

湖泊沉积物磷钝化材料的研究进展*

马鑫雨^{1,2}, 杨盼^{1,2}, 张曼^{1,2}, 杨春晖^{1,2}, 尹洪斌^{1**}

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通常认为, 磷是湖泊富营养化的主要限制因子, 因此控制湖泊磷浓度和水平被认为是湖泊治理的关键. 在外源磷输入得到有效控制之后, 湖泊富营养化仍可持续几十年, 这主要归咎于内源磷的释放. 底泥原位化学钝化控磷技术因其操作性强、控磷效果明显, 而被广泛作为湖泊内源磷的控制技术之一, 而钝化材料的研发和应用是该项技术的核心. 在世界范围内, 研发了众多的用于底泥磷控制的钝化修复材料. 本文主要梳理了国际上常用钝化材料的基本特性与研究近况, 点明不同材料之间钝化效果的差异, 并讨论了不同类型钝化材料的改性方法、钝化机制, 分析不同环境因子对钝化材料稳定性的影响. 论文最后探讨了原位化学钝化控磷技术与其他修复技术联用的污染控制效果及其可行性, 并根据国际上钝化控磷技术的主要研究进展, 提出钝化材料现阶段存在的不足, 并对未来研究方向与应用前景进行展望.

关键词: 湖泊; 富营养化; 沉积物; 磷; 钝化; 内源控制

Advances in researches on phosphorous inactivation materials in lake sediment*

Ma Xinyu^{1,2}, Yang Pan^{1,2}, Zhang Man^{1,2}, Yang Chunhui^{1,2} & Yin Hongbin^{1**}

(1: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

(2: University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China)

Abstract: It is generally believed that phosphorus is the main limiting factor of eutrophication, so controlling the concentration of phosphorus is considered to be the key to lake management. Lake eutrophication could continue for decades after the effective control of exogenous phosphorus input, due to the release of endogenous phosphorus from lake sediment. The technology of *in-situ* chemical inactivation of sediment is widely used as one of the control technologies of endogenous phosphorus in lakes because of its strong operability and obvious effect of inactivating phosphorus. The development and application of inactivation materials are the cores of this technology. Many phosphorous inactivation materials have been developed around the world. This paper reviews the research on phosphorus inactivation materials in lake sediment, including the following aspect: (1) The basic characteristics and research status of inactivation materials commonly used; (2) The differences of inactivation effect between different materials; (3) The modification methods and inactivation mechanisms of different types of inactivation materials; (4) The effects of different environmental factors on the stability of inactivation materials; (5) The effect of pollution control and feasibility of the technology of *in-situ* chemical inactivation combined with other remediation technologies. According to the main research progress of the technology of phosphorus inactivation, the shortcomings of inactivation materials at present are put forward, and the future research direction and application prospect are expected.

Keywords: Lake; eutrophication; sediment; phosphorus; inactivation; internal loading control

水体富营养化是指水体中氮(N)、磷(P)等营养元素过度富集, 导致藻类急剧生长, 引起水华、赤潮暴发, 造成水质严重下降, 破坏水生生态系统的全球性环境污染问题^[1-3]. 在我国, 富营养化已经成为一个亟需

* 2021-04-06 收稿; 2021-06-28 收修改稿.

国家自然科学基金项目(41977363)、中国科学院交叉团队项目(JCTD-2018-16)和中国科学院重点部署项目(ZDBS-LY-DQC018)联合资助.

** 通信作者; E-mail: hbyin@niglas.ac.cn.

解决的共性环境问题。据 2019 年生态环境公报显示,我国湖泊富营养化程度依旧不容乐观^[4]。在面积为 10 km²以上的 138 个湖泊中,已有 85.4%的湖泊处于富营养化状态,其中 40.1%的湖泊为重度富营养化状态^[5]。据汤显强统计,2009—2018 年间,长江流域中度富营养化湖泊比例从 31.3%增长至 42.7%,水库则普遍处于轻度富营养化水平^[6],其中,云南高原及长江中下游湖泊的富营养化趋势最为严重^[7]。氮和磷是富营养化湖泊中主要的限制性营养元素,其中磷的限制性更强,且磷的化学属性具有易于沉积和化学固定的特点,与氮相比更容易被控制^[8-9]。因此,通过采取控制湖泊磷浓度的方法可以更有效地限制水体富营养化。

湖泊中磷的来源主要包括外源输入、底泥内源释放以及少量的大气沉降。相关研究表明,即使在外源磷输入得到有效控制后,湖泊底泥磷向上覆水体的释放仍会导致蓝藻水华的发生,且可持续几十年^[10]。在一些浅水湖泊中,内源磷释放对水体环境的影响程度甚至远高于外源输入。根据范中亚等的研究,华阳河湖群的再悬浮期间,所产生的内源磷动态释放对水体总磷(TP)浓度的贡献率可达 75%^[11]。另有研究表明,太湖中底泥磷的动态释放量可达 2.1 万 t,是外源磷输入量的 2~6 倍^[12]。因此,为应对内源负荷在富营养化中所起的作用,减少内源磷释放是目前治理富营养化湖泊的普遍做法。

对于底泥磷的控制技术主要包括疏浚^[13]、覆盖^[14]、钝化^[15]、生态修复^[16]等。其中原位化学钝化技术是目前治理湖泊底泥内源磷污染的一项重要控制技术,该技术主要是通过添加材料使水体和沉积物中的活性磷致惰,进而降低沉积物中磷向上覆水的释放量^[17]。多项研究表明,钝化材料的添加可使水体中可溶性反应磷和底泥中的活性磷(包括有机磷、弱结合态磷、铁结合态磷)浓度降低;同时致使底泥中惰性磷(包括铝结合态磷、钙结合态磷、残渣磷)浓度增加。底泥钝化控磷的机理主要是促使水体和底泥中的活性磷向惰性磷形态转变,而总磷浓度保持不变^[18]。

目前,常用的钝化材料包括化学药剂类(如铝盐^[19]、铁盐^[20]、钙盐^[21]等)、改性黏土类^[22]以及工农业废弃物^[23]。钝化材料的选择至关重要,不仅需要考虑到钝化剂自身的经济效益、使用寿命和生态安全,而且需要考虑到适用的湖泊类型。由于不同湖泊所处气候带和地理位置迥异,造成其理化及湖沼学特性存在很大差异(如水深、水面积、水动力、水体和底泥化学组成以及水生动植物数量和种类),导致适宜投加钝化剂的种类和剂量也迥然不同^[24]。此外,由于不同湖泊内源磷负荷不同,不合理的投加剂量也增加了无效处理和有害影响的风险^[15]。因此,本文通过介绍几种常用材料的基本情况与研究现状,探讨钝化材料的改性方法与钝化机制,分析环境因子对钝化材料稳定性的影响。基于此,进一步思考钝化材料与其他修复技术的联用,对未来研究方向与应用前景进行展望。

1 钝化材料种类

近年来的文献综述表明,使用固相钝化材料是一种修复富营养化湖泊的关键策略。其中,金属盐类(铝、铁、钙等)和改性黏土是控制湖泊内源磷负荷的主要钝化材料。金属盐类归为传统钝化材料,改性黏土是目前在富营养化水体中应用最广泛的新型钝化材料^[22]。钝化材料钝化磷的有效性和生态安全性往往取决于各种因素,这些复杂的因素往往会导致其钝化效果不理想。不同种类钝化材料的应用现状及不足之处如下。

1.1 化学药剂类

1.1.1 铝盐 铝盐处理是减少湖泊内源磷负荷最早使用的方法之一。常用铝盐包括硫酸铝、明矾和聚合氯化铝等,近半个世纪以来已经被应用到世界各地的数百个湖泊,用于钝化沉积物磷,进而减少湖泊内部磷负荷^[25-26]。在富营养化湖泊中投加铝盐之后,水体总磷浓度均有不同程度的下降。研究表明,铝盐更适用于 pH 值为 6~8 的水体^[24]。在实验室条件下聚合氯化铝的对水体中总磷的去除率最高可达 80%^[27]。硫酸铝可以将弱结合态磷和铁磷转化为铝磷,导致沉积物上层中可移动磷减少 53%^[28]。用量得当的明矾处理平均可以使沉积物磷负荷降低 70%~85%,同时也会降低藻华发生频率与密度^[29]。氢氧化铝(Al(OH)₃)可与水体中磷酸根离子(PO₄³⁻)以约 1:1 的摩尔比结合,但随着时间的推移,可能由于环境扰动导致 Al(OH)₃晶体结构发生变化、表面积减少,与 PO₄³⁻ 结合的效率降低^[30]。在不同湖泊中,铝盐对水质的改善时长从几个月到 45 年不等^[31],这说明铝盐对于底泥内源磷的钝化具有较大的变异性。

目前,铝盐处理应用中的限制性表现得较为明显。过高剂量的铝盐投放处理会抑制水体中浮游藻类和沉水植物的生长,对水生生态系统产生毒害作用^[32]。研究表明,水溶液中铝盐浓度达到 0.7 mg/L 时,会导致

刚毛藻藻体死亡^[33]。因此,水体中投放的铝盐剂量是值得关注的重点问题。为了决定施加铝盐的剂量,首先需要确定钝化沉积物上层(0~2 cm 或 0~10 cm)中全部或一定比例活性磷所需要的铝盐用量。由于不同湖泊沉积物化学性质不同,为了达到钝化要求,铝磷结合比率通常控制在2:1到 100:1以上^[30]。在实际情况中,通常根据沉积物中需要固定的活性磷含量,选择一个指定的结合比向水体中投加合适剂量的钝化材料^[30]。在大多数情况下,计算后的铝盐投加剂量需要基于湖泊形态的波动变化分多次投加,以确保最大钝化效率。逐批投加可以通过水体中磷形态的转变更改投加策略,以避免因单次投加剂量过大而造成生态风险^[34]。

1.1.2 铁盐 控制内源磷负荷的另外一类重要的钝化材料是铁盐。在诸多铁化合物中,氧化铁(Fe_2O_3)对污染控制作用不大。由于硫酸盐和硫化物会与 PO_4^{3-} 竞争吸附位点,因此硫酸亚铁(FeSO_4)的控制效果也并不令人满意^[35]。常用的铁盐包括氯化铁(FeCl_3)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)等。三价铁盐更适用于 pH 值为 4.5~5.0 的酸性水体^[36]。铁盐进入水体后,三价铁离子(Fe^{3+})通过溶解和吸水发生强烈水解,生成多种络合物,这些络合物可以与水体中的 PO_4^{3-} 聚合生成铁磷并沉淀至湖泊底泥,从而将 PO_4^{3-} 从水体中去除^[36]。

