

黄河口磷酸盐缓冲机制的研究

II. 黄河口磷-钙矿物的离子平衡*

石晓勇 史致丽

(青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

提要 1994年5月—1995年6月,利用黄河口悬浮颗粒物,在实验室内于不同温度、盐度、磷酸盐浓度、pH值及悬浮物粒度条件下进行了悬浮物对磷酸盐的吸附和解吸模拟实验,通过水体中几种磷-钙矿物的离子平衡计算,对黄河口磷酸盐的缓冲机制进行了探讨。结果表明,黄河口现场条件下水体中钙与磷之间存在某些离子平衡,黄河口水体中磷-钙矿物的离子积受温度、悬浮物种类及粒度影响较小,而与水体盐度、磷酸盐及钙含量有关,但不足以形成磷-钙矿物沉淀;磷-钙矿物的沉淀和溶解在黄河口磷酸盐浓度的控制机制上所起的作用较小,而悬浮颗粒物表面对磷酸盐的吸附和解吸起了较大的作用。

关键词 黄河口 磷酸盐 缓冲 沉积物 离子积 吸附 解吸

学科分类号 P734.2

磷酸盐的缓冲现象是河口区比较普遍的磷酸盐的地球化学行为,其缓冲机制目前主要有两种观点:一是认为由于悬浮颗粒物对磷酸盐的吸附-解吸作用所致;另一种观点认为是由于河流中悬浮的磷酸盐矿物(主要是羟基磷灰石)的沉淀-溶解作用所致(Froelich *et al*, 1982)。本文利用黄河口沉积物样品和水样,在不同温度、盐度、磷酸盐浓度、悬浮物含量、pH值等情况下模拟河口现场条件实验,并通过磷-钙矿物的沉淀-溶解平衡计算,对黄河口磷酸盐缓冲机制的贡献做了进一步的研究和讨论。

1 研究方法

样品的采集、分级及处理方法见石晓勇等(1999)。

于250cm³具塞三角瓶中加入100cm³黄河水-海水混合液、悬浮物样品、磷酸盐标准溶液(解吸实验不加),恒温(温控精度 < 0.1℃)振荡一定时间,取部分溶液,经孔径0.45μm滤膜过滤,磷钼兰分光光度法测定磷酸盐含量(国家海洋局,1975),由水体中磷酸盐减少量及悬浮物含量计算悬浮物的吸附量(+ΔP_s);将悬浮物置于无磷黄河水-海水中进行实验,可计算出悬浮物的解吸量(-ΔP_s);测定水体pH值和钙含量(Tsunogai EGTA微量滴定法)(Grasshoff *et al*, 1983),并在相同条件下利用G10沉积物、CaCO₃固体和Ca₃(PO₄)₂固体(优级纯)进行对照实验。实验条件均与黄河口现场条件相近(石晓勇等,1999),且对

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

收稿日期: 1998-06-15, 收修改稿日期: 1999-07-10

容器、滤膜等的吸附作了校正。

2 数据计算及分析

黄河口悬浮物 (H1, H2)、G10 沉积物、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 在不同实验条件下其水体中 H_3PO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的离子积 (用 IP 表示), 按如下方法计算:

$$\begin{aligned} IP_{\text{Ca}(\text{OH})_2} &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \\ IP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 \\ IP_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} &= [\text{Ca}^{2+}]^{10} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^6 \cdot [\text{OH}^-]^2 \\ IP_{\text{CaHPO}_4} &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \\ IP_{\text{H}_3\text{PO}_4} &= [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2 \end{aligned}$$

