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[J].地球科学进展,2018,33(6):578-589.DOI:10.11867/j.issn.1001-8166.2018.06.0578.[Zou Yinhong, Zhang Runyu, Chen Jing'an, et al. Research advance in the application of clay minerals to phosphorus pollution control in eutrophic water bodies and sediments[J]. Advances in Earth Science,2018,33(6):578-589.DOI:10.11867/j.issn.1001-8166.2018.06.0578.]

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*

邹银洪[1,2],张润宇[1*],陈敬安[1],王立英[1],陆顶盘[1,2]
(1.中国科学院地球化学研究所,环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550081;
2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:水体富营养化已成为当今全球亟待解决的重大环境问题之一。磷是造成淡水湖库富营养化的主要限制因子,其过量输入不仅导致浮游藻类的异常增殖及湖水溶解氧和透明度的显著降低,而且衍生的藻毒素、嗅味物质对生态系统和人类健康造成严重危害。当湖库外源磷输入得到有效遏制后,水体与底泥中内负荷磷的污染控制直接决定着富营养化的治理成效。黏土矿物是一类在自然界中广泛分布的非金属矿藏资源,具备孔隙多、比表面积大、优良的表面吸附和离子交换等性能,近年来在生态环境修复与治理领域备受关注。简述黏土矿物的主要类型及其理化特性,归纳了典型黏土矿物的不同改性方法及其优缺点,概括了黏土矿物应用在富营养化水体和底泥磷污染控制中的最新研究成果,重点探讨了黏土矿物的除磷机理、关键影响因子以及潜在的生态环境影响,在此基础上对未来的研究方向予以展望。

关 键 词:富营养化;磷;化学钝化;黏土矿物;改性
中图分类号:P57;X52 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-8166(2018)06-0578-12

自工业活动以来,世界经济呈现持续快速发展,人类和各种生物活动不断将营养物质从地下向地表、由流域向湖库水体迁移和富集,造成全球性的水体富营养化问题[1]。磷(P)是导致水体富营养化最主要的限制因子之一[2],其过量输入不仅导致湖库浮游藻类的异常增殖及水体溶解氧和透明度的显著降低,而且衍生的藻毒素、嗅味物质等对生态系统和人类健康产生严重危害[3]。最新研究表明,在过去的 4 个世纪里,经由外源磷流失进入中国淡水的总磷量增加了 3 倍,其中人为活动的贡献率从 16 世纪的 20%剧增到 2012 年的 83%[4],且磷在淡水生态系统中的积累远比氮快[5]。因此,当湖库水体外源磷输入逐渐得到有效遏制后,对富营养化水体与底泥中内负荷磷的污染控制已成为水环境领域的研究热点和难点[6,7]。

迄今为止,对于富营养化水体磷的控制技术包括吸附法[8]、膜分离法[9]、离子交换法[10]和混凝法[11]等。其中,吸附法具有高效、经济、易操作及无二次污染等优点,常用吸附剂主要有粉煤灰、硅藻土、铁铝氧化物和稀土氧化物等[6,8,11]。目前,针对底泥磷的污

收稿日期:2017-11-15;**修回日期**:2018-05-05.
* **基金项目**:国家自然科学基金项目"黏土矿物对富营养化湖泊内源磷的钝化机制及其有机质的复合影响"(编号:41573133);贵州省应用基础研究计划重大项目"贵州典型深水型湖库水环境健康风险及综合调控理论与技术"(编号:[2015]2001)资助.
作者简介:邹银洪(1987-),男,贵州遵义人,硕士研究生,主要从事水污染控制研究.**E-mail**:zouyinhong@vip.gyig.ac.cn
* **通信作者**:张润宇(1979-),男,内蒙古乌兰察布人,研究员,主要从事环境地球化学研究.**E-mail**:zhangrunyu@vip.gyig.ac.cn

染控制主要有曝气复氧、水力冲刷、环保疏浚、物理覆盖、化学钝化和生物修复等技术[6,7]。其中,化学钝化通过向水—底泥系统投加所优选的钝化剂,经絮凝、吸附、沉淀等共同作用,有效抑制内源磷的释放,被认为是一种原位经济的治理技术[2,6,7,12]。常用钝化剂有铝盐、铁盐和钙盐,但往往受到 pH、氧化还原电位等因素不同程度的限制[2,12,13]。

黏土矿物(clay minerals)是一类重要的非金属矿藏资源,广泛分布于天然土壤和沉积物中,由于其比表面积大、孔隙多、极性强,具备优良的表面吸附和离子交换性能,常应用于重金属污染、有机污染及水体富营养化等领域,其去污性强、环境友好、成本低廉,尤其是改性处理后的黏土矿物应用效果更好[7,14,15]。由于黏土矿物种类和组成繁杂,其在富营养化水体和底泥磷的控制研究虽有诸多文献报道,尚缺乏较为全面系统的比较研究与科学总结,特别是对一些新兴的黏土矿物改性材料的除磷机制及其影响因子的认知还不清楚。鉴于此,本文简述黏土矿物的主要类型及其理化特性,归纳了几种典型黏土矿物的不同改性方法和优缺点,概括了典型黏土矿物在富营养化水体和底泥磷污染控制的最新研究成果,重点探讨了黏土矿物的除磷机理、关键影响因子及其对水生生态环境的影响,并指出了未来可能拓展的研究方向。

1　黏土矿物

黏土矿物是天然产出的具有无序过渡结构的微粒质点(<2 μm)的晶质硅酸盐矿物和非晶质硅酸盐矿物的总称,其成因主要有 3 种方式:①经土壤风化和淋滤作用形成;②经成岩和沉积作用形成;③经交代与充填作用形成。我国分布有上述各种成因产状的黏土矿物[16]。根据结晶学特征可将黏土矿物分为硅酸盐黏土矿物和非硅酸盐黏土矿物。

1.1　硅酸盐黏土矿物

硅酸盐矿物的基本结构单元是硅氧四面体和铝(镁)氧(氢氧)八面体。硅氧四面体是由 1 个硅离子(Si^{4+})和 4 个氧离子(O^{2-})构成,进而聚合形成带负电荷的硅片,表示为 $n(Si_4O_{10})^{4-}$;铝氧八面体的基本结构是由一个铝离子(Al^{3+})和 6 个氧离子或氢氧离子构成,各自聚合为带负电荷的铝片,表示为 $n(Al_4O_{12})^{12-}$。硅片与铝片的结合可以是 2∶1 型或 1∶1型。除凹凸棒石、海泡石等为层链状外,其他硅酸盐黏土矿物均为层状结构,其层间包含可交换的无机阳离子,并有一部分氧原子电子暴露在晶体表面。这种特有分子结构及不规则的晶体缺陷,使其对水体中的污染物具有良好的吸附性能。相比于 1∶1型矿物晶体结构,2∶1 型硅酸盐黏土矿物常存在同晶置换,一般带有永久负电荷,阳离子交换容量较高,例如蒙脱石、凹凸棒石、蛭石和累托石等[16],目前用于富营养化水体中磷的净化材料主要为前 2 种。

1.1.1　蒙脱石

蒙脱石(Montmorillonite)是一类具有天然纳米特征的无机超高分子量硅(铝、镁)酸盐聚合物,一般结构式为:

$E_x(H_2O)_4\{(Al_{2-x},Mg_x)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2\}$,

其中 E 为层间可交换阳离子,主要为 Na^+和 Ca^{2+},其次有 K^+和 Li^+等。蒙脱石主要由基性火成岩在碱性环境中风化而成,也存在海底沉积的火山灰分解后的产物。自然界分布广泛,美国、俄罗斯、意大利等国都有丰富的资源产出,我国主要分布在内蒙古、浙江、河北、辽宁、新疆等地。

