

(5) The research of isothermal adsorption indicated that the Copper in the sediments in Raohe Estuary had a good correlation with the Langmuir and Freundlich equations, specially, there was a significant correlation between the latter equation and the sediments. According to the Langmuir adsorption equation, the biggest adsorbing amount of sediment in Raohe Estuary reached 238.10 mg/Kg.

(6) The desorption amount of Cu in the sediment increased with time, it reached equilibrium after 24 hours, and the released Cu existed mainly in effective fraction, the process of redesorption after adsorption was very slow, and the pH, the ion intensity, the water and soil ratio, etc. were important environmental factors that influenced the desorption contents.

Key word: Raohe Estuary ; sediment ; Cu ; Adsorption ; Desorption

学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 南昌大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名(手写): 尹丽

签字日期: 2007 年 6 月 21 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 南昌大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 南昌大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名(手写): 尹丽

导师签名(手写):

签字日期: 2007 年 6 月 21 日

签字日期:

2007 年 6 月 21 日

学位论文作者毕业后去向: 离校院校

工作单位: 井冈山学院

电话: 13576882077

通讯地址: 江西省吉安市青原区井冈山学院

邮编: 343009

第一章 引言

随着生产的发展和社会现代化的进行，污染物的排放已使环境日趋恶化，直接或间接对各种生物体造成了威胁，对人体健康带来危害，就环境污染物而言，重金属污染尤为严重^[1-6]，环境中的重金属随着工农业的生产的发展而不断增加。国内外研究现状表明，在受纳污染物的水体中，重金属污染物不易被溶解，绝大部分均迅速地由水相转入固相，即随机地结合到悬浮物和沉积物中，而最终也转入沉积物中。因此地球化学家历来十分重视沉积物中重金属含量的研究，研究沉积物中重金属的含量及其分布和迁移转化，既是查明水环境重金属污染的关键，又是了解该区域重金属污染历史的主要依据。所以沉积物是水环境重金属污染的指标。

1.1 沉积物中重金属

沉积物在地质学中是指一种沉积在陆地或水盆地中的松散矿物质颗粒或者有机物质，如砾石、砂、粘土、灰泥、生物残骸等。现代沉积物中是以矿物为主体的。尽管各种不同水体中的沉积物在组成上会因地理环境条件变化、沉积物的来源不同而存在差异，但从总体上看，根据沉积物中组分的形成类型和组分的化学矿物特征，一般可把沉积物的组分分为四大部分^[6]：（1）火成岩和变质岩风化残留矿物；（2）低温和水成矿物；（3）有机组分；（4）流动相。

火成岩和变质岩风化残留矿物主要包括硅酸盐、氧化物、磷酸盐、硫化物、碳酸盐和微量盐类，直接来源于岩石受到不同程度的物理风化作用的碎屑，其化学成分和结晶未有改变，也叫原生矿物。从环境科学意义上来看，对污染物的影响和作用并不显著，它主要以沉积物的残渣形态出现，比较稳定，表面电荷少，化学活性差。低温和水成矿物主要包括氧化物和氢氧化物、碳酸盐、硫化物、硫酸盐和卤化物，是岩石风化和沉积过程中新生成的矿物，也叫次生矿物，它们多数是沉积物矿物质中最细小的部分，也是沉积物中比较重要的部分，不仅具有巨大的比表面积，而且表面还拥有大量的活性官能团，对污染物有很强的界面反应能力，因而是污染物分布与存在形态研究中不可缺少的内容^[7]。从沉积物有机质的分类上看，又大致归纳为腐殖质和其他有机物等，其中腐殖质

是沉积物有机质的主要部分，约占有机质总量的 70%~80%，它们是由动植物和微生物死亡残体经分解转化逐渐形成的。有机组分中的腐殖质在各种污染物的环境行为中同样发挥着重大作用，也是众多环境化学家十分重视的研究对象，但是其含量在大部分情况下为 1~3%，某些地区可以达 8~10%^[9]。流动相主要包括沉积物中的水、气体和油类。水是固相物理化学风化过程中的主要媒介，是重金属等污染物在沉积物中或沉积物—水界面处发生溶解态与颗粒交换态交换和传输的载体^[9,10]。

污染物在沉积物或其他固相中都是以不同形态，而不是简单的以某一离子或基团存在，沉积物对污染物的吸附除了受环境条件和污染物物理、化学性质的影响外，还受到沉积物自身组成和性质的影响^[11,12]，因此沉积物地球化学组成和性质对沉积物吸附重金属的影响已被广泛研究^[13-16]，许多研究者^[17-19]已经对沉积物的地球化学特性以及混合矿物体系的矿物—水界面进行了探讨和研究。

沉积物作为环境物质输送的宿体，汇集了流域侵蚀、大气沉降及人为释放等多种来源的环境物质^[20,21]，水体沉积物是水体中重金属污染物的载体和指示剂^[22]。沉积物的环境质量可以反映水体污染状况，此外，沉积物的重金属蓄积量也可反映沉积物对上覆水体影响的持久能力^[23,24]。

1.1.1. 重金属污染的危害

重金属元素一般是指比重大于或等于5的金属元素，而重金属污染主要是指通过各种途径进入到环境中的Cd、Pb、Cu、Cr、Zn、Hg、As等重金属及其化合物对环境造成的危害。由于重金属元素具有难降解、易积累、毒性大的特性，对于作物的生长、产量、品质均有较大的危害，尤其是还具有被生物富集吸收、进入食物链、从而危害人、畜、鸟类等健康的潜在危险^[25,26]。随着生产的发展和社会现代化建设的进行，污染物的排放已使环境日趋恶化，直接或间接对各种生物造成了威胁，并给人类健康造成了危害。就环境污染物来说，重金属污染尤为严重，环境中的重金属污染随着工农业生产的发展而加剧。在采矿、冶炼生产过程中的污水、废物、使用农药所造成的重金属污染成为环境污染的重要方面。较高的重金属含量出现在矿区、冶炼厂、化工厂周围的土壤和废水中。重金属排入环境后不易去除而是在环境中长期累积，对生物和人体产生毒性作用；同时重金属随水迁移，对周围的土壤及地下水造成严重的污染。铜、铅、

锌、锡、砷、汞、铬等对环境的污染最为致命，他们的污染危害已成为世界重大的环境问题。举世闻名的富山事件就是锡污染引起骨痛病造成的公害，还有汞污染引起的水俣病公害，铅污染、砷污染以及铬污染造成的危害等，这些污染物已对污染区人体健康构成极大威胁。为此，研究环境中重金属元素的污染危害与迁移转化十分重要。

铜是生物的微量营养元素，又是环境污染元素。自然界中铜大量存在于岩石和矿物中，铜是亲硫元素，在含硫化化合物的岩石中，往往有较多的含铜矿物。但含铜矿物往往在局部区域富集，在一般矿物中含量极少，其风化物含铜量也不相同，导致土壤含铜量也不相同。铜在环境中的浓度一般较低：在非污染土壤和沉积物中为 20~30 mg/Kg^[27,28]，在非污染自然水体中低于 2μg/Kg^[29]。我国土壤含铜量为 3-300 mg/Kg，平均为 22 mg/Kg，除了长江下游的部分土壤以外，各种类型的土壤平均含量都在 20 mg /Kg 上下。污染土壤含铜量往往较高，如我国主要的铜矿区和大型冶炼厂附近，铜污染也十分严重，如：江西德兴铜矿区周边农田全含铜量在 150~1900 mg/Kg 左右^[30]。

重金属对生物体的危害一般认为是与生物大分子的结合造成的。一方面，重金属能够与酶的活性中心或活性蛋白的巯基结合，导致生物大分子的结构改变，酶活性丧失，干扰细胞正常的生理和代谢；另一方面，可通过氧化还原反应，产生自由基而导致细胞氧化损伤。此外，重金属还可以与细胞膜蛋白巯基结合，从而破坏膜或增加脂质过氧化速度，使细胞膜透性增加，造成膜内电解质及非电解质的外渗，影响细胞内环境的稳定性。

重金属铜进入动物和人体后主要积存于肝脏组织中，当体内的铜量超过肝脏所能处理的水平时，铜便释入血液，进入血液的大量的 Cu(II)与-SH 结合而在红细胞中大量积聚^[31,32]。引起酶系统氧化失活，从而损伤红细胞，增加细胞膜的通透性，破坏其稳定性并使细胞质和细胞器易于受损，增加变形红细胞的数量；另一方面，铜与血红蛋白发生氧化作用形成 Hemz 小体，使细胞内葡萄糖-6-磷酸脱氢酶、谷胱甘肽还原酶失活，还原型谷胱甘肽减少，从而导致血红蛋白的自动氧化加剧，变性血红蛋白大量进入血浆，这些变化最终导致溶血性贫血。高浓度的铜，对婴儿和代谢功能混乱的人特别危险^[33]。另外，铜中毒时，机体内过量的铜可与溶酶体膜的脂肪发生氧化作用，导致溶酶体膜破裂，水解酶大量释放而引起肝组织坏死。铜中毒除了会引起上述的溶血性贫血和肝组织坏死之外，还会引起低血压和唾腺肿大。

铜在作为植物生长发育所必需的微量元素的同时，它还是一种易引起环境污染、对生物体产生毒害的重金属元素。当土壤铜含量高于某一临界值时，铜就会对植物产生毒害作用，通常植物铜中毒表现为失绿症和生长受阻^[34]。这些毒害效应是多种因子综合作用的结果，其中包括铜对植物的专性效应，也包括铜与其他养分的拮抗作用以及根系生长和它在土壤中穿透能力的降低。植物体内过量的铜会影响酶的活性，在很多情况下，酶活性的改变与植物耐铜毒害密切相关^[35]。

1.1.2 重金属污染的监测研究

重金属污染的监测方法主要有原子吸收分光光度法（冷原子吸收法、冷原子荧光法、石墨炉原子吸收法、FASS、GASS 等）、极谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱仪及生物监测等方法^[36]。重金属污染物样品预处理的分析技术包括：稳定平台石墨炉技术、流动注射分析技术、密封微型波溶样技术等^[37]。原子吸收分光光度法（FASS 和 GASS）由于灵敏度高、应用成熟以及价格相对便宜等优点^[43-45]，目前众多重金属研究主要还是以这种方法作为测试手段，原子吸收光谱法在环境监测中的应用主要有：大气颗粒中金属成分的监测，如钾、钠、钙、镁、铜、锌、铁、锰等元素；水和废水中金属元素的监测，如火焰原子吸收法测定水中的总铬、石墨炉原子吸收法测定废水中铈、饮用水中的痕量铝、河水中的微量铍、冷原子吸收法测定水中汞、氢化物原子吸收法测定水中砷、锑、硒、铅等等；土壤和沉积物中金属元素的监测；动植物、食品等样品中金属元素的分析等等。

电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-AES）是最近在重金属研究中逐步被应用的一种新的测试方法。它具有多元素同时测定，速度快以及线性范围宽等优点，但也存在灵敏度相对较低等不足之处，相比 FASS（火焰原子吸收分光光度法）GASS，ICP-AES 在重金属研究中的应用较为有限^[46, 47]。

测定方法的不同往往会对重金属含的结果产生不同程度的影响，可互换的实验方法得出的实验结果有的非常一致，有的差异很大，已有研究表明，不同采样方法^[38]、不同样品预处理方法^[39-41]和数据处理技术的不同对重金属的测定结果均会产生一定程度的影响。消化试剂用 HClO₄-HF 和用 HNO₃-HCl（或用 HNO₃-HClO₄）处理样品所测得的重金属含量均有显著差异；用电热板消化和

用微波炉消化处理后的样品所测定的实验结果也有很大的差别。由于不同的实验方法得出的实验结果之间可能存在显著的差异，实验方法的标准化已引起许多研究者的高度重视^[42]。

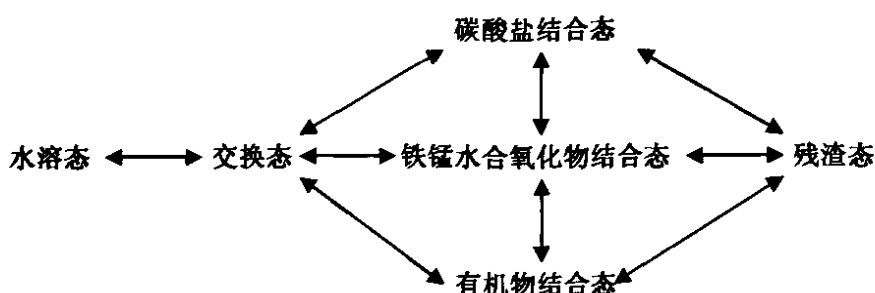
重金属生物监测技术是当今环境科学的研究热点之一，苔藓和地衣生物监测是最有代表的重金属生物监测，由于苔藓和地衣没有真正意义上的根，它们直接吸收来自空气中的干/湿沉降，排除了土壤元素的干扰，单细胞结构使其具有体内金属含量，该金属元素的环境浓度极其沉积率之间建立良好的相关性。苔藓生物监测主要有化学分析和生态等途径，通过特定的取样分析，可揭示大气重金属污染的时空变化格局，进而评价不同地区或时间的环境变化状况^[46]。

1.1.3 重金属形态的研究

一般认为沉积物中重金属有以下几种形态^[49-51]：

(1) 水溶态：与水溶性盐和水溶性有机物结合或络合的重金属。(2) 交换态：以静电作用为基础，交换吸附在粘土矿物、氢氧化铁、氢氧化锰或腐植质等成份上，对环境变化最敏感、有效，最易被生物吸收的离子交换态。(3) 碳酸盐结合态：在醋酸中溶解，环境变化特别是 pH 变化时较易重新释放进入水体的重金属碳酸盐。(4) 铁锰水合氧化物结合态：在沉积物中，铁、锰和铝等金属以水合氧化物的形式与其它组分结合吸附于颗粒物表面，这部分金属氧化物是无定形的水合物，具有巨大的比表面积，有非常强的吸附能力，水环境中一旦形成某种适合其絮凝沉淀的条件，铁锰氧化物便载带金属离子一同沉淀下来，环境变化时会部分释放，对生物有潜在有效性的铁锰水合氧化物结合态。(5) 有机硫化物和硫化物结合态：以不同形式进入或包裹在有机质颗粒上，同有机质发生螯合或生成硫化物，不易被生物吸收利用的较稳定的有机硫化物和硫化物结合态。(6) 残渣态：主要来源于天然矿物，稳定存在于石英和粘土矿物等结晶矿物晶格里的对生物无效的残渣态。

各形态间存在着相互转化关系，如下：



其中，植物可以直接吸收利用的只有水溶态，汤鸿霄把水体中金属的溶解态(自由离子态、无机络合态)作为直接生物可给态，缓冲态(有机络合态、吸附态、沉淀态)作为间接生物可给态；虽然水溶态与植物富集关系最密切，但除了藻类、浮水植物外，其他根系在土壤中的植物可利用的水溶态重金属均存在于土壤间隙水中，但土壤间隙水中重金属浓度的测定复杂且准确性差。王晓蓉^{52, 53}把 Tssier 法逐级提取的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物结合态作为对生物直接或潜在作用的有效态，认为有机结合态不易被生物吸收，从交换态与水溶态直接转化的关系出发，可以推测交换态与植物富集有密切关系，通过测定交换态来代替直接测定间隙水，这种相关性有文献报道。

1.2 沉积物中铜吸附与释放的国内外研究概况

河流、湖泊、海洋等天然水体中含有较多的固体粒子等沉积物，这些沉积物对微量重金属污染物有较强的吸附作用，这对于控制重金属污染物在水体中的形态分布、迁移转化及归宿起到了重要作用。重金属在水体中的迁移转化过程几乎包括水体中各种已知的物理、化学及生物过程，通常概括为：溶解态和悬移态重金属在水体中的扩散迁移过程；沉积态重金属随底质的推移过程；溶解态重金属吸附于悬浮物和沉积物后向固相迁移过程；悬移态和沉积态重金属向间隙水溶出而重新进入水体的释放过程；悬移态重金属沉淀、絮凝、沉降过程；沉积态重金属再悬浮过程；生物过程即生物摄取、富集、微生物及生物甲基化等；水体中重金属通过水面向空气中迁移的气态迁移过程。重金属在水体中的各种迁移转化过程同时发生，综合作用。存在于水体的重金属可以不断地与沉积物结合，从而使水体中的浓度维持在一个很低的水平^[54, 55]。

在水体中，重金属污染物部分以可溶态存在，随水流做机械运动；部分以

泥沙颗粒为载体,随泥沙作机械运动。在机械运动过程中,两者不断发生化学和生物化学反应,如吸附-释放、沉淀-溶解、络合螯合、水解、生物富集等,由于重金属污染物和泥沙颗粒间的化学反应极为复杂,泥沙吸附-释放是重金属污染物从不饱和液相转移到固相的主要途径,因此,近似将重金属污染物从液相转移到固相称为吸附-释放^[56,57]。

