



当代
杰出青年
科学文库

环境泥沙的 表面特性与模型

方红卫 陈明洪 陈志和 著



科学出版社
www.sciencep.com

当代杰出青年科学文库

环境泥沙的表面特性与模型

方红卫 陈明洪 陈志和 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

随着社会经济的快速发展,我国的水环境污染问题日益突出。天然水体中存在的泥沙颗粒在污染物的迁移和转化过程中担任着非常重要的角色。本书以泥沙颗粒为主要研究对象,从微观角度出发,对泥沙吸附磷和重金属的迁移规律及其形貌变化进行了研究和阐述。

研究中采用了先进的扫描电镜对干净泥沙及完成了磷和重金属吸附实验的泥沙进行观测,测量了泥沙颗粒表面形貌起伏和空隙的变化规律。

在电镜实验观测的基础上,用数学方法描述了泥沙颗粒的形状和表面结构,并用概率统计的方法构建了数学泥沙的研究平台。该平台可以表征泥沙颗粒的三维微观形貌,同时也能反映泥沙颗粒表面上每个微区的污染物吸附过程。用该平台结合吸附动力学方程开发和完善了一维水沙和水质数学模型,完善后的模型已经应用到实际工程计算之中,并取得了满意的计算效果。

本书可供水利、环境、地理、农业、林业、水土保持等有关专业的工程技术人员和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境泥沙的表面特性与模型/方红卫,陈明洪,陈志和著. —北京:科学出版社,2009

(当代杰出青年科学文库)

ISBN 978-7-03-022709-6

I. 环… II. ①方…②陈…③陈… III. ①水环境-泥沙-表面性质-研究
②水环境-泥沙-模型-研究 IV. X21 TV14

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第119865号

责任编辑:赵 峰 沈晓晶/责任校对:鲁 素

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天时彩色印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年1月第 一 版 开本:B5 (787×1092)

2009年1月第 一 次印刷 印张:10 3/4

印数:1—2 000 字数:277 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换《双青》)

前 言

一直希望找到一句成语或者谚语表达一个意思——泥沙颗粒虽然细小，但作为自然界的一部分同样蕴藏着十分丰富和完美的自然法则。

我接触泥沙研究的工作始于 1984 年，随后经历了不同阶段学位的学习，工作后又一直从事泥沙及其相关学科领域的研究，自然而然地喜欢上泥沙颗粒的复杂与奇妙。对它的接触越多，未知的东西也越多，就越是有兴趣琢磨它，这也许正是科学的魅力吧。

泥沙运动力学已形成了一套较为完整的理论体系。近年来，随着社会经济的快速发展，水体受到了污染，水体中被污染的泥沙日益受到人们的重视，本书所研究的泥沙是受到污染物质作用后的泥沙，为与干净的泥沙相区别，特将其称为环境泥沙。泥沙与各种污染物质相互作用的界面是泥沙颗粒的表面，正确认识泥沙颗粒表面的形貌和结构是研究泥沙与污染物质相互作用关系的基础。通过观测泥沙颗粒表面的形貌与结构，从而建立干净泥沙与环境泥沙的表面形貌与结构的模型是本书的基本研究思路和研究目标。

对于细小泥沙颗粒的观测需要采用先进的仪器和设备，本书在绪论后的第 2 章详细地描述了几种常用的观测泥沙颗粒的电镜设备，也正是基于这些仪器我们才看到了细小泥沙颗粒表面丰富的形貌和结构；第 3 章对于泥沙颗粒的定性描述集中在复杂的几何投影轮廓和表面复杂的坑洼起伏；第 4 章是在泥沙颗粒观测结果基础上定量描述泥沙颗粒形貌的模型；第 5 章为泥沙颗粒吸附磷和重金属铜离子的实验；第 6 章和第 7 章分别描述了环境泥沙颗粒表面物理特性和化学特性发生的变化；第 8 章是基于前面的研究结果提出建立环境泥沙的数学泥沙研究平台及其应用；第 9 章提出了在数学泥沙基础上研究环境泥沙