研究表明,合适剂量($\geq 200 \text{ g/m}^2$)的铁盐($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 FeCl_3)应用于富营养化水体可以有效地长期控制湖泊内部磷负荷^[37]。当湖泊底泥间隙水中 $\text{Fe}:\text{PO}_4^{3-} \geq 1$ (摩尔比值)时,濒危水生植物物种数量明显增加,这说明湖泊水生植物群落在铁盐处理下可以得到恢复^[38],但是这种良好的处理效果往往受到水体氧化还原电位的影响。利用铁盐治理湖泊富营养化的一个主要缺点就是铁的氧化还原敏感性^[39]。在细菌分解有机物导致的缺氧条件下,三价铁离子会发生还原性溶解,很容易使铁磷从底泥中二次释放。因此,低氧化还原电位会明显降低铁盐的处理效果^[37]。在实际应用中,单独使用铁盐投加到湖泊中的应用比较少见,通常需要人工曝气等辅助措施协同进行^[17]。在长期曝气无法实现的条件下,铁盐的用量需远远高于理论化学计量^[40]。研究表明,水体中 $\text{Fe}:\text{PO}_4^{3-} > 3$ 可以有效促进 FePO_4 沉淀的形成,从而达到较好的钝化效果^[24]。铁盐对水体生态环境也会造成一定的毒性作用,过高剂量的 FeCl_3 会降低水体 pH 值和碱度,并提高水体中氯化物浓度,危害水生生态系统^[41],但 FeCl_3 的毒性作用并没有氯化铝(AlCl_3)显著。

1.1.3 钙盐 钙盐也是一类重要的底泥钝化材料,用于湖泊内源磷控制的常用钙盐包括氯化钙(CaCl_2)、硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、过氧化钙(CaO_2)和石灰($\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$)^[1]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进入水体后,首先分解生成多个 CaCO_3 晶体,为 PO_4^{3-} 的吸附提供了较大表面积。因此,与直接使用 CaCO_3 相比, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以更有效地去除 PO_4^{3-} ^[42]。这也导致 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的用量通常由水体碱度(碳酸氢盐浓度)决定,而不是 PO_4^{3-} 浓度^[40]。需要指出的是,由于含钙以及钙盐类材料进入水体后形成的羟基磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)和 CaCO_3 沉淀在 pH 值 ≥ 9.5 的条件下溶解度很小,因此其通常适用于碱性硬水湖泊^[24]。在水体中,共沉淀和吸附是钙盐固定 PO_4^{3-} 的两种主要机制。钙磷主要以盐酸可萃取形式存在,这是一种惰性稳定的形态,不易从底泥中二次释放^[40]。

钙盐对于沉积物中活性磷的释放有良好的抑制效果。在自然条件下,钙磷很难再释放到水体中,并可以有效抑制缺氧等还原条件下其他形态磷的释放^[43]。研究表明,投加 CaCl_2 后,武汉东湖沉积物向上覆水体的总磷释放量从 $7.584 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 下降至 $0.174 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。钝化后底泥中的钙磷在水体环境发生变化后也并不容易发生二次释放^[44]。由于 CaO_2 直接投放到水体中会快速反应释放氧气,导致被大量消耗^[45],因此往往需要添加水泥等物质复合使用。研究显示, CaO_2 和净水污泥组合形成的改良材料最大磷吸附量可达 29.28 mg/g 。向水体中投放 CaO_2 组合材料后,表层(0~2 cm)底泥中生物可利用磷在总磷中的占比由 17.27% 下降至 7.21%。这表明底泥中的磷被明显固定^[46]。

虽然钙盐毒性比铝盐弱,但在水体中投加钙盐也会水生生态造成一定的毒性作用。研究表明, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理会引起水体 pH 值升高,导致水体中无机碳的有效性降低,影响植物光合作用^[42]; CaCO_3 会沉降于水生植物叶片上,造成遮荫并堵塞叶片气孔,造成光合作用受阻。这些往往会造成湖泊中底栖无脊椎动物的多样性以及大型植物的生物量的减少^[47]。

1.2 工农业废弃物类

利用工农业废弃物作为钝化材料治理底泥内源释放,可以达到废物回收再利用的目的,具有重要的经济和环境意义。粉煤灰是由煤炭燃烧产生的烟气灰分中细微颗粒物的主要成分。在我国,尽管有 68% 的煤炭燃烧副产物被建筑业二次利用(生产建筑材料,如混凝土和水泥)^[48],但仍有大量废弃的粉煤灰被堆置在垃

圾填埋场中. 这不仅占用了大面积土地, 也造成了严重的环境污染问题. 粉煤灰由二氧化硅和三氧化二铝组成. 表面具有活性基团, 具有良好的吸附能力. 因此, 将粉煤灰应用于底泥钝化具有较高的环境应用价值^[23]. 研究发现, 在实验室条件下, 高剂量(100 mg/L)的粉煤灰对磷的去除率在 40℃ 可以达到 99%^[49]. 由于粉煤灰不能直接应用于湖泊钝化, 因此我们可以通过相对便宜和快速的人工转化过程将粉煤灰合成安全无害的沸石. 通过传统碱性转化工艺人工合成的沸石不仅有更高的阳离子交换量, 捕获水中 PO_4^{3-} 的能力也极大增强, 最高可达粉煤灰吸附能力的 7.6 倍. 沸石所吸附的磷酸盐在高 pH 值下也更加稳定. 这种吸附能力的提升似乎受到粉煤灰含钙量的影响, 含钙量较低的粉煤灰在转化之后吸附能力的提升更加明显^[50]. 此外, 利用粉煤灰为原料制成的沸石/水合氧化镧复合材料在水体中吸附磷的效果要比明矾更好. 在镧:磷为 2:1~4:1(摩尔比)范围内时, 沸石/水合氧化镧复合材料几乎可以完全去除 PO_4^{3-} . 这种材料同时具有去除阳离子污染的能力, 对防止沉积物中有毒污染物(如锰、铵)的释放有重要意义^[48].

饮用水处理残渣(water treatment residuals, WTRs)是饮用水处理厂排放的一种安全副产品, 富含丰富的铝和铁, 具有很强的吸附能力. 目前, 饮用水处理残渣主要用作改良土壤和建设人工湿地, 而作为钝化材料固定湖泊沉积物中活性磷的研究较少. Wang 等收集饮用水处理残渣对太湖和白洋淀的底泥进行钝化处理. 其结果表明, 残渣可以显著降低 pH 值为 5~9 的自然水体中磷的解吸电位, 降低硅酸根(SiO_4^{2-})的竞争效应, 提高沉积物对磷的吸附效率和吸附量. 沉积物中有机质浓度、离子强度以及厌氧条件也不会对残渣改良后底泥中磷的稳定性造成不利影响^[51]. 室内实验表示, 尽管饮用水处理残渣对沉积物中有机磷活性的影响并不大, 但可有效固定无机磷. 在沉积物样品中施加 10% 残渣(干重)后, 10 天之内无机磷全部被钝化^[52]. 此外, 实验中也未发现饮用水处理残渣对水环境中微生物多样性存在不利影响, 说明这种二次利用的废弃物有潜力成为一种有效且安全的湖泊底泥钝化材料^[52].

1.3 改性黏土类

近几年来, 越来越多的研究表明, 改性黏土作为磷钝化材料可以更加安全有效地解决湖泊内源磷的负荷问题^[1, 10]. 这些黏土大部分是自然形成的天然矿物, 多孔、高分散度的结构造就了其优良的表面吸附性能, 如凹凸棒土、膨润土、沸石等^[22]. 凹凸棒土具有含 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子的层链状硅酸盐晶体结构, 内部孔道发达、孔隙度高、比表面积大(图 1); 膨润土属于单斜晶系结构, 由硅氧四面体和铝氧八面体组成, 层间有相对较大的阳离子交换量(70~130 mmol/100 g)(图 2)^[22]. 国际上著名的镧改性膨润土(又称锁磷剂, 商标名为 Phoslock)便是以钙基膨润土为改性基础材料获得的锁磷产品. 由于黏土矿物具有化学惰性、绿色无毒的特点, 因此被广泛应用于环境污染治理领域. 然而, 天然黏土本身存在磷的吸附容量低、有效点位少等特点, 导致磷钝化效果欠佳. 天然的黏土内部杂质较多, 使用过程中存在一定的局限性, 对其进行适宜的提纯与改性之后, 其吸附性能会有明显提升^[53]. 黏土材料的常用改性方法包括以下 4 种: 物理改性、化学改性、复合改性和化学-生物联用改性.

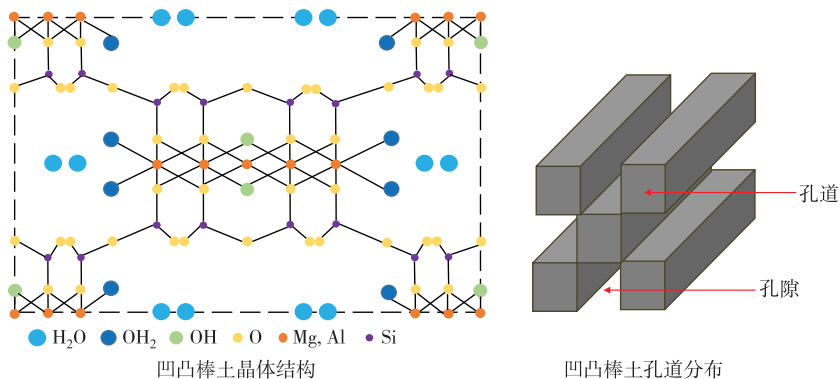
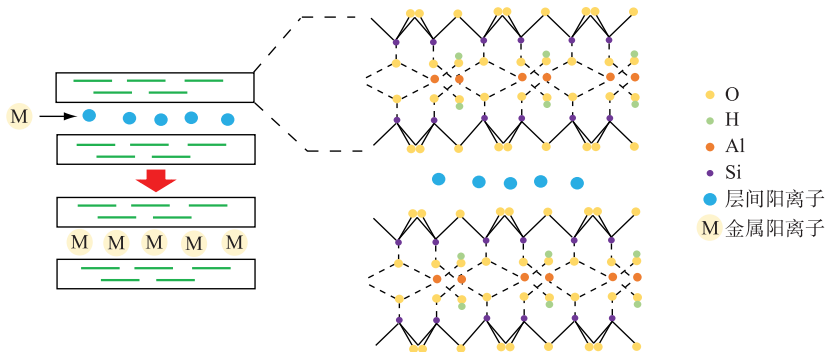


图 1 凹凸棒土结构^[54]

Fig.1 The structure of attapulgite^[54]

图2 膨润土结构^[55]Fig.2 The structure of bentonite^[55]

1.3.1 物理改性 物理改性(热处理、粉碎、挤压等方式)是指通过改变物理环境条件以改动黏土材料本身结构,其中,高温热处理是常用方法.通过高温处理可以有效脱除凹凸棒土等钝化材料中不同形态的水,使其更加疏松多孔,增大比表面积,有效增强吸附效果^[22].相关研究指出,700℃是凹凸棒土最合适的热改性温度^[56].Yin等在700℃下处理后的凹凸棒土可以有效增强表层沉积物的氧化还原电位和溶解氧浓度.在夏季湖泊高温厌氧的条件下,沉积物上覆水和孔隙水中的磷通量明显被抑制^[57].实验表明,不同粒径的热改性凹凸棒土磷吸附量范围为4.46~5.99 mg/g,随着粒径增大,水溶液中磷的去除效率降低.在 PO_4^{3-} 浓度为20 mg/L的水溶液中,700℃处理后的凹凸棒土能够在1 h之内去除95%以上的磷^[58].

