

湖泊沉积物对磷的吸附特征 及其吸附热力学参数

王圣瑞, 金相灿, 庞 燕

(中国环境科学研究院湖泊生态环境研究中心, 北京 100012)

摘要: 在模拟条件下研究了属于不同营养水平的 3 个沉积物吸附磷等温线、动力学和热力学参数, 比较了不同沉积物吸附磷的差别。结论如下: (1) 在本研究条件下, 五里湖沉积物吸附磷的 Q_{\max} 、 K 、 NAP 和 EPC_0 均高于东太湖和贡湖沉积物, 而 m 却较低。东太湖和贡湖沉积物与其上覆水间基本保持磷吸附—解吸动态平衡状态, 五里湖沉积物有向上覆水释放磷的趋势; (2) 沉积物吸附磷主要发生在 0~0.5h 之内, 此时间段吸附速率为贡湖沉积物与东太湖沉积物相差不大, 均高于五里湖沉积物; (3) 温度对五里湖沉积物吸附磷影响相对较小, 而对贡湖和东太湖沉积物影响较大。

关键词: 磷; 吸附等温线; 热力学参数; 吸附动力学; 吸附—解吸平衡浓度; 沉积物
文章编号: 1000-0585(2006)01-0019-08

磷被认为是控制湖泊富营养化的关键营养元素^[1~3], 并且磷在湖泊水—沉积物界面上的吸附—解吸作用是影响其在上覆水中浓度、迁移、转化和生物可利用性的重要过程^[4]。因此, 长期以来, 科学家一直非常重视磷在湖泊水—沉积物界面吸附行为的研究^[5~9]。吸附等温线、吸附动力学以及吸附热力学参数是用来探讨磷在沉积物上吸附行为的重要内容^[10~12]。以往这方面的研究主要针对某一具体的沉积物^[13,14], 而针对营养水平具有明显差异的沉积物, 比较其吸附磷酸盐差异的研究报道较少。本文在太湖选择了 3 个不同的湖区, 采集沉积物, 研究其吸附磷的等温线、动力学以及热力学参数, 并比较了其吸附磷的差别。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

五里湖位于江苏省太湖北部, 面积 5.9 km², 水深 1~2 m, 是无锡市的饮用水源和主要风景游览区, 也是工业、生活等污水的主要排放地, 被我国政府定为严重污染水体^[15,16]。贡湖位于太湖东北部, 水面广阔, 流动性好, 复氧程度高, 局部有大型的沉水植物生长, 自净能力强, 在太湖众多湖区中属于中营养水平^[17]。东太湖在太湖的东南角, 是太湖的一个浅水草型湖湾, 面积 131km², 平均水深 0.89 m, 是上海和浙东地区的主要

收稿日期: 2005-04-19; 修订日期: 2005-08-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目“湖泊富营养化过程与蓝藻水华暴发机理研究”(2002CB412304)

作者简介: 王圣瑞 (1972-), 男, 内蒙古土左人, 博士, 副研究员。主要从事湖泊富营养化研究。Email: shengruiwang@sohu.com

* 通讯作者: 金相灿 (1945-), 男, 浙江义乌人, 研究员。主要从事湖泊富营养化研究。Email: Jinxiang@public.bta.net.cn

水源地, 该湖区水生植物丰富, 水质较好, 也处于中营养水平^[18]。因此, 本研究所取的 3 个沉积物属于不同营养水平, 其中五里湖沉积物属于严重污染, 而东太湖和贡湖沉积物均属于轻微污染。

