

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021051703

陈秋哲, 周俐瑾, 龚以菲, 等. 镁镧复合材料及其与过硫酸氢钾联用对水体内源磷释放的控制效果与机制[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2841-2853.

CHEN Qiuzhe, ZHOU Lijin, GONG Yifei, et al. Efficiency and mechanism of magnesium/lanthanum composite material and its combination with potassium hydrogen persulfate for the control of phosphorus release from sediment[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (9): 2841-2853.

镁镧复合材料及其与过硫酸氢钾联用对水体内源磷释放的控制效果与机制*

陈秋哲 周俐瑾 龚以菲 李欣洁 魏青 詹艳慧** 林建伟

(上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海, 201306)

摘要 本文采用共沉淀法制备了氢氧化镁/氢氧化镧复合材料(Mg/La复合材料), 通过批量吸附实验考察了Mg/La复合材料对水中磷酸盐的吸附特性, 采用X射线光电子能谱探索了相关的吸磷机理, 再通过底泥培养实验考察了Mg/La复合材料覆盖、过硫酸氢钾(PMS)添加及联用对水体底泥磷释放的控制效果, 并探讨了相关的控磷机制. 结果发现, Langmuir和Freundlich等温吸附模型均可描述Mg/La复合材料对水中磷酸盐的等温吸附. 与准一级动力学模型相比, 准二级和Elovich动力学模型更适合于Mg/La复合材料对水中磷酸盐的吸附动力学过程. Mg/La复合材料对水中磷酸盐的吸附去除具有较为广阔的pH适应性. 溶液共存Ca²⁺极大地促进了Mg/La复合材料对水中磷酸盐的吸附, 而共存的Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻和SO₄²⁻的影响可忽略不计. Mg/La复合材料吸附水中磷酸盐的机理为La(OH)₃与磷酸盐之间的配位体交换作用和Mg(OH)₂与磷酸盐之间的化学反应作用. Mg/La复合材料单独覆盖及联合或单独使用PMS添加均可以有效抑制缺氧条件下水体底泥内源磷的释放, 使得上覆水体中溶解态活性磷(SPR)浓度处于很低水平, 并且它们的控磷效果均优于单独添加PMS. 绝大多数被Mg/La复合材料覆盖层所吸附的磷以盐酸提取态磷(HCl-P)和残渣态磷(Res-P)形式存在, 在缺氧且pH(5—9)条件下难以被重新释放. Mg/La复合材料是一种有希望用于控制缺氧条件下水体底泥磷释放的活性覆盖材料.

关键词 镁镧复合材料覆盖, 过硫酸氢钾添加, 联用, 底泥, 内源磷, 释放控制.

Efficiency and mechanism of magnesium/lanthanum composite material and its combination with potassium hydrogen persulfate for the control of phosphorus release from sediment

CHEN Qiuzhe ZHOU Lijin GONG Yifei LI Xinjie WEI Qing
ZHAN Yanhui** LIN Jianwei

(College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China)

Abstract In this study, a composite material of magnesium hydroxide and lanthanum hydroxide

2021年5月17日收稿(Received: May 17, 2021).

* 山东省重大科技创新工程项目(2018YFJH0902), 国家自然科学基金(51408354), 上海市自然科学基金(15ZR1420700), 上海市科学技术委员会项目(10230502900)和大学生创新创业训练计划项目资助.

Supported by the Shandong Key Scientific and Technical Innovation Project (2018YFJH0902), the National Natural Science Foundation of China (51408354), the Natural Science Foundation of Shanghai (15ZR1420700), the Scientific Research Project of Shanghai Science and Technology Committee (10230502900) and the Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program.

** 通讯联系人 **Corresponding author**, E-mail: yhzhan@shou.edu.cn

(Mg/La composite material) was prepared, and the characteristics and mechanism of phosphate adsorption onto Mg/La composite material from water were investigated through batch adsorption experiments and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The efficiencies of Mg/La composite material capping, potassium hydrogen persulfate (PMS) injection, and their combined use for the control of the release of phosphorus (P) from sediment were investigated through sediment culture experiment, and the related controlling mechanisms were also explored. It was found that the Langmuir and Freundlich isotherm models both are suitable to describe the adsorption isotherm data of phosphate from water on Mg/La composite material. The adsorption kinetics of phosphate from water on Mg/La composite materials better followed the pseudo-second-order and Elovich kinetic models than the pseudo-first-order kinetic model. The phosphate adsorption onto Mg/La composite material had a wide effective pH range. The uptake of phosphate from water by Mg/La composite material was greatly promoted by the coexistence of Ca^{2+} , but the presence of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} had a negligible influence on the uptake of phosphate by Mg/La composite material. Under anoxic condition, Mg/La composite material capping could effectively control the release of P from sediment into the overlying water, making the SPR (soluble reactive P) concentration in the overlying water at a very low level. The combined use of Mg/La composite material capping and PMS injection also could effectively control the release of P from sediment into the overlying water under anoxic condition. The controlling efficiency of Mg/La composite material capping had no significant difference to that of Mg/La composite material capping combined with PMS injection. However, the controlling efficiencies of Mg/La composite material capping and its combination with PMS injection both were much higher than that of PMS injection. The vast majority of P bound by the Mg/La composite material-based capping layer existed in the form of HCl-extractable P (HCl-P) and residual P (Res-P), which are difficult to be re-released into the overlying water under the conditions of common pH(5—9) and anoxic environment. Mg/La composite material is a promising active capping material for the interception of sediment-P release into the overlying water under anoxic condition.

Keywords magnesium/lanthanum composite material capping, potassium hydrogen persulfate injection, combined use, sediment, endogenous phosphorus, release control.

当前,湖泊、湖库型河道和池塘等缓流水体的富营养化已成为全球一个十分严重的水环境污染问题,而引发缓流水体富营养化的关键营养元素之一是磷^[1].缓流水体中的磷有两个来源:外源和内源.在外源性磷的输入得到有效控制后,控制底泥中磷向上覆水的释放便成为了缓流水体富营养化防治的关键.目前内源磷释放控制技术主要包括底泥疏浚^[2]、曝气增氧^[3]、硝酸钙添加^[4]、铝盐化学钝化^[5]、物理惰性覆盖^[6]和活性覆盖^[7-19]等.其中,活性覆盖技术,也就是将钝磷能力强的固体材料投加到底泥-上覆水界面上方形成一层活性覆盖层以降低底泥内源磷向上覆水体释放风险的技术,近年来受到国内外研究学者的广泛青睐,被认为是一种极具应用前景的底泥内源磷释放控制技术^[7-19].

运用活性覆盖技术控制底泥磷释放的一个关键问题就是寻找到合适的活性覆盖材料.目前国内外的研究人员已经考察了铁改性方解石^[7]、铁铝污泥^[8]、热改性凹凸棒土^[9]、锆改性沸石^[10-11]、镧改性黏土^[12]、镧改性沸石^[13-16]、氢氧化镧^[17-18]和氢氧化镁^[19]等作为固体吸附材料对底泥内源磷释放的控制效果.其中,氢氧化镧对水中磷酸盐的吸附能力强,并且对底泥中潜在可移动态磷和生物可利用性磷的钝化能力好,极具应用前景^[17].但是,单纯使用氢氧化镧控制底泥中磷释放存在成本高、镧的有效利用率低等问题.镁是自然界广泛存在的碱土金属元素,是人体必须的金属元素之一.氢氧化镁是一种无毒无味的白色晶体粉末,对水中的磷酸盐具有良好的去除能力,对水体内源磷释放的控制效果较好^[19].目前国内外关于利用镁镧复合材料控制水体内源磷释放的研究却鲜见报道.过硫酸氢钾(PMS)是一种常见、高效和安全的抑菌剂和氧化剂,可与水发生氧化反应生成不稳定的臭氧,进而生成新生态氧,可用

于水体底泥的改良^[20-22]. 将 PMS 添加和 Mg/La 复合材料覆盖进行联用, 可能也可以用于水体底泥中磷释放的控制. 但是, 目前国内外关于 PMS 添加和 Mg/La 复合材料覆盖组合技术控制水体底泥磷释放的研究却鲜见报道.