3 结果与讨论

3.1 磷-钙矿物的沉淀-溶解平衡

诸多的实验室工作显示磷在 CaCO_3 (方解石、霏石) 表面的吸附受盐度 (Stirling *et al*, 1977; De Jonge *et al*, 1989) 和磷酸盐浓度所控制 (Burton *et al*, 1990)。Stumm 等 (1971) 和 Jacobsen (1978) 亦认为 CaHPO_4 在含磷的溶液中会发生向羟基磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的转化。本文在模拟实验过程中, 测定了水体中磷酸盐、钙含量和 pH 值, 计算了几种可能存在的矿物离子积, 并且对黄河口悬浮物进行了矿物成分分析。分析结果表明, 黄河水样品 (陈化近 3 个月) 和海水样品的磷浓度均在 $0.4\text{--}0.5\mu\text{mol}/\text{dm}^3$; 黄河口水样 pH 值比海水略高, 约为 8.4, 但钙浓度仅为海水的十分之一, 约为 $0.9\text{mmol}/\text{dm}^3$ 。矿物成分分析表明了黄河口几种悬浮物中均以石英、长石和方解石为主要成分, 磷-钙矿物含量极少, 粒度小的黄河口悬浮物样品 ($< 0.016\text{mm}$, H2) 以及对照样品 G10 沉积物中没有检出磷-钙矿物, 而实验证明这些悬浮物对磷酸盐的吸附和解吸量较大 (石晓勇等, 1999)。

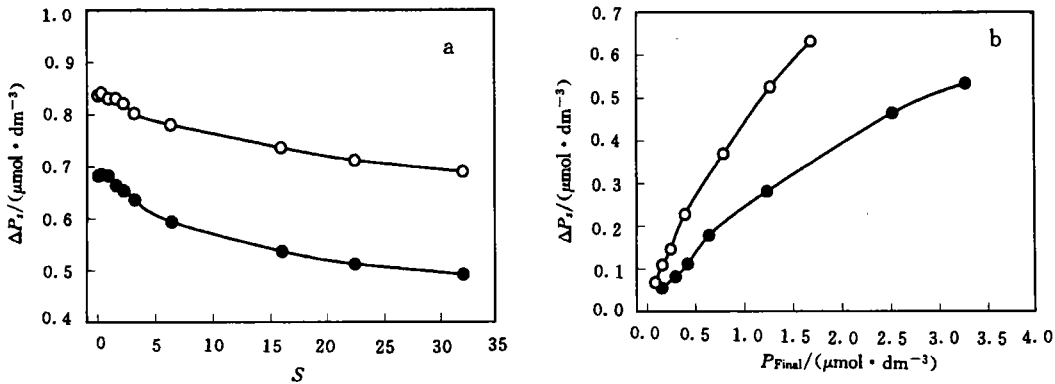


图1 不同条件下 CaCO_3 固体对磷酸盐的吸附

Fig.1 Adsorption of phosphate by CaCO_3 under various conditions

○2个月; ●12h

用 CaCO_3 在不同盐度 (图 1a, 20°C)、不同磷酸盐平衡浓度 (P_{Final}) (图 1b, 20°C , $S = 16$) 下的吸附过程中进行模拟实验。可以看出: 两种情况下的吸附曲线与黄河口悬浮物的规

律完全一致;振荡平衡 2 个月后吸附量比 12h 振荡平衡后高出 25%—100%,说明已有大量磷酸盐吸着在 CaCO_3 固体上。将此 CaCO_3 固体过滤、风干后进行 X-衍射分析,未发现有磷-钙矿物检出。磷酸钙固体的对照实验表明,水体磷酸盐浓度可高达 $270\mu\text{mol} / \text{dm}^3$,远远高于现场条件下的磷酸盐含量,且其变化规律与黄河口悬浮物不同(石晓勇等,1999)。

