目　录

第一章　沉积物的组成 …… 1
　第一节　沉积物的主要组成 …… 1
　第二节　沉积物中的粘土矿物 …… 7
　第三节　沉积物中的有机质 …… 26
　第四节　沉积物中的水合氧化物 …… 39
　第五节　我国河流悬浮沉积物的组成 …… 67
第二章　沉积物矿物质与有机质的相互作用 …… 78
　第一节　矿物质对腐殖质的吸附作用 …… 78
　第二节　粘土对非腐殖化有机物的吸附机理 …… 97
第三章　沉积物-水界面的反应机理 …… 111
　第一节　表面结构模式 …… 111
　第二节　沉积物的表面电荷和配位体 …… 122
　第三节　沉积物-水界面的主要反应 …… 125
第四章　沉积物对重金属的吸附-解吸作用 …… 147
　第一节　重金属单质吸附反应 …… 147
　第二节　重金属多组分吸附作用 …… 198
　第三节　沉积物中重金属的释放 …… 208
第五章　沉积物-金属吸附和解吸反应动力学 …… 215
　第一节　吸附-解吸速率方程式 …… 215
　第二节　几种重金属和砷的吸附动力学特征 …… 221
　第三节　主要环境因子对重金属吸附-解吸
　　速率系数的影响 …… 237
　第四节　胡敏酸对金属的吸附动力学 …… 250
第六章　非离子性有机化合物在沉积物中的分配作用 …… 255
　第一节　非离子性有机化合物在沉积物中的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

反应机制 …… 255
第二节 非离子性有机化合物在沉积物-水之间的分配系数 …… 272
第三节 环境中常见有机化合物的分配系数 …… 277
第四节 分配系数在非离子性有机化合物的沉积物基准制定中的应用 …… 296
第七章 沉积物中营养盐的累积和释放 …… 300
第一节 沉积物中营养盐的累积 …… 300
第二节 沉积物对氮和磷的吸附作用 …… 310
第三节 沉积物中营养盐的释放 …… 314
第八章 沉积物中污染物赋存形态 …… 327
第一节 沉积物中重金属的形态 …… 327
第二节 沉积物中磷的赋存形态及分布 …… 357
参考文献 …… 366

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第一章　沉积物的组成

沉积物和悬浮物是众多污染物在环境中迁移转化的载体、归宿和蓄积库，是环境化学和污染化学研究的重要内容。在沉积物污染化学研究中，最为引人注目的内容应当包括三大部分，即沉积物的组成与特征，各种污染物的性质以及污染物在沉积物中的各种反应机制。在本章中，我们主要介绍沉积物组成，主要自然胶体的晶体结构及其特征等，因此本章所阐述的内容是沉积物污染化学的基础，是了解金属、有毒有机物和营养性污染物等在沉积物中行为的前提和基础，否则人们就无法正确把握各种污染物在沉积物乃至水环境中的迁移转化规律。

第一节　沉积物的主要组成

沉积物在各类污染物迁移转化以及赋存形态分布中发挥重要作用的根本原因是在于，它包含着大量的各种各样的自然胶体，而这些胶体又各具自己独特的组成、晶体结构和表面性质。因此了解沉积物中各种自然胶体的矿物组成、化学组分具有十分重要的意义。

一、沉积物的组成模式

尽管各种不同水体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，但是从总体上分析，各种沉积物可以分为四大部分，如图 1-1 所示。根据沉积物的形成类型和组分的化学和矿物特征，人们可以把沉积物分为四大部分，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

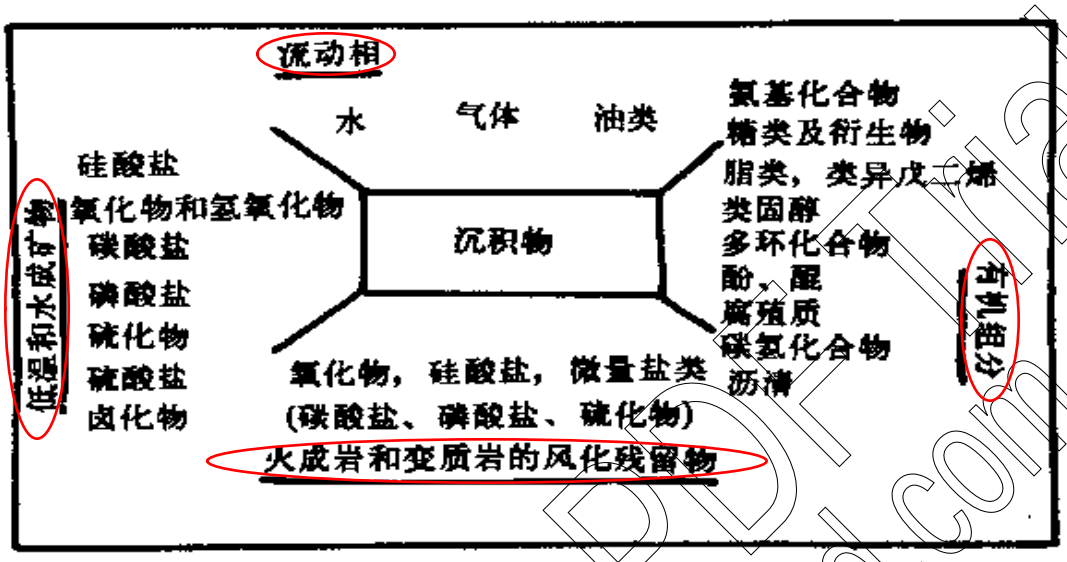


图 1-1　沉积物组成的示意图

(引自 E.T.Degens，沉积物地球化学，1965)

即火成岩和变质岩的残留物，低温和水成矿物，有机成分以及流动相。这四类中的每一种物质既可以单独出现，也可以同时出现，然而单种矿物组成的沉积物如纯碳酸钙或石英沉积物则是非常罕见的。在多数情况下，沉积物代表了一种在造岩方面互相不关联的许多种化合物的复杂混合体。然而在众多的污染物研究中发现，沉积物中的自然胶体部分发挥着最为重要的作用，它们是指粘土矿物、有机质、活性金属水合氧化物和二氧化硅。这里使用的术语“二氧化硅”是指包括除粘土矿物和活性金属水合氧化物以外的所有其它无机矿物，在大多数情况下，它们是指硅酸盐，通常二氧化硅是指石英。从污染化学的角度来看，沉积物中的自然胶体应当是本章重点讨论的内容。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、沉积物组成的概述

(一) 火成岩和变质岩矿物的风化残留物

在风化过程中各种不同矿物受化学、物理和生物作用的影响及其程度不同，一些矿物在较短的时期内彻底地被破坏了，而另一些矿物受风化作用的影响则很小。Goldich (1938) 研究发现，一些高温矿物在风化条件下，一般相对稳定 (见图 1-2)。由于

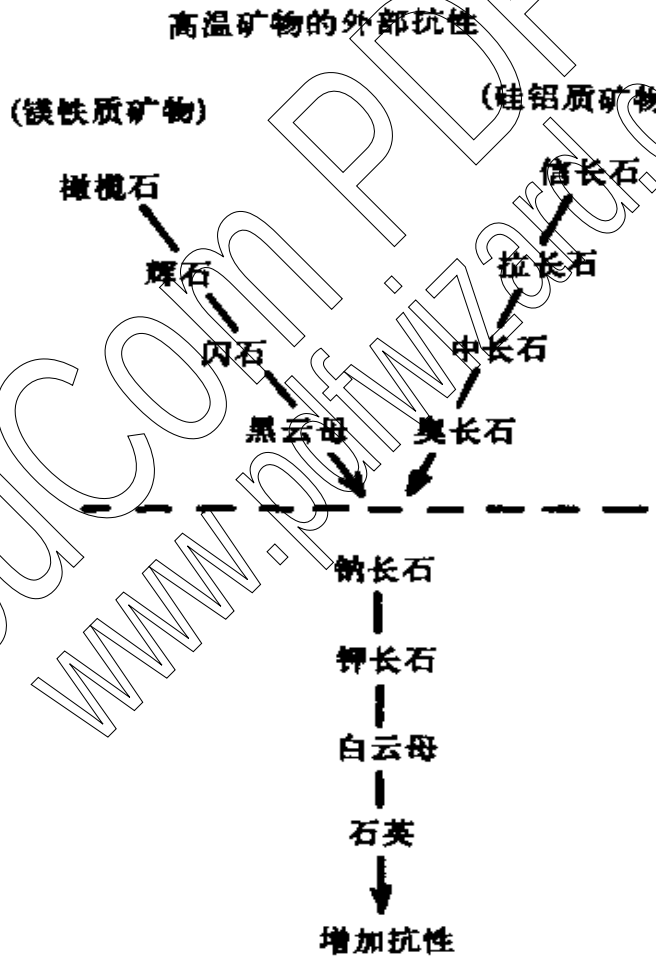


图 1-2 主要造岩矿物抗风化能力示意图

(引自 Goldich, 1938)

DocuCon PDFTrial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

镁铁质 (mafic) 矿物通常比含氧化铝的 (salic) 的矿物稳定性差，所以可以分成二个系列。图 1—2 中所列出的与 Bowen (1922 年) 测定的高温岩石发生的化学反应系列是一致的。然而这个意思并不是说，由辉石可以风化成闪石等，这只说明比起其它高温矿物来，橄榄石的形成平衡条件，与地表或接近地表的环境条件相差更大。这也表明在这个系列中其中有四种矿物，即钠长石、钾长石、白云母和石英是最稳定的。

从环境科学意义上来看，这一部分对重金属、有毒有机物以及氮磷等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，吸附能力弱，化学活性差，因此我们在此不多讨论。

(二) 低温和水成矿物

低温和水成矿物是沉积物比较重要的部分，其中包括粘土矿物、氧化物或氢氧化物等自然胶体。低温和水成矿物主要包括以下六大部分，即：

(1) 粘土矿物；
(2) 氧化物和氢氧化物；
(3) 碳酸盐；
(4) 磷酸盐；
(5) 硫化物；
(6) 硫酸盐和卤化物。

上述各部分是比较重要的，是金属和磷等污染物分布与存在形态研究中不可缺少的内容，因此在本章第二节中将分别作介绍。

(三) 有机组分

根据有关资料报道，在地壳中最近 3～4 亿万年沉积的物质，其厚度大约可达 1000m，其中 2%，即 20m 左右是有机物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

质，其余部分都是无机物质。在 20m 中，煤大约占 5cm，原油小于 1mm，而大部分则是在页岩、石灰岩等中广为分布的有机物质。可溶性的有机物质在海洋中浓度较低，只有几个毫克/升(Goldberg, 1961)，相反在淡水和某些陆地水中相对较高，然而从总量上看，海洋中有机质的数量要大得多。最近三十年来的研究查明了海洋和淡水沉积物中的生化物质的分布，这种分布主要依赖于沉积物的类型和沉积环境的 pH、Eh 或盐度。人们目前已经从沉积物、土壤和自然水体中检测出 500 多种有机组分，这个数量还没有包括从煤焦油和原油中分离出来的单个有机化合物，同时随着有机地球化学和分析化学技术的发展，沉积物中有机组分种类的数量将会不断增加。然而在环境化学的研究中，人们比较关注的是那些对重金属、有机化合物等污染物发生重要影响的有机胶体和组分，以下七类是比较有意义的。

(1) 氨基化合物；
(2) 碳水化合物；
(3) 类酯化合物；
(4) 杂环化合物；
(5) 酚类、醌及其有关化合物；
(6) 碳氢化合物，沥青及衍生物；
(7) 微小生物。

从沉积物或土壤有机质的分类上看，又可以大致归纳为腐殖质(胡敏酸、富里酸和胡敏素)和其它有机化合物等，其中腐殖质在各种污染物的环境行为中发挥着重大作用，也是众多环境化学家十分重视的研究对象，在本章第三节，我们将对其进行专门讨论。

(四) 流动相 (Mobile Phases)

1. 概述

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在沉积物中流动相是重要的组成部分，它主要包括沉积物中各种类型的水以及气体和油类。

水是固相物理化学风化过程中的主要媒介，是污染物溶解态和颗粒态在沉积物中进行交换和传输的载体，水能够使环境中的生命过程变得复杂起来。再则，水造就了2／3的生命物质，它是使大量矿物质（如粘土和氢氧化物）达到结构平衡所必需的物质，因此人们可以断言，没有水，则地球上就不会有生命以及大部分沉积物。

2. 水的分类

根据不同的分类原则水可以有多种分类方法，例如①根据起源可分为原生水和岩浆水；②根据化学性质可分为重碳酸盐水、硫酸盐水和氯化物水；③根据离子总量可分为淡水、咸水和盐水。

大气水是指通过大气循环，即经过蒸发、凝聚、降水这一过程得到的水。所有地表水如河流、湖泊、冰川中的水都属于大气水。

虽然大气水和雨水的地表径流不断流入大海，但是我们并不将海水看成大气水的一部分，而将海水看成是水的源地。在一定程度上，海水表征了水的化学稳定性。因此我们将降水过程中渗入到海洋沉积物中的海水称为“原生水”。

岩浆水是那些来源于地球内部的水。地质学家根据地质构造或水温，统称温泉水和热液为岩浆水。地球化学数据表明岩浆水是十分罕见的。即使是活火山区域的水，同位素分析表明，其大部分仍源于大气水。

天然水的化学成分十分复杂，根据水中的主要离子，可将水分成不同的化学类型，如重碳酸盐水、硫酸盐水、氯化物水等。

水还可根据含盐量分类，即盐含量低于1%的水称为淡水，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

盐含量为 1%～3.5%的水称为咸水，盐含量大于 3.5%的水称为盐水。

第二节　沉积物中的粘土矿物

沉积物中的自然胶体可分为三大类：①无机胶体，包括各种次生粘土矿物和水合氧化物；②有机胶体包括胡敏酸，富里酸和胡敏素以及非腐殖化有机质等；③有机－无机胶体复合体，第三部分内容将在第二章中专门讨论。

一、粘土矿物的种类和分类

在现代，粘土矿物的分类已经有了比较一致的原则，一般可根据以下三个方面的特性进行分类：①晶体层的结构排列；②八面体晶体片数；③层间的化学结合类型（离子结合、分子间结合和氢键结合等）。纯粘土矿物的分类体系如表 1-1 所示。首先考虑的是，不同阳离子片结构排列的方式，双片型即 1：1 型矿物，包含一个硅片和一个铝片、镁片或铁片；三片型即 2：1 矿物，包含二个硅片，包裹一个铝片、镁片或铁片，呈现夹层结构。应当着重指出的，有些粘土矿物如蒙脱石和伊利石，有部分四面体的反应位被铝取代。另外，蒙脱石也可以包含一个或两个水片。三片加一片型即 2：2 型矿物，具有二个硅片，它与二个镁片或铁片交替结合。

八面体晶体片数是粘土矿物分类的重要特征，如三水铝矿 $Al_2(OH)_6$ 是双八面体型，而水镁石 $Mg_3(OH)_6$ 是三-八面体型。

结构的稳定性可以通过晶体层间的化学结合类型来测试，在膨胀特性中已有部分反映，尽管膨胀的种类和数量并不是单个晶

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 1-1　沉积物中主要粘土矿物的分类(非纯矿物和隐晶质粘土矿物除外)

层型	八面体晶体片数	膨胀	类别	种类	晶体化学结构式
双片型(1:1)	双-八面体	非膨胀	高岭石类	高岭石 地开石 Nocrite	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$
		非膨胀和膨胀	多水高岭石类	多水高岭石(脱水的) 多水高岭石	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]\cdot(H_2O)_4$ $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$
	三-八面体	非膨胀	7Å 绿泥石	蓝铁矿	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Al,Mg)_6(OH)_8[(Al,Si)_4O_{10}]$
三片型(2:1)	双-八面体	膨胀	蒙脱石类	蒙脱石 Beidellite Montronite	$\{(Al_{2-x}Mg_x)(OH)_2[Si_4O_{10}]\}^{-x}Na_x\cdot nH_2O$ $\{(Al_2(OH)_2[(Al,Si)_4O_{10}]\}^{-x}Na_x\cdot nH_2O$ $\{(Fe^{3+}_{2-x}Mg_x)(OH)_2[Si_4O_{10}]\}^{-x}Na_x\cdot nH_2O$
		非膨胀	伊利石类(水云母)	伊利石-变形	$(K,H_3O)Al_2(H_2O,OH)_2[Al\,Si_3O_{10}]$
	三-八面体	膨胀	蛭石类	蛭石类	$(Mg,Fe)_3(OH)_2[Al\,Si_3O_{10}]Mg\cdot(H_2O)_4$
三片+一片型(2:2)	三-八面体	非膨胀*	14Å 绿泥石	绿泥石-变形	$(Al,Mg,Fe)_4(OH)_2[(Al,Si)_4O_{10}]Mg_3(OH)_6$

引自 EGON T.DEGENS，沉积结构地球化学 (1965)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Document Trial www.pdfzaidian.com

体层之间的结合类型的指标（如氢键结合等），但是它也是可以用于表征该特征的。

另外，晶体结构、晶体化学资料包括标准晶体化学分子式等皆可用于表征粘土矿物的特征。

二、粘土矿物的晶体结构

粘土矿物的种类繁多，在此我们主要讨论一下在环境化学研究中比较重要的种类。

（一）高岭石类

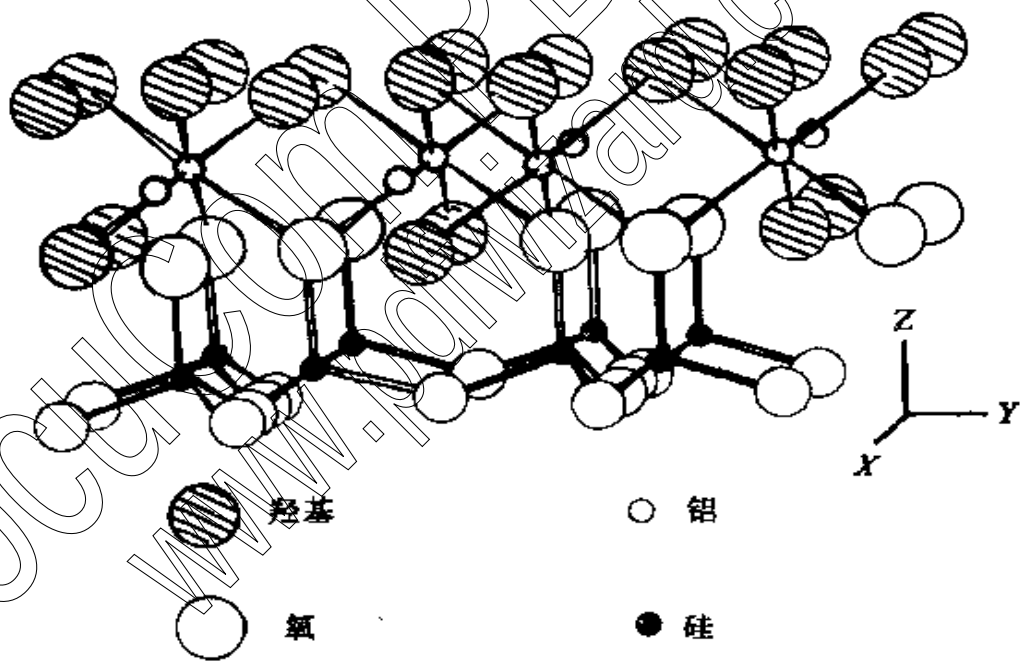


图 1-3　高岭石晶层的理想结构图

（引自 J.B.Dixon, Mineral in soil Environ., 1977）

高岭石类粘土矿物是由一个八面体晶层和一个四面体晶层组成（见图 1-3、1-4 和 1-5），晶层之间的结合方式是一个下层的

DocuCom PDF Trial www.fineprint.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

OH^-离子通过氢键结合于相邻上层的O^{2-}(Hendricks，1945)(见图 1-6)。形成高岭石晶体结构所需的阳离子仅仅只有Si^{4+}和Al^{3+}。晶层距离为 7.1Å。由于具有$Al_4(OH)_8$和Si_4O_{10}成分的晶层叠加，可以形成三种粘土矿物，即高岭石(一层)，地开石 dickite (二层) 和珍珠石 (四层) (Brindley 等，1946；Gruner，1932；Hendricks，1938)。

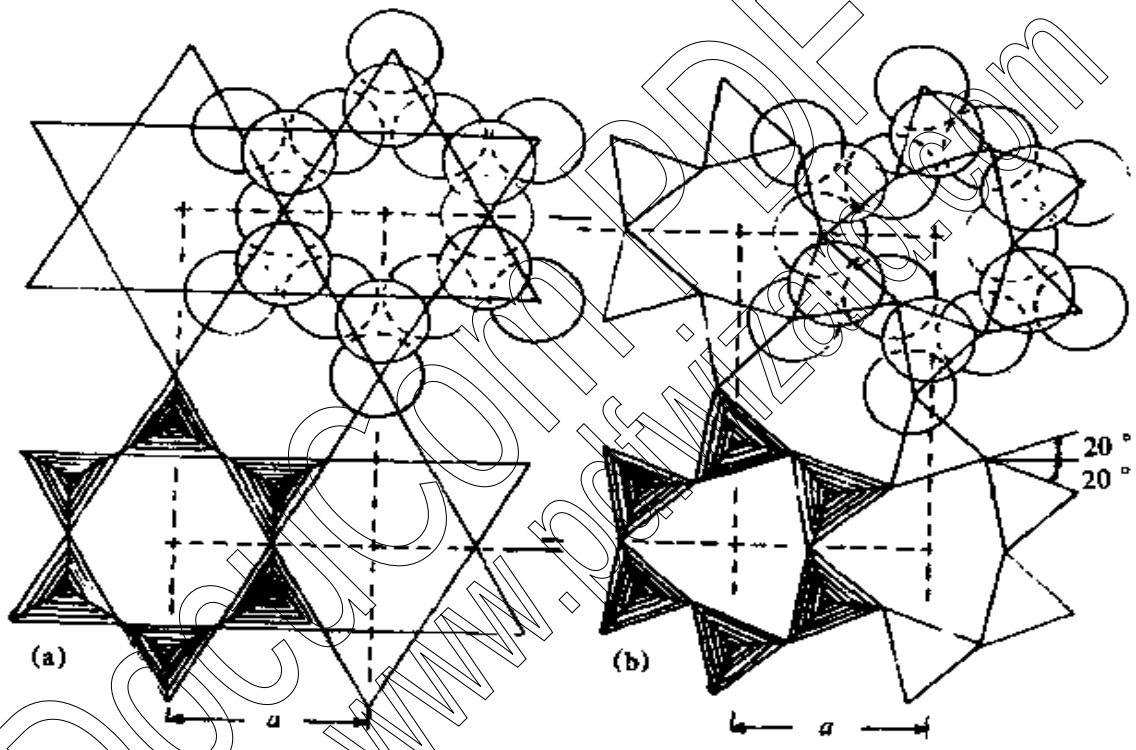


图 1-4　高岭石中 Si—O 四面体排列图

(a) 是理想化六角片结构。

(b) 是三角排列图的上部表示氧原子，下部表示与氧原子中心连结的四面体，硅原子没有表示。

(引自 Brindlty 等，1986)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(二) 多水高岭石类 (Halloysite)

多水高岭石类在结构和化学性质上皆与高岭石类相似，所谓

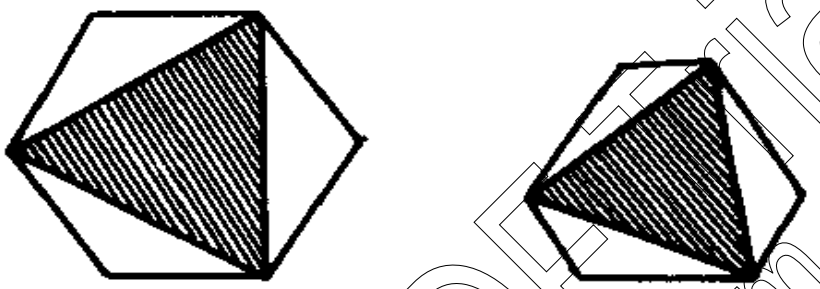


图 1-5　珍珠石 Nacrite 中的八面体的相对大小和变形

(引自 Beiley, 1966)

的多水高岭石粘土矿物，是在高岭石层之间包含有一层水，层间距离从 7.1 Å 到 10.1 Å。这是四个水存在形式，它由弯曲的高岭石种类形成一种管状结构，当脱水时，这种"管子"会破坏或晶片不卷曲，这样第二种多水高岭石～介多水高岭石 (meta halloysite) 开始形成。这种弯曲形的多水高岭石目前已在许多地方发现，同时也发现有少量的平板型种类存在 (Desouza Santos 等，1966；Brazil，1966)。

(三) 蒙脱石类 (Montmorillonite)

蒙脱石类是由一个八面体和两个四面体晶层组成，在四面体和八面体晶层之间的公用 O^{2-} 往往取代 OH^- 离子，以保持晶体结构平衡 (见图 1-7)。因此，每个晶体单元的 O^{2-} 层往往与相邻单元的 O^{2-} 层相对，水和其它极性分子如有机物质等，会滑入单元之间，从而发生膨胀。交换性阳离子可以存在于结构单元之间，它们被过量的负电荷松散地束缚着。层间距离往往随着交换

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

性阳离子的种类而变化，水分子层厚度也显著变化，后者反过来

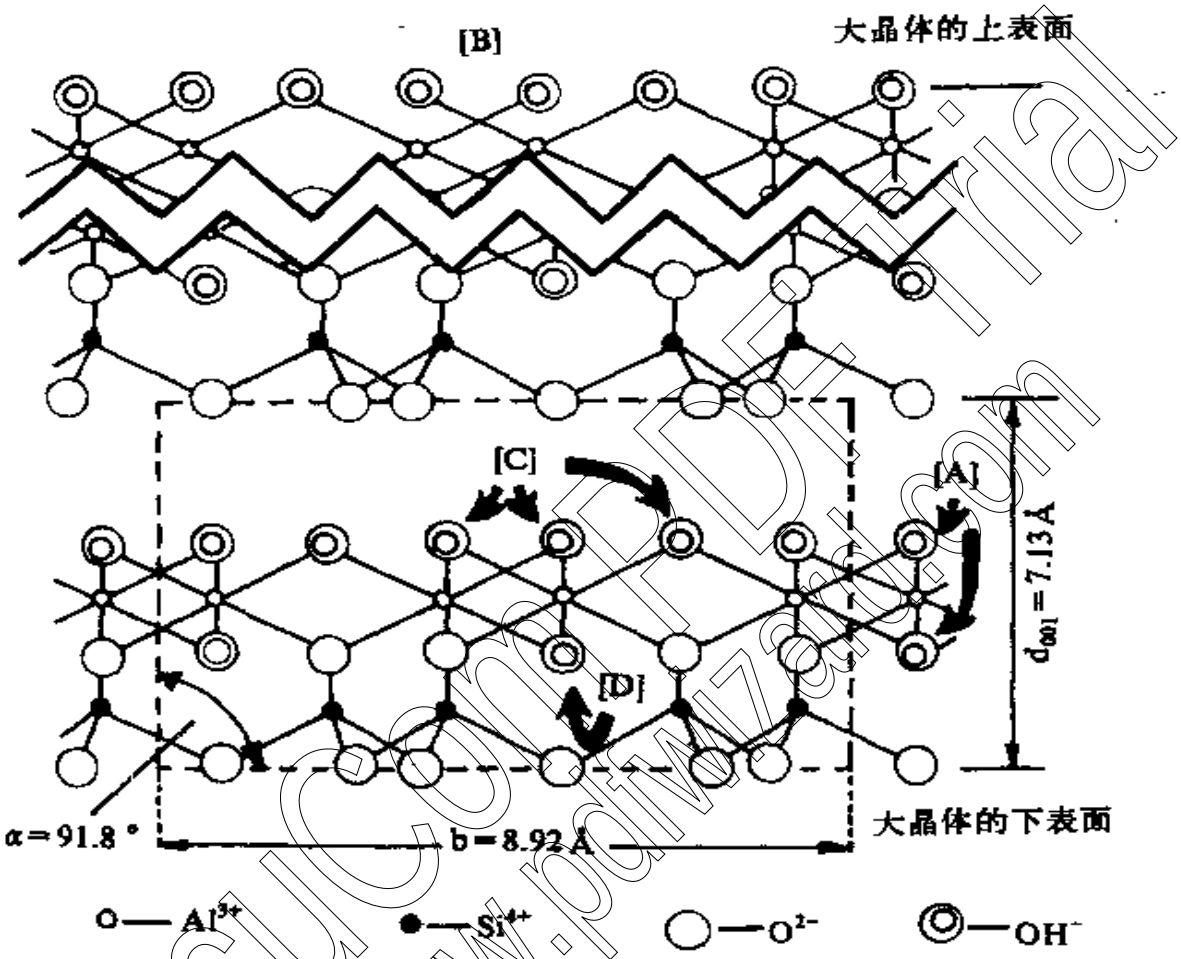


图 1-6 高岭石层间的连结机理图

(引自 Ledoux 等人，1966)

又取决于某种水-气压力下存在的阳离子种类。由于蒙脱石结构容易在不同的结构位置发生离子代换反应，因此目前已经发现有许多离子种类束缚在蒙脱石、贝得石 (beidelite) 和绿脱石 (nontronite) 之上。同时由于蒙脱石容易发生这种代换反应，因此具有理想的贝得石组分的粘土矿物在自然界中则很少见到。蒙脱石的 X 衍射图谱和红外光谱如图 1-8 所示。

DocuCom PDF Trial
www.pdfzaa.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

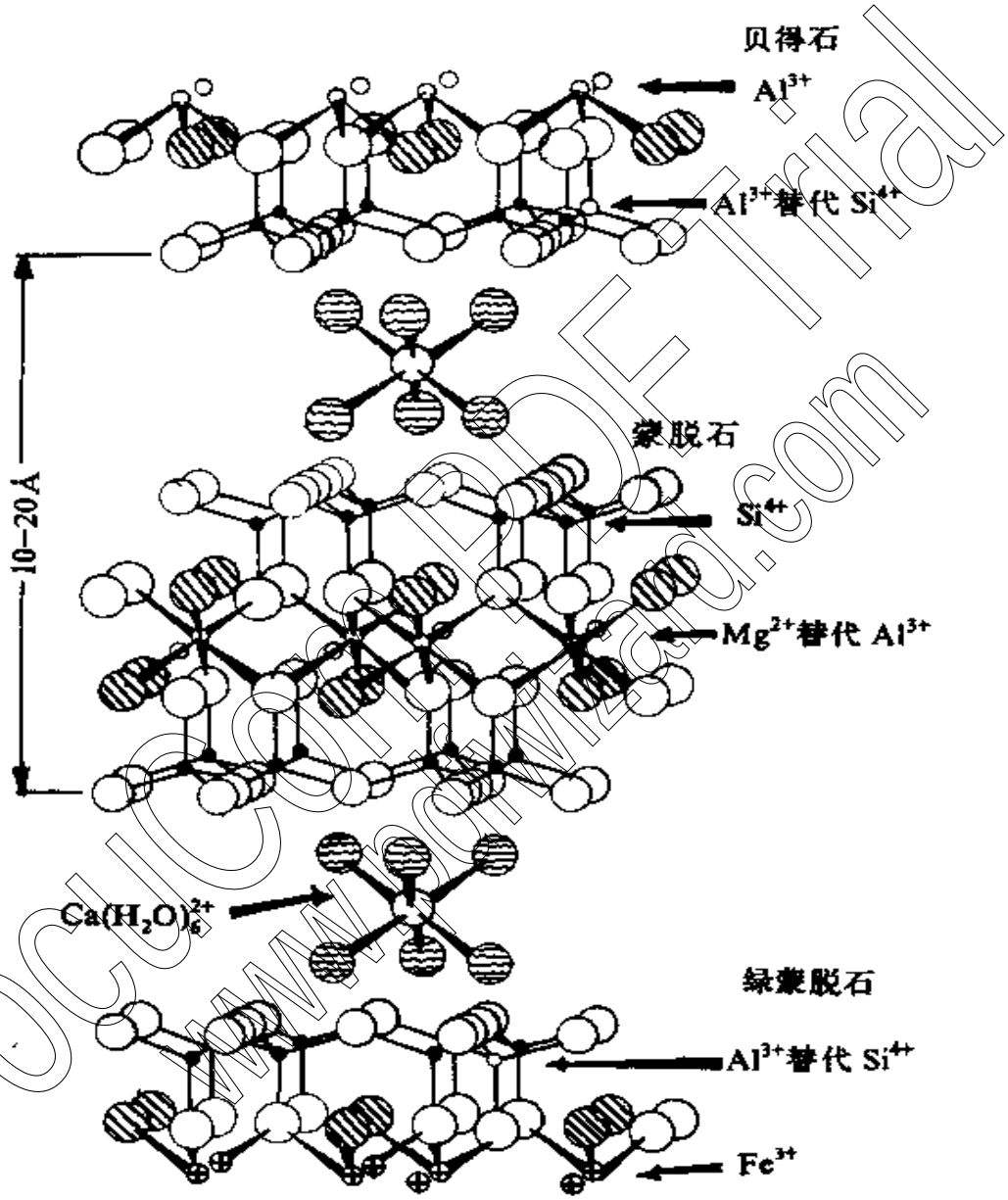


图 1–7　　蒙脱石类的晶体结构示意图

(引自 Beindley 等修正结果, 1953)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

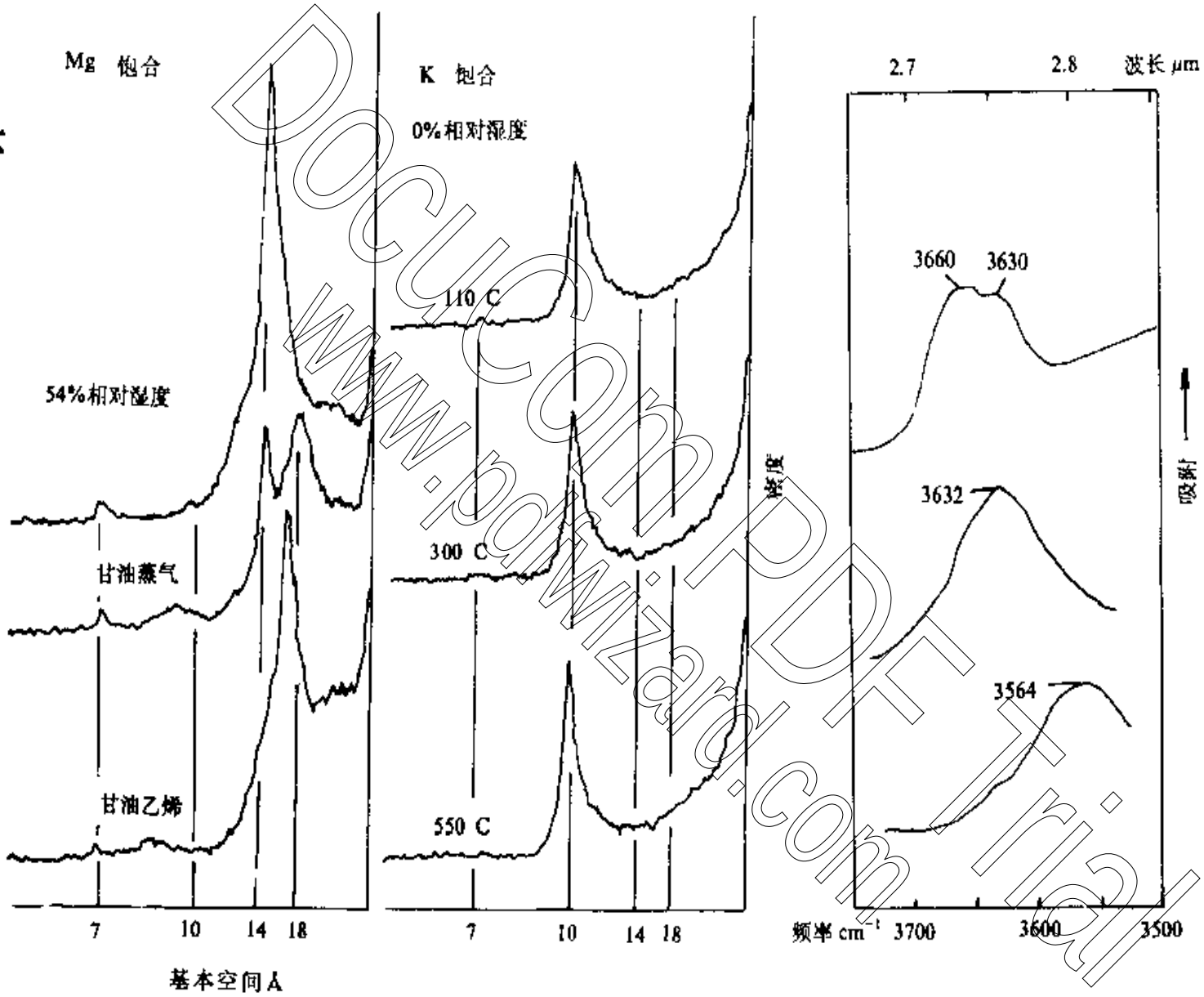


图 1-8　蒙脱石 X－衍射图谱和红外光谱
(引自 DMG no.547 / 72,Stevens Creek,CA)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

(四) 云母

云母的晶体结构实际上与蒙脱石的相同，两者主要差异在于蒙脱石中硅酸盐层的少量过剩负电荷是被弱正电荷性的阳离子和水的中间层所平衡，而云母则被 K^+离子所中和(见图 1-9)。钾

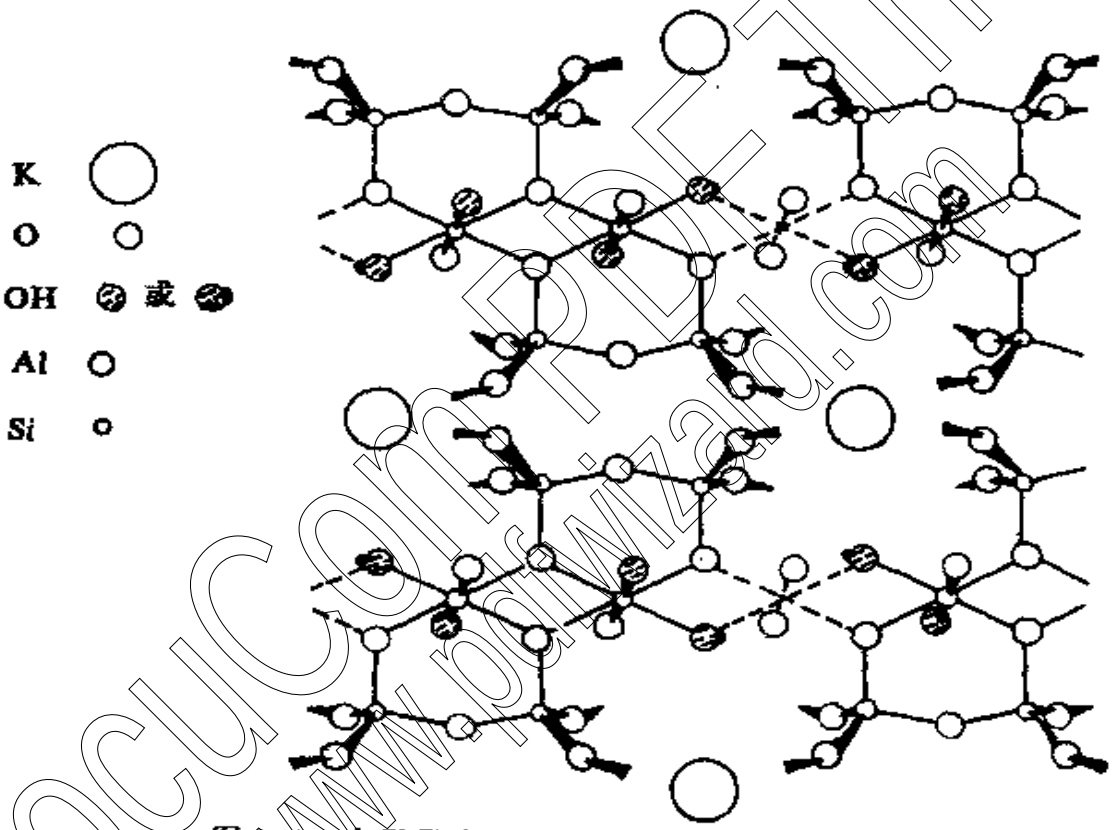


图 1-9 白云母 (muscovite) 理想晶片结构图

(引自 J.B.Dixon, Mineral in Soil Environ.)

离子的进入使得晶体结构变得十分稳定，甚至连水的吸附作用也难以发生。粘粒级的水云母种类通常被称作伊利石，这种矿物与白云母 (muscovite) 不同之处在于 Al^{3+}对 Si^{4+}的取代作用较少，因而缺乏平衡电荷的情况较少。尽管如此，钾离子的数量通常还不足以中和硅酸盐晶层的少量过剩的负电荷，从而导致其它阳离

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

子进入。许多伊利石的变化已为人们熟知，如漂云母(bravaisite)，晶蛭石(leverrierite)或绿纤云母(cryptotile)等，常规的X衍射分析表明，一些伊利石的粘土矿物，实际上是混合晶层结构。

云母是一种典型的叶硅酸盐(phyllosilicate)矿物，在它们的晶体中包含有两维空间分布的连续的四面体晶片，这种晶片由T_2O_5或T_4O_{10}组成(T代表四面体的阳离子，表1-2)。在这类矿物中，每个四面体的四个氧原子中的三个都与其它四面体共享，结果形成相连的六角形和双三角形的四面体环状结构(见图1-10)。在表示云母和许多叶硅酸盐矿物时，四面体之间共用的氧通常被看作基氧(basal oxygen)详见图1-11。

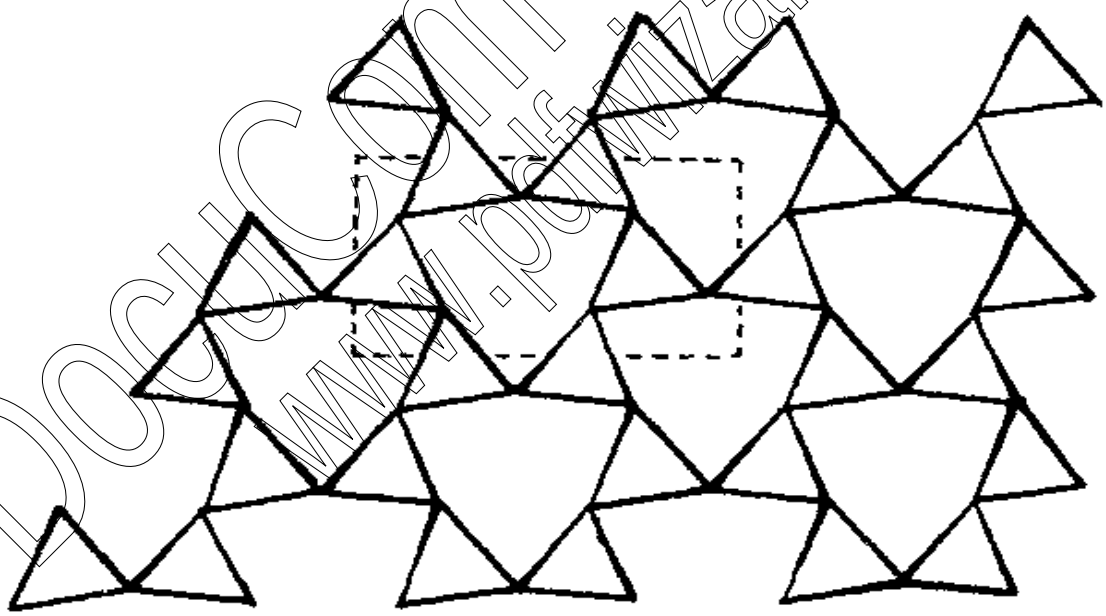


图1-10　珍珠云母(Margarste)的基氧表面图

(引自 Bailey, 1966)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 1-2　一些双八面体和三八面体云母的表示式

粘土矿物	晶层变化	阴离子	阳离子		
			空间	四面体	八面体
标准的白云母	1	K	Si_3Al	Al_2	$O_{10}(OH)_2$
标准的钠云母	1	Na	Si_3Al	Al_2	$O_{10}(OH)_2$
标准的珍珠云母	2	Ca	Si_2Al_2	Al_2	$O_{10}(OH)_2$
海绿石(1)	0.71	$K_{0.63}Na_{0.06}$	$Si_{3.87}Al_{0.13}$	$Al_{0.63}Fe^{3+}_{0.82}Fe^{2+}_{0.19}Mg_{0.36}$	$O_{10}(OH)_2$
海绿石(2)	0.89	$K_{0.76}(NaCa)_{0.13}$	$Si_{3.42}Al_{0.57}$	$Al_{0.4}Fe^{3+}_{0.87}Fe^{2+}_{0.48}Mg_{0.4}$	$O_{10}(OH)_2$
伊利石(3)	0.64	$K_{0.61}Na_{0.02}Ca_{0.01}$	$Si_{3.34}Al_{0.66}$	$Al_{1.29}Fe^{3+}_{0.41}Fe^{2+}_{0.19}Mg_{0.18}Ti_{0.04}$	$O_{10}(OH)_2$
伊利石(4)	0.82	$K_{0.64}Na_{0.02}Ca_{0.16}$	$Si_{3.38}Al_{0.62}$	$Al_{1.4}Fe^{3+}_{0.39}Mg_{0.22}$	$O_{10}(OH)_2$
标准的黑云母	1	K	Si_3Al	$(Mg,Fe^{2+})_3$	$O_{10}(OH)_2$
标准的金云母	1	K	Si_3Al	Mg^3	$O_{10}(OH)_2$
标准的 Chintonite(5)	2	Ca	$SiAl_3$	Mg^2Al	$O_{10}(OH)_2$
标准的锂云母	0.919	$K_{0.862}Na_{0.006}Ca_{0.051}$	$Si_{3.532}Al_{0.468}$	$Al_{1.285}Fe^{3+}_{0.006}Ti_{0.005}Mn^{2+}_{0.032}$	$O_{10}(OH)_2$
				$Mg_{-[0.003]}Li_{1.584}$	$Fe_{1.88}$

引自 J.B.Dixon 等，Mineiacs in soil environments (1977)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Document PDF Trial www.pdfwizard.com

不同粘土矿物在一定环境条件下可以相互转化，云母也是如此，它可以转化为膨胀型 2∶1 粘土矿物，这种过程可以表示为：

$$\text{云母} \times \xrightarrow{-K+\text{可交换性阳离子}} \text{膨胀型2∶1矿物}$$

(蛭石和蒙脱石)

也可以用图来表示这种粘土矿物之间的转化 (见图 1-11)。在这种晶层风化模式中，云母颗粒的部分中间层可以整个打开，也可能晶体中间层封闭 (见图 1-12)，这种晶层风化往往可以导致在晶体内部形成云母-蛭石或云母-蒙脱石晶层。这类矿物在

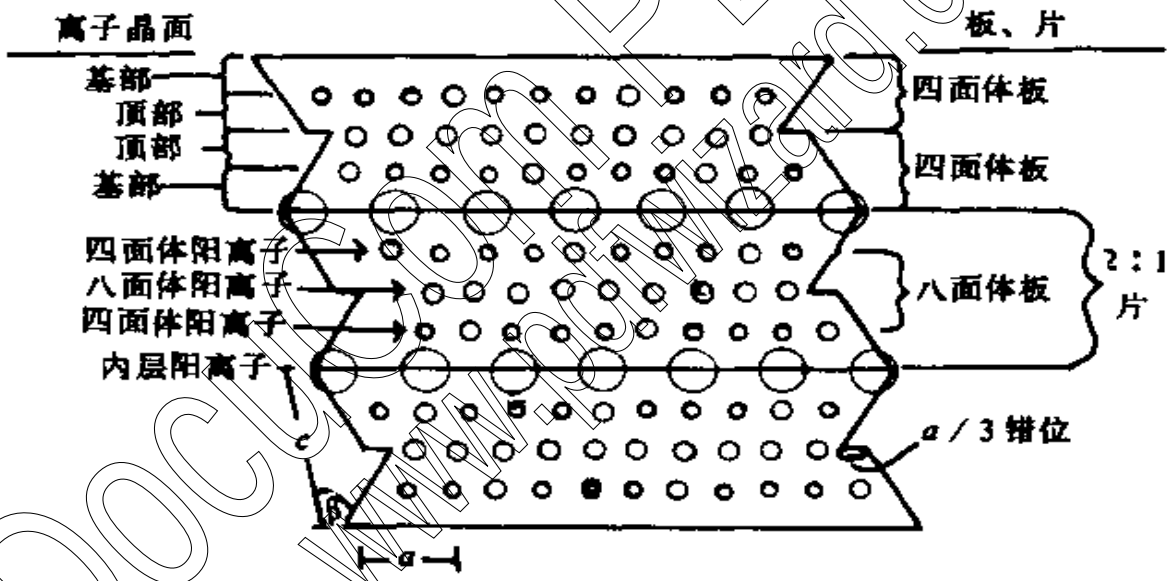


图 1-11　三-八面体聚合体 (IM) 沿 Y 轴方向的理想图

(图中单个阳离子已表示，而阴离子未表示)

(引自 J.B.Dixon,Meneral in Soil Environmental, 1977)

沉积物和土壤中经常可见。这也表明，类似的矿物也可以通过膨

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

胀型 2：1 矿物的某些中间晶层对钾的专属吸附反应而产生，因此上述矿物转化模式具有十分重要的应用价值。

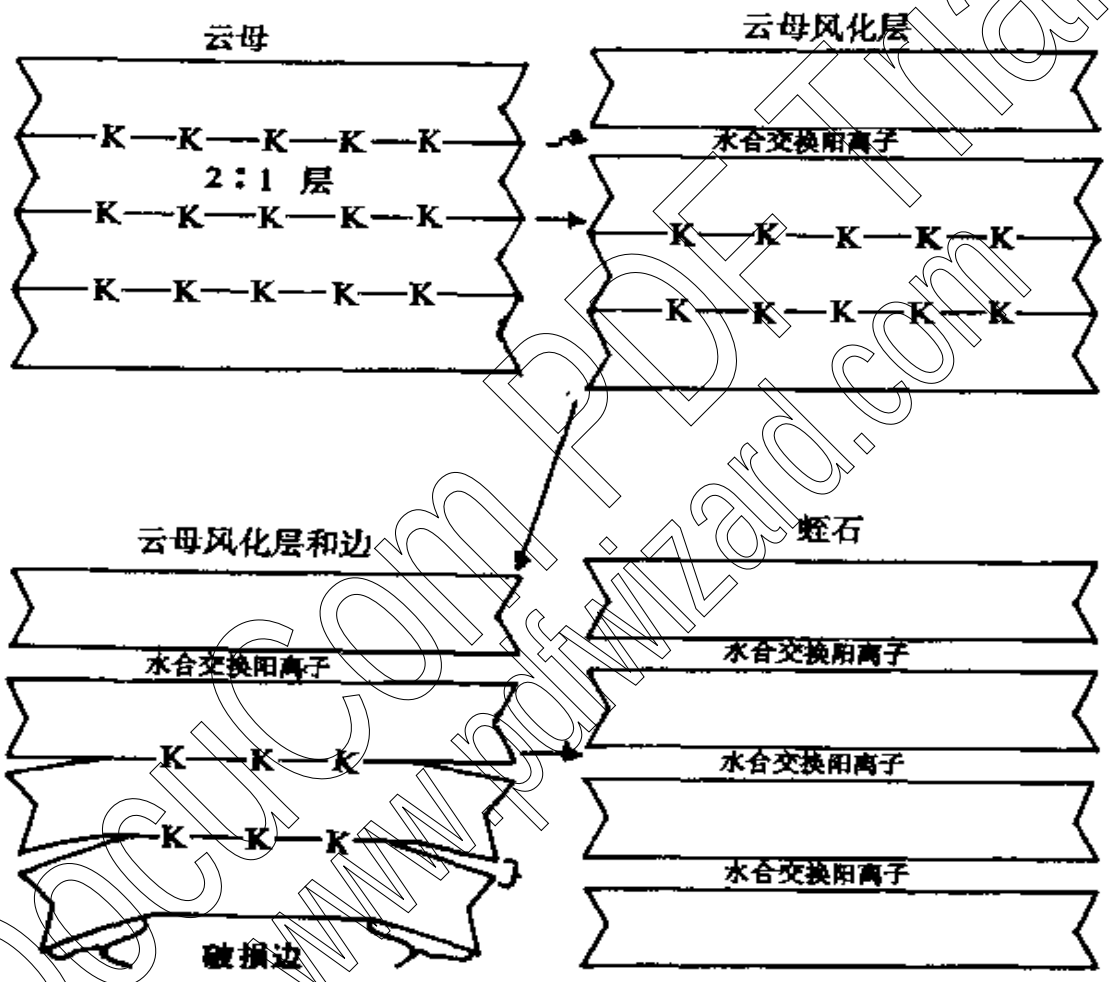


图 1-12　水化可交换阳离子代换晶体，中间层钾离子发生的云母晶层风化和边缘风化示意图

(五) 蛭石 (Vermiculite)

蛭石的结构由三八面体云母片或滑石组成，这种滑石是被一

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

个大约为二个水分子厚度 (4.98Å) 的水层隔开的。在自然状态下，蛭石是由云母和双水层交替形成，硅酸盐层之间的电荷不足，往往导致由交换性很强的阳离子来满足，根据研究结果，这些阳离子主要是镁，有时也有少量的钙参与。镁蛭石的晶体结构中两层水分子位于晶体的中间层，因而层间距可达 14Å。图 1-13 表示了蛭石中二氧化硅四面体的双三角形排列。

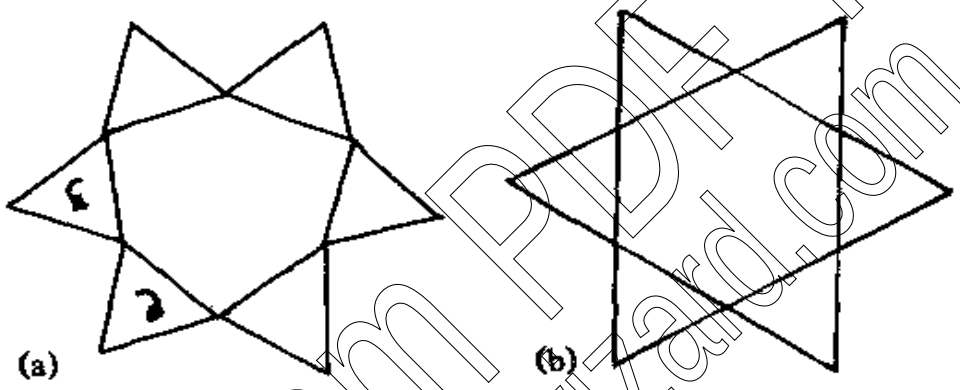


图 1-13 蛭石中二氧化硅四面体的三角形排列图

(a) 理想排列；(b) 实际排列，箭头表示四面体的旋转方向

(引自 Rich, 1968)

(六) 绿泥石 (Chlorite)

绿泥石实际是在其晶体结构中包含了交互的云母型晶层，如 $[Mg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2]$ 和带电荷的水镁石 (brucite) 型晶层，如 $[Mg_2Al(OH)_6]^+$(Pauling, 1930; McMurchy, 1934)，而其它的绿泥石可由三八面体 7Å 单元组成的晶层结构来表示。七绿泥石 (septechlorite) (7Å chlorite) 和正常绿泥石 (normal chlorite) (14Å chlorite) 二个术语是由 Nelson 和 Roy (1954) 提出的。图 1-14 表示了三八面体绿泥石的理想晶体结构。从此图中可以看出，绿泥石的结构是由四个多面体晶片组成，其三个晶片互相结

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

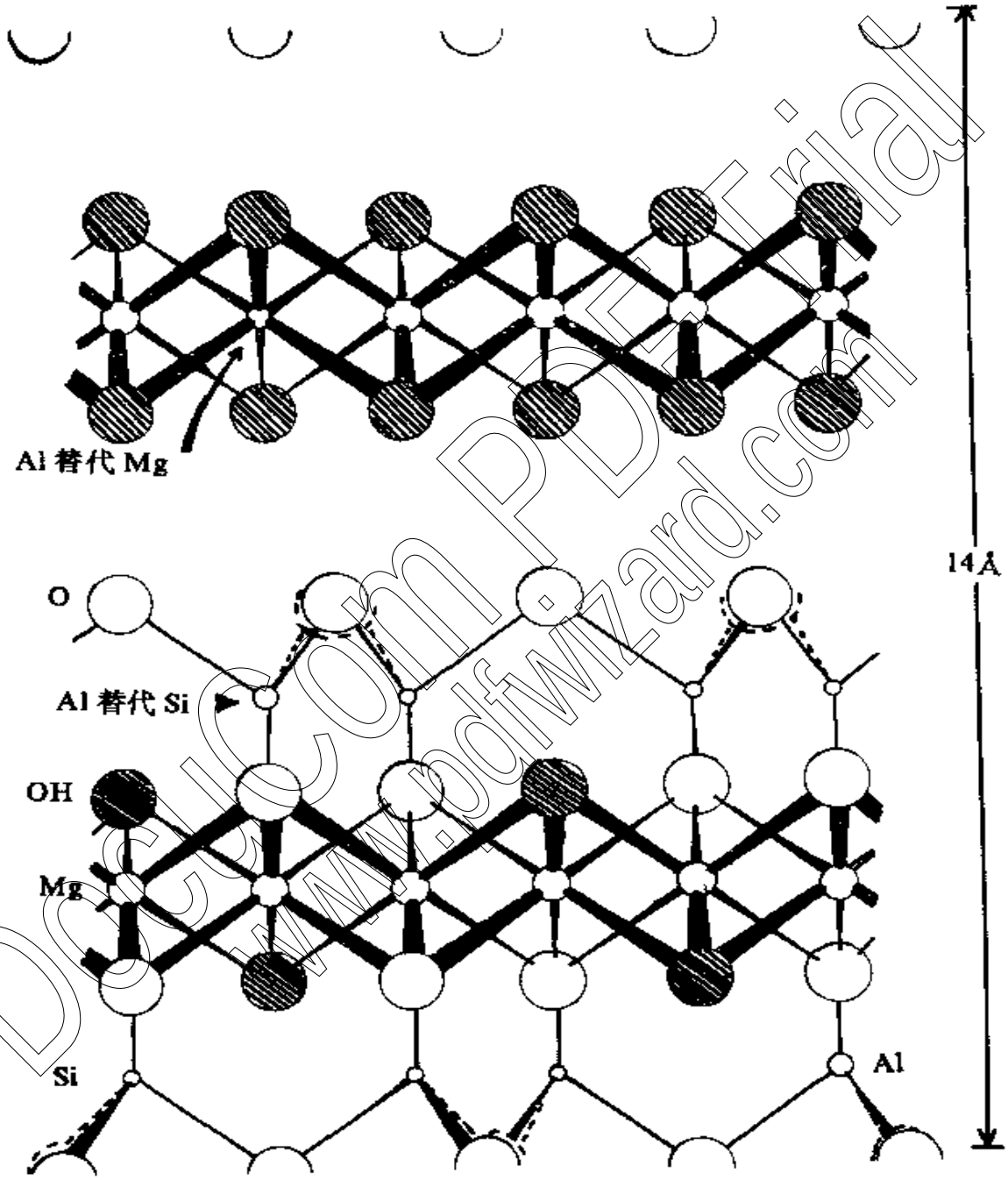


图 1-14　三-八面体绿泥石理想晶体结构图

(引自 Brindley 等,Jackson 1964 的修正图)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

合在一起形成 2：1 型晶层，在结构上与云母十分类似，在八面体晶片的上下两侧各有一个四面体晶片。绿泥石结构的 2：1 部分厚度为 10Å左右，其余部分在文献中已有几种描述方法，即采用中间层氢氧化物晶片、八面体晶层、水镁石或三水镁矿(gibbsite)晶层来讨论。其中间层氢氧化物的概念目前已为人们所接受 (Bailey 等，1971)，它与硅酸盐晶层中的八面体晶片不同之处在于不存在与相邻四面体晶片共用的一个平面或原子平面。这样绿泥石晶体结构的厚度应为 2：1 型结合部分加上内层氢氧化物晶片的厚度，共为 14Å左右。

三、粘土矿物的主要化学组成

从粘土矿物的光学谱图来看，几乎很少出现两个样品的化学组成绝对相同，往往表现出元素分布的一定程度的波动性，这在许多学者的研究中都已发现，令人遗憾的是粘土矿物化学组成变化的原因目前尚不十分清楚。但是近几十年来，已获得初步的成果。

(一) 化学组成变化原因

粘土矿物的化学组分变化主要是由同晶替代和离子交换反应引起的。

许多学者认为同晶替代在晶体中是经常发生的现象，一般情况下，这种反应主要在三种可能的结构位上进行：①八面体晶层中 (六重配位)；②四面体晶层中 (四重配位)；③在硅酸盐单元 (内层) 之间。如果人们把内层离子看作扩展表面的一部分，那么在内部也可以认为是离子交换。

目前已有许多指标如参加反应离子的电荷、离子半径、配位数、溶解度都可以测试粘土矿物的同晶替代率。在粘土矿物中 Al^{3+}对 Si^{4+}的同晶替代是十分普遍的。同晶替代的程度自然与粘

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

土矿物形成过程、沉积过程和成岩作用有关。例如镓的大小和电荷适合铝的替代，特别是在六重配位中，另外硼是一个在四面体晶体中替代铝的理想元素。铷的离子半径比钾稍微大一点，它能够在晶体内层位置替代钾，而钾在伊利石中是不可少的阳离子。

离子交换反应是表示固液两相界面阴离子或阳离子之间发生的交换反应，这种交换反应总是以化学可计量的方式进行着的。尽管如此，目前还是没有一种简单方法可以预测某种粘土矿物的交换容量。这是因为影响这种反应的因素太多了，如 pH，Eh 等，它们都能促进或阻止离子交换反应的进行。

(二) 化学组成

在成岩作用的整个过程中，粘土矿物的化学组成根据化学平衡原理始终在不断修正着、变化着，这一反应速度是非常缓慢的。表 1-3 列出了 8 种有代表性的隐晶质和晶质粘土矿物的化学组成数据，其中 Al：Si 比，碱金属、碱土金属和铁以及水的含量几项是格外重要的，因为在解释不同种类粘土矿物的化学组成差异时是必不可少的。高岭石和多水高岭石的化学组成和理论公式计算的十分相近，实际上 Al^{3+}和 Si^{4+}是参加构建这类矿物晶体结构的唯一阳离子。蒙脱石和蛭石的 Al：Si 比剧烈减少，部分原因是结构组分 (2：1 型晶层) 的不同，部分是由于镁在八面体代换位强烈地替代铝的缘故，在表 1-3 中所列的粘土矿物中水含量是比较高的。伊利石的 Al：Si 比差不多处于高岭石-蛭石和高岭石-多水高岭石之间，镁和铁的含量较低，这是由于替代反应影响的结果，这两种元素是这类矿物结构平衡所不可少的物质。对于 2：1 型粘土矿物海绿石 (glanconite) 最引人注目的就是替代现象，Al：Si 比适量减少，铁增加，在伊利石和海绿石硅酸盐层产生的过剩电荷被大量的钾中和，实际上钾的存在是这两种矿物的最大特征，钾充当了一个保持晶体结构稳定和阻止粘

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

土沿 C 轴膨胀的角色，在伊利石和海绿石中，水的含量很低，也是钾存在的结果。

绿泥石的 Al：Si 比的波动较大，但是基本上和高岭石的数量级相近。对于绿泥石，铁或镁含量高，或两者有时同时高。

表 1-3　粘土矿物的化学组成分析（%）

	(1) 水铝英石	(2) 高岭石	(3) 多水高岭石	(4) 蒙脱石	(5) 蛭石	(6) 伊利石	(7) 海绿石	(8) 绿泥石
SiO_2	33.96	45.44	44.08	51.14	35.92	49.26	52.64	22.68
Al_2O_3	31.12	38.52	39.20	19.76	10.68	28.97	5.78	25.20
Fe_2O_3	痕量	0.80	0.10	0.83	10.94	2.27	17.88	
FeO					0.82	0.57	3.85	8.70
MgO		0.08	0.05	3.22	22.00	1.32	3.43	26.96
CaO	2.26	0.08		1.62	0.44	0.67	0.12	0.28
Na_2O		0.66		0.04		0.13	0.18	
K_2O		0.14	0.20	0.11		7.47	7.42	
$H_2O^{-105°}$	12.84	0.60	1.44	14.81	19.84	3.22	2.82	
$H_2O^{-105°}$	20.28	13.60	14.74	7.99		6.03	5.86	11.70
总计	100.46	99.92	99.81	99.52	100.64	99.91	99.99	99.52

由于绿泥石是一种非膨胀型粘土矿物，它的一个典型特性是水含量较低。

四、粘土矿物的分布

粘土矿物是由母质、气候等因素综合作用下形成的，所以在自然界中呈地带性分布（见表 1-4）。由表可知，在我国土壤中热带、亚热带红壤中含高岭石较多，砖红壤细粒中水铝石较多，干旱地区石灰性土壤中伊利石最多。据有人研究河流、湖泊沉积

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

物中粘土矿物组成和邻近流域土壤中粘土矿物密切相关，所以河流、湖泊沉积物中粘土矿物的地带性分布趋势基本上符合表 1-4 的规律。

表 1-4　中国主要土壤类型粘土矿物的分布
（在＜5μm 颗粒中的百分含量）（%）

	伊利石	蛭石	蒙脱石	高岭石	水铝石
棕漠土	35	4	2	3	0
灰漠土	35	4	10	2	0
栗钙土	35	4	2	10	0
棕壤	30	5	2	15	0
红壤	10	5	1	50	1
砖红壤	10	5	痕量	15	25

引自中科院南京土壤所，中国土壤 (1978)。

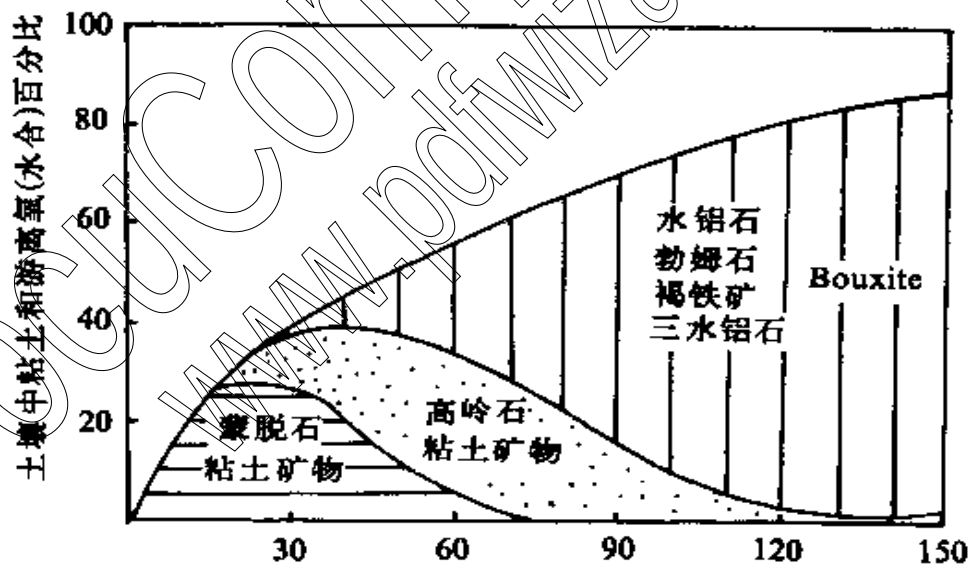


图 1-15　夏威夷土壤剖面中粘土矿物和铝土矿的分布
(引自 Raiswell, 1980)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

大部分粘土矿物是在母质风化过程中由硅酸盐分解形成，所以母质因素影响很大。一般花岗岩风化后形成高岭石，而玄武岩风化后多形成蒙脱石。气候也是很重要的影响因素。据谢尔曼(1952)研究夏威夷土壤剖面发现，粘土矿物分布和年降雨量之间存在密切关系(见图 1-15)。从该图可知，在中等雨量的地区，蒙脱石是主要的粘土矿物，随着雨量的增加，渐变为高岭石为主，雨量更多时，变为铝土矿和红土即铝铁钛的氧化物和氢氧化物，而粘土矿物逐渐消失。

另外据苏联 H、Ц 高尔布诺夫研究认为，河流沉积物所发育的土壤云母含量特别高，在沉积物中有高岭石或高岭石和拜来石的混合物，这些沉积物之所以含有高岭石，是水分选作用的结果。高岭石是分散性较低的矿物，常见于河床附近或它的淤泥中，然而拜来石远离河床处——在河床附近的低地或湖泊中。粘土矿物这种河床内的空间分布，在采样时应当特别注意。

第三节　沉积物中的有机质

沉积物中腐殖酸等有机组分是沉积物中极为重要的自然胶体之一，它是沉积物对重金属、有机化合物等污染物质吸附、分配、络合等作用的活性物质，在沉积物化学研究中，了解沉积物中有机胶体是必不可少的内容。

一、有机质的种类和环境意义

大多数沉积物中腐殖质约占有机质总量的 70%～80%，腐殖质是由动植物残体通过化学和生物降解以及微生物的合成作用而形成。腐殖质以外的 20%～30%的有机质构成主要是蛋白质

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

类物质，多糖、脂肪酸和烷烃等。其分类如图 1-16 所示。

然而对于沉积物污染化学研究来说，其中的腐殖酸及其组分胡敏酸、富里酸和胡敏素是最重要的。因此在此主要介绍腐殖质以及组分的性质、结构和特征等。

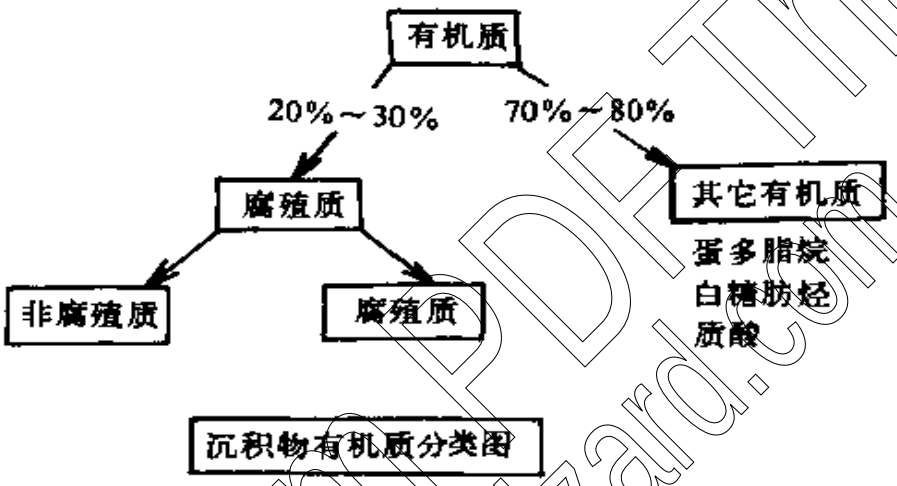


图 1-16　沉积物有机质分类图

(引自 Stevenson 等，1969)

腐殖质十分显著的特征之一是它们能与金属离子、氧化物、氢氧化物、矿物和有机物包括有毒有机物发生作用，而形成化学和生物稳定性完全不同的水溶性或非水溶性的化合物。它们可以通过离子交换、表面吸附、螯合、胶溶和絮凝 (Schnitzer，1978) 等反应，在沉积物和水中产生许多反应。富里酸可在很广泛的 pH 值范围内与许多有机化合物和无机物质竞相发生水合反应形成水溶性络合物，而胡敏酸仅仅在 pH＞6.5 时才能发生这种反应。胡敏酸在 pH＜6.5 时不水溶于水，它能吸附有机物质和聚集于有机质表面的无机质，包括各类污染物。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、腐殖质的化学特征

典型(纯)的胡敏酸和富里酸的元素组成和功能团含量列于表 1-5 中。表中数据是根据从沉积物中萃取获得的纯胡敏酸和富里酸的平均值，完全不同于原生土壤中的数据。

表 1-5　典型(纯)胡敏酸和富里酸的特性值

元素	胡敏酸 (%)	富里酸 (%)
C	56.2	45.7
H	4.7	5.4
N	3.2	2.1
S	0.8	1.9
O	35.5	44.8
功能团	**C mol / kg**	**C mol / kg**
总酸度	670	1130
COOH	360	820
酚醛 OH	310	310
乙醇 OH	260	500
醌 C=O+酮 OH	290	270
OCH_3	60	80
E_4 / E_6	4.8	9.6

引自 M.Schnitzer (1978)。

表中数据表明：①纯胡敏酸与富里酸相比，含 C 量前者比后者多 10%，含 O 量少 10%；②两种物质中 H、N、S 含量相差不大；③富里酸与胡敏酸相比，前者的总酸度和 COOH 含量大于后者；④胡敏酸和富里酸中，酚醛 OH，C=O 和 OCH_3 基团单位重量浓度基本相同；⑤胡敏酸中约 74%的 O 可用功能团来估

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

算，而富里酸所有的 O 都在功能团中。富里酸 E_4/E_6 的比值是胡敏酸的 2 倍。也就是说，富里酸中粒子或分子的重量比胡敏酸的低 (Chen 等，1977)。

根据文献报道，总体而言，胡敏素的分析特性与胡敏酸的基本相似。

三、胡敏酸和富里酸的胶体化学特性

为了了解胡敏酸和富里酸分子的大小、形态和重量 Ghosh 和 Schnitzer (1980) 在不同的 pH，不同浓度的腐殖质和不同浓度的中性盐中做了表面压力和粘度测量，数据列于表 1-6 中。

表 1-6　不同 pH 值下富里酸分子特征值

pH	$\overline{M}_n$	A_0, m^2/mg	$(\overline{R^2})^{\frac{1}{2}}$, nm	$\overline{M}_v$
2.0	4270	0.044	3.03	9720
3.5	1180	0.030	2.34	2580
6.5	1020	0.024	2.10	2290
9.5	1080	0.026	2.27	2450

Ghosh 和 Schnitzer (1980)。

$\overline{M}_n$ = 数量平均分子量，A_0 = 分子面积，$\overline{M}_v$ = 粘度平均分子量。

它表示了 pH 值对富里酸分子特性的影响。$\overline{M}n$表示数量平均分子量，A_0表示分子的面积，$(\overline{R^2})^{1/2}$表示分子间距离，$\overline{M}v$表示粘度平均分子量。pH 为 2.0 时，富里酸的分子重量是 pH 为 6.5 和 9.5 时的 2 倍多 ($\overline{M}n$和$\overline{M}v$均如此)。pH 为 2.0 时的分子面积和距离都较其它 pH 值时的大。Ghosh 和 Schnitzer 指出，腐殖质浓度体系的 pH 值以及介质的离子强度是控制胡敏酸和富里

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

酸分子特性的主要参数。他们认为，在①样品浓度高（3.5～5.0g／L）；pH 值低（＜3.5）；电解质浓度＞0.05mol／L 时，胡敏酸和富里酸是刚性的中性胶体，相反，②样品浓度低（＜3.5g／L）；pH＞3.5；离子强度＜0.05mol／L 时，胡敏酸和富里酸是可变形的线状聚合电解质。不同分子形态如图 1-17 所示。在土壤溶液和淡水中，通常希望腐殖酸和盐浓度低且

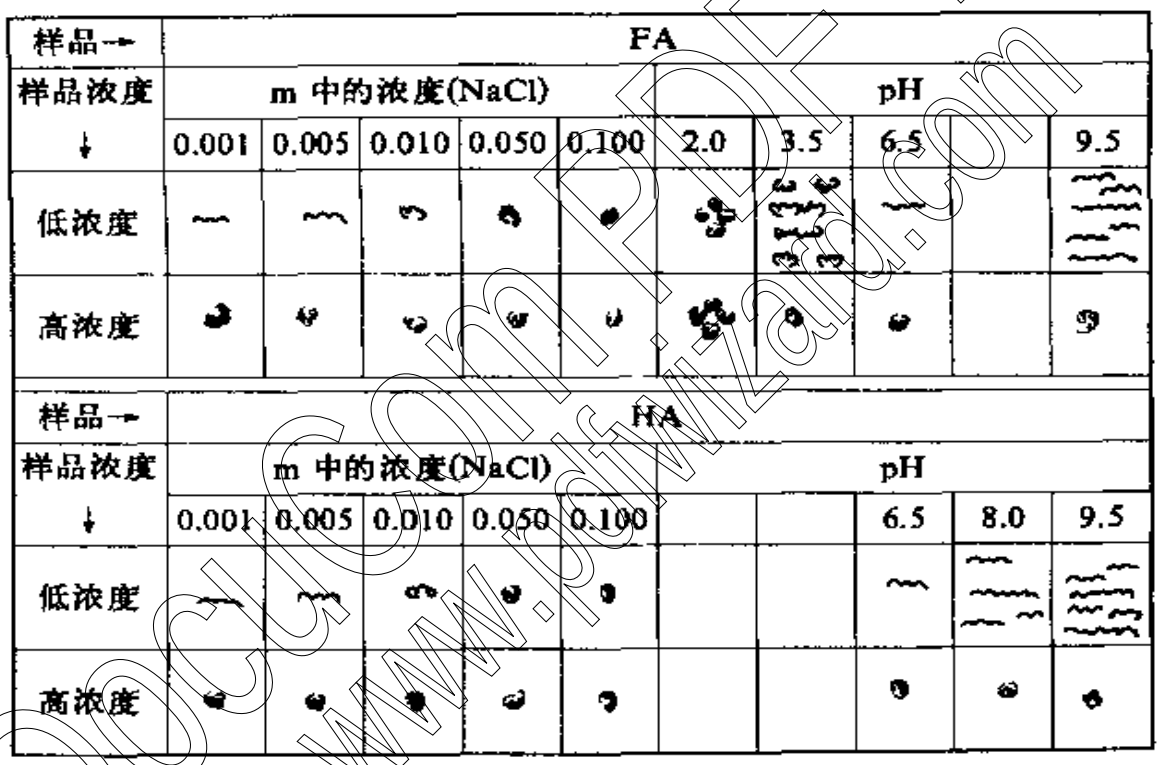


图 1-17　不同 pH 和电解质浓度下胡敏酸和富里酸的结构

pH＞3.0，这样腐殖质就是可变形的线状聚合电解质。从胡敏酸和富里酸的电子显微照片也证实了上述情况（Stevens 和 Schnitzer，1982）。研究表明，在稀水溶液中胡敏酸和富里酸形成扁长的多分支的细丝，宽度为 22～100nm。电子显微照片中看到的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

最小粒子的直径为 9～12nm。这些粒子不断聚合形成胡敏酸和富里酸的线状、链状结构。Cameron 等 (1972) 在超速离心研究中发现了胡敏酸的沉积、扩散特性，他们的发现与上述现象差别不大。他们认为，水溶液中胡敏酸会发生一系列变化，时而分开、时而卷曲、缠结。

四、化学结构

众多有关腐殖质化学结构的资料表明，胡敏酸和富里酸重量的 50%～60%由被 COOH 和 OH 基团替代的芳香族结构构成。大部分烷烃、脂肪酸、碳水化合物和含氮化合物都被吸附于芳香族结构块上。其原因主要为：①机溶剂从甲基化胡敏酸和富里酸中分离出的 *n*-烷烃和 *n*-脂肪酸的量远比从未甲基化胡敏酸和富里酸中分离出来的多 (Schnitzer 和 khan，1972)；②用凝胶过滤法可使富里酸中的碳水化合物含量从 25%减少到 5%，而通过磺酸阳离子交换树脂可使氮含量降低 70% (Schnitzer 和 khan，1972)。^{13}C NMR 谱区分不出被吸附化合物和结构组成的差别，化学降解产物只能从更稳定的长链脂肪族和芳香族化合物中得到。碳水化合物和蛋白质类物质除了被氧化为呋喃甲酸外，通常被氧化成 CO_2+H_2O。因而，用 ^{13}C NMR 谱测得的腐殖质的芳香化合物含量低于从芳香族降解产物中计算得到的。但是如果用酸水解法从腐殖质中去除碳水化合物和蛋白质类物质，那么用 ^{13}C NMR 谱法测得的纯胡敏酸和富里酸的芳香族化合物，其含量则能达到表 1-7 中的数值 (Schnitzer 和 khan，1977)。酚醛族和苯羧酸被离析为化学降解产物无论是存在于胡敏酸和富里酸中，还是存在于更复杂的结构中，它们仍是可溶的。胶体化学的研究表明，胡敏酸和富里酸粒子或分子的形状及大小主要受腐殖质浓度、pH 值和离子强度的影／响。当浓度高、离子强度大、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

pH 值低时，胡敏酸和富里酸则通过氢键和范德华力聚合成大颗粒。随着 pH 增大，这些力减弱，同时由于加速了 COOH 和酚基团的分解，聚合体分离并开始相互排斥，因而颗粒变小。在稀溶液中，pH 为 3.5～9 时，胡敏酸和富里酸呈现为可变形的线状高聚电解质。由于聚合和分散过程是可逆的，因而胡敏酸和富里酸必定存在一种能够适应这种变化的结构类型。Schnitzer (1978) 提出了胡敏酸的一些化学结构，这些结构与许多试验结果是一致的 (图 1-18 至图 1-20)。无论有没有化学降解，构成上述结构的每一种化合物都可以从胡敏酸中分离出来。这些结构块之间靠氢键连接，因而它们可聚合，也可分散，并且可使胡敏酸通过其外表面或内表面的含氧功能团与无机或有机沉积物组分发生反应，或将这些土壤成分吸附到胡敏酸结构内的空隙中。

表 1-7　典型胡敏酸和富里酸中主要的的化学结构

主要产物	胡敏酸	富里酸
	%	%
脂肪族	24.0	22.2
酚醛族	20.3	30.2
苯羧族	32.0	23.0
总量	76.3	75.4
* 芳香化程度	69	71

注：* $\frac{\text{脂肪族} + \text{苯羧族}}{\text{脂肪族} + \text{酚醛族} + \text{苯羧族}} \times 100$

引自 Schnitzer (1977)。

胡敏酸和富里酸不同于苯甲酸和水杨酸这种单质分子，它们是通过氢键将植物有机质联接起来的复杂分子。胡敏酸和富里酸的分子结构和反应活性会影响它们与沉积物和水中的无机质或有

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

机物质的作用。

实际上腐殖质是由许多化合物的混合物组成，这些化合物无单一固定的结构式。每一种成分（胡敏酸、富里酸以及胡敏素）都被认为是由一系列不同结构的分子所组成，很少有完全相同的结构式或功能团组成。

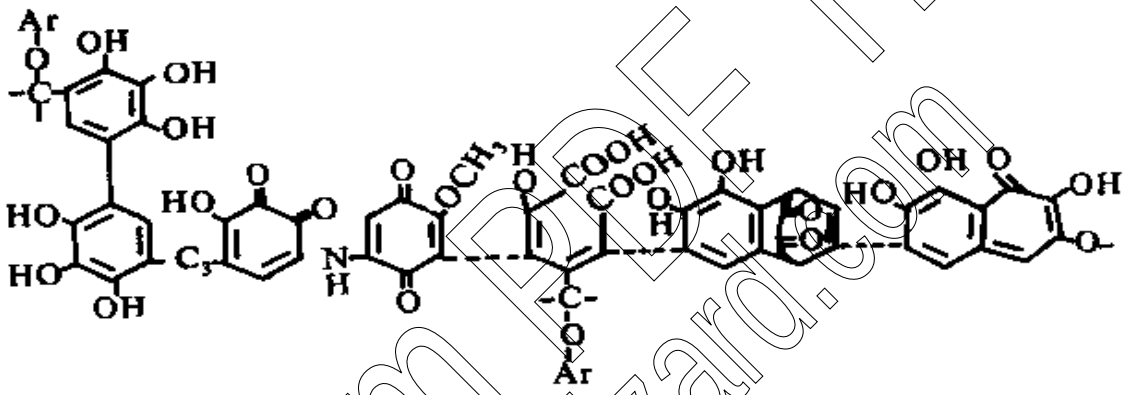


图 1-18　胡敏酸的假定模式

（引自 Flaig 资料）

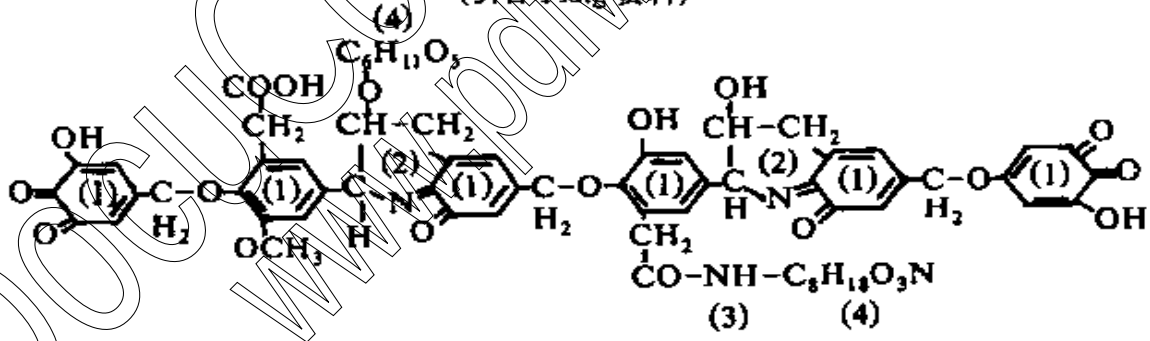


图 1-19　胡敏酸的 Dragunov 结构

（引自 Kononova 资料）

注：(1) 双-叁羟基苯型芳香环；　(2) 环状结构中的氮；

(3) 外围链中的氮；　(4) 碳水化合物残基。

胡敏酸含有较高的碳含量（50%～60%），氧（其含量为30%～50%）多作为胡敏酸结构的连结点而存在。为确定胡敏酸

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的结构，人们进行了许多实验，但所得出的结构模式均不尽人意。下面列出几种人们假设的模式：Dragunov 模式 (图 1-18)，Flaig 模式 (图 1-19) 和假定的结构式 (图 1-20) 等。

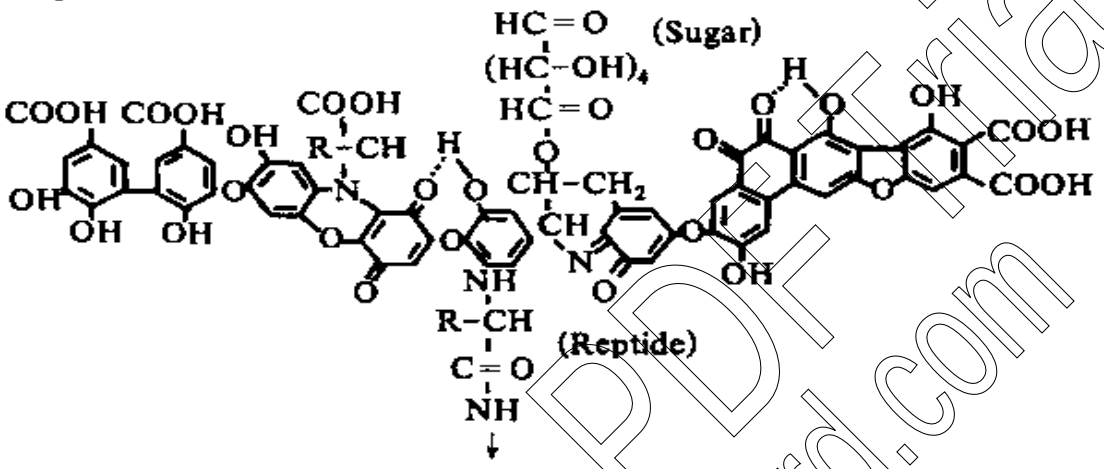


图 1-20　胡敏酸的假设结构

注：该结构式表示了自由的、束缚的酚羟基，作为各功能团之间的桥的氮和氧，以及芳香环上的羧基。

富里酸碳含量较低 (40%～50%)，但氧的含量较高 (44%～50%)，氢、氮和硫的含量分别在 4%～6%，2%～6%和 0%～2%之间变化。

Schnitzer 和 Buffle 认为：富里酸由部分酚羟基和苯羧酸由氢键结合在一起，形成相当稳定的多聚结构体 (见图 1-21 和图 1-22)。这一结构的明显特征是，这一分子遍布着不同直径的空间或洞穴，它能容许低分子量的有机化合物进入这些洞穴，如农药和其它有机化合物。

胡敏素是沉积物腐殖质中所占比例最大而且目前研究又最少的部分，它是与沉积物矿物质牢固结合的胡敏酸，亦可能为受干燥和冰冻影响而变了质的胡敏酸，它不溶于碱液。胡敏素是腐殖质中最不活泼的部分。因此它在水-沉积物体系中，是吸附分配

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

非离子性有机化合物的最重要的组分。这正是由于胡敏素不活泼(即缺乏功能团)，含量高，可能成为非离子性有机化合物的理想的有机溶剂相。许多研究结果证实了沉积物胡敏素以及其它有机物，如脂类、木质素、胡敏酸、富里酸等，构成了在水-沉积物体系中有机化合物吸附中起重要作用的有机相，并且胡敏素是最重要的部分。就其结构而言，与胡敏酸十分相似。

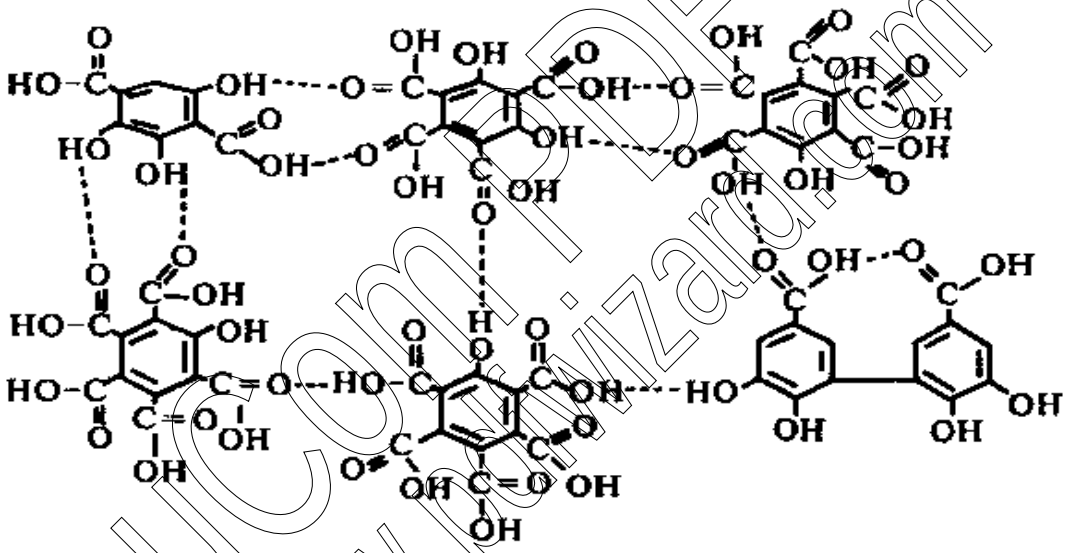


图 1-21　富里酸结构

(引自 Schnitzer 和 Khan 资料)

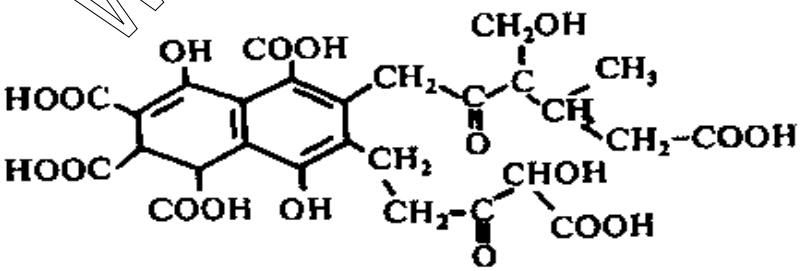


图 1-22　富里酸的典型结构

(引自 Buffle 资料)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

五、腐殖质的功能团

沉积物有机胶体无疑是目前了解最少的领域之一，只有得到足够的有关胡敏酸和富里酸的结构化学的知识以后，人们才有可能揭示腐殖质的奥秘。如它的功能团，可能的分子结构，在沉积物结构中所起的作用，与金属离子的螯合，与农药以及其它有毒污染物的作用。

表 1-8　有机质分子的主要功能团

氨基	酐	羧基盐离子	醌
胺	亚胺	烯醇	羟基醌
酰胺(氨化物)	亚胺基	酮	
乙醇	醚	酮酸	肽
醛	酯	不饱合羧基	
羧基			

引自 Stevenson，腐殖酸化学(1982)。

据报道，在腐殖质中有一系列的功能团，羟基 (−OH)、羧基 (−COOH)、酚羟基、烯醇羟基、醌、羟基醌、内酯、醚和醇羟基等等。表 1-8 列举了有机质中存在的一些主要的功能团。它们对各种阳离子或基团存在极强的吸附能力或结合反应能力。尤其对一些金属、有机化合物或极性基团在环境中的行为会产生重要影响。

六、化学降解

胡敏酸、富里酸和胡敏素的氧化分解除了可以生成 *n*-烷烃，*n*-脂肪酸外，还会生成脂肪酸、酚醛酸和苯羧酸 (Schnitzer，1977)。脂肪族最主要的分解产物是 *n*-脂肪酸 (尤

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

其是 *n*-C16 酸和 *n*-C18 酸)、二羧基酸和三羧基酸(如图 1-23 所示)。生成的多数酚醛酸每个芳香环上有 1～3 个 OH 基和 1～5 个 CO_2H 基(如图 1-24 示)。大多数苯羧酸的基团数为 3 个、4 个、5 个或 6 个(如图 1-25 示)。图 1-23～图 1-25 的结构表示了胡敏酸、富里酸和胡敏素主要的基团构成。

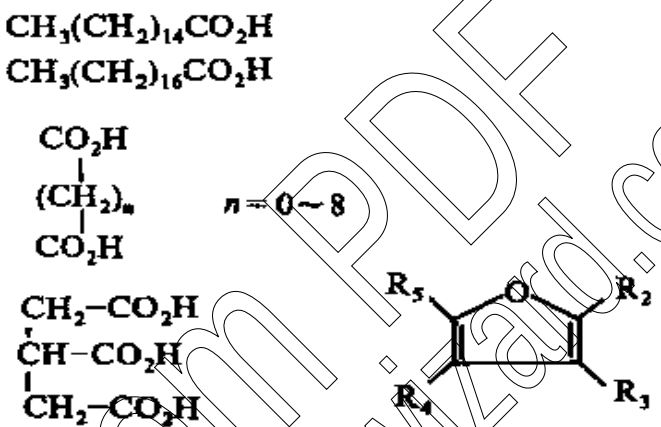


图 1-23 脂肪族的主要分解产物

典型胡敏酸和富里酸的化学结构的主要类型列于表 1-7 中。胡敏酸脂肪族和酚醛族的数量大体接近，而苯羧族即氧化中生成的苯羧酸占较大比例。相反，富里酸中的酚醛族数量多于脂肪族和苯羧族数量。胡敏酸和富里酸中的脂肪族和芳香族化合物的数量基本接近。

富里酸与胡敏酸相比，前者酚醛族多而苯羧族少，此外，胡敏酸和富里酸具有类似的化学结构。

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

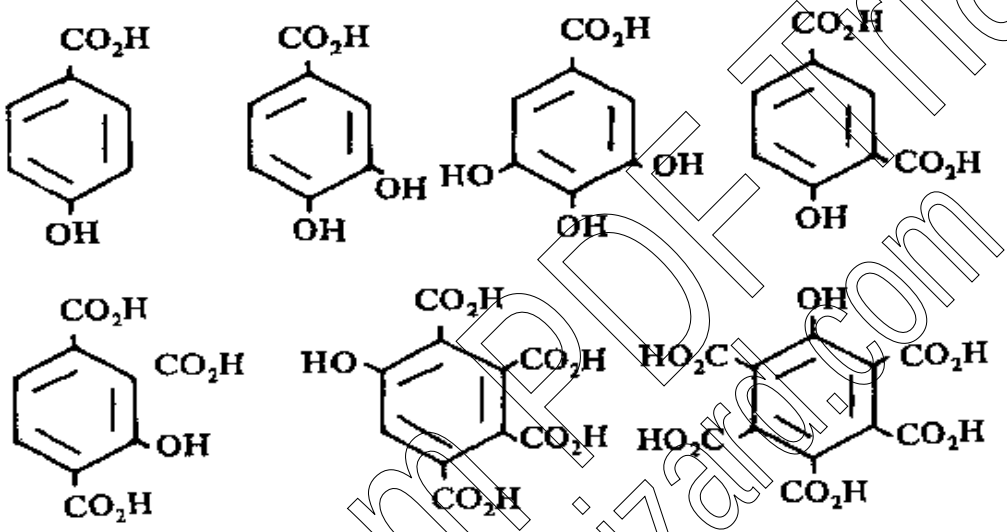


图 1-24　　脂肪族的主要分解产物

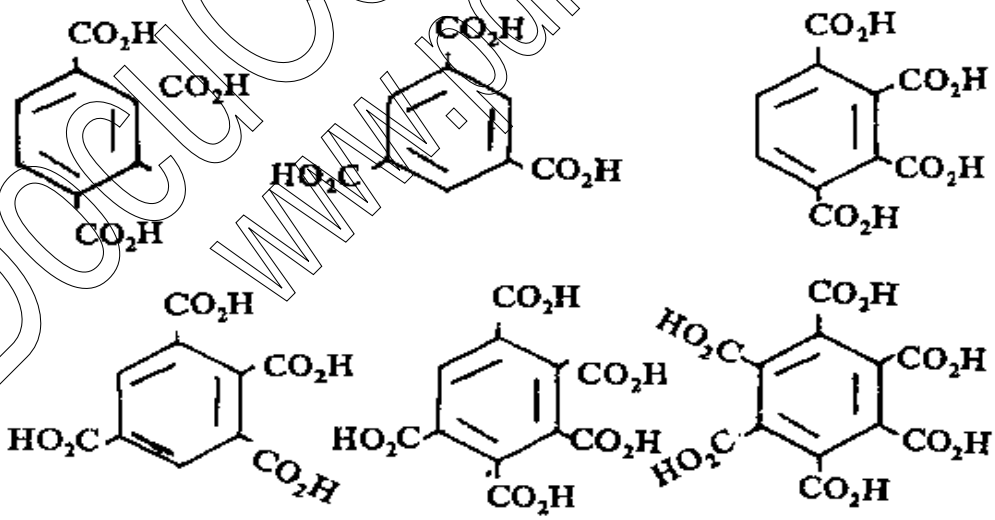


图 1-25　　脂肪族的主要分解产物

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第四节　沉积物中的水合氧化物

水合氧化物是沉积物中除粘土矿物以外的又一类重要无机自然胶体，它们在污染物迁移转化中也发挥着重要作用，在沉积物中，这一类胶体最重要的代表为铝、锰、铁以及硅等水合氧化物，表 1-9 列出了沉积物中各类水合氧化物和氢氧化物的种类与晶体化学分子式等。

表 1-9　沉积物中主要氧化物和氢氧化物的分类

类别	组别	种类
氧化物	R_3O_4	磁铁矿
		黑锰矿
	R_2O_3	赤铁矿
		磁赤铁矿
		铁氢矿
	RO_2	α-石英
氢氧化物	$R(OH)_3$	三羟铝石
		三水铝石
		水铝石
	ROOH	针铁矿
		勃姆矿
		针铁矿

一、铝的氧化物和氢氧化物

据目前已查明的至少有四种铝的氧化物和氢氧化物存在于各种沉积物中。即三水铝石 (gibbsite)，三羟铝石 (bayerite)，勃姆石 (boehmite) 和水铝石 (diaspore)。目前有两个系统对四种水合氧化铝作了描述 (表 1-10)。

DocuCom PDFTrial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 1-10　四种水合氧化铝的分类

矿物	Alcoa 系统	Weiser 和 Milligan 系统
三水铝石	α-三水合氧化铝	γ-三水合氧化铝
三羟铝石	β-三水合氧化铝	α-三水合氧化铝
勃 姆 石	α-一水合氧化铝	γ-一水合氧化铝
水 铝 石	ρ-一水合氧化铝	α-一水合氧化铝

引自 Newsome 等 (1960)。

(一) 晶体结构

晶质氢氧化铝以三种多晶形结构出现，即三水铝石、三羟铝石和新三水氧化铝 (nordsrandite)，它们由同样的基本单元组成，即两个 OH^-离子带一个 Al^{3+}离子形成一个平面，形成两层连结的夹层结构，Al^{3+}离子占据了八面体空间 2／3 位置，呈六边形排列。每个铝离子和邻近的其它三个铝离子共享六个 OH^-，每个 OH^-处在二个 Al^{3+}之间桥的位置(图 1-26)。然而在边缘，每个 Al^{3+}和其它的二个 Al^{3+}共用四个 OH^-，而另外二个配位体被一个 OH^-和一个 H_2O 分子占据，它们都不处在两个 Al^{3+}离子形成的桥结构上。整个单元都可以被想象成一个大分子，但不是相互分立的 $Al(OH)_3$ 分子。

上述三种多晶形结构的区别只是在于这些晶体单元的排列不同。对于三水铝石 (Megaw, 1934)，一个单元的 OH^-离子由于氢键作用直接结合于另一个晶体单元 OH^-离子的顶部 (见图 1-27)，在三羟铝石中 (Montoro, 1932)，一个单元的 OH^-离子结合于另一个这种单元的凹陷处，他们紧紧束缚在一起，类似于水镁石结构。但是在水镁石中，所有的八面体洞都是由 Mg^{2+}离子占据。新三水氧化铝 (Van Nordstr 等，1956) 实际上是三水铝石和三羟铝石两种晶体交替排列的混合型晶体结构。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

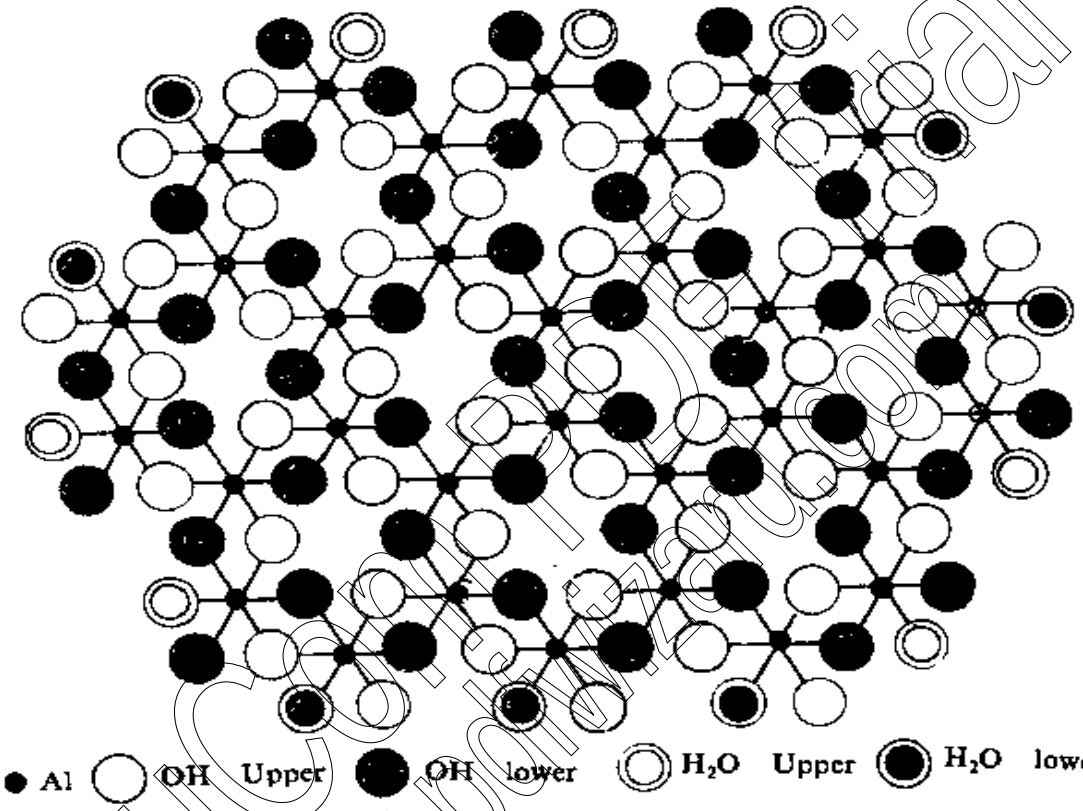


图 1-26 氢氧化铝结构单元层示意图

上述各种水合氧化铝可以采用 X-衍射、差热分析和红外吸收光谱以及溶解度选择性等方法加以鉴别和分析，具体的方法可参见《Minerds in Soil Environments》(J.B.Dixon 等，1977 年)一书。下面我们给出一些 X-衍射的特征值 (见表 1-11)，差热分析和红外吸收光谱谱图 (见图 1-28 和图 1-29)，以供参考。