当水环境条件保持不变时,重金属一旦与沉积物结合,就很难释放出来,但当水环境条件发生变化时,与沉积物固相结合的重金属就可能释放出来,从而对水环境产生不良影响。河湖海洋沉积物中的有机物、铁锰化合物及酸可挥发性硫化物(AVS, Acid Volatile Sulfides)等是主要的重金属结合相,对重金属在沉积物中的吸附与释放有重要的影响^[58]。在还原型沉积物中,AVS是主要的重金属结合相;而在氧化型沉积物中,AVS的含量很低,当其含量低到不足以约束所有的重金属时,其它的重金属结合相将成为控制重金属活性的的主要因素。无论是何种类型的沉积物,AVS的存在都能提高沉积物对重金属的吸附容量,从而降低水中重金属的浓度,AVS的含量对吸附容量的影响较为显著。

1.2.1 沉积物对铜的吸附

沉积物表面特征研究的方法很多,而且是综合的,如汤鸿霄等^[59,60]人采用酸碱滴定实验,得到了乐安江沉积物的零电点、表面电荷、表面总吸附位和表面固有酸度常数,Corinne Ravat等^[61]人采用电位滴定实验和计算机程序FITEQL3.2,获得了 Cu^{2+} 和木质纤维素基质间结合的吸附位总浓度和质子结合常数。X-射线吸收光谱法研究金属吸附和沉积,主要用于由单一金属和纯矿物组成的模拟系统,很少用来研究如土壤和沉积物的天然系统,Obay等^[61]人运用X-射线吸收光谱法(XAS)和X-射线吸收精细结构定量分析技术以获得矿区沉积物中Zn, Cd和Pb原子配位的结构信息,运用电子微探针技术(EM)和二次离子质谱法(SIMS)以获得这些金属元素的空间分布,这些技术提供了这三种金属与原始固相的结合状况。

Mitsnyuki等^[62]人用X-射线光电子光谱法(XPS)和X-射线电子能谱法(XAES)描述了As在Usori湖和Mashu湖沉积物中的结合特性。Testsu等^[63]人利用X-射线吸收边界结构光谱法(XANES)获得空间和时间分辨信息,以更好了解扩散和氧化还原对Se在Kesterson湖沉积物/水界面传输的影响。

悬浮沉积物中对吸附起主要作用的活性组分, 包括: 粘土矿物, 铁、锰的金属水合氧化物, 有机质(包括腐殖质)以及碳酸盐类等^[64]。一些学者^[65]曾对上述几种活性组分的吸附进行模拟研究, 在此基础上又结合逐级化学提取法和吸附实验, 得到悬浮沉积物的结构模型和各组分在吸附中的相对贡献。Leach 等^[66]人提取 4 个 pH<5.6 和 3 个 pH 在 6.4~6.5 间湖表层沉积物中重金属, 研究微量元素 Zn, Cd 和 Ni 在 7 个湖泊沉积物中的分配, 通过逐级化学提取和吸附实验, 发现沉积物中 Fe-Mn 氧化物对 Zn 和 Ni 的贡献较大, Cu 主要受沉积物中有机质控制。在以往的研究中, 表面络合模式用于描述纯体系中的吸附行为, 近些年, 一些学者如 Mouvet^[67], Charlet^[68]和 Allen^[69]等运用表面络合的原理, 采用不同的方法, 研究了天然水体沉积物对重金属离子的吸附机理。

自从 70 年代起, 人们对重金属在沉积物上吸附强度和吸附容量已进行了广泛的研究。因此有必要了解沉积物中可能的吸附组分的丰度和吸附强度以及各吸附剂组分之间的相互关系, 陈静生等^[70]人收集华东地区主要河流中的 26 种沉积物, 并测定了沉积物性质(颗粒分布, 铁、锰及其羟基氧化物, 铝, 总有机碳, 表面积和表面位密度)以及其中 Cd, Cu, Pb 和 Zn 的浓度, 相关分析发现在污染较少的沉积物中, 微量元素浓度受沉积物表面积和 Al 浓度控制, 在污染严重的沉积物中, 受 FeOOH, MnOOH 和总有机碳影响较大。

1.2.1.1 吸附模型及应用

吸附达到平衡后, 重金属在固/液两相间的分配, 数十年来, 人们先后总结出许多吸附模型, 其中使用较广的有 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式^[71]。

Langmuir 吸附等温式在应用中有两条假定: (i)吸附质在固体吸附剂表面是单分子吸附, 具有最大的吸附量; (ii)固体吸附剂的表面是均匀的, 即吸附剂表面上各个吸附点具有相同的位能; (iii)不考虑分子之间的作用力

(1)Langmuir 吸附方程式:

$$\frac{C_w}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{C_w}{b} \quad (1.1)$$

式中:

C_w —为平衡溶液中铜浓度(mg/L);

x/m —为单位沉积物的吸铜量(mg/Kg);

b —为最大吸铜量(mg/Kg);

k —吸附平衡常数(KJ/mol), 是因土壤性质而异的常数, 它代表土壤对铜结合能力的大小。

为了求得 K, b 值, 一般采用Langmuir方程的直线形式: $\frac{C_w}{x/m} = \frac{1}{b} C_w + \frac{1}{kb}$ (常

用形式), 这样利用 $\frac{C_w}{x/m}$ 为纵坐标, C_w 为横坐标, 得出直线斜率 $\frac{1}{b}$, 就可以得到

b 值, 再用截距 $\frac{1}{kb}$ 就可以得到 k 值。它是目前国内外应用最广、影响最大的方程式。

(2) Freundlich 吸附方程式:

$$\frac{x}{m} = k C_w^n \quad (1.2)$$

式中: k, n 都是由土壤性质决定的常数, C_w 与 x/m 的意义同上。

为了求得 k, n 值, 一般采用 Freundlich 方程的直线形式: $\lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg C_w + \lg k$, 这样利用 $\lg \frac{x}{m}$ 为纵坐标, $\lg C_w$ 为横坐标, 得出直线斜率 $\frac{1}{n}$, 就可以得到 n 值, 再用截距 $\lg k$ 就可以得到 k 的值。

许多研究者已将 Freundlich 方程应用于土壤铜的吸附等温线。该方程通常比 Langmuir 方程适用的范围更广, 但它不能得出土壤铜的最大吸附量 b 和吸附平衡常数 k 。

一般情况下, 当 $C_w < 100 \mu\text{g/L}$ 时 $n=1$, Freundlich 吸附等温式变为 Henry 型(H型): $q = k C_w$, (C_w 为平衡浓度, q 为吸附量, k 为常数), k 就变成分配系数。H型和F型均可看作是低浓度时L型的某一段。因此, 具有饱和吸附量的L型应是重金属在悬浮沉积物和水相间分配的基本形式。Freundlich 吸附等温式主要用于非线性吸附平衡模型。

庄云龙^[72]等研究结果表明, 铜等重金属在淀山湖沉积物上的吸附符合 Langmuir 模型, 并得出其吸附饱和量的大小顺序; 王国平^[73]等探讨了在低温条件下经冰冻细粒径的湿地表层沉积物对不同浓度的金属吸附剂的吸附行为, 用

Langmuir 和 Freundlich 等温方程模拟其吸附能力, 得到很好的拟合结果; 李改枝^[74]等运用界面分级离子/配位离子交换原理合方法研究了黄河水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 与沉积物相互作用的等温线; 李鱼^[75]等利用向海自然保护区不同类型湿地水体培养的生物膜进行了铅、镉的吸附实验, 结果表明, 不同湿地水环境培养的生物膜吸附铅、镉的热力学数据可用 Langmuir 等温吸附曲线来描述。

1.2.1.2 环境因素对铜吸附的影响

(1) 沉积物的地球化学性质及表面性质 沉积物的主要地球化学性质包括: 粒级分布、沉积物中有机质、矿物组成及其含量等^[76]。用来描述沉积物表面特征的性质包括: 表面电荷强度、比表面积、电泳率等^[77]。由于地域性或地带性差异, 沉积物中有机质、矿物组成及其含量都会不同, 因而沉积物对重金属的吸附量自然有变化。研究发现重金属吸附在沉积物上受沉积物特性尤其受有机质、颗粒大小和矿物组成的影响。大量重金属主要存在于沉积物微细颗粒($63\mu\text{m}$)中, 主要因为它的比表面积大和腐殖酸高, 在这些微细颗粒中重金属的生物有效性比大颗粒更强^[78, 79]。沉积物中有机质对许多污染物有一个很高的吸引力, 研究表明, 沉积物中腐殖酸等含量与吸附量成正相关^[80-82]。通常有机质浓度与沉积物粒度有关, 例如在海滨区域, 由于重新悬浮, 粗颗粒是主要的成分, 而在深水区, 微细颗粒占较大的比例, 有机物含量丰富, 重金属含量较大^[83]。

(2) 温度 吸附通常是一个放热过程, 当温度升高时, 沉积物对重金属的吸附能力下降, 但也有例外, 温度不影响吸附行为或吸附程度随温度升高而升高。金相灿^[84]等人研究发现, Cu 被沉积物的吸附速率明显地随着反应温度升高而升高, 冯元章^[85]发现粉砂质和砂质对 Cu , Pb 和 Cd 的吸附速率随温度升高而升高。

(3) pH 研究表明, pH影响主要表现在: (i)制约重金属的溶解度等许多重要的性质, 如pH较低时, 沉积物中腐殖酸的多价态重金属离子同羟基之间的作用键被水解^[86]; (ii)影响沉积物中自然胶体的表面吸附特征, 如Leonard等^[87]人研究了 Cd 和 Pb 在不同初始浓度下在沉积物上吸附与pH的关系, 并与在水合 Fe_2O_3 上吸附相比较, 发现 Cd 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 上吸附受pH的影响较大, 主要因为金属成键强度和表面位密度有关; (iii)控制重金属在沉积物表面的各种吸附反应。例如, 汤鸿霄^[88]等人在研究pH对粘土矿物吸附 Cd 的影响中发现, 溶液pH值的临界值为6.84, 最大超过8.5。当pH超过临界点后, 沉淀反应是 Cd 转入固相的主要过程, 相反, 在临界点以下, 则是以吸附和螯合过程为主。

(4) 离子强度 天然水体中, 含有大量如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 和 K^+ 等阳离子, 它们对吸附都有影响。大量研究通常选择上述离子溶液作为背景溶液^[88], 也有研究同种阳离子的不同离子强度或不同阳离子对重金属的吸附影响, 如Hansen等^[89]人研究发现Cd在Chapala湖沉积物上吸附程度主要依赖电解质类型和浓度, Pb的依赖性较小, 当电解质浓度增加时, Pb和沉积物表面吸持反应几乎不可逆; 也有模拟天然水质研究重金属吸附, 以便接近真实的水环境^[90]。

1.2.2 沉积物对铜的释放

目前, 国内外很多学者都对重金属的吸附-解吸有所研究, 根据清水解吸液用量的不同, 可将解吸分为平衡解吸和完全解吸两种类型, 平衡解吸的最大特点是在一定量的解吸液下, 由于沉积物中重金属不能最大限度地解吸, 故溶液中存在解吸和吸附的动态平衡过程。而完全解吸即是土壤中重金属能最大限度地在水中解吸, 可用最大解吸量 Q_m 和极限残留量 Q_r 来反映^[91]。

对于重金属铜解吸的研究方法也有很多种, 可以采用静态和动态实验^[92, 93]; 还有采用间歇法^[94]; 有些也会利用解吸速率常数, 建立水质模型^[95]; 加入释放液后离心分离静置, 用差减法计算释放的铜量^[96]; 把释放过程看作吸附的逆过程, 以吸附动力学模式描述释放过程^[97]; 培养并获取生物膜, 利用双常数速率方程和Elovich方程研究膜上被吸附的铜解吸动力学过程^[98]; 用模拟酸雨对污染土壤浸泡, 研究pH值变化的条件下重金属铜释放情况^[99]; 沉积物样品中重金属的全量分析采用 HNO_3 - H_2SO_4 - HClO_4 消解, 后用3510型火焰原子吸收法测定^[100]。

重金属由沉积物向水中释放与从水向沉积物转移是一个双向可逆过程, 其中的主导方面是由水向沉积物转移, 但在一定的环境条件下也会从沉积物释放到水中, 造成二次污染。一般认为影响中重金属释放主要有四类化学物质的变化^[101]。(1) 在盐类浓度大大提高的水中, 碱金属与碱土金属离子可将被吸附的重金属离子置换出来; (2) 在强还原环境中, 沉积物中铁锰氧化物可部分或全部溶解, 使被其吸附的重金属离子置换出来; (3) 酸度增加可使碳酸盐和氢氧化物溶解, 而且 H^+ 的竞争吸附作用也可增加重金属离子的吸附量; (4) 天然或人工合成的络合剂的增加可促进易溶性稳定金属络合物的生成; 另外, 一些生物化学过程, 如汞、铅、砷等的生物甲基化作用, 也可引起重金属离子的释放。

酸对沉积物中重金属的释放有很大的影响, 土壤中加入酸溶液后, 引起供试土壤表面性质的改变、重金属离子在土壤表面与液相中有机酸间的竞争分配、土壤矿物组分在酸溶液中的部分溶解。酸浓度对土壤中重金属解吸的影响是电性效应、桥键合效应、竞争效应等综合作用的结果^[102-105]。酸对土壤中重金属解吸机制为^[106]: pH 值对有机酸解吸污染土中Cu 的影响, 是pH 值影响土壤表面电荷性质、有机配体及液相中重金属离子的存在形态、有机酸对铁铝氧化物及其水氧化物的溶解作用等多种因素综合作用的结果, 在不同pH 值条件下各因素表现程度不同。低pH值(pH=2)时, 土壤表面电荷性质的影响及H⁺离子的代换作用可能占有重要地位, 另外铁铝氧化物在低pH 值时的溶解作用, 也可能释放了部分铁铝氧化物专性吸附的重金属Cu; 随着pH 值升高(pH2~3), 土壤表面正电荷积累减少、负电荷积累增加, 从而促进重金属离子的电性吸持, 同时液相中H⁺浓度降低使代换作用减弱、铁铝氧化物溶解作用变小; 在pH 值较高时(pH≥4), 有机配体的存在形态随pH 值的转化可能成为影响酸解吸的重要因素。

1.3 研究内容及意义

1.3.1 研究目的及意义

在湖泊生态系统中, 沉积物逐渐被认为是最重要的污染接收器, 并被作为是污染物的携带者和潜在的污染源^[107], 故本文研究饶河口沉积物中重金属铜的吸附与释放情况时, 以饶河口沉积物作为研究对象。

水体中重金属直接影响人们的身体健康和经济的发展。研究发现重金属排入水体中, 有 60%~90% 以上都结合在悬浮沉积物的表面, 颗粒物作为重金属的载体, 其吸附、絮凝、沉积和迁移过程决定着重金属的去向和归宿。同时, 被水底沉积物吸附的重金属不是固定不变的, 它可以通过一系列的物理、化学和生物过程而被释放出来, 造成水环境的“二次污染”。吸附是污染物在沉积物/水界面的物质传输过程之一, 无论是水和悬浮沉积物之间或者是底部沉积物和间隙水之间, 都涉及到污染物在沉积物颗粒物相和水相之间的分配平衡过程即吸附—释放过程, 尤其在低浓度时, 吸附是重金属在固液两相中交换的主要途径之一。

近年来, 对于鄱阳湖的重金属研究逐渐成为热点, 但目前对于鄱阳湖重

金属的研究都仅限于鄱阳湖水体、沉积物以及动植物中重金属的总含量的研究，本研究选取饶河口沉积物作为研究对象，着重研究了铜在鄱阳湖沉积物上的吸附-释放特性，对影响吸附、释放速率系数的因素如温度、初始浓度、pH 值、离子强度等进行研究，所得的结果将对鄱阳湖水环境中重金属迁移转化规律的研究和对鄱阳湖水环境管理和防治具有重要参考意义。

1.3.2 研究内容

(1) 对饶河口沉积物中铜进行了分析与探讨，揭示沉积物中铜的状况，为饶河段乃至整个鄱阳湖的保护、管理以及合理开发利用提供科学的依据。

(2) 研究饶河口沉积物对铜的吸附特性，以及影响铜在沉积物固相与液相间迁移与分配的环境因素，确定湿地接受和净化污染物质的最大能力和阈限，为鄱阳湖湿地规划和设计提供可靠的科学依据，以利于实现湿地的可持续发展。