本研究采用共沉淀法制备 Mg/La 复合材料, 通过批量吸附实验和 X 射线光电子能谱分析技术 (XPS) 考察 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附特性及相关吸附机理. 通过构建实验室模拟反应体系, 考察 Mg/La 复合材料覆盖、PMS 添加与联用对水体生源磷释放的控制效果, 探讨相关的控磷机制. 本文旨在为应用 Mg/La 复合材料及其与过硫酸氢钾联用控制缓流水体底泥内源磷释放提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

本实验所用的化学试剂包括六水合氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水合氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、NaOH、HCl、NaCl、CaCl₂、KCl、NaHCO₃、Na₂SO₄、KH₂PO₄、钼酸铵、酒石酸锶钾和抗坏血酸等, 均购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯试剂. PMS 购自上海麦克林生化科技有限公司. 实验用水均为去离子水. 本实验所用底泥均采自上海海洋大学临港校区的校园景观水体.

1.2 吸附剂制备及表征

Mg/La 复合材料按照 MgCl_2 和 LaCl_3 的物质的量比为 3:1 进行制备, 具体的制备步骤为: 称取 83.55 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 50.9 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 放于 1 L 锥形瓶中, 移取 300 mL 去离子水进行溶解, 在磁力搅拌下向混合溶液中缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 调节溶液的 pH 值为 10.0; 继续搅拌 30 min 后采用离心分离的方法进行固液分离, 所得固体用去离子水清洗 5 遍, 将固体放置于 105 °C 的烘箱内进行烘干, 所得固体经过研磨破碎后放于自封袋内备用.

采用日本株式会社理学生产的型号为 Smartlab9 的 X 射线衍射仪 (XRD) 对吸附磷酸盐前后的 Mg/La 复合材料进行表征, XRD 分析采用 Cu 靶, $K\alpha$ 射线源, 操作电压为 40 kV 和 150 mA, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ-80^\circ$. 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB250Xi, 赛默飞世尔科技公司, 美国) 对吸附磷酸盐前后的 Mg/La 复合材料进行表征.

1.3 吸附实验

采用吸附实验考察 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附性能. 首先准确称取一定质量的 Mg/La 复合材料置于 50 mL 锥形瓶中, 然后配制一定质量浓度的磷酸盐溶液, 并采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液将磷酸盐溶液的 pH 值调至所需数值, 然后再准确移取一定体积磷酸盐溶液放入装有 Mg/La 复合材料的锥形瓶中. 将该混合液放置于 25 °C 的恒温振荡器中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行振荡, 反应一段时间后采用离心分离的方法对混合反应液进行固液分离, 上清液中残留的磷酸盐浓度采用钼锶抗分光光度法进行测定, 然后根据计算公式 (1) 计算得到 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的平衡吸附量. 所有实验均设置 2 个平行.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 和 c_e 为初始和反应结束后的磷质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为磷酸盐溶液体积 (mL); m 为 Mg/La 复合材料的质量 (mg). 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对吸附等温实验进行拟合. Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程分别为^[23-24]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (2)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + 1/n \ln(c_e) \quad (3)$$

式中, q_e 和 q_{\max} 分别为 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的平衡单位吸附量和最大单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时磷的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 常数.

采用准一级 (PFO)、准二级 (PSO) 和 Elovich 模型对吸附动力学实验数据进行拟合, 这三种模型的数学表达式分别见公式 (4)、(5) 和 (6)^[24].

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

式中, t 为反应时间 (min); q_t 和 q_e 分别为 t 时和平衡时 Mg/La 复合材料对水中磷的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为准一级动力学模型速率常数 (min^{-1}), k_2 为准二级动力学模型速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]; a 和 b 均为 Elovich 模型参数.

1.4 底泥培养实验

将底泥过筛后充分混合均匀, 取 8 份质量均为 1 kg 的湿底泥放入透明圆柱形有机玻璃容器 (直径为 10 cm, 高度为 25 cm) 内并铺平, 然后对这 8 个容器进行以下处理 (每 2 个容器为 1 组, 即每个处理设置 2 个平行): ① 对底泥不做任何处理, 作为对照组; ② 将 10 g Mg/La 复合材料均匀覆盖在底泥上方, 作为 Mg/La 复合材料覆盖组 (单位面积的水土界面上覆盖材料的投加量为 $1274 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$); ③ 向底泥中注入 5 mL $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMS 溶液, 混匀 3 cm 表层底泥后, 作为 PMS 添加组; ④ 首先向底泥中注入 5 mL $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMS 溶液, 混匀 3 cm 表层底泥后, 再将 10 g Mg/La 复合材料均匀覆盖在底泥上方, 作为 PMS 添加和 Mg/La 复合材料覆盖组合组. 然后配置含 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液, 再采用亚硫酸盐氧化脱氧法对该溶液进行脱氧, 制备得到缺氧的上覆水样, 然后将其加入到上述 8 个容器中, 使上覆水充满底泥上方空间, 随后用橡胶塞盖住, 并用白凡士林密封培养. 在底泥培养期间, 每周分别采用溶解氧仪、pH 计和钼锑抗分光光度法测定上覆水的 DO 浓度、pH 值和溶解性活性磷 (SRP) 浓度, 结果以平均值 \pm 标准偏差的方式进行展示. 每次采集水样后补充等体积的水样, 以维持每个容器中上覆水体积在一个固定的值. 待底泥培养进行至 22 d 和 44 d 的时候, 分别再次将 5 mL $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMS 溶液均匀注射至表层的 3 cm 底泥中. 待底泥培养至 119 d, 取出 1 个覆盖组反应器和 1 个联合组反应器, 将其中的覆盖材料移除出来, 再采用连续分级提取法对所采集覆盖材料中磷赋存形态进行分析.

本研究中, 覆盖材料的磷形态分为 5 级, 分别为易解吸态磷 (Labile-P)、氧化还原敏感态磷 (BD-P)、金属氧化物结合态无机磷 (NaOH-IP)、盐酸提取态磷 (HCl-P) 和残渣态磷 (Res-P). 提取步骤为: 将一定质量的覆盖材料依次与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液 (pH=7)、 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 的混合溶液、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 (298 K)、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 (358 K) 进行反应, 所提取的磷分别为 Labile-P、BD-P、NaOH-IP、HCl-P 和 Res-P^[17]. 磷的形态分析设置 3 个平行. 采用以下公式计算确定各种底泥处理方法对上覆水中 SRP 的削减率 (RE, %):

$$\text{RE} = \frac{L_{\text{CK}} - L_{\text{TR}}}{L_{\text{CK}}} \times 100 \quad (7)$$

式中, L_{CK} 和 L_{TR} 分别为对照组和处理组上覆水中 SRP 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 采用公式 (8) 对底泥磷释放率 [$J_{\text{D}}, \text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$] 进行计算^[25].

$$J_{\text{D}} = \frac{V_n(L_n - L_0) + \sum_{k=1}^n V_k(L_k - L_0)}{At_n} \quad (8)$$

式中, k 为采样次数; n 为总的采样次数; t_k 为第 k 次采样时实验的持续时间 (d); t_n 为第 n 次采样时实验的持续时间; L_0 、 L_k 和 L_n 分别为初始时刻、 t_k 和 t_n 时上覆水中 SRP 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V_n 为第 n 次采样后上覆水的体积 (L); V_k 为 t_k 时采集水样的体积 (L); A 为底泥-水界面的面积 (m^2).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 Mg/La 复合材料的表征

本研究所制备得到的 Mg/La 复合材料为白色的粉末状材料. 图 1 为 Mg/La 复合材料的 XRD 图谱.