(二) 土壤中水合氧化铝的形成机制

沉积物是经过各种外营力作用而进入水体的土壤，要搞清沉积物中水合氧化铝，必然要讨论其在土壤中的形成机理，这样才

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

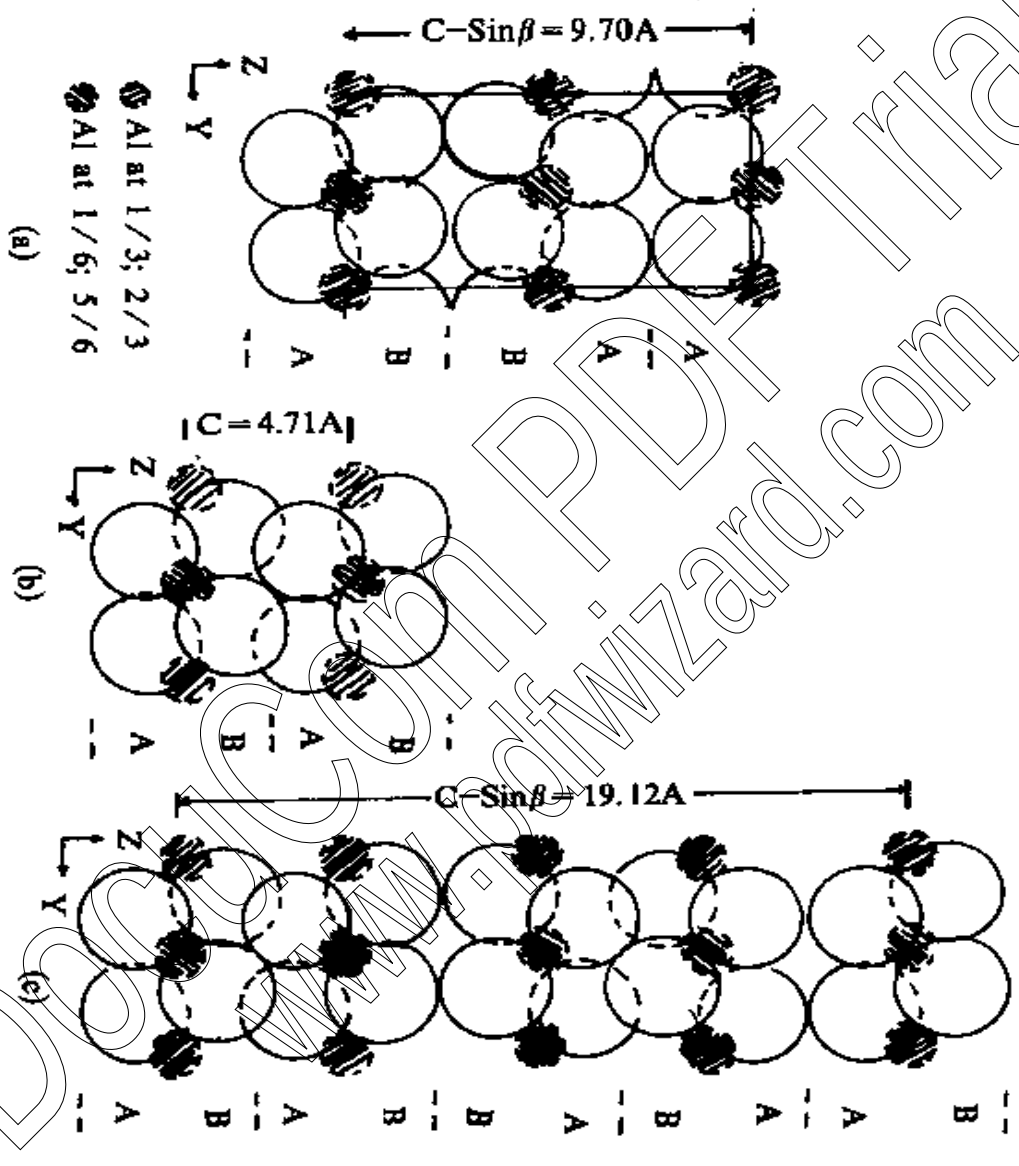


图 1−27　三种水合氧化铝晶体不同排列示意图

(a)三水铝石；(b)三羟铝石；(c)新三水氧化铝

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

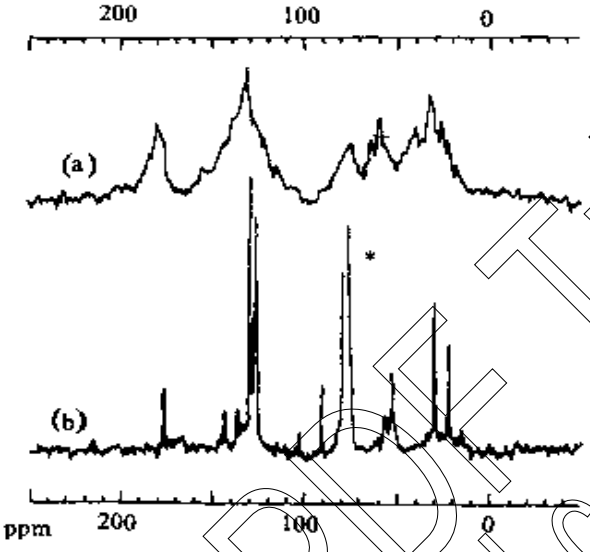


图 1-28　水合氧化铝的差热分析光谱图

(a) 从软土 Ah 层分离出来的 ^{13}C NMR 谱图；

(b) 从软土 Ab 层分离出来的甲基化腐殖酸的 ^{13}C NMR 谱图。

* 溶解峰值。

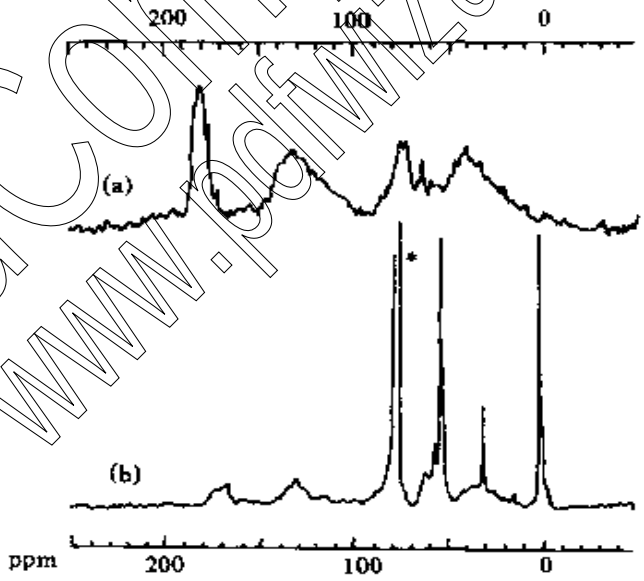


图 1-29　水合氧化铝的红外分析光谱图

(a) 从灰化土 Bh 层中分离出来的富里酸 ^{13}C NMR 谱图；

(b) 从灰化土 Bh 层中分离出来的甲基化腐殖酸 ^{13}C NMR 谱图。

* 溶解值。

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

能把握其经纬。

许多研究资料表明，在自然界土壤中普遍存在的水合氧化铝是三水铝石多晶型物，而且它们似乎仅仅产生于高风化的酸性土壤中。这一现象正好与实验室结果相矛盾，即在实验室制备过程中，氢氧化铝的晶体往往在 pH 为 12 的碱性基质中形成。这一点可以从土壤风化作用的过程反应得到解释。风化作用的第一步首先由于水力作用破坏了原生矿物的 Si—O—Al 键，将 Al^{3+}离子释放到溶液中来，然后 Al^{3+}和碱中和形成晶体，这一点可能与自然界的情况十分相似。许多研究者认为在部分被中和的溶液中，水解种类都是带正电荷的多核 OH—Al 络合物。现代的研究揭示，这种 OH—Al 聚合体是不稳定的，并且最终被转化成晶体氢氧化铝，这时溶液 pH 值也降低。虽然目前尚不清楚氢氧化铝的反应机理，但是这一结论已足以说明土壤中氢氧化铝的形成过程。

1. OH—Al 聚合体

尽管长期以来，人们已经认识到 OH—Al 聚合体的存在，然后很少注意其结构，形成机制，以及它们与氢氧化铝结晶过程的关系。Brosset 等人先后提出，认为 OH—Al 聚合体是氢氧化铝的晶体的片段，晶质氢氧化铝是一种稳定的，微溶于水的化合物，在结构上 Al^{3+}分布在六角形环上，由 OH 桥连接 (图 1-30)。从晶体结构稳定性上来看，Al^{3+}离子之间的排斥力是通过形成 Al—OH—Al 链结构来平

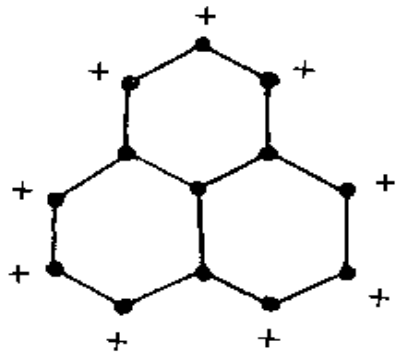
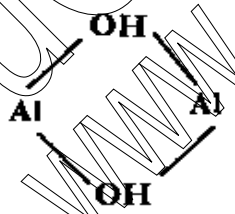


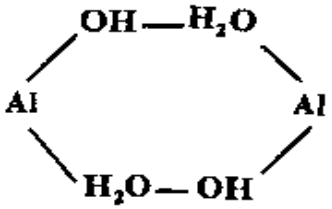
图 1-30 $Al_{13}(OH)_{30}^{9+} \cdot 18H_2O$ 中的正电核 OH-A 聚合体示意图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

衡的，即形成 OH—Al 聚合体来完成。也就是说，如果这种聚合反应发生，Al^{3+}和 OH^-离子的排列和 $Al(OH)_3$ 固体排列模式类似。然而在 $Al(OH)_3$ 结构中，每个位于边缘的 OH^-只与一个 Al^{3+}连接，因此很快与溶液中的 H^+平衡。氢氧化铝的等电点大约为 pH9.2 (Parks, 1965)。因此氢氧化铝颗粒无论是大或是小，它在酸性介质中总是带正电荷，只是单位铝原子所具有的纯的平均正负电荷是随着其颗粒增大而减少的。当颗粒极小，即每单位铝原子带有很高的净正电荷时，它们可以看作溶质，并可定义为可溶性的多核络合物。Hsu 等(1964) 提出一个 $[Al_{13}(OH)_{30}]^{9+}\cdot 18H_2O$ 中的正电荷 OH—Al 聚合体结构 (图 1-30)，在晶体中相邻的 Al^{3+}离子共享两个 OH^-，每个边缘的 Al^{3+}与 4 个 OH^-和 $2H_2O$ 结合。

按这种考虑，许多已知组分，如：$[Al_2(OH)_2]^{4+}$、$[Al_3(OH)_7]^{2+}$、$[Al_4(OH)_{10}]^{2+}$和 $[Al_6(OH)_{20}]^{4+}$结构似乎不太一样，所以 Grunwald 等 (1969) 提出如下结构：





这一结构 (Al—OH—H_2O—Al 链) 铝离子之间的排斥力不是很强，因此可以认为，人们已提出的二聚体 $[Al_2(OH)_2]^{4+}$如果在体系中存在的话，它不是占优势的种类。

2. 水解和聚合反应

如果铝盐被溶解在水中，最初的水解反应可以产生一系列的

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

单核种类-$Al(OH)^{2+}$、$Al(OH)_2^+$ 和 $Al(OH)_3$，并且这一反应迅速达到平衡。

$$Al^{3+}+H_2O=Al(OH)^{2+}+H^+$$

$$Al(OH)^{2+}+H_2O=Al(OH)_2^++H^+ \qquad (1)$$

$$Al(OH)_2^++H_2O=Al(OH)_3+H^+ \quad (1)$$

一些研究人员计算了方程 (1) 的水解常数，即使不考虑 $Al(OH)_2^+$ 和 $Al(OH)_3$，其值全部处于 1×10^{-5} 附近。当 $Al(OH)_2^+$ 和 $Al(OH)_3$ 的活度太小而不能影响常数 K_1 值时，它们的作用可以忽略不计。但是这种假设有时不成立，Frink 等 (1963) 提出随稀释倍数的增加，水解程度也随之增加。在 0.0005mol／L 或更低的 Al 溶液中，忽略 $Al(OH)_2^+$ 会导致 K_1 出现误差。这些数据表明溶液中 $(Al^{3+})(OH^-)^3$ 的离子积是变化的，范围为 $10^{-32.22}\sim10^{-35.57}$。因此，他们所研究的所有三水铝石溶液都是过饱和的，其溶度积为 $10^{-34.05}$。换句话说，单一 $Al(OH)_3$ 分子的活度尽管小，但它超过了三水铝石允许的溶度积，在溶液中添加 NaOH 不仅可以提高 pH，而且高碱条件有助于单体 $Al(OH)_3$ 拉聚在一起，聚合反应便可开始。

$$mAl(OH)_3=Al_m(OH)_{3m}$$

在恒定搅拌条件下，当溶液 pH 均一化后，高碱条件即消失，对于 $Al(OH)_3$ 核，如果最终溶液过饱和，那么形成的核将不再溶解，并由于结构边缘上的 OH^- 离子离解，立即使其形成

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

正电荷。

$$Al_m(OH)_{3m}+nH^+=[Al_m(OH)_{3m-n}]^{n+}$$

由于 Al^{3+}离子的单位铝原子纯正电荷要比 OH—Al 聚合体高，因此添加 NaOH 时，首先与 Al^{3+}离子反应，并使其转变成 OH—Al 聚合体。因此 OH—Al 聚合体的大小和电荷在中和反应的初期乃至 NaOH／Al 达到 2：1 时，都将受到限制。

目前对铝盐水解并形成聚合体这一点的认识是比较一致的，但对形成的聚合体种类尚未形成完全一致的看法，这可能与他们的样品制备，测定方法以及数据的解释等不同造成的。

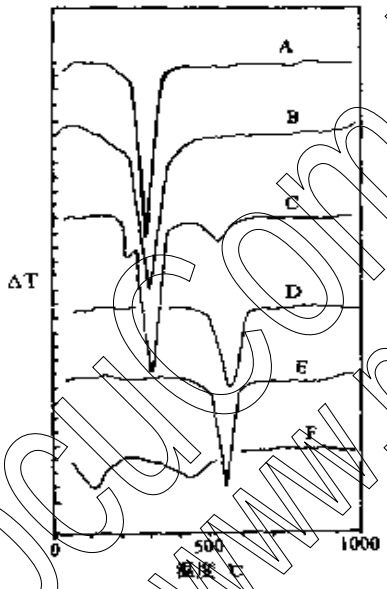


图 1-31　水合氧化铝的差热曲线

A — 三羟铝石(综合)；　D — 水铝石(苏联)；
B — 三水铝石(西班牙)；E — 勃姆石(美国)；
C — 三水铝石(综合)；　F — 勃姆石(综合)。

Hsu (1977) 提出了一个铝的聚合体种类形成模式，如图 1-31 所示。在 Al^{+}离子溶解到水中后，初期的水解反应可以形成一系列单核种类，羟基铝离子能够发生聚合反应，当 OH／Al＝2：1 或更低时，可以形成如 $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$(双　环　) 或 $Al_{13}(OH)_{30}^{9+}$(三环) 等水解产物。

图 1-32 列出了一些铝化合物种类的单位铝平均电荷等特征值。在聚合反应中，羟基可作为键桥促进聚合体形成，

DocCon PDFinal www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

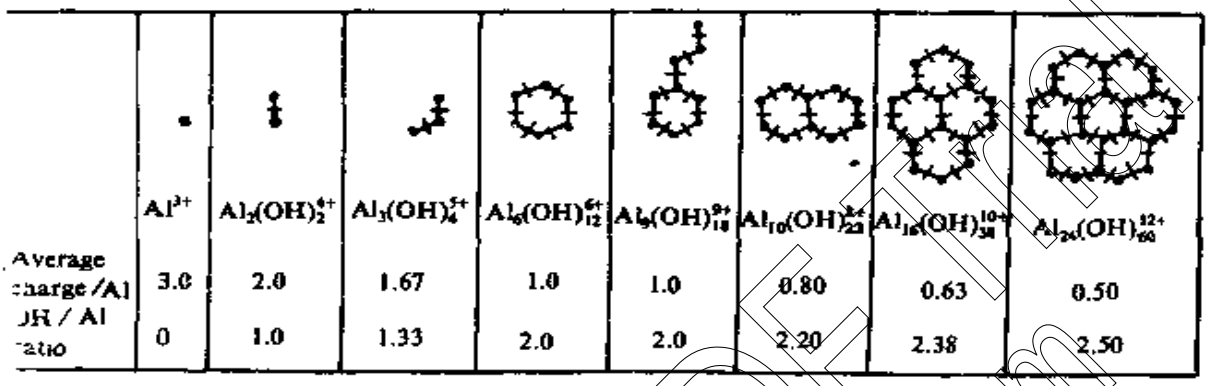


图 1-32　铝化合物种类的平均电荷特征值

当 OH／Al 比率增加时，聚合体的大小随之增加，相反单位铝的纯正电荷却减少，并且 OH／Al 达到 3 之前，离子的电荷始终呈现正电荷。因此，在 OH／Al 比率小于 3 时，羟基铝离子都是相互排斥的。当 OH／Al 比率等于 3 时，单位铝的纯电荷为零，此时排斥力很小，聚合体形成，晶体产生。

二、铁的氧化物和氢氧化物

铁的氧化物和氢氧化物是环境中十分重要的自然胶体之一，它在污染物迁移过程中有着十分明显的意义和作用，因此在沉积物污染化学研究过程中是不可少的内容之一。

(一) 氧化铁的种类及其特征

表 1-12 列出了各种氧化铁的晶体结构式及其特征值，从该表中可以看出铁的氧化物主要为：针铁矿 (goethite)，赤铁矿 (hematite)，纤铁矿 (lipidocrocite)，磁铁矿 (maghemite) 与铁氢矿 (ferrihydrite) 等，其中以针铁矿最为重要。下面我们分别对每种铁氧化物作一简要阐述。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 1-12　氧化铁矿物的一般特征

矿物特征	矿物名称					
	赤铁矿	磁赤铁矿	磁铁矿	针铁矿	纤铁矿	铁氢矿
结构式	α-Fe_2O_3	γ-Fe_2O_3	Fe_3O_4	α-FeOOH	γ-FeOOH	$Fe_5(O_4H_3)_3$
结晶系统	菱形的	同质或四方形的	同质的	正交的	正交的	菱形的
尺寸(Å)	$a_0=5.04$ $c_0=13.77$	$a_0=8.34$	$a_0=8.39$	$a_0=4.65$ $b_0=10.02$ $c_0=3.04$	$a_0=3.88$ $b_0=12.54$ $c_0=3.07$	$a_0=5.08$ $c_0=9.4$
密度 (g/cm^3)	5.26	4.87	5.18	4.37	4.09	3.96
结构的标准自由能 K cal / mole	-177.7	-163.6	-243.1	-117.0	-114.0	-166.5
副产品溶解度 (pFe+3pOH)	42.2～43.3	40		43.3～44.0	40.6～42.5	37.0～39.4

Document PDF Trial www.pdfwizard.com

续表

	特征分析					
X-衍射间距（Å）	2.70, 3, 68, 2, 52	2.52, 2.95	2.53, 2.97	4.18, 2.69, 2.45	6.26, 3.29, 2.47	2.5, 2.2, 1.97, 1.71, 1.5
DTA 峰(℃)	无	放热 600～800	①	放热 280～400	吸热 300～350 放热 370～500	吸热 150 缺乏和吸附 H_2O
红放峰(cm^{-1})	345, 470, 540	400, 450, 570, 590, 630	400, 590	890, 797	1026, 1161, 753	无
色度	5R～2.5YR 红	红灰褐	黑	7.5YR～10YR 淡黄～褐	5YR～7.5YR 橘黄色	5YR～7.5YR 红灰～褐
通常结晶形态	六角形平面	立方体	立方体	针状		球状

①磁铁矿转化赤铁矿或直接转化为赤铁矿依赖于粒径。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

1. 针铁矿

针铁矿是沉积物和土壤中最为常见的氧化铁种类，从热力学上看，在许多土壤条件下，它都具有较大的稳定性，能够出现在各种气候带的土壤中，在许多土壤中表现为淡黄-褐色。它可以分散在整个土壤层中或与氧化物一起富集在某一个土层或以结核等形式出现。针铁矿在高度富集时应当是黑褐色甚至黑色，但是它们通常表现为黄-褐色条纹状。

合成的针铁矿通常为针状，沿 z 轴方向发育 (Van Osterhout, 1960)。在土壤中也发现了这种针状结构，尽管针状结构通常不发育，然而，在电子显微扫描器下可以观察到类针晶体。

2. 赤铁矿

在许多淡红色土壤中，针铁矿与赤铁矿常常累积在一起，赤铁矿是土壤中第二多的氧化铁。针铁矿通常不被特定的气候条件所限定，但是赤铁矿只出现在潮湿的气候条件下。

土壤中赤铁矿的颜色是红色的，而且颜色影响大于针铁矿，所以即使在针铁矿土壤中，具有很低浓度的赤铁矿它也会改变土壤颜色。赤铁矿的颗粒有时候呈现为六角形，类似于合成赤铁矿在不同的发展阶段表现为六角形片结构。

3. 纤铁矿

土壤中存在的纤铁矿通常少于针铁矿或赤铁矿 (Van der Marel 等人)，它是沉淀的 Fe^{2+} 羟基化合物氧化形成的，出现在某些缺氧的水成土中。事实上，纤铁矿的出现是水成条件的指示剂，通常在潜育土和伪潜育土 (表面水潜育) 中可以发现，特别是在高粘性土中，但是在含钙水成土中没有发育，在那里代之针铁矿形成常常伴生针铁矿和纤铁矿。

在显微镜下观察，纤铁矿是以淡桔黄斑纹或条带出现，晶体

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

类似于在常温下 pH5～7 时，Fe^{2+}盐溶液氧化形成的晶体。它们表现为一扁锯齿盘状，长为 0.1～0.7μm，具有各种的厚度，或者是以条板或类星状双晶 (Schwertmann 1973)。这种条板状晶轴是晶体 z 方向轴 (Van Oosterhout,1960)。

4. 磁铁矿

磁铁矿主要分布在夏威夷、澳大利亚、印度、非洲和黎巴嫩这些热带和亚热带、高风化的土壤中，在荷兰、德国、日本、前苏联和加拿大这些温带土壤中有时也有出现 (Taylor 等,1974)。从土壤类型上看，主要分布在基性火成岩发育的土壤中。

这种矿物是红褐色含铁和镁的矿物，它可以被很好地分散，在结石中常常与赤铁矿伴生，在电镜下可以观察到不透明的类似于合成磁铁矿的均匀颗粒。

5. 铁氢矿

铁氢矿是 1971 年由国际矿藏联合会术语委员会定义的矿物，它已在前苏联、夏威夷、德国、澳大利亚、奥地利等国发现，主要分布在特定环境中，比如排水沟和小的浅的流动水渠中 (Chnkhrov 等人，1973)，它也出现于玄武岩风化壳中 (Jackson 等，1970)，它常常与针铁矿伴生于沼泽铁矿中，也有可能分布于真正的灰壤 B_{Fe} 层中的 Fe^{3+}氧化物中，铁氢矿也可作为铁锈，大量沉淀富集于吸持水中，常常富集于被吸附的无机离子和有机质中。它形成非常小 (直径 50～100Å) 的球形颗粒，具有很大的表面积 (200～350m^2／g)，这些颗粒通常具有高聚合能力，并且其中 90%～100%可溶于草酸铵中 (Schwertmann 等，1973)。

(二) 晶体结构

氧化铁的基本结构单元是八面体，在晶体中，Fe 原子被 6 个 O+OH 离子环绕，以六面体 (α 形) 或正六面体 (γ 形) 紧密结合在一起。结合 Fe 的四面体片的形式在磁铁矿和磁赤铁矿中

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

也存在，各种形成物的主要差异在于它们的八面体排列方式不同(Wells，1975)。在针铁矿中（α形与水铝石结构类似），Fe—O—OH八面体形成由O—H—O链连结的无限的双带，链长2.65Å，常有H原子，稍稍偏离O—O轴。相反，纤铁矿的Fe—O—OH八面体（γ形与勃姆石结构类似）排列在复杂的晶层上，由O—H—O链联结，形成一个比针铁矿更开放的结构，赤铁矿中的Fe—O八面体形成一个无限的三维网状结构。

磁铁矿和磁赤铁矿具有反尖晶石结构，每单位晶胞含有32个氧和24个铁位，其中8个位以四面体形成配位，16个Fe位以八面体配位。在磁铁矿中，全部24个位都被占据，通常二价Fe限制在八面体位上。在完全氧化的磁赤铁矿中(γFe_2O_3)(由磁铁矿产生)，每32个氧结合的Fe位数减少到21 1／3。目前已经有人提出一种只有铁氢矿具有的假定结构。在这结构中，氧的排列类似于赤铁矿中的氧，一些O被OH_2替代，在八面体位上Fe占据的较少。

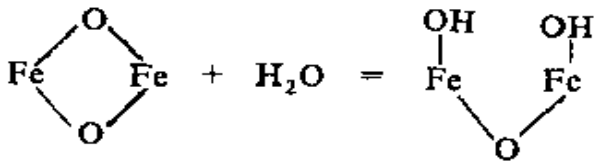
由于上壤氧化铁通常从土壤溶液中形成，那么土壤溶液中存在的外来离子可能以不同含量结合于氧化铁结构之中，这样就使得有关氧化铁的研究变得十分困难。

(三) 表面电荷和吸附特征

1. 表面结构

氧化铁与污染物以及其它成分之间的反应主要发生在固液两相的界面，因此氧化铁的表面结构和活性是其十分重要的性质。如果在针铁矿和纤铁矿表面一旦发生羟基化反应，那么铁原子在水介质中就会形成一个配位层，这一过程主要是通过与水反应产生的，如下所示：

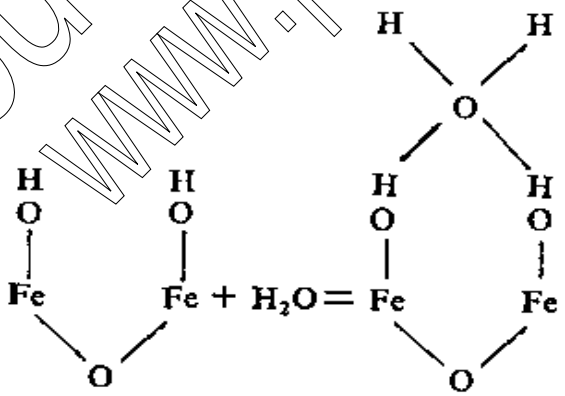
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



这种“化学吸附的水”结果导致了一个表面的完全羟基化过程。Breeuwsma（1973）提出了赤铁矿的表面羟基化密度为每100Å为4.5～9 OH基。然而对于不同矿物，羟基是变化的，而且同一种矿物的表面也可能出现变化，如单键的Fe—OH，或双键的Fe—O—Fe。不过为了应用的目的，我们往往假定氧化铁的羟基化表面具有类同的特性。

2. 水的吸附

羟基化氧化物的表面能与物理吸附水分子，其数量取决于氧化物的种类，在很大程度上取决于表面积。实际上，这种水吸附性被广泛地应用于单层覆盖的表面积测定（BET法），表面的第一层可被针铁矿和赤铁矿紧紧地结合，阴离子也没有出现干扰（至少在赤铁矿试验条件下）。水吸附很可能是由于表面质子被氢键结合，Breeuwsma（1973）提出的机理示意图如下。



与针铁矿和赤铁矿相反，25℃时铁氢矿在除气条件下完全失去了吸附在其中的物理吸附水。实际上，化学和物理吸附水可以

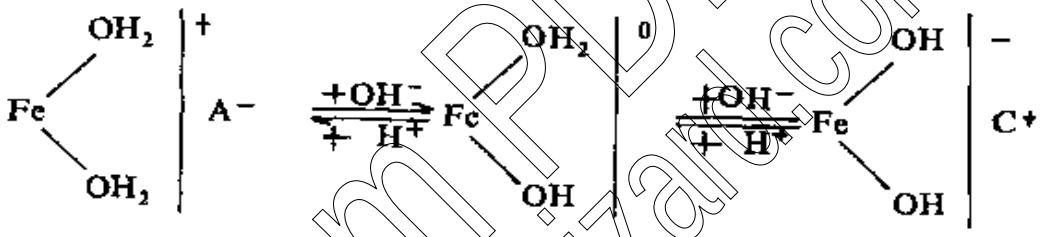
DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

很好地用于测定氧化物表面的特征（如表面电荷、吸附、催化活度和电导率等）。

3. 表面电荷

氧化铁由于羟基化表面的结果，其表面电荷和表面能可以通过测定溶液中 H^+和 OH^-浓度来确定。表面能产生是由含有 O、OH 和 OH_2 基的表层中 H^+和 OH^-离子吸附或解吸作用产生的，因此 H^+和 OH^-离子被称作表面能测定离子。Park 等 (1962) 提出了如下模式：



被吸附的 H^+和 OH^-数量相等时的 pH 值被称作零点电荷 (zpc)。从上图中可以十分明显地看出，铁原子并没有直接参与电荷的变化，能量表面层中过剩的表面电荷可以由等价数量的阴离子 (A^-) 和阳离子 (C^+) 来平衡，这也十分清楚告诉人们，氧化铁是一种两性胶体，既可以与阳离子，也可以与阴离子进行表面反应。除了 pH 效应以外，电荷也依赖于平衡溶液中电解质的浓度和价数。

目前报道的有关合成赤铁矿 (Atkinson 等，1967) 和针铁矿 (Atkinson，1969) 的零点电荷 (zpc) 范围约为 pH7.5～9.3，两个矿物的 zpc 差异很小。这说明这两种矿物的表面结构和活度 (Fe—OH 基) 十分类似。在水环境中赤铁矿表现出它具有一个类似“针铁矿”的表面 (Onoda 等，1966)。

Atkinson (1969) 报道，10 个不同的针铁矿 (它们的 zpc 为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

pH7.6～8.9，比表面为 14～77m^2／g)，在 pH＝4，1 mol／L NaCl 介质中，它们的表面电荷密度为 1.8～4.9μeq／m^2（微克当量／米^2)。赤铁矿 (比表面 34～45m^2／g) 的表面电荷密度为 1.6～4.9，范围几乎相同。Parks (1965) 对 M_2O_3 型 (包括所有 Fe^{3+} 氧化物) 各种氧化物给出了一个通用的 zpc 范围，数值为 pH＝6.5～10.4，并且他也观察到，即使同一种氧化物，其 zpc 也有一些变化。关于纤铁矿的 zpc 资料报道不多，目前报道是 pH5.4～7.3，磁铁矿为 pH6.7，以及铁氢矿为 pH8.1。一般地，自然样品的 zpc 值往往比合成样品的低一些。

4. 离子吸附

如上所述，氧化铁表面的 pH-依变性电荷可以被等当量的阴离子和阳离子平衡。这种吸附类型把反离子作为点电荷处理，所以一般称为非专属吸附。在等价离子的多组分系统中，这些离子可以被吸附，其吸附量大小与溶液中离子的平衡活度成简单的比例。这些离子可以是 Cl^-、NO_3^- 和 ClO_4^- 阴离子以及大多数的碱金属和碱土金属阳离子。在特殊的情况下，以恒定的离子强度，一种离子代替另一种离子不会改变颗粒的电泳淌度。非专属吸附的定义能够扩延到包括离子大小的影响，因为离子大小可以测定扩散层的能量分布，进而测试反离子的分布。

三、锰的氧化物和氢氧化物

(一) 概述

锰氧化物和氢氧化物是沉积物与土壤中的重要组分，锰元素是植物和动物的营养元素，并且其氧化还原作用控制着其它元素的环境行为。在氧化条件下，浓度可以下降至缺乏的程度，而在还原条件下，可以在沉积物、土壤中大量富集，甚至形成锰结核。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

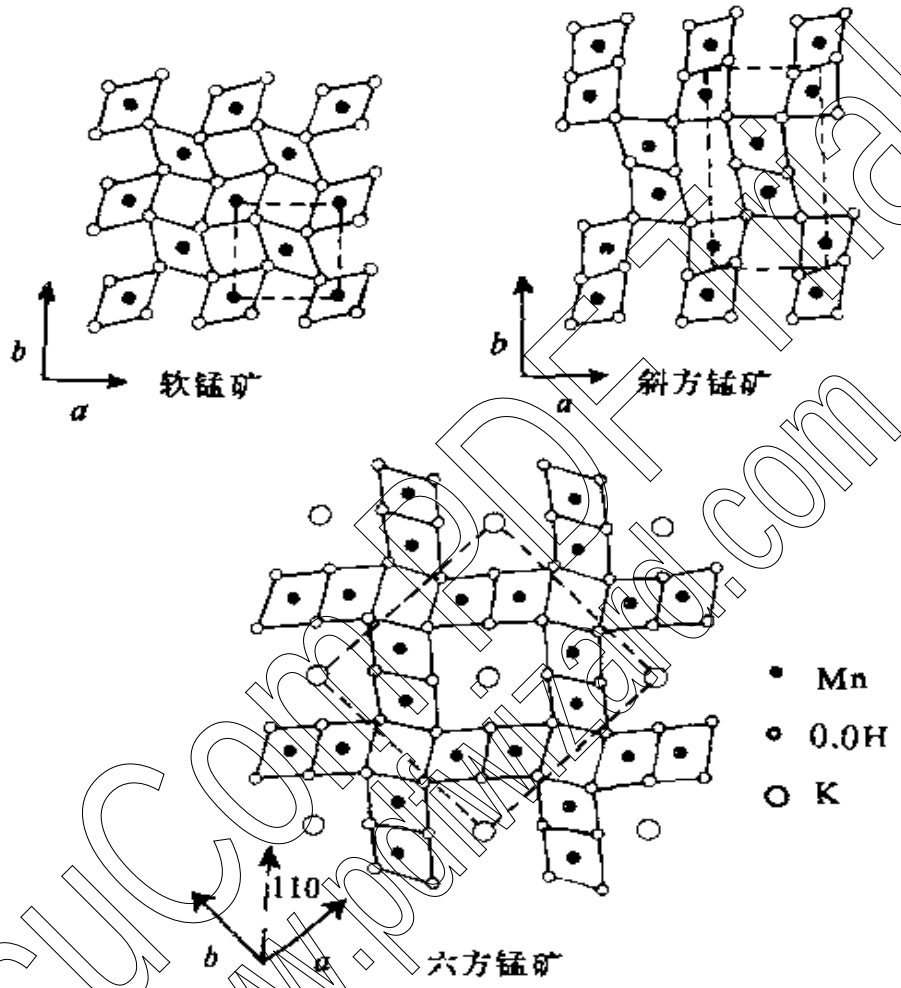


图 1-33 软锰矿、斜方锰矿、六方锰矿 xy 平面结构图

锰的氧化物和氢氧化物对重金属有很高的吸附能力，并且可以控制或制约某些微量元素的生物有效性。

锰的氧化物和氢氧化物的形成十分复杂，一般是以 Mn^{2+}和 Mn^{3+}的形式存在。在一般条件下，锰离子可以被氧化也可以被还原。当足够数量的离子的价态发生变化后，其结构会变化，稳定性下降。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（二）结构和组成

锰氧化物中只有软锰矿（pyrolusite）和斜方锰矿（ramsdellite）被认为是真正由 MnO_2 组成的（Giovaroli，1969）。

1. 软锰矿（pyrolusite）

软锰矿是 MnO_2 最稳定的形式，与金红石结构类似，形成晶体，在该结构中，MnO_6 八面体的单链在相邻晶面上形成。这些链平行于 z 轴，且彼此相连（通过 xy 平面上相邻角的角边相连）。氧原子密排于六方结构中，六方结构与正八面体结构相邻，锰原子位于正八面体结构中。

2. 斜方锰矿（Ramsdellite）

斜方锰矿是一种很少变化的的另一种形态的 MnO_2（这种形态不常见）。该结构也由 MnO_6 八面体的链构成，但在这种情况下，链是成对的。氧原子密排于六方结构中，成对出现，y 方向的正八面体结构中没有氧原子，而每个相邻的 x 方向的正八面体中结构中有氧原子。

3. 六方锰矿（Nsutite）

这种矿物因为存在于加纳的 Nsuta 沉积层中而得名。它包含了一系列氧化物，其中有 $r-MnO_2$ 和 $p-MnO_2$ 的几种异构体。Giovanli（1969）描述了它的结构，并认为它是软锰矿和斜方锰矿的共生体。Zwiclcer 等认为其组成为如下分子式：

$$Mn^{4+}_{(1-x)}Mn^{2+}_{x}O_{(2-2x)}(OH)_{2x} \quad (1962)$$

4. 钠水锰矿（Birnessite）

钠水锰矿代表了一组氧化物，其中的一些物质已知是 $\delta-MnO_2$，二价亚锰酸盐（水锰矿）与 7Å亚锰酸盐等。Giovanoli 等（1970）把它的结构描述成双层式结构，主层由

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$Mn^{4+}O_6$八面体平面组成，通过共享边缘连结起来，两层之间的间距是 7Å。关于中间层的结构尚未完全清楚，它们可能由Mn_2^{2+}和Mn^{3+}以及OH^-离子和水分子组成，也可能包含有外来离子如 Na、K、Ca 或其它离子。这些氧化物以分散形式存在，并且无法进行定量化学计算。Jones 和 Milne (1956) 认为这些矿物的组成是（$Na_{0.7}Ca_{0.6}$）$Mn_7O_{14}\cdot 2.8H_2O$。Giovanoli 等 (1970) 提出，这种晶体的结构为：$Na_4Mn_{14}O_{27}\cdot 9H_2O$；$Mn_7O_{13}\cdot 5H_2O$和$Mn_7O_{12}\cdot 6H_2O$。

5. 水锰矿 (Managanite)。

水锰矿即 γ－MnOOH，是三价过氧氢氧化物，它是 MnOOH 的稳定多环状结构。其结构类似于软锰矿的结构。一个链上八面体共享的 OH 基团的和相邻链上角共享的氧原子之间存在着氢键。

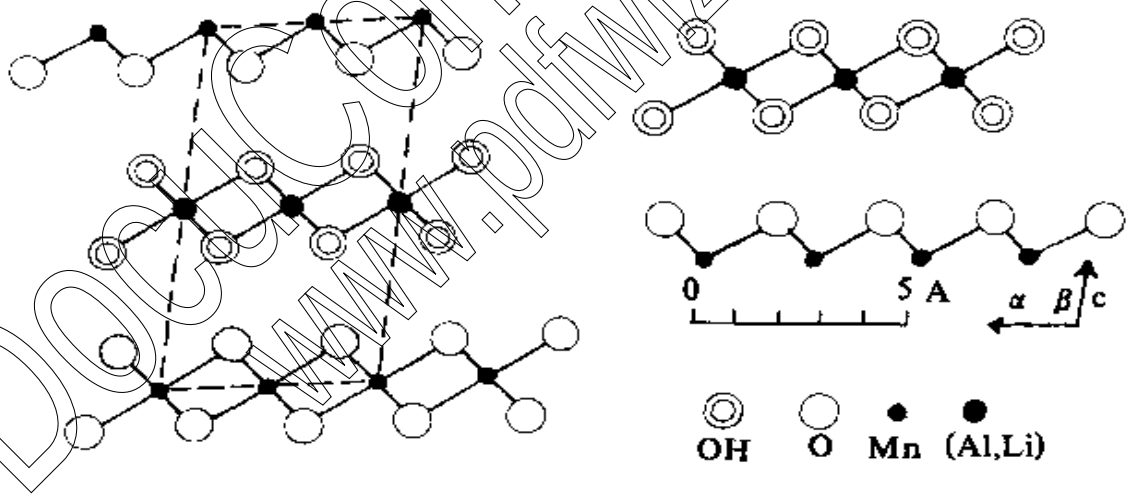


图 1－34　Lithiophorite *x z* 层结构图

(三) 环境沉积物中的锰氧化物和氢氧化物

在一定 Eh 和 pH 条件下，通过铁的氧化和水解作用可使地

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

球化学圈中的锰和铁得以分离，而锰仍然相当稳定。然而，通过铁和锰氧化物的共沉淀作用可以形成混合沉淀。

Bricker（1965）已经观察了连续氧化过程，其过程如下：菱锰矿（碳酸锰）→水锰矿→软锰矿，或菱锰矿→钠水锰矿→被氧化的钠水锰矿→含锰的六方锰矿→沉积矿中的六方锰矿，并且Zwicker等人（1962）已揭示出天然存在的六方锰矿很容易转化成软锰矿。在没有外来离子情况下，会使生成的矿物重结晶成六方锰矿，并最终生成热力学上稳定状态的软锰矿，适当的阳离子存在将导致产生锂硬锰矿或隐钾锰矿等系列矿物。

(四) 环境中的行为

1. 氧化和还原效应

在碱性条件下，锰在空气中很快被氧化。在接近中性的pH条件下，氧化作用发生很缓慢，最初产物是黑锰矿，然后形成水锰矿。氧化反应既可被土壤中的细小微粒催化，也可被MnO_2催化。在酸性条件下，也可形成高价锰氧化物。

锰的生物氧化作用已多次得到证实（Bromfield等，1950），在氧化中发挥作用的大量细菌和真菌已经被鉴别出来。

土壤中的还原是在厌氧条件下进行的，当细菌氧化有机质进行到溶解氧不足时就形成了厌氧环境。然后细菌利用高价态氧化锰作为氧的来源。

2. 表面反应

土壤中锰的矿物粒度很小，具有较大表面积。土壤中存在的各种氧化物的零点电荷范围从软锰矿的1.5到隐钾锰矿的4.6。除强酸性环境以外，土壤中的锰矿都带着很高的负电荷，有很大的吸附容量，尤其对重金属。这导致土壤中锰氧化物中累积着相对高浓度的重金属。Taylor和Mckenzie（1966）对整个土壤和由土壤中分离出的锰结核之间进行了比较分析，土壤结核采用

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

H_2O_2 提取结果表明，Co 高达 1.4%；Ni 0.4%；V 0.3%；Pb 0.25%；Cr 0.24%和 Zn 0.12%。

Tayhr 和 Melcenzie（1966）等对锰氧化物中的 Co 研究表明，Co 的吸附量大于其它重金属。在结构表面层中 Co 似乎取代了锰原子而存在，许多土壤中几乎所有的 Co 都与锰矿有关。Mckenzie 也证实了这种结果。这种积累在农业上有特别重要的实用性，正如 Adams（1969）所揭示的那样，植物对 Co 的利用很大程度上取决于土壤中锰的含量，土壤中锰氧化物对铅具有很大吸附能力。使用电子探测微分仪，Norsh（1975）观察到土壤中吸附于锰氧化物的 Pb 含量最高可达到 2%。

四、二氧化硅

(一) 概述

在自然界中二氧化硅以多种不同的矿物形式存在，即石英、方石英和蛋白石等，此外还有几种以硅玻璃形式存在。在这些矿物中，石英贮量最丰富，方石英广泛分布于火山岩和生物沉积形成的岩石中。蛋白石是无定形二氧化硅的水合氧化物，它组成了生物起源的硅藻岩和无机物起源的热液二氧化硅。含二氧化硅的生物蛋白石揭示了动物和植物起源的秘密。

在二氧化硅结构中，单元结构是 SiO_4 的四面体，四面体中的每一个 O 原子与相邻的四面体中 Si 原子连结形成三维立体结构，Si／O 的比例为 1：2。尽管所有二氧化硅多晶形矿物都具有四面体结构，但每种矿物的内部结构、物理性质及化学性质却都存在差异。

石英、方石英呈晶体结构，而历史上一直认为蛋白石是没有晶体结构的非晶质准矿物。现已查明，多晶形矿物会随温度而变化，从低温到高温，对称性增加，晶体结构都会有序地变化。低

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

温时，形成 α 或 β 型矿物；中温度时，形成 α_1 或 β 型矿物；高温度时，形成 α，β 或 β_2 型矿物。

(二) 石英

石英中的二氧化硅四面体几乎都是对称性的，其中有一个 Si—O 基团，键长为 1.6A Å，Si—O 键大约相当于共价键。石英的结构为四面体，沿 z 轴螺旋，呈网状结构 (见图 1-35)。每一四面体通过 120° 的旋转和平移，四体面以这种方式相连接，形成一种六面体结构。

多数有关方石英的文献都报道了在高温下形成的理想结构，低温下很难形成晶体结构。

(三) 蛋白石

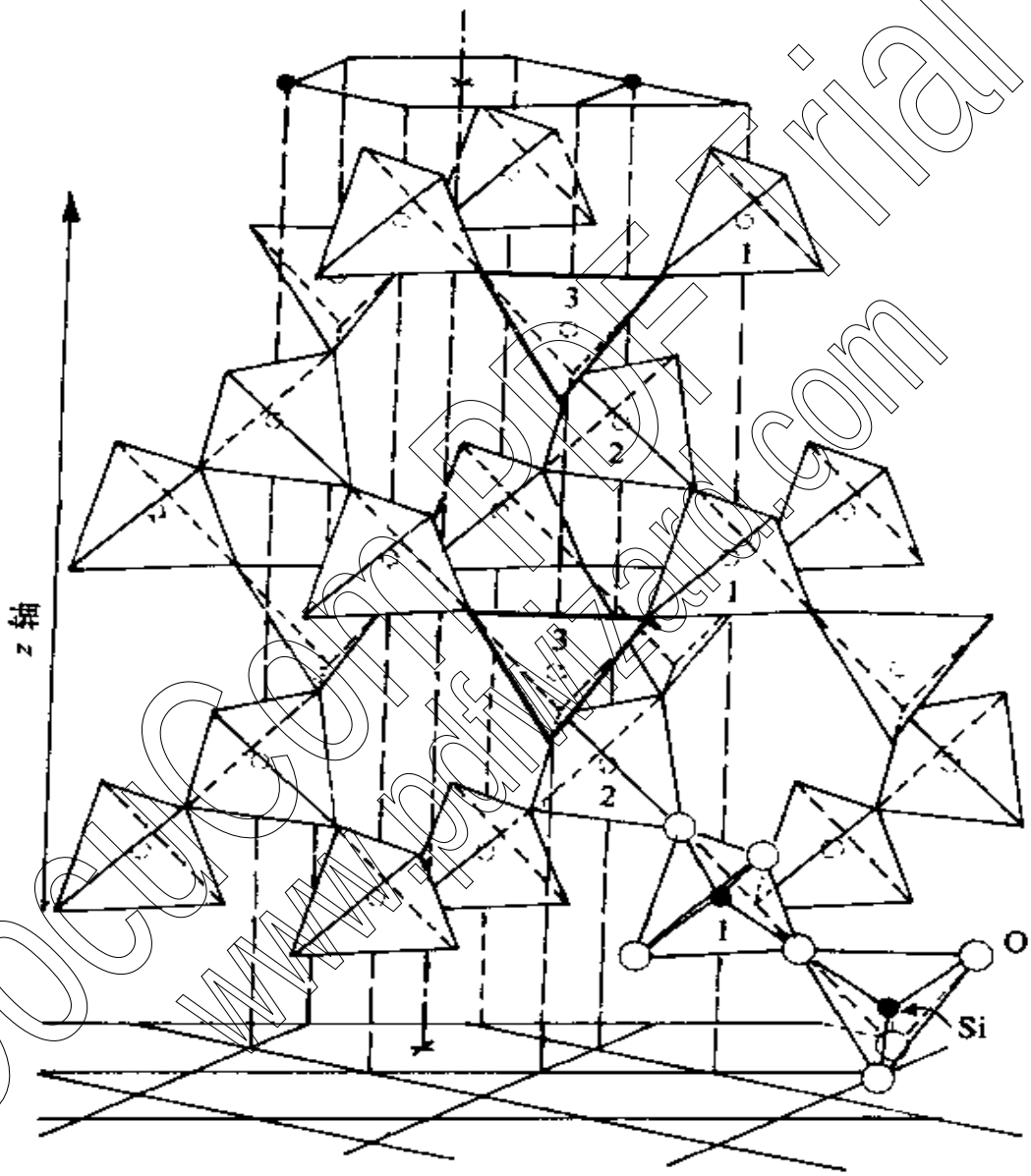
蛋白石具有两种不同的矿物结构。第一种是晶质结构，它涉及到原子基础上的蛋白石晶体化学并且有证据表明在蛋白体内部呈四面体排列。第二种是大分子结构，它以微小白色球状体结构单元进行物理排列，这种结构单元与前期的方蛋白石具有类似的特征，而且光衍射特征是相同的。

蛋白石与其它二氧化物多硅晶体之间的差异取决于排列顺序。由于蛋白石是由从小到大一系列变化的微观相组成，所以很难区分蛋白石和方石英，有些文献也常把它们相混淆。

Frondel (1962) 认为，蛋白石是一个晶体聚积体，这个聚积体由无序中间结构体组成。X-射线衍射分析表明，随着方石英数量的增加以及排列的逐渐有序，方石英会代替蛋白石而存在。Frondel (1962) 相信，蛋白石和方石英之间的关系与玉髓 (Chalcedory) 和石英之间的关系极为相似。相反，Sandens (1975) 在最新的衍射研究基础上提出，早期的蛋白石的微观结构是由方石英和磷石英所组成，但并未发现两种矿物共生的证据。

(四) 硅氧矿物的溶解性

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

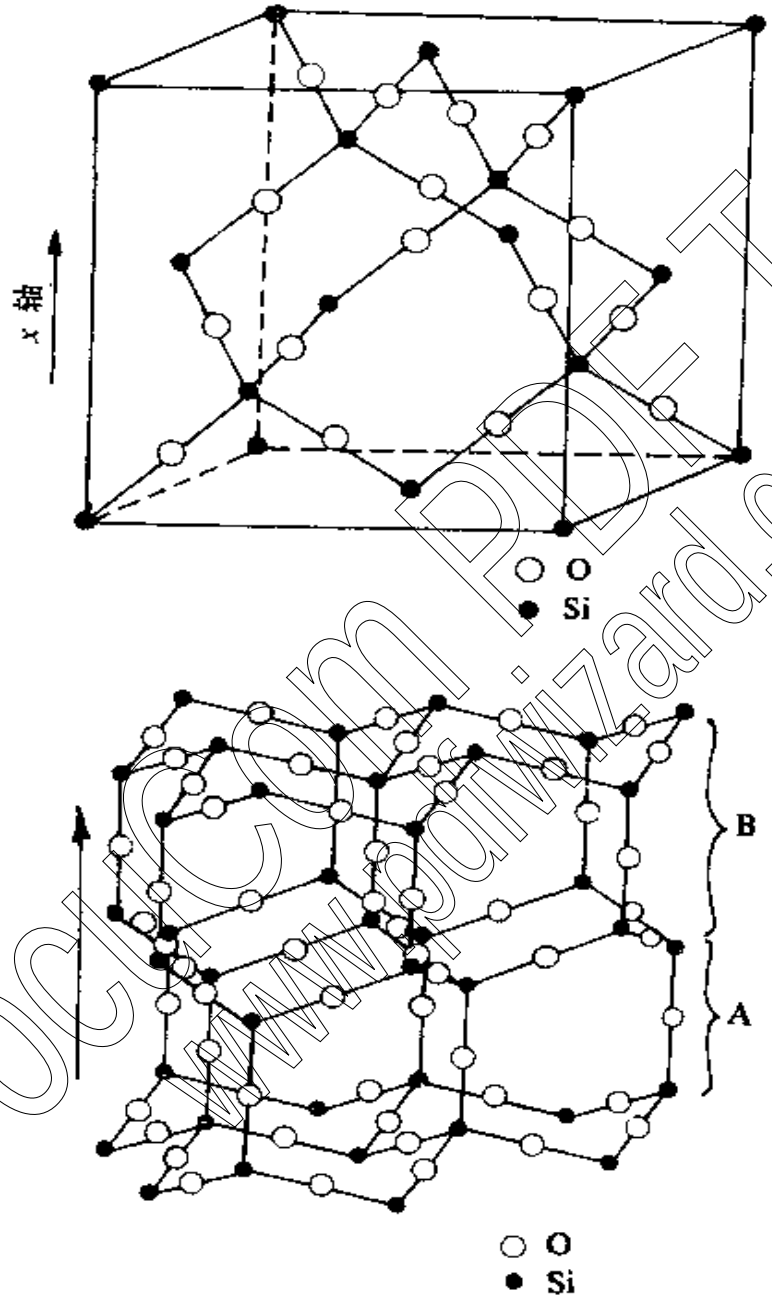


图 1-35　　石英的结构示意图

(引自 Larry P., Minerals in Soil environments (1986)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

硅氧矿物的溶解性随着二氧化硅四面体堆积的密度增加和排列有序化而下降，其溶解度由高到低，顺序一般为：非晶质二氧化硅、蛋白石、方石英和石英(图 1-36)。

多数研究结果表明，在室温和中性(pH≈7)条件下，非晶质二氧化硅的溶解度一般在 50～65mg／L (Si)的范围内。在过饱和溶液中，非晶质二氧化硅发生聚积，这是因为其聚积速度比晶质二氧化硅快。虽然非晶质二氧化硅的溶解和凝聚比石英快，但就非晶质二氧化硅本身来说，其溶解度和凝聚程度是非常低的，通常几个星期或几个月都不会达到平衡。

文献记载的蛋白石溶解度差异显著。无机或矿化的生物蛋白石的地区变化引起溶解度变化，一般在 10～15 mg／L (Si)。然而，Lewin (1961) 报道，以白垩纪到上新世形成的硅藻土未经任何处理其溶解度就低至 1mg／L (Si)，经酸洗后的硅藻土溶解度在 3～14mg／L (Si)之间。最近形成的硅藻土溶解度稳定在接近人工合成的二氧化硅胶体水平。Ktaus Kopf 猜测，生物蛋白石可能具有与其它非晶质二氧化硅相同的溶解平衡能力，但其溶解度非常低。根据对晶体特性、微粒大小及溶解性的观察，可以推测 50%～75%的植物组织中二氧化硅的溶解度在非晶质硅的溶解度范围内 (50～65mg／L)，而其余部分的溶解度明显地低于这一数值。从土壤中分离出来的蛋白石很可能具有类似于矿化的蛋白石的溶解度，早期形成的蛋白石的溶解度比预想的要低一些，这是因为比表面和表面能降低引起的。除了以上观点以外，蛋白石的溶解性也受晶体结构的影响，根据其排列情况，其溶解度预计在非晶质二氧化硅溶解度到石英溶解度之间。

许多研究人员已经测定了石英的溶解度，Henderson 等人把这些结果进行了总结归纳。尽管报道的数据在 0～14 mg／L (Si)之间，但多数结果都在 3～7mg／L 之间，但是似乎最大可能是

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

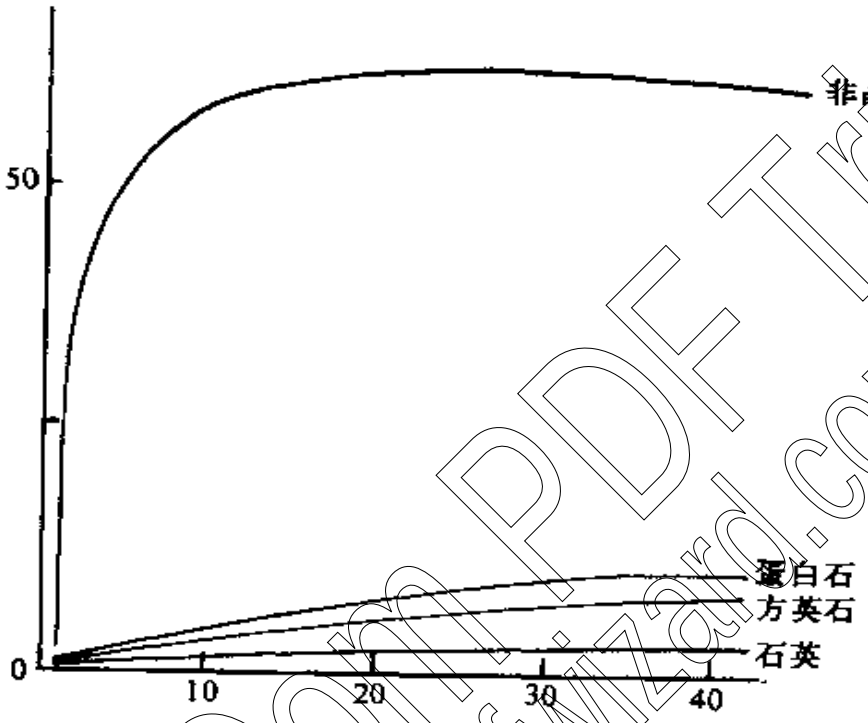
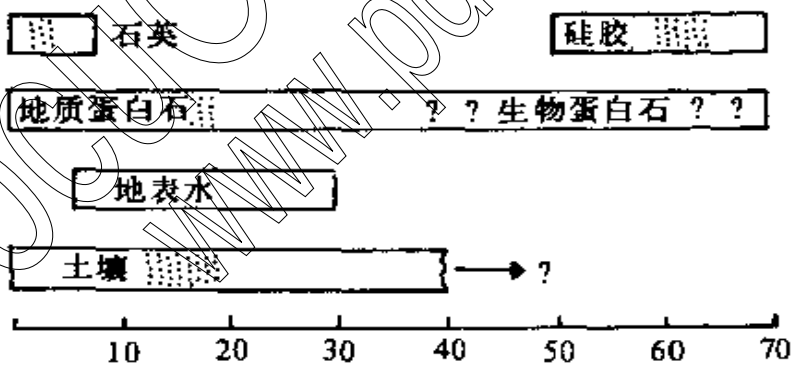


图 1-36a　溶解性硅随时间的变化图



硅溶液（mg／L）

图 1-36b　土壤和地下水中所发现硅和石英、硅胶、蛋白石、溶解度之间的关系

DOC CN PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

处在 3mg／L (Si) 左右。Pelto (1956) 报道，石英和周围介质之间的平衡在常温常压下非常缓慢，这是因为改变 Si—O—Si 键需要很高的活化能。

一般情况下所说的硅矿溶解度都是指室温和中性 pH 条件下的溶解度，然而，硅矿的溶解度是温度、pH、粒度和受破坏表层的函数。石英的溶解度在 150℃以上随温度呈线性关系，非晶质二氧化硅从 0℃开始随温度呈线性变化。Krauskopf 例出了非晶质二氧化硅的溶解度，0℃时 23～27 mg／L (Si)，25℃时 50～65 mg／L (Si)，100℃时 170～200 mg／L (Si)。

过去许多土壤学家和矿物学家错误地推测，pH 在 3～8 范围内，二氧化硅的溶解度随 pH 增加而增加。然而最新一些报道指出，pH 低于 9 时，二氧化硅溶解不依赖于 pH 变化，和反当 pH＞9 时溶解度增加很快，溶解度在 pH＞9 时的增加是由于硅酸离解产生的。如下所示：

$$Si(OH)_4+OH^- \rightleftharpoons Si(OH)_3O^-+H_2O$$

Lidstorm (1968) 总结了不同粒度石英的溶解度，结果表明石英的溶解度随着粒度的减小而增加。Iler (1955) 报道了类似的结果。实验结果表明颗粒 250～500μm 的石英在 200 天以后其溶解度仍为零，而当粒度＜5μm 时，43 天后溶液中 Si 浓度达到 3mg／L。

第五节　我国河流悬浮沉积物的组成

河流悬浮沉积物是水流对流域岩石、风化壳及土壤侵蚀、搬运、悬移或沉积的产物。这些悬浮沉积物具有大量的自然胶体，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

对排入河流的各种污染物均有很强的吸持能力，是研究重金属、有毒有机物等污染物在河流水环境中迁移转化行为的主要对象之一。近十多年来，国内一些学者对我国主要河流的悬浮沉积物开展了研究工作。陈静生与程承旗对我国东部分布于寒温带到亚热带的 20 多条重要河流的悬浮沉积物进行了系统研究。

一、我国河流悬浮沉积物中的矿物组成

(一) 悬浮沉积物的粒度组成

研究结果表明 (表 1-13)，我国黑龙江、松花江、黄河、长江、珠江支流等 27 条河流的悬浮沉积物中的粘粒含量处于 21%～58%之间。东北地区的河流悬浮沉积物粘粒普遍高，大部分河流＞50%，其次是东南沿海的南方诸河，处于 45～50%之间，界于两地区之间的是华北、华中地区的河流，粘粒含量相对较低，一般低于 45%，尤其是黄河为最低，仅为 21%左右。这显然与其流域内大面积分布着以粉砂为主的黄土性沉积物有关。

表 1-13　我国东部河流悬浮沉积物颗粒组成 (mm)

样号	河流	采样点	＜0.05	＜0.03	＜0.01	＜0.005	＜0.002
1	黑龙江	漠河	100	89.1	74.1	68.5	58.2
4	黑龙江	同江	100	90.1	78.9	71.2	53.6
2	嫩江	齐齐哈尔	100	88.9	71.2	59.8	46.5
3	汤旺河	浩良河	100	89.2	73.6	64.5	58.3
7	穆棱河	虎林	100	88.3	79.6	66.7	56.2
5	松花江	同江	100	81.9	72.1	61.6	56.3
8	松花江	哈尔滨(上)	100	84.5	69.8	53.2	49.1
6	乌苏里江	饶河	100	79.6	68.2	51.3	44.5
10	二松花江	吉林 (上)	100	81.7	66.3	57.1	52.3
12	图们江	图们	100	82.3	63.2	54.1	47.8

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

样号	河流	采样点	<0.05	<0.03	<0.01	<0.005	<0.002
31	鸭绿江	玉江岛	100	76.9	64.8	56.2	48.5
13	辽河	通辽	100	81.8	66.8	51.3	42.3
14	滦河	下板城	100	82.9	61.9	49.4	39.5
15	黄河	郑州	100	76.9	51.3	31.9	21.5
20	汉水	沔阳	100	81.3	56.8	41.9	40.1
16	长江	南京(上)	100	86.3	57.8	48.5	39.6
23	黄浦江	上海(上)	100	79.8	69.8	61.2	48.5
25	钱塘江	杭州	100	78.6	64.5	54.3	47.2
22	赣江	南昌	100	81.6	68.5	56.1	45.6
26	闽江	福州	100	76.6	69.8	57.2	49.2
28	西江	肇庆(上)	100	81.2	70.1	57.3	51.2
27	东江	新塘	100	78.9	68.3	53.5	49.5

(二) 悬浮沉积物的粘土矿物组成

从各河流悬浮沉积物中的矿物组成来看，主要由蒙脱石(Mon)、伊利石(I)、高岭石(K)、绿泥石、石英、长石等组成，表 1-14 列出了我国 27 条河流悬浮沉积物中的矿物组成。

从研究结果表明，我国从北到南河流悬浮沉积物中的粘土矿物组成呈现了明显的地带性差异。

(1) 蒙脱石相对含量总体上由北往南随纬度逐渐减少，相反高岭石则逐渐增加，两者比值 M / K 显著下降 (见图 1-37)。

(2) 粘土矿物组合中，由北往南由 2∶1 型矿物为主，向 1∶1 型矿物为主逐渐演变。

这种地带性分异规律，是生物气候条件下悬浮沉积物来源区成土过程演化发展的自然结果。这一结果与我国东部季风区土壤中粘土矿物的演化规律相吻合 (中国土壤，1978)。

(三) 碳酸盐和氢氧化铁

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

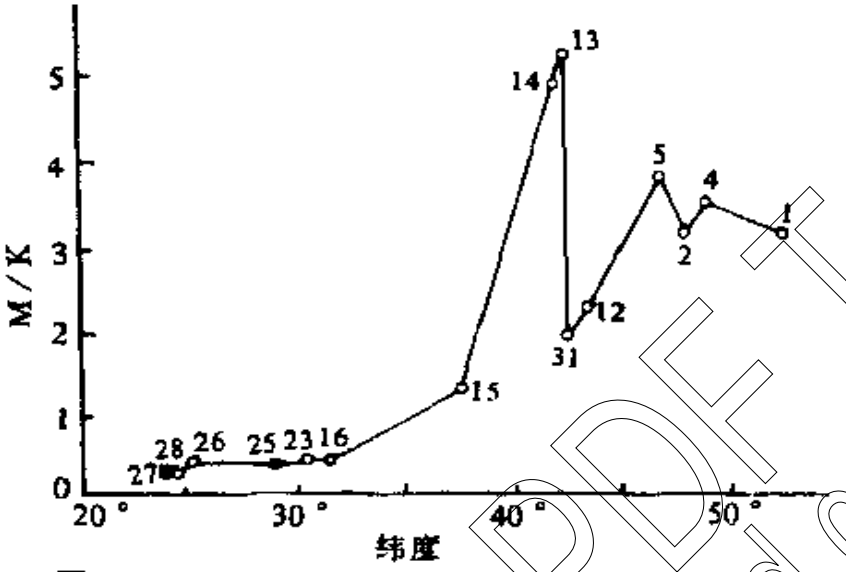


图 1-37　我国东部河流悬浮物中蒙脱石和高岭石含量比值(M／K)变化图

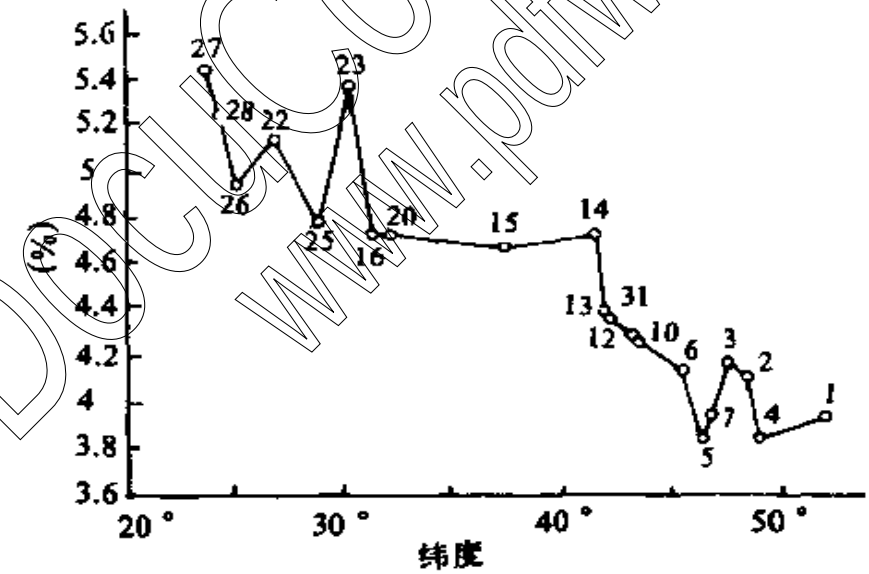


图1-38　我国东部河流悬浮物中铁锰氧化物相中 $Fe(OH)_3$ 含量的纬度变化图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

碳酸盐、铁锰氧化物是悬浮沉积物中另一类重要的组分。这些组分大多数经历了风化淋滤，迁移转化，水解再沉淀等表生地球化学过程，含量虽低，但在吸持和束缚重金属等污染物方面作用是很大的。表 1-14 中已列出了我国 27 条河流悬浮沉积物中碳酸钙和氢氧化铁的含量。从总体来看，从北往南纬度降低，氢氧化铁的含量明显增加 (见图 1-38)，这与我国东部不同地理地

表 1-14　我国东部河流悬浮沉积物中矿物组分含量表

河流	Mon	I	K	M/K	$CaCO_3$	$Fe(OH)_3$
黑龙江	52.00	32.00	16.00	3.25	0.55	3.93
黑龙江	–	–	–	–	–	3.85
嫩江	54.00	31.00	15.00	8.60	–	4.11
汤旺河	52.00	32.00	16.00	3.25	1.49	4.17
穆棱河	–	–	–	–	0.36	3.96
松花江	58.00	27.00	15.00	3.87	–	3.85
松花江	52.50	33.50	14.00	3.75	0.74	4.46
乌苏里江	–	–	–	–	1.61	4.14
第二松花江	–	–	–	–	–	4.27
图们江	52.00	26.00	22.00	2.36	2.05	4.28
鸭绿江	47.00	30.00	23.00	2.04	3.87	4.37
辽河	58.00	31.00	11.00	5.37	0.42	4.37
滦河	59.00	29.00	12.00	4.92	13.12	4.72
黄河	42.00	28.00	30.00	1.40	1.80	4.66
汉水	–	–	–	–	8.09	4.72
长江	16.00	41.00	43.00	0.37	6.28	4.72
黄浦江	17.00	39.00	44.00	0.39	1.71	5.36
钱塘江	17.00	35.00	48.00	0.35	–	4.77
赣江	–	–	–	–	6.78	5.13
闽江	18.00	28.00	54.00	0.33	7.49	4.93
西江	14.00	33.00	53.00	0.26	3.41	5.24
东江	15.00	27.00	58.00	0.26	2.53	5.42

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

带土壤中，次生 $Fe(OH)_3$ 的含量由北往南脱硅富铁铝化作用增强相应增加的趋势是完全一致的。

$CaCO_3$ 的纬度变化规律不如 $Fe(OH)_3$ 的明显，总的情况是黄河悬浮沉积物 $CaCO_3$ 含量最高，其次是闽江、长江等河流，东北的河流以及其它南方河流的含量，明显偏低。黄河中 $CaCO_3$ 含量高与其部分流域广布黄土以及处于干旱、半干旱的荒漠、草原地带有关。至于南方部分河流悬浮沉积物中 $CaCO_3$ 含量偏高，与碳酸盐类沉积岩广泛分布有关。

二、我国河流悬浮沉积物中的有机质组成特征

我国东部的 27 条河流悬浮沉积物中有机质含量及组成表现出明显的地带性规律（表 1-15）。

表 1-15　我国东部河流悬浮沉积物中的有机质组成

样号	河流	样点	Orq	H+F	H		F		h		H/F
					A	B	A	B	A	B	
1	黑龙江	漠河	5.88	1.54	0.82	14.52	0.72	12.20	4.33	73.77	1.15
4	黑龙江	同江	5.23	1.58	0.76	14.46	0.82	15.69	3.66	70.15	0.92
2	嫩江	齐齐哈尔	4.37	0.64	0.33	7.44	0.32	7.21	3.72	85.35	1.03
3	汤旺河	浩良河	6.84	2.84	1.44	21.07	1.40	20.45	3.99	59.48	1.03
7	穆棱河	虎林	4.89	0.73	0.32	6.45	0.41	8.39	4.17	85.36	0.77
5	松花江	同江	2.78	0.35	0.13	4.68	0.22	7.87	2.43	87.45	0.59
8	松花江	哈尔滨（上）	3.93	0.93	0.40	10.22	0.53	13.38	3.01	76.40	0.76
6	乌苏里江	饶河	3.50	0.74	0.33	9.47	0.41	11.62	2.76	78.92	0.82
10	第二松花江	吉林（上）	4.03	1.25	0.45	11.19	0.80	19.82	2.78	69.00	0.56
12	图们江	图们	2.06	0.62	0.23	11.23	0.39	18.81	1.43	70.10	0.60
31	鸭绿江	玉江岛	2.63	0.54	0.21	11.36	0.32	17.65	1.23	70.99	0.67
13	辽河	通辽	2.67	0.53	0.24	9.25	0.29	11.01	2.09	79.74	0.84
14	滦河	下板城	3.47	0.73	0.30	8.82	0.43	12.68	2.68	78.50	0.70
15	黄河	郑州	0.61	0.13	0.02	3.44	0.11	17.45	0.48	79.11	0.20

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

样号	河流样点		Org	H+F	H		F		h		H/F
					A	B	A	B	A	B	
20	汉水	河阳	1.18	0.24	0.08	6.54	0.16	13.91	0.94	79.55	0.47
16	长江	南京(上)	1.16	0.24	0.07	5.95	0.17	14.41	0.92	76.91	0.41
23	黄浦江	上海(上)	3.78	0.23	0.07	1.76	0.16	4.25	3.55	93.96	0.41
25	钱塘江	杭州	3.02	0.36	0.10	3.44	0.25	8.40	2.66	88.12	0.41
22	赣江	南昌	5.90	0.44	0.11	1.91	0.33	5.57	5.46	92.52	0.34
26	闽江	福州	6.21	1.03	0.26	4.19	0.78	12.50	5.81	83.35	0.33
28	西江	肇庆(上)	2.61	0.37	0.11	3.65	0.25	9.36	2.26	87.01	0.44
27	东江	新塘	3.02	0.34	0.09	3.14	0.24	8.02	2.67	88.66	0.39

注：Org＝有机质总量；H+F＝腐殖酸；H＝胡敏酸；F＝富里酸；h＝胡敏素；A＝悬浮沉积物中相对含量；B＝有机质中相对含量。

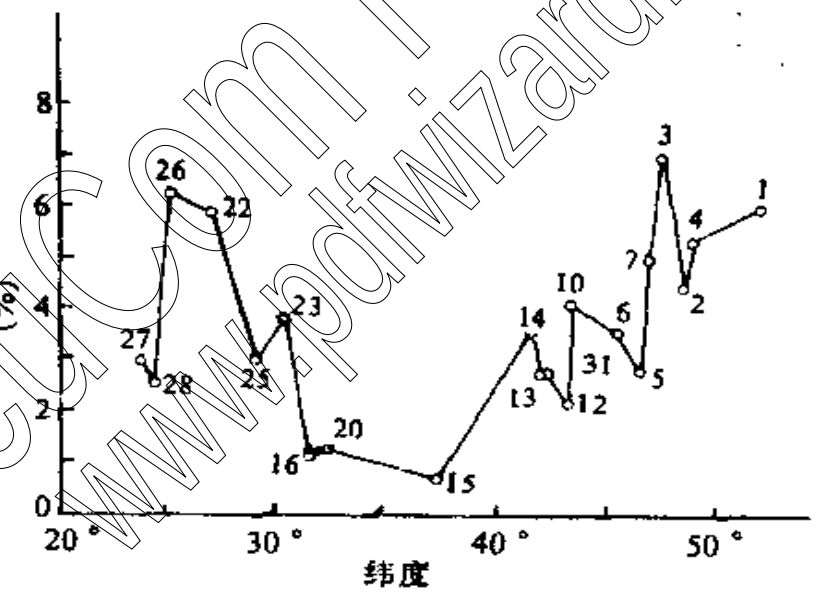


图 1-39　我国东部河流悬浮物有机质总量纬度变化图

(1) 有机质总量在东北地区及南方部分河流悬浮沉积物中的含量明显高于中部地区的黄河、长江诸河，随纬度分布呈一“V”

DocCom PDFTrial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

字型分布(图 1-39)。有机质总量的大小，除了受水热条件控制外，还有赖于河流流域的植被分布、土壤有机质含量等。黄河悬浮沉积物中有机质含量最低，显然与其流域植被覆盖率低、土壤松散、水土严重流失有关。至于南方部分河流，如闽江、赣江等河流悬浮沉积物中有机质偏高的原因，很可能是因为其流域植被发育，有机质含量高，悬浮沉积物中有较大量的非腐殖化有机物的缘故。它们的腐殖酸含量并不高的事实，说明了这一点。

(2) 河流悬浮沉积物中腐殖酸包括富里酸(FA)和胡敏酸(HA)的含量呈现出北高南低的变化规律(图 1-40)，这与有机质总量的变化趋势不同，表明水热条件对腐殖酸的形成和累积具有更为重要的作用。

(3) 富里酸和胡敏酸是有机质演化过程中两个阶段的产物，前者的总酸度、功能团数量及亲水性等特性都高于后者。从我国东部不同地理地带中两者的比值(H/F)的变化状况看，南方的比值明显高于北方，显示出南方的高温多雨条件下，悬浮沉积物中腐殖质化程度相对比较低的特点。

三、我国河流悬浮沉积物中元素分布的地理差异性

(一) 河流悬浮沉积物中的元素分析特征

我国东部 20 多条河流悬浮沉积物中元素分布表现出了一定地带性差异和聚合特征(表 1-15)。从总体而言：

(1) Cu、Cd、K 和 Na 与纬度呈很好的相关性，反映了地理地带性环境条件对这些元素在悬浮沉积物中的分布有显著的影响。

(2) Ca、Al、Pb 诸元素也与纬度变化呈显著相关，这三个元素有一共同特征，在长江以北的河流中，它们的含量随纬度的降低基本保持在一个水平，表明影响这些元素含量变化的因素较

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

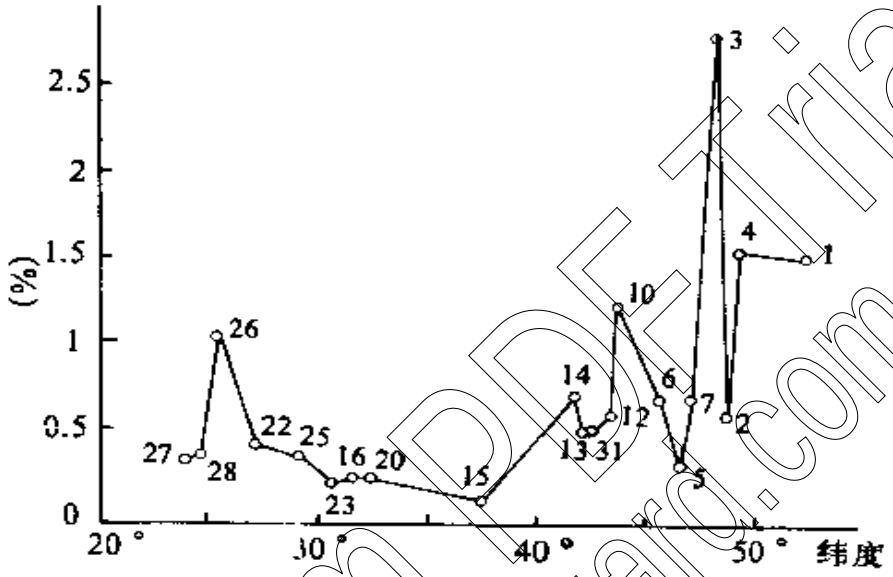


图1-40　我国东部河流悬浮物腐殖酸含量纬度变化图

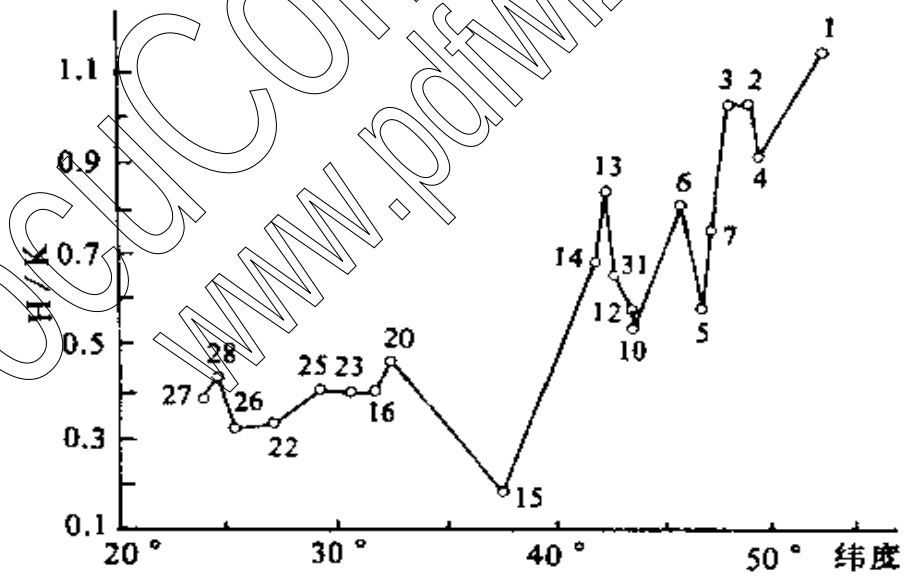


图1-41　我国东部河流悬浮物胡敏酸和富里酸比值(H／K)纬度变化图

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

为复杂，水热条件与纬度变化有关环境因素在北方不起支配作用。

(3) Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Mg、Zn 等与纬度变化关系不大，这是由于这些元素在表生环境中大多以结晶态赋存于硅酸盐矿物晶格中，其含量变化受流域基岩背景、悬浮沉积物的粒度等非地理性因素的影响。

在我国东北、华北华中及东南各地区中河流悬浮沉积物的元素组成具有特定的聚类特征，Cu、Pb、Cd、Al、Na、Mg、Ca、9 个元素在上述三个地理区中的分布有明显的差异，而其它元素 Fe、Ni、Co、Cr、Mn 无显著差异，而且这个元素皆为亲铁元素，这与前面讨论的不随纬度变化的结果是一致的。

1. 元素平均含量的差异

按照各元素的算术平均值，碱金属和碱土金属 K、Na、Ca、Mg 元素在东南区中含量最低，而 Al 和亲铜元素 Cu、Pb、Zn、Cd 则含量最高，在东北、华北华中两区中，元素的平均含量比较接近。不过 Ca、Mg 在华北华中区相对高富集，反映了干旱地区与其它区河流悬浮沉积物中元素组成具有不同的特点。

2. 元素组合特征差异

比较分析各区河流悬浮沉积物中元素组合分布特征，发现各区中元素都明显分为两大类，各类的组合特征也明显不同。

东南区：一类 Fe、Al、Pb、Zn、Cd；

二类 Na、K、Mn、Ca、Mg、Co、Ni、Cr、Cu。

华北华中区：一类 Na、Ca、K、Mg；

二类Ni、Mn、Fe、Al、Cr、Zn、Cd、Pb、Co。

东北区：一类 Cu、Pb、Zn、Cd；

二类Mg、Al、Ca、Co、Ni、Fe、Cr、Na、Mn、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

K。

东南区中 Pb、Zn、Cd 与铜分离而与 Fe、Al 紧密相关。反映富铁铝化作用较强时所具有的元素聚类特征；东北区中亲铜元素独立形成一类，反映其独特的元素组合特征；与上述两区不同，华北华中区碱金属、碱土金属自成一类，形成了较干旱地区悬浮沉积物元素组成的独特特点。

从主成分分析的结果可进一步了解三区中河流悬浮沉积物元素分布差异的某些特征。

(1) 铁元素在各区中对环境变化的敏感反映程度基本一致，这和前面得到它们在各区中含量变化无显著差异的结论是一致的。

(2) 东南与东北区共同的特点是 Ca 元素对环境变化的敏感反映较弱，华北华中区恰恰相反。这是由于前两区同为相对较强的淋滤区，土壤中 Ca 含量很少；而后者区域存在黄土以及某些土壤中有钙积层之故。

(3) 东南区与东北区不同之处是 Al 元素分布含量不同，这反映了富铝化作用在两区中的发育程度不同。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第二章　沉积物矿物质与有机质的相互作用

沉积物中存在一系列自然胶体，如粘土矿物、有机质、铁、锰、铝的水合氧化物以及二氧化硅胶体等，这些胶体在金属、有毒有机物以及营养性污染物等的迁移转化中，起着极为重要的作用。然而上述胶体几乎很少单独存在于沉积物中，往往共存在一起，互相作用。因此在讨论各类污染物被各种自然胶体吸附、络合以及分配等反应之前，我们对沉积物中矿物质与有机质之间的各种反应分别加以阐述。

第一节　矿物质对腐殖质的吸附作用

一、矿物质和有机质复合体模式

沉积物是一系列生物反应和化学反应的基质，在生物化学和地球化学过程中具有重要的作用。悬浮物是指河水携带的粘土、粉砂和碎屑以及有机质等。在湖泊中，它们是由河流带入的颗粒物，或者是生物有机体，如浮游植物和浮游动物等的生物碎屑组成。而在自然环境中，往往有机质和铁锰氧化物包裹了悬浮物和沉积物的其它无机颗粒，改变了悬浮物中矿物质的性质。所以说，沉积物并不是简单的无机矿物质和有机质的相加，而是被有机质和铁锰氧化物等胶体包围的氧化硅、氧化铝、碳酸盐和硅酸盐。有机质等能包裹于矿物质表面完全是由于氧键、氢键和阳离子的交换作用的结果。图 2-1 概略地表示了自然水环境中矿物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

质和有机质复合体的结合模式。Lion 等人（1982）的研究表明了有机质和金属包裹作用的重要性。

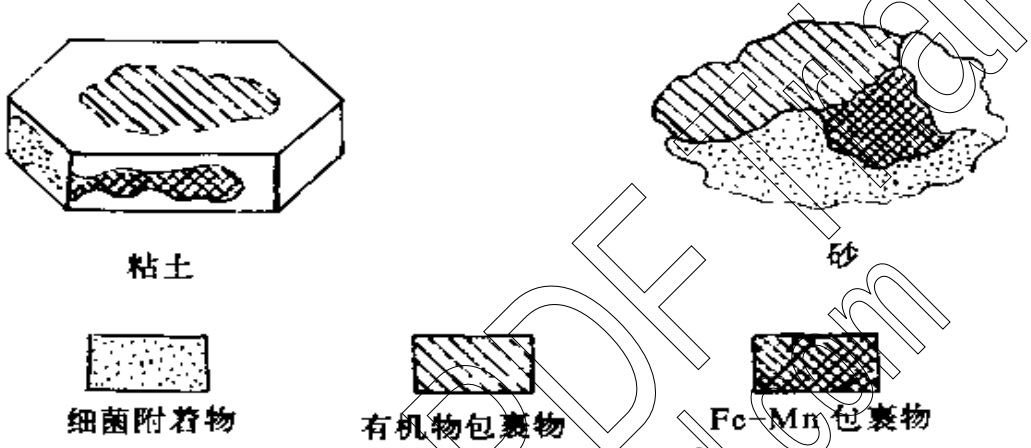


图 2-1　河流悬浮沉积物上的有机包裹物

由于有机质的包裹和细菌的附着（它们使自身附着于颗粒物上），致使沉积物表面含有各种细菌。这些细菌靠纤维或分泌的粘液而附着于沉积物（这类纤维和分泌的粘液是多糖聚合物）。在沉积物表面由于细菌不断作用，消耗了有机质，改变了沉积物的表面性质。因此沉积物中有机碳的重量百分数可能仅为 2%，但是从表面积看，有机碳占据的可接近 90%。例如：有机质被吸附到氧化铝表面后，氧化铝的等电点可从 pH9 下降为 pH5（Davis, 1980; Kwong 和 Huang, 1981）。这说明了沉积物表面的负电荷与有机质的阴离子羧基有关。

因此沉积物既可作为吸附反应的表面，也可作为细菌活动的表面。如果我们了解了悬浮物和底泥的上述性质，就能比较准确地了解河流和湖泊中的地球化学过程和生物化学过程。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、矿物质和有机质之间的作用力

沉积物中，矿物质和有机质往往形成一无机-有机复合体，这是由于它们存在各种表面电荷和作用力，这些作用力除了可以与环境中存在的各类污染物发生作用外，它们两者之间的相互作用和反应也是十分重要的。在此，我们着重介绍一下发生在沉积物的矿物质和有机质之间的各种主要作用力。

（一）氢键（弱离子交换）

沉积物表面吸附自然有机质的一种十分重要的作用力是氢键。沉积物对自然有机质的吸附过程中氢键主要作用于以下三种反应中：即含氮化合物与氧化硅之间，有机酸与氧化铝之间以及有机酸与针铁矿之间。图 2-2 表示了氢键结合的几个实例，这也可以看作是一种弱离子交换的实例。

1 氧化硅表面

含氮有机质和氧化硅的结合往往与氧化硅的酸性性质有关，也就是说，氧化硅要贡献出一个质子，而有机碱要接收一个质子。因此，对于质子的交换，在适当的 pH 范围内，氢键可致使有机碱与氧化硅相互结合。

有机碱与氧化硅的相互结合，早已为人们所熟知，这一原理被人们广泛地应用于液相色谱中。对于天然样品来说，在 pH 为 5～8 之间，氢键的作用十分显著。由于氧化硅的零点电荷 (ZPC) pH 为 2.0 (Stumm 和 Morgan，1981)，所以在 pH 值大于 2.0 时，氧化硅由于失去质子而带负电荷，其表面形成相当于弱的阳离子交换树脂。然而，在 pH 值小于 5 时，有机碱带正电荷，其阳离子在氧化硅表面发生离子交换。另外，在 pH 值小于 5 时，有机碱必然地与阳离子交换位上的氢离子竞争。因为与其它离子相比，弱离子交换位更倾向于与氢离子结合，所以在低

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

pH 值时，阳离子交换不起主要作用。

弱的离子交换作用包括表面离子交换引起的吸附剂的质子化作用。对于质子化离子，当弱离子交换作用发生时，通常存在离子选择性交换作用，如有机酸和有机碱。在弱碱情况下（如杂环氮原子）持留作用的机理是一种弱氢键，如图 2-2 所示。

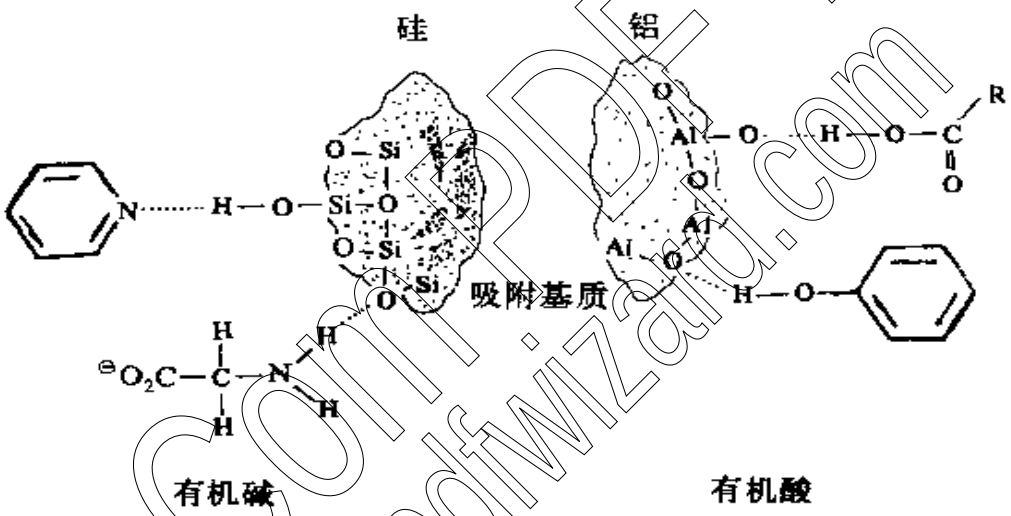


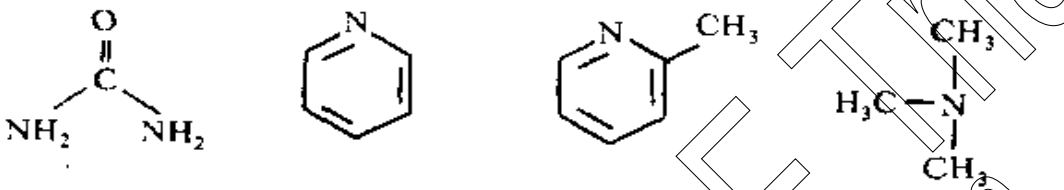
图 2-2 沉积物中有机质和矿物质表面的两种主要氢键结合示意图

（引自 E.M.Thurman, Organic Geochemistry of Natural Water, 1986）

图 2-3 列举了几种具有不同 pK_b 的有机碱。例如有一种胆碱这种化合物含有一个永久性正电荷，可以通过阳离子交换作用结合于沉积物表面，三甲基氨基酸带正电荷，pH＜10，可以通过阳离子交换作用被吸附。芳香碱如氮苯和甲基氮苯，pK_b 较低，它在大多数天然水体的 pH 条件下，可以通过氢键与矿物作

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

用。另外，尿素是一种弱碱，无论是阳离子交换还是氢键，都不能使它与矿物发生作用。



脲	吡啶	甲基吡啶	三甲基吡啶
$pK_b = 0.2$	$pK_b = 5.2$	$pK_b = 6.5$	$pK_b = 9.8$

图 2-3　能够通过阳离子交换和氢键结合于氧化硅表面的几种有机碱的结构和 pK_b

2. 氧化铝表面

氢键（弱离子交换）是碱性的氧化铝表面与有机酸结合的机制。这种机制，是有机酸中羧基或酚醛羟基上的氢与氧化铝中的氧相结合。氧化铝是一种碱性吸附剂，在 pH 值为 3～9 时，它能发生吸附作用。然而当 pH 值大于 9 时，则氧化铝表面带负电荷，不与有机酸结合。

沉积物表面与有机质的结合主要也是这种机制。例如：Davis (1980)，Davis 和 Gloor (1981)，Davis (1982) 已测出了氧化铝表面对天然有机质的吸附。他们分离了瑞士的 Greifensee 湖中的天然有机质，并按分子量分成三部分。发现纯氧化铝表面零点电荷的 pH 值为 9，但是在他们所研究的整个 pH 值范围内，当天然有机质存在时，它都带一个负电荷。这说明有机质发生了表面吸附作用，并使氧化铝表面带负电荷。

他们还发现，在 pH 值为 6 时，天然有机质吸附量最大(如

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

图 2-4 所示)，且分子量大的有机质，其吸附量也大。而分子量小的有机质，其吸附量也小。然而，若以摩尔为单位，差别可能相对小些。对于上述三部分不同分子量的有机质，都在 pH 值为 6～7 时，吸附量达到最大(在这些实验中，氧化铝的浓度为 1g／L)。

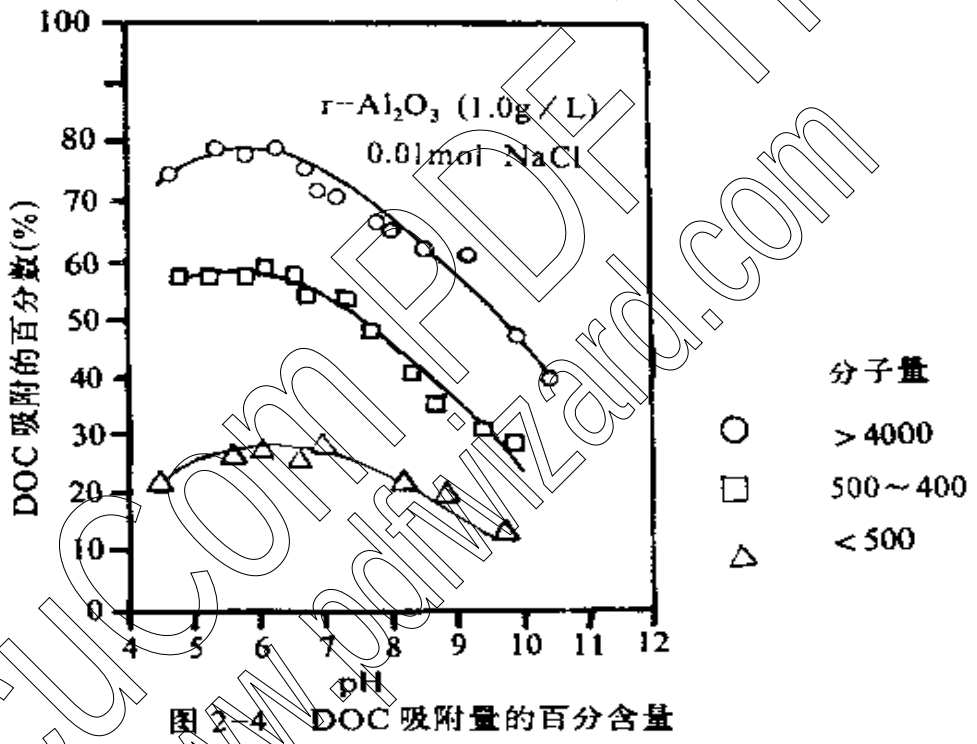


图 2-4 DOC 吸附量的百分含量

图 2-4 在不同 pH 条件下有机质被氧化铝的吸附作用

Davis 和 Gloor 认为，有机酸在氧化铝表面上的吸附是悬浮颗粒物改性的主要机理。因此，土壤、沉积物和天然水中的氧化铝的表面将很快包裹上一层天然富里酸、胡敏酸和简单有机化合物。

Davis (1982) 假设，有机酸在氧化铝表面的吸附作用是氧化铝表面的羟基与有机质的酸性功能团之间的络合作用。在这种机

DOCUCOM PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

制中，每个被吸附的分子将在有机分子的羟基和羧基或酚醛基团的质子化的表面之间形成络合物。络合物分子能够与几种功能团立即结合。一般认为，每个富里酸分子平均有 10 个羧基功能团。因此，当有许多有利于吸附作用的基团存在时，弱的物理吸引力可以得到加强。Davis 用下列方程式描述了这一吸附作用：

$$xMeOH+yH^{+}+H_bA^{b-z}=[(MeOH)xH_{y+b}A]^{y+b-z}$$

式中：MeOH——金属氢氧化合物(以氧化铝为例)；

H——质子；HA——水富里酸的羧基。

氧化硅表面是酸性的，在 pH 值大于 3 时，其表面放出一个质子而带负电荷，氧化铝表面呈碱性，在 pH 值小于 9 时从溶液中接收质子而形成带正电的表面。Davis（1982）得出结论，被氧化铝表面吸附的有机质仅有少量负电荷，这说明质子的酸度被中和了。对包裹了有机物的氧化铝进行滴定和电泳测量就可得出上述结论。Tipping (1982) 在研究氧化铁对有机质的吸附时，也得出了同样的结论。

已经发现，在氧化铝中，铝可被配位体络合。Davis（1982）发现，被吸附的有机质比溶液中的有机质酸性弱一些。根据这一发现，他推断，在氧化铝表面的吸附过程中，也可能包含有水杨酸的吸附位。

Davis (1982) 论述了天然系统中这一机理的重要性。有机质在颗粒物矿物表面性质的改性中起了重要的作用，吸附有机质在矿物表面所覆盖的面积的大小决定于水溶液的 pH 值、矿物表面的等电点以及无机电解质的组分。他指出，虽然溶解态有机碳的浓度很低，但有机质在矿物表面的覆盖面很大。Tipping (1981) 估计，在英格兰的 Esthwaite 湖中，在有机物的正常环境浓度

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

下，针铁矿表面的 30%～40%被有机质所覆盖。

3. 氢氧化铁表面

与氧化铝表面类似，氢氧化铁（如针铁矿）表面也可吸附有机碳。Tipping (1981) 以及 Tipping 和 Cooke (1982) 对这一过程进行了进一步的研究，他们发现，针铁矿能够吸附水中的天然有机质，吸附量随 pH 值而改变（见图 2-5）。Tipping 和 Cooke (1982) 所提出的这一机制不是前面所讲述的氢键（弱离子交换）机制，而是上面提到的溶解态腐殖质中羧基的配位体交换机制。这一机制中，羟基被具有共价键的针铁矿表面的羧基所置换。Tipping 和 Cooke (1982) 认为，这种机制既包含了有机质在二价阳离子（如 Ca、Mg）表面附近被吸附，也包含了腐殖质与氢氧化铁表面的络合。图 2-6 表示了这一过程。

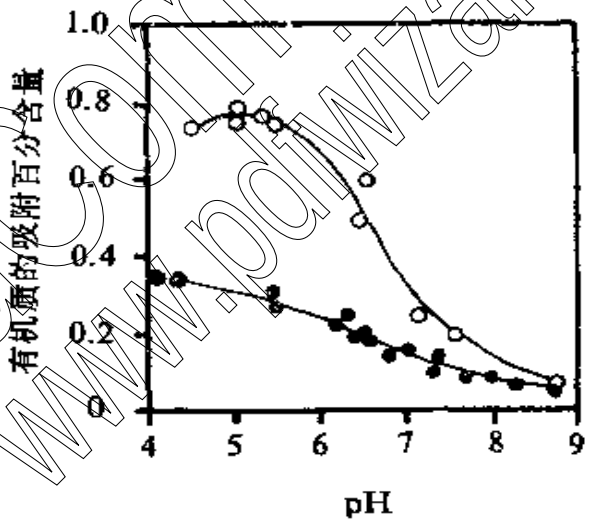


图 2-5　不同 pH 条件下针铁矿对可溶性有机质的吸附作用

从 Tipping 的研究中，人们知道针铁矿等电点在 pH 值为 7.0～8.4 之间。因此，pH 值在 5～6 时，天然有机质的吸附量最

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

大，表面带有正电荷。由于在腐殖质的吸附过程中释放出了羟基，所以针铁矿对富里酸的吸附可以看作是一种配位体交换(Parfitt 等人,1977)。有些看法与 Davis (1982) 提出的机理相类似,也可以用来解释针铁矿的吸附作用。以同样机制吸附腐殖质的另一种吸附剂是 δ-氧化锰，这种氧化锰的等电点是 7.2，在 pH 值小于 7.2 时，它能够吸附腐殖质。氧化铝和氢氧化铁的吸附是一个十分有意义的研究领域。

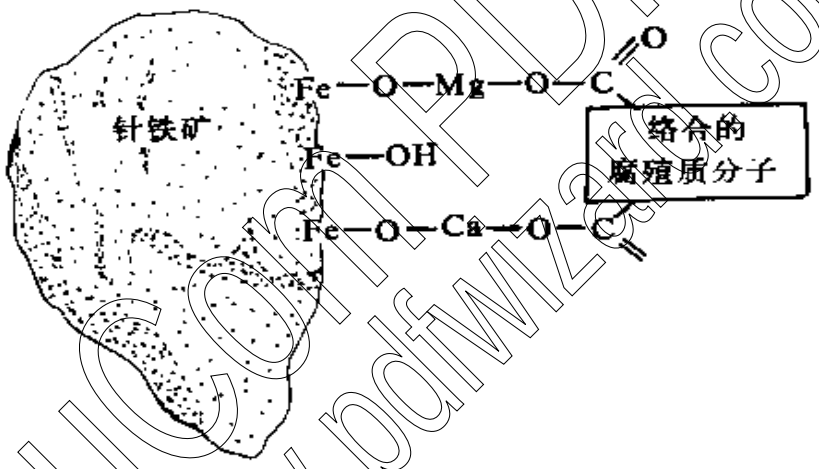


图 2-6 溶解性有机质在针铁矿表面的吸附模式

4. 天然系统中氢键的实例

(1) 灰化作用：土壤中的灰化作用是天然有机酸(腐殖质)吸附于土壤和粘土矿物的一个重要实例。在这一过程中，有机碳从枯枝落叶 O 层向下转移到 B 层，在 B 层它们被铝、铁吸附和络合，这一过程是指粘土的氧化铝表面对有机质的吸附过程。氢键(弱离子交换）是主要的表面吸附过程之一，这种吸附作用发生

