

杨永琼, 陈敬安, 王敬富, 等. 沉积物磷原位钝化技术研究进展[J]. 地球科学进展, 2013, 28(6): 674-684. [Yang Yongqiong, Chen Jing'an, Wang Jingfu, et al. Research progress of sediments phosphorus in-situ inactivation[J]. Advances in Earth Science, 2013, 28(6): 674-684.]

沉积物磷原位钝化技术研究进展*

杨永琼^{1,2}, 陈敬安^{1*}, 王敬富^{1,2}, 曾艳¹

(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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 水体磷含量是湖泊富营养化最主要的限制因子之一。伴随着湖泊流域工农业发展, 外源污染物的长期输入致使沉积物中蓄积了大量的磷及其他污染物。湖泊沉积物一方面是水体磷重要的汇, 但另一方面还是水体磷重要的源。在单纯控制湖泊外源污染条件下, 沉积物磷的释放仍可导致水体持续富营养化, 湖水水质得到明显改善通常需要数十年, 因此控制湖泊沉积物内源污染释放是快速恢复湖泊水质必不可少的措施。沉积物内源污染控制技术包括生物修复、环保疏浚以及原位钝化技术。受水深等环境条件限制, 生物修复技术和环保疏浚在深水、亚深水型湖泊难以实施。沉积物磷原位钝化技术具有生态、经济、快速和效果稳定等特点, 在控制湖泊底泥内源污染中可望发挥重要作用, 尤其适合于深水、亚深水型湖泊内源污染控制。系统阐述了不同沉积物原位钝化剂的钝化原理, 对比分析了铝盐、铁盐、钙盐和粘度矿物作为磷钝化剂的优缺点和应用条件, 概述了国内外沉积物原位钝化技术的应用现状, 在此基础上提出了沉积物原位钝化技术未来的重点研究方向: 一是研究发展新型钝化剂; 二是因地制宜, 探索适合不同类型湖泊的底泥原位钝化技术体系; 三是加强底泥原位钝化技术与其他技术的联合应用研究与示范; 四是加强钝化剂负面影响评价, 建立科学的应用技术方案。

关键词: 富营养化; 沉积物修复; 磷; 原位钝化技术

中图分类号: P343.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-8166(2013)06-0674-11

水体富营养化是目前最主要的水环境问题。我国有超过 80% 的湖库出现水体富营养化现象, 如滇池、太湖和巢湖等均为严重富营养化湖泊^[1]。磷(P)是导致水体富营养化最主要的限制因子之一, 其来源包括外源和内源。已有研究表明, 在外源污染得到有效控制的条件下, 沉积物磷在特定环境条件下(pH, DO, 温度, 生物活动)可释放到水体而成为重要的内污染源, 长期维持水体富营养化, 甚至直接导致蓝藻暴发等突发性水质恶化事件^[2,3]。有关太湖内源污染的研究发现, 磷静态内源负荷占湖泊外源污染负荷的 25%^[1], 且呈持续增加趋势, 截止

2006 年, 内源磷释放量可达外源输入量的 2~6 倍^[4]。Özkundakci 等^[5]对 Okaro 湖的研究发现水体中 50% 的磷来源于沉积物释放, 而在苏格兰及英格兰有 18%~88% 的湖泊营养物质来源于沉积物释放^[6]。在湖水存在季节性分层而导致底层滞水带缺氧的亚深水型湖泊, 沉积物内源磷释放对水体磷循环和水质有着更为重要的影响, 某些湖泊的内源磷释放对水体磷酸盐的贡献超过了外源磷输入的影响^[3-5]。Van Arkel^[7]采用 Snodgrass 修正模型预测研究认为, 在单纯控制外源污染条件下, 湖水水质得到明显改善往往需要数十年, 因此控制湖泊底泥内

收稿日期: 2012-11-05; 修回日期: 2013-04-23.

* 基金项目: 国家科技支撑计划项目“草海湿地生态系统恢复与重建关键技术研究示范”(编号: 2011BAC02B0201) 资助。

作者简介: 杨永琼(1984-) 女, 四川绵阳人, 博士研究生, 主要从事水体环境科学研究. E-mail: yyongqiong@163.com

* 通讯作者: 陈敬安(1973-) 男, 湖北黄冈人, 研究员, 主要从事湖泊环境与全新世气候变化研究. E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn

源污染对快速恢复湖泊水质具有重要意义。

按照控制方法原理的不同,湖泊底泥污染治理技术可归纳为3种:一种是将污染底泥作为污染源直接切除掉,采用的典型技术是底泥环保疏浚;另一种是采用生物技术将底泥中的污染物提取出来或固定,如利用水生植物吸收和固定底泥中的氮磷;第3种则是通过物理、化学方法切断底泥中污染物的迁移途径,将污染物原位“固定”在底泥中,抑制其向上覆水体释放,采用的主要手段是污染物原位钝化/掩蔽技术。在这3种治理技术中,第1种和第2种基本上只适用于浅水湖泊。受技术条件限制,目前底泥环保疏浚在15 m以上水深的湖区疏浚效率明显降低,难以实施,而植物修复技术通常也只能在浅水型湖泊才能取得明显成效。因此,沉积物磷原位钝化技术的生态、经济、快速和效果稳定等特点在亚深水型湖泊底泥内源污染治理中越来越受到重视。

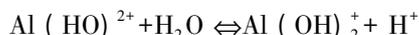
早在19世纪70年代,钝化技术就开始应用于沉积物内源修复,此后得到广泛应用。磷原位钝化技术是指通过向水体或沉积物加入钝化剂,在沉积物表层形成一个“钝化层”,使底泥中不稳定态的磷与钝化剂结合或被钝化剂吸附,以有效减少底泥中磷向上覆水体释放。磷钝化技术已在国内外众多湖泊中得到成功应用^[8-13],如West Twin湖(1975年)、Mirror湖(1978年和1988年)、White湖(1980年)、Morey湖(1986年)、Green湖(1991—2002年)等湖泊应用铝盐处理后,沉积物中磷钝化时效长达5~12年。内源磷原位钝化技术在国内应用相对较少,目前大多处于试验阶段,野外现场示范工程很少。本文主要对沉积物内源磷原位钝化技术的原理及国内外应用现状进行了概述,并分析了不同钝化剂的钝化效果、优缺点及应用前景。

1 磷钝化剂的钝化原理及特点

在沉积物磷的各种赋存形态中,弱结合态磷、铁锰结合态磷和有机态磷活性较强,易受环境条件(如氧化还原条件、pH、温度)变化而向上覆水体迁移释放^[14]。原位钝化技术通过钝化和掩蔽可有效减少底泥中磷向上覆水体的释放,是控制湖泊底泥内源污染的有效手段。目前常用的钝化剂包括铝盐、铁盐、钙盐、部分天然或改性黏土矿物、尾矿^[8]和固体废物^[15]等。与除藻剂不同的是,磷钝化剂通过表面吸附、离子交换、物理阻隔作用等减少营养物质供给而达到长时间控制水体富营养化的目的。

