

土壤/沉积物中氧化物对磷和重金属行为的影响

刘 义

(四川省林业科学研究院, 四川 成都 610081)

摘 要:土壤/沉积物中的铁、锰和铝的(氢)氧化物对磷和重金属的吸附解吸,在极大程度上控制着这些元素在土壤/沉积物和水体中的浓度、形态和迁移转化,关系到人类健康。本文列举了磷和重金属的环境效应,以铁、锰和铝的(氢)氧化物为例,阐述了土壤/沉积物中氧化物的组成、氧化物吸附磷和重金属的3种机制(内层络合、外层络合和存留于扩散团间)与吸附模型(等温吸附的经验方程和半经验方程与表面络合模型),分析了氧化物对磷和重金属行为调控的影响因素,指出氧化物间可能存在的竞争或协同吸附现象。认为当前结合各种现代测试技术在原子或分子水平上认识氧化物-水界面的吸附反应本质以及多晶型或不同氧化物共同参与下的多界面复杂反应过程意义重大。

关键词:氧化物;磷;重金属;吸附;内层络合;外层络合;表面络合模型

中图分类号:S714

文献标识码:A

文章编号:1003-5508(2014)03-0013-08

Effects of Oxides in Soil (Sediment) on the Mobility of Phosphorous and Heavy Metals

LIU Yi

(Sichuan Academy of Forestry, Chengdu 610081, China)

Abstract: Concentration, species and mobility of phosphorus and heavy metal in water and soil (sediment) are largely controlled by the surface sorption and desorption processes on iron, manganese and aluminum (hydro) oxides and closely related to people's health. In this paper, a description was given of the environmental effects of phosphorus (P) and heavy metal, and (hydro) oxides of iron, manganese and aluminum were taken as examples, aiming to make an overview of types of oxides in soil (sediment), possible adsorption mechanisms of phosphorus and heavy metal onto oxides (inner-sphere complexation, outer-sphere complexation and retention in the diffuse swarm) and adsorption models (empirical and semi-empirical isothermal equations, surface complexation model). Then, the main factors affecting the regulation of mobility of P and heavy metal by oxides were summarized and likely competitive and cooperative adsorption behaviors among different oxides were also presented. Obviously, it has been shown that the employment of new in-situ techniques is essential for examining the characteristics of adsorption and desorption occurring at the oxide/water interface at atomic and molecular level, thus being able to better understand the complex reaction processes in multi-interface systems including different oxides or oxide species.

Key words: Oxides, Phosphorus, Heavy metal, Adsorption, Inner-sphere complexation, Outer-sphere complexation, Surface complexation model

收稿日期:2014-03-24

基金项目:四川高原湿地类型及特点研究(四川省财政专项 ZL2014-28)

作者简介:刘 义(1980-),男,湖北人,助理研究员,主要从事生态学研究。

通讯作者:carson_02@163.com

水体富营养化是全球性的复杂环境问题,我国富营养湖泊所占的比例已从 1978 年 ~ 1980 年的 5% 增加到 2012 年的 25%^[1-2],磷被认为是水体富营养化的重要限制因子。而重金属是一种持久性有毒污染物,可通过呼吸、直接接触和食物链等进入人体,造成毒害。磷和重金属的环境危害如今日益受到人们的重视。

通常,铁、锰和铝的(氢)氧化物对磷和重金属离子有强的吸附能力^[3-4]。土壤/沉积物中的铁、锰和铝的(氢)氧化物对磷和重金属的吸附解吸,在极大程度上控制着这些元素在土壤/沉积物和水体中的浓度、形态和迁移转化,关系到人类健康。研究表明,氧化物结合态是决定土壤/沉积物磷和重金属有效性的重要形态,尤其在富含氧化铁铝的可变电荷土壤中^[5-6]。氧化物也是土壤/沉积物的重要矿物组成,铁、锰和铝(氢)氧化物是磷和重金属从陆地土壤搬运到水体沉积物过程中重要的吸附载体^[7-10]。

本文列举了磷和重金属的环境效应,以铁、锰和铝的(氢)氧化物为例,阐述了土壤/沉积物中氧化物的组成、氧化物对磷和重金属行为的调控机制以及影响因素,并指出了研究存在的不足和未来的发展方向。

1 磷和重金属的环境效应

1.1 磷的环境效应

磷是造成江河、湖泊等水体富营养化的关键性限制因素,各种有机或无机磷通过降水、地表径流、生物残骸和人为排放等形式进入水体。当磷在水体中的浓度超过 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对水体富营养化起明显促进作用^[11]。无机的正磷酸盐是自养生物能够直接利用的形态,溶解有机磷和难溶的有机及无机磷,除非转化成可溶的无机磷,否则无法被生物所利用。

1.2 重金属的环境效应

重金属是指相对密度等于或大于 5.0 的金属元素。部分重金属元素,如铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)等,由于具有显著的生物毒性,因而在环境研究中受学者普遍关注。

过量的铜能杀死或抑制细菌、真菌、藻类、水生无脊椎动物和鱼类,而人体服用 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的硫

酸铜即可引起胃部不适或呕吐^[12]。铜有形成多种络合物的倾向,通过自然和人为两种途径输入到水体。自然途径指含铜矿物风化或溶解而进入水体;人为途径指通过电线、电镀、铜合金、铜管、摄影、防污涂料和农药的使用或经采矿、冶炼、精炼和燃煤工业等人类活动,以污水排放或气体沉降的方式进入水体。

锌(Zn)污染可造成植株叶绿素含量下降,根系活力降低,植物提早衰老和死亡^[13]。人体误食锌盐能致口、咽及消化道糜烂,唇及声门肿胀,腹泻呕吐以及水和电解质紊乱。人为来源的锌主要通过含锌矿物冶炼、电镀和污泥利用等方式产生。