由图 1 可以发现, Mg/La 复合材料的 XRD 图谱中于 2θ 为 18.6° 、 39.0° 、 50.8° 、 58.6° 、 62.0° 和 68.3° 等处出现了氢氧化镁晶体的特征峰(JCPDS 44-1482)^[19]. 另外, 由图 1 还可以发现, Mg/La 复合材料的 XRD 图谱中于 2θ 为 15.4° 、 27.6° 、 39.5° 和 48.2° 等处出现了氢氧化镧晶体的特征峰(JCPDS 36-1481)^[17]. Mg/La 复合材料的主要 X 射线衍射峰均与氢氧化镁晶体或氢氧化镧晶体特征峰一致, 说明本研究所制备的 Mg/La 复合材料的主要成分为氢氧化镁和氢氧化镧.

图 2 为 Mg/La 复合材料的 XPS 分析结果. 从图 2 中可见, XPS 谱图中出现了 La 3d、Mg 1s 和 O 1s 峰. 这进一步证明了 Mg/La 复合材料中存在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3$. 从图 2 中还可见, Mg/La 复合材料表面的氧基团可细分为 3 种不同类型的基团, 即结合水(H_2O)、金属结合态羟基基团($\text{M}-\text{OH}$)和金属结合氧($\text{M}-\text{O}^-$). 其中, 43.4% 的氧基团以 $\text{M}-\text{OH}$ 形式存在.

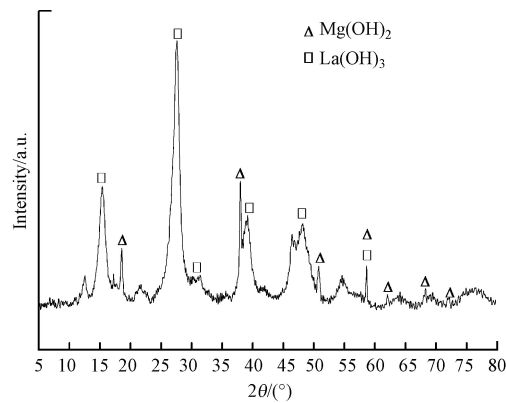


图 1 Mg/La 复合材料样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite material

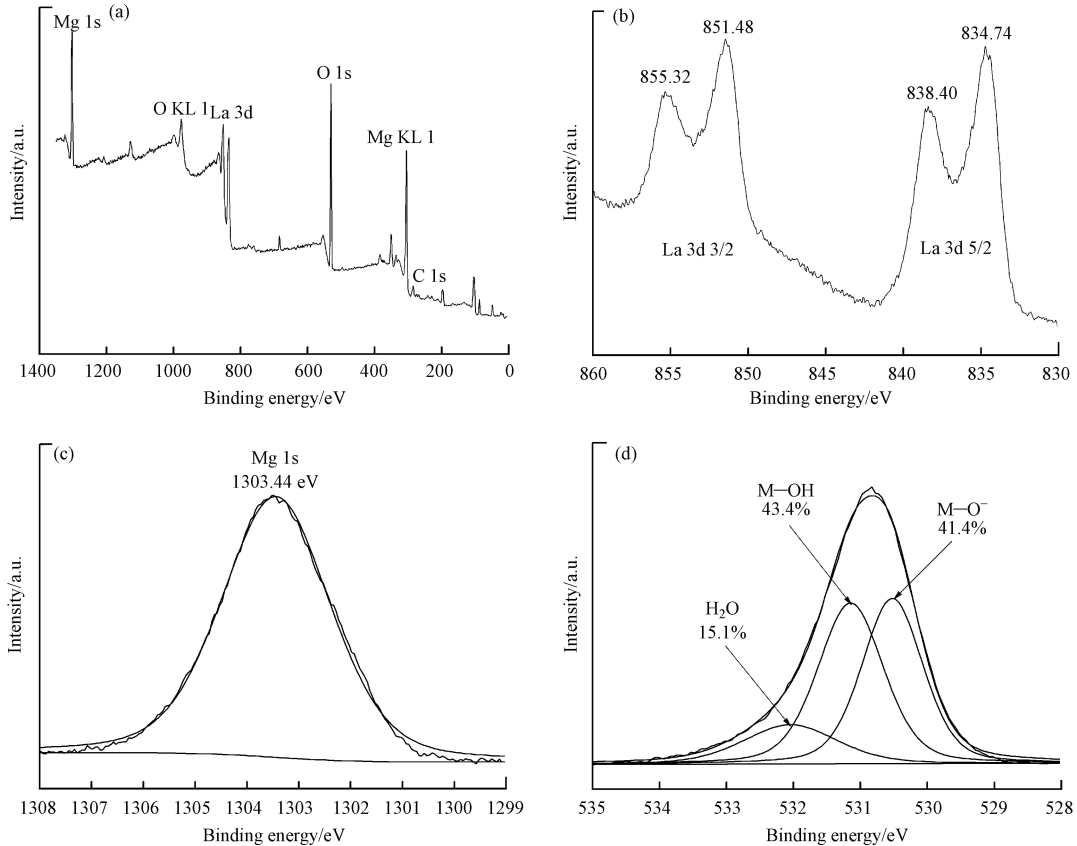


图 2 Mg/La 复合材料的 XPS 分析结果

(a) 全谱图; (b) La 3d 谱图; (c) Mg 1s 谱图; (d) O 1s 谱图

Fig.2 XPS analysis result of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite material

(a) XPS full-scan spectrum; (b) La 3d spectrum; (c) Mg 1s spectrum; and (d) O 1s spectrum

2.2 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附行为和机理

2.2.1 吸附动力学

图 3 为 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的动力学曲线(吸附剂投加量为 25 mg, 溶液体积为 25 mL, 溶液 pH 值为 7.0, 反应温度为 25 °C, 初始磷浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 15—600 min). 由图 3 可以发现, Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量随着反应时间的增加而增加, 直至达到吸附平衡. 为进一步了解 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附动力学过程, 采用 PFO、PSO 和 Elovich 动力学模型对图 3 中的吸附动力学实验数据进行拟合, 结果也列于图 3 中. 从图 3 可见, 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学模型和 Elovich 模型更适合用于描述 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附过程. 这说明 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的过程属于化学吸附过程^[24,26]. 这个结论将进一步根据 XPS 分析结果确定.

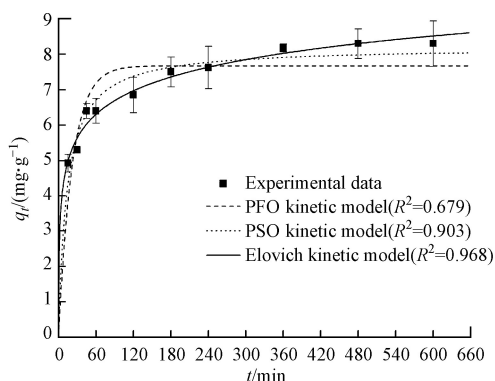


图 3 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的动力学曲线

Fig.3 Adsorption kinetics of phosphate from water on $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite material

2.2.2 吸附等温线

图 4 是溶液磷平衡浓度对 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的影响(吸附剂投加量为 25 mg, 溶液体积为 25 mL, pH 值为 7.0, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 24 h, 磷初始浓度为 $8\text{—}60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 由图 4 可以发现, Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量随水中磷酸盐平衡浓度的增加而增加, 直至达到吸附饱和. 根据模型参数值计算得到的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线也列于图 4, 表 1 为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数的拟合值..