1.2 样品采集和分析

本研究针对 3 个湖区现场利用柱状采样器采集表层 10 cm 沉积物 (采样点水深为 0.8 ~ 2.7 m) 于封口塑料袋中 (每个样品均为 10 个采样点样品的混合样), 在冰盒中存放, 带回实验室, 冷冻干燥后过 100 目筛进行实验。在采集沉积物样品的同时, 在同一地点采集上覆水样品回实验室测定 TP、SRP 和 TN 含量。现场测定透明度 (塞氏盘)、溶解氧、pH 值 (便携式溶氧仪和便携式 pH 计) 和水深, 并用 GPS 测定采样点的位置, 结果见表 1。沉积物化学成分用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES PS-950) 分析, 取 0.1 g 土样, 加碱性试剂偏硼酸锂 0.3 g 在 1000°C 下灼烧成熔珠状, 然后用 5% 的硝酸溶液提取, 上机测定元素含量^[19]。沉积物有机质总量用经典的重铬酸钾法^[20]测定。阳离子交换量用 EDTA-铵盐快速法测定^[20]。总磷用 SMT 法测定^[21]。实验所用器皿均用稀硝酸浸泡过夜, 所用药品均为分析纯。

表 1 采样点位置及其状况

Tab. 1 Position and brief description of sampling sites

采样点	位置	水深(m)	上覆水 TP (mg · L ⁻¹)	上覆水 SRP (mg · L ⁻¹)	上覆水 TN (mg · L ⁻¹)	透明度 (m)	pH	溶解氧 (mg · L ⁻¹)
五里湖	北纬 31°31'23" 东经 120°16'35"	1.87	0.102	0.077	2.621	0.32	7.86	2.29
贡湖	北纬 31°24'843" 东经 120°15'242"	2.34	0.040	0.028	0.512	0.63	8.90	5.59
东太湖	北纬 31°10'206" 东经 120°19'477"	2.70	0.052	0.031	0.825	0.53	8.65	4.75

1.3 吸附实验

本研究的吸附实验分别在两个条件下进行。其一是高浓度条件, 在一系列 100 ml 离心管中, 加入 0.5 g 沉积物和 50 ml 不同浓度的磷酸二氢钾溶液, 初始磷浓度分别为 0 mg · L⁻¹、0.5 mg · L⁻¹、1 mg · L⁻¹、2 mg · L⁻¹、5 mg · L⁻¹、8 mg · L⁻¹、10 mg · L⁻¹、15 mg · L⁻¹ 和 20 mg · L⁻¹ 的磷酸二氢钾溶液。使用如此高的磷浓度一方面可以使沉积物对磷的吸附尽快达到饱和, 另一方面使沉积物对磷的吸附曲线更为完整。另一是低浓度条件, 在一系列 100 ml 离心管中, 加入 0.5g 沉积物和 50 ml 不同浓度的磷酸二氢钾溶液, 初始磷浓度分别为 0 mg · L⁻¹、0.01 mg · L⁻¹、0.02 mg · L⁻¹、0.05 mg · L⁻¹、0.08 mg · L⁻¹、0.1 mg · L⁻¹、0.15 mg · L⁻¹、0.2 mg · L⁻¹ 和 0.5 mg · L⁻¹ 的磷酸二氢钾溶液, 这样的磷浓度更接近实际情况。离心管加塞后在 25°C ± 1°C 下 (298K), 恒温振荡 24 h, 至吸附平衡 (根据预实验结果), 离心, 采用标准方法^[22], 取上清液测定磷酸盐浓度 (平衡浓度), 测试精度在 0.001 mg · L⁻¹, 加入沉积物的量和磷溶液的量对实验结果的影响在误差范围内^[10,11,13]。根据起始浓度与平衡浓度之差, 扣除空白, 计算沉积物吸附磷酸盐的量, 并利用回归法计算吸附-解吸平衡浓度 (吸附量为 0 时的磷酸盐平衡浓度)^[23]。另外, 高浓度条件下分别在 283K 和 308K 时进行吸附实验, 计算吸附热力学参数。

1.4 吸附动力学实验

0.5 g 过 100 目筛的沉积物干样置入 100 ml 用酸洗过的离心管中, 加入 50 ml 磷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液。离心管加盖后, 在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 250 转条件下恒温振荡, 取样时间为 0.5 h、1.5 h、2.5 h、5 h、9 h、13 h、18 h 和 24 h。每次所取离心管在恒温离心机中 5000 转离心 10 min, 上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 测定滤液磷浓度^[21]。所有实验, 相同条件下, 均作 3 个重复, 相对离均差小于 5%, 用 SPSS 10.0 进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