铅(Pb)能抑制农作物的幼苗生长;铅在人体内通过与 Ca^{2+} 竞争受体、致氧化损伤及基因损伤、引起细胞凋亡等方式产生毒性效应,中毒后人体出现疲劳、心脏衰竭、腹部疼痛、肾虚、高血压、关节疼痛、生殖障碍和贫血等症状。铅污染来源于汽油燃烧产生的废气,含铅涂料,采矿、冶炼、铸造等工业生产活动等。

六价铬 $\text{Cr}(\text{VI})$ 对农作物的影响比三价铬 $\text{Cr}(\text{III})$ 大,铬影响作物根尖细胞的有丝分裂,抑制萌发、发育和产量^[14];六价铬酸盐(CrO_4^{2-})和重铬酸盐($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)通过呼吸进入人体,可致肾小管坏死和肺癌。铬铁冶炼、耐火材料、电镀、制革、颜料和化工等工业生产以及燃料燃烧排出的含铬废气、废水和废渣等是铬污染源。

镉(Cd)污染会造成植物褪绿,光合作用受制,细胞膜结构损伤;被镉污染的空气和食物对人体危害严重,中毒可使人体肌肉萎缩关节变形,骨骼疼痛难忍,发生病理性骨折,以致死亡。过量的镉主要来源于锌、铜、铅矿的冶炼,电镀、蓄电池、合金、油漆和塑料等工业生产。

2 氧化物对磷和重金属行为的调控作用

2.1 土壤/沉积物中的氧化物

土壤/沉积物中的铁(氢)氧化物主要有赤铁矿(Hematite)($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)、磁赤铁矿(Maghemite)($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)、磁铁矿(Magnetite)($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$)、针铁矿(Goethite)($\alpha - \text{FeOOH}$)、纤铁矿(Lepidocrocite)(γFeOOH)、水铁矿(Ferrihydrite)($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH}$)与无定形氧化铁等。锰的(氢)氧化物主要以锰钡

矿 (Hollandite) (αMnO_2)、锰钾矿 (Cryptomelane) (αMnO_2)、软锰矿 (Pyrolusite) (βMnO_2)、水钠锰矿 (Birnessite) (δMnO_2)、水锰矿 (Manganite) (γMnOOH)、锰榴石 (Groutite) (αMnOOH)、黑锰矿 (Hausmanite) ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$)、钙锰矿 (Todorokite)、复水锰矿 (Vernadite) ($\delta\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等形式存在。铝的 (氢) 氧化物主要有刚玉 (Corundum) ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$)、三水铝石 (Gibbsite) ($\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$)、拜三水铝石 (Bayerite) ($\alpha\text{Al}(\text{OH})_3$)、硬水铝石 (Diaspore) ($\alpha\text{-AlOOH}$)、软水铝石 (Boehmite) ($\gamma\text{-AlOOH}$)、诺三水铝石 (Nordstrandite) ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、胶铝矿 (Kliachite) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等^[15]。矿物的形态可被氧化物的活化或老化过程改变,并发生矿物之间的转化。

2.2 氧化物对磷和重金属行为的调控作用

2.2.1 氧化物对磷的调控

铁氧化物是土壤/沉积物中氧化还原体系的主要调控者,铁磷是沉积物磷中最活跃的部分^[3,16]。Amirbahman 等^[17] (2003) 调查了美国缅因州 11 个湖泊下层湖水中铁和磷的浓度。他们的结果显示:在磷浓度为 6 ppb ~ 19 ppb 的低磷湖中,铁和磷没有明显的相关性,但在磷浓度 185 ppb ~ 460 ppb 的高磷湖中,铁和磷显著正相关。Zak 等^[18] (2004) 研究发现,铁氧化物的沉淀使湿地中磷大量被固持,当沉积物孔隙水中 Fe/P 的摩尔比大于 3 时,对沉积物—水界面进行好氧处理不会有磷的输出,但当 Fe/P 的摩尔比小于 3 时,好氧处理会使磷从沉积物中大量输出。Beutel 等^[19] (2008) 对湖泊沉积物进行连续好氧—厌氧—好氧的覆水培养 62 d,整个过程中上覆水中的铁和磷含量显著的正相关,表明铁氧化物还原对磷释放的重要作用。邵兴华等^[20] (2006) 比较了 3 种铁氧化物磷的吸附解吸特性,发现无定形的水铁矿对磷的吸附无论在容量还是强度方面均比结晶态铁氧化物针铁矿和赤铁矿大得多。

氧化铝在土壤/沉积物中对磷也起着重要的调控作用。Novak 和 Watts^[21] (2006) 对湿地沉积物中无定形态的铁和铝进行了提取测定,发现无定形态铝含量与沉积物中总磷和磷的最大吸附量显著相关,表明无定形态铝氧化物对磷吸附的重要作用。Richardson^[22] (1985) 指出可以用草酸提取的铝含量来预测湿地系统对磷的潜在吸附能力,暗示了铝氧化物对磷固持的重要作用。Liikanen 等^[23] (2004)

也认为无定形态的铝对磷的迁移起着关键作用,在他们的研究中,即使在厌氧条件下铁趋向于被还原,但湿地对磷的截留能力仍旧很强。在美国,人们向很多的富营养湖泊中投入明矾或聚合氯化铝,通过铝离子水解形成氢氧化物吸附沉淀水体中的磷,最终达到改善湖泊水质的目的^[24]。而在丹麦,研究人员向富营养的湖泊中加入铝后,仅两年的时间里,该湖泊的内源磷负荷减少了 93%,夏季湖水的总磷浓度从约 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到约 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[25]。同样,锰氧化物对磷也能产生很强的吸附作用^[26]。