蒙脱石是膨润土(又称斑脱岩)的主要成分,根据层间主要阳离子的种类,可分为钠基蒙脱石、钙基蒙脱石、锂基蒙脱石等变种。蒙脱石属于 2∶1 型单斜晶系结构,表面积为 600~800 m^2/g,且在晶体结构内部存在着如 Fe,Al 和 Mn 阳离子类质同象置换,阳离子交换容量(Cationic Exchange Capacity,CEC)为 70~130 mmol/100g[16]。当置换阳离子比中心离子化合价低时,使结构增加等量的负电荷,由晶体表面吸附的阳离子补偿,这一构造特性决定了蒙脱石的一系列重要性质,如阳离子交换性、膨胀性、吸附性等特性,且因价廉易得、无毒无害,用其作为水环境修复与治理材料的前景很好。

1.1.2　凹凸棒石

凹凸棒石(Attapulgite)又称为坡缕石,是一种具有特殊纤维状晶体结构的含水富镁铝硅酸盐矿物,其理想的化学分子式为:$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_{44}\cdot 4H_2O$。凹凸棒石呈土状和致密块状,多产于沉积岩和风化壳中,几乎遍布世界各地,我国主要集中分布于甘肃、江苏、内蒙、贵州、四川等地区。

凹凸棒石为层链状 2∶1 型黏土矿物,每个晶体结构单元内含有 8 个水分子,其中 4 个水分子与 Mg^{2+}形成配位结晶水,另外 4 个水分子则以游离态形式束缚于结构的孔道内。晶体中部分 Si^{4+}被 Fe^{3+}和 Al^{3+}替代,而 Mg^{2+}又可被 Fe^{2+},Fe^{3+}和 Al^{3+}替代,导致凹凸棒石表面的电荷不平衡,以及因结晶边缘断键形成 Si—OH 和 Al—OH,这些—OH 可以与被吸附的物质形成共价结合。相比于蒙脱石,凹凸棒石

的 CEC 较低,通常在 50 mmol/100g 以下[16]。但由于凹凸棒石具有发达的孔道,具有特殊的胶体性能和晶体结构,且结构中含有 B、L 酸位点,使其具有优越的载体性、吸附性、离子交换性和悬浮性等,可作为一种廉价且环境友好型的水处理吸附材料[14,17]。

1.2 非硅酸盐黏土矿物

非硅酸盐黏土矿物是一类在矿物结构和化学成分上与硅酸盐黏土矿物存在显著差异的黏土矿物,主要包括铁、铝、锰的氧化物,其结构既可呈结晶质状态存在,也可以非晶质状态存在[16]。这类黏土矿物通过质子化和表面羟基 H^+ 的离解产生正、负电荷,且表面活性官能团多,对磷的吸持和迁移有着特殊的作用。

1.2.1 氧化铁矿物

自然环境中氧化铁矿物常以细小的纳米晶体形式存在,通过 Fe(III)盐溶液在各种温度和 pH 条件下水解、金属螯合物的热解、固相在干燥或溶液状态下热转化以及溶解—再沉淀反应等不同途径形成,常以针铁矿(α-FeOOH)、纤铁矿(γ-FeOOH)、赤铁矿(α-Fe_2O_3)、磁赤铁矿(γ-Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)和无定形铁($Fe(OH)_3$)等形式存在于岩石土壤、沉积物和水体中。α-FeOOH 普遍存在 Al 同晶替代,最高可达 33%。由于 Al^{3+} 半径比 Fe^{3+} 半径小,Al 替代 Fe 后,针铁矿的结晶度变差,晶胞变小,颗粒变小,比表面积、吸磷能力和磁化率均随 Al 替代量的增大而增加[18]。实验室研究已表明氧化铁矿物材料表面积大,容易合成或改性,对磷酸盐具有强吸附性[19]。因此,在富营养化水体中磷的控制方面得到了诸多的研究和应用。

1.2.2 氧化铝矿物

氧化铝矿物是由氢氧化铝在不同的受热条件下,经脱水热转型而成,具有不同型态(如 α-Al_2O_3,γ-Al_2O_3 和 η-Al_2O_3 等)。α-Al_2O_3 比表面积小,但热稳定性好;γ-Al_2O_3 和 η-Al_2O_3 的比表面较大、孔隙率高、耐热性强、成型性好,具有较强的表面酸性和一定的表面碱性[20]。此外,氧化铝矿物可以制成球、片、条、蜂窝、微球等多种形状和尺寸的颗粒,常作为载体负载活性组分,并可以与其发生相互作用,提高吸附性、催化活性和选择性。因此,氧化铝矿物被认为是一种多孔、高分散度的材料,也是一种常应用于污水处理的优良吸附剂[21,22]。

2 黏土矿物的改性

自然条件下的黏土矿物往往存在一些缺陷,对水中污染物的去除效果欠佳,去除时间也较长。若要提高黏土矿物对富营养化水体磷的去除效果,则需要对其进行改性处理。目前,这方面的相关研究报道很多,概括起来主要有以下 3 种方法:①物理改性,即通过物理方法改变其结构,热处理是常用的方法;②化学改性,常利用无机酸碱与有机试剂改性;③复合改性,通过添加一些辅助剂,以及添加酸、碱、盐或有机物与黏土矿物按比例混合,然后在适当的温度下进行改性得到新的合成物,或者先通过高温对黏土矿物进行处理,然后再与一些物质进行复合处理[11,14,17,21]。

2.1 蒙脱石的改性

天然蒙脱石的阳离子交换容量和层间距均较小,可接触的内表面小以及表面亲水性使其应用受到很大程度的限制。因此,为了扩大蒙脱石的应用领域,通常需要对蒙脱石进行改性,主要改性方法及其优缺点见表 1。

2.2 凹凸棒石的改性

针对凹凸棒石黏土的改性有热处理法,酸、碱、盐处理法及有机改性等方法,其优缺点见表 2。

2.3 氧化铁矿物改性

氧化铁矿物在水体环境中主要以各种铁盐的形式存在,极易受到水体氧化还原条件和 pH 值变化的影响,对水体磷的吸附有效时间较短,且易造成水体二次污染。为了提高其对水体磷的去除效果,许多研究者将其进行改性处理,主要的处理方法及其优缺点见表 3。

2.4 氧化铝矿物改性

氧化铝矿物中通常含有较多杂质(如硅、钛等),且在水体 pH 过酸或过碱时,对磷的吸附效果偏低。通过提纯辅以活性、磁改性、负载铁和负载铁锰复合处理,可以提高氧化铝矿物对磷的去除率(表 4)。

3 不同黏土矿物对水体和底泥中磷的控制效果

3.1 蒙脱石

天然蒙脱石对水体磷具备一定的吸附净化能力,尤其是经改性处理后的蒙脱石除磷效果更佳。例如,Tanyol 等[29]考察了酸和热改性膨润土对磷酸溶液的去除效果。经处理后吸附剂的表面面积增加,对初始磷酸盐浓度为 150 mg/L 的最大吸附量可达 21.1 mg/g,对磷的去除效果显著高于原状膨润土。Kasama 等[26]研究表明,在磷初始浓度为 3.2 mmol/L,pH 值为 3~7 时,羟基铝柱撑膨润土的磷吸

表 1　蒙脱石的改性方法及其优缺点

Table 1　Modification methods of montmorillonite and their advantages and disadvantages

