

黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨

III 磷酸盐交叉缓冲图及“稳定 pH 范围”^{*}

石晓勇 史致丽

(青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

提要 于 1994 年 5 月—1995 年 6 月在实验室进行了不同磷酸盐浓度、pH 条件下的悬浮物吸附解吸模拟实验,对黄河口磷酸盐的缓冲机制进行了探讨。黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附量(解吸量)随磷酸盐浓度的增大而增大(减小),零平衡时磷酸盐浓度(EPC₀)值在 0.4—1.3 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 之间,且随温度的升高和悬浮物粒度的增大而略有减小。黄河口悬浮物的线性吸附系数(K) 在 0.03—0.40 dm^3/g 之间,且随温度的升高呈线性关系增加,随悬浮物粒度的减小呈指数形式增加。盐度对 EPC₀ 和 K 基本没有影响。在 pH 对黄河口悬浮物吸附和解吸磷酸盐的影响实验中,首次发现在 pH 约为 7.7—9.3 范围内存在“稳定 pH 范围”,在此范围内悬浮物对磷酸盐的吸附量和解吸量不随水体 pH 值发生变化。此范围的大小和位置随实验条件不同而略有变化,稳定 pH 范围随温度的上升有所减小且左移(pH 减小方向),随着悬浮物粒度的增大稳定 pH 范围有所增大且右移。

关键词 磷酸盐 黄河口 缓冲 悬浮物颗粒 稳定 pH 范围

学科分类号 P734.2

河口区磷酸盐的缓冲机制目前主要有两种观点,即由颗粒物对磷酸盐的吸附—解吸作用控制和由颗粒物中的磷—钙矿物的沉淀(溶解)作用控制。Mississippi 河口的磷酸盐浓度高达 8—10 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$, Fox 等(1985, 1987)认为,该河口磷酸盐浓度是由磷钙矿物的沉淀—溶解平衡所控制,且已证明该河口沉积物中磷酸钙含量相当高。黄河口磷酸盐浓度与世界各大河口水平相当,变化范围在 0—1.2 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 之间(吕小乔等, 1985),但其总碱度和钙含量均很高,不仅居中国河流之首,而且分别为世界河口平均值的 4 倍和 3 倍,且泥沙含量极高,是世界上具有代表性的大河。在初步对黄河口沉积物吸附和解吸磷酸盐进行研究的基础上(石晓勇等, 1999a, b),本文利用黄河口悬浮物、渤海 G10 沉积物及碳酸钙固体(优级纯),针对河口区悬浮颗粒物在不同磷酸盐浓度和 pH 条件下的吸附解吸特性,进一步研究了水体磷酸盐含量及 pH 值对缓冲作用的贡献。

1 研究方法

1.1 样品采集

同石晓勇等(1999a)。

^{*} 国家自然科学基金资助项目,49476286 号。石晓勇,男,出生于 1968 年 4 月,硕士,讲师, E-mail: shixy@mail.ouqd.edu.cn

收稿日期: 1998-11-13, 收修改稿日期: 1999-12-17

1.2 实验方法

同石晓勇等(1999a),同时测定水体 pH 值。

1.3 实验因素及条件的选择

1.3.1 磷酸盐浓度、温度 同石晓勇等(1999a)。

1.3.2 pH 值 采用 pH 范围 6—10(平衡后 pH 值),实验间隔小于 0.5pH,精度优于 ±0.02pH。实验采用盐度为 16 的黄河水—海水混合液,悬浮物含量为 5g/dm³,以优级纯 HCl 和 NaOH 溶液调节混合液 pH 至适当值,且对容器、滤膜及试剂背景值做了校正。

2 结果与讨论

2.1 沉积物成分分析

利用 X-衍射对黄河口几种悬浮物、渤海 G10 沉积物进行了矿物成分分析,结果见表 1。

表 1 悬浮物的矿物成分及百分含量(%)

Tab. 1 The mineral composition and percentage(%) of suspended particles

悬浮物	石英	长石	方解石	伊利石 (云母)	绿泥石	高岭石	蒙脱石	磷-钙 矿物
> 0.063	62	22	6	3	3	2	1	1
0.063—0.032	56	18	12	5	3	3	2	1
0.032—0.016	51	13	12	9	5	6	3	1
< 0.016	50	11	16	9	5	6	3	nd
H1	59	18	9	6	3	2	2	1
H2	42	11	18	12	6	7	4	nd
G10	43	14	23	8	5	5	2	nd