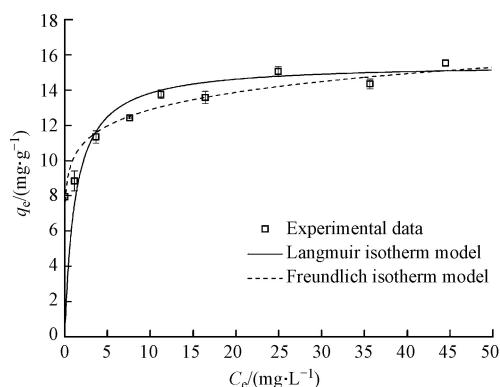


图 4 溶液磷平衡浓度对 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的影响

Fig.4 Effect of equilibrium phosphorus concentration on adsorption of phosphate from water by $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite material

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数的拟合值

Table 1 Parameters of Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models for phosphate adsorption onto $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite material

| Langmuir等温吸附模型 | | | Freundlich等温吸附模型 | | |
|--|-------------------------------------|-------|------------------|-------|-------|
| $q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | R^2 | K_F | $1/n$ | R^2 |
| 15.5 | 0.827 | 0.996 | 10.1 | 0.106 | 0.919 |

由表 1 和图 4 可以发现, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均适合用于描述 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的等温吸附行为. 通过 Freundlich 等温吸附模型计算得到的 $1/n$ 为 0.106, 介于 0—1 之间, 说明 Mg/La 复合材料吸附磷为优惠型吸附, 吸附容易发生^[24]. 从表 1 还可以发现, 根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的最大单位吸附量可以达到 $15.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以元素 P 计). Haghseresht 等发现, 目前国内外常用的一种底泥磷钝化材料——镧改性膨润土(锁磷剂)对水中磷的最大吸附量为 $9.5\text{—}10.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[27]. 本研究所制备的 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的最大吸附容量远大于锁磷剂, 从吸附容量角度看, 利用 Mg/La 复合材料控制水体内部磷释放比常用的底泥磷钝化材料——锁磷剂更有优势. 杨春懿等发现, 氢氧化镁对水中磷酸盐的最大吸附量为 $2.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[19], 远低于本研究所制备的 Mg/La 复合材料. 利用 Mg/La 复合材料控制水体内部磷释放比单纯的氢氧化镁更具优势.

2.2.3 溶液 pH 的影响

图 5 是溶液初始 pH 对 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的影响(吸附剂投加量为 25 mg, 溶液体积为 25 mL, 初始磷浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 24 h, 溶液 pH 值为 4.0—11.0). 由图 5 可以发现, 当溶液初始 pH 值由 4 增加至 5 时, Mg/La 复合材料的单位吸附量由 $13.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 略微降低至 $12.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降率仅为 5.0%; 当 pH 值由 5 增加到 6 时, Mg/La 复合材料的单位吸附量保持不变; 当 pH 值由 6 增加到 11 时, Mg/La 复合材料的单位吸附量由 $12.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 缓慢下降至 $11.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降率仅为 8.0%. 这说明 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附去除具有较为广阔的 pH 值适应性.

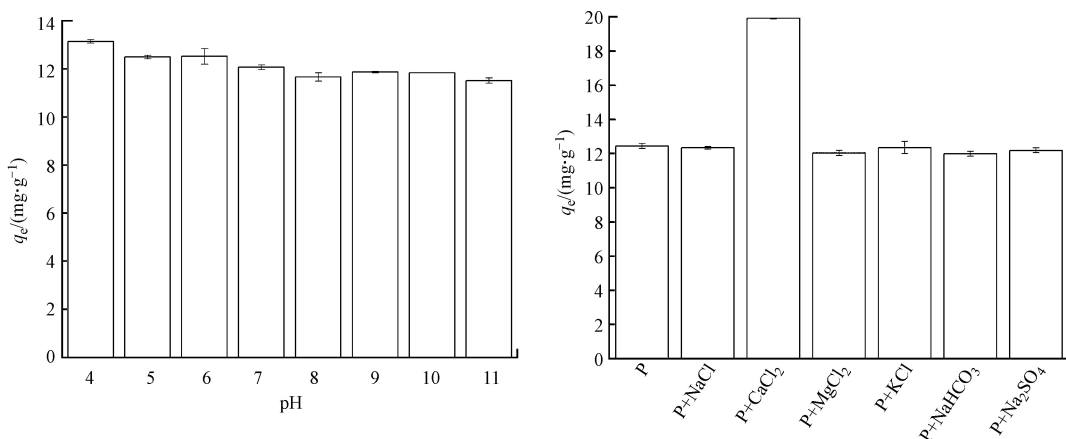


图 5 溶液初始 pH 和共存电解质对 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的影响

Fig.5 Effects of solution pH and coexisting electrolyte on adsorption of phosphate from water by $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite material

2.2.4 共存阴阳离子的影响

天然水体中通常存在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子以及 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子. 揭示它们对 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的影响, 对于了解 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的性能是至关重要的. 溶液共存 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、KCl、NaHCO₃ 和 Na₂SO₄ 等电解质对 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的影响也列于图 5 中(吸附剂投加量为 25 mg, 溶液体积为 25 mL, 初始磷浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶

液 pH 值为 7.0, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 24 h, 共存离子浓度均为 2 mmol·L⁻¹). 由图 5 可以发现, 溶液共存 NaCl、KCl、MgCl₂、NaHCO₃ 和 Na₂SO₄ 条件下 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量均接近于不存在共存电解质条件下的单位吸附量, 而共存 CaCl₂ 条件下 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量则远远高于不存在共存电解质条件下的单位吸附量. 这说明, 溶液共存的 Na⁺、K⁺、Cl⁻、Mg²⁺、HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 对 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的影响可以忽略不计. 这也进一步说明 Mg/La 复合材料对共存 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴阳离子的水体中的磷酸盐具有高度的选择性吸附. 另外, 上述结果也说明了, 共存的 Ca²⁺ 极大地促进了 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附, 这对于利用 Mg/La 复合材料去除天然水体中的磷酸盐是有利的, 因为天然水体中往往存在一定浓度的 Ca²⁺.

