

河流泥沙吸附-解吸重金属污染物试验研究现状(二)^①

黄岁梁

万兆惠 TV143.1

(清华大学 北京 100084)

(水利水电科学研究院 北京 100044)

3 水体中重金属的化学稳定性及底泥释放重金属的研究

存在于底泥沉积物(环境界还指悬浮沉积物)中的重金属具不同的结合形式,其生物可给性和毒性效应也有明显的差别。如沉积物间隙水中溶解态重金属,与水相处于动态平衡的可交换的重金属结合组分通常被认为是最迅速生物可给的,而结合在沉积物晶格内的重金属认为一般是不易生物可给的,这期间还存在许多潜在生物可给的重金属结合组分,因此研究和阐明沉积物中重金属的稳定性,即沉积物中重金属在各种环境下可能的释放行为是必要的。许多研究都认为沉积物中重金属的释放与迁移过程,明显地受水体物理、化学条件控制,但其释放量却取决于沉积物特性。使沉积物中重金属产生释放的主要作用有:①沉积物中还原组分的氧化释放;②矿物微粒和水合金属氧化物表面的离子交换和解吸释放;③有机物氧化与分解释放;④间隙水向上扩散;⑤水中各无机和有机配位体的竞争与络合;⑥生物扰动;⑦水体的水力混合效应(认为可控制沉积物重金属交换反应效率)。

栾兆坤在“蓟运河含汞底质中汞的化学稳定性”一文中,对受疏浚扰动底质再悬浮

过程以及疏浚底质埋存处置加以概化,在试验室中研究了这一过程中是否会释放有毒物质。模拟试验结果表明:①疏浚施工期间,可能造成汞污染扩散的主要是悬浮态汞,但这只是短期的。尽管扰动初期,溶解态汞含量有所升高,但悬浮底质的无机和有机微粒的再吸附作用和 $\text{Fe}(\text{I})$ 氧化水解凝聚作用,都会导致汞的再沉积;②在自然环境条件如 $\text{pH}=6\sim 9$ 范围内,汞的溶出量只有 $0.8\sim 1.8\text{mg}/\text{m}^3$,溶出率只有 $0.05\%\sim 0.20\%$,水溶性汞为 0.05% 。因此,在现有环境条件可达到的酸碱条件下,含汞底质是稳定的;③含汞底质对汞仍具有潜在的吸附容量和强烈的络合能力,而且几乎是可逆的。对吸附作用贡献最大的是底泥中有机组分对汞的络合吸附作用;④底质中溶解态汞在土壤层的变化,随土壤厚度增加而减少,土壤层对溶解汞的吸附阻留能力很大。因此,即使含汞底质埋后在不利环境下有一定溶出,但在土层中地下水淋溶条件下扩散的范围是有限的。

方宇翹等^[18]进行了上海苏州河支流彭越浦河底泥中重金属 Hg , Cd , Pb , Cr , Mn , Cu 和 Zn 的动态释放试验。试验条件为:流速 $0.04\text{cm}/\text{s}$ 、水深 3cm 、雷诺数 8 ,底泥厚 1cm ,试验时间 30 天。结果:①底泥中重金

① 本文第一部分刊于本刊1995年第1期。

属含量增加,其悬浮释放速率也增加;②粒径 $<0.05\text{mm}$ 所占的百分率增大时,底泥的重金属悬浮释放速度也增大。这似乎说明,底泥粒径越小,释放速度越大,这一点和他人研究结果不同,作者未加以说明;③用河水($\text{DO} = 9.6 \sim 10.0\text{mg/L}$, $\text{COD}_{\text{Mn}} = 6.32\text{mg/L}$)和自来水($\text{DO} = 9.3 \sim 9.4\text{mg/L}$, $\text{COD}_{\text{Mn}} = 1.87\text{mg/L}$)的对比试验表明, COD_{Mn} 越大,其重金属的悬浮释放速率也大,这可能是由于河水中有机的含量高于自来水中的含量,使底泥中重金属较易形成有机络合物而释放至水相;④不同的重金属,悬浮释放速率不同;⑤流速增大,底泥释放重金属的速率是增加的,似存在指数函数关系。