(3) 研究饶河口沉积物对铜的释放动力学，并探讨环境因素和土壤本身的特性对磷释放的影响。

1.3.3 拟解决的问题和创新之处

目前，还未见有关鄱阳湖饶河沉积物中重金属铜吸附与释放的系统研究报告，分析沉积物在减轻鄱阳湖水体重金属污染方面所发挥的作用，可以为湿地规划和设计提供可靠的科学依据，实现鄱阳湖湿地的可持续发展。

据我们研究的前期工作所知，鄱阳湖沉积物在不同区域性质不同，有的具有强烈的吸附作用，而有的却很弱。沉积物性质于重金属吸附之关系是本研究拟解决的关键问题之一，另外研究吸附与释放工作须从实地取样品回实验室进行模拟，如何减少这之间的误差，让实验室模拟的数据尽可能地与实际相符，是本研究拟解决的第二个关键问题。

第二章 沉积物中铜的含量与形态分布研究

重金属是生态环境和农渔产品的一个重要污染因素，其来源于各种矿山和冶炼工厂的“三废”排放，城市污水、生活垃圾、污水灌溉，有机肥料的施用以及大气沉降等等。而重金属的自净过程十分漫长，易蓄积，且普遍存在于环境介质中，通过食物链使其危害增大，最终作用于人体。

本章在对饶河口各采样点进行监测的基础上，采样微波消解方法进行消解，并就联用密闭式微波消解系统和 ICP-AES，对沉积物中的重金属元素铜及其形态进行了测定、比较并进行了初步评价。

2.1 仪器设备和试剂

2.1.1 主要仪器设备

Optima 5300DV 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);
MDS-2002A 型密闭微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司);
BS224SAG104 电子分析天平(德国赛多利斯仪器系统有限公司);
Rios5+QA 超纯水系统(美国 Millipore);
EHC-1 型电子控温加热板(上海新仪微波化学科技有限公司);
TDL-5-A 型低速台式离心机(上海安宁科学仪器厂);
PCS-3C 型精密酸度计(上海大普仪器有限公司);

2.1.2 试剂

硝酸 HNO_3 (优级纯)含量65%—68%;
盐酸 HCl (优级纯)含量36%—38%;
高氯酸 HClO_4 (优级纯)含量70.0%—72.0%;
过氧化氢 H_2O_2 (分析纯)含量30%;
混合标准溶液(美国PE公司的金属标准储备溶液稀释而成);

氢氧化钠 NaOH(分析纯);
醋酸钠 NaAc(分析纯);
氯化镁MgCl₂(分析纯);
盐酸羟胺 NH₂OH·HCl(分析纯);
醋酸 HAc(分析纯)等;
实验用水为超纯水系统所制超纯水。

2.2 样品采集与处理

由于沉积物受水文、气象条件影响较小,比较稳定,一般每年枯水期采样测定一次。供试样品为2006年10月在鄱阳湖饶河口三江交汇处的沉积物,用抓式采泥器从河床中掘起沉积物,尽量沥去水分后,装于封口的聚乙烯塑料袋中,贴好标签,带回实验室进行样品的处理。从现场采回的原始样品,需经过预处理再进行分析测定。将采集的样品转移到用HNO₃处理过的、干净的搪瓷盘中,经自然风干后,除去沙石、贝壳、动植物碎片等明显异物,混合均匀,一部分过20目尼龙筛,另一部分用玛瑙碾钵将样品研细过100目尼龙筛,用四分法进行缩分得样品,装入用硝酸处理过的聚乙烯塑料袋中并放入干燥器中保存备用。采样点的布设见图2.1。

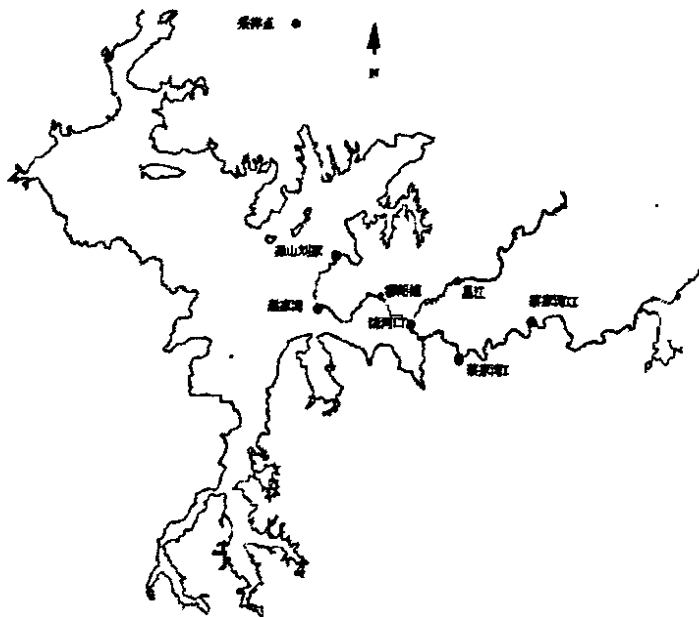


图 2.1 鄱阳湖流域采样点布设图 (比例尺 1:1500000)
Fig.2.1 Sampling sites at Poyang Lake (Scale 1:1500000)

2.3 实验方法

2.3.1 沉积物理化性质的分析方法

沉积物的 pH 值：称取过 20 目的样品 10.000 g，加入 25 mL 无 CO₂ 的去离子水，搅拌一分钟稳定后用 pH 计测量、读数。

有机质：称取过 100 目筛的样品 0.1000~0.5000 g，加入 5 mL 0.8 mol/L 的 K₂Cr₂O₇ 标准溶液，5 mL 浓硫酸，油浴，锅内温度控制在 170~180℃，并使溶液保持沸腾 5 min，用 0.2 mol/L 的 FeSO₄ 滴定。

含水量：样品中的水分经保温 105℃ 的烘箱中烘至恒定质量，计算样品中损失的质量与烘干土质量的百分比。

烧失量：称取 1.0000~2.0000 g 预先烘过处理的样品于已知质量的坩锅中，把坩锅置于高温电炉中，从低温开始灼烧，至 950℃ 保持 1 h，放入干燥器冷却，达恒定质量称量。

2.3.2 重金属铜总量的分析

采用微波密封溶样消解法消解样品，准确称取 0.5000 g 样品放入聚四氟乙烯消解罐中，依次加入浓 HNO₃ 4 mL、HF 4 mL、HClO₄ 2 mL，摇匀后置于电热板上加热预处理约 15 min，然后盖好溶样杯装好外罐，放入密闭式微波消解装置中，按设定工序进行消解。工序为 5 atm/3 min---10 atm/2 min---15 atm/5 min---20 atm/10 min。消解完毕后取出，冷至室温后将消解罐中的溶样全部转于聚四氟乙烯烧杯中，置于电热板上中温加热赶酸，待蒸至近干时，取下冷却，加入 2% HNO₃ 5 mL 电热板上恒温溶解残渣，用亚沸水润洗聚四氟乙烯罐及烧杯后，将溶液移入 100 mL 容量瓶中，用亚沸水定容，过滤后备用，用 ICP-AES 分析测定。

2.3.3 沉积物的评价模式

在本实验研究中，采用综合污染指数对重金属污染进行评价。沉积物中重金属的污染按均方根方法计算综合污染指数 Pt，并以此划分等级^[115-117]。因为均方根误差能综合考虑各污染因子的污染程度，具体按公式：

$$P_t = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i^2} \quad (2.1)$$

其中: $P_i = \frac{C_i}{C_{oi}}$

P_i 为沉积物中污染物 i 的污染指数; C_i 为沉积物中污染物 i 的实测值; C_{oi} 为评价区底质中污染物 i 的平均背景值。

在评价中, 若 $P_t \leq 1$ 时, 表明未受污染; 若 P_t 在 $1 \sim 2.5$ 时, 表明受轻度污染; 若 P_t 在 $2.5 \sim 7$ 时, 表明受中度污染; 若 $P_t \geq 7$ 时, 为重度污染, 且 P_t 越大, 污染越严重。沉积物分级标准见表 2.1。

表 2.1 沉积物分级标准

Table 2.1 The classified standard of sediments

污染综合指数	未污染	轻度污染	中度污染	重度污染
P_t	≤ 1	$1 \sim 2.5$	$2.5 \sim 7.0$	≥ 7

2.3.4 重金属铜形态的提取

准确称量 0.5g 底泥沉积物样品, 装入具塞三角烧瓶中分步提取:

(1) 水溶态+交换态: 取 10 ml 1 mol/L $MgCl_2$ 溶液 ($pH=7$) 倒入样品中, 摇匀, 室温下振荡提取 1 h, 2000 r/min 离心分离 10 分钟, 取其上清液过滤, 残渣用 10 mL 去离子水冲洗, 2000 r/min 离心分离 10 分钟, 取其上清液过滤, 用 1+499 的 HNO_3 定容到 50 mL。此步应小心操作防止样品损失, 残渣备下步提取用。

(2) 碳酸盐结合态: 取(1)的残渣, 加入 10 mL 1 mol/L NaAc 溶液 (HAc 调 $pH=5.0$), 室温下振荡提取 6 小时, 分离处理同前一步。

(3) 铁(锰)氧化物结合态: 取(2)的残渣, 加入 10 mL 0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ 25% (V/V) HAc (调 $pH=2$) 介质中, 温度为 $96 \pm 3^\circ C$ 水浴提取 6 h, 偶尔搅动。冷却后离心分离, 后面步骤同上。残渣备下步提取用。

(4) 有机质及硫化物结合态: 取(3)残渣, 加入 3 mL 0.02 mol/L HNO_3 及 5 mL 30% H_2O_2 溶液, 摇匀并用 HNO_3 调 $pH=2$, 将混合物在 $85 \pm 2^\circ C$ 水浴提取 3 小时, 并偶尔搅动。冷却后加入 2 mL 3.2 mol/L NH_3AC , 振荡 30 min, 离心分离取其上清液, 取二蒸水 10 mL 振荡离心分离, 将上清液定容于 50 mL, 作为原子吸收测定液, 其它步骤同第一步, 残渣备下一步使用。

(5) 残渣态：用微波密封溶样消解法消解样品。

2.4 样品的测定

将消解好的样品用 ICP-AES 测定,重金属铜的测定波长为 327.393 nm。

2.5 结果与讨论

2.5.1 供试样品的基本性质

现场采集时,对其水文环境的参数进行了测定,结果见表 2.2。

表 2.2 供试样品的水文环境

Table 2.2 hydrology environments of studied sediments

采样点	室温(°C)	水温(°C)	电导率(us/cm)	溶解氧(mg/L)	pH 值	Eh(mv)
饶河口	23.2	20.9	255	5.4	7.06	35
鄱阳镇	25.4	21.6	256	5.0	6.72	57
赵家湾	21.8	20.5	244	5.1	7.08	29
尧山刘家	20.8	19.9	222	6.0	6.98	5
昌江	19.9	18.4	167	6.4	6.71	17
蔡家湾 I	23.6	21.5	431	4.8	7.06	61
蔡家湾 II	24.0	21.6	376	5.3	6.89	53

对供试样品的基本性质进行测定,结果如表 2.3。

表 2.3 供试样品的基本性质

Table 2.3 Physical-chemical properties of studied sediments

采样点	湿样	干样	烧失量(%)	有机质(%)	pH 值	Eh(mv)
	含水量(%)	含水量(%)				
饶河口	28.483	4.994	9.824	1.46	6.87	274
鄱阳镇	39.169	7.625	13.035	2.02	5.98	273
赵家湾	29.780	5.752	10.041	1.44	6.51	274
尧山刘家	25.254	7.538	13.958	1.80	6.94	268
昌江	29.710	5.513	13.122	0.42	6.43	282
蔡家湾 I	27.200	4.498	8.388	1.12	5.88	277
蔡家湾 II	39.806	7.914	10.902	1.94	6.04	288

由表 2.2 及表 2.3 中的实测数据可知,各采样点的水文环境即上覆水及沉积物中 Eh 都为正值。一般将 Eh 在 400 mv 以上者认为是氧化环境;400—200 mv 为弱氧化环境;200—0 mv 为中度还原环境;0 mv 以下为强还原环境。在所测样点中,上覆水层是倾向于还原性的体系,在沉积物中,体系倾向于氧化性。在沉积物中影响氧化还原状况的主要因素有①水体中溶解氧;②微生物分泌的氧化态和还原态物质;③有机质含量及其分解的产物;④沉积物的 pH 值等。由于影响因素较多,并且作用不一,因此不可能用一个简单的物理参数来概括是比较困难的。一旦沉积物被疏浚,氧化还原电位会发生变化,由于沉积物/水体体系十分复杂,有待进一步研究。沉积物的氧化还原环境一方面于上述的影响因素有关,另一方面又影响着重金属在沉积物与水体的固液相交换,引起重金属在两相间的移动平衡而发生沉积和释放。

烘干沉积物的烧失量主要包括有机质和结合水,在上表中,烧失量的测定平均为 11.3%左右,本身含水量平均约为 6.4%,这也表明沉积物中有机质含量不高,最高为鄱阳镇沉积物,其有机质含量为 2.02%,由于城镇生活垃圾及生活污水的排放使近河道的有机质含量增加。沉积物有机质主要是腐殖质以及其他有机化合物,腐殖质主要包括富里酸,胡敏素等,相关研究^[100]表明沉积物中的腐殖质对于细胞的生长繁殖具有很好的生理效应。按照全国统一标准,沉积物有机质含量采用土壤有机质的分类标准,可分为 6 个等级:一级 > 4.0%,二级 3.0-4.0%,三级 2.0-3.0%,四级 1.0-2.0%,五级 0.6-1.0%,六级 < 0.6%。从测得数据表明,样品的有机质水平属中等偏下水平。

沉积物的酸碱度是指底泥孔隙中游离的 H⁺、OH⁻离子浓度不同而表现出来的酸碱性质,即用 pH 值表示。其分为 7 个等级:强酸性 (pH < 4.5),酸性 (4.5-5.5),微酸性 (5.5-6.5),中性 (6.5-7.5),微碱性 (7.5-8.0),碱性 (8.0-9.0),强碱性 (pH > 9.0)。对供试样品的分析结果表明,沉积物样品以中性为主,个别微酸性。水体沉积物的活动、有机物的分解、营养元素的释放以及重金属的迁移转化等均与其酸碱性质有关^[100]。

2.5.2 重金属铜总量分析

对采集的饶河段各沉积物样品经消解后进行 ICP-AES 测定,各采样点重金属铜含量见表 2.4。

表 2.4 ICP-AES 测定结果

Table 2.4 Results of the determination of ICP-AES

采样点	重金属铜含量(mg/Kg)
饶河口	48.50
鄱阳镇	210.00
赵家湾	82.60
尧山刘家	32.20
昌江	36.40
蔡家湾 I	43.80
蔡家湾 II	398.40

根据土壤环境质量标准(GB15618-1995)^[113]及重金属铜总量测定情况,由分析结果可知:沉积物样品中除鄱阳镇和蔡家湾 II 两个样点的铜含量超出了二级标准(100 mg/Kg)外,其余各样点的铜含量均符合二级标准,超标率为 28.57%。没有样点铜含量指标超过三级标准(400 mg/Kg)。沉积物中重金属含量分布范围和平均值分别为:32.20~398.40、121.7mg/Kg。

水体沉积物中重金属元素的背景值是指在不受污染的情况下,水体沉积物中原有的各重金属元素的含量,它反映了水体沉积物的原始特征和初始状态。鄱阳湖流域沉积物背景值铜含量为 4.75 mg/Kg^[114],与其相比,所测样点的铜含量超过背景值 7~64 倍。这是由于现代工矿业的发展,含重金属的废水及生活污水等排入附近河流,在沉积物与水相间不断迁移转化,使得重金属在沉积物中蓄积,例如上游的大坞河接受德兴铜矿的废水经乐安河汇入饶河后进入鄱阳湖。因此所有样点的铜含量均超过背景值。在所测样点中,蔡家湾 II 最处于乐安河中游,铜含量最高,随着流水的冲击,铜含量逐渐减少,鄱阳镇汇合了昌江和乐安江河水,且接受了城市的污废水,因此此处铜含量也偏高。

2.5.3 重金属污染的评价结果

根据所测各样点沉积物中重金属铜的含量及式 2-1 的计算方法,得出重金属铜污染指数表,具体结果见表 2.5 所示。

第二章 沉积物中铜的含量与形态分布研究

表 2.5 沉积物中铜污染指数表

Table2.5 The table of pollution exponent of Cu in the sediments

采样点	P _{Cu}	污染程度
饶河口	10.21	重度污染
鄱阳镇	44.21	重度污染
赵家湾	17.39	重度污染
尧山刘家	6.78	中度污染
昌江	7.66	重度污染
蔡家湾 I	9.22	重度污染
蔡家湾 II	83.87	重度污染