2.2.5 吸附机理

为了揭示 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附机理, 本研究采用 XRD 对吸附磷酸盐后 Mg/La 复合材料进行表征, 并采用 XPS 对吸附磷酸盐前后的 Mg/La 复合材料进行对比表征, 结果见图 6 和图 7. 从图 6 中可见, 吸附磷酸盐后 Mg/La 复合材料中的主要晶体成分仍为 Mg(OH)₂ 和 La(OH)₃, 没有发现新的晶型物质的生成. 这可能是因为磷酸盐被 Mg/La 复合材料吸附后所生成的物质是无定形的缘故. 从图 7 中可见, 吸附磷酸盐后 Mg/La 复合材料的 XPS 图谱中不仅存在 La 3d、Mg 1s 和 O 1s 峰, 而且存在 P 2p 峰. 这说明将 Mg/La 复合材料与磷溶液接触之后, 磷酸盐已经被成功地负载到了 Mg/La 复合材料表面上. 从图 7(b) 中可见, 吸附磷酸盐后 Mg/La 复合材料的 P 2p 峰位于 133.12 eV. 这个值高于 NaH₂PO₄·2H₂O 的 P 2p 峰的结合能 (132.9 eV)^[28] 和通过静电吸引作用被磁性阳离子水凝胶-N⁺(CH₃)₃ 基团所吸附磷酸盐的 P 2p 峰的结合能 (131.9 eV)^[17]. 这说明磷酸盐与 Mg/La 复合材料之间的相互作用强于静电吸引作用, Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附主要归功于化学吸附作用. 从图 7(c) 中可见, 吸附磷酸盐后, Mg/La 复合材料的 La 3d 5/2 峰发生了轻微的偏移. 这说明 Mg/La 复合材料中的 La(OH)₃ 与磷酸盐之间发生了配位体交换反应并形成了 LaPO₄^[29]. 从图 7(d) 中可见, 吸附磷酸盐后, Mg/La 复合材料的 Mg 1s 峰发生了偏移, 出现了新的含镁物质的峰. 这说明 Mg/La 复合材料中 Mg(OH)₂ 与磷酸盐之间发生化学反应并生成 MgHPO₄ 和 Mg₃(PO₄)₂ 等镁磷化合物, 也是 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的重要机制^[30]. 对比图 2 和图 7 可以发现, 吸附磷酸盐后, Mg/La 复合材料表面的羟基基团数量下降 (M-OH 的占比从吸附之前的 43.4% 下降到吸附之后的 38.6%). 这说明 Mg/La 复合材料表面的羟基基团对其吸附水中磷酸盐会起到非常重要的作用, 配位体交换作用是 Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的重要机制. 综上所述, Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的机制主要为: La(OH)₃ 与磷酸盐之间的配位体交换并生成 LaPO₄, 以及 Mg(OH)₂ 和磷酸盐之间的化学反应并生成 MgHPO₄ 和 Mg₃(PO₄)₂ 等镁磷化合物.

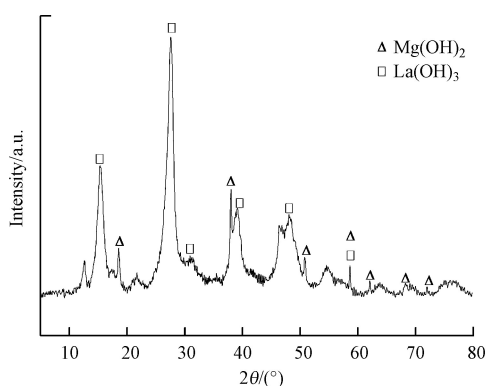


图 6 吸附磷酸盐后 Mg/La 复合材料样品的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of Mg(OH)₂/La(OH)₃ composite material after phosphate adsorption

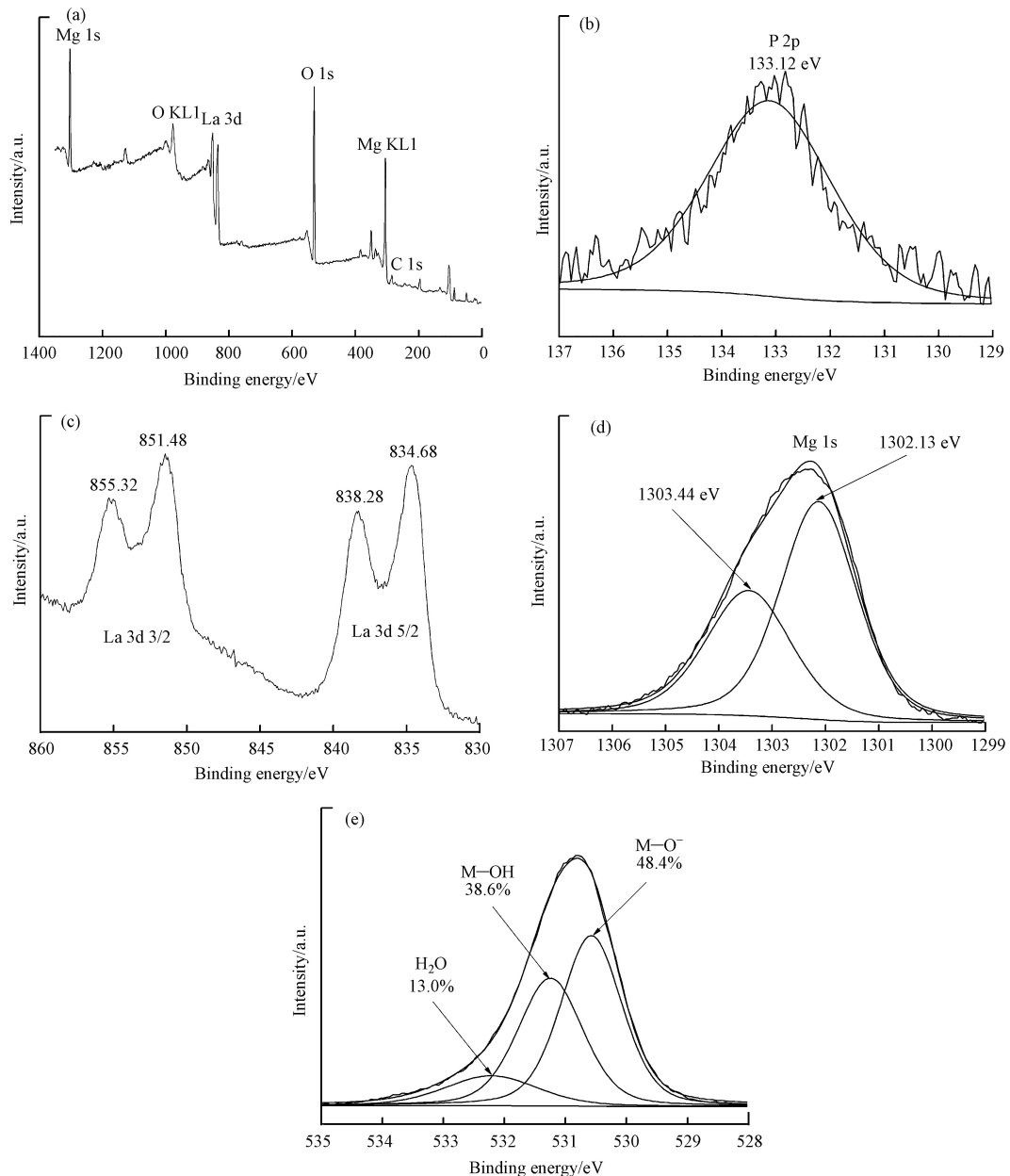


图 7 吸附磷酸盐后 Mg/La 复合材料的 XPS 分析结果

(a) 全谱图; (b) P 2p 谱图; (c) La 3d 谱图; (d) Mg 1s 谱图; (e) O 1s 谱图

Fig.7 XPS analysis result of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite material after the adsorption of phosphate

(a) XPS full-scan spectrum; (b) P 2p spectrum; (c) La 3d spectrum; (d) Mg 1s spectrum; and (e) O 1s spectrum