1.1 铝盐的钝化原理及特点

铝盐中 Al^{3+} 能在水中发生水解并形成胶状、无定形且具有高凝结性的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状体。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能够强烈地吸附磷,并与 PO_4^{3-} 形成 AlPO_4 或羟基磷酸盐 $[\text{Al}(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z]$ 沉淀而去除水体中的磷^[16-18]。 Al^{3+} 水解过程方程式如下:



铝盐钝化剂有以下特点:①钝化效果较稳定,不受氧化还原电位影响;②处理效果较好,可使水体中磷浓度降低30%~90%;③有效时间长,一般在1~20年,平均10年;④处理成本低。此外,铝盐可以吸附水体中的重金属如铬(Cr)、铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)等离子。铝盐钝化剂在pH值为6~8时具有最佳的钝化效果,过酸或过碱都将导致 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解,使已经结合的磷释放,增加溶解铝在水体中的含量,并可能导致生物慢性中毒。目前主要使用的铝盐钝化剂包括硫酸铝(明矾)、氯化铝、聚合铝等,其中硫酸铝是一种常用的自来水净化剂,对水体副作用较小、钝化效果稳定,因此被广泛用于沉积物磷的钝化。

铝盐的作用机制包括:①水中胶体物质的强烈电中和作用。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体表面带正电荷,能够强烈吸附水体中带负电荷的细菌和离子,如 PO_4^{3-} 。随着异性电荷的吸附,胶体表面电荷部分中和,增加其碰撞几率,促进了固体微粒间的凝聚。②水解产物对水中悬浮物的架桥吸附作用。 Al^{3+} 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。③吸附、沉淀上覆水体中溶解活性磷和悬浮物,减少上覆水体磷含量并增加水体透明度。随着胶体的体积、质量不断增加,促使其向水体底部移动,并在沉降过程中通过表面吸附、电中和作用及架桥吸附作用减少水体磷含量和悬浮颗粒物,增加水体透明度。④在沉积物表面形成掩蔽层,通过物理阻隔和化学吸附等作用减少沉积物活性磷向上覆水体释放^[16,17]。

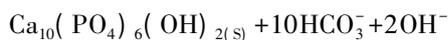
1.2 铁盐和钙盐的钝化原理及特点

铁盐中 Fe^{3+} 在水体、沉积物中水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 通过表面吸附减少水体中溶解态磷,并与 PO_4^{3-} 形成少量 FePO_4 ,同时在沉积

物表面形成一层微氧化层,阻止沉积物磷释放。

铁盐钝化剂无毒,但容易受到氧化还原条件和 pH 值变化的影响。在氧化条件下 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附水体中的磷。当溶解氧含量降低,特别是当氧气浓度低于 1 mg/L 时, Fe^{3+} 将代替氧气作为氧化剂接受电子, Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 溶解到水体中,并与水体中 S^{2-} 形成 FeS 沉淀,使原来吸附的磷再次释放到水体,重新被生物利用。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在 pH 值为 $5 \sim 7$ 时具有强吸附性,在高 pH 值条件下 OH^- 与 PO_4^{3-} 交换,导致磷再次释放^[19]。

钙盐是一种常见的盐类,用于磷钝化的主要有碳酸钙一方解石和氢氧化钙,并通过形成羟基磷灰石去除水体磷^[16,19],反应如下:



与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不同,羟基磷灰石在 $\text{pH} > 9.5$ 时溶解度很小,磷吸附性也较强。但当水溶液中 CO_2 含量增加或 pH 值降低时,碳酸钙和羟基磷灰石的溶解将增加,并将吸附的磷释放到水体,反应如下:



在过度碱性条件下, HCO_3^- 与 PO_4^{3-} 对阳离子形成竞争作用,水体中 HCO_3^- 的增加可导致水体中 PO_4^{3-} 增加。

1.3 黏土矿物的钝化原理及特点

天然黏土矿物中的高岭石、膨润土、沸石等是含铝、铁和镁氧化物的层状结构硅酸盐矿物。黏土矿物的晶体一般小于 $2 \mu\text{m}$,属于胶体范围,孔隙多,具有比表面积大、极性等特点。因其较强的吸附性及离子交换性能,黏土矿物在污染治理与水环境修复中发挥着重要作用。黏土矿物在磷钝化技术方面的应用主要是借助黏土矿物的表面吸附性、离子交换性以及层间吸附性能减少水体中磷的含量,并沉降于沉积物表面形成覆盖层,阻止沉积物磷释放。同时,因黏土矿物具有较强的离子交换性,作为磷钝化剂还可吸附水体中的氨氮、铜、铬、铅、锌、镉等重金属离子以及一些有机污染物^[20]。

2 铝盐钝化剂研究进展与应用

从铝盐、铁盐和钙盐的磷钝化效果上看,铝盐的钝化效果较好,也是目前应用最多、持续时间较长的钝化剂。

硫酸铝(明矾)早期主要用于自来水的净化,

1971 年瑞典科学家首次应用硫酸铝对沉积物进行了钝化实验^[19,16],之后得到了广泛的应用。利用铝盐作为钝化剂主要吸附无机磷,对有机磷的吸附去除效果不明显^[16]。

2.1 钝化剂的用量及钝化实施时间

铝盐钝化剂的用量主要取决于水体的 pH 值、碱度和内源磷的比例。当 pH 值为 $6 \sim 8$ 时铝盐的吸附效果最佳^[10,16,17,19](图 1),此时铝离子水解形成大量胶状或无定形的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状物。pH 值为 $4 \sim 6$ 时多种水解中间产物同时存在。当 $\text{pH} < 4$ 或 $\text{pH} > 8$ 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 将被溶解并使已吸附的磷酸盐释放到水体。 $\text{pH} < 4$ 时,溶解 Al^{3+} 及水合 Al^{3+} 占主导; $\text{pH} > 8$ 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结合水体 OH^- 并逐步形成 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。由于 Al^{3+} 的水解会增加水体 H^+ 含量,导致水体 pH 值降低 $1 \sim 2$ ^[10]。水体碱性物质可缓冲因铝离子水解造成的水体 pH 值降低,因此水体碱度是确保钝化效果,防止水体中 Al^{3+} 大幅上升的关键。研究表明,水体总碱度大于 $50 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 时可有效缓冲因 Al^{3+} 水解导致的 pH 变化^[15]。若水体的碱度较小,可以在使用硫酸铝的同时添加铝酸钠等强碱弱酸盐来提高水体的缓冲能力。