研究发现,500℃是膨润土最合适的热改性温度.在25 mL磷溶液(10 mg/L)中分别投加不同温度煅烧后的膨润土(0.5 g),500℃热改性膨润土的磷去除率达到最高,为41.17%.之后随着煅烧温度的增高(超过500℃),磷去除率逐渐下降^[59].

1.3.2 化学改性 化学改性指在黏土材料中添加无机酸碱或有机试剂,通过离子交换置换出黏土矿物层链间直径较大的离子,从而扩大层间距,疏通通道,增强吸附能力.研究表明,浓度为3%~30%的盐酸可以通过半径较小的 H^+ 置换出凹凸棒土层间的 K^+ 、 Na^+ 等,使凹凸棒土表面电荷和活性位点发生改变,提高吸附性能.其中,3%酸改性的凹凸棒土钝化效果最好^[60].碱改性凹凸棒土的除磷效率随着氢氧化钠浓度的增大而提升,在氢氧化钠浓度为3.0 mol/L时,水溶液中 PO_4^{3-} 的去除率最高,可以达到71.6%^[61].随着水溶液磷初始浓度的升高,碱改性凹凸棒土的磷去除率呈下降趋势.原因是吸附剂具有饱和性,在吸附饱和和达到平衡后,吸附效果会逐渐下降^[62].需要注意的是,酸碱改性后凹凸棒土的pH值会发生剧烈变化,对生态安全造成威胁.因此,酸碱改性后的黏土材料可能并不适用于自然湖泊中沉积物的钝化.

相关研究显示,在20 mg/L磷溶液中投加9%盐酸改性后的膨润土,磷去除率由18.14%上升至45.59%^[59].此外,Liu等通过不同程度的酸化、钠化、煅烧等组合改性方法制备了改性膨润土颗粒,研究发现,使用10%碳酸钠处理,并在450℃下煅烧得到的改性膨润土除磷效果最高,在20℃下其对沉积物中总磷的去除量为505.4 mg/kg,而未改性的膨润土对沉积物中总磷的去除量为462.8 mg/kg.结果表明,物理和化学改性的共同作用能够提高膨润土的钝化效果^[63].

1.3.3 复合改性 复合改性为将有机组分或金属阳离子通过化学或物理的方法嫁接负载至黏土材料表面,以获得新的复合物,这个过程通常包括物理与化学过程.铝负载热改性凹凸棒土为复合改性后得到的新材料,其中,2.0 mol/L铝负载的热改性凹凸棒土(1~2 mm颗粒)能够适用于pH值为4~10的水体,磷吸附量最高可达8.79 mg/g,且改性后的控磷材料具有明显的抗风浪扰动能力.室内实验表明,添加铝负载热改性凹凸棒土不会引起水溶液pH值的变化^[64].镧铝负载热改性凹凸棒土磷吸附量最高可达10.6 mg/g,可以将水溶液中超过60%的可溶性反应磷转移为难溶稳定的铝磷和钙磷.与传统铝盐相比,镧铝负载热改性凹凸棒土可以更好地稳定表层沉积物,降低水中可溶性反应磷浓度.此外,在整个实验期间,磷在沉积物-水界面的通量亦得到有效抑制.这表明,镧铝负载热改性凹凸棒土有良好的钝化效果,具备修复富营养化浅水湖泊沉积

物的潜力^[65].

镧改性膨润土是含镧 5% (质量比) 的钝化控磷材料. 制备方法为: 以钙基膨润土为载体, 通过层间阳离子与氯化镧进行离子交换, 形成插层, 从而把镧纳入到内部结构中^[66]. 镧改性膨润土在分布广泛的淡水生态系统中和不同物理环境条件下都能有效结合可溶性反应磷, 因此在世界范围内得到了广泛使用. 研究表明, 镧改性膨润土的磷吸附量最高可达 9.06 mg/g^[67]. 在 pH 值为 5~7 时, 镧改性膨润土有最大的钝化效率, 当 pH 值超过 9 时, 钝化效率会显著降低. 在夏季高温缺氧的浅水湖泊中, 藻类大量繁殖往往造成水体具有较高的酸碱度, 因此在这种环境中不能单独使用镧改性膨润土. 最适合镧改性膨润土钝化的时间是温带地区的冬天, 此时投加对水生生物群的副作用也是最小的^[68]. 此外, 由于镧在酸性条件下容易溶出, 因此镧改性膨润土也并不适用于酸碱度低的水体, 以防止游离出的镧离子 (La^{3+}) 对水生生态系统造成毒害作用^[66].

由于非磁性材料投加之后很难从水体中回收, 导致沉积物钝化成本增加, Lin 等制备了磁性镧/铁改性膨润土以及锆改性磁铁矿/膨润土复合材料. 研究表明, 二者在 pH 值为 7 时均表现出了良好的磷吸附能力, 锆改性磁铁矿/膨润土复合材料最大单层磷吸附量为 8.02 mg/g^[69], 磁性镧/铁改性膨润土最大单层磷吸附量相对较高, 为 14.3 mg/g^[70]. 磁性镧/铁改性膨润土不仅可以极大地降低上覆水中可溶性反应磷浓度, 降低比例为 94.7%~97.4%, 也可以显著降低间隙水中可溶性反应磷浓度. 被磁性镧/铁改性膨润土固定的大部分磷 (约 77%) 是稳定的, 在自然条件下向水体二次释放的可能性很低^[70]. 镧改性膨润土吸附铁之后, 所吸附磷的稳定比例从 83.8% 上升至 97.7%, 说明吸附的铁在稳定活性磷的释放中起到了重要作用^[71].

此外, 锆改性沸石也具有较好的钝化效果. 研究表明, 在 25℃, 水体 pH 值为 7 的条件下, 锆改性沸石最大单层磷吸附量为 10.2 mg/g^[72]. 使用锆改性颗粒沸石不仅可以降低孔隙水中可溶性反应磷浓度以及沉积物中活性磷和生物可利用磷浓度, 也可以显著减少缺氧条件下活性磷的释放^[73]. 28 天沉积物培养实验结果显示, 投加锆改性沸石后, 在 pH 值为 5 的水体中残留的可溶性反应磷浓度为 0.035 mg/L, 但在 pH 值为 10 的水体中残留的可溶性反应磷浓度为 0.155 mg/L (初始浓度为 0.26 mg/L). 这说明锆改性沸石的磷吸附量随着水体 pH 值的升高而降低, 钝化效果被抑制^[74].

1.3.4 化学—生物联用改性 化学—生物联用改性是指使用化学药剂与天然物质共同对黏土材料进行改性, 以合成具有强大吸附性能的新复合物. 壳聚糖是天然多糖甲壳素脱除部分乙酰基的产物, 结构与纤维素类似, 具有环境友好、成本低、吸附性能优良等多种特性, 非常适用于黏土材料的改性. 在富营养化湖泊中施加壳聚糖改性黏土, 可以在水流速度很大的情况下有效絮凝沉降水华中的黑色悬浮物, 极大提高藻类的去除效率^[75].

研究表明, 通过化学—生物联用法人工合成的镧负载沸shell聚糖复合吸附剂对 PO_4^{3-} 的最大吸附量可达到 27.9 mg/g, 比合成前的材料提高了近 10 倍^[76]. 实验室内, 在磷初始浓度为 50 mg/L 的水溶液中投加镧负载膨润土壳聚糖复合吸附剂后, 可以在 20 min 后达到吸附平衡, 磷吸附率可达 93.2%. 经过实际投放后, 这种复合吸附剂可以将水体中 PO_4^{3-} 浓度从 0.3 mg/L 有效降低至 0.07 mg/L. 此外, 镧负载膨润土壳聚糖复合吸附剂对水体中共存阴离子有较强的抗干扰性, 在实际野外湖泊富营养化治理中有较好的应用潜力^[77].

近年来的研究发现, 由于壳聚糖结构中含有大量氨基, 在酸性环境中, 氨基发生质子化带大量正电荷, 可以很好地吸附水体中的 PO_4^{3-} . 在碱性富营养化水体中, 壳聚糖带负电荷, 吸附能力降低. 壳聚糖的结构特征导致其只适用于酸性或弱碱性水体. 研究显示, 通过对壳聚糖进行阳离子化改性, 可以显著扩大其适用 pH 范围, 即使在 pH 值为 10 的水溶液中, 阳离子化壳聚糖改性黏土仍有 87% 的去除率^[78].

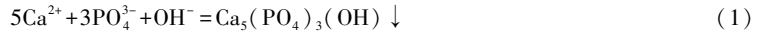
2 钝化材料固定磷的机制

在湖泊中, 钝化材料对磷的固定机理通常有 3 种, 分别包括: 化学沉淀、吸附作用和共沉淀. 因为同一种材料在钝化湖泊底泥时往往包含不同的固定机制 (图 3), 所以这 3 种钝化磷的机制的差异较难区分.