输移的一维数学模型；第 10 章为结论与展望。

本书是我与我的两位博士研究生陈明洪、陈志和近五年工作的积累与总结。回想五年来我们几乎每周都要讨论一次工作，一起制定实验计划，讨论每次实验的细节，在实验中克服困难，在克服困难中取得进展，在此聊以数语，以作为对我们合作友情的留念。本书受国家自然科学基金委员会杰出青年科学基金（50325929）和创新群体基金（50221903）资助，部分出版费用受水沙科学与水利水电工程国家重点实验室资助，特此致谢！

由于研究涉及水利泥沙、环境污染、电镜观测等多学科，书中欠妥和错误之处在所难免，真诚欢迎读者批评指正。

方红卫

2008 年 6 月 30 日于清华大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 问题的提出	1
1.2 颗粒物的形貌及表面性质	3
1.2.1 颗粒物表面形貌	3
1.2.2 颗粒物表面物理化学性质	8
1.3 泥沙对污染物的吸附	10
1.3.1 吸附模式	10
1.3.2 吸附影响因子	12
1.3.3 磷的赋存形态和时空分布	15
1.4 污染物迁移转化模型	16
1.4.1 磷污染物迁移转化	16
1.4.2 重金属污染物迁移转化	17
第 2 章 基本实验仪器及原理	20
2.1 电子显微镜	20
2.1.1 表面形貌观测	20
2.1.2 表面元素探测	21
2.1.3 样品制备	23
2.1.4 图像采集	23
2.2 物理化学吸附分析仪	25
2.3 离子浓度测定	27
2.3.1 分光光度计	27
2.3.2 离子色谱仪	28
第 3 章 泥沙颗粒形貌定性描述	29
3.1 样品采集与制备	29
3.1.1 样品采集	29
3.1.2 天然沙样品清洗	30
3.2 天然沙和清洗沙表面形貌	32
3.2.1 天然沙形貌	32
3.2.2 清洗沙形貌	40

3.3 泥沙表面孔隙·····	42
3.3.1 镶嵌实验·····	42
3.3.2 孔隙图像·····	43
第4章 泥沙颗粒形貌定量描述 ·····	44
4.1 图像数字化·····	44
4.1.1 图像提取·····	44
4.1.2 图像处理基础·····	46
4.2 颗粒投影形状·····	47
4.2.1 泥沙颗粒的形状·····	47
4.2.2 颗粒投影形状的统计分析·····	50
4.2.3 傅里叶级数分析方法·····	53
4.3 颗粒表面结构·····	69
4.3.1 颗粒的表面导数·····	69
4.3.2 形貌的表达·····	72
4.4 泥沙颗粒图像灰度值统计·····	77
4.4.1 研究方法·····	77
4.4.2 重构泥沙颗粒的表面形貌·····	80
第5章 泥沙吸附磷和重金属实验 ·····	82
5.1 实验准备·····	82
5.1.1 实验用沙和用水·····	82
5.1.2 标准溶液配制·····	83
5.2 泥沙吸附磷的实验·····	84
5.2.1 实验设计·····	84
5.2.2 实验结果与分析·····	84
5.3 泥沙吸附重金属的实验·····	90
5.3.1 实验设计·····	90
5.3.2 实验结果·····	91
第6章 环境泥沙表面的物理特性 ·····	93
6.1 气体吸附法测量颗粒表面物理性质·····	93
6.1.1 孔隙类型·····	93
6.1.2 孔隙与吸附·····	95
6.2 泥沙样品吸附等温线·····	97
6.3 泥沙颗粒表面的主要物理特性·····	99
6.3.1 孔分布·····	99
6.3.2 比表面积、孔体积和平均孔径·····	100