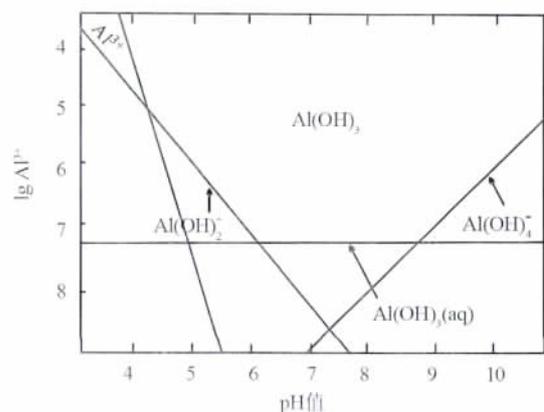


图 1 无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解性^[17]

Fig. 1 Solubility of amorphous aluminum hydroxide^[17]

内源活性磷的比例是钝化剂用量的主要决定因素。在缺氧沉积物中,因 Fe-P 易释放,因此铝盐的添加量需以沉积物中 Fe-P 的含量为基础^[11]。Malecki-Brown 等^[12]试验研究表明固定 1 mg PO_4^{3-} 需要 0.28 mg Al^{3+} ,但因有机质对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附点位的竞争,要达到完全控制沉积物磷释放的目的需要增加 Al^{3+} 的用量。很多湖泊的钝化实验结果表明,添

加铝盐的量与形成 Al-P 的比例 Al : Al-P (重量比) 约为 11 : 1^[21~24], 也有少数湖泊 Al : Al-P 为 5 : 1^[25] 或 2 : 1^[26]。Pilgrim 等^[27] 研究表明, 以原子比 Al : P 为 4 : 1 的用量可将表层 10 cm 沉积物中的可释放磷完全钝化。Churchill 等^[28] 在入河口处添加 5 mg/L 的硫酸铝溶液, 使水体磷含量由原来的 0.13 mg/L 降低至 0.02 mg/L, 并认为铝离子用量达 20 mg/L 不会使湖水 pH 值降低至 6 以下。Kopáček 等^[29] 对 43 个不同营养状况、不同 pH 值、不同气候条件以及不同磷输入条件的湖泊进行了室内试验和现场分析, 研究结果表明 $Al_{NaOH-25} : Fe_{BD} > 3$ 或 $Al_{NaOH-25} : P_{(H_2O+BD)} > 25$ 时, 可有效控制沉积物磷即使在厌氧环境下的释放。多次小剂量的使用钝化剂比一次性大量使用钝化剂的钝化效果好^[22]。

钝化剂用量可应用滴定方法建立水体中溶解铝含量、碱度、总磷 (TP)、可溶性总磷 (DTP) 与钝化剂用量的关系 (图 2)^[29] 来确定。滴定方法主要包括以下 3 种: ① 不断向水体中增加铝试剂用量, 直到水体磷含量减少到预期目标; ② 由 pH 控制, 增加试剂用量, 使磷减少到相应目标; ③ 以长期控制磷含量为目标, 由碱度控制, 向水体中增加试剂用量。

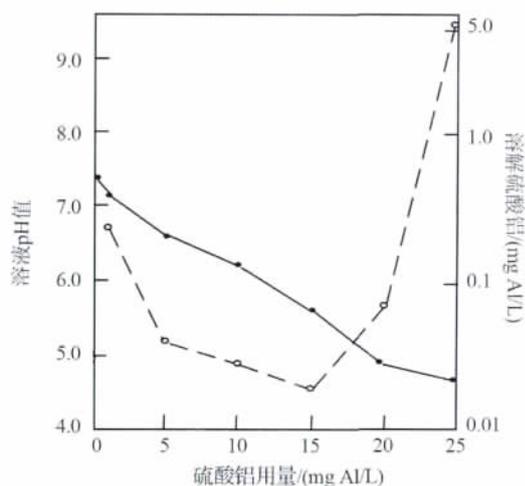


图 2 水体 pH 值 (空心) 和溶解铝含量 (实心) 与硫酸铝用量关系^[38]

Fig. 2 Changes in pH (closed circles) and Post-Treatment dissolved aluminum concentration (open circles) following addition of aluminum sulfate to lake water^[38]

水体初始碱度为 98 mg CaCO₃/L; pH=7.3

Initial total alkalinity of 98 mg CaCO₃/L; pH=7.3

沉积物内源磷的释放具有很强的季节性, 对 Mona 湖外源、内源磷的时空变换研究发现^[31], 春季沉积物磷释放量约为 TP 的 9%, 夏季和初秋

量可达 68% ~ 82%, 温度每升高 10 °C, TP 的释放量将增加 1.22% ~ 38.69%, DTP 释放量将增加 4.79% ~ 76.82%^[32]。温度升高生物活性逐渐增强, 可使更多有机磷转化为无机磷, 由于铝钝化剂只吸附无机磷^[19], 所以钝化实施最好在 PO₄³⁻ 含量最高的晚春到初秋期间。Churchill 等^[28] 的研究也认为在温度和生物活性都较低的冬季实施钝化效果较差, 甚至还可能增加营养物质释放量。

2.2 钝化效果的影响因素

钝化剂的钝化效果受多方面因素影响, 如扰动强度、pH 值、实施时间、生物结构。扰动会引起沉积物再悬浮, 破坏钝化层的稳定性, 导致磷从悬浮物中释放出来。Al(OH)₃ 絮状物的再悬浮性是一般沉积物的 5 倍^[9], 已经沉淀的 Al(OH)₃ 层在扰动的过程中极易受到风浪影响, 从而减弱钝化效果^[9, 33, 34]。郜芸等^[34] 在实验中用搅拌器的不同转速代表扰动强度, 结果表明转速小于 120 r/min 时, 聚合铝对滇池沉积物磷有一定抑制作用, 而当转速达到 240 r/min 时, 沉积物中的磷大量释放到水体, 钝化剂失去钝化作用。因此, 钝化实施最好选择扰动较小时期, 同时 2 ~ 4 个月的稳定时间可达到较好的钝化效果^[9]。

应用铝盐作为钝化剂可同时吸附水体和沉积物表面的无机磷, 并在沉积物表层形成覆盖层降低沉积物磷的释放量^[11, 13, 35, 36], 有效时间达 10 ~ 15 年^[12, 21, 22, 37]。长期有效钝化效果取决于 Al(OH)₃ 的连续吸附, 而钝化剂的吸附量与钝化剂的表面积成正比关系。随着时间推移, Al(OH)₃ 钝化层不断被新的沉积物覆盖, 铝离子也逐渐形成水铝矿, 减小 Al(OH)₃ 表面积 (图 3)^[14, 38, 39]。有机质与钝化剂的结合也可使钝化剂的表面积减小^[40], 减弱钝化效果。同时, 水体及沉积物中有机质含量的增加可减少沉积物对无机磷的吸附量, 减弱沉积物对有机磷的吸附强度^[41]。

