

多孔陶瓷滤球与沉水植物联合作用处理杭州西湖沉积物中的磷

张义¹, 刘子森^{1,2}, 张垚磊³, 贺锋¹, 刘碧云¹, 曾磊^{1,2}, 吴振斌^{1,*}

1. 中国科学院水生生物研究所 淡水生态和生物技术国家重点实验室 武汉 430072
2. 中国科学院大学 北京 100049
3. 武汉理工大学 资源与环境工程学院 武汉 430070

摘要 首次将新型环保陶瓷滤球(red mud-based porous ceramic filter material, PCFM)作为吸附材料,与沉水植物处理沉积物磷技术相结合,通过测定沉积物各形态磷含量的变化,以期研究该吸附-生物联合修复技术对沉积物磷的修复效果。结果表明,苦草组对沉积物各形态磷去除量随时间的变化逐渐增大,苦草在150 d时对沉积物TP、IP、OP、Fe/Al-P和Ca-P的去除量分别为51.60、16.32、34.74、46.37和-14.99 mg·kg⁻¹。研究不同PCFM厚度与沉水植物苦草联合对沉积物磷的去除效果,发现厚度5 cm PCFM+苦草对沉积物各形态磷的去除效果最好。在150 d时,对沉积物TP、IP、OP、Fe/Al-P和Ca-P在的去除量分别达到652.61、249.12、396.40、314.38和72.11 mg·kg⁻¹,苦草与陶瓷滤球在对沉积物磷的去除过程中,可能存在有益于去除沉积物磷的相互促进的作用。可见PCFM和苦草联合作用处理沉积物磷的效果较好,可进一步应用于富营养化湖泊沉积物磷控制工程。

关键词 环保陶瓷滤球;苦草;沉积物;各形态磷;西湖

中图分类号 X524;X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4085-06 DOI:10.12030/j.cjee.201605144

Phosphorus removal with combined technology of porous ceramic filter material and submerged plants from sediment in West Lake ,Hangzhou ,China

ZHANG Yi¹, LIU Zisen^{1,2}, ZHANG Yaolei³, HE Feng¹, LIU Biyun¹, ZENG Lei^{1,2}, WU Zhenbin^{1,*}

1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology ,Institute of Hydrobiology ,Chinese Academy of Sciences ,Wuhan 430072 ,China
2. University of Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100049 ,China
3. School of Resource & Environmental Engineering ,Wuhan University of Technology ,Wuhan 430070 ,China

Abstract The effects of a combination of red mud-based porous ceramic filter material (PCFM) and submerged plants for the removal of all fractions of phosphorus from sediment were investigated. The effect of this combined technology involving adsorption and biological treatment was studied by testing for the presence of each form of P in the sediment. The results indicate that the removal of P from sediment by *Vallisneria natans* gradually increased with increasing reaction time. The quantities of TP, OP, IP, Fe/Al-P and Ca-P removed after 150 d were 51.60, 16.32, 34.74, 46.37 and -14.99 mg·kg⁻¹, respectively. The treatment effect of a combination of *Vallisneria natans* and 5 cm PCFM showed the best performance, and the quantity of TP, OP, IP, Fe/Al-P, and Ca-P removed after 150 d reached 652.61, 249.12, 396.40, 314.38, and 72.11 mg·kg⁻¹, respectively. This study suggests that the combination of PCFM and macrophytes could achieve synergetic removal of P from sediment because the removal rates achieved through the combination were higher than the sum of those obtained using PCFM and macrophytes separately. The combined technology of PCFM and submerged plants can be further applied to control P in sediments in eutrophic lakes.

Key words PCFM; *Vallisneria natans*; sediment; P fractions; West Lake

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101007-005); 中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目; 湖北省自然科学基金青年基金资助项目(2014CFB282)

收稿日期: 2016-05-18; 录用日期: 2016-09-14

第一作者: 张义(1985—) 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 新型环保材料研制和水体生态修复。E-mail: zhangyi@ihb.ac.cn

* 通信作者, E-mail: wuzb@ihb.ac.cn

处理沉积物磷的修复技术主要分为异位和原位控制技术 2 种。异位技术在控制沉积物磷释放的同时,容易发生扩散,引起二次污染。另外,成本很高,操作不当可能带来破坏性的影响^[1-2]。沉积物原位修复技术就是在现场条件下直接进行修复和处理^[3-8]。目前,已有较多原位控制技术在工程上得到了应用,RIPL^[9]和 MURPHY 等^[10]采用硝酸钙控制技术对湖泊底泥进行了修复,BERG 等^[11]研究了采用方解石构造活性覆盖系统控制底泥磷的释放,聚磷菌的成矿作用也可在一定程度上控制沉积物磷的释放^[12]。