6.4 泥沙颗粒表面分形维数	101
6.4.1 表面分形维数	101
6.4.2 形貌结构分形维数	102
6.4.3 比较与分析	107
第7章 环境泥沙表面的化学特性	109
7.1 颗粒表面元素区域分析	109
7.1.1 表面元素点分析	109
7.1.2 表面元素线分布	111
7.2 颗粒表面元素分布	113
7.2.1 表面磷元素分布	113
7.2.2 表面铜离子分布	115
7.3 元素分布与表面形貌的相关分析	116
7.3.1 磷元素	116
7.3.2 铜离子	119
第8章 数学泥沙研究平台及其应用	122
8.1 数学泥沙研究平台	122
8.1.1 数学泥沙重构方法	122
8.1.2 数学泥沙重构	124
8.2 数学泥沙的形貌特征	126
8.2.1 数学泥沙表面高程模型	127
8.2.2 数学泥沙的形貌特征要素	128
8.2.3 数学泥沙空间特性验证	130
8.3 微观吸附动力学模型	133
8.3.1 泥沙吸附污染物过程分析	133
8.3.2 动力学吸附模式	134
8.3.3 动力吸附与颗粒表面形貌	136
8.4 数学泥沙颗粒表面元素分布	136
第9章 一维数学模型及应用	138
9.1 一维水沙和水质模型	138
9.1.1 水沙数学模型	138
9.1.2 水质数学模型	139
9.2 模型改进	140
9.2.1 水质数学模型的改进	140
9.2.2 水沙数学模型的改进	141
9.3 模型应用	142

9.3.1 北运河污染物迁移	142
9.3.2 岩滩水库泥沙输移	144
第 10 章 结论与展望	151
10.1 结论	151
10.2 展望	152
参考文献	154

第1章 绪 论

1.1 问题的提出

近年来,随着我国工农业的快速发展,城市化进程的进一步加快,城市、农村生活废水和工厂生产废水的排放,我国河流和湖泊的水污染问题越来越突出。最新的《中国环境状况公报》数据显示,2006年我国的废水排放总量为537.0亿t,比2001年的432.9亿t增长了约24%;COD和氨氮排放量分别达到1428.2万t和141.3万t,比2001年增加了23.4万t和16.1万t(国家环境保护总局,2006)。中国科学院1996年发布的国情研究报告指出:对中国532条河流的污染状况进行的调查表明,已有436条河流受到不同程度的污染。中国湖泊达到富营养化水平的已超过63.6%。在中国人口密集的地区,湖泊、水库已全部受到污染(白振光等,2006)。水污染对于工农业的影响不可低估,它不但能直接影响工业产品的质量,还会影响农业的灌溉,甚至危害人类的身体健康(应坚刚,2005)。重金属在人体内累积,毒害人的骨骼、肝、神经,具有很大的潜在危险性,累积到一定程度即能致病或致死,如20世纪50年代在日本出现的由水俣病和骨痛病所引起的“公害病”。陈静生(2006)分析了长江、黄河水体中主要离子浓度(包括 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、TN等)与pH的长期变化趋势,结果表明,水体中的主要离子浓度呈现上升趋势,而且水体的酸化程度也在不断增加。上述事实说明,当前河流、湖泊等水体的化学物质条件已经发生了较大变化,进入水体的化学物质种类更加复杂,其总量也在不断增加。

泥沙对水体中污染物的迁移和转化具有较大影响,在水污染事件中起到污染物“源”和“汇”的重要作用。虽然我国政府已经制定了各种法律、法规来严格控制河流和湖泊周围的各种排污点,但是由于农业生产中农药与化肥的大面积使用,大量氮、磷等吸附在土壤颗粒上,随着泥沙颗粒一起迁移。这些泥沙在水库或者湖泊中沉积下来,形成具有一定厚度的含有各种污染物的沉积物层。这些沉积物在一定的水流条件下,便会发生冲刷和再悬浮,导致大量污染物被重新释放出来,从而造成河流湖泊水体的二次污染,这种类型的污染方式称为“内源污染”,