2.3 Mg/La 复合材料及其与 PMS 联用对水体内源磷释放的控制效果与机制

2.3.1 上覆水中 DO 浓度的动态变化

图 8 是对照组、Mg/La 复合材料覆盖组、PMS 添加组和组合组上覆水中 DO 浓度和 pH 值随时间变化而变化的规律。由图 8 中可以发现, 对照组上覆水中 DO 浓度位于 $0.38\text{--}0.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明对照组中底泥在其培养期间处于缺氧状态。对于 Mg/La 复合材料覆盖组, 上覆水中 DO 浓度除了刚开始时稍微有点高外 ($1.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 大部分时间上覆水 DO 浓度均处于较低的水平 (当培养时间为 $14\text{--}154\text{ d}$ 时, 上覆水中 DO 浓度位于 $0.49\text{--}0.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。这说明培养一定时间后, Mg/La 复合材料覆盖组中的底泥会处于缺氧状态。当底泥培养时间为 $7\text{--}105\text{ d}$ 时, Mg/La 复合材料覆盖组上覆水中 DO 浓度略微高于对照组。这可能是因为覆盖层阻止了上覆水中 DO 向底泥的扩散, 从而阻止了底泥对上覆水中 DO 的消耗。另外, 当底泥培养时间为 $7\text{--}105\text{ d}$ 时, PMS 添加组上覆水中 DO 浓度也略微高于对照组。这可能是由于 PMS 自身分解产生新生态氧, 使得上覆水中 DO 浓度升高^[20-22]。需要指出的是, 向底泥

中添加 PMS 一段时间之后, 上覆水中 DO 浓度仍然会变得很低. 这说明向底泥中添加 PMS 对上覆水中 DO 浓度的影响是有时效性的. 当底泥培养时间为 7—105 d 时, 组合组上覆水中 DO 浓度高于对照组(图 8). 这可能归功于覆盖层的阻挡效应和 PMS 的增氧效应. 但是, 在底泥培养的后期, 组合组上覆水中 DO 浓度仍然会处于很低的水平, 此时底泥会处于缺氧状态.

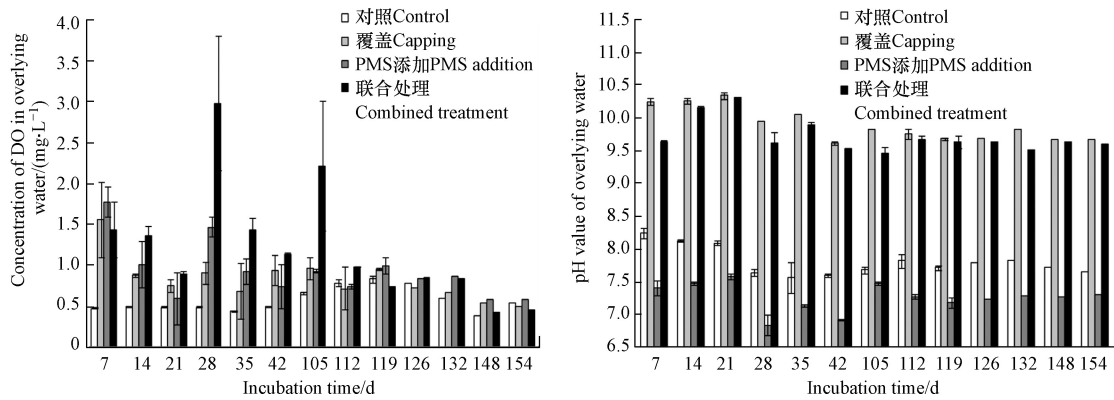


图 8 各实验组上覆水中 DO 浓度和 pH 值的变化规律

Fig.8 Variation of DO concentration and pH value of overlying water in all the columns

2.3.2 上覆水 pH 值的动态变化

由图 8 中还可以发现, 对照组、Mg/La 复合材料覆盖组、PMS 添加组和组合组上覆水 pH 值分别位于 7.58—8.25、9.62—10.4、6.85—7.58 和 9.55—10.33. 这说明, 对照组和 PMS 添加组上覆水的 pH 值在整个底泥培养期间比较稳定, 仅发生轻微的波动, 且在中性 pH 值附近波动. 以上结果也说明, Mg/La 复合材料的覆盖导致了上覆水 pH 值的升高. 这主要归咎于 Mg/La 复合材料中 Mg(OH)₂ 的溶解.

2.3.3 上覆水中 SRP 浓度的动态变化

图 9 是对照组、Mg/La 复合材料覆盖组、PMS 添加组和组合组上覆水中 SRP 浓度随时间的变化而变化的规律. 图 10 为 Mg/La 复合材料覆盖、PMS 添加以及二者的组合对上覆水中 SRP 的削减率. 由图 9 中可以发现, 对于对照组, 上覆水中 SRP 浓度总体上随着底泥培养时间的延长而上升. 当底泥培养进行到第 154 d 时, 对照组上覆水中 SRP 浓度达到了 0.841 mg·L⁻¹. 根据公式(8)计算得到对照组中底泥磷的平均释放速率为 0.868 mg·(m²·d)⁻¹. 这说明, 在缺氧条件下, 底泥中的磷可释放进入上覆水体. 文献研究表明, 在缺氧条件下, 底泥中的三价铁氧化物/氢氧化物可被铁异化还原菌所转化为二价铁氧化物/氢氧化物, 进而被溶解释放, 与此同时被铁氧化物/氢氧化物所吸附的磷也会被释放^[31]. 因此, 磷铁同步释放机制是缺氧条件下底泥中磷向上覆水体中释放的重要机制.

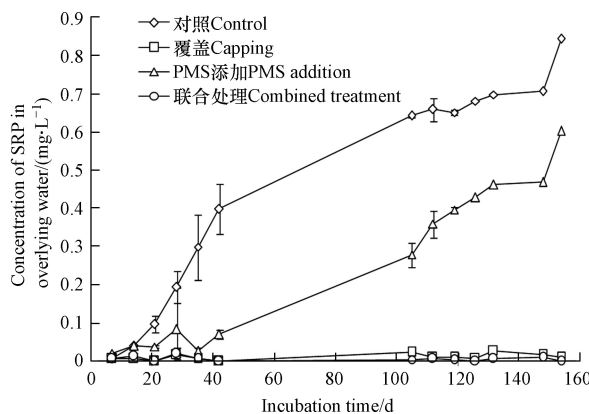


图 9 各实验组上覆水中 SRP 浓度的变化规律

Fig.9 Variations of SRP concentration of overlying water in all the columns

从图 9 还可见, Mg/La 复合材料覆盖组上覆水中 SRP 浓度均小于等于 0.027 mg·L⁻¹. 当底泥培养时间为 14—154 d 时, Mg/La 复合材料覆盖组上覆水中 SRP 浓度远远小于对照组(图 9), 根据计算得到

的 Mg/La 复合材料覆盖对上覆水体中 SRP 的削减率位于 84%—100%(图 10). 这说明 Mg/La 复合材料覆盖可有效控制底泥中磷向上覆水体中释放. 底泥中的磷可通过静态释放或动态释放向上覆水迁移^[32]. 对于静态释放, 间隙水中溶解态磷主要通过浓度梯度扩散机制穿越底泥-水界面向上覆水迁移^[32]. 动态释放是由表层底泥再悬浮引起的磷迁移^[32]. 在无扰动且缺氧条件下, 底泥中的磷会首先释放出来进入间隙水中, 继而通过分子扩散机制穿过底泥-水界面进入上覆水体中. 将 Mg/La 复合材料覆盖到底泥-水界面上方后, 所形成的覆盖层会通过 $\text{La}(\text{OH})_3$ 与磷酸盐之间的配位体交换作用和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与磷酸盐之间的化学反应作用机制吸附间隙水中的 SRP, 从而导致间隙水中 SRP 浓度的下降, 进而降低了上覆水和底泥间隙水之间 SRP 浓度差, 底泥-水界面 SRP 扩散通量随之下降, 最终导致上覆水中 SRP 浓度处于非常低的浓度水平.