沉水植物在磷循环中具有重要意义,可通过直接吸收、促进悬浮物沉降、氧气释放改变底泥界面理化条件等机制,抑制底泥中磷的释放,降低水和底泥中磷营养盐的浓度^[13-14]。苦草是一种多年生无茎沉水草本植物,广泛分布于我国淡水湖泊与河流中^[15-16]。国内外研究表明,利用苦草进行富营养水体的生态修复具有很好的效果^[17-18]。目前,已有一些关于苦草对沉积物磷形态迁移转化的机理性问题的研究^[19-20]。但沉水植物易受到温度、水质等环境因素影响,需结合其他技术更有效地进行沉积物磷控制。通过以赤泥为主要原料制备的新型陶瓷滤料具有较大的颗粒间孔隙率和巨大的比表面积,其工艺性能良好,具备耐腐蚀、抗氧化、无毒性、硬度高等性能,使用寿命长等优点^[21-22]。赤泥作为工业废渣,对环境造成严重污染^[23],利用赤泥开发新型的环保陶瓷滤料,以废治废,具有良好的环保前景^[24-25]。

目前关于沉水植物与吸附材料联合控制沉积物磷的研究鲜有报道。本研究采用废物资源化利用制备的环保陶瓷滤球(PCFM)作为磷吸附剂,并将其与沉水植物苦草联合应用于沉积物磷处理,考察了联合作用对沉积物各形态磷的吸附效果,以期实现沉积物原位高效脱磷,为富营养化湖泊内源污染控制提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

底泥沉积物样品采自浙江省杭州西湖小南湖湖心(30°23'16"N, 120°13'18"E),用彼得森采泥器现场采集了湖泊表层 0~10 cm 沉积物(采样点水深 2.05~2.20 m,泥深约 0.5 m)于封口袋中,当天运回实验室,并将沉积物平铺开,让其自然风干,研磨、过筛(100 目),按四分法混合均匀,置于封口袋中密封保存待用。采样点如图 1 所示。PCFM 由山东铝业公司提供,以工业铝业废渣赤泥、粉煤灰、煤矸石、粘土为原料,然后加成孔剂(聚苯乙烯颗粒)及粘结剂(羧甲基纤维素与硅溶胶)等配料烧制而成。物理性能分析如下:显气孔率 P_a 为 46%~50%,吸水率 W_a 为 23%~25%,压碎强度达 0.75~0.80 kN,盐酸可溶率 <0.3%,比表面积 $4.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。苦草采自杭州西湖茅家埠醉白楼附近。

1.2 实验方法

分别选取大小形态相近的长约 5 cm 的上述沉水植物苦草,用清水洗净后种植于聚乙烯桶中(顶直径×底直径×高为 45 cm×40 cm×55 cm),插入沉积物深度约为 4 cm,种植时保证生物量一致,每个玻璃缸中沉水植物约为 20 g。3 种沉水植物组加无沉水植物对照组一共 4 个实验组,每组 3 平行,玻璃缸中沉积物厚度为 10 cm,上覆水为西湖水,水面高度为 50 cm。植物种植后需要稳定 5 d,5 d 天后即可开始实验,每天测定沉积物中各形态磷含量。

1.3 分析方法

沉积物磷形态分析采用“欧洲委员会标准(The Standards Measurements and Testing Program of the European commission, SMT)”磷分级分离方法^[26]。该法具有操作简单,各形态磷的提取相对独立,准确性好的特点,而且测定值之间可以互相检验。该法将磷形态分为 5 种,即铁铝磷(Fe/Al-P,主要是吸附在沉积物表面的弱吸附态磷,Al、Fe、Mn 氧化物和水化物结合的磷)、钙磷(Ca-P,主要是与 Ca 结合的磷)、无机磷