也是目前湖泊与水库水环境所面临的最棘手问题之一。以太湖为例,其内源污染中总氮占 18.5%~34.6%,总磷占 23.7%~39.4%,即使将外部入湖污染源全部控制,仅湖内底泥释放,在动力作用下再悬浮、溶出的污染物也可能造成湖水富营养化和藻类的发生、发展(蔡启铭,1998;秦伯强等,2003)。近些年,我国湖泊水库水华事件频发,都与这些污染物的聚集和释放有较大关联。2004 年三峡库区支流累计发生水华 6 起,2005 年累计发生水华 19 起,2006 年仅 2~3 月,就累计发生水华 10 余次,支流库湾水华呈现加重、扩大的趋势。2007 年更是水华事件高发年:5 月 29 日,无锡太湖流域暴发蓝藻,市区内大批市民家中自来水水质突然恶化,伴有难闻气味,无法正常饮用;6 月 11 日,安徽巢湖蓝藻暴发;6 月 24 日,云南滇池蓝藻暴发;7 月 11 日,武汉东湖子湖之一的官桥湖面出现大面积“翻塘”,近 3 万 kg 鱼因缺氧死亡;就连一向很少有蓝藻出没的北方地区也难以幸免,北戴河饮用水库也出现了蓝藻蔓延现象(长江流域水资源保护局,2007)。这些灾害已经引起了人们的高度重视。

另外,大量的污水排入河道之中,不但严重影响了灌溉用水和饮用水的水质,也对泥沙输移产生了影响。王家生等(2005,2006)研究了水体中常见阳离子对河流中细颗粒泥沙沉速的影响,实验结果表明,随着阳离子浓度的增加,泥沙沉速逐渐增大,但当阳离子浓度大于某定值后,阳离子浓度对泥沙沉速的影响不大。黄荣敏等(2006)研究了天然河流水体中的金属离子对淤积物干容重的影响,结果表明,金属离子使泥沙淤积物干容重先减小再增加至最大值,然后干容重减小并逐渐趋于稳定值。这些研究说明,随着水体中化学条件的改变,泥沙颗粒的运动性质也在发生变化。目前,一些河流和水库的泥沙淤积现象已经与按照干净泥沙所进行的预测有所不同,处理污染泥沙给泥沙淤积的计算和预测带来了困难。例如,广西境内红水河流域的岩滩和龙滩水库由于泥沙受到污染,絮凝现象加剧,导致大量细颗粒泥沙沉积在库区中段,排沙比减小,造成水库库容损失,对水利工程的安全造成不利的影响。对于重大水利工程,为保证工程安全和防止污染事件发生,我国已开始研究污染泥沙的输移问题,如 2004 年开始的长江三峡库区泥沙与污染物耦合关系的同步观测等。

研究泥沙对污染物吸附和解吸规律,对控制和解决面源污染和内源污染具有重要的现实意义。同时,污染物吸附使得泥沙表面的物理和化学特性改变,进而改变了泥沙的输移特性。研究泥沙受污染后表面形貌和化学性质的改变,不但能够帮助解决重要水利工程的安全问题,更对

水沙科学和环境科学的交叉发展起到积极的推动作用。

我国河流、湖泊和水库的污染和泥沙输移相互交叉研究的新问题预示着人们必须进一步关注泥沙的环境效应。一方面,河流中泥沙的运动、沉积、再起等直接影响着污染物的输移;另一方面,受污染水体的泥沙的运动规律已经发生了变化,泥沙运动和污染物输运之间存在着较强的耦合关系。显然,在研究泥沙运动对污染物输运规律影响的同时,更应该关注携带污染物泥沙的运动规律及泥沙与污染物之间的耦合作用。

研究受污染水体条件下泥沙运动规律需要有水利工程科学与环境科学的基础,研究这一规律涉及的主要内容包括泥沙颗粒的形貌及其表面特性、水体中污染物离子(如含磷的离子)与泥沙颗粒的物理和化学作用、受污染泥沙颗粒及污染物质的输移等。显然,上述研究内容不仅涉及泥沙运动的物理过程,往往还涉及泥沙运动的化学过程。