改性方法	改性机理	优点	缺点	参考文献
酸改性	通过加酸浸泡,蒙脱石层间的金属阳离子溶出,使得其孔道得到疏通,有利于吸附质分子的扩散,电离出来的 H^+还可以置换出层间的金属阳离子,从而减弱层间作用力,永久性负电荷增多	增大了内部孔结构容积,提高吸附性能	吸附效果受酸的浓度控制	[23]
盐改性	利用蒙脱石的膨胀性和层间阳离子可交换性的特点,通过使无机金属阳离子水解产生的金属羟基阳离子进入蒙脱石层间来置换出可交换阳离子	增大比表面积、稳定性增强,吸附性增强,有效、可回收重复利用	过量使用会引起水体 pH 值过高,对生物体造成严重危害	[7,24~28]
热改性	蒙脱石在高温煅烧下依次失去表面水、骨架结构中的结合水	孔隙率增加,结构更为疏松,吸附性能得到一定改善	不详	[29]
有机改性	如有机长链烷基季铵盐对蒙脱石表面改性或有机硅烷偶联剂对蒙脱石表面羟基进行嫁接改性	增强蒙脱石亲有机性、比表面积、稳定性和吸附能力,且吸附剂具有一定的再生性	稳定性差,会造成水体二次污染	[30,31]
复合改性	将有机组分(如长链烷基季铵盐、有机硅烷偶联剂)与无机阳离子(如铁、铝)通过化学方法嫁接负载在蒙脱石表面	复合改性后的蒙脱石具有亲有机性且更稳定,更加环保	在实际应用中可能受其他污染物干扰,影响其吸附率	[31,32]

表 2　凹凸棒石的改性方法及其优缺点

Table 2　Modification methods of attapulgite and their advantages and disadvantages

改性方法	改性机理	优点	缺点	参考文献
热改性	通过高温焙烧可以蒸发凹凸棒土中的几种形态水(孔道吸附水、结晶水和表面吸附水)	增大比表面积,提高吸附效果	加热需要消耗较多的热量,成本高	[14,33,34]
酸改性	经酸浸泡后的凹凸棒土内部四面体与八面体结构部分溶解。同时,半径较小的 H^+会置换出层间的 K^+, Na^+, Mg^{2+}和 Fe^{3+}等	改变凹凸棒土胶体的带电性和吸附活性,提高吸附性能	酸浓度过高易破坏凹凸棒土的结构	[17,35,36]
碱改性	在碱液条件下,凹凸棒土末端的 Si 液中四面体溶解速度大于 Mg^{2+}, Al^{3+}和 Fe^{3+}的溶解速度,形成无定形态的 MgO 和 FeO_x 的聚集	比表面积增大,吸附性能增强	除磷效率低,吸附时间较长	[36,37]
盐改性	通过离子交换置换凹凸棒土层间直径较大的离子来扩大孔径	比表面积增大,吸附性能增强	不详	[38,39]
有机改性	通过以大分子量的有机基团取代凹凸棒土表面存在的可交换阳离子以及晶格内的部分结晶水和吸附水,从而在凹凸棒土表面接枝含氨基或羧基的大分子有机物	吸附性能好、选择性好、时间短、除磷效率高	改性方法过程复杂,成本较高	[40,41]

表 3　氧化铁矿物的改性方法及其优缺点

Table 3　Modification methods of iron oxide minerals and their advantages and disadvantages

吸附剂	制备过程	优点	缺点	参考文献
石英砂负载氧化铁	筛取粒度较小的石英砂滤料,先用浓盐酸溶液浸泡后,洗净烘干。按一定比例将 $Fe(NO_3)\cdot 9H_2O$ 溶于双蒸水,与洗净后的石英砂均匀混合,烘干,冷却后,用双蒸水洗去未负载的氧化铁颗粒,直至中性,烘干备用	对磷的吸附效果好,并解决粉末吸附剂难以回收的问题	不详	[42,43]
水合氧化铁	将氨水溶液与三氯化铁溶液均匀混合,所得沉淀用去离子水反复洗涤至中性,再将沉淀物烘干至质量恒定,碾成粉末状,得到固体水合氧化铁吸附剂样品	对磷酸根有较强的吸附能力,并且制备方法简单、材料价格低廉、且无生态毒性	pH 值及反应时间影响其吸附性能	[44,45]
羟基氧化铁	将三价铁盐与羟基混合,形成原位水解生成的羟基氧化铁	比表面积大,有利于磷的吸附	吸附剂多为粉末状,固液分离难,不利于磷的回收及吸附剂的再生	[46~48]
沸石负载氧化铁	用稀盐酸浸泡沸石,冲洗至中性,烘干。按一定比例将 $Fe(NO_3)_3$ 溶解于超纯水中,并与预处理的沸石混合均匀,烘干。再将负载后的沸石清洗至中性,烘干备用	除磷性能好、容易再生和价格低廉等优点	pH 值影响其吸附性能	[49]
铁锰复合氧化物	将铁盐与高锰酸钾在碱性条件下混合,便可获得铁锰复合氧化物	比表面积增大,对磷的吸附性能较好	吸附效果受共存离子及 pH 值的影响	[50,51]

表 4 氧化铝矿物的改性方法及其优缺点

Table 4 Modification methods of alumina mineral and their advantages and disadvantages

吸附剂	制备过程	优点	缺点	参考文献
活性氧化铝	将铝矾土原料经化学处理除杂而制得氧化铝原料，Al_2O_3 含量达到高纯级别，将活性氧化铝粉碎，放入烘箱中，烘干后，放入干燥器中冷却至室温备用	比表面积大、吸附性能佳，且高温和酸性条件有利于对磷的去除	在碱性和低温条件，不利于对磷的去除，且运行成本高	[52~54]
盐改性活性氧化铝	向质量浓度为 10% 的 $Al_2(SO_4)_3$ 或 Na_2SO_4 溶液中加入粉末状 γ-Al_2O_3，在常温下振荡、静置后，用纯水冲洗，烘干备用	吸附除磷效果比未经改性的更佳	受吸附剂用量和温度的影响	[22,55]
磁改性氧化铝	将 $AlCl_3$ 溶液倒入硅包被磁铁矿中，以 NaOH 溶液调节 pH 至弱碱性(磁分离)后，清洗风干，研磨备用	比表面积增大，有利于磷的吸附，吸附剂可反复利用	受离子竞争和表面水和氧化铝影响	[56,57]
铁铝氧化物复合剂	凝胶蒸发法：将 $Fe(NO_3)\cdot 9H_2O$ 和 $Al(NO_3)\cdot 9H_2O$ 与乙二醇以 1∶3 的比例混合溶解，用磁力搅拌加热器以 90 ℃蒸发溶剂，硝酸乙二醇自燃产生泡沫，最后得到松散的粉末，焙烧后备用	吸附性能优，不受水体共存离子的影响	铝延缓了合成化合物的晶度	[58,59]

附容量可达 0.66 mmol/g，比原状膨润土高出 2 个数量级。Yan 等[27]研究表明，无机柱撑膨润土是去除水中磷酸盐的优良吸附剂，其吸附效率可达 90% 以上。此外，经无机有机复合改性后的蒙脱石对水体磷酸盐的吸附效果更优，如 Zhu 等[32]采用 $AlCl_3$ 和溴化十六烷基三甲基铵(Cetyltrimethyl Ammonium Bromide，CTMAB)共同改性制得无机—有机复合蒙脱石吸附剂，该吸附剂对磷吸附容量显著高于 $AlCl_3$ 柱撑蒙脱石，对 PO_4^{3-} 的去除率可达到 99%，沉降性能也优于 CTMAB 改性蒙脱石，比单一的有机蒙脱石或无机柱撑蒙脱石更适合处理含磷废水[31]。