注: nd 为未检出。

由表 1 可知,黄河口悬浮物中石英和长石占绝大部分,其次是方解石和少量的伊利石,磷-钙矿物基本上没有检出,且石英和长石含量随粒度减小明显减少,方解石含量随粒度减小明显增高。粒度较小的沉积物样品基本没有检出磷-钙矿物,而实验证明这些沉积物样品对磷酸盐的吸附、解吸量较大,初步表明磷-钙矿物在黄河口磷酸盐缓冲机制中所起的作用较小(石晓勇等,1999a)。

2.2 磷酸盐浓度影响

不同磷酸盐浓度对吸附量的影响比较明显,实验结果表明:悬浮物对磷酸盐的吸附量随着磷酸盐浓度的升高而增大,几乎呈直线关系上升。以吸附量对平衡时水体磷酸盐浓度作图,则得到交叉缓冲图,见图 1。在纵坐标 0 点以下为沉积物的解吸量;在纵坐标 0 点以上为沉积物的吸附量;在吸附量为 0 时的磷酸盐平衡浓度值为悬浮物的 EPC₀ 值,称为“零平衡时磷酸盐浓度”,在此浓度时沉积物对磷酸盐既不吸附也不解吸。EPC₀ 处该曲线的切线斜率,称为“线性吸附系数”(K),是表征悬浮物吸附和解吸能力的参数。

经二次曲线拟合,计算出交叉缓冲图的 EPC₀ 值和线性吸附系数(K)。实验结果显示,黄河口沉积物的 EPC₀ 值范围在 0.4—1.3μmol/dm³ 之间,这与 Pomeroy 等(1965)的 EPC₀ 值范围为 0.7—1.6μmol/dm³ 的结论相近。

温度对 EPC₀ 的影响不太明显,H2 沉积物随温度的升高(5—30℃)其 EPC₀ 值(为 1.0—1.2μmol/dm³)约下降 0.2μmol/dm³(图 1a, S=16);H1 悬浮物 EPC₀ 值(为 0.6—0.8μmol/dm³)较小(图 1b, S=16),且其降低值略小,这可能是由于 H1 样品粒度较大而吸附量和解

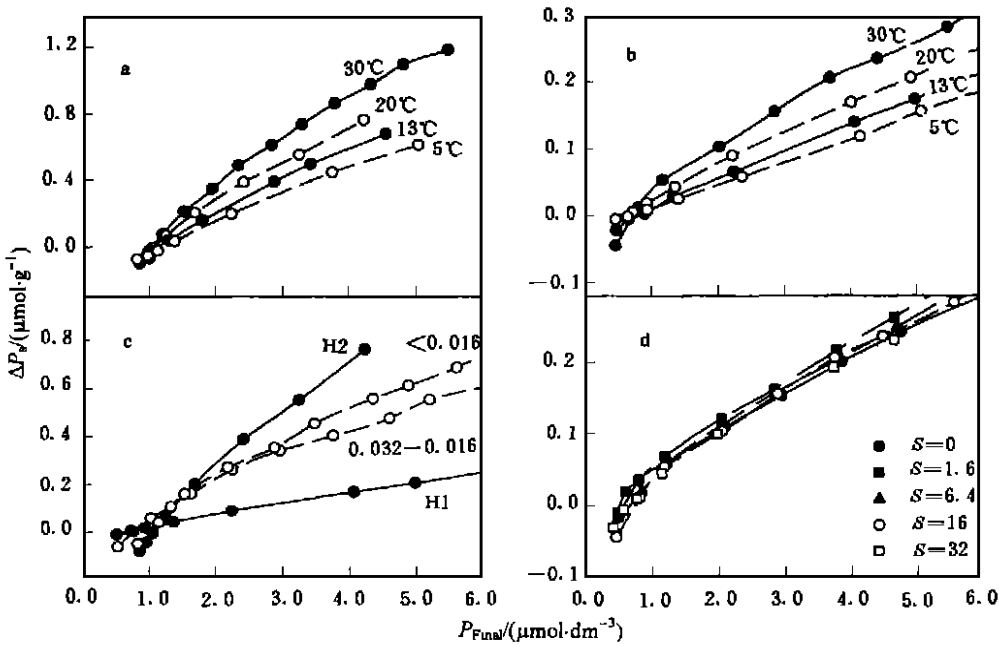


图 1 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附量和解吸量与水体磷酸盐浓度关系

Fig. 1 Variation of adsorption and desorption amount of phosphate by Huanghe River estuarine suspended particles related to phosphate concentration