水生物的结构和数量是影响钝化剂钝化效果的另一个因素。生物活动可使沉积物及钝化层产生再悬浮, 促进磷释放, 影响钝化剂的钝化效果。Welch 等^[42] 对 20 世纪 80 年代实施钝化的美国 6 个浅水湖泊的钝化效果进行了研究, 发现在无大型植被覆盖的区域钝化效率达 50% ~ 80%, 持续时间 5 年以上, 而在大型植被覆盖的湖泊特别在夏季钝化效果不明显。

氧化还原条件的变化对硫酸铝的钝化效果的影响不明显。铝结合态磷在厌氧甚至无氧的条件下不

会溶解释放^[19] 相反硫酸铝的使用还可以增加氧气在沉积物的扩散速率和扩散深度^[10]。但也有学者认为氧化还原条件的改变可能影响氧化剂的种类,在还原环境下硫酸铝中的 SO_4^{2-} 可能作为氧化剂被还原成 S^{2-} 并生成 H_2S 气体使水体发出臭味^[32]。

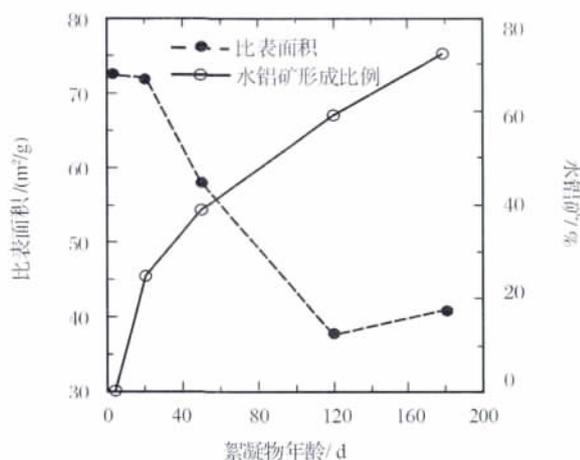


图 3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面积和水铝矿的形成比例随时间的变化^[38]

Fig. 3 Surface area and % gibbsite formation in the aluminum hydroxide floc over time^[38]

2.3 铝盐钝化剂对环境的影响

铝盐作为钝化剂能改善水体水质,有效地控制水体富营养化。与此同时,铝盐的应用可导致水体溶解铝含量升高,特别是在试验初期可能有明显升高,对环境造成一定负面影响。Paul 等^[43]在现场试验发现,使用硫酸铝后水体中 Al^{3+} 的浓度由不到 0.09 g/m^3 升高为 0.63 g/m^3 。随着沉积物的吸附以及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体的逐渐形成,水体 Al^{3+} 含量又逐渐降低。水体中 Al^{3+} 含量大小取决于固相的性质、pH 值、溶解性有机碳 (Dissolved Organic Carbon, DOC) 水平以及无机配位基浓度。水体的碱度及 pH 值是控制 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体形成速率的主要限制因素。

水体中溶解 Al^{3+} 易被生物所利用。大量研究表明,铝盐作为钝化剂可能会减少生物多样性,并引起鱼类腮畸形甚至死亡。Mehner 等^[44]发现添加钝化剂后,浮游动物的数量、鱼类的组合结构及数量都有所增加,减少了浮游植物和叶绿素 a 的含量。Reitzel 等^[45]发现应用 $\text{Al}:\text{P}=4:1$ 的剂量后水蚤的数量明显减少,而对其他浮游动植物的影响不大。另有一些研究表明,胶状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮凝体可长期在动物细胞表面凝聚引起生物腮肥大,从而导致无脊椎动物的种类和数量减少,以及鱼类的死亡^[9,46]。铝对生物的危害在酸性、水体缓冲力较小的湖泊尤为

明显,因此在应用铝盐作为钝化剂时应充分考虑水体的物理化学性质,而目前关于生物铝中毒的报道较少, Al^{3+} 影响生物的机理研究仍亟待加强。

3 铁盐、钙盐钝化剂研究进展与应用

铁盐和钙盐在底泥原位钝化技术的研究中亦受到众多学者的关注,但其应用的范围和频率比铝盐低。

3.1 铁盐的应用

因 Fe^{3+} 易受到氧化还原条件及水深限制,铁盐单独作为磷钝化剂在不同类型湖泊中的应用较少^[16]。Hayes 等^[47]在 Foxcote 水库使用 3.5 mg/L 的硫酸铁后,成功将水体溶解活性磷 (SRP) 从 $7 \mu\text{g/L}$ 降低至 $3 \mu\text{g/L}$,水体 TP 也由 $30 \mu\text{g/L}$ 降低到 $16 \mu\text{g/L}$,但其有效时间仅 1 个月。Boers^[48]则认为添加 100 g/m^2 的 Fe^{3+} 可以有效控制甚至厌氧环境下沉积物磷的释放,但由于外源磷的持续输入以及沉积物的扰动减弱了其钝化效果。在水体曝气的情况下,每克铁离子可以固定 $0.07 \sim 0.17 \text{ g}$ 可溶性正磷酸盐^[49]。如无曝氧技术,水体中 $\text{Fe}:\text{P}>3.0$ 可以有效促进 FePO_4 的形成及沉淀^[50]。

3.2 钙盐的应用

常用的钙盐钝化剂有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和碳酸钙,钙盐在应用过程中通过形成磷灰石和增加沉积物的磷吸附能力来减少沉积物磷的释放^[51]。已有研究表明, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为磷钝化剂在湖泊的最佳用量约为 10 mg Ca/L ,池塘中用量为 $27 \sim 135 \text{ mg Ca/L}$ ^[16]。Murphy 等^[52]分别于 1983 年和 1984 年在 Frisken 湖泊中施用 46 和 32 t $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后 2 年内有效减少了水体磷及 85% 和 95% 的叶绿素 a 含量,增加了水体透明度,但由于后期覆盖层的溶解,逐渐失去了磷钝化效率。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量的增加可导致水体 pH 值及水体碱度升高^[16],对于大多数的湖泊而言, pH 值升高会引起铁、锰、铝结合态磷释放,同时危害水生生物,因此 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 只可以在低剂量范围内使用。

方解石作为磷钝化剂的钝化效果与其表面积和孔隙度密切相关。Song 等^[53]应用方解石进行磷吸附试验的研究结果表明,方解石能有效沉降磷,而且使用过的方解石能避免新生晶体的覆盖使钝化效果比原始方解石更好。方解石和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 联合使用的效果比方解石单独使用好^[54],但会引起 pH 值大幅升高。Babin 等^[55]研究认为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的应用可以形成粒径小、比表面积较大的方解石晶体,因此比碳酸钙具有更好的磷吸附效果。在 $\text{pH}<10$ 的情况

