

硝酸钙抑制底泥磷释放的模拟研究

张红^{1,2}, 陈敬安^{1,*}, 曾艳^{1,2}, 王敬富^{1,2}, 杨海全^{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:在实验室模拟了硝酸钙对底泥磷释放的影响、环境效应及作用机制。结果表明,硝酸钙可有效降低孔隙水和上覆水中溶解活性磷(SRP)的浓度,且对于红枫湖底泥来说,抑制磷释放的硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 最佳用量为 187.5 g/m^2 。实验表明硝酸钙的使用是安全的,既可保证上覆水中氨氮浓度满足 III 类水的要求,也不会造成水体重金属的污染。硝酸钙抑制底泥磷释放作用机制如下:1)硝酸钙在底泥脱氮微生物的作用下发生反硝化作用,在硝态氮被消耗的同时,溶解有机碳亦被氧化降解;2)硝酸钙将底泥中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,促使铁氧化物及氢氧化物的形成,最终使孔隙水及上覆水中 SRP 的浓度大幅降低。因此,硝酸钙可有效抑制底泥内源磷的释放,是一种高效的底泥内源磷释放原位钝化剂,可为湖泊底泥磷污染提供有效的治理手段。

关键词:硝酸钙;底泥;磷;模拟研究

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2015)05-0565-07 doi:10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.05.013

湖泊富营养化是我国当前面临的最严峻的水环境问题之一。众多研究表明,水体中氮、磷浓度过高是引起湖泊富营养化的根本原因^[1]。水体中磷的来源既有外源的输入又有内源的释放^[2-4]。随着国家环保政策的不断完善和各项治理工程的相继实施,在外源磷的输入得到有效控制之后,底泥内源磷的释放对水环境的影响日益凸显。许多研究表明,在有效控制外源磷的输入之后,内源磷的释放仍能使水体长期维持富营养化状态,甚至直接导致蓝藻暴发等突发性水质恶化事件^[5-8]。

红枫湖是贵阳市及周边地区重要的生活和工农业用水水源地。近年来红枫湖水质持续恶化,已由建库时的 I ~ II 类水质降至 III ~ IV 类水质,“蓝藻暴发”、“黑潮”等突发性水质恶化事件时有发生,直接威胁着区域供水和生态安全^[8]。红枫湖是典型的磷限制型富营养化水库,总氮(TN)与总磷(TP)的比值达 40:1 以上^[8]。因此,削减总磷是红枫湖富营养化治理的首要任务。目前红枫湖沉积物中磷的蓄积非常严重,而且其中的磷主要以活性较高的可交换态磷、铁结合态磷和有机磷等形式存在,占沉积物总磷的 80% 以上^[2,8]。因此,要想从根本上改善红枫

湖水质,必须控制内源磷的释放。

目前湖泊底泥污染控制技术大致可分为 3 类^[9-12]:一是底泥环保疏浚技术;二是植物修复技术;三是原位钝化/掩蔽技术。其中第一种和第二种基本上只适用于浅水型湖泊^[13],而红枫湖属高原人工深水型湖泊,平均水深 10.5 m,中心湖区水深超过 40 m。因此,环保疏浚和沉水植物修复等常规的底泥污染治理技术难以应用,必须探索与之适宜的原位钝化/掩蔽技术。

铁盐、铝盐、钙盐及方解石等被广泛应用于底泥原位钝化控制,一定程度上降低了内源磷的释放,但由于底泥长期处于还原环境,这些印化剂对底泥内源磷释放的抑制效果有限^[14]。但向底泥中添加硝酸钙控制内源磷释放的技术一方面可大大节省治理成本,另一方面还可有效氧化底泥,使其由还原环境转变为氧化环境,从而更有效地抑制内源磷的释放^[14]。Ripl^[15]于 1976 年最先提出了底泥污染修复的生物化学氧化技术,即向底泥中加入硝酸盐,利用 NO_3^- 作为电子接受体,氧化 DOC 及还原性物质,如 AVS (Acid Volatile Sulfide) 和 Fe^{2+} 等,促使铁氧化物及氢氧化物的形成,从而抑制底泥磷的释放。这一