锁磷剂(Phoslock)最早是由澳大利亚水河协会(Water River Confraternity，WRC)及联邦科学与工业研究组织(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization，CSIRO)研制的治理富营养化水体中磷及底泥磷释放的专利产品，主要成分为镧改性膨润土，该产品首先对西澳洲沿海平原的 2 个夏季水华频繁的河口(Canning 河和 Vasse 河)进行了性能测试。结果表明，在将锁磷剂浆液撒入的几个小时内，水体磷含量低于检测下限，并且镧改性膨润土对以浮游藻类占主导的 Vasse 河控磷效果较为明显，但对以水草占主导的 Canning 河治理效果不明显[60]。Lürling 等[61]在 2008 年使用锁磷剂和聚氯化铝协同治理荷兰 Rauwbraken 湖爆发性的蓝藻。结果显示，水体总磷(Total Phosphorus，TP)平均浓度从 169 μg/L 降到了 14 μg/L，并且该湖直到 2013 年均表现为寡营养湖，水体 TP 浓度降低近 90%。Márquez-Pacheco 等[62]将锁磷剂应用于一个旅游、渔业和供水为一体的富营养化水库，结果显示 2 周时间内水体磷含量下降近 75%。Gunn 等[63]将锁磷剂应用于英国 Loch Flemington 湖，发现夏季水体透明度增加，TP 浓度显著降低；Meis 等[7]利用锁磷剂对 Loch Flemington 湖进行修复发现，底泥中惰性磷含量增加，而还原态可溶性磷和有机磷等活性态比例降低。国内也有相关的研究报道，朱广伟等[64]通过室内泥柱培养实验表明，锁磷剂对西湖底泥内源磷释放有明显的控制效果，可将上覆水溶解性活性磷浓度控制在 0.01 mg/L 以下，春季、夏季和冬季的底泥磷释放控制率分别为 76%，98% 和 62%，说明锁磷剂在控制湖库内源磷释放方面能发挥积极的作用。

3.2 凹凸棒石

Gan 等[33]研究表明热活化凹凸棒石对磷酸盐的吸附效果显著高于原状凹凸棒石，并发现该改性工艺在酸性介质中更有效。同时探讨了不同浓度酸改性凹凸棒石对磷的吸附净化性能，其中以 3% 的酸改性处理效果最佳，在 1% 投加量下，除磷率较原土提高了 95%，水体残留磷浓度均小于 0.02 mg/L，水体磷浓度达到我国地表水Ⅰ类标准[35]。Yin 等[14,65]发现富钙黏土材料—海泡石与凹凸棒石能以 Ca_2-P 和 Ca_8-P 的钙磷结合态持久控磷，并通过传统的物理及化学改性，确立了热处理(温度在 1 000 ℃范围内)可显著增强富钙黏土固磷容量的方法，从原始的约 10 mg/g 增加至约 40 mg/g。韩梅香等[34]进一步研究指出，添加 5%~20% 热改性(700 ℃)凹凸棒石不仅可以增强底泥对磷的固持能力，而且会增加底泥的磷最大吸附量 1.5~2.0 倍，且吸附速率增加 1.7~3.7 倍。

3.3 氧化铁矿物

由于不同种类的铁氧化物具特殊的理化性质，对水体磷污染的控制效果存在显著差异。Kang 等[66]在实验室比较了水铁矿、针铁矿、赤铁矿等处理生化二级含磷废水效果。结果表明，水铁矿除磷效果远好于针铁矿和赤铁矿，其原因是水铁矿结构

的无定形使其比表面积远大于针铁矿和赤铁矿。莫德清等[45]研究了水合氧化铁对含磷废水的吸附特性。研究表明,在酸性条件下吸附性能较好,当溶液 pH 值为 2 时,对磷的去除率达 92.5%;而在碱性条件下去除率为 35%。齐晓璐等[48]将三价铁盐与一定摩尔比的 OH^- 混合,通过原位水解生成的羟基氧化铁(原位 FeO_xH_y)并将其用于控磷。结果发现:不同摩尔比条件下原位 FeO_xH_y 对磷的去除率均随铁投量增大而升高,且在中性 pH 范围内具有最佳效果;在相同铁投量条件下,磷去除率随着 OH^- 与 Fe^{3+} 摩尔比的升高而降低。对于碱度较低的体系,通过投加一定量 OH^- 可促进 Fe^{3+} 水解,进而使其更易与水中的 $H_2PO_4^-$ 与 HPO_4^{2-} 结合,生成具有多核羟基的磷酸铁络合物。李海宁等[51]研究表明,包覆海砂能够充分发挥铁锰复合氧化物对磷的吸附性能,最大磷吸附容量达 1.2 mg/g,且对磷的吸附速率较快。陆燕勤等[49]发现磷的去除率随着沸石负载氧化铁吸附剂投加量和铁负载含量的增加而升高,吸附效果在中性条件下最佳,沸石负载氧化铁具有控磷性能好、容易再生和价格低廉等特点,在实际水处理应用中具有广泛的前景。

3.4　氧化铝矿物

活性氧化铝是一种多孔、高分散度的材料,有很大的比表面积,其微孔表面具有较强吸附能力,是一种有效的除磷吸附剂,可应用于提高自来水的生物稳定性和水体磷污染控制[52,54]。磁性氧化铝在 pH 值为 5~9 的范围内吸附磷效果最好,最大磷吸附量为 12.9 mg/g,且去除较快速,温度的升高对其最大吸附量略有提升作用。在实际污水处理中,其最佳投量为 1.25 kg/t,且使用 1 mol/L NaOH 可以成功地对吸附后的磁性氧化铝进行解吸,磁性氧化铝显示出良好的磷回收和反复利用的性质[57]。Tofik 等[59]制备了铁铝二元氧化物纳米材料并将该吸附材料应用于水体磷吸附研究,发现铁铝二元氧化物纳米材料对磷具有强吸附性,最大的吸附率为 16.4 mg/g,吸附效率可达 99.9%,是治理水体磷污染的新型材料。

4　黏土矿物的除磷机理及其主要影响因子

4.1　黏土矿物的除磷机理

4.1.1　硅酸盐黏土矿物的除磷机理

硅酸盐黏土矿物对磷的去除机理主要包括静电吸附、离子配位交换和共沉淀等。静电吸附表现为黏土矿物对极性物质的优先选择性吸附作用,而磷酸根离子带有负电荷,容易被吸附。离子配位交换是指黏土矿物中的金属离子在水体中以氢氧化物形式存在,水体中 HPO_4^{2-} 可与 OH^- 进行离子配位交换。共沉淀作用为黏土矿物中的 Ca,Fe 和 Al 等化学成分与水体和底泥中的活性磷转化为 Ca-P,Fe-P 和 Al-P 等难溶的磷酸盐,从而将磷固化与沉积。Zhu 等[32]研究了无机—有机复合改性蒙脱石对磷酸盐的吸附机理,发现吸附剂表面的 Al—OH 官能团被 PO_4^{3-} 替代,为离子配位交换。王虹[67]研究表明锆改性膨润土主要是以配位体交换和内层络合形式吸附磷,并以金属氧化物结合态磷和残渣态磷的形式存在,在低溶解氧条件下难以释放出来。锁磷剂的控磷机制主要有吸附与共沉淀 2 种作用(图 1),即由锁磷剂中的化学活性成分镧与水体中的磷酸根反应,生成溶解度极低的磷酸镧沉淀,并附着在悬浮颗粒载体上,进一步吸附磷酸盐而后随颗粒缓慢沉降到水体底部[28,63]。

Yin 等[14]研究表明,在 700 ℃下热处理的天然富钙凹凸棒石(NCAP700)中的活性钙对磷具有极强的固定能力,不仅其下沉过程中会吸附水体中的磷酸盐,而且在底泥表面还可形成一层薄的覆盖层,能有效抑制底泥中活性磷向上覆水体中的释放(图 2)。显然,该钝化剂兼有化学沉淀与物理覆盖 2 种功能。

