

沉积物 污染化学

金相灿 主编



● 中国环境科学出版社

沉积物污染化学

金相灿 主编

金相灿 徐南妮

张雨田 刘文祥 编著

陈燕华

中国环境科学出版社

1992

(京)新登字 089 号

内 容 简 介

本书以介绍重金属、氮磷化合物与有毒有机化合物在水环境中的迁移转化规律和赋存形态为主要内容;分八章阐明了沉积物的组成,沉积物矿物质与有机质的相互作用,沉积物组成的反应机理,沉积物对重金属的吸附-解吸作用,有机化合物在沉积物中的分配作用,沉积物营养盐累积和释放及污染物赋存形态;内容丰富,构思新颖,是国内讨论水环境沉积物污染化学方面比较系统和深入的专著之一。

本书可供高等院校与环境科学有关专业的高年级或研究生参考,也可供从事水环境研究、监测的人员参考。

沉积物污染化学

金相灿 主编

金相灿 徐南妮 张雨田 刘文祥 陈燕华 编著

责任编辑 吴淑岱

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北果子街8号

冶金工业出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1992年9月第 一 版 开本 850×1168 1/32

1992年9月第一次印刷 印张 12 1/8 插页 3

精 1—1 000

印数 平 1—4 000

字数 292 千字

ISBN 7-80093-216-8/X·640(精)

定价: 11.50 元

ISBN 7-80093-215-X/X·639(平)

定价: 8.00 元

序

水体沉积物作为污染物的载体和作为水系统中的可能的污染源的作用正越来越为人们所认识。被污染的水体沉积物被疏浚后也可对堆放场地附近的农业生产和地下水质产生不良影响。被水体沉积物吸持的污染物不是固定不变的，它可以通过一系列化学和生物过程而被重新释放出来。污染物在水生食物链中的转移和积累在很大程度上受到沉积物的影响。特别是底栖生物，直接生活在沉积物中，沉积物及孔隙水中污染物浓度对生物的影响远大于上覆水中污染物的影响。已经发现，在英国索尔地区，生物的肝损伤与沉积物中某些芳香族化合物的浓度呈正相关。在这些方面，许多有关问题尚未为人们所认识(Malins 等, 1984)。

早在 50 年代，人们便重视对与沉积物结合的污染物进行研究，当时只认识到沉积物可以反映水体的物理、化学和生物条件。基于这一认识，人们通过对沉积物垂直剖面的研究来追踪湖泊参数的演化。在这方面，其实早在本世纪初，Nipkow (1920) 即指出，瑞士苏黎世湖沉积物岩芯中交替层的出现，与湖泊系统营养状况的变化有关。在以后的几十年中，对湖泊富营养化问题的研究已证明，在水系统营养物质的收支平衡中，由沉积物释放的营养物质起着至关重要的作用。同样地，对全球环境问题开展的初步研究已表明，在对内陆水体酸化问题进行研究时，也必须对沉积物进行研究，人们已认识到，酸沉降与颗粒物的作用可以影响整个水生态系统，主要是提高沉积物中有毒金属的化学与生物活性。

与对水体富营养化问题和酸化问题的研究相比，对沉积物中有毒有机物的研究则处于开始阶段。在 60 年代初，Sayre 等 (1963) 对哥伦比亚河和 Clinch 河沉积物中的人工放射性核素进行了研究。在 60 年代后期，De Groot 等 (1966) 对莱茵河沉积物中的重金属，Jensen 与 Jernelov (1967) 对日本水俣湾沉积物和瑞典湖泊沉积物中的甲基汞进行了研究。70 年代，Frank 等 (1977) 对圣·克莱尔湖及伊利湖沉积物中的有机氯杀虫剂及 PCB_s 等进行了研究。80 年代早期，Oliver 与 Nicol (1982) 及史密斯等 (1983) 对 Niagara 河及安大略湖沉积物中的氯苯及 TCDD_s 等进行了研究。