泥沙颗粒表面的物理过程、化学过程都是微观过程,需要从微观的角度出发才能准确地描述,化学过程尤其如此。以往在研究泥沙与污染物之间的化学过程中,一般采用实验和经验公式的方法来反映吸附过程的宏观结果较多,如同使用合力来研究一个力学系统的运动状态一样,但对于系统内的各部分运动及关系涉及较少。因此研究泥沙的微观过程需从研究泥沙的微观形貌做起,分析泥沙的微观形貌和结构在化学过程中的重要作用,包括泥沙表面对污染物的作用和污染物对泥沙表面的作用等。宏观过程是微观过程的综合和体现,泥沙物理和化学过程中的吸附总量是所有颗粒表面分布污染物量的累加,而后者对于研究泥沙与污染物的相互作用和污染物的迁移转化更具科学意义。因此,形貌与结构、总量与分布将是本书的重点内容。研究上述问题不仅是目前我国水利工程中所面临的环境问题的重大需求,而且对于促进学科交叉和发展也具有重要意义。

1.2 颗粒物的形貌及表面性质

1.2.1 颗粒物表面形貌

(1) 传统描述方法

以往对泥沙运动的研究是以牛顿力学理论体系为基础的,主要考虑重力、水流和波浪作用以及风力等物理和宏观作用的影响。描述单个泥沙颗粒的运动过程,只要将泥沙颗粒概化为质点或具有特定形状的几何形体即可满足要求。因此对单个泥沙颗粒的几何性质大多用一个或者两

个参数来描述。

泥沙颗粒的大小一般用粒径来表示。泥沙颗粒的粒径范围很大,有专门的粒径定义和相应的量测方法,见图 1.1 和表 1.1。常用的粒径定义和计算方法主要有等容粒径、筛分粒径和沉降粒径三种。

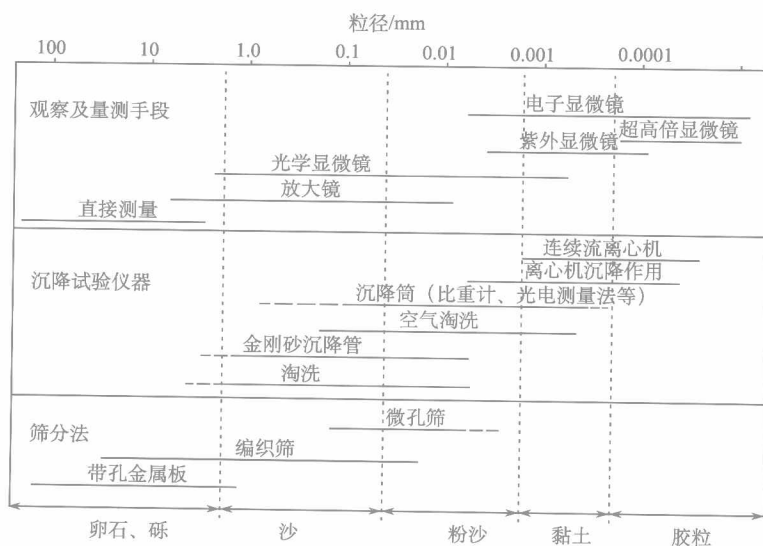


图 1.1 粒径范围及相应的粒径量测技术 (Muller, 1967)

表 1.1 表述颗粒大小的概念及各种定义 (王兴奎等, 2002)

所测量的物理量	测量方法	粒径的定义或名称
卵石、中砾的大小	目测、测径规或量规	长度、宽度、厚度及其算术、几何或对数的平均值
颗粒投影或放大图像的粒径	适当的标尺、千分尺	名义上的投影直径（与投影面积相等的圆直径）
小颗粒横切面图像的粒径	在放大的薄片图像中用上述方法测量	薄片直径（与薄片颗粒切面面积相等的圆直径）
横切面的最小面积	筛析法	筛分粒径（颗粒可以通过的最小筛孔孔径）
质量	天平	与颗粒的密度及质量相等的球体直径
体积	体积计	等容粒径（与颗粒的体积相等的球体直径）
沉速	沉降筒、离心机、沉降天平等	沉降粒径（与颗粒的密度相同、沉速相同的球体直径）