4.1.2　金属氧化物的除磷机理

除上述几种作用外,金属氧化物除磷还有表层沉淀、路易斯酸碱作用等,均与水体的 pH 有关,适宜 pH 值范围为 2~10[50](图 3)。表层沉淀通常快速而难以逆转,当水体中沉淀组分的浓度超过了沉淀的溶度积时,磷与金属离子的沉淀就会发生[68]。路易斯酸碱作用表现在低 pH 时,溶液中存在过量的 H^+,金属活性位点被质子化成弱酸,充当电子受体;磷酸根离子成为一个弱碱,作为电子供体。在碱性环境下,金属活性位点变成弱碱,磷酸根离子变成弱酸。这意味着在金属活性位点和 PO_4^{3-} 之间存在着电子受体和路易斯酸碱作用,且金属活性位点可能与磷酸盐中的氧阴离子发生反应,形成 M—O 配位键。当一个磷酸盐分子靠近金属中心时,聚类表面会释放一个 H_2O 群,通过酸碱性的路易斯相互作用,可能形成一个单配位基复合物。这种单配位基复合物会继续攻击未反应的邻水或羟基物种,形成一个双配位基复合体[69]。

氧化铁表面的氧原子在水中会发生水化作用生成表面羟基及 $Fe(OH)_3$,能强烈吸附水中的磷酸盐;同时也能与磷酸盐反应生成以 $FeOOH\text{-}PO_4$ 形态

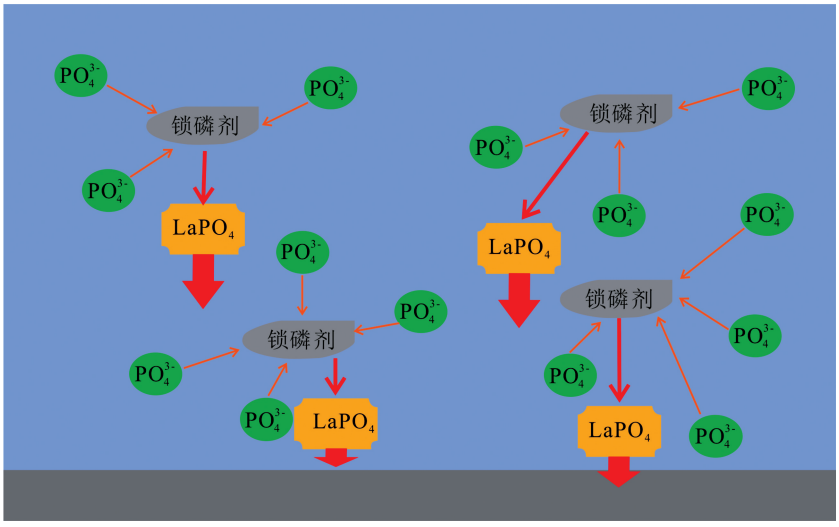


图 1 锁磷剂的除磷机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of P control mechanism of Phoslock

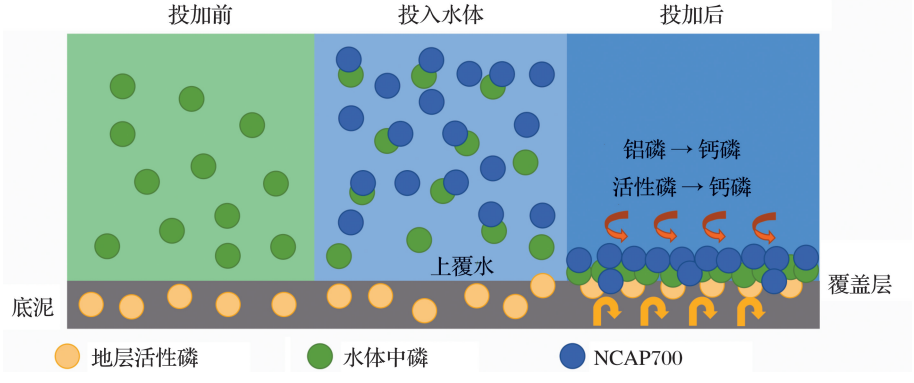


图 2 凹凸棒石的除磷机理示意图[14]

Fig.2 Schematic diagram of P control mechanism of NCAP700[14]

存在的络合物[18]。Kim 等[47]采用磷核磁共振技术揭示了铁氧(氢氧)化物与水体中磷酸盐的作用机理,发现主要以 Fe—O—P 共价键结合。而铝氧(氢氧)化物可以对磷酸盐通过配位交换作用方式在(氢)氧化铝表面形成(如 $NaAl_3(OH)_4(PO_4)_2$, $Al_3(OH)_3(PO_4)_2$ 和 $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ 等)内层络合物[70]。

4.2 黏土矿物除磷的热力学与动力学机制及其主要影响因子

4.2.1 黏土矿物吸附磷的热力学与动力学机制

不少学者研究了黏土矿物对磷的吸附热力学与动力学过程。改性黏土矿物对磷的等温吸附过程通常符合 Linear, Langmuir 或 Freundlish 吸附模型,动力学过程可用 Elovich 模型、准一级动力学模型或准二级动力学模型进行描述[50]。例如,Tanyol 等[29]研究发现热活化膨润土的对磷的吸附更符合 Langmuir 等温线模型,吸附过程受外部传质和内扩散的控制,在早期阶段是外部传质,而后阶段是内部扩散;吸附动力学符合准二级模型,说明二者之间具有高亲和性,且吸附为自发的吸热过程。Yan 等[27]发现,羟基铝、铁等柱撑膨润土对水溶液中磷酸盐的吸附均符合准二级模型,实验数据与 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线模型吻合得很好。对于热改性凹凸棒石,在溶液磷浓度低于 0.5 mg/L 时,Linear 模型可以很好地描述磷的吸附过程,而在较高磷浓度下(>1 mg/L),更符合 Langmuir 等温吸附模型[34]。铁氧化物吸附磷属于快速吸附(15 s 内)且吸附动力学符合准二级动力学模型,吸附过程主要受化学吸附机理的控制;Freundlich 模型可很好地描述磷在氧化铁表面的吸附行为[48]。铝氧化物吸附

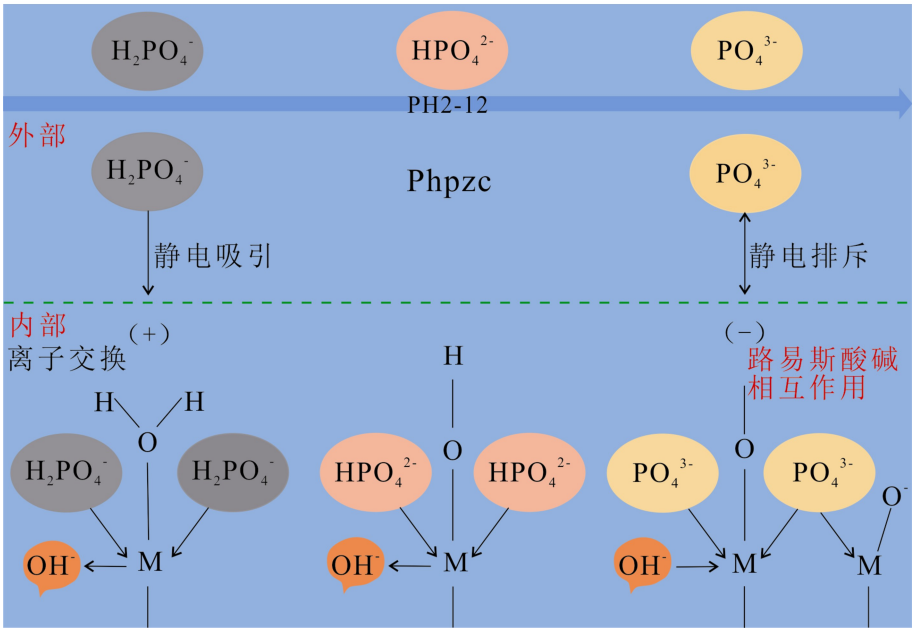


图 3　金属氧化物除磷机理示意图[50]