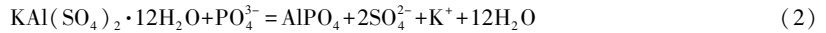
2.1 化学沉淀

化学沉淀是指溶液中的离子聚集在一起, 形成难溶物以沉淀的方式从水体中析出. 形成难溶物通常是因为溶剂组分的改变以及溶液中离子浓度发生变化. 研究表明, 在富营养化水体中添加 700℃ 热处理凹凸棒土之后, 其负载的氧化钙 (CaO) 和钙—铝硅酸盐可以将水体中可溶性反应磷转化成难溶的惰性态钙磷, 并从

水体析出沉降到底泥中^[57]. 在水中投加含钙钝化材料后,过量的钙离子(Ca^{2+})会吸附水体中的 PO_4^{3-} ,形成羟基磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)沉淀(最稳定的磷酸钙形态)^[40]:



在水中投加明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)后会进行如下沉淀反应,磷酸铝的形成在热力学和动力学上均优于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[40]:



铁盐($\text{FeCl}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)在水体中的沉淀过程遵循简单的反应,加入铁盐往往会消耗碱度^[36]:



此外,镧改性膨润土上负载的镧也可以与水体中 PO_4^{3-} 发生化学沉淀,形成难溶稳定的磷镧络矿($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)等化合物,达到钝化磷的目的^[79]:



2.2 吸附作用

吸附是指钝化材料对极性物质的优先选择性吸附作用^[22]. 与化学沉淀相反,吸附过程不需要形成新的物质. 其机制为中心原子作为路易斯酸从配体接收孤电子对^[1]. 螯合在黏土矿物表层的 La^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等金属阳离子具有路易斯酸性质,这些金属阳离子通过路易斯酸碱作用对水体中 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 等表现出强烈的配体吸附. 金属阳离子是路易斯酸,其为电子对受体,能够选择性结合路易斯碱. PO_4^{3-} 等阴离子为路易斯碱,通过与金属氧化物的中心原子结合,提供电子对并形成内层复合体^[80]. 例如,镧改性膨润土通过阴离子配位交换吸附水体中的 PO_4^{3-} ,其表面存在羟基(OH^-)和水合官能团,膨润土表面 La^{3+} 、 Ca^{2+} 对水中 HPO_4^{2-} 有极强的吸附能力,并能够以氧桥($\text{La/Ca}-\text{O}-\text{P}$)的方式结合. HPO_4^{2-} 能够与 OH^- 等发生离子配位交换,从而达到去除水体中磷的目的^[63].

值得一提的是,水合氧化铁(HFeO)、水合氧化锆(HZrO)对配体的选择性较高. 由于这些水合氧化物只能通过库伦相互作用与其他阴离子(如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等)形成外层复合物,因此 HFeO 和 HZrO 可以在诸多阴离子存在的水体中选择性吸附 PO_4^{3-} ,不会受到干扰^[80].

2.3 共沉淀

共沉淀是伴随化学沉淀的过程,指沉淀物可以捕获存在于溶液中共存的一些离子,而不是正在沉淀的过饱和离子. 即,沉淀物从溶液中析出时,由于其表面具有吸附性,且沉淀形成速度较快,导致吸附在沉淀表面的一些可溶物质来不及离开,被随后变大的沉淀所覆盖,包藏在内部,从而引起可溶物一起析出沉淀(即使没有达到溶度积). 例如,当向含有碳酸盐的溶液中加入 Ca^{2+} 时,会发生磷酸盐的共沉淀, PO_4^{3-} 会被生成的 CaCO_3 沉淀捕获^[1].

3 底泥钝化控磷的稳定性及影响因素

决定钝化效果的根本因素是钝化材料中活性化学成分的比例. 除钝化材料本身物化性质、投加量等因素之外,湖泊水体环境状况的差异,如水体温度、pH值、共存物质、水动力及水生生物等,也可能导致同一材料钝化效果的不同.

3.1 温度

环境温度变化会影响沉积物中磷的释放,导致水体中磷的形态及浓度改变. 温度升高,微生物和底栖生物的活性增强,将沉积物中有机磷转变为无机磷,导致内源磷释放^[81]. 在高温厌氧的条件下,水泥界面氧化还原电位较低,铁磷很容易从底泥中释放. 水体温度每升高 10°C ,沉积物磷的释放量就会增加 $1.22\% \sim 38.69\%$. 其中,温度从 25°C 上升至 35°C ,磷释放量的增幅最大^[82]. 磷释放的增强削弱了钝化材料的有效性. 在夏季高温厌氧的湖泊中,底泥钝化可能面临更为严重的挑战.

研究表明,水体温度从 5°C 上升至 20°C ,改性膨润土对沉积物磷的吸附性能提高,但是当温度超过 20°C

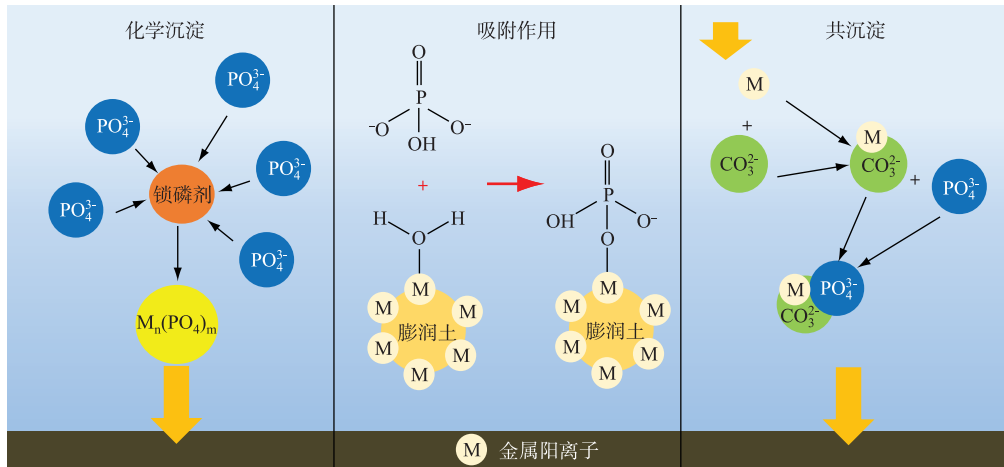


图 3 钝化材料钝化机制

Fig.3 Phosphorus immobilization by inactivation materials

后,改性膨润土对所有磷组分的吸附量均有不同程度的下降^[63]. 这可能与高温增强布朗运动有关. Li 等在 15、28、40℃ 下分别在太湖底泥中加入不同剂量的镧改性沸石. 结果显示,在温度升高过程中,未加入镧改性沸石的沉积物中磷的释放量增大,在 40℃ 下活性磷的释放量达到 $(4.1 \pm 0.4) \mu\text{g/g}$,是 15℃ 下的 1.2 倍. 加入镧改性沸石后,随着温度的升高,磷释放量逐渐减少,在 40 和 15℃ 下活性磷的释放量分别为 (2.6 ± 0.7) 和 $(3.2 \pm 0.3) \mu\text{g/g}$. 一个可能的原因是,温度的升高虽然可以促进沉积物磷的释放,但同时也强化了镧改性沸石的吸附作用,促使沉积物活性磷向稳定形态快速转化^[83].

3.2 pH 值

pH 值可以改变水体和沉积物中磷的存在形态,以及钝化材料表面活性位点的电荷,是影响沉积物磷释放的主要因素之一,进而影响钝化材料的有效性^[66]. 合适的 pH 条件可以提高材料对磷的钝化效率,但不同材料的钝化效果对 pH 值变化的响应并不相同. 在富营养化湖泊中,藻类通过光合作用大量繁殖,消耗水体中 CO_2 ,致使氢离子减少,pH 值升高. 因此富营养化水体往往是碱性环境,pH 值大致范围为 6~11^[84]. 基于此,我们不得不考虑钝化材料在偏碱性环境中的钝化效果.

铝盐适宜的 pH 值范围为 6~8. 当 pH 值小于 6 时,铝盐以有毒的形式 (Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 等) 进入水体,对酸化或低碱度湖泊造成环境危害. pH 值大于 8 时,水体中 OH^- 与 PO_4^{3-} 竞争钝化材料吸附位点,吸附在絮凝物上的磷释放,降低钝化效率^[85]. 缓冲剂可以有效控制水体 pH 值,但如果添加缓冲剂的种类不适宜,则会造成钝化效果不理想. 例如,相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为 pH 缓冲剂,以铝酸钠作为 pH 缓冲剂的硫酸铝(剂量为 4.95 g/m^2) 钝化效果并不持久,在第 39 天后底泥中的磷会大量二次释放. 原因是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也是一种磷钝化剂,而铝酸钠则没有磷吸附的效果^[86].

研究表明,正铁盐最适宜 pH 值范围为 4.5~5.0,亚铁盐最适宜的 pH 值范围为 7~8. 因此,亚铁盐比铝盐更适合用于 pH 值大于 8 的水体,但在碱性硬水中,由于发生配体交换,亚铁盐的处理效果也会相对有所下降^[36].

在 pH 值为 5.5 的水体中投加钙盐,由于酸性条件下钙磷很容易被水解,转化为活性磷并从底泥中二次释放,降低钝化效果. 而羟基磷灰石沉淀在 pH 值为 9.5 的水体中更容易形成,钝化效果较好^[87].

由于改性黏土表面通常负载铝、钙、镧等金属,因此改性黏土的钝化效果也会受到水体 pH 值的影响. 研究表明,在 pH 值处于 4~8 时,镧改性沸石钝化后的沉积物磷的释放量很小(pH=8 时,总磷释放量为 $(2.9 \pm 0.3) \mu\text{g/g}$). 当 pH 值超过 9 时,钝化后的沉积物磷的释放开始大量增加. 在 pH 值为 10 时,总磷二次释放量达到了 $(68.9 \pm 3.0) \mu\text{g/g}$,提高了 21 倍. 镧改性沸石的钝化效果大幅减弱^[83]. 随着 pH 值的增大,热改性凹凸

棒土中可交换性钙、镁含量均有不同程度的下降. 当 pH 值在 8~10 之间时,热改性凹凸棒土表面 zeta 电位明显下降,由正值变为负值,对带负电荷的 PO_4^{3-} 产生排斥,由此影响对磷的吸附能力^[88]. 镧铝负载热改性凹凸棒土则在这一方面得到改进. 在 pH 值较高的水体中,大部分 PO_4^{3-} 会与镧铝负载热改性凹凸棒土中的镧结合,仍然可以发挥较好的吸附作用^[65].

3.3 溶解性有机质

溶解性有机质(DOM)主要由水生和陆地环境中的生物量降解产物组成,指可以通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的有机质,能够吸附沉积物中的重金属和有毒化合物等污染物,极大影响了氮、磷的生物有效性及生物地球化学过程^[89]. DOM 通常以溶解性有机碳(DOC)表征. 在富营养化湖泊中通常含有浓度较高的 DOM(2017年8月太湖 DOC 浓度达到 $4.45\ \text{mg/L}$ ^[90]). 在水体中投加钝化材料后,DOM 可以覆盖在材料表面,并整合材料表面的活性金属离子(La^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 等),减少 PO_4^{3-} 的结合位点,造成钝化效果下降,阻碍钝化材料对底泥内源释放的控制. 研究表明,DOM 通过酶水解和厌氧解析两个过程有效促进底泥中磷的释放,造成钝化材料吸附效率降低^[91]. 在 DOM 丰富的水体中,去除 90% 的磷是去除 60% 的磷所需铝盐用量的 10 倍^[30]. DOM 的存在也会抑制磷酸钙沉淀的形成. 在 pH 值为 8.0 的水体中,腐殖酸大大降低了钙磷的沉淀速率和 PO_4^{3-} 的去除率. 在高浓度 DOM 的环境中需要过量的钙盐剂量,但这会对湖泊生态安全造成威胁^[40].