2.2.2 氧化物对重金属的调控

土壤铁锰氧化物对铜有很强的富集能力。孔维屏和武玫玲^[27] (1992) 研究了铁锰氧化物对铜离子的富集作用,通过他们的实验数据指出,铜离子在其中的浓度较土壤中铜的平均浓度要高出几倍乃至几十倍。徐莉英和邢光熹^[28] (1995) 应用连续提取法分离制备两种不同性质的土壤(黑土和红壤)的不同固相组分,分别在 pH 为 6.0、5.0 的多离子混合体系中和 pH 为 7.0、6.0、5.0 的单离子体系中研究其对 Cu、Zn、Co、Ni、Cr、Pb 和 V 的吸附,研究证明,土壤中 Cu、Ni、Zn、Cr、Co 的吸附主要受铁氧化物的控制。Burton 等^[29] (2005) 对澳大利亚昆士兰东南部海岸沉积物进行了分级提取,在盐酸羟胺提取的无定形态氧化物部分,铜 (Cu) 占了总量的 8% ~ 58%,铅 (Pb) 占 22% ~ 80%,锌 (Zn) 占总量的 32% ~ 89%;而提取的结晶态氧化物部分,铜 (Cu) 占总量 3% ~ 11%,铅 (Pb) 占 0% ~ 31%,锌 (Zn) 占总量的 3% ~ 15%,也说明了重金属的迁移受铁锰氧化物的控制。铝氧化物对重金属的吸附同样不能忽视,鄂勇等^[30] (2005) 对溶液中重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 随 pH 值变化 ($3 < \text{pH} < 8$) 在 Al_2O_3 微粒上的吸附进行了研究,发现金属在 Al_2O_3 微粒上的吸附亲和性遵循如下顺序: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 。上述研究都证实了氧化物在重金属移动迁移过程中的重要性。

3 氧化物影响磷和重金属行为的机制

3.1 氧化物—水界面上的吸附反应

土壤/沉积物中氧化物—水界面上发生的吸附反应,是静电和化学两部分共同作用的结果,吸附能为两者之和,即使静电作用为负效应,由于离子对表面的强化学亲和力,吸附反应仍能发生。通常可以

将吸附反应的机制分为内层络合 (Inner-sphere complexation)、外层络合 (Outer-sphere complexation) 和 存留于扩散团间 (Retention in the diffuse swarm) 3 种 , 具体的反应特征如下 :

表 1 氧化物 - 水界面上的不同吸附反应特征
Table 1 Characteristics of different adsorption reactions occurring at the oxides/water interface

	内层络合 (化学反应) Inner-sphere complexation (Chemical reaction)	外层络合 (静电反应) Outer-sphere complexation (Electrostatic reaction)	存留于扩散团间 (静电引力) Retention in the diffuse swarm (Electrostatic attraction)
吸附反应特征 (Adsorption reaction characteristics)	表面与离子间的化学反应 专性吸附 很强的结合 可交换的	局部的静电荷中和 非专性吸附 类似于离子配对 可交换的	非定域的静电引力 扩散团中和剩余表面电荷 可交换的

3.2 吸附反应模型

为描述 (氢) 氧化物对不同离子的吸附过程 , 国内外学者已经从较宏观尺度总结出了众多吸附模式 , 常见的有等温吸附的经验方程和半经验方程 (Langmuir、Freundlich、BET) , 表面络合模型 (恒电容模型、双层模型、三层模型) 等。

等温吸附的经验方程和半经验方程是用来描述等温吸附平衡的数学式。Langmuir 吸附等温式在应用中假定吸附是单分子层 , 固体表面均匀 , 各分子吸附能相同且与其在吸附表面覆盖程度无关 , 以及吸附质之间没有相互作用 ; Freundlich 吸附等温式假定单分子层吸附 , 表面具有不同的吸附位 , 不同吸附位的吸附热不同 , 并且吸附热随覆盖度增加而指数降低。BET (Brunauer-Emmett-Teller) 吸附等温式假定吸附是多分子层 , 固体表面均匀 , 吸附质之间没有相互作用。但明显的弊端是 , 这些等温吸附方程不能从机理上对吸附行为给出解释。

表面络合模型 (Surface complexation model) 结合了表面酸碱模型与配位化学理论 , 将吸附过程看成是一种络合反应。表面络合模型已经被广泛应用 , 其中应用最多的有恒电容模型 (Constant capacitance model)、双层模型 (Diffuse double layer model) 和三层模型 (Triple layer model)。恒电容模型假定全部的表面络合反应都发生在内配位区 , 电位降在紧密层中完成 ; 双层模型假定全部络合反应都在固体表面内配位区 (Stern layer) , 电位降在扩散层 (Diffuse layer) 完成 ; 三层模型较双层模型增加了一层 , 它将紧密层分为靠近固体表面的内层 (Inner - sphere layer) 和外层 (Outer - sphere layer) , 最外为扩散层 (Diffuse layer)。

3.3 氧化物对磷和重金属吸附的反应机制

在土壤 / 沉积物中 , 氧化铁、氧化铝具较高的电荷零点 (ZPC) , 通常是带可变正电荷的亚表面 ; 而氧化锰电荷零点较低 , 通常中性 pH 情况下带负电荷^[31, 32]。由于电荷性质和化学键结合能力的差异 ,