Fig.3　Schematic diagram of P control mechanism of metal oxides[50]

磷的动力学过程一般符合 Elovich 模型[50,70]。

4.2.2　黏土矿物除磷的主要影响因子

黏土矿物对磷的控制效果与其自身物化性质、投加量、反应时间和水体环境状况密切相关,如 pH 值、水温、DO、水体磷浓度、有机质、光照、水动力和水生生物组成等。黏土矿物组成中的钙素含量、胶体氧化铁和胶体氧化铝等活性化学成分的比例,是决定其去除磷能力的重要前提[14]。Huang 等[25]研究发现锆铝柱撑蒙脱石对磷酸盐的吸附容量随 pH 值的降低而增加;共存阴离子的存在(如 SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-)对吸附容量具有一定的影响。低光照强度下,溶液中各种离子的活性增加,导致膨润土对磷的吸附效果较好,而当光照强度过大时,整个溶液中的熵值过高,导致溶液系统不稳定,不利于对磷的控制[71]。最新研究表明,锁磷剂的应用受水体溶解氧和 pH 值的影响较小[72],但受水体碱度及溶解有机质的干扰较大[73]。水体中腐殖质可以与锁磷剂中的镧结合,使钝化磷的效果大大减弱。金属氧化物除磷方面主要受水体 pH 和氧化还原电位的影响。此外,黏土矿物投加量的增加有利于对磷的控制。例如,Márquez-Pacheco 等[62]发现当锁磷剂投加比例(锁磷剂与水体总磷量比)为 15∶1 时,15 天后水库溶解性磷酸盐浓度下降 25%~50%,将投加比例提高为 40∶1时,2 周时间内水体磷含量下降约 75%。

5　黏土矿物的“二次释放”对水生生态环境的影响

近年来,随着铁盐、铝盐、钙盐及黏土矿物等不同类型钝化剂的逐渐应用,其对水生生态环境的潜在影响也开始引发关注。例如,铝改性钝化剂的应用可导致水体溶解铝含量升高,从而降低生物多样性,并引起鱼类腮畸形甚至死亡。一些研究表明,胶状 $Al(OH)_3$ 絮凝体可长期在动物细胞表面凝聚引起生物腮肥大,从而导致无脊椎动物的种类和数量减少,以及鱼类的死亡,导致水生生态环境恶化[74,75]。一些富钙黏土矿物钝化剂的投放会使水体 pH 值及水体碱度升高,进而引起金属氧化物结合态磷的释放,并危害水生生物[2]。湖泊中施加锁磷剂后立即可以检测到镧的浓度,并对浮游动物(如大型溞和网纹溞)产生短期的负面效应,而对于人类健康风险可以忽略不计[15]。此外,黏土矿物沉降到水体底部,会在沉积物表面形成一层薄的覆盖层,进而改变水体溶解氧的扩散度,影响底栖生物的生境与摄食活动[76,77]。因此,黏土矿物的使用不仅关系到水体和底泥磷污染控制的效果,还关系到对水生生态环境的潜在影响。在黏土矿物的使用过程中应加强对水质和水生生物的实时监测,对除磷效果与潜在生态风险进行客观评价。

6 展 望

综上所述,黏土矿物本身无臭、无味、无毒,且比表面积大、孔隙多、吸附性能强、化学稳定性好,可作为富营养化水体中内负荷磷控制的新材料,具有广阔的应用前景。今后还需着重加强以下几个方面的研究:

(1)根据不同湖库的水文地质特征,特别是水深、水动力条件、底泥性质与生物种群等特征,弄清水体及底泥中磷的来源、污染程度和迁移活化通量,确定适宜的黏土矿物类型、用量与改性方法,建立科学的应用技术方案。

(2)运用梯度扩散薄膜技术(Diffusive Gradients in Thin films,DGT)等原位微界面高分辨率手段和 ^{31}P NMR、X 射线吸收精细结构光谱等现代表征技术,深入阐明黏土矿物在不同环境介质中微观控磷机制及其主要影响因子。

(3)改性黏土的使用量和频率不仅关系到富营养化水体磷的控制效果,也关系到水生生物体的安全。例如,铝改性黏土可能因铝盐的溶解或水解作用而导致生物慢性铝中毒。锁磷剂中的改性物镧在一定剂量范围内也会对生物体产生毒理学效应。因此,在改性黏土矿物的施用过程中,除加强对控磷效果的长期评估外,也要对水质和水生生物进行实时监测。

(4)探索黏土矿物与其他材料或技术的联合应用。不同黏土矿物具有各自的优缺点和适宜应用条件,因此其单一应用在某些湖库中可能难以取得理想效果,应加强与其他材料或技术联合应用的试验与示范研究。如利用壳聚糖改性黏土,既能高效吸附水体中的磷,也能促进藻华的絮凝沉降。黏土矿物也可与生态浮床配合使用,生态浮床可以消减风浪等水动力扰动对黏土矿物控磷效果的影响,进一步吸纳富营养化水体中的磷酸盐,增加透明度和溶解氧,从而更好地改善水质。

参考文献(References):

[1] Wu Fengchang, Jin Xiangcan, Zhang Runyu, *et al*. Effects and significance of organic nitrogen and phosphorous in the lake aquatic environment[J]. *Journal of Lake Science*, 2010, (1): 1-7.[吴丰昌,金相灿,张润宇,等.论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J].湖泊科学,2010,(1):1-7.]

[2] Yang Yongqiong, Chen Jing'an, Wang Jingfu, *et al*. Research progress of sediments Phosphorus in-situ inactivation[J]. *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[J].地球科学进展,2013,28(6):674-684.]

[3] Carpenter S R. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(32): 11 039-11 040.

[4] Liu X, Sheng H, Jiang S, *et al*. Intensification of phosphorus cycling in China since the 1600s[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(10): 2 609-2 614.

[5] Yan Z, Han W, Peñuelas J, *et al*. Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under anthropogenic impacts[J]. *Ecology Letters*, 2016, 19(10): 1 237-1 246.

[6] Egemose S, Reitzel K, AndersenF Ø, *et al*. Chemical lake restoration products: Sediment stability and phosphorus dynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(3): 985-991.

[7] Meis S, Spears B M, Maberly S C, *et al*. Assessing the mode of action of Phoslock ® in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK)[J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4 460-4 473.

[8] Jia Y, Wang H, Zhao X, *et al*. Kinetics, isotherms and multiple mechanisms of the removal for phosphate by Cl-hydrocalumite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 129: 116-121.

[9] Rai J, Kumar D, Pandey L K, *et al*. Potential of cyanobacterial biofilms in phosphate removal and biomass production[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 177: 138-144.

[10] Blaney L M, Cinar S, Sengupta A K . Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater[J]. *Water Research*, 2007, 41(7): 1 603-1 613.

[11] Li Bolin, Liang Ya'nan, Zhang Chengchen, *et al*. Preparation of monohydrallite-coal ash composite flocculant: Phosphorus removal performance and flocculation mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(7): 2 503-2 511.[李柏林,梁亚楠,张程琛,等.粉煤灰—铝土矿改性制备铝铁复合混凝剂的除磷性能及混凝机理研究[J].环境科学学报,2016,36(7):2 503-2 511.]