长期(400天)的吸附实验表明,在第 100 天,DOC(浓度为 $51\ \text{mg/L}$)对镧改性膨润土除磷效率的抑制作用达到最大,随后这种负面影响随着时间的推移而降低. 在第 400 天水体中可溶性反应磷浓度下降至 $0.113\ \text{mg/L}$,磷去除率仍可达到 81.5%. 结果说明,DOC 对于镧改性膨润土的负面干扰并不是永久的,而是由于投加材料初期 DOC 与镧改性膨润土发生络合作用,导致动力学变慢,从而造成可溶性反应磷与镧更难结合. 在高浓度 DOC 条件下,镧改性膨润土的磷去除率虽然有一定程度的下降,但是随着时间的推移仍可以达到较好的钝化效果^[92].

3.4 共存阴离子

富营养化水体中不仅存在 PO_4^{3-} ,也存在其他阴离子,这些共存阴离子通过与 PO_4^{3-} 竞争钝化材料上的吸附位点,减弱钝化效果. 研究表明,当共存阴离子浓度达到 $150\ \text{mg/L}$ 以上时,铝负载热改性凹凸棒土的吸附性能会受到明显抑制^[64]. 在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 4 种阴离子中, HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对热改性凹凸棒土的磷吸附率抑制作用最为显著. 热改性凹凸棒土通过化学吸附作用去除水体中的磷,并以钙磷的形式沉淀, HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 竞争凹凸棒土上的结合位点,从而降低其吸附性能^[88]. 此外,由于 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 的溶解度($K_{\text{sp}}(\text{La}_2(\text{CO}_3)_3) = 3.98 \times 10^{-34}$) 低于 LaPO_4 的溶解度($K_{\text{sp}}(\text{LaPO}_4) = 3.98 \times 10^{-23}$),因此在 HCO_3^- 丰富的水体中, HCO_3^- 更容易竞争镧改性黏土的活性位点,减弱钝化效果^[11].

水体中的一些其他物质也会对钝化材料产生干扰作用. 例如,浓度为 $5\sim 50\ \text{mmol/L}$ 的柠檬酸会显著抑制热改性凹凸棒土的吸附,致使其对 PO_4^{3-} 的吸附率由 90.4% 降至 82.1%^[88]. 硫化物的存在会与铁盐发生反应生成硫化铁沉淀,从而减少吸附 PO_4^{3-} 的铁盐含量,导致吸附效果变差^[35].

3.5 其他因素

其他因素,例如光照、水生动植物、水体深度、水动力以及生物扰动等均会影响钝化材料的稳定性. 在浅水湖泊(水深小于 6 m)中,水动力扰动可能是底泥原位钝化控磷效果不理想最直接的原因. 频繁的扰动,导致覆盖在底泥表面的材料被掩埋或者覆盖. 此外,悬浮物的不断沉降一方面可以对钝化层产生覆盖作用,另一方面悬浮物本身也含有较高含量的活性磷,进而会导致初步投加材料的吸附能力受到严重影响,进而削弱其钝化控磷效果. 当镧改性膨润土钝化的沉积物重新悬浮到透光层后,磷的迁移主要包括沉积物磷的释放以及藻类和镧改性膨润土对磷的吸收. 因此,在沉积物再悬浮频发的浅水生产性湖泊中,往往需要更高剂量的钝化材料^[93].

此外,光照可以刺激沉积物中生物的活性,进而影响沉积物磷的释放. 大型水生植物加大了投加材料的难度,且植物死亡的分解过程也不利于钝化材料的稳定. 底栖动物会扰动水泥界面,造成沉积物中磷的二次释放. 当新的沉积物沉积至钝化层上时,也会抑制钝化材料对 PO_4^{3-} 的吸附.

在富营养化湖泊中,藻类的沉降和死亡分解也会对钝化材料的钝化效果造成干扰. 藻类分解降低了水体中溶解氧浓度、氧化还原电位及 pH 值,导致上覆水中 PO_4^{3-} 浓度明显增加,影响水泥界面磷的交换^[94]. 藻

类的沉淀作用伴随着磷从死亡藻体中的缓慢释放,加大钝化材料固定磷的难度.此外,藻类沉降造成的厌氧条件、释放的有机物以及沉积过程中上覆水和沉积物中增加的硫化物对钝化材料的磷固定效果也会造成更不利的影响^[95].

4 底泥钝化控磷技术的使用范围和条件

由于影响底泥原位钝化控磷的因素较多,这也导致钝化控磷技术的使用具有明显的区域性和局限性.如,大型浅水富营养湖泊、深水湖泊、城市湖泊本身在很多湖沼学特性如水面面积、水深、扰动强度、外源输入强度等方面均存在显著的差异.因此,基于底泥原位钝化控磷技术的使用在上述不同类型湖泊中会取得截然不同的内源磷控制效果.一般来说,底泥钝化控磷技术适合于外源控制好、水动力扰动弱、水体面积小的湖泊.

深水湖泊是指有温跃层的湖泊,具有较高的污染负荷能力,稳定性较强.而浅水湖泊水体体积较小,环境容纳量较低,因此在夏季高温缺氧的条件下很容易发生蓝藻水华现象.目前关于在深水湖泊中投加钝化材料的研究比较少见,着重点在于浅水湖泊中钝化材料的使用条件.

在浅水湖泊中,表层沉积物常常受到风力扰动,因此扰动问题成为限制底泥原位控磷技术在该类型湖泊中使用的关键因子.如 Yin 等使用沉积物再悬浮生成系统模拟了中等风速(5.1 m/s)和强风(8.7 m/s)对热改性凹凸棒土和镧改性膨润土处理的沉积物稳定性的影响.结果表明,虽然两种改性黏土材料的钝化效率随着沉积物再悬浮次数的增加而降低,但是这些处理都能降低表层沉积物(0~4 cm)中的 Mobile-P 浓度(去除率 27.7%~77.8%),减少了风力对沉积物的侵蚀深度以及沉积物再悬浮过程中水泥界面的磷通量.说明热改性凹凸棒土和镧改性膨润土均能够适用于沉积物再悬浮活动频繁的浅水富营养化湖泊^[96].然而,钝化材料控磷效果维持长效性方面一直没有得到有效解决,这也加剧了在浅水湖泊中使用该技术的争议.频繁的风扰动会逐渐侵蚀表层沉积物,使浅水湖泊的沉积物具有很强的活性.在太湖,夏季风可以将表层沉积物重新悬浮到高 pH 值(9~10)的透光带,导致距沉积物表层 20~50 cm 的上覆水中悬浮物浓度变化剧烈,沉积物中与铁、铝、锰等结合的磷二次释放,加重水体内源污染^[97].近十年来,太湖年平均风速有明显下降的趋势,中高风速的降低有利于维持水泥界面的稳态,但是长时间的低风速会造成沉积物表层溶解氧浓度降低,促使沉积物磷释放^[98],提高了钝化材料钝化底泥的难度.在类似的浅水湖泊中投加钝化材料较为复杂,钝化材料的投加量、施加方法以及预防底泥再悬浮都值得关注.此外,由于湖泊面积较大,在局部开阔水体中使用该技术往往会受到周围水域以及水环境的影响.

由于钝化材料大多含有金属物质,因此经过钝化后的底泥再悬浮的危害是不可预估的.在浅水湖泊中施用铝盐时,必须选择二次悬浮风险较小的时期进行,以留出 2~4 个月的时间稳定絮体.再悬浮会导致水体中 pH 值和铝浓度的升高,对水生生物产生毒害作用.水体中悬浮的过量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体会在动物细胞表面长期覆盖,导致水生动物的畸变与死亡,最终造成水生态系统的失衡与恶化^[99].

5 底泥钝化及其他技术联用

近几年来,虽然大部分湖泊的外源磷输入已得到基本控制,但蓝藻水华暴发的面积和频次并没有出现降低的趋势,湖泊富营养化现象依然严峻,化学钝化技术的一些不足也逐渐显露.研究表明,当镧改性膨润土投加剂量过高时,膨润土微小颗粒和溶出的 La^{3+} 会对水体底栖动物及沉积物中的微生物产生危害,具有一定的生态毒性^[66],水体的硬度、pH 值和溶解有机质的浓度也会影响 La^{3+} 的活性,促使其毒性增强.此外,在不同类型的湖泊中投加明矾之后,其钝化有效时长范围从几天至几十年不等,钝化效果存在显著的差异^[10],化学钝化往往受到水体环境波动变化的影响.

因此,单一的化学钝化技术已无法满足富营养化现象的治理,常常需要与其他修复技术协同使用,以期达到更好的处理效果.与化学钝化常用的联用技术为水环境生态修复,是指以生物修复为主,物理、化学及工程技术协同使用,通过修复水体生态系统,对受污染的水体环境进行结构和功能的恢复.主要包括生态浮床、微孔曝气、微生物菌剂投加等多种基本技术^[100].由于化学钝化技术除磷效果优良,而生态技术具有环境友好、整体优化的特点,因此化学钝化—生态修复联合应用技术有较好的发展潜力.