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在 pH 值为 4～6 的灰壤中。图 2-7 表示了粘土对有机酸的吸附过程。

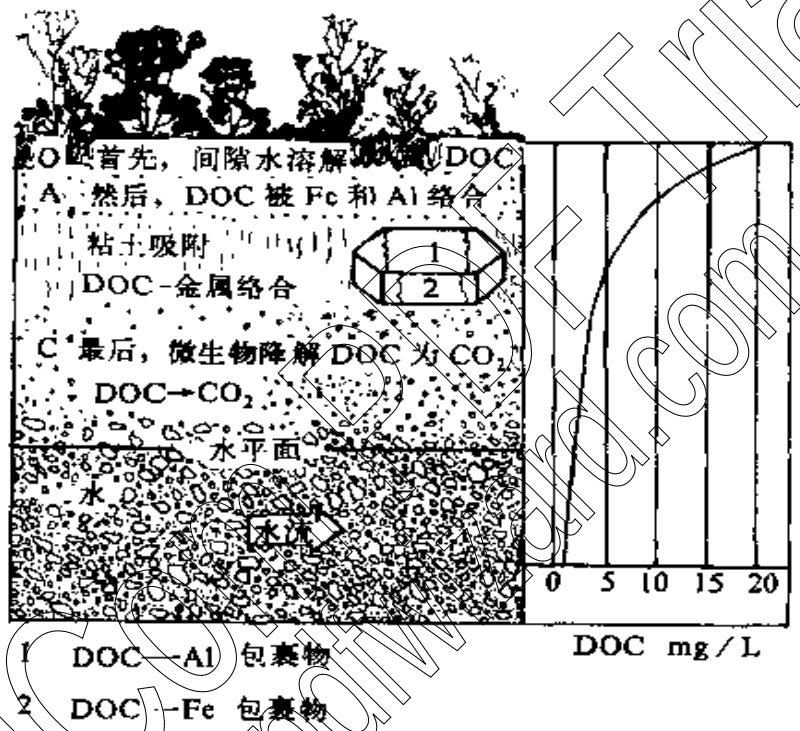


图 2-7 灰化过程中有机酸的迁移和吸附

(2) 氧化铝的沉淀作用：在 Colorado 州中部的 Snake 河中，Mcknight 曾研究了氧化铝对有机酸的吸附过程。在含有不同化学物质的两条河流的汇集处，发生氢氧化铝的沉淀作用。其中一条河流由于矿区酸性水的排放，含有高浓度的铝 (3mg/L)，pH 值为 3.5。它与另一条河流汇合，使该河流的 pH 值升高，并使氢氧化铝沉淀。该河流中的 DOC 从大约 1mg/L 下降到 0.2～0.5 mg/L，也就是说，由于表面吸附和沉积作用，损失了 80%的 DOC。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Mcknight 用 0.1*N* 的 NaOH 将包裹在氢氧化铝表面的有机质溶解下来。此实验表明，被吸附的有机酸是疏水腐殖质与简单有机酸。在沉淀带以下的 DOC 是迄今为止在地表水中发现的一种最低的 DOC，这包括冰川溶水和含有 0.2～0.5 mg／L 的雨水。因此氧化铝的净化效应是个重要过程，这一过程包括沉淀和表面吸附。

另一个例子是硫酸铝去除 DOC。在水处理过程中，硫酸铝加进去后，发生沉淀并吸附有机质，通常在含有较多有机质的水中进行这种处理。硫酸铝处理可使样品中有机质的颜色去除 40%～60% (O'Melia 和 Dempsey, 1981)。硫酸铝处理去除了颗粒态有机质，减少了氯化过程产生的三氯甲烷。

(二) 离子交换

1. 阳离子交换

阳离子交换是沉积物上离子交换的一种重要类型，沉积物上的阳离子交换量为 10～40 meg／100g 沉积物。单位重量的交换容量是矿物学特征、表面积和被有机质覆盖的面积的函数 (Kennedy, 1965)。表 2-1 列出了对阳离子交换有重要作用的不同类型的表面和它们的等电点 pH_{zpc}。

pH_{zpc} 是颗粒净表面电荷为零的点处的 pH 值，在不存在特殊的吸附性离子，只存在 H^+离子和 OH^-离子时，pH_{zpc} 就是等电点。等电点是颗粒物表面净电荷为零时的 pH 值 (Stumm 和 Morgan, 1981)。值得指出的是，氧化硅的 pH_{zpc} 为 2.0，pH 值大于 2.0 时，含有负电荷。然而，氧化铝的 pH_{zpc} 为 9.1，在天然水体的 pH 值下含有正电荷。氧化铁和氧化锰以薄膜的形式包裹在沉积物上，在天然水体的 pH 值下，由中性电荷到带正电荷。因此它们是阴离子交换的重要表面，而不是阳离子交换的表面。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 2-1　各种矿物的零点电荷

矿　物	pH_{zpc}	矿　物	pH_{zpc}
Al_2O_3	9.1	MnO_2	2.8
$Al(OH)_3$	5.0	MnO_2	7.5
CuO	9.5	长石	2.2
Fe_3O_4	6.5	高岭石	4.6
Fe_2O_3	6.7	钠长石	2.0
$Fe(OH)_3$(非晶质)	8.5	SiO_2	2.0
MgO	12.4		

有机质具有最大的阳离子交换量，在天然水体的 pH 值下，它含有离子化了的羧基。有机质的薄膜，特别是在氧化铝表面上的薄膜，对阳离子交换最为重要。通常每 100g 有机质的阳离子交换量为 150～300meq。因此，有机质作为包裹体时，其阳离子交换量提高了约 20 倍。

各种沉积物的表面也可进行阳离子交换。氧化硅砂的阳离子交换量最低，其值低于 1 meq／100g，膨胀性粘土矿物如蒙脱石，其阳离子交换量可达 100meq／100g。不同类型的物质具有不同的阳离子交换量。

易于被阳离子交换吸附的有机化合物是有机碱，而其中最主要的是氨基酸。腐殖质中含有某些氨基酸，它们在分子的某些部位给出阳离子交换位。通常，氨基酸在水中的浓度为 μg／L 量级。水中大多数的有机质 (95%) 带负电荷，并从带负电荷的矿物表面被排斥出来。即使是氨基酸（含有可阳离子代换的氮位），在大多数天然水的 pH 值下，也是带负电荷的（见表 2-2)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 2-2　在天然水(pH＝6～8)范围内氨基酸等电点

氨基酸	等电点
阳离子	
精氨酸(Arginine)	10.8
赖氨酸(Lysine)	9.8
组氨酸(Histidine)	7.6
中性	
苏氨酸(Threonine)	6.5
脯氨酸(Proline)	6.3
异白氨酸(Isoleucine)	6.1
异己氨酸(Leucine)	6.0
缬氨酸(Valine)	6.0
丙氨酸(Alanine)	6.0
甘氨酸(Glycine)	6.0

在天然水中，氨基酸类是两性化合物。也就是说，氨基酸类在其等电点时既可含有阳离子电荷也可含有阴离子电荷。大于这一 pH 值时，它们带负电荷；小于这一 pH 值，它们则带正电荷，这与矿物的零电荷点相类似。表 2-2 表示了氨基酸在大多数天然水的 pH 下 (pH6～8)，可以吸附于矿物相中。

碱性氨基酸、精氨酸、赖氨酸和组氨酸在天然水的 pH 值下是阳离子，它们可以通过阳离子交换作用吸附于沉积物表面。而对弱碱，甘氨酸、苏氨酸仅仅在 pH 低于等电点荷时，才可发生离子交换作用。由于氨基酸有一部分被离解了，氢键的作用可能比离子交换作用更为重要，因此在氨基酸的阳离子交换中，水的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

pH 值是个重要的影响因素。

可进行阳离子交换作用的其它有机化合物是弱的有机碱。确定特殊有机碱能否被阳离子交换作用所去除的一种简单的方法是检查其 pK_b 值。此值即为有机碱接收一个质子后的 pH 值。在低于此值的任何 pH 值下，有机碱带正电荷，也是阳离子交换作用的一种很好的候选化合物。

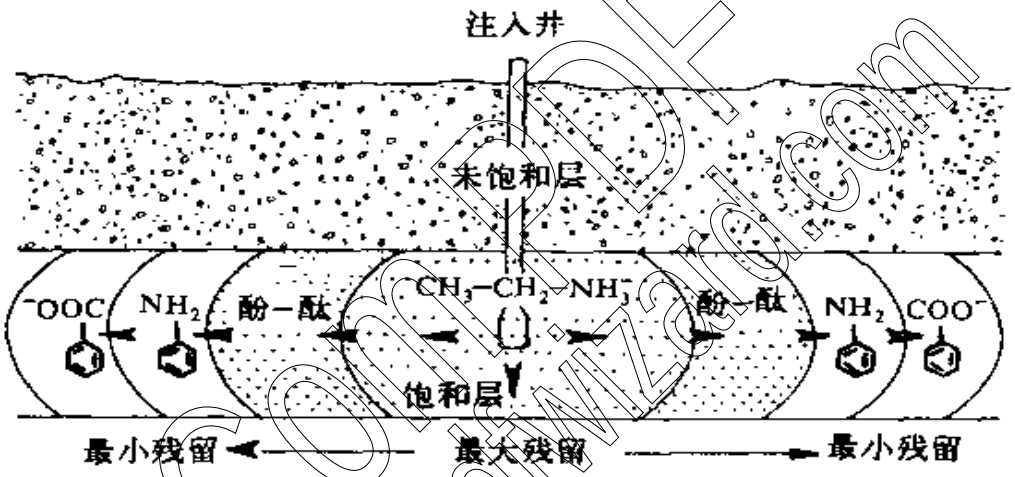


图 2-8　有机溶质在 Ogalla 蓄水层的滞留情形

例如 pH 值小于 10 时，脂肪胺是带正电荷的。Bassett 等人(1981)研究有机溶质在地下水中运动的时候发现，由于蓄水层沉积物上的阳离子交换作用，从地下水中可去除 10mg／L 的乙胺(蓄水层沉积物是含硅矿物，大部分是含硅砂和砾石)。图 2-8 表示了 Ogalla 蓄水层中的各种化合物及其被吸持的情况。

由于乙胺带正电荷，它大部分通过阳离子交换作用被吸持。再一个是苯酚酞，可以被疏水键所吸持。苯胺，其 pK_b 值为 5.6，在蓄水层中是非离子态的，仅有少量被吸持。由于地下水的 pH 值为 8.3，氢键和阳离子交换作用则不重要。而少量的吸

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

持可能是由弱疏水效应引起。苯甲酸是阴离子，在地下水中是迁移的，不被吸持，它们与无机阴离子如溴化离子一起迁移。从这一研究中看出，对阳离子有机溶质吸附于含硅砂和蓄水层的砾石上，离子交换作用具有重要意义。

总之，含氮有机化合物，如氨基酸、缩多氨酸、脂肪胺和芳香胺，其阳离子交换是个重要过程。如果有机碱的 pK_b 大于 pH 6，则有机碱将质子化，通过阳离子交换作用而被吸附到矿物的表面。矿物表面包括自由表面和被有机质包裹的表面，都是阳离子交换的重要吸附位。但是，氧化铁、氧化锰包裹膜既可作为阳离子交换位，也可作为阴离子交换位，这取决于其表面的等电点。有机化合物的阳离子交换在矿物表面的作用还不十分清楚，有待于进一步的研究。

2. 阴离子交换

除了在 pH 值小于 9.0 时带正电的氧化铝而外，几乎所有的自然地质物质的阴离子交换容量均接近于零。因此，氧化铝是研究有机酸吸附的最主要的表面。氧化铝的吸附已在前面关于氢键一节中讨论过。

土壤和矿物对病毒的吸附是阴离子交换和氢键作用的一种重要吸着类型。Bitton (1975)，Burge 和 Enkiri (1978)，Moore 等人 (1981，1982) 以及 Gerba 等人 (1981) 的研究结果证实了这一点。其中 Moore 等人 (1981) 的研究最为详尽，他们测量了 34 种经过鉴别的土壤和矿物对脊髓灰质炎病毒-2 型的吸附。这 34 种土壤和矿物包括了从酸性到碱性，有机含量从高到低的各种物理性质的样品。他们发现，所有吸着剂都能去除 95%的病毒。通常矿物吸着剂比土壤吸着剂的效果好。最有效的吸着剂是磁铁矿砂和赤铁矿砂。他们发现，有机质的百分含量与表面负电荷之间呈负相关关系。这是因为，带正电荷的矿物表面可去除负电荷

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

病毒胶体，而带负电荷的表面与带负电荷的病毒胶体相排斥。

应该指出，在吸着现象中，病毒颗粒的等电点具有重要作用。这是因为，如果 pH 值大于等电点，胶体就带负电，例如脊髓灰质炎病毒。然而，对等电点大于 7 的病毒，可以通过阳离子交换过程去除。

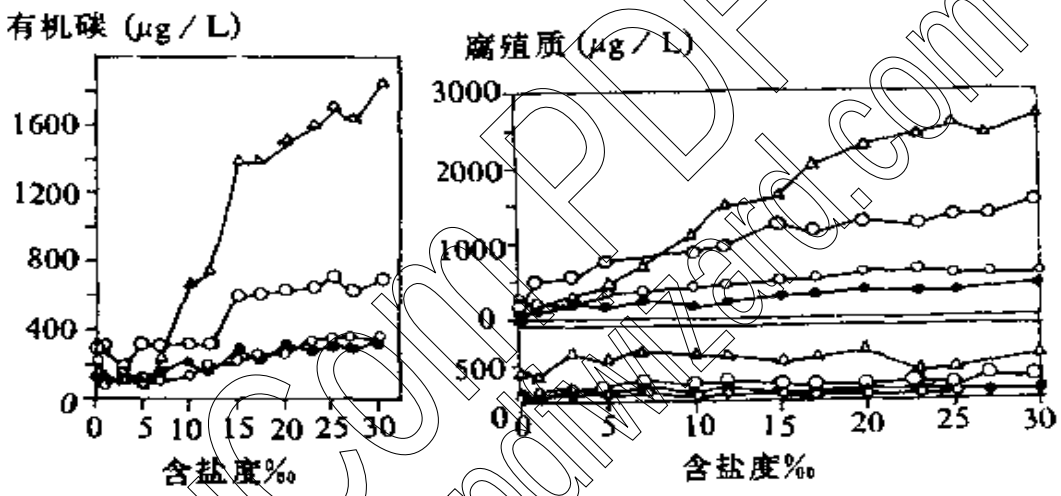
(三) 沉淀过程

沉淀是去除天然有机质的一个重要过程，至少在以下有两种情形发生沉淀。第一种情形是，当不同离子浓度的水相混合时，例如雨水和雪水与较高离子浓度的河水相混，发生沉淀过程。通常，低电导率 (<20μS / cm) 的雪水溶化并沉淀后，所溶解的有机碳量较多。当水中离子浓度增加到 10～100 倍时，溶解度低的天然有机酸便发生沉淀。例如，在羧基少于 3.0～5.0m mol / g 时，天然土壤和植物中的化合物发生沉淀，这些沉淀碎屑是腐殖酸碎屑，也是由于盐析作用而被去除的。

第二种情形，也是最重要的，发生在河口区。人们对溶解性有机碳、铁、溶解性或颗粒态腐殖质在河口区的沉积进行过较多的研究 (Sholkovitz, 1976; Sholkovitz, 1978; Moore 等人, 1979; Sholkovitz 和 Copland, 1981; Mayer, 1982; Laane, 1982)。通常，胡敏酸和铁在河口区被去除，但富里酸和溶解性有机碳的残余部分仍保留在溶液中。例如，Sholkovitz 等人 (1976) 在苏格兰测定了 Fe、Mn、Al、P 和悬浮态及溶解性有机碳的去除率。他们发现，在不同容器内进行试验，上述所有金属和有机质都被去除了。Sholkovitz 发现，在盐度为 5‰～15‰范围内，DOC 被很快去除，而 Meade (1972) 发现，在盐度为 5‰时，DOC 被去除，这两个结果非常接近。DOC 的去除量与盐度的关系和腐殖酸盐的去除量与盐度的关系示于图 2-9 中。从中可以看出，当盐度大于 5‰时，DOC 的去除量很快增加，腐

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

殖酸盐的去除量随盐度的增加而降低，在盐度大致相同的情况下，Al、Mn、Fe 也被去除。从图可以明显地看出，盐度为15‰～20‰时，去除量最大，铁、锰、铝可以被有效地去除，而水的颜色和有机质只能被部分去除。Sholkovitz 认为，溶解态有机质，特别是腐殖质，对河水中无机痕量元素的浓度和它们在河口混合过程中的非守恒行为起着主要的控制作用。



不同图例表示四种不同河口的水质条件

图 2-9　DOC 和腐殖酸盐的去除与盐度的关系

Sholkovitz (1978) 研究了 Amazon 河口溶解态有机碳的去除作用，发现只有 1%～6%的溶解态有机碳由于沉淀作用而被去除。然而，仅含少量溶解态有机碳 (5%～10%) 的腐殖质在河口几乎全部被去除 (60%～80%)，他也发现富里酸在河口区不被去除。

Moore 等人 (1979) 发现，在 Beaulieu 河口，锰和溶解态有机碳的含量是恒定的，该河中 DOC 含量为 7～8 mgC / L。但

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

是在该河口，Fe 由于沉淀作用而被去除了。

Mulkolland (1981) 发现，在美国东南部海湾的一条小河中20%的溶解态有机碳被去除了。而 Sholkovitz 的研究结果只有10%的溶解态有机碳被去除。

Mayer (1982) 对河口混合过程中胶体铁的絮凝作用进行了全面的研究，他指出，胶体铁由于与被吸附的有机质结合而带负电荷，故在淡水中是稳定的，所以铁首先是以胶体的形式流进大海的 (Tipping, 1981)。胶体铁和有机碳在与海水混合的过程中发生絮凝作用。另外，Mayer 在一系列试验条件下测定了铁的絮凝速率并发现，在反应初期，絮凝速度很快，几分钟内便可完成。反应后期，絮凝速度减慢，可持续几个小时。

(四) 氧化-还原反应

水中有机质的氧化-还原反应大多数是由水生腐殖质所引起的 (Szilagyi, 1971; Alberts 等人, 1974; Wilson 和 Weber, 1979; Miles 和 Brezonik, 1981; Skogerboe 和 Wilson, 1981; Cooper 和 Zika, 1983)。通常发现，富里酸具有还原势，以普通氢电极为参比电极，其电位接近于 0.5V，且还原电位随 pH 值的降低而升高。同时也发现，富里酸与胡敏酸相比是一种更好的还原剂，胡敏酸的还原电位接近于 0.7V。

例如，Wilson 和 Weber (1979) 发现，与水中的富里酸相比，土壤中的富里酸能使 5 价钒降为具有 0.5V 还原电位的 4 价钒。Skogerboe 和 Wilson (1981) 指出，在接近天然水的情况下，土壤富里酸可使 2 价汞变为零价汞，使 3 价铁变为 2 价铁，使 I_2 和 I_3^- 变为 I^-。

人们还研究了 pH 值对还原电位的影响 (Wilson 和 Weber, 1979; Skogerboe 和 Wilson, 1981)。在他们的研究结果中，富里酸对钒、铁、碘还原势的影响与 Szilagyi (1971, 1973) 的研究

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

结果是一致的。已有的研究结果中最重要的结论是，在天然环境条件下，富里酸可还原各种有机质。表 2-3 列出了土壤胡敏酸和富里酸的选择性氧化反应的标准还原电位。

表 2-3　pH 为零时几种半反应的还原电位

半反应	E^0(V)
$MnO_4^-+8H^++5e^-=Mn^{2+}+4H_2O$	1.51
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-=2Cr^{3+}+7H_2O$	1.33
$VO_2^++2H^++e^-=VO^{2+}+H_2O$	1.00
$Hg^{2+}+2e^-=Hg^0$	0.85
$Fe^{3+}+e^-=Fe^{2+}$	0.77
胡敏酸酸(OX)+H^++e^-=胡敏酸(还原)	0.70
$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$	0.68
$I_2(aq)+2e^-=2I^-$	0.62
富里酸(OX)+H^++e^-=富里酸(还原)	0.50
$Cu^{2+}+2e^-=Cu^0$	0.34
$H^++e^-=1/2H_2$	0.00

值得指出，富里酸可还原表 2-3 中列出的物质，也包括胡敏酸。Skogerboe 和 Wilson (1981) 首先提出，富里酸可将氧元素还原成过氧化氢。近来的研究表明，当样本曝露于阳光下时，地表水和地下水将发生这种氧化反应 (Cooper 和 Zika，1983)。

例如，Cooper 和 Zika (1983) 在实验中发现，水中过氧化氢的富集速率是溶解态有机碳的函数。有机碳的浓度愈高，产生的过氧化氢的浓度也愈高。同时也已发现在同样含量的有机碳和同样充足的阳光条件下，地下水比地表水能产生更多的过氧化氢。

水腐殖质中还原性部位的性质并不为人们所知。有人提出，还原性部位的性质与半奎宁功能团有关 (Alberts 等人，1974)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

但是 Wilson 和 Weber 在研究中发现，通过电子顺磁共振 (EPR) 测定，半奎宁的特性没有损失。因此人们提出要研究还原性部位的性质。

在研究天然有机质的光化学／氧化还原反应时，Miles 和 Brezonik (1981) 发现，由于光化学二价铁-三价铁的循环反应，有色的腐殖水中出现了耗氧现象。这一循环包括两个过程：由于腐殖质的作用，三价铁被还原成二价铁，由于溶氧的作用，二价铁又被氧化成三价铁。他们的试验表明，耗氧率是铁和腐殖色度的线性函数，也是光能和 pH 值的非线性函数，他们将溶解态腐殖质中的羧基酯化，使耗氧速率降低了 50%。这一事实表明，氧化反应之所以发生，是由于铁被羧基螯合。他们还发现，在佛罗里达的一个有色湖中，耗氧率为每小时耗氧 0.12mg／L，湖中溶解氧的含量低 (3～4mg／L)，则耗氧率就高。因此，他们推断整个反应过程如下：

(1) 水中溶解氧使游离的二价铁和二价铁-腐殖质的络合物氧化成三价铁和三价铁-腐殖质的络合物。

(2) 在夜间，三价铁与腐殖质的络合物缓慢地还原为二价铁-腐殖质的络合物，这是暗反应。而在日光下，这一反应要快得多，它通过配位体与金属电荷的转移，产生 CO_2 和其它氧化产物，这样就完成了上述循环。整个结果是一种催化氧化还原循环。对于每一个循环过程，铁和光作用产生 1／2 个 CO_2 分子。

第二节　粘土对非腐殖化有机物的吸附机理

前面已讨论了腐殖质与沉积物及土壤矿物质之间的界面作

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

用，本节主要讨论非腐殖化有机物与矿物胶体特别是粘土矿物的界面作用机理。

一、粘土矿物-有机质的作用机理

有机分子与粘土矿物之间的作用存在各种机理，主要依赖于有机质的性质、矿物表面交换离子的类型，反应系统中水的含量以及粘土矿物本身的特性。

(一) 离子交换

很显然，有机质的物理、化学特性是影响其与粘土发生相互作用的重要因素。如果有机质呈阳离子态，如质子化氨或铵阳离子，它将与在粘土表面占据交换位的金属阳离子发生作用。通常，由于离子体积的差异有机阳离子更易取代金属阳离子。然而，小的有机阳离子也可能被金属阳离子所取代 (Mortland 等，1964)。研究发现，取代蒙脱石中乙胺离子的三种金属阳离子，其作用大小依次为 $Al^{3+} > Ca^{2+} > Li^{+}$，这与阳离子化合价的高低和离子体积的大小有关。有机阳离子也会在粘土络合物的交换位上与其它种类的有机阳离子进行交换。在部分被交换的蒙脱石系统中，不同的有机阳离子分配到不同的层间，如乙胺蒙脱石与铵离子的作用 (McBride 等，1973)。这种分配现象是由于有机质的水合特性不同以及层间膨胀所需能量的不同所致。在混合的金属离子 (Glaeser 等，1954) 和混合的金属-有机阳离子系统中 (Barrer 等，1963) 都出现过这种分配现象。

(二) 质子化作用

由于质子化作用，被吸着到粘土矿物表面的有机分子会呈阳离子态。这种现象的出现取决于有机质的相对碱度和粘土表面的布朗斯台德 (Bronsted) 酸性。具有碱性氨基功能团的有机分子有可能接受粘土表面的质子而呈阳离子态，这种可能性由分子的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

固有碱性所决定，粘土表面提供质子的能力取决于交换阳离子的性质、水含量以及矿物的特性。质子可以占据粘土表面的交换位，这些质子是由于可交换金属阳离子与水缔合发生水解作用而产生的。

$$M(H_2O)_x^{+n} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{x-1}OH]^{+n-1} + H^+$$

式中：M——可交换金属阳离子；n——水合阳离子的正电荷。

这一反应向右进行的程度决定于阳离子 M 的特性，尤其是，电荷的半径越大，水合阳离子的 Bronsted 酸性则越强。因此水合 Al^{3+}离子对质子的贡献比水合 Na^+离子要大得多。Mortland 等 (1968) 曾阐述过交换阳离子对 Bronsted 酸性的作用，其中氨 (NH_3) 被当作质子接受体，在平衡条件下矿物表面产生的铵阳离子 (NH_4^+) 的数量由红外分光仪测得。Mortland 等 (1968) 明确地揭示了水含量对蒙脱石 Bronsted 酸性的影响。他们指出，随着水含量的降低，水合阳离子向粘土表面贡献电子的能力增强，这是因为阳离子对多余水分子的极化作用增强的缘故。Sposito 等 (1982) 详细地论述了水的结构对蒙脱石的作用，并强调了阳离子效应的重要性。Clementz 等 (1973) 所测电子顺磁共振 (ESR) 数据表明，蒙脱石上靠近 Cu^{2+}离子的水在单层水合物 (1.24 nm_{001}) 上的排列比在多层水合物 (2.1 mm_{001}) 上的排列更有序，这两个系统中的 Cu^{2+}离子的特性数据和 X-射线数据也说明了这一点。因而正如水结构中存在物理变化一样，在含水的 Bronsted 酸性中必然也存在化学变化。有机质与水合交换阳离子的反应如下：

$$R\text{-}NH_2 + M(H_2O)_x^{+n} \rightleftharpoons RNH_3^+ + [m(H_2O)_{x-1}OH]^{+n-1}$$

(三) 配位和离子偶极作用

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

另外一种粘土-有机质的相互作用是配位或离子偶极作用。交换性阳离子属于过渡金属，未填满的 d 层轨道可形成配位共价键的结构，有机分子功能团上的电子给予体如 N 或 O 可作为配位体。交换阳离子不能形成经典意义上的配位络合物，而是通过离子偶极作用与极性分子发生作用。因此碱金属和碱土金属阳离子对水和乙醇类的各种极性有机物具有高的溶解能，而且已被有机配位体络合的金属离子可以通过阳离子交换被置换到粘土表面。因而，1,10-菲咯啉的 Cu^{2+}、Fe^{2+} 三元化合物可以与蒙脱石络合(Berkheiser 等,1977)，2,2′-联吡啶的 Cu^{2+}、Fe^{2+}、Ru^{2+} 三元络合物可以与蒙脱石络合 (Traynor 等，1978)。这些络合物在粘土表面通常很稳定，但是一旦受热，则易分解。

Schoonheydt (1981) 采用精密的紫外-可见光分光仪对粘土矿物表面的配位络合物做了观测并对此进行了论述。Maes 等 (1980) 研究了烯烃比双胺与 Cu^{2+}-蒙脱石的络合，研究了使其完全溶解时各种形态的变化，并计算了晶体场的稳定能。上壤中的配位络合物具有较高的极性，贡献电子的分子可能与接受电子的过渡金属阳离子发生作用。

这些过程中一个重要的现象是配位体交换现象，其中两种不同的分子争相溶解或在交换阳离子周围争夺配位基 (Dowdy 等，1967)。从下列有水和乙醇参与的反应式中可以看到上述现象。

$$M(H_2O)_x^{n+}-粘土+yROH \rightleftharpoons M(ROH)_y^{n+}-粘土+xH_2O$$

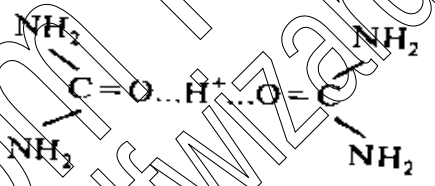
式中：M——与乙醇反应时粘土表面的水合交换阳离子；ROH——脱水剂。

该反应的进行，遵循质量作用定理，并取决于水和乙醇的相对浓度以及阳离子对两种物质的相对溶解性能。

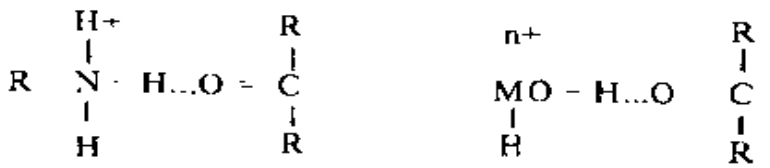
(四) 氢键

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

有机分子与矿物表面的另一种作用是氢键。上面已经提到过几种作用，主要是应用红外分光仪进行研究。在有机分子不能取代可溶解金属交换阳离子的水分子的情况下存在着氢键作用，这种作用使有机分子直接与水配位。如直接与交换金属阳离子配位的水和甲酮之间存在氢键 (Partiff 等，1968)，吡啶与粘土表面的水合阳离子之间也存在这种氢键作用 (Farmar 等 1966)。这种结构称为“水桥”，其作用是直接交换金属阳离子和极性有机质。这种机制与自然界系统十分相似，多数金属阳离子是多价的，具有较大的溶解能，很难与极性有机质直接发生作用取代配位水分子，尤其是对酮基。



还有一种氢键作用，存在于交换位上的有机阳离子和另一种有机分子之间 (Mortland，1968)，处于交换位上的质子化氨和羰基之间。这里，质子用氨来表示，因为它是碱性基团。但是如果羰基位置上也是同样的一个氨分子，则两个氨分子之间共用一个质子，这就叫做对称氢键。这种现象在氨、酰胺和尿素中都曾出现 (Mortland，1966)。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如果在体系中加入另一种比处于交换位上的有机阳离子碱性更强的有机质，则质子将从一种有机质迁移到另一种有机质上。这一反应向右进行的程度取决于两种有机质的相对碱性和浓度。Russell 等 (1968) 论述了粘土矿物上的这种迁移过程，Raman 和 Mortland (1969) 利用红外分光仪也观察到了这一过程。

$$RNH_3^+-\text{粘土}+R'NH_2 \rightleftharpoons R'NH_3^+-\text{粘土}+RNH_2$$

Bradley 早在 1945 年就以乙醇为例提出，粘土矿物硅酸盐晶片上与氧结合的氢键就是有机质与粘土之间的作用位。红外分光仪的观测表明，这种作用发生时，氢键相对较弱，尤其是与极性有机分子和可交换金属阳离子之间的离子偶极作用相比时 (Mortland, 1970)。在对水与粘土之间互相作用的研究中也得到了类似的结论 (Sposito 等人，1982)。

(五) 粘土-有机物的吸附

天然粘土-有机物具有完全不同于纯粘土的吸附特性，实验室内的粘土-有机质系统模拟研究已证实了这一点。许多有机分子包括芳香族，特别是卤化物如 DDT、氯化苯、溴化苯和联二苯，在粘土表面含水分很低时，它们可以被大量吸附，然而水分含量逐渐增大时，其吸附量急剧减少，水分饱和时它们在粘土表面的吸附量几乎趋向于零。这是由于极性水分子占据了粘土矿物表面的结果。这种吸附类似于土壤和沉积物中有机化合物的分配作用。但可以在粘土表面放置一些具有疏水性的有机分子，并使其具有可以吸附烷基胺离子的极性基团，即粘土表面包裹了一层有机物。这时，由于上述这些有机化合物的溶解度有限，它们很容易被溶解分配到粘土表面的有机质中，其机理我们将在后面的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

章节中作详细论述。McBride 等 (1977) 已指出，含有四甲基胺离子 (TMA) 的蒙脱石可从水中将苯吸附到交换络合物上，这种吸附效应略低于碳黑。TMA-蒙脱石不易吸附氯化苯，而含有饱和十六烷基三甲基 (HDTMA) 的蒙脱石却能吸附大量的氯化苯。

(六) 阴离子吸附

粘土表面由于静电作用与阴离子相斥，因而人们通常认为带负电荷的粘土矿物不吸附有机阴离子。但是在水中，多价阳离子占据了交换位，与单价阳离子如 Na^+ 占据交换位时相比，阴离子更接近于硅酸层。因而粘土表面的排斥力迅速减弱，而使负电荷物质到达矿物表面。这种物质靠静电力与交换阳离子作用，使阳离子与阴离子抵消。Yariv 等 (1966) 利用红外分光仪，观察到交换络合物上具有高价阳离子的粘土表面存在着甲基酸盐阴离子。土壤中的胡敏酸 (HA) 和富里酸 (FA) 也有这种作用。系统中的水含量是个重要的影响因素。显然，含水量低时，被溶解的有机质必然比悬浮于环境中的有机质更接近于矿物表面，因而溶解有机质有更多的机会与交换阳离子发生作用。

二、粘土与生物化学作用

本节主要阐述吸附过程和催化反应中有机化合物的生物作用。Bernal (1951) 指出了粘土在地球化学演化和原始生物化学中可能产生的作用，Coyne 等 (1981) 揭示了粘土在有机化学反应中的作用并指出，选择性吸附位、矿物边缘磷酸盐的吸附、缺陷结构位、过渡金属交换阳离子、氧化还原性以及粘土，作为光催化剂，在早期的地球化学演化过程中都发挥着作用。含碳球粒状陨石中也发现了有机质 (包括氨基酸在内) 与页硅酸盐 (粘土) 的络合，这一现象表明，上述化学演变过程不只是在地球上存在

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(Bunch 和 Chang, 1980)。

(一) 氧化还原作用

在铁中 (Rozenson 和 Heller-kallai, 1978) 或是在交换络合物表面 (Thompson 和 Moll, 1973), 粘土通过过渡性金属阳离子的电子迁移作用, 无论是作为电子接受体还是作为电子给予体, 其作用都已十分明确。苯和酚的聚合反应 (Mortl 和等, 1976), 苯甲醚的二聚作用 (Fenn 等, 1973), 都是通过粘土的电子迁移进行的。Wang 等 (1983) 论述了腐殖质通过天然粘土、泥沙和土壤发生的催化合成反应。Cornejo 等 (1983) 揭示了铁在氢化可的松中的作用和海泡石的有效成分氧化反应中的作用。Solomon 和 Hawthorne (1983) 总结了包括粘土中的电子迁移、功能团的形成和活化反应在内的各种氧化还原反应。过渡金属的氢氧化物在土壤的氧化还原反应中是十分重要的。多酚的聚合反应中四价锰氧化物是一种氧化剂 (Shindo 等, 1982), 而早期的研究指出, 在苯醌和高聚羟基苯的聚合反应中有三价铁和其它氧化性阳离子参与 (Scheffer 和 Ulrich, 1969)。

(二) 氨基酸聚合反应

Degens 等 (1970) 和 Jackson (1970) 做了有关粘土矿物对氨基酸的合成和高聚合作用的报道, 他们指出, 粘土对 L 型氨基酸的吸收和聚合作用优先于对同分异构的 D 型氨基酸的作用。他们的发现很有意义, 因为 L 型氨基酸在生物有机体中起主导作用的。而另外一些试图重复上述非对称聚合作用的研究则没能获得成功 (Bondy 和 Harrington, 1979)。尽管如此, 仍有一些科学家成功地用粘土作催化剂将氨基酸聚合成缩多氨酸。Solmon 等 (1983) 对此进行了论述。

从上述有关 Bronsted 酸性的讨论中可知, 粘土表面的界面化学反应与水含量有关。由于环境中干湿度的变化, 粘土-有机

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

物系统可能发生聚合作用 (Lahav 等，1978 等)。在脱水状态下，可能发生固态缩合和合成反应。水合作用可以去除某些反应产物，使得反应在下一个脱水循环过程中进一步发生。Lahav 和 Chang (1982) 对溶解盐的作用也做过类似的讨论，氨基酸在溶解盐表面发生聚合，于是水合作用造成了盐的析出和原生质的重新分布。这种干湿交替变化的情形可用于对不毛之地盐湖进行模拟研究。

(三) 嘌呤和嘧啶的吸附作用

粘土对嘌呤和嘧啶的吸附主要取决于分子的碱性，即取决于系统的 pH 值。当系统的酸度足以使分子质子化时，则可以作为阳离子态物质而被吸附。Hendricks (1941) 指出，腺嘌呤和鸟嘌呤吸附于 H^+-蒙脱石壳层之间，层间距约为 1.24nm，其中分子排列方向平行于硅酸盐结构。Lailach 等 (1968) 也详细研究了粘土对这类分子的吸附作用。他们认为，当酸度大到能使部分氨基功能团质子化时，分子就成为一种阳离子态物质而被吸附。研究还发现，当过渡金属阳离子占据了粘土表面的交换位时，在弱酸性或弱碱性环境中嘌呤和嘧啶与金属离子发生配位反应。pH 值较低时，由于分子的质子化和离子交换作用而产生吸附现象。Lailach 和 Brindley (1969) 发现，粘土表面各种分子之间靠氢键联接，交换位上的质子与中性分子也靠氢键联接。Mortland (1968) 对吡啶嗡-羟基的研究和 Doner 和 Mortland (1969) 利用红外分光仪对蒙脱石中 NH-CO 系统的研究都证实了分子间的这种作用。

(四) 核苷与核苷酸的吸附作用

对粘土与核苷吸附作用的研究是对粘土与嘌呤和嘧啶吸附研究的进一步深入，Lailach 等 (1968) 多次对此进行了研究。通常，在嘌呤和嘧啶结构中加入部分蔗糖，会大大改变其吸附特

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

性，这主要有两个原因：①由于分子位相完全不同，影响了硅酸盐表面的空间排列关系；②由于蔗糖的加入改变了一部分嘌呤和嘧啶的碱性。Lailach (1968) 研究比较了不同 pH 值对腺嘌呤和对腺苷的吸附影响。

Mortland 和 Lawless (1983) 研究了膨胀粘土对核苷核黄素 (维生素 B_2) 的吸附作用。当高价阳离子占据了蒙脱石表面的交换位时，无论是对碱土金属还是对过渡性金属阳离子，都发现具有最大程度的吸附，吸附量约为 500mmol／kg。X-射线衍射资料也表明，当中间薄层区域只有一层核黄素时，层间距约为 1.6nm。这说明由于核糖醇糖以垂直方向与其它硅酸盐表面结合。则使得一部分异咯嗪可能与硅酸盐表面平行，因而这一现象被称之为 001 层。人们发现 Ca^{2+}-蛭石内表面不吸附核黄素，是因为它在水中仅膨胀约 1.5nm，层间距离太小 (0.5nm)，不能使核黄素被吸附渗入其间。另一方面，蒙脱石在水中能膨胀 2.0nm，因而使核黄素有足够的空间渗入其间。用紫外-可见光仪对蒙脱石-核黄素络合物的观测表明，当交换阳离子是钙时，可见光区域的两个频谱只有很小移动，这是因为氢键作用对异咯嗪结构的扰动较小(Song,1981)。然而，当交换阳离子为 Fe^{3+}或 Cu^{2+}时，谱线出现非常大的变化，这同过渡金属离子与核黄素作用时所形成的电荷迁移络合物的谱线相类似 (Hemmerich 等，1965)。所以当粘土具有电子接受体如交换络合物上的过渡金属阳离子时，异咯嗪内部可能出现电子排列顺序的紊乱，因而使得粘土-异咯嗪络合物在生物化学过程中具有较大的活性。在生物化学过程中氧化还原反应也是十分重要的。

人们近来才开始研究粘土对核苷酸的吸附。这项研究主要由从事原始生命化学和化学演化 (产生原始生命) 的科学家进行的 (Hartman, 1975)。粘土在简单分子的最初形成中至少有两个作

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

用：①由于吸附作用使分子集中在矿物表面上；②被吸附分子之间的催化反应使分子发生聚合或发生变化。从原始生命化学的意义上讲，核苷酸在生物化学过程中是重要物质，所以当它们与粘土作用时，其反应及催化性则是非常重要的。

Lawless 和 Edelson (1980) 研究了蒙脱石与腺甙-磷酸盐 (5′-AMP) 的吸附机理。他们发现，饱和蒙脱石的碱金属阳离子并不吸附这些化合物。然而，当过渡金属占据了交换位时，Zn^{2+}-蒙脱石则吸附这种化合物，且吸附量最大 (98%)。另外，对 Zn^{2+}-蒙脱石与其它分子的吸附研究表明，它对嘌呤核苷酸的吸附作用远大于对嘧啶核苷酸的吸附作用。研究还发现，Zn^{2+}-蒙脱石对磷酸盐的吸附作用大小依次为 5′-AMP > 2′-AMP > 3′-AMP。这些研究表明，核苷酸与粘土的作用中交换阳离子是最为重要的，同时提出了粘土对 AMP 同分异构体的选择性效应。Graf 等 (1980) 利用低浓度的腺甙-5′-磷酸盐发现了蒙脱石对这种物质的吸附，并指出三磷酸腺甙 ATP 的吸附作用大于 AMP。Graf 等也研究了不同的矿物表面 ATP 与二磷酸腺甙 ADP 的脱磷作用。Rishpon 等 (1982) 研究了 ATP 与几种矿物的作用，发现吸附作用决定于不同的矿物及交换阳离子的性质。蒙脱石中，可交换二价阳离子比饱和的单价 Na^{+}离子具有更强的吸附作用。饱和粘土中二价阳离子的存在降低了 ATP 的分解速率。无论是否存在高岭土或蒙脱石，只要有 ATP 存在，在真空状态下将丙三醇干燥或加热到 70℃，都会形成缩氨酸。粘土交换络合物上的二价阳离子延缓了 ATP 的脱磷作用。

Mortlsnd 等 (1984) 研究了粘土与核黄素单核苷酸 (FMN) 之间的作用，他们发现这种特殊作用主要取决于交换阳离子。例如，Fe^{3+}-蒙脱石的作用就相当大，吸附量最大为 300mmol／kg，而 Ca^{2+}蒙脱石的吸附作用则很小，Cu-蒙脱石

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

和 Zn^{2+}-蒙脱石吸附作用居中，以 Fe^{3+}-蒙脱石为例，300mmol 的 FMN 表示每个 Fe^{3+}离子与一个分子络合，即代表一个 Fe^{3+}-蒙脱石络合物。由于蒙脱石与异咯嗪反应时紫外-可见光谱的变化是很大的(见前面有关核黄素的论述)，而被吸附的 FMN 的紫外-可见光谱仪与溶液中分子的稍有不同，所以 FMN 可能是通过磷酸基团发生络合反应的。Mossbauer 对 Fe^{3+}-蒙脱石-FMN 络合物的研究也说明了这种络合物作用。

(五) 粘土和酶辅催化反应

催化剂在某些氧化还原型酶中是辅助因子，因而 Mortland 曾利用核黄素-粘土络合物作为一些反应的催化剂。他发现，粘土和核黄素可以共同或分别脱去巯基丙氨酸上的氨基。除 NH 外，反应产物还有丙酮酸盐，同时催化剂被空气中的氧气氧化，因而催化剂在核黄素-粘土络合物的反应中并不起任何作用。另一方面，Mortland (1984) 发现了另一种酶辅因子磷酸吡哆醛(维生素 B_6)，当存在 Cu^{2+}-蒙脱石时，它有选择地脱去谷氨酸的氨基。该催化剂可脱去谷氨酸和谷氨酰胺的氨基，但不能脱去天冬氨酸、天冬酰胺的氨基。这表明，仅仅当某些矿物(如蛭石、高岭土、X 型和 Y 型八面沸石)的外表有交换态阳离子 Cu^{2+}存在时，在这种反应中蒙脱石的内表面才具有活性。因而人们认为，由于谷氨酸和磷酸吡哆醛之间形成席夫碱之后矿物表面与 Cu^{2+}配位，反应才得以进行。这种络合物对氨、α-氧代戊二酸、磷酸吡哆醛和 Cu^{2+}发生水解作用或发生氨基转移作用而形成吡哆胺，然后被 Cu^{2+}-蒙脱石脱去氨基。若加入强螯合剂如 *O*-菲咯啉，反应则受到强烈的抑制，这说明了粘土中 Cu^{2+}的重要作用。若不存在粘土时，将 Cu^{2+}作为一种溶解盐，则很少观察到 Cu^{2+}的这种活性。

上述研究说明了硅酸盐结构在催化反应中的活性，并指出可

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

能还有另一些重要反应，如氨基转移作用的脱羧作用。简单有机分子与无机体络合，与酶一样具有生物化学作用，它可能与原始生命化学和化学演化中粘土-过渡金属络合物的作用有关，对此需进一步进行研究。

用磷酸吡哆醛-Cu^{2+}-蒙脱石作催化剂，对氨基转移反应进行研究，也就是将一种氨基酸上的氨基转移到与另一种氨基酸作用的酮酸上。当 Cu^{2+}-蒙脱石起催化作用而磷酸吡哆醛不起作用时，氨基从 2-氨基戊二酸转移到二羟乙酸上形成丙三醇 (Boyd 和 Mortland)。Metzler 等 (1954) 也指出，溶液中的 Cu^{2+} 自身就具有上述催化作用，蒙脱石中的可交换 Cu^{2+} 也是如此。这说明 Cu^{2+} 即使占据了粘土上的交换位，它仍具有上述催化作用。

(六) 酶与粘土的键合：疏水键与离子键

一个时期以来，酶 (蛋白质) 在支持基上的固定作用一直是人们研究的内容之一 (Zaborsky，1973)。除了理论研究，在工业应用中酶作为特殊反应的催化剂，是非常有意义的。在反应过程中，酶固着于反应基质上，不随着反应产物的生成而脱离该反应系统，这种固定作用使同相催化剂转变为异相催化剂。

Morgan 等 (1975) 均研究了葡萄糖氧化物与土壤和粘土的作用。粘土对其它蛋白质的吸附方式与对葡萄糖氧化物吸附方式相同，决定于 pH 值。当 pH 值低于蛋白质的等电点时，吸附通过离子交换进行，蛋白质上的正电位与粘土表面的金属阳离子进行交换。pH 值高于蛋白质的等电点时，酶失去正电荷而部分被吸附。由于不是全部被吸附，表明还有其它作用，如氢键、库仑力和离子偶极。另外，有一部分被吸附的酶发生物质形态的变化，它被拆开而不再呈球状。Garwood 等 (1983) 研究了葡萄糖氧化物-蒙脱石的作用，并比较了饱和粘土上 Na^{+} 和饱和的长链烷基铵阳离子-十六碳烷基三甲铵阳离子 ($HDTMA^{+}$) 的吸附性能。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当 pH 为 4.0 (等电点电位为 pH4.35) 时，在 $HDTMA^+$–蒙脱石样品上固定 1%重量的酶，大约有 50%的酶具有活性，Na^+–蒙脱石上同样固定 1%重量的酶，只有约 10%的酶具有活性。这一差异指明了酶在不同的反应中的重要作用。酶与 Na^+–蒙脱石作用靠的是库仑力，而与 $HDTMA^+$–蒙脱石作用则是靠疏水键。在后一种情况下，酶的疏水部分可能与粘土上 $HDTMA^+$的疏水烷基发生作用。Garwood 等 (1983) 发现了 pH 值对酶的重要作用，对 Na^+–蒙脱石来说，pH 值高于等电点时会产生大量吸附，而对 $HDTMA^+$–蒙脱石来说，无论 pH 值为多少，以及在强力冲洗之后，酶仍然起固定作用。另外，pH 活性对葡萄糖氧化物–$HDTMA^+$蒙脱石的作用类似于自由酶。Theng (1979) 发现，在酶与金属饱和粘土的作用中，pH 活性通常发生变化。这种现象是在与土壤环境作过简单比较的模拟系统中观察到的。土壤中的一部分酶可与粘土有机络合物发生作用，而有机质自身的作用是靠疏水键，这一理论可用于解释酶在土壤中的作用 (Burns, 1982)。Garwood 等 (1983) 发现，葡萄糖氧化物被吸附到 Na^+–蒙脱石上后，随时间而发生变化。Garwood 等 (1983) 发现这一变化过程经历两个阶段：①活性迅速降低；②活性缓慢下降。在慢速分解阶段，特殊的吸附作用 (如氢键)拉伸展平了酶的结构，使酶对表面十分敏感，X–射线的衍射数据也证实了这一点。缓慢的变性阶段，是由水解作用和腺嘌呤黄素二核甙酸 (FAD) 辅助因子的减少而引起的。对葡萄糖氧化物与 $HDTMA^+$–蒙脱石的研究，观察到了很小的变性作用。

在病毒或核蛋白与粘土的络合作用中，嘌呤、嘧啶、核苷、核苷酸、蛋白质的吸附同样经历上述两个阶段。Theng (1979) 对有关文献做了论述。该领域涉及到植物、动物和人类健康，因为这种作用可保护环境中的病毒，从而使病理学研究进一步深入。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第三章　沉积物-水界面的反应机理

沉积物-水界面是各类污染物进行固液两相交换和反应的主要场所，因此讨论沉积物-水界面的结构及其电位、沉积物表面电荷以及各种成键作用力等，就成为探讨污染物在沉积物-水界面反应机理的主要内容。但是由于沉积物-水界面是一个非常复杂的体系，污染物种类又十分繁多，因此在此的讨论是很有限的。

第一节　表面结构模式

一般认为，溶胶中的胶粒由胶核、胶核表面的电位离子以及胶核周围被电位离子吸引的反离子所组成。但是国际上对胶粒结构的研究流派很多，在此主要介绍一下目前比较流行的并能定量描述的双层和三层结构模式及其表面反应。

一、胶粒的双层结构模式及其表面反应

表面双层结构模型(或称表面双层电容结构模式)是目前应用最为广泛的一种理论之一，它的基本观点是胶核表面离解形成电位离子层，并相应形成反离子层，也有人称之为双电层结构，如图 3-1 所示。

胶核是指不溶于周围介质的溶胶粒子的核心部分，而电位离子是位于胶核表面的一层离子，它既可由胶核表层电离而成，也

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

可以由于吸附作用来自介质，反离子是胶核表面的电位离子通过作用力从介质中吸引外来的电荷符号相反的离子或基团。在溶胶

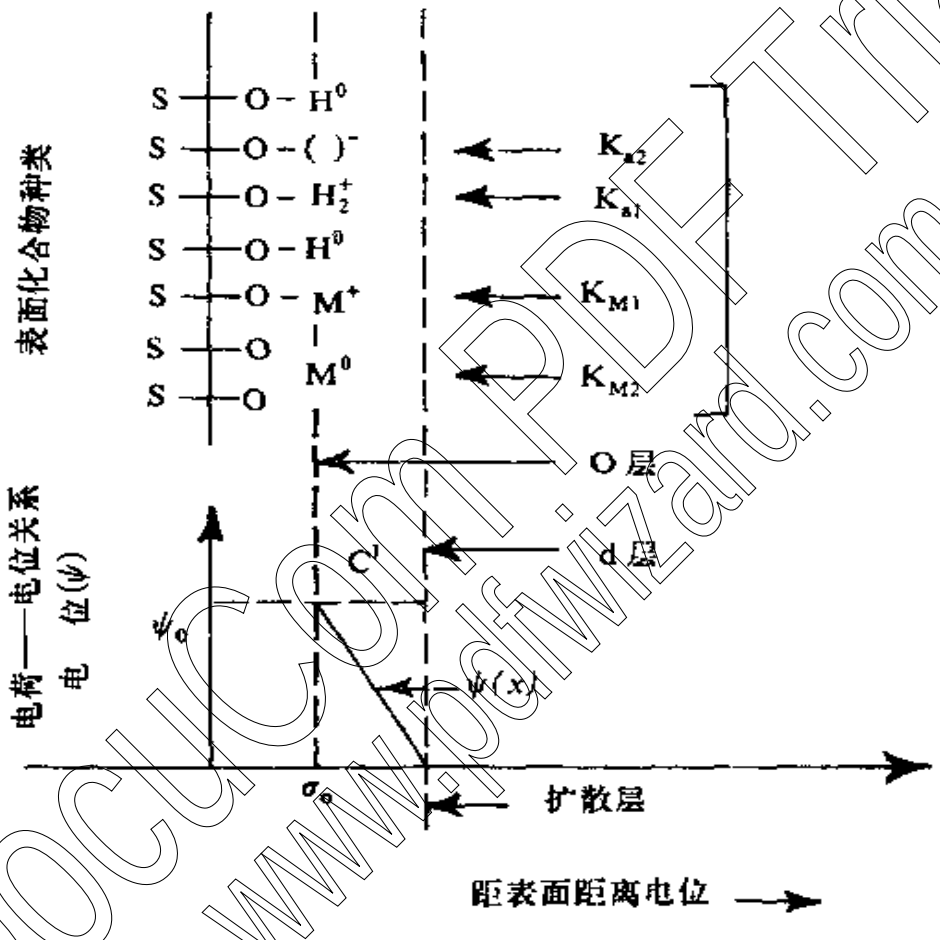


图 3-1 表面结构模式

(引自美国 EPA，Workshop for Geochemical Model Minteq，1987)

体系中，电位离子层形成电场。从图 3-1 中可见，表面双层结构模式包括三部分：①由 S—O 基团组成的胶核或沉积物表面；②'O'层，该层的电位为 ψ_0，电荷为 σ_0，这一层相当于胶粒结构

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

中的电位离子层；③‘d’层，即反离子扩散层，这两层中的离子符号相反，电荷总量相等，有人称之为双电层。图 3-1 中 ψ 代表这种热力电位，从胶核向外，电位逐渐下降，至反离子扩散层边缘处，反离子电荷总量与电位离子的电荷总量达到平衡。

二、双层结构模式表面的主要反应

在双层结构模型中，所有被吸附表面络合的离子都具有一种热力电位（ψ），并位于表层（‘O’层），如图 3-1 所示。两层电容（C_1）是一个常数。表面电荷（σ_0）和静电位可表示为：

$$\sigma = C_1\psi_0$$

式中：ψ_0——表面电位。

由于在固相表面存在一个电位离子层，并带有电荷，形成一个电场，因此介质中存在的各种离子和基团必然产生一种与其进行反应的趋势。由于各种离子间的性质，作用力以及键合方式不同，导致固液两相之间存在各种不同的反应，如吸附表面络合、离子交换、共沉淀、分配反应及其逆反应。总的说来，表面反应位可用 SOH 基团表示，它相当于一种传统的配位基团。在这个模型中组分之间的各种反应均可被视为一种表面络合作用，可以用物质作用定律来描述。带电荷的溶质和表面电荷离子之间的静电反应要经历二个步骤，首先进入溶液中的双电层，然后再运动到表面，如图 3-2 所示。实际上同时在双电层中的离子也可作逆向交换。接近表面离子的活度系数往往不同于溶液中的同种离子，这是由于形成于表面的静电位作用的结果。为讨论这种影响，在各种反应的质量作用方程中都考虑了 Boltzmann 因子。下面简要地描述一下在表面双层结构中可能发生的各种反应。这是固液两相间进行变换和反应最根本的内容。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

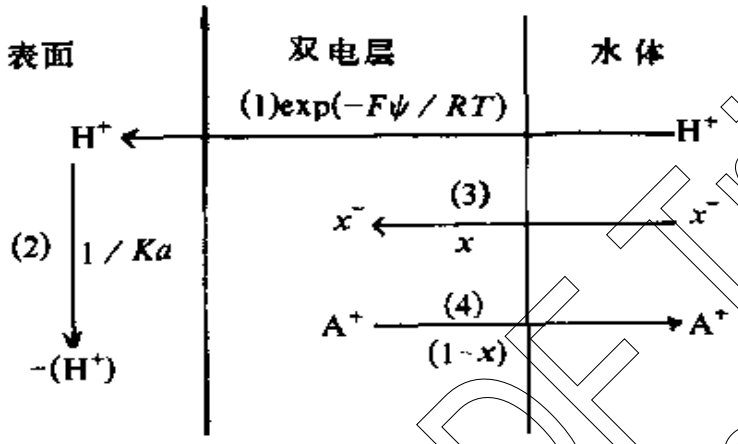


图 3-2　溶质在固液两相界面的反应过程

(引自美国 EPA，1987)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

(一) 表面质子化反应

固相表面质子化反应可以表示为：

$$\overline{SOH} + H_s^+ = \overline{SOH_2^+} \quad , \quad K_{a1}$$

式中：H_s^+——表示接近表面的氢离子。

相应的质量作用方程即为：

$$K_{a1} = \frac{[\overline{SOH_2^+}]}{[\overline{SOH}][H_s^+]}$$

在此[ ]代表活度，并假定表面种类的活度系数为 1 个单位，$[\overline{SOH_2^+}]$和$[\overline{SOH}]$无需进行转换，但是表面氢离子的活度需用$[H_s^+] = [H_{aq}^+]e^{-F\psi_0/RT}$来计算。$[H_{aq}^+]$是溶液中氢离子的活度，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

且 $Z=1$。这样

$$K_{a1}=\frac{[\overline{SOH_2^+}]}{[\overline{SOH}][H_{aq}^+]e^{-F\psi_0/RT}}=\frac{[\overline{SOH_2^+}]}{[\overline{SOH}][H_{aq}^+]}e^{-F\psi_0/RT}$$

（二）反质子化反应 (deprotonation)：

其表面反应过程可表示为：

$$\overline{SOH}=\overline{SO^-}+H_s^+\quad,\quad K_{a2}$$

同理可获得：

$$K_{a2}=\frac{[\overline{SO^-}][H_s^+]}{[\overline{SOH}]}=\frac{[\overline{SO^-}][H_{aq}^+]}{[\overline{SOH}]}e^{-F\psi_0/RT}$$

（三）二价阳离子的各种反应

上面所述只是一个单价种类（H^+）穿过电位梯度区，对于多价种类时，必须考虑离子电荷和化学计算系数，如果用二价离子 Ms^{2+} 时，其表达式可表示为：

$$\overline{SOH}+M_s^{2+}=(\overline{SO^-}-M^{2+})^++H_s^+\quad,\quad K_{M1}$$

$$(\overline{SOH})_2+M_s^{2+}=((\overline{SO^-})_2-M^{2+})^0+2H_s^+\quad,\quad K_{M2}$$

相应的质量作用方程即为：

$$K_{M_1}=\frac{[(\overline{(SO)_2^-}-M^{2+})^+][H_s^+]}{[\overline{SOH}][M_s^{2+}]}$$

Document PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$= \frac{[(\overline{SO^- - M^{2+}})^+][H^+_{aq}]e^{-F\psi_o/RT}}{[\overline{SOH}][M^{2+}_{aq}]e^{-2F\psi_o/RT}}$$

$$= \frac{[(\overline{SO^- - M^{2+}})^+][H^+_{aq}]}{[\overline{SOH}][M^{2+}_{aq}]}e^{-F\psi_o/RT}$$

$$K_{M_2} = \frac{[(\overline{(SO^-)_2 + M^{2+}})^o][H^+_s]^2}{[(\overline{SOH})_2][M^{2+}_s]}$$

$$= \frac{[(\overline{(SO^-)_2 - M^{2+}})^o][H^+_{aq}]^2 e^{-2F\psi_o/RT}}{[(\overline{SOH})_2][M^{2+}_{aq}]e^{-2F\psi_o/RT}}$$

$$= \frac{[(\overline{(SO^-)_2 - M^{2+}})^o][H^+_{aq}]^2}{[(\overline{SOH})_2][M^{2+}_{aq}]}$$

实际上对所有其它可能发生的表面络合反应（包括吸附离子交换等）都可用上述质量作用方程式来作类似的描述。

对于多种组分的表面位的质量平衡方程可采用加和方法来描述，如对上述6种表面位可表示为：

$$T_{SOH} = [\overline{SOH}] + [\overline{SO^-}] + [\overline{SOH^+_2}] + [\overline{(SO^- - M^{2+})^+}] + 2[\overline{(SO^-)_2 - M^{2+}})^o]$$

通过上述各种表面反应平衡系数的确定，就可能对各种离子或基团的表面反应进行定量计算。

三、表面的三层结构模式

表面三层模式与双层模式最大的区别在于：在‘O’层只有质子化和反质子化（deprotonation）反应发生，而其他专属吸附的离子在‘b’层发生并且影响该层的电荷 σ_b 和热力电位 ψ_{bo}，非

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

专属性吸附离子被认为滞留在‘d’层，并受热力电位 ψ_d 的影响，实际上是在双层结构模式中增加了一个电容层。专属吸附离子比 H^+ 或 OH^- 更影响‘d’层的热力电位，并且背景电介质也可以吸附于此层。

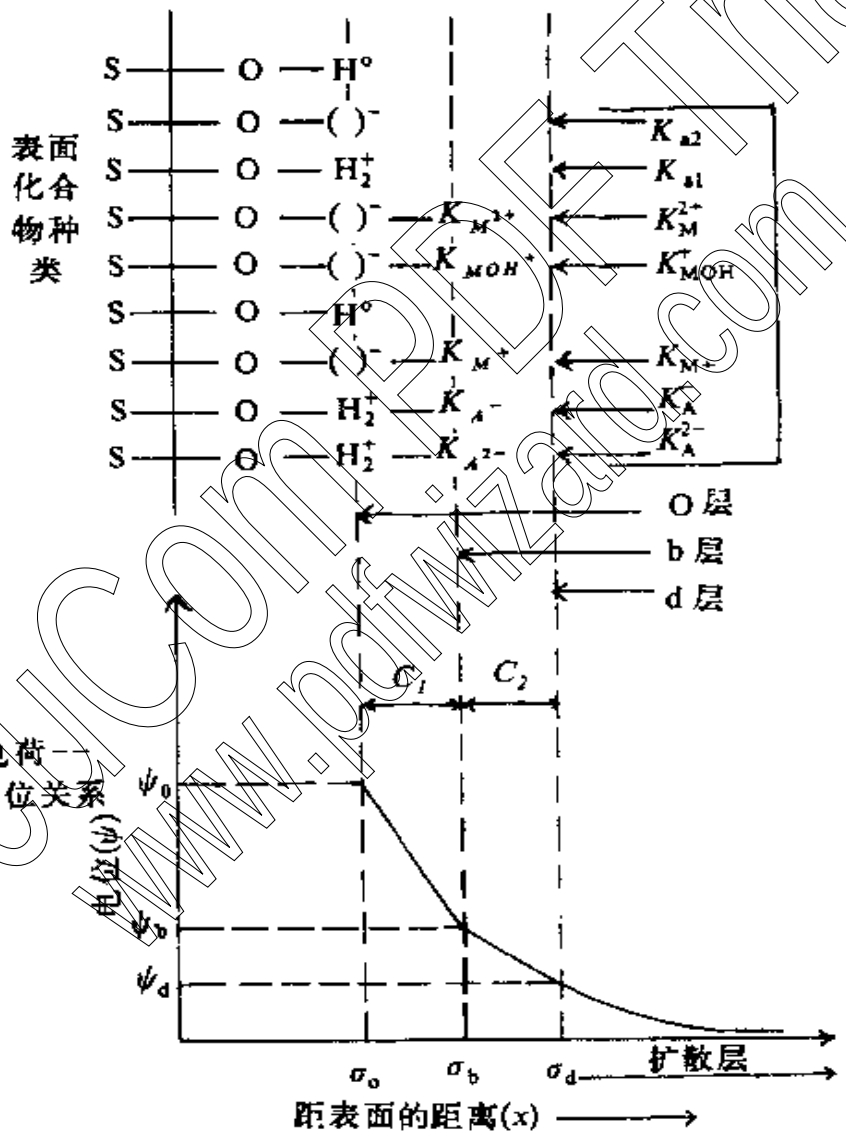


图 3-3　表面三层结构模式

(引自美国 EPA，1987)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

四、三层结构模式表面的主要反应

在三层结构模式中，，除了电位层分为'O'，'b'和'd'层外，其表面反应十分类似于双层表面结构模式的表面反应。

(1) 对单价电介质，总的'd'层电位可通过 Gouy－Chapman 关系与总的扩散层电荷（σ_d）建立方程：

$$\sigma_d = -(\varepsilon\varepsilon_o RIT)^{1/2}\sinh(F\psi_d/2RT)$$

式中：ε——双电常数；ε_o——自由空间的电介常数；I——离子强度。

与三层结构模式中的'O'、'b'和'd'层结合的表面电荷与各层之间的热力电位差相关。即：

$$\sigma_o = C_1(\psi_o - \psi_b)$$
$$\sigma_b = C_1(\psi_b - \psi_o) + C_2(\psi_b - \psi_d)$$
$$\sigma_d = C_2(\psi_d - \psi_b)$$

σ_O、σ_b 和 σ_d 分别为与'O''b'和'd'层结合的表面电荷，C_1 和 C_2 分别为'O'层和'b'层'b'和'd'层之间的电容量，ψ_O、ψ_b 和 ψ_d 分别为'O'、'b'和'd'层的静电电位，内层和外层的电位梯度变为呈线性，但是在扩散区却表现为幂函数递减趋势。

在沉积物表面发生的各类反应都可以通过质量作用方程来进行描述。

(2) 二价金属离子反应：对于二价金属离子 M^{2+}，其反应过程可表示为：

$$\overline{SOH} + M_{\zeta}^{2+} = (\overline{SO^- - M^{2+}})^+ + H_{\zeta}^+ \quad , \quad K_{M^{2+}}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在此下标's'表示离子在表层。

$$K_{M^{2+}} = \frac{[(\overline{SO^- - M^{2+}})^+][H^+_{aq}]}{[\overline{SOH}][M^{2+}_{aq}]} e^{-F(\psi_o - 2\psi_b)/RT}$$

对于二价离子 M^{2+}的水解反应／吸附反应可以表示为：

$$\overline{SOH} + M^{2+}_S + H_2O = (\overline{SO^- - MOH^+})^o + 2H^+_S \quad , \quad K^+_{MOH}$$

按照质量作用方程可写成：

$$K^+_{MOH} = \frac{[(\overline{SO^- - MOH^+})^o][H^+_{aq}]^2}{[\overline{SOH}][M^{2+}_{aq}][H_2O]} e^{-F(\psi_o - 2\psi_b)/RT}$$

(3) 单价金属离子的反应：对于单价金属离子 M^+的反应：

$$\overline{SOH} + M^+_S = (\overline{SO^- - M^+})^o + H^+_S \quad , \quad K^+_M$$

其质量作用方程为：

$$K_{M^+} = \frac{[(\overline{SO^- - M^+})^o][H^+_{aq}]}{[\overline{SOH}][M^+_{aq}]} e^{-F(\psi_o - 2\psi_b)/RT}$$

(4) 阴离子反应：对于单价阴离子的表面反应：

$$\overline{SOH} + A^-_S + H^+_S = (\overline{SOH^+_2 - A^-})^o \quad , \quad K_{A^-}$$

DocCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

其质量作用方程为：

$$K_{A^-} = \frac{[(\overline{SOH_2^+ - A^-})^o]}{[\overline{SOH}][A^-_{aq}][H^+_{aq}]} e^{\frac{F(\psi_o - \psi_b)}{RT}}$$

对于二价阴离子的表面反应：

$$\overline{SOH} + A^{2-}_{aq} + H^+_{aq} = (\overline{SOH_2^+ - A^{2-}})^- \quad , \quad K_{A^{2-}}$$

其质量作用方程为：

$$K_{A^{2-}} = \frac{[(\overline{SOH_2^+ - A^{2-}})^-]}{[\overline{SOH}][A^{2-}_{aq}][H^+_{aq}]} e^{\frac{F(\psi_o - \psi_b)}{RT}}$$

与双层结构模型一样，多组分表面位可通过加和方法获得，即为：

$$T_{SOH} = [\overline{SOH}] + [\overline{SOH_2^+}] + [\overline{SO^-}] + [\overline{SOH_2^+ - A^-}]$$
$$+ [(\overline{SO^- - M^+})^o] + [(\overline{SO^- - M^{2+}})^+]$$
$$+ [(\overline{SO^- - MOH^+})^o] + [(\overline{SOH_2^+ - A^{2-}})^-]$$

每一层的电荷平衡可以用如下方程描述：

$$Y(\sigma_o) = \Sigma(\text{在“O”层的带电荷种类}) - T(\sigma_o)$$
$$Y(\sigma_b) = \Sigma(\text{在“b”层的带电荷种类}) - T(\sigma_b)$$
$$Y(\sigma_d) = [(-8\varepsilon\varepsilon_o RTI)^{1/2} \sinh(F\psi_d / RT)] - [C_2(\psi_d - \psi_b)]$$

DocCom PDF Trial
www.hanvizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式中：$T(\sigma_o)=\sigma_o B$；$T(\sigma_b)=\sigma_b B$；B 的定义为：$B=\frac{S_A C_S}{F}$；其中 S_A 为吸附剂比表面积（m^2/g），Cs 为吸附剂浓度（g/L），F 为 Faraday 常数。

总之在三层结构模式中'O'层和'd'层的表面反应总电荷分别为：

$$\Sigma(\text{'}O\text{'层带电荷种类})=[\overline{SOH_2^+}]+[\overline{(SOH_2^+-A^-)^0}]-[\overline{SO^-}]-[\overline{(SO^--M^+)^0}]-[\overline{(SO^--M^{2+})^+}]-[\overline{(SO^--M^{2+})^+}]-[\overline{(SO^--MOH^+)^0}]+[\overline{(SOH_2^+-A^{2-})^-}]$$

$$\Sigma(\text{'}b\text{'层带电荷种类})=[\overline{(SO^--M^+)^0}]-[\overline{(SOH_2^+-A^-)^0}]+2[\overline{(SO^--M^+)^+}]+[\overline{(SO^--MOH^+)^0}]-2[\overline{(SOH_2^+-A^{2-})^-}]$$

值得指出的是，上述两个方程中的正负荷（+，－）与滞留于相应层的化合物的电荷有关。例如，在'O'层方程中的化合物$(SOH_2^+-A^-)^0$的总电荷为零，但是在滞留在'O'层化合物(SOH_2^+)带有一个正电荷，因此$[(SOH_2^+-A^2)^0]$项符号为正，在'b'层方程中，$[(SOH_2^+-A^-)^0]$项为负，这是因为化合物阴离子部分位于'b'层，正电荷部分(SOH_2^+)位于'O'层，不能列于'b'层方程之中之故。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第二节　沉积物的表面电荷和配位体

许多研究表明，沉积物可以吸着各种各样性质不同的物质，包括溶液中的营养物质、金属、表面活性剂、抗菌素和各种有毒有机化合物以及其它环境污染物，这些物质可以是阳离子、阴离子或非离子分子及其各种赋存形态物质。一种表面过程的产生，实际上是由于沉积物表面存在电荷和其它表面反应位造成的，因此在讨论沉积物表面反应机理之前了解一下沉积物的表面电荷是十分重要的。

一、沉积物表面电荷

通常沉积物的无机成分和有机成分往往带有大量的负电荷，有的也会呈现两性特征(即正电荷或负电荷)。

(一) 表面负电荷

沉积物的负电荷可以分为不变电荷和 pH 依变电荷。

(1) 不变电荷（或结构电荷）：沉积物的不变电荷主要产生于 Si、Al、Fe 的晶质粘土矿物和非晶质水合氧化物的离子替代或同晶替代引起的。2∶1 型和 1∶1 型层状硅酸盐的负电荷被认为是由晶体结构中的同晶取代，以及由吸附在晶面表面的铝土-硅酸盐造成的。

(2) pH 依变电荷：沉积物无机成分中 pH 依变电荷可分成不可水解电荷和可水解电荷，层状硅酸盐的箔层间和外表面的水合氧化物，是土壤无机成分中不可水解的 pH 依变电荷的最大源地。水合氧化物胶膜对非晶质硅酸钠或硅-铝土-铁共凝胶体中阳离子的阻塞，也导致不可水解的 pH 依变电荷的形成。当结构中失去 Al、Fe、Mg 而出现空位时，羟基质子化作用产生的 OH_2

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

基是可水解电荷产生的位置。

有机物也是沉积物中 pH 依变阳离子交换电荷的主要源地。对负电荷有影响的功能团有羟基、酚羟基、烯醇羟基，可能还包括醇羟基。pH 低于 7 时，羟基酸性极强，有明显的离子化作用。一些酚和取代酚对负电荷也有贡献，羟基和酚羟基功能团随腐殖质的不同而变化。

沉积物中有机质的羧基一般与 Al（Ⅲ）和 Fe（Ⅲ）的氢氧根键联，通过有机配位和结构扭变，低分子量有机酸把大量负电荷传递给非晶质 Fe 的水合氧化物和 Al 的氢氧化物。

（二）表面正电荷

沉积物土壤正电荷从暴露在粘土矿物晶体边缘的 Al、Fe 和 Mn 的水合氧化物和氢氧化物及腐殖质的碱性基中产生，这些组分起着从环境水溶液中接收质子的碱性基作用。沉积物环境中，只有在酸性极强的条件下，Mn 的氧化物和氢氧化物才可能携带正电荷，而沉积物中腐殖质的碱性基较弱。

当颗粒极细，并且每个 Al 原子带的正电荷较多时，氢氧化铝可形成带正电荷溶胶。在一较宽的粒度级范围内，带正电的铝、铁氧化物和氢氧化物，在云母、蛭石、蒙脱石和其它粘土矿物箔层间和外部晶面表面及边缘形成包裹层，从而致使沉积物表面性质改性而带正电荷。

晶质粘土矿物的正电荷来自暴露的八面体配位的 Al、Fe 和 Mg 的边缘。这是由于 Al 离子取代了 Si 的位置，硅片最先破碎，从而造成表面暴露，该表面与氧化铝表面类似，而与二氧化硅表面不同。

（三）等电点和零点电荷

尽管沉积物组分可以带正负电荷，但净表面电荷是 pH 控制的，净表面电荷为零时，有一相对应的 pH 值，这个 pH 值被称

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

作土壤或沉积物的等电点（IEP）。等电点的表面电荷并不一定为零，也就是不一定等于零点电荷（ZPC）。胶体体系的等电点和零点电荷一般不相等，而零点电荷通常表示固体表面的电荷为零。

土壤中常见的晶质和非晶质氧化物、氢氧化物和粘土矿物等电点的 pH 值，取决于固体的相对酸性和碱性，这些特性则是阳离子大小、化合价、水合状态、离子的几何排列等变量的函数。沉积物或土壤有机成分的等电点低，相应的这类沉积物的等电点也较低。

二、表面络合配位体

沉积物或土壤中腐殖质是最重要的、最活跃的自然胶体之一，它可以与一系列的金属离子形成简单络合物及混合配位络合物，可以吸附各种金属离子等，从而对金属污染物在环境中迁移转化行为发生重大影响，因而开展对沉积物表面络合配位基的研究是沉积物污染化学中的极为重要的内容和任务。

众多研究结果表明，腐殖质具有一系统的功能团，包括羧基 COOH、酚羟基、醇羟基、苯醌、羟基喹啉、内酯和醚等，详见表 1-8。这些功能团在腐殖质的各种反应都发挥着各自的作用。

在这些功能团的结构中，有的包含着未共享的电子对，它可以与金属离子形成配位键，如：



然而这些功能团和金属离子的络合反应具有不同的亲合力，其大小顺序为：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$-O^- > -NH_2 > -N=N- > \overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{N}} > -COO^- > -O- > > C=O$$

很显然，烯醇基$-O^-$对金属离子具有最大的亲合力，其次为胺、偶氮，羧基，醚以及羰基。

当两个或两个以上的配位体与金属离子络合时，则可以形成一个内环结构，称之为螯合作用。螯合作用是络合作用的一种类型，它是金属离子与腐殖质形成络合物的重要成键方式之一。

实际上，在金属水合氧化物表面也能形成一系列的表面配位体，可以与无机和有机阳离子发生重要作用——表面络合反应。

第三节　沉积物-水界面的主要反应

在本节中只限于对重金属，有毒有机物和氮磷污染物在界面的一些物理、化学方面的主要反应作一讨论。有关生物化学反应基本不涉及。

一、沉积物-水界面主要反应

众多研究表明，重金属、有毒有机物和氮磷污染物在沉积物-水相界面进行着一系列的迁移转化过程，如吸附-解吸作用，沉淀-溶解作用，分配-溶解作用，络合-解络作用，离子交换作用以及氧化还原作用等，在沉积物中上述污染物又会发生如生物解降、生物富集、金属甲基化或乙基化作用等，图 3-4 给出了上述各过程的示意图。

二、吸附作用

吸附过程是沉积物（或颗粒物）-水界面经常发生的最重要

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

反应之一，它可以分为阳离子吸附和阴离子吸附两大类，下面我们作一讨论。

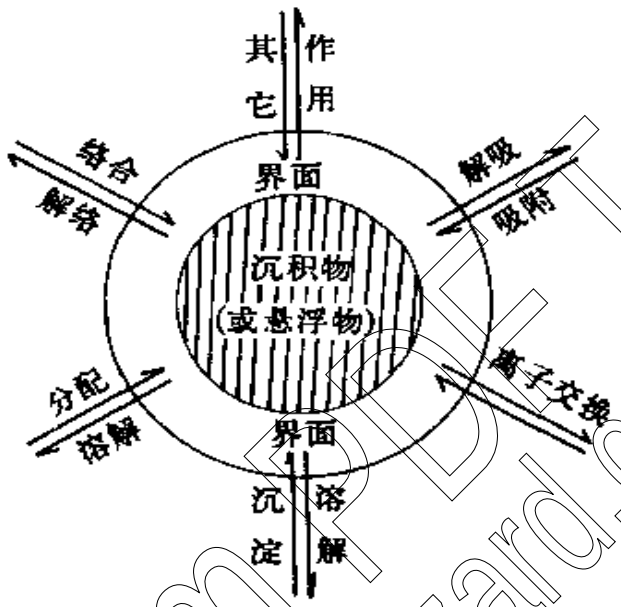


图 3-4　沉积物-水界面的主要迁移转化过程

（一）阳离子吸附

在水环境中阳离子有三大类，即：①水环境中主要离子 K^+，Na^+、Ca^{2+}和 Mg^{2+}；②微量金属离子如汞、锌、铅、铜、铬等；以及③阳离子农药、表面活性剂和抗菌素等。这些阳离子在沉积物（颗粒物）/水界面都会以各自的作用方式发生吸附反应，如表 3-1 所示。

在阳离子吸附中，又可分为专属吸附与非专属吸附两种。

在非专属阳离子吸附中，反应主要是通过静电力作用完成的，如层状硅酸盐吸附碱土阳离子。因此非专属吸附作用与离子的结构如水化半径以及化合价等有关。一般是，即使等价离子，也有明显不同的结构如水化半径。根据 Coulombs 规律，优先吸附水化半径较小和晶质粒度较大的阳离子。阳离子交换选择性与

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 3-1　溶质及其形态与沉积物的吸附反应

溶质	吸附机制
阳离子	
质子化的脲、胺、氨基酸、肽， 蛋白质、嘌呤、嘧啶、核苷	静电吸附 半盐形成
阳离子农药、表面活性剂以及抗菌素	静电吸附
阳离子金属离子	静电吸附 π 键，氢键等
阴离子	
解离的低分子量有机酸， 肽，腐殖酸、 阴离子农药以及表面活性剂	专属吸附 和静电吸附
磷酸盐、砷酸盐及弱无机酸盐	专属吸附 和静电吸附
非离子分子	
H_2O、H_3PO_4 离子性和非离子性有机化合物以及农药	表面吸附 络合配位 分配溶解

离子的水化半径、极化强度和最近探讨的 Debye Hilckel 参数等密切相关（见表 3-2）。

专属阳离子吸附中，这些离子穿入结构的配位层，通过 O 和 OH 基以共价键方式吸持到固相表面上，所以，这些离子在表面吸持的更牢固。

Al、Fe、Mn 的水合氧化物和氢氧化物能够专属吸附 Ba、Ca、Sr、Mg 碱土金属和 Pb、Cu、Zn、Cr、Ni、V、Cd、Co 类重金属，在这些氢氧化物形成期间，沉积物中有常见的低分子有机酸时，Al 的水合氢氧化物对 Ca 的表面反应性大大提高。赤铁矿能专属吸附 Zn、Cd、Cu、Pb、Li、Mg 等阳离子，针铁矿优先吸附一些重金属，吸附次序为 Cu＞Zn＞Co＞Pb＞Mn。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

阳离子的专属吸附可扩大到吸附位置大小与晶体半径一致的阳离子吸附中，如蛭石矿物对 K^+、Cs^+和铵的吸附。

除金属阳离子外，沉积物和土壤成分能够吸附有机阳离子，吸附可通过离子交换、形成对称氢键或半盐络合物的方式进行。

表 3-2 吸附质离子大小参数

离子	配价数	晶体半径(Å)	水化半径(Å)	极化性(Å)	Debye-Hiickel 参数(Å)
Li^+	6	0.60	3.82	0.079	4.32
Na^+	6,8	0.95	3.58	0.196	3.97
K^+	8～12	1.33	3.31	0.876	3.63
Rb^+	8～12	1.48	3.29	1.407	3.49
Cs^+	12	1.69	3.29	2.452	–
Mg^{2+}	6	0.65	4.28	0.110	5.02
Ca^{2+}	6,8	0.99	4.12	0.523	4.73
Sr^{2+}	8	1.13	4.12	0.880	4.61
Ba^{2+}	8～12	1.35	4.04	1.682	4.45
Al^{3+}	4,6	0.50			

沉积物的阳离子吸附过程往往受到其中的有机和无机的离子、电荷特性以及许多环境因素的制约。

(二) 阴离子吸附

沉积物能够通过非专属、专属吸附作用吸附溶液中的阴离子。

静电库仑力吸附的 Cl^-，NO_2^- 类阴离子位于双电层的扩散部分，这类吸附被称为非专属阴离子吸附。pH 低于等电点时，该吸附作用局限于 pH 依变电荷表层。

专属阴离子吸附指的是配位体交换反应，阴离子取代表面 OH^-或 H_2O，并合并为阳离子配位中的一个配位体，在 Al、Fe 的水合氧化物和氢氧化物表面及粘土晶体边缘发生专属吸附。据

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

报道，下列阴离子基团均可在这种氧化物表面进行专属吸附。

(1) 磷酸盐、亚硒酸盐、硒酸盐、钼酸盐、硅酸盐、砷酸盐和亚砷酸盐一类弱无机酸解离形成的阴离子。

(2) 解离的有机酸、肽、以及一些农药和表面活性剂。

(3) 硫酸盐和氯化物一类完全解离的无机酸的一些阴离子。

(4) 一些重金属的有机衍生物和氯化物复合体。

阴离子的吸附可能导致阳离子交换位置的随之游离，因此，阴离子以及阳离子可以通过一种盐的阴离子中和正电荷的反应得以保持，而这个阳离子由表面释放的负电荷吸收，该反应被称为电解质的吸附作用。

某些磷酸盐和氯化物类的阴离子的吸附，往往引起溶解反应和沉淀反应(尤其是当浓度高时)，吸附和沉淀作用实质上起源于同种力，并且，这两个过程有时不易区别开来。

在沉积物中，新沉淀的 Al、Fe 的水合氧化物和氢氧化物可以滞留、吸附和沉淀阴离子，沉积物环境中阴离子的迁移率受到吸附和沉淀的阴离子的滞留程度的影响。

沉积物中阴离子的吸附，除受沉积物组分的正电荷和阴离子性质影响外，还受多种环境因素的影响，其中包括 pH、相关阴离子及其活性、交换性阳离子、专属吸附中相对不敏感的溶解性离子含量以及温度等的影响。

(三) 分子吸附

沉积物对非离子分子的吸附反应受吸附质的性质、沉积物的表面特性和环境因素的影响，这类反应是通过下述一种或多种的成键机制进行的。

(1) 范德华力：范德华力一般较弱，但在粘土-有机复合体形成期间，有机化合物对大分子量的非离子化合物的吸附中，该力则相当重要。这是因为这些相互作用是可加和的。范德华力—

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

般存在于分子之间，而不是在表面和被吸附的分子之间。

（2）氢键：在许多粘土-有机质复合体形成中，氢键键合是极为重要的过程。主要表现在下述三种化学结合过程中。

a）极性有机分子与交换性金属阳离子的结合，主要通过水化作用层的水分子进行键合。

b）粘土表面交换性有机阳离子与另一种弱碱性有机化合物之间的键合。

c）分子与粘土矿物的表层氧化物和氢氧化物键合。

（3）离子偶极键和配位键：交换性阳离子对电子的亲合力越大，能献出电子的有机分子极化基团间的相互作用能量也就越大。因此，在未填满轨道的交换位置，过渡性金属阳离子与电子给予体发生剧烈的相互作用，这种作用是通过极化分子与交换性阳离子的直接键合或通过极化分子与交换性阳离子间的一个“水桥”的键合进行的。除交换性阳离子外，根据质量作用定律，水对粘土表面极性有机分子的吸附和解吸过程有非常大的影响。

（4）π键：脱水粘土表面交换位置上的过渡性金属阳离子，通过π键能够吸附各种中性有机分子，特别是碳氢化合物。在沉积物中，这种键合作用相对不重要，因为这种键合仅发生在完全非水化条件中。

除上面提到的基本的键合机制外，熵效应有助于粘土矿物对一些有机聚合物的吸附。在吸附过程中，许多溶剂分子从表面进入固相，由于吸附的自由能的作用，从而使平均熵提高。熵效应的重要性随有机聚合物分子量的增加而增加。

非极性或弱极性分子能分配溶解在蜡、脂肪、树脂、沉积物中的腐殖酸和富里酸的脂肪侧链、含碳量高的木质素衍生物以及沉积物的疏水表面。这类疏水性吸附不受pH的控制，但随亲水OH基的减少，有机物质的甲基化作用增强。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

同时，在土壤环境中矿物质转变和有机矿物质复合体的形成中，吸附作用也是十分重要的过程。因此，这些过程对沉积物、土壤特性有巨大影响。

矿物质对各种阳离子和有机成分的吸附作用会导致不同粒度、不同稳定性的凝聚体的形成，水盐的相互作用以及膨胀特性一类物理性质发生许多变化。这些特性对沉积物的物理环境是很重要的。

沉积物矿物吸附有机成分形成的有机矿物质复合体可延缓非腐殖质和腐殖质的转化。

通过粘土表面的催化反应，酚酸可聚合形成腐殖质。吸附在矿物质表面的有机磷酸脂、蛋白质、胺和脲可经催化反应造成化学损坏，一些农药的解毒也能通过这样的作用来完成。

吸附反应对酶、微生物等可能有直接影响，吸附反应能钝化病原菌及其毒素和抗菌素。

许多营养性物质和环境污染物的迁移、转化，在很大程度上受沉积物吸附特性的影响，提高这类污染物质与沉积物成分键合的稳定性，可降低有毒污染物通过沉积物途径污染水环境，减少对水质乃至人类健康的危害程度。

三、络合作用

金属离子和其它污染物很容易与沉积物发生络合作用，这主要由于沉积物中的有机质和铝、铁水合氧化物表面带有配位体所致。许多研究表明，在水环境和沉积物中存在多种络合作用，形成不同类型的络合物，如简单络合物、螯合物、混合配位络合物、羰基络合物以及表面多酸络合物。这种络合作用对金属的行为产生影响，如图 3-5 所示。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

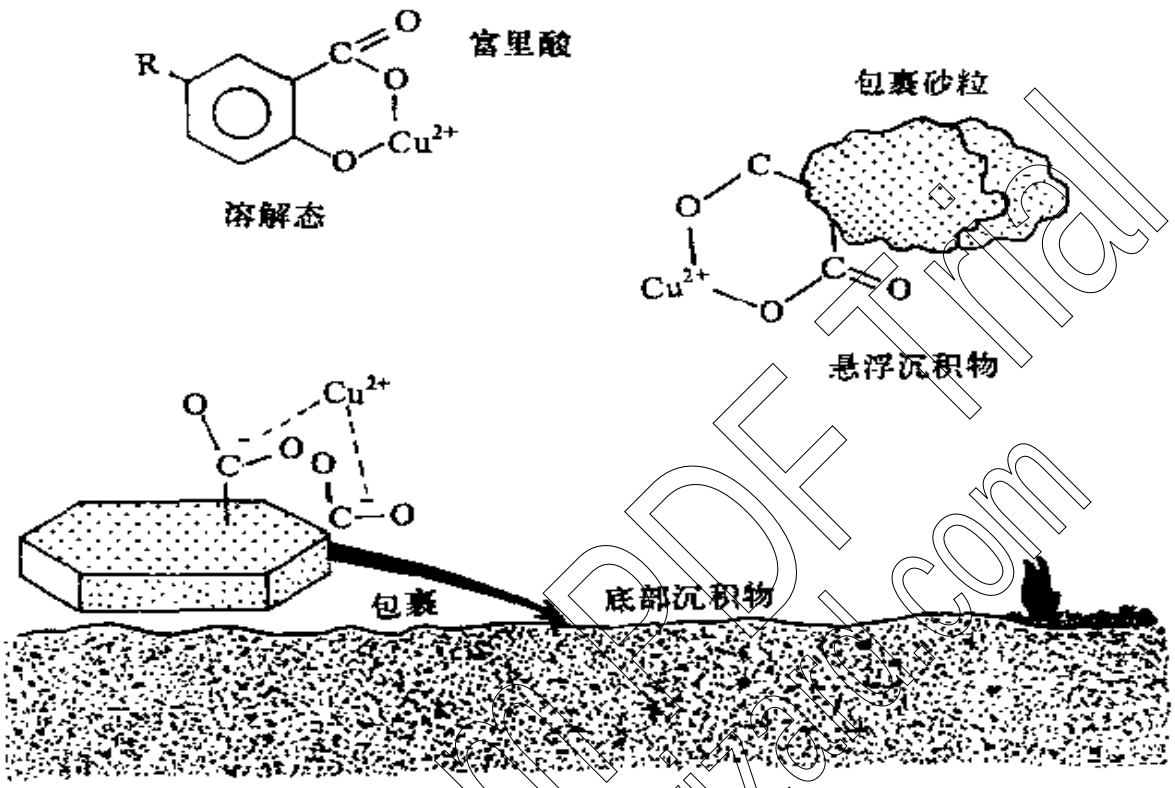


图 3-5　金属离子与悬浮物、沉积物、胶体相及水相有机质的络合作用

（引自 E.M.Thurman，水体有机地球化学，1984）

（一）简单金属络合物

简单配位化合物是由单基配位体与中心离子配位而形成的络合物，在这类络合物中一般没有环状结构。在水溶解中它们可以逐步解离成一系列配位数不同的络合离子。

在 pH 接近 7 的水体中，二价和三价金属离子可以与胡敏酸和富里酸键合形成简单金属络合物，其反应机理如图 3-6 所示。可能有一种或几种，或同时存在四种形式，以二价金属离子为例，在反应（1）中，一个羧基 COOH 与一个金属离子反应

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

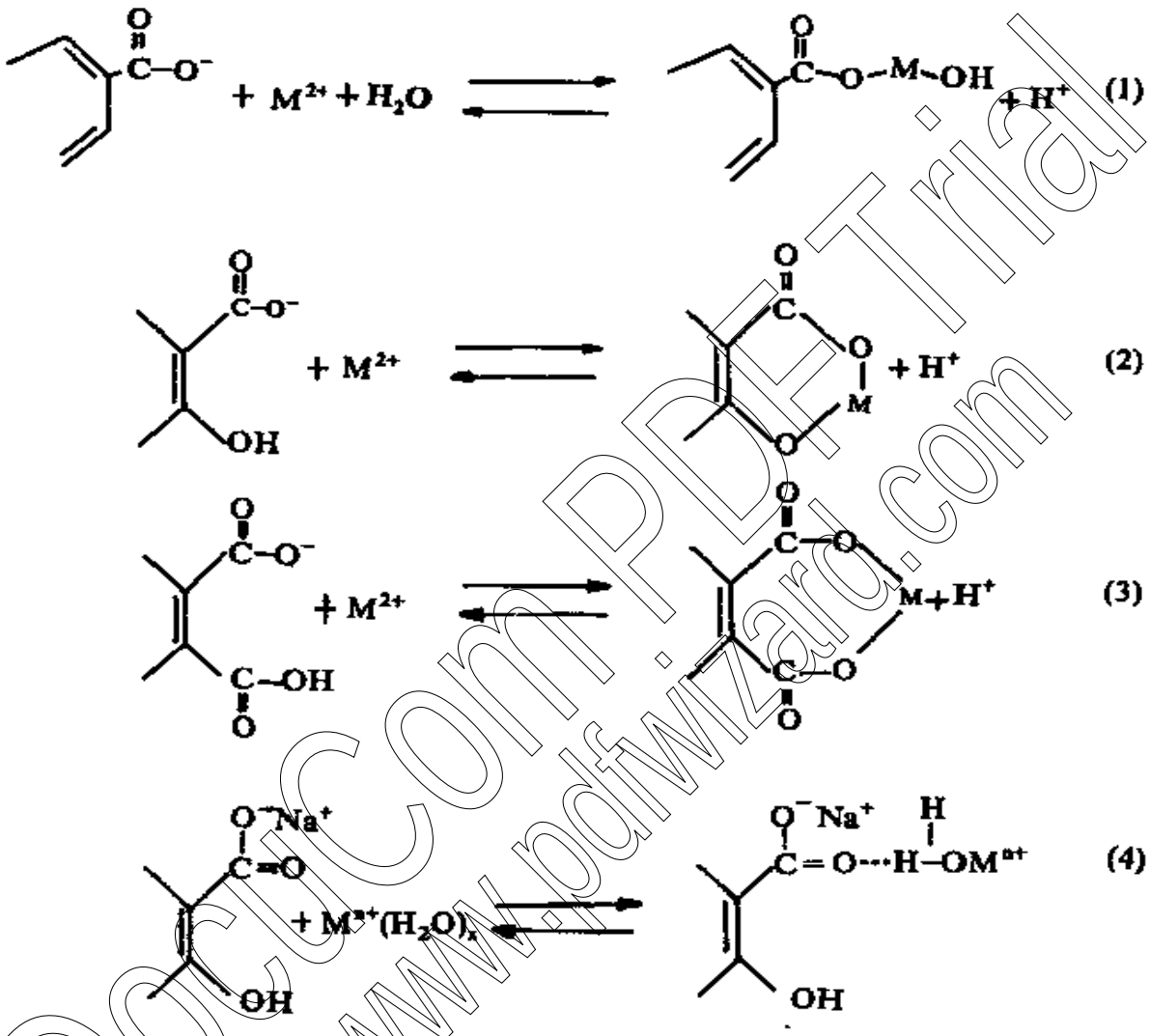


图 3-6　金属离子和胡敏酸与富里酸的反应机理

(引自 P,M Huang 等，1987)

形成有机盐或单配位络合物。反应（2）中，一个羧基 COOH 和邻位的一个羟基 OH，同时与金属离子反应形成一个双配位络合物或螯合物。反应（3）中，两个相邻的羧基同时与金属离子的作用形成一个双配位络合物。反应（4）中，表示了金属离子

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

M^{n+}与富里酸作用的情形，除了静电力作用外，还有一个在原水解层中的水分子通过氢键与C＝O基团的键合作用。当阳离子具有高价能时，这种反应机理是非常重要的。

实际上，反应（2）和（3）阐述了腐殖质强内环络合物的形成机理，反应（4）则显示了弱外环络合物的形成机制。

（二）混合配位络合物

如果一个配位体中有一个或两个配位原子同时与两个中心离子络合，从而使内界含有两个或两个以上的中心离子，这样的络合物称之为多核络合物，或称混合配位络合物。

Levesque 和 Schnitzer（1967年）首次揭示金属-富里酸-磷络合物的形成，这可能是因为土壤中的磷适量存在于这种络合物中。Manning 等人（1973年）也曾研究过Cu^{2+}与富里酸再生配位型混合络合物的形成及其稳定性。对于这类络合物如柠蒙酸、酒石酸、水杨酸、磷酸，次氮基三乙酸脂（NTA）、天冬氨酸和甘氨酸等，在中性和弱酸性溶液中，混合络合起主导作用，从络合物平衡常数来看，柠蒙酸、磷酸和NTA这几种混合物要比简单络合物高得多。在土壤中，如果磷酸和其它氧化性阴离子的作用方式相同时，在含较高浓度的HCO_3^-和SO_4^{2-}溶液中会形成Cu^{2+}-富里酸-HCO_3和Cu^{2+}-富里酸-HSO_4的混合络合物。

这种混合物对金属离子的迁移行为会产生重要作用，对植物根部吸附阳离子和阴离子也会产生影响。在pH升高时，这种混合络合物的形成会阻止金属离子因分解作用而引起的析出，也会干扰不溶性金属磷酸盐、硫酸盐以及碳酸盐的析出。

然而十分遗憾的是，人们目前对于混合络合物的形成机制及其特征了解甚少，还有待于人们进一步探讨。

（三）螯合物

螯合物又称内络合物，它是由中心离子和多基配位体络合而

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

成的具有环状结构的络合物。这种络合作用十分普遍，在前面讨论的简单络合物时也已提及到。螯合物一般稳定性高，很少出现逐级解离的现象。图 3-7 表示了有机物与金属的螯合作用。

(四) 其它络合物

除上述络合作用以外，还存在一些络合作用及其形成物，如多酸络合物作用和无机质表面络合作用等。多酸络合物是指一些复杂的无机含氧酸，如焦磷酸 ($H_4P_2O_7$)，金属羟基络合物等，实际上这是多核络合物的特例。后者是指一些无机胶体 Fe、Al 水合氧化物或氢氧化物等表面与金属离子等的络合作用，目前有人称之为表面络合作用，并发展了表面络合模型。图 3-8 表示了金属离子与无机质的络合作用。实际上这种无机表面络合作用是十分重要的，因为在水环境中有机质的含量往往是十分有限的，而粘土矿物与金属水合氧化物的含量却比较高，而且在水环境中无处不有。因此，目前国际上越来越多的人关注无机表面络合作用的研究。

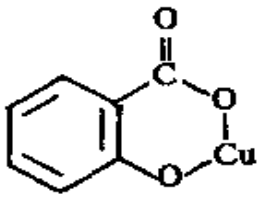
四、分配作用

在固液两相的交换和作用过程中，分配是一个十分重要的概念。在一般情况下，分配是指某种溶质在固液两相中的浓度比或质量比，即分配系数为：

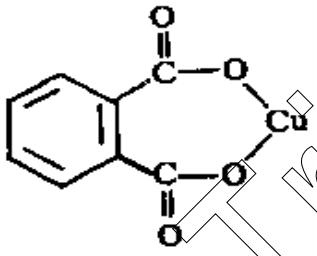
$$K = \frac{C_{固}}{C_{液}}$$

$C_{液}$和 $C_{固}$是指某种物质在固-液两相中的浓度或质量。然而我们在此要作讨论的分配是指非离子性有机化合物在固-液两相中的迁移行为，在国际上普遍采用 Partition 一词表示，意为溶

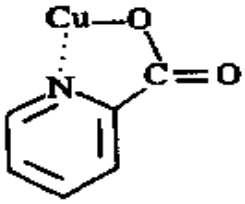
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



水杨酸(Salicylic acid)



酞酸 (Phthalic acid)



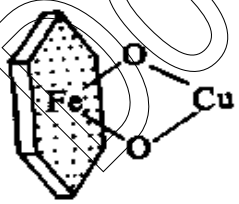
吡啶甲酸 (Picolinic acid)



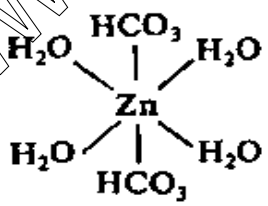
草酸 (Oxalic acid)

图 3-7　有机化合物与金属螯合作用

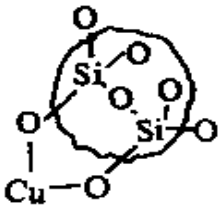
(引自 E.M.Thurman,水体有机地球化学,1984)



包裹层



可溶络合物



砂粒

图 3-8　金属离子与无机质的络合作用

(引自 E.M.Thurman,水体有机地球化学,1984)

DOCUCON PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

解分配作用，其作用机理为溶解作用。美国著名科学家C.T.Chiou博士首先提出并建立了非离子性有机化合物在固-液两相中的分配理论。他认为这类污染物通过相似相溶的原理，溶解分配到沉积物有机质或水生生物的脂肪中去，该作用可用有机质-水的分配系数 Kom 或有机碳-水分配系数 Koc 或生物富集系数 BCF 来描述。有关分配作用的论述可参见第六章，更详细的讨论可参考《有机化合物污染化学》一书（金相灿主编，清华大学出版社，1990），在此不作赘述。

五、沉淀作用

沉淀作用是水环境中污染物的重要反应之一，也是液相中可溶性污染物转入固相的主要途径之一，尤其在高浓度时，这种作用显得格外重要。

(一) 沉淀-溶解的主要类型

在水环境中金属、磷酸盐等都会发生沉淀-溶解过程，其主要类型列于表 3-3 中。

表 3-3 金属和磷的化合物沉淀-溶解主要类型及其影响因子

种类	沉淀/溶解主要类型	主要影响因子
金属	氢氧化物 $M(OH)_2$ 碳酸盐 MCO_3 硫化物 MS	饱和指数(IAP/K_{SP}) 浓度 温度 碱度 pH 等
磷化物	磷酸正盐、一酸式盐（除 Na^+、K^+和 NH_4^+盐外） 碱土金属的次磷酸盐 磷的硫化物	K_{SP} 温度 碱度 pH 水解作用等

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(二) 重金属氢氧化物

重金属水解作用形成氢氧化物是重金属沉淀反应的主要形式之一，它可表示为：

$$xM^{Z+}+yOH^{-}\rightleftharpoons M_x(OH)_y^{(xZ-y)+}$$

多数重金属的氢氧化物或羟基络合物在水中的溶解度很低，在水环境中往往经沉淀作用从液相转入固相。研究结果表明，阳离子的稳定氧化物或氢氧化物的溶解度与一般水解产物 $M(OH)^{(Z-1)+}$ 的稳定性之间存在着相关关系（见图 3-9 和图 3-10）。反应可表示为：

$$M(OH)_Z(C)+(Z-1)M^{Z+}\rightleftharpoons ZMOH^{(Z-1)+}$$

其平衡常数 $K=[MOH^{(Z-1)+}]^Z/[M^{Z+}]^{Z-1}=K_{11}^Z\cdot K_{S10}$，其值一般接近于 $10^{-5.6}$。

式中 K_{11} 为一级水解平衡常数，K_{S10} 相当于溶度积，在数值上差一个 10^{-4}。从图 3-9 中可以看出，平衡常数中有一半落在 1.6 个对数单位内，90%落在 3 个对数单位内。对于研究变化范围很大的 K_{11} 和 K_{S10} 来讲，这是一个很小的范围（见图 3-10）。

当两个组分以同样浓度与固相平衡时，$K_{11}^Z\cdot K_{S10}$ 的大小依赖于 M^{Z+} 和 $MOH^{(Z-1)+}$ 的变化。当两个组分与固相保持平衡时，如果 $[MOH^{(Z-1)+}]/[M^{Z+}]$ 值增加，那么 $[M^{Z+}]$ 浓度一定减少；因此，低平衡常数值反应了阳离子水解反应发生后短时间内即可以产生沉淀的趋势。