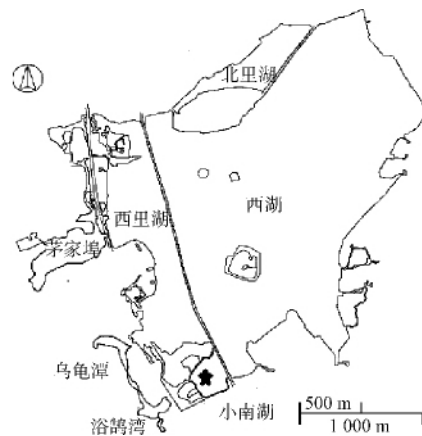


图 1 沉积物采样点

Fig. 1 Sediments sampling point

(IP)、有机磷(OP)和总磷(TP)。采用钼锑抗分光光度法测定沉积物各形态磷含量,具体参照《水和废水监测分析方法》^[27]。

2 结果与讨论

2.1 实验材料的性质

采用 SMT 法分级提取沉积物各形态磷,测定其含量,结果如表 1 所示。西湖小南湖沉积物磷中 Fe/Al-P 的含量相对较低,仅占 TP 的 39.2%,Ca-P 占到了 40.8%,沉积物磷主要以 IP 形态存在,占总 TP 的 80.5%,OP 占 TP 的 31.64%。由此可见,该区域沉积物中磷的活性较高,沉积物释磷的潜力较大。

表 1 沉积物中各形态磷含量

Table 1 Content of each form of phosphorus in sediment

$/(mg \cdot kg^{-1})$

组成	TP	IP	OP	Fe/Al-P	Ca-P
数值	1 424	1 146	278	558	581

PCFM 的主要化学组成由表 2 所示,由表 2 可以看出该陶瓷滤球主要由 SiO_2 (38.25%), Al_2O_3 (21.96%) 和 Fe_2O_3 (18.07%) 等组成,此外还含有少量碱性金属。PCFM 的表面和断面 SEM 图像如图 2 所示。由图 2 表面和断面放大 5 000 倍的 SEM 图像可以看出,PCFM 表面粗糙,内部多孔,具有良好的气孔率。

表 2 PCFM 的主要化学组成

Table 2 Chemical compositions of PCFM

$/\%$

组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O
含量	38.25	21.96	18.07	8.64	9.14	2.90	0.52

2.2 苦草对沉积物中各形态磷的去除情况

苦草对沉积物各形态磷的去除效果如图 3 所示。由图 3 可以看出,实验进行 30 d 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 20.86、11.99、10.16、15.93 和 $-4.78 mg \cdot kg^{-1}$ 。随着持续时间的增加,各形态磷的去除量基本上持续增加,只是在 60~90 d 时有轻微回落,在 150 d 时各形态磷的去除量是最大的,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 51.60、16.32、34.74、46.37 和 $-14.99 mg \cdot kg^{-1}$,此时各形态磷的去除率分别为 3.62%、5.84%、3.03%、8.31% 和 -2.58% 。

2.3 PCFM 和苦草联合作用处理沉积物磷

2.3.1 厚度 1 cm PCFM + 苦草处理沉积物磷

苦草 + 厚度 1 cm PCFM 对沉积物各形态磷的处理效果如图 4 所示。由图 4 可以看出,苦草作用与沉积物过程中,实验 30 d 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 135.64、122.41、10.74、24.81 和 $-13.13 mg \cdot kg^{-1}$ 。去除量随着时间的增长而增长,在 90 d 附近增速变缓,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 332.65、207.95、114.41、174.08 和 $-61.81 mg \cdot kg^{-1}$ 。

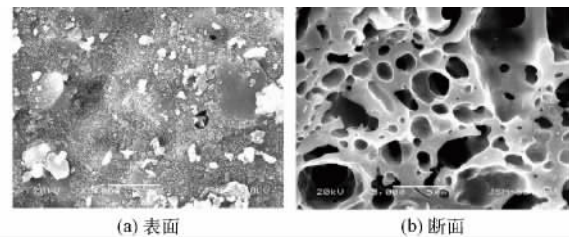


图 2 PCFM 的微观形貌 SEM 图像 (5 000 ×)

Fig. 2 SEM photographs of PCFM (5 000 ×)

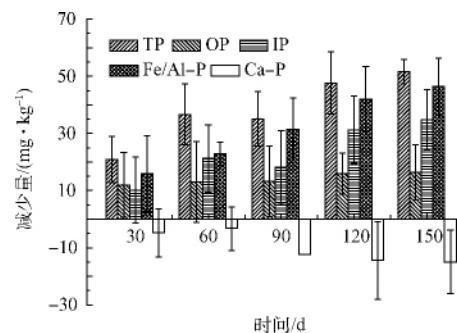


图 3 苦草对沉积物各形态磷的去除效果

Fig. 3 Removal effect of P in sediment by *Vallisneria spiralis*

kg⁻¹。虽然90~150 d 的去除量增长速率变缓,但还是有一定量,并在150 d 时去除量达到最大值,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 402.36、225.82、157.05、219.10 和 -63.63 mg·kg⁻¹,此时各形态磷的去除率分别为 28.26%、81.29%、13.71%、39.27% 和 -10.96%。