从上表可以看出,各样点的沉积物都已受到重金属铜不同程度的污染,远远高于背景值,从污染指数可知,各样点均达到中度及重度污染。

2.5.4 重金属铜各形态分析

按照“2.3.4”的试验方法与步骤,测定了各样点重金属铜各形态的含量,结果见表 2-6。

根据表 2.6 的结果得到各金属形态占总量的百分比,各数据列于表 2.7 中。

根据表 2.6、2.7,做百分比堆积柱状图可以清楚的看到各样点沉积物中重金属变化特征。

表 2.6 沉积物中铜各形态含量(mg/Kg)

Table2.6 The content of Cu in different forms in the sediments(mg/Kg)

采样点	水溶态+ 交换态	碳酸盐 结合态	铁锰氧化物结 合态	有机质及硫化物结 合态	残渣态	Σ 总量
饶河口	1.4	4.2	6.7	3.0	26.2	41.5
鄱阳镇	8.9	50.1	41.1	33.2	45.2	178.5
赵家湾	1.4	12.9	17.1	7.6	22.0	61.0
尧山刘家	1.1	4.1	8.0	3.7	22.4	39.3
昌江	0.9	1.5	5.7	0.7	30.1	38.9
蔡家湾 I	2.1	4.8	8.7	4.0	18.1	37.7
蔡家湾 II	12.6	54.8	22.0	137.0	57.1	283.5

第二章 沉积物中铜的含量与形态分布研究

表 2.7 沉积物中铜各形态占总量百分比例(%)

Table2.7 The proportion of Cu in different forms in the sediments(%)

序号	采样点	水溶态+ 交换态	碳酸盐 结合态	铁锰氧化物 结合态	有机质及硫化物 结合态	残渣态
1	饶河口	3.37	10.12	16.14	7.23	63.13
2	鄱阳镇	4.99	28.07	23.03	18.60	25.32
3	赵家湾	2.30	21.15	28.03	12.46	36.07
4	尧山刘家	2.80	10.43	20.36	9.41	57.00
5	昌江	2.31	3.86	14.65	1.80	77.38
6	蔡家湾 I	5.57	12.73	23.08	10.61	48.01
7	蔡家湾 II	5.28	19.33	7.76	48.32	20.14

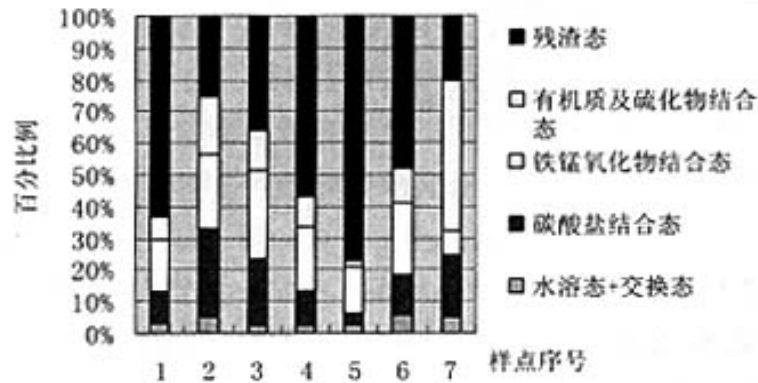


图 2.2 沉积物中铜形态分布图

Fig2.2 The distributing picture of Cu in different forms Cu

通过以上图表，可以发现在沉积物样点中重金属铜形态分布特征：Cu 在各个样点之间的变化较大。有机质及硫化物结合态变化较明显，特别是在上游的蔡家湾 II 号样点，有机质及硫化物结合态含量达 48.32%，远高于残渣态，说明进入水体的铜以有机质及硫化物结合态叠加在沉积物中。通过分步提取的形态结果，我们可以这样认为：水溶态+交换态的铜可能是以硝酸盐或氯化物形式物理吸附于沉积物表面，碳酸盐结合态中提取的铜是以碳酸盐形式共沉淀或化学吸附于沉积物 CaCO_3 表面，铁锰氧化态的铜原先均以氢氧化物的形式吸附于沉积物的铁锰氧化物，有机质及硫化物结合态中铜原是以硫化物的形式沉淀于沉积物表面，残渣态中铜以硅酸盐或复盐的形式存在于晶格中。从总体而言，各样点中铜主要以残渣态形式存在，特别在昌江，残渣态含量占其总量的 77.38%，而水溶态+离子交换态含量均较少，各样点可交换态比例一般在 5% 以下。也就

是说, Cu 主要叠加在残渣态和有机质及硫化物结合态中, 主要是由于它们能与沉积物中有机质结合形成络合物。

对于测得的形态结果, 采用 SPSS 软件进行相关分析, 相关系数列于表 2.8 中。

表 2.8 各形态铜之间的相关系数

Table 2.8 The correlation coefficient of Cu in different forms

Cu	水溶态+ 交换态	碳酸盐 结合态	铁锰氧化物 结合态	有机质及硫化 物结合态	残渣态
水溶态+交换态	1				
碳酸盐结合态	0.454	1			
铁锰氧化物结合态	-0.204	0.324	1		
有机质及硫化物结合态	0.591	0.526	-0.533	1	
残渣态	-0.611	-0.913(**)	-0.053	-0.800(*)	1

注: **为极显著相关, *为显著相关。

从相关分析的结果可知, 残渣态与碳酸盐结合态和有机质及硫化物结合态呈极显著和显著负相关关系, 相关系数分别为-0.913 和-0.800, 这表明铜在碳酸盐结合态和有机质及硫化物结合态中的含量随着在残渣态中的含量的增高而降低。因此它们在各样点的存在方式有一定的相似性。

2.6 小结

本章主要研究了各样点的理化性质、重金属铜总量及各形态含量的分布特征, 根据上述实验研究, 得到了以下结论:

(1) 沉积物样品中有机质含量不高, 最高含量为鄱阳镇, 其有机质含量为 2.02%, 样品有机质含量属于中等偏下水平。

(2) 沉积物的 pH 值接近于 7, 呈中性, 个别样点沉积物的 pH 值小于 7, 略呈微酸性。

(3) 沉积物中重金属铜的总量均高于背景值, 所测样点铜含量超过背景值的 7~64 倍, 其含量分布范围和平均值分别为: 32.20~398.40、121.7mg/Kg。采用综合污染指数法进行评价, 均达到中~重度污染。这是由于现代工矿业的发展, 污废水的大量排放, 使沉积物不断吸附和蓄积水中重金属所致。

(4) 重金属铜主要以残渣态和有机质及硫化物结合态存在于沉积物中，与沉积物中物质形成络合物；水溶态+交换态含量最少，即有效态比例不大。对各形态采用相关性分析结果显示，残渣态与碳酸盐结合态和有机质及硫化物结合态呈极显著和显著负相关关系，相关系数分别为-0.913 和-0.800。

第三章 沉积物对铜吸附特性的研究

饶河由昌江和乐安江汇流而成，接受两江的河水，流经鄱阳县由龙口港汇入鄱阳湖。由于乐安江上游的铜矿及铅锌矿等生产，势必对流经河流的水质有所影响，若超过河流的自净能力，将会造成污染，随河水最终流入鄱阳湖，对其产生不利影响。而天然或人为来源的重金属在沉积物表面可被强烈地吸附，因此，吸附作用是一种重要的过程。本研究以饶河口沉积物为对象，采用动力学研究方法，研究了重金属铜在饶河口沉积物的吸附特性，以及影响铜在固液相间迁移分配的环境因素，此模拟研究为鄱阳湖的规划和管理提供可靠的科学依据，以利于实现湿地的可持续发展。

3.1 材料与方法

3.1.1 实验样品

本研究实验样品为 2006 年 10 在饶河口采集的沉积物，样品采集和处理方法详见 2.2，另用昌江沉积物作为对照样点。

3.1.2 主要仪器设备和试剂

(1) 主要仪器设备

3510 型原子吸收分光光度计（安捷伦科技上海有限公司）；

ZHWY-200D 恒温培养振荡器（上海智城分析仪器制造有限公司）。

BS224SAG104 电子分析天平（德国赛多利斯仪器系统有限公司）；

Rios5+QA 超纯水系统（美国 Millipore）；

TDL-5-A 型低速台式离心机（上海安宁科学仪器厂）；

PCS-3C 型精密酸度计（上海大普仪器有限公司）；

(2) 试剂

光谱纯金属铜；

硝酸 HNO_3 (优级纯)含量65%—68%;

氢氧化钠 NaOH (分析纯);

硝酸钾 KNO_3 (分析纯)等;

实验用水为超纯水系统所制超纯水。

3.1.3 实验方法

参照国家环境保护局 1997-12-01 实施的标准方法,铜采用火焰原子吸收分光光度法测定(GB/T17138-1997)铜的最低检出限为 1 mg/Kg。

3.1.3.1 标准样品的制备

重金属标准溶液用光谱纯试剂配制,称取 1.000g 光谱纯金属铜,准确到 0.001 g,用优级纯硝酸溶解,必要时加热,直至溶解完全,然后用水稀释定容至 1000 mL 即为金属贮备溶液;配制中间标准溶液用 1+499 优级纯硝酸标准溶液稀释金属贮备液,此溶液中铜的浓度分别为 50.00 mg/L、10.00 mg/L、5.00 mg/L 和 1.00 mg/L。中间标准溶液可根据需要配制成不同浓度的工作标准溶液作校准曲线用,其浓度范围应包括样品中被测元素的浓度。

3.1.3.2 样品的上机测定

(1) AAS 法的测定条件见表 3.1。

表 3.1 火焰法原子吸收分光光度计的测定条件

Table 3.1 Measuring condition of ASS

元素	波长	狭缝	灯电流	空气-乙炔火焰条件	火焰类型
Cu	324.7	0.2	2.0	氧化型	贫燃型

(2) 工作标准溶液浓度及其曲线拟合

配置铜的工作标准溶液浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L 进行曲线拟合。

3.1.3.3 吸附动力学实验

分别称取 0.250 g 沉积物样品于锥形瓶中,加入 25 mL 2.50 mg/L 的铜溶液(以 0.01 mol/L KNO_3 溶液为支持电解质),加塞封口,放入恒温培养振荡器中,恒

温 25℃ 振荡, 分别振荡 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2, 3, 5, 8, 12, 24 h, 取出, 在 4000 r/m 的条件下离心 15 min, 取其上清液, 用原子吸收测上清液中铜浓度。

由下式计算沉积物的吸附量:

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{W} \quad (3.1)$$

式中:

Q 为吸附量 (mg/Kg); C_0 为初始质量浓度 (mg/L); C 为平衡质量浓度 (mg/L);

V 为加入沉积物中的溶液体积 (L); W 为沉积物干重 (Kg)。

以时间 (h) 为横坐标, 铜吸附量 (mg/Kg) 为纵坐标做吸附动力学曲线。以上实验, 均做两个平行样, 相对偏差 < 5%, 结果为其平均值。

3.1.3.4 等温吸附模拟研究

称取 0.500 g 沉积物若干份, 置于锥形瓶中, 加入不同铜离子浓度溶液 25 mL, 以 0.01 mol/L KNO_3 为电解质, 在 25℃ 恒温振荡 24 h, 静置平衡后离心取上清液测定平衡溶液中的铜浓度, 系列铜离子浓度分别为 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 5.00, 8.00, 10.00 mg/L。

3.1.4 影响吸附的因素探讨

沉积物对重金属的吸附, 不仅与沉积物本身的特性有关, 而且还与环境因素有关。环境因素主要包括了离子强度、水土比、温度、溶液中的 pH 值等。本研究主要探讨环境因素对沉积物铜吸附的影响, 得出一般规律, 从而了解饶河口沉积物对铜吸附的特点。

3.1.4.1 pH 影响

称取 0.500 g 沉积物放入锥形瓶中, 加入 25 mL 2.50 mg/L 已调 pH 值的重金属铜溶液, 恒温 25℃ 振荡 3 h, 平衡 24 h 后离心, 取其上清液测重金属铜浓度。已调的 pH 系列为 2.50, 4.00, 6.00, 7.00, 8.00, 9.50。根据公式 (3.1) 计算吸附量。

3.1.4.2 离子强度影响

称取 0.500 g 沉积物放入锥形瓶中, 加入 25 mL 2.50 mg/L 不同离子强度值

的重金属铜溶液，恒温 25℃ 振荡 3 h，平衡 24 h 后离心，取其上清液测重金属铜浓度。离子强度系列为 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00。根据公式 (3.1) 计算吸附量。

3.1.4.3 温度影响

称取 0.500 g 沉积物放入锥形瓶中，加入 25 mL 2.50 mg/L 重金属铜溶液，恒温 25℃ 振荡 3 h，平衡 24 h 后离心，取其上清液测重金属铜浓度。调节温度分别为 15, 20, 25, 30, 35℃。根据公式 (3.1) 计算吸附量。

3.1.4.4 水土比影响

称取不同质量的沉积物放入锥形瓶中，加入 25 mL 2.50 mg/L 重金属铜溶液，恒温 25℃ 振荡 3 h，平衡 24 h 后离心，取其上清液测重金属铜浓度。水土比分别为 20: 1, 50: 1, 80: 1, 100: 1, 150: 1, 200: 1。根据公式 (3.1) 计算吸附量。

3.2 结果与讨论

3.2.1 铜工作曲线

用原子吸收分光光度法测定铜的标准溶液，所得铜工作曲线如下图 3.1 所示。

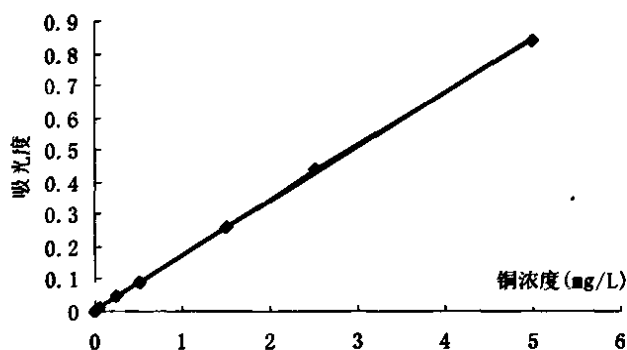


图 3.1 工作曲线

Fig3.1 The working curve of phosphate

回归方程为: $y=0.1686x+0.005$

复相关系数: $R^2=0.9994$

3.2.2 重金属铜的吸附特征

3.2.2.1 吸附动力学曲线

按 3.1.3.3 的实验方法对沉积物的样品进行测定, 沉积物对铜离子在不同时间内的吸附量见表 3.2 及图 3.2。

表 3.2 沉积物在不同时间内对铜的吸附量 (mg/Kg)

Table3.2 The amount of Cu adsorbed by the sediments at different time

吸附时间 (h)	饶河口	昌江
0.25	107.97	96.52
0.5	138.24	105.24
1	146.32	130.81
1.5	154.39	137.62
2	162.46	145.29
3	171.54	151.24
5	170.53	153.63
8	170.53	155.29
12	169.53	154.61
24	168.52	155.38

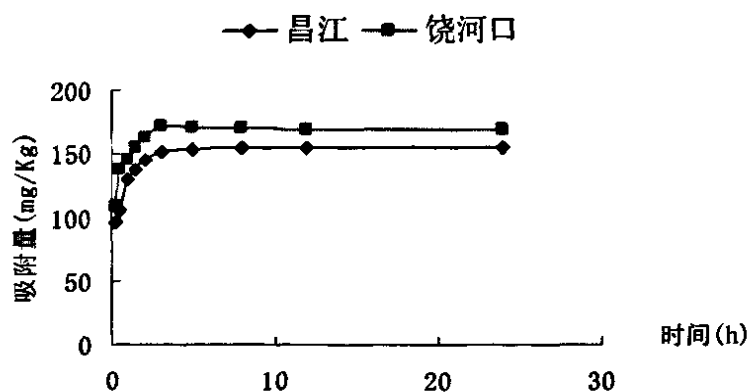


图 3.2 铜的吸附量随时间变化曲线

Fig3.2 curves of adsorbing amount of Cu with time

从图表我们可以看出, 吸附初期, 铜离子从溶液迁移到沉积物中是一个快速反应过程, 在前三个小时内, 曲线较陡峭, 斜率很大, 表明在这段时间内沉

沉积物对铜的吸附量极大, 在 3-24 h 这个时间段内, 曲线较为平缓, 铜的吸附量基本保持一定水平, 也就是说, 在此阶段, 沉积物对铜的吸附进入一个缓慢的过程, 在相当一段的长时间内, 吸附量趋于平衡, 而真正达到平衡还需更长的时间。随着时间的延长, 沉积物对铜的吸附量不断增加。因此我们可以将 3 h 视为其吸附平衡时间, 在以后的吸附模拟实验中, 振荡时间为 3 h。另外, 从饶河口和昌江两个样点的沉积物吸附动力学曲线我们发现, 他们具有相似的特征, 对铜的吸附均是一个由快速反应到逐渐减慢的一个过程, 只是在相同条件下, 饶河口沉积物对铜的吸附量稍大些, 这与沉积物本身的理化性质是有关的。