在静电和化学作用的共同影响下 , 磷和重金属在土壤 / 沉积物中不同 (氢) 氧化物表面上的吸附反应机制表现不同。

3.3.1 对磷吸附的反应机制

通常 , 磷在铁、铝 (氢) 氧化物表面主要以内层络合的方式被吸附。如 Goldberg 和 Sposito^[33] (1985) 报道 , 磷在针铁矿 (Goethite) 表面上的吸附为内层络合 , 可能存在单基配位 (Monodentate) 和双基配位 (Bidentate) 两种形式 , 水的稀释更易形成单基配位。而 pH 可能对磷在针铁矿表面上的配位形式造成影响 , 当磷浓度一定时 , 低 pH 值有利于形成磷的单基配位 , 而高 pH 值却有利于形成磷的双基配位^[34]。Li 等^[35] (2013) 年报道 , 磷在铝 (氢) 氧化物表面的吸附以双基双核 (Bidentate binuclear) 的内层络合为主导。Rajan 等^[36] (1974) 研究了拜三水铝石 (Bayerite) 和拟薄水铝石 (Pseudoboehmite) 对磷的吸附 , 从实验结果他们推测在氧化铝表面上可能发生了磷的单基配位。1975 年 , Rajan^[37] 进一步分析了水合氧化铝与吸附磷的摩尔比 , 发现磷在水合氧化铝表面上的吸附存在着单基配位和双核配位 (Binuclear) 两种形式。

与铁铝氧化物相比 , 锰氧化物对磷的吸持机理研究明显不足 , 而且观点不一。1974 年 , Bortleson 和 Lee^[38] 在他们的文章中提到 Mn (IV) 对磷酸盐的亲合力比 Fe (III) 小 , 磷酸盐可被锰氧化物表面吸附是因为锰氧化物具有特别大的表面积。1996 年 , Yao 和 Millero^[39] 研究了二氧化锰 (δMnO₂) 对磷酸盐的吸附作用 , 由实验结果推测磷酸盐在 δMnO₂ 表面可能形成外层络合物 , Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的出现使吸附作用被明显加强。但不一致的研究结果很快也被报道 , Christensen 等^[40] (1997) 认为 , 水生植物参与下 Mn (IV) 对磷酸盐的亲合力比 Fe (III) 大 , Mn 与 P 形成具不同羟基和磷酸盐个数的亚稳态 Mn (IV) 复合物。

3.3.2 对重金属吸附的反应机制

Li 等^[41] (2006) 利用傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱技术研究了 Cu(II) 在赤铁矿 (Hematite) 表面的吸附反应。结果暗示 Cu(II) 主要通过内层络合反应被吸附。与 Cu(II) 类似, Zn(II) 在水合氧化铁和针铁矿表面^[42, 43]、Pb(II) 在水合氧化铁表面也发生内层络合反应^[44]。水合铁矿对 Cr(III) 的亲和力很强, Cr(III) 通过吸附 (或表面沉淀) 或共沉淀被吸持在水合铁矿表面^[44]。而 Cd(II) 仍以内层吸附的方式与含铁氧化物表面的羟基结合^[45], 并且吸附产物的构型不受 pH 和表面覆盖度的影响^[46]。

与铁氧化物类似, 低表面负荷时 ($< 0.2 \mu\text{mol m}^{-2}$) Cu(II) 在溶液中以内层络合方式被软水铝石 (Boehmite) 吸附^[47]。Trainor 等^[48] (2001) 借助掠入射荧光 XAFS (X-ray absorption fine structure spectroscopy) 技术也发现 Zn(II) 在溶液中以内层络合方式被 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附。中性或碱性条件下, Pb(II) 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上发生内层表面络合反应^[49-51]。Chang 等^[52] (1994) 证明 Cr(III) 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上形成内层络合物, 且存在单基配位和双基配位两种配位形式。上述这些研究预示, 二价重金属离子可能以内层络合的方式被吸附在铁、铝 (氢) 氧化物表面。

目前, 重金属元素在锰氧化物表面的吸持机理的研究报道不多。Bochatay 和 Persson^[53] (2000) 利用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 光谱研究了 Zn(II) 在 $\gamma\text{-MnOOH}$ 表面上的吸持反应, 结果暗示 Zn(II) 在 $\gamma\text{-MnOOH}$ 表面上形成多核的羟基复合物或 Zn 的羟基化合物。同样, Pb(II) 被吸持在水钠锰矿 (Birnessite) 表面, 也能形成多核表面复合物^[44]。Cr(III) 在溶液中被水钠锰矿 (Birnessite) 迅速氧化随后溶解, 没有发生上述吸持反应^[44]。可以看出, 重金属元素在锰氧化物上的吸持过程与铁、铝氧化物似乎存在明显差异, 仍需要进一步分析研究。

4 影响氧化物调控磷及重金属行为的因素

4.1 氧化还原电位

当氧化还原电位 (Eh) 低于 +250 mV 和 +100 mV 时, 高价的锰铁氧化物将被还原而释放出二价锰和亚铁离子^[54], 导致铁锰氧化物结合态磷和重金属的溶出。而不同的氧化还原状况下, 氧化物的输出也存在差异, 伴随着不同程度的磷和重金属的释放。Pakhomova 等^[55] (2007) 研究了不同海湾区域沉积物-水界面上铁的输出生, 发现在氧化条件下铁没有输出, 在厌氧条件下有适量输出, 在亚氧化条件

下铁的输出量达到最大 $1000 \mu\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 。苏玲等^[56] (2001) 采用土柱模拟试验研究了水稻土淹水过程中不同土层铁形态的变化及对磷吸附、解吸特性的影响。结果表明, 淹水使土壤中结晶态氧化铁含量减少, 同时使无定形氧化铁大大增加, 土壤对磷的吸附能力大为提高。这预示着因还原而进入溶液的离子态铁, 又因水解和氧化而形成了无定形的氧化铁。