化学钝化与沉水植物的联合应用是化学钝化—生态修复联用技术的一种。研究表明,沉水植物能够强化底泥钝化控磷的效果,抑制沉积物中活性磷向上覆水体的二次释放,从而降低水体 PO_4^{3-} 浓度,改善水质^[101]。此外,由于沉水植物根茎发达,在底泥表面编织的根系网络可以有效防止再悬浮的发生,有效提升水体的透明度。研究表明,联合使用改性膨润土(10% Na_2CO_3 硝化加 450℃ 热改性后的膨润土)和沉水植物(苦草)对杭州西湖沉积物进行处理后,除磷效果良好。适当剂量的改性膨润土可以有效促进苦草的生长,并通过根系氧化和营养分配改变未被吸附的残余磷形态,使其变得更容易被钝化材料吸附,从而提高改性膨润土的钝化效率。结果表明,联合应用的治理效果远高于改性膨润土和苦草各自单独处理效果的加和^[102-103]。目前存在的问题是,虽然沉水植物在生长过程中能有效减少水体和底泥中的磷浓度,但在植物死亡过程中残体内的磷会二次释放进入水体,从而影响联用技术的除磷效果^[104]。因此,对于化学钝化和沉水植物的联合使用,需要集中研究如何有效去除衰老腐败的沉水植物残体,例如,植物收割、养殖食草鱼类等。此外,仍需确定的是沉水植物种植密度、化学钝化材料的投加方法与投加量等。这些都需要进一步结合湖泊污染现状和材料实际应用,通过模拟实验进行深入研究以得到应用联用技术的最优方案。

6 研究展望

通过梳理目前国际所研发的钝化材料种类、控磷特性、适宜条件、影响因素以及使用钝化材料过程中可能出现的风险与问题,本文对底泥原位钝化控制技术以及钝化材料的研发和使用提出以下相关建议,希望为钝化材料的实际应用提供一些参考。

1) 强化新型钝化控磷材料的研发和制备。目前,单一金属改性黏土材料的应用面临着诸多挑战。其一,不同方法得到的改性材料除磷效果存在显著差异,其有效性与湖泊水体和沉积物中的物理环境与化学成分密切相关。其二,过量的投加改性黏土材料会产生一定的生态毒性,引起水体 pH 值变化、释放有毒有害的离子,在水源、水库等地区并不适用。其三,改性材料的成本也是决定湖泊内部磷负荷控制程度的重要因素。通常情况下,改性材料价格比较昂贵,而长期投加改性黏土材料以有效治理湖泊富营养化是无法实现的。因此,我们亟需研发生态环保、经济高效的新型钝化材料,这对于治理湖泊富营养化现象有着极为重要的意义。此外,在制备改性钝化材料时可以更偏向于选择人类在生产生活中产生的工农业废弃物,重点研发废弃物的提纯与改性方法,实现底泥钝化与废弃物二次利用的双赢。

2) 建立标准化的钝化材料使用方法和后评估研究。不同钝化材料由于性质不同,各有其本身独特的适宜应用条件(例如,钙盐更适用于碱性水体,而镧改性膨润土在夏季的碱性湖泊中往往不能单独使用)。不同湖泊也具有迥然不同的湖沼学特性。这些都会限制底泥钝化控磷技术的使用范围和条件。面对不同程度的富营养化情况及不同类型的湖泊,根据钝化材料本身的适用特性,准确确定钝化材料投加的种类、剂量以及投加方法,并建立合适的标准以定量水体中可溶性反应磷浓度和所需钝化材料投加量之间的关系则显得十分重要,也可以为未来钝化材料的实际应用提供理论指导。由于钝化材料超过一定的剂量范围内,均可能会产生一定的毒性作用,在投加过程中除评估其钝化效果之外,也应该加强水质和水生生物的实时监测,以避免化学钝化对水生生态系统产生危害。此外,对于浅水湖泊而言,由于底泥更容易受到风浪扰动的影响,因此,预防已投加钝化材料的二次悬浮也是应该关注的重点。

3) 探索底泥钝化控磷技术与其他生态修复等技术联合使用的方法。湖泊底泥修复的最终目的是恢复水生生态系统的健康,为整个湖泊生态系统的恢复创造有利条件。目前的部分研究结果表明,单一的钝化材料投加往往不能适应复杂的野外条件,难以取得期望的水质以及水生态修复效果。尝试将多种材料合理地混合投放,可能比单一材料的处理更加高效。此外,化学钝化与生态技术之间的联用也是未来发展的方向,例如投加钝化材料与栽培沉水植物、搭建生态浮床等生态技术的联用。大型水生植物可以较好地固定底泥,并提升水质。钝化材料与植物群落之间进行相互作用,进一步吸附水体中的 PO_4^{3-} ,对沉积物中活性磷进行钝化,从而更好地改善水体环境。

7 参考文献

- [1] Kelly Vargas KG, Qi ZM. P immobilizing materials for lake internal loading control: A review towards future developments.

- Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, **49**(6): 518-552. DOI: 10.1080/10643389.2018.1551300.
- [2] Guo H, Song YT. Review of water eutrophication control technology. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2020, **40**(4): 19-21. [郭昊, 宋有涛. 水体富营养化控制技术研究综述. 环境保护与循环经济, 2020, **40**(4): 19-21.]
- [3] Gao C, Zhang TL. Eutrophication in a Chinese context: Understanding various physical and socio-economic aspects. *AMBIO*, 2010, **39**(5/6): 385-393. DOI: 10.1007/s13280-010-0040-5.
- [4] China ecological environment status bulletin in 2018 (excerpt 2). *Environmental Protection*, 2019, **47**(12): 50-55. [2018年《中国生态环境状况公报》(摘录二). 环境保护, 2019, **47**(12): 50-55.]
- [5] Yang GS, Ma RH, Zhang L *et al.* Lake status, major problems and protection strategy in China. *J Lake Sci*, 2010, **22**(6): 799-810. DOI: 10.18307/2010.0601. [杨桂山, 马荣华, 张路等. 中国湖泊现状及面临的重大问题与保护策略. 湖泊科学, 2010, **22**(6): 799-810.]
- [6] Tang XQ. Evolution, driving mechanism and control strategy for eutrophication in Changjiang River Basin. *Yangtze River*, 2020, **51**(1): 80-87. [汤显强. 长江流域水体富营养化演化驱动机制及防控对策. 人民长江, 2020, **51**(1): 80-87.]
- [7] Chen XF, Chuai XM, Yang LY. Status quo, historical evolution and causes of eutrophication in lakes in typical lake regions of China. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014, **30**(4): 438-443. [陈小锋, 揣小明, 杨柳燕. 中国典型湖区湖泊富营养化现状、历史演变趋势及成因分析. 生态与农村环境学报, 2014, **30**(4): 438-443.]
- [8] Moss B, Jeppesen E, Søndergaard M *et al.* Nitrogen, macrophytes, shallow lakes and nutrient limitation: Resolution of a current controversy?. *Hydrobiologia*, 2013, **710**(1): 3-21. DOI: 10.1007/s10750-012-1033-0.
- [9] Zeng DN, Niu LX, Tao W *et al.* Nutrient dynamics in Pearl River estuary and their eutrophication evaluation. *Journal of Guangdong Ocean University*, 2020, **40**(3): 73-82. [曾丹娜, 牛丽霞, 陶伟等. 夏季珠江口水域营养盐分布特征及其富营养化评价. 广东海洋大学学报, 2020, **40**(3): 73-82.]
- [10] Wang CH, Jiang HL. Chemicals used for *in situ* immobilization to reduce the internal phosphorus loading from lake sediments for eutrophication control. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, **46**(10): 947-997. DOI: 10.1080/10643389.2016.1200330.
- [11] Fan ZY, Wang WC, Jiang JG *et al.* Risk and control strategy of internal phosphorus release from sediments in Huayang lakes. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1170-1178. [范中亚, 王文才, 蒋锦刚等. 华阳河湖群沉积物内源磷释放风险及控制策略. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1170-1178.]
- [12] Qin BQ, Zhu GW, Zhang L *et al.* Release model and estimation method of endogenous nutrients in sediments of large shallow lakes: a case study of Taihu Lake. *Scientia Sinica: Terrae*, 2005, **35**(S2): 33-44. [秦伯强, 朱广伟, 张路等. 大型浅水湖泊沉积物内源营养盐释放模式及其估算方法——以太湖为例. 中国科学: D辑: 地球科学, 2005, **35**(S2): 33-44.]
- [13] Oldenborg KA, Steinman AD. Impact of sediment dredging on sediment phosphorus flux in a restored riparian wetland. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 1969-1979. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.298.
- [14] Ji Y, Xi XQ, Zhan YH *et al.* Efficiency of sediment capping with magnetic iron/zirconium-modified zeolites to control phosphorus release from sediments. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2019, **28**(2): 267-276. DOI: 10.12024/jsou.20180602355. [汲雨, 奚秀清, 詹艳慧等. 磁性铁锆改性沸石覆盖对河道底泥磷释放的控制效果. 上海海洋大学学报, 2019, **28**(2): 267-276.]
- [15] Wagner KJ. Preface: Advances in phosphorus inactivation. *Lake and Reservoir Management*, 2017, **33**(2): 103-107. DOI: 10.1080/10402381.2017.1316064.
- [16] Wu X, Yang XE, Rengel Z. Phytoremediation facilitates removal of nitrogen and phosphorus from eutrophicated water and release from sediment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **157**(1/2/3/4): 277-285. DOI: 10.1007/s10661-008-0534-9.
- [17] Jia CR, Wu CY, Liang W *et al.* Research advances on *in situ* inactivation technology for contaminated sediment. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(7): 118-122. [贾陈蓉, 吴春芸, 梁威等. 污染底泥的原位钝化技术研究进展. 环境科学与技术, 2011, **34**(7): 118-122.]
- [18] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2037-2042. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00375-9.