下,钙盐的应用不会造成生物毒性^[52]。

铁盐和钙盐的磷钝化效果相对于铝盐较差,且因其易受氧化还原条件及pH影响,有效应用时间短,因此铁盐和钙盐的实际应用相对较少。但铁盐和钙盐作为钝化剂也具有一定的优点,如无毒、形成物是沉积物本身的组分等。

4 天然及改性黏土矿物钝化剂研究进展与应用

在底泥内源污染治理实践中,除了应用铝盐、铁盐、钙盐等化学试剂外,天然黏土矿物也得到了广泛应用。天然黏土矿物因其成分、结构不同对磷的吸附效果也各不相同。干方群等^[56]对不同黏土矿物对磷污染水体的吸附净化性能比较研究发现,针对模拟V类水,高岭土的吸附净化能力最强;对劣V类水,膨润土的吸附净化能力最强。目前应用较多的黏土矿物主要为沸石和膨润土。

4.1 天然及改性沸石的应用

沸石是一种天然矿物,主要化学组分是 SiO_2 , Al_2O_3 及铁氧化物,广泛存在于地层中,来源广、储量丰富。沸石因具有独特孔状结构、比表面积大、表面吸附性和离子交换性强等特点在水处理方面广泛应用。沸石的应用能同时去除水体 NH_4^+ 和重金属离子,去除效果良好,并可在沉积物表面形成掩蔽层阻止沉积物中磷及重金属释放。应用过程中沸石本身不会向水体释放重金属等污染物。林建伟等^[57-64]先后对天然沸石及各种改性沸石的氮、磷吸附去除效果及机理做了相应的研究,发现天然沸石能够有效降低总磷释放速率,并且能控制氮的释放。沸石颗粒粒径越小、覆盖层厚度越大,抑制底泥磷释放的效果越好,但温度升高可增加底泥磷释放。鉴于天然沸石覆盖可以有效地抑制底泥氮的释放^[57],而对底泥磷释放的抑制效率较差,可结合其他试剂增加其磷去除效率。在方解石与改性沸石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的研究中发现,复合盖层可有效抑制底泥氮和磷的释放^[58-60]。复合盖层的抑制效果主要受试剂添加先后顺序及沸石的改性条件等限制,先覆盖沸石再覆盖方解石对底泥磷释放抑制效果较好,且吸附效果 CaCl_2 改性沸石>天然沸石> NaCl 改性沸石^[61]。盐酸改性复合覆盖层对底泥磷释放通量的抑制率由天然沸石的84%提高到91%,但有效控制底泥氮释放的持续时间缩短了1/3左右^[62]。添加 $25.4 \text{ kg/m}^2 \text{ CaCO}_3$ 与 12.7

$\text{kg/m}^2 \text{ CaCl}_2$ 改性沸石可以有效减少磷释放 $8.49 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,有效时间可长达136年^[63]。不同方法改性沸石的吸附量也有较大差别,如 CaCl_2 改性沸石能增加磷吸附量,而经 NaCl 改性的沸石的磷吸附量减少,但两者对氮吸附量影响不大^[60,64]。

Scion公司研制的铝改性沸石(Z2G1)作为磷钝化剂在新西兰得到了广泛应用。铝改性沸石具有用量少、效率高的特点。Gibbs等^[65]使用硫酸铝改性沸石对抑制Okaro湖内源磷释放实验研究表明,2mm厚度的沸石覆盖层可以有效控制内源磷在不同氧含量条件下的释放,有效减少了水体中的磷含量。Z2G1具有协同净化效应,可同时去除氮、重金属等,如在2007年采用下层滞水带加钝化剂方式对Okaro全湖施加 $110 \text{ t}(350 \text{ g/m}^2)$ 改性沸石颗粒^[65],减少磷释放 $38 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,减少氮释放 $212 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。该剂量的铝改性沸石不会对环境造成二次污染,并能有效避免因铝离子水解带来的水体酸化现象和铝离子浓度增加带来的生物毒性^[65]。

4.2 天然及改性膨润土的应用

膨润土主要成分为蒙脱石,主要化学成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 及少量Mg, Ca, Na, K等元素。膨润土具有良好的离子交换性和吸附性,因此在各领域广泛应用。镧改性膨润土(phoslock)是目前应用较多的磷钝化剂。Liu等^[66]通过多因素作用下模拟和现场实验分析了镧改性膨润土对不同形态磷的钝化效果,认为 0.5 g/m^2 的用量可以减少厌氧和高pH值下沉积物磷释放量,减少量达98.3%,使上覆水体中磷含量降低至 0.02 mg/L 。Gibbs等^[67]在研究中对比了Alum, phoslock, Z2G1和allophone 4种钝化剂的钝化效果,结果表明4种钝化剂有效控制沉积物磷释放的用量分别为80, 280, 190和220 mg/m^2 ,钝化层厚度约为2mm,且可同时有效控制厌氧条件下沉积物氮磷的释放,钝化持续时间达4年。Z2G1和allophone不会增加水体中铝含量,而phoslock会在水体中释放镧,释放量为 $2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

除沸石和膨润土外,其他一些含铁铝的黏土矿物如高岭土、蛭石、凹凸棒等也可应用于内源磷治理,但目前尚缺乏深入系统的研究。

4.3 天然及改性黏土对水环境和生物的影响

天然黏土矿物本身对生物基本上不具有毒性,人体吸入量小于 60 mg/a 时,不会引起机体纤维化^[68]。黏土已被广泛应用于食品、饲料、医药以及工业的杂质去除。

天然黏土作为磷钝化剂,通过表面吸附、离子交

换和物理阻隔作用减少沉积物磷的释放。黏土在沉积物上的覆盖厚度是影响钝化效果的主要因素,同时也是影响底栖生物活动的主要因素。黏土在沉积物表面覆盖厚度过大,会影响底栖生物的活动场所,破坏生态结构。浅水湖泊水体深度较小,底栖生物丰富,黏土钝化剂的覆盖影响更为明显。

改性黏土矿物可有效增加沉积物磷的钝化效果。在黏土改性过程中,除了发挥黏土本身的作用外,改性物也起到了吸附和促进作用^[65]。但另一方面,改性物可能对环境造成一定的负面影响(见 2.3 部分)。如铝改性黏土的应用可能因硫酸铝在水体的水解而导致生物慢性中毒,但目前对铝改性黏土造成铝中毒的事件少有报道。

phoslock 中的改性物镧在低剂量范围内对生物体没有毒性。碳酸镧是治疗高磷血症的口服药,研究认为碳酸镧可用剂量为 750 ~ 3 000 mg/d^[69]。在 phoslock 的应用过程中,phoslock 颗粒物被人体吸附或接触皮肤,可造成人体不适或兴奋^[69],因此,在 phoslock 实施过程中应避免与人体接触。同时,为保证用水安全,在实施过程中应确保 7 天以上的沉淀时间。