4.2 pH 值

对于磷和重金属在土壤铁锰氧化物表面上的吸附, pH 是主要的调控因子之一^[57, 58]。而铝氧化物为两性氧化物, 一般认为 $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} < 1.5$ 时铝的水解形态以单体铝或低聚铝为主, $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 1.5 \sim 2.2$ 时的优势形态是 Al_3 等高聚铝, 当 $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} > 3.0$ 时铝水解聚合生成无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀^[59]。pH 的波动将打破铝的水解聚合平衡, 导致体系中铝优势形态的转变, 进一步影响氧化铝对磷和重金属的吸持。Tanada 等^[60] (2003) 研究了不同 pH 条件下羟基氧化铝 (Aluminum oxide hydroxide) 对磷的吸附, 发现 pH 2 ~ 9 的范围内, pH 4 时羟基氧化铝对磷的吸附量最大, 对磷去除效果最好。

4.3 有机质

有机质主要通过两个方面对氧化物吸附磷和重金属的行为造成影响。首先, 低分子量的有机酸能够与氧化物表面上的磷酸根离子发生配体交换反应, 减少氧化物对磷的吸附。Fox 等^[61] (1990) 比较了 16 种有机酸对磷的竞争吸附作用, 发现除水杨酸外, 当有机酸与铝形成络合物的稳定常数大于 4.1 时, 磷将会从铝氧化物表面释放到溶液中。其次, 有机质能够抑制无定形氧化物的结晶过程。Boggaard 等^[62] (1990) 发现, 有机质对土壤草酸提取铝 (Al_{ox}) 结晶过程的抑制比草酸提取铁 (Fe_{ox}) 强, 最终导致弱晶态的 Al_{ox} 吸附的磷较 Fe_{ox} 约高出一倍。

4.4 微生物

微生物可以通过对铁锰氧化物的氧化还原作用间接影响磷和重金属的行为^[63, 64]。1995 年, Ralph 和 Stevenson^[65] 通过实验证明 *Gallionella feruginae* 铁氧化菌在亚铁的氧化过程中起到明显的催化作用, 并且在 pH 5.8 时, 催化能力最强。通常, 沉积物-水界面上锰的非生物氧化非常缓慢, 但它可被细菌强烈促进。Tebo^[66] (1991) 的研究发现, 在细菌的参与下, 较浅海岸带上锰的氧化速率与沉积物锰的释放速率相当, 甚至更高。同样, 微生物还原也是厌氧沉积环境中一个关键的生物地球化学过程, 在沉积物-水界面上, 铁氧化物主要以无定形态、偶以结晶

态形式被微生物还原^[67,68]。Peltier 等^[69] (2003) 报道,湿地土壤孔隙水中的 Zn、Pb 与土壤中微生物铁还原作用密切相关。土壤/沉积物中广泛分布着铁锰的氧化还原微生物,铁的氧化细菌主要包括嗜酸 (pH < 5) 和中性 (pH > 5) 两大类,铁还原细菌有芽胞杆菌属 (*Bacillus*) 等^[70],锰氧化微生物除了细菌,还有少数真菌^[64]。

4.5 其他

氧化物对磷和重金属的吸附解吸还受季节、还原发育时间及离子类型与浓度的影响。Aller^[71] (1994) 研究了沉积物孔隙水中锰向上覆水中的输出,发现在夏季锰的输出最高,冬季锰的输出几乎为零,沉积物孔隙水中锰的浓度在冬季与上覆水相当,甚至比上覆水更低,锰输出的季节变化影响到了沉积物中磷和重金属向水体的释放。Shahandeh 等^[72] (2003) 在研究水稻土覆水还原培养过程中磷和铁、锰的关系时发现,去离子水提取的铁与磷其含量的相关性系数从 0.75 (第 8 天) 增加到 0.86 (第 35 天),锰与磷其含量的相关性系数从 0.90 (第 8 天) 下降到 0.82 (第 35 天),这说明还原过程中水溶态铁锰氧化物对磷释放的相对重要性发生了改变。二价阳离子影响铁锰氧化物对磷的吸附作用^[26,57], Ca^{2+} 浓度增加促进铁氧化物对磷的吸附,而不同阳离子影响锰氧化物对磷吸附的强弱顺序为 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,阴离子也对锰氧化物吸附重金属造成影响^[73]。

5 氧化物之间存在的竞争或协同吸附现象

铁、锰和铝的(氢)氧化物在土壤/沉积物中共存的,氧化物之间也可能存在竞争或协同吸附现象,如铝氧化物即能影响铁锰氧化物对磷的吸附,Murray 和 Hesterberg^[74] 于 2006 年报道,在非生物还原作用下,向悬液中加入软水铝石时,水合氧化铁表面上将形成铝-磷化合物,它阻断电子传递,导致被还原而释放的亚铁离子量显著降低,磷在水合氧化铁上由净溶出转变成了净吸附。Kopáček 等^[75] (2005) 对 43 个不同营养水平的湖泊沉积物进行分级提取,发现当氢氧化钠 25℃ 提取铝与碳酸氢钠-连二亚硫酸钠提取铁的摩尔比 ($\text{NaOH}_{25}-\text{Al}:\text{BD-Fe}$) 大于 3 或者氢氧化钠 25℃ 提取铝与水及碳酸氢钠-连二亚硫酸钠提取磷的摩尔比 ($\text{NaOH}_{25}-\text{Al}:\text{H}_2\text{O-P}+\text{BD-P}$) 大于 25 时,在厌氧环境下无磷从沉积物中释放,这说明,对磷的吸附,氧化铁铝之间可能存在协同吸附现象。

6 存在的问题和展望

通过综合分析上述氧化物对磷和重金属行为影响的研究,我们发现,该领域目前还存在以下研究不足:

(1) 虽随着傅立叶变换红外 (FTIR) 和 X-射线吸收光谱 (XAS) (如 X-射线近边结构光谱 XANES 和扩展 X-射线吸收精细结构光谱 EXAFS) 等技术的应用,磷和重金属在某些氧化物矿物表面的吸附机理正逐渐被人们了解,但鉴于氧化物存在着多种变体,且各有其晶体结构特点,关于氧化物的吸附反应过程,可供我们参考的信息仍旧很少。

(2) 因氧化物分级提取方法的限制,大多数的研究只是分别探讨铁锰氧化物或铝氧化物对污染物的调控规律,考虑到铁、锰和铝氧化物之间可能的相互影响,将它们结合起来,考察在土壤/沉积物中对磷和重金属迁移相对贡献的报道甚少,这需要合适的实验室技术方法的建立。

(3) 对于氧化物之间可能存在的竞争或协同吸附现象,现有的研究仍停留在大量数据的统计分析基础上,竞争或协同吸附机理的研究很缺乏。

(4) 由于自然矿物的复杂性和不同土壤/沉积物中氧化物组分之间的差异性,当前机理研究的缺乏势必导致不同水平上氧化物吸附模型的应用存在很大的不确定性,这影响了我们对自然现象的预测能力。

可以看出,我们对氧化物调控磷和重金属行为的研究仍十分有限,从实验室提取技术到氧化物-水界面的化学反应过程尚有众多问题有待研究解决。因此有效利用傅立叶变换红外、X-射线吸收光谱或核磁共振 (NMR) 等高新技术,结合原子力显微镜 (AFM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 等电镜技术,在原子或分子水平上了解氧化物-水界面的空间结构信息;注重氧化物随环境条件改变晶型之间的转化规律,观察结构变化特点;完善实验室技术方法,了解多界面的复杂反应过程,探讨不同种氧化物共同调控磷和重金属行为的本质,以及认识氧化物之间可能存在的竞争和协同吸附现象就显得非常必要。而且这些研究对于建立不同水平上氧化物吸附磷和重金属的模型意义重大,通过模拟氧化物对磷和重金属吸附解吸过程,我们可以有效预测和管理环境中的磷和重金属污染物的浓度。

参考文献:

[1] 税永红,杨景富,蒋悦.景观水体富营养状况及水华防治技术

- 研究 [J]. 水土保持应用技术 2008 , (6) : 40 ~ 43.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 2012 中国环境状况公报 [M]. 北京: 中华人民共和国环境保护部 2013.
- [3] Barron V ,Torrent J ,de Sousa AF ,et al. Iron ,manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide [J]. Minerals at the Nanoscale 2013 ,14:297 ~ 336.
- [4] Vodyanitskii YN. Mineralogy and geochemistry of manganese: A review of publications [J]. Eurasian Soil Science 2009 ,42 (10) : 1170 ~ 1178.
- [5] 黄庆海 ,万自成 ,朱丽英 ,等. 不同利用方式红壤磷素积累与形态分异的研究 [J]. 江西农业学报 2006 ,18 (1) : 6 ~ 10.
- [6] 杨芳 ,何园球 ,李成亮 ,等. 不同施肥条件下旱地红壤磷素固定及影响因素的研究 [J]. 土壤学报 2006 ,43 (2) : 267 ~ 272.
- [7] Roy S ,Norton S ,Fernandez I ,et al. Linkages of P and Al export at high discharge at the Bear Brook Watershed in Maine [J]. Environmental Monitoring and Assessment 1999 ,55 (1) : 133 ~ 147.
- [8] Saavedra C ,Delgado A. Iron-related phosphorus in eroded sediments from agricultural soils of Mediterranean areas [J]. Geoderma 2005 ,125 (1 ~ 2) : 1 ~ 9.
- [9] Kopacek J ,Maresova M ,Norton SA ,et al. Photochemical source of metals for sediments [J]. Environmental Science & Technology , 2006 ,40 (14) : 4455 ~ 4459.
- [10] Du Laing G ,Rinklebe J ,Vandecasteele B ,et al. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review [J]. Science of the Total Environment 2009 ,407 (13) : 3972 ~ 3985.
- [11] 葛继稳 ,蔡庆华 ,唐涛. 淡水水体沉积物磷的环境生态效应研究进展及建议 [J]. 地质科技情报 2009 , (3) : 113 ~ 119.
- [12] Crosby DG. Environmental toxicology and chemistry [M]. New York and Oxford: Oxford University Press 1998.
- [13] 李福燕 ,张黎明 ,李许明 ,等. 土壤 - 植物系统锌污染与修复技术研究进展 [J]. 安徽农业科学 2006 ,34 (22) : 5920 ~ 5921 ,5979.
- [14] 陈怀满 ,陈能场 ,陈英旭 ,等. 土壤 - 植物系统的重金属污染 [M]. 北京: 科学出版社 1996.
- [15] Pansu M ,Gautheyrou J. Handbook of soil analysis: mineralogical , organic and inorganic methods [M]. Berlin: Springer-Verlag , 2006.
- [16] 阚丹. 氧化还原过程对铁磷有效性的影响 [D]. 中国科学院研究生院 2011.
- [17] Amirbahman A ,Pearce AR ,Bouchard RJ ,et al. Relationship between hypolimnetic phosphorus and iron release from eleven lakes in Maine ,USA [J]. Biogeochemistry 2003 ,65 (3) : 369 ~ 385.
- [18] Zak D ,Gelbrecht J ,Steinberg CEW. Phosphorus retention at the redox interface of peatlands adjacent to surface waters in northeast Germany [J]. Biogeochemistry 2004 ,70 (3) : 357 ~ 368.
- [19] Beutel MW ,Leonard TM ,Dent SR ,et al. Effects of aerobic and anaerobic conditions on P ,N ,Fe ,Mn ,and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake [J]. Water Research 2008 ,42 (8 ~ 9) : 1953 ~ 1962.
- [20] 邵兴华 ,章永松 ,林咸永 ,等. 三种铁氧化物的磷吸附解吸特性以及磷吸附饱和度的关系 [J]. 植物营养与肥料学报 , 2006 ,12 (2) : 208 ~ 212.
- [21] Novak JM ,Watts DW. Phosphorus sorption by sediments in a southeastern coastal plain in-stream wetland [J]. Journal of Environmental Quality 2006 ,35 (6) : 1975 ~ 1982.
- [22] Richardson CJ. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands [J]. Science 1985 ,228 (4706) : 1424 ~ 1427.
- [23] Liikanen A ,Puustinen M ,Koskiahio J ,et al. Phosphorus removal in a wetland constructed on former arable land [J]. Journal of Environmental Quality 2004 ,33 (3) : 1124 ~ 1132.
- [24] Welch EB ,Cooke GD. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum [J]. Lake and Reservoir Management , 1999 ,15 (1) : 5 ~ 27.
- [25] Reitzel K ,Hansen J ,Andersen FO ,et al. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment [J]. Environmental Science & Technology 2005 ,39 (11) : 4134 ~ 4140.
- [26] Kawashima M ,Tainaka Y ,Hori T ,et al. Phosphate adsorption onto hydrous manganese (IV) oxide in the presence of divalent cations [J]. Water Research 1986 ,20 (4) : 471 ~ 475.
- [27] 孔维屏 ,武玫玲. 土壤铁锰氧化物对铜离子富集作用的初步研究 [J]. 土壤 1992 ,24 (1) : 41 ~ 42.
- [28] 徐莉英 ,邢光熹. 土壤溶液中重金属离子的浓度 [J]. 土壤 , 1995 ,27 (5) : 245 ~ 246 ,280.
- [29] Burton ED ,Phillips IR ,Hawker DW. Geochemical partitioning of copper ,lead ,and zinc in benthic ,estuarine sediment profiles [J]. Journal of Environmental Quality 2005 ,34 (1) : 263 ~ 273.
- [30] 鄂勇 ,福兹利·赫尔维. 重金属在氧化铝微粒上吸附的实验研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报 2005 ,37 (5) : 713 ~ 716.
- [31] 邵宗臣. 土壤中水合氧化物型表面的化学区分: I. 表面电荷 [J]. 土壤学报 1990 ,27 (2) : 159 ~ 165.
- [32] Ouvrard S ,Simonne MO ,Sardin M. Reactive behavior of natural manganese oxides toward the adsorption of phosphate and arsenate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2002 ,41 (11) : 2785 ~ 2791.
- [33] Goldberg S ,Sposito G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review. [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis 1985 ,16 (8) : 801 ~ 821.
- [34] 刘凡 ,介晓磊 ,贺纪正 ,等. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点 [J]. 土壤学报 1997 ,34 (4) : 367 ~ 374.
- [35] Li W ,Feng X ,Yan Y ,et al. Solid-State NMR Spectroscopic Study of Phosphate Sorption Mechanisms on Aluminum (Hydr) oxides [J]. Environmental Science & Technology 2013 ,47 (15) : 8308 ~ 8315.
- [36] Rajan SSS ,Perrott KW ,Saunders WMH. Identification of phosphate-reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values [J]. Journal of Soil Science 1974 ,25 (4) : 438 ~ 447.
- [37] Rajan SSS. Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminum oxide [J]. Nature 1975 ,253 (5491) : 434 ~ 436.
- [38] Bortleso GC ,Lee GF. Phosphorus ,iron and manganese distribution in sediment cores of six Wisconsin lakes [J]. Limnology and Oceanography 1974 ,19 (5) : 794 ~ 801.
- [39] Yao WS ,Millero FJ. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater [J]. Environmental Science & Technology 1996 ,30 (2) : 536 ~ 541.
- [40] Christensen KK ,Andersen FO ,Jensen HS. Comparison of iron , manganese ,and phosphorus retention in freshwater littoral sedi-