吸量均较小的缘故。随着沉积物粒度的减小, 吸附量和解吸量均增大, EPC_0 值也随之升高, 20 °C 时从 0.6 增至 1.14 mol/dm³ (图 1c, 20 °C, $S=16$); 盐度对 EPC_0 值的影响不十分明显, 随着盐度的增大 EPC_0 值仅略有增大, $S=16$ 时 EPC_0 值较大 (图 1d, 30 °C, H1)。黄河口悬浮物的 K 值在 0.03—0.40 dm³/g 之间, 盐度对 K 值基本没有影响 (图 1d); 随温度升高 H1 和 H2 悬浮物的 K 值均呈线性增加 (图 2), 即温度升高使悬浮物对磷酸盐的吸附和解吸能力呈线性增强, 分别符合方程:

$$K_{H1} = 0.0251 + 0.00165 \cdot t$$

$$(r = 0.9938, n = 4)$$

$$K_{H2} = 0.1630 + 0.00792 \cdot t$$

$$(r = 1.0000, n = 4)$$

K 值随粒度的减小呈指数形式增加, 且粒度对 K 值的影响较温度为大, 符合方程:

$$K = 2.62 \times 10^{-3} \cdot \varphi^{-0.965}$$

$$(r = 0.9731, n = 24)$$

其中, K 为线性吸附系数, φ 为悬浮物的中值粒径 (单位为 mm)。

Mayer 等 (1980)、White 等 (1977b) 的结论

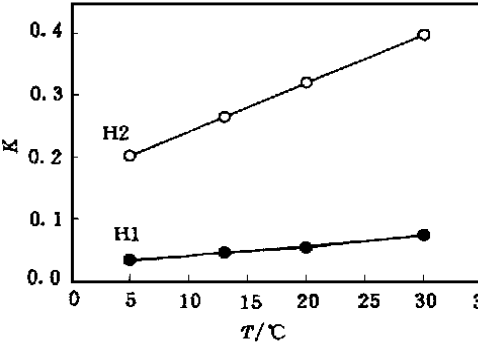


图 2 黄河口悬浮物线性吸附系数 (K) 与温度关系

Fig. 2 Variation of linear adsorption coefficient K of Huanghe River estuarine suspended particles related to temperature

和本文一致。White 等(1977b)认为磷的吸附反应是吸热的,温度升高、吸附加快,故 EPC_0 值下降;Meyer(1979)认为 EPC_0 值随温度变化很小,可以解释为由于不同作者所用的沉积物种类、粒度及表面性质的不同而造成的。

2.3 pH 影响

pH 对悬浮物吸附和解吸磷酸盐的影响,各文献说法不一。Tanaka(1988)在研究 Chikugo 河口时认为 pH 上升吸附量下降;Carritt 等(1954)以及 White 等(1977a)认为 pH 为 4.8—6 范围内吸附量最大;Macpherson(1958)认为最大吸附 pH 范围在 5.5—6.5;Aston(1980)认为 pH 为 3—7 时吸附量最大。林荣根等(1994)发现 pH 在 2—9 范围内黄河口沉积物的吸附量随 pH 的增加而略有增加。