其中最值得指出的是，德国学者 Ulrich Förlstner 于 1989 年出版了一本专著“污染沉积物”（施普林格出版公司出版）“地球科学讲义”第 21 卷。该书系统简明地介绍了这一领域内的成就和最新进展。主体内容包括：易与水体沉积物结合的应予优先研究和控制的污染物种类；沉积物中各类污染物的鉴别、监测和监视方法及对污染物的控制方法；沉积物固-液界面上污染物的行为；沉积物中污染物的转移过程及机制；沉积物中污染物对环境的影响及危害评价和重污染的沉积物的处置及沉积物质量基准研究等。

自 1970 年代初期以来，我国学者对水体沉积物污染问题进行了广泛的研究，但大多数工作集中于研究沉积物中的重金属的吸附及表面络合方面，对沉积物中有毒有机物的研究刚处于起步阶段。

本书编著者金相灿同志等近 10 年来在此领域内开展过不少研究。80 年代初期，他与有关同行合作，对河流沉积物中的重金属迁移进行了研究；80 年代后期，对湖泊沉积物中氮、磷的行为进行了研究；同时，对非极性有毒有机物在沉积物中的行为

进行了初步研究。在这一过程中，作者收集了国内外的广泛文献，从中选择有价值的成果和材料。在此基础上，结合自己的研究经验和实际材料写成此书。本书系统地介绍了沉积物的组成；沉积物中矿物质与有机质的相互作用；沉积物-水界面反应机理；沉积物对重金属的吸附-解吸作用及其动力学；非离子性有机化合物在沉积物中的分配；沉积物中污染物的赋存形态及沉积物中营养盐的积累和释放等。像这样涉及沉积物中众多污染物化学行为、内容广泛的书，不仅在国内是首次，在国际上亦不多见，无疑本书的出版将对我国此领域的研究起重要的促进作用。祝贺我国此领域内这一新成果的问世。

陈 静 生

1992年5月于北京

前 言

水环境沉积物污染化学是环境化学的分支，是一门新兴的学科。目前我国还没有这方面的专著，因此我们至今还不能对它的研究对象、任务和内容等作出确切的定义和表述，本书只能按照目前国内外研究进展和最新成果，形成这个框架和思路，为今后沉积物污染化学学科发展投石探路。

从众多的国内外研究成果来看，重金属、氮磷化合物以及有毒有机物等各种污染物进入水、土环境后，沉积物或土壤中的自然胶体通过一系列物理化学反应如吸附、络合、分配、降解、共沉淀反应等，影响着上述各种污染物的环境行为与赋存形态。因此若要了解重金属、营养盐和有毒有机化合物等在水环境中的迁移转化规律及其归宿，查清它们在沉积物中，特别是沉积物-水界面的各种反应过程是十分重要的。为此作者编写了本书，供高等院校与环境科学有关的各专业高年级或研究生作为学习参考书，也可作为从事水环境研究、监测人员的工作参考书。同时对于从事土壤环境研究、监测的人员也具有一定的参考价值。

本书以介绍重金属、氮磷化合物与有毒有机化合物在水环境中的迁移转化规律及其赋存形态为主要内容。书中的资料、主要取自于国际与国内的新文献，以及作者们在自己的研究中积累的(包括部分未发表的)数据。尤其值得提出的是陈静生教授和他的先后数届研究生，曾对我国东部的 20 条河流悬浮物与沉积物的地球化学特征及重金属污染物，在沉积物中的化学行为和地理分布规律性进行了研究。本书第一章第五节“我国河流悬浮沉积物的组成”及第八章第一节第三小节“我国河流悬浮沉积物中重金属形态分布特征”是约请陈静生教授和程承旗博士利用他们尚未发表的资料为本书撰写的。这是他们对本书的巨大支持，在此表示

谢意。

在本书中，首先介绍了沉积物中各类主要胶体的结构与性质，进而对无机胶体和有机胶体的相互作用进行了详细讨论。然后，对重金属、氮磷营养盐与有毒有机化合物进行了分门别类的阐明，其中有理论讨论，也有实际研究成果介绍，内容十分丰富，构思比较新颖，因此可以说，本书是国内讨论水环境沉积物污染化学方面比较系统和深入的专门著作之一。