改性黏土的使用量和频率不仅关系到沉积物磷的钝化效果,也关系到生物体的安全。在改性黏土的使用过程中应加强对水质和生物的实时监测,对磷钝化效果和生物有效性进行客观评估。

5 问题与展望

随着湖泊外源污染逐步得到有效控制,治理湖泊底泥内源污染已成为改善湖泊水质的关键。在各种治理技术中,底泥磷原位钝化技术因其生态、经济、快速和效果稳定等特点,在治理亚深水型湖泊底泥内源污染中可望发挥重要作用。目前使用较多的钝化剂包括铝盐、铁盐、钙盐和黏土矿物等,不同钝化剂具有不同的优缺点和适宜应用条件。

铝盐(硫酸铝)作为钝化剂具有如下优点:①硫酸铝对磷的钝化效果较稳定,不受氧化还原电位的影响;②处理效果好;③有效时间长,有效期可达 10 ~ 15 年;④处理成本低。硫酸铝钝化磷的技术已在 Green Lake 等多个湖泊中应用并取得成功。铝盐作为钝化剂的缺点是在实施过程中可能增加水体铝离子含量而引起生物慢性铝中毒,减少生物的多样性,引起鱼类腮畸形甚至死亡。

铁盐和钙盐作为钝化剂具有无毒的特点,其缺点是铁盐易受氧化还原条件和 pH 值的影响,而钙

盐会使水体 pH 升高,其应用受到较大限制。

(改性)黏土矿物作为钝化剂可降低底泥修复成本,并可有效控制沉积物氮磷及部分重金属的释放,在低剂量范围内不会造成二次污染,是磷钝化剂的首选。但目前天然黏土矿物在湖泊内源污染控制实践中应用较少,其钝化效果及生态环境影响仍需进一步研究验证。

磷原位钝化技术在治理湖泊底泥内源污染方面具有广阔的应用前景,今后需着重加强如下几个方面的研究:

(1) 研究发展新型钝化剂。钝化剂是底泥原位钝化技术的关键,其优劣直接决定治理的成本和环境效益。应在深入研究磷钝化机理与影响因素的基础上,大力加强新型钝化剂的研发,尤其是对已有钝化剂的改性优化,最大限度增强其钝化效果,尽可能减少其负面影响。

(2) 因地制宜,探索适合不同类型湖泊的底泥原位钝化技术体系。湖泊所处气候和自然地理条件各不相同,特征迥异,如湖水深度、水动力条件、物理—化学—生物特征、底泥性质等不尽相同,应结合具体湖泊,研究建立与之适宜的钝化剂类型、用量与技术方案,做到“一湖一策”,不能盲目照搬国外和其他地区湖泊的治理经验。

(3) 加强底泥原位钝化技术与其他技术的联合应用研究与示范。不同钝化剂具有不同的优缺点和适宜应用条件,因此单一应用原位钝化技术在某些湖泊可能难以取得理想效果,应加强与其他技术联合应用的试验示范研究,如铁盐作为钝化剂易受氧化还原条件影响,在还原环境下钝化效果大幅降低,可与曝气复氧技术联合应用,一方面可提高深层水氧含量,改善深层水环境,另一方面可确保铁盐钝化剂的钝化效果。

(4) 加强钝化剂负面影响评价。钝化技术的应用可有效减少沉积物磷的释放,同时也可能带来一定的负面影响。因此,在钝化实施过程前后,对水体应加强实时监测,客观评估其钝化效果和负面生态环境影响,确定合理的使用量,建立科学的应用技术方案。

参考文献(References):

- [1] Fan Chengxin, Zhang Lu. Lake Taihu: Principles of Sediment Pollution and Remediation [M]. Beijing: Science Press, 2009. [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: 2 037-2 042.
- [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] Qin B Q, Zhu G W, Luo L C, et al. Estimation of internal nutrient release in large shallow Lake Taihu, China [J]. *Science in China (Series D)*, 2006, 49(Suppl.): 38-50.
- [5] Özkundakci D, Hamilton D P, Gibbs M M. Hypolimnetic phosphorus and nitrogen dynamics in a small, eutrophic lake with a seasonally anoxic hypolimnion [J]. *Hydrobiologia*, 2011, 661(1): 5-20.
- [6] Carvalho L, Maberly S, May L, et al. Risk Assessment Methodology for Determining Nutrient Impacts in Surface Freshwater Bodies [M]. Bristol: Environment Agency, 2005.
- [7] Van Arkel G J. Long-term Sediment Modeling in Hamilton Harbors [M]. Hamilton: McMaster University, 1994.
- [8] Agyei N M, Strydom C A, Potgieter J H. The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash slag, ordinary Portland cement and related blends [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32: 1 889-1 897.
- [9] 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.
- [10] 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): 1 101-1 110.
- [11] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments [J]. *Water Research*, 1998, 32(10): 2 969-2 976.
- [12] 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.
- [13] Malecki-Brown L M, White J R, Sees M. Alum application to improve water quality in a municipal wastewater treatment wetland [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(2): 814-821.
- [14] Wang Jingfu, Chen Jing'an, Zeng Yan, et al. Spatial distribution characteristics of phosphorus forms in sediment of Lake Hongfeng, Guizhou Province [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2012, 24(5): 789-796. [王敬富, 陈敬安, 曾艳, 等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态的空间变化特征 [J]. *湖泊科学*, 2012, 24(5): 798-796.]
- [15] Yue Q Y, Zhao Y Q, Li Q, et al. Research on the characteristics of Red Mud Granular Adsorbents (RMGA) for phosphate removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176: 741-748.
- [16] Cooke G, Welch E B D, Peterson S A, et al. Restoration and Management of Lakes and Reservoirs (Second Edition) [M]. Boca Raton: Lewis Publishing (CRC Press, Inc.), 1993.
- [17] Hu Xiaozhen, Jin Xiangcan, Liang Lili, et al. Inactivation of phosphorus from contaminated sediment of Dianchi Lake when treated with alum under different pH conditions and modified by clay mineral [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(1): 44-49. [胡晓贞, 金相灿, 梁丽丽, 等. 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.]
- [18] Haggard B E, Moore P A, Delaune P B. Phosphorus flux from bottom sediments in lake Eucha, Oklahoma [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(2): 724-728.
- [19] Cooke G D, Welch E B, Martin A B, et al. Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes [J]. *Hydrobiologia*, 1993, 253(1/3): 323-335.
- [20] He Hongping, Guo Jiugao, Zhu Jianxi, et al. An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2001, 20(4): 573-578. [何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 573-578.]
- [21] Rydin E, Huser B, Welch E B. Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes [J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(1): 226-230.
- [22] Berkowitz J, Anderson M A, Amrhein C. Influence of aging on phosphorus sorption to alum flock in lake water [J]. *Water Research*, 2006, 40(5): 911-916.
- [23] Dugopolski R A, Rydin E, Brett M T. Short-term effects of a buffered alum treatment on Green Lake sediment phosphorus speciation [J]. *Lake and Reservoir Management*, 2008, 24(2): 181-189.
- [24] Vicente De I, Huang P, Andersen F O, et al. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminum hydroxide consequences for lake restoration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6 650-6 655.
- [25] Rydin E, Welch E B. Dosing alum to Wisconsin lake sediments based on in vitro formation of aluminum bound phosphate [J]. *Lake Reservoir Management*, 1999, 15(4): 324-331.
- [26] Lewandowski J, Schauser L, Hupfer M. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Stüsser See (Germany) [J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3 194-3 204.
- [27] Pilgrim K M, Huser B J, Brezonik P L. A method for comparative evaluation of whole-lake and inflow alum treatment [J]. *Water Research*, 2007, 41(6): 1 215-1 224.
- [28] Churchill J J, Beutel M W, Burgoon P S. Evaluation of optional dose and mixing regime for alum treatment of Matthiesen Creek inflow to Jameson Lake, Washington [J]. *Lake Reservoir Management*, 2009, 25(1): 102-110.
- [29] Kopáček J, Borovec J, Hejzlar J, et al. Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(22): 8 784-8 789.
- [30] Kennedy R H, Cooke G D. Control of lake phosphorus with aluminum sulfate: Dose determination and application techniques [J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 1982,