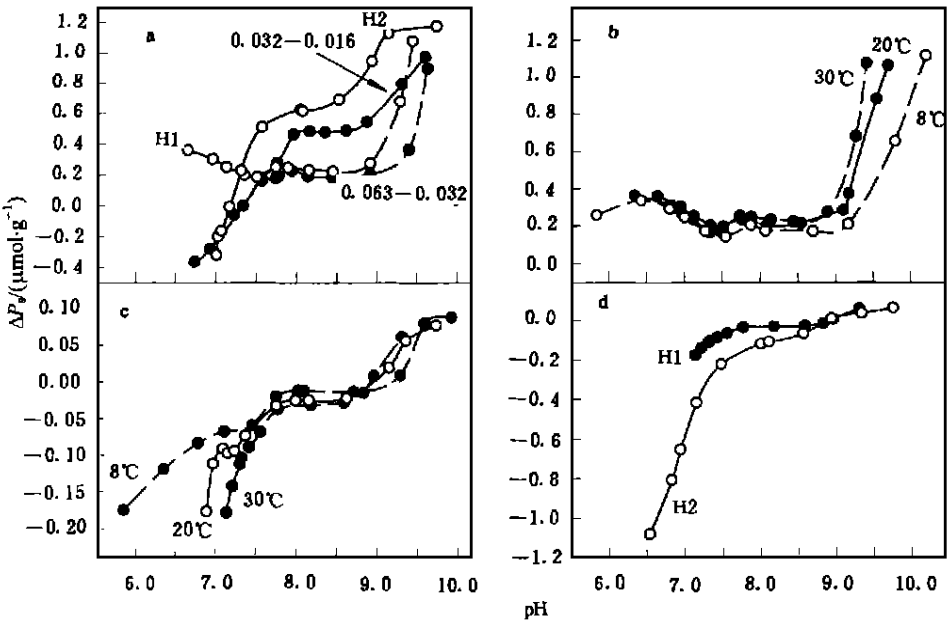


图3 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附量和解吸量与 pH 值关系

Fig.3 Variation of adsorption and desorption amount of phosphate by Huanghe River estuarine suspended particles related to the pH value

本文在 pH 为 5.5—10.5 范围内进行吸附和解吸实验。结果显示,在所有实验条件下均没有发现最大吸附的 pH 范围(图 3a—d),而是在 pH 约为 7.7—9.0 的范围内有一稳定的吸附—解吸范围,在此范围内,吸附量及解吸量基本不随 pH 的变化而变化,此现象未见文献有类似报道,本文称此范围为“稳定 pH 范围”。高于此范围时,随着 pH 的增大,吸附量急剧上升(解吸量急剧下降);低于此范围时,随着 pH 降低,解吸量急剧增大(吸附量除 H1 沉积物样品外均急剧降低)。H1 沉积物样品的吸附实验则在低 pH 区有独特的现象:随着 pH 的降低,在 pH 约为 7.3 处吸附量略有下降,然后随着 pH 降低吸附量反而增加(图 3b)。在稳定 pH 范围内,随粒度的增大和温度的降低,吸附量和解吸量均有所减小。另外,随温度的降低,吸附—解吸曲线的稳定 pH 范围均有所右移(即向 pH 增加的方向移动),且范围逐渐变宽;同时,随悬浮物粒度的减小,稳定 pH 范围逐渐变窄并有所左移。

以上问题可能由于在不同 pH 条件下颗粒物表面性质的变化、沉积物表面的吸附解吸、某些物质的沉淀溶解原因造成的,也可能存在其它离子的竞争作用。当 pH 高于稳定 pH 范围时,可能由于溶液中的 $Mg(OH)_2$ 及 $CaCO_3$ 沉淀而将溶液中的磷酸盐夹带、吸附下来,致使吸附量上升,(在振荡实验中已发现 $pH > 9.3$ 时有少量白色沉淀生成);而在低 pH 范围,除了酸性条件下促使沉积物释放表面吸附的磷外,一些矿物成分的溶解将其本身所吸附或包藏的磷释放,从而使吸附量降低、解吸量升高。所以,可认为“稳定 pH 范围”即为悬浮物对磷酸盐达到最大吸附和最小解吸的 pH 范围,即对于黄河口悬浮物, pH 在 7.7—9.0 时为其最大吸附 pH 范围,且吸附量保持恒定。对 H1 沉积物在低 pH 时吸附量的增大现象有待于进一步的探讨。

总之,对于黄河口悬浮物在 pH 影响下的吸附和解吸行为,本文的实验结果在文献上未见有类似的报道。Bolan 等(1984)认为由于不同沉积物其表面交换的 pH 要求不同,因而其测定结果各不相同。此现象的机理问题,还有待于进一步的研究。

2.4 对照实验

渤海 G10 沉积物的对照实验(图 4a, $S = 16$)与黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附和解吸实验有相同的规律,其 EPC_0 在 $1.0—1.4 \mu mol/dm^3$ 之间,且 EPC_0 值随温度升高而逐渐降低; K 值随温度的降低也呈线性增加。碳酸钙固体的对照实验也有相同的规律(图 4b, $S = 16$),除 EPC_0 值为 0 外(磷酸钙固体没有解吸), K 值随着温度的降低也呈线性增加,即对磷酸盐的吸附作用呈线性增强。

渤海 G10 沉积物样品在不同 pH 下对磷酸盐吸附-解吸的对照实验(图 5, $20^\circ C$, $S = 16$)显示,总趋势是吸附量(解吸量)随 pH 增大而增大(减小),与黄河口悬浮物样品的规律基本一致,而黄河口悬浮物所出现的在 pH 为 8 左右的稳定 pH 范围在此几乎看不出,只表现为在 pH 为 8—8.5 之间略有平缓。对于纯碳酸钙固体,无法进行 pH 影响实验。

由实验结果及矿物成分分析来看,可知悬浮物粒度对“稳定 pH 范围”有一定的影响作用,可能不同的矿物成分对“稳定 pH 范围”的影响也各不相同,此问题有待于进一步研究。

3 结论

3.1 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附量(解吸量)随水体磷酸盐浓度的增大而增大(减小),其 EPC_0 值在 $0.4—1.3 \mu mol/dm^3$ 之间,且随温度的升高略有减小,随悬浮物粒度的增大也

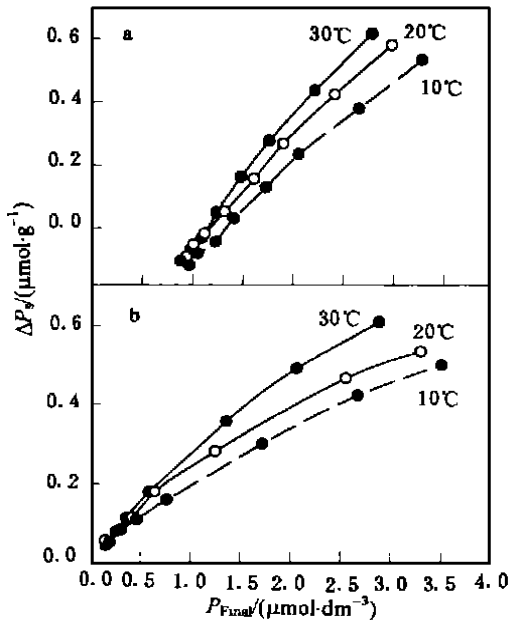


图4 G10沉积物及碳酸钙固体对磷酸盐的吸附-解吸量与水体磷酸盐浓度关系

Fig. 4 Variation of adsorption and desorption amount of phosphate by G10 sediment and calcium carbonate related to phosphate concentration

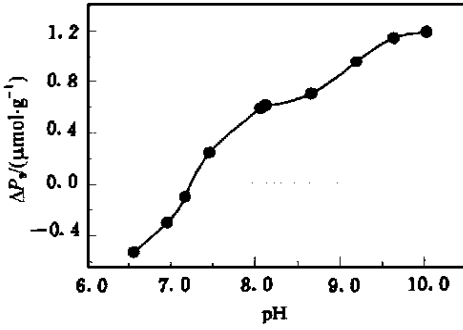


图 5 G10 沉积物对磷酸盐的吸附-解吸量与 pH 值关系

Fig. 5 Variation of adsorption and desorption amount of phosphate by G10 sediment related to the pH value

略有减少。黄河口悬浮物的 K 值位于 $0.03-0.40\text{dm}^3/\text{g}$ 之间,且随温度的升高呈线性关系增加,随悬浮物粒度的减小呈指数形式增加。水体盐度对 EPC_0 值和 K 值基本没有影响。

3.2 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附-解吸过程中,首次发现在 pH 约为 7.7—9.3 范围内存在“稳定 pH 范围”。在此范围内,悬浮物对磷酸盐的吸附量和解吸量不随水体 pH 值而变化,当水体 pH 值大于此范围时,随 pH 升高吸附量急剧上升(解吸量急剧下降);此范围以下,随 pH 降低,吸附量急剧下降、解吸量急剧上升(H1 沉积物的解吸例外)。此范围的大小和位置随实验条件的不同而变化,“稳定 pH 范围”随温度的