收稿日期:2014-12-07;改回日期:2015-03-11

基金项目:国家自然科学基金项目(41173125)。

第一作者简介:张红(1989-),男,硕士研究生,从事湖泊环境研究。E-mail:979676145@qq.com。

* 通讯作者:陈敬安(1973-),男,研究员,环境地球化学专业。E-mail:chenjingan@vip.skleg.cn。

方法已成功应用于明尼苏达州的 Long Lake^[16]、西澳大利亚的哈维河^[17]及日本的 Biwa 湖^[18]。

目前,我国利用硝酸钙控制底泥内源磷释放的研究尚处于起步阶段。本研究拟通过硝酸钙对红枫湖底泥内源磷释放的抑制进行模拟实验研究,探索建立适宜于红枫湖底泥磷污染的原位控制技术,为该类型湖泊底泥内源污染治理提供理论指导和技术支持。

1 研究区概况

红枫湖(106°20'E ~ 106°28'E, 26°28'N ~ 26°40'N)是我国西南地区典型的高原深水型人工水库,距离贵阳市区 32 km,属乌江水系,位于长江水系上游支流-猫跳河的上游。红枫湖水面面积 57.2 km²,最大水深 45 m,平均水深 10.5 m,是贵阳市主要的饮用水源地^[8]。以红枫湖大桥为界分为北湖、南湖两部分,主要入湖河流有羊昌河、后六河、麻线河、桃花源河和麦包河等^[19](图 1),猫跳河是其唯一的出口。

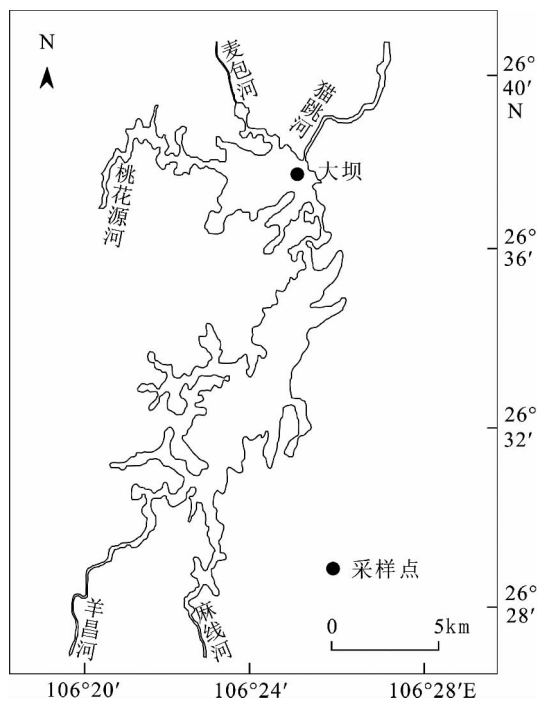


图 1 红枫湖采样点分布图

Fig. 1 Sampling sites in Lake Hongfeng, Guizhou Province, China

2 材料与方法

2.1 硝酸钙抑制底泥磷释放的模拟实验

样品采集于红枫湖大坝前。取 30 个 1 000 mL

的棕色广口瓶,分别加入约 200 g 混合均匀的新鲜底泥(表层 5 cm),其中每 6 个作为一组,共 5 组样品。每组样品中分别加入 0、0.4、0.8、1.2、1.6 和 2.0 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 后往瓶中小心注入约 800 mL 湖水。实验开始前通过氮气吹脱去除上覆水中的溶解氧,随即用橡胶塞塞紧并用凡士林密封瓶口,于室温下避光静置。然后于第 0、5、15、30、45 天分别取上覆水分析溶解活性磷(SRP)的浓度。

为进一步研究揭示底泥中添加硝酸钙产生的环境效应和硝酸钙抑制底泥磷释放的作用机理。另取 10 个 1 000 mL 的棕色广口瓶,分别加入约 200 g 混合均匀的新鲜底泥(表层 5 cm),其中 5 个作为实验样,其余 5 个作为对照样,一个实验样和一个对照样作为一组,共 5 组样品。每个实验样中分别加入 1.2 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 后往瓶中小心注入约 800 mL 湖水。实验开始前通过氮气吹脱去除上覆水中的溶解氧,随即用橡胶塞塞紧并用凡士林密封瓶口,于室温下避光静置。然后于第 0、5、15、45、120 天分别取孔隙水和上覆水分析 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、DOC、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 、SRP 及微量元素(Cr、Cu、Zn 等)的含量。