[12] Gibbs M M, Hickey C W, Özkundakci D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: Sediment incubations[J]. *Hydrobiologia*, 2011, 658(1): 253-275.

[13] Cooke G D, WelchEB, MartinA B, *et al*. Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes[J]. *Hydrobiologia*, 1993, 253(1/3): 323-335.

[14] Yin H, Kong M. Reduction of sediment internal P-loading from eutrophic lakes using thermally modified calcium-rich attapulgite-based thin-layer cap[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151(3): 178-185.

[15] Copetti D, Finsterle K, Marziali L, *et al*. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review[J]. *Water Research*, 2016, 97: 162-174.

[16] Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. Analysis of Clay Minerals and Clay Minerals[M]. Beijing: Maritime Press, 1990.[赵杏媛,张有瑜.粘土矿物与粘土矿物分析[M].北京:海洋出版社,1990.]

[17] Ye H, Chen F, Sheng Y, *et al*. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites[J]. *Separation & Purification Technology*, 2006, 50(3): 283-290.

[18] Cornell R M, Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

[19] Nilsson N, Persson P, Lövgren L, *et al*. Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite (α-FeOOH) particles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(22): 4 385-4 395.

[20] Huang Xiaorong, Li Xuehui. Surface acidity and basicity of γ-Alumina membrane[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2001, 15(1): 6-10. [黄肖容, 李雪辉. γ-氧化铝膜的表面酸碱性[J]. 分子催化, 2001, 15(1): 6-10.]

[21] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, *et al*. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2003, 257(1): 135-140.

[22] Li Xing, Fan Qian, Yang Yanling, *et al*. Adsorption performance of trace phosphorus removal by modified active aluminum oxide [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2009, 35(6): 825-829. [李星, 范茜, 杨艳玲, 等. 改性活性氧化铝吸附去除水中痕量磷的性能[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(6): 825-829.]

[23] Pawar R R, Gupta P, Lalhmunsiama, *et al*. Al-intercalated acid activated bentonite beads for the removal of aqueous phosphate[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572: 1 222-1 230.

[24] Borgnino L, Avena M J, Pauli C P D. Synthesis and characterization of Fe(III)-montmori-llonites for phosphate adsorption[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2009, 341(1/3): 46-52.

[25] Huang W, Chen J, He F, *et al*. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: Insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 104: 252-260.

[26] Kasama T, Watanabe Y, Yamada H, *et al*. Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH[J]. *Applied Clay Science*, 2004, 25(3/4): 167-177.

[27] Yan L G, Xu Y Y, Yu H Q, *et al*. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/3): 244.

[28] 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.

[29] Tanyol M, Yonten V, Demir V. Removal of phosphate from aqueous solutions by chemical-and thermal-modified bentonite clay [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2015, 226(8): 1-12.

[30] Wang J, Ma H, Yuan W, *et al*. Synthesis and characterization of an inorganic/organic Modi-fied bentonite and its application in methyl orange water treatment[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 52(40/42): 7 660-7 672.

[31] Ma J, Zhu L. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 982-988.

[32] Zhu R, Zhu L, Zhu J, *et al*. Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-Al13 intercalated bentonites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1 590-1 594.

[33] Gan F, Zhou J, Wang H, *et al*. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite[J]. *Water Research*, 2009, 43(11): 2 907-2 915.

[34] Han Meixiang, Yin Hongbin, Tang Wanying. Phosphorus sorption from aqueous solution by the thermally-treated attapulgite amended sediment[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1): 100-108. [韩梅香, 尹洪斌, 唐婉莹. 热改性凹土钝化底泥对水体磷的吸附特征研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 100-108.]

[35] Gan Fangqun, Zhou Jianmin, Wang Huoyan, *et al*. Effect of acid concentration on phosphate adsorption capacity of acid modified palygorskites[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(2): 319-324. [干方群, 周健民, 王火焰, 等. 不同浓度酸改性对凹凸棒石粘土磷吸附性能的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(2): 319-324.]

[36] Jozefaciuk G, Matykasarzynska D. Effect of acid treatment and alkali treatment on nanopore properties of selected minerals[J]. *Clays & Clay Minerals*, 2006, 54(2): 220-229.

[37] Zhang Jianmin, Zhou Lei, Liu Yutao, *et al*. Modification of paiygorskites by alkali-acid and the effect of the phousphorus removal [J]. *Journal of Xi' an Polytechnic University*, 2013, 27(6): 760-763. [张建民, 周磊, 刘玉涛, 等. 凹凸棒石的碱酸改性及除磷效果探究[J]. 西安工程大学学报, 2013, 27(6): 760-763.]

[38] Pan M, Lin X, Xie J, *et al*. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(8): 4 492-4 500.

[39] Zhang Y, Lv X J, Kou X Y. Kinetics and thermodynamic investigation of phosphate adsorption on $AlCl_3$ modified palygorskite[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 683: 530-533.

[40] Chen H, Zhang J P. Study on preparation of organo-attapulgite clays and properties of superabsorbent composites[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2006, 23(1): 69-73.

[41] Zhang J M, Zhang Q, Meng L G, *et al*. Influence of graft modification process on organic grafted attapulgite adsorbing phosphorus [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2014, 45(3): 47-51.

[42] Bailey R P, Bennett T, Benjamin M M. Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-oxide-coated sand[J]. *Water Science & Technology*, 1992, 26(5/6): 1 239-1 244.

[43] Xu Guangmei, Shi Zhou, Deng Jun. Characterization of adsorption of antimony and phosphate by using IOCS with XRD, FTIR and XPS[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(3): 402-407. [许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁吸附除锑、磷的 XRD、FTIR 以及 XPS 研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 402-407.]

[44] Xiang Xuemin, Liu Ying, Zhou Jiti, *et al*. Sorption-desorption of phosphate in wastewater by hydrous iron oxide[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(11): 3 059-3 063. [项学敏, 刘颖, 周集体,

等.水合氧化铁对废水中磷酸根的吸附—解吸性能研究[J].环境科学, 2008,29(11):3 059-3 063.]

[45] Mo Deqing, Duan Junyuan, Wang Xijing. Studyon phosphate contained waste water adsorption byhydrous iron oxide[J]. *Environmental Science &Technology*, 2012, 35(Suppl.2): 66-69.[莫德清,段钧元,王曦兢.水合氧化铁对含磷废水的吸附特性研究[J].环境科学与技术,2012,35(增刊2):66-69.]

[46] Genz A, Kornmüller A, Jekel M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide[J]. *Water Research*, 2004, 38(16):3 523-3 530.

[47] Kim J, Li W, Phillips B L, *et al*. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α-FeOOH), akaganeite (β-FeOOH), and lepidocrocite (γ-FeOOH): A31P NMR study[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10):4 298-4 305.

[48] Qi Xiaolu, Sun Lihua, Zhang Yajun, *et al*. Effectiveness and mechanism of the in situ formed iron hydroxide (FeO_xH_y) towards the removal of phosphate by coagulation and adsorption[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(2): 505-512.[齐晓璐,孙丽华,张雅君,等.原位水解生成的羟基氧化铁凝聚吸附除磷效能与机制[J].环境工程学报,2014,8(2):505-512.]

[49] Lu Yanqin, Zhu Li, He Zhaoju, *et al*. Phosphate adsorption from waste water byiron-oxide coated-zeolite[J]. *Environmental Engineering*, 2015, (4):48-52.[陆燕勤,朱丽,何昭菊,等.沸石负载氧化铁吸附剂吸附除磷研究[J].环境工程,2015,(4):48-52.]

[50] Li M, Liu J, Xu F, *et al*. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review[J]. *Environmental Reviews*, 2016, 24(3): 319-332.