叶裕中^[37]试验研究了苏州河市区段底泥对重金属Cd、Pb和Zn的释放。认为底泥和上覆水两相间重金属交换过程中,影响底泥中重金属解吸溶出的主要因素是水相的pH值、水温 and 两相间的交换时间。因而设计了上述三个因子的正交试验。结果,在底泥和上覆水两相间重金属交换过程中,水相的pH对底泥中重金属的解吸溶出有显著影响,而水相的温度和两相间的交换时间则并不显著。水相的pH越小,则底泥中重金属的溶出量就相应越多。而水相的温度升高,两相间的交换时间延长,会促进底泥中重金属的解吸溶出。在试验条件:水温 17°C ,水相pH8.20,两相间交换时间14小时,循环流量 360mL/min ,底泥和上覆水间交换平衡时,各重金属两相间的分配系数为Cu: 4.4×10^3 ,Cd: 1.27×10^3 ,Pb: 4.6×10^4 和Zn: 7.6×10^3 。

彭安等^[38]、薛含斌^[39]、林玉环^[15]、王书海等^[17]进行了类似研究,不再赘叙。

实际上,泥沙运动力学中早已阐明,在一定的水力条件下,床面泥沙和水中悬浮泥沙一直处于不断的交换之中,即水中不断有

悬浮泥沙沉落床面变成床面泥沙,同时也不断有床面泥沙上扬进入水中变成悬浮泥沙。因此,研究底泥(相当于“床面泥沙”)重金属污染物的化学稳定性,必须区分两种不同的情况,第一是水流流速很低、紊动较弱且无其它人为扰动,床面泥沙根本不起悬,水环境化学条件的变化对底泥中结合重金属解吸释放的影响;第二种情况是水流流速较高、水流紊动较强或存在人为扰动(如疏浚),床面泥沙起悬,在相应的水环境化学条件下,底泥结合的重金属的解吸释放问题,即主要研究水力条件变化对底泥重金属稳定性的影响(实际说来,泥沙起悬后与床面泥沙的化学条件并不相同)。不难看出,上述研究对两种情况都有所涉及,但并未严格区分。其次对底泥性质如级配等,在上述两种情况下,对底泥重金属污染物解吸释放的影响研究较少。

4 小 结

综上所述,河流泥沙吸附-解吸重金属污染物的规律已经引起人们广泛的注意,开展了非常广泛的野外实测和试验研究,取得了丰硕成果。基本明确了影响泥沙吸附-解吸重金属污染物的各种因素,它们是:①吸附质:重金属种类、重金属离子初始浓度、其它重金属离子存在情况;②吸附剂:泥沙矿物组成(来源)、泥沙级配组成、泥沙浓度;③吸附介质:水的矿化度、水的酸碱度、氧化还原电位、水温;④操作条件(没有明确研究):搅拌(振动)强度(水力学条件);⑤时间(泥沙吸附-解吸是动力学过程)。而且由于问题的复杂性和重要性,河流泥沙吸附-解吸重金属污染物的研究还在不断地深入探讨之中。这主要表现在两个方面:第一是用不断改进的或新的试验方法,对已经研究过的问题进行进一步的探索;第二是对新发现的问题进行深入的研究。

就试验方法来说,过去泥沙吸附-解吸

重金属污染物的试验主要采用静态平衡法(间隙法)。当然这是由问题的复杂性和试验条件所制约的,但应该看到,这种方法毕竟只是对天然河流泥沙吸附-解吸重金属污染物的一种非常概化的模拟。在天然情况下,河流泥沙吸附-解吸重金属污染物是在流动中、在悬移质-推移质-床沙的不断交换中完成的。因此,这种静态平衡试验方法所取得的成果能在多大的程度上反映天然河流泥沙吸附-解吸重金属污染物的实际,能在多大的程度上应用于实际有待进一步研究。特别是这种静态平衡试验方法,完全不考虑天然河流的水力特性,这对于天然河流水力条件千差万别来说,不能不说是一大不足。