2.2 分析测试方法

孔隙水和上覆水分析:SRP 利用钼酸盐分光光度法进行测定,最低检出浓度为 0.01 mg/L; NO_3^- -N 利用紫外分光光度法进行测定,最低检出浓度为 0.05 mg/L; NH_4^+ -N 利用纳氏试剂光度法进行测定,最低检出浓度为 0.025 mg/L;DOC 利用高温催化氧化法(ELEMENTAR, high TOC II, Germany)进行测定,最低检出浓度为 0.2 mg/L; SO_4^{2-} 和 Fe^{2+} 分别利用离子色谱仪(Dionex, ICS-90, USA)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Vista MPX, USA)进行测定;微量元素(Cr、Cu、Zn 等)利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, ELANDRC-E, USA)进行测定;溶解氧(DO)则利用双通道多参数数字化分析仪(HACH, HQ40d 5300000, USA)进行测定。

3 结果与讨论

3.1 硝酸钙对底泥磷释放的影响

从图 2 可知,随着硝酸钙用量的增加,上覆水中 SRP 的含量呈逐渐下降的趋势。未加硝酸钙时,底泥中 SRP 释放明显。当硝酸钙的用量为 0.4 g 时,底泥向上覆水释放 SRP 的量明显下降,但随着时间

的延长,SRP 释放逐步加强。当硝酸钙的用量为 0.8 g 时,底泥向上覆水释放 SRP 的量进一步下降,虽然随着时间的延长,SRP 的释放也在持续,但释放量明显减弱。当硝酸钙的用量大于 1.2 g 时,上覆水中 SRP 的含量保持在一个很低的水平(<0.02 mg/L)。根据第 45 天后的取样,硝酸钙的用量为 1.2 g 时,底泥中 SRP 的释放较之对照样下降了 94.6%。根据底泥表面积($A=0.0064$ m²)推算,Ca(NO₃)₂·4H₂O 的用量达到 187.5 g/m²时即可有效抑制红枫湖底泥中 SRP 的释放。

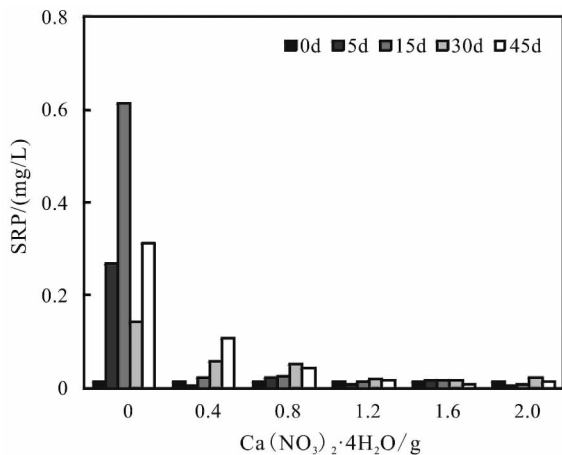


图 2 不同硝酸钙用量下上覆水中 SRP 浓度变化
Fig.2 Variations of SRP concentrations in the overlying water under different dosage of calcium nitrate

3.2 底泥中添加硝酸钙产生的环境效应

以上结果表明,硝酸钙能有效抑制底泥内源磷的释放,有可能发展成为一项有效的抑制底泥内源磷释放的技术。然而,硝酸钙添加到底泥中可能会产生一些负面的环境效应。首先,NO₃⁻ 在水中很可能转化为 NH₄⁺ 而释放出来,导致水体 NH₄⁺ 浓度的升高;其次,NO₃⁻ 很可能改变底泥的氧化还原环境,导致底泥中微量重金属(Cr、Cu、Zn 等)的释放。因此,本研究就 NH₄⁺-N 和微量重金属(Cr、Cu、Zn 等)作为评价指标,对向红枫湖底泥中添加硝酸钙所产生的环境效应进行评价,以期硝酸钙钝化技术大面积的推广使用提供必要的证据支持。

从图 3a 可知,实验样孔隙水中 NH₄⁺-N 浓度呈现先升高后降低的趋势。在第 5 天,实验样孔隙水中 NH₄⁺-N 浓度高达 94.9 mg/L,而在第 120 天,孔隙水中 NH₄⁺-N 浓度下降至 6.58 mg/L,甚至低于对照样孔隙水中 NH₄⁺-N 浓度(8.60 mg/L)。这可能是由于底泥微生物在厌氧条件下利用