本书的内容可以分为三大部分，一是系统全面地介绍了沉积物的组成、各种自然胶体的晶体结构、表面性质等，同时讨论了沉积物中无机胶体和有机胶体之间相互作用等；二是简明地对沉积物表面结构模式、表面电荷、表面络合配位体以及水-沉积物界面的主要反应进行阐述；三是分别对重金属、氮磷化合物与有毒有机化合物在沉积物的吸附、络合、分配以及释放等进行了讨论，同时提供了许多具有参考价值的研究数据和结果。全书以阐明基本机理为主，同时注意反映当前国内外最新研究进展和结果。

在本书编写过程中，得到了北京大学陈静生教授的指导和帮助，提出了许多宝贵意见，亲自为本书撰写了序言，并编写了第一章第五节和第八章第一节第三小节内容；中国环境科学出版社吴淑岱同志为本书出版进行了认真细致的编辑加工；张丽君、杨金燕、贺艳梅三位同志为本书的录入、计算机排版、绘图等做了大量的工作，在此作者一并予以致谢。

本书内容涉及领域广泛，由于作者水平有限，书中必然会有许多错误和不当之处，敬请广大读者批评指正。

作者 1992 年元月于北京



金相灿，
男，浙江省义乌市人，出生于
1945年6月，毕业于北京大学环
境地球化学专
业，曾获硕士学位，

1987年至1988年赴美进修。现在
中国环境科学研究院水环境研究所任副
所长，高级工程师，同时兼任国际湖泊
环境委员会（ILEC）常务理事，国际水
污染研究与控制协会（IAWPRC）中国
委员会委员。长期从事水环境科学研
究，专攻水环境沉积物-水界面污染物
迁移转化过程。先后在国内外发表了近
50篇论文，并编著了《有机化合物污染
化学》、《中国湖泊富营养化》、
《Eutrophication of Lakes in China》、
《湖泊富营养化调查规范》，以及《中国
湖泊水库环境调查研究》等著作。

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	

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

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，

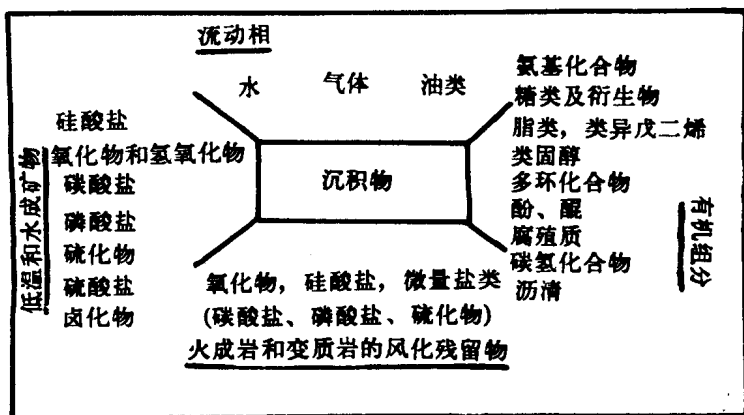


图 1-1 沉积物组成的示意图

(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不关联的许多种化合物的复杂混合物。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。

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

高温矿物的外部抗性

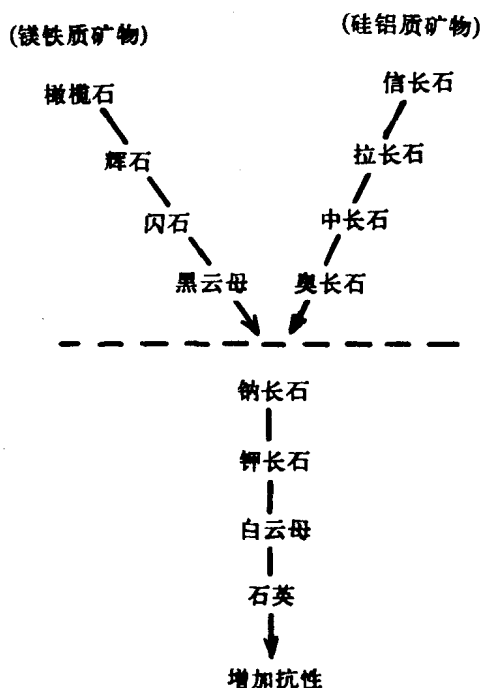


图 1-2 主要造岩矿物抗风化能力示意图

(引自 Goldich, 1938)

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

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物物质的分布，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

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，