现有研究成果尽管基本弄清了影响泥沙吸附-解吸重金属污染物质的因素,但一般说来,河流水环境化学条件是变化较小的。而吸附剂条件,如泥沙浓度、泥沙级配则变化较大。尽管现有研究指明了颗粒大小不同的泥沙对重金属污染物的吸附能力不同(解吸能力未见报导),对泥沙中各组分(指吸附活性成分如有机质、铁锰水合氧化物等)对重金属污染物的竞争吸附作用有所触及,然而有关颗粒大小不同的泥沙共存一体系是否有竞争吸附作用还未见到文献报道。实际上,天然河流泥沙并不是完全无章可循、毫无规律,也不是千篇一律、毫无差别的。目前,泥沙运动力学所取得的研究成果已基本上能解决悬移泥沙和床沙颗粒级配的计算。因此,判明不同粒径泥沙共存吸附是否存在竞争或干扰,这种作用该如何表达,即混合沙的吸附规律如何,对于将试验室的研究成果应用于实际的天然河流是至关重要的。同样“重金属吸附的泥沙效应”仍需进一步研究,因为这实际上关系到吸附等温式参数、吸附动力学过程参数的取值问题,即这些参数是否与泥沙浓度有关,如有关该如何表达。不难看出,上述这两个问题是非常基本的。

现有研究分别对只有悬浮泥沙存在和只有底泥(床面泥沙)存在两种情况泥沙吸附-解吸重金属污染物的规律进行了探索。但天然河流水体中,悬浮泥沙(包括推移质泥沙)和床面泥沙由于不断交换而联系在一起。因此,不考虑这种交换的存在进行研究,实际上就没有正确反映天然河流水体的泥沙运动,就不能从根本上把握天然河流泥沙吸附-解吸重金属污染物的规律。因此,研究悬浮泥沙和床面泥沙共存对重金属污染物的吸附规律是非常必要的。

众所周知,天然河流水体泥沙沿水深的分布是不均匀的,上稀下浓,料径是上细下粗,而河流中不受泥沙运动影响或影响很小的污染物质一般沿水深的分布是均匀的,例如水温沿水深分布对于河流水深不是很大时,差别是很小的。对于受泥沙运动影响较大的重金属污染物沿水深是如何分布的,还未见有文献报道。不难看出,这一问题对于生产实际是有意义的,需要进一步研究。

总之,可以看到,前人研究所取得的丰硕成果并未终结这方面的研究,而是开辟了更广阔的领域,呈现出许多更深层次的课题需要进行研究,尤其需要环境工作者和水利工作者联合起来共同努力。

参考文献

- 1 陈瑞生等编. 河流重金属污染研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1986. 69~164
- 2 姚重华等. 水环境中重金属分布综合化学模拟——江西水平地区水体铜、锌、镉形态分布研究. 环境科学学报, 1982, 2 (1): 10~19
- 3 陈静生等. 锦州湾沉积物重金属污染物若干问题研究. 环境科学学报, 1985, 5 (2): 129~139
- 4 陈静生等. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究——以鄱阳湖为例. 环境科学学报, 1987, 7 (2): 140~149
- 5 邵秘方等. 长江口海域悬浮颗粒物中钴、镍、铁、锰的化学形态及分布特征研究. 环境科学学报,