以上事实表明,在黄河口磷酸盐的缓冲现象中,可能磷-钙矿物的沉淀-溶解作用所做的贡献不大,起决定作用的可能为悬浮物表面对磷酸盐的吸附和解吸作用。

3.2 pH 值效应

在 $S = 16$ 和不同 pH 值条件下(pH 为 6.0—10.0)进行了 pH 值变化对吸附-解吸量影响的模拟实验。对于黄河口悬浮物,不同 pH 值下水体中 $\lg IP_{\text{Ca(OH)}_2}$ 与 $\lg IP_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ 呈明显的线性关系(图 2),吸附和解吸过程中分别有 1 个和 2 个点偏离,原因可能是 pH 值较高时钙、镁产生氢氧化物沉淀,夹带部分磷酸盐沉淀。线性回归结果(表 1,其中 a 和 b 为回归线的截距和斜率)表明,其相关性很好。由此可以说明,在 pH 值变化范围较大的过程中,磷-钙矿物对控制水体磷酸盐浓度起到了相当重要的作用,而且回归分析的斜率接近 1,估计起主要作用的是磷酸氢钙类的矿物(Lopez *et al.*, 1992)。

在磷酸钙固体的对照实验中($S = 16$, 水体起始磷酸盐浓度分别为 0.5 和 $6.0\mu\text{mol} / \text{dm}^3$),在磷酸钙固体达到沉淀-溶解平衡时,水体中分别为 $\lg IP_{\text{Ca(OH)}_2}$ 分别为 -16.28 和 -16.32, $\lg IP_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ 分别为 -17.58 和 -17.64。由图 2 可知,黄河口悬浮物在 pH 值为 6—10 的范围内和的变化范围在 -10—-18.5 和 -17—-27 之间,可知此过程中产生了磷-钙矿物的沉淀与溶解。这与 Fox 等(1985)和 Lopez 等(1992)的调查结果一致,他们认为水体中磷酸盐浓度是由 Ca-P 固相(可能是羟基磷灰石或磷酸氢钙)来控制的。

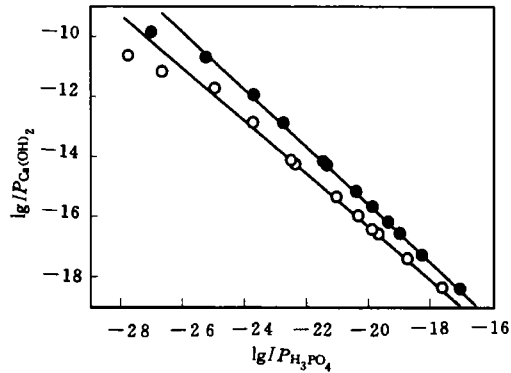


图 2 $\lg IP_{\text{Ca(OH)}_2}$ — $\lg IP_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ 变化曲线
Fig.2 Variation of $\lg IP_{\text{Ca(OH)}_2}$ with $\lg IP_{\text{H}_3\text{PO}_4}$
10°C; $S = 16$; ○ 2 个月; ● 12h

表 1 线性回归分析结果

Tab.1 Results of linear regression analysis for $\lg IP_{\text{Ca(OH)}_2}$ — $\lg IP_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

数据取舍	项目	a	b	r	n
全部	吸附	-33.51	-0.898 1	-0.996 2	12
数据点	解吸	-32.17	-0.797 7	-0.993 0	12
舍弃	吸附	-34.67	-0.956 8	-0.999 7	11
偏离点	解吸	-34.31	-0.903 0	-0.999 5	10

对于黄河口悬浮物(H1, H2)、渤海 G10 沉积物及 CaCO_3 固体在不同温度、磷酸盐浓度、盐度、悬浮物含量等变化条件下模拟实验中均没有发现此现象,说明在模拟天然状态下(盐度变化、磷酸盐浓度变化,而 pH 变化幅度很小),水体的磷酸盐浓度可能不是由磷-钙矿物的溶解-沉淀平衡控制的。而黄河口悬浮物的 pH 效应实验由于人工改变其 pH 值,

pH值变化范围大,不能反映黄河口的现场情况,若在此条件下,正如 Fox 等 (1985) 和 Lopez 等 (1992) 的结论,水体中磷酸盐浓度是由磷-钙矿物的溶解-沉淀作用来控制的。