从图 3-9 可见，随着 $\log K_{11}$ 值增加，金属的一般水解反应增强，而随着 K_{S10} 的减少，金属一般水解产物的沉淀趋势增

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

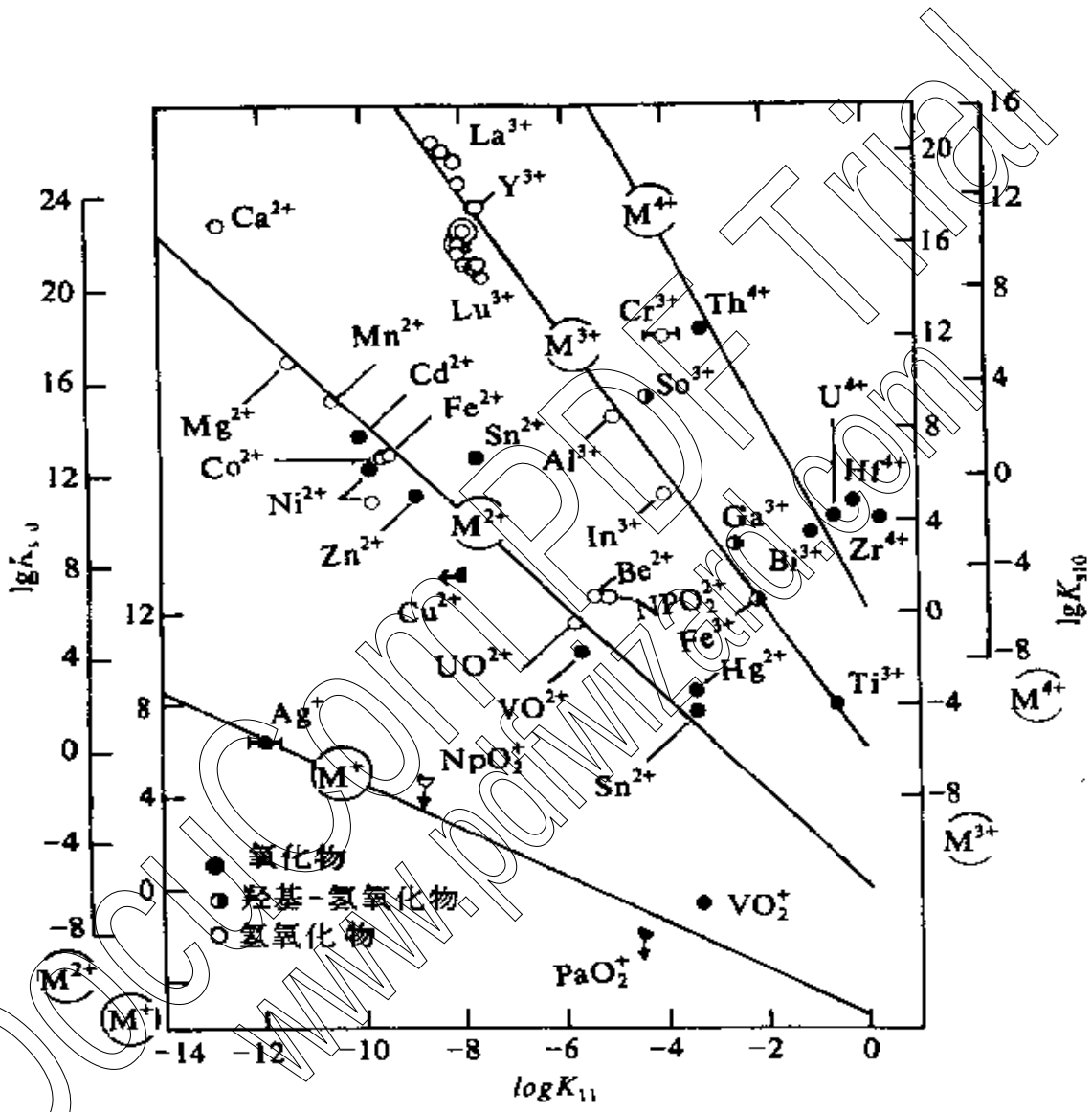


图 3-9　四种阳离子的一级水解常数(K_{11})与溶度积 $\log K_{s10}$ 的关系图

DocIcon PDF Trial
www.paiwz.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

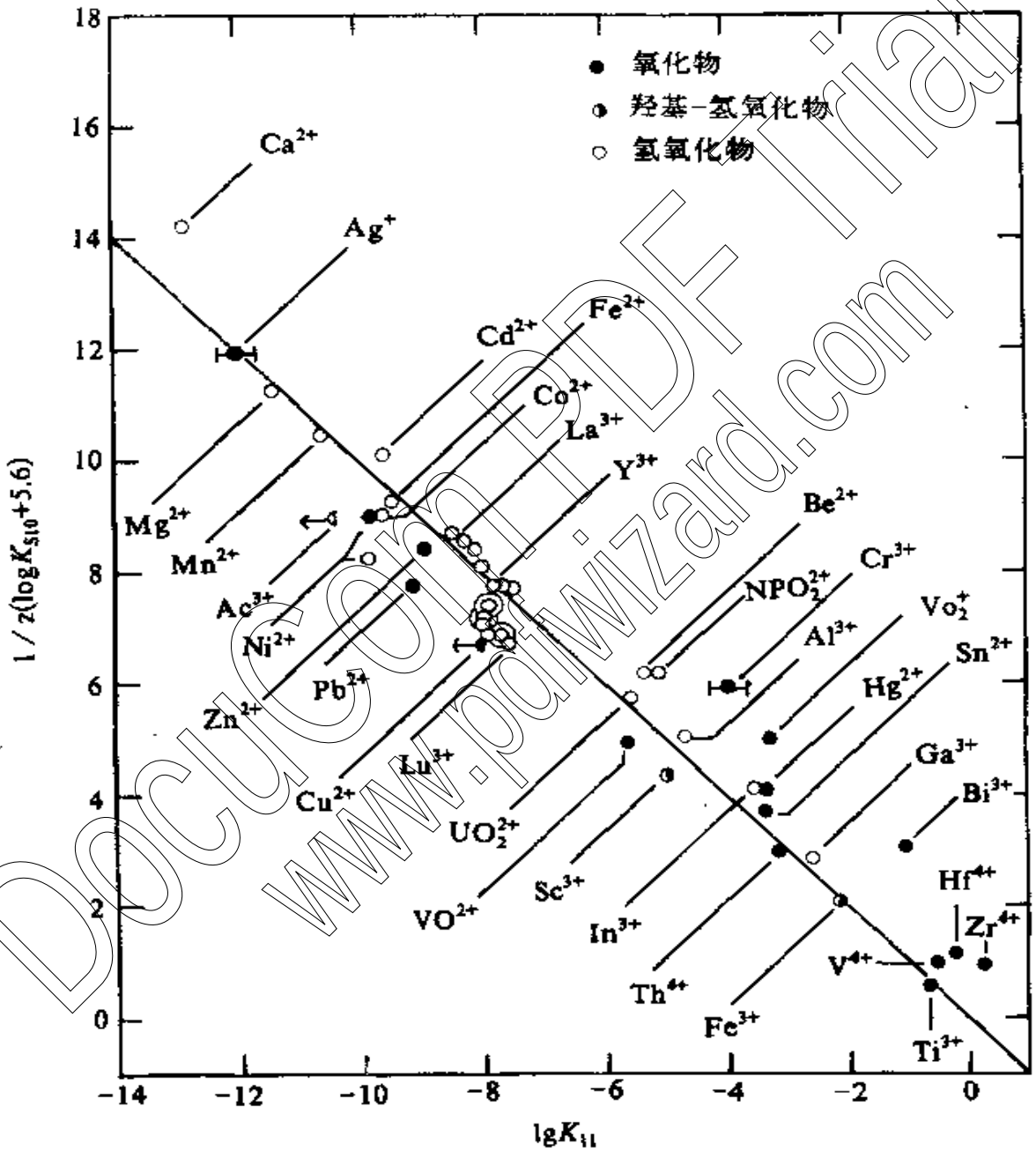


图 3−10　四种阳离子一级水解常数 $\log K_{11}$ 与 $1/2(\log_{s10}+5.6)$的关系图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

加，因此在 M^{+}，M^{2+}，M^{3+}和 M^{4+}金属离子处在四条变化直线的下面部分时，其一级水解与沉淀趋势最大。

图 3-10 表示从+1 价到+4 价金属用 $K_{11}^{Z} \cdot K_{S10}=10^{-56}$ 关系式来表示时，就成了图 3-10 的情况，这样就可以在一条变化直线上来比较。从该图很清楚的表明，处在右下角部分的金属很容易发生一级水解和沉淀作用。

(三) 其它沉淀作用

另外，众所周知重金属的碳酸盐和硫化物的溶度积一般都很小，因而在水环境中是一种主要沉淀物。例如：

$$2Cu^{2+}+2CO_3^{2-}+H_2O=Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow+CO_2$$

$$2Al^{3+}+3CO_3^{2-}+3H_2O=2Al(OH)_3\downarrow+3CO_2$$

金属硫化物的溶解度也很小，因此，当水环境中存在 S^{2-}离子，就会形成金属硫化物沉淀。表 3-4 列出了部分金属硫化物的溶度积。

表 3-4 重金属硫化物的溶度积(18～25℃)

化合物	溶度积	化合物	溶度积
Ag_2S	1.6×10^{-49}	Hg_2S	1.0×10^{-45}
Bi_2S_3	6.8×10^{-97}	HgS	4×10^{-53}
CdS	3.6×10^{-29}	MnS	1.4×10^{-15}
CoS	7×10^{-23}	NiS	3×10^{-21}
Cu_2S	2.6×10^{-49}	PbS	1.1×10^{-29}
CuS	6×10^{-36}	SnS	1.0×10^{-28}
FeS	3.7×10^{-19}	ZnS	1.2×10^{-23}

引自《无机化学》编写组，无机化学下册（1978）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

对于磷，在水环境中主要以 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 $Mg_3(PO_4)_2$ 的形式产生沉淀作用，因为在自然水体中，Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是大量阳离子，其浓度一般都比较高，因此只要存在少量的 PO_4^{3-} 离子，这种沉淀作用就会发生。

六、阳离子交换作用

(一) 概述

离子交换作用是以等当量方式进行，可以进行化学计量。为此，提出了一个阳离子代换量（CEC）的概念，即在某一 pH 时可交换阳离子的总量，这个量随阳离子种类不同略有变化，其反应可以表示为：

$$CaX+2NH_4^+ \rightleftharpoons (NH_4)_2X+Ca^{2+}$$

在此，X 表示可交换表面，阳离子交换量通常用 meq／100g 或 meq／g 表示。

阳离子交换反应是一个逆反应，为了保证交换作用的进行，可以采取减少反应产物浓度和提高反应物浓度，如下式所示：

$$CaX+2Na(\text{高浓度}) \rightleftharpoons Na_2X+Ca^{2+}(\text{低浓度})$$

或使生成物产生沉淀物，如：

$$CaX+{}_2CO_3Na \rightleftharpoons Na_2X+CaCO_3\downarrow$$

或使生成物生成挥发性气体，如：

$$NH_4X+NaOH \rightleftharpoons NaX+NH_4OH$$
$$\rightleftharpoons NaX+H_2O+NH_3\uparrow$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（二）离子交换反应系数和稀释效应

离子交换反应的系数一般可以表示为：

$$K=[(NH_4)_2X][Ca^{2+}]/[CaX][NH_4^+]^2$$

或者

$$[(NH_4)_2X]/[CaX]=K[NH_4^+]^2/[Ca^{2+}]$$

式中[ ]表示浓度。从上述可以看出，等号右边有一个离子NH_4^+的平方，所以胶体双电层中铵与钙的比率随溶液中总盐浓度而变化。阳离子交替对阳离子化合价的依赖性称之为化合价稀释效应。如介质中有$[NH_4^+]$和$[Ca^{2+}]$且相等为1，这时$[NH_4^+]^2/[Ca^{2+}]=[1]^2/[1]$或等于1，如果介质稀释10倍，其比率为$[0.1]^2/[0.1]=0.1$，可见在胶体中的铵离子和钙离子的比率随着介质稀释过程而下降。表3-5列出了一组试验数据。结果

表3-5 Ca^+被浓度为1ml的Ba^{2+}或NH_4^+离子从1ml的蒙脱石交换位上代换的数据

溶液		被Ba^+和NH_4^+代换的Ba^+的百分比	
ml	N	Ba^+	NH_4^+
25	0.04	49.7	29.8
100	0.01	50.2	20.8
200	0.005	50.8	16.6
400	0.0025	52.7	15.2

引自 Schachtschabel. P. 1940, Kolloid-Beiheftee, 51: 199-276

很明显，当同价离子Ba^{2+}代换Ca^{2+}时，被代换的Ca^{2+}百分比基本变化不大，说明同价离子代换时，不存在稀释效应。相反，当被NH_4^+代换时，被代换的Ca^{2+}百分比显著减少，说明非等价代

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

换时，的确存在稀释效应。

(三) 阳离子交换的选择性

阳离子交换作用中，具有显著的选择性。这主要由于各种阳离子水化半径大小、相对水化能不同。一般情况下，水化半径越小的离子，其单位体积的电荷密度就越大，因此吸引水分子越强烈，这种水化阳离子的半径大于脱水阳离子的半径。水化半径小的离子比水化半径大的离子容易被胶体表面紧密结合，这是由于水化半径小的离子更容易接近表面，因而库仑力吸引也随之增大。部分脱水阳离子也能接近表面，甚至与之更贴近，因而也可以被胶体紧密结合。表 3-6 列出了部分阳离子的电荷，水化半径以及被 NH_4^+ 代换的百分比。

表 3-6 离子电荷和离子大小与表面滞留的关系

离子	水化半径(Å)	被 NH_4^+ 代换的量(%)
Li^+	0.68	68
Na^+	0.97	67
K^+	1.33	49
NH_4^+	1.43	50
Rb^+	1.47	37
Cs^+	1.67	31
"H^+"(Al^{3+})	(?)	15
Mg^{2+}	0.66	31
Ca^{2+}	0.99	29
Sr^{2+}	1.12	26
Ba^{2+}	1.34	27
Al^{3+}	0.51	–
La^{3+}	1.02	14
Th^{4+}	1.02	2

引自 Hinrich. L. Bohn 等，土壤化学 (1979)。

DocuCon PDFTrial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在某个化合价系列中，离子的代换性一般随着脱水半径增大而降低，但“H^+”是一个例外，其行为十分类似三价 La，因此上表中的 H^+可能代表了三价铝。离子的可代换性或从胶体表面去除的大小程度可以有如下系列：

$$Li = Na > K \approx NH_4 > Rb > Cs = Mg > Ca > Sr = Ba > La \approx \text{“H”(Al)} > Th$$

(四) 影响因子

在阳离子交换过程会受到各种因素的影响，如阴离子影响和胶体专属影响。

1. 阴离子影响

当阳离子与阴离子形成的最终产物不易离解，溶解性差或易挥发时，往往能够促使交换反应的进行和完成。例如：

$$HX + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons NaX + H_2O$$

$$AlX + 3Na^+ + 3OH^- \rightleftharpoons 3NaX + Al(OH)_3\downarrow$$

$$2HX + CaCO_3 \rightleftharpoons CaX + H_2CO_3 \rightleftharpoons CaX + H_2O + CO_2\uparrow$$

当阴离子和被交换的阳离子生成的产物与上述情况相反时，则这种阴离子会影响交换反应的完成。

$$HX + Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons NaX + H^+ + Cl^-$$

$$AlX + 3Na^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons 3NaX + Al^{3+} + Cl^-$$

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$2HX+CaSO_4 \rightleftharpoons CaX+H_2SO_4$$

可见阴离子在阳离子交换反应过程中的作用是异常重要的。

2. 胶体专属交换影响

高电荷密度的胶体，也就是具有高电荷或阳离子代换量（CEC）的胶体，往往容易与带高电荷阳离子反应。例如，在 Na^+-Ca^{2+}溶液中蛭石比蒙脱石能够滞留更多的 Ca^{2+}，相反蒙脱石比蛭石具有从同浓度的 Na^+和 Ca^{2+}介质中交换更多 Na^+的能力。但是实验资料表明，NH_4^+和 K^+是一个例外。另外，pH 的变化也会影响对阳离子的选择性。

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第四章　沉积物对重金属的吸附-解吸作用

重金属在沉积物或土壤中的吸附-解吸反应是其在环境中迁移转化的一个非常重要的化学过程，尤其在低浓度时，这种反应成为金属在固液两相中交换的主要途径之一。因此在金属环境化学的研究中，吸附-解吸是必不可少的重要内容，在此我们对其进行简要的讨论。

第一节　重金属单质吸附反应

众多研究表明，以溶解态存在于水环境中的金属污染物浓度是十分低的。我国遭受金属严重污染的湘江以及主要排放口——霞湾港为例(见表 4-1)，发现在水体中溶解性重金属浓度很低，大多数处于 μg／L 量级。即使在霞湾港排放废水中，其可溶性组分依然很少，因此在一般情况下，水中重金属很难通过它们的难溶盐溶度积得到控制。

表 4-1　湘江水中和霞湾港废水中可溶性金属的浓度 (ppb)

	Cd	Pb	Cu	Hg	As
湘江源头	0.06	1.2	1.0	0.0048	0.9
湘江污染段	0.68	8.11	3.74	0.003	3.3
霞湾港废水	44	296	92	0.7	144
地面水标准(Ⅱ类)	5	50	1000	0.05	50

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

许多研究表明，重金属浓度比较高时，金属的沉淀和溶解作用显得十分重要，相反，在浓度比较低时，吸附作用则是金属污染物由液相转为固相的重要途径。正如表 4-1 所示，金属污染物在水体中的溶解态浓度往往很低。因此，在研究金属污染物在环境中的行为时，吸附反应是十分重要的，这一点早已成为环境学者的共识。

在讨论沉积物对重金属吸附之前，首先我们阐述一下重金属吸附反应的特征。

一、重金属吸附反应和等温式

(一) 吸附的一般概念

1. 吸附的定义

固体表面上的分子与液体表面分子一样，也具有过剩自由能。因为固体不具流动性，所以不能象液体那样以尽量减少表面积的方式来降低体系的表面能。但是固体表面分子的剩余力场能对碰撞到固体表面上来的溶质产生吸附力，使溶质在固体表面上相对聚集，结果剩余力场减少，固体表面能下降，因此能使具有较大表面的自然胶体变得较为稳定。这种溶质在固体表面或自然胶体表面上的相对聚集的现象称为吸附。也有人提出，溶质在自然胶体或固体表面上浓度升高，而在液相中浓度下降的现象为吸附，但是这种吸附是一种表观吸附，有人称之为吸着。吸附溶质的胶体或固体称为“吸附剂”，被吸附的溶质称为“吸附质”。

2. 吸附的类型

吸附 (Adsorption) 是沉积物或土壤表面的电荷和各化学键力作用的结果。在固液两相的吸附中，我们可以粗略地将反应过程归纳为下述三个步骤 (见图 4-1)。

(1) 离子或基团从自由水向沉积物颗粒的亚表层扩散。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(2) 离子通过亚表层。

(3) 离子以表面反应或进入双电层的扩散层的方式为沉积物所吸附。

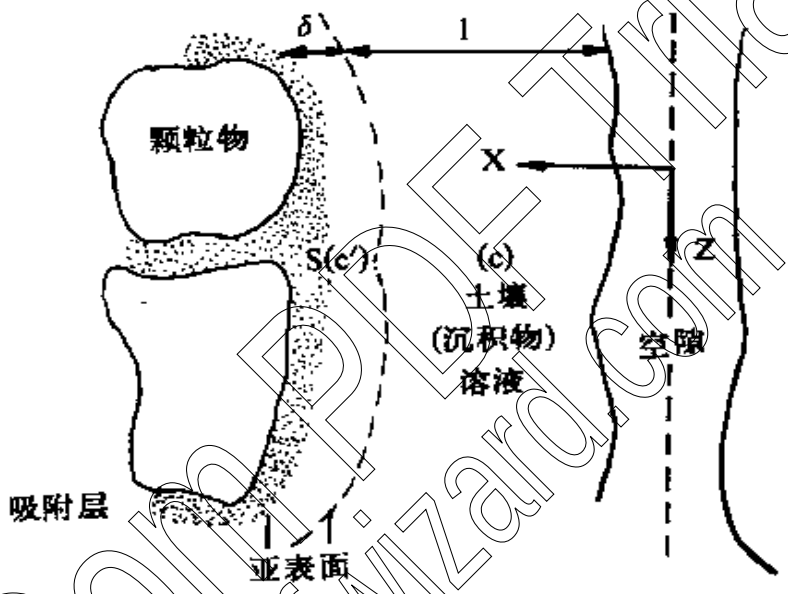


图 4-1 吸附反应过程示意图

根据胶体表面分子对金属离子作用力性质的不同，可将吸附分为物理吸附和化学吸附两大类型。物理吸附是指胶体表面与溶质分子之间借助范德华力进行的吸附，它类似于气体在固体表面上发生的凝聚。

化学吸附是胶体表面分子和溶质或吸附质之间通过远大于范德华力而与化学键相似的吸附力进行的吸附，在化学吸附中，可以发生电子的转移、原子的重排、化学键的破坏与形成等，所以化学吸附类似于气体分子与固体表面分子发生的化学反应。正由于这两类吸附的反应力在性质上的不同，因此它们表现出吸附特征方面的种种差异，现将其中的主要几项特征进行比较（见表

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

4-2)。

实际上，金属离子在吸附过程中，往往同时发生物理吸附与化学吸附，但是在有的吸附体系中，低温时发生物理吸附，而高温时则发生化学吸附。

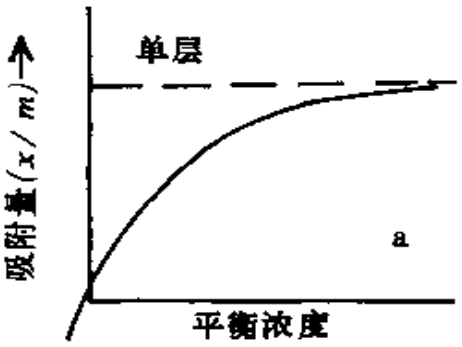
表 4-2　物理吸附与化学吸附的特征比较

特征	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸　附	单层吸附	单层吸附
分子层	多层吸附	
选择性	无吸附选择性	有吸附选择性
吸附热	较小，近于凝聚热，2～4万焦／摩	较大，近于化学反应热，约为4万～40万焦／摩
吸附速度	较快，温度影响小，易达平衡，较易脱附	较慢，升温速度加快，不易达平衡，较难脱附

引自印永嘉等人，物理化学简明教程(1982)。

(二) 吸附等温线

随着实验数据的累积，人们所测得的等温线种类很多，也有不同的分类。在此，我们主要结合金属污染物在环境中的吸附过程，着重介绍三种类型的等温线，如图4-2所示。这三种类型的吸附等温线，反映了吸附剂表面性质有所不同，孔分布性质及吸附质和吸附剂的相互作用不同，这就是研究吸附等温线及其类型的现实意义。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1. Langmuir 等温式

Langmuir 在研究低压下气体在金属上的吸附时，从动力学的观点提出了一个吸附公式。但是 Langmuir 当时提出该公式时是有假设的，即：

(1) 固体具有吸附能力是出于吸附剂表面的原子力场没有饱和，有剩余价力。当气体分子碰撞到固体表面上时，其中部分就被吸附并放出吸附热。但是气体分子只有碰撞到尚未饱和的空白表面时才能发生吸附作用。因此吸附是单分子层的。

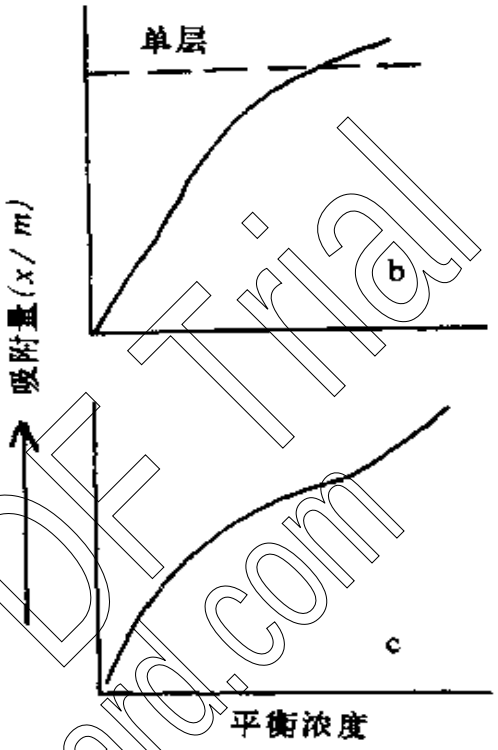


图 4-2　典型的三种吸附等温线

(2) 在吸附过程中，被吸附的分子之间不发生相互影响，并且表面是均匀的。

Langmuir 等温线的表达式一般可表示为：

$$\frac{x}{m}=\frac{kcb}{1+kc} \text{ 或 } \frac{c}{x/m}=\frac{1}{kb}+\frac{c}{b}$$

式中：b——代表当表面上吸满单分子层时的吸附量或称饱和吸附量；c——吸附质的平衡浓度；K——常数，它与吸附能有关。

2. Freundlich 等温式

$$\frac{X}{m}=KC^n$$

式中：C——吸附质平衡浓度；X/m——吸附量；K 和 n 为系数，它与反应键能有关。

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

3. BET 溶质吸附等温式

$$\frac{C}{\frac{X}{m}(C_0-C)}=\frac{1}{Xm\tilde{C}}+\frac{(\tilde{C}-1)C}{Xm C_0\tilde{C}}$$

式中：C——吸附质的平衡浓度；C_0——吸附质在发生沉淀之前的最大浓度；X/m——吸附量；Xm——单分子层容量；$\tilde{C}$——系数，它与吸附剂表面游离能有关。

二、重金属单质吸附特征

沉积物和悬浮物对重金属的吸附特征，国内许多学者已开展了广泛的研究，陈静生、汤鸿霄、许鸥泳等曾经对此进行过深入细致的工作，金相灿等也在黄河、湘江等江河水体作过系统的吸附研究，尤其是单质吸附，在此，我们对金属的单质吸附作一讨论。

（一）沉积物对金属单质吸附特征

1. 非线性吸附等温式和吸附量

重金属在沉积物、悬浮物或土壤中的吸附作用，是通过离子交换、专属吸附、非专属吸附以及络合吸附等作用进行的，因此许多重金属在沉积物等固相表面的吸附过程符合非线性的吸附等温线，如 Langmuir、Freundlich 以及 BET 等吸附等温式。与非离子性有机化合物在水-沉积物体系中的吸附等温式完全不同，这一点已被众多学者的研究结果所证实。图 4-3 和 4-4 分别是黄河中游悬浮物对铅、铜和锌的吸附等温线（金相灿，1981）和湘江悬浮沉积物对镉、铜、铅、砷及汞的非线性吸附等温线(金相灿等，1986)。

表 4-3 至 4-4 是上述金属和砷被黄河中游悬浮物和湘江株洲枫溪港悬浮沉积物吸附的实验结果以及特征值。可以明显看

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 4-3　黄河中游悬浮物对 Pb、Ca、Zn 吸附等温式及吸附特征值

采样点	Longmuir 式	r	G_0 mg / g	G_0 $\times 10^{-3}$ meq / g	$G_0(\frac{1}{2})$	$C(\frac{1}{2})$	CEC $\times 10^{-3}$ meq / g	$\frac{G_0}{CEC}$
三门峡 F-Pb	$\frac{1}{G}=0.0175+0.0215\frac{1}{C}$	0.90	57.01	550.29	28.5	1.2	230.7	2.4
龙门 F-Pb	$\frac{1}{G}=0.0146+0.0399\frac{1}{C}$	0.99	68.49	661.10	34.3	2.7	228.9	2.9
华县 F-Pb	$\frac{1}{G}=0.0126+0.0099\frac{1}{C}$	0.99	79.37	766.12	39.7	1.3	285.1	2.7
河津 F-Pb	$\frac{1}{G}=0.0115+0.0244\frac{1}{C}$	0.89	86.71	836.97	43.4	2.1	297.8	2.8
潼关 F-Pb	$\frac{1}{G}=0.0130+0.0338\frac{1}{C}$	0.94	76.98	743.05	38.5	2.6	282.4	2.6
潼关 K-Pb	$\frac{1}{G}=0.0297+0.0395\frac{1}{C}$	0.90	33.00	318.53	16.5	1.3	185.0	1.7
龙门 F-Zn	$\frac{1}{G}=0.0690+1.348\frac{1}{C}$	0.98	14.50	443.36	7.3	19.6	228.9	2.0
龙门 F-Cu	$\frac{1}{G}=0.0566+1.159\frac{1}{C}$	0.99	17.68	556.50	8.8	20.5	228.9	2.4

F——丰水期；K——枯水期；r——相关系数；G_0——饱和吸附量；$G_0(\frac{1}{2})$——半饱和吸附量；$C(\frac{1}{2})$——半饱和吸附量时的平衡浓度。

(由金相灿提供。)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Document PDF Trial www.pdfwizard.com

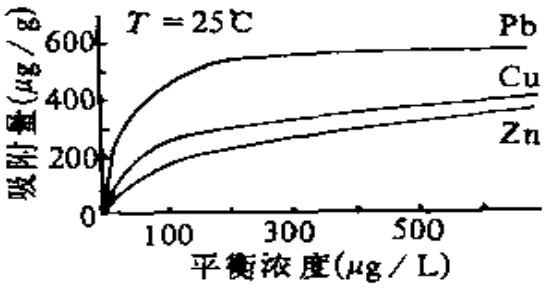


图 4-3　黄河龙门悬浮物吸附铅、铜、锌的等温线（由金相灿提供，1981）

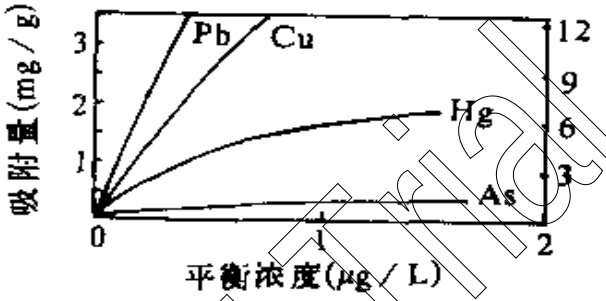


图 4-4　湘江枫溪港悬浮沉积物对 Cd、Cu、Pb、As 和 Hg 的吸附等温线（由金相灿等提供，1986）

表 4-4a　湘江悬浮沉积物吸附几种金属的等温式及其特征值

	样品	Freundlich 式	r	K	n
Cd	A	$a=28.2C^{1/1.56}$	0.94	28.2	1.56
	B	$a=29.2C^{1/1.72}$	0.98	29.9	1.72
	C	$a=35.9C^{1/1.72}$	0.93	35.9	1.72
	D	$a=20.5C^{1/1.43}$	0.96	20.5	1.43
Pb	A*	$a=111.73C^{1/2.87}$	0.92	111.73	2.78
	A*	$a=0.467C^{1/2.43}$	0.97	0.467	2.43
	A	$a=0.257C^{1/1.43}$	0.97	0.257	1.43
As	A*	$a=13.3C^{1/2.47}$	0.98	13.3	2.47
	B*	$a=3.09C^{1/1.71}$	0.98	3.09	1.71
	C*	$a=1.22C^{1/1.03}$	0.92	1.22	1.03
	D*	$a=0.90C^{1/1.23}$	0.98	0.90	1.23
Hg	A	$a=78.2C^{1/2.24}$	0.99	78.2	2.24
Cu	A*	$a=1.09\times10^{-4}C^{1/0.44}$	0.90	1×10^{-4}	0.44
	D	$a=372.9C^{1/2.28}$	0.96	372.9	2.28

注：* 表示介质在去离子水中，其它为江水介质，实验温度皆为 25℃。
（由金相灿等提供，1986。）

DocCon PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

出，沉积物、悬浮物对重金属具有很强的吸附能力，即通过这种吸附作用，大量的溶解性金属污染物可以从液相转入水体的固相中去。

表 4-4b　江水中湘江悬浮沉积物吸附镉的等温式及其特征值

悬浮沉积物	Langmuir 式	r	$a_0(\frac{1}{2})$ (μg/g)	$Ce(\frac{1}{2})$ (μg/g)	a_0 (μg/g)
A	$\frac{1}{a}=1.66\times10T-4+0.19\frac{1}{Ce}$	0.96	3010.9	1167.2	6021.8
B	$\frac{1}{a}=4.29\times10T-4+1.00\frac{1}{Ce}$	1.00	1165.5	456.7	2331.0
C	$\frac{1}{a}=2.32\times10T-4+0.20\frac{1}{Ce}$	0.99	2157.3	863.9	4314.5
D	$\frac{1}{a}=1.55\times10T-4+0.21\frac{1}{Ce}$	1.00	3232.9	1348.0	6465.7

由金相灿等提供(1986)。

许多研究结果表明，某种金属的吸附反应，既可以很好的符合 Freundlich 型等温式，也可以符合 Langmuir 型等温式，表 4-4a 和 4-4b 中镉的吸附资料便是一例。

2. 沉积物组分对吸附的影响

在第一章中，我们已对沉积物的组成作了详细的讨论，由于地域性或地带性差异，沉积物中有机质含量、粘土矿物以及水合氧化物的含量都会不同，因此沉积物对重金属的吸附量自然会有变化，这一点是不言而喻的。如在黄河中游龙门(LF)、潼关

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(TF)及支流渭河华县(HF)、汾河河津(HJF)断面同时采集的丰水期悬浮物对铅的吸附量，仍然存在一定的差异。经过因子相关分析(表 4-5)，即有机质总量(%)，粘粒百分比和 SiO_2/R_2O_3 与铅的饱和吸附量 a_0 的相关关系分别为 0.86，0.73 和 -0.96。这说明，铅的饱和吸附量与 SiO_2/R_2O_3 成负相关，而与有机质总量、粘粒含量成正比，而且说明 R_2O_3 对铅的吸附影响甚大。

表 4-5　悬浮物对铅的吸附量因子相关分析

断面	饱和吸附量 a_0 (mg/g)	有机质含量 (%)	粘粒百分比	SiO_2/R_2O_3
(LF)	68.49	0.59	12.6	6.20
(TF)	76.98	0.67	36.4	5.82
(HF)	79.37	1.16	38.2	5.32
(HJF)	86.71	1.21	32.4	4.37

由金相灿提供(1981)。

(二) 水解作用对吸附的影响

1. 水解反应

水解反应是阳离子化学行为中的一种普遍现象，尤其是金属阳离子，往往会由于其水解作用极大地影响金属离子在水环境中迁移、转化及其归宿。许多研究结果表明，金属阳离子的水解反应可以用下式表示，即：

$$xM(OH_2)_w^{z+} + y(OH)^- + aA^- \rightleftharpoons M_xO_u(OH)_{y-2u}(OH_2)^{z+}A^{a(xz-y-a)+} + (xw^0 + u - w)H_2O$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在式中 A^-为 O^{2-}、OH^-、H_2O 配位基以外的其它阴离子。

实际上水解反应是一种非常复杂的过程，但是如果假定氢氧化物只有一种配位基的话，水解反应公式可以简化为：

$$xM^{z+} + yOH^- \rightleftharpoons M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$$

在多数情况下，上式可以表示金属阳离子的水解反应。最新研究结果为某种金属在溶液中形成的羟基络合物的数量和种类存在差异，因而导致在一定平衡条件下，它的化学行为与 pH 和浓度呈现相当复杂的相关关系。如果水解产物的同一性和稳定性不知道，那就很难对水解反应结果进行预测。

2. 水解反应的意义

由于环境中金属阳离子普遍存在，使得金属水解反应在各个领域中都具有十分重要的意义。在分析化学方面，阳离子水解普是一个引起人们普遍关注的问题，在样品采集和贮存中，往往会由于水解作用而干扰样品分析的精度。在自然水体系中，金属离子往往以很低的浓度存在，形成的水解产物能够控制或改变金属的某些重要化学行为。

(1) 影响可溶性金属在矿物表面或沉积物表面的吸附作用，强化金属与胶体颗粒结合的趋势。铅被黄河中游悬浮物高度吸附，可能由于 Pb(Ⅱ)在水中形成一系列羟基络合物(图 4-5)所致，在吸附试验中，Pb(Ⅱ)浓度为 4.8×10^{-4}mol/L 以下，pH 为 5～6.5，可见反应溶液中除了 Pb^{2+}离子以外，还形成了 $PbOH^+$，pH＞6.2 时它占优势。Griffin 等 (1977) 的高岭石吸附 Pb(Ⅱ)的试验结果，铅的吸附量随着羟基络合物的形成而骤然增加(图 4-6)。目前普遍认为，由于金属水解反应形成的一系列羟基络合物，加强了金属在固相表面的吸附趋势。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

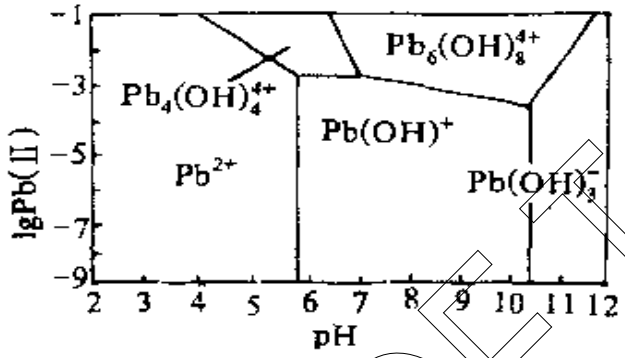


图 4-5　铅的羟基络合物种类随 pH 和 Pb(Ⅱ)浓度变化分布

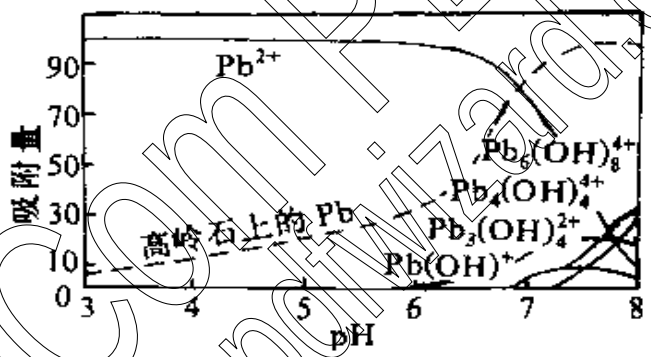


图 4-6　4×10^{-4} mol/L $Pb(NO_3)_2$ 浓度中 Pb(Ⅱ)种类的分布和被高岭石吸附的趋势

(2) 金属水解还会影响金属氧化物和氢氧化物的溶解度，溶液中金属被络合的程度或者用各种试剂萃取出来的程度，以及金属的氧化性和还原性等。

可见金属阳离子水解作用是研究金属水化学中一个必不可少的内容，尤其对于了解和预测各种天然条件或人工控制条件下，水体中痕量金属污染物的化学行为及其归宿是非常必要的。

3. 几种常见金属的水解作用

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

为了便于读者了解金属阳离子水解反应，在此简要介绍一下环境中主要常见金属的水解作用以及水解产物分布图。

(1)Cr：铬离子在水中不稳定，人们对其水解反应知道甚少。三价铬离子(Cr^{3+})会形成单核种类如 $CrOH^{2+}$、$Cr(OH)_2^+$和 $Cr(OH)_4^-$,也可能形成中性种类 $Cr(OH)_3^0$,多核种类 $Cr_2(OH)_2^{4+}$和 $Cr_3(OH)_4^{5+}$在 25℃ 条件下会缓慢形成，然而其平衡系数是从高温条件下获得的。铬的种类分布和氢氧化铬的溶解度表示在图 4-7 中，水解反应系数被归纳表示于表 4-6 中。有资料表明，有少量 Cr^{2+}存在时，会加速这种反应到达平衡。

表 4-6　Cr^{3+}和 Cr(Ⅵ)在 25℃条件下水解产物及其特征值

$$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+aI^{1/2}/(1+I^{1/2})+bm_x$$

种类	$\log K_{xy}$	a	b			$\sigma(\log Q_{xy})$
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.0$	
			Cr^{3+}			
$CrOH^{2+}$	−4.0	−2.044	0.84	0.42	0.15	±0.3
$Cr(OH)_2^+$	−9.7	−3.066		0.4		±0.1
$Cr(OH)_3$	−18	−3.066		0.2		?
$Cr(OH)_4^-$	−27.4	−2.044		0.1		
$Cr_2(OH)_2^{4+}$	−5.06	0		0.14		±0.1
$Cr_3(OH)_4^{5+}$	−8.15	1.022		−0.3		±0.15
$Cr(OH)_3$(act)($\log Q_{sp}$)	12	3.066		−0.2		±1
			Cr(Ⅵ)			
$H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^-$	0.20	1.022		0.09		±0.02
$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$	−6.51	2.044		−0.18		±0.02
$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	1.523	1.022	−0.189	−0.0948	−0.034	±0.05
			−0.29[a]	−0.152[a]	−0.064[a]	±0.06

引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

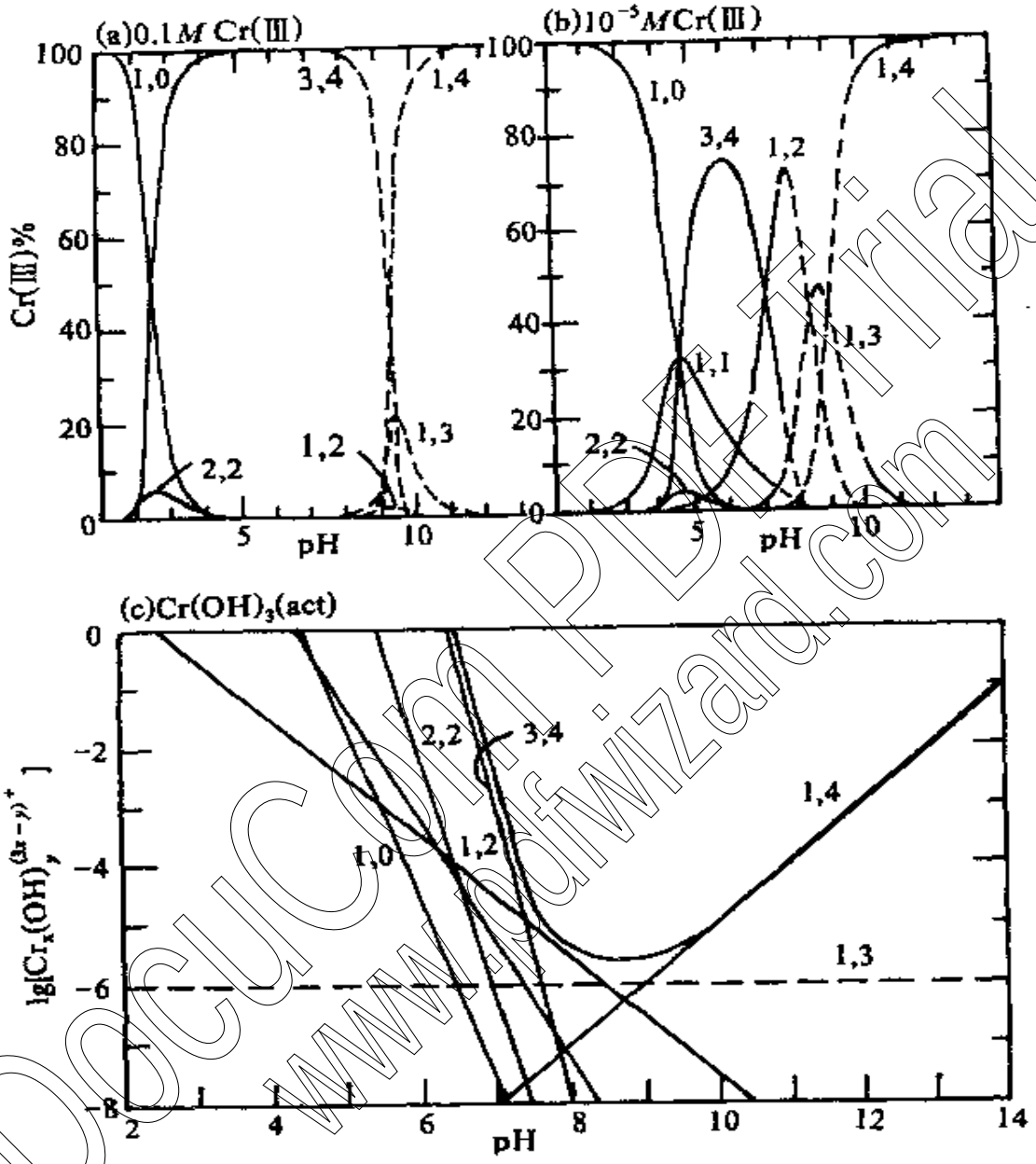


图 4-7　在 $I=1M$,25℃条件下,三价铬浓度为 $0.1M$(a), $10^{-5}M$(b)及饱和 $Cr(OH)_3$ 溶液中其水解产物(x,y)分布图

注：图中 M 为 mol/L，(下同)

(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

六价铬[Cr(VI)]的水解作用比较普遍，但是在水中只出现中性阳离子种类。当[Cr(VI)]在酸性介质中浓度超过 0.01mol／L 时，会发生 $HCrO_4^-$的二聚合作用，形成 $Cr_2O_7^{2-}$。在碱性介质中，比较重要的种类是 CrO_4^{2-}。H_2CrO_4 是一种很强的酸，$HCrO_4$ 与 HCO_3^-的酸性相近。[Cr(VI)]占优势的种类如图 4-8 所示。

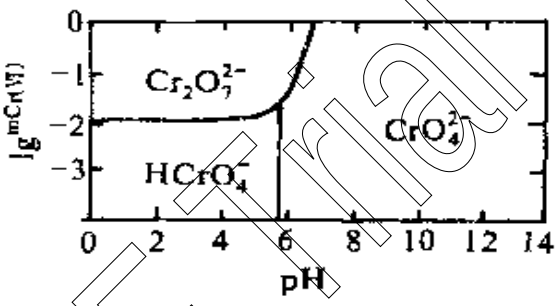


图 4-8　在 25℃，I = 1M 条件下，Cr(VI)-OH^-优势种类分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

从上述图中可以看出，对于三价铬，在自然水体的 pH 条件下，主要优势种类是 $Cr(OH)_2^+$、$Cr_2(OH)_2^{4+}$和 $Cr_3(OH)_4^{5+}$ 等，可见在沉积物吸附铬(Ⅲ)时，会增加吸附趋势，也就是说 Cr(Ⅲ)的水解作用将对沉积物的吸附作用会产生重要影响。对于六价铬，其情形就不同了，其主要以负电荷基团种类出现，吸附机理属阴离子吸附范畴，在自然水体的 pH 条件下，主要以 CrO_4^{2-}的形态存在，沉积物表面的负电荷无法与其进行吸附反应，因此在某些地区，六价铬污染物穿透隔水层污染地下水，自然很容易得到解释。

(2)Mn：在第四周期的过渡元素中，锰的氧化态为最多，但是在溶液中比较重要的氧化态是+2、+3 和+7，其中氧化态+2 的化合物最稳定。锰(Ⅱ)在通常浓度下，pH 值低于 8 时，几乎不发生水解作用，pH 值达到 8 之后会出现沉淀。在低浓度时，锰的单核种类从 $MnOH^+$直至 $Mn(OH)_4^{2-}$都会形成。锰(Ⅱ)的水解种类和 $Mn(OH)_2$ 的溶解度见图 4-9。Mn^{2+}的水解系数列于表 4-7。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

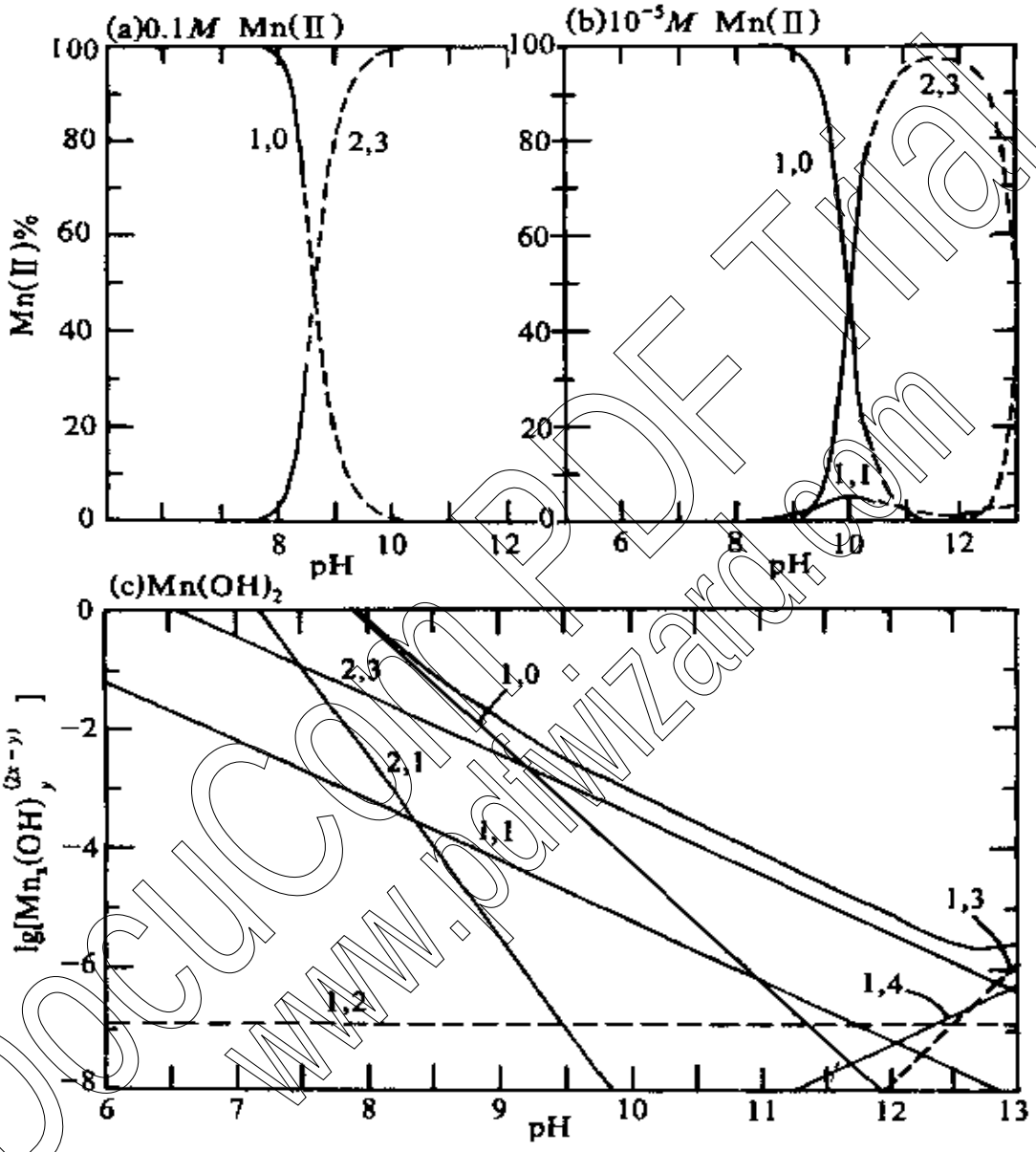


图 4-9　在 25℃，I = 1*M* 条件下，Mn(Ⅲ)在浓度为 1.0*M*(a)，$10^{-5}M$ (b)以及 $Mn(OH)_2$ 饱和溶液(c)中水解产物种类分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 4-7　Mn^{2+}在 25℃ 条件下水解产物及其特征值，

$$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+aI^{1/2}/(1+I^{1/2})+bm_X$$

种类	logKxy	a	b			σ(logQxy)
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.0$	
$MnOH^+$	−10.59	−1.022	0.42	0.15	0.06	±0.04
$Mn(OH)_2$	(−22.2)	−1.022	0.30	0.05	−0.04	?
$Mn(OH)_3^-$	(−34.8)	0	−0.05	−0.21	−0.26	?
$Mn(OH)_4^{2-}$	−48.3	2.044	−0.34	−0.34	−0.34	±0.1
$Mn_2\ OH^{3+}$	−10.56	1.022		(0)		±0.05
$Mn_2(OH)_3^+$	−23.90	−2.044		(0)		±0.10
$Mn(OH)_2$(act) ($\log Q_{S10}$)	15.2	1.022	−0.30	−0.05	0.04	±0.1

引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

许多资料表明，在溶液中，在 pH8 以下时锰(Ⅱ)基本上以Mn^{2+}形成存在，水解作用对其与沉积物的吸附反应影响不大，但是在 pH 高于 8 时，沉淀吸附作用显得十分重要。

(3)Fe：二价铁离子在 pH7～14 之间均会发生水解作用，形成一系列单核种类 $FeOH^+$，直到 $Fe(OH)_4^{2-}$。对于在高浓度下存在的二价铁多核种类，目前还没有见到报道。二价铁的种类分布和 $Fe(OH)_2$ 的溶解度绘于图 4-10。三价铁水解作用要比二价铁强烈得多，其反应 pH 范围可以从 pH1 开始，在酸性溶液中两种单核种类 $FeOH^{2+}$和 $Fe(OH)_2^+$可以形成，而 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_4^-$似乎出现于中性和碱性介质中。有证据表明，在沉淀发生之前，可以产生少量的 $Fe_3(OH)_4^{5+}$。沉淀的三价铁氢氧化物的稳定种类是 α−FeO(OH)，在这个体系中要达到平衡，各种不同的相转化是十分缓慢的，在 25℃ 条件下，需要几年。Fe(Ⅲ)种

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

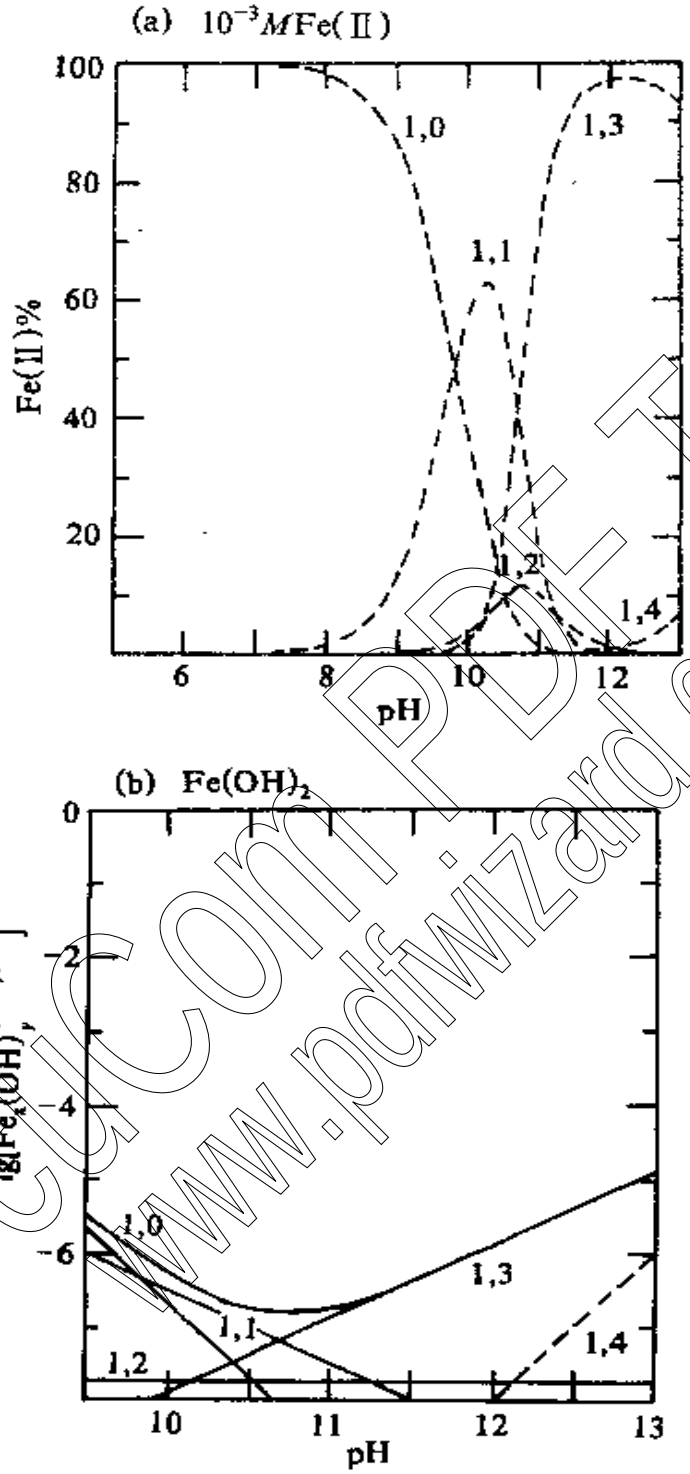


图 4-10　在 25℃，I = 1M 条件下，Fe(Ⅱ)在浓度为 $10^{-3}M$(a)以及在 $Fe(OH)_3$ 饱和溶液中(b)水解产物(x,y)的分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

DocIC on PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

类的分布和 α-FeO(OH)的溶解度如图 4-11 所示。表 4-8 列出了 25℃条件下 Fe^{2+}和 Fe^{3+}水解系数和常数。

表 4-8　25℃条件下,Fe^{2+}和 Fe^{3+}的水解产物及其特征值

$$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+aI^{1/2}/(1+I^{1/2})+bm_x$$

种类	logKxy	a	b			σ(logQxy)
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.0$	
			Fe^{2+}			
$FeOH^+$	−9.5	−1.022	0.4	0.2	0.1	±0.1
$Fe(OH)_2$	−20.6	−1.022	0.30	0.05	−0.04	±1.0
$Fe(OH)_3^-$	−31	0	−0.05	−0.21	−0.26	±1.5
$Fe(OH)_4^{2-}$	−46	2.044	−0.34	−0.34	−0.34	±0.3
$Fe(OH)_2(\log Q_{s10})$	12.85	1.022	−0.30	−0.05	−0.04	±0.2
			Fe^{3+}			
$FeOH^{2+}$	−2.19	−2.044	1.18	0.44	0.18	±0.02
$Fe(OH)_2^+$	−5.67	−3.066	2.02	0.78	0.25	±0.1
$Fe(OH)_3$	<−12	−3.066	2.40	0.86	0.34	
$Fe(OH)_4^-$	−21.6	−2.044	2.08	0.67	0.13	±0.2
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	−2.95	0	1.07	0.32	0.06	±0.05
$Fe_3(OH)_4^{5+}$	−6.3	1.022		(0)		±0.1
αFeO(OH)($\log Q_{s10}$)	0.5	3.066	−2.40	−0.86	−0.34	±0.8
FeO(OH)(am)	2.5					±0.1

引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

(4)Co：钴(Ⅱ)的单核水解产物已为人们熟知，其形式可以从 $CoOH^+$ 直到 $Co(OH)_4^{2-}$。钴离子的水解作用在单核种类的稳定性和沉淀发生之前低配位数方面与锰离子十分相似。有资料表明，Co_2OH^{3+}和 $Co_4(OH)_4^{4+}$在 Co(Ⅱ)的浓度相对高时形成，但

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

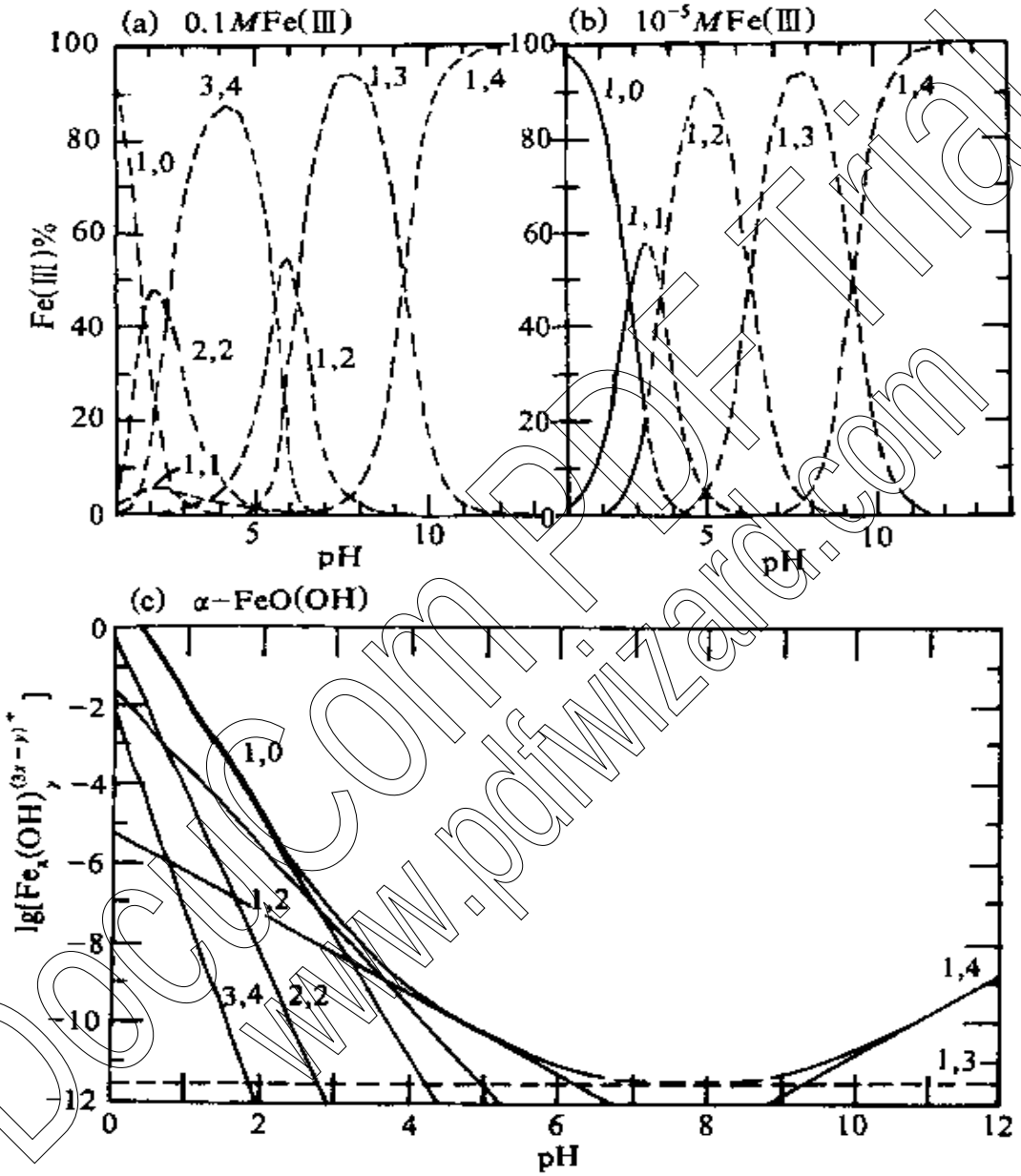


图 4-11　在 25℃，I = 1M 条件下，Fe(Ⅲ)在浓度为 1.0M(a)，$10^{-5}M$(b)以及 α−FeO(OH)饱和溶液中(c)中水解产物(x,y)分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

它们的分子式尚未建立。钴的水解产物的分布和 $Co(OH)_2$ 的溶解度已绘于图 4-12 中。表 4-9 是 25℃ 条件下，Co^{2+}水解常数。Co(Ⅲ)的水解行为目前尚不清楚，其原因是氧化态钴易被水还原，动力学过程缓慢，这是 Co(Ⅲ)的典型化学行为。

表 4-9　Co^{2+}在 25℃ 条件下的水解产物及其特征值

$$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+aI^{1/2}/(1+I^{1/2})+bm_X$$

种类	$\log Kxy$	a	b			$\sigma(\log Qxy)$
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.0$	
$CoOH^+$	−9.65	−1.022	0.42	0.15	0.06	± 0.05
$Co(OH)_2$	−18.8	−1.022	0.30	0.05	−0.04	± 0.1
$Co(OH)_3^-$	−31.5	0	−0.05	−0.21	−0.26	± 0.1
$Co(OH)_4^{2-}$	−46.3	2.044	−0.34	−0.34	−0.34	± 0.1
$Co_2(OH)^{3+}$	−11.2	1.022	(0)			± 0.1
$Co_4(OH)_4^{4+}$	−30.53	2.044	(0)			± 0.05
$Co(OH)_2$(pink) ($\log Q_{s10}$)	12.3	1.022	−0.30	−0.05	0.04	± 0.1

引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

在天然水 pH 范围内，钴(Ⅱ)在浓度为 0.1mol/L 时会形成 $Co_4(OH)_4^{4+}$ 等种类，势必会增加沉积物吸附钴(Ⅱ)的趋势，而当浓度为 10^{-5}mol/L 时，主要以 Co^{2+}形成存在，水解作用对钴(Ⅱ)的吸附影响不大。

(5)Ni^{2+}：镍(Ⅱ)的单核水解产物，其稳定性已十分清楚的只有 $NiOH^+$，而多核水解产物主要是 $Ni_4(OH)_4^{4+}$，其反应可表示为：

$$Ni^{2+}+H_2O\rightleftharpoons NiOH^++H^+ \quad \log K_{11}=-9.86$$

$$4Ni^{2+}+4H_2O\rightleftharpoons Ni_4(OH)_4^{4+}+4H^+$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

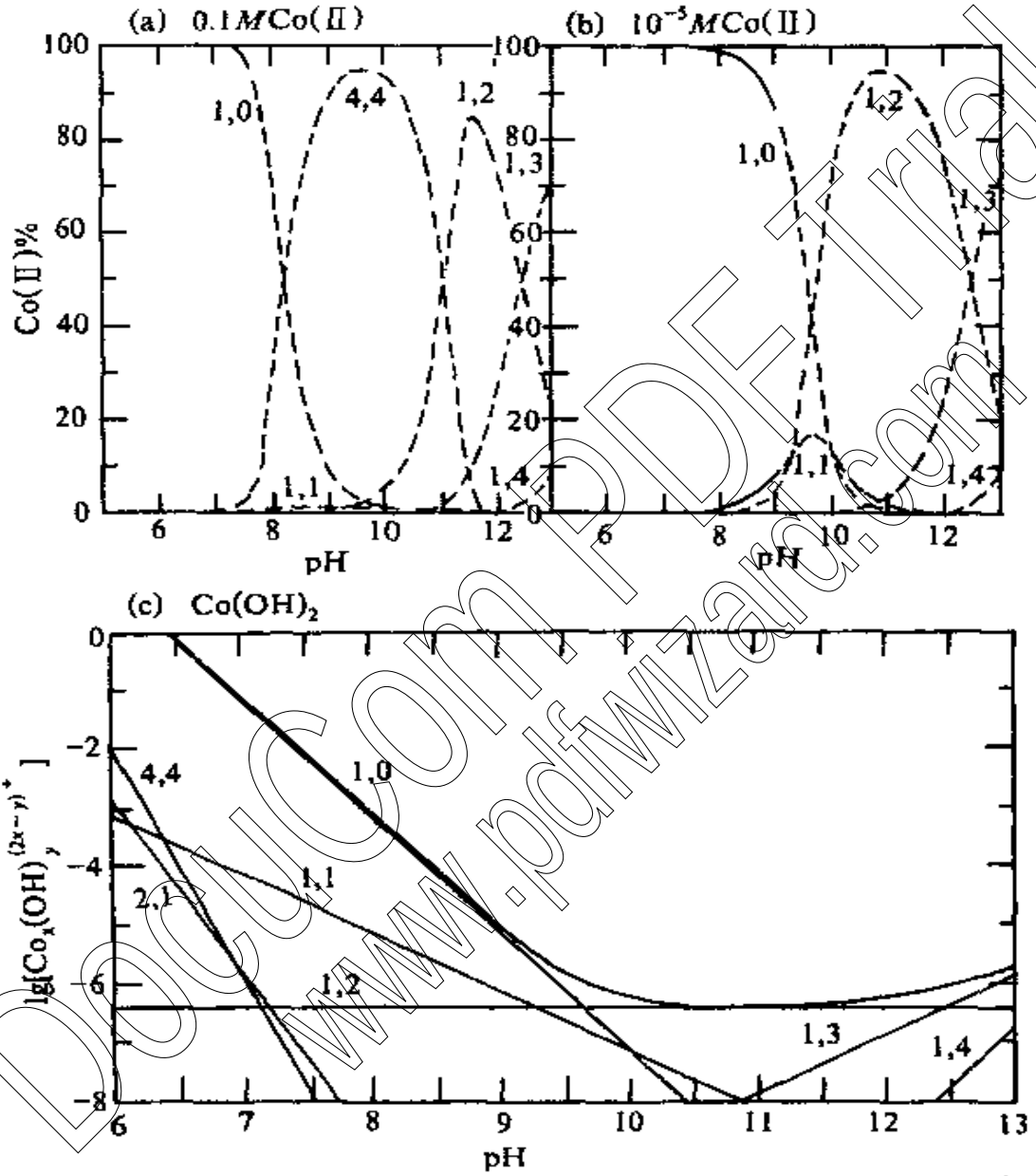


图 4-12　在 25℃，I = 1M 条件下，Co(Ⅱ)在浓度为 0.1M(a)和 10^{-5} M(b)以及 $Co(OH)_2$ 饱和溶液中(c)的水解产物分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr. The Hydrolysis of Cations)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

不过后者只是在 Ni(Ⅱ)的高浓度时在 $Ni(OH)_2$ 沉淀发生之前(> 0.1mol / L)才会形成。Ni(Ⅱ)的水解产物种类分布和 $Ni(OH)_2$(稳定相)的溶解度绘于图 4-13 中，Ni^{2+}的水解常数列于表 4-10 中。

表 4-10　Ni^{2+}在 25℃时的水解产物及其特征值

$$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+aI^{1/2}/(1+I^{1/2})+bm_X$$

种类	$\log Kxy$	a	b			$\sigma(\log Qxy)$
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.0$	
$NiOH^+$	−9.86	−1.022	0.42	0.15	0.06	±0.03
			1.1[a]	−.51	0.31	
$Ni(OH)_2$	−19	−1.022	0.30	0.05	−0.04	±1
$Ni(OH)_3^-$	−30	0	−0.05	−0.21	−0.26	±0.5
$Ni(OH)_4^{2-}$	<−44	2.044	−0.34	−0.34	−0.34	
$Ni_2(OH)^{3+}$	−10.7	1.022		(0)		±0.5
$Ni_4(OH)_4^{4+}$	−27.74	2.044		−0.26		±0.02
$Ni(OH)_2(c)$	10.8	1.022	−0.30	−0.05	+0.04	±0.1
$(\log Q_{sio})$						

[a]引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

在自然水体的 pH 条件下，镍(Ⅱ)可能的水解产物主要是 Ni^{2+}、$NiOH^+$、$Ni(OH)_2$ 和 $Ni(OH)_4^{4+}$，在低浓度时，主要是 Ni^{2+}。因此，在镍(Ⅱ)浓度较低时，水解作用对镍与沉积物的吸附反应影响不大。

(6)Cu：铜最重要的水解产物是 Cu_2O，Cu_2O 的难溶性限制了二价铜在水中的浓度。随着 pH 值的升高，Cu^{2+}与 Cu 可以共

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

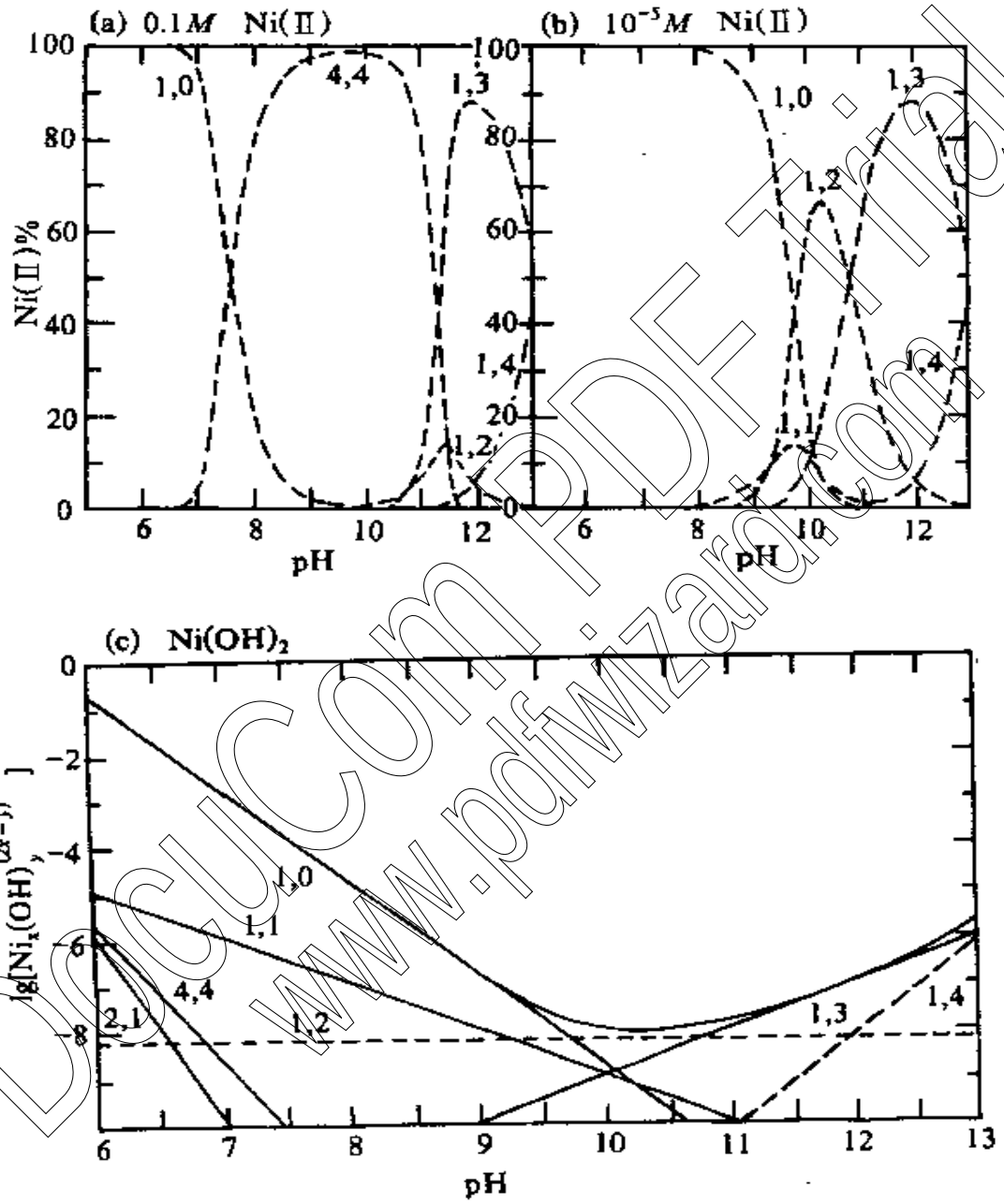


图 4-13　在 25℃，I = 1M 条件下，Ni(Ⅱ)在浓度为 0.1M(a)和 $10^{-5}M$(b)以及 $Ni(OH)_2$ 饱和溶液中的水解产物(x,y)分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

存。与前述的过渡二价金属阳离子一样，在出现沉淀之前，Cu^{2+}在适当的浓度(～10^{-3}mol／L)下，能够较低程度地发生水解。主要的水解产物是二聚物$Cu_2(OH)_2^{2+}$，而且形成了一系列的单核物质，$CuOH^+$到$CuOH_4^{2-}$。在pH为8～12时，非常稀的溶液中前三种是优势种类，在pH大于12时第四种才出现。在碱性溶液中通过测量CuO的溶解性可以确定$Cu(OH)_4^{2-}$的稳定性。铜的水解产物及特征值列于表4-11中，图4-14中绘出了不同浓度溶液中Cu(Ⅱ)的溶解性和分布曲线。从上述讨论可见铜的水解作用对沉积物的吸附有一定的影响。

表4-11　25℃下，Cu(Ⅱ)的水解产物及特征值

种类	log*K*xy	a	b	$\sigma(\log Q_{xy})$
$CuOH^+$	<-8	−1.022	+0.25	?
$Cu(OH)_2$	(<-17.3)	−1.022	+0.20	??
$Cu(OH)_3^-$	(<-27.8)	0	−0.04	?
$Cu(OH)_4^{2-}$	−39.6	2.044	−0.16	± 0.2
$Cu_2(OH)_2^{2+}$	−10.36	−1.022	0.08	± 0.05
CuO(c)($\log Q_{sto}$)	7.62	1.022	−0.02	± 0.05

引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

(7)Zn：除$Zn(OH)_2$外，Zn^{2+}的单核种类的稳定性已经为人们所知。目前认为二级水解常数大于一级常数。$Zn(OH)_2$和ZnO溶解度数据则可以证实这一点。ZnO比已有的氢氧化物都来得稳定，在各种氢氧化物中$Zn(OH)_2$是最稳定的。在空气饱和水中，$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$是稳定固相。Zn(Ⅱ)不易形成多核水解种类，其中Zn_2OH^{3+}最难形成，$Zn_2(OH)_6^{2-}$在含有3mol／L氯酸盐的浓碱中的情形也是如此。ZnO的溶解性以及它在1mol／L介质中的分布情况绘于图4-15中，锌的水解产物与特

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

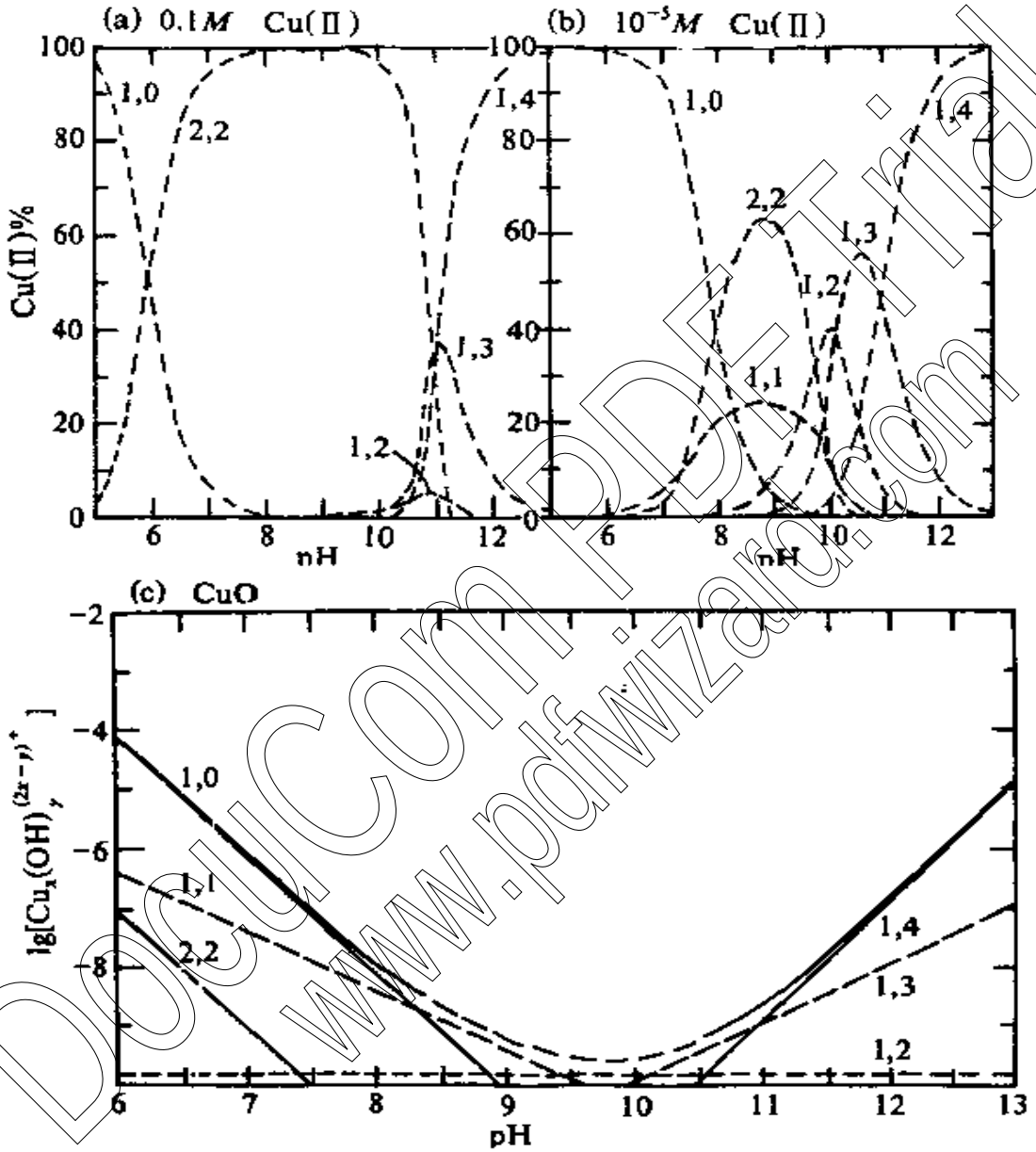


图 4-14　在 25℃，I = 1M 条件下，Cu(Ⅱ)在浓度为 0.1M(a)和 $10^{-5}M$(b)以及 CuO 饱和溶液中的水解产物(x,y)分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

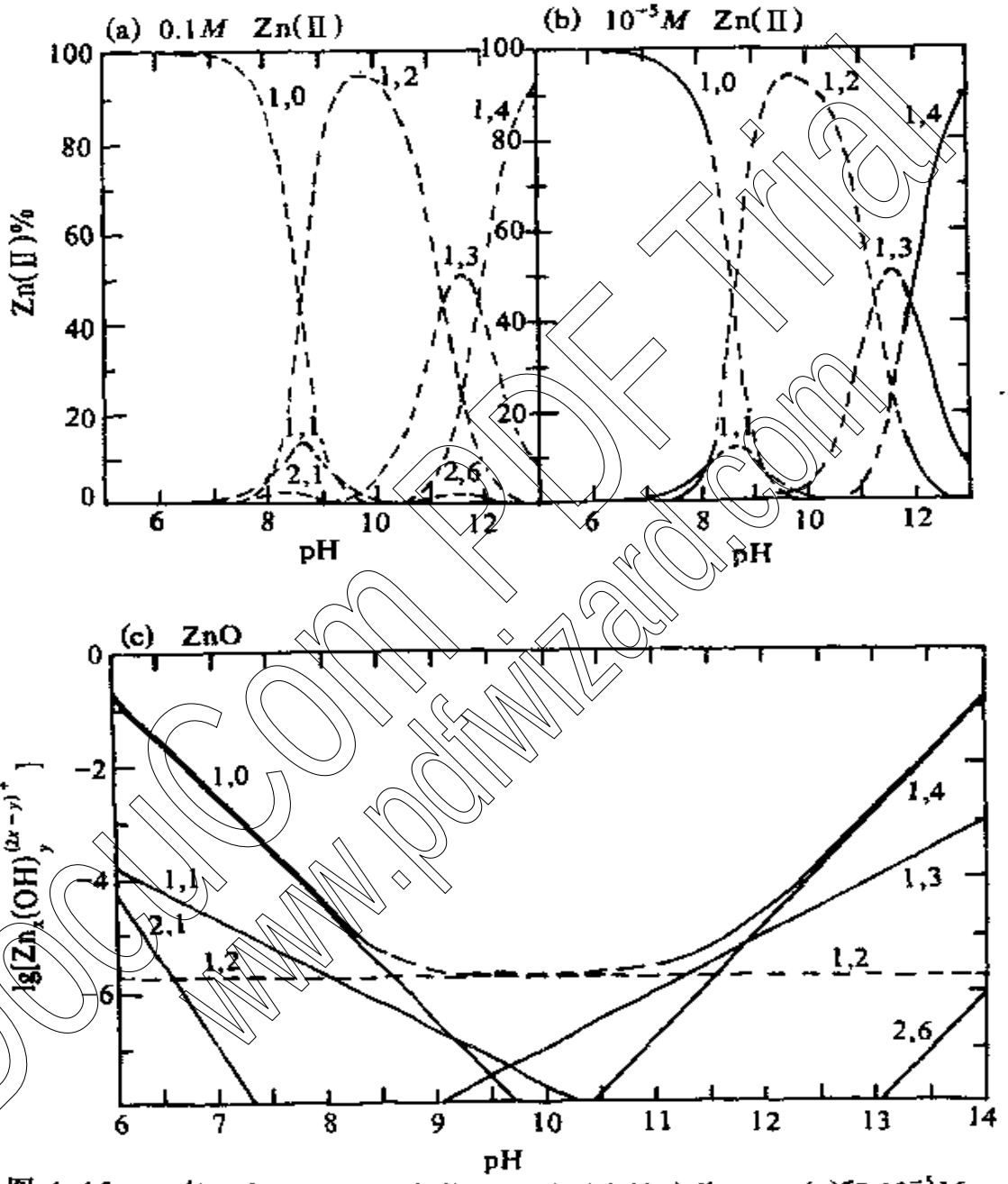


图 4-15　在 25℃，I = 1*M* 条件下，Zn(Ⅱ)在浓度为 0.1*M*(a)和 $10^{-5}M$ (b)以及 ZnO 饱和溶液中的水解产物 *M*(x,y)分布图
(引自 Charles F. Bacs, Jr, The Hydrolysis of Cations)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

征值列于表 4-12 中。

表 4-12　在 25℃下，Zn^{2+}水解产物及特征值

$$\log Q_{xy} = \log K_{xy} + aI^{1/2}/(1+I^{1/2}) + bT/x$$

种类	$\log Kxy$	a	b			$\sigma(Qxy)$
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.0$	
$ZnOH^+$	−8.96	−1.022	0.6	0.31	0.21	0.05
$Zn(OH)_2$	−16.9	−1.022	0.5	0.19	0.10	?
$Zn(OH)_3^-$	−28.4	0	0.1	−0.07	−0.13	±0.2
$Zn(OH)_4^{2-}$	−4.12	2.044		−0.20		±0.1
Zn_2OH^{3+}	−9.0	1.022	−1.4	−0.4	−0.1	±0.1
$Zn_2(OH)_6^{2-}$	−5.78	1.022	0.2	−0.03	−0.1	±0.1
ZnO(c)	11.14	1.022	−0.5	−0.19	−0.10	±0.03
$(\log Q_{s10})$						

引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

(8)Cd：与锌一样，镉在水溶液中只呈现二价。Cd^{2+}可与胺、氰化物、卤化物及氢氧根离子形成稳定化合物。镉具有毒性，也许是因为它与硫化物形成强键，从某些酶的键位中取代了其它金属(如Zn^{2+})。

与Zn^{2+}相比，Cd^{2+}不易水解。在其高浓度溶液中，pH 值大于 7，而未出现镉的氢氧化物沉淀之前，会形成少量的聚核种类。在 pH 值大于 8 时，形成单核水解产物，但是在 pH 值低于 13 时，镉氢氧化物的低溶解性会限制镉的浓度。在碱液中，随着$Cd(OH)_4^{2-}$的形成，氢氧化物的溶解性提高。

在碳酸根离子存在时，会形成不溶解的$CdCO_3$，溶液中 Cd 的浓度往往很低。由于Cd^{2+}和Ca^{2+}离子体积几乎相同，因而可能形成$(Ca-Cd)CO_3$。这可能是从含有$CaCO_3$的天然水体中去除微量镉的重要机理。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

镉的氢氧化物有三种晶形(Feitknecht 和 Schndller, 1963)。在 25℃时，β-$Cd(OH)_2$ 是稳定态，它在过饱和碱中发生沉淀。在特殊情况下，它可形成 α-$Cd(OH)_2$ 和 γ-$Cd(OH)_2$，但在水中它们不可能转化为 β-$Cd(OH)_2$。在适当的卤素离子浓度和 pH 值下，几种镉的羟基-卤化物可能形成，并呈现稳定固相。

表 4-13　25℃下,Cd(Ⅱ)水解产物及其特征值

$$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+aI^{1/2}/(1+I^{1/2})+bT/x$$

种类	log*K*xy	a	b	σ(log*Q*xy)
$CdOH^+$	−10.08	−1.022	0.175	±0.1
$Cd(OH)_2$	−20.35	−1.022	+0.09	±0.2
$Cd(OH)_3^-$	<−33.3	0		
$Cd(OH)_4^{2-}$	−47.35	2.044	−0.53	±0.1
$Cd(OH)^{3+}$	−9.390	1.022	−0.107	±0.05
$Cd_4(OH)_4^{4+}$	−32.85	2.044	−0.06	±0.1
$Cd_4(OH)_2$($\log Q_{s10}$)	13.65	1.022	0.086	±0.04

引自 Charles F. Baes, Jr. The Hydrolysis of Cations。

表 4-13 中列出了 Cd^{2+} 的水解产物及其生成系数。显然对 Cd_2OH^{3+}，$Cd(OH)^+$，$Cd(OH)_2$ 和 $Cd(OH)_4^{2-}$ 人们已了解得比较清楚。另外，很可能会形成 $Cd_4(OH)_4^{4+}$ 和 $Cd(OH)_3^-$，但后者的数量还不能确定。图 4-16 表示了上述物质在不同 Cd(Ⅱ)浓度溶液中的分布以及 1mol/L 盐介质中 β-$Cd(OH)_2$ 的溶解性。单核种类的生成系数不够准确，主要是由于缺乏 β-$Cd(OH)_2$ 溶解性的数据。应该特别重视确定 $Cd(OH)_2^-$ 和 $Cd(OH)_2$ 在溶液中的稳定性.