2.3.2 厚度 3 cm PCFM + 苦草处理沉积物磷

苦草和厚度 3 cm PCFM 对沉积物各形态磷的处理效果如图 5 所示。由图 5 可见,实验 30 d 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 181.07、104.99、70.82、22.66 和 50.55 mg·kg⁻¹。去除量随着时间的增长而增长,在 90 d 附近增速逐渐变缓,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 373.41、202.33、171.77、64.50 和 101.29 mg·kg⁻¹。随着作用时间持续的增长,去除量也持续增加,并在 150 d 时的去除量为最大,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 422.70、172.65、246.46、63.97 和 175.41 mg·kg⁻¹,此时各形态磷的去除率分别为 29.69%、62.15%、21.51%、11.46% 和 30.22%。由此可知,苦草+3 cm PCFM 组对沉积物磷的去除有一定效果,与苦草+1 cm PCFM 组对沉积物磷的去除效果相比,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 20.34、-53.17、89.41、-155.13 和 239.04 mg·kg⁻¹,即与苦草+1 cm PCFM 组相比,苦草+3 cm PCFM 组对 Ca-P 的去除效果要明显更好。

2.3.3 厚度 5 cm PCFM 处理沉积物磷

5 cm PCFM(无苦草组)对沉积物各形态磷的处理结果如图 6 所示。实验 30 d 时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 72.05、19.78、50.91、43.31 和 5.10 mg·kg⁻¹。90~120 d 附近增速变缓,但在 120~150 d 附近增速又变大,并在 150 d 时沉积物磷的去除量最大,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 230.02、57.93、170.72、134.40 和 31.38 mg·kg⁻¹,此时各形态磷的去除率分别为 16.16%、20.85%、14.90%、24.09% 和 5.41%。因此 5 cm PCFM 对底泥各形态磷都有一定的去除效果,其中对 OP、Fe/Al-P 的去除效果更加显著,对 Ca-P 的去除效果相比而言较差。

2.3.4 厚度 5 cm PCFM + 苦草处理沉积物磷

苦草和厚度 5 cm PCFM 对沉积物各形态磷的处理效果如图 7 所示。由图 7 可知 5 cm PCFM + 苦草组的总磷去除量随时间的推移成近乎直线上升的趋势,实验第 30 天时,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 218.14、105.20、115.27、75.08 和 33.30 mg·kg⁻¹。去除量随着时间的增长而增大,在 90 d 附近增速逐渐变缓,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 574.80、253.44、

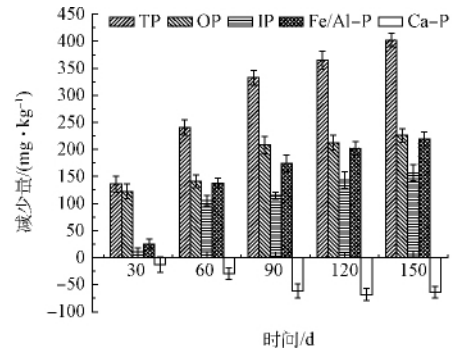


图 4 苦草和 1 cm PCFM 对沉积物各形态磷的处理效果
Fig. 4 Vallisneria natans and 1 cm PCFM on sediment P removal

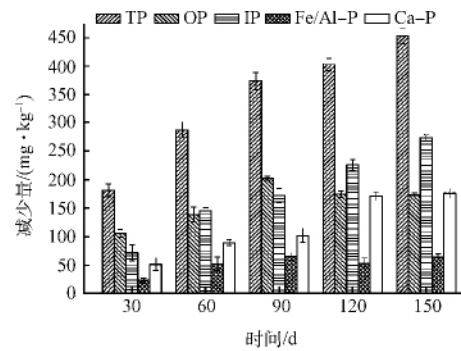


图 5 苦草和 3 cm PCFM 对沉积物各形态磷的处理效果
Fig. 5 Vallisneria natans and 3 cm PCFM on sediment P removal