AVS 作为电子供体,硝酸盐作为电子受体进行氧化还原反应,将 NO₃⁻-N 还原为 NH₄⁺-N,释放到孔隙水中。从图 3b 可知,底泥孔隙水中高浓度的 NH₄⁺-N 会通过浓度差扩散作用进入上覆水中^[14]。在第 120 天,实验样上覆水中 NH₄⁺-N 浓度为 1.05 mg/L,符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中 III 类水对 NH₄⁺-N 浓度的要求(≤ 1.0 mg/L)。因此,硝酸钙对底泥进行原位修复过程会造成对上覆水 NH₄⁺-N 浓度的短暂上升,但最终 NH₄⁺-N 浓度会下降至安全的水平,这与 Sondergaard 等^[20]对 Lyng 湖的研究得到的结果一致。有研究表明,沸石对水中 NH₄⁺-N 具有较好的吸附作用和交换能力^[21]。江喆等^[22]利用无机盐改性沸石处理低浓度的 NH₄⁺-N 废水,去除率达 90% 以上。因此,我们在进行污染底泥原位钝化时,可考虑通过辅加改性沸石的手段吸附硝酸钙处理过程中产生的 NH₄⁺-N,以避免硝酸钙的应用造成上覆水中 NH₄⁺-N 浓度的超标。

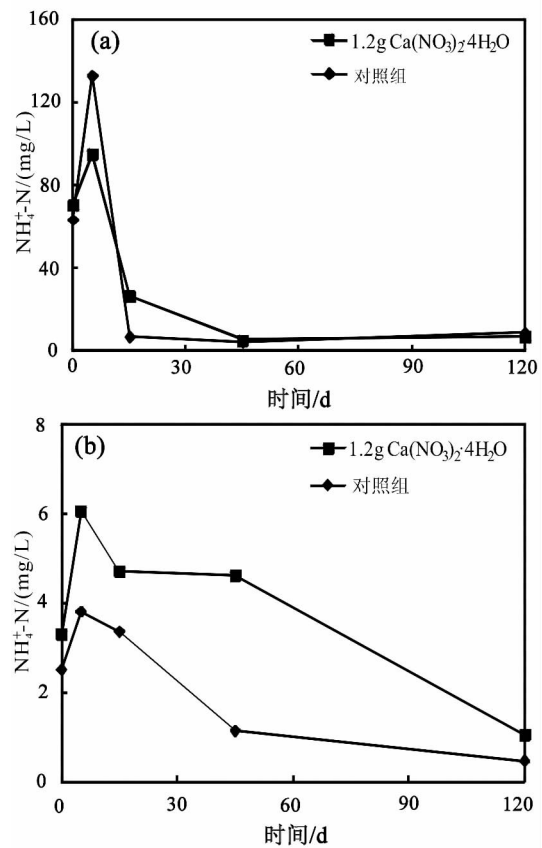


图 3 孔隙水(a)与上覆水(b)中氨氮浓度变化
Fig.3 Variations of NH₄⁺-N concentrations in the pore water(a) and the overlying water(b)

表1 上覆水中重金属离子浓度变化

Table 1 Variations of heavy metal ions concentrations in the overlying water $\mu\text{g/L}$

元素	I类水	取样时间/d									
		对照					硝酸钙				
		1	5	15	45	120	1	5	15	45	120
Cr	10.00	~	~	~	~	0.28	~	~	~	~	0.23
Cu	10.00	~	0.84	1.55	1.14	1.69	~	0.06	0.31	1.21	1.33
Zn	50.00	3.43	11.2	5.88	4.96	7.01	10.3	21.0	3.92	4.54	4.75
As	50.00	3.04	4.48	0.85	7.91	9.22	1.24	1.02	0.85	0.78	2.26
Cd	1.00	~	0.08	0.05	~	0.02	0.03	0.10	~	0.03	0.04
Pb	10.00	~	0.76	1.80	~	0.84	~	0.01	0.06	~	1.24

注：“~”表示低于仪器检测限。

从表1可知,硝酸钙的处理不但不会造成底泥重金属的释放,反而抑制了底泥中部分重金属离子向上覆水的释放。底泥培养120天之后,实验样上覆水中Cu、Zn及As等离子的浓度较之对照样均有所降低。由《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)可以看出,上覆水中Cr、Cu、Zn、As及Cd等重金属离子含量均远低于地表水I类水的限值。因此,硝酸钙的应用不会造成红枫湖水体重金属的污染。