高浓度和低浓度下 3 个沉积物吸附磷等温线结果见图 1。

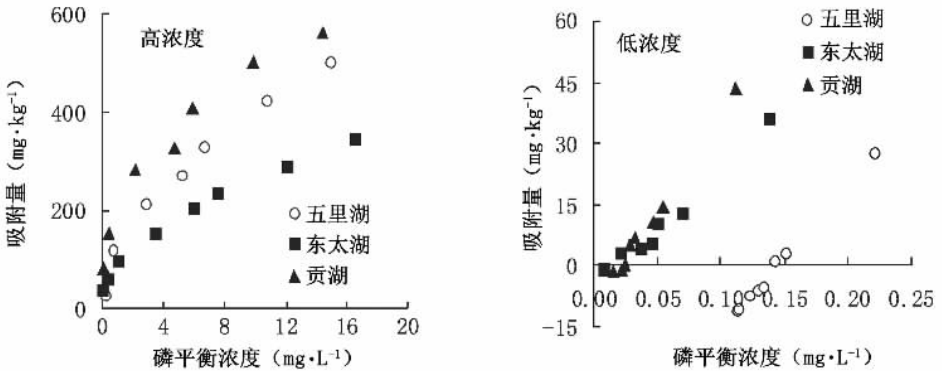


图 1 不同初始磷浓度下湖泊沉积物对磷的吸附

Fig. 1 Description of adsorption isotherms of phosphate on lake sediments in different initial phosphate concentration

实验结果分析表明, 本研究 3 个沉积物在低浓度条件下对磷的吸附符合线性方程: $Q = m \times C - NAP$ ^[24]。其相关性全部达到了极显著水平 ($R^2 = 0.97 \sim 0.98$, $n = 8$, $P < 0.01$), 说明可以用该方程来描述本研究中的 3 个沉积物在低浓度条件下吸附磷的特征。其中 C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为平衡浓度, NAP ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为沉积物本底吸附态磷, m ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为斜率, 可用来衡量沉积物对磷的吸附效率^[25]。 EPC_0 为沉积物对磷的吸附—解吸平衡浓度, 当沉积物对磷的解吸量等于吸附实验中被吸附的磷量时, 沉积物对磷的表现吸附量为 0, 此时溶液的磷浓度为吸附—解吸平衡浓度^[23], 可根据吸附等温线方程计算沉积物对磷的吸附—解吸平衡浓度。在高浓度条件下的等温吸附曲线可以用 Langmuir 方程来拟合:

$$C/Q = C/Q_{\max} + K \times 1/Q_{\max}$$

其中, C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为平衡浓度, Q ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为吸附量, K 为吸附强度, 表示沉积物对磷的吸附能, Q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为最大吸附量^[26]。其相关性也全部达到了极显著水平 ($R^2 = 0.92 \sim 0.96$, $n = 8$, $P < 0.01$), 说明可以用该方程来描述本研究中的 3 个沉积物在高浓度条件下吸附磷特征。根据以上方程计算相关的吸附参数, 所得结果见表 2。

表 2 湖泊沉积物吸附磷等温曲线方程参数

Tab. 2 The parameters of the phosphate sorption isotherms equation on lake sediments

样品	参 数				
	Q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	K ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	m ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	NAP ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	EPC_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
贡湖	321.8	0.590	556.34	18.34	0.033
东太湖	307.7	0.604	625.12	23.35	0.037
五里湖	798.3	1.986	323.23	46.28	0.143