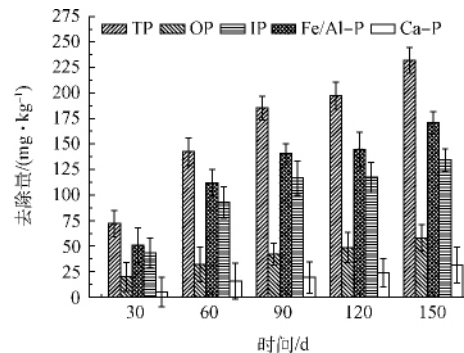


图 6 5 cm PCFM 对沉积物各形态磷的处理效果
Fig. 6 Sediment P removal effect by 5 cm PCFM

309.76、246.40 和 60.65 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着作用时间的持续增加,去除量也逐渐升高,并在 150 d 时的去除量为最大,此时 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 652.61、249.12、396.40、314.38 和 72.11 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,此时各形态磷的去除率分别为 45.83%、89.68%、34.59%、56.34% 和 12.42%。将本实验的实验结果与其他组合进行对比,发现联合组(苦草 + 1 cm PCFM 组、苦草 + 3 cm PCFM 组、苦草 + 5 cm PCFM 组)中,苦草 + 5 cm PCFM 组去除效果最好的,与苦草 + 3 cm PCFM 组相比,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除率分别增加了 16.14%、27.53%、13.08%、44.88% 和 -17.80%。另一方面,若将苦草组与 5 cm PCFM 组对沉积物磷的去除率进行简单的相加,苦草 + 5 cm PCFM 组对 TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除率是它们之和的去除率的 2.32、3.36、1.93、1.74 和 4.39 倍,可见其联合作用效果优于 PCFM 和苦草单独作用之和。苦草与 PCFM 在对沉积物磷的去除过程中,可能存在有益于去除沉积物磷的相互促进的作用。

造成以上的现象可能有以下几点原因:1) 苦草与藻类的光合作用,会吸收水体中的 CO_2 ,从而使得水体的 pH 上升,pH 的升高会提高 PCFM 对沉积物磷的去除效果;2) PCFM 含有某些微量元素,可促进植物生长,从而进一步加强对磷的吸收;3) 多孔状表面粗糙不同的 PCFM,可附着大量微生物,滤球表面微生物和植物根系微生物同时作用,对沉积物磷进行矿化作用;4) 同时沉水植物吸收和矿化作用,使难以吸附的有机磷等转化能易被吸附无机磷。

3 结论

1) 苦草对沉积物磷有一定的去除效果。苦草组对沉积物各形态磷去除量随时间的变化逐渐增大,90 ~ 120 d 变化不大,基本趋于稳定。在 150 d 时各形态磷的去除量是最大的,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 51.60、16.32、34.74、46.37 和 14.99 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2) 联合组(苦草 + 1 cm PCFM 组、苦草 + 3 cm PCFM 组、苦草 + 5 cm PCFM 组)中,苦草 + 5 cm PCFM 组去除效果最好的,在 150 d 时的去除量为最大,TP、OP、IP、Fe/Al-P 和 Ca-P 各形态磷的去除量分别为 652.61、249.12、396.40、314.38 和 72.11 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其联合作用效果优于 PCFM 和苦草单独作用之和。苦草与 PCFM 在对沉积物磷的去除过程中,可能存在有益于去除沉积物磷的相互促进的作用。

致谢

感谢“十二五”水专项西湖工作站的同学们对本研究的指导和帮助。

参考文献

- [1] LIU C, SHAO S, SHEN Q, et al. Effects of riverine suspended particulate matter on the post-dredging increase in internal phosphorus loading across the sediment-water interface [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 165-172
- [2] 寇丹丹,张义,黄发明,等. 水体沉积物磷控制技术 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(10): 81-85
- [3] AHN J S, CHON C M, MOON H S, et al. Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems [J]. *Water Research*, 2003, 37(10): 2478-2488
- [4] HORPPILA J, NURMINEN L. Effects of different macrophyte growth forms on sediment and P resuspension in a shallow lake [J]. *Hydrobiologia*, 2005, 545(1): 167-175
- [5] BERG U, NEUMANN T, DONNERT D, et al. Sediment capping in eutrophic lakes - efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(11): 1759-1771
- [6] EPA U. Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites [M]. Office of Solid Waste and Emergency Re-