3.2.2.2 吸附速率

为了更明确地表述沉积物对铜的一个动态吸附过程, 采用吸附速率这一概念, 即在相应时段内, 单位时间的吸附量。其结果见表 3.3。

表 3.3 不同时段内沉积物对铜的吸附速率(mg/Kg·h)

Table3.3 The adsorbing rates of Cu adsorbed by the sediments at different intervals

时间段 (h)	吸附速率 (mg/Kg·h)	
	饶河口	昌江
0~0.25	431.88	386.08
0.25~0.5	121.08	34.88
0.5~1	16.16	51.14
1~1.5	16.14	13.62
1.5~2	16.14	15.34
2~3	9.08	5.95
3~5	-0.51	1.20
5~8	0	0.55
8~12	-0.25	-0.17
12~24	-0.08	0.06

从上表的结果显示, 两个样点的吸附速率在 0~0.25 h 为最大值, 为快速吸附阶段, 分别达到 431.88 mg/Kg·h 和 386.08 mg/Kg·h, 是之后个时间段吸附速率的数十倍乃至数百倍。重金属在固液相间的迁移转化主要发生在前 0.25 h 内, 由液相进入固相, 被沉积物吸附。此后一段时间内, 吸附速率减小, 进入慢吸附阶段, 吸附量逐渐增大, 在 3 h 趋于平衡。对于吸附速率的负值, 表明在此期间, 有一定量的重金属铜由固相转移到液相中, 是一个逆过程。因此, 在更长

的时间后，沉积物对重金属的吸附将无限接近平衡。

3.2.2.3 等温吸附特征

按方法 3.1.3.4 对饶河和昌江沉积物进行等温吸附模拟实验，以吸附平衡溶液中 Cu^{2+} 浓度(mg/L)为横坐标，沉积物对 Cu^{2+} 的吸附量(mg/Kg)为纵坐标，绘制沉积物的等温吸附曲线，见图 3.3 和图 3.4。结果表明，沉积物对 Cu^{2+} 的吸附量随着平衡溶液中 Cu^{2+} 浓度的升高而增加。当起始铜浓度较低时，沉积物对铜的吸附量随铜浓度上升增加较快，曲线较陡，溶液中大部分铜被吸附；随着起始铜浓度增大，沉积物对铜的吸附量浓度上升较慢，曲线较平缓，至一定浓度后，曲线较平坦，基本接近饱和状态。尽管不同沉积物对铜的吸附能力不同，但其等温吸附曲线形状和变化规律相一致。

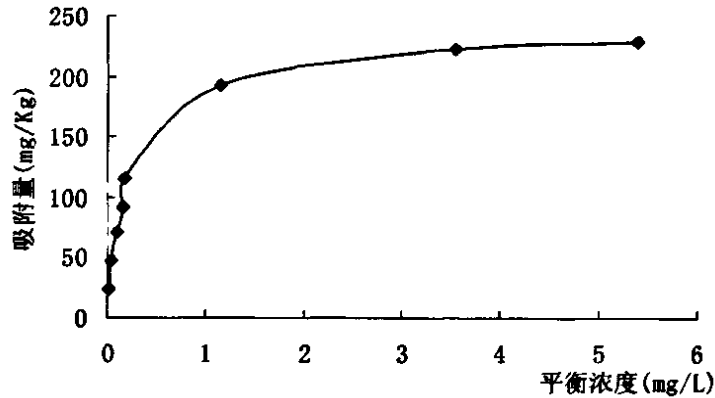


图 3.3 饶河沉积物的等温吸附曲线

Fig3.3 Phosphate adsorbing isotherm curve of Raohe sediments

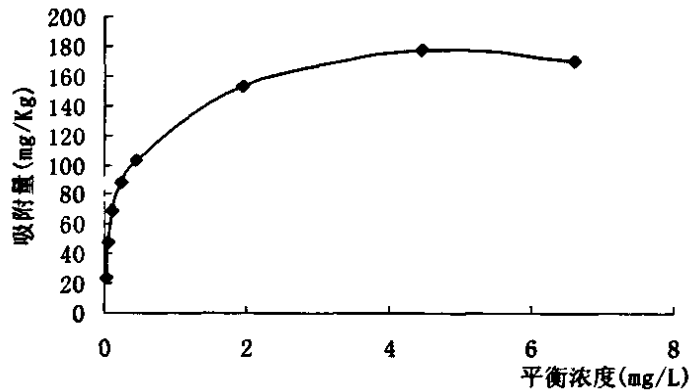


图 3.4 昌江沉积物的等温吸附曲线

Fig3.4 Phosphate adsorbing isotherm curve of Changjiang sediments

描述重金属在沉积物上等温吸附特性时，人们先后得出许多数学模型。其中，应用较广的有 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式。将平衡浓度与吸附量的比值记为 X ，以平衡浓度为横坐标， X 为纵坐标对 Langmuir 吸附等温式进行线性拟合；分别以平衡浓度及吸附量的对数值为坐标对 Freundlich 吸附等温式进行线性拟合。结果见图 3.5—3.8 及表 3.4。

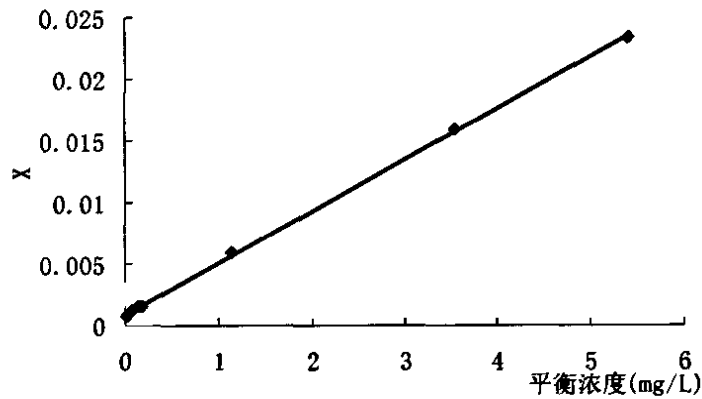


图 3.5 饶河沉积物吸附曲线拟合 Langmuir 方程

Fig3.5 Adsorbing curve draws up to the equation of Langmuir of Raohe sediments

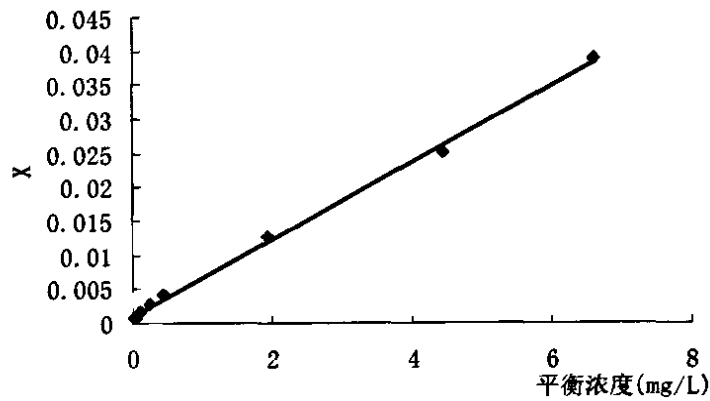


图 3.6 昌江沉积物吸附曲线拟合 Langmuir 方程

Fig3.6 Adsorbing curve draws up to the equation of Langmuir of Changjiang sediments

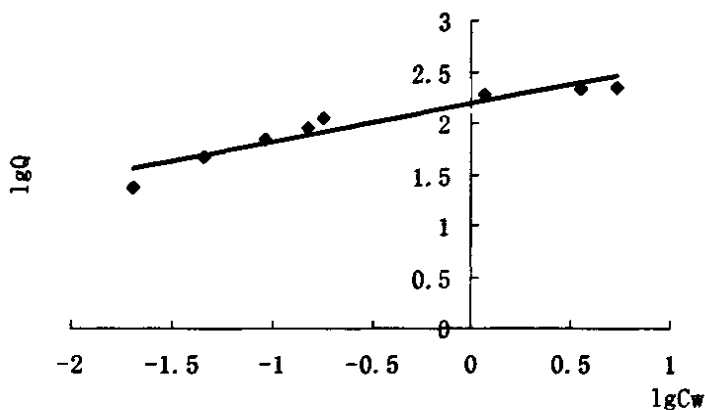


图 3.7 饶河沉积物吸附曲线拟合成 Freundlich 方程

Fig3.7 Adsorbing curve draws up to the equation of Freundlich of Raohe sediments

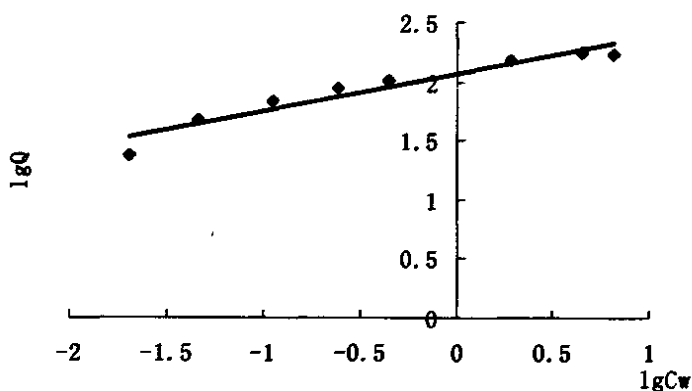


图 3.8 昌江沉积物吸附曲线拟合成 Freundlich 方程

Fig3.8 Adsorbing curve draws up to the equation of Freundlich of Changjiang sediments

表 3.4 实验数据拟合结果

Table3.4 Fitting results of experiment data

采样点	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
饶河口	$y=0.0042x+0.0009$			$y=0.3725x+2.192$		
	$k=4.67$	$b=238.10$	$R^2=0.999$	$K=155.60$	$n=2.68$	$R^2=0.902$
昌江	$y=0.0056x+0.0011$			$y=0.3138x+2.0652$		
	$k=5.09$	$b=178.57$	$R^2=0.997$	$K=116.20$	$n=3.19$	$R^2=0.922$

吸附等温线的形状、拟合的方程式和参数，可以反映沉积物的本性，有助于探索沉积物对铜的吸附机理。Langmuir 方程中的 k 为 Langmuir 结合系数，代表沉积物结合铜能力的大小， b 为最大吸附量；Freundlich 方程中的 n, K 为与沉积物和吸附质有关的常数，当平衡浓度为 1 时， K 的物理意义是指溶液中阳离子的平衡浓度为 1 时每单位重量的沉积物胶体吸持的阳离子数量。Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式拟合方法均是采用一元线性拟合，所以可以根据相关系数最大对不同方程的拟合效果进行比较。从拟合的结果我们可以看出，Langmuir 方程和 Freundlich 方程的相关系数均达极显著水平，都可以用于沉积物对铜的吸附特征。但 Langmuir 方程相关系数较 Freundlich 方程高些，故认为实验条件下，沉积物对铜的吸附以 Langmuir 方程的拟合性最好，能描述溶液状态下沉积物表面等温吸附的全部过程，并且较好地描述了沉积物中铜的吸附特性，得出了饶河口沉积物实验模拟的最大铜吸附量为 238.10 mg/Kg，Freundlich 方程则不能得出最大吸附量。

3.2.2.4 吸附前后 pH 变化

用于等温吸附的样品在其吸附前后分别测定 pH 值，测定结果见表 3.5，为了直观描述其 pH 值变化情况，将结果以直方图显示，见图 3.9, 图 3.10。

表 3.5 吸附前后 pH 变化

Table 3.5 The change of pH caused by adsorbing

铜初始浓度 (mg/L)	饶河口		昌江	
	吸附前 pH	吸附后 pH	吸附前 pH	吸附后 pH
0.25	6.87	6.86	6.44	6.40
0.50	6.86	6.86	6.47	6.42
1.00	6.89	6.87	6.45	6.41
1.50	6.88	6.86	6.46	6.44
2.00	6.90	6.87	6.48	6.46
2.50	6.93	6.89	6.47	6.45
5.00	6.98	6.93	6.53	6.49
8.00	7.02	6.97	6.58	6.50
10.00	7.11	7.03	6.67	6.61

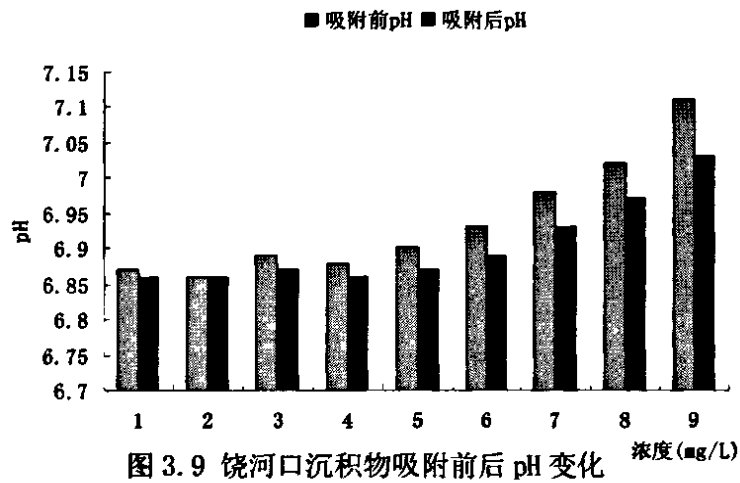


图 3.9 饶河口沉积物吸附前后 pH 变化

Fig3.9 The change of pH caused by adsorbing in Raohe sediments

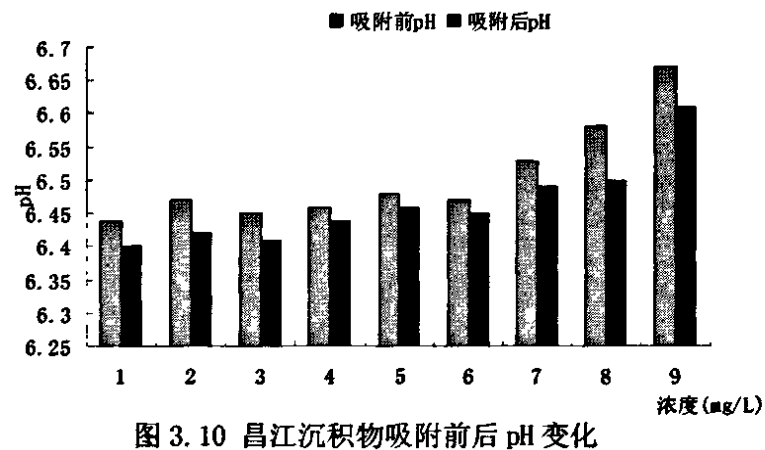


图 3.10 昌江沉积物吸附前后 pH 变化

Fig3.10 The change of pH caused by adsorbing in Changjiang sediments

从图表中显而易见，两样点吸附平衡后，溶液 pH 值均比吸附前下降，与大多数研究者的研究结果相一致^[110,111]。许多研究者发现酸性土壤或沉积物对重金属离子的吸附，往往伴随着溶液中 H^+ 离子浓度增加。其原因主要是土壤或沉积物大部分成分为铁、锰、硅等水合氧化物、有机质等，在表面上与金属原子呈配位键结合的水合基 ($-OH_2$) 和配位羟基 ($-OH$) 的质子，在某些条件下，可以解离而与溶液中的金属离子发生交换，或在表面形成配位化合物。在本研究中，样点沉积物为中性偏微酸性，且样点的有机质含量不高，因此，吸附平衡后，溶

液中 pH 值仅略微有所下降，沉积物有较强的 pH 缓冲能力。

3.2.3 影响吸附的因素

3.2.3.1 pH 影响

按照“3.1.4.1”的实验方法，pH 对沉积物吸附铜的影响实验结果见图 3.11。

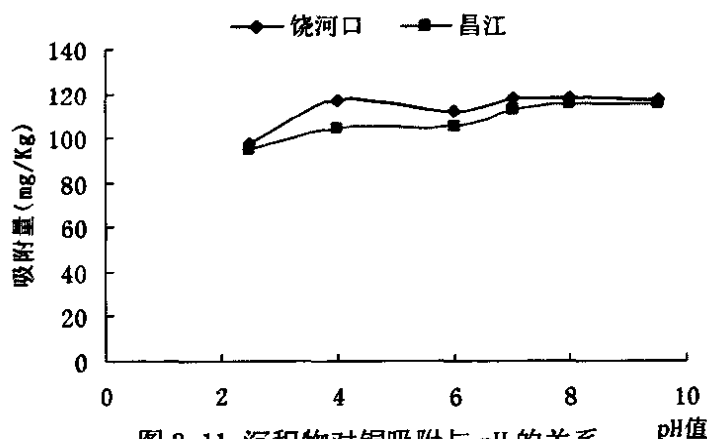


图 3.11 沉积物对铜吸附与 pH 的关系

Fig3.11 The relation of pH and the content of Cu adsorbed by the sediments

从图 3.11 可以看出，pH 对沉积物吸附铜特性的影响具有相似性，饶河口和昌江沉积物对铜的吸附曲线近似呈“S”型。随着 pH 的上升，沉积物对铜吸附量增加，在中性条件下，吸附量略微有所下降，pH 继续上升，吸附量又增大，其总体趋势是随 pH 上升而增加的。

关于 pH 对阳离子吸附的影响，通常有三种机理^[112]进行解释：(1). 阳离子水解机理；(2). 阳离子-质子交换反应；(3). 由吸附平面的静电电位和表面电位密度决定的离子交换反应。由金属离子水解产生的羟基金属离子(MOH^+)可以优先被土壤或沉积物所吸附，从图中可见，在酸性条件下，随着 pH 的升高，铜离子的吸附量迅速增大。造成这种情况的原因是金属离子水解产生的羟基铜离子(CuOH^+)的吸附能力大，由于 CuOH^+ 对沉积物表面的亲和力大，很容易被沉积物表面吸附；随着 pH 升高， OH^- 增加，沉积物表面静电位减小，负电荷增加，使表面的静电位更负，使得吸附量增加；在中性条件下，表面电荷变化不大，因此，吸附量减少。因此，沉积物对铜的吸附受 pH 的影响，因其水解及电位变化，在吸附阶段发生不同程度的电性吸附和专性吸附导致沉积物对金属离子吸附量

的变化。

3.2.3.2 离子强度影响

按照“3.1.4.2”的实验方法，离子强度对沉积物吸附铜的影响实验结果见图 3.12。

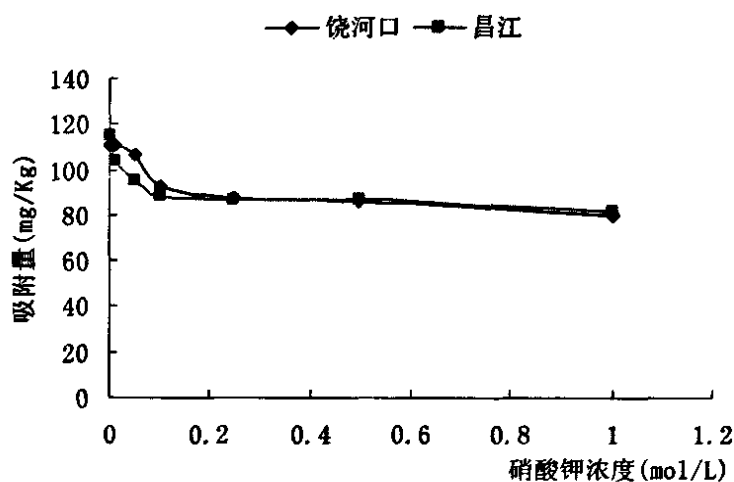


图 3.12 沉积物对铜吸附与硝酸钾浓度的关系

Fig.3.12 The relation between the amount of Cu adsorbed by the sediments and concentration of KNO_3

由图可知，饶河口和昌江沉积物对重金属铜的吸附量变化曲线有相似性，均随硝酸钾浓度增加而减少。

离子强度不仅影响了沉积物的表面化学性质，还影响了溶液中离子的形态和活度，因此，它是影响沉积物吸附的一个重要因素。在溶液中，由于吸附剂与被吸附离子之间的静电引力即库仑力而发生了电性吸附，而引力的大小受离子强度的影响。因此，提高介质离子强度，可以抑制电性吸附作用。另外，在沉积物与离子间还存在一种专性吸附，是由于被吸附离子与沉积物表面某种化学力的作用产生。离子强度影响沉积物对金属离子的吸附主要有三方面的原因^[122]：(1). 生成离子时，游离金属离子或羟基金属离子的活度降低，或影响介质的 pH 值；(2). 惰性电解质离子与被吸附离子竞争沉积物胶体表面的吸附点；(3). 离子强度使吸附平面静电位改变。在此实验中， Cu^{2+} 既可被电性吸附，又可被专性吸附，因此， K^+ 与 Cu^{2+} 在沉积物表面上竞争吸附，减少了沉积物表面的负电荷，继而减少了沉积物表面吸附位，也就是说，添加的离子抑制了铜离子的电性吸附，故降低了吸附量。

3.2.3.3 温度影响

按照“3.1.4.3”的实验方法，温度对沉积物吸附铜的影响实验结果见图 3.13。

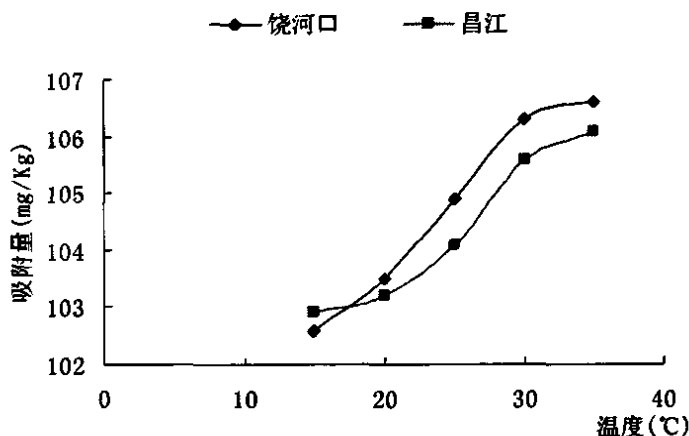


图 3.13 沉积物对铜吸附与温度的关系

Fig3.13 The relation between the amount of Cu adsorbed by the sediments and temperature

实验结果表明，沉积物对铜的吸附量随着温度的升高而增大，一般研究表明，吸附通常是一个放热过程，当温度升高时，沉积物对重金属的吸附能力下降，但也有例外，温度不影响吸附行为或吸附程度随温度升高而升高。在本实验中，沉积物对重金属的吸附随温度的升高吸附量增大，我们可以近似认为，饶河及昌江沉积物对重金属铜的吸附是一个吸热过程。

3.2.3.4 水土比影响

按照“3.1.4.4”的实验方法，水土比对沉积物吸附铜的影响实验结果见图 3.14。

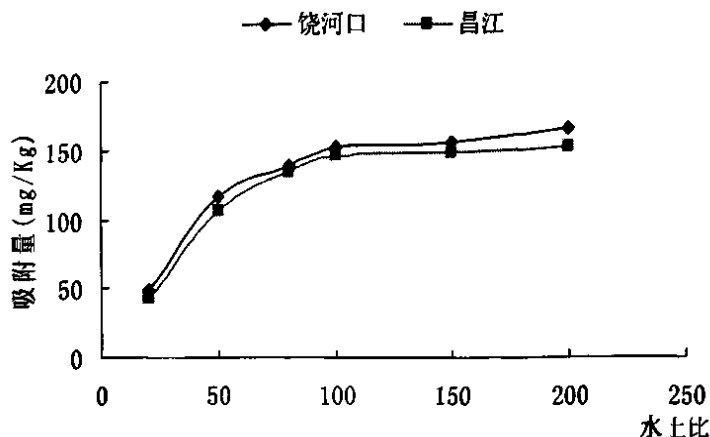


图 3.14 沉积物对铜吸附与水土比的关系

Fig3.14 The relation between the amount of Cu adsorbed by the sediments and ratio of solution and sediment

由图 3.14 可以看出, 饶河口和昌江沉积物对铜的吸附整体变化趋势是一致的, 随着水土比的增大, 对铜的吸附量也增加。也就是说, 在单位体积的溶液内, 沉积物质量增加, 因此, 对铜的吸附量也增加。

3.3 小结

本章主要研究了饶河口沉积物对重金属铜的吸附特征和影响吸附的因素等内容, 并以昌江沉积物作为对照样点。研究结果小结如下:

(1) 饶河口沉积物对铜的吸附是一个复合动力学过程, 在吸附初期, 吸附速率和吸附量随着时间的增加而迅速增大, 在 0~3 h 内, 吸附量随时间变化的曲线斜率很大, 表明此阶段为快速吸附阶段; 3 h 后曲线逐渐趋于平缓, 吸附量缓慢增加, 进入慢速吸附阶段, 吸附逐渐趋于平衡, 但要达到真正意义上的平衡, 还需更长的时间。

(2) 在水相与固相接触的初始阶段, 沉积物对铜的吸附速率达到最大值 431.88 mg/Kg·h, 此后的时间, 吸附作用一直在进行, 但吸附速率减慢, 相对吸附量减少, 吸附量不断增大。

(3) 供试沉积物样品对铜的等温吸附曲线具有相似的变化趋势, 与常用的 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程都有很好的相关性, 其中以 Langmuir 方程式的相关性最为显著。应用 Langmuir 方程能很好地从数量上描述沉积物对铜的吸附特性, 并能求出沉积物对铜的最大吸附量和吸附反应平衡常数等重要参数, 参数值越大, 沉积物对铜的吸附能力越强。

(4) 环境因素对沉积物铜吸附有很大的影响。溶液在酸性和碱性条件下, 沉积物对铜的吸附量随着 pH 的上升而增大, 在中性条件下略微下降, 是由于金属离子水解作用及沉积物表面电荷电位的影响, 即在吸附阶段发生不同程度的电性吸附和专性吸附导致沉积物对金属离子吸附量的变化; 溶液中电解质浓度的增大, 抑制了沉积物对铜的吸附, 添加的电解质与铜离子产生竞争吸附且抑制了铜离子的电性吸附, 导致吸附量随电解质浓度的增大而减少; 单位质量沉积物对铜的吸附随着水土比的增加而增加; 温度也是影响因素之一, 升温有利于铜在沉积物中的吸附。

第四章 沉积物中铜释放特性的研究

沉积物中的污染物、营养元素、好氧物质等可以通过扩散、再悬浮等途径进入上覆水体，影响上覆水体的水质。沉积物中重金属铜，对饶河的底栖生物构成很大的潜在危害，然而这些重金属是否也会对上覆水体的水质也产生很大的影响还需要进行研究来确定。目前研究沉积物的污染释放潜力的方法主要是模型算法及试验模拟法。由于饶河的水文特征复杂，不同河段沉积物的污染特征差异大，难以找出恰当的数学模型来对其污染物释放潜力进行预测，而沉积物的污染释放试验可以采用多种方法进行，如静态摇瓶法、连续清洗法、流动柱法等。本试验采用静态摇瓶法和连续清洗法，通过释放试验研究了饶河沉积物中重金属铜的释放规律，并探讨了环境因素和沉积物本身的特性对铜释放的影响，为正确选择治理饶河沉积物内源释放的控制措施提供了依据。

4.1 材料与方法

4.1.1 供试样品与试剂

供试样品为饶河口沉积物，试剂与设备分别参见 3.1.2。

4.1.2 沉积物释放铜动力学研究

分别称取 0.500 g 沉积物样品于锥形瓶中，加入 25 mL 去离子水（以 0.01 mol/L KNO_3 溶液为支持电解质），加塞封口，放入恒温培养振荡器中，在室温下振荡 12, 24, 48, 96 h 后，离心分离，测定上清液中铜含量。以时间(h)为横坐标，释放量(mg/Kg)为纵坐标做出沉积物对铜的释放动力学曲线。

4.1.3 沉积物吸附铜后的再释放研究

分别称取 0.500 g 沉积物样品于锥形瓶中，加入 25 mL 不同初始浓度的铜溶液(0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、5.0、8.0、10.0 mg/L)，在室温下振荡 24 h

后，离心分离。在离心后的样品中加入 25 mL 去离子水，剧烈振荡，将沉淀的沉积物样品与水充分混匀，然后放入恒温培养振荡器中振荡 24 h，离心测定。

4.1.4 环境条件对铜释放的影响

4.1.4.1 pH 影响

称取 0.500 g 沉积物放入锥形瓶中，加入 25 mL 已调 pH 值的去离子水，恒温 25℃ 振荡，平衡 24 h 后离心，取其上清液测重金属铜浓度。已调的 pH 系列为 2.50, 4.00, 6.50, 7.50, 8.50, 9.50。

4.1.4.2 离子强度影响

称取 0.500 g 沉积物放入锥形瓶中，加入 25 mL 不同离子强度值的去离子水，恒温 25℃ 振荡，平衡 24 h 后离心，取其上清液测重金属铜浓度。离子强度系列为 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 mol/L。

4.1.4.3 温度影响

称取 0.500 g 沉积物放入锥形瓶中，加入 25 mL 去离子水，恒温 25℃ 振荡，平衡 24 h 后离心，取其上清液测重金属铜浓度。调节温度分别为 15, 20, 25, 30, 35℃。

4.1.4.4 水土比影响

称取不同质量的沉积物放入锥形瓶中，加入 25 mL 去离子水，恒温 25℃ 振荡，平衡 24 h 后离心，取其上清液测重金属铜浓度。水土比分别为 20: 1, 50: 1, 80: 1, 100: 1, 150: 1, 200: 1。

4.1.5 换水清洗实验研究

为了进一步研究饶河沉积物对重金属铜的释放潜力，进行了多次换水清洗实验。即每次离心提取上清液后，重新加入 25 mL 去离子水，同样条件下进行释放实验，如此连续进行换水提取 10 次，检测上覆水中铜的浓度随换水次数的变化。

4.2 结果与讨论

4.2.1 沉积物铜的释放动力学特征

4.2.1.1 释放动力学曲线

按“4.1.2”中的实验方法对沉积物的样品进行测定，沉积物在不同时间内对铜的释放量见图 4.1。

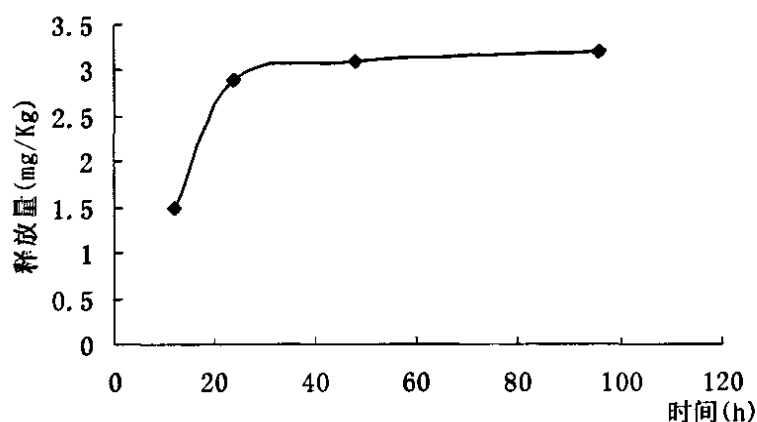


图 4.1 沉积物释放铜动力学曲线

Fig4.1 curves of desorption of Cu

从图中可以看出，铜的释放基本在 1~2 天内即达到了平衡。饶河口沉积物对铜的释放量十分有限，在前面章节的研究中我们知道，饶河口重金属铜主要以残渣态形式存在，其总量及有效态含量并不高，因此其释放量也有限。在沉积物释放铜的过程中，吸附与释放是并存的两个过程，在释放的同时也进行着对已经释放到水体中的铜的吸附作用，不断循环，直至基本平衡。释放过程同样由快慢两个阶段构成，但受反应动力学的制约相对较小。

4.2.1.2 释放速率

为了进一步反映沉积物对铜的动态释放过程，引入平均释放速率这一概念。不同时段内沉积物对铜的释放速率见表 4.1。

表 4.1 不同时段内沉积物对铜的释放速率(mg/Kg·h)

Table 4.1 The desorption rates of Cu by the sediments at different intervals(mg/Kg·h)

采样点	0~12 h	12~24 h	24~48 h	48~96 h
饶河口	0.125	0.117	0.008	0.002

从表 4.1 中可以看出, 所测沉积物样品对铜的释放速率在 0~24 h 内进行得很快, 此后一段时间内, 释放速率较为缓慢, 进入慢速释放阶段。释放速率最大为 0.125 mg/Kg·h。

4.2.2 沉积物吸附铜后的再释放

按方法“4.1.3”进行沉积物吸附铜后的再释放实验, 沉积物吸附不同初始浓度的铜溶液后再进行释放, 结果见图 4.2。

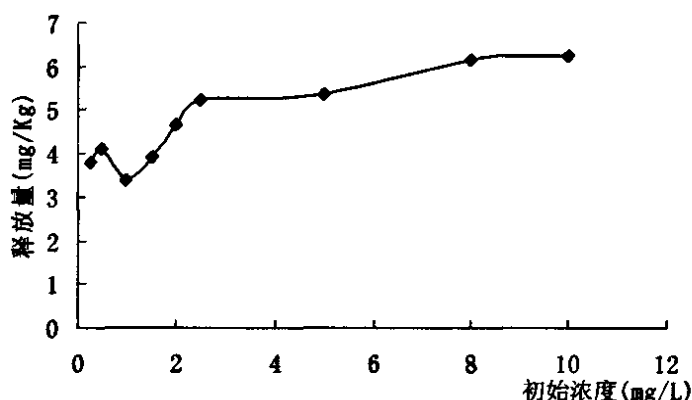


图 4.2 沉积物在吸附不同初始铜浓度溶液后的再释放

Fig 4.2 Re-desorption after adsorbing different concentration of Cu by the sediments

结果表明, 在初始添加铜浓度较低时, 沉积物对其吸附后再释放的释放量较小, 随着浓度的增高, 沉积物中越来越多的吸附点位被铜占用, 释放量也逐步增大, 且趋于平缓。由此看来, 即吸附—释放的过程是可逆的, 吸附量越多, 释放量越大, 随着时间的推移, 铜在水相和固相的分配逐渐趋于平衡。

4.2.3 环境条件对铜释放的影响

4.2.3.1 pH 影响

按“4.1.4.1”中的实验方法, pH 对沉积物释放铜的影响实验结果见图 4.3。

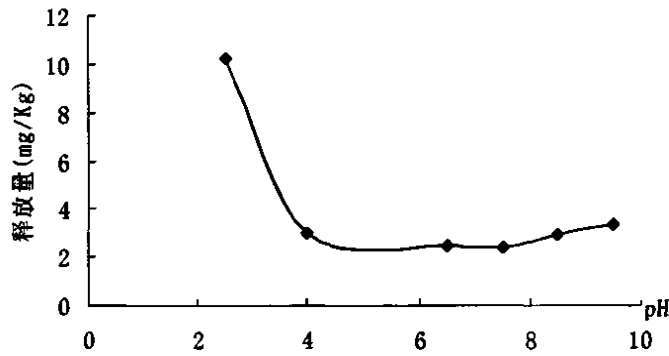


图 4.3 沉积物释放铜与 pH 的关系

Fig4.3 The relation of pH and the content of Cu desorption by the sediments

由图可知，随 pH 值升高，铜的释放量逐渐下降，在酸性范围内铜的释放量递减地很快，在最低 pH 值时，有较高的释放量。溶液 pH 值较小时，引起沉积物表面性质的改变、重金属离子在沉积物表面与水相中有机酸间的竞争分配、沉积物矿物组成在酸溶液中的部分溶解等。pH 值对沉积物释放铜的影响是电性效应、桥键合效应、竞争效应等综合作用的结果。低 pH 值时，沉积物表面电荷性质的影响及 H⁺ 的代换作用可能占主要地位，另外铁铝氧化物在低 pH 值时的溶解作用，也可能释放了部分铁铝氧化物专性吸附的重金属铜；随着 pH 值升高，沉积物表面正电荷积累减少、负电荷积累增加，从而促进重金属离子的电性吸附，使得释放量逐渐减少。

4.2.3.2 离子强度影响

按“4.1.4.2”中的实验方法，离子强度对沉积物释放铜的影响实验结果见图 4.4。

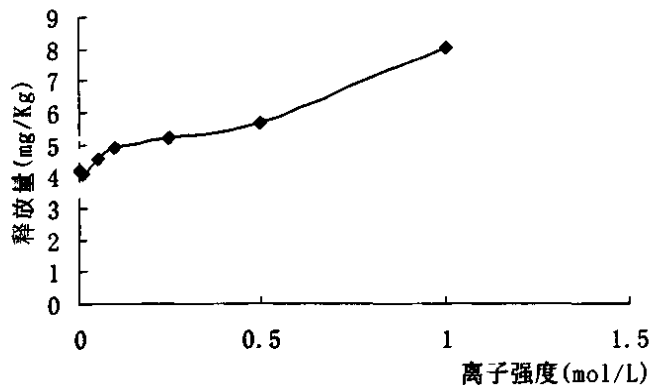


图 4.4 沉积物释放铜与离子强度的关系

Fig4.4 The relation between the amount of Cu desorption by the sediments and concentration of ion

从上图我们可以看出，沉积物对铜的释放量随着离子强度的增大而增大，溶液中铜的释放量变化为 4.2~8.05 mg/Kg。在离子强度提高的溶液中，一方面，阳离子与铜离子产生竞争吸附使铜释放；另一方面，碱金属和碱金属离子可以将被吸附的重金属离子置换出来，因而导致释放量的增加。

4.2.3.3 温度影响

按“4.1.4.3”中的实验方法，温度对沉积物释放铜的影响实验结果见图 4.5。释放是一个吸热过程，一般而言，温度升高有利于重金属铜的物理释放。提高温度能促进可溶态、碳酸盐结合态重金属在表层沉积物中含量降低，致使水溶液中重金属含量增加，即释放量随着温度的升高而增加。在本实验中，释放量随温度变化的曲线呈“U”，释放量先随温度的升高而降低，在 25 °C 时释放量最小，之后又随着温度的升高而上升，但是在 15~35 °C 这个温度范围内，释放量变化仅 1.2 mg/Kg，可理解为温度对沉积物释放重金属铜的影响不大。

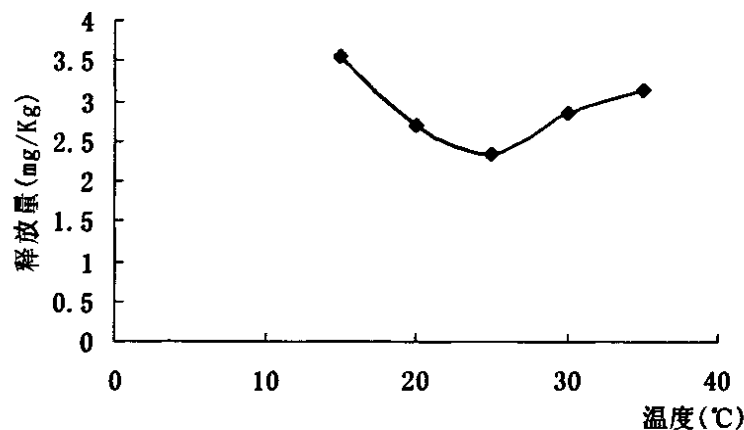


图 4.5 沉积物释放铜与温度的关系

Fig4.5 The relation between the amount of Cu desorption by the sediments and temperature

4.2.3.4 水土比影响

按“4.1.4.4”中的实验方法，水土比对沉积物释放铜的影响实验结果见图 4.6。

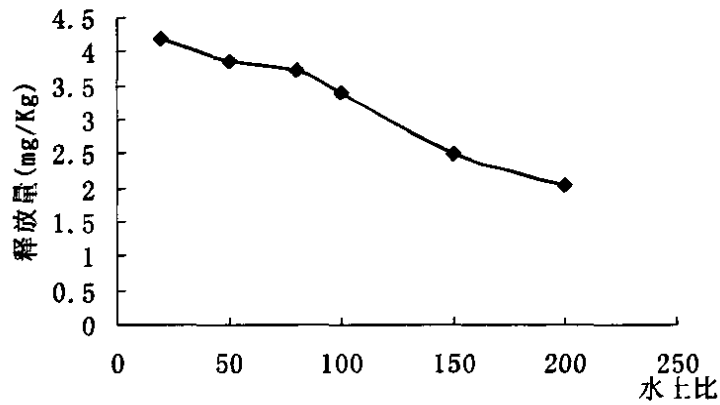


图 4.6 沉积物释放铜与水土比的关系

Fig4.6 The relation between the amount of Cu desorption by the sediments and ratio of solution and sediment

从图 4.6 可知，随着水土比的增加，铜的释放量随之减小，这主要是因为溶液体积增大，即单位体积内沉积物量减少，单位体积的重金属铜有效态含量减少，释放于水相的离子浓度减少，另一方面，随着沉积物量的减少，溶出的离子效应减小，导致溶出离子浓度减少，释放量下降。

4.2.4 换水清洗实验

按“4.1.5”中的方法对沉积物样品进行换水清洗实验，沉积物对铜的释放量随换水次数的变化曲线如图 4.7 所示。

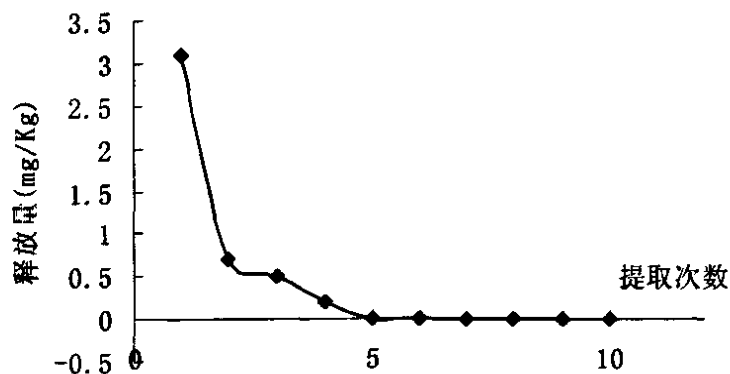


图 4.7 释放量随提取次数的变化

Fig4.7 Changing of the amount of Cu desorption with the washing time

从换水清洗模拟实验的结果看,随着换水清洗过程的不断进行,提取次数的增加,沉积物中铜的释放量也迅速下降,5次换水后,沉积物释放到溶液中铜浓度无法测出。结果表明,沉积物中铜的释放主要是来自前几次的释放量,随着提取次数的增加,释放量越来越少,而且释放的速度缓慢。

4.3 小结

沉积物释放铜是一个受多种因素综合作用的复杂动态过程,本章在实验模拟的条件下,找出其释放动力学特征;通过改变影响沉积物释放铜的几个因素,得出其变化规律,得出以下结论:

(1) 随着时间的增加,沉积物对铜的释放量增大,在1~2 d基本达到平衡,但要达到完全平衡需要更长的时间,且释放的铜主要是以生物有效态存在,对残渣态铜等基本无释放;沉积物释放铜的速率由快至慢直至达到平衡。

(2) 沉积物吸附铜后再释放的结果表明初始吸附量越多,释放量越大,随着时间的推移,铜在水相和固相的分配逐渐趋于平衡。

(3) 水体pH值升高,抑制了沉积物中铜的释放;离子强度的增大有利于铜的释放;沉积物对铜的释放在一定温度范围内有变化,但总体而言对释放的影响不大;随着水土比的增大,释放量逐渐减少。

(4) 沉积物中铜的释放主要是来自前几次的释放量,随着提取次数的增加,沉积物中铜的释放量迅速下降。

第五章 结论

5.1 研究结论

本文以饶河口各样点沉积物为研究对象，通过对沉积物中重金属铜的含量，形态，吸附与释放过程的模拟实验研究，可以得出如下几点结论：

(1) 饶河沉积物样品 Eh 值大致在 270 mv 左右变化，属于弱氧化环境；干样烧失量的测定平均为 11.3 % 左右，本身含水量平均约为 6.4 %；有机质含量不高，在 2 % 左右，按全国分类标准，属于四级标准，即中等偏下水平；沉积物样品 pH 值在 5.88~6.94 的范围内变化，以中性为主，个别样品呈微酸性。

(2) 所有沉积物样点铜含量指标均未超过三级标准(400 mg/Kg)，沉积物中重金属含量分布范围和平均值分别为：32.20~398.40 、121.7mg/Kg。但与鄱阳湖流域沉积物铜含量的背景值 4.75 mg/Kg 相比，所测样点的铜含量超过背景值 7~64 倍，存在人为的污染使重金属含量增加。采用综合污染指数对重金属铜污染进行评价，达到中度到重度污染程度。

(3) 在沉积物样品中，铜主要以残渣态的形式存在，有效态（其它四态总和）含量占其总量不到 50 %，而生物易利用的离子可交换态含量更是微乎其微。在饶河口沉积物中，铜在各形态含量的关系为：残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 有机质及硫化物结合态 > 水溶态+离子交换态。通过相关性分析可知：碳酸盐结合态和有机质及硫化物结合态与残渣态呈极显著和显著负相关关系，相关系数分别为-0.913 和-0.800，这表明铜在碳酸盐结合态和有机质及硫化物结合态中的含量随着在残渣态中的含量的增高而降低，它们在各样点的存在方式有一定的相似性。

(4) 饶河口沉积物对铜的吸附是一个复合动力学过程，沉积物对铜的吸附由快速吸附逐渐转为慢速吸附阶段，3 h 后吸附曲线逐渐变得平缓，吸附趋于平衡，但要达到真正意义上的平衡，还需更长的时间。在水相与固相接触的初始阶段，沉积物对铜的吸附速率达到最大值 431.88 mg/Kg · h。

(5) 饶河口沉积物与常用的 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程都有很好的相关性，其中以 Langmuir 方程式的相关性最为显著。应用 Langmuir 方程得出饶河

口沉积物最大吸附量为 238.10 mg/Kg。

(6) 环境因素对沉积物铜吸附有很大的影响。溶液在中性条件下沉积物对铜的吸附较酸碱条件下低；溶液中电解质浓度的增大，导致吸附量随之减少；单位质量沉积物对铜的吸附随着水土比的增加而增加；温度也是影响因素之一，升温有利于铜在沉积物中的吸附。

(7) 沉积物对铜的释放在 24 h 后基本达到平衡，且释放的基本是有效态铜；对于吸附后再释放过程是缓慢的；pH 值、离子强度、水土比等均是影响释放的重要环境因素，温度对释放的影响不大；换水清洗实验得出沉积物中铜的释放主要是来自前几次的释放量，随着提取次数的增加，沉积物中铜的释放量迅速下降。

5.2 研究展望

本文对于沉积物吸附释放重金属铜的初步研究主要是采用实验室模拟法，通过各种模拟反应沉积物对铜吸附与释放过程，但模拟条件与实际情况有所差别，得出的结论需进一步讨论。

饶河属于汇入鄱阳湖一支流，对于鄱阳湖水质有一定的影响。今后应加强环境监测，采取宏观与微观监测相结合的方法，宏观信息以遥感技术为手段，微观信息以野外监测仪器为方法，根据监测数据建立迁移转换的动态模型，为饶河乃至鄱阳湖的管理提供可靠的科学依据。

致 谢

本论文源于导师的课题，是在导师弓晓峰教授的悉心指导下完成的，从论文的选题、设计、实验、撰写到修改无不凝结着导师大量的心血。在此，首先衷心感谢弓晓峰导师在学习和生活上给予我的谆谆教诲和细心关怀。导师严谨求实的治学作风、精益求精的科研精神以及平易近人、不断上进的人格魅力，使我受益匪浅，是我毕生的榜样。

感谢何宗健、吴代赦、崔秀丽、朱衷榜老师为我的实验提供了不可缺少的帮助，感谢师姐陈春丽和师妹唐志平、陈瑶、雷婷在实验中对我的帮助。

感谢武和胜同学一直以来对我的帮助，在硕士期间结识了很多同学和好朋友，在此要特别感谢他们对我学习和生活中的关心和帮助。

感谢所有支持和帮助过我的人！

参考文献

- [1] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 2000. 2~88
- [2] Kadlec R H, Knight R L. Treatment Wetlands[M]. Boca Raton, New York: Lewis Publishers, 1996. 5~134
- [3] Keddy P A. Wetland Ecology-Principles and Conservation[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 4~107
- [4] Middleton B. Wetland Restoration-Flood Pulsing and Disturbance Dynamics[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. 1~58
- [5] Zhulidov A V, Headley J V, Robarts R D, et al. Atlas of Russian Wetland-Biogeography and Metal Concentrations[M]. Saskatoon: Environment Canada, 1997. 5~75
- [6] 金相灿主编. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- [7] 蒋茜芳. 淀山湖水体沉积物中重金属的分布特征及环境效应:[D]. 上海: 上海大学, 2003
- [8] 窦怡俭, 李奋华编著. 环境科学原理[M]. 南京: 南京大学出版社, 1998
- [9] 王丹丽. 五里河口湿地沉积物对重金属的吸附作用研究: [D]. 沈阳: 东北大学, 2001
- [10] 安树青主编. 湿地生态工程—湿地资源利用与保护的优化模式[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [11] Forstner U, G Wittmann. Metal pollution in the aquatic environment. 2nd edition[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1981
- [12] Horowitz A J. A primer on sediment-trace element chemistry. 2nd edition [M]. MI: Lewis Publishers, 1991
- [13] Jenne E A. Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significance of hydrous Mn and Fe Oxides, In: Baker R A (ed.). Trace Inorganics in water. Adv. Chem. Ser., 1968, 73: 337~387
- [14] Jenne E A. Sediment quality criteria for metals: II. review of method for determination of important adsorbents and sorbed metals in sediments [Z]. prepared for EPA. 1987
- [15] Di Toro D M, Zarba C S, Hansen D J, et al. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning [J]. Environ Toxicol Chem, 1991, 10: 1541~1583
- [16] 王飞越, 陈静生. 中国东部河流沉积物样品表面性质的初步研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20 (6): 682~687
- [17] 文湘华, 杜青, 李莉莉等. 天然水体沉积物的表面特征[J]. 环境化学, 1996, 15 (2): 97~106
- [18] 赵杏媛, 张有瑜主编. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990
- [19] 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪等. 沉积 CaCO₃ 与金属离子界面反应动力学研究[J]. 地球化