表 2 中的参数可以表征本研究中的 3 个沉积物对磷的吸附特征。东太湖和贡湖沉积物吸附磷的 Q_{\max} 、 K 、 m 、 NAP 和 EPC_0 相差不大, 其中 Q_{\max} 、 K 、 NAP 和 EPC_0 均低于五里湖沉积物, 而 m 则较高。即污染较为严重的五里湖沉积物吸附磷的 Q_{\max} 、 K 、 NAP 和 EPC_0 均高于污染较轻的东太湖和贡湖沉积物, 而 m 却较低。表明沉积物的污染状况对其吸附磷特征有重要影响。因此, 污染严重的五里湖沉积物吸附磷的最大吸附量 (Q_{\max}) 和吸附能 (K) 较高, 而吸附磷的效率 (m) 较低, 同时由于 NAP 和 EPC_0 值较高, 其释放磷的风险较大^[23~25]。对比表 1 与表 2 可见, 本研究条件下, 贡湖和东太湖上覆水中磷含量接近本研究所得吸附—解吸平衡浓度, 所以贡湖和东太湖沉积物与上覆水体间基本保持磷的吸附—解吸动态平衡状态 (上覆水磷浓度分别为 $0.028 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.031 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 而五里湖上覆水中磷含量远低于其沉积物对磷的吸附—解吸平衡浓度 (上覆水磷浓度 $0.077 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[27], 有向上覆水体释放磷的趋势。沉积物中磷的释放, 受多种因素影响。其中水利条件、温度、pH 和 Eh 等因素均影响沉积物向上覆水体释放磷^[28,29]。沉积物向上覆水体释放磷除了需要考虑其对磷的吸附—解吸平衡浓度以及上覆水体磷浓度外, 还需要考虑现场的水文、化学等具体的环境条件。当然, 本实验条件和实际情况存在一定的差异。所以, 本研究条件下东太湖和贡湖沉积物与上覆水体间基本保持磷的吸附—解吸动态平衡状态, 五里湖沉积物有向上覆水体释放磷的趋势。

2.2 吸附动力学

3 个沉积物吸附磷动力学结果见图 2。

沉积物对磷的吸附是一个复合动力学过程, 通常包括快吸附和慢吸附 2 个过程。为了反映沉积物对磷的吸附, 引入吸附速率的概念^[25], 即单位时间内, 单位质量沉积物吸附磷的量。表 3 列出了不同取样时间段, 不同沉积物吸附磷的速率。其中 0~0.5 h 之内的吸附速率均最大, 达到 $212 \sim 277 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$, 是以后各时间段的 10 倍到百倍, 反映沉积物对磷的吸附主要发生在 0~0.5 h 之内。此时间段的吸附速率贡湖沉积物与东太湖沉积物相差不大, 均高于五里湖沉积物, 这一结果也在图 2 中

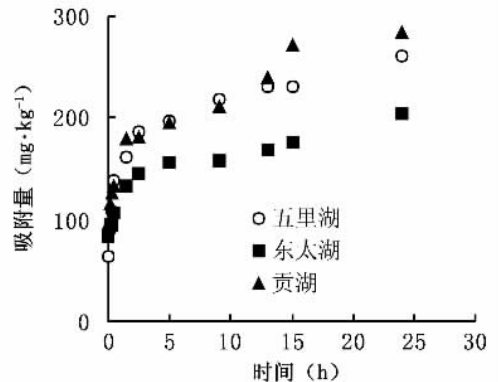


图 2 湖泊沉积物对磷的吸附

Fig. 2 The phosphate sorption kinetic curves on lake sediments

得到证实。沉积物对磷的吸附主要取决于沉积物的物理化学参数, 刘敏等的研究认为, 0~0.5 h 沉积物对磷的吸附速率与 $<63 \mu\text{m}$ 细颗粒物质的体积百分含量呈正相关^[25]。而本

研究中 0~0.5 h 沉积物对磷的吸附速率并没有与 $<63 \mu\text{m}$ 细颗粒物质的体积百分含量呈正相关。所以, 沉积物对磷的吸附不仅与细颗粒物质的体积百分含量有关, 可能也受到其他物理化学参数的影响。

表 3 不同沉积物不同取样时间段吸附磷速率/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$

Tab. 3 The sorption rates of phosphate on different sediments

采样点	取样时间 (h)							
	0~0.5	0.5~1.5	1.5~2.5	2.5~5	5~9	9~13	13~18	18~24
五里湖	212	27	26	4	6	3	2	0
东太湖	267	28	12	4	1	3	2	1
贡湖	277	40	2	6	4	7	1	1

2.3 吸附热力学参数

研究了温度为 283K、298K 和 308K 时, 五里湖、贡湖和东太湖沉积物吸附磷的等温线。结果表明, 在实验温度范围内, 吸附量随温度升高而增加, 表明沉积物吸附磷是吸热过程, 与前人的研究结果相一致^[30]。分别利用 Linear 方程、Freundlich 方程和 Langmuir 方程对不同温度下五里湖、贡湖和东太湖沉积物吸附磷的等温线进行拟合。根据 R^2 和沉积物对磷的吸附为吸热过程两方面, 对不同方程的拟合效果进行比较, 最终确定五里湖、贡湖和东太湖沉积物吸附磷的等温线。方程拟合参数结果见表 4、5 和 6。其中五里湖沉积物更符合 Linear 方程, 东太湖沉积物更符合 Freundlich 方程, 贡湖沉积物更符合 Langmuir 方程。

表 4 不同温度下五里湖沉积物
吸附磷等温线 Liner 方程拟合参数

Tab. 4 The parameters of phosphate adsorption isotherm under different temperature conditions

温度 (K)	K	b	R^2
283	0.0211	0.0599	0.8644
298	0.0324	0.0649	0.9361
308	0.0354	0.0796	0.9267

表 5 不同温度下东太湖沉积物
吸附磷等温线 Freundlich 方程拟合参数

Tab. 5 The parameters of phosphate adsorption isotherm under different temperature conditions

温度 (K)	K	n	R^2
283	0.0830	0.3678	0.8853
298	0.0906	0.4645	0.9973
308	0.1100	0.4765	0.8751

表 6 不同温度下贡湖沉积物吸附磷等温线 Langmuir 方程拟合参数

Tab. 6 The parameters of phosphorus adsorption isotherm under different temperature conditions

温度 (K)	$Q_{\text{max}} / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	K	R^2
283	283.2	1.3478	0.9153
298	321.8	1.6962	0.9637
308	410.3	1.7423	0.9241

应用吉布斯方程可以计算温度对平衡吸附系数的影响^[31]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2)$$

由式 (1) 和式 (2) 可得:

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (3)$$

上式中, ΔG^0 为吸附的标准自由能改变量, ΔH^0 为标准吸附热, ΔS^0 为吸附的标准熵变值, R 为气体摩尔常数, T 为绝对温度, K 为平衡吸附系数。根据朱利中等的计算方法^[31], 将 (3) 式中的 $\ln K$ 和 $1/T$ 作图, 得线性回归方程, 东太湖为 $\ln K = -942.7/T + 2.3489$ ($r=0.9574$), 五里湖为 $\ln K = -1863.3/T + 2.7523$ ($r=0.9750$), 贡湖为 $\ln K = -1032.4/T + 2.3268$ ($r=0.9652$)。根据上述回归方程可求得东太湖 ΔH^0 为 $7.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 五里湖 ΔH^0 为 $15.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 贡湖 ΔH^0 为 $8.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据 (1) 式计算得东太湖 ΔG^0 为 $8.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 五里湖 ΔG^0 为 $5.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 贡湖 ΔG^0 为 $8.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

本研究中 ΔH^0 的物理学意义为, 摩尔磷从单位水中分配到单位沉积物中的标准吸附热, ΔG^0 的物理学意义为, 摩尔磷从单位水中分配到单位沉积物中的标准自由能变化量。所以, 根据上述计算结果可知, 采自五里湖的沉积物较东太湖和贡湖沉积物容易发生吸附反应, 且温度对其吸附反应的影响相对较小。

3 结论

(1) 本研究中沉积物对磷的等温吸附结果表明, 污染较为严重的五里湖沉积物吸附磷的 Q_{\max} 和 K 均高于污染较轻的东太湖和贡湖沉积物, 而 m 、 NAP 和 EPC_0 却较低; 东太湖和贡湖沉积物与其上覆水体间基本保持磷的吸附—解吸动态平衡状态, 五里湖沉积物有向上覆水体释放磷的趋势。

(2) 本研究中沉积物对磷的吸附主要发生在 $0 \sim 0.5 \text{ h}$ 之内, 此时间段的吸附速率为贡湖沉积物与东太湖沉积物相差不大, 均高于五里湖沉积物。