泥沙颗粒的几何特征一般用圆度、球度、整体形状和形状系数来描述。Wentworth (1919) 首先提出了圆度的概念, 用来描述颗粒棱和角的尖锐程度, 但对于三维物体的平面投影应用起来较为困难; Wadell (1932) 改进了圆度的计算方法, 并首先提出用颗粒同体积的球体直径和颗粒外接球直径之比来定义球度, 但它定义的球度不能正确地反映颗粒在流体中的动力学特点; Folk 和 Ward (1957) 为克服这个问题提出了最大投影球度的概念, 即投影面积等于颗粒最小投影面积的球体直径与颗粒等容直径之比; 形状系数 (Wettimuny *et al.*, 2004) 与最大投影球度相似, 也是表达颗粒三轴关系的参数, 在研究中经常使用。

这些描述泥沙颗粒的方法定义简单、测量方便, 在传统泥沙运动力学中使用非常广泛, 但在研究泥沙表面化学过程中受到较大局限。尽管如此, 在模型需要简化时仍可采用。

(2) 分形分维方法

从 Mandelbrot (1982) 提出分形理论以来, 分形理论已经被广泛应用到自然界复杂几何形态的研究中, 比如海岸线、流域水系、地形地貌、天空云彩、岩石裂隙甚至分子结构等。之后, Pfeifer 和 Avnir (1983) 的研究表明, 许多物质表面具有自相似性 (局部考察对象成比例缩小后与整体相似) 和自仿射性 (考察对象的一部分沿各方向以不同比例放大后与整体相似), 这类表面称为分形表面。因此分形理论又被用来描述自然界的颗粒物, 如岩石颗粒、土壤颗粒、蛋白质、絮体、催化剂颗粒等, 且发展甚为迅速。

分形方法既可以描述颗粒的外形轮廓, 也可以描述颗粒物表面的粗糙度、高低起伏以及孔隙特征等, 因此对应有多种定义方法, 如 Hausdorff 维数、关联维数、信息维数、容量维数 (也称表面分形维数) 等 (张济忠, 1995; 谢和平, 1991)。分形维数的确定方法较多, 主要有码尺法 (Mandelbrot, 1982)、气体吸附法 (Avnir *et al.*, 1984; Neimark, 1990; Yin, 1991)、热力学法 (Neimark *et al.*, 1993; Neimark, 1990)、压汞法 (傅雪海等, 2001)、小角度 X 射线衍射法 (Patricia *et al.*, 2003)、核磁共振法 (Kalumbu *et al.*, 1996) 和扫描电镜法 (图像法) (Chakraborti *et al.*, 2000) 等。

分形理论为描述颗粒物的各向异性提供了有力的工具, 过去主要用于土壤颗粒、活性炭、硅胶、矿物岩石等颗粒物的描述, 方法值得借鉴。Perfect 和 Kay (1995) 曾经综述了分形理论在土壤研究方面的主要进展; 分形理论不仅在时间和空间尺度上为描述土壤的生物、化学和物理现象搭建了定量的框架, 而且逐渐从描述性的研究深入到预测性的

研究,已在土壤的物理特性和空间变化的电量研究方面取得了很多成果(Rice *et al.*, 1999; Sokolowska *et al.*, 1999; Dathe *et al.*, 2001)。赵振国(2003, 2004, 2005)、王毅力等(2006)、黄正宏等(2000)、朱文奎等(2004)、盛永刚等(2005)等用吸附法对活性炭和硅胶的分形性质和表面孔分布特征进行了有代表性的研究。刘显东等(2005)基于吸附等温线用分形研究方法表征纳米尺度上矿物或岩石表面的不规则性和微孔隙结构,进而研究其地球化学行为。