- 1991, 11 (4): 432~438
- 6 张立成等. 长江水系河水的地球化学特征. 地理学报, 1992, 47 (3): 220~232
- 7 汤鸿霄等. 逐级化学分离法对水体沉积物各组分吸附作用模式的作用. 环境科学学报, 1982, 2 (4): 279~292
- 8 张立成等. 湘江江水中重金属转化的主要地球化学因素. 环境科学学报, 1986, 6 (4): 395~402
- 9 汤鸿霄. 环境水质学的进展——颗粒物表面络合. 环境科学进展, 1993, 1 (1): 25~41; 1 (2): 1~13
- 10 许欧泳等. 铜、镉在颗粒物上吸附的结合态平衡模式. 环境科学学报, 1983, 3 (1): 14~24
- 11 关伯仁, 徐云麟主编. 黄河水资源保护研究文集. 北京: 北京大学出版社, 1990. 75~125
- 12 张炳臣. 某些重要污染元素通过伊洛河向黄河输送量的估算. 环境科学, 1986, 6 (4): 34~39
- 13 冯元章. 东河(成县段)中重金属形态的初探. 环境科学, 1988, 8 (6): 6~13
- 14 黎秉铭. 北塘河口水体中某些重金属的污染、分布、迁移与自净规律的研究. 环境科学, 1985, 6 (5): 31~35
- 15 林玉环. 汞污染河流底质迁移模式研究. 环境科学学报, 1985, 5 (3): 276~285
- 16 陈静生, 周家仪主编. 中国水环境重金属污染. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 1~265
- 17 王书海等. 淡水河流沉积物甲基汞释放规律的研究. 环境科学学报, 1985, 5 (3): 286~296
- 18 方宇翹等. 城市河流中底泥再悬浮释放重金属的研究. 环境科学学报, 1987, 7 (3): 289~296
- 19 Zhang Qishun, Jiang Naisen, Lin Bingnan. Environmental problems associated with sediment deposition in Guanting Reservoir. International Journal of Sediment Research, 1986, 1 (1): 67~78
- 20 Bathurst J C, Purnama A. Design and application of a sediment and contaminant transport modelling system. IAHS Publi, 1991 (203): 305~313
- 21 Vicente-Becleett V A, Pascual C B. Levels and distribution of trace metals in sediments of Laguna Lake (Philippines) and its Tributary River. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1991, 45: 101~116
- 22 Paul M Meginley, et al. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects. Environmental Science & Technology, 1993, 27 (8): 1524~1531
- 23 Radlelin N, Heymann K G. Trace and lysis of heavy metals in aerosols over the atlantic ocean from antarctica to Europe. International Journal of Environmental analytical Chemistry, 1992, 48 (2)
- 24 Donald D Rurnells, et al. Metal in areas. Environmental Science & Technology, 1992, 26 (12)
- 25 Liu Jingyi, Tang Hongxiao. UNESCO MAB cooperative ecological research project on heavy metal pollution and its ecological effects. Journal of Environmental Science (China), 1992, 4 (3): 4~13
- 26 Tang Hongxiao, et al. General survey of metal pollution in Dawce River of Dexing Copper Mine. Journal of Environmental Sciences (China), 1992, 4 (3): 36~41
- 27 Mao Meizhou, et al. Distribution and speciation of metals in sediments along Le An River. Journal of Environmental Research, 1992, 4 (3): 72~81
- 28 Mao Meizhou, et al. Distribution and speciation of heavy metals in sediments of Caijiawan Region. Journal of Environmental Research (China), 1992, 4 (3): 82~87
- 29 Schmitz W, Ramezani. Heavy metal pollution of aquatic sediments in the Le An River — Poyang Lake Area. Journal of Environmental Sciences (China), 1992, 4 (3): 88~90
- 30 Burton G. A, John Scott JR K. John Scott Sediment toxicity evaluations. Environmental Science Technology, 1992, 26 (1)
- 31 Pavlostathis S G, Mathavan G N. Desorption kinetics of selected volatile organic compounds