上升有所减小且左移,随悬浮物粒度的增大有所增大且右移。

参 考 文 献

- 石晓勇,史致丽,余恒等,1999a. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨 I . 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附-解吸研究. 海洋与湖沼, 30(2): 192—198
- 石晓勇,史致丽,1999b. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨 II . 黄河口磷-钙矿物的离子平衡. 海洋与湖沼, 30(6): 737—743
- 林荣根,吴景阳,1994. 黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放. 海洋学报, 16(4): 82—90
- 吕小乔,祝陈坚,张爱斌等,1985. 夏季渤海西南部及黄河口海域营养盐分布特征. 山东海洋学院学报, 15(1): 146—158
- Aston S R, 1980. Nutrients, dissolved gases, and general biogeochemistry in estuaries. In: Alausson E, Cato I ed. Chemistry and biogeochemistry of estuaries. Wiley Press, 233—257
- Bolan N S, Barrow N J, 1984. Modeling the effect of adsorption and other anions on the surface charge of variable charge oxides. J Soil Sci, 35: 273—281
- Carritt D E, Goodgal S, 1954. Sorption reactions and some ecological implications. Deep Sea Res, 1: 224—243
- Fox L E, Sager S L, Wofsy S C, 1985. Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary. Limnol Oceanogr, 30: 826—832
- Fox L E, Lipschultz F, Kerkhof L *et al*, 1987. A chemical survey of the Mississippi estuary. Estuaries, 10(1): 1—12
- Macpherson L B, 1958. The effect of pH on the patron of inorganic phosphate between water and oxidized mud or its ash. Limnol Oceanogr, 3(3): 318—326
- Mayer L M, Gloss S P, 1980. Buffering of silica and phosphate in a turbid river. Limnol Oceanogr, 25: 12—22
- Meyer J L, 1979. The role of sediments and bryophytes in phosphorus dynamics in a headwater stream ecosystem. Limnol Oceanogr, 24: 365—375
- Pomeroy LR, Smith E E, Grant C M, 1965. The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. Limnol Oceanogr, 10: 167—172
- Tanaka K, 1988. Phosphate adsorption and desorption by the sediment in the Chikugo River estuary, Japan. Bull Seikai Reg Fish Res Lab, 66: 1—12
- White RE, Taylor A W, 1977a. Effect of pH on phosphate adsorption and isotopic exchange in acid soils at low and high additions of soluble phosphate. J Soil Sci, 28: 48—61

White R E, Taylor A W, 1977b. Reactions of soluble phosphate with acid soils: The interpretation of adsorption-desorption isotherms. *J Soil Sci*, 28: 314—328

DISCUSSION OF PHOSPHATE BUFFER MECHANISM IN HUANGHE RIVER ESTUARY III. CROSS OVER BUFFER PLOT OF PHOSPHATE AND “STABLE pH RANGE”

SHI Xiao-yong, SHI Zhi-li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

Abstract In May 1994 to June 1995, the effect of adsorb and desorb of phosphate by various sizes of Huanghe River estuarine suspended particles, under various conditions of phosphate concentrations and pH values, were investigated by means of simulated experiments for the Huanghe River estuary in the laboratory in Qingdao Ocean University. The phosphate buffer mechanism in Huanghe estuary was discussed in this paper.

The adsorption (or desorption) amount of phosphate by Huanghe River estuarine suspended particles increase (or decrease) with the increase of phosphate concentration in water. The Zero Equation Phosphate Concentration (EPC_0 value) of Huanghe River estuarine suspended particles is in the range of $0.4—1.34 \text{ mol/dm}^3$. The EPC_0 value decreases with temperature and increase with the size of suspended particles. The linear adsorption coefficient K is in the range of $0.03—0.40 \text{ dm}^3/\text{g}$, and the value of K increases linearly with temperature and decreases exponentially with the size of suspended particles, the function is: $K = a \cdot \Psi^b$ ($b < 0$). Where, K is linear adsorption coefficient, Ψ is the size of suspended particles, and a and b are regression constant. The salinity has no effect to the EPC_0 value and the K value on the whole.

For the pH effect on adsorb and desorb of phosphate by Huanghe River estuarine suspended particles, a stable range of adsorption and desorption amount was found, in the range of pH 7.7 to pH 9.3 approximately, and it was named as a Stable pH Range. In this range, the adsorption and desorption amounts of phosphate are stable with pH value. When pH value is higher than the range, the adsorption amount increases rapidly and the desorption amount decreases rapidly with pH. When pH value is lower than the range, the adsorption amount decreases rapidly and the desorption amount increases rapidly with the decrease in pH value (there has an exception with H1 sediment in desorption).

The size and position of the Stable pH Range vary with experimental conditions; the range will be narrow and move to left (where pH value is low) when temperature is higher, and it will be wide and move to right (i. e. high pH values) when the size of suspended particles is larger.

Key words Phosphate Huanghe River estuary Buffer Suspended particles Stable pH Range

Subject classification number P734.2