(9)Hg：汞在水环境中的化学行为已为人们熟悉。水体系中

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

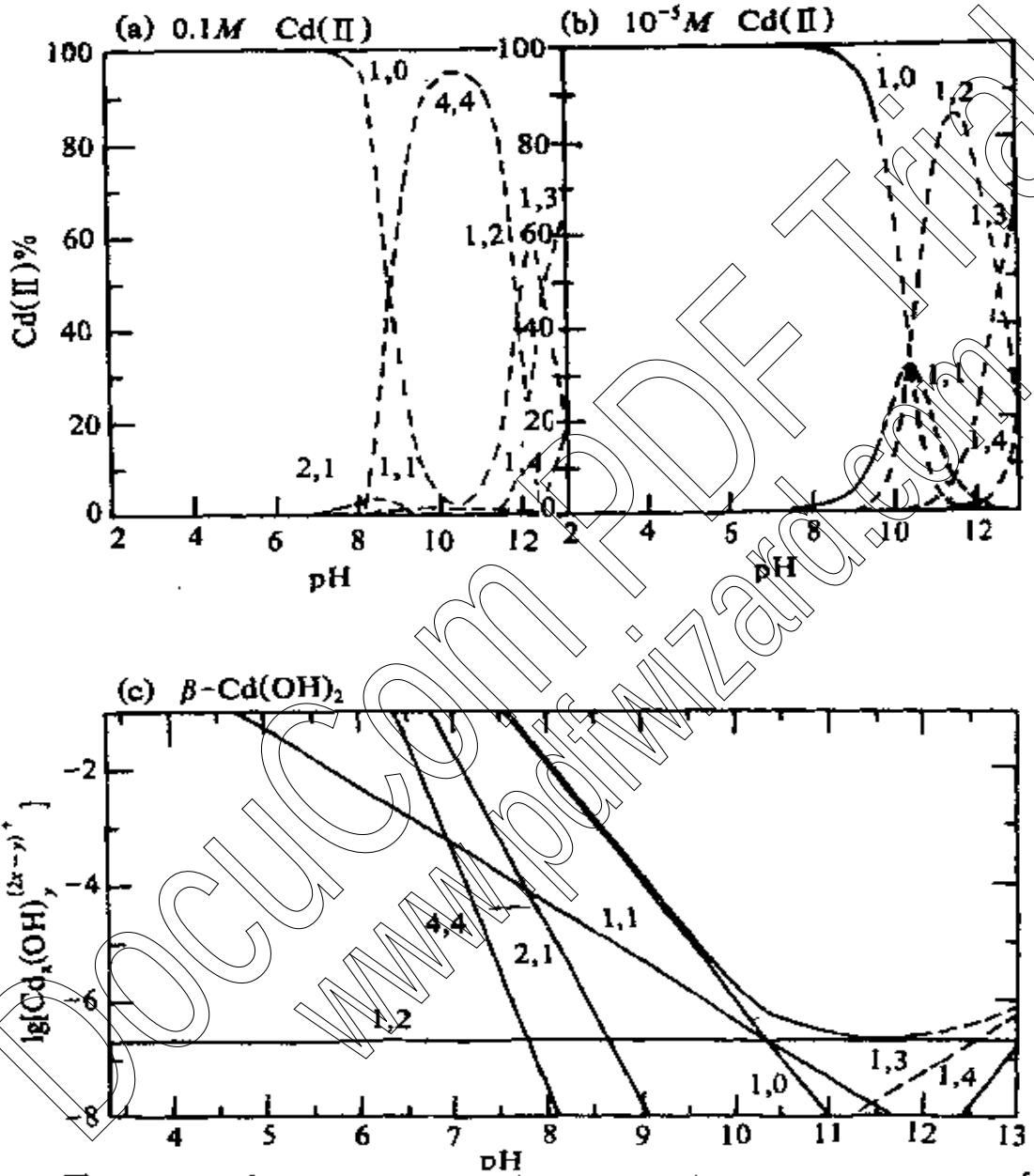


图 4-16　在 25℃、I = 1M 条件下,Cd(Ⅱ)在浓度为 0.1M(a)和 $10^{-5}M$(b)以及 $Cd(OH)_2$ 饱和溶液中的水解产物(x,y)分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr. The Hydrolysis of Cations)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

汞的氧化态主要呈现 0、+1、+2 价，这与介质的氧化条件有关。在好氧条件下，溶解性的汞无机物的氧化态以+2 价的形式存在。当氧在 10^{-20}atm(还原条件)下。HgO 和 Hg^0 共存而处于平衡状态。汞(Ⅱ)可与许多自然配位体形成络合物，包括卤化物离子。从动力学角度讲，稳定的烷基汞离子 RHg^+ 是由大有机体引起的，RHg^+ 具有很强的化合能力和极大的毒性。

元素汞通常存在于还原性条件下，它的溶解性极低，有人报道为 1.5×10^{-7}mol／L(Pariaud 等，1952)，也有人报道为 $2.8\pm0.1\times10^{-7}$mol／L(Spener 等，1968)。

在 0.5mol／L $NaClO_4$ 溶液中，Hg^{2+}、Hg 和 Hg_2^{2+} 之间的平衡为：

$$Hg^{2+}+Hg^0\rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

平衡常数 25℃时为 132(Sillen，1946)，这说明 Hg^{2+} 非常稳定，并存在歧化反应。另外，Ahcberg 在 0.0025mol／L～1mol／L 浓度范围内选择了五种化合物 $HgOH^+$，$Hg(OH)_2$，Hg_2OH^{3+}，$Hg_2(OH)_2^{2+}$ 和 $Hg_4(OH)_3^{5+}$ 对 Hg^{2+} 的水解做了研究，研究结果列于表 4-14a 中。

利用 3mol／L $NaClO_3$ 中的数据，我们确定了这种水解产物的特性。在稀溶液中，肯定存在两种类型的单核种类。但是多核种类的组成则不好确定，因为在溶液中最大的配位数仅为 0.1。

与 HgO 相比，水中二价汞的氢氧化物不稳定，氧化物从常温到 400℃左右是稳定的，温度大于 400℃，二价汞的氧化物将分解成元素汞(priestley，1774)。

有机汞产生于工业制造过程和微生物机体中，这些微生物能够把无机汞转变成甲基汞。甲基汞比元素汞的毒性要大得多，这

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

是环境工作者十分关心的，因此我们在这里对甲基汞的化合物作一简述。迄今为止，人们还未测得形成甲基汞阳离子 CH_3Hg^+

表 4—14a　Hg^{2+}氢氯化物和氯化物

$$Q_{xyv}=[Hg_x(OH)_yCl_v^{(2x-y-v)+}][H^+]^y/[Hg^{2+}]^x[Cl^-]^v$$

介质	温度 (℃)	$\log Q_{xyv}$					资料来源
		$HgOH^+$	$Hg(OH)_2$	$Hg(OH)_3^-$	Hg_2OH^{3+}	$Hg_3(OH)_3^{3+}$	
0.5*M*$NaClO_4$	25	−3.70	−6.30				1
3.0*M*$NaClO_4$	25	−3.55	−6.21		−2.66	−6.49[a]	2
3.0*M*$NaClO_4$	25	−3.55	−6.44				3
1.5*M*(Ca,Mg)(ClO_4)$_2$	25	−3.49	−5.96		−2.67		2
稀释液	25	−2.8	−5.6				4
0.1*M*$NaClO_4$	13		−6.72				5
0.1*M*$NaClO_4$	20		−6.52				
0.1*M*$NaClO_4$	30		−6.26				
0.1*M*$NaClO_4$	40		−6.00				
0.1*M*$NaClO_4$	20		−6.43				
0.05*M*$NaClO_4$	20		−6.76				
0.05*M*$NaClO_4$	20		−6.88				
1.0*M*$NaClO_4$ →0	25			−2.11			6
		$HgCl^+$	$HgCl_2$	$HgCl_3^-$	$HgCl_4^{2-}$	HgOHCl	
3.0*M*$NaClO_4$	25	7.07	13.98	14.73	16.11		7
1.0*M*$NaClO_4$	25	6.72	13.23	14.23	15.20		8
→0	25					4.06[b]	9
1.0*M*$NaClO_4$	25					3.67	8

资料来源为：(1)Hieteren 等(1952)；(2)Ahlbeig(1962)；(3)Dyrssen 等(1961)；(4)Garrett 等(1939)；(5)Ardergg 等(1958)；(6)Garrett 等(1938)；(7)Arnek(1965)；(8)Ciavatta 等(1968)；(9)Partridge 等(1965)。

注：*M*——为 mol/L，下同。

的自由能，这种阳离子十分稳定，需很长时间分解，其分解反应

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如下：

$$CH_3Hg^+ + H_2 \rightleftharpoons CH_4(g) + HgOH^+$$

二甲基汞可以通过光化学反应分解形成甲烷和乙烷时，CH_3Hg^+则似乎显得更稳定。

Googin 等 (1962)测得了过氯酸甲基汞溶液的 Rawan 谱，谱线表明存在着阳离子 $CH_3-Hg-OH_2^+$，该阳离子的汞和氧原子之间具有共价键。CH_3HgOH 中也存在这种共价键。Schwarzenbach 等 (1965)研究了 20℃ 条件下 CH_3Hg^+在 0.1mol／L KNO_3 中的水解，他们发现存在着两种平衡：

$$CH_3Hg^+ + OH^- \rightleftharpoons CH_3HgOH(aq)$$

$$\log Q_{11}^{b'} = 9.37$$

$$2CH_3Hg^+ + OH^- \rightleftharpoons (CH_3Hg)_2OH^+$$

$$\log Q_{21}^{b'} = 11.74$$

当甲基汞浓度超过 10^{-3}mol／L 时，$(Ch_3Hg)_2OH^+$就成为主要的种类。

Schwarzerbaach 等 (1965)对大量甲基汞化合物的稳定性做了报道，他们指出，硫化物配位基具有很强的亲合力。25℃时，RHgX 种类在 0.1mol／LKNO_3 中的生成系数列于表 4-14b 中

表 4-14b　25℃，0.1mol／LKNO_3 中 RHgX 化合物的 log$Q$ 值[a]

阳离子 RHg^+	配位体为不同阴离子时的 log$Q$		
	OH^-[b]	Cl^-	Br^-
$MeHg^+$	8.90	4.90	5.98
$EtHg^+$	8.70	4.78	5.90
n-$PrHg^+$	8.56	4.65	5.80
n-$BuHg^+$	8.51	4.55	5.74

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(引自 Zarella 等，1968)。

(Zanella 等，1968)。表中所列化合物稳定性顺序为：MeHgX > EtHg > *n*-PrHgX > *n*-BuHgX。

表 4-14c　25℃下 Hg^{2+} 水解产物及其特征值

种类	log*K*xy	z	b			$\sigma(\log Q_{z,y})$
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.5$	
$Hg(OH)^+$	−3.40	−1.022	0.5	0.24	0.17	±0.07
$Hg(OH)_2$	−6.17	−1.022	0.79	0.37	0.23	±0.05
$Hg(OH)_3^-$	−21.1	0		(0)		?
$Hg(OH)^{3+}$	−3.33	1.022		(0)		±0.03
$Hg(OH)_3^{3+}$	−6.42	0		(0)		±0.15
HgO(c)(logQ_{s10})	2.56	1.022	−0.79	−0.37	−0.23	±0.05
$HgCl^+$	7.21	−2.044	1.0	0.51	0.32	±0.02
$HgCl_2$	13.98	−3.066	1.2	0.72	0.53	±0.02
$HgCl_3^-$	15.06	−3.066	1.2	0.64	0.42	±0.04
$HgCl_4^{2-}$	15.42	−2.044	1.3	0.70	0.50	±0.04
HgOHCl	4.06	−2.044	1.07	0.62	0.46	±0.06

引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations。

总之，一价汞水解能够形成少量的 Hg_2OH^+，但是其氢氧化物 $Hg_2(OH)_2$ 的形成，由于 Hg^0 和 Hg^{2+} 的歧化作用受到了限制。在稀溶液中，Hg^{2+} 离子易于水解而产生初期的中性单核种类 $Hg(OH)_2$ 以及少量其它种类如 $HgOH^+$、$Hg(OH)_3^-$、Hg_2OH^{3+}，还可能产生 $Hg_3(OH)_3^{3+}$种类。然而若要区分这后几种物质不太容易，因为在沉淀出现之前，只有在汞(Ⅱ)浓度高、羟基数量低时它们才出现。表 4-14c 列出了汞(Ⅱ)水解产物及其特征值，其分布如图 4-17 所示。

对硫化物-配位体和卤素而言。汞(Ⅱ)是具有强亲合力的“软”离子。卤素离子的稳定性从小到大顺序依次为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

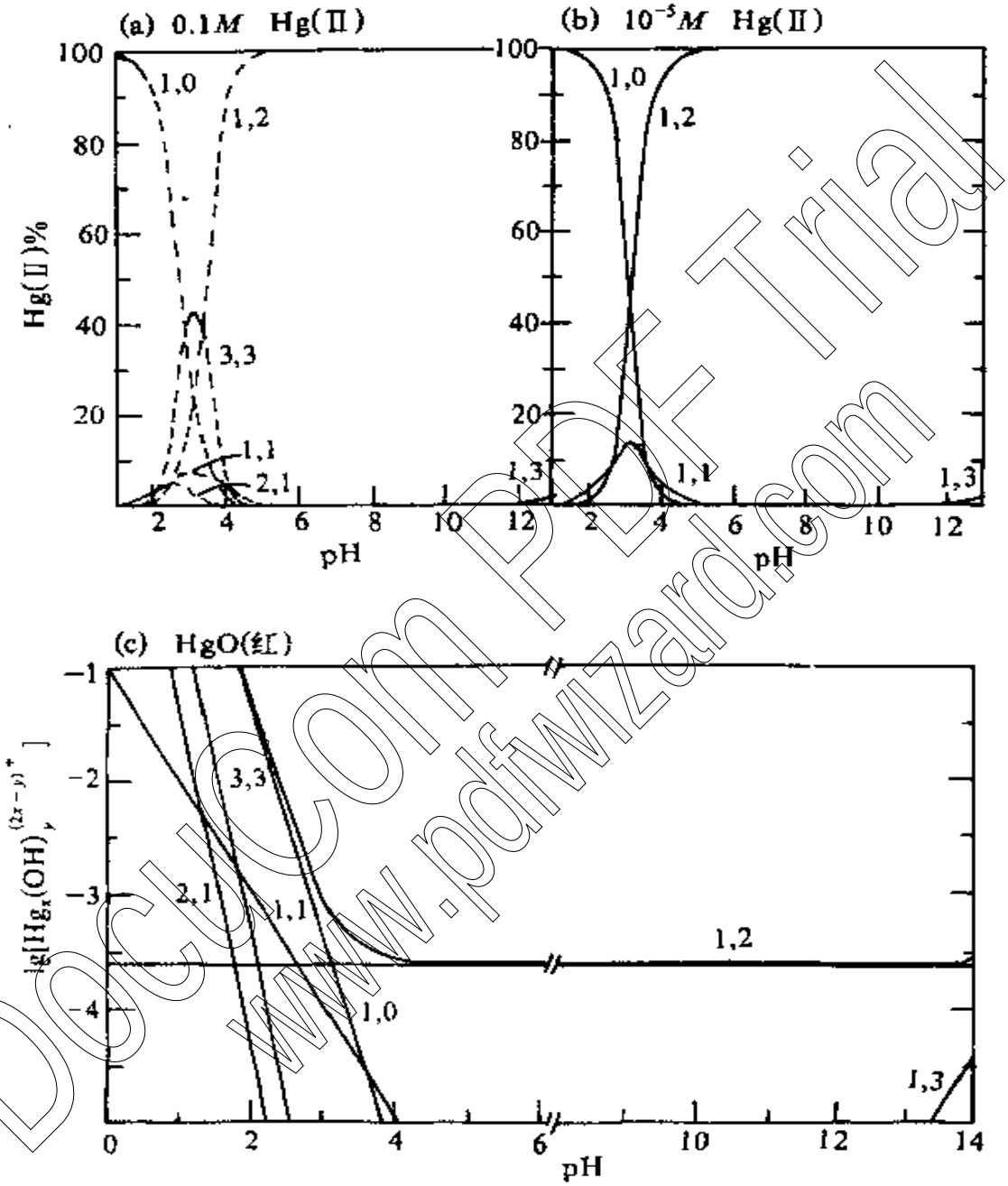


图 4-17　在 25℃，I = 1M 条件下，Hg(Ⅱ)在浓度为 0.1M(a)和 $10^{-5}M$ (b)以及 HgO 饱和溶液中的水解产物(x,y)分布图

(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$Cl^- < Br^- < I^-$。人们知道，络合物 HgOHCl 在 log[Cl^-]-pH 图中的优势区域很窄。统计数据指出，具有三个或四个配位体的混合物质 $Hg(OH)Cl_v^{(2x-y-v)+}$ 其稳定性低。汞(Ⅱ)在天然系统中易于甲基化生成 CH_3Hg^+，而 CH_3Hg^+ 水解会产生 CH_3HgOH 和 $(CH_3Hg)_2OH^+$。

(10)Pb：自然界中铅的氧化态主要呈现为 0 价、+2 价和+4 价，Pb^{2+}最为常见，而且其水解行为最复杂。Pb_3O_4 和 PbO_2 存在于氧化条件下，PbO_2 极难溶，在强碱液中能够形成高铅酸盐。

a) PbO_2 的单核种类以及 PbO 的溶解性

PbO 有两种晶型：正方铅矿(红色)稳定态和铅黄(黄色)。还有一种水解态，Pleissner 认为其组成为 $2PbO \cdot H_2O$。但 Toeld 等(1964)则认为其组成为 $2.5PbO \cdot H_2O$。Randall 等(1928)也对这些物质的溶解性做了研究。Garrett 等在碱液(10^{-3}mol／L)中做了测量，且计算表明，在出现铅(Ⅱ)时才形成某些高聚物。但是也发现 PbO 有少量的溶解。

红色 PbO 最低溶解度约为 4×10^{-5}mol／L，该种类不同于自然界中的饱和态。铅(Ⅱ)的碱性碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐和硅酸盐都是不溶的。铅碳酸盐溶解度小，其反应为：

$$3Pb(OH)_2+2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pb_3(CO_3)_2(OH)_2+7OH^-$$

式中平衡常数的对数值为 5.10(Randall 等，1928)。并报道了各种磷酸盐如，$PbHPO_4$、$Pb_3(PO_4)_2$、$Pb_5(PO_4)_2OH$ 和 $Pb_4O(PO_4)_2$ 的溶度积(Nriagu，1974)。

b) Pb^{2+}的多核种类

据研究，铅的多核种类主要有 Pb_2OH^{3+}、$Pb_3(OH)_4^{2+}$、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$Pb_4(OH)_4^{4+}$ 和 $Pb_6(OH)_8^{4+}$；表 4-15a 列出了这些物质的生成系数。毫无疑问，最容易确定的是 $Pb_4(OH)_4^{4+}$，最不易确定的是 $Pb_3(OH)_4^{2+}$。而 Pb_2OH^{3+}这种物质虽然非常小，但在某些试验条件下仍可对它做出测定，因为这种物质是水解产物的核心。

表 4-15a　Pb^{2+}的水解产物

介质	$\log Q_{xy}$						
	$PbOH^+$	Pb_2OH^{3+}	$Pb_4(OH)_4^{4+}$	$Pb_6(OH)_8^{4+}$	$Pb_3(OH)_4^{2+}$	$Pb_6(OH)_8$	$PbOH_3$
$1.5M Mg(ClCO_4)_2$	25		−6.49	−18.90			
$1.5M Ba(ClCO_4)_2$	25		−6.30	−19.16			
$3M$ NaCl	25						−20.33
$3M NaClO_4$	25		−6.30[a]	−19.19[a]			
$3M NaClO_4$	25						−17.5
$0.3M NaClO_4$	25						−17.2
$3M NaClO_4$	25	−7.9		−19.25	−42.14	−22.87	
$0.3M NaClO_4$	25	−7.8		−19.19	−42.66	−23.35	
$0.6M Ba(NO_3)_2$	20	−8.7		−18.75			
$0.06M Ba(NO_3)_2$	20	−8.4		−18.05			
$2M NaClO_4$	25	−7.9		−19.35			
$2M NaClO_3$	25	−8.8	−7.11	−21.72			
$\sim 0[Ba(NO_3)_2]$	18	−7.8	−7.30	−20.92			

[a] $[Pb(II)] = 1.5 mol/L$

引自：(1)Pajdowski 等 (1962)；(2)Schorsch 等 (1967)；(3)Carell 等 (1960)；(4)Olin (1960)；(5)Faucherre (1948)；(6)Hugel (1964,1965)；(7)Pedersen (1945)。

c) 铅(Ⅳ)的水解

迄今为止，人们还不了解 Pb^{4+}种类的物质在溶液中是如何形成的，因为还没有人对此做过任何可靠的研究。但 Vanyukova 等(1962)对浓硫酸溶液中下列平衡式的常数做了估计：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$PbO_2+H_2O+H^+\rightleftharpoons Pb(OH)_3^+,\quad \log K_{S13}\approx -4.8$$

$$PbO_2+2H_2O\rightleftharpoons Pb(OH)_4,\quad \log K_{S14}\approx -4$$

Topelmann(1929)等对下列反应的常数做了估计：

$$PbO_2(c)+2H_2O+2OH^-\rightleftharpoons Pb(OH)_6^{2-}$$

该式的 $\log_{S16}$ 分别为−4.5 和−4.1。

根据 Garrls 等(1965)数据册中的自由能数据，得到了相应的水解产物的值：

$$PbO_2+2H_2O\rightleftharpoons Pb^{4+}+4OH^-\quad \log K^b_{S10}\approx -64$$

d) 烷基铅种类

有机铅种类的毒性与甲基汞类似。由于汽油的挥发和溢出，其中的抗爆剂进入大气而形成大量的烷基铅。Freidline 等研究了二甲基铅离子的水解行为。在 3mol / L $NaClO_4$ 介质中用电势法研究 $(CH_3)_2Pb^{2+}$ 的水解，观察到了 $(CH_3)_2Pb(OH)_2$、$(CH_3)_2Pb(OH)_3^-$、$[(CH_3)_2Pb]_2(OH)_2$ 和 $[(CH_3)_2Pb_3](OH)_4^{2+}$ 等种类。表 4−15b 列出了这些物质的 $\log K_{xy}$ 估值。

表 4−15b　25℃ 下 $(CH_3)_2Pb^{2+}$ 的水解

$$x(CH_3)_2Pb^{2+}+yH_2O\rightleftharpoons[(CH_3)_2Pb]_x(OH)_y^{2x-y)+}+yH^+$$

种类	$\log Q_{xy}$ (3M $NaClO_4$)*	$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+aI^{1/2}/(1+I^{1/2})+bI$			
		$\log K_{xy}$	a	b**	$\sigma(\log Q)$
$(CH_3)_2PbOH^+$	<1.74	<−6.8	−1.022	0.06	?
$(CH_3)_2Pb(OH)_2$	−15.543	−14.81	−1.022	0.02	±0.01
$(CH_3)_2Pb(OH)_3^-$	−28.52	−27.93	0	−0.01	±0.03
$[(CH_3)_2Pb]_2(OH)_2^{2+}$	−10.827	−11.11	−1.022	0.29	±0.01
$[(CH_3)_2Pb]_3(OH)_4^{2+}$	−24.31	−24.11	−2.044	0.36	±0.03

* Freidline 和 Tobias(1966)；** 根据 $(CH_3)_2S_n^{2+}$ 数据估计而得。

$(CH)_3)_2Pb^{2+}$ 离子分解和重新分布的稳定性低于 CH_3Hg^+，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Freidline 等认为是由于 $(CH_3)_2Pb]^{2+}$(Ⅳ)溶液中有少量的 $(CH_3)_3Pb^+$(Ⅳ)形成所致。

表 4-15C　25℃下 Pb^{2+}的水解产物及其特征值

$$\log Q_{xy}=\log K_{xy}+a I^{1/2}/(1+I^{1/2})+bm_x$$

种类	$\log K_{xy}$	a	b			$\sigma(\log Q_{xy})$
			$m_x=0.3$	$m_x=1.0$	$m_x=3.5$	
$PbOH^+$	−7.71	−1.022	0.93	0.47	0.1556	±0.1
$Pb(OH)_2$	−17.21	−1.022	1.0	0.4	0.09	±0.1
$Pb(OH)_3^-$	−28.8	0	0.67	0.0	−0.21	±0.05
$Pb_2(OH)^{3+}$	−6.36	1.022	−0.5	−0.33	−0.17	±0.1
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	−23.88	−2.044	4.17	2.13	0.71	±0.2
$Pb_4(OH)_4^{4+}$	−20.88	2.044	0.85	0.41	0.10	±0.1
$Pb_6(OH)_8^{4+}$	−43.61	0	3.8	1.59	0.48	±0.1
PbO(红)$\log Q_{s_{10}}$	12.72	1.022	0.08	−0.05	−0.05	±0.05

引自 Charles F. Baes, Jr. The Hydrolysis of Cations。

总之，人们用各种物理、化学方法对 Pb^{2+}离子的水解行为进行了广泛的研究。在不同条件下 Pb^{2+}的水解有 7 种类型(如表 4-15b 所列)，其分布如图 4-18 所示。至少可以确定 4 种水解种类。最具优势的多核种类是 $Pb_4(OH)_4^{4+}$和 $Pb_6(OH)_8^{4+}$。Pb(Ⅱ)浓度超过 2M 的水解产物，在 25℃时，是红色的 PbO。pH 值大于 5 时，$(CH_3)_2Pb^{2+}$发生水解，在 1mol／L 盐介质中这些物质的分布如图 4-19 所示，Pb^{4+}易于水解，但其水解产物还不完全为人们所知。另外在碱液中可能出现 $Pb(OH)_6^{2-}$的阴离子种类。

上述 Zn、Cu、Cd、Hg 和 Pb 的水解行为来看，Cd 和 Zn 的水解作用较弱，其对吸附作用的影响也较弱，相反 Pb、Hg 和 Cu 的水解作用较强，尤其是 Pb 和 Hg，因而对其吸附作用会产

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

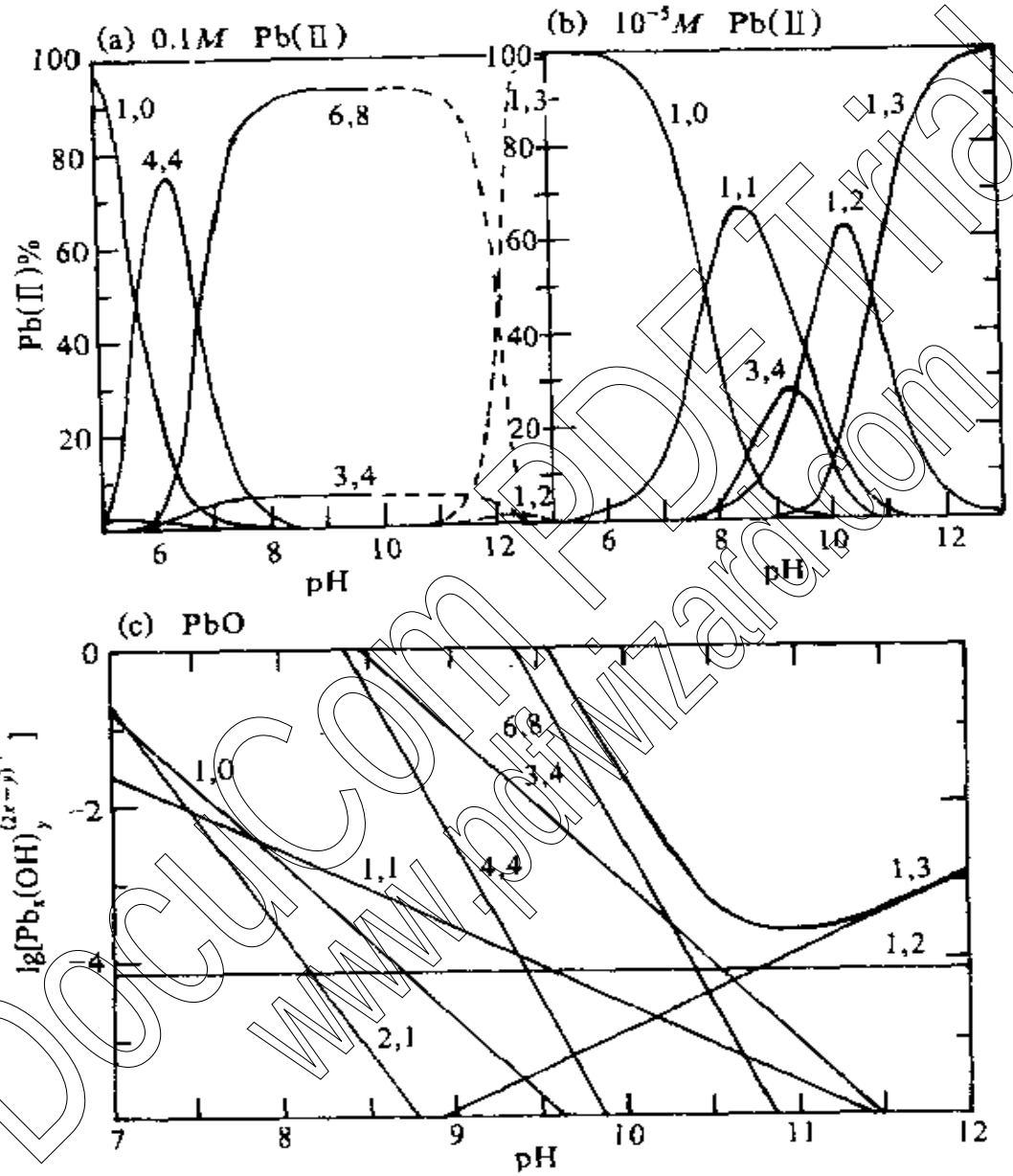


图 4-18　在 25℃，I = 1M 条件下，Pb(Ⅱ)在浓度为 0.1M(a)和 $10^{-5}M$ (b)以及 PbO 饱和溶液中的水解产物(x,y)分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

生较强的影响，这一点应引起我们的充分注意.

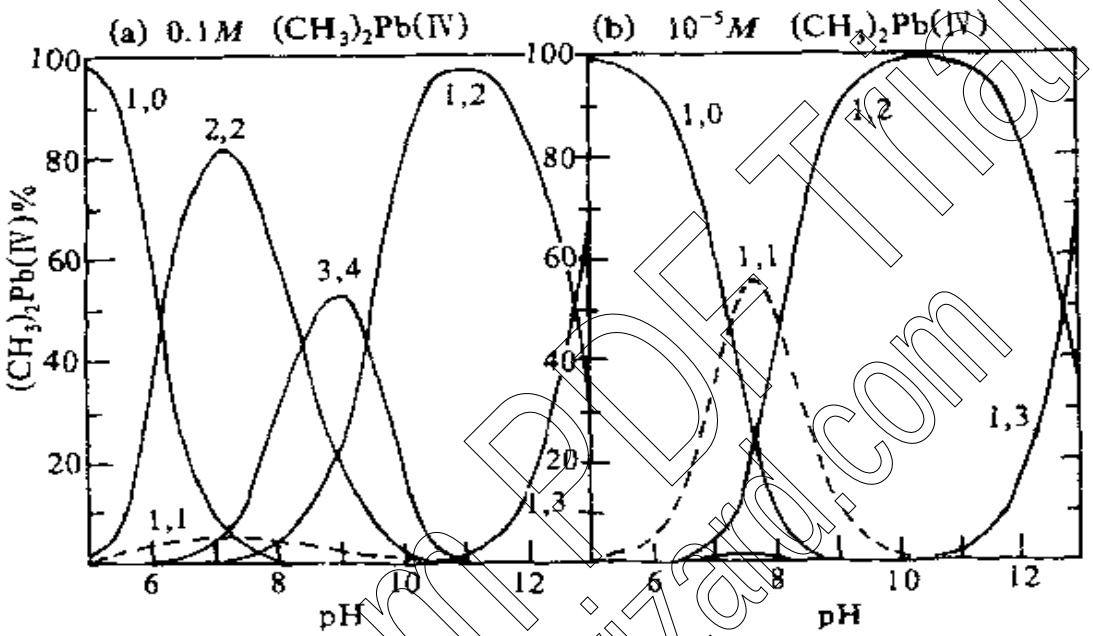


图 4-19　在 25℃, $I=1M$ 条件下,$(CH_3)_2Pb(IV)$在浓度为 $0.1M$ (a)和 $10^{-5}M$(b)以溶液中二甲基铅(IV)和种类(x,y)的分布图
(引自 Charles F. Baes, Jr, The Hydrolysis of Cations)

三、环境因子对重金属单质吸附的影响

沉积物和悬浮物吸附金属污染物不仅取决于沉积物本身组成、性质及吸附质的化学性质、存在形态等，而且严格地受到水体环境中各种各样的因子的制约，因此深入地了解吸附过程中环境因子的效应也是十分重要的。影响沉积物吸附的因子很多，如pH、温度、离子强度、吸附剂浓度、氧化还原电位、粒径等等，这方面，国内外众多学者早已开展了许多工作并取得了卓越的成果。在此我们选取几个重要因子作一专门讨论。

(一) 温度效应

温度是沉积物对金属的吸附反应中的重要影响因子，对于某

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一吸附剂和吸附质来说，吸附量由吸附温度和吸附质的分压所决定。吸附等压线研究表明，温度 T 和吸附量之间存在定量关系。由于物理吸附和化学吸附都是放热反应，所以温度高时，两类吸附量都应下降，物理吸附因其速度快，较易达到平衡，所以实验中确能表现出吸附量随温度升高而降低的现象。但是，化学吸附因其速度较慢，温度低时，常常在一定时间内未能达到吸附平衡，而升温会使吸附速度升快，此时会出现吸附量随温度升高而增大的情况，直到真正达到吸附平衡之后，吸附量又随温度升高而减小。

在规定吸附量的条件下，反映温度与吸附质平衡分压关系，可用克拉贝龙方程式来表示：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = \frac{-\Delta \bar{H}_{吸附}}{RT^2}$$

吸附作用的温度效应是不难理解的，吸附反应是放热反应，吸附热 ΔH 总是负值，按照热力学公式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

吸附过程是自发过程，G 总是小于零，而吸附质被吸附以后，必然比溶解态时的混乱度小，所以 ΔS 也小于零，ΔH 也一定是负值。

表 4-16 是汤鸿霄等人的研究结果，蒙脱石对镉的吸附量，

表 4-16 蒙脱石吸附镉量与温度的关系

温度 (℃)	吸附液镉浓度 (mg/L)	吸附量 (mg/L)	吸附值 (mg/g粘土)
4	9.92	5.9	4.02
10	10.13	6.27	3.86
15	10.13	6.39	3.74
20	10.13	6.45	3.68
25	10.13	6.73	3.40
30	10.13	6.88	3.25
35	10.40	3.25	3.15

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

引自汤鸿霄等(1982)。

随温度的升高而降低。表 4-17 是金相灿等人的研究结果，铜被沉积物的吸附速率明显地随着反应温度的升高而升高。

表 4-17　不同温度下沉积物对 Cu 的吸附速率的影响

温度(℃)	12	25	35
吸附速率 1/s	1.2×10^{-3}	4.25×10^{2}	7.89×10^{3}

(二) pH 的影响

在金属吸附过程中，pH 是最重要的影响因素之一。其影响主要表现在：①制约金属的溶解度等许多重要的性质；②影响沉积物中自然胶体表面吸附特征；③控制金属在沉积物或土壤表面的各种吸着反应。因此，在金属吸附研究中，pH 占有极为重要的地位。

1. pH 对金属溶解度和沉积物表面特征的影响

(1) 对金属溶解度的影响：水环境的酸度和碱度，对自然环境中金属污染物的迁移转化有着重大影响。一般情况下，当水环境的 pH 处于酸性条件时，往往形成易溶性化合物。对金属污染物的迁移和扩散有利，相反在中性或碱性条件下，往往不利于迁移。

图 4-20 是氢离子浓度和 pH 值在碱性和酸性溶液中的关系，各种金属在所示的 pH 范围内会发生各种各样的化学反应和变化。表 4-18 列出了 18 种金属开始产生氢氧化物沉淀时的 pH 值范围(根据 Rankama-Sahamar 的资料)。从该表可以看出，不同金属产生氢氧化合物沉淀时的 pH 条件差别很大，Ti^{4+}、Fe^{3+}、Sn^{2+}、Zr^{4+}、Th^{4+}、In^{2+}在强酸性范围，Al^{3+}、Fe^{2+}、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Cr^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}在弱酸性范围，而 Ni^{2+}、Co^{2+}、Hg^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}、和 Ca^{2+}却在 6.7～11 的范围。图 4-21 和 4-22 进一步给出了一些难溶金属化合物与 pH 值之间的关系。

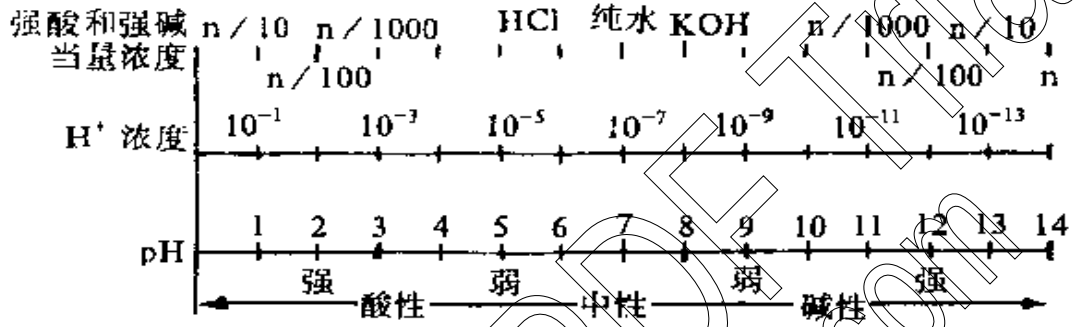


图 4-20　pH 值与碱性溶液和酸性溶液的关系

表 4-18　某些元素开始发生氢氧化物沉淀时的 pH 值范围

离子	pH 值	离子	pH 值	离子	pH 值
Ti^{4+}	1.4～1.6	Al^{3+}	4.1～5	Ni^{2+}	＜6.7
Fe^{3+}	2～3	Fe^{2+}	5.1～5.5	Co^{2+}	＜6.8
Sn^{2+}	2～3	Cr^{3+}	5.5	Hg^{2+}	7.9
Zr^{4+}	3	Cu^{2+}	＜5.4	Mn^{2+}	8～8.8
Th^{4+}	3.5	Zn^{2+}	5.2～6	Mg^{2+}	10～10.5
In^{2+}	3.7	Pb^{2+}	6	Ca^{2+}	11

(Rankama-Sahamar, 1949)。

(2) 对沉积物自然胶体的影响：沉积物中的各种自然胶体如粘土矿物，有机质，铁、锰和铝水合氧化物以及胶体二氧化硅等是吸附金属污染物的主要吸附剂。这些吸附剂表面的电荷或吸附位受到水环境 pH 值的极大影响。

在粘土矿物表面存在的一部分电荷，随环境的 pH 改变而变化。腐殖质胶体表面的负电荷均为 pH 依变负荷，它主要是由于

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

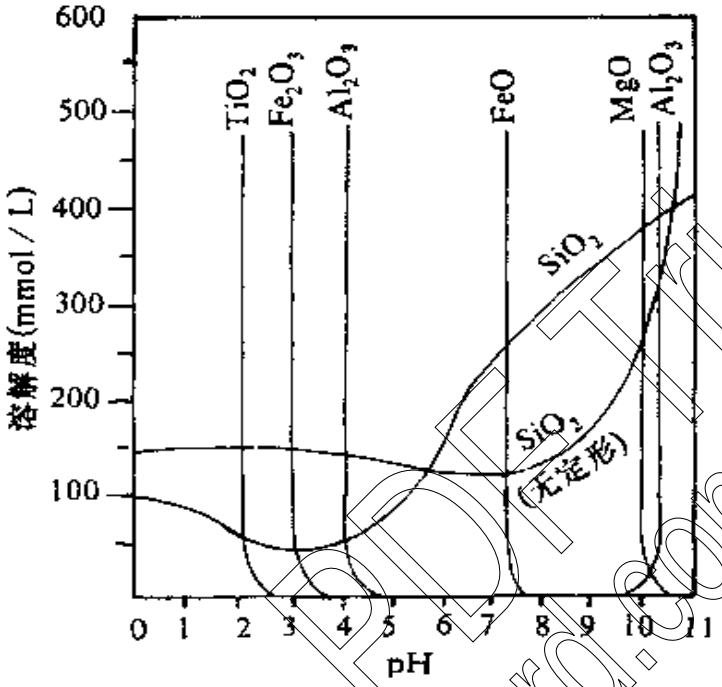


图 4-21　某些氧化物溶解度与 pH 的关系

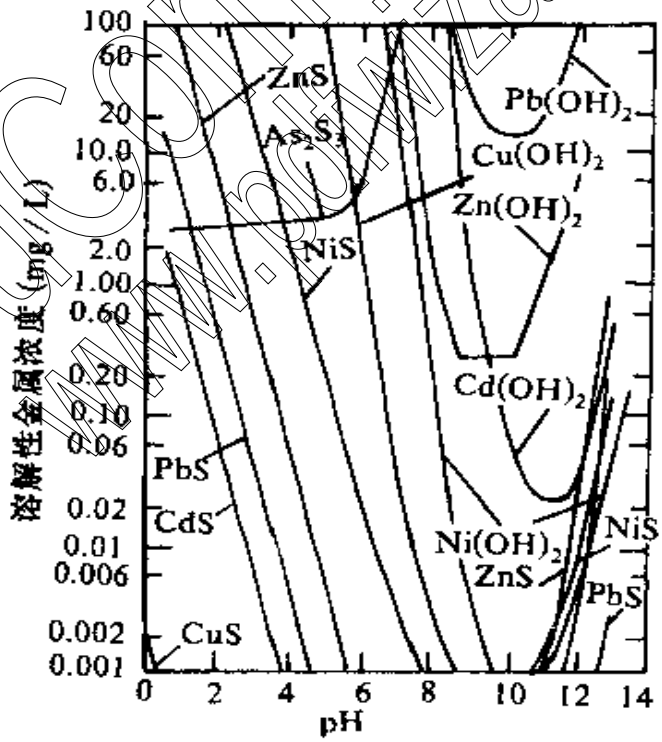
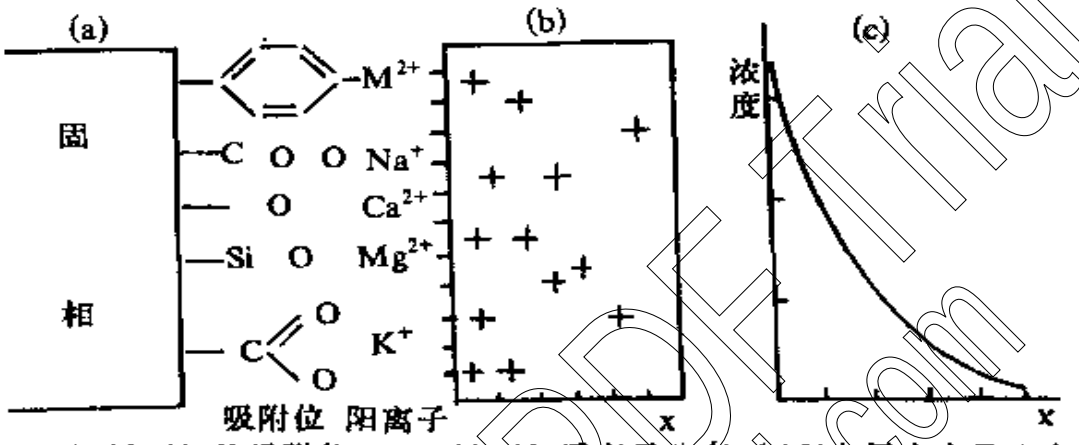


图 4-22　某些金属化合物溶解度与 pH 的关系

DocuCom PDF Trial
www.huiwzard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

腐殖质所含的各种功能团如羟基、羧基以及酚羟基等的 H 的离解产生的，如图 4-23 所示。



(a)界面相的吸附位　(b)界面相反离子分布　(c)双电层内离子分布

图 4-23　沉积物表面的离子分布

铁、铝水合氧化物皆为两性胶体，在酸性条件下，离解出 OH^- 离子，使其自身带正电荷，在碱性条件下，离解出 H^+ 离子，使自身带负电荷。可见 pH 值对沉积物自然胶体表面的吸附特性无疑存在极为重要的影响(图 4-24)。

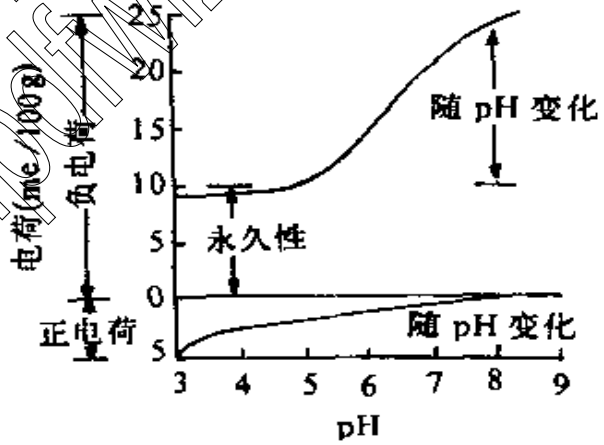


图 4-24　沉积物自然胶体表面的吸附特性随 pH 的变化

Helling 等人的研究结果也显示了腐殖质和粘土矿物的阳离子代换量(CEC)是随着 pH 值的变化而显著变化(图 4-25)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

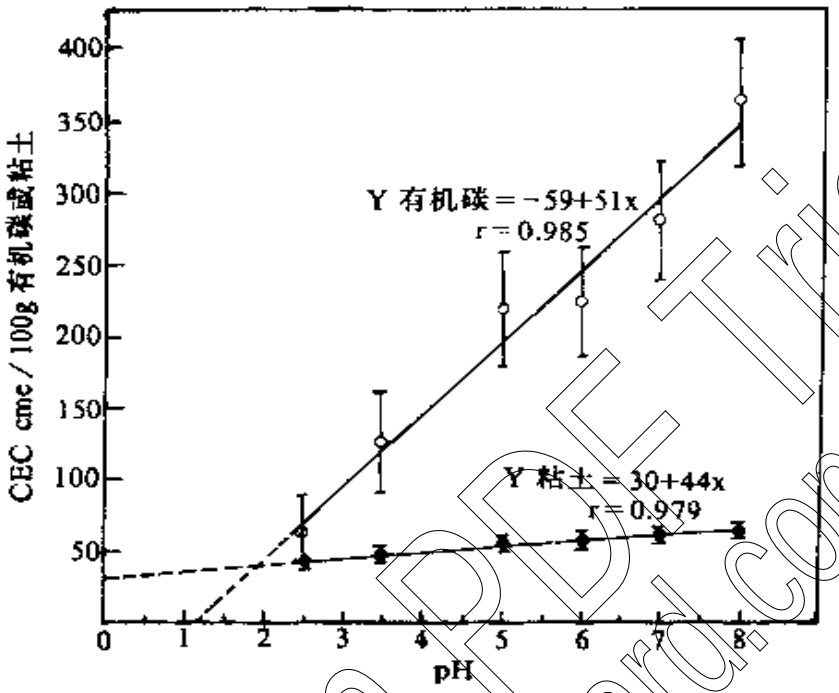


图 4-25　pH 对腐殖质和粘土矿物 CEC 的影响

2. pH 值对金属吸附量的影响

在沉积物、土壤的吸附研究中，已获得的大量结果表明，pH 值对各种金属的吸附反应存在显著影响。金相灿(1981)在研究黄河中游悬浮物 Pb 的吸附中发现，当 pH 值在 5.5 以下时，铅的吸附量随 pH 升高而逐渐上升，当 pH 增加到 5.5 左右时，吸附量骤然增加，溶液中的铅迅速降到 1ppm 以下。这是由于当 pH＜5.5 时，是铅离子的吸附区，pH＞5.5 时，是 Pb^{2+}离子的沉淀吸附区，以沉淀水解作用为主(见表 4-19)。

汤鸿霄等人在研究 pH 值对粘土矿物吸附镉的影响中也发现，溶液 pH 值的临界值为 6.84，最大超过 8.5，当 pH 值超过临界点后，沉淀反应是镉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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 4–19　黄河中游悬浮物对铅的吸附量随 pH 的变化值

pHe*	Ce(ppm)	SS*(g / L)	a(mg / g)
3.1	64.47	0.5	52.14
4.2	54.63		71.83
5.1	43.26		94.56
5.2	42.24		96.60
5.4	33.12		114.84
5.5	22.65		135.78
5.6	16.80		147.48
5.7	13.71		153.66
5.9	4.86		171.36
6.1	0.96		179.16
6.8	0.81		179.46
7.1	0.33		180.42

注：pHe——指反应平衡时的 pH 值；SS——黄河潼关丰水期悬浮物；Co＝90.54ppm，初始浓度。

一般来讲，沉积物、土壤或悬浮物对重金属的吸附量随 pH 增加而增大，且每一个重金属均有一特征 pH 值，各重金属在其特定 pH 值时，都有一个最大吸附值，超过该 pH 值后，金属离子的水解、沉淀则起主要作用。表 4–20 是南京大学研究金沙江颗粒物对金属吸附时获得结果。

表 4–20　悬浮物吸附各重金属的特征 pH 值

元　素	Zn	Co	Cu	Ni	Pb*
特征 pH	7.6	9.0	8.4	9.0	5.5
最大吸附量 (mg / g)	6.65	3.30	8.20	2.15	135.78

* 金相灿研究黄河中游悬浮物吸附的结果。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(三) 离子强度的影响

离子强度对金属的吸附的影响，主要是水体中大量离子不同浓度对吸附的影响。它们包括两大部分，即自然水体中的主要离子，如 Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+}、Mg^{2+}等和污水中其它金属离子，当然其他金属离子会和试验元素产生竞争吸附，但是水体中的主要离子，无论从数量上，还是反应时间上都是不可勿视的影响因素。

研究表明，天然水中的主要离子，钙、镁、钠都存在影响，而钠的影响相应较小。这种影响还与它们的离子化合价有关，影响大小的顺序为 3 价＞2 价＞1 价;其次在同价离子中，Ca^{2+}大于Mg^{2+}的影响，这实际上与离子的水化半径等性质有关。图 4-26 是钙、镁、钠和铝离子对铅在黄河中游悬浮物吸附的影响结果，图中的曲线很清楚地显示出上述结论。图 4-27 是二价钙离子对

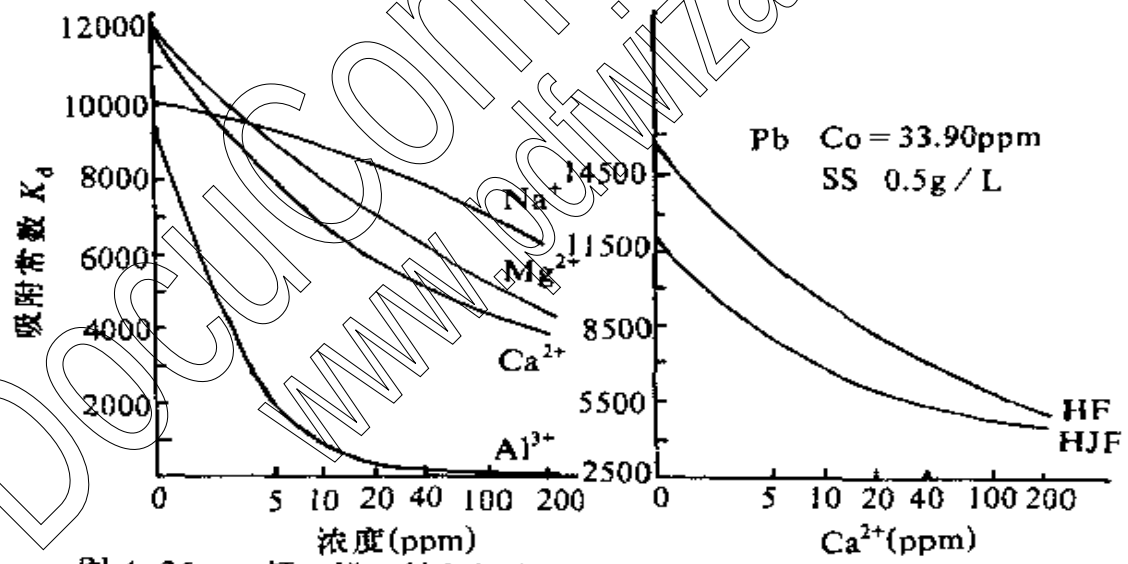


图 4-26 钙、镁、钠和铝离子对铅在黄河中游悬浮物中吸附的影响

* HF——华县丰水期
HJF——河津丰水期

图 4-27 钙离子对铅在两种黄河中游悬浮物中吸附分配系数的影响

两种黄河中游悬浮物的铅吸附分配系数的影响研究结果，虽然不

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

同悬浮物样品对铅的吸附分配系数的影响不完全相同，但是总的趋势是一致的。

(四) 重金属吸附中的“吸附剂效应”

国内外许多学者在室内的模拟试验中发现，同一种金属离子，在同一试验条件下，用不同浓度的悬浮物做吸附剂，吸附量差异很大。这种现象我们称为“重金属吸附试验中的吸附剂效应”。例如，在不同悬浮物浓度的反应中，加入等量的某一金属，反应体系中悬浮物由 0.05g／L 增至 10g／L 时，金属的吸附量呈负指数规律下降，如图 4-28 所示。

V.Murali 等人(1983)进行了二元体系中，不同水土比对平衡吸附影响研究，获得同样的结果。他们使用的水土比(β)分别为 0.025(A)，0.1(B)，0.25(C)，0.5(D)，1(E)和 1.5(F)，其结果见图 4-29。

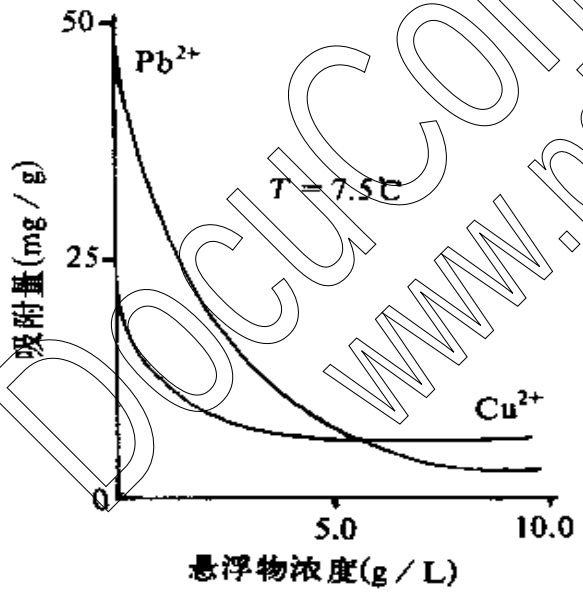


图 4-28　铅、铜吸附量随悬浮物浓度变化曲线

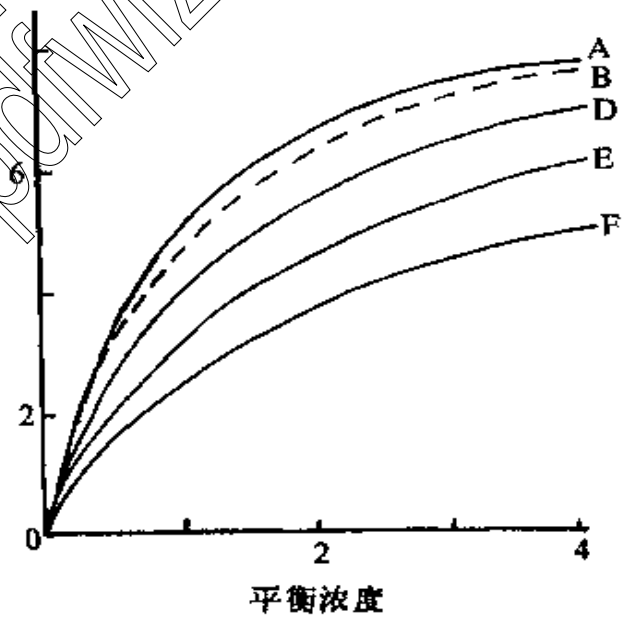


图 4-29　不同水土比对吸附平衡的影响

结果表明，水土比递增，等温线发生有序的变化。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

为了解释这现象，有人引入一个“配给比”的概念，意指每单位悬浮物所能分配的液相中金属量。配给比与吸附量的关系见表4-21。

表 4-21　不同配给比样品的吸附量

样品	1	2	3	4	5	6	7
$\beta(\mu g/g)$	8000	4000	2000	400	200	100	20
$\alpha(\mu g/g)$	2400	846	648	221	159	97	20

对配给比与吸附量进行线性回归，获得线性方程如下：

$$\alpha = 45.13 + 0.278\beta \qquad r = 0.986$$

可见，吸附量与配给比呈相关关系，配给比大时，吸附量也大，反之亦然。

持配给比论的人认为，这可能是由于：吸附是一种固液两相界面发生的物理化学反应，无论是剩余自由能引起的物理吸附，还是化学吸附，都可以理解成在固相表层存在着一定数量的吸附位，而且水体中的悬浮物表面吸附位本身首先被大量的 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等占据。当单位固相的金属离子配给比减少时，其竞争能力自然相对减少。换句话说，在金属离子初始浓度不变时，悬浮物浓度增加，也就是固相吸附位增加，单位悬浮物的吸附量不可避免要相应减少。

然而有人认为配给比的观点是不合理的，产生所谓“吸附剂效应”的原因是由于过滤分离不完全所致，即：能够通过分离膜的细颗粒残留水中，增加了液相浓度，致使吸附量下降。悬浮物浓度越高，残留于水中的细颗粒越多。前面配给比与吸附量之间的线性相关关系正说明了这种解释的合理性。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第二节　重金属多组分吸附作用

金属污染物之间的竞争吸附是水环境中普遍存在的现象，实际上真正的单质金属吸附很少存在，这完全是由于许多金属元素的共生和废水混合排放等原因所致。因此，在研究金属单质吸附作用的基础上，开展多组分吸附的探讨很有意义。

一、多组分吸附等温式

(一) 多组分吸附模式——Langmuir 等温式

许多研究结果表明(如 Harter 和 Baker，1977)，可以用 Langmuir 等温式对各组分吸附进行定量计算，其中假设溶液与被吸附离子之间瞬间达到平衡。式(1)为多组分 Langmuir 吸附的平衡等温式。

$$S_i = \frac{K_i \cdot C_i \cdot Q}{1 + \sum_j K_j \cdot C_j} \tag{1}$$

式中：S_i——某吸附质的吸附量；Q——最大吸附量；C_i——某种吸附质的平衡浓度；K_i——模式参数。

吸附等温式的一个重要应用是根据实验结果估算吸附参数。目前已得到了广泛的应用。

1. 有效浓度极低的情况

$$\sum_j \cdot K_j \cdot C_j << 1,\ \sum_j \cdot S_j < Q$$

当有效的溶液浓度或吸附量极小时，式(1)可简化为式(2)：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$S_i = K_i \cdot C_i \cdot Q \tag{2}$$

这表明，在表面吸附量低的情况下，竞争吸附的作用十分明显。

2. 二元体系，高浓度时

$$\sum_j^2 K_j \cdot C_j >> 1 \text{或} S_1 + S_2 \approx Q$$

在整个表面几乎都吸附溶质时，$K_1 \cdot C_1 + K_2 \cdot C_2 >> 1$，根据有效浓度极低的情况，可以得到：

$$S_1 = \frac{K_1 \cdot C_1 \cdot Q}{K_1 \cdot C_1 + K_2 \cdot C_2} \tag{3}$$

对(3)式进行简单代数变换，则得：

$$\frac{C_1 / C_2}{S_1} = \frac{1}{(K_1 / K_2)Q} + \frac{C_1 / C_2}{Q} \tag{4}$$

该式表明，在二元系统中，第一种情况的吸附等温式可以化为线性方程，如果已知第二种物质的溶液浓度，可用 C_1 / C_2 代替单质吸附等温式中的 C。

3. 二元体系

一种物质的吸附作用大于另一种物质的吸附作用时，即：

$$K_1 \cdot C_1 \sim 1 \qquad K_2 \cdot C_2 << 1$$

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当其中一种物质(如：第二种物质)的 KC 值非常低，另一种物质的 KC 值正常，则 $1+K_1C_1+K_2C_2=1+K_1C_1$。因此：

$$S_1=\frac{K_1\cdot C_1\cdot Q}{1+K_1\cdot C_1} \tag{5a}$$

$$S_2=\frac{K_2\cdot C_2\cdot Q}{1+K_1\cdot C_1} \tag{5b}$$

从(5)式中显然可以看出，第二种物质对第一种物质的影响很小，而第一种物质对第二种物质的吸附有很大影响。本来，第二种物质的吸附量在没有任何竞争时就很小，由于竞争作用，其吸附量会更少。

对(5)式进行代数变换也可化为线性方程：

$$\frac{C_1}{S_1}=\frac{1}{K_1\cdot Q}+\frac{C_1}{Q} \tag{6a}$$

$$\frac{C_2}{S_2}=\frac{1}{K_2\cdot Q}+\frac{K_1\cdot C_1}{K_2\cdot Q} \tag{6b}$$

(6a)是单质吸附形式，(6b)则表示 C_2/S_2 是 C_1 的函数，且与 C_1 呈线性关系。

然而，如果上述的简化假设不合理，那么简单线性方程则不适用，必须用统计多元线性回归的方法进行参数估值。对二元系统，方程(1)的形式可变为：

$$\frac{1}{S_1}=\frac{1}{Q}+\frac{1}{K_1\cdot Q}\cdot\frac{1}{C_1}+\frac{K_2}{K_1\cdot Q}\cdot\frac{C_2}{C_1} \tag{7}$$

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

方程(7)等号右边前两项与单质吸附等温式相同，因而左边最后一项可看作是两种物质的相互作用项(注意：这里要求 $C_1 \neq 0$)。

(二) 多组分吸附模式——Freundlich 等温式

Sheindorf 等(1981)提出了多质吸附的平衡等温方程式，其中所有的竞争物质都满足 Freundlich 等温式(方程 8)。n 种物质的竞争吸附方程的通用表达式可表示为：

$$S_i = K_i \cdot C_i^{mi} \tag{8}$$

$$S_i = K_i C_i \left(\sum_j \alpha_{ij} C_j\right)^{mi-1} \tag{9}$$

式中：α——竞争吸附参数，且 $i=j$ 时 $\alpha_{ij}=1$。

当 $mi=1$ 时，(9)式则化为(8)式，这表明单质吸附等温式为线性时，系统中的各物质之间没有竞争作用。Fritz 和 Schlunder(1981)对二元系统的每一种物质分别代入 Freundlich 单质吸附等温式(8)中，得到竞争吸附等温式如(10)所示：

$$S_1 = \frac{K_1 \cdot C_1^{(m_1+m_{11})}}{[C_1^{m_{11}} + \alpha_{12} C_2^{m_{12}}]} \tag{10a}$$

$$S_2 = \frac{K_2 \cdot C_2^{(m_2+m_{22})}}{[C_2^{m_{22}} + \alpha_{21} C_1^{m_{21}}]} \tag{10b}$$

与 Sheindorf 方程相反，Fritz 和 Schundler 方程既可应用于单质吸附等温式是线性的情况，也可预测出各种物质竞争的可能性。

(三) 多组分吸附的经验模式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

许多学者已经进行了大量的研究并提出了多组分吸附的经验模式，这些模式可与任何一种通用的单质平衡吸附等温线联立来求解各种物质的竞争吸附。方程式中的下标0指的是单质的吸附值。

上述方法可对所有竞争性物质($i=1,\ N$)计算其游离态或溶解相浓度(C_{i0})。用相应的单质吸附等温式计算单质平衡吸附浓度(S_{i0})。物质竞争吸附能力的大小由优先吸附系数(P_i)确定。

$$\sum_j P_j = 1$$

$$P_j = \frac{k_i}{\sum_j k_j} \tag{11}$$

式中：k_i——表示 Langmuir 型、线性、Freundlich 型吸附等温式的平衡吸附参数。

经验公式(12)用于计算多组分系统的吸附相浓度(S_i)。

$$S_i = S_{i0} \cdot P_{i0} \cdot C_{i0} / \sum_j P_j \cdot C_{j0} \tag{12}$$

质量守恒方程(13)用于计算溶解相浓度($i=1,N$)。

$$\beta S_i + Q c_i = \rho S_{i0} + Q c_{i0} \tag{13}$$

有时为了提高 C_i、S_i 的估值精度，需要采用简单的迭代程序。如在二元系统中，Langmuir 吸附等温式的这种经验表达式可表示为：

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$S_1 = \frac{K_1 \cdot C_1 \cdot Q}{[1 + K_1 \cdot C_1 + K_2 \cdot C_2 + (\frac{K_2 \cdot C_2}{K_1 \cdot C_1})]} \quad (14a)$$

$$S_2 = \frac{K_2 \cdot C_2 \cdot Q}{[1 + K_1 \cdot C_1 + K_2 \cdot C_2 + (\frac{K_1 \cdot C_1}{K_2 \cdot C_2})]} \quad (14b)$$

(14)式与(1)式相比可以看出，(14)式的分母中比(1)式多了一项。因此用这种经验公式计算竞争作用，估值会稍微偏高一些。

对 Freundlich 型竞争吸附等温式，方程(12)可化为方程(15)：

$$S_i = \frac{K_i C_i^{mi+1}}{(\sum_j \alpha_j C_j)} \quad (15)$$

式中：$\alpha_j = K_j / K_i$。

方程(15)与方程(9)(Fritz 和 Schlunder 1981)相似，如果 $mi = 1$，则(15)式与(9)式相同。因此可以将(15)式看作是(9)式的特例。

既使对 $mi = 1$ 的线性吸附等温式，用经验公式也能计算出各物质竞争吸附作用的大小。

二、金属在腐殖酸上的多组分吸附

在金属多组分吸附中，各种金属相互竞争，这时的吸附能力与单质吸附的不同。各种金属的吸附能力会受如下因素及规律的

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

影响和制约：①元素的价态与水化作用将产生影响，一般情况下，随着电价增高，金属的竞争吸附能力增加；②金属种类的影响，一般情况下，重金属多组份竞争吸附能力大于碱土金属和碱金属；③多组分竞争吸附反应也服从质量作用定律。

图 4-30 表示了 Ag(Ⅰ)、Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Ba(Ⅱ)、Sr(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ca(Ⅱ)、Li(Ⅰ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Al(Ⅲ)和 Cr(Ⅲ)在一种胡敏酸(美国南佐治亚洲 Altamaha 河流洪积物中提取获得)表面上的竞争吸附等温线。

从该结果可以发现，胡敏酸吸附亲和性的顺序为 Cr(Ⅲ)>>Al(Ⅲ)>>Pb(Ⅱ)=Cu(Ⅱ)>Sr(Ⅱ)>Ag(Ⅰ)>Ba(Ⅱ)>Zn(Ⅱ)=Co(Ⅱ)>Cd(Ⅱ)>Ni(Ⅱ)>Mn(Ⅱ)>Li(Ⅰ)>>Ca(Ⅱ)。在上述 14 种金属共存条件下，其吸附能力不同于单种金属吸附时的吸附能力，它的竞争吸附能力可以分成六组：①铬(Ⅲ)—极强；②铝(Ⅲ)—很强；③铅(Ⅱ)和铜(Ⅱ)—强；④锶(Ⅱ)、银(Ⅰ)、钡(Ⅱ)、锌(Ⅱ)、镉(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)和锰(Ⅱ)—中等至弱；⑤锂(Ⅰ)—很弱；⑥钙(Ⅱ)—不吸附。从这一结果可以发现，在安全填埋过程中，如果滤液中存在铬(Ⅲ)和铝(Ⅲ)，特别三价铬时，土壤很难吸附其它一些金属污染物。

三、环境因子对多组分吸附反应的影响

胡敏酸对金属的吸附反应会受到环境中各种因子如 pH、胡敏酸浓度，金属浓度和离子强度的影响，即吸附能力＝f(pH、胡敏酸浓度、金属浓度、离子强度等)。

(一) pH 的影响

众所周知，pH 是被认为是影响金属在不同环境中的行为的最重要因子。图 4-30 至 4-31 表示了 pH(2.31～5.92)对 14 种金属在胡敏酸上的竞争吸附能力的影响程度，表 4-22 是 13 种金

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

属在不同 pH 条件下的分配系数。

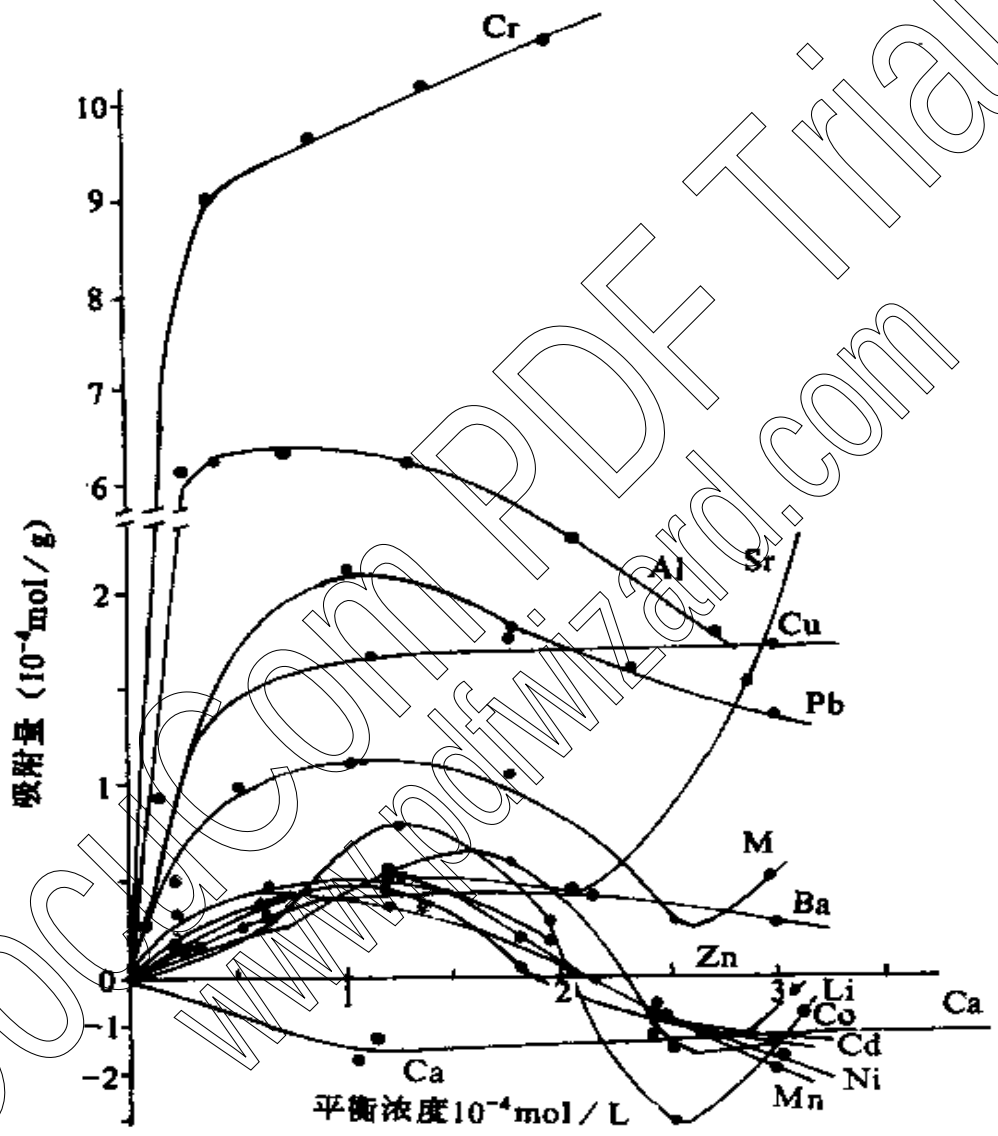


图 4-30　14 种金属在胡敏酸表面上的竞争吸附等温线

（由金相灿等提供，1987）

从金相灿、G.W Bailey 等人的研究结果表明，pH 对所有

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

14 种金属在竞争吸附反应中的吸附能力都存在严重影响，都表现出随着 pH 升高，14 种金属的吸附量都随之增加。当 pH 很低时，除了铬(Ⅲ)，绝大部分金属都出现极弱的吸附或不吸附，当 pH 上升到 5.92 时，除钙(Ⅱ)以外，所有金属都呈现吸附趋势，应当特别指出的，铬(Ⅲ)在上述 14 种金属在胡敏酸上竞争吸附时表现出极强的竞争吸附能力。

表 4—22　13 种金属在不同 pH 条件下，在胡敏酸上竞争吸附分配系数

金属	pH＝2.31 *Ce*＝140	pH＝3.19 *Ce*＝140	pH＝4.01 *Ce*＝140	pH＝4.98 *Ce*＝20	pH＝5.92 *Ce*＝68
Cr	1.36	1.86	6.50	112.50	65.00
Al	0.00	1.50	3.71	144.00	1158.41
Pb	0.00	1.68	1.50	6.50	23.53
Cu	0.00	0.27	1.29	24.00	30.88
Ag	0.00	1.57	0.82	3.00	2.50
Ni	–	–	0.43	1.40	1.84
Sr	0.00	–	0.31	0.40	–
Li	0.00	0.00	0.50	1.50	0.00
Zn	0.00	–	0.29	1.60	1.32
Co	0.00	–	0.29	0.50	1.47
Cd	0.00	–	0.29	0.45	–
Mn	0.00	–	0.29	1.00	2.44
Ba	0.00	–	0.29	0.50	–

Ce——平衡浓度(μmol/L)。

由金相灿等提供(1987)。

铝(Ⅲ)也表现出很强的竞争吸附能力，特别是当 pH 处于 4.98 以上时，在弱酸性条件下，铝(Ⅲ)也有与铬(Ⅲ)类似的竞争吸附能力，但是当 pH＜4.0 时，它的竞争吸附能力要少得多。

铜(Ⅱ)和铅(Ⅱ)的竞争吸附能力也受到 pH 的影响，这与胡

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

敏酸的羟基离解程度随 pH 升高而增加而得到解释。

总之，在金属的竞争吸附反应中，当有象铬(Ⅲ)和铝(Ⅲ)这种强吸附能力的金属存在时，其它金属的吸附变得很弱。

(二) 吸附剂的影响

众所周知，吸附剂的浓度是制约金属在环境中吸附的重要因子，它可以影响金属的吸附量，吸附动力学过程以及吸附机理。吸附剂(胡敏酸)对金属吸附能力的影响的情况，一般是吸附剂浓度越高，金属的吸附量越低。表 4-23 是 13 种金属在胡敏酸上的竞争吸附的分配系数。对这种现象的解释，目前有两种不同的观点，有待于今后进一步深入研究。

表 4-23 在不同胡敏酸浓度下 13 种竞争吸附分配系数 (mg / L)

金属	100	208	320	480
Cr	5.43	9.33	19.50	44.17
Al	3.47	5.67	14.75	38.75
Pb	1.47	3.33	3.00	1.67
Cu	0.97	1.78	2.25	0.58
Ag	0.73	0.79	1.75	1.08
Zn	0.40	0.47	1.25	0.75
Ba	0.17	0.12	0.57	0.83
Ni	0.33	0.11	0.80	0.42
Sr	0.27	0.19	0.00	0.50
Co	0.17	0.12	0.75	0.42
Cd	0.27	0.10	1.85	0.83
Mn	0.20	0.67	0.65	0.33
Li	0.47	0.10	0.12	0.25

由金相灿等提供 (1987)。

在金属的竞争吸附中，高吸附金属如铬(Ⅲ)，随着胡敏酸浓

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

度升高吸附量下降，符合吸附剂对单一金属吸附能力影响的规律，对强吸附金属铝(Ⅲ)、铅(Ⅱ)和铜(Ⅱ)的吸附量影响不明显，相反在中等至弱吸附能力的金属如银(Ⅰ)、钡(Ⅱ)、镉(Ⅱ)、锌(Ⅱ)、镍(Ⅰ)、钴(Ⅱ)、锶(Ⅱ)、锰(Ⅱ)等，其吸附量增加，对钙(Ⅱ)没有表现出明显影响。

第三节　沉积物中重金属的释放

沉积物中重金属的释放已有许多报道，可交换性离子的加入，主要水化学性质的改变，水体 pH 值的变化等都会导致污染底泥中重金属释放到上复水中来，造成所谓的“二次污染”。这一问题已引起国内外许多学者和环境管理部门的注意。

一、沉积物重金属释放作用

许多研究表明，重金属从沉积物中释放的机制主要为：①溶解作用；②离子交换作用；③解吸作用。同时，一些环境因子如 pH，离子强度，其它重金属存在时的竞争作用都会影响沉积物中金属污染物的释放过程。如图 4-31 所示。

1. 沉淀-溶解作用

金属尤其是重金属在水环境中会形成一系列的难溶性化合物，特别是在金属浓度比较高时，沉淀反应是金属从液相进入固相的主要途径之一。氢氧化物和碳酸盐是其最常见种类。其反应式可表示为：

$$M^{2+}+H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2(\text{固})\downarrow \qquad K_{sp}=\frac{[M][OH]^2}{[M(OH)_2]_{\text{固}}}$$

$$M^{2+}+CO_3^{2-} \rightleftharpoons MCO_3 \qquad K_{sp}=\frac{[M][CO_3^{2-}]}{[MCO_3]_{\text{固}}}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在发生溶解作用时，特别应当注意 pH 与 Eh 的影响，详细的可以参见本章前面水解作用部分，而且在水环境中如果溶解作用发生，要比解吸作用和离子交换作用强烈得多。

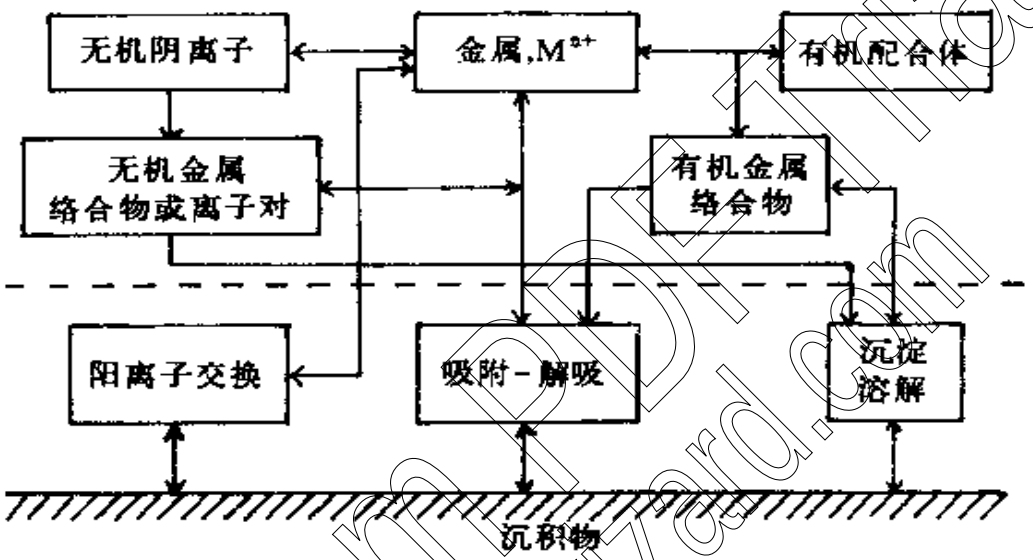


图 4-31　金属在水—沉积物之间的反应机制示意图

2. 阳离子交换作用

阳离子交换作用是金属从沉积物中释放的主要途径之一。其反应式以钾、钠和钙为例表示如下：

$$Na^+X^-(固) + K^+ \rightleftharpoons \overline{K^+X^-(固)} + Na^+$$

$$2Na^+X^-(固) + Ca^{2+} \rightleftharpoons \overline{Ca^{2+}X_2^-(固)} + 2Na^+$$

以摩尔分数变换：

$$X_{NaX} = \frac{[\overline{NaX}]}{[\overline{NaX}] + [\overline{KX}] + 2[\overline{CaX_2}]}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$X_{KX} = \frac{[\overline{KX}]}{[\overline{NaX}] + [\overline{KX}] + 2[\overline{CaX_2}]}$$

$$X_{CaX_2} = \frac{2[\overline{CaX_2}]}{[\overline{NaX}] + [\overline{KX}] + 2[\overline{CaX_2}]}$$

因此离子交换系数即为：

$$Q_{Na/K} = \frac{X_{KX}[Na^+]}{X_{NaX}[K^+]}$$

$$Q_{Na/Ca} = \frac{X_{CaX_2}[Na^+]^2}{X^2_{NaX}[Ca^{2+}]}$$

式中：$[X]$——为固相"浓度"；$[MX]$——为固相上被吸附的金属浓度。

图 4-32 和图 4-33 表示 Ca^{2+}、Na^+、Mg^+离子对悬浮物中铜、铅和锌的交换释放作用。由两图可见，在 0.5mol／LCa^{2+}离子作用下，悬浮物中的铅、铜、锌可以解吸出来，同时也可以发现，这三种金属被钙离子交换的能力不同，其顺序为 Zn＞Cu＞Pb。从铅的解吸速率来看，大约 50 多分钟后反应趋于平衡，而铅的吸附反应则相当迅速，大约只需 10 分钟就可以趋于平衡。锌和铜解吸平衡时间则更长(分别为 449 和 324 分钟)，说明铜和锌的释放过程比铅更为缓慢，其顺序为 Zn＞Cu＞Pb。另外，用同样浓度的 Na^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}去交换黄河龙门悬浮物中 Pb 时，其释放量有明显的差异。它们对 Pb 的交换能力大小顺序为 $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$。这一结果是十分自然的。

Document PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

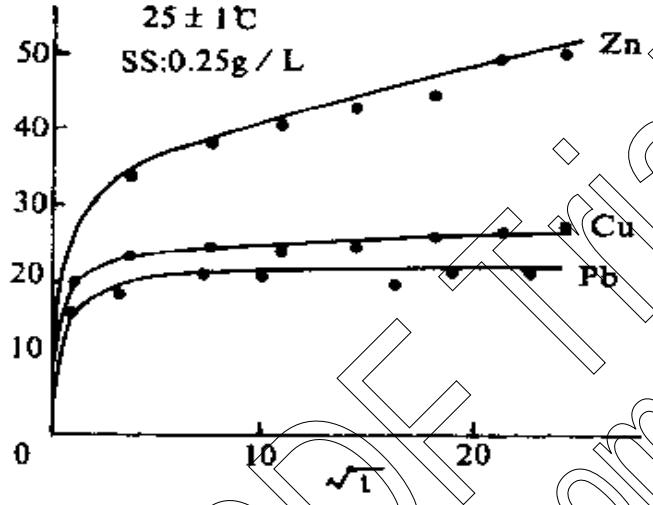


图 4-32　Ca^{2+}离子对 LF-Pb、Cu、Zn 的释放速率曲线

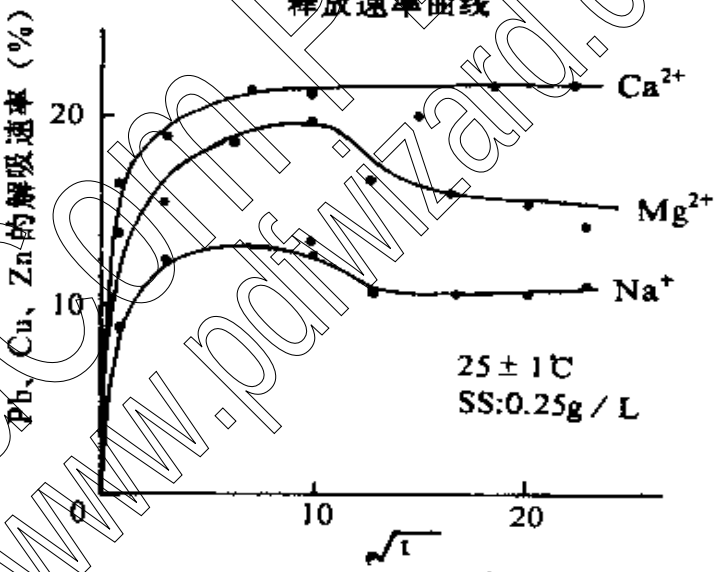


图 4-33　Ca^{2+}、Na^{+}、Mg^{2+}对 LF-Pb 的释放速率曲线

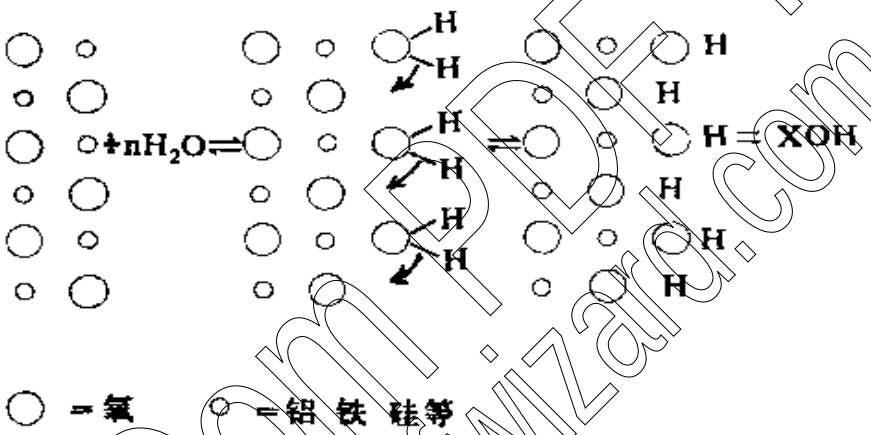
DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

3. 吸附－解吸作用

吸附和解吸实际上是一个平衡过程，吸附反应速率低于解吸反应速率时，整个反应就表现为解吸作用，而沉积物中金属就会转入液相中来。其反应过程可表示为：

(1)沉积物表面羟基功能团的形成：



(2)表面反应：

$$XOH \rightleftharpoons XO^- + H^+ \qquad K_-$$

$$XOH + H^+ \rightleftharpoons XOH_2^+ \qquad K_+$$

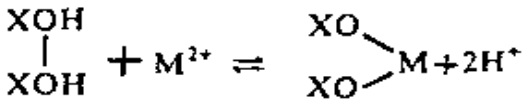
(3)在酸性条件下：

$$XOH_2^+ \rightleftharpoons XOH + H^+$$

$$XOH \rightleftharpoons XO^- + H^+$$

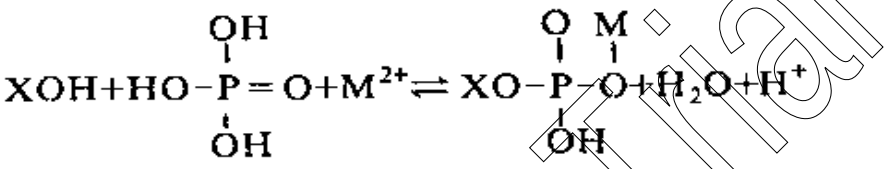
(4)在金属离子存在时：

$$XOH + M^{2+} \rightleftharpoons XOM^+ + H^+$$



DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(5)在配位体存在时：





(6)离子化合时：

$$XOH_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons XOH_2^+ \cdots\cdots Cl^-$$

$$XO^- + Na^+ \rightleftharpoons XO^- \cdots\cdots Na^+$$

从上述方程中可以看出，只要反应条件适宜时，反应就会朝着解吸反应方向进行。

二、环境因子对重金属释放作用的影响

许多研究结果都已表明，环境因子如 pH、离子强度等都会对重金属释放产生影响。

在一般情况下，沉积物中重金属的释放量随着反应体系 pH 的升高而降低(见图 4-34)。其原因既有 H^+离子的竞争吸附作用，也有金属在低 pH 条件下，致使金属难溶盐类以及络合物的溶解等。因此，在受纳酸性废水排放的水体中，水中金属的浓度往往很高。

离子强度对金属释放作用的影响，一般为离子强度越大，离子的化合价越高，其影响也越大，图 4-34 中已清楚地表明了这一点。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

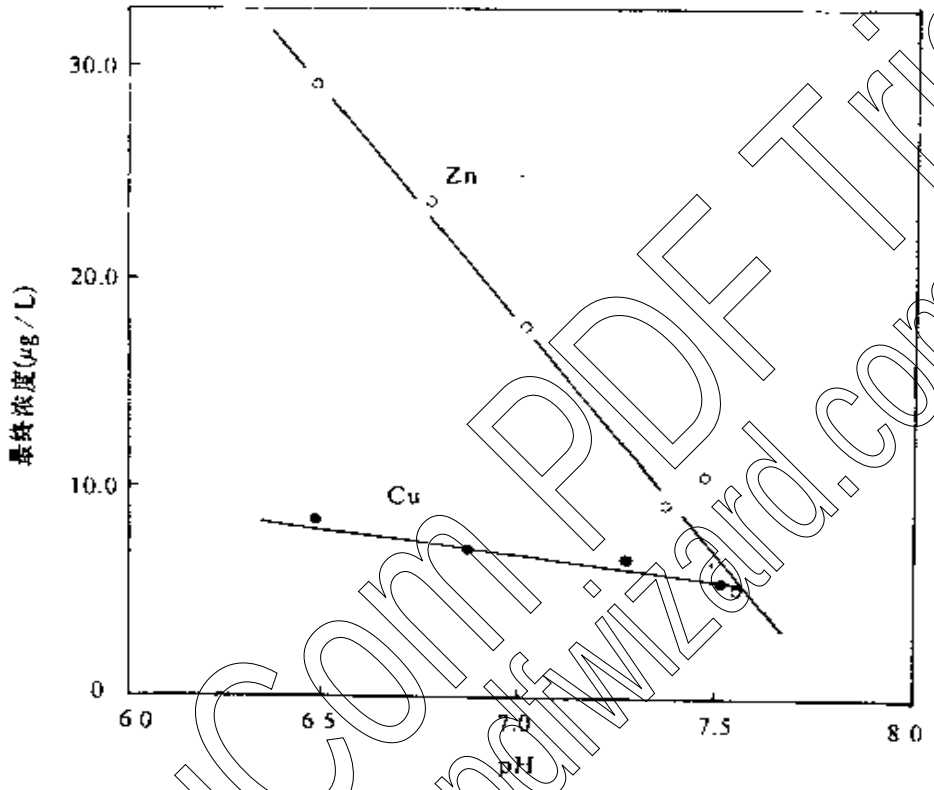


图 4-34　美国 White 河中 Zn 和 Cu 释放量与 pH 的关系(1982 年 7 月)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第五章　沉积物—金属吸附和解吸反应动力学

若要深入了解吸附反应与反应速度的关系，掌握固液表面吸附和解吸的反应速度，研究沉积物对金属的吸附—解吸反应动力学是十分重要的。它不仅可以为建立水质模型提供必要的参数，同时也可以为进一步探明这一类非降解性污染物在水环境中的迁移、转化规律提供科学依据。

第一节　吸附—解吸速度方程式

大量研究表明，在水环境中相当部分金属都结合在颗粒物上。吸附平衡后金属在固液两相界面上的分配，可以由吸附等温式来描述，并认为 Freundlich 型、Langmuir 型和 BET 等温式是用于表述各种金属吸附过程的基本形式。而且前二者是最常用的形式，也就是说，这类界面吸附反应，从表观上主要可以归纳为 F 型吸附和 L 型吸附两类。孔分布性质及吸附质和吸附剂的相互作用不同，吸附活化能随复盖率 θ 变化关系也不同，因而在理论上，不同吸附类型的反应应当用不同的吸附速率表达式来描述其反应动力学。这一点在下面的模式推演过程中可以看得更清楚。

基于上面这种考虑，在此主要讨论 Freundlich 型和 Langmuir 型速率模式，这样可以使模式具有一定的理论依据，同时也可以利用多年来金属吸附热力学特征研究比较深入细致的优势，使热力学研究和动力学研究两者有机的结合起来。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一、吸附-解吸反应动力学一般方程

固液两相吸附反应和固气两相吸附反应一样，其反应速度主要取决于分子对位表面的有效碰撞次数、吸附-解吸活化能(E_a、E_d)和表面吸附位的覆盖率(θ)等。通常，表面反应动力学方程采用下列方程表示：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_1' e^{-E_a/RT} f(s、c) - K_2' e^{E_d/RT} f(s) \qquad (1)$$

式中：K_1'、K_2'——速率数(1/s)；E_a、E_d——吸附-解吸反应的活化能(cal/mol)；T——气体常数；K、$f(s,c)$和$f(s)$——溶液中离子浓度和被吸附的离子量的函数。

上式是一个一般化的方程式，其具体形式要由 E_a、E_d、$f(s,c)$和$f(s)$而定。

二、弗伦德利希(Freundlich)吸附动力学模式

当固液两相吸附反应遵从弗伦德利希式时，可以导出活化能方程，吸附热(q)是表面覆盖率的函数，表示为：

$$q = -b' \ln(S / S_{max}) \qquad (2)$$

式中的 S_{max} 是最大吸附量($\mu g/g$)，所以当吸附量 S 增大到最大吸附量 S_{max} 时，吸附热将为零。Ionescu 提出，遵从 Freundlich 等温式的吸附剂表面，其活化能和吸附热成线性相关。根据这一假设可得：

DocCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$E_a = E_0 - \beta q \tag{3}$$

E_a 为吸附活化能，E_0 为 $S/S_{max}=1$ 时的活化能，β 为比例系数。由于解吸反应最终要被活化，因此解吸活化能可表示为：

$$E_d = E_a + q \tag{4a}$$

或

$$E_d = E_0 + (1-\beta)q \tag{4b}$$

若假定吸附反应和解吸反应中活化能和吸附热的线性依赖关系相同，即 $\beta = 1-\beta$，或 $\beta = \frac{1}{2}$，那么把 β 和 q 代入(3)式中可得：

$$E_a = E_0 + (b'/2)\ln(S/S_{max}) \tag{5a}$$

$$E_d = E_0 - (b'/2)\ln(S/S_{max}) \tag{5b}$$

根据气体动力学理论，$f(s,c)$和 $f(s)$是有效碰撞次数的函数。如果假定吸附热的变化影响，指数项占优势，并比概率函数大，就可以把 $f(s,c)$和 $f(s)$表示为：

$$f(s,c) = p_1 \cdot (C/W)$$

$$f(s) = p_2 \cdot (S)$$

式中：p_1 和 p_2——有效碰撞次数；C——t 时刻液相金属浓度($\mu g/L$)；

W——反应体系中固相浓度(g/L)。

若正向速度主要受液相中离子总量控制，而反向速率受已被吸附的离子总量控制，那么正向速率方程即为：

DocCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$r_a = K_a' e^{E_a/RT} p_1 (C/W) \tag{6a}$$

再把方程(5)代入就可获得:

$$r_a = K_a' \cdot e^{-(E_a/RT)_e - (b'/2RT)\ln(S/S_{max})} \cdot P_1 (C/W) \tag{6b}$$

若令 $K_a = P_1 \cdot K_a' e^{-E_a/RT}$，$b = b'/2RT$，式(6b)即为:

$$r_a = K_a (S/S_{max})^{-b} (C/W) \tag{6c}$$

同理反向速度方程也可推导而得:

$$r_d = K_d' e^{-E_d/RT} p_2 S \tag{7a}$$

$$r_d = K_d' e^{-(E_a/RT)} e^{(b'/2RT)\ln(S/S_{max})} \cdot P_2 S \tag{7b}$$

$$r_d = K_d (S/S_{max})^b S$$

式中 S_{max} 是一个常数，可以并入速率常数项中去，但在此之前，先把 S/S_{max} 标准化，成为无量纲，即:

$$\frac{S(\mu g/g)}{S_{max}(\mu g/g)} = \frac{\{S(\mu g/g)\}/\{1(\mu g/g)\}}{\{S_{max}(\mu g/g)\}/\{1(\mu g/g)\}} = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

ξ_{max}，ξ 和 S_{max}、S 在数值上相同，但前者是无量纲，把 ξ 和 ξ_{max} 代入方程式(6)和(7)中:

$$r_a = K_a (\xi_{max})^b \xi^{-b} (C/W) \tag{8a}$$

$$r_d = K_d (\xi_{max})^{-b} \xi^b S \tag{8b}$$

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

吸附反应的速率方程式就成为:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_a(\xi_{max})^b \xi^{-b}(C/W) - K_d(\xi_{max})^{-b}\xi^b S$$

若定义表面反应速率常数为:

$$K_1 = K_a(\xi_{max})^b \qquad (9)$$
$$K_2 = K_d(\xi_{max})^{-b}$$

这样最后就导出表面反应速率模式:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_1\xi^{-b}(C/W) - K_2\xi^b S \qquad (10)$$

三、朗格谬尔(Langmuir)吸附动力学模式

根据 Langmuir 吸附反应的假定，吸附剂表面均匀，各活性中心的能量相等，同时被吸附的粒子间没有相互作用。在这种吸附表面，E_a、E_b、σ(凝聚系数)，K(解吸速度常数)等均不随 θ 而变，所以在定温下可写成:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi mkT}} f(\theta)e^{-E_a/RT} - Kf(\theta)e^{-E_a/RT} \qquad (11)$$

式中：θ——固相表面覆盖率；$P/\sqrt{2\pi mkT}$——气体在单位时间单位面积上的碰撞次数；P——气体压力。

(11)式也可表示为:

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\frac{d\theta}{dt} = K_1 \cdot p \cdot f(\theta) - K_2 \cdot f(\theta) \tag{12}$$

式中：K_1 和 K_2——分别为吸附和解吸速率数。

如果假定吸附质点不离解，且一个质点占据一个吸附中心，则可得：

$$f(\theta) = 1-\theta$$
$$f(\theta) = \theta$$

因此总的吸附反应速度为：

$$\frac{d\theta}{dt} = K_1 \cdot C(1-\theta) - K_2 \cdot \theta \tag{13}$$

式中：$\theta = \frac{S}{S_{max}}$；$C = P(\mu g/L)$为气体压力。

以上是 F 型和 L 型吸附速度反应模式，当在定温和平衡状态时，均可化为 L 型和 F 型吸附等温式。

根据上述可归纳为：

当某金属的吸附符合 Freundlich 型等温式时，其动力学过程可用下式描述：

$$\frac{ds}{dt} = K_1 \xi^{-b}(C/W) - K_2 \xi^{b}(S) \tag{14}$$

当某金属吸附符合 Langmuir 型等温式时，其动力学过程可以用另一方程式描述即：

DOC.com PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\frac{d\theta}{dt} = K_1 \cdot C(1-\theta) - K_2 \cdot \theta \qquad (15)$$

讨论过去的研究常常发现，某一金属被悬浮物或沉积物吸附时，用 L 型和 F 型等温式拟合都有较好的相关关系。这时其动力学模式既可选 F 型，也可选 L 型，但 F 型更好一些，因为 F 型吸附方程式的优点在于其代表不均匀表面。

第二节　几种重金属和砷的吸附动力学特征

沉积物对金属吸附的动力学过程十分复杂，在水环境污染研究中，往往采取表观概念来表述。也就是说，这里所说的吸附量、吸附速率实际上是吸着量、吸着速率，即是金属污染物由液相转入固相部分的统称，其中包括交换性吸附、络合吸附、化学沉淀等各种反应。因此本节所讨论的吸附动力学只是这类金属污染物由液相减少而固相增加的表观吸附动力学特征。

一、重金属在沉积物中的吸附特征

正如前面所讨论的，不同吸附类型的反应应当用不同的吸附速率表达式来描述，因此在研究吸附动力学之前，首先应当了解其吸附特征。

研究结果表明，在江水体系中，沉积物对镉、铅、铜、和汞的吸附都很好地符合 Freundlich 型等温式，其相关系数都在 0.90 以上。在去离子水中，镉、铜和铅的吸附也基本上符合 Freundlich 型等温式，但是与江水体系中的吸附相比，还存在较大的差异。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

砷的吸附与镉、铅、铜和汞的吸附特征差异较大，它常以阴离子基团出现在水环境中，其吸附机理也不尽相同。但是在江水中和去离子水体系中，其吸附特征相同，都很好地符合 Freurdlich 型吸附等温式。当然，如果某金属的吸附特征符合 Langmuir 型等温式，应当用 Langmuir 型吸附反应动力方程式来描述。

二、沉积物对镉、铜、铅、汞和砷的吸附速率

上面所讨论的沉积物对镉、铜、铅、汞和砷的吸附特征表明，它们的吸附速率皆可用 F 型吸附动力学方程来计算，即：

$$\frac{dS}{dt} = K_1\xi^{-b}(C/W) - K_2\xi^{b}(S)$$

通过计算机计算可获得沉积物对它们的吸附速率系数。

1. 镉的吸附速率

图 5-1 是沉积物对镉的吸附速率曲线，吸附速率系数及其特征值的计算结果列表 5-1 中。

从图 5-1 和表 5-1 中可以看出：①去离子水中沉积物吸附镉的能力远比江水中的吸附能力大，因此若简单地用去离子水反应体系中镉的吸附量来代替实际江水体系的吸附量将存在很大误差；②从计算的 K_1 值来看，在江水体系中，K_1 值几乎相同，都处在 $n\times10^{-3}$(1/s)范围内，相反在去离子水中 K_1 值变化幅度较大；③b 值与活化能有关，去离子水中镉的 b 值都为 1.98，而江水中 b 值要小得多，处于 0.50～0.77 之间。可见在这两种介质中，镉的吸附过程差别较大；④去离子水中，镉的吸附量，在反应初期，随时间剧增，然后在二三十分钟后开始呈现下降趋势。而在江水中基本上一直保持上升趋势。

对于不同水期沉积物对镉的吸附速率，考虑到河流环境中枯

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

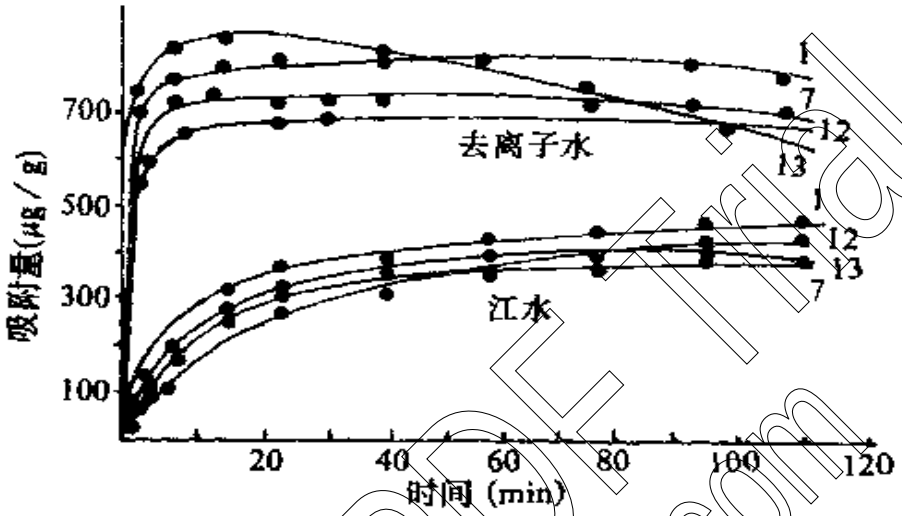


图 5-1　江水和去离子水中镉的吸附速率曲线

注：1，7，12，13 为断面号（以下同）。

（由金相灿等提供 1985）

表 5-1　镉的吸附-解吸速率数(K_1 和 K_2)

断面号	C_0 (μg/L)	W (g/L)	T (℃)	b	K_1 (1/s)	K_2 (1/s)	介质
1	500	0.4	25	0.59	6.39×10^{-3}	8.28×10^{-6}	江水
7	500	0.4	25	0.77	9.07×10^{-3}	3.21×10^{-6}	
12	500	0.4	25	0.50	2.71×10^{-3}	1.83×10^{-6}	
1	500	0.4	25	1.98	103.64	2.10×10^{-10}	去离子水
7	500	0.4	25	1.98	59.33	3.07×10^{-10}	
12	500	0.4	25	1.98	6464.15	3.85×10^{-10}	
13	500	0.4	25	1.98	84.69	2.41×10^{-10}	

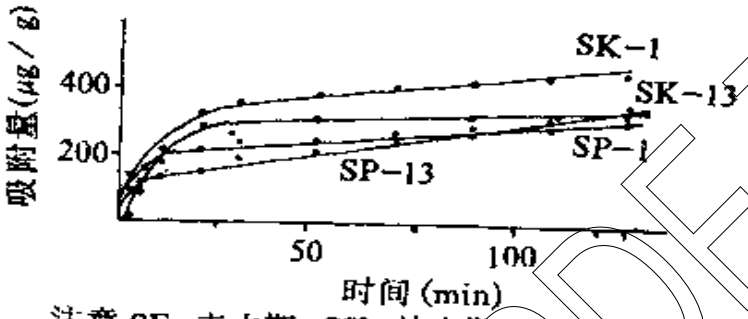
引自金相灿等 (1985)。

水期、平水期和丰水期三个水期无论在水文特征、水化学特征等

DocCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

都存在较大的差异，开展了分水期模拟试验。在实验中，用同一水期的沉积物和江水配套进行试验，获得结果如图 5-2 所示。计算的吸附-解吸附速率系数如表 5-2 所示。



注意:SF-丰水期 SK-枯水期 SP-平水期
1 和 13 是断面号 (以下同)

图 5-2 江水中不同水期的沉积物对镉的吸附速率曲线
(由金相灿等提供，1985)

注：SF-丰水期 SK-枯水期 SP-平水期(下同)。

表 5-2 各水期沉积物对镉的吸附-解吸速率系数(K_1 和 K_2)

断面号	C_0 (μg/L)	W (g/L)	T (℃)	b	K_1 (1/s)	K_2 (1/s)	水期
1	500	0.4	25	0.59	6.39×10^{-3}	8.28×10^{-6}	
7	500	0.4	25	0.77	9.07×10^{-3}	3.21×10^{-5}	枯
12	500	0.4	25	0.50	2.71×10^{-3}	1.83×10^{-5}	
12	500	0.4	25	−0.2	1.10×10^{-4}		平
1	500	0.4	25	1.36	5.19×10^{-2}	1.55×10^{-7}	
13	500	0.4	25	−0.11	2.38×10^{-4}	1.08×10^{-3}	丰

注:枯——枯水期，平——平水期，丰——丰水期。
引自金相灿等(1985)。

从图 5-2 和表 5-2 可以看出，不同水期沉积物对镉的吸附

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

速率系数 K_1 有一定的变化，范围为 $10^{-2}\sim10^{-4}$，但多数集中在 $10^{-3}\sim10^{-4}$ 数量级之间，说明在研究条件下，镉在江水体系中被沉积物吸附的速率系数波动不大，同时说明其吸附速率比较低。

2. 铅的吸附速率

(1) 枯水期各断面沉积物对铅的吸附速率：枯水期的实验结果绘于图 5-3a 中，计算结果列于表 5-3 中。

表 5-3 枯水期各断面样品对铅的吸附速率系数

参数	C_0 (μg / L)	W (g / L)	T (℃)	b	K_1 (1 / s)	K_2 (1 / s)
1	2000	0.05	25	1.98	3.81×10^{4}	1.51×10^{-13}
7	2000	0.05	25	1.98	1.35×10^{5}	1.66×10^{-14}
13	2000	0.05	25	1.98	1.43×10^{4}	1.58×10^{-14}

由金相灿等提供 (1985)。

从图 5-3a 可见，铅的吸附能力很大，其中 13 号断面沉积物对铅的吸附能力最大，1 号断面沉积物最小。据原苏联洛索民等人研究，铅的高度吸附可能由于铁锰氧化物对 Pb(Ⅱ)具有强烈吸附作用之故。有机质也能大量的吸附铅。使用的 13 号样品中 Fe、Mn 氧化物和有机质都比 1 号断面样品的高得多，因此上述现象可以认为是样品的理化性质不同所致。从计算机计算所得的 K_1 值来看(表 5-3)，K_1 为 $1.43\times10^{4}\sim1.35\times10^{5}$，$K_2$ 为 $1.58\times10^{-14}\sim1.51\times10^{-13}$。其中 7 号样品吸附 Pb 的 K_1 较大，但各样品间差异不大，基本可以认为 K_1 处在 $n\times10^{4}\sim n\times10^{5}$ 之间，K_2 为 $n\times10^{-14}\sim n\times10^{-13}$ 之间。三个样品的 b 值十分接近。

(2) 其它水期沉积物对铅的吸附速率：图 5-3b 是不同水期铅的吸附速率测试的部分结果，表 5-4 是三个水期铅的吸附速

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

率系数计算值。从图表中可以明显看出，铅的各水期沉积物吸附速率变化不大，基本上处于 $10^4 \sim 10^5$ 之间。可见不同水期沉积物吸附铅的 K_1 值变化不大，同时铅的 K_1 值比镉的 K_1 值要大 6～7 个数量级以上，说明在该条件下，铅的吸附速率是很大的。含铅废水一旦进入江水中，将会迅速地由液相转入固相。

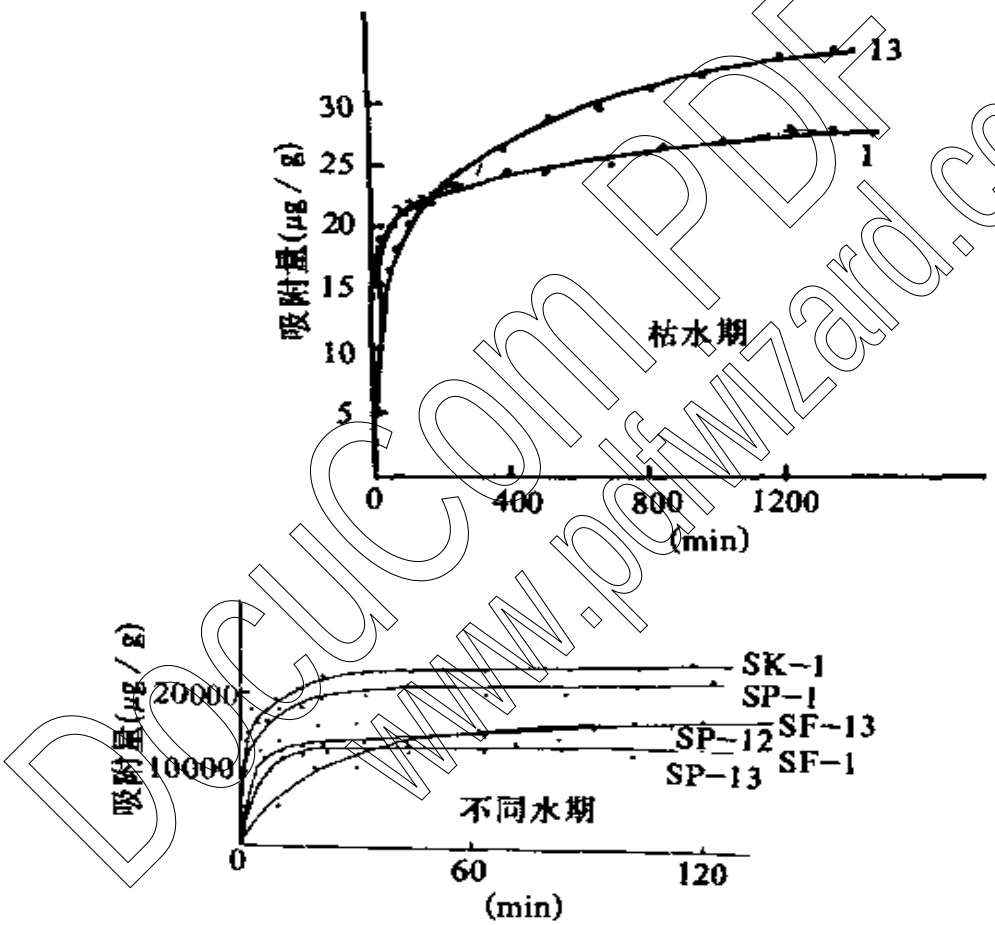


图 5-3　各断面样品对铅的吸附速率曲线

(由金相灿等提供，1985)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 5-4　各水期沉积物对铅的
吸附-解吸附速率系数 K_1 和 K_2 值

断面号	C_0 (μg/L)	W (g/L)	T (℃)	b	K_1 (1/s)	K_2 (1/s)	水期
1	2000	0.05	25	1.98	3.81×10^{4}	1.51×10^{-13}	
7	2000	0.05	25	1.98	1.35×10^{5}	1.66×10^{-14}	枯
13	2000	0.05	25	1.98	1.43×10^{4}	1.58×10^{-14}	
1	2000	0.05	25	1.98	7.43×10^{5}	2.36×10^{-14}	
1	2000	0.05	25	1.98	9.12×10^{4}	2.67×10^{-13}	平
12	2000	0.05	25	1.98	3.18×10^{4}	5.37×10^{-13}	
13	2000	0.05	25	1.98	1.52×10^{4}	8.67×10^{-13}	
1	2000	0.05	25	1.98	1.34×10^{4}	8.22×10^{-13}	
7	2000	0.05	25	1.98	1.10×10^{4}	9.37×10^{-13}	丰
12	2000	0.05	25	1.98	2.66×10^{4}	5.28×10^{-13}	

由金相灿等提供（1985）。

3. 铜的吸附速率

图 5-4a 表示了铜为沉积物吸附的速率曲线，从该图可以看出：①各断面沉积物吸附铜的能力比较接近，其中 13 号和 12 号样品略大，这可能由于这二个样品中有机质含量比较高，而有机质对铜具有很大的络合能力；②从计算的 K 值(表 5-5)，K_1 为 $24.40\sim1.30\times10^{4}$；$K_2$ 为 $2.31\times10^{-12}\sim1.95\times10^{-9}$。和铅镉相比，其 K 值变化幅度较大，同时还可以看出，各断面沉积物对铜吸附能力十分相近，其 K 值不一定相近，这是由于吸附速度主要取决于反应的初期 10～20 分钟期间的反应速度。因此，虽然平衡时吸附量差不多，若反应初期液相浓度下降趋势相差较大，那么整个反应的 K 值差别就会较大；③从图 5-4b 和表 5-5 中可以知道，各水期沉积物铜的吸附速率系数变化较大。1 号断面的三个样品的 K_1 值呈现出枯水期＞平水期＞丰水期，从此可

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

以看出，铜的 K_1 值，无论是同一水期不同断面，还是同一断面

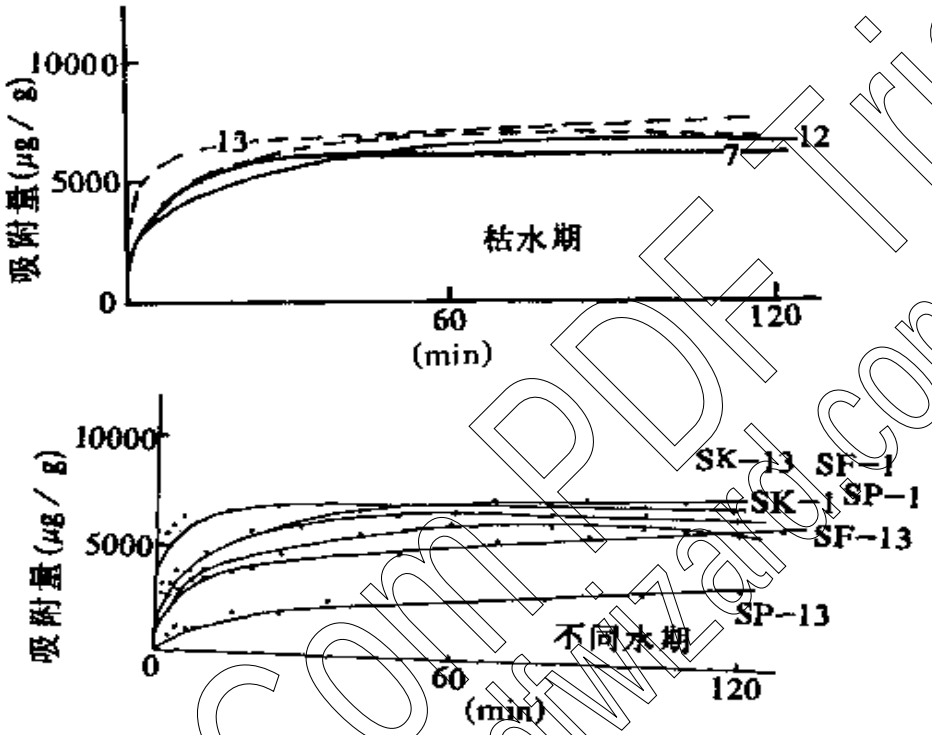


图 5-4 各断面沉积物对铜的吸附速率曲线

(由金相灿等提供，1985)

表 5-5 枯水期各断面沉积物吸附—解吸铜的 K_1 和 K_2 值

参数	C_0 (μg/L)	W (g/L)	T (℃)	b	K_1 (1/s)	K_2 (1/s)
Cu-1	1000	0.1	25	1.60	425.20	8.80×10^{-11}
Cu-7	1000	0.1	25	1.50	141.32	2.69×10^{-10}
Cu-12	1000	0.1	25	1.27	24.40	1.95×10^{-9}
Cu-13	1000	0.1	25	1.98	1.30×10^{4}	2.31×10^{-12}

由金相灿等提供 (1985)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

不同水期，其值变化都较大，后面的环境因子影响模拟试验也表明，温度、初始浓度、吸附剂浓度等对铜的 K_1 值影响比其它四元素要显著得多。这表明，在江水体系中，铜的 K_1 值不稳定，易受各种环境因子影响。