- [19] Li B, Brett MT. The impact of alum based advanced nutrient removal processes on phosphorus bioavailability. *Water Research*, 2012, **46**(3): 837-844. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.055.
- [20] Rentz JA, Turner IP, Ullman JL. Removal of phosphorus from solution using biogenic iron oxides. *Water Research*, 2009, **43**(7): 2029-2035. DOI: 10.1016/j.watres.2009.02.021.
- [21] Kõiv M, Liira M, Mander Ü *et al.* Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material-The effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions. *Water Research*, 2010, **44**(18): 5232-5239. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.044.
- [22] Zou YH, Zhang RY, Chen JA *et al.* Research advance in the application of clay minerals to phosphorus pollution control in eutrophic water bodies and sediments. *Advances in Earth Science*, 2018, **33**(6): 578-589. [邹银洪, 张润宇, 陈敬安等. 黏土矿物在富营养化水体和底泥磷污染控制中的应用研究进展. 地球科学进展, 2018, **33**(6): 578-589.]
- [23] Shi JH, Han F, Qiu L *et al.* Adsorption capability of compound modified fly ash to phosphorus. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020, **40**(2): 180-185. [石家豪, 韩非, 邱磊等. 复合改性粉煤灰对磷的吸附性能. 化工环保, 2020, **40**(2): 180-185.]
- [24] Yang YQ, Chen JA, Wang JF *et al.* Research progress of sediments phosphorus *in situ* inactivation. *Advances in Earth Science*, 2013, **28**(6): 674-684. [杨永琼, 陈敬安, 王敬富等. 沉积物磷原位钝化技术研究进展. 地球科学进展, 2013, **28**(6): 674-684.]
- [25] Huser BJ, Futter M, Lee JT *et al.* In-lake measures for phosphorus control: The most feasible and cost-effective solution for long-term management of water quality in urban lakes. *Water Research*, 2016, **97**: 142-152. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.036.
- [26] Lu SY, Jin XC, Liang LL *et al.* Influence of inactivation agents on phosphorus release from sediment. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **68**(4): 1143-1151. DOI: 10.1007/s12665-012-1816-7.
- [27] Wang JL, Song J, Lu J *et al.* Comparison of three aluminum coagulants for phosphorus removal. *Journal of Water Resource and Protection*, 2014, **6**(10): 902-908. DOI: 10.4236/jwarp.2014.610085.
- [28] Lin J, Sun Q, Ding SM *et al.* Mobile phosphorus stratification in sediments by aluminum immobilization. *Chemosphere*, 2017, **186**: 644-651. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.005.
- [29] Brattebo SK, Welch EB, Gibbons HL *et al.* Effectiveness of alum in a hypereutrophic lake with substantial external loading. *Lake and Reservoir Management*, 2017, **33**(2): 108-118. DOI: 10.1080/10402381.2017.1311390.
- [30] James WF. Variations in the aluminum: Phosphorus binding ratio and alum dosage considerations for Half Moon Lake, Wisconsin. *Lake and Reservoir Management*, 2011, **27**(2): 128-137. DOI: 10.1080/07438141.2011.572232.
- [31] Huser BJ, Egemose S, Harper H *et al.* Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality. *Water Research*, 2016, **97**: 122-132. DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.051.
- [32] Reitzel K, Hansen J, Andersen FØ *et al.* Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(11): 4134-4140. DOI: 10.1021/es0485964.
- [33] Zhang Y, Xu D, Liu BY *et al.* Effects of aluminum flocculant on growth of submerged macrophyte *Ceratophyllum oryzetorum* Kom. *Environmental Science & Technology*, 2016, **39**(4): 5-10. [张玥, 徐栋, 刘碧云等. 铝盐絮凝剂对沉水植物五刺金鱼藻生长的影响. 环境科学与技术, 2016, **39**(4): 5-10.]
- [34] Kuster AC, Kuster AT, Huser BJ. A comparison of aluminum dosing methods for reducing sediment phosphorus release in lakes. *Journal of Environmental Management*, 2020, **261**: 110195. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110195.
- [35] Smolders AJP, Lamers LPM, Moonen M *et al.* Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds. *Biogeochemistry*, 2001, **54**(2): 219-228. DOI: 10.1023/A: 1010660401527.
- [36] Xing W, Huang WM, Li DH *et al.* Ferric salts for phosphorus removal and flocculants. *Water & Wastewater Engineering*, 2006, **32**(2): 88-91. [邢伟, 黄文敏, 李敦海等. 铁盐除磷技术机理及铁盐混凝剂的研究进展. 给水排水, 2006, **32**(2): 88-91.]
- [37] Kleeberg A, Herzog C, Hupfer M. Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration. *Water Research*, 2013, **47**(3): 1491-1502. DOI: 10.1016/j.watres.2012.12.014.
- [38] Geurts JJM, Smolders AJP, Verhoeven JTA *et al.* Sediment Fe:PO₄ ratio as a diagnostic and prognostic tool for the restoration of macrophyte biodiversity in Fen waters. *Freshwater Biology*, 2008, **53**(10): 2101-2116. DOI: 10.1111/j.1365-2427.2008.02038.x.

- [39] Lüring M, MacKay E, Reitzel K *et al.* Editorial - A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Research*, 2016, **97**: 1-10. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.035.
- [40] Gong Y, Zhao D. Physical-chemical processes for phosphorus removal and recovery. *Comprehensive water quality and purification*. Amsterdam: Elsevier, 2014; 196-222. DOI: 10.1016/b978-0-12-382182-9.00086-4.
- [41] Kleeberg A, Köhler A, Hupfer M. How effectively does a single or continuous iron supply affect the phosphorus budget of aerated lakes?. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, **12**(10): 1593-1603. DOI: 10.1007/s11368-012-0590-1.
- [42] Prepas EE, Babin J, Murphy TP *et al.* Long-term effects of successive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 treatments on the water quality of two eutrophic hardwater lakes. *Freshwater Biology*, 2001, **46**(8): 1089-1103. DOI: 10.1046/j.1365-2427.2001.00792.x.
- [43] Zhu MZ, Xu Y, Li H *et al.* Control of sediment phosphorus release in lakes adding chemical reagents. *Journal of Environment and Health*, 2009, **26**(8): 713-715. [朱明珠, 徐颖, 李璜等. 添加化学试剂控制湖泊底泥内源磷释放的实验研究. 环境与健康杂志, 2009, **26**(8): 713-715.]
- [44] Liu GR, Ye CS, He JH *et al.* Effects of *in situ* sediment treatment on phosphorus release in Donghu Lake. *Journal of Wuhan University: Natural Science Edition*, 2008, **54**(4): 409-413. [刘广容, 叶春松, 贺靖皓等. 原位化学处理对东湖底泥中磷释放的影响. 武汉大学学报: 理学版, 2008, **54**(4): 409-413.]
- [45] Zhang S, Li DP, Ding YQ *et al.* Effect of calcium peroxide composite tablets on water remediation and phosphorus control in sediment. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2706-2713. DOI: 10.13227/j.hjlx.201911241. [张帅, 李大鹏, 丁玉琴等. 过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用. 环境科学, 2020, **41**(6): 2706-2713.]
- [46] Zhou J, Li DP, Chen ST *et al.* Sedimentary phosphorus immobilization with the addition of amended calcium peroxide material. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **357**: 288-297. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.175.
- [47] Prepas EE, Pinel-Allouf B, Chambers PA *et al.* Lime treatment and its effects on the chemistry and biota of hardwater eutrophic lakes. *Freshwater Biology*, 2001, **46**(8): 1049-1060. DOI: 10.1046/j.1365-2427.2001.00788.x.
- [48] Wang Z, Fan Y, Li YW *et al.* Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **222**: 226-234. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.10.028.
- [49] Ugurlu A. Phosphorus removal by fly ash. *Environment International*, 1998, **24**(8): 911-918. DOI: 10.1016/s0160-4120(98)00079-8.
- [50] Chen JG, Kong HN, Wu DY *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **300**(2): 491-497. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.04.010.
- [51] Wang CH, Bai LL, Pei YS. Assessing the stability of phosphorus in lake sediments amended with water treatment residuals. *Journal of Environmental Management*, 2013, **122**: 31-36. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.03.007.
- [52] Wang CH, Qi Y, Pei YS. Laboratory investigation of phosphorus immobilization in lake sediments using water treatment residuals. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **209**: 379-385. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.003.
- [53] Wang WB, Mou B, Zhang JP *et al.* Attapulgite: from clay minerals to functional materials. *Scientia Sinica; Chimica*, 2018, **48**(12): 1432-1451. DOI: 10.1360/N032018-00193. [王文波, 牟斌, 张俊平等. 凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料. 中国科学: 化学, 2018, **48**(12): 1432-1451.]
- [54] McKeown DA, Post JE, Etz ES. Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 2002, **50**(5): 667-680. DOI: 10.1346/000986002320679549.
- [55] Phoslock. <http://www.phoslock.eu>.
- [56] Kim MJ, Lee JH, Lee CG *et al.* Thermal treatment of attapulgite for phosphate removal: A cheap and natural adsorbent with high adsorption capacity. *Desalination and Water Treatment*, 2018, **114**: 174-184. DOI: 10.5004/dwt.2018.22409.
- [57] Yin HB, Kong M. Reduction of sediment internal P-loading from eutrophic lakes using thermally modified calcium-rich attapulgite-based thin-layer cap. *Journal of Environmental Management*, 2015, **151**: 178-185. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.01.003.
- [58] Yin HB, Yan XW, Gu XH. Evaluation of thermally-modified calcium-rich attapulgite as a low-cost substrate for rapid phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, 2017, **115**: 329-338. DOI: 10.1016/j.watres.2017.03.014.
- [59] Wang F, Zhai YT, Chen JL. Study on the modification of bentonite and its phosphorus adsorption in waste water. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, **39**(10): 5968-5970. [王峰, 翟由涛, 陈建林. 膨润土的改性及其对废水中磷

- 吸附效果的研究. 安徽农业科学, 2011, **39**(10): 5968-5970.]
- [60] Gan FQ, Zhou JM, Wang HY *et al.* Effect of acid concentration on phosphate adsorption capacity of acid modified palygorskites. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, **47**(2): 319-324. [干方群, 周健民, 王火焰等. 不同浓度酸改性凹凸棒石黏土磷吸附性能的影响. 土壤学报, 2010, **47**(2): 319-324.]
- [61] Zhang J, Yuan XM, Cao JX. Study on removal of phosphate from waste water with alter-attapulgit. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 2010, (6): 41-43. [张俊, 袁霄梅, 曹建新. 改性凹凸棒土去除废水中磷酸根的研究. 中国非金属矿工业导刊, 2010, (6): 41-43.]
- [62] Wang X, Chen HY, Zhang XW *et al.* Study on phosphorus removal effect of modified attapulgite. In: Chinese society of Environmental Science ed. Proceedings of 2016 annual meeting of Chinese society of Environmental Science (2). Haikou, 2016. [王信, 陈环宇, 张新旺等. 改性凹凸棒除磷效果特性研究. 见: 中国环境科学学会. 2016年中国环境科学学会学术年会论文集(2). 海口, 2016.]
- [63] Liu ZS, Zhang Y, Liu BY *et al.* Adsorption performance of modified bentonite granular (MBG) on sediment phosphorus in all fractions in the West Lake, Hangzhou, China. *Ecological Engineering*, 2017, **106**: 124-131. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2017.05.042.
- [64] Yin HB, Ren C, Li W. Introducing hydrate aluminum into porous thermally-treated calcium-rich attapulgite to enhance its phosphorus sorption capacity for sediment internal loading management. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 704-712. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.065.
- [65] Yin HB, Yang P, Kong M *et al.* Use of lanthanum/aluminum co-modified granulated attapulgite clay as a novel phosphorus (P) sorbent to immobilize P and stabilize surface sediment in shallow eutrophic lakes. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **385**: 123395. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123395.
- [66] Zhang QY, Du YX, Luo CY *et al.* Advances in researches on phosphorus immobilization by lanthanum modified bentonite in lakes and its ecological risk. *J Lake Sci*, 2019, **31**(6): 1499-1509. DOI: 10.18307/2019.0620. [张巧颖, 杜瑛珩, 罗春燕等. 镧改性膨润土钝化湖泊中的磷及其生态风险的研究进展. 湖泊科学, 2019, **31**(6): 1499-1509.]
- [67] Li XD, Chen JB, Zhang ZY *et al.* Interactions of phosphate and dissolved organic carbon with lanthanum modified bentonite: Implications for the inactivation of phosphorus in lakes. *Water Research*, 2020, **181**: 115941. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115941.
- [68] Copetti D, Finsterle K, Marziali L *et al.* Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review. *Water Research*, 2016, **97**: 162-174. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.056.
- [69] Lin JW, Wang Y, Zhan YH. Novel, recyclable active capping systems using fabric-wrapped zirconium-modified magnetite/bentonite composite for sedimentary phosphorus release control. *Science of the Total Environment*, 2020, **727**: 138633. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138633.
- [70] Lin JW, Zhao YY, Zhan YH *et al.* Control of internal phosphorus release from sediments using magnetic lanthanum/iron-modified bentonite as active capping material. *Environmental Pollution*, 2020, **264**: 114809. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114809.
- [71] Ding SM, Sun Q, Chen X *et al.* Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock®): New insight into sediment phosphorus immobilization. *Water Research*, 2018, **134**: 32-43. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.055.
- [72] Yang MJ, Lin JW, Zhan YH *et al.* Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(5): 3606-3619. DOI: 10.1007/s11356-014-3604-2.
- [73] Lin JW, Yu Y, Zhan YH *et al.* Utilization of zirconium-modified granular zeolite as capping and mixing materials to suppress phosphorus release from sediment in landscape water body. *Environmental Earth Sciences*, 2019, **79**(1): 1-18. DOI: 10.1007/s12665-019-8774-2.
- [74] Fan Y, Li YW, Wu DY *et al.* Application of zeolite/hydrous zirconia composite as a novel sediment capping material to immobilize phosphorus. *Water Research*, 2017, **123**: 1-11. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.031.
- [75] Huang YW, Xu L, Han RM *et al.* Using chitosan-modified clays to control black-bloom-induced black suspended matter in Taihu Lake: Deposition and resuspension of black matter/clay flocs. *Harmful Algae*, 2015, **45**: 33-39. DOI: 10.1016/j.hal.2015.04.003.
- [76] Zhang YN, Ding JF, Zhang XF *et al.* Adsorption properties of high efficient lanthanum-loaded zeolite-chitosan composite