- from field contaminated soils. Environmental Science & Technology, 1992, 26 (3)
- 32 Burton G A JR. Assessing contaminated aquatic sediments. Environmental Science & Technology, 1992, 26 (10)
- 33 徐南妮. 主要环境因子对重金属吸附动力学特征的影响. 环境科学情报, 1986 (1): 15~24
- 34 周孝德. 渭河泥沙对重金属污染物吸附的试验研究. 水利学报, 1993 (7): 44~49
- 35 周孝德. 河流中重金属迁移转化数学模型的研究: [学位论文]. 陕西机械学院, 1990
- 36 王晓蓉等. 金沙江颗粒物对重金属的吸附. 环境化学, 1983, 2 (1): 23~32
- 37 叶裕中. 沉积底泥中重金属的释放. 环境化学, 1990, 9 (5): 27~33
- 38 彭安等. 蓟运河中腐殖酸对汞迁移转化的影响. 环境化学, 1983, 2 (1): 33~38
- 39 薛含斌. 水环境中重金属的化学稳定性及其吸附模式. 环境化学, 1985, 4 (3): 10~20
- (全文刊完; 收稿日期: 1994-07-01)

· 新书介绍 ·

《明渠流动中的紊流》——明渠流动中的紊流/Iehisa Nezu 和 Hirogi Nakagawa 主编. ——荷兰: A.A. BALKEMA 出版公司, 1993

在物理、流体力学、水利工程及环境科学所研究的流体流动中, 动量、热量及质量的紊动传送都是重要的内容。然而, 尽管人们从 50 年代开始就对它进行了大量的研究, 但以明渠中的紊动为主题的专著, 本书还是第一本。

本书分二部分。第一部分 紊动的统计结构, 内容包括: 概论; 二维流动结构理论; 水流中紊动的测量; 二维明渠流中紊动结构的实验测量; 紊动驱动的三维流动结构; 明渠流动的紊动模型计算。第二部分 明渠流动中的相干结构, 内容包括: 相干结构简介; 爆突现象; 明渠流中的大规模垂直运动; 明渠流中相干结构的物理模型; 相干结构的数值模拟; 泥沙传输的有效相干紊动。书末附有主题索引。

《第四届全国岩石动力学学术会议论文选集》——第四届全国岩石动力学学术会议论文选集/中国岩石力学与工程学会岩石动力学专业委员会编. ——武汉: 湖北科技版, 1994, 10

“全国岩石动力学学术会议”自 1988 年举办首届会议以来, 每两年举办一次。本文集选自 1994 年在四川成都召开的“第四届全国岩石动力学学术会议”上交流的论文 46 篇, 内容包括: 岩石(体)动态力学性质与本构关系、岩体中波的传播与破岩机理、桩基动测技术与研究、岩石动力学在工程中的应用四大部分。反映了近几年来我国冶金矿山、煤炭石油、水利水电、铁路交通、地质地震、建筑环保、国防科研等部门与系统开展岩石动力学学科方面的研究与应用成果, 基本代表了国内目前岩石动力学研究状况与发展水平。论文集资料新颖, 内容丰富, 具有较强的实用性。本论文集可供岩土力学与工程界的研究技术人员、高等院校有关专业的师生参考。

《水资源数值方法初步》——水资源数值方法初步/W. L. 伍德主编. ——纽约: 牛津大学克拉伦登出版社, 1993

数值方法是水资源问题求解的一种基本而有效的工具。目前, 供水及管理问题数值解的常用方法包括: 差分法、有限元法、积分差分法、特性法、边界积分法、有限体积元或单元差分法等。不同的方法会在不同的情形中有不同的优势, 有些问题则需要组合使用若干种方法才能得以解决。全书共分十章: 第一章 地面水与地下水的流动方程类型; 第二章 特性法; 第三章 差分法; 第四章 地面水流动方程的差分法数值解; 第五章 适用于地下水流的差分法; 第六章 有限元法; 第七章 有限元法解决地下水流问题; 第八章 边界积分法; 第九章 水质模型化; 第十章 无量纲参数。书后备有三个附录: ①地下水流方程的竖直求积; ②联立方程求解方法; ③噪声问题。书末还附有作者索引和主题索引。

(余清芬 供稿)