- 18(3): 389-395.
- [31] Steinman A, Chu X, Ogdahl M. Spatial and temporal variability of internal and external phosphorus loads in Mona Lake, Michigan [J]. *Aquatic Ecology*, 2009, 43(1): 1-18.
- [32] Zheng Miaozihuang, Lu Shaoyong, Jin Xiangcan, et al. Effect of inactivation agents on the phosphorus release from sediment of Lake Dianchi at different temperature [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(9): 2465-2469. [郑苗壮, 卢少勇, 金相灿, 等. 温度对钝化剂抑制滇池底泥磷释放的影响 [J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2465-2469.]
- [33] Hullebusch E V, Deluchat V, Chazal P M, et al. Environmental impact of two successive chemical treatments in a small shallow eutrophied lake: Part II. Case of copper sulfate [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120(3): 627-634.
- [34] Gao Yun, Lu Shaoyong, Yuan Ye, et al. Effects of inactivation agent on the phosphorus release from sediments of Lake Dianchi by different perturbation [J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(Suppl.): 75-78. [郜芸, 卢少勇, 远野, 等. 扰动强度对钝化剂抑制滇池沉积物磷释放的影响 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(增刊): 75-78.]
- [35] Kleeberg A, Grüneberg B. Phosphorus mobility in sediments of acid mining lakes, Lusatia, Germany [J]. *Ecological Engineering*, 2005, 24(1/2): 89-100.
- [36] Lewandowski J, Schauser I, Hupfer M. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany) [J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3194-3204.
- [37] Welch E, Cooke G. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum [J]. *Lake and Reservoir Management*, 1999, 15(1): 5-27.
- [38] Berkowitz J, Anderson M A, Amrhein C. Influence of aging on phosphorus sorption to alum floc in lake water [J]. *Water Research*, 2006, 40(5): 911-916.
- [39] Liu G R, Ye C S, He J H, et al. Lake sediment treatment with aluminum, iron, calcium and nitrate additives to reduce phosphorus release [J]. *Journal of Zhejiang University (Science A)*, 2009, 10(9): 1367-1373.
- [40] Borggaard O K, Jorgensen S S, Moberg J P, et al. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides in sandy soils [J]. *Journal of Soil Science*, 1990, 41(3): 443-449.
- [41] Wang S R, Jin X C, Zhao H C, et al. Effect of organic matter on the sorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in the lake sediments [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 297(1/3): 154-162.
- [42] Welch E B, Schriever G D. Alum treatment effectiveness and longevity in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 1994, 275/276: 423-431.
- [43] Paul W J, Hamilton D P, Gibbs M M. Low-dose alum application trialled as a management tool for internal nutrient loads in Lake OKARO, New Zealand [J]. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 2008, 42(2): 207-217.
- [44] Mehner T, Diekmann M, Gonsiorczyk T, et al. Rapid recovery from eutrophication of a stratified lake by disruption of internal nutrient load [J]. *Ecosystems*, 2008, 11(7): 1142-1156.
- [45] Reitzel K, Hansen J, Jensen H S, et al. Testing aluminum addition as a tool for lake restoration in shallow, eutrophic Lake Sønderby, Denmark [J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506(1/3): 781-787.
- [46] Steinman A D, Ogdahl M. Ecological effects after an alum treatment in Spring Lake, Michigan [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(1): 22-29.
- [47] Hayes C R, Clark R, Stent F, et al. Control of algae by chemical treatment in a eutrophic water supply reservoir [J]. *Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists*, 1984, 38(2): 149-162.
- [48] Boers P C M. The Release of Dissolved Phosphorus from Lake Sediments [D]. Lelystad: Limnological Institute and the Institute for Inland Water Management and Waste Treatment, 1991.
- [49] Walker W W Jr, Westerberg C E, Schuler D J, et al. Design and evaluation of eutrophication control measures for the St. Paul water supply [J]. *Lake and Reservoir Management*, 1989, 5(1): 71-83.
- [50] Stauffer R E, Armstrong D E. Lake mixing and its relationship to epilimnetic phosphorus in Shagawa Lake, Minnesota [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1984, 41(1): 57-69.
- [51] Prepas E E, Murphy R P, Crosby J M, et al. Reduction of phosphorus and chlorophyll a concentrations following CaCO₃ and Ca(OH)₂ additions to hypereutrophic Figure Eight Lake, Alberta [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24: 1252-1258.
- [52] Murphy T, Hall K, Northcote T. Lime treatment of a hardwater lake to reduce eutrophication [J]. *Lake and Reservoir Management*, 1988, 4(2): 51-62.
- [53] Song Y H, Weidler P G, Berg U, et al. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate or phosphorus recovery [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(2): 36-43.
- [54] Berg U, Neumann T, Donnert D, et al. Sediment capping in eutrophic lakes—efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(11): 1759-1771.
- [55] Babin J E, Prepas E, Murphy T, et al. A test of effects of lime on algal biomass and total phosphorus concentrations in Edmonton stormwater retention lakes [J]. *Lake and Reservoir Management*, 1989, 5(1): 129-135.
- [56] Gan Fangqun, Zhou Jianmin, Wang Huoyan, et al. Phosphate adsorption capacities of different clay minerals in phosphate-contaminated water [J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3): 914-917. [干方群, 周健民, 王火焰, 等. 不同粘土矿物对磷污染水体的吸附净化性能比较 [J]. 生态环境, 2008, 17(3): 914-917.]
- [57] Lin Jianwei, Zhu Zhiliang, Zhao Jianfu, et al. Influencing factor of natural zeolite barrier for controlling nitrogen and phosphorus