参考文献

- 学, 2000, 29 (1): 56~61
- [20] 陈敬安, 万国江, 黄荣贵等. 洱海沉积物重金属地球化学相及其污染历史研究[J]. 地质地球化学, 1998, 26 (2): 1~8
- [21] 万国江. 环境质量的地球化学原理[M].北京: 中国环境科学出版社, 1998
- [22] 范成新, 朱育新, 吉志军. 太湖宜溧河水系沉积物的重金属污染特征[J]. 湖泊科学, 2002, 14 (3): 235~241
- [23] 文湘华, 王飞越. 关于水体沉积物质量基准问题[J].环境化学, 1992, 11 (3): 60~70
- [24] 余中盛. 松花湖及入湖河流沉积物的重金属分布与污染研究[J]. 中国环境科学, 1984, 4 (3): 76~79
- [25] 孟昭福, 薛澄泽, 张增强等.土壤中重金属复合污染的表征[J].农业环境保护, 1999, 18 (2): 87~91
- [26] 杨玉盛,何宗明,邱仁辉等.严重退化生态系统不同恢复和重建措施的植物多样性与地力差异研究[J].生态学报,1999,19(4): 490~494
- [27] Barber S A Soil Nutrient Bioavailability. A mechanistic approach[M].-2nd John Wiley&Sons,Inc New York 1995
- [28] Salomons W,Forster U.Metals in the Hydrocycle[M].Springer-Verlag,Berlinl. 1984
- [29] Moore J W,Ramamoorthy S. Heavy meatalns in natural waters-Applied monitoring and impact assessment[M]. Springer-Verlag New York,1984
- [30] 朱琳, 赵英伟, 刘黎明. 鄱阳湖湿地生态系统功能评价及其利用保护对策[J]. 水土保持学报, 2004,18(2): 196~200
- [31] Jaekwon Lee,Joseph R,Prohaska,et al. Thiele.Essential role for mammalian copper transporter Ctrl in copper homeostasis and embryonic developm entProc[J].Natl A cad Sci USA,2001,98(12):6842~6847
- [32] Lee J,Pena M M,Nose Y,et al. Biochemical characterization of the human copper transporter Ctrl [J].J Biol Chem,2002,277(6):4380~4387
- [33] 于晓明, 张和. 浅谈水中污染物质对人体的危害[J].黑龙江环境通报, 2004, 28 (2): 98~99
- [34] Sandmann G,B ger P.The enzymato;ogical function of heavy metals and their role in electron transfer processes of plants In Encyclopedia of Plant Physiology.New Series[M].Luchli A L,.Bieleski RL,Eds Vol Springer-Verlag Berlinl ,1983,15:563~596
- [35] 田生科, 李廷轩, 杨肖娥等. 植物对铜的吸收运输及毒害机理研究进展[J].土壤通报, 2006,37(2):387~394
- [36] 奚旦立主编,陆雍森, 蒋展鹏, 张世森编.环境工程手册: 环境监测卷[M].北京: 高等教育出版社, 1988
- [37] 阎吉昌主编.环境分析[M].北京: 化学工业出版社, 2002.2
- [38] Somerfield P J ,Clarke K R.A comparison of some methods commonly used for the collection of sublittoral sediments and their associated fauna[J].Marine Environmental Research,1997,43(3):145~156

- [39] Zwolsman J J G, Van Eck G T M, Burger G. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt Estuary, south-west Netherlands[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 43: 55~79
- [40] Wei Y L, Shyu H M, Joehuang KL. Comparison of microwave vs. hot-plate digestion for nine real-world river sediments[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 764~768
- [41] 康兴伦, 顾德隆, 朱校斌等. 沉积物中钍同位素分析样品的处理方法比较研究[J]. *海洋与湖沼*, 2001, 32 (4)
- [42] Welz B. 原子吸收光谱法[M]. 李家熙, 陈耀惠, 郭铁铮等译. 北京: 地质出版社, 1989, 289~300
- [43] 中国标准出版社第二编辑室编. 水质分析方法国家标准汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996, 49~55
- [44] 薛文山, 曾北危. 环境监测分析手册[M]. 山西: 山西科学出版社, 1988年6月, 256~268
- [45] 孙平跃, 王斌. 生物样品中重金属含量的分析测试法比较研究[J]. *黄渤海海洋*, 2002, 20 (2): 99~104
- [46] Smith C J, Hopmans P, Cook F J. Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd in soil following irrigation with treated urban effluent in Australian[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(3): 317~323
- [47] Stone R P, Johnson S W. Survival, growth, and bioaccumulation of heavy metals by juvenile tanner crabs (*Chionoecetes bairdi*) held on weathered mine tailings[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and toxicology*, 1997, 58: 830~837
- [48] 方炎明, 魏勇, 张晓平等. 苔藓生物监测大气重金属污染研究进展[J]. *南京林业大学学报*, 2000, 24 (5): 64~68
- [49] 邵孝候. 用连续提取法评价矿渣中的重金属元素[J]. *国外环境科学技术*, 1992, 1 (2): 21~25
- [50] 成杰民, 李锡平. 太湖地区几重水稻土对重金属的缓冲能力的初探[J]. *农业环境保护* 2000, 19 (1): 21~24
- [51] Tessier A, Campbell P G G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation for particulate trace metal. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844~850
- [52] 王新伟, 何江, 李朝生等. 黄河包头段沉积物中生物可给态重金属分布研究[J]. *环境科学研究*, 2002, 15(1): 20~23
- [53] 方圆, 赵智杰, 孙卫玲等. 深圳湾潮间带湿地沉积物的重金属分布特征[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2000, 8(4): 343~345
- [54] 郝向英, 赵慧, 刘卫. 黄河中游主要重金属污染物的迁移转化[J]. *内蒙古环境保护*, 2000, 12 (3): 27~28
- [55] 孙志高, 刘景双, 李彬. 中国湿地资源的现状、问题与可持续利用对策[J]. *干旱区资源与环境*, 2006, 20(2): 83~88
- [56] 黄岁梁, 万兆惠, 张朝阳. 冲积河流重金属污染物迁移转化数学模型研究[J]. *水利学*

- 报, 1995, (1): 47~56
- [57] Mitsch W J, Wu X. Wetland and global change[A]. In: Lal R, John Kimble E, Levine B A (eds). *Advances in Soil Science, Soil Management and Greenhouse Effect*[C]. Boca Raton: CRC Lewis Publishers, 1995. 205~230
- [58] 方涛, 刘剑彤, 张晓华等. 河湖沉积物中酸挥发性硫化物对重金属吸收及释放的影响[J]. *环境科学学报*, 2002, 22 (3): 324~328
- [59] Sturm W, Huang C P, Jenkins S R, 1970. specific Chemical Interaction Affecting the stability of Dispersed Systems. *Croat. Chem. Acta*, 42:223
- [60] 文湘华, 杜青, 汤鸿霄. 乐安江沉积物对重金属的吸附模式研究-表面络合模式在天然沉积物研究中的应用[J]. 1996, 16 (1): 13~21
- [61] O'Day P. A., Carroll S. A., and Day P. A. Rock-water interactions controlling Zn, Cd and Pb concentrations in surface waters and sediments, U.S. Tri-State Mining District. I. Molecular identification using X-ray adsorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 943~955
- [62] Mitsunuki Soma, Atsushi Tanaka, Harnhiko Seyama and Kenichi Satake. Characterization of arsenic in lake sediments by X-ray photoelectron spectroscopy. *Geochimica ET Cosmochimica Acta.*, 1994, 58(12): 2743~2745
- [63] Testu K. T. Selenium diffusion and reduction at the water-sediment boundary: micro-XANES spectroscopy of reactive transport. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1092~1098
- [64] Forster U, Wittmann G T W. *Metal Pollution in Aquatic Environment* Springer-Verlag, Berlin: 1984: 197~269
- [65] 薛含斌. 水环境重金属的化学稳定性及其吸附模式[J]. *环境化学*, 1985, 4 (3): 9~20
- [66] Leach Beadell Young and Harold H. Harvey. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the soil of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 1175~1186
- [67] Mouvet C, Alann C M Bourg, 1983. Spectation (Including Adsorbed Species) of Copper, Lead, Nickel and Zinc in the Mouse River. *Wat. Res.*, 17: 641~649
- [68] Charlet Laurent, 1986. Adsorption of Some Macromutrient Ions on an Oxisol, An Application of the Triple Layer Model. Ph.D. Thesis, University of California
- [69] Fu Gongmin, Allen H E, 1992. Cadmium Adsorption by Oxidic Sediment. *Wat. Res.*, 26: 225~233
- [70] Feiyue Wang and Jingsheng Chen. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: A statistical study. *Waters*, 2000, 34(2): 694~698
- [71] 天津大学物理化学教研室编. *物理化学: 下册*. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1983, 158~179
- [72] 庄云龙, 石秀春. 铜、锌、铅和镉在淀山湖沉积物上的吸附特性[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2002, 8 (6): 526~529

参考文献

- [73] 王国平, 刘景双, 张君枝等. 湿地表层沉积物对重金属的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22 (3): 325~328
- [74] 李改枝, 郭博书. 黄河水中沉积物与铜和铅交换吸附等温线的研究[J]. 环境科学研究, 2000, 13 (5): 35~37
- [75] 李鱼, 董德明, 花修艺等. 湿地水环境中生物膜吸附铅、镉能力的研究[J]. 地理科学, 2002, 22 (4): 445~448
- [76] 杜青, 文湘华. 天然水体沉积物对重金属离子的吸附特性[J]. 环境化学, 1996, 15 (3): 199~206
- [77] 吴大清, 刁桂. 矿物对金属离子的竞争吸附实验研究[J]. 地球化学, 1997, 26 (6): 25~32
- [78] Vertacrik A., P rohic E., Kozar S., Juracic M.. Behavior of some trace elements in alluvial sediments zagerb water-well field area Croatia. *Wat. Res.*, 1995, 29: 237~246
- [79] Tan N.F.Y., Wong Y S.. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 2000, 110: 195~205
- [80] Astrom M.. Mobility of Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and V in sulfide-bearing fine-grained sediments exposed to atmospheric O₂: A experiment study. *Environmental Geology*, 1998, 36(3-4): 219~226
- [81] Moore J.N., Brook E.J., Johns C.. Grain size partitioning of metals in contaminated coarse-grained floodplain sediment, Clark Fork River, Montana. *Environmental Geology and Water Research*, 1989, 14: 107~115
- [82] Martinez C.E., Mcbride M.B.. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(5): 745~750
- [83] Ujevic I., Odzak N. and Baric' A.. Trace metal accumulation in different grain size of fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. *Wat. Res.*, 2000, 34(11): 3055~3061
- [84] 金相灿. 黄河中游悬浮物对铜、铅和锌的吸持与释放的研究[J]. 中国环境科学, 1984, 4(4): 54~57
- [85] 冯元章. 东河(成县段)中重金属形态的初探[J]. 环境科学, 1984, 8(6): 69~86
- [86] Patrick W.H.Jr., Verloo M.. Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected pH and redox conditions. *Wat. Sci. Technol.*, 1998, 37(6-7): 165~172
- [87] Leonard W. Lion, R. Scofield, Altonann and James D. Leckle. Trace-metal adsorption characteristic of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16(10): 345~362
- [88] Indrek Porro, Meredith E. Newmell and Frank M. Dunnivant. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 1679~1686
- [89] Anne M. Hansen, Patricio Maya. Adsorption-desorption behaviors of Pb and Cd in Lake Chapala, Mexico. *Environment International*, 1997, 23(4): 554~564

参考文献

- [90] Guandi K., Tobschall H.J. Pollution of marine sediments by trace elements in the Coastal region of Togo caused by dumping cadmium-rich phosphorite tailing into the sea. *Environmental Geology*, 1999, 38(1): 13~24
- [91] 晁晓波, 赵文谦, 张萍. 石油从泥沙上解吸的特性研究[J]. *环境科学学报*, 1997, 17(4): 434~438
- [92] 李玉娜, 邵秘华, 邱春霞. 锦州港疏浚沉积物中重金属的吸附和解吸[J]. *大连海事大学学报*, 2005, 31(2): 64~67
- [93] 吕兴娜, 刘春. 柴河水库沉积物中重金属释放的静态实验[J]. *辽宁城乡环境科技*, 2001, 21(2): 40~41
- [94] 杨亚提, 张一平. 土壤胶体表面吸附态铜的解吸动力学特征[J]. *土壤与环境*, 2001, (3): 181~184
- [95] 崔慧敏. 拒马河悬浮沉积物对重金属的吸附-解吸研究[J]. *水资源保护*, 2000, (1): 25~27
- [96] 张岚, 倪晋仁, 孙卫玲等. 高含沙水体中黄土吸附和释放铜的机理[J]. *环境科学*, 2003, 24(3): 79~84
- [97] 王霞, 仇启善. 水环境中重金属的存在形态和迁移转化规律综述[J]. *内蒙古环境保护*, 1998, 10(2): 22~24
- [98] 李鱼, 董德明, 花修艺等. 淡水生物膜上铅和镉解吸的动力学特征[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2002, 40(3): 313~315
- [99] 郭朝晖, 黄昌勇, 廖柏寒. 模拟酸雨对污染土壤中镉, 铜和锌释放及其形态转化的影响[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(9): 1547~1550
- [100] 方涛, 刘剑彤, 张晓华等. 河湖沉积物中酸挥发性硫化物对重金属吸附及释放的影响[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(3): 324~328
- [101] 陈瑞生, 黄玉凯著. *河流重金属污染研究*[M]. 中国环境科学出版社, 1998
- [102] Huang P M, Bethelin J. Environmental impact of soil component interactions. Vol2: metals, other inorganics and microbial activities[M]. Florida USA: CRC Press Inc, 1995. 376~384
- [103] 王建林. 根际化学-土壤资源的特性与利用[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1992
- [104] Cristofaro A D, Zhou D H, He J Z, *et al.* Comparison between oxalate and humate on copper adsorption on goethite [J]. *Fresenius Envir. Bull.*, 1998, 7: 570~576
- [105] Nigam R, Srivastava S, Prakash S, *et al.* Cadmium mobilization and plant availability-the impact of organic acids commonly exuded from roots [J]. *Plant and Soil*, 2001, 230: 107~113
- [106] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷等. 几种有机酸对污染土中Cu解吸的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(3): 244~248
- [107] 邵晓华. 云南滇池底泥重金属元素分布规律研究:[D]. 南京: 南京师范大学, 2003
- [108] 赵旭, 全雯, 赵慧敏等. 沉积物中有机质及金属水合氧化物对 γ -666、p, p'-DDT 缺氧生物降解性影响[J]. *环境科学*, 2002, 23(3): 115~118
- [109] 李京玲. 潭江下游和黄茅海沉积物理化性质与重金属含量研究:[D]. 广州: 中山大学, 2005
- [110] Forbes, E.A. *et al.* *J. soil sci.*, 1976, 24, 443~452

参考文献

- [111] Jarvis,S.C.J.Soil Sci.,1981,32,257~269
- [112] 邹献中.可变电荷土壤和恒电荷土壤对铜离子吸附特征的研究: [D].南京: 中国科学院南京土壤研究所, 1999
- [113] 夏家淇主编.土壤环境质量标准详解[M].北京: 中国环境科学出版社, 1996, 84~86
- [114] 吕兰军.鄱阳湖重金属污染现状调查与分析[J].水资源保护, 1994, 25 (4): 32~38
- [115] 张力军主编.中国环境污染治理指南[M].北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [116] 鄱阳湖研究编委会.鄱阳湖研究[M].上海: 上海科学技术出版社, 1988.

攻读学位期间的研究成果

待发表论文:

[1] 弓晓峰, 尹丽, 崔秀丽. 鄱阳湖湿地汞污染的评价研究. 农业环境科学学报, 2007, 7

参与课题:

《南矶山生态环境评价及可持续发展战略研究》江西省教育厅项目 2004~2006

《鄱阳湖水质变化与控制原理》国家教育部课题 2004-2006