- absorbent for phosphorus removal. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(2): 557-565. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2020.0407. [张亦南, 丁佳锋, 张小芳等. 镧负载沸石壳聚糖复合吸附剂高效除磷性能研究. 环境科学学报, 2021, **41**(2): 557-565.]
- [77] Xu XH, Cheng Y, Wu X *et al.* La(III)-bentonite/chitosan composite: A new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies. *Applied Clay Science*, 2020, **190**: 105547. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105547.
- [78] Jin XG, Zhang HG, Pan G. Removal of harmful algal blooms by using cationic-chitosan modified clays. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, **12**(9): 2437-2445. DOI: 10.12030/j.cjee.201803110. [靳晓光, 张洪刚, 潘纲. 阳离子化壳聚糖改性黏土絮凝去除藻华. 环境工程学报, 2018, **12**(9): 2437-2445.]
- [79] Gan L, Zhong P, Su L *et al.* Effects of Lanthanum modified bentonite on the water phosphorus concentration and sediment phosphorus form in a shallow eutrophic lake. *J Lake Sci*, 2019, **31**(5): 1219-1228. DOI: 10.18307/2019.0517. [甘磊, 钟萍, 苏玲等. 镧改性膨润土对浅水湖泊水体磷浓度和沉积物磷形态的影响. 湖泊科学, 2019, **31**(5): 1219-1228.]
- [80] Acelas NY, Martin BD, López D *et al.* Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1353-1360. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.024.
- [81] Zhang Y, Liu ZS, Zhang YL *et al.* Effects of varying environmental conditions on release of sediment phosphorus in West Lake, Hangzhou, China. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2017, **41**(6): 1354-1361. DOI: 10.7541/2017.167. [张义, 刘子森, 张壹磊等. 环境因子对杭州西湖沉积物各形态磷释放的影响. 水生生物学报, 2017, **41**(6): 1354-1361.]
- [82] Zheng MZ, Lu SY, Jin XC *et al.* Effect of inactivation agents on the phosphorus release from sediment of lake Dianchi at different temperature. *Environmental Science*, 2008, **29**(9): 2465-2469. DOI: 10.13227/j.hjxk.2008.09.035. [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. 环境科学, 2008, **29**(9): 2465-2469.]
- [83] Li XD, Xie Q, Chen SH *et al.* Inactivation of phosphorus in the sediment of the Lake Taihu by lanthanum modified zeolite using laboratory studies. *Environmental Pollution*, 2019, **247**: 9-17. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.01.008.
- [84] Fang F, Yang LY, Gan L *et al.* DO, pH, and Eh microprofiles in cyanobacterial granules from Lake Taihu under different environmental conditions. *Journal of Applied Phycology*, 2014, **26**(4): 1689-1699. DOI: 10.1007/s10811-013-0211-4.
- [85] Cooke GD, Welch EB, Martin AB *et al.* Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes. *Hydrobiologia*, 1993, **253**(1/2/3): 323-335. DOI: 10.1007/BF00050758.
- [86] Hu XZ, Jin XC, Liang LL *et al.* Inactivation of phosphorus from contaminated sediment of Dianchi Lake when treated with alum under different pH conditions and modified by clay mineral. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(1): 44-49. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2008.01.017. [胡小贞, 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. 环境科学学报, 2008, **28**(1): 44-49.]
- [87] Dittrich M, Gabriel O, Rutzen C *et al.* Lake restoration by hypolimnetic Ca(OH)₂ treatment: Impact on phosphorus sedimentation and release from sediment. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(8): 1504-1515. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.01.006.
- [88] Kong M, Yin HB, Ji ZX *et al.* Factors influencing the phosphorus adsorption capacity of thermally modified calcium-rich attapulgite. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(4): 615-620. [孔明, 尹洪斌, 纪中新等. 热处理富钙凹凸棒黏土吸附磷的影响因素. 环境科学研究, 2017, **30**(4): 615-620.]
- [89] Li YP, Wang SR, Zhang L. Composition, source characteristic and indication of eutrophication of dissolved organic matter in the sediments of Erhai Lake. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(5): 3739-3751. DOI: 10.1007/s12665-014-3964-4.
- [90] Pang JL, Xu YH, He YX *et al.* Molecular characteristics of surface dissolved organic matter in Meiliang Bay of Lake Taihu over the algal blooming-disappearance cycle. *J Lake Sci*, 2020, **32**(6): 1599-1609. DOI: 10.18307/2020.0603. [庞佳丽, 许燕红, 何毓新等. 太湖梅梁湾藻华暴发-消退周期表层水体溶解性有机质分子特征. 湖泊科学, 2020, **32**(6): 1599-1609.]
- [91] Liu YB, Guo YX, Song CL *et al.* The effect of organic matter accumulation on phosphorus release in sediment of Chinese shallow lakes. *Fundamental and Applied Limnology*, 2009, **175**(2): 143-150. DOI: 10.1127/1863-9135/2009/0175-0143.
- [92] Dithmer L, Nielsen UG, Lundberg D *et al.* Influence of dissolved organic carbon on the efficiency of P sequestration by a lanthanum modified clay. *Water Research*, 2016, **97**: 39-46. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.003.

- [93] Li XD, Zhang ZY, Xie Q *et al.* Immobilization and release behavior of phosphorus on phoslock-inactivated sediment under conditions simulating the photic zone in eutrophic shallow lakes. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(21): 12449-12457. DOI: 10.1021/acs.est.9b04093.
- [94] Wang JZ, Jiang X, Zheng BH *et al.* Effect of algal bloom on phosphorus exchange at the sediment-water interface in Meiliang Bay of Taihu Lake, China. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **75**(1): 1-9. DOI: 10.1007/s12665-015-4810-z.
- [95] Wang CH, Bai LL, Jiang HL *et al.* Algal bloom sedimentation induces variable control of lake eutrophication by phosphorus inactivating agents. *Science of the Total Environment*, 2016, **557/558**: 479-488. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.082.
- [96] Yin HB, Kong M, Han MX *et al.* Influence of sediment resuspension on the efficacy of geoengineering materials in the control of internal phosphorous loading from shallow eutrophic lakes. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 568-579. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.06.011.
- [97] Qin BQ. Progress and prospect on the eco-environmental research of Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2009, **21**(4): 445-455. DOI: 10.18307/2009.0401. [秦伯强. 太湖生态与环境若干问题的研究进展及其展望. 湖泊科学, 2009, **21**(4): 445-455.]
- [98] Deng JM, Paerl HW, Qin BQ *et al.* Climatically-modulated decline in wind speed may strongly affect eutrophication in shallow lakes. *Science of the Total Environment*, 2018, **645**: 1361-1370. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.208.
- [99] Egemose S, Wauer G, Kleeberg A. Resuspension behaviour of aluminium treated lake sediments: Effects of ageing and pH. *Hydrobiologia*, 2009, **636**(1): 203-217. DOI: 10.1007/s10750-009-9949-8.
- [100] Wang R, Tan YY, Wang Z *et al.* Application of aquatic ecological restoration technology in urban river pollution control projects. *Environment and Sustainable Development*, 2020, **45**(3): 125-129. [王睿, 谭映宇, 王震等. 水生态修复技术在城市河道污染治理工程中的应用. 环境与可持续发展, 2020, **45**(3): 125-129.]
- [101] Mo JY, Zhong P, Liu ZW. Effects of ecological restoration on the sediment phosphorus form and the water phosphorus concentration in a shallow lake. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2016, **22**(2): 320-325. DOI: 10.3724/SP.J.1145.2015.11003. [莫家勇, 钟萍, 刘正文. 生态修复对浅水湖泊沉积物磷形态特征及湖水磷浓度的影响. 应用与环境生物学报, 2016, **22**(2): 320-325.]
- [102] Liu ZS, Zhang Y, Wang C *et al.* Synergistic removal of sediment P by combining the modified bentonite and *Vallisneria spiralis*. *China Environmental Science*, 2018, **38**(2): 665-674. [刘子森, 张义, 王川等. 改性膨润土和沉水植物联合作用处理沉积物磷. 中国环境科学, 2018, **38**(2): 665-674.]
- [103] Wang C, Liu ZS, Zhang Y *et al.* Synergistic removal effect of P in sediment of all fractions by combining the modified bentonite granules and submerged macrophyte. *Science of the Total Environment*, 2018, **626**: 458-467. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.093.
- [104] Liu T. Efficiency analysis of submerged macrophytes combined with active capping material on controlling phosphorus and nitrogen release from sediment[Dissertation]. Xiamen: Huaqiao University, 2017. [刘彤. 沉水植物与活性覆盖材料联合控制底泥氮磷释放效果研究[学位论文]. 厦门: 华侨大学, 2017.]