

## 锁磷剂对浅水湖泊沉积物-水界面磷、砷的钝化效应：不同温度的影响及最佳温度识别\*

郭梓锐<sup>1,2</sup>, 燕文明<sup>1,2</sup>, 李敏娟<sup>1</sup>, 董增川<sup>1,2</sup>, 李皋翔<sup>1,2</sup>, 邵一纯<sup>1,2</sup>, 吴婧玮<sup>1,2</sup>

(1. 河海大学水灾害防御全国重点实验室, 南京 210098)

(2. 河海大学水文水资源学院, 南京 210098)

**摘要:** 为揭示温度对锁磷剂(LMB)钝化沉积物-水界面(SWI)中磷(P)和砷(As)的影响及识别最佳温度,以富营养化浅水湖泊的SWI为研究对象,借助微电极系统、高分辨率间隙水采集技术、电感耦合等离子体发射质谱仪开展室内模拟实验,解析不同温度下(10°C、20°C、30°C)SWI中的溶解氧(DO)、pH、铁(Fe)、锰(Mn)、溶解性有机质(DOM)的禀赋特征,高精度识别溶解态P、As的赋存规律。结果表明:升高温度会导致SWI中DO浓度降低、pH升高、DOM含量增加,厌氧环境的形成促进铁锰氧化物的还原溶解,溶解态P、As得到释放;LMB对溶解态P和As的钝化效应的最优温度为20°C,第7天溶解态P和As浓度分别降低了85.97%和41.43%,第50天分别降低了82.10%和20.35%;LMB的投加可促进沉积物中可移动态P、As向稳定态转化,20°C时稳定态P由48.55%增加到51.05%,稳定态As由62.20%增加到68.92%,研究证实LMB对SWI中溶解态P和As的钝化效应存在温度依赖性,研究结果可应用于夏秋两季温带与亚热带地区浅水湖泊内源污染治理。

**关键词:** 温度; 锁磷剂; 沉积物-水界面; 磷; 砷

### The effect of temperature on phosphorus and arsenic immobilization by LMB at the sediment-water interface and identification of the optimal temperature

GUO Zirui<sup>1,2</sup>, YAN Wenming<sup>1,2\*\*</sup>, LI Minjuan<sup>1</sup>, DONG Zengchuan<sup>1,2</sup>, LI Gaoxiang<sup>1,2</sup>, SHAO Yichun<sup>1,2</sup>, WU Jingwei<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Water Disaster Prevention, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(2. College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

**Abstract:** To reveal the effect of temperature on the passivation of phosphorus (P) and arsenic (As) at the sediment-water interface (SWI) by La-modified bentonite (LMB) and identify the optimal temperature, surface sediments from a eutrophic shallow lake were used as the research object. Laboratory simulation experiments were conducted using techniques including a microelectrode system, high-resolution pore water sampling technology, and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The distribution characteristics of dissolved oxygen (DO), pH, iron (Fe), manganese (Mn), and dissolved organic matter (DOM) at the SWI under different temperatures (10°C, 20°C, 30°C) were analyzed, and the occurrence patterns of dissolved P and As were identified with high

\*2025-12-24 收稿;2026-02-05 收修改稿。

国家重点研发计划项目(2023YFC3206805)资助。

\*\*通信作者: E-mail:ywm0815@hhu.edu.cn

precision. The results showed that increased temperature led to a decrease in DO concentration, an increase in pH, and a rise in DOM content at the SWI; the formation of an anaerobic environment promoted the reductive dissolution of iron-manganese oxides, thereby resulting in the release of dissolved P and As. The optimal temperature for the immobilization effect of LMB coverage on dissolved P and As was 20°C. On the 7th day, the concentrations of dissolved P and As at the SWI under LMB coverage decreased by 86.36% and 38.61%, respectively, and by 86.15% and 12.57% on the 50th day. The addition of LMB transformed mobile P and As in sediments into stable forms: at 20°C, the proportion of stable P in sediments increased from 48.95% to 51.45%, and that of stable As increased from 51.68% to 60.39%. This study confirms that the passivation effect of LMB on dissolved P and As at the SWI is temperature-dependent, and the research results can be applied to the control of internal pollution in shallow lakes in temperate and subtropical regions during summer and autumn.

**Keyword:** temperature; Phosphorus-locking Agent; Sediment-water Interface; Phosphorus; Arsenic

沉积物-水界面 (SWI) 作为水环境的重要组成部分, 是生物开展生命活动的关键场所, 在调节和控制沉积物与水体之间物质交换和输送起重要作用, 大量溶解性物质以间隙水作为媒介向上覆水体迁移, 影响上覆水水质, 诱发水体富营养化等水环境问题<sup>[1]</sup>。磷 (P) 的输入是导致水体富营养化的主要限制因素<sup>[2,3]</sup>, 它能通过颗粒物吸附、沉淀、水生生物死亡沉降等方式储存在沉积物中, 在外界环境变化下沉积物中的 P 容易重新释放至上覆水体, 对水环境造成潜在威胁<sup>[4,5]</sup>。因此, 控制内源 P 释放是富营养化湖泊修复的关键。砷 (As) 是一种广泛分布于自然界的类金属元素, 与 P 属同族元素, 在环境中常表现出与 P 相近的环境化学行为<sup>[6,7]</sup>。沉积物中的 As 通过解吸和溶解转移到上覆水中, 对水生生物构成威胁并通过食物链累积危害人体健康<sup>[8]</sup>, 长期接触 As 化物易诱发皮肤癌和肺癌等病症<sup>[9]</sup>。富营养化与 As 污染并存危害极大, 会加速水质恶化, 促进沉积物 As 释放, 改变 As 形态, 增强 As 毒性, 进而威胁水生生物和人类的健康, 且大幅增加水资源治理难度与成本<sup>[10-12]</sup>。因此, 寻求可广泛推广的沉积物 P 和 As 污染修复技术对富营养化治理和水资源保护具有重要意义。

目前沉积物内源污染修复技术主要分为异位修复和原位修复技术<sup>[3,13,14]</sup>, 相较于异位修复技术对于湖泊生态系统的破坏, 原位修复技术具有经济、环保等特点<sup>[3,15]</sup>, 研发兼具高吸附容量与优良钝化效果的原位钝化剂是推进内源污染治理的重要举措。镧改性膨润土 (商业名称锁磷剂, LMB) 作为较理想的原位修复吸附材料, 被广泛应用于富营养化沉积物内源 P<sup>[16,17]</sup> 的去除。同样的, LMB 在沉积物 As 污染的修复中也有较大的应用前景。Yan 等<sup>[18]</sup> 基于高分辨率扩散式间隙水采集技术 (HR-Peeper) 的研究指出, LMB 覆盖可有效去除溶解态 As。Cui 等<sup>[19]</sup> 采用薄膜扩散梯度技术 (DGT) 和热力学模型研究 LMB 对 SWI 中 As 的固定化效果, 结果表明 LMB 覆盖 2 个月后, 间隙水和上覆水分别达到最高去除效率, LMB 对 As 的钝化效果具有时间依赖性。此外, 研究表明 LMB 处理过的水对动物或人类无健康风险<sup>[20]</sup>, 具有良好的生态环保性。

对于浅水湖泊而言, 湖体存在着更为明显的季节性温度变化, 直接影响着沉积物的物理和化学特性, 不同温度条件下, DO 和 pH 等环境因子的差异往往会造成不同的 P、As 转化路径, 季节性的氧化还原条件、温度和有机物活性控制着 SWI 中 P 和 As 的赋存特征<sup>[16,21]</sup>。本文以浅水湖泊阳澄湖为研究对象, 借助微电极系统、高分辨率间隙水采集技术、电感耦合等离子体发射质谱仪等技术开展室内模拟实验, 解析温度调控下锁磷剂对 SWI 中 P 和 As 的钝化机制, 甄别实现最佳钝化效应的环境温度。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域和材料

阳澄湖 (31°20'31"35'N, 120°39'120°51'E) 地处中国长江三角洲腹地, 是太湖平原上的第三大淡水湖。湖中两条天然土埂贯穿南北, 将湖面分为东、中、西三湖, 湖区总面积约 118 平方公里, 平均水深 1.5-2m, 属于典型的浅水湖泊。作为区域重要的防洪、排涝、引水、灌溉调蓄湖泊, 阳澄湖同时是苏州市区和昆山市城区主要饮用水水源地<sup>[22]</sup>。然而, 湖区大面积密集的水产养殖活动通过输入营养盐、降低

水体 DO 浓度导致水质恶化<sup>[23,24]</sup>，较高的氮、磷负荷加剧了湖泊富营养化程度，进而通过改变沉积物微生物群落结构及铁锰矿物的氧化还原环境促进了 As 的内源释放<sup>[11]</sup>。本实验所用 LMB 购自北京枫斯洛克生态工程技术有限公司，其镧元素质量分数为 5%；HR-Peeper 装置购于南京智感环境科技有限公司；所用的化学试剂均为分析纯。

## 1.2 室内实验设计

使用原位柱状采泥器（9.5cm×30cm）在阳澄湖中湖采集 12 根沉积物柱，每根沉积物柱的柱心深度为 20±3cm，同步用聚乙烯瓶收集上覆水，在采样完成后立即运回实验室。按 Chen<sup>[25]</sup>的方法将沉积物样品以每 2cm 的间隔分开，将相同层的底泥过 0.6cm 孔径的筛后混匀，再按照原深度回填至沉积物柱中。随后将过滤后的湖水虹吸至沉积柱中（高度为 10cm），所有沉积柱均置于水箱（长 70cm、宽 50cm、高 65cm）中预培养<sup>[3]</sup>。

考虑到 LMB 钝化效果的时间依赖性，实验分为短期（7d）和长期（50d）两个阶段。将 12 根沉积物柱每 6 根一组，分别设置对照组和锁磷剂组，并设置 10°C、20°C、30°C 三个温度梯度，初始实验环境温度为 10°C，20°C 与 30°C 实验组分别使用加热棒对沉积柱所处水箱环境进行加热，保持水箱温度满足要求。按 1000g/m<sup>2</sup> 的量<sup>[26]</sup>向锁磷剂组的 6 根沉积物柱中投加 LMB。利用 LED 灯补充光源，保证 12h 的光照。每 2d 向沉积物柱中缓慢加入过滤后的湖水以补充蒸发掉的水。

## 1.3 样本采集与检测

首先利用固液剖面传感器系统（OXO-50, Unisense, 丹麦）获取 SWI 中的 DO 和 pH 的垂向变化信息，随后向沉积物内投入 HR-peeper 装置（垂直分辨率 5.0mm），稳定 48h 后取出，从每个 HR-Peeper 小室采集约 400μL 的水样。使用邻菲罗啉比色法测定沉积物间隙水中溶解态 Fe（II）和溶解态 P 含量<sup>[27]</sup>。利用酶标仪（molecular devices, 美国）测定 254nm 处的紫外吸光度（UV<sub>254</sub>），用于反映间隙水中溶解性有机质（DOM）的含量变化。此外，用 3% 的硝酸（HNO<sub>3</sub>）对间隙水进行酸化处理，采用 ICP-MS（NexION 350, PerkinElmer, 美国）测量间隙水中溶解态 Mn 和溶解态 As 浓度。将表层 5cm 的沉积物按 0-1cm、1-2cm、2-5cm 分层，冻干后，研磨并过 100 目筛，用于沉积物中 P 与 As 形态的分析。

## 1.4 数据分析

使用 SPSS 25.0 软件分析试验所得数据，由单因素方差分析（one-way repeated ANOVA）模块统计各测试指标在不同组之间的差异性，采用 Tukey 事后检验（Tukey's post-hoc test）分析显著性差异。计算皮尔逊相关系数对沉积物中各类溶解态物质进行相关性分析<sup>[28]</sup>。

基于 Fick 第一定律估算溶解态 P 和 As 在 SWI 处的扩散通量<sup>[29]</sup>，计算公式为（1）、（2）：

$$F = -\phi D_0 / \theta^2 - \partial C / \partial z \quad (1)$$

$$\theta^2 = 1 - \ln(\theta^2) \quad (2)$$

式中：F 为扩散通量（μg/(m<sup>2</sup>·d)）；φ 为沉积物孔隙度；θ 为沉积物曲折度；D<sub>0</sub> 为 P 或 As 的溶质扩散系数；C 为溶解态 P 或 As 质量浓度（μg/L<sup>-1</sup>）；z 为深度（mm）。

利用 Origin 2025 软件绘制相关图表。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料表征

LMB 具有层状和不规则的结构（图 1），较大的比表面积使其能够提供更多的吸附位点，提升吸附容量<sup>[19]</sup>。LMB 存在较多含氧官能团，其表面的羟基（-OH）可与 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HASO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发生配体交换（内球络合），增强 LMB 对 P 和 As 的固定效果<sup>[30,31]</sup>。

### 2.2 沉积物-水界面中 DO 和 pH 的分布特征

沉积物-水界面中 DO 的垂向变化如图 2（a）所示。实验初期各温度下投加 LMB 均会降低 SWI 中 DO 浓度；经过 50 天培养后，10°C 和 20°C 条件下锁磷剂组 DO 浓度较对照组分别升高 8.07% 和 10.93%，而 30°C 时则降低 18.49%。此外，两个时段均呈现 DO 浓度随温度的升高持续降低的特征。沉积物-水界

面中 pH 的垂向变化如图 2 (b) 所示。与对照组相比, 第 7 天时 10°C 和 20°C 条件下锁磷剂组 SWI 中 pH 均值分别降低 18.82% 和 5.43%, 30°C 时则升高 9.01%, 此阶段对照组和锁磷剂组 SWI 中 pH 值均随温度升高而增大。经过 50 天培养后, LMB 的加入使 SWI 中 pH 值得到不同程度提升, 其中 10°C 时提升幅度最大 (16.5%), 且随着温度的升高, pH 提升程度逐渐减弱, 从而造成锁磷剂组 SWI 中 pH 值呈现随温度升高而持续减小的特征。

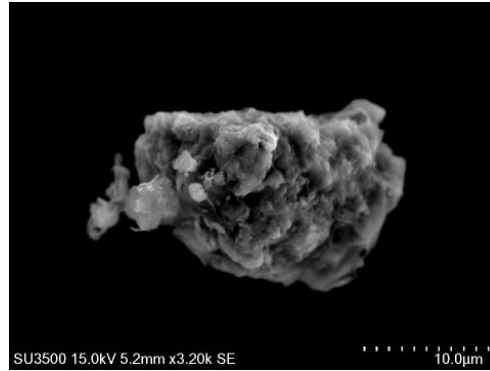


图 1 锁磷剂的 SEM 图像

Fig.1 Images of LMB by SEM

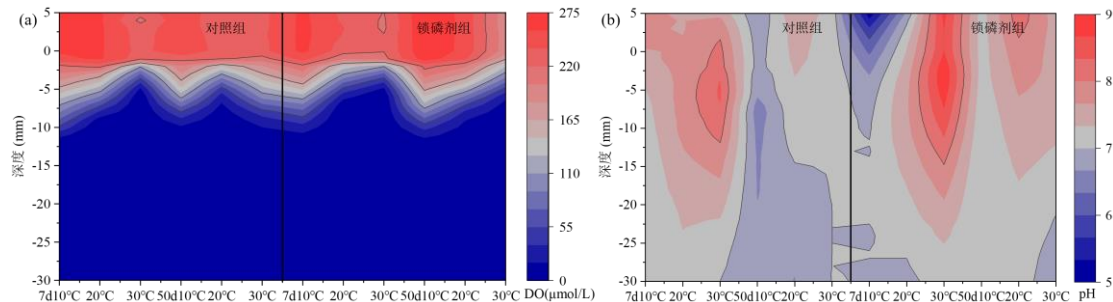


图 2 沉积物-水界面 DO 浓度 pH 垂向变化

Fig.2 Vertical variations in DO concentration and pH at the sediment-water interface

### 2.3 沉积物-水界面中溶解态 Fe、Mn 和 UV<sub>254</sub> 的分布特征

沉积物-水界面中溶解态 Fe、Mn 和 UV<sub>254</sub> 垂向变化如图 3 所示。实验初期不同温度下投加 LMB 均会使 SWI 中溶解态 Fe 浓度升高, 与对照组相比, 锁磷剂组在 10°C、20°C 和 30°C 分别升高了 16.52%、377.98% 和 53.80%; 经过 50 天培养后, 溶解态 Fe 浓度在 10°C 和 20°C 时分别降低 44.69% 和 8.50%, 30°C 时则升高 193.25%。溶解态 Mn 的浓度变化趋势与溶解态 Fe 一致, 相比对照组, 第 7 天时锁磷剂组 SWI 中溶解态 Mn 浓度在 10°C、20°C 和 30°C 时分别升高了 40.60%、147.21% 和 63.60%; 第 50 天时在 10°C 和 20°C 分别降低了 46.94% 和 23.13%, 在 30°C 时升高了 12.53%。UV<sub>254</sub> 含量的变化不同于溶解态 Fe 和溶解态 Mn。相比对照组, 第 7 天时锁磷剂组 SWI 中 UV<sub>254</sub> 含量在 10°C 和 30°C 分别升高了 48.29% 和 0.98%, 在 20°C 降低了 15.41%; 第 50 天时 UV<sub>254</sub> 含量在 10°C 降低了 31.67%, 在 20°C 和 30°C 时 UV<sub>254</sub> 含量分别升高了 14.31% 和 8.17%。

### 2.4 沉积物-水界面中溶解态 P 和 As 的分布特征

沉积物-水界面中溶解态 P 和溶解态 As 的垂向变化如图 4 (a) 所示。对照组与锁磷剂组中 SWI 溶解态 P 含量差异显著 ( $P < 0.01$ ), 两个时段不同温度条件下投加 LMB 均能降低溶解态 P 浓度。与对照组相比, 第 7 天时锁磷剂组 SWI 中溶解态 P 浓度在 10°C、20°C 和 30°C 分别降低了 56.91%、85.97% 和 85.30%; 经过 50 天的培养, 溶解态 P 浓度分别降低了 68.99%、82.10% 和 64.63%。溶解态 As 的变化趋势与溶解态 P 不同。第 7 天时, 10°C 和 30°C 条件下锁磷剂组 SWI 中溶解态 As 较对照组分别升高了 79.39%

和 28.17%，20℃时降低 41.43%；而经过 50 天培养后，各温度下 SWI 中溶解态 As 浓度均明显降低，10℃、20℃和 30℃条件下分别降低了 42.07%、20.35%和 38.55%。

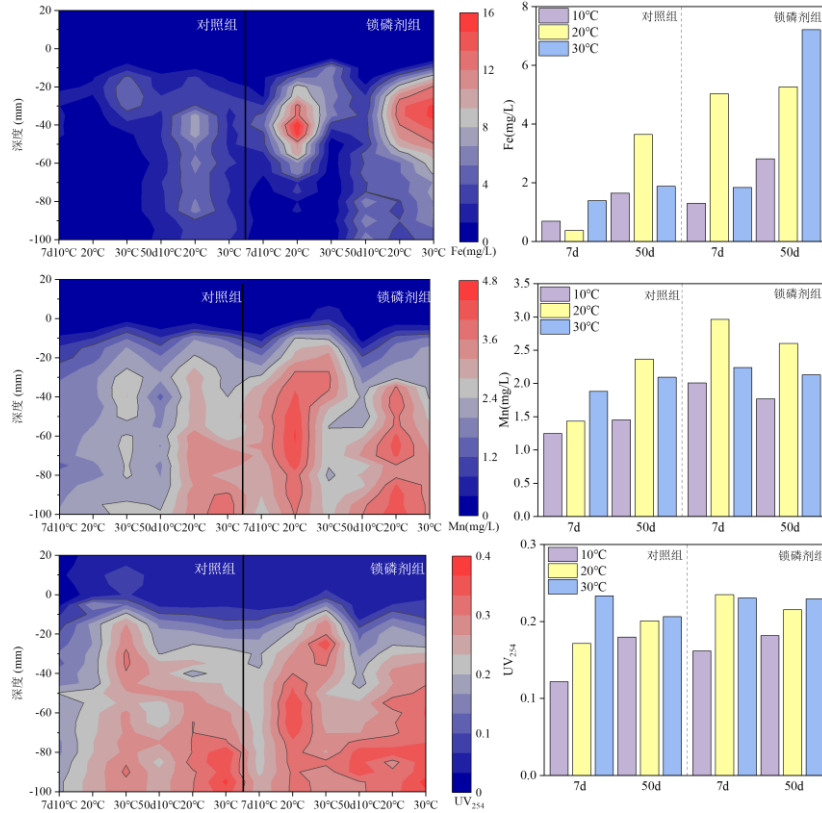


图 3 沉积物-水界面中溶解态 Fe、Mn 和 UV<sub>254</sub> 垂向变化

Fig.3 The average concentration and content of dissolved Fe, Mn, and UV<sub>254</sub> at the sediment-water interface

利用 Fick 第一扩散定律计算两个时段不同温度下 SWI 的溶解态 P 和溶解态 As 的释放通量(图 4(b))，两个时段 P 的释放通量变化趋势一致。不同温度下投加 LMB 均能有效降低 SWI 中溶解态 P 的释放通量，其中 20℃时削减效果最好，在第 7 天和第 50 天的释放通量分别降低了 96.97%和 96.67%。与 P 不同，溶解态 As 的释放通量变化存在时间差异性。实验初期投加 LMB 会使 As 的释放通量增大，但经过 50 天的培养后，锁磷剂组中 As 的释放通量较对照组显著减少，且同样在 20℃时达到最高削减效率（24.40%）。综上，LMB 对溶解态 P 和 As 的最佳去除温度均为 20℃。

不同温度 LMB 覆盖下 SWI 中溶解态 P、As 与溶解态 Fe、Mn 以及 DOM 的 Pearson 相关性分析如图 5 所示。溶解态 P、As 与溶解态 Fe、Mn 以及 DOM 之间均呈显著正相关 ( $p < 0.01$ )，说明变量之间存在共同来源或相似的转化途径。

不同温度条件下沉积物 0-5cm 深度 P 和 As 形态占比如图 6 所示。根据磷形态的稳定性，可将其划分为两类<sup>[32]</sup>：一类是易释放的可移动态 P，包括 NH<sub>4</sub>Cl-P (P1)、BD-P (P2) 和 NaOH-nrP (P4)；另一类是稳定态 P，包括 NaOH-rP (P3)、HCl-P (P5) 和 Res-P (P6)，稳定性逐渐增强。20℃和 30℃时加入 LMB 后沉积物中可移动态 P 会向稳定态 P 转变，可移动态 P 的占比从 51.05%和 42.80%降低到 48.55%和 40.39%。沉积物中 As 的提取形态依次为<sup>[33]</sup>：非特异性吸附态砷 (F1)、特异性吸附态砷 (F2)、铁铝无定形低结晶水合(羟基)氧化物砷 (F3)、铁铝良好结晶水合(羟基)氧化物 (F4) 和残渣态砷 (F5)，其中 F4 和 F5 被认为是稳定态 As。投加 LMB 后，20℃时稳定态 As 占比增幅最为显著，沉积物中 F4+F5 占比从 62.20%提升至 68.92%，其他温度条件下变化不明显。

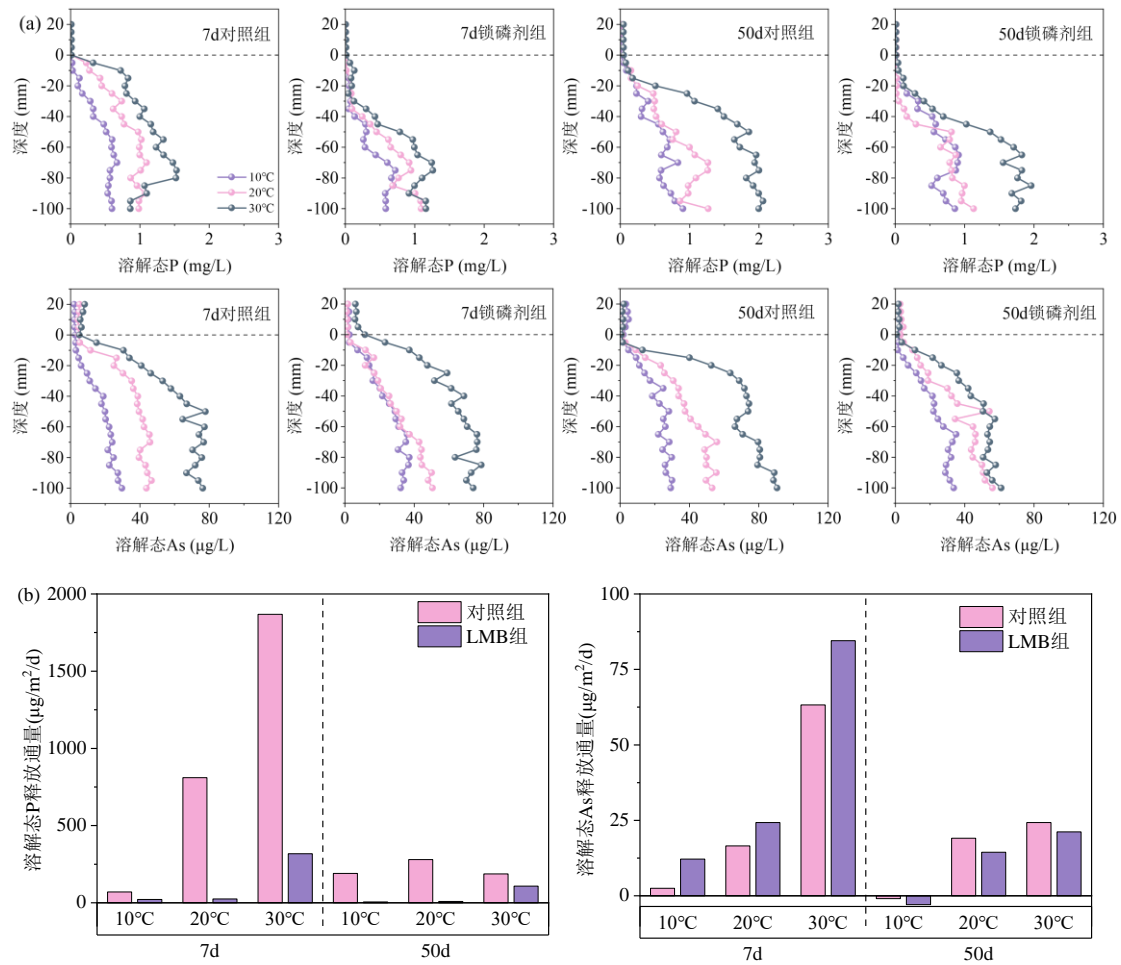


图4 沉积物-水界面中溶解态 P 和 As 浓度垂向变化(a); 沉积物-水界面溶解态 P 和 As 的释放通量变化(b)

Fig.4 Vertical variation of dissolved P and As concentration at the sediment-water interface(a); Changes in the release flux of dissolved P and As at the sediment-water interface(b)

## 2.5 温度变化下锁磷剂覆盖对沉积物-水界面中 P 和 As 的控制机制

升高温度会加剧微生物活动和化学耗氧过程<sup>[24]</sup>, 显著降低了 SWI 的 DO 浓度 (图 2), 厌氧环境的形成则会促进铁锰氧化物的还原溶解。在厌氧条件下, 作为电子受体的 Fe (III) 和 Mn (IV) 被还原为可溶性的 Fe (II) 和 Mn (II) <sup>[34]</sup>, 这一现象在本实验中表现为升温过程中 SWI 中溶解态 Fe (II) 和 Mn (II) 浓度的显著升高 (图 3)。而铁锰氧化物的溶解会释放其表面吸附或共沉淀的 P 和 As, 成为内源污染的重要来源。对照组 SWI 的 pH 值随温度升高而增大, 这是由于升温加快了沉积物中有机质的矿化速率、DO 浓度降低, 促使微生物代谢转向厌氧呼吸<sup>[35]</sup>, 厌氧环境下, 微生物为获取能量会以铁锰氧化物作为替代性电子受体, 铁锰还原的矿化路径会直接消耗 SWI 中的 H<sup>+</sup>并产生 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 使 SWI 中的 pH 值升高<sup>[36]</sup>。此外, 随着温度升高, DOM 含量增大 (图 3), DOM 中的腐殖质等组分能够通过其丰富的表面官能团与溶解性 P、As 直接络合, 形成可溶性络合物, 促使其从沉积物中解离<sup>[37]</sup>; 另外, DOM 能与 P、As 竞争铁锰氧化物表面的吸附位点, 导致原本被固定的 P 和 As 发生解吸, 被大量同步释放至间隙水中<sup>[37,38]</sup>。

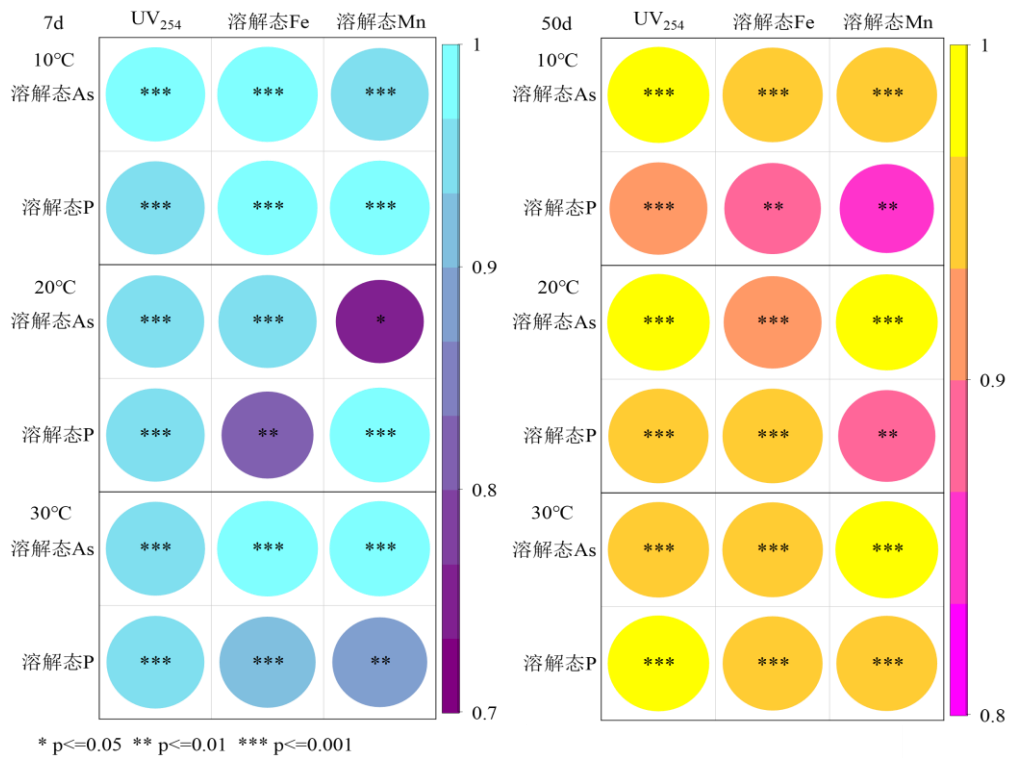


图 5 沉积物-水界面中溶解态磷、砷与铁、锰、溶解性有机质的相关性分析

Fig.5 Correlation analysis of dissolved P,As with Fe, Mn, and DOM at the sediment-water interface

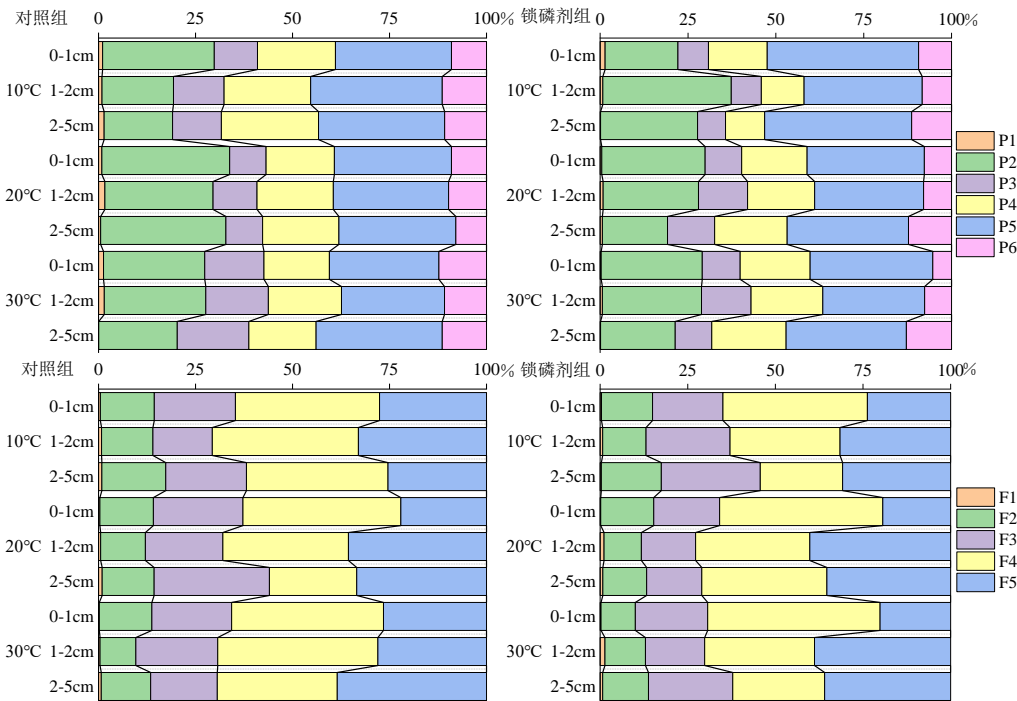


图 6 不同温度锁磷剂覆盖下沉积物中磷(a)和砷(b)的形态变化

Fig.6 Morphological changes of P(a) and As(b) in sediments under the coverage of LMB at different temperatures

LMB 表面带有的  $\text{La}^{3+}$  对  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  具有很强的亲和力,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}$  结合生成难溶的  $\text{LaPO}_4/\text{LaAsO}_4$  沉淀是 LMB 除 P 和 As 的主要机制<sup>[28,39]</sup>。此外, P 和 As 的迁移转化主要受铁锰氧化物的还原溶解过程控制, LMB 的加入使环境中的 DO 浓度升高, 促使 Fe (II) 和 Mn (II) 氧化成 Fe (III) 和 Mn (IV), 在好氧环境下铁、锰离子会与环境中的  $\text{PO}_4^{3-}$  或  $\text{AsO}_4^{3-}$  反应生成难溶的铁/锰磷、砷化合物<sup>[25,28]</sup>。温度的变化进一步改变了 LMB 覆盖后 SWI 各环境因子的理化特征, 使 SWI 中 P 和 As 的分布发生显著变化, LMB 覆盖下 SWI 中溶解态 P 和溶解态 As 在不同温度梯度下的浓度差异表明, 温度作为一个关键环境因子对 LMB 覆盖下的钝化效应具有重要影响。

两个时段不同温度条件下投加 LMB 对 SWI 中 P 均有较好的削减效果, 且最佳削减温度为 20°C。此时间内源 P 释放通量相对可控 (图 4b), LMB 能有效捕获并固定沉积物释放的 P, 实现最高去除率; 沉积物中 P 形态分析也证实, 20°C 下 LMB 的加入使可移动态 P 向稳定态 P 转变 (图 6a)。10°C 的低温会减慢化学反应速率, 导致钝化效率偏低; 而 30°C 的高温下, 尽管化学反应速率可能加快, 但厌氧环境促进沉积物中有机质矿化和铁氧化物的还原溶解, 大量结合态 P 得到释放, 内源 P 释放通量较大 (图 4b), 超出了 LMB 的瞬时固定能力, 导致去除率下降。

相较于 P, 各温度下 LMB 对 SWI 中 As 的钝化机制更为复杂, 实验初期仅 20°C 时投加 LMB 能有效去除 As, 这是由于富营养化湖泊沉积物中 P 的浓度远高于 As, 且  $\text{AsO}_4^{3-}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  的分子结构非常相似, 存在竞争吸附效应,  $\text{PO}_4^{3-}$  对于  $\text{AsO}_4^{3-}$  的吸附沉淀具有强干扰作用<sup>[10]</sup>, 使得 LMB 中的  $\text{La}^{3+}$  优先与环境中含量更高的  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附形成  $\text{LaPO}_4$  沉淀<sup>[40]</sup>。此外, 沉积物中铁锰氧化物存在 As 和 P 的共同吸附点位, 当  $\text{La}^{3+}$  快速固定 P 后, 溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度骤降, 破坏吸附平衡, 导致 As 从氧化物表面解吸<sup>[35]</sup>, 这造成了 10°C 和 30°C 下 As 浓度不降反升的现象。而 20°C 下 LMB 对 P 的固定更迅速高效, 能快速降低溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度, 减弱其对 As 的竞争抑制, 使  $\text{La}^{3+}$  得以较早地与  $\text{AsO}_4^{3-}$  反应, 从而在有效控制溶解态 P 的同时显著降低 As 含量。经过 50 天的培养后, 环境中的  $\text{PO}_4^{3-}$  含量大幅降低、竞争效应减弱, 各温度下 LMB 对 SWI 中 As 均表现较好的削减效果 (图 7)。沉积物中 As 形态分析 (图 6b) 进一步证实, 20°C 下 LMB 投加后稳定态 As 占比增幅最大, 说明该温度下  $\text{LaAsO}_4$  沉淀生成效率最高。综上, LMB 对 SWI 中溶解态 P 和 As 的钝化效应存在温度依赖性, 最佳温度为 20°C。研究结果可应用于夏秋两季温带与亚热带地区浅水湖泊内源污染治理。

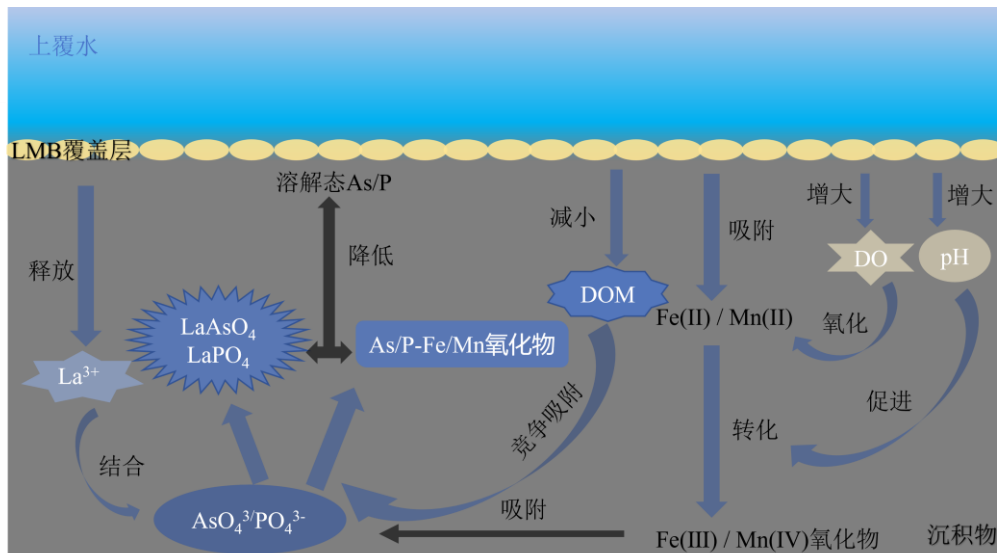


图 7 锁磷剂对沉积物-水界面溶解态磷和砷的削减机制图

Fig.7 Mechanistic diagram of LMB for reducing dissolved P and As at the SWI

### 3 结论

a. 沉积物-水界面中的溶解态 P、As 与溶解态 Fe、Mn 及 DOM 显著正相关。溶解态 P、As 的迁移转化主要由铁锰氧化还原过程调控，温度升高会导致 SWI 中 DO 浓度降低、pH 升高、DOM 含量增加，厌氧环境的形成促进铁锰氧化物的还原溶解，溶解态 P、As 得到释放。

b. LMB 对 SWI 中溶解态 P 和 As 的钝化效应存在温度依赖性，最佳温度为 20°C。该温度条件下，LMB 覆盖后的第 7 天溶解态 P 和 As 浓度分别降低了 85.97% 和 41.43%，第 50 天分别降低了 82.10% 和 20.35%。LMB 的投加可促进沉积物中可移动态 P、As 向稳定态转化，20°C 时稳定态 P 由 48.55% 增加到 51.05%，稳定态 As 由 62.20% 增加到 68.92%，显著降低了 P、As 的内源释放风险。

c. 富营养化湖泊沉积物中 P 与 As 存在竞争吸附，LMB 中的 La<sup>3+</sup> 优先与环境中含量更高的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 结合，导致实验初期 LMB 对 SWI 中 As 的去除效率较低，LMB 对 P 的去除效果要优于 As。

本研究通过室内模拟培养实验，解析了温度调控下锁磷剂对 SWI 中 P 和 As 的钝化机制，甄别实现最佳钝化效应的环境温度。然而，自然湖泊的实际情况较室内模拟变化过程更加复杂，实际湖泊中的水文过程、生物扰动及季节性环境波动可能对 LMB 的长期稳定性和修复效能产生重要影响。因此，后续可将实验结果扩展到野外，开展原位围隔或湖区内试验，进一步揭示 LMB 应用在湖泊富营养化与砷污染共存中的吸附选择性和竞争机制，明确 LMB 在实际湖泊内源污染修复中的效应。

### 4 参考文献

- [1] Chen T, Cao Z, Stewart J, *et al.* Preface to the special issue: Western Pacific biogeochemical cycles across the air-sea and sediment-water interfaces and their response to global changes. *Global and Planetary Change*, 2025, 254: 105013. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2025.105013.
- [2] Li L, Jiang XY, Huang YJ, *et al.* Effects of sediments properties on phosphorus fractionation in Lake Hulun. *Journal of Lake Sciences*, 2025, 37(6): 2024-2035. [李亮, 姜欣岳, 黄雅佳, 等. 呼伦湖沉积物理化性质对磷形态特征的影响机制. *湖泊科学*, 2025, 37(6): 2024-2035.]
- [3] Li G, Yan W, Li Q, *et al.* Innovative MnLa-LDH and MnAl-LDH for synergistic multi-mechanism immobilization of internal phosphorus in sediments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(6): 119617. DOI: 10.1016/j.jece.2025.119617.
- [4] Huang W, Chen X, Wang K, *et al.* Seasonal characteristics of phosphorus sorption by sediments from plain lakes with different trophic statuses. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(8): 172237. DOI: 10.1098/rsos.172237.
- [5] Hu M, Yan R, Ni R, *et al.* Coastal degradation regulates the availability and diffusion kinetics of phosphorus at the sediment-water interface: Mechanisms and environmental implications. *Water Research*, 2024, 250: 121086. DOI: 10.1016/j.watres.2023.121086.
- [6] Wang J, Zeng X, Zhang H, *et al.* Effect of exogenous phosphate on the lability and phytoavailability of arsenic in soils. *Chemosphere*, 2018, 196: 540-547. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.191.
- [7] Strawn D G. Review of interactions between phosphorus and arsenic in soils from four case studies. *Geochemical Transactions*, 2018, 19(1): 10. DOI: 10.1186/s12932-018-0055-6.
- [8] Zheng X, Chen L, Chou F, *et al.* Spatio-temporal distribution and driving factors of phytoplankton biomass in Lake Yangzong under the background of arsenic pollution treatment. *Journal of Lake Sciences*, 2024, 36(1): 34-42. [郑昕, 陈丽, 仇菲, 等. 砷污染治理背景下阳宗海浮游植物生物量的时空分布模式及驱动因子. *湖泊科学*, 2024, 36(1): 34-42.]
- [9] Kong XZ, Li Q, Chen T, *et al.* Metabolic characteristics and influencing factors of arsenic-metabolizing microorganisms in groundwater of the Kuytun River Basin, Xinjiang. *Journal of Lake Sciences*, 2025, 37(5): 1647-1660. [孔祥志, 李巧, 陈婷, 等. 新疆奎屯河流域地下水中砷代谢相关微生物代谢特征及影响因素. *湖泊科学*, 2025, 37(5): 1647-1660.]
- [10] Yan C, Che F, Zeng L, *et al.* Spatial and seasonal changes of arsenic species in Lake Taihu in relation to eutrophication.

Science of The Total Environment, 2016, 563-564: 496-505. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.132.

- [11] He X, Yan W, Chen X, *et al.* Arsenic distribution characteristics and release mechanisms in aquaculture lake sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 476: 135141. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135141.
- [12] Yan C, Zeng L, Che F, *et al.* High-resolution characterization of arsenic mobility and its correlation to labile iron and manganese in sediments of a shallow eutrophic lake in China. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(5): 2093-2106. DOI: 10.1007/s11368-018-1929-z.
- [13] Wan J, Zeng G, Huang D, *et al.* Rhamnolipid stabilized nano-chlorapatite: Synthesis and enhancement effect on Pb-and Cd-immobilization in polluted sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343: 332-339. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.053.
- [14] Laukkanen J, Takaluoma E, Runtti H, *et al.* In situ remediation of metal(loid)-contaminated lake sediments with alkali-activated blast furnace slag granule amendment: A field experiment. *Journal of Soils and Sediments*, 2022, 22(3): 1054-1067. DOI: 10.1007/s11368-022-03140-z.
- [15] Hou J, Yin XX, Yang ZJ, *et al.* Research progress of removal and recovery of phosphate in water by modified biomass adsorbents. *Water Resources Protection*, 2023, 39(5): 186-194. [侯俊, 尹雪雪, 杨梓俊, 等. 改性生物质吸附剂对水中磷酸盐的去除和回收研究进展. *水资源保护*, 2023, 39(5): 186-194.]
- [16] Zhang QY, Du YX, Luo CY, *et al.* Advances in researches on phosphorus immobilization by lanthanum modified bentonite in lakes and its ecological risk. *Journal of Lake Sciences*, 2019, 31(6): 1499-1509. [张巧颖, 杜瑛珣, 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.]
- [17] Chen X, Liu L, Wang Y, *et al.* Combining lanthanum-modified bentonite and calcium peroxide to enhance phosphorus removal from lake sediments. *Journal of Environmental Management*, 2024, 353: 120150. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120150. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120150.
- [18] Yan W, He X, Wu T, *et al.* A combined study on *Vallisneria spiralis* and lanthanum modified bentonite to immobilize arsenic in sediments. *Environmental Research*, 2023, 216: 114689. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114689.
- [19] Cui J, Wang D, Lin J, *et al.* New application of lanthanum-modified bentonite (Phoslock<sup>®</sup>) for immobilization of arsenic in sediments.. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(2): 2052-2062. DOI: 10.1007/s11356-020-10565-x.
- [20] Behets G J, Mubiana K V, Lamberts L, *et al.* Use of lanthanum for water treatment A matter of concern?. *Chemosphere*, 2020, 239: 124780. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124780.
- [21] Duan L, Song J, Zhang Y, *et al.* Unraveling seasonal shifts in microbial and geochemical mediated arsenic mobilization at the estuarine sediment-water interface under redox changes.. *Science of The Total Environment*, 2024, 912: 168939. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168939.
- [22] Wang MM, Wang W, Gu Y, *et al.* A study on the impact of wetland restoration in Yangcheng Lake on the community structure of phytoplankton. *Journal of Aquaculture*, 2024, 45(6): 37-43, 56. [王明明, 王卫, 顾越, 等. 阳澄湖湿地修复对浮游植物群落结构的影响研究. *水产养殖*, 2024, 45(6): 37-43, 56.]
- [23] Chen X, Wang Y, Zhang L, *et al.* Tungsten migration and transformation characteristics in lake sediments under changing habitats from algae to macrophytes. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480: 136134. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.136134.
- [24] He X, Yan W, Chen X, *et al.* Seasonal variation enhances dissolved arsenic dynamics in aquaculture lake at the sediment-water interface. *Water Research*, 2025, 287: 124307. DOI: 10.1016/j.watres.2025.124307.
- [25] Chen X, Liu L, Wang Y, *et al.* The combined effects of lanthanum-modified bentonite and *Vallisneria spiralis* on phosphorus, dissolved organic matter, and heavy metal(loid)s. *Science of The Total Environment*, 2024, 917: 170502. DOI: 10.1016/j.envpol.2025.126746.
- [26] Yang C, Yang P, Yin H. In situ control of internal nutrient loading and fluxes in the confluence area of an eutrophic lake with combined P inactivation agents and modified zeolite. *Science of The Total Environment*, 2021, 775: 145745. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145745.

- [27] Agustina E, Goak J, Lee S, *et al.* Simple and Precise Quantification of Iron Catalyst Content in Carbon Nanotubes Using UV/Visible Spectroscopy. *ChemistryOpen*, 2015, 4(5): 613-619. DOI: 10.1002/open.201500096.
- [28] Yan WM, Li GX, Chen H, *et al.* Effect and mechanism of removing As from sediment by combination of LMB and oxygenating agent. *Water Resources Protection*, 2024, 40(3): 149-156. [燕文明, 李皋翔, 陈红, 等. 锁磷剂与增氧剂联用去除沉积物中砷的效果与机制. *水资源保护*, 2024, 40(3): 149-156.]
- [29] Boudreau B P. The diffusive tortuosity of fine-grained un lithified sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(16): 3139-3142. DOI: 10.1016/0016-7037(96)00158-5.
- [30] Wang H Y, Kumar A, Li J, *et al.* The adsorption behavior and mechanism for arsenate by lanthanum-loaded biochar with different modification methods. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 32: 103344. DOI: 10.1016/j.eti.2023.103344.
- [31] Lan Y, Gai S, Cheng K, *et al.* Lanthanum carbonate hydroxide/magnetite nanoparticles functionalized porous biochar for phosphate adsorption and recovery: Advanced capacity and mechanisms study. *Environmental Research*, 2022, 214: 113783. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113783.
- [32] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Research*, 2000, 34(7): 2037-2042. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00375-9.
- [33] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309-323. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)00924-2.
- [34] Li R, Liang Z, Wu Q, *et al.* Phosphorus remobilization triggered by reduction of manganese oxyhydroxides in newly-deposited estuarine sediments under warming conditions: Robust evidence from field investigations and a microcosm experiment. *Journal of Hydrology*, 2026, 664: 134635. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2025.134635.
- [35] He X, Yan W, Chen X, *et al.* The transition from macrophyte-dominated to algae-dominated lake systems enhances arsenic release from sediments. *Water Research*, 2025, 276: 123233. DOI: 10.1016/j.watres.2025.123233.
- [36] Gudasz C, Bastviken D, Steger K, *et al.* Temperature-controlled organic carbon mineralization in lake sediments. *Nature*, 2010, 466(7305): 478-481. DOI: 10.1038/nature09186.
- [37] Buschmann J, Kappeler A, Lindauer U, *et al.* Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 6015-6020. DOI: 10.1021/es061057+.
- [38] Liu W, Xie X, Wang Y. Novel insight into arsenic enrichment in aquifer sediments under different paleotemperatures from a molecular-level characterization of sedimentary organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 451: 131115. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131115.
- [39] Chen X, Liu L, Yan W, *et al.* Effect of lanthanum modified bentonite capping on control of sediment phosphorus and tungsten release. *Ecological Engineering*, 2022, 185: 106788. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2022.106788.
- [40] Zhang G, Qu J, Liu H, *et al.* Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Research*, 2007, 41(9): 1921-1928. DOI: 10.1016/j.watres.2007.02.009.