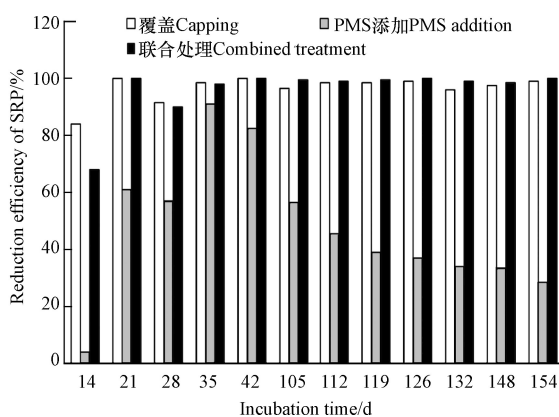


图 10 Mg/La 复合材料覆盖、PMS 添加以及二者的组合对上覆水中 SRP 的削减率

Fig.10 Reduction efficiencies of overlying water SRP by $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite capping, PMS injection, and combined use of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3$ composite capping and PMS injection

从图 9 还可见, PMS 添加组上覆水中 SRP 会随之底泥培养时间的延长而逐渐增加, 到第 154 d 时上覆水中 SRP 浓度达到了 $0.601 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这说明, 在缺氧条件下, 经 PMS 处理后的底泥仍然会向上覆水体中释放磷. 但是, 当底泥培养时间为 21—154 d 时, PMS 添加组上覆水中 SRP 的浓度小于对照组(图 9), 根据计算确定的 PMS 添加对上覆水中 SRP 的削减率为 28.6%—91.0%(图 10). 这说明, PMS 添加可以有效地降低底泥中磷向上覆水体中释放的风险. 这可能归功于这样一个事实: PMS 释放出来的新生态氧会抑制底泥中三价铁氧化物/氢氧化物的还原溶解, 从而抑制了铁结合态磷的释放.

另外, 当底泥培养时间为 14—154 d 时, Mg/La 复合材料覆盖和 PMS 添加的组合组上覆水中 SRP 浓度也始终明显低于对照组, 甚至低于 PMS 添加组(图 9), 联合使用对上覆水中 SRP 的削减率为 68.0%—100%(图 10). 这说明 Mg/La 复合材料覆盖和 PMS 添加的联合使用也同样可以有效抑制底泥内源磷的释放, 并且其抑制效果优于单独添加 PMS. 特别需要指出的是, 单独的 Mg/La 复合材料覆盖技术对底泥磷释放的控制效率与 Mg/La 复合材料覆盖-PMS 添加组合技术差别不明显. 这可能归功于 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐吸附能力卓越的缘故.

2.3.4 被覆盖材料所吸附磷的形态分布特征

如果被 Mg/La 复合材料覆盖层所吸附磷的稳定性差, 那么利用 Mg/La 复合材料覆盖控制水体底泥磷释放的长期效果将难以得到保证. 通常, 被固体材料所吸附磷的稳定性与它的赋存形态是密切相关的^[33]. 分析被 Mg/La 复合材料覆盖层所吸附磷的形态分布特征, 对于 Mg/La 复合材料的实际应用是至关重要的. 从图 11 可见, 对于单纯的覆盖组, Mg/La 复合材料中 Labile-P、BD-P、NaOH-IP、HCl-P 和 Res-P 含量分别为 1.66、6.45、12.7、157、300 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别占总可提取态磷(TEP)的 0.3%、1.4%、2.7%、32.9% 和 62.7%. 对于联合处理组, Mg/La 复合材料中 Labile-P、BD-P、NaOH-IP、HCl-P 和 Res-P 含量分别为 0.691、29.3、11.1、190、519 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别占 TEP 的 0.1%、3.9%、1.5%、25.4% 和 69.2%. Labile-P 的释放风险很高^[33-34]. BD-P 在缺氧条件下很容易被释放出来^[33-34]. Labile-P 和 BD-P 均属于潜在可移动态磷^[33]. NaOH-IP 和 HCl-P 属于较为稳定的磷, 它们在缺氧且通常 pH(5—9)条件下不容易被释放出来^[33]. Res-P 是非常稳定的, 很难被重新释放出来^[33]. 进一步计算得到单独覆盖组中 Mg/La 复合

材料覆盖层的潜在可移动态磷占比仅为 1.7%，联合处理组中 Mg/La 复合材料覆盖层的潜在可移动态磷占比仅为 4.0%。这说明，绝大多数被 Mg/La 复合材料覆盖层所吸附的磷在缺氧且通常 pH(5—9) 条件下难以被重新释放出来。

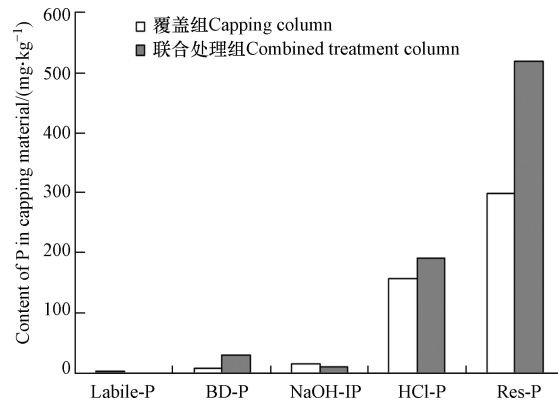


图 11 被 Mg/La 复合材料覆盖层所吸附磷的赋存形态

Fig.11 Fractionation of P bound by Mg(OH)₂/La(OH)₃ composite-based capping layer

3 结论(Conclusion)

(1) Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可用于描述 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的等温吸附行为, 根据 Langmuir 模型确定的最大吸附量为 15.5 mg·g⁻¹. 与准一级动力学模型相比, 准二级和 Elovich 动力学模型更适合用于描述 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附动力学过程. Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附去除具有较为广阔的 pH 值适应性. 溶液共存 Ca²⁺极大地促进了 Mg/La 复合材料对水中磷酸盐的吸附, 而共存的 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻和 SO₄²⁻的影响则可忽略不计.

(2) Mg/La 复合材料吸附水中磷酸盐的机理为 La(OH)₃ 与磷酸盐之间的配位体交换作用和 Mg(OH)₂ 与磷酸盐之间的化学反应作用.

(3) Mg/La 复合材料单独覆盖以及联合使用 PMS 添加和 Mg/La 复合材料覆盖均可以有效抑制缺氧条件下水体底泥内源磷的释放, 使得上覆水体中 SPR 浓度处于很低水平, 并且它们的控磷效果均优于单独添加 PMS. 绝大多数被 Mg/La 复合材料覆盖层所吸附的磷以 HCl-P 和 Res-P 形式存在, 在缺氧且通常 pH(5—9) 条件下难以被重新释放出来.

(4) Mg/La 复合材料是一种有希望的用于控制水体底泥磷释放的活性覆盖材料.