但截至目前,将分形理论用于泥沙颗粒物形貌研究的成果并不多。晁晓波等(1997)通过泥沙吸附乳化油试验研究了泥沙颗粒的表面分形特征,得出泥沙的表面分维数为 2.33 的结论。李洪等(2003)用不同截面的吸附质对同一吸附剂进行吸附研究了泥沙的分形表面,并对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程在分形表面上的应用做了修正;杜旭等 2005 年也用分形理论做了类似研究。王毅力等(2005)用有机物吸附法计算出妫水河沉积物和官厅水库沉积物的分形维数分别为 2.379 和 2.836,以有机物为码尺计算出的 D_s 并不是表面空间填充能力的客观表现,而是表面吸附过程一个重要的综合性特征参数;同时他还用氮气吸附法计算出两种沉积物的分形维数,探讨了温度对分形维数的影响。王毅力等(2005)用图像法研究了不同标度下底泥颗粒物的表面分形特征,结果表明,底泥颗粒的表面从几个纳米到几个微米一般都具有多重分形性质,而且在不同的标度范围内表面分形维数具有一定的差异;他们认为图像法得出的分形维数是纯粹几何意义上的表面粗糙特征的描述。另外,将分形理论用于泥沙絮凝体形状的研究很多,Dirk 等(1997, 1999, 2000)、Stone 等(2005)和杨铁笙等(1994, 1995, 1999, 2003, 2005, 2006a, 2006b)都有许多研究成果。

分形方法为描述泥沙颗粒提供了一种方法,比常规描述方法更精细,能够反映出颗粒形状及表面结构更丰富的信息,但是仍有一定的局限性。分形维数是颗粒形状或者表面结构的综合表述,分形维数相同,而形状或者表面结构可以有很大差异,其力学和化学性质可能相去甚远,不能作为单独的参数用于描述颗粒物形貌与污染物相互作用的关系。基于图像法的表面分形维数是在几何意义上对表面粗糙特征的描述,受图像灰度场的影响很大;经研究发现,该分形维数不能与泥沙受污染程度建立较好的数量关系,也不太适用。用气体吸附法计算的分形维数,是颗粒表面填充能力的量度,具有较高的精度,故本书采用此方法。

(3) 图像法

对于粒径很小的黏土颗粒来说,很难像卵石一样直接用肉眼观测形貌。显微技术、图像处理和智能化技术的发展,为微颗粒的形貌研究提供了便利条件。国外一般常用的显微设备有扫描电子显微镜 (SEM) (Hochella *et al.*, 1999; Berkel and Beckett *et al.*, 1996; Palumbo *et al.*, 2001; Donald, 2003)、透射电子显微镜 (TEM) (Hochella *et al.*, 1999)、原子力显微镜 (AFM) (Buzio *et al.*, 2003)、能量弥散 X 射线 (EDS) (Hochella *et al.*, 1999; Berkel *et al.*, 1996; Palumbo *et al.*, 2001)、能量有损的分光计 (EFTEM/EELS) (Hochella *et al.*, 1999)、X 射线衍射 (XRD) (Hochella *et al.*, 1999; House and Denison, 2002)、电感耦合等离子体-质谱分析法 (ICP-MS) (Berkel *et al.*, 1996; Palumbo *et al.*, 2001) 等。各种显微设备对样品的要求不同,测量的目的也有很大不同。对于形貌观测和能谱测量一般都采用 SEM 和 EDS,在国内也比较容易找到。