表 5-6　各水期各断面沉积物吸附-解吸铜的速率系数 K_1 和 K_2 值

参数	C_0 (μg/L)	W (g/L)	T (℃)	b	K_1 (1/s)	K_2 (1/s)	水期
Cu-1	1000	0.1	25	1.60	425.20	8.80×10^{-11}	枯
Cu-7	1000	0.1	25	1.50	141.32	2.69×10^{-10}	
Cu-12	1000	0.1	25	1.27	24.40	1.95×10^{-9}	
Cu-13	1000	0.1	25	1.98	1.30×10^{4}	2.31×10^{-12}	
Cu-1	1000	0.1	25	1.13	5.61	8.99×10^{-9}	平
Cu-12	1000	0.1	25	0.13	1.29×10^{3}	1.35×10^{-4}	
Cu-13	1000	0.1	25	0.70	5.76×10^{4}	3.09×10^{-4}	
Cu-1	1000	0.1	25	0.88	0.81	6.98×10^{-3}	丰
Cu-13	1000	0.1	25	0.47	2.5×10^{-2}	3.56×10^{-6}	

*由金相灿等提供 (1985)。

4. 砷的吸附速率

砷的毒性主要表现在阻碍硫氢基的酶作用，对细胞产生损害。三价砷可以与硫氢基(SH)结合形成稳定螯合物，而五价砷对硫氢基(SH)缺乏亲和性，因此通常处于还原状态的砷(III)在自然环境中具有毒性，它比处于氧化状态的无机砷(V)无论在毒性上、迁移性或可溶性都要大得多。因此在此重点讨论三价砷的吸附-解吸反应过程。虽然砷并不属于金属范畴，但其与金属在环境行为有类似之处，故在此一并讨论。

结果表明：①砷的吸附速率远比镉、铅、铜及汞的速率低，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

其反应以小时计，长达 50～70 小时之后才趋向平衡状态；②砷

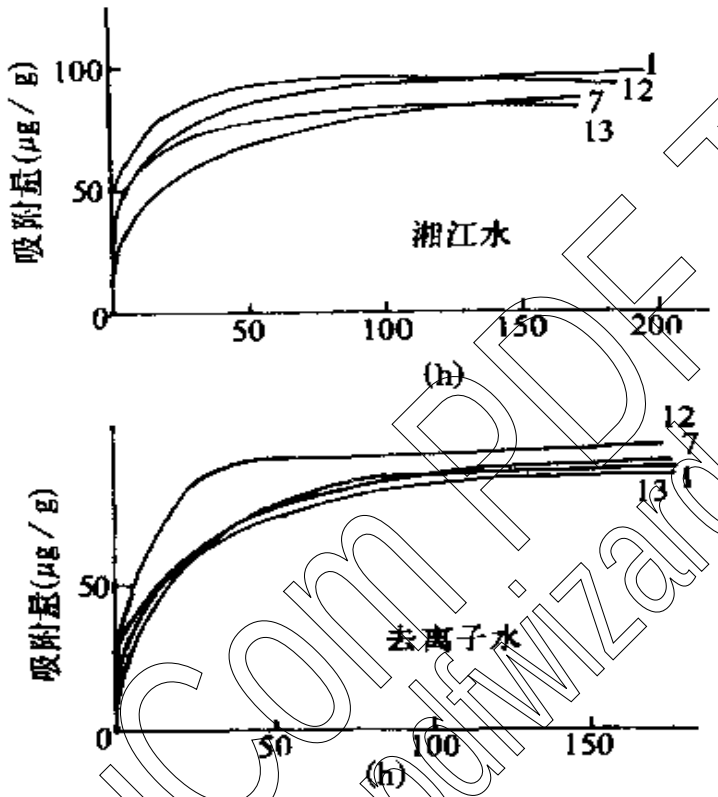


图 5-5　江水和去离子水中各断面沉积物吸附砷的速率曲线

(引自徐南妮等,1985)

在去离子水中和江水中吸附速率比较接近，趋势也类似，这一点也与镉、铅等大不相同；③在江水中，除 12 号断面以外，其余三个断面沉积物吸附反应速率十分一致；④从表 5-7 可见，在江水中砷的吸附速率系数 K_1 处在 1.08×10^{-5}~3.69×10^{-3}(1 / s)之间，其中以 12 号断面沉积物吸附速率系数 K_1 值最大，它们的顺序为 12 号＞13 号＞7 号＞1 号，13 号、7 号和 1 号的 K_1 值相当接

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

近；⑤从图 5-6 和表 5-8 中可以得出，枯水期和平水期沉积物吸附砷的 K_1 值有一定的差异，平水期 12 号和 13 号断面砷的 K_1 值有所增加，但 1 号断面的 K_1 值却变化不大。

表 5-7 枯水期各断面沉积物对砷的吸附-解吸速率系数 K_1 和 K_2 值

断面	$K_1(1/s)$	$K_2(1/s)$	b	介质
1	1.08×10^{-3}	7.87×10^{-7}	0.03	江水
7	2.56×10^{-5}	3.63×10^{-7}	0.11	
12	3.69×10^{-3}	1.40×10^{-9}	1.32	
13	4.42×10^{-5}	2.99×10^{-7}	0.32	
1	5.419×10^{-3}	2.35×10^{-10}	1.42	去离子水
7	9.438×10^{-5}	1.33×10^{-7}	0.51	
12	0.338	1.77×10^{-13}	2.26	
13	0.182	2.77×10^{-11}	2.34	

引自徐南妮等 (1985)。

表 5-8 各水期沉积物对砷的吸附-解吸速率系数 K_1 和 K_2 值

断面	$K_1(1/s)$	$K_2(1/s)$	b	水期
1	1.08×10^{-3}	7.87×10^{-7}	0.03	枯
7	2.56×10^{-5}	3.63×10^{-7}	0.11	
12	3.69×10^{-3}	1.40×10^{-9}	1.32	
13	4.42×10^{-5}	2.99×10^{-7}	0.32	
1	3.69×10^{-6}	5.83×10^{-7}	−0.26	平
12	5.0×10^{-2}	7.8×10^{-11}	2.19	
13	1.87×10^{-2}	1.64×10^{-10}	2.19	

引自徐南妮等 (1985)。

5. 汞的吸附速率

众所周知，汞及其化合物对生物及人体健康具有十分有害的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

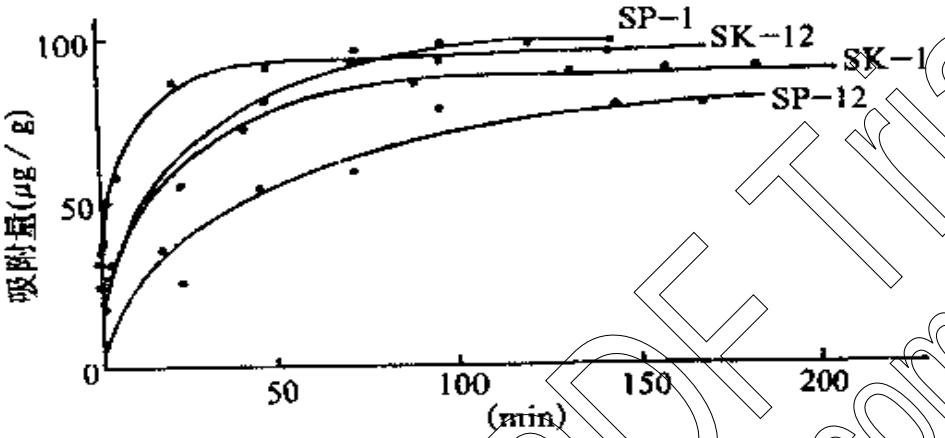


图 5-6　各水期砷的吸附速率曲线

(引自徐南妮等,1985)

影响，尤其甲基汞，不但毒性大而且生物富集能力强。因此汞对环境的污染早就引起了人们的重视和关注。有关汞的赋存形态，吸附与解吸特征研究工作业已大量开展，但汞的吸附速率系数的研究则很少。

图 5-7 表示了沉积物对汞的吸附速率曲线，表 5-9 列出了

表 5-9　不同断面沉积物对汞的吸附-解吸速率系数 K_1 和 K_2 值

断面号	C_0 (μg/L)	W (g/L)	T (℃)	b	K_1 (1/s)	K_2 (1/s)	水期
1	80	1.0	25	1.98	0.63	7.71×10^{-9}	
7	80	1.0	25	1.98	1.04	3.82×10^{-9}	枯
12	80	1.0	25	1.98	0.80	5.76×10^{-9}	
13	80	1.0	25	1.98	1.61	5.57×10^{-10}	
1	80	1.0	25	1.98	0.63	7.71×10^{-9}	平

引自吴淑岱等 (1985)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

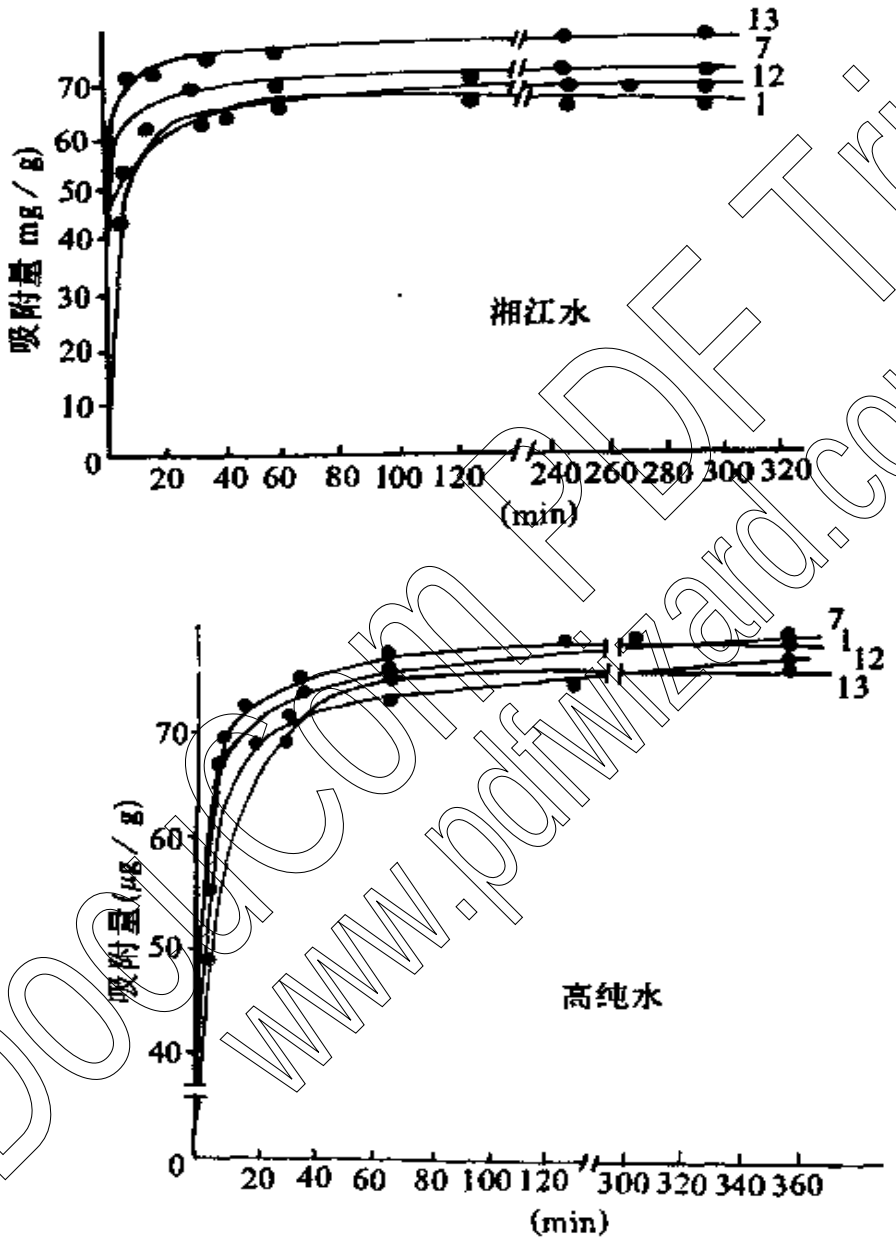


图 5-7　江水和去离子水中各段面沉积物吸附汞的速率曲线

(引自吴淑岱等,1985)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

汞的吸附-解吸速率系数。

由图 5-7 看出：①江水为反应介质时，不同断面沉积物对汞离子的吸附速度比较接近，吸附量的数值也比较一致；②高纯水中汞的吸附速率曲线和汞在江水中的吸附速率曲线变化不大(图 5-7)；③湘江沉积物对汞的吸附量比较小，一般波动在 67～79μg／g 之间。

从表 5-9 也可以看出：①汞为 1、7、12 和 13 断面的沉积物吸附时，其速率系数 K_1 和 K_2 值均变化不大。也就是说它们的吸附速率基本相等；②与活化能有关的 b 值都为 1.98；③1 号断面的枯水期和平水期沉积物吸附汞的 K_1 和 K_2 值完全相同，b 值也相等，说明枯水期和平水期沉积物对汞的吸附-解吸速率相同(图 5-8)。

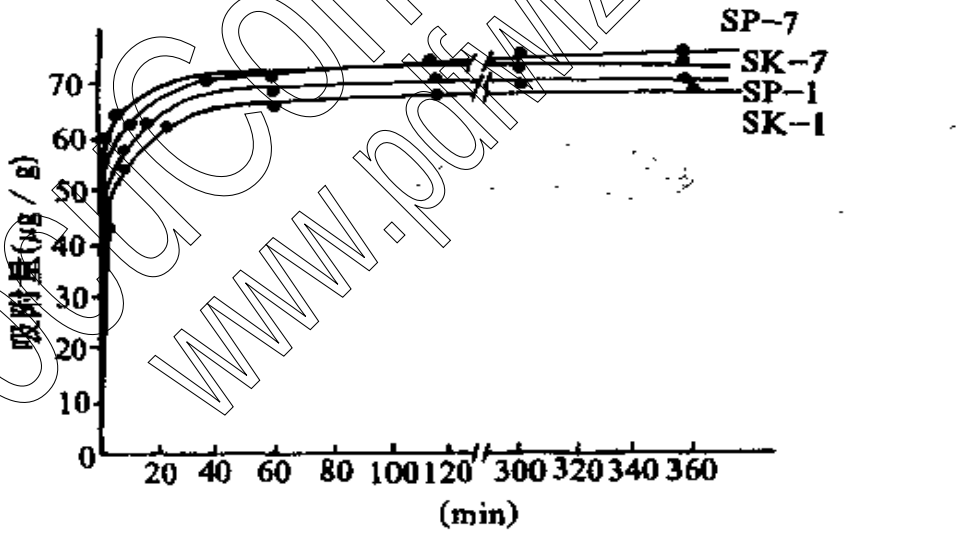


图 5-8　不同水期汞的吸附速率曲线

(引自吴淑岱等,1985)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(二) 各元素吸附速率的比较

上面我们对镉、铅、铜、砷和汞的吸附速率详细地作了讨论，下面把它们进行比较分析。

图 5-9 是枯水期 1 号沉积物吸附 Cd、Cu、Pb、As 和 Hg 的速率曲线(在江水介质中)。结果发现：①Pb 的吸附量远比其它元素的大，而 As 的吸附量最小，它们的吸附能力大小的顺序为 Pb＞Cu＞Ca＞ Hg ＞ As；② 除 As 以外，Pb、Cu、Cd、Hg 四元素的吸附速度在反应的前 40 分钟内变化很快，之后逐趋平衡，因此，在计算它们的吸附速率及速率常数时，应充分注意反应初期的反应变化规律，在实验中应对该时段进行密集取样，才能获得较准确的结论。总之对整个反应来说，反应初期的速率是控制全反应的关键。

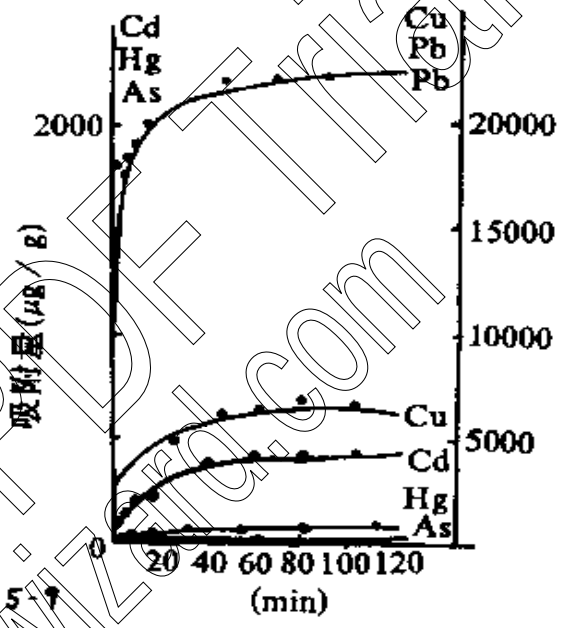


图 5-9 1 号样品对镉、铅、铜、砷和汞的吸附速率曲线
(引自金相灿等,1985)

表 5-10 是 Cd、Pb、Cu、As 和 Hg 的吸附-解吸速率系数 K_1 和 K_2 及其参数值。经分析计算获得：①镉、铜、铅、砷和汞被湘江株洲段沉积物吸附的速率系数 K_1，以铅的最大，达 $1.73\times10^{4}\sim1.35\times10^{5}$ 1/s，铜次之，$24.5\sim1.30\times10^{4}$ 1/s，然后是汞，0.63～1.61 1/s，最后是镉和砷，分别为，$2.71\times10^{-3}\sim$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 5-10　镉、铅、铜、砷、汞在江水中的吸附-解吸速率系数 K_1 和 K_2 值

参数	C_0 (μg/L)	W (g/L)	T (℃)	b	K_1 (1/s)	K_2 (1/s)
Cd-1	500	0.4	25	0.59	6.39×10^{-3}	8.28×10^{-6}
Cd-7	500	0.4	25	0.77	9.07×10^{-3}	3.21×10^{-6}
Cd-12	500	0.4	25	0.50	2.71×10^{-3}	1.83×10^{-5}
Pb-1	2000	0.05	25	1.98	3.31×10^{4}	1.51×10^{-13}
Pb-7	2000	0.05	25	1.98	1.35×10^{5}	1.66×10^{-14}
Pb-13	2000	0.05	25	1.92	1.43×10^{4}	1.58×10^{-14}
As-1	1000	10.0	25	0.03	1.08×10^{-5}	7.87×10^{-7}
As-7	1000	10.0	25	0.17	2.56×10^{-5}	3.62×10^{-7}
As-12	1000	10.0	25	1.32	3.69×10^{-3}	1.40×10^{-9}
As-13	1000	10.0	25	0.32	4.42×10^{-5}	2.99×10^{-7}
Hg-1	80	1.0	25	1.98	0.63	7.71×10^{-9}
Hg-7	80	1.0	25	1.98	1.04	3.82×10^{-9}
Hg-12	80	1.0	25	1.98	0.80	5.76×10^{-9}
Hg-13	80	1.0	25	1.98	1.61	5.57×10^{-10}
Cu-1	1000	0.1	25	1.60	4.25×10^{2}	8.80×10^{-11}
Cu-7	1000	0.1	25	1.50	1.41×10^{2}	2.69×10^{-10}
Cu-12	1000	0.1	25	1.27	24.4	1.95×10^{-9}
Cu-13	1000	0.1	25	1.98	1.30×10^{4}	2.31×10^{-12}

由金相灿等提供 (1985)。

9.07×10^{-3}1/s，$1.08\times10^{-5}\sim3.69\times10^{-3}$1/s，它们 K_1 的大小顺序为：Pb>Cu>Hg>Cd>As；②K_2 的大小却相反，Pb：1.58×10^{-14}1/s～1.51×10^{-13}1/s，Cu：$2.31\times10^{-12}\sim1.95\times10^{-9}$1/s，Hg：$5.57\times10^{-10}\sim7.71\times10^{-9}$1/s，Cd：$3.21\times10^{-6}\sim1.83\times10^{-5}$1/s，As：$1.40\times10^{-9}\sim7.87\times10^{-7}$1/s。$K_2$ 的大小顺序为：Cd>As>Hg>Cu>Pb；③b 值是与活化能有关的常数，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

汞和铅的 b 值几乎皆为 1.98 左右，铜次之，为 1.27～1.98，然后是镉和砷。

第三节　主要环境因子对重金属吸附-解吸速率系数的影响

从吸附动力学的观点来看，吸附速率系数是温度的函数。但由于我们所研究的体系是一个非常复杂的多元反应体系，所求得的系数只能是表观速率系数。在此我们对各种环境因子的影响作一定性或半定量的讨论。

一、温度的影响

一般认为，反应速率受温度的影响比较大，反应速率系数是温度的函数，因为温度可以改变吸附力的性质。温度可以活化分子，使活化分子的数目增多，所以吸附量有时会随温度的上升而增加。但是反应不同时，其影响也可能不同，即可能产生正效应或负效应。我们的研究发现(图 5-10)：①在该实验条件下，温度对镉、铅、铜和汞的吸附速率呈现正影响，即随着反应体系温度升高，K_1 值增大；②对元素的 K_1 值影响程度差异较大，铜和镉的吸附速率受温度的影响最为显著，对铅和汞的影响较小(表 5-11)，这说明在实际河流中由于季节温度变化将会对镉、铜的吸附速率产生重要影响。

二、吸附剂浓度的影响

悬浮物浓度在自然水体不同水期变化悬殊，有的河流可以低至零点几毫克／升，而有的可高达几百毫克／升，相差甚大。沉积物的分布在不同水期也差异较大，据多年水文资料报道，枯水

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 5-11　温度对 K_1 和 K_2 的影响

元素	C_0 (μg / L)	W (g / L)	T (℃)	b	K_1 (1 / s)	K_2 (1 / s)
Cd	500	0.45	35	1.98	81.66	4.94×10^{-10}
Cd	500	0.4	25	0.59	6.39×10^{-3}	8.28×10^{-6}
Pb	2000	0.4	25	1.98	3.85×10^{-3}	1.92×10^{-12}
Pb	2000	0.4	7	1.98	3.73×10^{3}	2.01×10^{-12}
Hg	80	1.0	35	1.98	0.83	5.54×10^{-9}
Hg	80	1.0	25	1.98	0.63	7.71×10^{-9}
Hg	80	1.0	10	1.98	0.53	9.24×10^{-9}
Cu	1000	0.1	35	1.94	7.89×10^{3}	3.78×10^{-12}
Cu	1000	0.1	25	1.60	4.25×10^{2}	8.80×10^{-11}
Cu	1000	0.1	12	0.08	1.20×10^{-3}	1.51×10^{-4}

* 试验使用 1 号断面沉积物样品。

由金相灿等提供 (1985)。

期以淤积为主，而丰水期冲刷严重，因此在实际河道中吸附剂浓度不可能均匀和一致。不同沉积物或悬浮物浓度对镉、铅、铜的吸附速度影响，结果绘于图 5-11 中。K_1 值的计算结果列于表 5-12 中。

从图 5-11 及表 5-12 可以看见：①在反应中，吸附剂浓度越小，吸附量越大。这一点与国内外有关资料报道的结果相吻合；②从 K_1 值来看，其趋势与吸附量正相反，泥沙浓度最大，K_1 值最大。由此我们可以得出，在该试验条件下的镉、铜吸附反应中，吸附剂浓度增大，吸附量下降，相反速率系数增大；③吸附剂浓度对 Cu 和 Cd 的吸附速率系数均有较大的影响，而对 Pb 的影响不明显，可能由于在江水中它以沉淀作用为主，从而掩盖了这种影响趋势之故。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 5-11　温度对 K_1 和 K_2 的影响

元素	C_0 (μg / L)	W (g / L)	T (℃)	b	K_1 (l / s)	K_2 (l / s)
Cd	500	0.45	35	1.98	81.66	4.94×10^{-10}
Cd	500	0.4	25	0.59	6.39×10^{-3}	8.28×10^{-6}
Pb	2000	0.4	25	1.98	3.85×10^{-3}	1.92×10^{-12}
Pb	2000	0.4	7	1.98	3.73×10^{3}	2.01×10^{-12}
Hg	80	1.0	35	1.98	0.83	5.54×10^{-9}
Hg	80	1.0	25	1.98	0.63	7.71×10^{-9}
Hg	80	1.0	10	1.98	0.53	9.24×10^{-9}
Cu	1000	0.1	35	1.94	7.89×10^{3}	3.78×10^{-12}
Cu	1000	0.1	25	1.60	4.25×10^{2}	8.80×10^{-11}
Cu	1000	0.1	12	0.08	1.20×10^{-3}	1.51×10^{-4}

* 试验使用 1 号断面沉积物样品。

由金相灿等提供 (1985)。

期以淤积为主，而丰水期冲刷严重，因此在实际河道中吸附剂浓度不可能均匀和一致。不同沉积物或悬浮物浓度对镉、铅、铜的吸附速度影响，结果绘于图 5-11 中。K_1 值的计算结果列于表 5-12 中。

从图 5-11 及表 5-12 可以看见：①在反应中，吸附剂浓度越小，吸附量越大。这一点与国内外有关资料报道的结果相吻合；②从 K_1 值来看，其趋势与吸附量正相反，泥沙浓度最大，K_1 值最大。由此我们可以得出，在该试验条件下的镉、铜吸附反应中，吸附剂浓度增大，吸附量下降，相反速率系数增大；③吸附剂浓度对 Cu 和 Cd 的吸附速率系数均有较大的影响，而对 Pb 的影响不明显，可能由于在江水中它以沉淀作用为主，从而掩盖了这种影响趋势之故。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

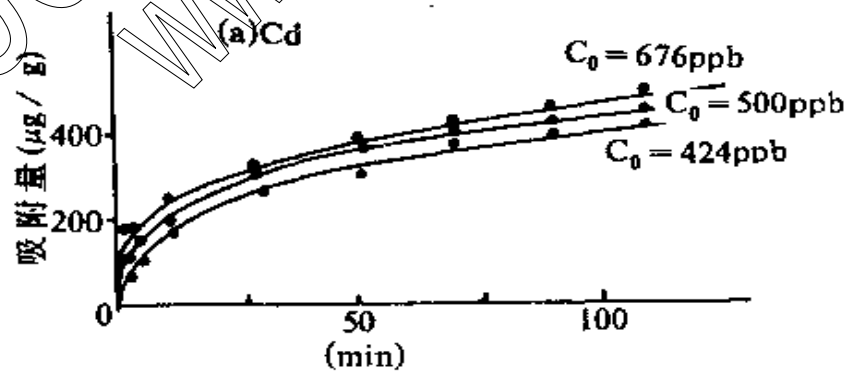
表 5–12　悬浮沉积物物浓度对 K_1 和 K_2 的影响

参数	C_0 (μg / L)	W (g / L)	T (℃)	b	K_1 (1 / s)	K_2 (1 / s)
Cd–1	500	0.5	25	1.81	5.49	2.72×10^{-9}
Cd–1	500	0.4	25	0.59	6.39×10^{-3}	8.28×10^{-6}
Pb–1	2000	0.3	25	0.02	2.53×10^{-4}	5.60×10^{-4}
Pb–1	2000	0.4	25	1.98	3.85×10^{3}	1.91×10^{-12}
Hg–1	80	0.2	25	1.98	9.98×10^{3}	7.92×10^{-13}
Hg–1	80	0.1	25	1.98	8.64×10^{3}	5.56×10^{-14}
Hg–1	80	0.05	25	1.98	3.81×10^{4}	1.51×10^{-13}
Cu–1	1000	0.05	25	1.21	2.44×10^{1}	1.90×10^{-9}
Cu–1	1000	0.10	25	1.60	4.25×10^{2}	8.80×10^{-11}
Cu–1	1000	0.20	25	1.98	3.44×10^{3}	8.81×10^{-12}

由金相灿等提供(1985)。

三、初始浓度的影响

在实际水环境中，污染源的排放浓度不可能稳定在某一个浓度而不变化，同时从吸附速率公式上来看，浓度对反应速度有影响。在同样条件(悬浮沉积物浓度不变、温度、介质等相同)下改变初始浓度，其吸附速率会发生变化，如图 5–12 所示。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

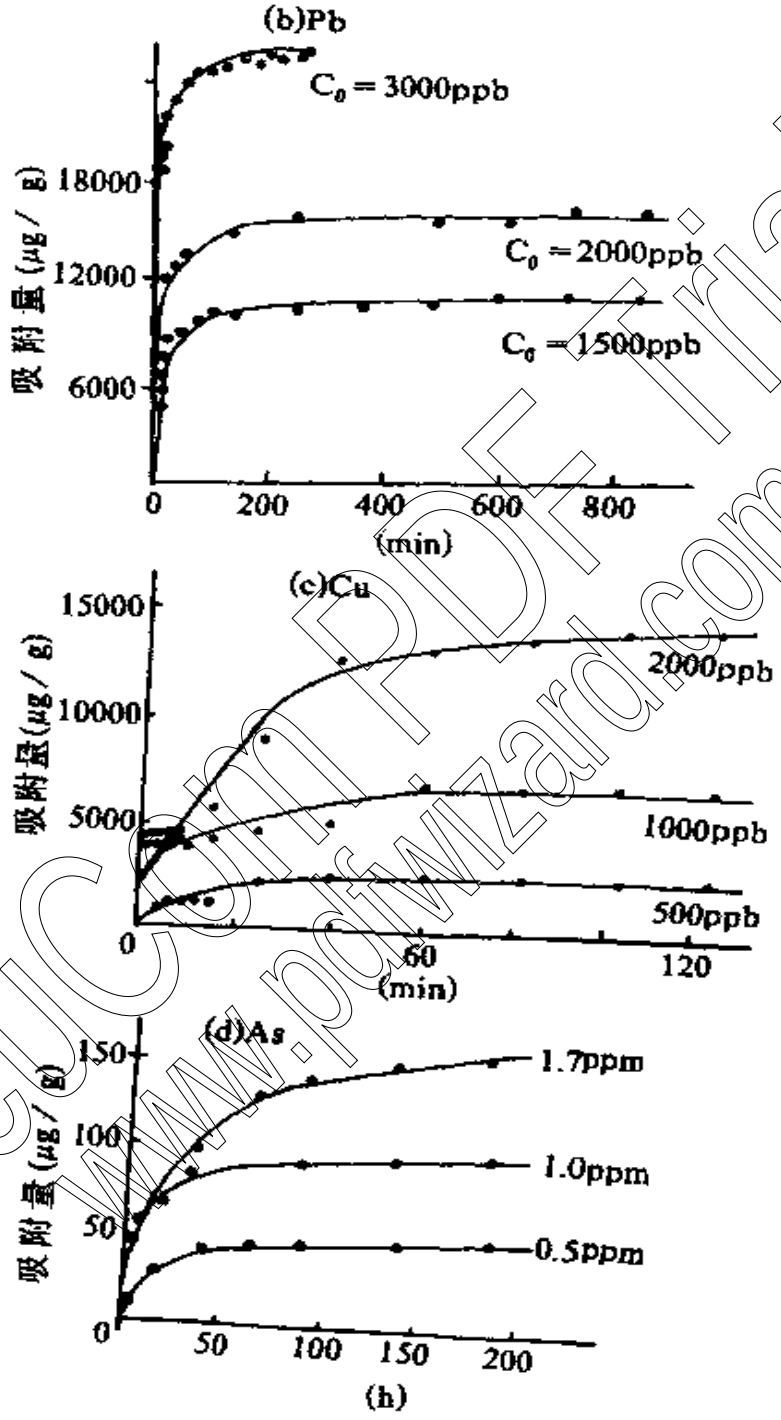


图 5-12　不同浓度下镉、铅、铜和砷的吸附速率曲线

(引自金相灿等，1985)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从图 5—12 结果来看：①初始浓度的改变，对 Cu、Pb 和 As 的吸附量都有影响，其趋势是，初始浓度增加。吸附量也增加；②初始浓度改变，在该实验条件下，对镉和砷的 K_1 值基本上没有影响，也就是说 K_1 值基本不变，但对铅、铜的 K_1 值有较显著的影响，初始浓度增大，它们的吸附速率系数也增大。

四、其它因子的影响

除温度，吸附剂浓度和初始浓度对上述元素的吸附速率影响外，还有其他一些因子如 pH(去离子水体系中)和吸附剂粒度以及水化学性质等对元素的吸附速率均存在影响。

(一) pH 的影响

在去离子水介质中，分别用高纯硝酸或氢氧化钠调节体系 pH 值，获得 Pb、Cu、As 的实验结果见图 5—13。

表 5—13　pH 对 K_1、K_2 的影响

参数	C_0 (μg / L)	W (g / L)	b	K_1 (1 / s)	K_2 (1 / s)
Pb—1　pH＝5	2.295	0.125	1.98	3.35×10^{2}	5.67×10^{-13}
Pb—1　pH＝6.5	2.105	0.125	1.98	9.45×10^{2}	3.14×10^{-13}
Pb—1　pH＝8	2134	0.125	1.98	3.71×10^{3}	1.24×10^{-13}
As—1　pH＝3—4	1000	10.0	0.08	5.02×10^{-5}	6.03×10^{-10}
As—1　pH＝7.6	1000	10.0	0.03	1.08×10^{-5}	7.87×10^{-7}
As—1　pH＝7.5～8.5	1000	10.0	0.2	2.68×10^{-5}	1.51×10^{-7}
Cu—1　pH＝7.9～8.0	1000	0.1		9.96×10^{3}	2.91×10^{-12}
Cu—1　pH＝7.6	1000	0.1		4.25×10^{2}	8.80×10^{-11}
Cu—1　pH＝3—4	1000	0.1		负吸附	

由金相灿等提供 (1985)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

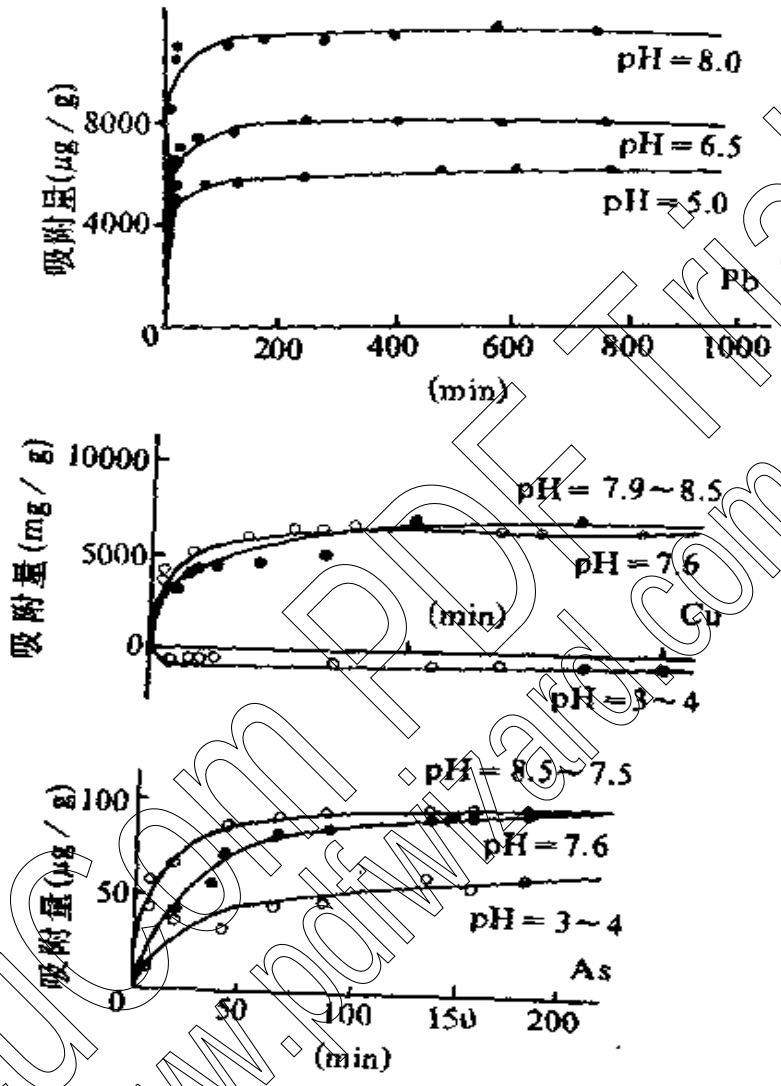


图 5-13 不同条件下沉积悬浮物对镉、铅、铜和砷的吸附速率曲线

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从表 5-13 和图 5-13 的结果比较发现，在该试验条件下，pH 对 Pb、As、Cu 等都有明显的影响，其趋势随 pH 升高，吸附速率系数 K_1 明显上升，pH 下降，K_1 则减少，甚至出现负吸附。

(二) 吸附剂的粒级影响

水环境中悬浮物及底泥的粒级随着不同时间来水来沙地区不同，水流搬运能力不同，均有一定的变化。图 5-14 为沉积物不同粒级样品对镉的吸附速率的影响速率曲线，从该图可见，随样品粒级的变细，Cd^{2+}的吸附速率逐渐增大。

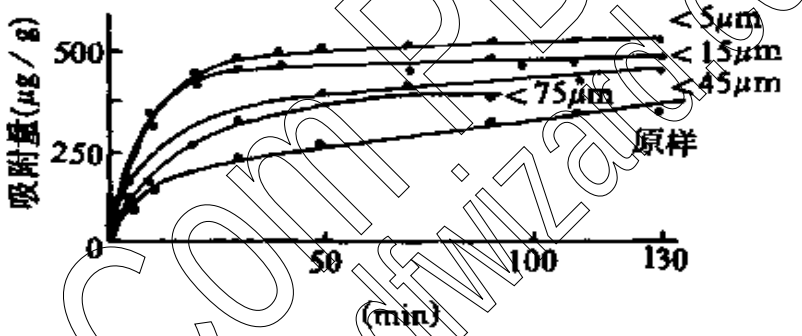


图 5-14 不同粒级样品吸附镉的速率曲线(1 号样品)

(由金相灿等提供，1986)

(三) 离子强度的影响

对于天然水体，河水和湖水 pH 值和 Eh 值一般变幅不大，但离子强度在丰水期、枯水期等不同水期变异较大。因此了解一下离子强度的改变对固相吸附金属的速率影响具有实际意义。图 5-15 表示了不同 $Ca^{2+}+Na^{+}$和 Ca^{2+}、Na^{+}浓度下吸附速率曲线的变化趋势(去离子水体系中)。从图 5-15 中可见：①在去离子水体系中，随着添加的 Ca^{2+}和 Na^{+}浓度的增加，吸附趋势显著下降。当 $Ca^{2+}+Na^{+}$浓度大于 5mg/L 时，沉积物（1 号样品）对

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

镉的吸附量呈现负值。$Ca^{2+}+Na^{+}$的浓度越大，负值也越大。这可能是由于 $Ca^{2+}+Na^{+}$离子的竞争吸附作用，致使沉积物中 Cd^{2+}被置换出来形成负吸附；②从图 5-15 中可以看了出 $Ca^{2+}+Na^{+}$浓度为＜5mg／L 时，呈 Cd 的正吸附，至 10mg／L 时，Cd^{2+}完全呈现负吸附。可见在该实验条件下，$Ca^{2+}+Na^{+}$的 5～10mg／L 浓度是 Cd 吸附的临界范围，几次重复实验都出现这一结果；③从图 5-16 表明，$Ca^{2+}+Na^{+}$浓度对 Cd^{2+}吸附速率的影响。起主导作用的是 Ca^{2+}浓度，Na^{+}浓度的浓度影响不明显，而 Ca^{2+}从 5mg／L 改变到 10mg／L 时，呈现出和 $Ca^{2+}+Na^{+}$从 5mg／L 到 10mg／L 时几乎一样的趋势；④$Ca^{2+}+Na^{+}$离子强度对 Cd^{2+}吸附速率的影响，从图 5-17 可见，把反应体系 pH 值调节到湘江水 pH 水平(pH＝7.7)并无明显的改变。

从以上离子强度对 Cd^{2+}的吸附速率的影响表明，当反应体系中 Ca^{2+}离子或 $Ca^{2+}+Na^{+}$离子浓度达 10mg／L 时，Cd^{2+}出现负吸附，即使把反应体系的 pH 调节到湘江水水平的 pH 值，其趋势并无明显改变。然而在湘江水体中进行 Cd^{2+}的吸附速率试验时，皆呈现正吸附。实际上湘江水中 Ca^{2+}离子强度高达 100～180mg／L，却未能抑制 Cd^{2+}的吸附。这种现象如何解释呢?我们认为这可能是由于在湘江水中 Ca^{2+}的吸附多种形式及江水中多种成分所造成。但这还有待于深人的研究，才能作出准确的回答。

五、几种金属的竞争吸附速率

在自然环境中，污染物的排放往往是多种污染物的混合排放，如有机物，农药，重金属等；在金属污染物中也有 Cd、Pb、Cu、Zn 等种类繁多的污染物质共存。因此了解一下 Cu、Pb 和 Cd 的吸附动力学过程的相互影响，很有必要，但由于天

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

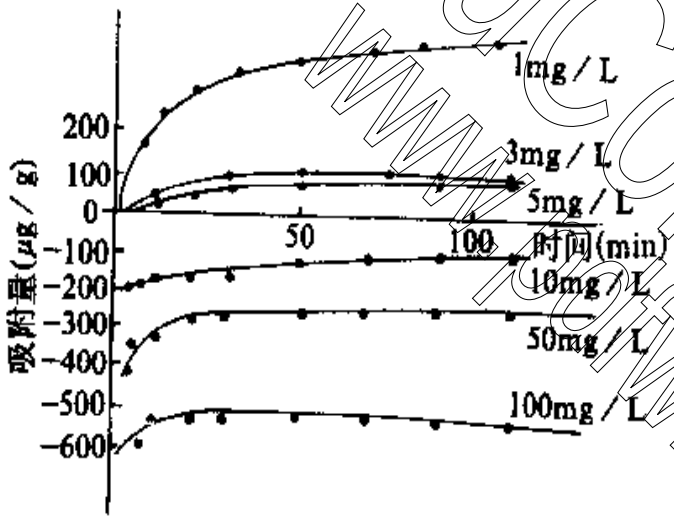


图 5-15　不同 $Ca^{2+}+Na^{+}$离子对镉吸附速率的影响

(引自金相灿等，1985)

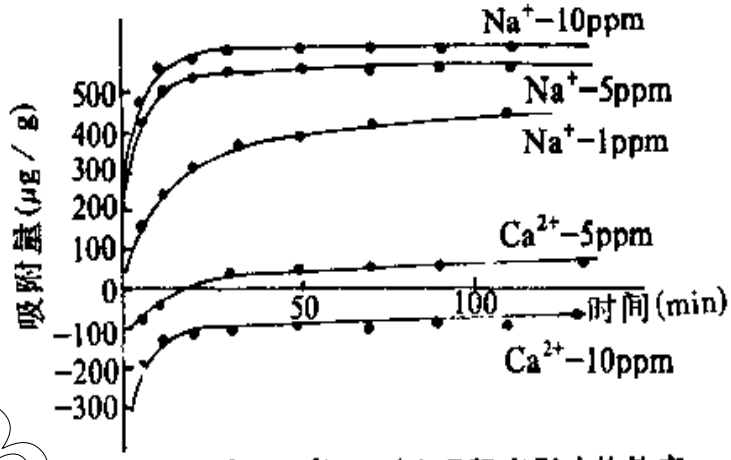


图 5-16　$Ca^{2+}+Na^{2+}+Na^{+}$离子强度影响的效应

(引自金相灿等，1985)

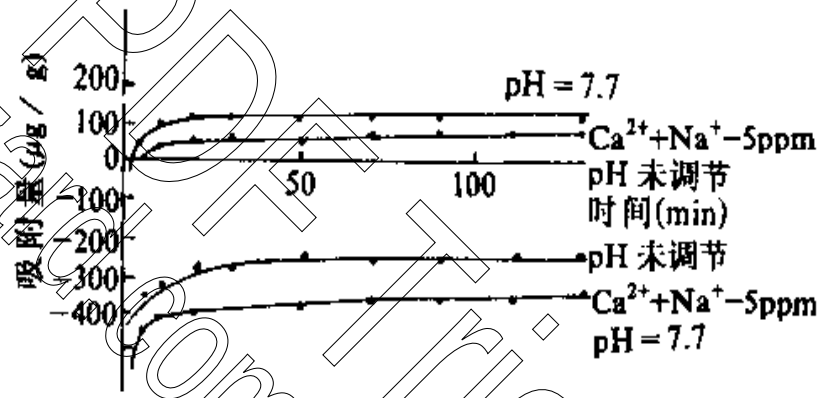


图 5-17　调节 pH 值后，不同 $Ca^{2+}+Na^{+}$对 cd 吸附速率影响

(引自金相灿等，1985)

DocuCom PDF Trial
www.softwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

然水环境中十分复杂，远非实验室内的纯反应体系，因此目前很难对此得出比较满意的结论。在此我们仅仅以铅、铜和镉等在沉积物和胡敏酸上的竞争吸附作一点粗浅讨论。

(一) 镉、铜和铅在沉积物上的竞争吸附动力学

1. 镉、铅、铜同浓度时的竞争吸附

当铅、铜和镉以等浓度(500ppb)进行吸附时，获得图 5-18

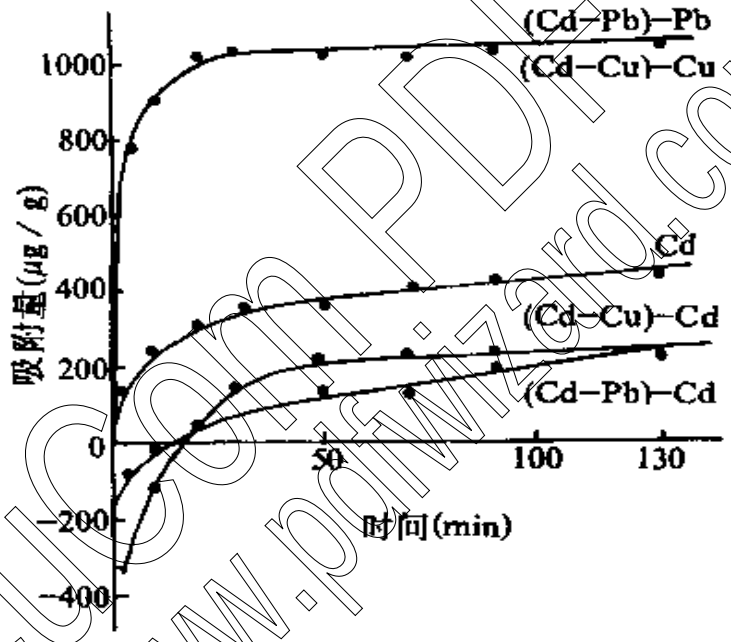


图 5-18 镉-铅和镉-铜竞争吸附速率曲线

(由金相灿等提供，1985)

和 5-19，发现：①镉的吸附比其单独吸附时速度要缓慢得多，吸附量也低得多，从图中看出(Cd-Cu)-Cd 和(Cd-Pb)-Cd 在反应初期(20 分钟内)均出现负吸附，之后转为正吸附。相反(Cd-Cu)-Cu、(Cd-Pb)-Pb 的吸附速度异常迅速，吸附量很大，这种现象主要是 Cd、Cu、Pb 之间的竞争吸附引起的。其

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

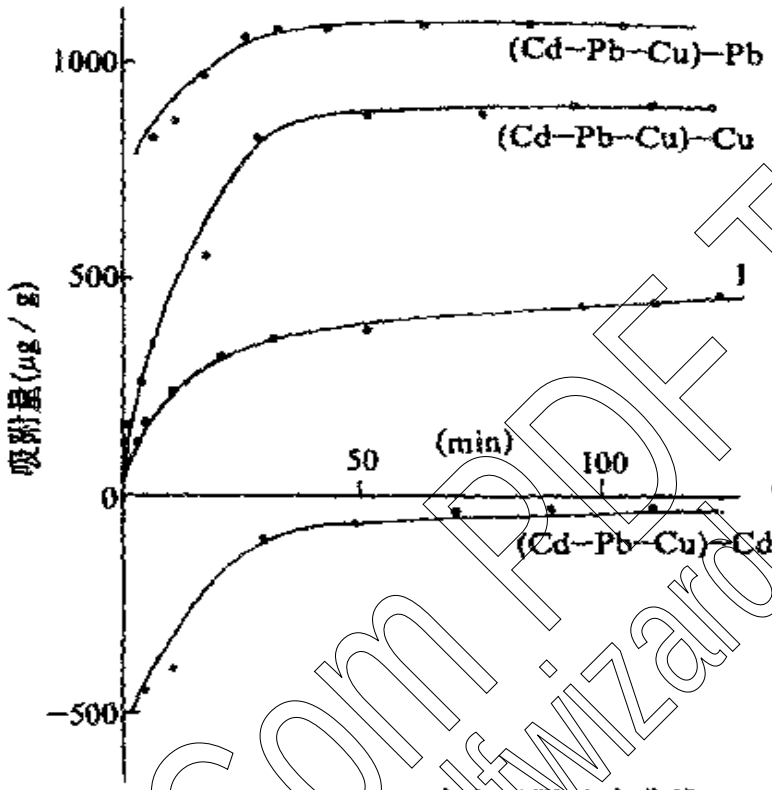
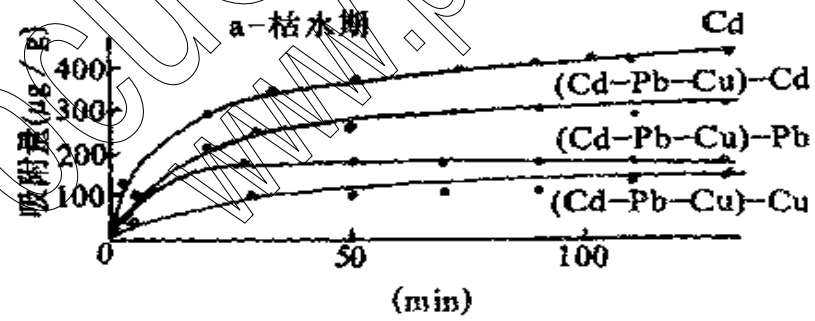


图 5-19　Cd-Pb-Cu 竞争吸附速率曲线
(引自金相灿等,1985)



Cd≈1500ppb，　Cu=100ppb，　Pb=100ppb

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

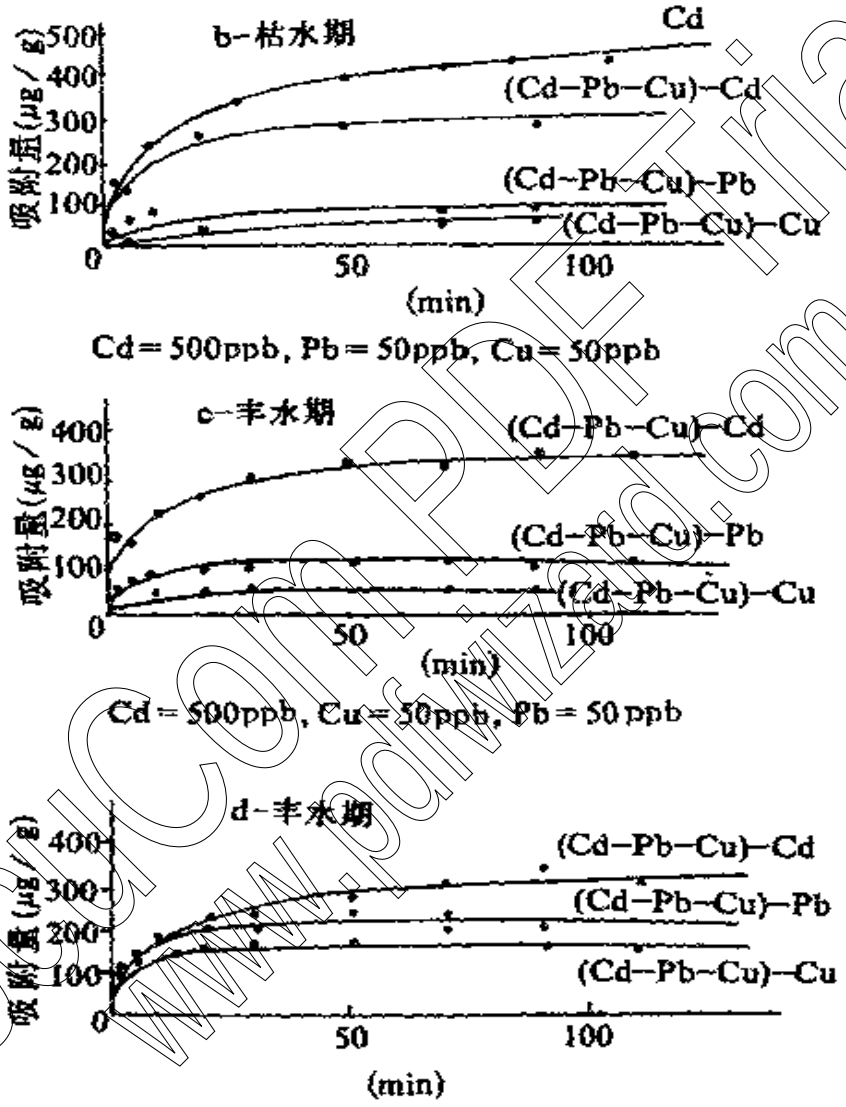


图 5-20　镉-铅-铜不同浓度时的竞争吸附速率曲线
(引自金相灿等,1985).

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

竞争能力顺序可判为 Pb＞Cu＞Cd；②从图 5-19 可知，当 Cd-Pb-Cu 三者以等浓度(均为 500ppb)参与反应时，(Cd-Pb-Cd)-Cd 完全为负吸附，而(Cd-Pb-Cu)-Cu 和(Cd-Pb-Cu)-Pb 则呈正吸附，而且速度快，吸附量大。其竞争能力也可得到 Pb＞Cu＞Cd。这现象和单元素吸附试验的结果是一致，虽然各种阳离子都能被带负电荷的胶体吸附，但它们的被吸附能力是不同的。该试验表明镉在江水体系中的吸附，受到铅、铜的吸附竞争作用，并使其吸附速率和吸附能力受到抑制。

2. 镉、铅和铜不同浓度时的竞争吸附

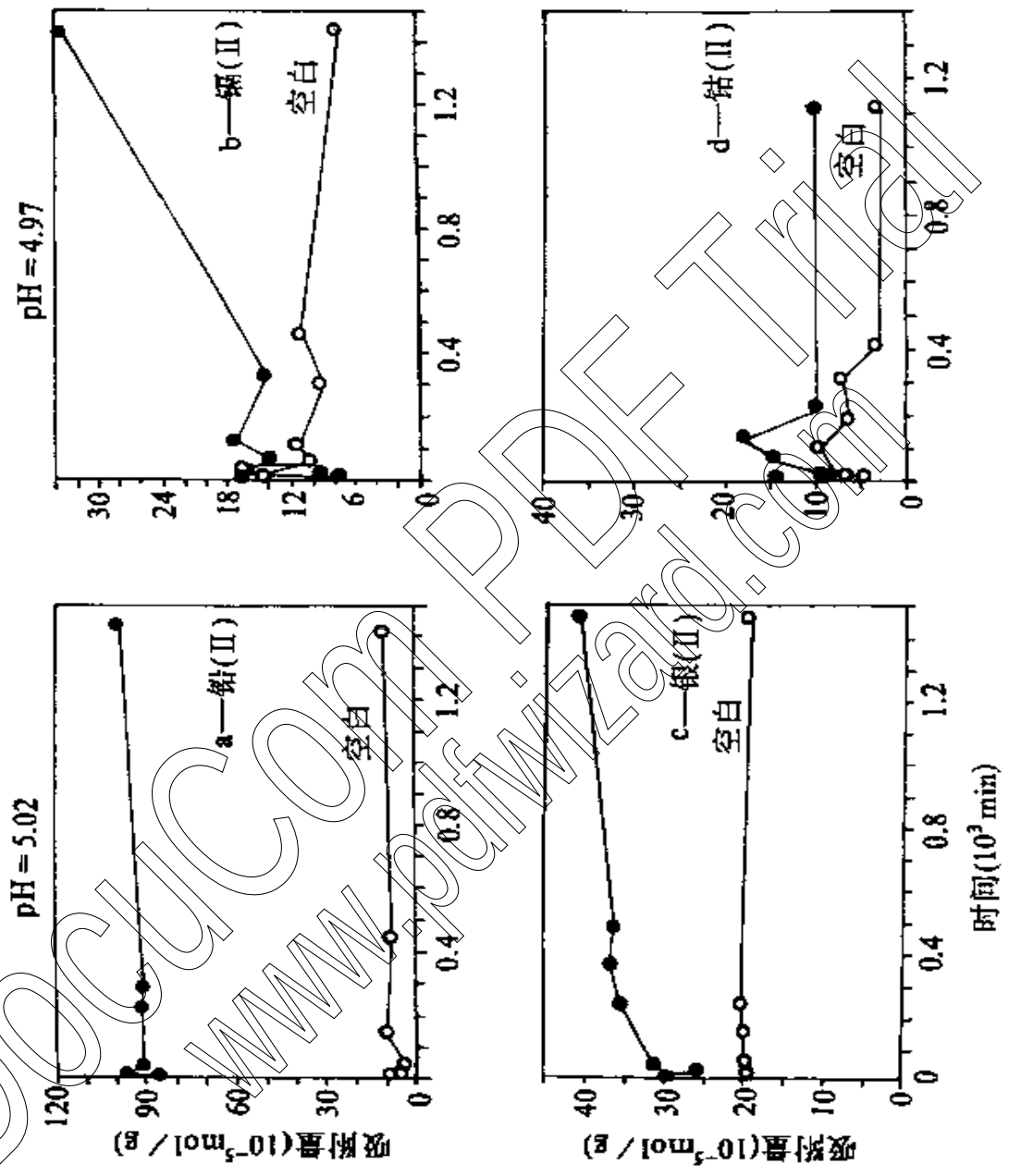
图 5-20a 和 b 是改变铜、铅浓度后沉积物对镉的吸附速率的影响。图 5-20a 和 d 中镉铅铜浓度分别为 500ppb、100ppb、100ppb，图 5-20b 和 c 中，镉、铅、铜浓度分别为 500ppb、50ppb、50ppb。从这两组实验可以看出，当 Pb 和 Cu 的浓度进一步下降为 50ppb 时，其影响程度继续减少。这是由于吸附能力较小的离子在竞争吸附中，当其浓度大于其它吸附能力大的离子时，也可能具有较大的吸附竞争能力，这主要服从于质量作用定律。

通过上面讨论可以得出在江水体系中，镉、铜、铅多种污染物共存时，会产生竞争吸附现象，而这种竞争吸附受各离子间的浓度比制约。当铅铜浓度下降时，对镉的这种竞争影响也随之降低。

第四节　胡敏酸对金属的吸附动力学

胡敏酸是沉积物的重要组成部分，它对许多金属都表现出极大的吸附能力，因此了解胡敏酸对金属的吸附动力学过程具有重要意义。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

图 5-21 胡敏酸对铅等七种金属吸附的
速率曲线
(引自金相灿等，1987)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一、铅、镉、银、钴、铜、铬和锂的吸附速率

(一) 七种金属的吸附速率曲线

图 5-21 表示了铅、镉、银、钴、铜、铬和锂被胡敏酸吸附的吸附量随时间的变化过程。从这些研究结果可以发现，胡敏酸吸附铅、镉、银、钴、铜、铬的能力却很强，而其反应速度异常迅速，基本上在几分钟至几小时内反应达到平衡，锂几乎不被吸附。还有，在这些金属中，多数元素在吸附反应初期存在一个峰值变化。这种现象大概可以作出这样的解释，在反应一开始，金

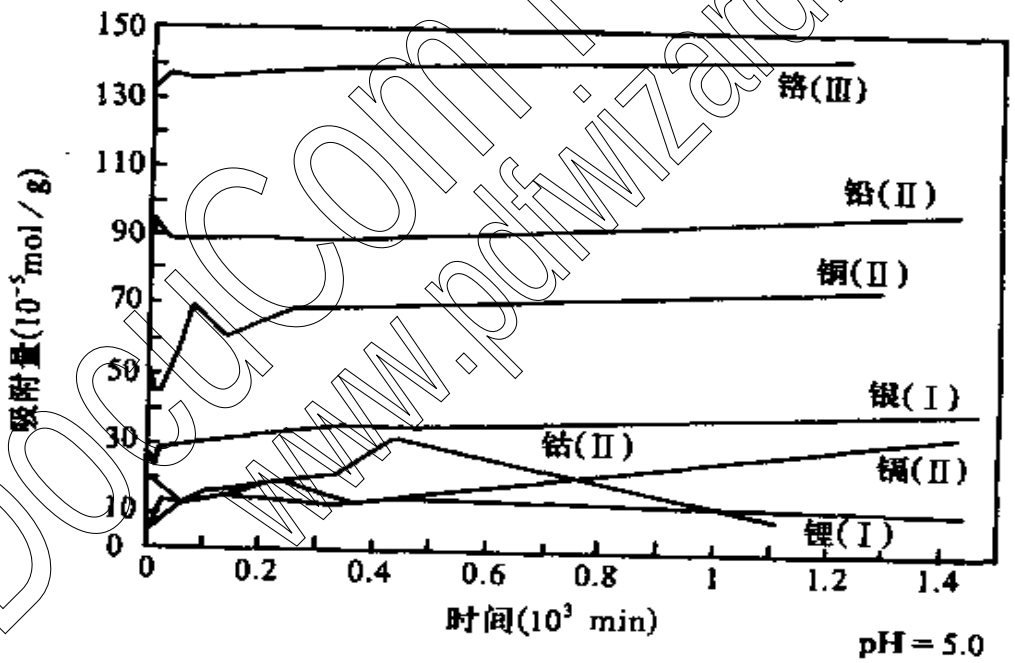


图 5-22　胡敏酸对铅等七种金属竞争吸附速率曲线

(由金相灿等提供，1987)

DocCom PDFTrial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

属离子很容易分配进入胡敏酸大分子中去，小部分立即发生化学反应，大部分游离子于胡敏酸之中，然后逐渐在整个反应体系中达到平衡，所以在反应初期呈现出一个峰值变化现象。

(二) 七种金属吸附速率曲线比较

图 5-22 是铅、镉、银、钴、铜、铬和锂被胡敏酸吸附的速率曲线的比较图。很显然这些金属的吸附动力学存在很大的差异，其反应速率顺序为 Cr(Ⅲ)>Pb(Ⅱ)>Cu(Ⅱ)>Ag(Ⅰ)>Cd(Ⅱ)>Li(Ⅰ)。同时我们也可以发现，三价的铬速率最快，而一价锂最慢。

二、多种金属在胡敏酸上的竞争吸附速率

多种金属共存是水环境研究中普遍存在的现象，了解它们之间竞争吸附动力学过程对于各种金属污染物在水、沉积物中的赋存形态、迁移转化及其归宿等行为的研究，具有重在理论意义和应用价值。

图 5-23、5-24 和 5-25 表示 Cr(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)、Ag(Ⅰ)、Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Co(Ⅱ)和 Li(Ⅰ)七种金属在土壤胡敏酸(HA-1)、山前沉积物胡敏酸(HA-2)和腐殖土(peat)上的竞争吸附速率曲线。

(1)从两个胡敏酸样品的吸附反应过程来看，变化趋势基本一致。三价铬在争吸附中，其吸附量远大于其金属，而且速率快，其次是铅，然后是铜、银、镉、钴和锂。

(2)在腐殖土的吸附过程中，虽然铬(Ⅲ)在竞争中还是占优势，但这种优势不如前面反应中那样明显，铅(Ⅱ)和铜(Ⅱ)的优势也有上升，这是由于腐殖土中，胡敏素的比例比较高之故。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第六章　非离子性有机化合物在沉积物中的分配作用

第一节　非离子性有机化合物在沉积物中的反应机制

有机化合物进入环境后，会与土壤或沉积物中的有机质、矿物质等发生一系列物理化学反应，如分配、物理吸附、化学吸附等，致使水中溶解性部分浓度下降而转入固相中去。在一定的条件下，吸附到土壤和沉积物上的有机化合物又会发生各种转化，重新进入水中，甚至危及水生生物和人体健康。因此，我们只有比较深入地了解有机化合物的这种吸附作用，才能准确地把握这一类污染物在环境中迁移、转化和归宿，有效地控制有机化合物对环境的污染。

一、非离子性有机化合物在沉积物中的主要反应

(一) 水环境中有机化合物反应模式

许多研究结果表明，非离子性有机化合物在水环境中会发生一系列的物理、化学以及生物化学等反应，如图 6-1 所示。在此我们分别对其主要反应作一简述。

1. 分配／吸附作用

分配作用是非离子性有机化合物在水-沉积物体系中，被沉积物吸附的主要机理，其中起主导作用的是沉积物中的有机质，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

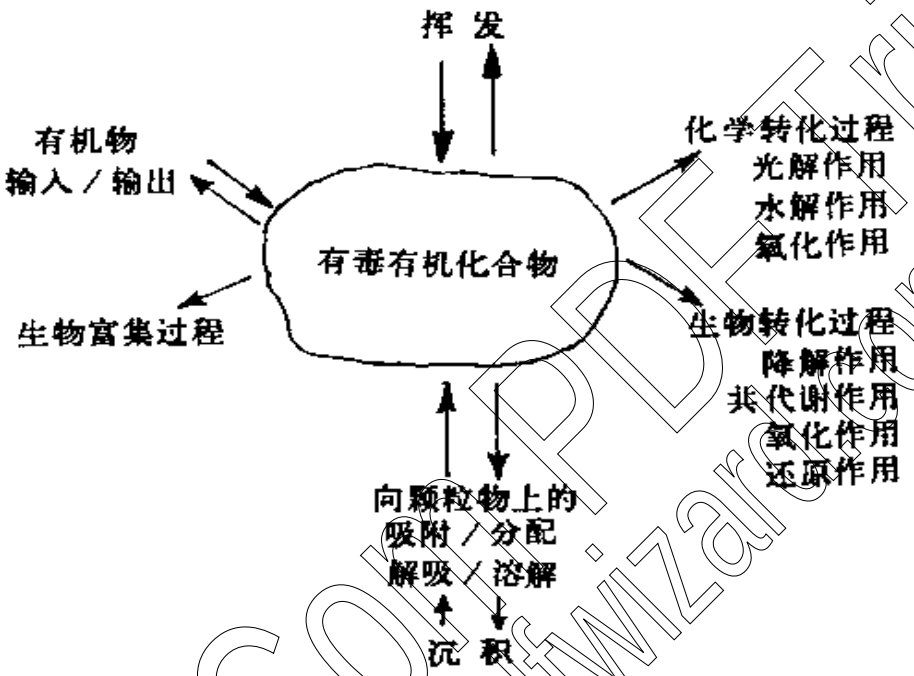


图 6-1　水环境中有机化合物反应模式

它以有机相的形式把在水中溶解性相对小的非离子性有机物溶解到其中，其作用相当于有机溶剂从水中萃取有机化合物。相反，在非极性的有机溶剂中或干土壤情况下，有机化合物被土壤或沉积物的吸附机理主要是矿物质的表面吸附(Adsorption)。因此，分配和吸附作用是有机化合物在土壤或沉积物中迁移转化的主要机制。

2. 生物富集作用(Bioconcentration)

非离子性有机化合物在水-水生生物体系中，能够分配到水

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

生生物体内而发生富集。其主要机理是水生生物中的脂肪十分类似于沉积物有机质的作用，能够把有机化合物萃取到生物体内的脂肪中去。因此在研究非离子性有机化合物对水生生物的影响时，生物富集系数(BCFs)是一个很重要的指标。

3. 挥发作用(Volatilization)

挥发作用是气液两相之间迁移转化的一种主要过程，它可能是在水中溶解的和在大气中呈气态的有机化合物之间的一个重要交换过程。具有高蒸气压，低水溶解度和高活度系数 (Activity Coefficients) 的有机化合物是易挥发的，例如链烃 (Aliphatic Hydrocabons)、单环芳香烃(Monocyclic Aromatics)和一些氯代化合物。亨利定律常数(Hc)被用来表示有机化合物从水溶液发生挥发的指标，因为它考虑了水中溶解度的物理性质和蒸气压。但是不能单独用它来定量测定有机化合物的挥发性，因为挥发过程还要取决于风速、水的搅动和温度等变量。这些环境变量和物理化学性质的综合可以用来测定有机化合物的挥发程度和大小。

4. 光解作用(Photolysis)

光解作用是另一种与有机化合物性质和环境条件相关的迁移途径，光解作用的程度有赖于某种化合物能够吸收(吸收光谱系数)的光的数量和化合物对光能的利用率。如果给定一种有机化合物，它的实际光解程度取决于气候和气象条件，例如阳光强度、云量、日照时间、季节、纬度甚至臭氧层厚度(USA.EPA，1979，1981)。并且水的搅动也影响着入射阳光和实际透过水柱到达有机物所在深度的光的数量。由于许多物理化学性质和环境变量能够影响光解作用，所以对于某种有机化合物，它的光解速度通常用总的一个参数——光解速率系数来表示。这个参数可以把许多重要的因素归结到一次测定中，这对比较不同有机化合物在类似条件下测得的光解速率是十分有用的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

5. 其它迁移转化作用

图 6-1 所示的各种反应过程发生在水体和沉积物层的整个空间，每种特定的反应均有其特定的反应空间和反应动力。在气-水界面，光量、风量和表面张力是重要的。所以在气-水界面，对于有机化合物来说，主要的迁移过程是挥发作用和光解作用。在水体内部，有机化合物迁移转化过程的控制因子有 pH、离子强度、溶解氧和其它有机质以及水的极性等等。在水体和沉积物之间通常发生的迁移转化过程有生物富集、分配反应等等。

大气的影响在气-水界面不言而喻，如果一种溶液具有比较高的气-水分配系数(亨利常数)，那么挥发会对其提供一种交换途径。在这个界面上，光能的输入也是最多的。

然而对自然水环境中的沉积物而言，非离子性有机物在其中的反应主要是分配作用，底栖生物的富集作用，沉积物中的生物转化过程以及其它反应等。

(二) 非离子性有机化合物的吸着与吸附反应

1. 吸着(Sorption)的概念

吸着是化学物质在自然环境中的一种普遍现象，其函意是，在两相中(在此主要指固液两相)某种化学物质在液相中浓度降低，而在固相中浓度升高，这一现象称为吸着(Sorption)，这是一种表观吸附现象。它可以包括使得液相中溶质转入固相的所有反应，例如，物理吸附和化学吸附，分配，沉淀，络合，水解以及共沉淀等诸种化学反应。但是对于有机化合物来说，分配(Partition)和吸附(Adsorption)是最主要的两类吸着反应。我们在此试作专门讨论。

2. 吸着(Sorption)反应和吸附(Adsorption)反应的区别

由于在吸附术语使用中的混乱，给我们讨论有机化合物作用机理增加了麻烦，因此我们在讨论吸附反应之前首先介绍了一下

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

"Sorption 和 Adsorption"的区别。

一般英语中，相应于"吸附"意义的有二个常用的单词，即 Sorption 和 Adsorption。实际上这两者不能混淆，其内函差异甚大。因此我们把 Sorption 称之为吸着，而把 Adsorption 称之为吸附。吸附(Adsoption)主要是指有机物质在固相上的表面现象，它包括物理化学范畴内的物理吸附和化学吸附。而吸着(Sorption)正如上述，它是一种表观概念，它应包括所有致使某种物质在液相中浓度降低，而在固相中浓度升高的反应，如吸附(Adsorption)，分配(Partition)，沉淀，络合，共沉淀等等。可以说在有机化合物的吸着中，存在两种主要机理，一是分配作用，即在水溶液中，沉积物有机质对有机化合物的溶解作用；二是吸附作用，即在非极性有机溶剂中，沉积物矿物质对有机化合物的表面吸附作用，或干土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用。但是由于在水环境中，沉积物完全被水所饱和，即在水-沉积物体系中，有机化合物主要反应的机理是分配作用。在含水土壤-水体系中也是如此。因此在非离子性有机化合物的研究中，吸着(Sorption)的内函主要是指分配作用。如果表达的是某种条件下(如非极性有机溶剂或干土壤中)的表面吸附(Adsorption)需要指出其明确含义。

二、非离子有机化合物在沉积物中的分配和吸附作用

众多的研究(Chiou，1979；Hassett 等，1980)表明，有机化合物在沉积物或土壤中的吸附，主要通过吸附(Adsorption)和分配(Partition)作用完成的。这两种反应，在机理上是截然不同的。它们的主要差别在于作用力、反应热、吸附等温式类型和吸附竞争性等诸方面的不同(表 6-1)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 6-1 吸附和分配的特征比较

吸附(Adsorption)	分配(Partition)
高吸附热	低吸附热
非线性等温线	线性等温线
竞争吸附	非竞争吸附
	与溶解度密切相关

(一) 分配作用和吸附作用的比较

1. 作用力

有机化合物的分配作用主要通过分子力，将溶质分配到沉积物或土壤的有机质中去，十分类似于有机化合物在水相和有机溶剂相(如辛醇)中的分配。吸附作用一般包括物理吸附和化学吸附两类，前者主要由于范德华力引起的，而后者主要是存在于土壤表面和有机化合物之间的各种化学键力，即氢键、离子偶极键、配位键以及 π 键等互相作用的结果。离子交换吸附是化学吸附的一个典型例子。

2. 吸附热

吸附(Adsorption)过程，往往以放出大量的热量来补偿反应中熵(Entropy)的损失。溶质从水中吸附引起的熵变要比从水中缩合溶质所需要的热量大(除了吸附很弱的情形)，所以吸附(Adsorption)是一个放出高吸附热的过程。

分配(Partition)过程，其反应热(或吸附热)(Heat of Sorption)等于某种溶质液体在有机相和水相中的摩尔熵的差值。一般情况下，分配过程放出的反应热要比溶质的缩合热小，所以分配过程放出的反应热比较小。

3. 吸附等温线

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

非离子性有机化合物的吸附(Adsorption)等温线往往是非线性的，通常可用 Langmuir 等温式或 Freundlich 等温式来描述。而非离子性有机化合物的分配等温线在溶质的整个溶解度范围内，往往是线性的，与上述吸附(Adsorpt)等温线完全不同。关于这一点我们将在下文中详细讨论。

4. 吸附竞争性

许多实验表明，在非离子性有机化合物的吸附(Adsorption)过程中存在竞争吸附，即：当两种或两种以上的有机化合物并存于同一反应体系中时，这两种化合物会对土壤矿物表面的吸附位(某吸附剂表面，在反应体系条件下不变时，其吸附位数量基本是不变的)发生强烈的竞争吸附。其竞争机理不难理解。

相反，在非离子性有机化合物的分配过程中，不发生竞争吸附，即：无论单一有机化合物还是多种有机化合物并存于同一反应体系，它的吸附量及吸附等温线形状都一样，这是由于分配作用实际上是一种溶解作用，只与它们的溶解度相关，而与表面吸附位无关。

上述非离子性有机化合物的吸附和分配之间的差别已为众多学者的研究结果所证实(Chiou，1977，1982；Mackay，1977；Miller，1985 等)。

由于吸附(Adsorption)和分配(Partition)作用之间存在很大差异，所以确定非离子性有机化合物在沉积物-水体系中的吸附机理是十分重要的。虽然有的学者认为无法确认(Kyle，1981；Mingelgrin 等，1983；Macintyre，1984；Gurl，1984)，但是现已有确凿的证据表明，非离子性和酸性有机物在水中被土壤或沉积物吸附，主要是通过溶解作用进入土壤／沉积物的有机质中去，相反，有机碱的吸附(Sorption)似乎主要通过吸附作用(Adsorption)进行的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(二) 水-沉积物体系中的分配作用(Partition)

C.T.Chiou 等许多环境学家对非离子性有机化合物在沉积物-水体系中的吸附进行了深入系统的研究，提出了与几十年来一直沿袭下来的传统观念完全不同的观念-分配，推动了有机环境化学机理研究的发展。

水是一种非常特殊的具有极性的分子，对有机化合物在水环境中的吸着作用会产生重要作用，尤其对非离子性有机化合物在土壤或沉积物矿物质表面的吸附，起着一种有效抑制剂的作用。许多资料表明，非离子性有机化合物在水溶液体系中，主要与沉积物有机质产生分配作用，矿物质上的吸附位被水分子占据，致使非离子性有机化合物无法与矿物质表面进行吸附反应。也就是说，非离子性有机化合物在沉积物-水体系中的吸着(Sorption)主要是分配作用，而不是表面吸附作用。

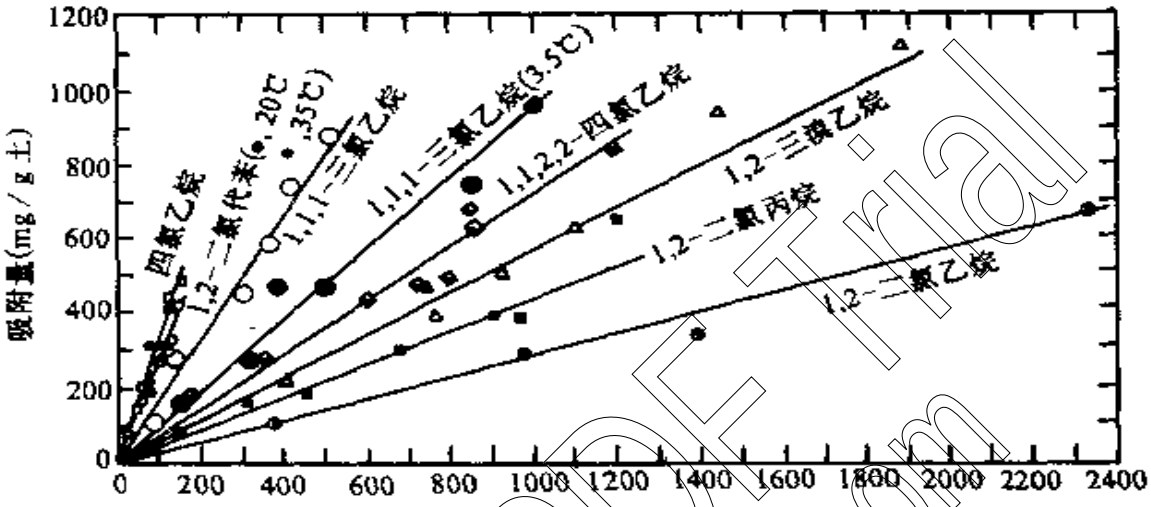
1. 吸附热低

Pioac 等(1974)对 DDT 吸附在几种悬浮沉积物上的吸附热进行了计算，发现 DDT 吸附热(-2-4Kcal／mol)比它的聚合热(10Kcal／mol)低得多。C.T.Chiou 等人(1979)也从 Willamatte 土壤吸附 1，2-二氯苯和 1，1，1-三氯苯的实验中，观察到了同样的结果。Khan(1974)在弱酸性除草剂 2，4-D 被富里酸-粘土矿物复合体吸附的实验中，计算得到的吸附电子等排热(Isosteric heat)的数值也很低。另外还有许多其它研究资料也证明了这一现象。可见非离子性有机化合物在水溶液体系中被土壤吸附的吸附热比它们从水中进行缩合反应所需的热量低得多。

2. 吸附等温线线性

图 6-2 表示了一系列非离子性有机物在水和 Willamette 土壤中分配的吸附等温线(Chiou 等，1979)。所有等温线都呈线性。1,2-二氯丙烷(1,2-dichloropropane)和 1,2-二氯乙烷

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



平衡浓度 Ce (ppm)

图 6-2 一些非离子性有机化合物的
吸附等温线(在土壤-水体系中)
(引自 Chiou 的研究结果,1979)

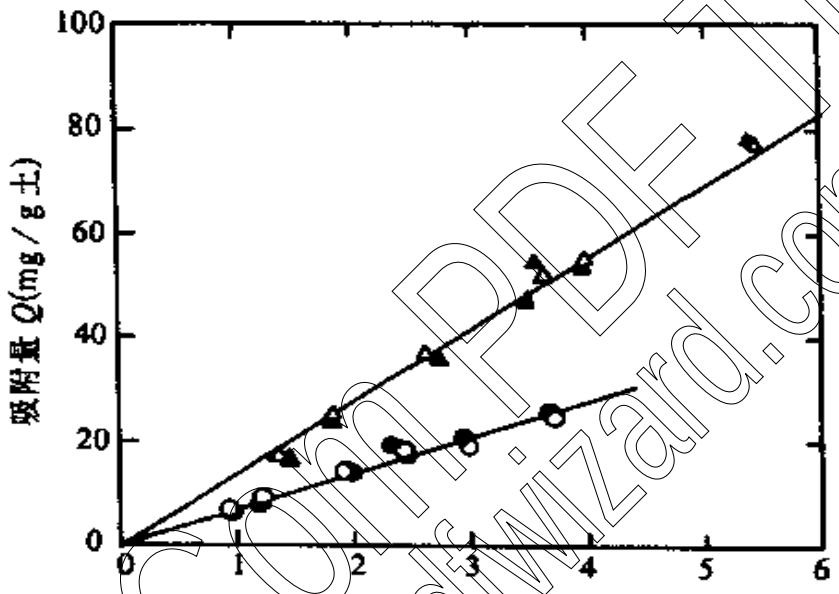
(1,2-dichloroethane)的等温线在其溶解度的 75%～95%浓度范围内都呈线性。这种现象的出现，加之低的反应热，使有机物吸附不服从 Langmuir 或 Freundlich 吸附(Adsorption)模式。Lotse 等(1968)也曾观察到高丙体六六六(Lindane)为湖泊沉积物吸附的线性等温线。Hassett 等(1980)也曾报道过硫芴(Dibenzothiophene)为一系列土壤和沉积物吸附的线性等温线。Herbes(1977)也观察到蒽(Anthracene)为颗粒有机质吸附的线性等温线。所有这些线性的例子都说明这种吸着(Sorption)反应的机理与吸附(Adsorption)作用完全不同。

3. 竞争吸附不存在

Chiou 等(1983，1985)揭示了两种非离子性有机溶质(1,3-二氯代苯和 1,2,4-三氯代苯)同时存在于水-土壤体系中时，竞争吸

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

附现象。资料表明，它们的吸附是一种相互没有影响的独立吸附，这是分配反应的一种特征。并且还表明，在溶质的 60%～90%饱和浓度范围内，其等温线皆呈线性。



单溶质吸附等温线

○ 对硫磷　　▽ 高丙体六六六

双溶质吸附等温线

● 对硫磷　　▲ 高丙体六六六

图 6-3　对硫磷和高丙体六六六的单独吸附和共同吸附的等温线(在水－Woodburn 土壤体系中)

(引自 C.T.Chiou，有机地球化学，8，11，1985)

对硫磷和高丙体六六六在 20℃条件下，被 Woodburn 土壤吸附的等温线也显示出，当它们共存于同一水溶液反应体系中时，无竞争吸附现象。在对硫磷和高丙体六六六的饱和水溶解度

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的 75%和 50%范围内，它们皆为线性等温线(见图 6-3)。

4. 与溶解度密切相关

人们早已揭示，有机溶质的吸附反应与溶质的溶解度密切相关。Senesi 等(1980)指出，一些氮除草剂的吸附量随着其溶解度的减小而增大。Sharom 等(1980)指出，12 种杀虫剂被 3 种土壤吸附时，其吸附量与它们的溶解度成负相关。图 6-4 表示了一

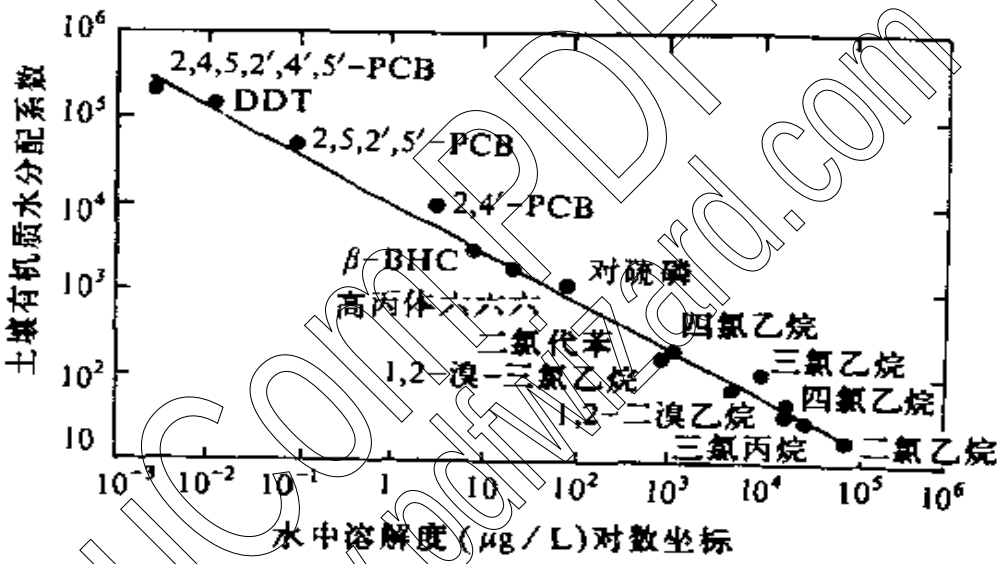


图 6-4 一些非离子性有机化合物的水溶解度和土壤有机质-水分配系数的相关关系图

(引自 Chiou, 1979)

系列非离子性有机物其溶解度和它们在土壤有机质-水系统中分配系数(*Kom*)的对数相关关系，这些资料还表明了分配系数随着它们的溶解度增加而减小的关系。所观察到的吸附过程依赖于溶解度的现象再次证实了一个假设：即非离子性有机化合物在水-沉积物有机质中的分配是它们被沉积物吸附的主要机理。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

5. 沉积物—水分配系数(*Koc*)和辛醇—水分配系数(*Kow*)

图 6-5 显示了 10 种非离子性有机化合物，在水—土壤与

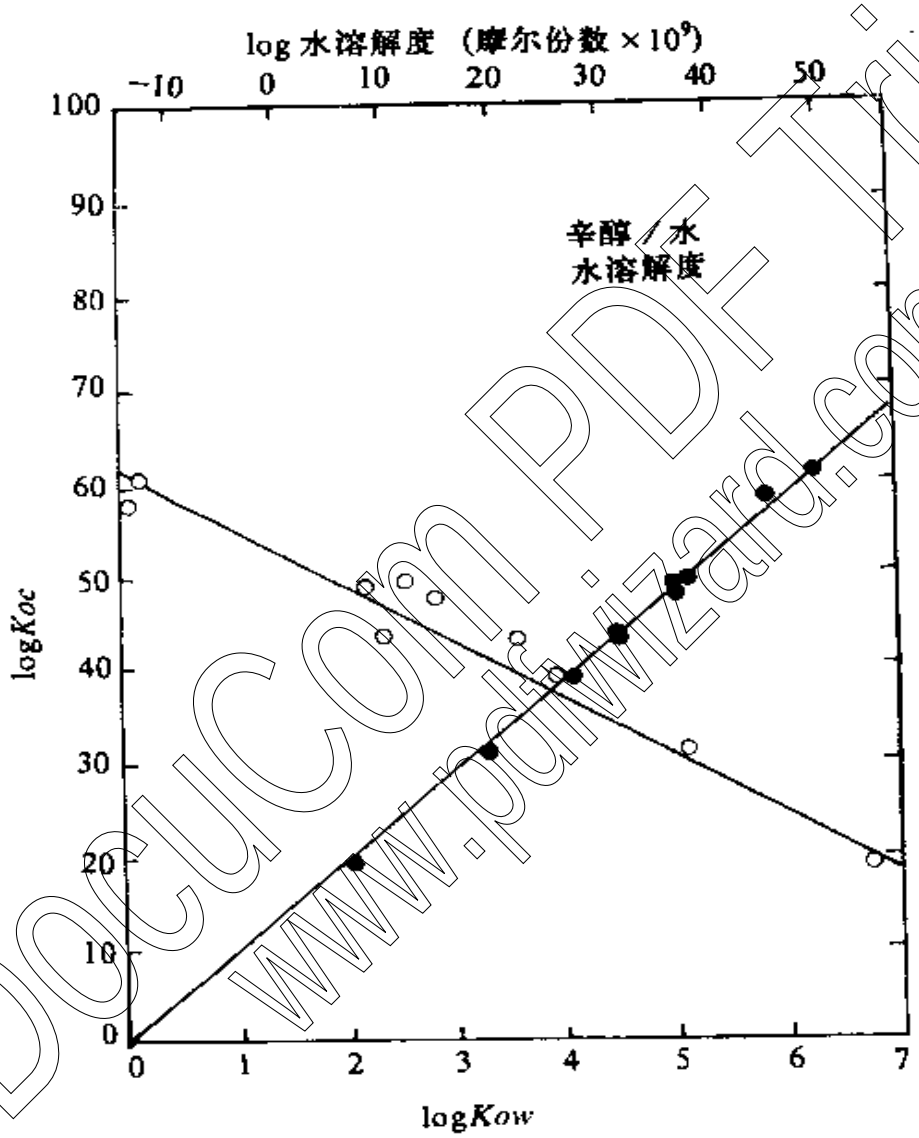


图 6-5　10 种非离子性有机化合物的辛醇／水分配系数(log*Kow*)和它们的土壤有机碳／水分配系数(log*Koc*)以及水溶解度(logS)的关系图

(引自水研究 NO.13, 247, 1979)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

沉积物粉砂中吸附的结果。很显然，log*Koc* 与 log*S* 成反比，即分配系数 *Koc* 与 10 种溶质的水溶解度呈显著的负相关。相反，分配系数 *Koc* 和辛醇-水分配系数 *Kow* 呈很好的正相关。这说明，在水-土壤体系中，溶解度是控制有机化合物被土壤吸附的主要因子，同时也说明，水-辛醇体系与水-土壤体系，具有十分类似的共性，存在着同样的反应机制。

综上所述，非离子性有机化合物在水溶液体系中被土壤吸附时，表现出与表面吸附完全不同的特征，即低反应热，线性等温线，多种溶质共同吸附时无竞争吸附，吸附量随其溶解度变化，分配系数 *Koc* 与辛醇-水分配系数 *Kow* 密切相关等，这都说明了非离子性有机物在沉积物-水体系中，表面吸附似乎不是主要机理，因为极性水分子能够成功地与这类有机物竞争矿物质表面的吸附位(Adsorption Sites)。然而，在水不存在时，非离子性有机化合物的吸附(Sorption)主要是表面吸附(Adsorption)机理。Yaron 和 Sattzman(1972)发现，对硫磷在己烷(Hercane)溶液中的吸附随着土壤水分含量增加而减少。Chiou 等(1985)观察到，对硫磷和六六六在己烷中被干土壤或含部分水的土壤吸附时，它们的等温线是非线性的，且放热强烈，存在竞争吸附现象，以及吸附对粘土矿物有明显的依赖性。在己烷溶液中，几乎没有溶质被分配到土壤有机质中去，这是由于有机溶剂对有机溶质具有很高的溶解度。然而当土壤水分稍一增加，吸附量就急剧下降，这显然是由于水分子对吸附位的竞争，这一现象在有机磷杀虫剂被土壤吸附时也曾观察到过。气态有机化合物能被土壤强烈吸附，这完全应归结于粘土矿物的吸附作用，因为这时没有水分子与非离子性有机化合物竞争表面吸附位。

(三) 在极性有机溶剂中的吸着作用(Sorption)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

非离子性有机化合物被土壤从极性有机溶剂如丙酮，甲醇中吸附的机理，与从水中的吸附相类似，只是相对水溶剂，溶质的吸附量微乎其微。这是由于极性有机溶剂对非离子性有机化合物具有很高的溶解度，阻碍了非离子性有机溶质向土壤有机质中的分配作用；同时又由于极性有机溶剂的极性，与非离子性有机化合物强烈地竞争矿物表面的吸附位，这一点与极性有机溶剂的作用和极性水分的作用是类似的，结果有机化合物无法在土壤矿物质表面进行吸附。有人研究了非离子性有机化合物在甲醇和二氯甲烷中被干土壤和沉积物的吸附，发现吸附量极小。这一结论与Nkedi-Kizza 等(1985)发现的结果完全一致。他们观察到Anthracene atrazine 和 Diuron 在水中被土壤吸附时，若添加甲醇或丙酮到溶剂中去，它们的吸附将减少。这种添加，增加了溶质在溶剂中的溶解性，矿物对溶质的强烈吸附也由于极性溶剂的添加而被抑制了。因此，有机物的土壤-水体系的分配系数大于土壤-甲醇体系或土壤-丙酮体系的分配系数。

(四) 非离子性有机化合物的吸附(Adsorption)作用

吸附(Adsorption)是有机化合物在土壤或干沉积物吸附中另一重要反应机理。它主要发生在土壤或沉积物的矿物质表面，因此在一些能使土壤矿物质发生作用的反应体系中，如在有机化合物的气相吸附体系中，以及非极性有机溶剂反应体系中，表面吸附作用都表现得非常明显，有机化合物的吸附作用的几个重要特征为：

1. 非线性等温线

图 6-6 表示了干土壤(Woodburn 土)对苯、氯苯、*p*-二氯苯、*m*-二氯苯、1,2,4-三氯苯以及水的气相吸附，在此吸附过程中，由于无水或其它溶剂饱和土壤矿物质表面吸附位，因此，非离子性有机化合物受到土壤矿物质表面的强烈吸附显然在这种

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

情况下，非离子性有机化合物也同时向土壤有机质进行高分配(见图 6-6)，但是此时表面吸附远比分配重要得多。这是由于在

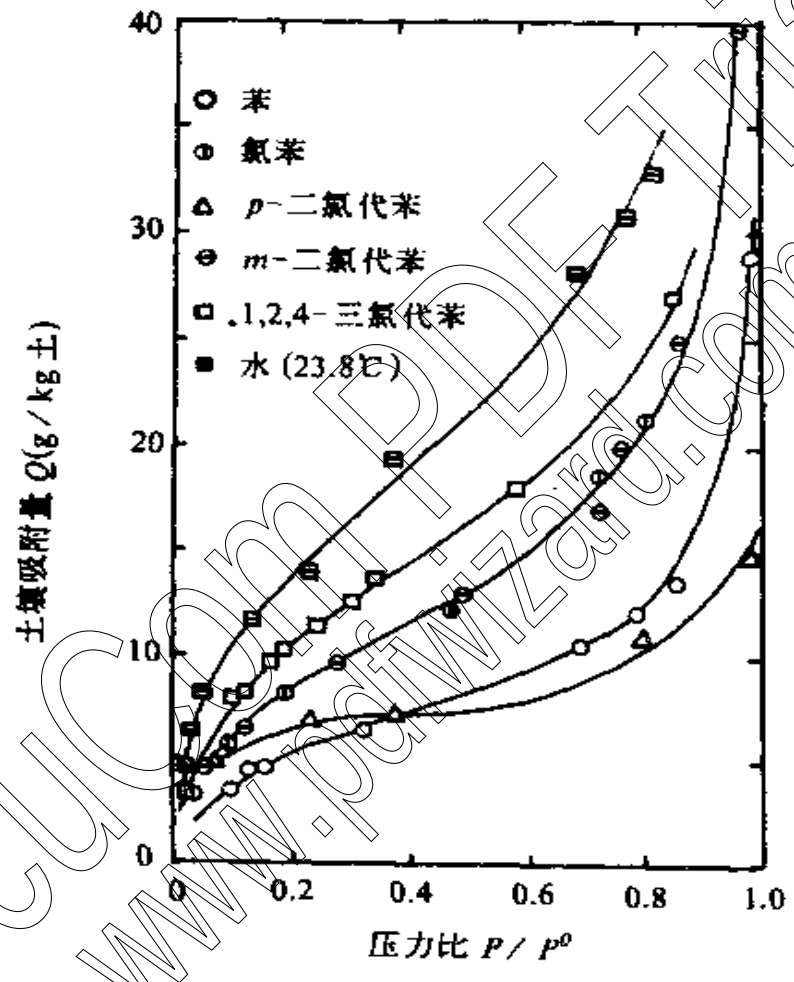


图 6-6　干 Woodburn 土壤(在 20℃时)吸附有机物蒸气和水分的表示图

(引自美国环境科学和技术, 19, 1198, 1985)

土壤中，矿物质的含量占主导地位，相应的有机质含量要低得多。这一点可以通过比较同种组分从水溶剂中和从气相中吸附的

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

吸附量得到证实。例如，二氯代苯在气相吸附时最大吸附量可达45mg／g土，大约为同样条件下从水溶液中吸附量的100倍。

从图6-6中可以明显地看出，有机化合物的吸附等温线皆是非线性的，而与Brunauer-2型吸附过程十分类似，与前面所讨论的分配吸附线性等温线完全不同。

同时，必须指出的是土壤矿物表面的吸附也受到吸附质的极性影响，这是由于矿物表面存在表面电荷或剩余表面能。一般来说，极性越强的吸附质，其吸附趋势也越大。这一点也可以从非极性的苯到极性水的吸附量增大的结论中看出。

2. 表面吸附(Adsorption)的吸附热

正如前面所述，吸附(Adsorption)过程，往往要放出大量的热量来补偿反应中熵的损失，吸附是一个放热的过程。

图6-7表示了对硫磷在已烷溶剂中被干土壤和部分水饱和土壤吸附的等温线，以及对硫磷吸附量和吸附热($-\Delta H$)的变化关系。在该体系中，由于已烷对对硫磷具有较高的溶解度，所以对硫磷向土壤有机质中的分配(Partition)作用几乎不发生，此时对硫磷的吸附主要通过土壤矿物质的表面吸附来完成。从计算的结果来看，每摩尔对硫磷被吸附时，放出很高的热量，可达20kcal／mol。这比它在已烷体系中的缩合热要大得多，而且这种高吸附热随吸附量的变化而变化。

3. 土壤矿物表面的竞争吸附

图6-7表明了在干土壤条件下，两种溶质同时从已烷溶剂中吸附时的强烈竞争效应，最上面那条等温线是高丙体六六六作为单溶质时所获得的，这种非线性等温线是吸附作用的典型特征。当加入第二种溶质对硫磷时，高丙体六六六被土壤的吸附受到了抑制(吸附量下降)。而且随着添加对硫磷的量的增加，高丙

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

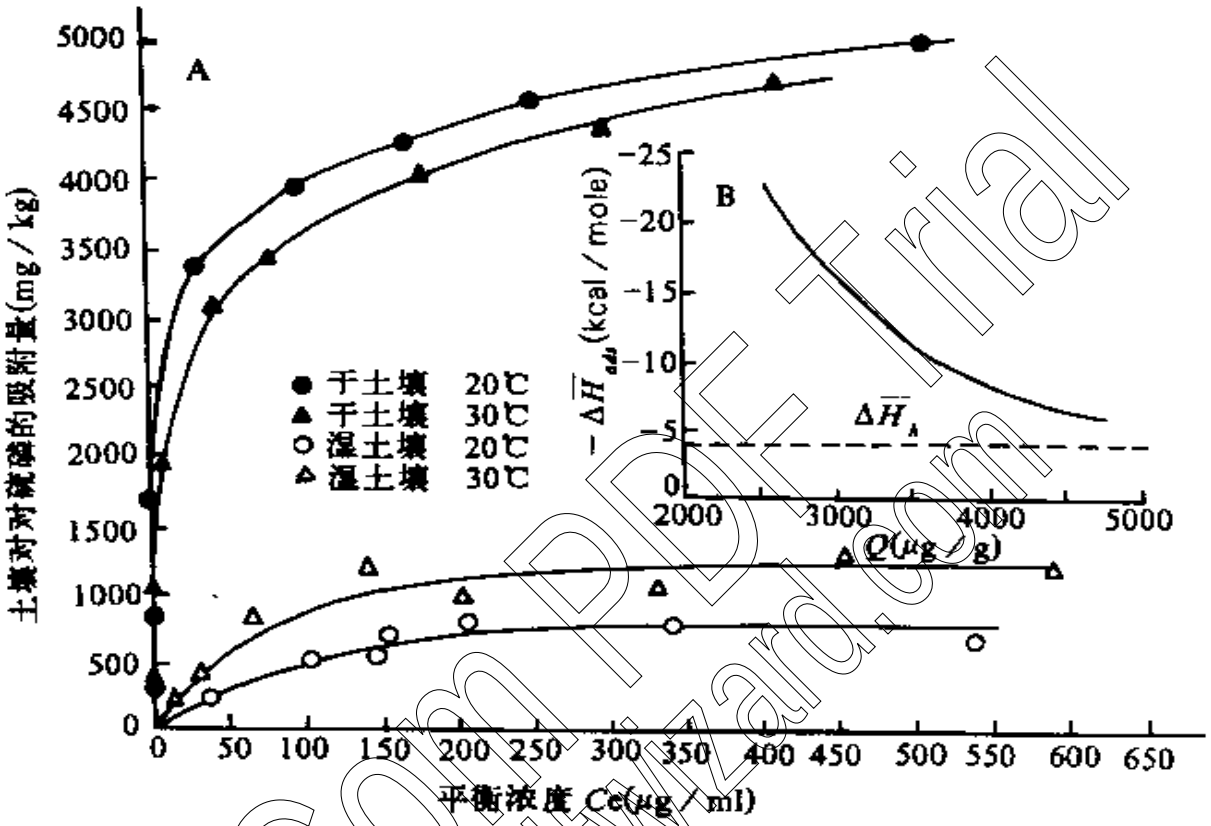


图 6-7 对硫磷被干的和部分水饱和(2.5%水)土壤从己烷中吸附的等温线(A)和对硫磷被干 Woodburn 土壤吸附的吸附热

(引自 E.M. Thurmen, 天然水中有机地球化学, 1986)

体六六六的吸附等温线降低十分明显。因此，在非水溶液体系中，土壤矿物未被水或其它极性溶剂所饱和时，溶质被矿物的竞争吸附(Adsorption)是矿物表面吸附的重要特征。

图 6-8 中高丙体六六六和对硫磷(在己烷中)的等温线是非线性的。在吸附过程中，吸附热比其缩合热大得多，在多元有机溶质同时被土壤矿物质吸附中出现明显的竞争吸附等，都是非离子有机化合物被土壤矿物表面吸附时的重要特征，也是土壤矿物质

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表面吸附作用(Adsorption)和土壤有机质分配作用(Partition)的主要差别。

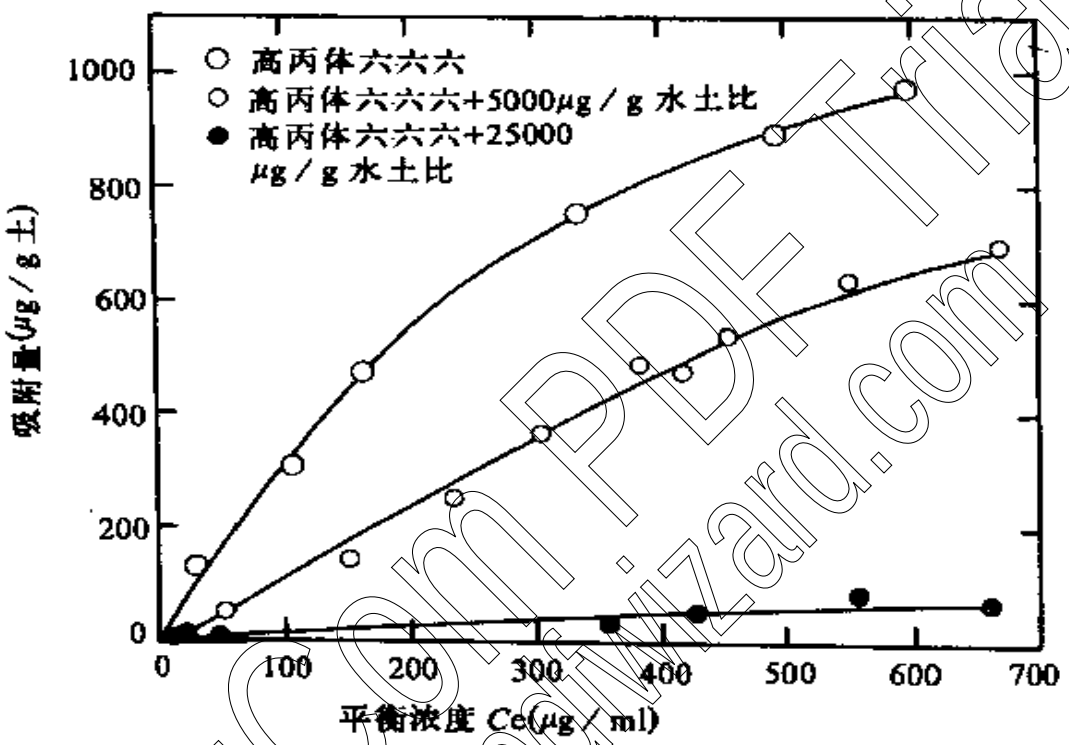


图 6-8　高丙体六六六和对硫磷(在己烷中)的竞争吸附
(引自 E.M. Thurmen, 天然水中有机地球化学, 1986)

第二节　非离子性有机化合物在沉积物-水之间的分配系数

非离子性有机化合物在沉积物-水之间的分配系数是表征这类污染物在水环境中行为的主要指标，它不仅可以预测其在沉积物、悬浮物与水中的浓度分布，还为制定这类污染物的水质标准与沉积物标准提供了主要参数，因此在沉积物-水之间，非离子

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

性有机物的分配系数是最关键的研究内容。有关详细的论述可参见金相灿主编的《有机化合物污染化学》一书(清华大学出版社，1990)。

一、分配系数的表达式

分配（Partition)，主要指有机化合物（尤其是非离子性有机化合物）通过溶解作用，分配到沉积物或土壤有机质、水生生物脂肪以及植物有机碳中去，经过一定的时间达到分配平衡这一过程。

非离子性有机物在水-沉积物或土壤中分配能力大小，通常用在两相中有机物浓度之比，即分配系数表示。

$$Kd = \frac{Cs}{Ce}$$

式中：Cs——有机物在土壤或沉积物中的浓度（mg/L)；Cs——有机物在水中的平衡浓度（mg/L)。

对于某些有机污染物，如果 Cs 是 Ce 的函数，那么可用 Freundlich 等温式表示：

$$Cs = KCe^n$$

其中，K、n 为经验系数，与吸附质和吸附剂有关。

通常分配系数是以土壤（或沉积物）中的有机质为基础加以表示的，定义为：

$$Kom = \frac{Kd}{fom}$$

式中：Kom——沉积物-水分配系数（以有机质含量标准化)；fom——土壤或沉积物中有机质含量。

另外，分配系数还可以表示为：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$Koc = \frac{Kd}{foc}$$

式中：*Koc*——沉积物-水分配系数（以有机碳标准化）；*foc*——土壤或沉积物中有机碳含量。

土壤中有机质含量（*fom*）或有机碳含量（*foc*），可用化学方法测定。而吸附常数 *Kd*，通常是通过吸附等温线（吸附量和平衡浓度关系曲线）求得。吸附常数 *Kd* 以及 *foc*（或 *fom*）确定后，非离子性有机物在水-土壤（沉积物）中的分配系数 *Koc*（或 *Kom*）即可求出。

有机化合物的辛醇-水分配系数(Partion Coefficient) *Kow* 被定义为：在反应达到平衡时，它们在相同理想体积的辛醇与水中的浓度之比.

$$Kow = \frac{Co}{Cw}$$

式中的 *Co* 和 *Cw* 分别为有机化合物在辛醇和水中的浓度。上述分配系数 *Kd*、*Koc*、*Kom* 和 *Kow* 都是研究有机化合物，尤其是非离子性有机化合物在沉积物-水界面之间反应最重要的反应参数，也是制定这类污染物水质基准和沉积物基准的主要依据。

二、分配系数的确定方法

分配系数的获得一般有三种方法，即摇瓶实验法、数学计算法以及高压液相色谱测定法。这些方法在使用中各有优缺点，下面就其作一介绍.