3.3 硝酸钙抑制底泥磷释放的作用机制

红枫湖属于高原深水型湖泊,夏季(约20~25℃)水体普遍存在热分层现象,氧气难以向下渗透至底层水,使底泥-水界面处于缺氧或者厌氧状态($\text{DO} < 2.0 \text{ mg/L}$),最终导致大量的底泥磷向上覆水体释放^[23]。底泥中如果加入硝酸钙,一方面底泥中的脱氮微生物可能利用底泥中的有机质作为能量的来源降解硝态氮,从而减少有机物降解对溶解氧的耗损,改善底泥-水界面的氧化还原环境;另一方面,改善了氧化环境可促使铁氧化物及氢氧化物的形成,最终抑制了底泥内源磷的释放^[14-15]。下面我们就孔隙水和上覆水中相关离子浓度的变化来进一步阐释。

3.3.1 孔隙水及上覆水中硝态氮(NO_3^--N)和DOC浓度的变化

从图4a可知,底泥中加入硝酸钙之后的第15天,实验样孔隙水中 NO_3^--N 浓度高达176 mg/L,而对照样孔隙水中 NO_3^--N 浓度仅为0.86 mg/L。但在第120天,实验样孔隙水中 NO_3^--N 浓度下降至与对照样相当的水平(仅为0.30 mg/L),与实验初始浓度相比下降了99.8%。这与Feibicke^[24]的研究结果非常一致。孔隙水中 NO_3^--N 浓度快速降低说明底泥中确实存在大量的脱氮微生物,在这些微生物作用下进行反硝化反应,导致 NO_3^--N 大量消耗^[14-15]。而从孔隙水及上覆水中DOC浓度的变

化可以看出(表2),伴随着孔隙水中 NO_3^--N 浓度的下降,实验样孔隙水及上覆水中DOC的浓度也呈现不断下降的趋势。在第15天,实验样孔隙水及上覆水中DOC浓度与实验初始浓度相比分别下降了93.1%和86.6%。这说明在 NO_3^--N 的反硝化过程中同时也消耗了底泥中的活性有机质。由此可见,硝酸钙钝化技术可以减少有机物降解对底泥中溶解氧的耗损,从而改善底泥-水界面的氧化还原环境。

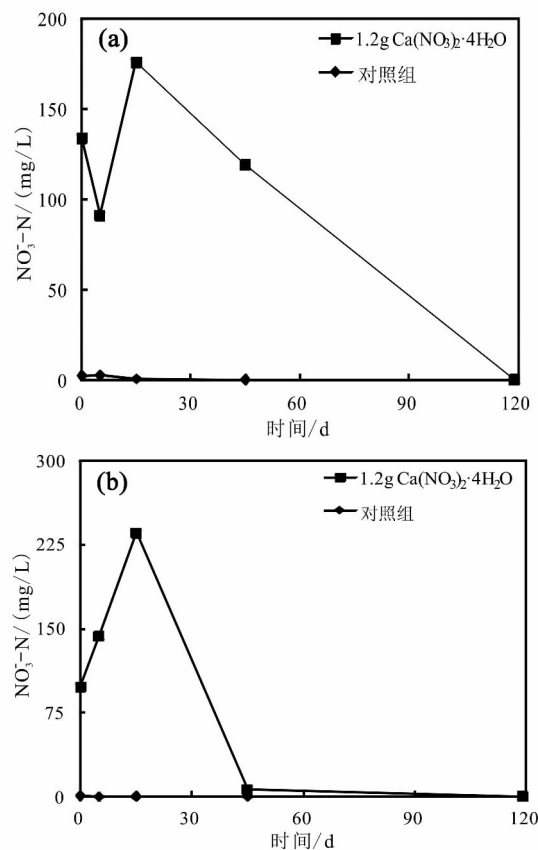


图4 孔隙水(a)与上覆水(b)中硝态氮浓度变化

Fig. 4 Variations of NO_3^--N concentrations in the pore water (a) and the overlying water (b)

表 2 孔隙水与上覆水中 DOC 浓度变化

Table 2 Variations of DOC concentrations in the pore water and the overlying water

参数	取样时间/d									
	孔隙水					上覆水				
	1	5	15	45	120	1	5	15	45	120
DOC	145	160	9.99	8.35	16.3	10.8	31.1	1.44	3.33	1.55

3.3.2 孔隙水及上覆水中 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 及 SRP 浓度的变化

红枫湖底泥长期处于厌氧状态,其中的硫主要以金属硫化物的形式存在。当底泥加入硝酸钙后,

这些硫化物可能在硝酸钙的作用下转化为硫酸盐。从图 5a 可知,实验样孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度呈现先升高后降低的趋势。在第 5 天,实验样孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度高达 738 mg/L,而对照样孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度