[51] Li Haining, Chen Jing, Li Qiumei, *et al*. Adsorptive removal of phosphate from water using Fe-Mn binary oxide coated sea sand [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(3): 880-886.[李海宁,陈静,李秋梅,等.铁锰复合氧化物包覆海砂的吸附除磷研究[J].环境科学学报,2016,36(3):880-886.]

[52] Ku Y, Chiou H M. The Adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2002, 133(1/4):349-361.

[53] Wang J L, Zhang Y J, Feng C M, *et al*. Adsorption capacity for phosphorus comparison among activated alumina, silica sand and anthracite coal [J]. *Journal of Water Resource & Protection*, 2009, 1(4):260-264.

[54] Meng Wenna, Xie Jie, Wu Deyi, *et al*. Study on phosphate removal and recovery by activated alumina[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(1):231-236.[孟文娜,谢杰,吴德意,等. 活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究[J].环境科学,2013,34(1):231-236.]

[55] Chubar N I, Kanibolotskyy V A, Strelko V V, *et al*. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2005, 255(1/3):55-63.

[56] Bozorgpour F, Ramandi H F, Jafari P, *et al*. Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al_2O_3/Fe_3O_4 composite nanofibrous adsorbent: Comparison with chitosan/Al_2O_3/Fe_3O_4 beads [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 93(Pt A):557-565.

[57] Lai Li, Xie Qiang, Fang Wenkan, *et al*. Removal and recycle of phosphor from water using magnetic core/shell structured Fe_3O_4@SiO_2 nanoparticles functionalized with hydrous aluminum oxide [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4):1 444-1 450.[赖立,谢强,方文侃,等.水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe_3O_4@SiO_2 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用[J].环境科学,2016,37(4):1 444-1 450.]

[58] Jeong Y, Fan M, Singh S, *et al*. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents[J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2007, 46(10): 1 030-1 039.

[59] Tofik A S, Taddesse A M, Tesfahun K T, *et al*. Fe-Al binary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 2 458-2 468.

[60] Robb M, Greenop B, Goss Z, *et al*. Application of Phoslock TM, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: Preliminary findings[J]. *Hydrobiologia*, 2003, 494(1/3): 237-243.

[61] Lürling M, Van O F. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation[J]. *Water Research*, 2013, 47(17): 6 527.

[62] Márquez-Pacheco H, Hansen A M, Falcón-RojasA. Phosphorous control in a eutrophied reservoir[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2013, 20(12): 8 446-8 456.

[63] Gunn I D M, Meis S, Maberly S C, *et al*. Assessing the responses of aquatic macrophytes to the application of a lanthanum modified bentonite clay, at Loch Flemington, Scotland, UK[J]. *Hydrobiologia*, 2014, 737(1): 309-320.

[64] Zhu Guangwei, Li Jing, Zhu Mengyuan, *et al*. Efficacy of phoslock on the reductionof sediment phosphrus release in West Lake, Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2017, (4): 1 451-1 459.[朱广伟,李静,朱梦圆,等.锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果[J].环境科学,2017,(4):1 451-1 459.]

[65] Yin H, Kong M, Fan C. Batch investigations on P immobilization from wastewaters and sediment using natural calcium rich sepiolite as a reactive material[J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4 247-4 258.

[66] Kang S K, Choo K H, Lim K H. Use of iron oxide particles as adsorbents to enhance phosp horus removal from secondary wastewater effluent[J]. *Separation Science & Technology*, 2003, 38(15): 3 853-3 874.

[67] Wang Hong. Study on the Adsorption of Phosphorus in Water and Sediment by Using Zirconium-Modified Clay and Lanthanum-Modified Zeolite [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.[王虹.锆改性粘土和镧改性沸石的固磷作用研究[D].上海:上海海洋大学,2016.]

[68] Jung Y, Alam S U, Sun Y, *et al*. Removal and recovery of phosphate from water using sorption[J]. *Critical Reviews in Environ-*

mental Science & Technology, 2014, 44(8): 847-907.

[69] Acelas N Y, Martin B D, López D, *et al*. Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1 353-1 360.

[70] 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: 8 308-8 315.

[71] Si Jing, Lu Shaoyong, Jin Xiangcan, *et al*. Effect of pH value and light on La-modified bentonite adsorption of phosphorus and nitrogen in water[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(9): 946-950. [司静, 卢少勇, 金相灿, 等. pH 值和光照对镧改性膨润土吸附水中氮和磷的影响[J]. 中国环境科学, 2009, 29(9): 946-950.]

[72] Ross G, Haghseresht F, Cloete T E. The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock ©, a phosphorus binding clay [J]. *Harmful Algae*, 2008, 7(4): 545-550.

[73] Reitzel K, Balslev K A, Jensen H S. The influence of lake water alkalinity and humic substances on particle dispersion and lanthanum desorption from a lanthanum modified bentonite[J]. *Water Research*, 2017, 125: 191-200.

[74] Steinman A D, Ogdahl M. Ecological effects after an alum treatment in Spring Lake, Michigan[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(1): 22-29.

[75] Egemose S, Wauer G, Kleeberg A. Resuspension behavior of aluminum treated lake sediments: Effects of ageing and pH[J]. *Hydrobiologia*, 2009, 636(1): 203-217.

[76] Svatos K. Commercial silicate phosphate sequestration and desorption leads to a gradual decline of aquatic systems[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 25(3): 1-7.

[77] Waajen G, Pauwels M, Lürling M. Effects of combined flocculant-Lanthanum modified bentonite treatment on aquatic macroinvertebrate fauna[J]. *Water Research*, 2017, 122: 183.

Research Advance in the Application of Clay Minerals to Phosphorus Pollution Control in Eutrophic Water Bodies and Sediments*

Zou Yinhong[1,2], Zhang Runyu[1*], Chen Jing'an[1], Wang Liying[1], Lu Dingpan[1,2]

(1. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550081, *China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: Eutrophication has become a major global environmental concern. As the main factor responsible for freshwater lakes and reservoirs eutrophication, the excessive input of phosphorus (P) initiates phytoplankton blooms as well as the significant reduction in dissolved oxygen and transparency in lake, thus secreting algae toxins and derived odor substances which seriously threaten the ecosystem and human life. When the external inputs are effectively curbed, the control of internal-P loading including eutrophic water and sediment directly determines the effectiveness of eutrophication. Clay minerals are a kind of nonmetallic mineral resources widely distributed in nature. It has been extensively applied in ecological environment restoration and management in recent years, ascribing to its large specific surface area, porosity and the excellent surface adsorption and ion exchange performance. This paper introduced the main types of clay minerals and their physicochemical characteristics, summarized the advantages and disadvantages of different modification methods on typical clay minerals, presented the latest research results of its application in P control of eutrophic water and sediment, discussed the factors influencing the mechanism of P removal and their potential ecological environment impact, and pointed out the future research direction.

Key words: Eutrophication; Phosphorus; Chemical inactivation; Clay minerals; Modification.

* **Foundation item**: Project supported by the National Natural Science Foundation of China "Inactivation mechanisms of internal—P loading of eutrophic lake using clay minerals and the combined impact of organic matter" (No. 41573133); The Science and Technology Project of Guizhou Province "Water environmental health risks and integrated control theory and technology of typical deep-water lakes and reservoirs in Guizhou Province" (No. [2015] 2001).

First author: Zou Yinhong (1987-), male, Zunyi City, Guizhou Province, Master student. Research areas include water pollution control. **E-mail**: zouyinhong@vip.gyig.ac.cn

* **Corresponding author**: Zhang Runyu (1979-), male, Ulanqab City, Inner Mongolia, Professor. Research areas include environmental geochemistry. **E-mail**: zhangrunyu@vip.gyig.ac.cn