（一）摇瓶实验法

这是一种典型的实验分析方法，把某一种非离子性有机化合

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

物配入一系列的反应体系中(这些体系中按设计要求，把去离子水和沉积物样品配置其中)，经过恒温振荡，待反应达到平衡之后，分离固液两相。然后测定上清液的萃取液，最后计算有机化合物分配到固液两相中的量，获得 *Koc* 或 *Kom*。

这种经典方法比较可靠，是一项基础性的工作，其缺点是操作繁锁、工作量大，另外对于挥发性强、水溶解度小的化合物，实验误差较大.

(二) 数学计算法

这一方法是基于在水存在条件下，非离子性有机化合物主要通过溶解分配进入沉积物的有机质中去，而且其分配系数 *Kom* 或 *Koc* 与辛醇-水分配系数 *Kow*、水溶解度 *S* 都密切相关，这样就可以建立起 *Kom* 与 *Kow*，*Kom* 和 *S* 之间的方程式。目前国内外已有许多类似的方程式(见金相灿主编，有机化合物污染化学，1990)，这样，一旦获得非离子性有机化合物的水溶解度 *S* 或 *Kow* 就可以计算得到其 *Kom* 或 *Koc*。这种方法简便，省力省钱，是一种十分有用的方法，目前在国际上已被广泛使用。其难度主要在于，*Kom* 与 *Kow*，*Kom* 与 *S* 的方程式的精度决定了预测计算精度，因此必须对建立其方程式所需资料进行严格确认和验证。

(三) 利用高压液相色谱技术估算分配系数

最近有人对用高压液相色谱(HPLC)测定有机化合物在辛醇-水体系中分配系数的方法进行了尝试。其方法主要是测定溶质的持留时间与已知辛醇-水体系分配系数的化合物的持留时间之间的关系。为在 HPLC 柱中模拟辛醇-水体系的性质，Mirrless 等人把辛醇和水中的溶质作为流动相，担体上的水饱和辛醇作为固定相。Vnger 等人把辛醇结合在一起的十八烷基硅作为色谱柱的担体，把辛醇饱和水作为洗脱溶剂。Miyake 和 Terada 用与

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

辛醇结合的十八烷基作为担体，把试验化合物的水溶液(或 10% 甲醇)作洗脱相进行研究。研究表明，只要 log*Kow* 值不是太大，<3.7，那么测得的与文献中的辛醇-水体系中分配系数之间就将有较好的相关关系。

正如 Mirrless 等人所指出的，与摇瓶法相比，HPLC 技术的主要缺点是它与微溶化合物的行为有关时(高 *Kow*)，得到的 log*Kow* 值往往偏低，而且无规律。这一现象可能是由于这些化合物在色谱柱相中在平衡过程较慢造成的，当洗脱液进入时还没有达到真正的平衡状态。为解决这方面的问题，Veith 等人把水-甲醇体积比为 15：85 的混合溶剂作为流动相，把十八烷基硅作为固定相，使它永久地与色谱柱结合在一起。他们发现在 *K* 值在很大范围内(6 个数量级)，log*KT*(持留时间)和 log*K* 之间呈很好的线性关系。这一技术在各项条件都具备时，预测的 log*K* 值的准确度大约在 22.8%±20.0%之间。

HPLC 技术的优点在于它与传统的摇瓶法相比，能较快地测定分配系数。洗脱过程通过具有很好分离作用的色谱柱，使混合溶质的测定成为可能，而且其结果与溶质-溶质或溶质-杂质之间的反应无关。此方法的准确度主要决定于辛醇体系中溶质的 γ_w / γ_o 的比值是否能在色谱柱成分中得到很好的模拟。所以尽量使色谱柱的环境能准确反映大量的溶剂-水(如辛醇-水)体系性质是很重要的。如果在洗脱过程中，溶质真正地在流动相和固定相中达到平衡，它的持留时间就可以通过溶质在流动相和固定相中的活度系数的比值来测得。当辛醇和水被作为分离相使用时，那么在持留时间和(辛醇-水)分配系数之间将出现较好的线性关系。然而，从化学观点来看，当辛醇和水处于理想状态下，在反应柱内进行分离时，要注意解决低溶解性化合物平衡缓慢的问题。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当使用辛醇-水系统以外的其它系统来估算 *Kow* 值时，那么其性质要与辛醇-水体系的内在性质相对应，这一点非常重要。尽管使用一些柱也能得到 log*RT* 和 log*Kow* 之间的相关关系，但是预测值和实际值的拟合并不理想。这是由于不同溶质在色谱柱相中的活性系数比值与辛醇-水体系中的活度系数比值之间并不具有严格的比例关系，这一点可通过 Veith 等人报道的一些有机化合物预测的 *Kow* 和测定的 *Kow* 之间较大的差别来加以说明。例如，预测的六氯代苯的 log*Kow* = 7.42 和蒽的 log*Kow* = 3.45 似乎对六氯代苯来说是太高了，而对蒽来说则太低了。

第三节　环境中常见有机化合物的分配系数

根据上述非离子性有机化合物在沉积物（土壤）-水之间的分配理论，作者选择了七种在主要性质方面具有代表性的有机化合物，进行分配系数、分配系数与溶解度、*Kow* 的相关关系及其预测模式等方面的研究，并首次建立了中国环境中常见有机化合物的分配系数，为我国今后深入开展此方面的研究工作打下了良好的基础。

一、七种典型非离子性有机化合物的分配系数

金相灿等(1990～1991)对六氯苯、β-六六六、γ-六六六、1,2,4-三氯苯、1,2-二氯苯、1-2-二氯丙烷以及氯苯等在沉积物和土壤与水之间的分配作用进行了研究。结果发现，非离子性有机化合物，无论其水溶解性、挥发性如何，其分配作用都符合 C.T.Chiou 提出的分配理论，其特征表现为：①所有化合物的吸

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

附等温线都是线性的（见图 6–9）；②它们的吸附系数 *Kd* 经样品有机质含量标准化后，即 *Koc* 或 *Kom* 几乎保持一个恒定值（见表 6–2 至 6–9），与理论值十分吻合；③所有化合物的分配作用与其水溶解度，辛醇–水分配系数 *Kow* 密切相关。

表 6–2　六氯苯在水–表层土之间分配系数

项目	*r*	*Kd*	*Koc*	log*Koc*	*Kom*	log*Kom*	理论 log*Koc*	误差(%)
表层土	0.98	6593.93	536091.9	5.73	310958.2	5.49	6.08	−5.7

其中：*A*——吸附量（mg／kg），*r*——相关系数，*Kd*——吸附常数，（以下同）。

由金相灿等提供 (1991)。

表 6–3　β–六六六在水–沉积物之间分配系数

项目	*r*	*Kd*	*Koc*	log*Koc*	*Kom*	log*Kom*	理论 log*Koc*	误差(%)
沉积物	0.97	43.31	1851.03	3.27	1073.10	3.03	3.58	−8.7

由金相灿等提供 (1991)。

表 6–4　γ–六六六在水–土壤之间分配系数

项目	*r*	*Kd*	*Koc*	log*Koc*	*Kom*	log*Kom*	理论 log*Koc*	误差(%)
A 层土	0.98	10.07	1199.2	3.08	695.6	2.84	3.58	−14
表层土	0.98	14.64	1190.2	3.08	690.4	2.84	3.58	−14
沉积物	0.999	35.07	1498.8	3.18	869.4	2.94	3.58	−11.2
平均值			1296.1	3.11	751.8	2.88	3.58	−13.1

由金相灿等提供 (1991)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 6-5　1,2,4-三氯苯在水-土壤之间分配系数

项目	r	Kd	Koc	logKoc	Kom	logKom	理论 logKoc	误差(%)
A层土	0.99	11.24	1338	3.13	776.1	2.89	3.06	2.3
表层土	0.93	18.95	1540.4	3.19	893.5	2.95	3.06	4.2
沉积物	0.997	24.07	1028.5	3.01	596.6	2.78	3.06	-1.6
平均值			1302.3	3.11	755.4	2.88	3.06	1.6

由金相灿等提供(1991)。

表 6-6　1,2-二氯苯在水-土壤之间分配系数

项目	r	Kd	Koc	logKoc	Kom	logKom	理论 logKoc	误差(%)
A层土	0.98	2.34	278.74	2.45	161.67	2.21	2.57	-4.7
表层土	0.98	4.90	398.03	2.60	230.9	2.36	2.57	1.2
沉积物	0.95	5.33	227.8	2.36	132.1	2.12	2.57	-8.9
平均值			301.5	2.48	174.9	2.24	2.57	-3.5

由金相灿等提供(1991)。

表 6-7　氯苯在水-土壤之间分配系数

项目	r	Kd	Koc	logKoc	Kom	logKom	理论 logKoc	误差(%)
A层土	0.989	1.43	170.7	2.23	99.0	2.0	2.21	0.9
表层土	0.992	1.62	131.93	2.12	76.5	1.88	2.21	-4.1
沉积物	0.996	2.90	123.9	2.09	71.9	1.86	2.21	-5.5
平均值			142.2	2.15	82.5	1.92	2.21	-2.7

由金相灿等提供(1991)。

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 6-8　1,2-二氯丙烷在水-土壤之间分配系数

项目	r	Kd	Koc	logKoc	Kom	logKom	文献上 logKoc	误差(%)
A层土	0.93	0.494	58.81	1.77	34.1	1.53		3.5
表层土	0.946	0.747	60.8	1.78	35.2	1.55	1.71	4.1
沉积物	0.985	0.91	38.8	1.59	22.6	1.35	1.71	-7.0
平均值			52.8	1.72	30.6	1.49	1.71	0.6

由金相灿等提供(1991)。

二、非离子有机化合物在水-植物中的分配系数

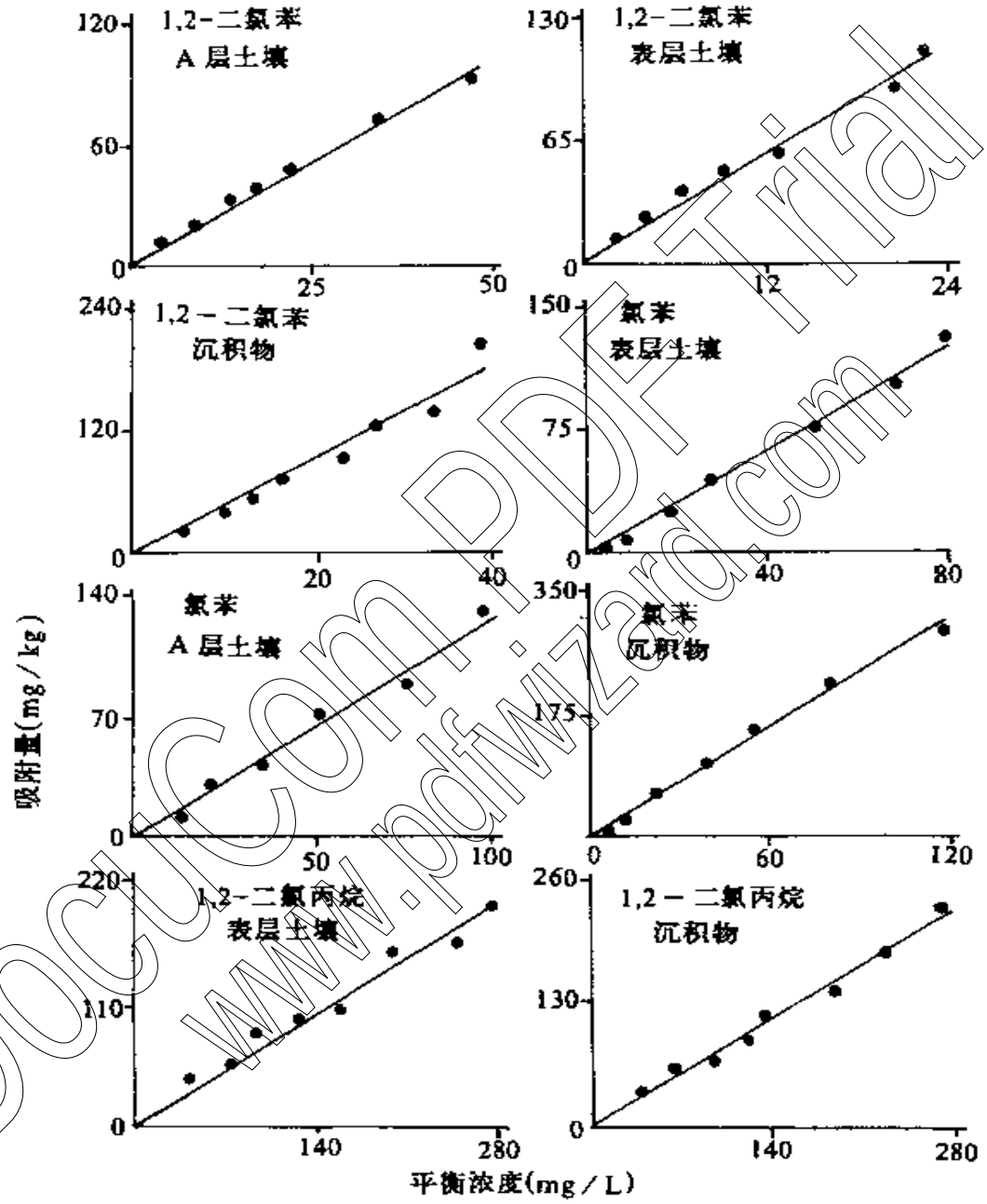
非离子性有机化合物在水-植物中的分配机理与其在水-土壤中的分配机理相同，分配能力大小仍可以用分配系数 *Koc-Kom* 表示。但因植物中有机质（碳）含量相当高，所以其吸附系数非常大，因此，实验时合理调整水-植物之间比例非常重要。研究表明非离子性有机化合物在水-植物间的分配作用与沉积物-水中的十分相似，同样条件下，某种化合物的 *Kom* 或

表 6-9　有毒有机物在水-植物之间分配系数

项目	r	Kd	Koc	logKoc	Kom	logKom	文献上 logKoc	误差(%)
γ-666	0.989	443.5	1033.2	3.01	599.3	2.78	3.06	-1.7
1,2,4-TCB	0.995	125.7	292.9	2.47	169.9	2.23	2.57	-3.9
1,2-DCB	0.998	384.3	895.	2.95	519.3	2.72	3.00	-1.7
CB	0.993	45.3	105.61	2.02	61.3	1.79	2.21	-8.7
1,2-二氯丙烷	0.99	21.9	51.1	1.71	29.6	1.47	1.71	0
1,2-二氯乙烷	0.936	3.57	8.33	0.92	4.83	0.68	1.15	-19.7

由金相灿等提供(1991)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

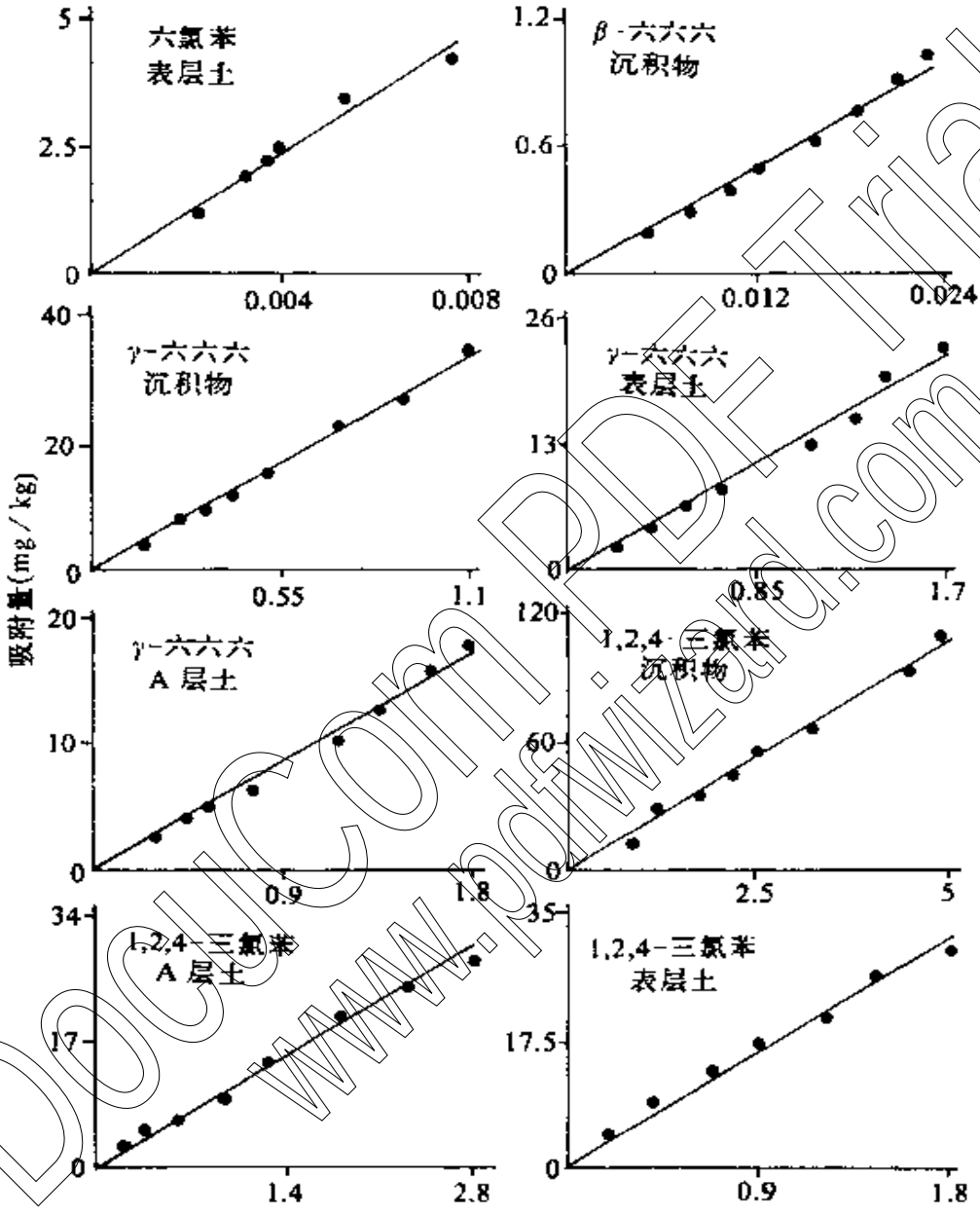


图 6-9　非离子性有机化合物在沉积物(土壤)中的吸附等温线

(由金相灿等提供，1991)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Koc 与沉积物（或土壤）-水中的 *Kom* 或 *Koc* 在数值几乎相同，其 *Kom* 或 *Koc* 与水溶解度 *S* 以及 *Kow* 的关系也非常密切。这也表明植物中和沉积物中的有机碳在非离子有机化合物分配中具有等效作用，也就是说，有机质的腐殖化程度对非离子性有机化合物的分配作用不是主要影响因子（见表 6-9 和图 6-10）。

三、*Kow*、*Koc* 及 *S* 的相关关系

研究不同溶剂-水体系中的分配系数之间以及与溶解度之间的关系，能够更好地理解有机化合物在水与不同介质之间的分配过程。Collander，Leo 和 Hansch 等，对有机化合物在不同溶剂-水体系中的分配过程进行了研究，而且讨论了辛醇-水体系分配过程和许多其它的溶剂-水体系之间的关系。由于分配系数是一个平衡常数，因此不同溶剂-水体系中的分配系数之间关系与溶质在其相应的溶剂体系中的标准自由能变化之间密切相关。一般地，两个体系的分配系数之间的关系，通常可表示如下：

$$\log K_2 = a \log K_1 + b$$

该相关关系式同样可用于表达水中溶解度 *S* 与分配系数之间的关系。

在对文献资料中所记载的辛醇-水分配系数 *Kow* 以及水中溶解度 *S* 研究中，我们发现：尽管理论上认为 *Kow* 是一定的，但因受实际实验条件差异等因素影响，文献上所述 *Kow* 存在一定差异，必须经认真筛选后方能引用。

（一）辛醇-水分配系数 *Kow* 与水中溶解度 *S* 关系

在有机化合物的吸附研究中，人们也许首先想到的就是 log*Kow* 和 log*S* 之间的关系。这是由于溶解度 *S* 是影响微溶性有机化合物分配过程的主要因素，水中溶解度也可以认为是分配系

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

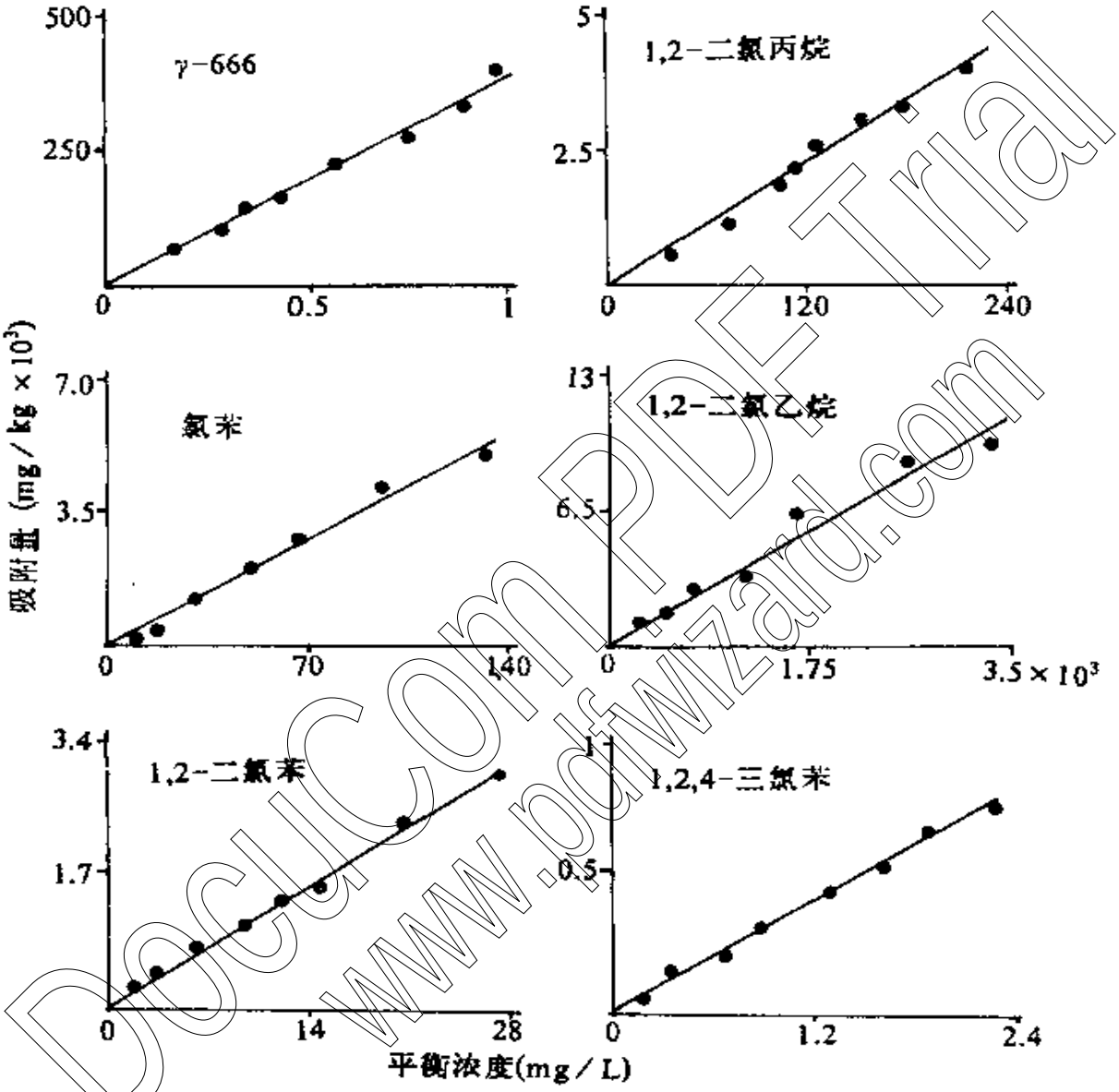


图 6-10　非离子性有机化合物在作物中的吸附等温线
(由金相灿等提供, 1990)

DocuCon PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

数的特殊形式。Hausch 是第一位研究辛醇-水体系分配系数与各种低分子有机物水溶解度之间关系的人，他的结果示于表 6-10。不同类型的 156 种化合物的 log$K$ 和 log$S$ 之间的回归方

表 6-10　有机化合物辛醇-水分配系数 Kow 与其水溶解度之间的相关关系　（室温条件）

化合物类型	斜率 α	截距 β	化合物号	γ
液态有机物				
乙醇	−0.898	0.832	41	0.967
丙酮	−0.813	0.586	13	0.980
酯	−0.987	0.513	18	0.990
醚	−0.846	0.791	12	0.938
烷基汞	−0.819	0.681	20	0.928
炔	−0.773	0.806	7	0.953
链烯	−0.773	0.192	12	0.985
芳香烃	−1.004	0.340	16	0.975
烷	−0.808	−0.201	16	0.953
所有的化合物	−0.747	0.730	156	0.935
固体有机物				
有机磷酸盐	−0.747	0.472	10	0.969
PCBs 和 DDT	−0.518	2.222	7	0.997

引自 Hansch 等，C.T.Chiou 等，Tulp 等的资料。

程为：

$$\log Kow = -0.747 \times \log S + 0.730$$

相关系数 $r = 0.935$，S 以 mol / L 表示，溶解度的范围达 5 个数量级，Kow 达 4 个数量级。Chiou 等人对 34 种化合物研究后也提出相似的关系，其中包括许多固态有机氯和有机磷农药以及 PCBs，回归方程为：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\log Kow = -0.6701 \times \log S + 5.00$$

在此，$r = 0.983$，S 以 μmol / L 表示。溶解度的范围达 8 个数量级，Kow 达 6 个数量级。

另有文献报道：

$$\log Kow = -0.862 \times \log S + 0.710$$

式中：$n = 36$，$r = 0.994$。

外推范围 S（mol / L）的 6 个数量级和 Kow 的 5 个数量级，有关数据见表 6-11。

表 6-11　某些芳香化合物的辛醇-水体系分配系数和过冷液体的溶解度

化合物	$\log S$ (mol / L)	$\log Kow$	化合物	$\log S$ (mol / L)	$\log Kow$
苯胺	−0.405	0.90	*o*-二甲基苯	−2.72	2.77
o-甲基胺	−0.817	1.29	*m*-二甲基苯	−2.73	3.20
m 甲基胺	−0.853	1.40	*p*-二甲基苯	−2.73	3.15
N 甲基苯胺	−1.28	1.66	二甲基苯烷	−4.07	3.14
N,*N* 二甲基苯胺	−2.04	2.31	*o*-二氯代苯	−2.98	3.38
o-氯代苯胺	−1.53	1.90	*m*-二氯代苯	−3.04	3.38
m-氯代苯胺	−1.37	1.88	*p*-二氯代苯	(−3.03)	3.39
苯	−1.64	2.13	1,2,4-二氯代苯	−3.57	4.02
甲苯	−2.25	2.69	联苯	(−3.88)	4.09
乙基苯	−2.84	3.15	2-氯联苯	(∞−4.57)	4.54
丙基苯	−3.30	3.68	3-氯联苯	−5.16	4.95
异丙基苯	−3.38	3.66	萘	(−3.08)	3.36
1,2,3-三甲基苯	3.09	3.42	2-甲基萘	(−3.69)	4.11
1-丁基苯	−3.60	4.11	菲	(−4.48)	4.57
氟代苯	−1.80	2.27	蒽	(−4.41)	4.54
氯苯	−2.36	2.84	芘	(−5.24)	5.18
溴苯	−2.55	2.99	六氯代苯	(−5.57)	5.50
碘代苯	−2.78	3.25	*p'p*-DDT	(−6.74)	6.36

括号内的值是过冷液体溶解度，它是计算获得的，2-PCB 的溶解效应（$m = 332$K）也是根据方程估算的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

非离子性有机化合物的 *Kow* 和 *S* 的关系研究，具有重要意义，它可以利用上述方程估算新化合物的 *Kow*，进而计算其 *Koc* 或 *Kom* 以及生物富集系数 BCFs。

(二) 水中溶解度 *S* 与 *Koc* 之间关系

人们早已揭示，有机溶质的吸附反应与溶质的溶解度密切相关。Senesi 等（1980）指出，一些氮除草剂的吸附量随着其溶解度的减少而增大。Sharom 等（1980）指出，12 种杀虫剂被三种土壤吸附时，其吸附量与它们的溶解度与负相关关系。C.T.Chiou（1979）对一系列非离子性有机物水溶解度和它们在土壤有机质-水体系中的分配系数（*Kom*）的对数相关关系进行了深入研究，也获得了同样的结论。

许多资料都表明了分配系数随着它们的溶解度增加而减少。所有观察到的吸附过程依赖于溶解度的现象再次支持了非离子性有机物在水-沉积物的有机质中的分配是它们被沉积物吸附的主要机理这一观点。

金相灿等(1991)对 8 种非离子性有机物 *Koc* 与其水溶解度的分析研究，发现它们之间存在着很好的相关关系，其关系式如下：

$$\log Koc = -0.6 \times \log S + 0.53 \quad n = 8 \quad r = 0.95$$

或

$$\log Kom = -0.6 \times \log S + 0.298 \quad n = 8 \quad r = 0.95$$

实验研究中有关水中溶解度数值和 *Koc* 值见表 6-12，其相关关系曲线见图 6-11。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

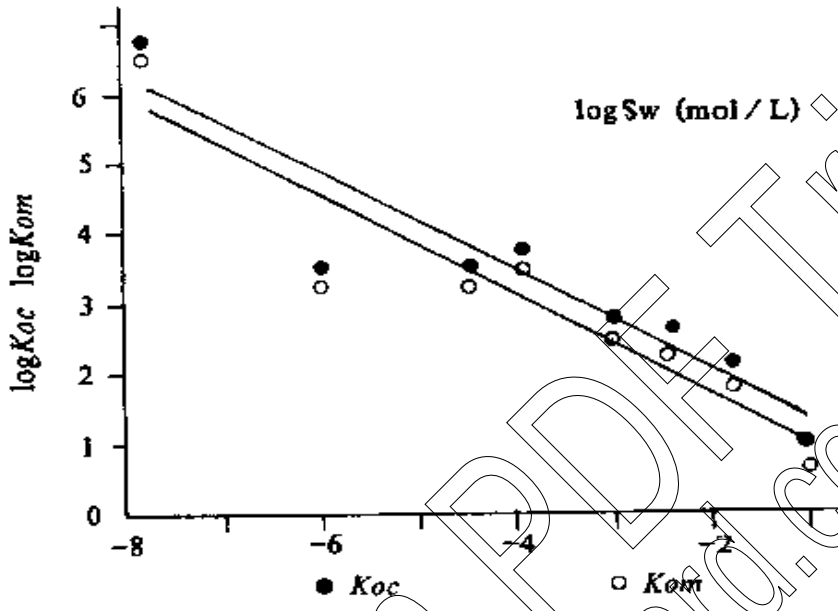


图 6-11　分配系数 *Koc*／*Kom* 与水中溶解度相关关系图

(由金相灿等提供,1991)

表 6-12　非离子性有机物在水-土壤中分配系数 *Koc*／*Kom* 与水溶解度 *S*

	logS(mol／L)	log*Koc*	log*Kom*
HCB	−7.68	5.73	5.49
β-六六六	−6.08	3.27	3.03
γ-六六六	−4.57	3.11	2.87
1,2,4-TCB	−3.78	3.11	2.87
1,2-DCB	−3.17	2.47	2.23
CB	−2.36	2.15	1.91
1,2-DCP	−1.62	1.71	1.47
1,2-DCE	−1.06	0.92	0.68

为了检验实验得到 *Koc* 或 *Kom*-*S* 相关关系的可靠性，根据

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

文献记载的 *Koc* 与 *S* 数据对上述关系式进行了验证，结果见表6-13。

表 6-13　*Koc* 计算值的验证资料

化合物	log*Sw*(mol / L)	计算 log*Koc*	文献 log*Koc*	相对误差 (%)
苯	−1.64	1.51	1.58	−4.18
p,p'−DDT	−7.81	5.21	5.64	−7.62
1,4−DCB	−3.27	2.49	2.50	−0.4
1,3−DCB	−3.04	2.35	2.53	−7.11
乙苯	−2.84	2.23	2.23	0
苯甲醚	−1.85	1.64	1.60	2.50
乙丙苯	−2.46	2.00	2.08	3.85
二氯甲烷	−0.63	0.91	0.94	3.19
硝基苯	−1.81	1.62	1.56	3.85
萘	−3.61	2.69	2.97	−9.43
蒽	−6.60	4.49	4.15	8.19
苯并(*k*)荧蒽	−7.77	5.19	5.74	9.93
苯并(*a*)芘	−7.82	5.22	5.74	9.06
苯并[*ghi*]芘	−9.03	5.95	6.20	4.03
茚并(1,2,3−*cd*)芘	−8.72	5.76	6.20	7.10

通过上表的验证结果看出，用 *S* 与 *Koc* 方程式计算得到的 *Koc* 与文献所载 *Koc* 数据偏差均在 ± 10%之内，表明该关系式能够较好地预测非离子性有机物在水−土壤有机质中的分配系数 *Koc*，因此我们利用此关系式可对非离子性有机化合物的 *Koc* 值进行可靠的预测。

（三）辛醇−水中分配系数 *Kow* 与沉积物−水中分配系数 *Koc* 或 *Kom* 的关系

众多研究结果表明，非离子性有机物在辛醇−水体系与沉积

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

物或土壤-水体系中的分配具有十分类似的共性，存在着同样的反应机制。

图 6-5 是 10 种非离子性有机化合物，在一沉积物粉砂中的吸附结果。很显然，log*Koc* 与 log*S* 成反比，即分配系数 *Koc* 与 10 种溶质的溶解度呈显著的负相关。相反，分配系数 *Koc* 和辛醇-水分配系数 *Kow* 呈很好的正相关。

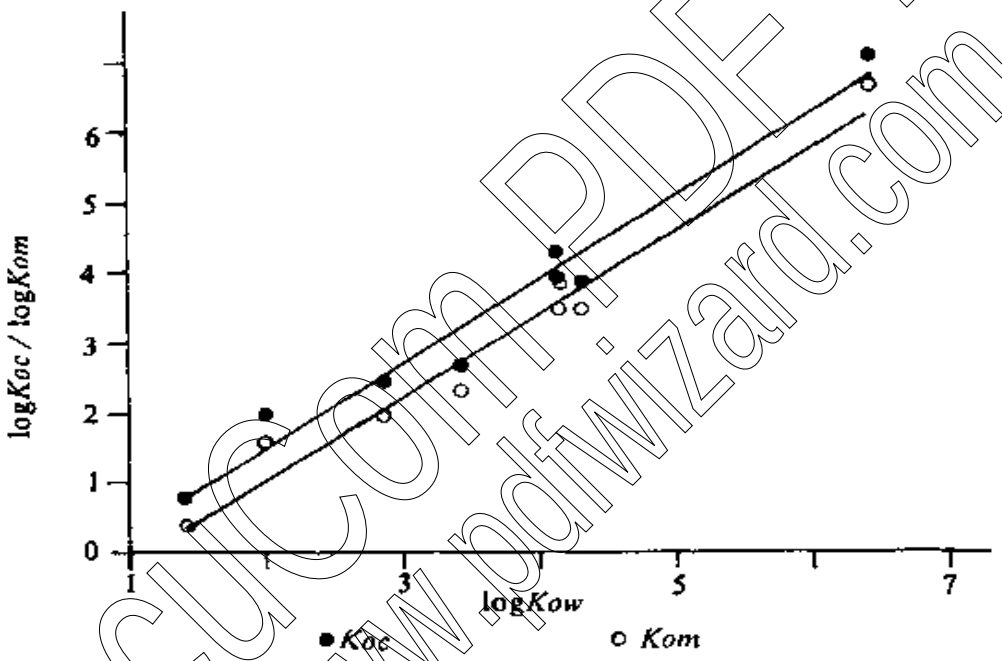


图 6-12 分配系数 *Koc* / *Kom* 与 *Kow* 关系图
(引自金相灿等，1991)

金相灿等研究的 8 种非离子性有机物的 *Koc* 和 *Kow* 数据见表 6-14。并建立了 log*Koc*-log*Kow* 关系，其关系式为：

$$\log Koc = 0.944 \times \log Kow - 0.485$$

或

$$\log Kom = 0.944 \times \log Kow - 0.722$$

$$n = 8 \qquad r = 0.99$$

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 6-14 非离子性有机物辛醇-水中分配系数 *Kow* 与水-沉积物或土壤中分配系数 *Koc* / *Kom*

	log*Koc*	log*Kom*	log*Kow*
HCB	5.73	5.49	6.41
β-六六六	3.27	3.03	3.89
γ-六六六	3.11	2.87	3.89
1,2,4-TCB	3.11	2.87	4.02
1,2-DCB	2.47	2.23	3.38
CB	2.15	1.91	2.84
1,2-DCP	1.71	1.47	2.02
1,2-DCE	0.92	0.68	1.48

上述 log*Koc* / *Kom* 与 log*Kow* 关系式可用于对 *Koc* 预测和计算。经过检验上述关系式具有较好的可靠性(表 6-14)。这样该方程式就可以运用于其它非离子性化合物的 *Koc* 和 *Kom* 的预测和计算。

表 6-15 log*Koc*-log*Kow* 相关关系检验结果

化合物	log*Kow*	预测 log*Koc*	文献 log*Koc*	相对偏差(%)
苯	2.13	1.52	1.58	-3.49
p,p'-DDT	6.36	5.52	5.64	-2.21
p-二氯苯	3.39	2.71	2.50	8.53
o-二氯苯	3.38	2.70	2.57	5.02
m-二氯苯	3.38	2.70	2.53	6.68
乙苯	3.15	2.49	2.23	11.66
萘	3.37	2.69	2.97	-9.28
蒽	4.54	3.80	4.15	-8.43

DocuCen PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

化合物	log*Kow*	预测 log*Koc*	文献 log*Koc*	相对偏差(%)
苯并(*a*)芘	6.04	5.21	5.74	9.06
五氯酚	5.01	4.24	4.72	−10.17
CCl_4	2.64	2.01	2.07	−2.90
氯丹	6.00	5.18	5.15	0.66
γ−666	3.89	3.18	3.58	−11.17
多氯联苯 1016	5.88	5.06	5.26	−3.80
多氯联苯 1248	6.11	5.28	5.44	−2.99
多氯联苯 1254	6.47	5.62	5.72	−1.82
多氯联苯 1260	7.15	6.26	6.83	−8.29

结果表明，用 log*Koc*(*Kom*)−log*Kow* 关系式预测非离子性有毒有机物的 *Koc* 值与实测 *Koc* 值偏差均在 10%之内，该关系式能够较好地预测我国非离子性有机化合物的 *Koc*。

四、非离子性有机化合物在沉积物或土壤−水中的分配系数

如上所述，我们认为得到的 log*Koc*(*Kom*)−log*S* 以及 log*Koc*(*Kom*)−log*Kow* 关系式都可用于对非离子性有机化合物水−土壤中分配系数的计算。只要知道某种非离子性有机化合物的水中溶解度 *S* 或辛醇−水中分配系数 *Kow*，即可根据下列模型进行 *Koc* 值的计算。

(1) $\log Koc = -0.6 \times \log Sw + 0.53$

或 $\log Kom = -0.6 \times \log Sw + 0.298$

(2) $\log Koc = 0.944 \times \log Kow - 0.485$

或 $\log Kom = 0.944 \times \log Kow - 0.722$

根据上述模型，对我国 100 种常见非离子性有机化合物的沉积物或土壤−水的分配系数 *Koc* 进行了计算，结果见 6−16，供

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

读者参考。

表 6-16　我国常见非离子性有机化合物 *Koc* 预测值

序号	化合物	log*Sw* (mol / L)	log*Kow*	log*Koc*	备注
1	苯		2.13	1.52	2
2	甲苯	−2.24		1.87	1
3	乙苯	−2.84		2.23	1
4	乙丙苯	−2.46		1.64	1
5	丙苯		3.68	2.99	2
6	异丙苯		3.66	2.97	2
7	*p*-甲基苯		3.15	2.49	2
8	1,2,3-三甲基苯		3.42	2.74	2
9	t-丁基苯		4.11	3.39	2
10	氯苯		2.84	2.19	2
11	1,2-二氯苯		3.38	2.70	2
12	1,3-二氯苯	−3.04		2.35	1
13	1,4-二氯苯	−3.27		2.49	1
14	1,2,4-三氯苯		4.02	3.31	2
15	六氯苯		6.41	5.56	2
16	硝基苯	−1.81		1.62	1
17	2,4-二硝基甲苯	−2.83		2.23	1
18	溴苯		2.99	2.34	2
19	氯代苯		2.27	1.66	2
20	碘代苯		3.25	2.58	2
21	酚		1.46	0.89	2
22	2-氯酚		2.17	1.56	2
23	2,4-二氯酚		2.75	2.11	2
24	2,4,6-三氯酚		3.38	2.70	2
25	五氯酚		5.01	4.24	2
26	2-硝基酚		1.76	1.18	2
27	4-硝基酚		1.91	1.32	2
28	2,4-二硝基酚		1.53	0.96	2
29	2,4-二甲酚		2.50	1.87	2
30	*p*-氯化-*m*-甲酚		2.95	2.30	2

DocCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

序号	化合物	log*Sw* (mol / L)	log*Kow*	log*Koc*	备注
31	4,6-二硝基-*o*-甲酚		2.85	2.20	2
32	二氯甲烷	-0.63		0.91	1
33	三氯甲烷		1.97	1.37	2
34	四氯甲烷		2.64	2.01	2
35	1,1,1-三氯乙烷	-2.27		1.89	1
36	1,1,2-三氯乙烷	-1.47		1.41	1
37	1,1,2,2-四氯乙烯	-2.92		2.28	1
38	1,1,2,2-四氯乙烷	-1.76		1.59	1
39	三氯乙烯	-2.08		1.78	1
40	苯甲醚	-1.85		1.64	1
41	联苯		4.09	3.37	2
42	3-氯联苯		4.95	4.19	2
43	2-氯联苯		4.54	3.80	2
44	萘		3.37	2.69	2
45	2-甲基萘		4.11	3.39	2
46	菲		4.57	3.83	2
47	蒽	-6.60		4.49	1
48	芘		5.18	4.40	2
49	荧蒽	-5.89		4.06	1
50	苯并(*b*)荧蒽	-7.26		4.88	1
51	苯并(*k*)荧蒽	-7.77		5.19	1
52	苯并(*k*)蒽		5.61	4.81	2
53	苯并(*ci*)芘		6.04	5.21	2
54	苯并(*ghi*)芘	-9.03		5.95	1
55	茚并(1,2,3-*cd*)芘	-8.72		5.76	1
56	*β*-666		3.87	3.18	2
57	*γ*-666		3.89	3.18	2
58	*P,P'*-DDT	-7.81		5.21	1
59	1,2-二氯乙烷		1.48	0.91	2
60	1,2-二氯丙烷		2.02	1.42	2

DocCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

序号	化合物	log*Sw* (mol/L)	log*Kow*	log*Koc*	备注
61	*o*-甲基胺		1.29	0.73	2
62	苯胺		0.90	0.36	2
63	*m*-四基胺		1.40	0.84	2
64	*N*-甲基苯胺		1.66	1.08	2
65	*N,N*-二甲基苯胺		2.31	1.69	2
66	*o*-氯代苯胺		1.90	1.31	2
67	*m*-氯代苯胺		1.88	1.29	2
68	*o,P'*-DDE		5.78	4.97	2
69	*P,P'*-DDE		5.69	4.88	2
70	*P,P'*-DDD		5.99	5.17	2
71	多氯联苯 1016		5.88	5.06	2
72	多氯联苯 1248		6.11	5.28	2
73	多氯联苯 1254		6.47	5.62	2
74	多氯联苯 1260		7.15	6.26	2
75	多氯联苯 1221			2.75	1
76	多氯联苯 1232	-3.70		2.18	1
77	多氯联苯 1242	-2.76		4.17	1
78	2,4'-PCB	-6.06	5.10	4.33	2
79	4,4'-PCB		5.58	4.78	2
80	2,5,2',5'-PCB		5.81	5.00	2
81	2,4,5,2'5'-PCB		6.11	5.28	2
82	2,4,5,2'4'5-PCB		6.72	5.85	2
83	对硫磷		3.81	3.11	2
84	马拉硫磷		2.89	3.24	2
85	驱蚊酯		2.04	1.44	2
86	杀螟松		3.38	2.70	2
87	毒杀蜱		5.11	4.34	2
88	氯丹	-1.59	6.00	5.18	2
89	邻苯二甲酸二甲酯	-4.33		1.48	1
90	邻苯二甲酸二丁酯			3.13	1

DocuCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

序号	化合物	log*Sw* (mol／L)	log*Kow*	log*Koc*	备注
91	邻苯二甲酸二辛酯	−5.12		3.60	1
92	邻苯二甲酸二乙酯	−2.39		1.97	1
93	毒杀芬	−5.92		4.08	1
94	环氯七氯	−6.05		4.16	1
95	艾氏剂	−6.31		4.31	1
96	异狄氏剂	−6.18		4.24	1
97	狄氏剂	−6.29		4.30	1
98	二正丙基亚硝胺	−0.12		0.60	1
99	丙烯腈	−0.17		0.43	1
100	双−(2 氯乙基)醚	−1.15		1.22	1

由金相灿等提供 (1991)。

1.代表由方程 log*Koc* = 0.61 × log*S*+0.298 计算结果。

2.代表由方程 log*Koc* = 0.944 × log*Kow*−0.485 计算结果。

第四节　分配系数在非离子性有机化合物的沉积物基准制定中的应用

近十年来，国际上对沉积物质量标准的研究工作方兴未艾，但是采取什么原理制定至今争论不休，然而近年来提出的非离子性有机化合物的分配理论为这类化合物的底质标准制定提供了理论指导。

一、沉积物基准确定的理论基础

目前，国际上至少提出了四种方法，即背景浓度法、水质基准法（即把其扩延到沉积物间隙水中去）、生物测定法和平衡分配法来制定沉积物基准，前三者方法基本上是水质标准制定传统

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

方法，但是对沉积物平衡分配方法是一种更好的好方法。由于苦于污染物种类多，反应复杂，很难综合性的定量计算，使之沉积物基准难以确定。然而非离子性有机化合物在沉积物-水的分配理论正好解决了这一关键难题。

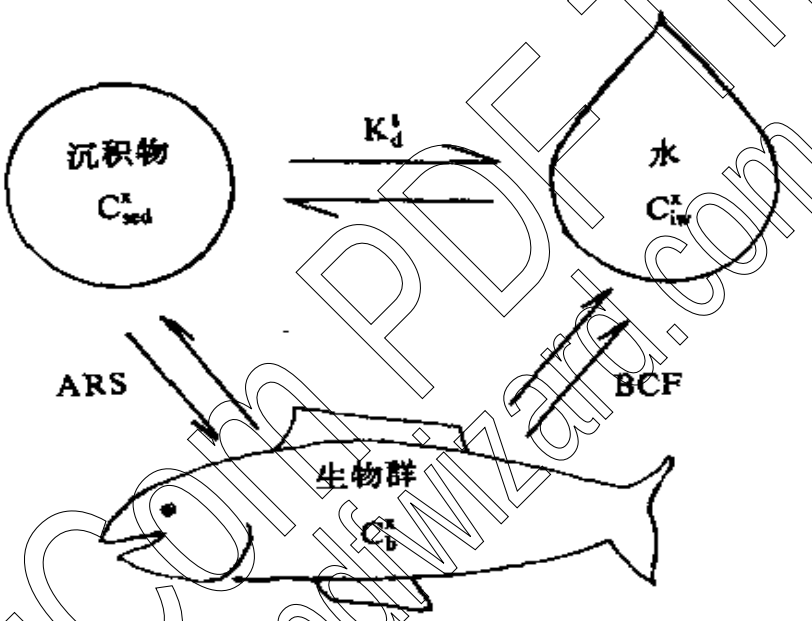


图 6-13 在沉积物-水界面的分配平衡

(图中，ARS——相对于沉积物的累积；K^1_d——沉积物-水的分配系数；BCF——生物富集系数)

非离子性有机化合物的分配理论认为，这类化合物在水环境中沉积物-水，沉积物-水生生物之间发生的反应主要是分配作用，即按照相似相溶的原则，非离子性有机化合物分配到沉积物的有机质中去，或分配到水生生物的脂肪中去（金相灿，有机化合物污染化学，1990），不管其来自水质或沉积物间隙水中（见图 6-13）。而这些不同相之间的分配系数都可以用沉积物中有机

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

化合物含量或生物脂肪含量来标准化，进而可以进行定量计算。这样就可建立起一个非常重要的定量关系，即只要已知水中某种化合物的浓度，就可以获得水生生物中的浓度和沉积物中的浓度。下面剩下的问题就是如何知道什么浓度水生生物受到危害或不能食用，这个问题一旦解决，沉积物基准就不难确定了。

二、非离子性有机化合物基准确定的双阈值问题

对于非离子性有机化合物，由于其水溶解度较小，污染水平的数量级也不同于其它污染物，在水中的浓度一般都在 ppb 或 ppt 数量级，所以对水生生物的危害可能有二种途径：一是暴露而产生的急性中毒效应，二是通过分配作用在脂肪中累积起来，可能有时对生物本身的危害并不明显，但如果作为上一营养级生物乃至人类食物就产生了危害。也就是说，对非离子性有机化合物，尤其是如多氯联苯一类化合物，它对于生物试验的响应值不足以确定其基准，是因为这类化合物可以在生物体内脂肪中迅速富集，而且富集系数（BCFs）很高，有时低于毒性试验响应值的有机化合物浓度，但却可以通过生物富集累积起来，危害本身或上一营养级生物。

如上所述，不难看出，对于某一种非离子性有机化合物的基准制定所需的阈值，应当有二个，一个是生物试验（致死量或半致死量试验）确定的阈值，这是传统所指的阈值，我们称之第一阈值。一个是通过生物富集试验，由 BCFs 获得的阈值，称之第二阈值。选取其中低值者，作为这种化合物基准制定的阈值。

在一般情况下，水溶解度低，*Kow*、*Koc* 或 *Kom*，BCFs 大的非离子性有机化合物可能出现第二阈值＜第一阈值，很显然，这时，我们应当选取第二阈值来确定其基准。反之，即第一阈值＜第二阈值，这主要是水溶性大的，*Koc* 或 *Kom*，BCFs 小

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的一类有机化合物，应当选取第一阈值来确定其环境质量基准法。

在非离子性有机化合物环境基准研制过程中，双阈值的概念是十分重要的，否则将对它们给予水生生物的双途径危害出现疏忽。很显然，这样确定的环境基准是不可靠的。另外值得注意的是，对非离子性有机化合物水质基准的确定也需要考虑双阈值问题。

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第七章　沉积物中营养盐的累积和释放

湖泊沉积物是湖泊营养盐的重要蓄积库。污水的排放，地表径流的注入以及湖泊水生生物的死亡残骸，往往会致使湖泊沉积物中营养盐逐步累积起来，尤其是城市湖泊，会形成营养盐的内负荷。许多湖泊的调查资料表明，当入湖营养盐负荷量减少或完全被截污以后，沉积物中的营养盐会逐步释放出来，补充湖水中的营养盐，也就是说，湖泊的外部污染源被控制以后，由于沉积物中营养盐的内负荷的存在，仍然可以发生富营养化，甚至出现“水华”。可见，一定条件下，沉积物的营养盐可能成为湖泊富营养化的主导因子。因此在研究湖泊环境的工作中，探明湖泊沉积物中营养盐的累积特征、赋存形态以及释放规律具有异常重要的意义，同时，也可为去除沉积物中营养盐的治理工程提供科学依据。

第一节　沉积物中营养盐的累积

一、沉积物中营养盐的行为模式

沉积物中磷和氮化合物的迁移转化过程主要包括各种化学反应和物理沉淀过程，前者是沉积物中发生的生物分解反应和溶出过程，沉积物对可溶性营养盐的吸附反应及溶出反应等，后者主要是营养盐的沉淀作用，可溶性营养盐的分配和扩散作用等。

图 7-1 表示了湖内营养盐的循环，其中主要包括三个小循环：一是营养盐溶解态和颗粒态之间的转化循环，二是溶解态和

DocuCon PDF Trial www.pdfviewer.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

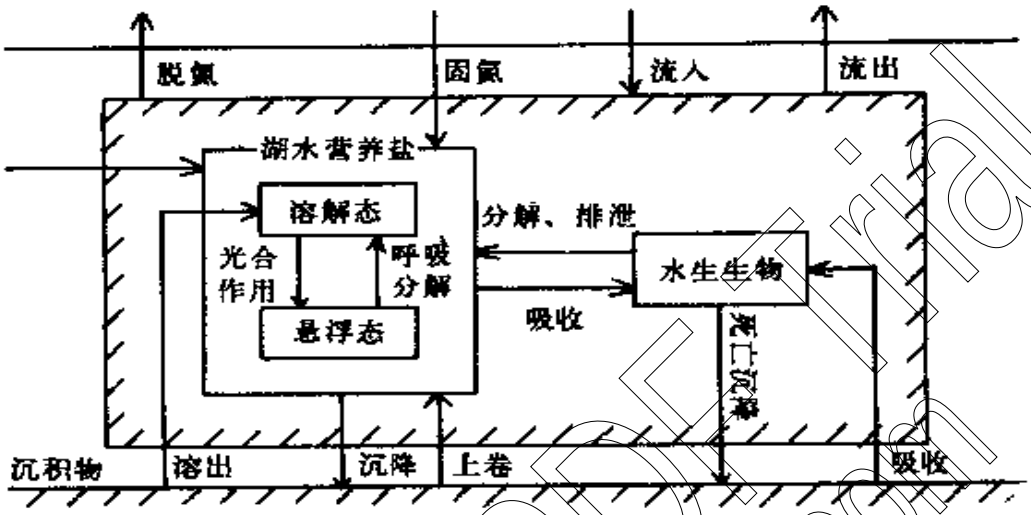


图 7-1　湖内营养盐的循环

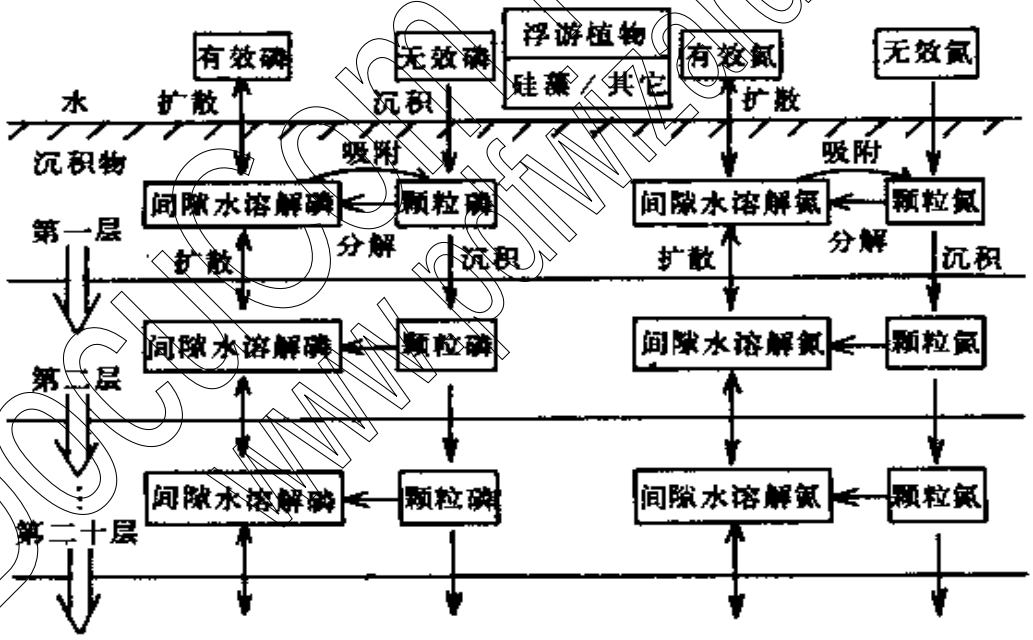


图 7-2　沉积物中营养盐的分布模式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

水生生物之间的交换，三是沉积物中营养盐与溶解态、颗粒态以及水生生物之间的吸收、吸附、溶出、上卷再悬浮，生物吸附以及死亡后的回归等。很明显，沉积物的营养盐和湖水中各种化学和生物化学反应都是具有密切的关系。图 7-2 进一步描述了沉积物中营养盐的行为过程。

二、沉积物中营养盐的累积和分布

(一) 不同湖泊沉积物中的氮和磷含量

湖泊沉积物中的营养盐(氮和磷)是形成湖泊富营养化的关键因素。从我国湖泊数据来看，沉积物中的总磷和凯氏氮相当高。在城市湖泊中，总磷含量达到 1237.6～4504.7ppm，而非城市湖泊相对较低，总磷和凯氏氮分别为 382.7～1002ppm，624.3～2701.9ppm，与城市湖泊相差甚远(表 7-1)。高州水库和石河子

表 7-1　　中国某些湖泊沉积物中营养盐及营养状态指数

	湖泊名称	TP(ppm)	凯氏氮(ppm)	营养度指数
	墨水湖	4504.7	25632.0	85.0
	流花湖	1792.9	3479.0	87.7
城	玄武湖	2160.0	4825	8.0
市	滇池	1715.9	4236.6	86.7
湖	西湖	1569.0	9008.6	69.0
泊	荔湾湖	1748	4594.3	81.3
	东山湖	1285.4	2156.0	80.4
	龙湖	1237.6	2629.0	76.1
水	高州水库	971.3	2474.2	34.0
库	蘑菇湖水库	933.9	3141.6	70.0
非	巢湖	331.9	624.3	62.0
城	乌梁素海	382.7	799.8	
市	博斯腾湖	432.8	2140	38.4
湖	达赉湖	405.9	2046.8	49.1
泊	洱海	1002.0	2701.9	31.8

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

蘑菇湖水库不应简单地以水库特征进行讨论，因为前者处于非城市区，而后者是石河子市的污水受纳水体。

资料表明，我国湖泊底质中营养盐含量普遍很高。我国湖泊营养物的来源，主要是大气降水、地表径流、工业、农业废水排放及湖泊内负荷的释放等。对于非城市湖泊，尤其是我国边远、贫穷地区湖泊，营养盐主要来自大气降水及地表径流，湖泊相对清洁一些，如四川邛海。其它非城市湖泊，都一定程度地受到人为活动的影响。湖水中，底泥中含有大量营养物质，严重地影响了湖泊的使用功能。如安徽巢湖水质发臭，致使自来水厂多次停止供水，石河子蘑菇湖水库每年有大量鱼死亡事故发生。表 7-2 和 7-3 列出了部分国际上海洋和湖泊的资料。

表 7-2　日本海洋沉积物中的氮、磷含量

名称	T-P(ppm)	T-N(ppm)
东京湾	700～1900	1200～2300
	360～670	1500～5400
播磨滩	200～900	400～2500
大阪湾	200～900	400～2800
广岛	600～900	2000～2800
别府湾	500～1500	400～3000
岩国地先	310～7300	900～3200
三田尻港	230～2300	580～15200

引自龟田泰武等，封闭性水域沉积物中营养盐，公害和对策 vol. 14. No. 8　852-858 (1978)。

(二) 沉积物营养盐的垂直分布

沉积物中营养盐的垂直分布规律，据许多实测数据和研究结果表明，一般情况下，沉积物中氮和磷含量随着深度的增加而减少。图 7-3～7-8 表示了滇池、玄武湖等湖泊中氮和磷的这种垂

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

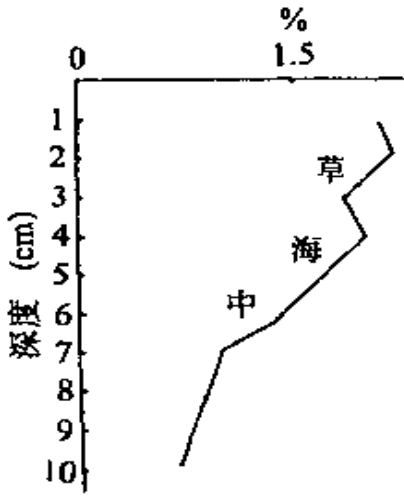


图 7-3　滇池内湖沉积物中氮含量的垂直分布

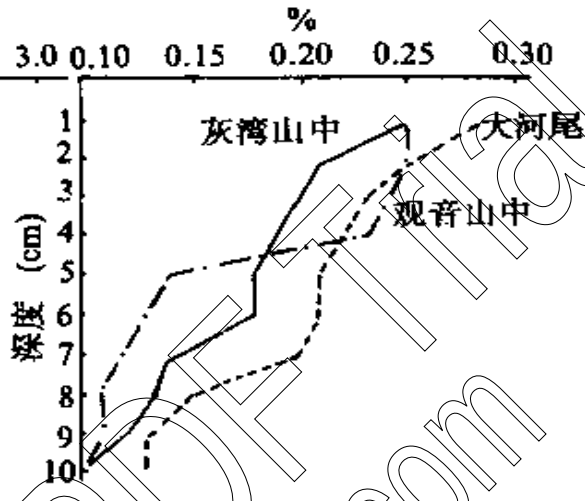


图 7-4　滇池外湖中氮含量的垂直分布

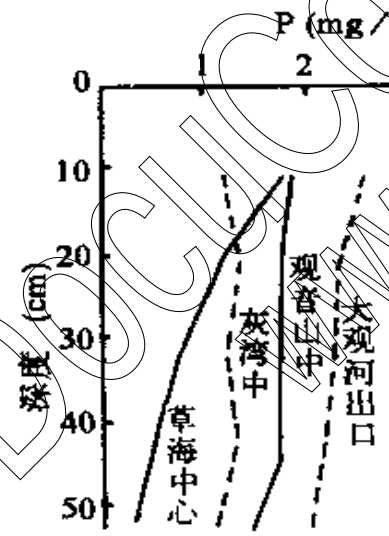


图 7-5　滇池(50cm)沉积物中磷含量的垂直分布

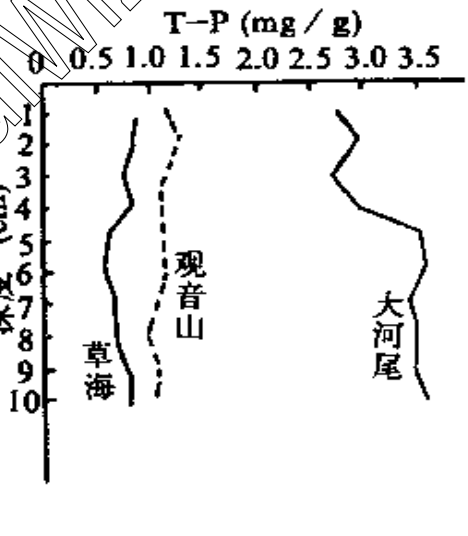


图 7-6　滇池(10cm)沉积物中磷含量的垂直变化

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

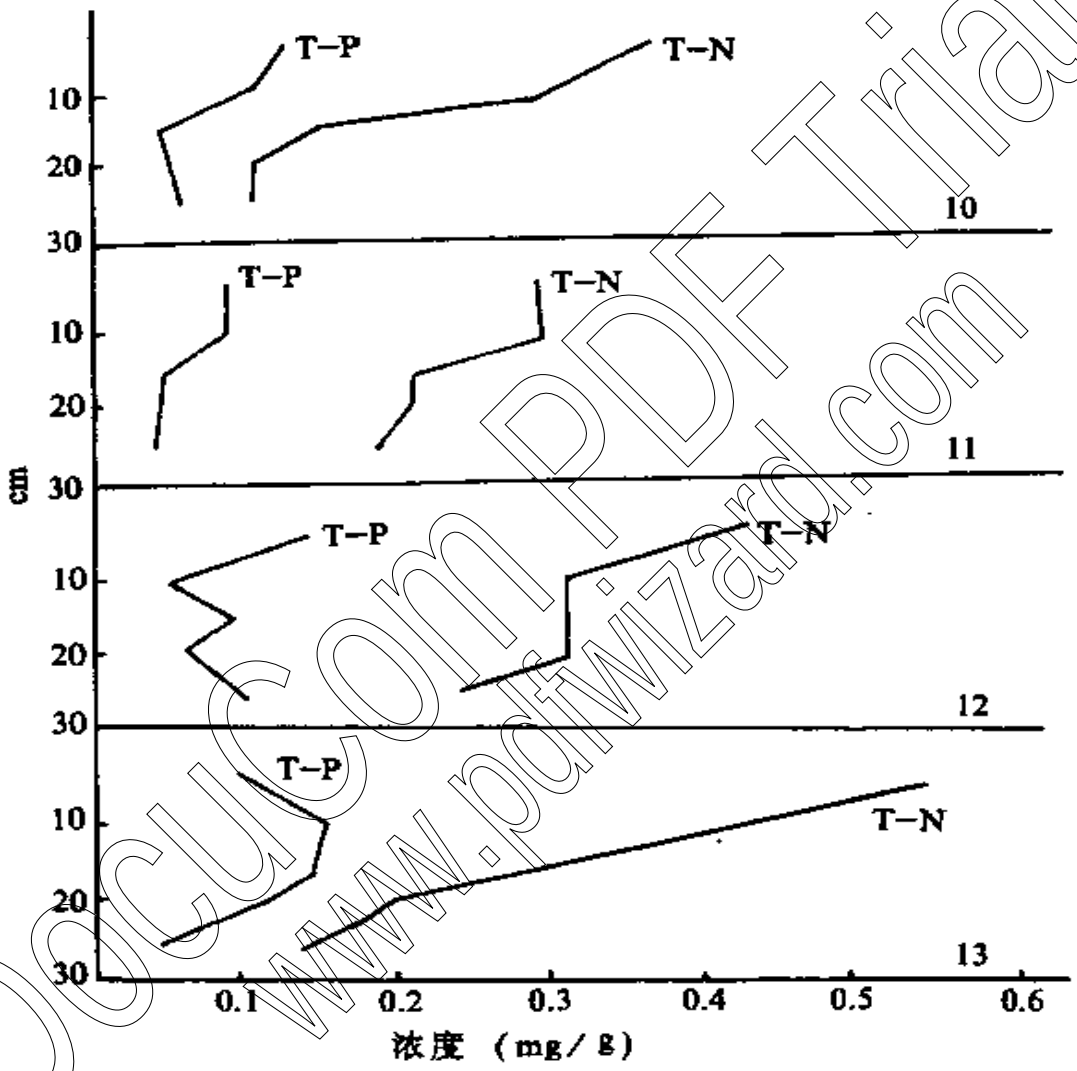


图 7-7　玄武湖底质中氮、磷的垂直分布

(引自:南京环境监测站,玄武湖底质调查与研究, 1990)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

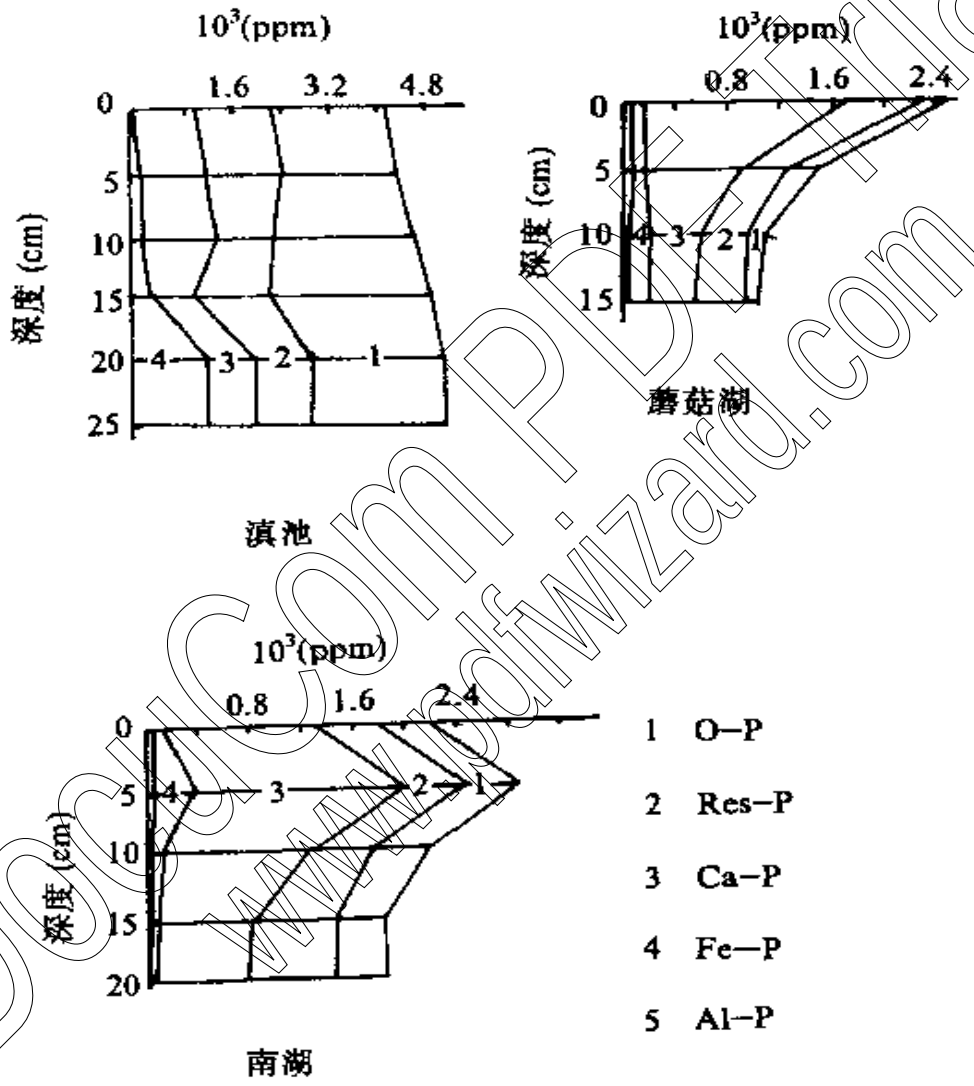


图 7-8　　我国某些湖泊沉积物中磷的形态的垂向分布

(引自金相灿等，中国湖泊富营养化，1990)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 7-3　湖泊沉积物中的氮、磷含量

名称	T-P (ppm)	T-N (ppm)	N/P	摘　要
琵琶湖(南湖)	850	3430	4	
霞浦湖	–	2000～6000		
霞浦(西浦)	–	4480		
诹访湖	2400*1	3200*2		
诹访湖	800*3	3500*3	4	长野县资料
手贺沼上游	9770	8610	1	
手贺沼下游	990	6460	6	
乌屋野泻	7240	5450	1	
千乌渊	平均 3200	平均 6300	2	
榛名湖	–	500		
木崎湖	1700	–		
中纲湖	540	–		长野县资料
浓池	–	5300～5600		长野县资料
白驹池	–	15900		长野县资料
二池	–	900		长野县资料
三池	–	1700		长野县资料
雾个峰湿源池沼				长野县资料
八岛个池	300	9600	30	长野县资料
八岛湿源	900	18300	20	长野县资料
西岸的池				长野县资料
踊场湿源	900	15600	20	长野县资料
西岸邦				
儿岛湖	13000	28000	2	冈山县资料
宍道湖	平均 170	平均 840	5	
克拉马大湖上游	660～1030	–		
沙格沃湖	平均 1230	平均 12000	10	
华尔纳湖	1100	–		
伊利湖	平均 860	–		
安大略湖	500～1500	–		
门多隆湖	平均 1200	–		富营养
温络拉湖	平均 620	–		富营养
托马赫克湖	平均 1900	–		贫营养、中营养

引自日本机械工业联合会等，水域的富营养化及其防治对策（1987）。
注:各种文献中引用的平均值没有进行标准化计算。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

向变化趋势。产生这种变化的原因可能是近几十年来人类活动加剧，沉积在水体底部的营养物增加所致。另外，氮和磷相比，似乎沉积物中这样垂向变化速度更快。

（三）沉积物的 pH 和总有机碳（TOC）

pH、总有机碳（TOC）、铁和锰等是湖泊沉积物的重要指标，它们不仅可以直接控制沉积物的氧化还原状态，而且还能对湖泊水体产生重大影响。

1. 沉积物 pH

pH 是湖泊沉积物环境中的重要参数，它对沉积物中磷的平衡、释放等均有重要影响(见表 7-4)。

表 7-4　我国湖泊沉积物中的 pH、铁、锰等平均含量(ppm)

湖名	pH	T-Fe	Fe^{2+}	Mn	TOC $\times 10^3$
滇池(外海)	7.3	9226	59.8	219.4	48.6
洱　海	7.7				23.5
达 赉 湖	8.9		25.2	147.1	21.7
博斯腾湖	8.4		3.2		48.6
邛　海	7.9				10.4
南 四 湖	8.1				
乌梁素海	8.7		23.8	65.9	8.2
高州水库	5.7				23.9
磨菇水库	7.7		24.6		33.8
南　湖	7.5				
西　湖	7.0	27985	2.3		145.0
玄 武 湖	7.4	36263		757	
荔 湾 湖	6.3		61.7		35.6
东 山 湖	5.9	1250			20.7
墨 水 湖	6.4				50.9
黿　湖	6.5	523			25.9

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

湖名	pH	T-Fe	Fe^{2+}	Mn	TOC $\times 10^3$
流花湖	7.1		87.4		28.4
磁　湖	7.5				40.4
巢　湖					47.6
固城湖	5.8		7.88		1.7

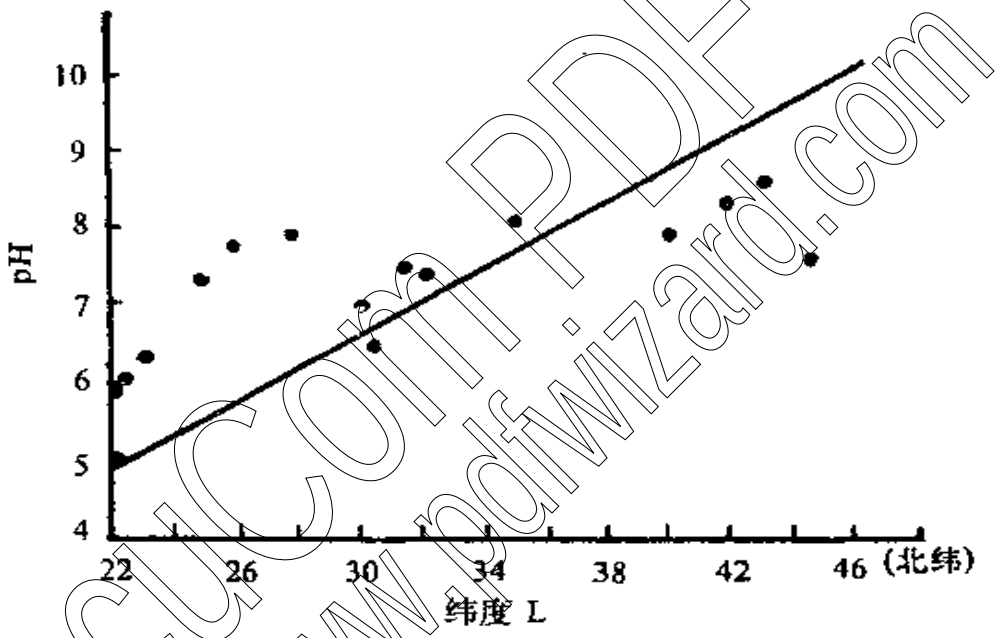


图 7-9　pH 随着湖泊地理位置的变化

经过对 15 个湖泊沉积物的 pH 和其所在地理位置(纬度)的相关分析，获得如下回归关系式(图 7-9):

$pH = 4.67 + 0.85L$(纬度)　　$r = 0.79$　$(n = 17)$

分布在不同地区的城市湖泊，虽然都受到不同的程度的人为氮、磷污染，其富营养化程度也比较高，许多指标如叶绿素 a、

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

T-N、T-P、透明度及水中 pH 已看不出地带性规律，但是沉积物中的 pH 仍然表现出一定的差异，保留了湖泊周围环境土壤中 pH 地带性变化的痕迹。如东北长春南湖和新疆蘑菇湖水库，人为污染相当严重，但是其沉积物中 pH 仍然保持较高。

2. 沉积物中总有机碳(TOC)

沉积物中总有机碳(TOC)，其基本趋势似乎与富营养化程度和水中 BOD_5 值有关(见表 7-5)。这说明，沉积物中高总有机碳值主要是由于高浓度的污染物排放造成的。也就是说，在污染和富营养化程度比较严重的湖泊中，TOC 含量是比较高的。而对于一些封闭的湖泊，TOC、T-N 含量高的底质，总磷也高，它表明这些湖泊的 TOC、T-P、T-N 主要来源于水生植物分解残体这类自生性有机物及水生动物排泄物的沉降等。

表 7-5　我国部分湖泊沉积物中的 TOC 和水中 BOD_5 和 COD_{Mn} 及营养状态比较

湖名	TOC ($\times 10^3$ppm)	BOD_5 (ppm)	COD_{Mn} (ppm)	营养状况	备注
墨水湖	50.9	26.94	15.23	异常营养	
西　湖	145.0	5.08	5.86	富营养	已采取污水治理措施
滇池外海	48.6	12.6	14.61	重富营养	
磊湾湖	35.6	17.50	11.43	重富营养	
蘑菇水库	33.8	7.87	9.60	富营养	
邛　海	10.4			贫营养	

第二节　沉积物对氮和磷的吸附作用

磷在地表水中存在的可溶性成分主要是正磷酸盐、无机和有机缩合磷酸盐等，它们在未污染河水和湖水中的浓度一般较低，但是这部分磷在水生生物-化学循环中的作用却十分显著。可溶

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

性正磷酸盐能够很快地被植物和其它水生植物吸收，或者说是生物有效性高，因此了解可溶性磷，尤其是可溶性正磷酸盐被水中悬浮物或沉积物吸附反应具有重要意义。

一、沉积物对磷的吸附作用

沉积物和悬浮物中的自然胶体能够从水中吸附可溶性磷酸盐和多磷酸盐，其机理主要是胶体表面的正电荷金属阳离子与溶液中各种磷酸根形成键合，从而完成其吸附反应。

(一) 吸附等温式和吸附量

图 7-10 和表 7-6 表示了于桥水库悬浮物对磷酸二氢钾的吸附等温线及吸附特征值。

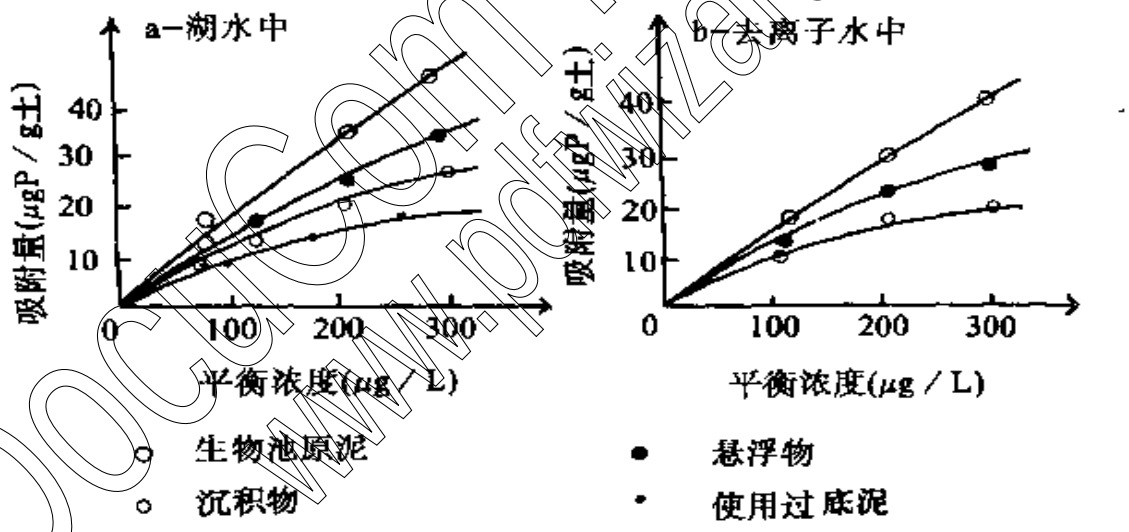


图 7-10　悬浮沉积物对磷酸盐的吸附等温线

(引自天津市环保所，于桥水库富营养化及其防治研究，1990)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 7-6　各种悬浮沉积物样品对磷酸盐的吸附等温式及特征值

介质	样品号	Freundlich 型	r	K	n
湖水	1	$S=14.6C^{1/1.4}$	0.95	14.6	1.5
	2	$S=49.9C^{1/2.8}$	0.90	49.9	2.8
	3	$S=25.7C^{1/1.9}$	0.94	25.7	1.9
	4	$S=18.4C^{1/1.6}$	0.93	18.4	1.6
去离子水	1	$S=40.2C^{1/1.9}$	0.98	40.2	1.9
	3	$S=94.84C^{1/3.0}$	0.96	94.8	3.0
	4	$S=72.1C^{1/2.5}$	0.95	72.1	2.5

引自天津市环保所，于桥水库富营养化及其防治研究(1990)。

上述资料表明，悬浮沉积物能够对磷酸盐产生很强的吸附能力，而且其吸附很好地符合 Freundlich 型吸附等温式。在去离子水和湖水两种体系中，磷酸根的吸附存在差异（见图 7-11）。一般在湖水中，其吸附量较大，反应速率较快，这主要由于在天然水条件下，磷酸根会与水中大量离子钙和镁产生沉淀反应，从而导致其表观吸附量增高，平衡时间缩短。

(二) 环境因子对磷酸盐吸附的影响

在吸附反应中，有许多环境因子都能制约沉积物对磷酸盐的吸附反应，如温度，阴离子浓度等。

表 7-7　不同温度下悬浮沉积物对磷的吸附量

温度	指标(μg / g)	吸附量(μg / g)				
4℃	平衡浓度	29	61	76	126	247
	吸附量	3.1	7.6	10.1	22.0	38.4
15℃	平衡浓度	24	54	71	118	239
	吸附量	3.2	8.0	10.6	21.9	39.1
16℃	平衡浓度	22	50	65	108	240
	吸附量	3.6	8.7	11.9	22.6	40.5

引自天津市环保所，于桥水库富营养化及其防治研究(1990)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

许多资料表明，沉积物对磷酸盐的吸附，温度是重要影响因子。在天然水和去离子水体系中，温度对 PO_4^{3-} 的吸附是正影响，即随着反应体系温度的升高，磷的吸附量升高(表 7-7)。

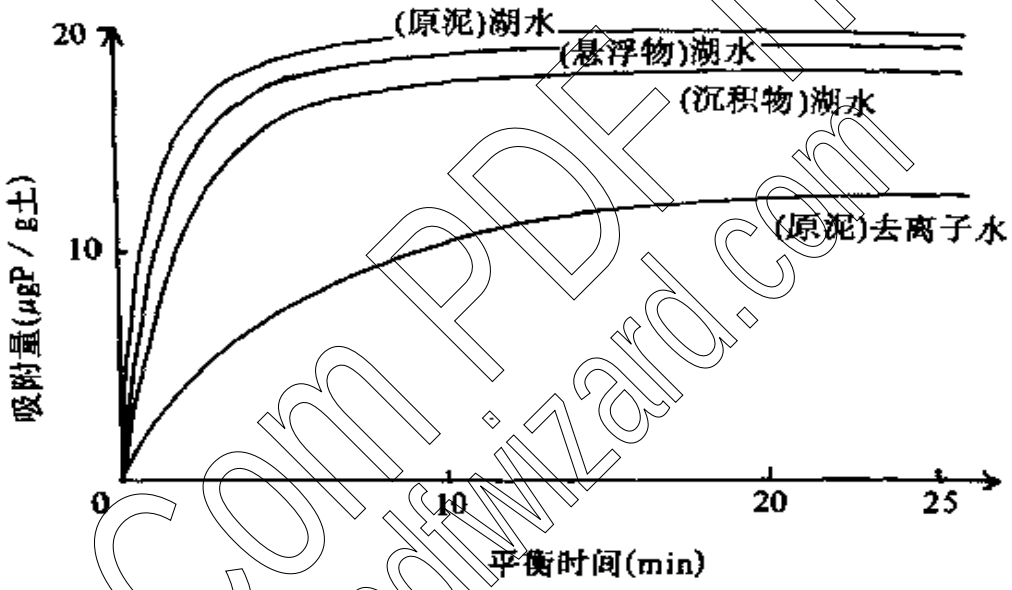


图 7-11　在湖水和去离子水体系中磷酸根吸附过程

(引自天津市环保所,于桥水库富营养化及其防治研究,1990)

水体的主要阴离子如 SO_4^{2-}、HCO_3^-、CO_3^{2-}和 Cl^-会对沉积物吸附磷酸盐的反应产生影响，实际上，这是一种阴离子之间的竞争作用。从理论上讲，磷的吸附量会随着反应体系中阴离子量的增加而减少。

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第三节　沉积物中营养盐的释放

不同来源的营养盐，经过一系列湖泊物理、化学以及生物化学作用，其一部分或大部分会沉积于湖泊底部，成为湖泊营养盐的内负荷。相反，在湖泊环境发生变化时，沉积物中的营养盐又会重新释放出来进入水体。尤其是对城市湖泊，长期以来的累积，沉积物中氮磷负荷往往都很高，在外来污染源存在时，可能这种负荷只是在某个季节或时期会对富营养化发挥比较显著的作用。然而在湖泊外来污染源全部切断以后，沉积物中的营养盐会逐渐释放出来，仍然会使湖泊发生富营养化，因此了解和研究湖泊沉积物中营养盐的行为具有十分重要的意义。

一、沉积物中磷的释放

氮磷的释放，其机制不同。前者取决于氮化合物分解的程度，而后者与其化学沉淀的形态有关。氮化合物在细菌的作用下可以相互转化，不同形态的氮，其释放能力不同，溶出的溶解态无机氮在沉积物表面的水层进行扩散。但是由于表面的水层含氧量不同，溶出情况也不同。若厌气性时，以氨态氮溶出为主；好气性时，则以硝酸氮溶出，其溶出速度比厌气性为快。沉积物中的磷主要是无机态的正磷酸盐占大部分。一旦出现利于钙、铝、铁等不溶性磷酸盐沉淀物溶解的条件，磷就释放。

一般情况下释放出的营养盐首先进入沉积物的间隙水中，逐步扩散到沉积物的表面，进而向湖泊沉积物的上层水混合扩散，从而对湖泊水体的富营养化发生作用。表 7-8 列出我国部分湖泊沉积物中磷、氮的释放速率。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 7-8　我国某些湖泊沉积物中氮、磷的释放量

湖名	N 释放速率 (mg／(m²·d))	P 释放速率 (mg／(m²·d))	N 释放量 (t／a)	P 释放量 (t／a)
固城湖		7.74～8.10		
洱　海	55～90	2.2～5.6	485.8～795.0	194.3～494.6
西　湖		1.02		1.346
巢　湖			1705.16	220.38
玄武湖				10.46

表 7-8 中的结果表明，沉积物中的磷释放是存在的，江苏固城湖、大理洱海和杭州西湖沉积物中磷的释放速率分别为 7.74～8.10，2.2～5.6 和 1.02mg／(m²·d)。根据西湖研究计算表明，每年沉积物中磷的释放量可达 1.3 吨左右，相当于年入湖磷负荷量的 41.5%；安徽巢湖的磷年释放量高达 220.38 吨，占全年入湖磷负荷量的 20.90%；玄武湖的磷释放量占全年排入量的 21.5%。从以上几个例子中，我们不难看出，沉积物中磷释

表 7-9　天津于桥水库磷的溶出试验结果

水体		4～6 月	7～9 月	10～12 月	1～3 月	全年
东区	溶出速率	0.38	7.20	0.00	0.00	2.53
	溶 出 量	0.95	14.55	0.00	0.00	17.499
中区	溶出速率	0.32	0.06	0.00	0.00	0.005
	溶 出 量	0.80	0.14	0.00	0.00	0.94
西区	溶出速率	0.29	1.15	0.09	0.05	0.395
	溶 出 量	0.72	2.64	0.21	0.12	3.70
全库	溶出速率	0.33	2.80	0.03	0.02	0.795
	溶 出 量	2.47	19.33	0.20	0.12	22.13

注：溶出速率单位为 mg／(m²·d)，溶出量为单位时间／吨。

引自天津市环保所，于桥水库富营养化及其防治研究 (1990)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

放对水体磷浓度的补充，是一个不可忽视的来源，尤其象杭州西湖采取了截污工程措施以后，这种来自沉积物中的磷，其重要性是不言而喻的。从表 7-9 于桥水库的资料，我们可以进一步看出磷的释放量有季节性的特点。于桥水库中，7～9 月份期间，其释放率最大，其次 4～6 月份，1～3 月份和 10～12 月份其释放率最小，甚至停止释放。

表 7-10 列出了目前国际上常用的几种沉积物中磷释放的计算模式，供读者参考。

表 7-10　湖泊沉积物中磷释放的计算模式

描　写	方　程　式
释放速率常数	$\frac{dP}{dt}=\frac{m_s A}{V}$
释放速率 (与可交换性沉积物有关)	$\frac{dP}{dt}=\frac{kAP_s}{V}$
释放速率 (与湖泊 P 浓度有关的)	$\frac{dP}{dt}=\frac{kAP}{V}$
释放速率 (与固液两相浓度样没有关)	$\frac{dP}{dt}=\frac{kA}{V}(P_s-P)$
释放速率 (与通过界面的浓度样没有关)	$\frac{dP}{dt}=\frac{eA}{V}k_i(P_i-P)$ $P_i=f(P_s)$

注：P——水柱 P 浓度；P_s——沉积物可交换性 P 浓度；P_i——间隙水中 P 浓度；m_s——单位沉积物面积磷释放量；A——湖泊沉积物表面积；V——湖泊容量；k——模型参数；e——沉积物间隙度。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、影响磷释放的环境因子

许多实验表明，沉积物中磷的释放受到各种环境因子影响，其中最主要的是水中溶解氧、pH、氧化还原电位、温度、生物以及水体的扰动等。

(一) 溶解氧

一般认为，湖泊底部的氧化状态能促进磷的吸附，而厌氧条件则有利于磷的释放。

通过对玄武湖进行深入研究发现，在好氧和厌氧条件下沉积物释放量，两者差一个数量级（见表 7-11 和表 7-12）。这主要

表 7-11　不同研究者报道的稳定释放速率(mg／(m² · d))

条件	研究数量	报道的释放速率范围
嫌氧	10	1.2;10～150
好氧	7	−2.0～9.6

引自 Snow 和 Digiano (1976)。

表 7-12　厌氧和好氧条件下 TDP 释放浓度(mg／L)

测定时间	1989 年				
	6 月 27 日	6 月 29 日	7 月 3 日	7 月 6 日	7 月 14 日
厌氧条件	0.335	0.415	0.619	0.739	0.778
好氧条件	0.051	0.050	0.050	0.035	0.039

引自南京市环境监测站，玄武湖底质调查与研究 (1990)。

由于溶解氧会影响沉积物表层的氧化还原状态，好氧时，容易发生 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 化学反应，形成难溶的 $FePO_4$ 抑制了磷的释放，反之有利于磷释放。这与 Batens 等在美国卡布莱克韦湖泊获得

DocCom PDF Trial www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的沉积物释磷的结果相吻合，杭州西湖的实验结果（好氧状态释磷量为 0.92μg／g，厌氧状态释磷量达 1.82μg／g），也证明了这一点。

从我们对湖泊的调查来看，深水湖数量较少，但一般情况下并不严重缺氧。多数湖泊属浅水湖，湖水搅动大，溶解氧易于上下混合，这对于抑制沉积物中磷的释放是有利的。但是，在夏季，闷热天气或藻类大量繁殖的湖泊，在夜间往往会出现溶解氧严重不足，这时沉积物中磷释放就可能发生。

（二）pH

pH 是湖泊水环境的重要指标，它对水环境的各种物理化学反应均有重要影响，在沉积物释磷反应中也是如此。根据我国部分湖泊的研究表明，pH 值接近中性时，在其它条件不变时，磷释放量较小，而在酸性或碱性范围内磷释放量较大(见图 7-12、7-13 和 7-14)。有人认为其机理是 pH 影响磷与沉积物的吸附作用和离子交换作用。从博斯腾湖磷形态和 pH 的关系图（见图 7-15）中还可以看出，在 pH 为中性时，Fe-P 等形态含量都较低，可能这也是中性 pH 时，磷释放较低的原因之一。

根据我国 1986 年至 1989 年所调查 26 个湖泊的湖水 pH 大约处于 7.26～9.31 之间，在严重污染的湖泊有时会出现偏酸性的 pH 值，从这一点来看，pH 对我国的一些湖泊沉积物的释磷会有影响的。尤其是一些富营养化湖泊，由于藻类的大量繁殖，pH 往往会升高。

（三）扰动的影响

扰动在湖泊水体中是经常发生的，它能使底泥中颗粒磷再悬浮，同时也加速了底泥间隙水中磷的扩散，从而增加磷的释放，表 7-13 列出南京玄武湖的模拟结果。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

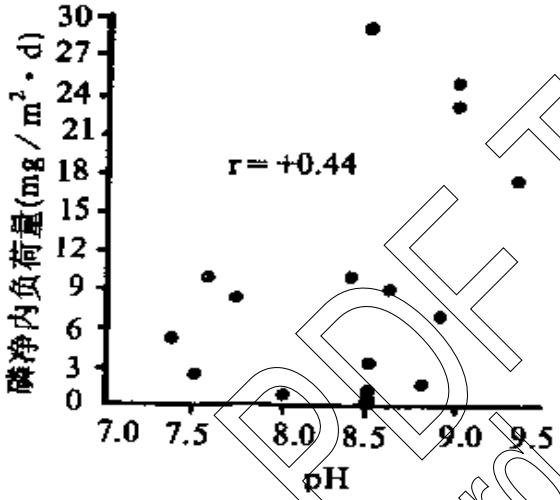


图 7-12　沉积物中磷净内负荷和 pH 的关系图

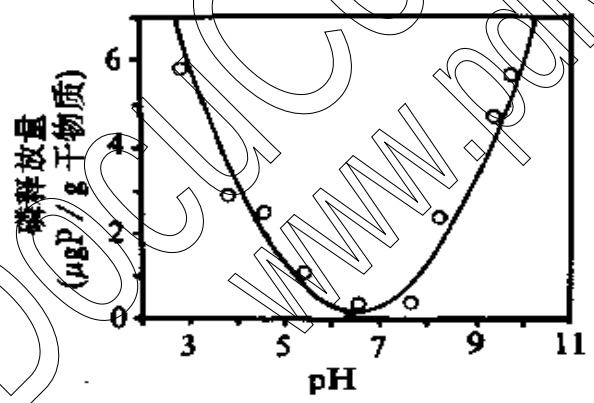


图 7-13　杭州西湖 pH 和 TDP 浓度关系图
(引自杭州市环保所)

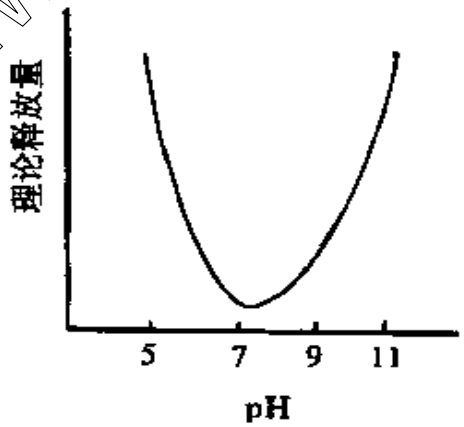


图 7-14　南京玄武湖 pH 和 TDP 浓度关系图
(引自南京市环境监测站,1990)

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

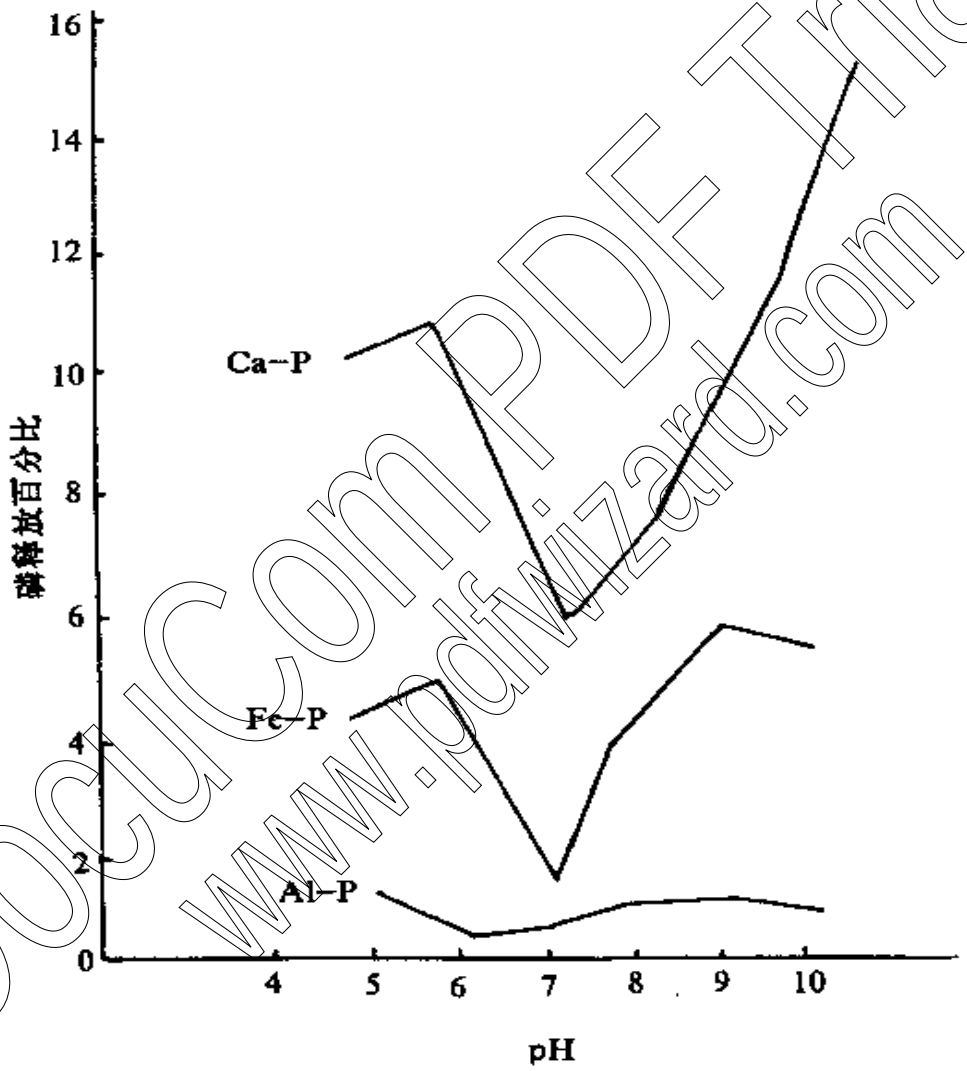
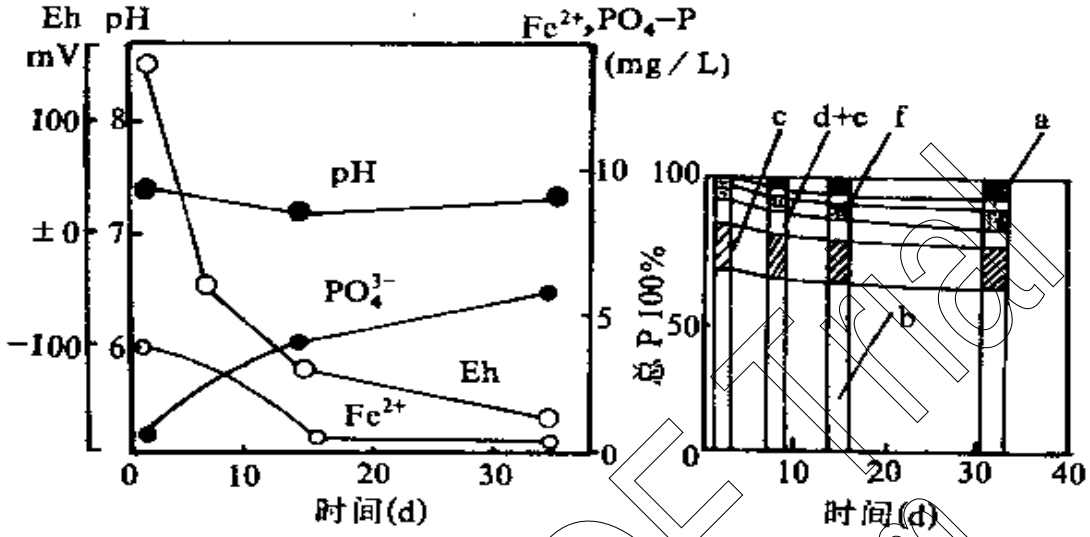