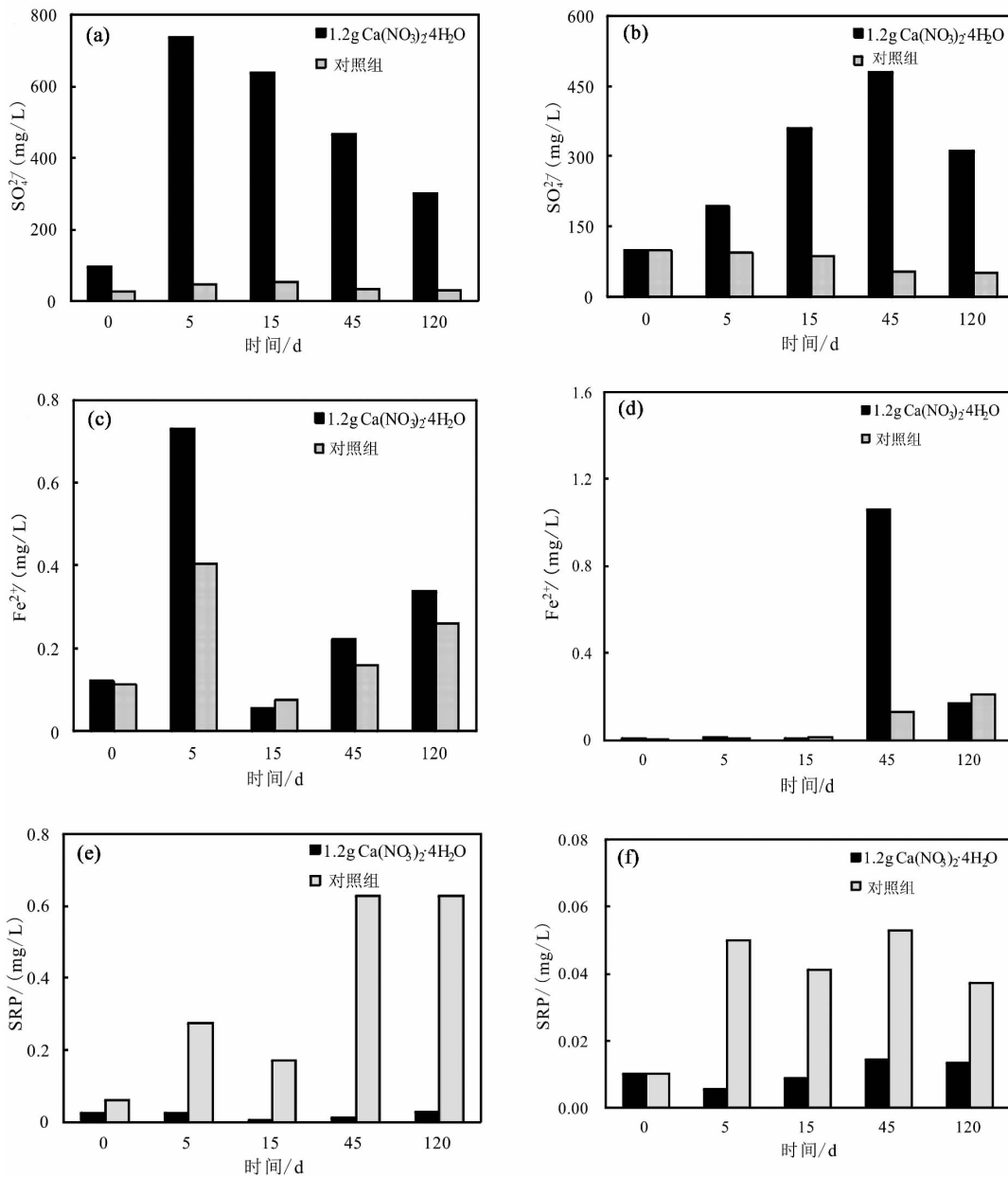
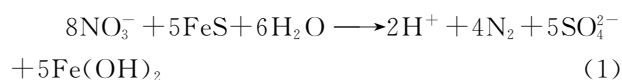


图 5 孔隙水(a,c,e)与上覆水(b,d,f)中 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 及 SRP 浓度变化

Fig. 5 Variations of SO_4^{2-} , Fe^{2+} and SRP concentrations in the pore water (a, c, and e) and the overlying water (b, d, and f), respectively

仅为 47.9 mg/L。大量 SO_4^{2-} 的形成说明底泥中的硫化物(如 CuS、PbS、ZnS、FeS 等)确实向 SO_4^{2-} 进行了转化^[25],其反应如式(1)所示^[26]。而后期孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度的下降可能是 SO_4^{2-} 浓度向上覆水扩散的结果,这一点可以从实验样上覆水中 SO_4^{2-} 浓度的变化可以看出(图 5b)。除了 SO_4^{2-} 浓度的变化之外,孔隙水中 Fe^{2+} 的浓度也发生了明显的改变。从图 5c 和 5d 可知,孔隙水和上覆水中 Fe^{2+} 浓度均呈现先升高后降低的趋势。实验初期孔隙水和上覆水中 Fe^{2+} 浓度的升高可能是由于加入的硝酸钙在发生反硝化作用时消耗了大量的 DOC,使与 DOC 结合的这部分 Fe^{2+} 释放出来进入孔隙水中,随后向上覆水扩散造成的。但随着时间的推移,实验样孔隙水中 Fe^{2+} 浓度又逐渐下降。这说明底泥加入硝酸钙之后,底泥中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,从而促使铁氧化物及氢氧化物的形成,最终通过吸附作用使孔隙水和上覆水中溶解活性磷(SRP)浓度大幅降低^[14,24,27]。从图 5e 和 5f 可知,底泥加入硝酸钙之后的第 120 天,实验样孔隙水中 SRP 浓度仅为 0.03 mg/L,而对照样孔隙水中 SRP 浓度却高达 0.63 mg/L,实验组上覆水中 SRP 浓度为 0.01 mg/L,与对照样相比下降了 75%,表明硝酸钙可有效降

低孔隙水和上覆水中 SRP 的浓度,是一种高效的底泥内源磷释放原位钝化剂。



4 结 论

1)硝酸钙可有效降低孔隙水和上覆水中 SRP 浓度,且对于红枫湖底泥来说,抑制磷释放的硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)最佳用量为 187.5 g/m²。

2)硝酸钙的使用可能造成氨氮向上覆水的释放,但不会造成底泥重金属的释放。

3)硝酸钙在底泥中脱氮微生物的作用下发生反硝化作用,消耗了底泥中的活性有机质,减少了底泥中有机质降解对溶解氧的耗损,从而改善底泥的氧化还原环境。

4)硝酸钙将底泥中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,促使铁氧化物及氢氧化物的形成,最终通过吸附作用使孔隙水及上覆水中 SRP 浓度大幅降低。

5)硝酸钙可有效抑制底泥内源磷的释放,是一种高效的底泥内源磷释放原位钝化剂,下一步应该针对不同类型湖泊加强应用示范及风险评估。

参 考 文 献

- [1] Schindler D W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 15(1): 356-363.
- [2] 王雨春. 贵州红枫湖、百花湖沉积物-水界面营养元素的生物地球化学作用[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2001.
- [3] 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.
- [4] 黄清辉, 王磊, 王子健. 中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生态效应研究动态[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(3):199-206.
- [5] 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[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(6):762-764.
- [6] Sen S, Haggard, B E, Chaubey I, *et al.* Sediment phosphorus release at Beaver Reservoir, Northwest Arkansas, USA, 2002-2003; A preliminary investigation[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2007, 179 (1-4):67-77.
- [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):1 101-1 110.
- [8] 陈敬安, 张润宇, 李健, 等. 红枫湖底泥污染物空间分布特征[A]. 第十三届世界湖泊大会论文集[C]. 北京: 中国农业出版社, 2010, 1 070-1 073.
- [9] 洪祖喜, 何品晶, 邵立明. 水体受污染底泥原地处理技术[J]. *环境保护*, 2002, 10:15-17.
- [10] 敖静. 污染底泥释放控制技术的研究进展[J]. *环境保护科学*, 2004, 30(126):30-35.
- [11] 宁寻安, 陈文松, 李萍, 等. 污染底泥修复治理技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(9):100-102.
- [12] 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, 253:323-335.
- [13] 王家齐. 高原深水湖泊磷污染源解析及控制技术研究[D]. 南京: 南京大学, 2012.
- [14] Yamada T M, Sueitt A P E, Beraldo D A S, *et al.* Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: Microcosm experiments[J]. *Water Research*, 2012, 46 (19):6 463-6 475.
- [15] Ripl W. Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate—A new lake restoration method[J]. *Ambio*, 1976, 5 (3):132-