(3) 本研究中东太湖、五里湖和贡湖沉积物吸附磷的标准吸附热分别为 7.84 、 15.49 和 $8.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准自由能分别为 8.50 、 5.95 和 $8.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。温度对五里湖沉积物吸附磷的影响相对较小, 而对贡湖和东太湖沉积物吸附磷的影响较大。

参考文献:

- [1] 隋少峰, 罗启芳. 武汉东湖底泥释磷特点. 环境科学, 2001, 22(1): 102~105.
- [2] 刘忠翰, 贺彬, 王宜明, 等. 滇池不同流域降雨径流对河流氮磷入湖总量的影响. 地理研究, 2004, 23(5): 593~604.
- [3] 盖美, 田成诗. 大连市近岸海域水环境质量、影响因素及调控研究. 地理研究, 2003, 22(5): 644~653.
- [4] 汤鸿霄. 微界面水质过程的理论与模式应用. 环境科学学报, 2000, 20(1): 1~10.
- [5] 吴丰昌, 万国江, 等. 沉积物—水界面的生物地球化学作用. 地球科学进展, 1996, 11(2): 191~196.
- [6] 范成新, 秦伯强, 等. 梅梁湾和五里湖水—沉积物界面的物质交换. 湖泊科学, 1998, 10(1): 73~78.
- [7] Lee-Hyung Kim, Euiso Choi, *et al.* Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments. Chemosphere, 2003, 50: 53~61.
- [8] 焦念志, 李德尚. 悬浮沉积物对磷酸盐的吸附与释放及藻类对吸附磷的利用. 青岛海洋大学学报, 1989, 19(2): 27~35.
- [9] Bengt Bostron, Jens M, *et al.* Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. Hydrobiologia, 1988, 17: 229~244.
- [10] 王圣瑞, 金相灿, 等. 不同营养水平沉积物对磷酸盐在不同 pH 下的等温吸附特征研究. 环境科学研究, 2005, 18(1): 53~57.

- [11] 刘巧梅, 刘敏, 等. 上海滨岸潮滩不同粒径沉积物中无机形态磷的分布特征. 海洋环境科学, 2002, 21(3): 29~33.
- [12] Lopez P, Lluch X, *et al.* Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 42: 185~196.
- [13] 林荣根, 吴景阳. 黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放. 海洋学报, 1994, 16 (4): 82~90.
- [14] 李九发, 陈小华, 万新宁, 等. 长江河口枯季河床沉积物与河床沙波现场观测研究. 地理研究, 2003, 22(4): 513~519.
- [15] 蔡后建. 微囊藻水化的漂移合降解对太湖水环境的影响. 见: 蔡启明 主编. 太湖环境生态研究(一). 北京: 气象出版社, 1998. 149~157.
- [16] 蔡启明, 高锡芸, 等. 太湖水质的动态变化及影响因子的多元分析. 湖泊科学, 1995, 7(2): 97~106.
- [17] Fan Chenxin, Ji Jiang, *et al.* Comprehensive evaluation and preliminary prediction for water quality and eutrophication of Gonghu Bay. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 1997, 3: 18~24.
- [18] Chen Qin. Self organization feature maps for analysis of aquatic data: a case study of eutrophication analysis in Taihu Lake. *J. Hydraulics Eng.*, 2001, 6: 94~99.
- [19] Jin Xiangcan, Wang Shengrui, *et al.* The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. *Colloid and surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspect*, 2005, 254: 241~248.
- [20] 中国科学院南京土壤研究所编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 121~134.
- [21] Ruban V, López-Sánchez P, *et al.* Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments—A synthesis of recent works. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, 370: 224~228.
- [22] AWWA, APHA, *et al.* Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 18th(edn.). Washington, DC: American Public Health Association, 1998. 458.
- [23] 金相灿, 王圣瑞, 等. 湖泊沉积物对磷酸盐的负吸附研究. 生态环境, 2004, 13(4): 493~496.
- [24] Stumm W, Morgan J. *Aquatic Chemistry*. New York: J. Wiley and Sons, 1981. 102~123.
- [25] 刘敏, 侯立军, 等. 长江河口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征. 地理学报, 2002, 57(4): 397~406.
- [26] 高超, 张桃林, 等. 不同利用方式下农田土壤对磷的吸持与解吸特征. 环境科学, 2001, 22(4): 67~72.
- [27] 杨麟, 孙健. 五里湖—梅梁湖磷污染调查. 环境监测管理与技术, 2001, 13(6): 18~20.
- [28] 韩伟明. 底泥释磷及其对杭州西湖富营养化的影响. 湖泊科学, 1993, 5(1): 71~77.
- [29] 唐孟成, 贾之慎, 等. 西湖沉积物磷释放影响因子的研究. 浙江农业大学学报, 1997, 23(3): 289~292.
- [30] Liikanen A. Effects of temperature and oxygen availability on greenhouse gas and nutrient dynamics in sediment of a eutrophic mid-boreal lake. *Biogeochemistry*, 2002, 59: 269~286.
- [31] 朱利中, 杨坤, 等. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特征—吸附等温线和吸附热力学. 环境科学学报, 2001, 21(6): 674~678.