参考文献 (References)

- [1] TU L Y, JAROSCH K A, SCHNEIDER T, et al. Phosphorus fractions in sediments and their relevance for historical lake eutrophication in the Ponte Tresa basin (Lake Lugano, Switzerland) since 1959 [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 806-817.
- [2] OLDENBORG K A, STEINMAN A D. Impact of sediment dredging on sediment phosphorus flux in a restored riparian wetland [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 1969-1979.
- [3] CHEN J J, LU S Y, ZHAO Y K, et al. Effects of overlying water aeration on phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in surface sediment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(2): 206-211.
- [4] FOY R H. Suppression of phosphorus release from lake sediments by the addition of nitrate [J]. *Water Research*, 1986, 20(11): 1345-1351.
- [5] HUSER B J, EGEMOSE S, HARPER H, et al. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality [J]. *Water Research*, 2016, 97: 122-132.
- [6] XU D, DING S M, SUN Q, et al. Evaluation of *in situ* capping with clean soils to control phosphate release from sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 438: 334-341.
- [7] 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 等. 利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体底泥内源磷的释放 [J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1296-1307.
BAI X Y, LIN J W, ZHAN Y H, et al. Use of iron-modified calcite as an active capping material to control phosphorus release from sediments in surface water bodies [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1296-1307 (in Chinese).
- [8] WANG C H, LIANG J C, PEI Y S, et al. A method for determining the treatment dosage of drinking water treatment residuals for effective phosphorus immobilization in sediments [J]. *Ecological Engineering*, 2013, 60: 421-427.
- [9] YIN H B, KONG M, HAN M X, et al. Influence of sediment resuspension on the efficacy of geoenvironmental materials in the control of internal phosphorus loading from shallow eutrophic lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 568-579.

- [10] 俞阳, 林建伟, 詹艳慧, 等. 静止和水动力扰动状态下锆改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响 [J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1337-1346.
YU Y, LIN J W, ZHAN Y H, et al. Effect of zirconium-modified zeolite addition on migration and transformation of phosphorus in river sediments under static and hydrodynamic disturbance conditions [J]. Environmental Science, 2019, 40(3): 1337-1346 (in Chinese).
- [11] 吴小龙, 林建伟, 张宏华, 等. 物理扰动对锆改性沸石改良底泥磷吸附和移动的影响 [J]. 环境化学, 2019, 38(5): 1119-1127.
WU X L, LIN J W, ZHANG H H, et al. Effect of physical disturbance on phosphorus sorption and immobilization onto/in zirconium-modified zeolite-amended sediments [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5): 1119-1127 (in Chinese).
- [12] WANG Y, DING S M, WANG D, et al. Static layer: A key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 49-58.
- [13] 李佳, 林建伟, 詹艳慧. 镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究 [J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4266-4274.
LI J, LIN J W, ZHAN Y H. Evaluation of *in situ* capping with lanthanum-modified zeolite to control phosphate and ammonium release from sediments in heavily polluted river [J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4266-4274 (in Chinese).
- [14] 李佳, 詹艳慧, 林建伟, 等. 镧改性沸石对太湖底泥-水系统中磷的固定作用 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 161-169.
LI J, ZHAN Y H, LIN J W, et al. Immobilization of phosphorus in Taihu Lake sediment-water systems by lanthanum-modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 161-169 (in Chinese).
- [15] LI X D, XIE Q, CHEN S H, et al. Inactivation of phosphorus in the sediment of the Lake Taihu by lanthanum modified zeolite using laboratory studies [J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 9-17.
- [16] WANG Z, LU S Y, WU D Y, et al. Control of internal phosphorus loading in eutrophic lakes using lanthanum-modified zeolite [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 505-513.
- [17] LIN J W, ZHAO Y Y, ZHANG Z B, et al. Immobilization of mobile and bioavailable phosphorus in sediments using lanthanum hydroxide and magnetite/lanthanum hydroxide composite as amendments [J]. Science of the Total Environment, 2019, 687: 232-243.
- [18] 何思琪, 周亚义, 林建伟, 等. 氢氧化镧改良沉积物对水中磷的吸附特征 [J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2565-2574.
HE S Q, ZHOU Y Y, LIN J W, et al. Adsorption characteristics of phosphate in water on lanthanum hydroxide-amended sediments [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2565-2574 (in Chinese).
- [19] 杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 等. 氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用 [J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1700-1708.
YANG C Y, ZHAN Y H, LIN J W, et al. Efficiency of magnesium hydroxide capping and amendment to control phosphorus release from sediments [J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1700-1708 (in Chinese).
- [20] 王欣舒, 吴明松, 刘宇鹤, 等. 单过硫酸氢钾复合盐的消毒研究与应用进展 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(4): 32-37.
WANG X S, WU M S, LIU Y H, et al. Research and application progress of potassium monopersulfate compound for disinfection [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(4): 32-37 (in Chinese).
- [21] 唐兴刚, 魏文康, 罗胜军, 等. 过硫酸氢钾复合物在畜牧水产中的应用研究进展 [J]. 中国兽药杂志, 2020, 54(8): 73-79.
TANG X G, WEI W K, LUO S J, et al. Advances in research of potassium peroxomonosulfate compound on animal husbandry and aquatic [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2020, 54(8): 73-79 (in Chinese).
- [22] 黄鹏, 魏德东, 赵青, 等. 四种水体修复氧化剂生物安全评估 [J]. 环境生态学, 2021, 3(4): 27-32.
HUANG P, WEI D D, ZHAO Q, et al. Biosafety assessment of four water remediation oxidants [J]. Environmental Ecology, 2021, 3(4): 27-32 (in Chinese).
- [23] 吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 等. 镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制 [J]. 环境科学, 2020, 41(1): 273-283.
WU J L, LIN J W, ZHAN Y H, et al. Adsorption of phosphate on Mg/Fe layered double hydroxides(Mg/Fe-LDH) and use of Mg/Fe-LDH as an amendment for controlling phosphorus release from sediments [J]. Environmental Science, 2020, 41(1): 273-283 (in Chinese).
- [24] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review [J]. Water Research, 2017, 120: 88-116.
- [25] LIN J W, WANG H, ZHAN Y H, et al. Evaluation of sediment amendment with zirconium-reacted bentonite to control phosphorus release [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(11): 1-17.
- [26] WANG L, WANG J Y, YAN W, et al. MgFe₂O₄-biochar based lanthanum alginate beads for advanced phosphate removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 123305.
- [27] HAGHSERESHT F, WANG S B, DO D D. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters [J]. Applied Clay Science, 2009, 46(4): 369-375.
- [28] LIN J W, ZHAO Y Y, ZHAN Y H, et al. Influence of coexisting calcium and magnesium ions on phosphate adsorption onto Hydrous iron oxide [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(10): 11303-11319.
- [29] CHEN H Y, LU C, YANG H M. Lanthanum compounds-modified rectorite composites for highly efficient phosphate removal from wastewater [J]. Applied Clay Science, 2020, 199: 105875.
- [30] LIN J W, HE S Q, WANG X X, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by a novel Mg(OH)₂/ZrO₂ composite: Adsorption behavior and mechanism [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 561: 301-314.
- [31] PAN F, GUO Z R, CAI Y, et al. Cyclical patterns and (im)mobilization mechanisms of phosphorus in sediments from a small creek estuary: Evidence from *in situ* monthly sampling and indoor experiments [J]. Water Research, 2020, 171: 115479.
- [32] 陈洁, 许海, 詹旭, 等. 湖泊沉积物-水界面磷的迁移转化机制与定量研究方法 [J]. 湖泊科学, 2019, 31(4): 907-918.
CHEN J, XU H, ZHAN X, et al. Mechanisms and research methods of phosphorus migration and transformation across sediment-water interface [J]. Journal of Lake Sciences, 2019, 31(4): 907-918 (in Chinese).
- [33] MEIS S, SPEARS B M, MABERLY S C, et al. Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 93(1): 185-193.
- [34] 叶宏萌, 杨浩, 袁旭音, 等. 基于流域沉积物氮磷形态的生态风险评估: 以沙溪流域为例 [J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3471-3479.
YE H M, YANG H, YUAN X Y, et al. Ecological risk assessment based on nitrogen and phosphorus forms in watershed sediments: A case study of the Shaxi Watershed, Fujian [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3471-3479 (in Chinese).