- 135.
- [16] Willenbring P, Weidenbacher W, Miller M. Reducing sediment phosphorus release rates in Long Lake through the use of calcium nitrate [J]. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 1983, 212–223.
- [17] McAuliffe T F, Lukatelich R J, McComb A J, *et al.* Nitrate application to control phosphorus release from sediments of a shallow eutrophic estuary: An experimental evaluation [J]. *Marine and Freshwater Research*, 1998, 49(6):463–473.
- [18] Nalewajko C, Murphy T P. Effects of temperature, and availability of nitrogen and phosphorus on the abundance of *Anabaena* and *Microcystis* in Lake Biwa, Japan: An experimental approach [J]. *Limnology*, 2001, 2(1):45–48.
- [19] 万国江, 万恩源, 陈敬安, 等. 深水人工湖环境生物地球化学过程研究: 以贵州红枫湖-百花湖为例 [J]. *地球与环境*, 2010, 38(3):262–270.
- [20] Hupfer M, Gfichter R, Giovano R, *et al.* Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis [J]. *Aquatic Sciences*, 1995, 57(4):305–324.
- [21] Sodergaard M, Jensen E, Jensen J P. Hypolimnetic nitrate treatment to reduce internal phosphorus loading in a stratified lake [J]. *Journal of Lake and Reservoir Management*, 2000, 16:195–204.
- [22] 李东, 李云. 沸石在水处理中的利用 [J]. *给水排水*, 1998, 24(7):60–63.
- [23] 江喆, 宁平, 普红平, 等. 改性沸石去除水中低浓度氨氮的研究 [J]. *安全与环境学报*, 2004, 4(2):40–42.
- [24] 张红, 陈敬安, 王敬富, 等. 贵州红枫湖底泥磷释放的模拟实验研究 [J]. *地球与环境*, 2015, 43(2):243–251.
- [25] Feibicke M. Impact of nitrate addition on phosphorus availability in sediments and water column on plankton biomass-experimental field study in the shallow Brackish Schlei Fjord (Western Baltic Germany) [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 99, 445–456.
- [26] Shao M, Zhang T, Fang H H P. Autotrophic denitrification and its effects on metal speciation during marine sediment remediation [J]. *Water Research*, 2009, 43:2 961–2 968.
- [27] Cardoso R B, Sierra-Alvarez R, Rowlette P, *et al.* Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95:1 148–1 157.
- [28] Schauser I, Chorus I, Lewandowski J. Effects of nitrate on phosphorus release: Comparison of two Berlin lakes [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2006, 34(4):325–332.

A Simulation Study on Calcium Nitrate Restraining the Release of Phosphorus from Sediments

ZHANG Hong^{1, 2}, CHEN Jingan¹, ZENG Yan^{1,2}, WANG Jingfu^{1,2}, YANG Haiquan^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550180, China; 2. University of Chinese academy of sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A simulation study on calcium nitrate restraining the release of phosphorus from sediments of Lake Hongfeng, Guizhou Province, China was performed, and its environmental effects and possible mechanism were also discussed. Results show that calcium nitrate can effectively reduce the soluble and active phosphorus in the pore water and the overlying water. The optimal dosage of calcium nitrate used for sediments from Lake Hongfeng was 187.5 g/m². By using calcium nitrate, NH₄⁺-N concentration in the overlying water decreases to meet the criterion of NH₄⁺-N for class III water quality enacted by Chinese government and the induced pollution of heavy metals in water body is negligible, suggesting that calcium nitrate is environmentally safe. The corresponding mechanism was listed as follows, 1) the added calcium nitrate can accelerate microbial denitrification of the sediments, and in the meantime, dissolved organic carbon is degraded with the consumption of the nitrate; 2) the added calcium nitrate can oxidize Fe²⁺ in sediments into the form of Fe³⁺, which help to the formation of iron oxide and oxide-hydroxide, thus significantly decreases SRP in the pore water and the overlying water. In conclusion, calcium nitrate can effectively restrain the release of phosphorus from sediment and could be an efficient agent for in situ passivation of phosphorus in sediment. This study could provide an effective method for restraining the release of endogenous phosphorus in sediment.

Key words: calcium nitrate; sediments; phosphorus; simulation study