- release from sediments [J]. *Environmental Science*, 2006, 27 (5): 880-884. [林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. 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.]
- [58] Lin Jianwei, Zhu Zhiliang, Zhao Jianfu, et al. Influencing factors of phosphorus release control from sediments by compound barrier constructed with zeolite and calcite [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(2): 397-402. [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.]
- [59] Lin Jianwei, Zhu Zhiliang, Zhao Jianfu. Efficiency and mechanics of compound barrier with calcite and Zeolite to immobilize phosphorus and Nitrogen release from sediments [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 790-794. [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.]
- [60] 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): 638-646.
- [61] Lin Jianwei, Zhu Zhiliang, Zhao Jianfu, et al. Effect of inorganic salt modification on zeolite barriers to control phosphorus and nitrogen release from sediments [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2007, 19(1): 52-57. [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.]
- [62] Lin Jianwei, Zhu Zhiliang, Zhao Jianfu, et al. Efficiency and mechanism of compound barrier with HCl modification zeolite and calcite to control nitrogen and phosphorus release from sediments [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3): 551-555. [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.]
- [63] Lin Jianwei, Zhu Zhiliang, Zhao Jianfu, et al. Efficiency and mechanics of surfactant modified zeolite with nitrate adsorbed to control nitrogen and phosphorus release from sediments [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(2): 356-361. [林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. 负载硝酸盐有机改性沸石抑制底泥氮磷释放的效果及机制研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 356-361.]
- [64] Lin Jianwei, Zhan Yanhui. Removal of ammonium from aqueous solution using NaCl modified zeolite [J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2010, 19(5): 692-697. [林建伟, 詹艳慧. 氯化钠改性沸石对氨氮的吸附作用[J]. 上海海洋大学学报, 2010, 19(5): 692-697.]
- [65] 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.
- [66] Liu B, Liu X G, Yang J, et al. Research and application of in-situ control technology for sediment rehabilitation in eutrophic water bodies [J]. *Water Science and Technology*, 2012, 65(7): 190-199.
- [67] 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.
- [68] Tátrai E, Ungváry G, Adamis Z, et al. Short term in vivo methods for prediction of the fibrogenic effect of different mineral dusts [J]. *Experimental Pathology*, 1985, 28(2): 111-118.
- [69] Behets G J, Verberckmoes S C, Bervoets L, et al. Localisation of lanthanum in bone of chronic renal failure rats after oral dosing with lanthanum carbonate [J]. *Kidney International*, 2005, 67(5): 830-836.

Research Progress of Sediments Phosphorus In-situ Inactivation

Yang Yongqiong^{1,2}, Chen Jing'an¹, Wang Jingfu^{1,2}, Zeng Yan¹

(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: Phosphorus (P) is one of the limited factors for eutrophication. With the industrial and agricultural development, a large amount of phosphorus and other pollutants enter and accumulate in sediments. Sediments play an important role in overall phosphorus (P) cycling in lake ecosystem, which are thought to act both as a sink and a source of P due to continuous transport of P across the sediment-water interface. Phosphorus can be released from sediments into overlying water under certain environmental conditions, which may have a significant impact on water quality and result in continuing eutrophication. Under the condition of pure exogenous pollution control, the lake water will be improved in at least tens of years. To improve water quality, it is necessary to promote to reduce phosphorus sources in upstream tributaries and the phosphorus release from sediments. Many methods are used for

restraining of P release from sediments , such as bioremediation , strategic dredging and in-situ inactivation technology. For the restriction of water depth , bioremediation and strategic dredging can not reduce the P releasing from sediments effectively. Sediments repaired with inactivation agents can improve the water quality. In-situ inactivation technology will play an important role in sediments , especially for the sub-deep lakes sediments , reparation. Inactivation agents are used for restraining of P release from sediments ecologically , economically and effectively. However , the application of one technology can solve a problem , and also brings another problem accordingly. This paper gives a review of recent researches on the sediments in-situ inactivation technology , inactivation mechanism , advantages and disadvantages of different inactivation agents , such as aluminum , iron , calcium and natural clay minerals. Meanwhile , the priority research areas of sediments in-situ inactivation technology are pointed out: The first is to explore novel agents for in-situ inactivation technology; the second is to search new technology system suitable to local conditions for different types of lakes , the third is to strengthen researches of combining applications of sediments inactivation and other technologies; and the last is to strengthen the negative effects assessment of different inactivation technologies , and to find reasonable plans to solve these problems.

Key words: Eutrophication; Sediment repair; Phosphorus; In-situ inactivation.

“未来地球”计划总结报告发布

2013年5月15日,“未来地球”计划的初步设计阶段即将结束,该设计明确了“未来地球”计划的研究方向和管理框架,这些内容将在总结报告中进行最后的阐述。该报告从未来愿景到研究议程都与全球环境变化委员会进行了广泛磋商,在非洲、亚太地区和拉美地区的区域研讨会上对全球环境变化(GEC)计划也进行了广泛磋商。报告的关键要点内容如下:①“未来地球”计划将如何采用集成和以解决问题为导向的方法使全球环境变化问题向全球可持续发展方向转变;②报告所提出的治理框架,涵盖了自然科学、社会科学、工程学、人文科学等学科的杰出研究成果,并通过战略利益相关者的参与,将其应用于“未来地球”;③与利益相关者进行协作研究、如何解决全球和区域层面能力建设的初步设想、如何制定沟通与参与的战略方针等方面问题更具重要性;④对当前和未来展望的资助,应开放全球环境变化研究的资助格局;⑤“未来地球”计划实施的具体步骤。随其研究团队的发展,提供创新性研究,逐步实现“未来地球”的愿景,建议重点放在建立合作伙伴关系上。该报告为“未来地球”的发展奠定了基础,并明确下一阶段磋商的相关事宜及发展动员的科学家和专家名单。从全球到国家层面,通过联盟工作组(临时管理委员会)、科学委员会、参与委员会和临时秘书处协同运作。

(罗君 编译)

原文题目: Final Report of the Future Earth Transition Team Published

来源: <http://www.ihdp.unu.edu/article/read/final-report-of-the-future-earth-transition-team-published>