利用显微设备获得图像之后,如何利用图像处理和数学描述方法来研究颗粒物形貌及材料性能是迫切需要解决的问题,国内外学者在此领域做出了很多的努力。Chandan 等 (2004) 用图像处理的方法描述了高速公路建设所用骨料的纹理、棱角性和形状特征,研究了颗粒形状与骨料性能的关系。分析群体颗粒组成的纹理特征使用的方法是小波分析,分析骨料的棱角性用梯度运算,而骨料颗粒的形状则用形状系数和球度指标来表述。Wettimuny 和 Penumadu (2004) 使用傅里叶级数的方法来描述骨料的形状,并据此定义了形状参数和不平整度参数,用以表述工程建筑材料性能。通过将颗粒向三个正交的平面投影或者用激光断层扫描的方法将二维描述扩展成三维描述。Al-Rousan 等 (2007) 也采用傅里叶级数描述聚集体的形状、棱角性和纹理特征,同时用傅里叶方程的系数定义了形状参数等多个参数来反映不同的物理特征。Wang 等 1982 年用统计的方法分析了扫描电镜获得的石英图片,用经验参数的办法把形状规则度、边界圆度和表面纹理各分成几类,再统计各类的石英颗粒数,判断 Laurentian 冲积扇和 Sohm Abyssal 冲积平原上石英颗粒的性质。Durian 等 (2006, 2007) 用轮廓曲率分布作为参数,分别研究了室内试验冲刷情况下和河湾自然条件下碰撞碎裂的卵石形状与输移过程的关系。

在这些研究中,图像灰度梯度、傅里叶级数等方法都是有效的研究方法,在此基础上加以综合应用,可以为泥沙颗粒物形貌研究提供有力工具。

还有一些基于颗粒物灰度图像的处理方法,将灰度图像视为二维的随机过程,建立分形布朗增量随机场模型或者马尔科夫随机场模型。李建明等(1995)、董学仁等(2000)、张军等(1992)、李华北和赵文杰(2001)、周宏伟等(2000)都做过这方面的研究。这种方法在粉体技术和机械加工中应用较多,实际上是一种广义的分形维数,优缺点与分形分析的方法一致。

基于图像法的三维曲面重构是颗粒物形貌研究的延伸。根据二维图像重构三维曲面,一般需要从不同光源方向(普通光学成像)或者不同电子入射角度(扫描电镜成像)获得的多幅图像来计算物体表面信息。李昊宇等(2006)利用光度立体法进行了黑瓜子表面三维重建,进而对翘板瓜子进行识别。朱平等(1997a, 1997b)、刘栋等(2004)利用扫描电镜立体对成像技术对金属断面表面进行了测量,并重建出断面的三维形貌。在泥沙颗粒三维表面重构过程中,由于扫描电镜载物台可以旋转的角度较小,且颗粒物表面没有明显的特征定位,对应点匹配存在很大的难度,无法使用多角度图像重构表面。

1.2.2 颗粒物表面物理化学性质

泥沙颗粒与污染物之间的相互作用主要发生在颗粒物表面,颗粒物的表面性质将会直接影响其表面反应,是颗粒物最基本的理化参数。与对颗粒物地球化学性质的研究相比,对泥沙颗粒物表面性质的研究要少得多。已有的此类研究主要集中于纯物质(尤其是纯净氧化物和水合氧化物)表面性质的研究,对天然复杂的泥沙颗粒物性质的研究尚以探索为主。颗粒物的理化性质主要有比表面、孔隙分布和表面电荷等。

泥沙颗粒物的比表面是颗粒物粒径组成、矿物组成和化学组成的函数,可反映颗粒物的某些综合特征。通常,颗粒物的比表面越大,表面能也越大,颗粒物表面对污染物的物理吸附作用越强(汤鸿霄等, 2000),络合吸附位也越多(Horowitz, 1991)。对泥沙颗粒物比表面的测定,主要是沿用土壤颗粒比表面的测定方法,其中最为经典的是氮气吸附的 BET 法(Brunauer, 1938; Dzomak *et al.*, 1990)。1960 年以后发展起溶液吸附法,以水、乙二醇或乙二醇乙醚、染料等作为吸附质,测定有水介质中土壤和颗粒物的比表面。其中以 Greenland 和 Quirk (1964)提出的溴代十六烷基吡啶(CPB)吸附法影响最大。国内对于颗粒物比表面的研究起步较晚,开始都是由粒度测定结果计算得出,这种计算建立在颗粒物为均匀球形颗粒的假设基础上,计算结果明显偏小。1980 年后才陆续采用 BET 法和溶液吸附法测量颗粒物的比表