3.3 模拟现场实验

黄河口悬浮物 (H1, H2)、G10 沉积物以及 CaCO₃ 固体在模拟现场条件的实验中,水体磷酸氢钙离子积 IP_{CaHPO_4} 均约为 10^{-9} , 这和 Fox 等 (1985) 的结论是一致的; 水体中磷酸钙离子积和羟基磷灰石离子积分别为 10^{-19} 和 10^{-71} 左右。此 3 种离子积并不保持恒定,随着水体磷酸盐浓度的增加,离子积均略有增加(图 3)。由图 3a 可以看出,在所有条件下的模拟

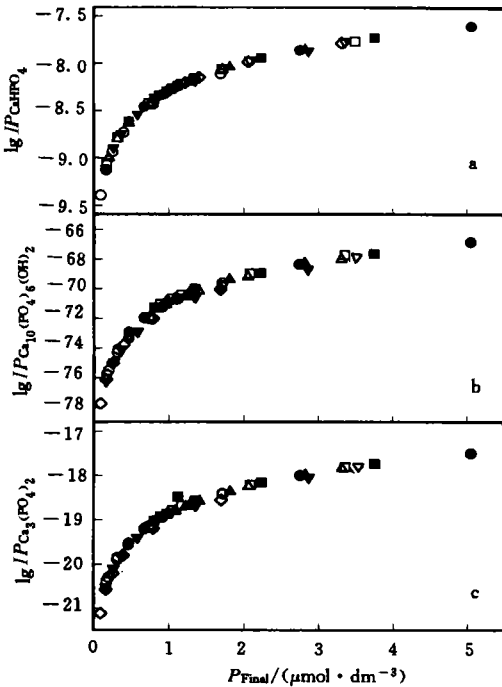


图 3 3 种离子积与磷酸盐平衡浓度关系 (S=16)

Fig.3 Relationships between three ion products and phosphate equilibrium concentration

● 5℃ H1; ■ 5℃ H2; ▲ 30℃ G10; ▼ 30℃ H1;
○ 20℃ CaCO₃; □ 10℃ CaCO₃; △ 20℃ H2; ▽ 10℃ H2;

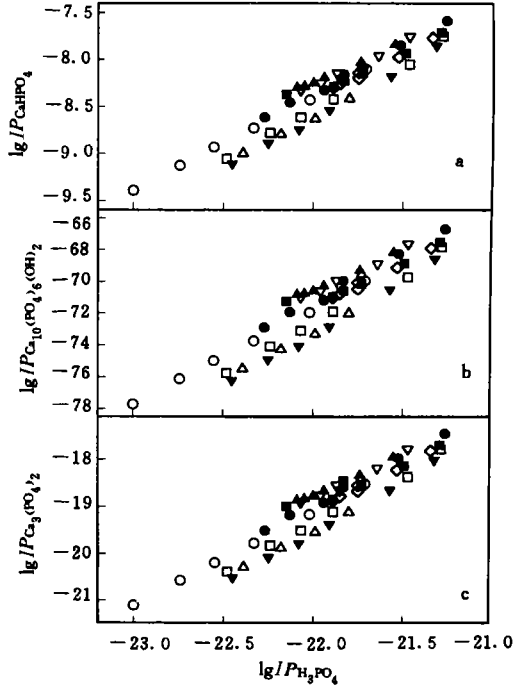


图 4 3 种离子积与 $lgIP_{H_2PO_4}$ 关系 (S=16)

Fig.4 Relationships between three ion products and

$lgIP_{H_2PO_4}$
图例同图 3

现场实验中,对磷酸盐平衡浓度 (P_{Final}) 的曲线符合指数方程

$$lgIP_{CaHPO_4} = 8.2832 \cdot P_{Final}^{-0.05231} \quad (n = 53, r = -0.9992)$$

