沸石的用量或向水体添加缓冲剂可减缓水体 pH 值因铝离子水解造成的下降。

参 考 文 献

- [1] 范成新,张路. 太湖—沉积物污染与修复原理[M]. 北京:科学出版社,2009.
- [2] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000, 34(7): 2037—2042.
- [3] SØndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. Hydrobiologia, 2003, 506—509: 135—145.
- [4] 王敬富,陈敬安,杨永琼,等. 红枫湖季节性热分层消亡期水体的理化特征[J]. 环境科学研究, 2012, 25(8): 845—851.

- [5] 万国江. 云贵高原深水湖库环境过程及水源保护途径[J]. 中国工程科学, 2009, 11(5): 61—71.
- [6] Egemose S, Wauer G, Kleeberg A. Resuspension behavior of aluminum treated lake sediments: effects of ageing and pH [J]. *Hydrobiologia*, 2009, 636(1): 203—217.
- [7] Vopel K, Gibbs M, Hickey C W, *et al.* Modification of sediment-water solute exchange by sediment-capping materials: effects on O₂ and pH [J]. *Marine and Freshwater Research*, 2008, 59(12): 1101—1110.
- [8] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments [J]. *Water Research*, 1998, 32(10): 2969—2976.
- [9] Malecki-Brown L M, White J R. Effect of aluminum-containing amendments on phosphorus sequestration of wastewater treatment wetland soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(3): 852—861.
- [10] Egemose S K, Reitzel F Ø, Andersen M R, Flindt. Chemical lake restoration products: sediment stability and phosphorus dynamics [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(3): 985—991.
- [11] Kim Y J, Choi I H. Effect of Alum and Liquid Alum on pH, EC, Moisture, Ammonium and Soluble Phosphorus Contents in Poultry Litter During Short Term: a Laboratory Experiment [J]. *Journal of Poultry Science*, 2009, 46(1): 63—67.
- [12] Yang Z, Heuvel M, Stuthridge T. Assessment of the performance of nutrient reduction treatments for the Rotorua Lakes, 2004.
- [13] 林建伟, 朱志良. 天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 880—884.
- [14] Huang H M, Xiao X M, Yan B, *et al.* Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chen de) zeolite as adsorbent. *J Hazard Mater*, 2010, 175(1): 247—52.
- [15] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. 无机盐改性对沸石覆盖技术控制底泥氮磷释放的影响研究[J]. 湖泊科学, 2007, 19(1): 52—57.
- [16] 林建伟, 朱志良, 赵建夫. 沸石和方解石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的效果及机理分析[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 790—794.
- [17] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. 天然沸石和方解石复合覆盖技术抑制底泥磷释放的影响因素研究[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 397—402.
- [18] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. HCl 改性沸石和方解石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的效果及机理研究[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 551—555.
- [19] Lin J W, Zhan Y H, Zhu Z. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 638—46.
- [20] Gibbs M, Özkundakci D. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations [J]. *Hydrobiologia*, 2011, 661(1): 21—35.
- [21] Gibbs M M, Hickey C W, Özkundakci D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations [J]. *Hydrobiologia*, 2011, 658(1): 253—275.
- [22] Hupfer M, Gfichter R, Giovanò R, *et al.* Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis [J]. *Aquatic Sciences*, 1995, 57(4): 305—324.
- [23] 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[J]. 湖泊科学, 2001, 13(1): 35—42.
- [24] Kennedy R H, Cooke G D. Control of lake phosphorus with aluminum sulfate-dose determination and application techniques [J]. *Water Resources Bulletin*, 1982, 18(3): 389—395.
- [25] Gaines R, Thomas H C. Absorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange absorption [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 21(4): 714—718.
- [26] Ute B, Thomas N, Dietfried D, *et al.* Sediment capping in eutrophic lakes—efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 1759—1771.
- [27] 胡晓娟, 金相灿. 不同改良条件下硫酸铝对滇池污染底泥磷的钝化效果[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 44—49.
- [28] 卢建杭, 刘维屏, 叶学群, 等. 两种不同形态的铝盐混凝剂的吸附电中和特征[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(4): 9—13.
- [29] Pan G, Chen J, Donald M, *et al.* Modified local sands for the mitigation of harmful algal blooms [J]. *Harmful Algae*,

2011, 10(4): 381-387.

[30] 史瑞兰. 利用盐酸洗废液制备复合亚铁絮凝剂及其性能应用研究[D]. 长沙:湖南大学硕士论文, 2004.

[31] Vopel K, Gibbs M, Hickey C W, *et al.* Modification of sediment-water solute exchange by sediment-capping materials: effects on O₂ and pH [J]. *Marine and Freshwater Research*, 2008, 59 (12): 1101-1110.

The Sediment P inactivation Efficiency of Modified Zeolite

YANG Yong-qiong^{1,2}, CHEN Jing-an^{1,*}, WANG Jing-fu^{1,2},
YANG Hai-quan^{1,2}, ZENG Yan¹, JI Yong-xue^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The capacity and efficiency of natural and modified zeolite used for controlling P release from lake sediments has been investigated. The results show that the capacity of P absorption is in the order of zeolite Z3 > modified zeolite Z2 > modified zeolite Z1 > natural zeolite, with a mean absorption of 832, 466, 168 and 70 mg/kg, which is positively correlated with the content of zeolite. The capacity of P absorption of modified zeolite Z3 is as high as 1690 mg/kg to the 35th day. Modified zeolite could reduce P release from sediments with the zeolite and alum cooperation efficiently. Zeolite could prevent P releasing from sediments and absorb P from overlying water. Al(OH)₃ floc promotes the P inactivation efficiency by absorption, charge neutralization and bridging action. It could also promote Ca²⁺ and inhibit Na⁺ to release from natural zeolite.

Key words: natural zeolite; alum; sediments phosphorus; modified zeolite; P inactivation