- ment with growth of *Littorella uniflora* and benthic microalgae [J]. *Biogeochemistry* ,1997 ,38(2) :149 ~ 171.
- [41] Li W ,Zhang SZ ,Jiang W ,et al. Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite [J]. *Chemosphere* ,2006 ,63(8) :1235 ~ 1241.
- [42] Lee SW ,Anderson PR. EXAFS study of Zn sorption mechanisms on hydrous ferric oxide over extended reaction time [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,2005 ,286(1) :82 ~ 89.
- [43] Schlegel ML ,Manceau A ,Charlet L. EXAFS study of Zn and ZnEDTA sorption at the goethite (α -FeOOH) /water interface [J]. *Journal De Physique IV* ,1997 ,7(C2) :823 ~ 824.
- [44] Manceau A ,Charlet L ,Boisset MC ,et al. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic [J]. *Applied Clay Science* ,1992 ,7(1 ~ 3) :201 ~ 223.
- [45] Brown GE. Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms at oxide-water interfaces [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* ,1990 ,23(1) :309 ~ 363.
- [46] Randall S R ,Sherman D M ,Ragnarsdottir KV ,et al. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* ,1999 ,63(19 ~ 20) :2971 ~ 2987.
- [47] Weesner F J ,Bleam W F. X-ray absorption and EPR spectroscopic characterization of adsorbed copper (II) complexes at the boehmite (AlOOH) surface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,1997 ,196(1) :79 ~ 86.
- [48] Trainor T P ,Fitts J P ,Templeton A S ,et al. Grazing-incidence XAFS study of aqueous Zn (II) sorption on α - Al_2O_3 single crystals [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,2001 ,244(2) :239 ~ 244.
- [49] Chisholmbrase C J ,Hayes K F ,Roe A L ,et al. Spectroscopic investigation of Pb (II) complexes at the γ - Al_2O_3 /water interface [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* ,1990 ,54(7) :1897 ~ 1909.
- [50] Strawn D G ,Scheidegger A M ,Sparks D L. Kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption at the aluminum oxide water interface [J]. *Environmental Science & Technology* ,1998 ,32(17) :2596 ~ 2601.
- [51] Yoshida T ,Yamaguchi T ,Jida Y ,et al. XPS study of Pb (II) adsorption on γ - Al_2O_3 surface at high pH conditions [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology* ,2003 ,40(9) :672 ~ 678.
- [52] Chang KS ,Lin CF ,Lee DY ,et al. Kinetics of Cr (III) adsorption/desorption at the γ - Al_2O_3 /water interface by the pressure-jump technique [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,1994 ,165(1) :169 ~ 176.
- [53] Bochatay L ,Persson P. Metal ion coordination at the water-manganite (γ -MnOOH) interface II. An EXAFS study of zinc (II) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,2000 ,229(2) :593 ~ 599.
- [54] Patrick WH ,Jugsujinda A. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen ,manganese and iron in flooded soil [J]. *Soil Science Society of America Journal* ,1992 ,56(4) :1071 ~ 1073.
- [55] Pakhornova SV ,Hall POJ ,Kononets MY ,et al. Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions [J]. *Marine Chemistry* ,2007 ,107(3) :319 ~ 331.
- [56] 苏玲 ,林咸永 ,章永松 ,等. 水稻淹水过程中不同土层铁形态的变化及对磷吸附解特性的影响 [J]. *浙江大学学报:农业与生命科学版* ,2001 ,27(2) :124 ~ 128.
- [57] Weng L ,Van Riemsdijk WH ,Hiemstra T. Factors Controlling Phosphate Interaction with Iron Oxides [J]. *Journal of Environmental Quality* ,2012 ,41(3) :628 ~ 635.
- [58] 袁林. 铁锰复合氧化物对重金属铅镉吸附解特征及其影响因素研究 [D]. 西南大学 ,2010.
- [59] 王趁义 ,罗明标 ,毕树平. 环境中羟基聚合铝型体的形成和形态转化规律 [J]. *分析科学学报* ,2003 ,19(4) :383 ~ 388.
- [60] Tanada S ,Kabayama M ,Kawasaki N ,et al. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,2003 ,257(1) :135 ~ 140.
- [61] Fox TR ,Comerford NB ,McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids [J]. *Soil Science Society of America Journal* ,1990 ,54(6) :1763 ~ 1767.
- [62] Borggaard OK ,Jorgensen SS ,Moberg JP ,et al. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides in sandy soils [J]. *Journal of Soil Science* ,1990 ,41(3) :443 ~ 449.
- [63] 张宇楠 ,赵文晋 ,郭霖 ,等. 混合菌对表层沉积物中重金属形态及生物有效性的影响 [J]. *环境保护科学* ,2010 ,36(3) :53 ~ 57.
- [64] 廖水蛟 ,王革娇. 锰氧化菌及其生物锰氧化物在环境污染修复中的应用研究进展 [J]. *华中农业大学学报* ,2013 ,32(5) :9 ~ 14.
- [65] Ralph DE ,Stevenson JM. The role of bacteria in well clogging [J]. *Water Research* ,1995 ,29(1) :365 ~ 369.
- [66] Tebo BM. Manganese (II) oxidation in the suboxic zone of the Black-Sea [J]. *Deep-Sea Research* ,1991 ,38:S883 ~ S905.
- [67] Lovley DR. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction [J]. *Microbiological Reviews* ,1991 ,55(2) :259 ~ 287.
- [68] Heron G ,Christensen TH. Impact of sediment-bound iron on redox buffering in a landfill leachate polluted aquifer (Vejen ,Denmark) [J]. *Environmental Science & Technology* ,1995 ,29(1) :187 ~ 192.
- [69] Peltier EF ,Webb SM ,Gaillard JF. Zinc and lead sequestration in an impacted wetland system [J]. *Advances in Environmental Research* ,2003 ,8(1) :103 ~ 112.
- [70] 贾国东 ,钟佐燊. 铁的环境地球化学综述 [J]. *环境科学进展* ,1999 ,7(5) :74 ~ 84.
- [71] Aller RC. The sedimentary Mn cycle in Long-Island Sound-Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation , O_2 and C (org) flux on diagenetic reaction balances [J]. *Journal of Marine Research* ,1994 ,52(2) :259 ~ 295.
- [72] Shahandeh H ,Hossner LR ,Turner FT. Phosphorus relationships to manganese and iron in rice soils [J]. *Soil Science* ,2003 ,168(7) :489 ~ 500.
- [73] Zaman MI ,Mustafa S ,Khan S ,et al. Heavy metal desorption kinetic as affected by of anions complexation onto manganese dioxide surfaces [J]. *Chemosphere* ,2009 ,77(6) :747 ~ 755.
- [74] Murray GC ,Hesterberg D. Iron and phosphate dissolution during abiotic reduction of ferrihydrite-boehmite mixtures [J]. *Soil Science Society of America Journal* ,2006 ,70(4) :1318 ~ 1327.
- [75] Kopacek J ,Borovec J ,Hejzlar J ,et al. Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments [J]. *Environmental Science & Technology* ,2005 ,39(22) :8784 ~ 8789.