在温度 5—30℃、S = 16 时, H1 和 H2 样品、G10 沉积物、CaCO₃ 固体,其曲线完全重合(均符合上述方程),说明钙和磷在溶液中确实存在着某种平衡关系,且与温度及悬浮物种类和粒度关系不大。水体中羟基磷灰石离子积和磷酸钙离子积,变化规律与磷酸氢钙离子积类似,在与前者同样条件下,水体 $lgIP_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}$ 、 $lgIP_{Ca_3(PO_4)_2}$ 与磷酸盐平衡浓度之间也呈指数关系(图 3b、c),二者回归分析相关性比前者略差,方程分别为

$$\lg IP_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} = -71.0033 \cdot P_{Final}^{-0.03784} \quad (n = 53, r = 0.9970)$$

$$\lg IP_{Ca_3(PO_4)_2} = -18.8549 \cdot P_{Final}^{-0.04639} \quad (n = 53, r = -0.9973)$$

在磷酸钙固体的对照实验中, 达溶解平衡后 $S = 16$ 时, 水体中 IP_{CaHPO_4} 、 $IP_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}$ 和 $\lg IP_{Ca_3(PO_4)_2}$ 分别为 $10^{-5.89}$ 、 $10^{-58.6}$ 和 $10^{-14.1}$, 与之相比在模拟实验中磷酸盐平衡浓度高达 $5 \mu\text{mol} / \text{dm}^3$ 时, 3 种离子积也仅为 $10^{-7.6}$ 、 10^{-67} 和 $10^{-17.5}$ 。黄河口水体磷酸盐浓度为 $1 \mu\text{mol} / \text{dm}^3$ 左右, 可知其离子积应为 $10^{-8.3}$ 、 10^{-71} 和 $10^{-18.8}$ 左右, 可见达不到生成沉淀的水平。

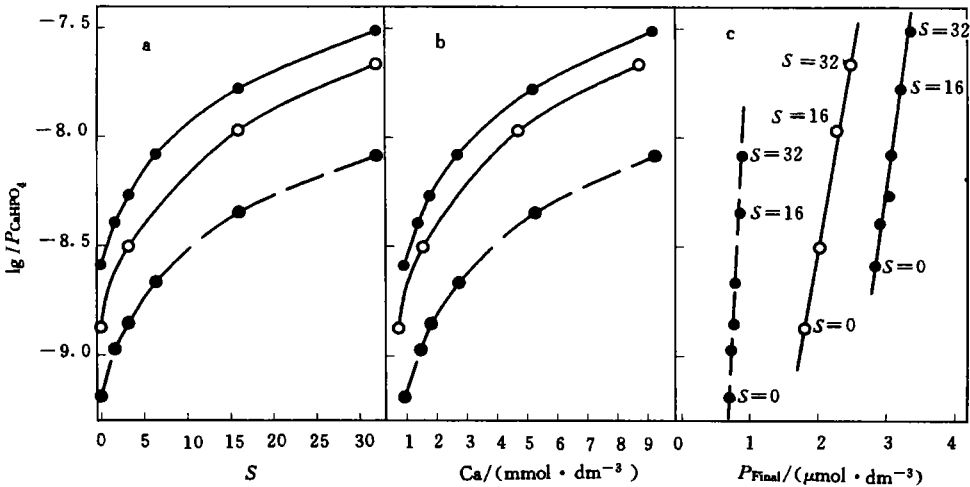


图 5 模拟实验中磷酸氢钙离子积的变化 (20°C)

Fig.5 Variation in CaHPO_4 ion products on the basis of simulation experiments (20°C)

图 a, b: —●— H_2 , $-3.2 \mu\text{mol} / \text{dm}^3$; ...●... H_2 , $-0.8 \mu\text{mol} / \text{dm}^3$; —○— CaCO_3 , $-2.3 \mu\text{mol} / \text{dm}^3$.

图 c: —●— H_2 , 吸附; ...●... H_2 , 解吸; —○— CaCO_3 , 吸附

上述模拟实验中, 水体中 $\lg IP_{CaHPO_4}$ 、 $\lg IP_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}$ 、 $\lg IP_{Ca_3(PO_4)_2}$ 与 $\lg IP_{H_3PO_4}$ 之间呈线性关系 (图 4), 其中磷酸氢钙离子积的相关性较高, 分别符合以下线性关系:

$$\lg IP_{CaHPO_4} = 14.3568 + 1.0356 \cdot \lg IP_{H_3PO_4} \quad (n = 53, r = 0.9480)$$

$$\lg IP_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} = 66.5839 + 6.2928 \cdot \lg IP_{H_3PO_4} \quad (n = 53, r = 0.9340)$$

$$\lg IP_{Ca_3(PO_4)_2} = 26.7716 + 2.0869 \cdot \lg IP_{H_3PO_4} \quad (n = 53, r = 0.9456)$$

由此证实了溶液中钙和磷之间存在着某种平衡关系。同样由磷酸钙固体对照实验与可看出模拟实验水体中达不到生成磷-钙矿物沉淀的水样。

水体中上述 3 种离子积与水体盐度密切相关, 其大小随盐度变化呈指数关系。图 5a、b 所示为 H_2 样品及 CaCO_3 固体在不同磷酸盐平衡浓度下的模拟实验中水体 $\lg IP_{CaHPO_4}$ 随盐度、磷酸盐平衡浓度及钙平衡浓度的变化 (20°C), 方程符合 $\lg IP_{CaHPO_4} = a \cdot (S + 2)^b$ 和 $\lg IP_{CaHPO_4} = a \cdot [\text{Ca}]^b$, 回归分析相关性较高 (表 2), 与磷酸钙对照实验比较也可知模拟实验中达不到生成沉淀的条件。此外水体中 $\lg IP_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}$ 、 $\lg IP_{Ca_3(PO_4)_2}$ 和盐度及钙浓度也有同样的规律。

在盐度变化的模拟实验中, $\lg IP_{\text{CaHPO}_4}$ 与磷酸盐平衡浓度呈正相关线性关系见图 5c。这可能是由于海水中有 96% 的 PO_4^{3-} 和 44% 的 HPO_4^{2-} 与钙和镁生成离子对, 故随着盐度的升高, 磷酸盐存在形式发生变化, 就形成了图 5c 的线性关系。3 条直线方程分别为:

$$\lg IP_{\text{CaHPO}_4} = -14.3904 + 2.0454 \cdot P \quad (n = 6, r = 0.9914)$$

$$\lg IP_{\text{CaHPO}_4} = -13.0089 + 5.5000 \cdot P \quad (n = 6, r = 0.9916)$$

$$\lg IP_{\text{CaHPO}_4} = -12.1894 + 1.8302 \cdot P \quad (n = 4, r = 0.9979)$$

水体中 $\lg IP_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_3)_6(\text{OH})_2}$ 和 $\lg IP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2}$ 同样也存在上述线性关系。在黄河口悬浮物的 pH 效应实验中, 没有观测到以上所述几种相关性。

表2 磷酸氢钙离子积-盐度及钙平衡浓度 ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) 回归分析结果

Tab.2 The regression analysis of CaHPO_4 ion products against salinity and calcium concentration

$\lg IP_{\text{CaHPO}_4} = a \cdot (S+2)^b$		a	b	r	n
模拟实验	H2样品, 3.2	-8.9166	-0.04765	-0.9979	6
	CaCO_3 , 2.3	-9.5131	-0.04532	-0.9983	4
	H2样品, 0.8	-9.2264	-0.05165	-0.9984	6
对照实验	磷酸钙, 6.0	-6.9922	-0.05947	-0.9984	6
	磷酸钙, 0.5	-6.9992	-0.05926	-0.9991	6
$\lg IP_{\text{CaHPO}_4} = a \cdot [\text{Ca}]^b$		a	b	r	n
模拟实验	H2样品, 3.2	-8.5502	-0.05800	-0.9998	6
	CaCO_3 , 2.3	-8.7224	-0.05919	-0.9998	4
	H2样品, 0.8	-9.1602	-0.05590	-0.9998	6
对照实验	磷酸钙, 6.0	-6.5864	-0.06838	-0.9986	6
	磷酸钙, 0.5	-6.6022	-0.06860	-0.9985	6

4 结论

模拟实验表明, 水体中的磷-钙矿物(可能是 CaHPO_4)的沉淀-溶解作用对控制水体磷酸盐浓度起重要作用, 但黄河口悬浮物矿物分析证实其中磷-钙矿物含量极少, 说明在黄河口现场条件下磷-钙矿物不足以对水体磷酸盐浓度起到控制作用, 而是悬浮物的吸附和解吸所起作用较大。

黄河口水体中磷-钙矿物离子积受温度、悬浮物种类及粒度影响较小, 而与水体盐度、磷酸盐及钙含量有关。钙与磷在水体中生成 CaHPO_4 离子对或化合物的可能很大, 但还达不到生成沉淀的水平。

参 考 文 献

- 国家海洋局, 1975. 海洋调查规范(第三分册). 北京: 海洋出版社, 38—40
- 石晓勇, 史致丽, 余恒等, 1999. 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
- Burton E A, Walter L M, 1990. The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation in seawater. Geochim Cosmochim Acta, 54: 797—808
- De Jonge V N, Villerius L A, 1989. Possible role of carbonate dissolution in estuarine phosphate dynamics. Limnol Oceanogr, 34(2): 332—340

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

Grasshoff K, Ehrhardt M, Kremling K, 1983. *Method of Seawater Analysis* (2nd ed). Verlag Chemie Weinheim, 1—419

Froelich P N, Bender M L, Luedtke N A *et al*, 1982. The marine phosphorus cycle. *American Journal of Science*, 282(4): 474—511

Jacobsen O S, 1978. A description model for phosphate sorption by lake sediments. *Proceedings of Interactions between sediment and water 6th Nordic Symposium on sediments. Hurdal Norway*, 127—136

Lopez P, Morgui J A, 1992. Phosphate and calcium carbonate saturation in a stratified coastal lagoon. *Hydrobiologia*, 228: 55—63

Stirling H P, Wormald A P, 1977. Phosphate-sediment interaction in Tolo and Long Harbours, Hongkong, and its role in estuarine phosphorus availability. *Estua Coast Mar Sci*, 5: 631—642

Stumm W, Leckie J O, 1971. Phosphate exchange with sediments: Its role in the productivity of surface wagers. *Adv Water Pollut Res*, 26: 1—16

DISCUSSION OF PHOSPHATE BUFFER MECHANISM IN HUANGHE RIVER ESTUARY
II. THE IONIC EQUILIBRIUM OF Ca-P MINERAL PHASES IN HUANGHE RIVER ESTUARY

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 adsorption and desorption of phosphate by various sizes of Huanghe estuarine suspended particles were investigated by means of simulation experiments for the Huanghe River estuary in the laboratory, under various conditions of temperature, salinity, phosphate concentration and pH value. The phosphate buffer mechanism in the Huanghe River estuary was discussed by means of the ionic equilibrium of several Ca-P mineral phases in the water.

There exists ionic equilibrium between calcium and phosphate in the Huanghe estuary, and salinity, phosphate and calcium concentrations have a more significant effect on the ionic equilibrium than that of temperature and the type and size of suspended particles. It is likely that Ca and P may combine to become ion parts or compounds in the water, but this is not enough to precipitate the Ca-P mineral phases. In the control of the phosphate buffer mechanism, the precipitation and dissolution of Ca-P mineral phases are less effective and the adsorption and desorption of phosphate by the surface of suspended particles have a great effect in the Huanghe River estuary.

Key words Huanghe River Estuary Phosphate Buffer Suspended Ion product
 Adsorb Desorb

Subject classification number P734.2