The adsorption characteristics and adsorption thermodynamics parameter of phosphate on lake sediments

WANG Sheng-rui, JIN Xiang-can, PANG Yan

(Research Center of Lake Eco-environment, Chinese

Research Academy of Environment Science, Beijing 100012, China)

Abstract: The adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics parameters of phosphate on three sediments that are in different trophic levels respectively were studied in simula-

ted condition, and the differences of phosphate adsorption on different sediments were also compared. The conclusions are as follows.

(1) The Q_{\max} , K , m , NAP and EPC_0 of phosphate adsorption on the sediments from the East Taihu and the Gonghu lakes were almost the same, and the Q_{\max} , K , NAP and EPC_0 of the two sediments were lower than that from the Wuli Lake, but m was higher. That means the Q_{\max} and K of the sediment from the heavily polluted Wuli Lake were higher than that from the slightly polluted East Taihu and Gonghu lakes. At the same time NAP and EPC_0 of the Wuli Lake were also higher, the risk of phosphorus release of the sediment from the lake was higher, and m was lower. So the polluted state of sediment has significant effect on its phosphate adsorption. For the sediments from the East Taihu and the Gonghu lakes, they maintained a phosphate adsorption-desorption equilibrium state between the sediments and the overlying water, and for the sediment from the Wuli Lake, it tended to release phosphate into the lake's overlying water.

(2) The phosphate adsorption rate of the lake sediment within 0.5 h was the highest, and was 10 times or 100 times higher than that sampled in other time intervals, so the majority of phosphate adsorption on sediment was completed within 0.5 h. The phosphate adsorption rate within 0.5 h of the sediments from the Gonghu Lake was almost the same as the sediment from the East Taihu Lake, and the rate of the two sediments was higher than that from the Wuli Lake. Phosphate adsorption on sediment mainly depends on its physical and chemical properties such as distribution of sediment grain size. In this study, the adsorption rate within 0.5 h had no strong positive correlation with its volume percentage of fine particles less than $63\mu\text{m}$. This suggests that the phosphate adsorption on the sediments studied was not only affected by its volume percentage of the fine particles, but also by its other physical and chemical properties.

(3) The adsorption isotherms of phosphate on the sediments from the Wuli, the Gonghu and the East Taihu lakes at 283 K, 298 K and 308 K were studied. The results show that the adsorption process of phosphate on the sediments was the endothermic reaction as the phosphate adsorption rate increased along with the increase of temperature. ΔH^0 of the sediments from the East Taihu, the Wuli and the Gonghu lakes were 7.84, 15.49 and 8.59 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and ΔG^0 were 8.50, 5.95 and 8.07 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The effect of phosphate adsorption by temperature was lower for the sediment from the Wuli Lake, and higher for the sediments from the East Taihu and the Gonghu lakes in this study.

Key words: phosphate; adsorption isotherms; thermodynamics parameter; adsorption kinetics; adsorption-desorption equilibrium concentration; sediment