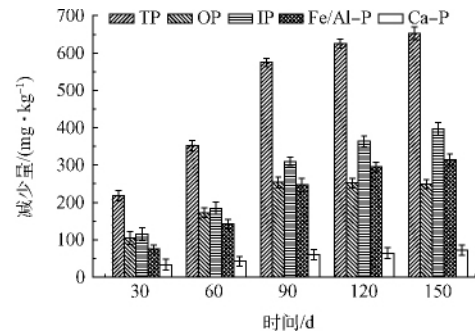


图 7 苦草和 5 cm PCFM 对沉积物各形态磷的处理效果

Fig. 7 *Vallisneria natans* and 5 cm PCFM on sediment P removal

- sponse ,2005
- [7] LIN J ,ZHAN Y ,ZHU Z. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release [J]. *Science of the Total Environment* ,2011 ,409(3) : 638-646
- [8] EGEMOSE S ,REITZEL K ,ANDERSEN F ,et al. Chemical lake restoration products: Sediment stability and phosphorus dynamics [J]. *Environmental Science & Technology* ,2010 ,44(3) : 985-991
- [9] RIPL W. Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate: A new lake restoration method [J]. *Ambio* ,1976 ,5(3) :132-135
- [10] MURPHY T P ,LAWSON A ,KUMAGAI M ,et al. Review of emerging issues in sediment treatment [J]. *Aquatic Ecosystem Health & Management* ,1999 ,2(4) : 419-434
- [11] BERG U ,NEUMANN T ,DONNERT D ,et al. Sediment capping in eutrophic lakes—efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus [J]. *Applied Geochemistry* ,2004 ,19(11) : 1759-1771
- [12] 夏学惠,东野脉兴. 滇池磷的现代沉积与微生物成矿作用 [J]. *矿床地质* ,2002 ,21(S1) : 925-926
- [13] KLEEBERG A ,NEYEN M ,KALETTKA T. Element-specific downward fluxes impact the metabolism and vegetation of kettle holes [J]. *Hydrobiologia* ,2015 ,766(1) : 261-274
- [14] LUCASSEN E C H E T ,ROELOFS J G M ,SCHNEIDER S C ,et al. Long-term effects of liming in Norwegian softwater lakes: the rise and fall of bulbous rush (*Juncus bulbosus*) and decline of isoetid vegetation [J]. *Freshwater Biology* ,2016 ,61(5) : 769-782
- [15] 耿楠,王沛芳,王超,等. 动、静水条件下苦草 (*Vallisneria natans* L.) 对沉积物磷释放的影响 [J]. *湖泊科学* ,2015 ,27(4) : 637-642
- [16] 吴强亮,谢野脉,赵峰,等. 沉水植物苦草 (*Vallisneria natans*) 对沉积物中磷赋存形态的影响 [J]. *湖泊科学* ,2014 ,26(2) : 228-234
- [17] XIE Y ,DENG W ,WANG J. Growth and root distribution of *Vallisneria natans* in heterogeneous sediment environments [J]. *Aquatic Botany* ,2007 ,86(1) :9-13
- [18] 吴振斌,邱东茹,贺锋,等. 沉水植物重建对富营养水体氮磷营养水平的影响 [J]. *应用生态学报* ,2003 ,14(8) : 1351-1353
- [19] 李振国,王国祥,张佳,等. 苦草 (*Vallisneria natans*) 根系对沉积物中各形态磷的影响 [J]. *环境科学* ,2014 ,35(4) : 1304-1310
- [20] 王立志,王国祥,俞振飞,等. 苦草 (*Vallisneria natans*) 生长期对沉积物磷形态及迁移的影响. *湖泊科学* ,2011 ,23(5) :753-760
- [2] MYMRIN V A ,VAZQUE-Vaamonde A J. Red mud of aluminium production waste as basic component of new construction materials [J]. *Waste Management and Research* ,2001 ,19: 465-469
- [22] 李孟,黄功洛,吴珍珍. 新型陶瓷滤料在工业废水处理中的应用 [J]. *武汉理工大学学报* ,2005 ,27(7) : 30-32
- [23] 姚珺. 赤泥处理含磷废水的研究 [J]. *化学与生物工程* ,2008 25(11) : 61-63
- [24] XING W ,QU Y ,HU W ,et al. Particle characteristics and rheological constitutive relations of high concentration red mud [J]. *Journal of China University of Mining and Technology* ,2008 ,18(2) : 266-270
- [25] ZHANG S ,LYU Y ,SU X ,et al. Removal of fluoride ion from groundwater by adsorption on lanthanum and aluminum loaded clay adsorbent [J]. *Environmental Earth Sciences* ,2016 ,75(5) :1-9
- [26] RUBAN V ,LÓPEZ-SÁNCHEZ JF ,PARDO P ,et al. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments—A synthesis of recent works [J]. *Fresenius J Anal Chem* ,2001 ,370(2/3) : 224-228. DOI:10.1007/s002160100753
- [27] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2002