图 7-15　博斯腾湖底泥中各形态无机磷在不同 pH 下的释放量
(引自新疆环保所，博斯腾湖底泥调查研究，1990)

Doc.com PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



7-16a　　底质磷形态组成与释放的关系

a,b,c,d,e 和 f 分别代表难溶性磷、铁磷、铝磷、钙磷和有机磷

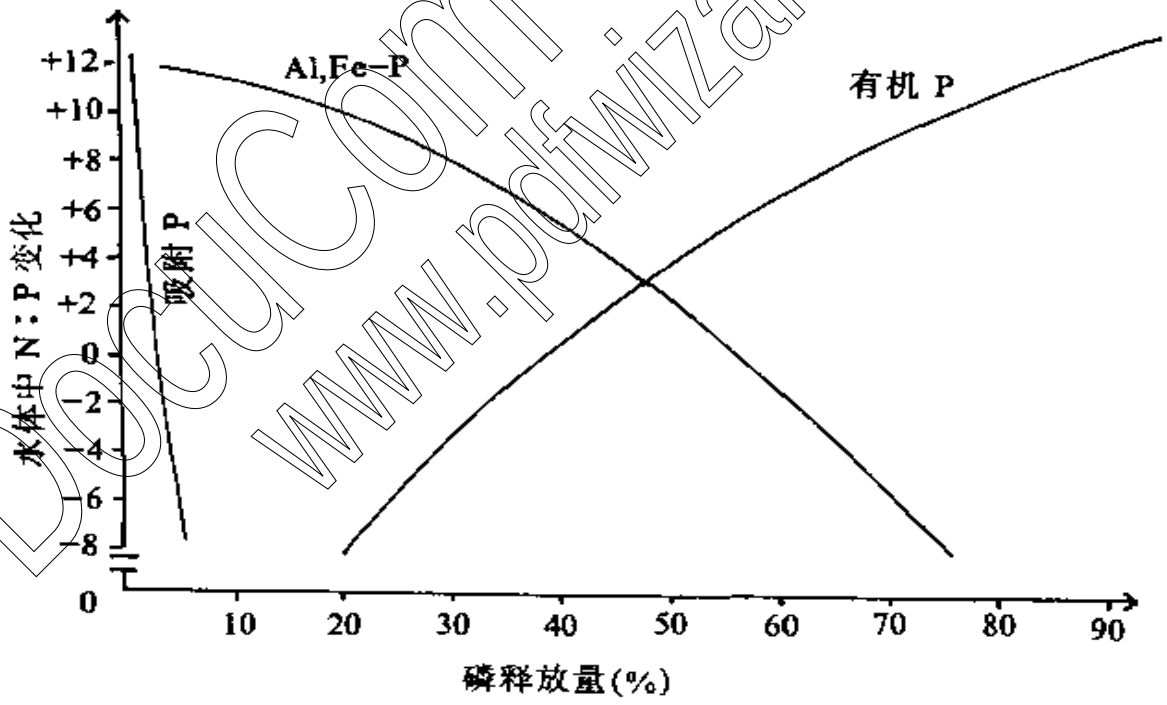


图 7-16b　　N：P 比与 P 释放关系图

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

图 7-17　于桥水库 St_0、St_4、St_6、St_8(草)站位 T-N 和 NH_3-N 溶出量与时间关系

(引自天津环保所，于桥水库富营养化及防治研究，1991)

DocuCom PDFTrial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 7-13　不同条件下释放 TDP 浓度(mg／L)

扰动次数	1	2	3	4
扰动稍大 SS＝327mg／L	0.088	0.043	0.098	0.084
扰动较大 SS＝1000mg／L	0.089	0.142	0.147	0.089

引自南京市环境监测站，玄武湖底质调查与研究(1990)。

(四) 温度

从模拟研究的结果来看，温度升高，沉积物中磷的释放增加(见表 7-14)。产生这种变化的的原因，一是温度对释放反应的影响，二是到春末夏初水温升高，藻类开始繁殖，减少了水中磷的浓度，从而使已经平衡的水-沉积物表面反应朝着磷的释放方向进行。

表 7-14　温度对磷(TDP)释放的影响(mg／L)

温度	扰动次数			
	1	2	3	4
25℃	0.014	0.041	0.055	0.056
35℃	0.030	0.097	0.126	0.117

引自南京市环境监测站，玄武湖底质调查与研究(1990)。

(五) 湖泊水化学成分的影响

实验表明，沉积物中磷的释放往往会受到湖泊主要离子的影响。

(1) 湖泊水中硝酸盐浓度对底质磷的释放有明显的作用，当湖泊中硝酸盐高于某一浓度时，沉积物就不难释放出磷酸盐。固城湖较低的磷释放就是因为硝酸浓度过低制约的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(2) 湖泊沉积物的无机磷受三价铁的影响颇大，在三价铁浓度较高的点上 Fe-P 的形态磷占很高比例。

钙离子对磷的释放有重大影响，当水矿化度小于 500 mg／L 时，湖泊一般属于重碳酸盐-钙型水，钙离子含量比较高，在所调查的 25 个湖泊中 Ca^{2+}离子含量为 12～50 mg／L。根据湖泊水化学沉淀平衡式：

$$3Ca^{2+}+2PO_4^{3-}\rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2\downarrow$$

溶度积（*K*sp）为：

$$Ksp=[Ca^{2+}]^3\cdot[PO_4^{3-}]^2=2\times10^{-29}$$

很显然，由于 Ca^{2+}的作用，沉积物中 PO_4^{3-} 的释放受到制约，根据上式计算，一般只有 ppb 或 ppt 级浓度，也就是说，沉积物中磷释放是以低浓度方式进行的。但是由于湖泊中水生植物的吸收，尽管磷释放浓度不高，仍然很有效地使水生植物和浮游藻类大量地繁殖，致使湖泊富营养化不断发展。

三、沉积物磷释放和形态关系

许多研究结果表明，沉积物中磷的释放作用与磷的赋存形态相关，但是主要是与铁磷的关系密切。在 Kasumigaura 湖和 Takahama 运河沉积物磷形态组成和释放量关系试验指出(见图 7-16)，当沉积物的氧化还原电位下降，磷和二价铁即从沉积物中释放出来，二星期后二价铁几乎消失，这种消失和相应的磷化铁沉淀相一致。在沉积物中 NaOH-P(包括铝磷和铁磷)在试验开始时占总量的 67%，34 天后降低为总磷的 57%。而其它形态的磷则没有变化，NaOH-P 随时间增加而减少，沉积物磷的释

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

放量与 NaOH-P 减少量之间密切相关。为了查明沉积物磷的释放主要是调查来自铁磷、铝磷或其它形态的磷。有人用不同磷化合物进行模拟实验，结果表明，向水体释放的磷主要来自铁磷，而不是其它形态的磷。日本学者在霞浦湖试验中也证明了这一点，在好氧条件下，总磷量从 1.14mg／g 降至 0.96mg／g，减少了 0.18mg／g。在相应的磷形态各组分变化中，铝磷和钙磷几乎没有什么变化，而铁磷却从 0.30mg／g 降至 0.13mg／g，减少了 0.17mg／g，这正反映了总磷量减少的数量，基本上是由铁磷的减少的结果。

四、沉积物中氮化物的释放

沉积物中氮的释放也是环境学者十分关心的课题之一，它不仅是水中溶解性氮的来源之一，湖中硝酸盐浓度的多少还能影响沉积物磷的释放反应的进行。

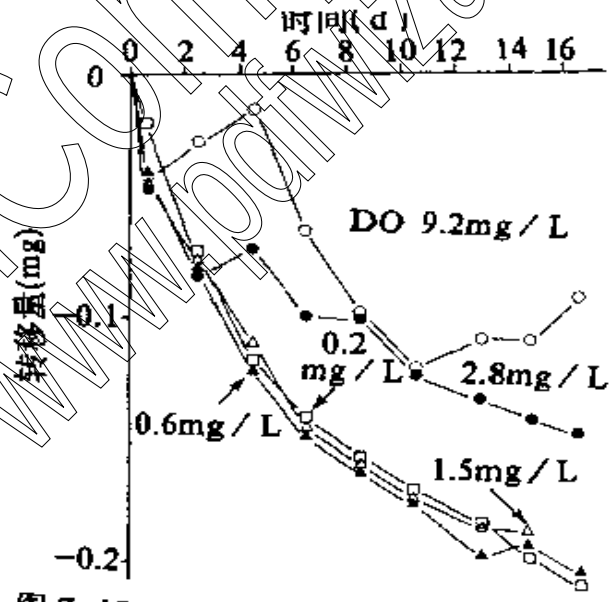


图 7-19 NO_2+NO_3-N 从沉积物中溶出量随量间的变化

(引自日本国立公害研究所,R-57-'84, 1980～1982)

DocuCon PDF Trial www.paiwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

根据大量的研究结果表明，在好氧状态下，氮大部分是以硝态氮形式溶出，而在嫌氧条件下，正相反，溶出的总氮中，绝大部分为 NH_3-N。我国天津于桥水库的氮释放结果证实了这一点(见图 7-17 和 7-18)。在日本霞浦湖也反映了这一规律，如图 7-19 所示。当溶出反应体系中溶解氧浓度小于 1.5mg／L(认为脱氮反应发生)时，(NO_2+NO_3)-N 溶出反应就消失了，而溶解氧浓度大于 2.8mg／L 时，NH_3-N 的溶出就下降了。普遍认为这时沉积物中间隙水和上覆水中的 NH_3-N，被沉积物表层的硝化细菌氧化成(NO_2+NO_3)-N，这样 NH_3-N 溶出量就减少了，而溶解氧 ＜1.5mg／L 时，NH_3-N 的平均溶出速度可达 10mg(N／m^2·d)。

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第八章　沉积物中污染物赋存形态

污染物在沉积物或其它固相中都以各种不同的形态，而不是简单地以某一离子或基团存在，所以在研究沉积物中污染物的迁移、转化机理，治理技术以及控制对策时，深入了解和探讨其分布形态是极其重要的。在本章中，我们重点讨论一下沉积物中金属形态和磷的形态，供读者参考。

第一节　沉积物中重金属的形态

重金属污染物在沉积物或悬浮物中的赋存形态不同，其生物有效性以及其在水体中的迁移行为都会相差很远。许多研究表明，沉积物中重金属的总量往往很难表征其污染特性和危害，重金属的形态研究恰好可以揭示各种金属在水体沉积物中的存在状态、形态毒性以及可能产生的环境危害，这对重金属污染的防治和管理是十分重要的。因此，开展重金属的形态研究目前已成为环境化学领域中十分重要的研究内容和任务。

一、重金属在水体中的形态

（一）重金属在水体中的行为

1. 重金属的主要来源

重金属通过人为的各种生产、生活活动和自然界每时每刻都发生的风化作用，各种外营力的搬运作用不断地进入水环境，如图 8-1 所示。人为的排放和自然来源是金属进入水环境的主要

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

途径，陆地系统乃至大气与淡水、河口以及海洋水体通过各种方式相互作用，形成金属在水环境中的迁移转化过程。

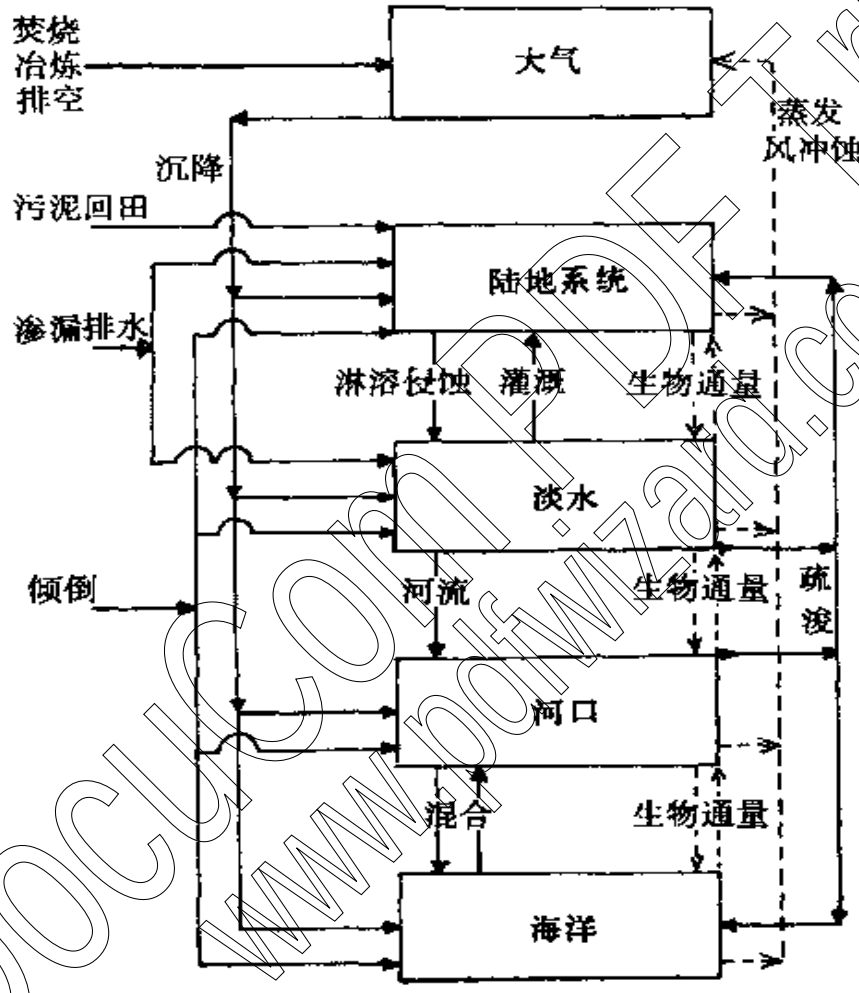


图 8-1　金属污染物进入环境的途径

（引自 Forstner, Wittman, 1981）

进入水环境的重金属会发生一系列的复杂的化学反应，以各种各样的形态存在，并且不断地发生迁移转化和其它反应。图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

8-2 概略地表示了水体中重金属在水、悬浮物、沉积物以及生物体中的主要反应。

2. 重金属在水体中的主要反应

重金属迁移是指重金属在自然环境中空间位置的移动和存在形态的转化，以及由此所引起的富集和分散问题。

按照物质的运动形式，可分为机械迁移、物理化学迁移和生物迁移三种基本类型。

机械迁移指重金属污染物被水流或气流机械搬运，对许多重金属而言，机械迁移主要表现为被包含于矿物颗粒中，或被吸附于悬浮物上随水流迁移(吸附过程是物理-化学过程，悬浮物作为一个整体被水流搬运是机械过程)。

生物迁移指重金属通过生物体的新陈代谢、生长、死亡过程中所进行的迁移，这是一种复杂的迁移，不单是物理-化学问题，而且服从于复杂的生物学规律（包括遗传和变异等），所有重金属均能通过生物体迁移。正是由于存在这种迁移，才使重金属被某些有机体富集起来，再经食物链构成对人体的威胁。

物理-化学迁移指重金属以简单离子、络合离子或可溶性分子在环境中通过一系列物理-化学作用（如水解、氧化还原作用，沉淀-溶解作用，络合作用，螯合作用和吸附作用等）所实现的迁移，这是重金属在环境中迁移的最重要形式。这种迁移的结果，决定了重金属在各种水环境中的存在形态、富集状况和潜在危害程度。

（二）重金属在水体中的形态

金属在水体中的形态主要包括两部分，即水中金属化学形态和颗粒物金属形态(悬浮物和沉积物)。这两部分形态在样品采集、研究方法方面都各不相同，因此在环境水化学中，往往分别进行研究。图 8-3 概略地表示了这两种形态的互相关系。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

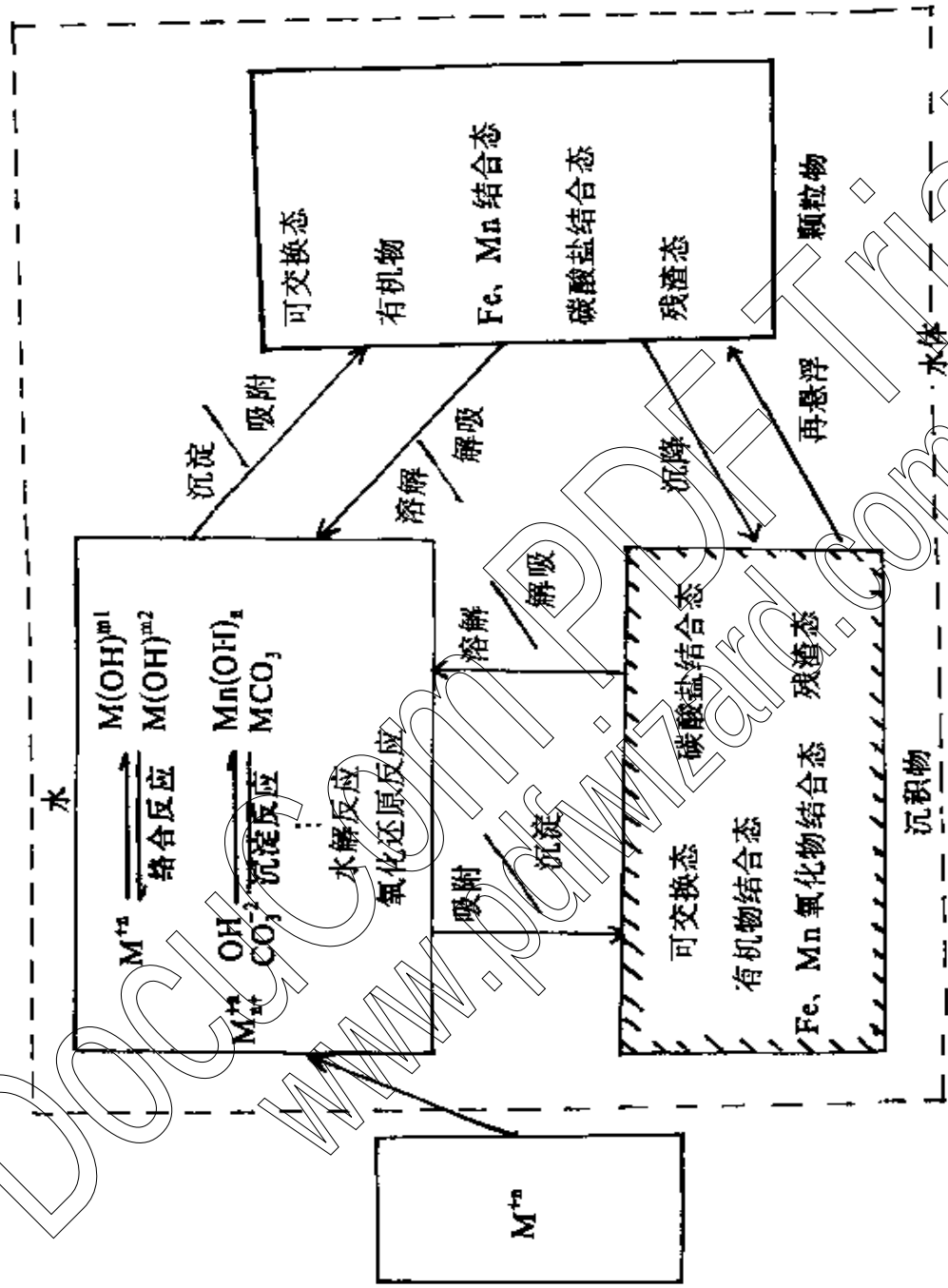


图 8-2　重金属在水体中的主要反应机理

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

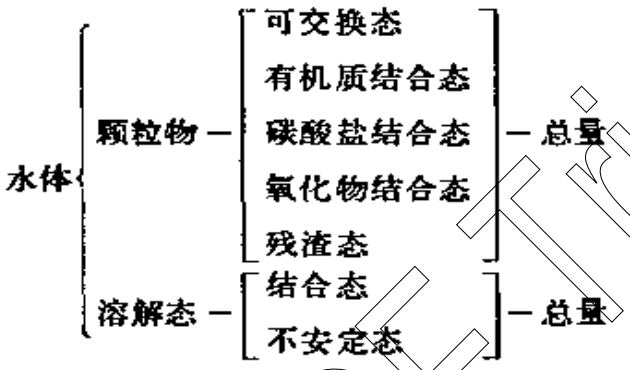


图 8-3　水体中重金属形态分布示意图

实际上，这两种形态是互相关联，互相作用的。因此在研究沉积物中的重金属形态时，必然需要了解水中的金属形态，如前面几章中所讨论的那样，水解种类、有机络合物乃至沉积物的吸附反应等均会直接影响到沉积物中的金属赋存形式(见图 8-4)。

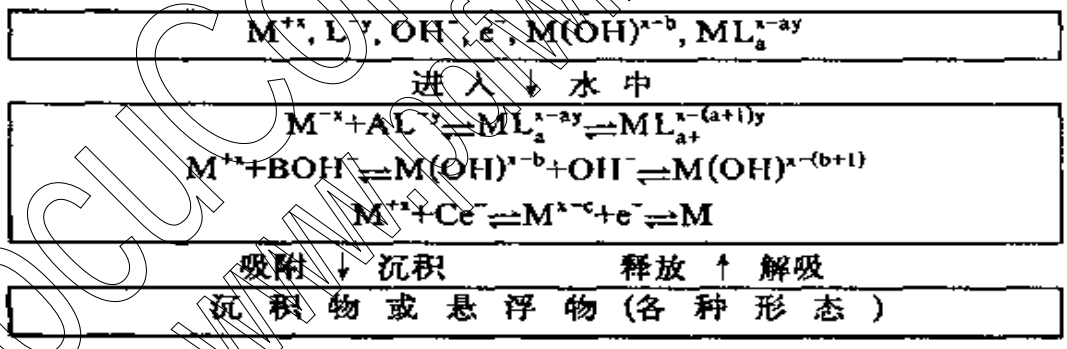


图 8-4　金属在水环境中的形态变化示意图

(三) 重金属在水中的形态

水中的重金属形态目前有很多种分类方法，但是在可溶解态中主要包括：束缚态(或结合态)和可移动态(或不安定态)，如图 8-5 所示。目前在我国应用较多的是把溶解态分为结合态和可移

DocuCom PDF Trial
www.xiazai.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

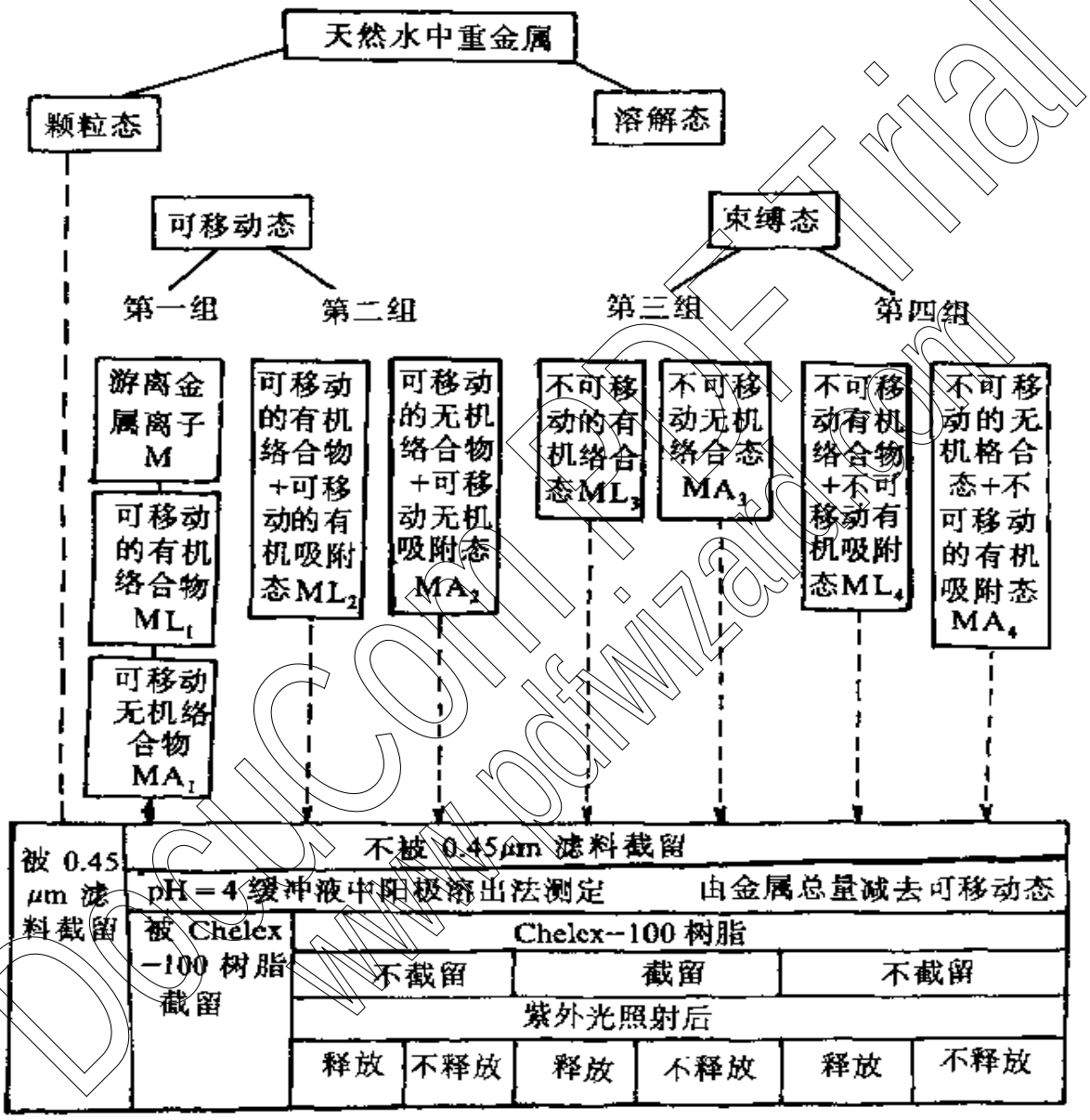


图 8-5　天然水中各种形态的重金属分析图解

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

动态两部分，用阳极溶出伏安法测定可移动态金属，在溶解态金属总量中，用差减法获得结合态金属含量。

水中重金属形态的定量研究目前有两种基本的方法：

(1)测定其物理-化学参数，诸如平衡常数和反应常数以及金属的总浓度和阴离子或配位基浓度，用公式表示重金属分布的平衡状况。

(2)应用物理和化学的分离、反应技术，结合高灵敏度的分析手段对重金属形态进行直接测定。目前不少学者多采用本法测定，其分析程序如下：①经过过滤（0.45μm）的水；②通过Chelex-100树脂柱的水；③经紫外线照射的水；④经紫外光照射和Chelex-100树脂柱的水用阳极溶出伏安法平行测定。其处理方法及处理效果列于下表中。

处理方法	处理效果	处理后溶液的测定结果	
		不稳定的金属形态	全部金属形态
测定结果	除去颗粒状的金属	M_1	M
1.过滤		ML_1,ML_2	ML_1,ML_2,ML_3,ML_4
0.45μm		MA_1,MA_2	MA_1,MA_2,MA_3,MA_4
2.Chelex-100	除去 M,ML_1,ML_3 MA_1,MA_3	ML_2	ML_2,ML_4
		MA_2	MA_2,MA_4
3.紫外线照射	从 ML_2,ML_2,ML_3,ML_4 中释放出金属	M	M
		ML_1,ML_2,ML_3,ML_4	ML_1,ML_2,ML_3,ML_4
		MA_1,MZ_2	MA_1,MA_2,MA_3,MA_4
4.紫外光照射 Chelex-100	除去从 ML_1,ML_2,ML_3,ML_4 中释放出之金属	MA_2	MA_2
			MA_4

计算方法：

$M+ML_1+MA_1=Ia-2a$

$MA_2=4a$

$MA_4=4b-4a$

$ML_2=2a-4a$

$ML_4=2b-2a-[MA_4]$

$MA_3=1b-3a-[MA_4]$

$ML_3=3a-1a-[ML_4]$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(四) 沉积物中的重金属形态

沉积物中重金属形态，在不同的学科领域内有不同的名称，有的称之为地球化学相，原因在于沉积物中金属形态是以结合于沉积物的不同组分，如有机质、氧化物、碳酸盐等等来划分的，因此称之为"相"也不无道理。在此，我们沿用国内外比较流行的名称来讨论。

沉积物中重金属形态，目前也有各种分类，如五态、七态、以及九态的分类，不过国内外比较常见的是五态形态划分法，即：可交换态；碳酸盐结合态；有机质结合态；铁、锰、铝氧化物结合态；残渣态。

金属结合于沉积物的机理如图 8-6 所示。表示结合于沉积物中的金属既有原生矿物中的金属化合物，又有吸附、沉淀、络合、离子交换以及其沉淀于沉积物中的，集合于某一种形态的金属也有各种复杂的结合机理和来源。因此沉积物中的金属形态主要是根据沉积物的结合组分来划分的。

二、沉积物中重金属形态的分离方法

如上所述，众多金属尤其是重金属往往可能被沉积物的颗粒结合，形成各种形态：①吸附于颗粒表面形成吸附态；②形成碳酸盐或碳酸盐共沉淀；③与铁、锰氧化物反应生产结核体或包裹于沉积物颗粒的表面；④形成有机质结合态；⑤与晶质或非晶质的硫化物形成金属硫化物，以及结合于沉积物中的硅铝酸盐、抗风化的氧化物和硫化物的晶格之中。

对于沉积物中各种金属的形态分离，经过长期的研究发现可以采取数学计算，实验分离的各种方法进行模拟和分离（如表 8-1 所示）。然而采取热力学计算的方法，目前尚很有限，这主

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

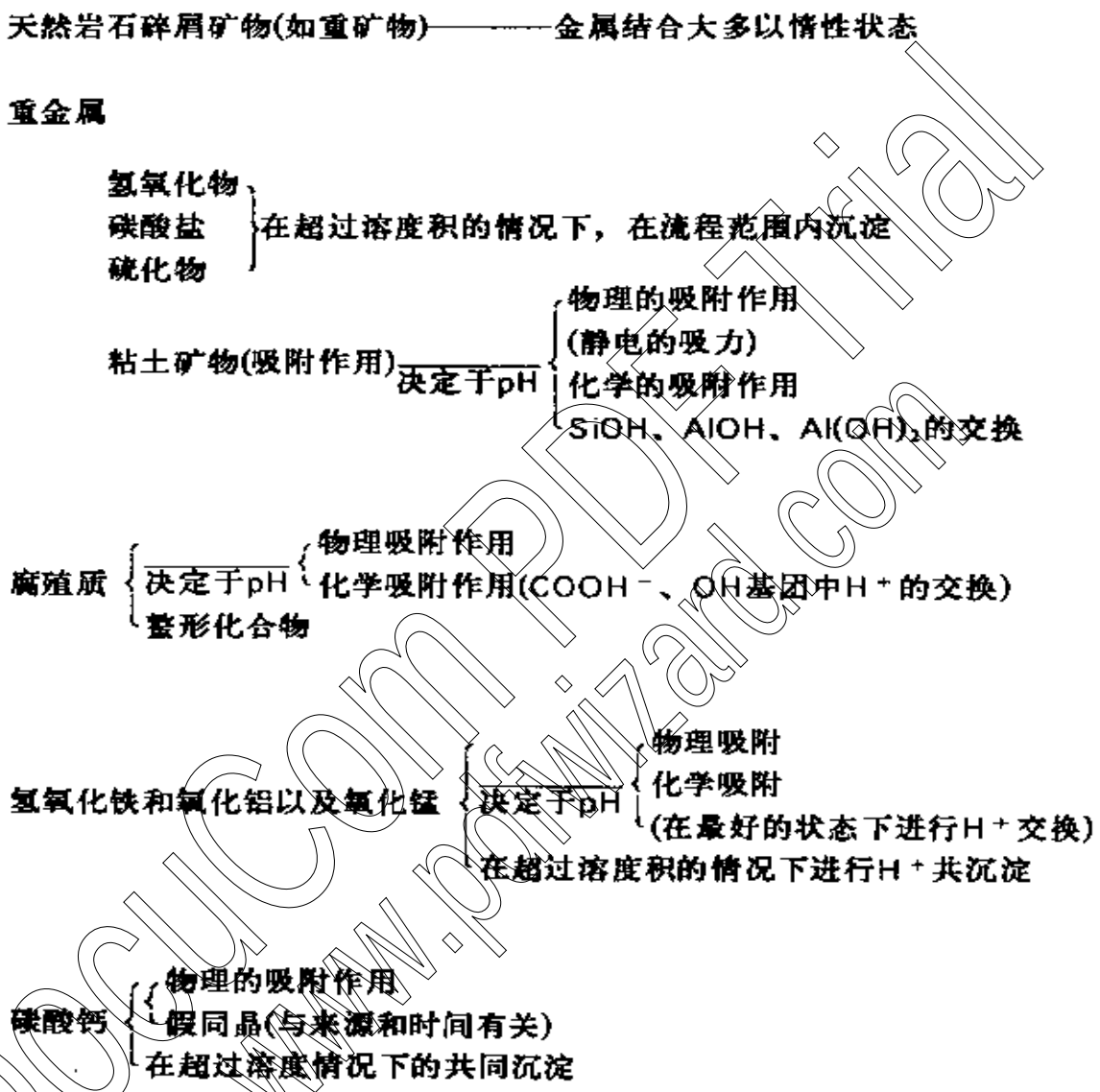


图 8-6　重金属在沉积物中结合和机制

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

要是由于计算所需要的一系列热力学数据比较难以获得，不过应该说这种方法还是具有相当前景的分离方法。直接测定沉积物中金属形态的方法也是比较困难的，这是由于结合金属的团相变化大，结合相的非晶质特征以及各态金属浓度相对较低。因此许多学者都致力于研究用于分离沉积物中金属形态的物理方法和化学方法。

表 8-1　测定沉积物中金属形态的可能方法

方法	分离技术
数学模型	
热力学平衡计算	
实验分离技术	
物理分离	粒径、比重、磁性
化学分离	选择性萃取

（一）实验室分离技术

在理论上，沉积物可以分成上述五个部分，因此选取适当的试剂进行连续萃取，可以成功把各部分有选择性的分离出来。其中，在沉积物物理方法分离中，往往可采用颗粒的粒度差异或密度梯度等特性。在这一方面，目前已有许多物理分离程序被提出，并广泛应用于悬浮物和沉积物形态研究之中。

1. 物理分离技术

典型的沉积物颗粒变化范围可以从粘土矿物、粉砂（<50μm）至砂粒和砾石，即从微米变化至毫米。在沉积物中的金属浓度是随着其粒径大小而变化，高浓度往往出现在细颗粒中。

用于颗粒物分离的物理方法一般包括筛分（在 20μm 有效半

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

径内)、重力沉降和离心等，分离获得的组分可直接进行测定，或者按后面要介绍的方法进行化学连续萃取。如果要采取化学萃取，必须要对新鲜样品进行初筛。

有一种分离技术是根据沉积物颗粒的密度差异进行颗粒分离，这种方法最先被淘金人用于含金沙河流沉积物的分离和筛选中。这样方法还常常采用密度为1～3范围的重有机溶液，它一般用于工业选矿和某些特征粘土矿物的分离，但是在环境中的应用还是最近的事情。Warren和他的同事对近海沉积物样品进行了离心，按不同密度梯度分离，使用丙酮和四溴乙烷的混合液，获得了一系列不同密度（2.2～2.75）的液体。这些沉积物组分被分离成有机碎屑、砾石、石英和方解石、镁方解石，文石和重矿物。Cd、Pb、Zn主要富集在有机组分中，尽管在矿物学上Cd：Pb：Zn的比率每部分都是类似的。不同部分中的PbS、ZnS、Fe_2O_3和Fe_3O_4都可以通过X-衍射方法分别被确定。

另外，有人利用沉积物的铁磁性分离沉积物颗粒，这种方法在运用于微量金属分析之前，主要局限于大气颗粒的分离研究。最近有报道，磁性颗粒可以富含于微量金属如Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni和Zn之中，这为该方法运用于金属形态的分离研究，提供了理论和实践依据。

2. 化学分离技术

(1) 试剂的选择：为了有选择性地从沉积物中萃取出各相结合的金属，人们可以选择各种不同的试剂(见表8-2)。这些试剂可以按类似的化学行为分类如下：非活性浓缩电解质（静电吸附态金属的解吸)；弱酸（碳酸盐态的溶解，特定吸附态金属的解吸)；还原剂（非结晶铁或锰氢氧化物的还原)；络合剂（与有机质功能团络合金属的竞争，沉淀物的溶解)；氧化剂（有机质和硫化物的氧化作用)；强矿物酸（残留氧化物、硫化物和硅铝酸

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

盐的溶解)。

表 8-2 沉积物中主要化学相金属的萃取方法

1) 吸附和阳离子交换	4) 有机组分(包括硫化铵)
$BaCl_2$-三乙醇胺(pH8.1)	H_2O_2-NH_4OAc(pH2.5)
$MgCl_2$	H_2O_2-HNO_3
醋酸铵(pH7)	有机溶剂
2) 碳酸盐态	0.1MNaOH / H_2SO_4
悬浮物的 CO_2 处理	次氯酸钠
酸性阳离子交换质	焦磷酸钠
NaOAc / HOAc-缓冲液(pH5)	二亚乙基三胺五乙酸
3) 可还原态(按铁释放的近似顺序)	(DTPA)-NaOAc(pH7)
被酸化的羟基(+0.01$M$$HNO_3$)	
草酸胺缓冲剂	
羟胺-醋酸	
连二亚硫酸盐-柠檬酸缓冲液	

引自 Forstner 修正法[89]。

如果这种萃取剂是按增加强度的顺序来选择的，那么它们就可以以连续方式萃取，表 8-3 列举了这种研究的代表性程序，可用于清洁水和海洋环境的污染研究，或者地球化学探测。值得注意的是萃取程序的正确顺序是十分重要的，特别是存在于颗粒样品中的有机质的氧化反应，这一步骤可以遵照还原程序进行(方法 1、2 和 4)，也可以介于两个还原步骤之间(方法 3)。同时也应注意这些程序的每一步都是为使用好氧(表面)沉积物而设计。这些限制也应该适用于所有其它公开发表的连续萃取程序。

(2) 选择性：从表 8-2 可见，有效的试剂在本质上都具有不可选择性的一面，任何连续萃取程序都不可能获得令人十分满

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

意的选择性程度。表 8-3 概括了几种可供选择的可能方法。

表 8-3 五种金属形态的连续萃取程序

步骤	方法 1	方法 2	方法 3	方法 4
1	MgCl	NH_4OAc	NH_4OAc	$NH_2OH \cdot HCl$ $-HNO_3$
2	NaOAc-HOAC	NaOAc-HOAc	$NH_2OH \cdot HCl$	$NH_2OH \cdot HCl$ $-HOAc$
3	$NH_2OH \cdot HCl$ $-HOAc$	$NH_2OH \cdot HCl$ $-HOAc$	$H_2O_2-HNO_3$	$Na_2S_2O_4$
4	$H_2O_2-HNO_3$	$H_2O_2-HNO_3$	$Na_2S_2O_4$	$KClO_4-HCl$ $-HNMO_3$
5	$HF-HClO_4$	HNO_3	$HF-HNO_3$	$HF-HNO_3$

Rapin 和 Forstner 评估了表 8-3 中方法 2 所描述的萃取程序的选择性。他们对淡水和海洋二种沉积物进行萃取分离比较研究，每一萃取步骤后，测定残留在沉积物样品中的有机碳和总硫浓度。对于这两种沉积物，该程序对有机质的选择性是令人满意的，直到第四步氧化反应之前，几乎所有的有机碳都保持原样。同样，对于海洋样品，直到使用酸性过氧化氢萃取之前，绝大部分的硫都保留在沉积物残渣中。然而，在淡水沉积物中，硫的选择性很差，在每一步萃取中都有相当数量的硫被萃取出来。在另一个厌氧、富含硫化物的淡水沉积物实验中也报导了类似的结果。

在 Rapin 和 Forstner 的萃取程序选择性研究中，他们对许多固体样品进行萃取分离，其中包括纯碳酸盐（Cd、Ca、Mn、Pb），两种非晶质的铁、锰氧化物（采自深海结核的）、两种晶质氧化铁矿物（赤铁矿、针铁矿），一种非晶质的硫化铁和

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一种晶质的硫酸铅（方铅矿）。在每一种情况下，他们在萃取主要金属和以杂质存在的其它金属时，测定了它们的变化。说明选择性对于碳酸盐相是相当好的（第二部分可以获得＞85%萃取物），对许多与非晶质铁、锰氧化物结合的金属也是可接受的（在第三部分可获得＞80%的萃取物），然而镉和铅除外。但是对于工业纯硫化铁中以杂质存在的那些金属，其选择性是不好的。在后一种情况下，应当注意到在第一、二和三步萃取中，即在第四步氧化萃取之前，Fe、Mn 和 Cu 存在明显的溶解现象。这些实验，以及对萃取之后的残渣沉积物的分析结果清楚地表明，金属硫化物的选择性不令人满意。

（二）样品保存的重要性

除了以上讨论的分离和分析问题以外，样品的保存是非常重要的。这是因为样品采集和萃取存在着一个时间差，如何使保存样品的原始物理化学性质不变是十分困难的。但是，目前已公开发表的大量实验数据和报告很少提及这一问题，而且事实上常常被忽视。

从目前研究的结果证实，沉积物中金属的分配和样品的保存条件具有极为密切的关系，没有一种保存方法可以完全保持沉积物最初的物理化学特征。在这些实验方法中（4℃湿保存、冰冻、干冻、干燥），样品的干燥等前处理特别显著地影响沉积物中金属的形态分配，因此这类方法应当避免。目前可接受的样品保存法可以包括冰冻和短期湿保存（1～2℃）。在测试金属时，Cu、Fe、Pb 对样品的前处理反应特别灵敏，应当引起充分注意。对于厌氧沉积物样品，应保持无氧状态，包括在萃取程序操作中，这是异常重要的。

研究结果表明，金属在沉积物的分配与样品保存、前处理的灵敏度之间关系的密切程度令人吃惊。然而，纵观过去 10 年发

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表的有关形态的论文，大量的公开发表的结果都是对样品进行干法或其它非正确前处理后获得的，这些结果的地球化学意义和环境中的作用恐怕很值得人们深思。

三、我国河流悬浮沉积物中重金属形态分布特征

迄今为止，国内外已有许多学者对沉积物、悬浮物以及土壤中的金属形态进行了广泛的研究，并取得了大量成果，如A.Tessler 等、Forstner 等、G.Sposito 等、E.Bschalscha 等、J.A.Mekeague 等和 R.C.Stover 等都在该方面开展了许多工作。在国内，陈静生（1980 年）、汤鸿霄（1982 年）、王美洲（1982 年）、许鸥泳（1983 年）、金相灿（1986 年）以及程承旗（1989 年）也分别对湘江、金沙江、黄河、鸭绿江以及我国东部地区河流的沉积物和悬浮物进行了分析和研究。

（一）我国河流悬浮沉积物金属形态的分配

原生相也称残渣态，赋存于该相中的金属，包括原生矿物和次生硅酸盐矿物晶格中赋存的金属。也包括部分不被 H_2O_2 氧化分解的腐殖质结合的金属（Salomons 和 Forstner，1984）。这些金属不能被生物吸收（Baudo，1982）。从表 8-4 可见，我国东部河流悬浮沉积物原生态中铜的相对含量为 31.13%～70.63%，平均值 47.47%；铅的含量比例相对较低，仅为 5.24%～41.8%，平均值 17.88%。

交换态、碳酸盐态、水合铁锰氧化物态以及有机态统称次生态或次生地球化学相。赋存在这些态中的金属在水体物理化学条件发生变化时，可能发生再释放，对生态环境具有潜在的影响 Davies-calley 等人（1984）。

从悬浮沉积物相态分布综合比较图中可知（见图 8-7）Cu、Pb 次生态所含铜、铅的相对比例明显不同，铜在各次生态

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

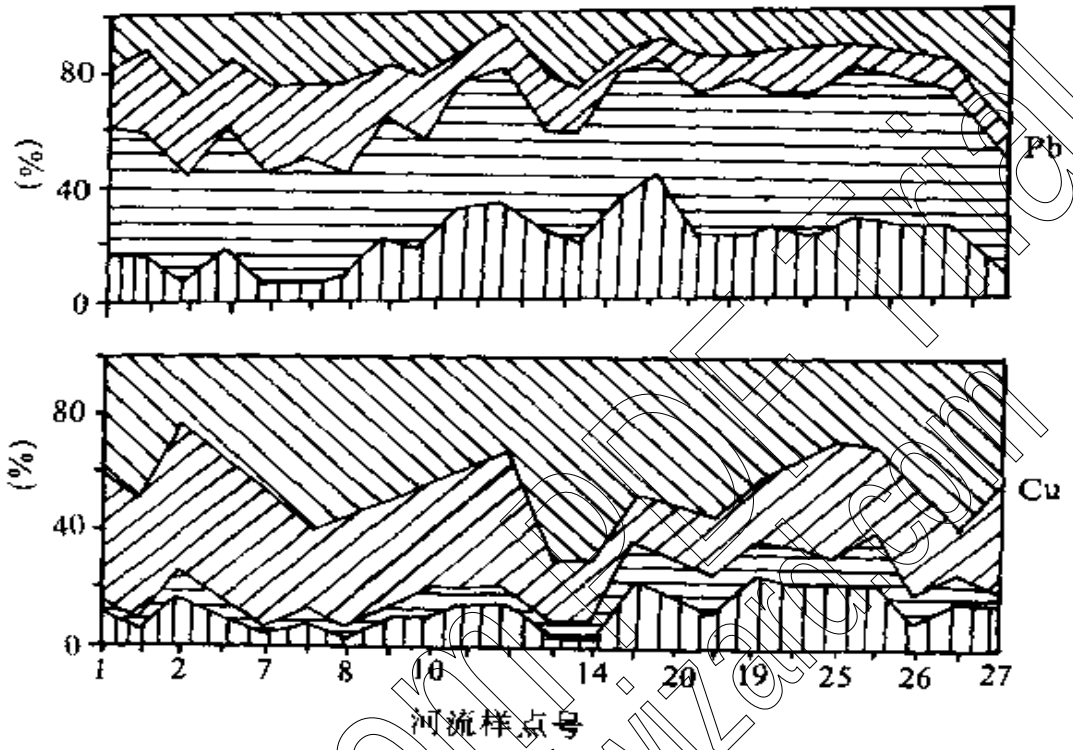


图 8-7　我国河流悬浮沉积物 Cu、Pb 各态分配综合比较图

中相对含量的总的大小次序为：有机态＞＞碳酸盐态＞水合铁锰氧化物态＞＞吸附态。铜在有机态中的相对含量明显高于其它各次生态，反映了其和有机质具有高度亲合特性。铅主要赋存在水合铁锰氧化物态中，在各次生态中含量比例总的大小顺序为：水合铁锰氧化物态＞碳酸盐态＞有机态＞＞吸附态。现有的研究结果显示，对大量微量元素，特别对铅、锌、钙、镉等元素，水合铁锰氧化物态是主要的赋存态（Schor，1985、Gadde，1974）。反映出这些元素在表生环境中趋向于和水合铁锰氧化物结合，通过其沉淀或吸附作用，由溶解态转入悬浮沉积

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

态。

另外，铅比铜在碳酸盐相中有更高的相对含量。Gadde 和 Laitineu(1974)分析了希腊两条河流沉积物元素的相分配，发现在 Cu、Pb、Zn、Mn、Fe、Cr、Cd 七个元素中，只有 Cd 和 Pb 在碳酸盐态中有较高的富集，这和 Pb 在我国东部河流悬浮物中的分配情况是一致的。

阳离子交换态代表了悬浮物各组分以多种非专属吸附位吸附的离子，这些离子具有较高的化学活性，在各种金属存在形态中，该态的金属与可溶态金属一起，可能被生物表皮细胞直接吸收 Baudo（1982）。从表 8-4 可知，我国东部河流悬浮沉积物中阳离子交换态的铜、铅所占比例很低，平均值仅为 1.19%和 0.98%，绝大部分河流低于 1%。大量的实验室研究结果表明，粘土矿物是吸附态金属的重要载体 Forstner（1987）。颗粒悬浮物的矿物组成中，粘土矿物的含量远大于碳酸盐、水合铁锰氧化物和有机质的含量总和。那么为什么交换相中金属离子含量所占比例如此之小呢？这可能有下面原因：①粘土矿物与金属的结合大部分为专属吸附，结合能力较强；②悬浮沉积物中粘土矿物的表面吸附位被其它的物质所覆盖（Hart 和 Beckett，1986、Jion L.W Otal，1982）。

（二）我国河流悬浮沉积物铜、铅形态的地理差异性

图 8-8 和 8-9 分别给出了铜、铅的各态在各地理区中的分布。由图可初步看出，铜的有机态、水合铁锰氧化物态，铅的碳酸盐态、有机态、随纬度由高至低呈一定的规律变化。从各相态随纬度变化的斯皮尔曼秩相关分析可知，悬浮沉积物中铜、铅各相态分布与纬度具有以下的相关关系。

(1) 铜和铅的有机态、水合铁、锰氧化物态与纬度的秩相关系数均大于在 0.01 置信条件下的显著检验值，呈极显著的关

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 8-4a　悬浮沉积物中 Cu 各形态的分配

河流样点	总量	吸附态		碳酸盐态		Fe-Mn 氧化态		有机态		残渣态		∑次生态/残渣态
	(ppm)	ppm	占总量(%)	ppm	占总量(%)	ppm	占总量(%)	ppm	占总量(%)	ppm	占总量(%)	
松花江　哈尔滨(上)	50.77	2.01	3.96	5.26	10.36	2.38	4.69	17.34	34.15	27.84	54.83	0.97
松花江　哈尔滨(下)	57.32	0.32	0.57	7.64	13.38	5.96	10.40	21.27	37.11	22.13	38.62	1.59
黑龙江　　漠河	27.47	0.03	0.11	1.73	6.35	1.12	4.08	10.46	38.08	13.86	50.46	0.96
嫩江　齐齐哈尔	88.44	5.12	0.88	3.89	10.67	3.22	8.84	14.61	40.09	14.60	40.07	1.50
辽河　　通辽	45.68	0.11	0.24	2.07	4.58	3.42	7.48	7.39	16.18	32.06	70.18	0.41
滦河　　下板城	37.52	0.08	0.21	1.42	3.78	3.10	8.26	6.42	17.11	26.50	70.63	0.42
汤汪河　浩良河	31.50	0.20	0.63	1.51	4.79	0.98	3.11	12.01	38.13	16.86	53.52	0.87
松花江　　同江	30.42	0.03	0.10	1.36	4.47	1.53	5.3	9.21	30.24	18.30	60.16	0.66
黑龙江　　同江	78.03	0.60	0.77	12.6	16.15	8.43	10.80	33.34	42.73	23.06	29.35	2.38
乌苏里江　饶林	32.61		0.01	4.35	13.34	1.97	6.04	12.40	38.03	13.83	42.41	1.35
穆棱江　　虎林	35.53	0.47	0.32	2.09	5.88	2.77	7.80	11.57	32.56	18.63	52.42	0.91
图门江　　图门	54.82	0.17	0.31	8.33	15.20	4.42	8.06	19.85	36.21	22.05	40.22	1.49
第二松花江吉林(上)	46.56	2.24	4.81	3.09	6.64	5.53	11.88	14.20	30.50	21.50	46.18	1.17
第二松花江吉林(下)	94.64	0.50	0.53	4.83	5.01	15.33	16.20	33.3	35.18	40.68	42.98	1.32
长江　　武汉(上)	57.60	0.23	0.40	13.18	22.88	8.85	15.26	10.26	17.81	15.08	53.54	1.30

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

河流样点		总量 (ppm)	吸附态 ppm	吸附态 占总量 (%)	碳酸盐态 ppm	碳酸盐态 占总量 (%)	Fe-Mn氧化态 ppm	Fe-Mn氧化态 占总量 (%)	有机态 ppm	有机态 占总量 (%)	残渣态 ppm	残渣态 占总量 (%)	∑次生态/残渣态
长江	武汉(下)	65.01	0.01		13.14	20.21	10.77	18.57	10.59	20.29	30.60	41.08	1.43
汉水	河阳	47.03	0.15	0.32	9.21	19.58	6.11	13.00	7.86	16.71	23.70	50.39	0.98
汉水	汉口	76.16	0.38	0.50	18.05	23.70	13.32	17.49	6.03	21.05	28.38	37.26	1.68
赣江	南昌	74.70	0.57	0.76	16.81	22.50	13.27	17.76	20.42	27.34	23.63	31.63	2.61
长江	南京(下)	102.18	0.05		10.62	10.39	44.4	43.45	15.38	15.05	31.73	31.05	2.22
长江	南京(上)	65.40	0.31	0.48	8.48	12.92	10.86	16.61	9.51	14.53	36.27	55.46	0.80
黄浦江	上海(下)	170.86	0.32	0.19	20.7	12.12	5.17	3.03	103.3	60.46	41.37	24.2	3.13
黄浦江	上海(下)	117.42	1.00	0.85	28.74	21.90	16.98	14.42	30.02	25.55	48.72	37.28	1.68
钱塘江	杭州	49.55	0.64	1.29	10.20	20.77	5.57	10.84	15.25	36.83	15.00	30.27	2.80
东江	新塘	82.32	1.73	5.35	3.61	11.17	2.22	6.87	10.00	30.94	14.76	45.67	1.19
西江	肇庆(上)	75.28	0.65	0.86	9.46	12.57	8.43	11.20	12.82	17.03	43.92	58.34	0.73
西江	肇庆(下)	98.91	0.90	0.91	15.95	18.13	10.95	11.07	14.09	14.24	67.02	58.65	0.92
西江	江门	88.76	2.62	2.95	13.38	15.02	9.00	10.14	15.72	19.71	48.09	59.18	0.85
闽江	福州	65.05	0.89	1.37	4.63	7.12	8.22	12.64	22.83	34.30	29.01	4.60	15.24
黄河	郑州	19.97	0.45	2.25	3.93	10.68	3.61	18.08	2.30	11.52	9.68	48.47	1.06
鸭绿江	玉江岛	29.66	0.19	0.64	4.36	14.70	2.24	7.55	12.12	40.86	10.75	36.24	1.76

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Document Viewer www.fineprint.com

8-4b　河流悬浮沉积物中 Pb 各形态的分配

河流样点	总量 (ppm)	吸附态 ppm	吸附态 占总量 (%)	碳酸盐态 ppm	碳酸盐态 占总量 (%)	Fe-Mn 氧化态 ppm	Fe-Mn 氧化态 占总量 (%)	有机态 ppm	有机态 占总量 (%)	残渣态 ppm	残渣态 占总量 (%)	∑次生态/残渣态
松花江　哈尔滨(上)	44.61	0.927	2.08	17.13	13.49	5.03	36.30	10.81	24.49	10.61	23.84	3.22
松花江　哈尔滨(下)	59.64	0.283	0.47	13.59	22.79	22.78	38.20	12.38	20.76	8.01	13.43	0.12
黑龙江　　漠河	49.80	0.189	0.27	7.66	15.53	24.00	43.19	8.25	21.59	9.77	19.62	4.10
嫩江　齐齐哈尔	34.11	0.325	0.95	1.90	6.57	14.77	88.80	7.22	23.17	10.9	29.58	2.40
辽河　　通辽	31.03	0.026	0.08	7.72	24.88	10.57	84.08	6.29	12.98	6.51	20.28	3.77
滦河　　下板城	37.89	0.680	1.81	7.54	19.90	14.58	38.48	4.93	13.01	10.16	26.81	2.73
汤汪河　浩良河	69.86	0.694	0.01	13.72	19.64	34.15	40.88	11.93	25.03	10.06	14.40	5.95
松花江　　同江	37.00	0.179	0.48	1.70	4.50	20.85	45.00	5.58	25.08	9.17	24.78	3.30
黑龙江　　同江	127.47	0.543	0.43	18.49	14.51	68.19	43.49	24.76	29.42	15.49	12.15	7.23
乌苏里江　饶林	61.06	0.066	0.11	13.08	21.42	28.32	41.38	9.69	20.87	9.90	16.21	5.17
穆棱江　　虎林	33.50	0.542	1.62	2.20	6.87	14.38	37.93	8.01	28.91	8.37	24.99	2.98
图门江　　图门	52.97	6.200	0.38	17.26	32.68	23.38	44.14	4.42	8.34	7.61	14.37	5.95
第二松花江吉林(上)	49.58	0.619	3.25	9.57	18.92	13.04	38.44	9.49	19.16	11.01	22.28	3.50
第二松花江吉林(下)	135.0	10.54	0.42	38.59	28.59	63.91	47.34	20.52	15.20	11.42	8.46	10.87
长江　　武汉(上)	57.45	0.375	1.92	13.10	22.80	31.63	55.06	3.27	5.69	8.57	14.92	5.70

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表

河流	样点	总量 (ppm)	吸附态 ppm	吸附态 占总量 (%)	碳酸盐态 ppm	碳酸盐态 占总量 (%)	Fe-Mn氧化态 ppm	Fe-Mn氧化态 占总量 (%)	有机态 ppm	有机态 占总量 (%)	残渣态 ppm	残渣态 占总量 (%)	∑次生态残渣态
长江	武汉(下)	47.15	0.462	1.00	10.85	23.00	24.43	51.81	3.71	7.87	7.72	13.20	6.57
汉水	沔阳	47.72		0.01	25.09	31.59	85.07	51.59	18.57	11.26	9.11	5.53	17.08
汉水	汉口	164.87	0.027		52.09	31.59	85.07	51.59	18.57	11.26	9.11	5.53	17.08
赣江	南昌	204.61	0.014		15.96	28.95	104.79	51.21	18.14	8.36	22.47	10.98	8.11
长江	南京(下)	54.56	0.378	0.69	9.33	29.25	24.17	44.30	7.03	12.38	7.02	12.87	6.77
长江	南京(上)	40.74	0.738	1.81	30.02	22.00	20.64	50.66	4.69	11.51	5.34	12.11	6.63
黄浦江	上海(下)	87.96	0.078		19.68	34.13	34.30	39.00	14.02	15.94	9.54	10.84	3.22
黄浦江	上海(下)	73.81	1.186	1.61	8.53	26.66	34.57	46.84	9.94	13.47	8.43	11.42	7.76
钱塘江	杭州	38.85	0.386	0.99	3.73	21.96	20.01	51.51	5.09	13.10	4.83	12.43	7.04
东江	新塘	50.85	1.625	3.20	16.97	7.34	19.88	39.10	4.32	8.55	21.29	41.87	1.39
西江	肇庆(上)	56.69	0.588	1.04	28.14	29.98	20.51	36.18	5.55	9.78	13.07	24.17	5.02
西江	肇庆(下)	113.89	0.645	0.57	24.41	24.72	56.51	49.62	9.68	8.50	18.91	26.60	6.53
西江	江门	85.08	0.944	1.11	43.00	28.68	36.56	40.97	8.47	9.95	1.70	17.28	6.32
闽江	福州	164.63	0.437	0.27	7.02	2.12	86.31	53.43	12.27	7.45	22.61	13.73	6.28
黄河	郑州	19.48	0.375	1.93	7.02	36.04	9.07	46.56	0.82	4.21	2.20	11.29	7.86
鸭绿江	玉江岛	58.56	0.619	1.06	20.70	35.35	27.38	46.76	6.76	11.54	3.07	5.24	18.07

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

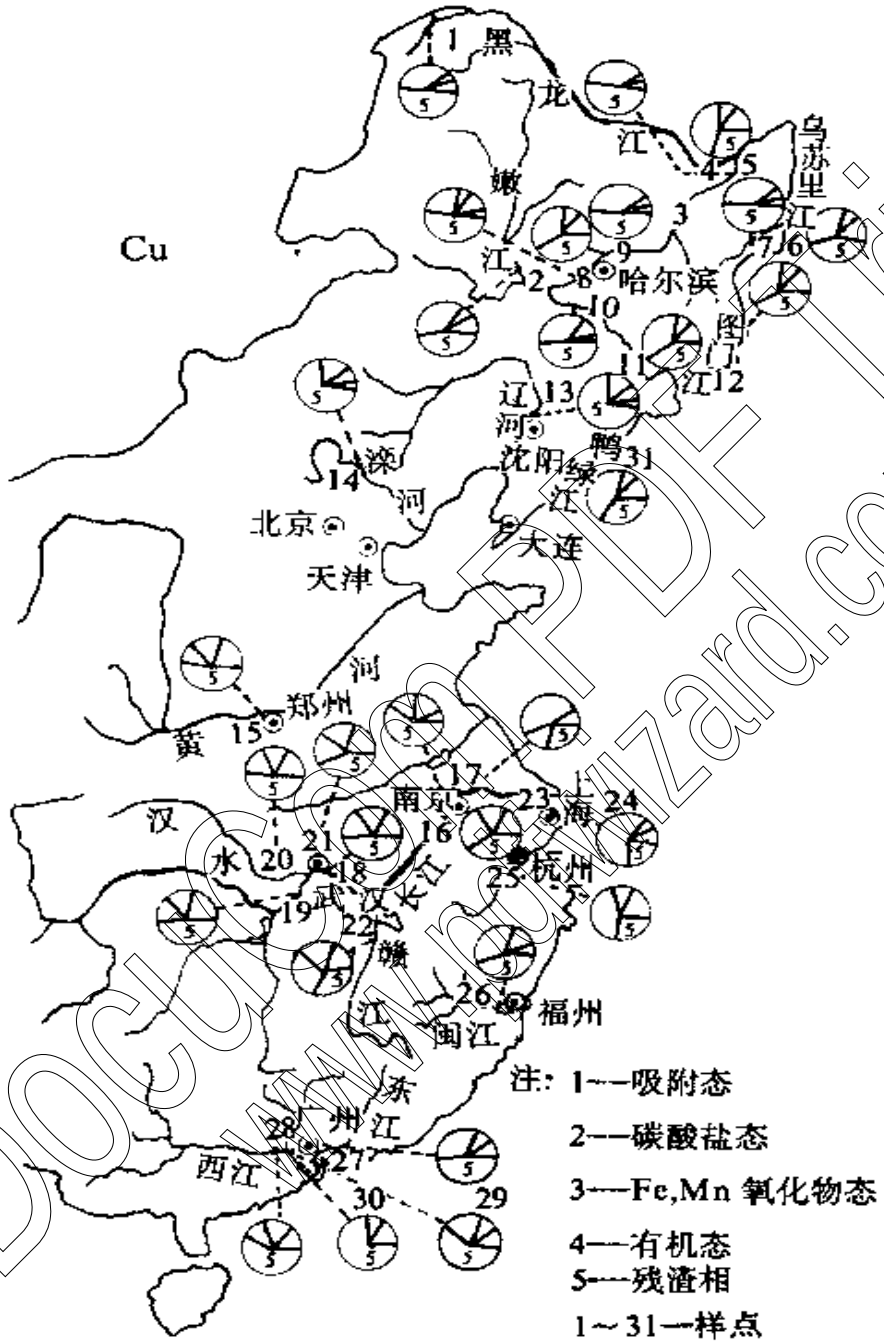


图 8-8　我国东部河流悬浮物各地球化学相中 Cu 的分配图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

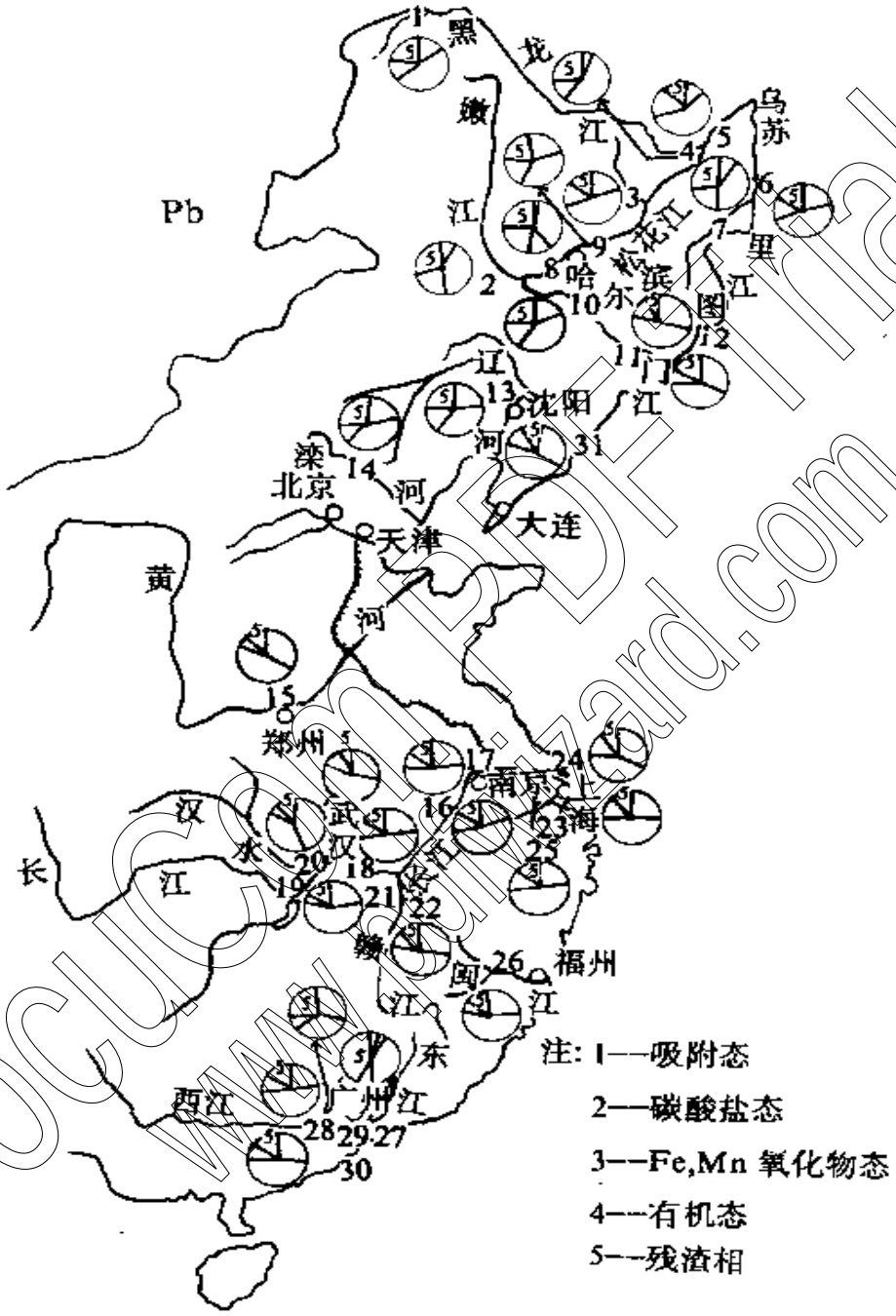


图 8-9　我国东部河流悬浮物各地球化学相中 Pb 的分配图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

系。其中 Cu、Pb 的有机态和纬度呈正相关，水合铁、锰氧化物态与纬度呈负相关，分别表明随纬度的变化，这些相态具有不同的变化趋向，这和我国东部土壤中有机质积累和富铁、锰作用随纬度变化的规律一致（中国土壤，1978）。

(2) 铜和铅的碳酸盐态，铜的交换态与纬度的秩相关系数处于 $r_{0.05}$～$r_{0.01}$ 之间，仍然具有统计显著性。不过考虑这些相态含量相对较低，这种相关关系是否表明了地带环境因素的影响，仍有待于进一步研究。

(3) 铜和铅的原生态含量与纬度的秩相关系数皆小于 $r_{0.05}$，相关性不显著，表明非地带性因素，如原生矿物组成等可能对该相态有更为重要的控制作用。

(4)铜和铅在各次生相中总含量与原生相中的含量比值和纬度没有明显的相关关系。从表 8-4 可知，铜比值基本在 1 的上下波动，波动幅度在 0.4～2.4 之间，铅在 5 上下波动，除鸭绿江（31 号样）异常高外，波动幅度都在 1～10 之间，在研究的纬度范围内没有明显的变化趋向。根据我国东部季风气候区的特点，随纬度降低，岩石风化程度加强，风化产物中 Σ 次生态／残渣态的比值似乎应增大，但这里的实际分析结果却不然，原因可能和原生态中实际存在着大量次生硅酸盐矿物有关，也可能和悬浮物中的各种次生相随纬度的变化具有不同的消长关系有关。由于没有随纬度的变化问题，Σ 次生态／残渣态可能可以用来衡量不同河流的污染状况，如鸭绿江的比值明显偏高，估计和污染有关。

考查不同地理区河流悬浮沉积物中元素相态的平均分配，可以进一步了解铜、铅各态分配的地理差异性。如果将河流按东北、华北、华中及东南三个地理区归类，各地理区河流悬浮沉积物铜、铅各态平均分配见表 8-5。由表可知，各区中元素主要相

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 8-5　我国东部三个地理区河流悬浮沉积物中 Cu、Pb 相态平均分配比较表

相态		东北区	华北华中区	东南区
Cu(%)	吸附态	1.11	0.65	1.83
	碳酸盐态	8.22	13.89	18.49
	水合铁锰氧化物态	6.96	13.13	15.19
	有机态	35.75	15.65	26.98
	残渣态	47.82	56.45	40.50
Pb(%)	吸附态	0.59	1.19	1.28
	碳酸盐态	14.43	28.83	21.92
	水合铁锰氧化物态	42.62	43.67	47.66
	有机态	2016	1020	1049
	残渣态	19.19	16.12	18.66

态分布的总体差异：

有机态：

铜：东北区＞东南区＞华北华中区

铅：东北区＞东南区＞＞华北华中区

水合铁、锰氧化物态：

铜：东南区＞华北华中区＞华北区

铅：东南区＞华北华中区＞东北区

碳酸盐态：

铜：东南区＞华北华中区＞东北区

铅：东南区＞华北华中区＞东北区

方差分析表明，这些相态在各区中的分布都具有显著的差异性，特别是其中铅、铜的有机态显示出极高的差异性，说明不同

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

地理区的地理环境对有机态有极为显著的影响。

（三）元素在河流悬浮沉积物各态的分配与影响因素的讨论

根据上面的讨论可以初步得知，影响元素在各相中分配的原因有两类：一类是地理环境条件，另一类是悬浮物本身的物理化学性质。由于它们相互间的关系十分复杂，文中仅尝试性地采用定量方法考察这些影响因素对元素分配的影响。

表 8-6 中分别给出了铜和铅各相态含量与相应河流流域的年平均温度（T），年平均降雨量（R），悬浮物粘粒含量（Cp），悬浮物中有机质（Org），碳酸盐（Ca）及水合铁、锰氧化物态中铁含量的多元回归结果。

表 8-6　Cu、Pb 在悬浮沉积物各相中的分配与影响因素的多元归分析表

	相态	标准偏相关系数						F 检验	显著性
		T	R	Cp	Ca	Fe	Org	F	
Cu	有机态	−1.512	1.296	−0.195	−0.322	0.165	−0.233	4.64	+
	水合铁锰氧化物态	0.685	−0.197	−0.628	0.137	0.274	−0.088	13.202	++
	碳酸盐态	0.194	0.528	−0.700	−0.150	0.130	−0.359	5.282	++
	交换态	−0.011	0.228	0.228	0.245	0.319	−0022	0.894	−
	残渣态	0.886	−1.338	0.702	0.282	−0.351	435	1.718	−
Pb	有机态	−0.155	−0.436	0.437	−0.219	0069	0.122	4.538	+
	水合铁锰氧化物态	−1.837	1.861	−0.613	0.618	0.794	−0.311	4.93	+
	碳酸盐态	1.040	−0.728	−0.679	−0.319	−0.274	−0.028	4.929	+
	交换态	0.205	0.094	0.219	0.306	0.069	−0.223	0.619	−
	残渣态	0.252	−0.294	0.784	0.100	−0.029	0.222	1.336	−

从表 8-6 中可知，铜、铅的碳酸盐态，水合铁、锰氧化物态以及有机态与影响因子间存在着显著的相关关系。其中铜的碳酸盐态和水合铁、锰氧化态与影响因子之间存在极显著的相关

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

性。

对具有显著相关关系的相态，各影响因子按标准偏回归系数绝对值大小排列如下：

铜：碳酸盐态：Cp＞R＞Org＞T≈Ca≈Fe

水合铁锰氧化物态：T＞Cp＞Fe＞R≈Ca＞＞Org

有机态：T＞R＞Cp＞Org＞Ca≈Fe

铅：碳酸盐态：T＞R＞Cp＞Ca＞Fe≈Org

水合铁锰氧化物态：R≈T＞Fe＞Cp＞Ca＞Org

有机态：Cp＞R＞Ca＞T＞Org＞Fe

从此序列可以看出，降雨量、温度对各态的分配起着相对较大的作用。降雨量及温度是地理环境条件中的重要参数，决定风化作用强度，从而决定风化产物与土壤颗粒物的组成，反映地理环境条件对铜、铅在各相中分配的巨大影响。

相关研究可知，铜、铅的有机态与有机含量具有显著的相关关系，水合铁、锰氧化物态与总铁含量不相关，而与水合氧化物相中铁的含量显著相关。碳酸盐态则与碳酸盐含量无相关关系。

由于重金属在某相中分配受其它相组成物质的影响，因此，有必要在固定这些影响因素的条件下进一步考察元素相分配与相组成物质的关系，经研究表明：

（1）铜在有机质相中的分配基本不受其它各相的影响，而铅所受的影响则较大。

（2）水合铁锰、氧化物相中的铜、铅与该相中铁的相关关系，在其它因子固定的情况下有所减少。其中铜的减少幅度大于铅，这可能与铜和铅对有机质的竞争结合有关。

（3）在有机质及水合铁锰氧化物固定的条件下，碳酸盐中的铜、铅碳酸盐含量具有显著的相关关系。表明有机质和水合铁、锰氧化物的存在显著地影响着铜、铅在碳酸盐相中的分配。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（四）若干河流城市上、下河段悬浮物中铜、铅形态分配的差异性及其污染指示意义

元素在悬浮沉积物各地球化学相中的分配与水体污染程度之间存在着一定关系。总的表现为，随着污染程度加重，元素在次生相中的相对含量增加，残渣相中相对含量减少(Forstner 1978)。我国东部几条河流某几个大城市上、下游段悬浮物中铜和铅形态分配的差异情况见表8-7。

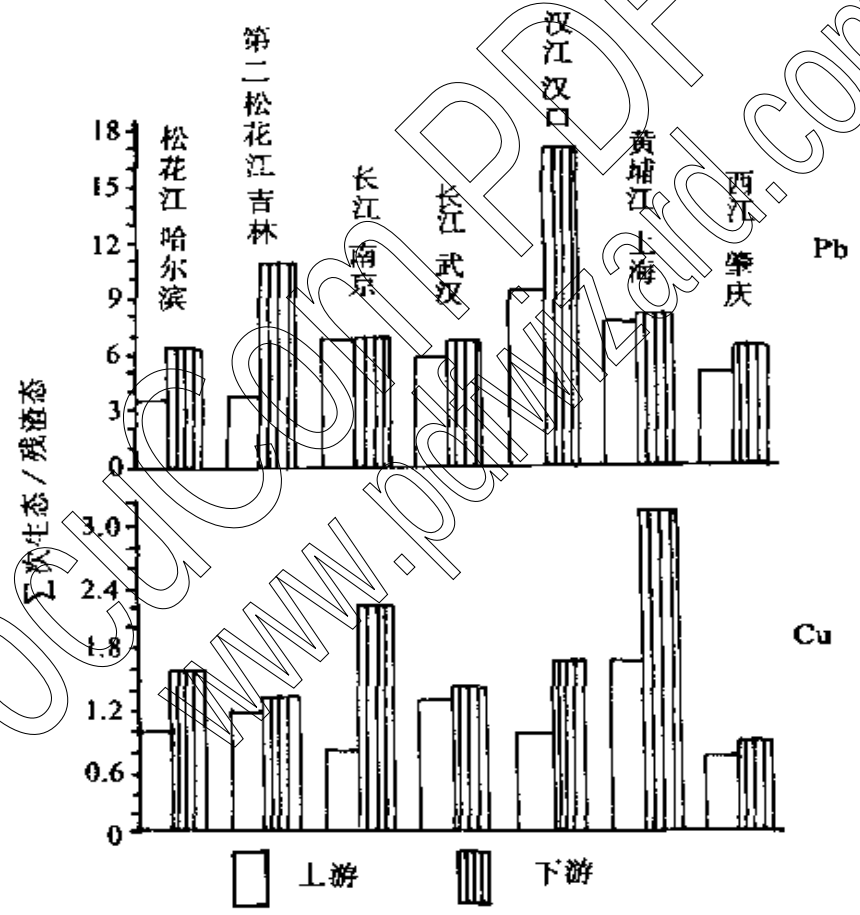


图 8-10　我国东部主要大河部分城市上下游悬浮沉积物金属∑生态/残渣态比值比较图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 8-7　我国东部河流某些城市上、下游河段

悬浮沉积物中 Cu、Pb 相分配比较表(%)

元素	城市段	吸附态		碳酸盐态		水合铁锰氧化物态		有机态		残渣态		∑次生相/残渣态	
		上游	下游	上游	下游	上游	下游	上游	下游	上游	下游	上游	下游
Pb	黑龙江 哈尔滨	2.08	0.47	38.49	22.79	11.30	38.20	24.29	20.76	23.84	18.43	3.19	6.12
	第二松花江吉林	1.25	0.42	18.92	28.58	38.44	47.34	19.16	15.20	22.23	8.46	3.50	10.82
	长 江 南 京	1.81	0.69	22.90	29.25	50.66	44.30	11.51	12.88	13.11	12.87	6.63	6.77
	长 江 武 汉	1.52	0.98	22.80	22.97	55.06	51.81	5.69	10.92	14.92	13.20	5.70	6.57
	汉 水 武 汉	0.01	0.02	46.44	31.50	37.17	51.60	6.80	11.26	9.59	5.53	9.43	17.08
	黄浦江 上 海	1.61	0.09	26.66	34.13	46.84	38.99	13.47	15.94	11.42	10.85	7.76	8.22
	西 江 肇 庆	0.57	1.11	24.01	28.69	49.62	46.97	8.50	9.96	16.60	17.28	5.02	6.53
Cu	黑龙江 哈尔滨	3.98	0.57	10.10	13.83	4.69	10.40	34.15	37.11	54.84	38.61	0.97	1.59
	第二松花江吉林	4.81	0.53	0.64	5.10	11.38	16.20	30.50	35.19	46.18	42.98	1.17	1.33
	长 江 南 京	0.48	0.05	12.12	10.39	19.01	48.45	14.54	15.05	55.46	51.05	0.80	2.22
	长 江 武 汉	0.40	0.02	22.88	20.21	15.36	18.37	12.81	20.20	53.54	41.07	1.30	1.43
	汉 水 武 汉	0.82	0.50	19.58	23.70	12.99	17.49	16.71	21.05	50.39	37.26	0.98	1.68
	黄浦江 上 海	0.85	0.19	21.90	12.12	14.42	24.81	25.55	55.46	37.28	19.21	1.68	3.13
	西 江 肇 庆	0.91	2.95	16.13	15.02	11.07	10.14	14.25	19.71	57.65	52.18	0.73	0.92

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

DocuCom PDF Trial Version
www.pdftron.com

由表可见：城市上、下游悬浮沉积物中铜、铅在各相中的分配存在差异，尤其在部分河流的 Σ 次生态／残渣态比值上反映得非常明显，图 8-10。产生这种差异的原因可能有二：

（1）由采样与分析误差引起。

（2）由城市污染物排放所致。

威尔科克森丰参数检验结果表明铜的水合铁、锰氧化物（Fe、有机态（Org）、残渣态（S）以及 Σ 次生态／残渣态、铅的 Σ 次生态／残渣态，在城市上、下游河段间存在着显著差异。

从铜的 F／S～O／S 比例图（见图 8-11）可见，样品在图

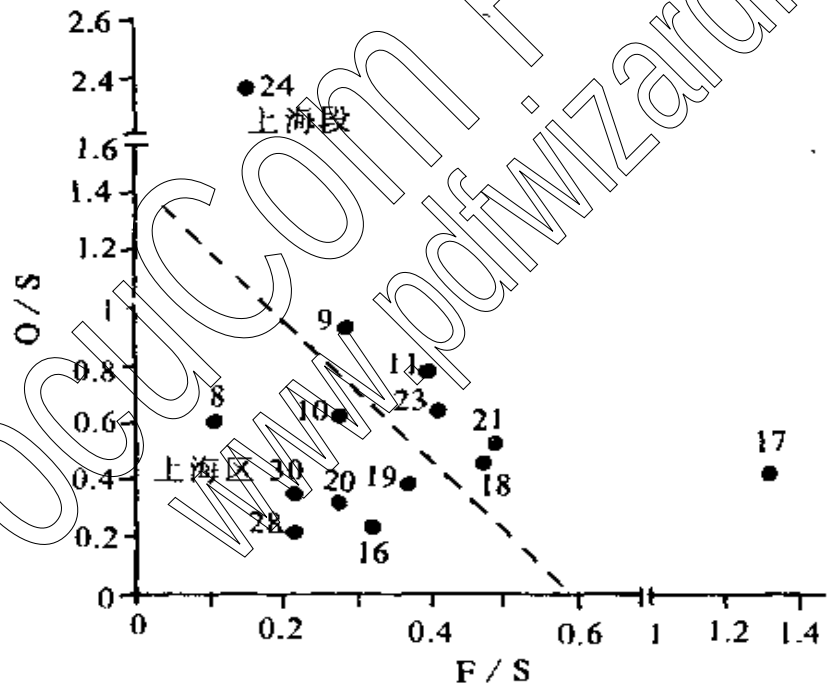


图 8-11　我国东部主要大河部分城市上下游悬浮沉积物中 Cu 的 F／S～O／S 比值图

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

中被明显地分为城市上、下游两类。根据污染程度与 F／S～O／S 比值的关系（Forstner，1978）可以断定，样品点越远离图中的上游河段区，相对污染则越严重。图 8-11 中所示的黄浦江上海段及南京段显示出了相对严重污染的特征。

从 Σ 次生相态／残渣态的比值看，铜在上、下游河段中比值相差最大的是黄浦江上海段和长江的南京段，其结果与上述结论完全一致。对铅而言，则在汉江的汉口和松花江的吉林段存在的差别最大，同样显示了可能的污染状况。

第二节　沉积物中磷的赋存形态及分布

大量的研究表明，湖泊的氮磷之比（N／P）约在 10～15 之间时，最利于藻类繁殖。由于藻类等水生植物对多数形态的氮都能吸收，并可在生长环境中缺氮的情况下，通过呼吸作用从大气中固氮。这一因素的存在，突出了磷限制作用的重要性，故磷已被公认为决定湖泊生产率以及影响藻类异常繁殖的限制性营养元素，因而底质中磷在赋存形态及迁移转化途径成为底质研究的重要内容。

一、沉积物中磷的形态

在沉积物中磷化合物包括无机磷和有机磷两大部分，无机磷又可分为钙、镁、铁、铝等结合的磷酸盐，有机磷往往以核酸、核素以及磷酯等为主，此外还有少量吸附态和交换态的磷。这些不同形态的磷在其释放特性、生物有效性以及对湖泊富营养化的影响方面都有很大的差别。

沉积物或土壤磷形态，目前有很多种分类方法。Porter（1975）提示如下形态分布模式（见图 8-12）。把沉积物中的磷

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

分为颗粒态和溶解态，这里溶解态实际上是间隙水中的磷，颗粒态部分和间隙水中磷又突出了生物有效态，这是目前国际上一种见解之一。在加拿大，有人把沉积物中磷的形态分为磷灰石、有机磷、NAIP、总颗粒态磷，见表 8-8。在国内外目前比较流行的是把总磷分为无机磷、有机磷和残渣磷，无机磷又分为铝磷、铁磷和钙磷，这主要是从底泥中磷的稳定性和释放的可能性角度考虑的。后面介绍的形态分离方法和技术也主要针对这一形态分类的。当然也还有其它形态分类法，如有人按照萃取剂来定义磷的形态：NH_4Cl-萃取磷，NaOH-萃取磷，HCl-萃取磷等，在此我们不一一赘述。

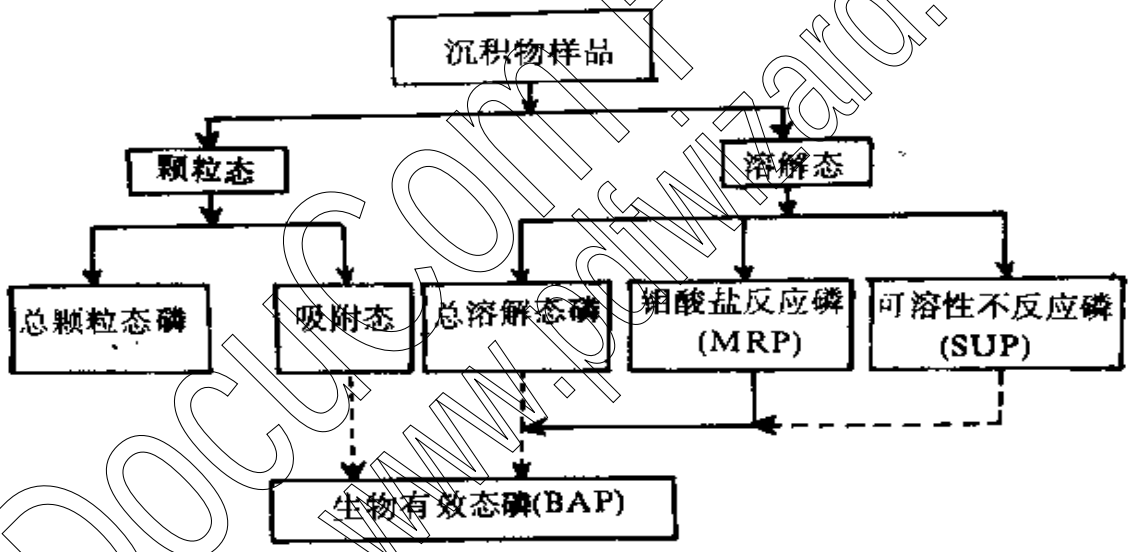


图 8-12　磷的主要形态分布模式

(引自 Porter，1975)

二、沉积物中磷形态分离程序和方法

(一) 概述

磷的形态分析方法很多，常用的(国际多采用的)方法是把底

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 8-8 加拿大河口区列大湖颗粒态磷的形态

	磷灰石		有机磷		NAP		总的颗粒态磷		颗粒态磷总的百分数		
	平均 (mg / kg)	变化系数 (%)	平均 (mg / kg)	变化系数 (%)	平均 (mg / kg)	变化系数 (%)	平均 (mg / kg)	变化系数 (%)	水相	有机相	NAP (%)
MONITOR STREAMS											
Bronle Creek	391	18.0	633	52.0	447	52.6	1403	35.5	26.6	43.0	30.4
Humber River	491	5.3	680	69.3	669	40.7	1982	40.2	26.7	37.0	36.4
Credil River	450	7.8	461	88.9	481	45.5	1416	46.2	32.3	33.1	34.6
Niagara River	372	22.2	319	6.3	298	21.2	1012	5.7	37.6	32.3	30.1
Grang River	384	12.0	609	39.3	659	29.9	1620	27.3	23.2	36.9	40.0
Cedar Creek	288	39.7	588	31.0	489	27.6	1312	21.1	21.1	43.1	35.8
Thames River	329	29.0	671	56.0	620	35.4	1592	29.0	20.3	41.4	38.3
Saugeen River	366	22.8	348	41.5	259	46.2	966	25.0	37.6	35.8	26.6
Nollawasga River	416	46.4	706	49.3	508	47.9	1597	29.8	25.5	43.3	31.2
ALLMONITOR SAMPLES	407	28.3	559	59.3	484	50.1	1460	37.3	28.1	38.6	33.4
LAKES AND LAKE SECYIONS											
Lake Ontario North	502	46.8	669	36.4	553	46.6	1742	29.5	29.1	38.8	32.1
Lake Ontario South	448	47.1	1107	111.1	706	91.1	2309	86.2	19.8	49.0	31.2
Lake Erie	392	30.8	433	75.1	492	92.6	1318	52.2	29.8	32.9	37.4
LakeHuron	348	21.7	356	54.2	201	41.8	901	27.6	38.5	39.3	22.2
Georgian Bay	456	17.3	342	41.0	211	46.0	958	22.6	45.2	33.9	20.9
Naoth Channet	426	6.7	252	55.4	242	81.2	815	15.2	49.6	27.4	26.3
LakeSuperior	458	12.3	86	38.6	89	67.4	629	16.6	12.4	13.6	14.1

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

DocuCom PDF www.DocuZang.com

质磷首先分为有机磷和无机磷两大类，无机磷还可细分为铝磷、铁磷、钙磷和闭蓄态磷等。这种划分是很有意义的，因为磷酸铝、铁、钙都是有利于生物吸收的有效成分，它们在不同的湖泊环境中的释放速率也不相同。

上述化学分析方法，由于连续萃取技术较繁，目前也有采用同位素交换法和阴离子树脂交换法，用不同时间内交换的磷作为形态分析基础。农业上也常用根据 24h 和 150h 测定的结果，把土壤中磷分为三级：快速交换态（速效态磷）、慢交换态磷（迟效态磷）、难交换态磷。还有人在 0.5h 至 200h 内测定更多的点，绘制交换态磷与时间的曲线，以说明底质磷的释放状况。这种形态分类方法简便，对研究磷在底质中的转化及其对水生植物的肥效是很有帮助的，但形态分类对了解湖水的理化性质对其影响不令人满意。

(二) 连续萃取分离程序

在此主要介绍一下采用连续萃取法分析底质磷形态这一方法，它是目前国内外被较为广泛采用的分离程序(见图 8-13)。

三、我国湖泊沉积物中磷的形态分布

(一) 我国某些湖泊沉积物中磷的形态组成

1986 年至 1990 年徐南妮等对我国某些湖泊沉积物中的磷的形态进行分析（见图 8-14）发现，与金属形态一样呈现出一定的地带性分异规律。当然在一些严重污染水体，由于大量含营养盐颗粒物的排入，会干扰这种地带性分布规律。详细分析后不难发现：

(1) 我国各湖泊沉积物中可溶态磷和 Al-P 的含量均很低，它们在总量中所占比例也微乎其微，可能是因为各湖水中 Al 的含量很低，故底质中 Al-P 含量较小。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

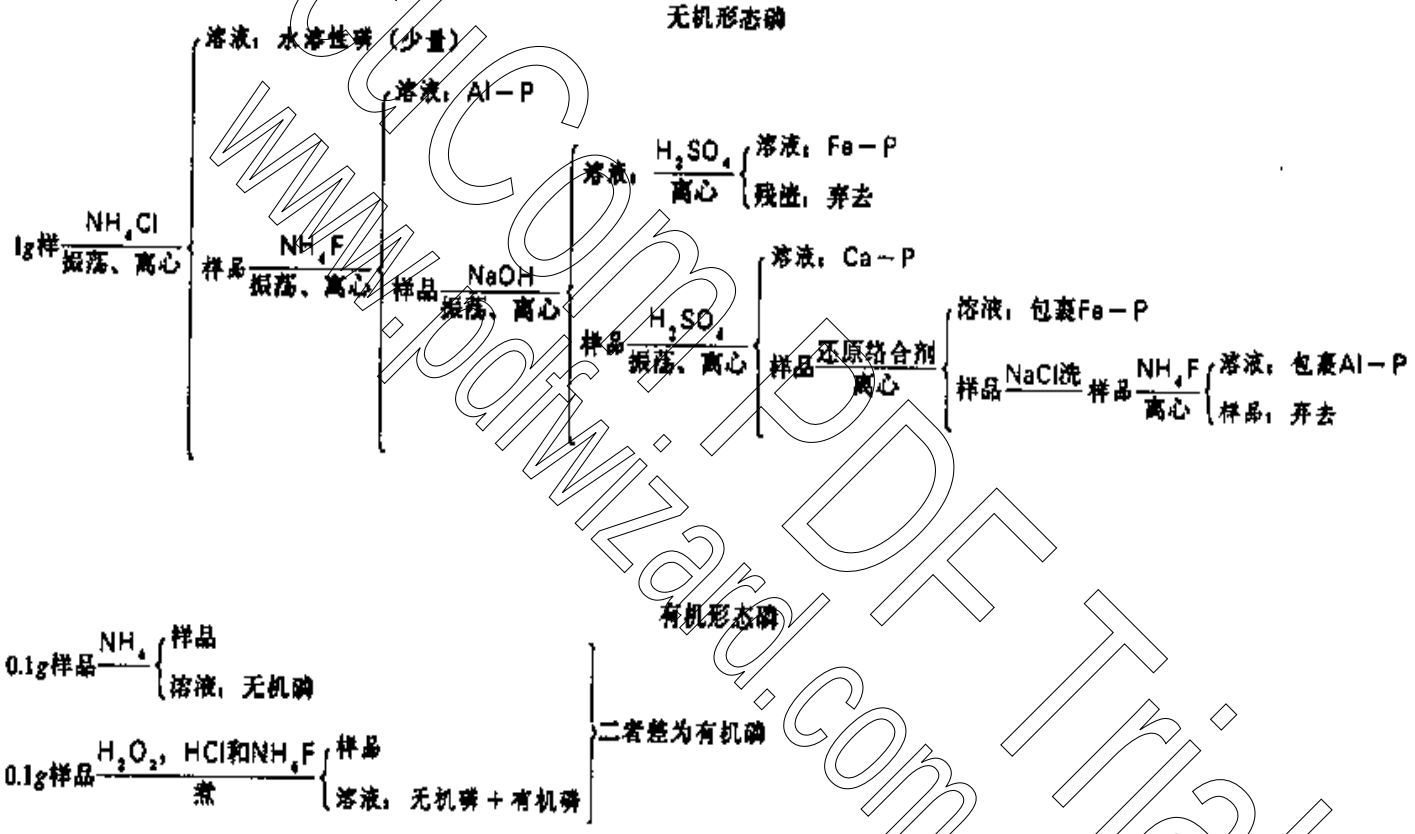
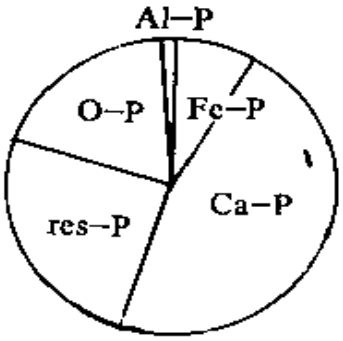


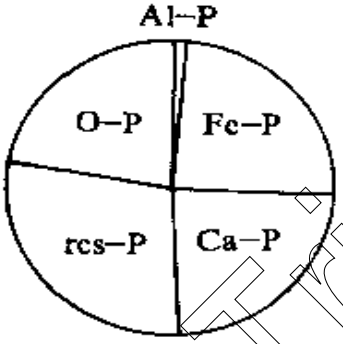
图 8-13　磷的形态分析流程框图

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

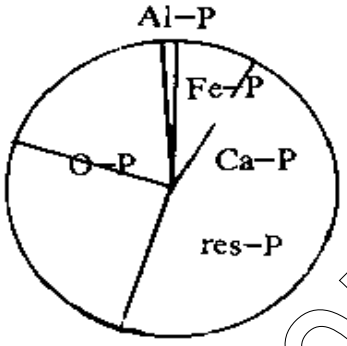
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



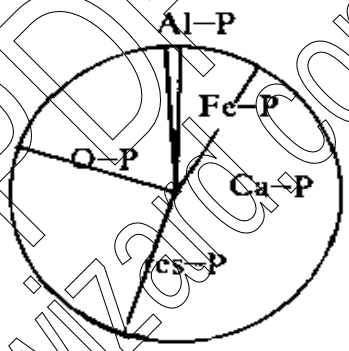
长春南湖



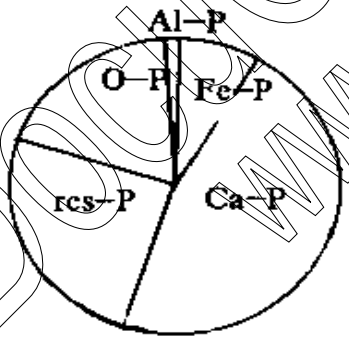
安徽巢湖



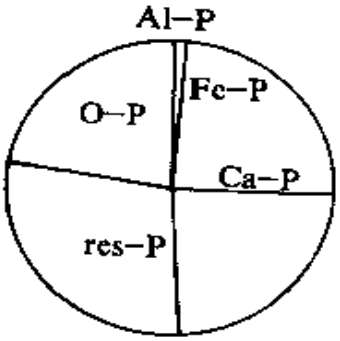
云南滇池



云南洱海



新疆蘑菇湖



江西鄱阳湖

图 8-14　我国湖泊沉积物中磷形态垂向变化趋势

DocuCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(2) Fe-P 在总磷中所占百分比均小于 25%，以安徽巢湖为最高。一般说来向水体释放的磷主要来自 Fe-P，不是其它形态的磷，而南方的酸性底质中又多以 Fe-P 为主，某些南方湖泊中 Fe-P 含量偏低。这可能由于底质缺氧，处于还原状态的底质很易使闭蓄态的 Fe-P 表面的 $Fe(OH)_3$ 保护层转化为 $Fe(OH)_2$，然后溶解释放出来，使得这些湖 Fe-P 含量偏低。

(3) 很显然我国北部和西部沉积物中 Ca-P 含量所占比例很高，这与我国北部和西北部碱性和中性母质中含有大量碳酸盐有关。

(4) 还原态磷又可称为难溶型磷，被认为是硅酸盐晶格内的磷，而残渣晶格态含量受到砂质母岩影响最为强烈，它在沉积物中所占百分比为 14.1%～42.8%。

(5) 残渣态磷是矿物晶格中的磷，一般难以释放。对于一些封闭性较好的湖泊，水中磷向底质迁移的方式主要以有机磷（动植物代谢产物及碎屑）的直接沉降为主，如固城湖约占 70%。

底质中磷形态的分布取决于各形态的结构，湖水与底质中磷元素的性质和含量。如湖水水质偏碱性（pH＝7～9）。Fe-P 表面会形成一层致密的 $Fe(OH)_3$ 保护层，从而抑制内部 Fe-P 的溶解和释放，Al-P 也有类似的闭蓄机理。湖中 Ca 元素含量虽高，但 Ca-P 束缚力弱，且水体中 CO_2 元素的存在对 Ca-P 具有溶出作用，致使有些湖泊 Ca-P 含量偏低。

(二) 沉积物中磷形态的垂直变化

在一般情况下，沉积物中磷的形态和总量都会呈现出垂向变化，如日本霞浦湖中磷形态变化趋势(见图 8-15)。表 8-9 列出了我国东北长春南湖、西北新疆蘑菇湖水库、西南云南滇池和华东地区江苏固城湖中底质磷形态的垂直分布趋势。

从图 8-14 中我们可以看出：①沉积物中磷的含量在深度方

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

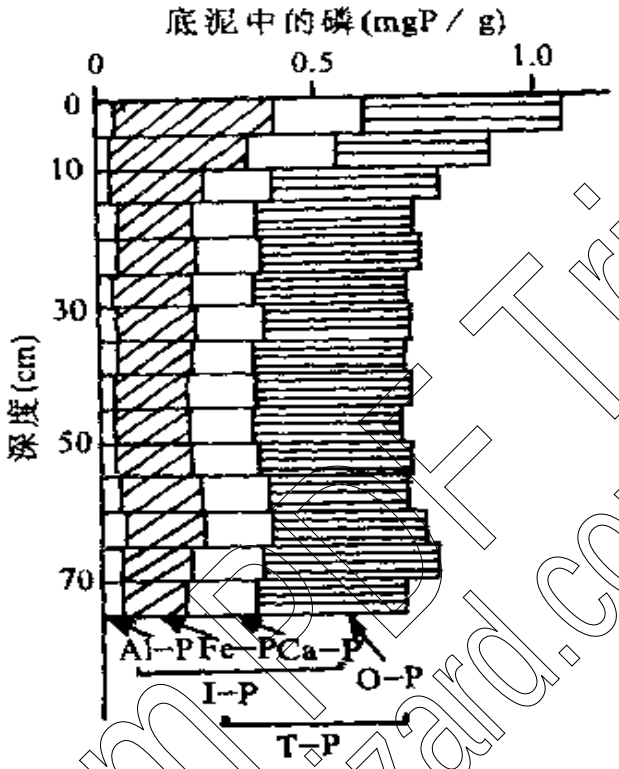


图 8-15　日本霞浦湖磷形态的垂直分布

向存在着差异，一般情况下，污染区域总磷随着深度的增加而减少，如长春南湖 1 号站、江苏固城湖 4 号站和 9 号站、新疆蘑菇湖水库 A4 号站都是如此。然而也存在总磷上层低，下层高的现象，如滇池大河尾就是一例。②从几个湖泊的资料来看，上下层之间不同形态的磷的构成比例没有显著差异，一般 Fe-P 上层稍高，相反 Ca-P 下层较高。日本霞浦湖沉积物中磷形态的垂向变化也是如此。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 8-9　我国某些湖泊沉积物中磷的垂向分布

湖名	剖面深 (cm)	总磷 ppm	占总磷% Al-P	Fe-P	Ca-P	还-P	残-P	pH
南湖 1号点	0～5	2198.2	1.09	7.8	49.5	21.4	20.2	
	5～10	2794.8	0.7	8.0	55.5	17.5	18.3	
	10～15	2043.2	0.8	9.8	49.9	21.5	18.1	
	15～20	1755.4	0.5	7.8	34.5	38.1	17.8	7.5
蘑菇湖 A4	0～5	2464.4	2.1	2.7	63.3	25.2	6.7	
	5～10	1470.3	2.2	3.8	57.6	28.6	14.4	
	10～15	1774.9	0.9	8.4	37.7	43.8	9.2	7.5
滇池 大河尾	0～5	2094	0.2	0.7	24.2	30.8	44.2	
	5～10	2267.3	0.1	1.2	23.4	30.1	45.1	
	10～15	2389.1	0.2	1.5	24.8	20.8	52.7	
	15～20	2552.1	0.1	5.4	11.3	26.7	56.3	
	20～25	2660.6	0.1	26.3	8.3	21.4	43.8	7.3
固城湖 4号点	0～5	1431.5	1.7	18.1	13.2			
	5～10	1285.8	1.3	12.3	12.3			
	10～15	1269.2	1.0	13.5	13.5			
	15～20	1087.2	0.8	14.6	16.8			
固城湖 9号点	0～5	154.26	1.9	17.1	13.6			
	5～10	132.70	1.1	14.0	14.7			
	10～15	138.17	1.0	14.0	15.5			

DocCom PDF Trial
www.pdfwizard.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn