沉积物中重金属铜的解吸动力学模拟*

范英宏[1,2]　赵国堂[1]　高　亮[1]
(1 北京交通大学土木建筑工程学院,北京　100044)
(2 中国铁道科学研究院节能环保劳卫研究所,北京　100081)

摘　要　采用 DIFS 模型模拟了 DGT 在沉积物中放置过程中,吸附态铜从固相解吸的动力学过程。结果表明,对于模拟的三个样品,R 值均小于 1,均属于部分补给情况(固相的补给不能使 DGT 界面处孔隙水浓度维持在初始水平)。对于 R 值为 0.74 的 M1 样品,K_d 值较高,解吸速率常数 k_{-1} 较大,在 DGT 放置时间 T 内,吸附态铜可以迅速解吸并补给 DGT 的消耗,DGT 界面处孔隙水 Cu 浓度基本维持在一个稳定的值,但低于初始浓度,吸附态铜的消耗范围较小(<0.15 cm);对于 M2 和 M3 样品,R 值、K_d 和 k_{-1} 均小于 M1,固相的补给很小,DGT 界面处孔隙水浓度随着放置时间的增加而降低,且吸附态铜的消耗范围也较大。由模拟结果可知,沉积物中重金属释放动力学过程受到生物有效态铜的容量和解吸动力学参数共同影响。对于稳定状态部分补给的情况(M1 样品),典型特征是较高的 K_d 和适中的 k_{-1};而对于非稳定态部分补给的情况(M2 和 M3 样品),典型特征是较低的 K_d 值和适中或者较高的 k_{-1}。

关键词　沉积物;铜;解吸;DGT;DIFS
中图分类号　X3　　**文献标识码**　A

有关重金属元素在沉积物固/液两相之间相互作用过程的研究对于深入理解重金属的迁移转化和生物有效性等方面至关重要[1-2]。许多研究采用分配系数(K_d)、吸附等温线或表面络合模型等了解平衡状态时重金属在固/液两相间分配[3],由于缺少现场测定的技术,有关重金属交换反应动力学的研究相对较少。测定重金属元素的交换速率对于了解重金属生物有效性的潜在动力学控制因素至关重要[4]。近些年来,DGT(Diffusive gradients in thin films)被用来获得重金属从固相到液相释放的速率常数[5-6]。DGT 在沉积物中引起一个吸收重金属的汇(模拟生物吸收),从而在沉积物和 DGT 装置之间产生一个扩散通量[7-9]。通过公式可以将 DGT 上固定的金属量转化成在放置时间内从沉积物到 DGT 的平均通量。通量的大小与金属在液相的扩散速率和金属在固/液两相交换反应速率有关。Harper 等开发的基于一级动力学的模型(DIFS 模型,DGT induced fluxes in sediments and soils)可以模拟沉积物/土壤系统被 DGT 扰动后重金属在固/液两相的交换反应,并从 DGT 测定结果中获得交换反应动力学和有效态金属库大小等相关参数[2,6,10-11]。本研究采用 DGT 测定和 DIFS 模型相结合的方法来模拟生物吸收重金属 Cu 的动力学过程,旨在探讨影响沉积物中重金属 Cu 解吸过程的控制因素。

1　材料与方法

1.1　DGT 及 DIFS 模型原理

试验所用 DGT 装置是由 2 层装入硬塑料架中的扩散凝胶层和树脂凝胶层组成,有一个窗口接触所测定的基质(图 1)[12]。窗口处通常覆盖一层滤膜以防基质对凝胶的机械损坏和生物污染。溶解态(自由态或小分子络合态)金属离子通过滤膜和扩散凝胶层到达树脂凝胶层被固定起来,从而使树脂凝胶层金属离子的有效浓度降至 0。因此,在扩散凝胶层中形成浓度梯度。这样 DGT 就导致一个从沉积物到 DGT 装置的扩散通量(图 1)。按照 Fick 第一定律可以由浓度梯度计算树脂凝胶的扩散通量 $F(t)$(式(1))。

* 国家自然科学基金项目(No. 4067100)资助
作者简介:范英宏(1979—),女,博士后,主要从事重金属污染评价、形态、生物有效性及迁移转化等方面的研究。E-mail: fyh_bj@163.com
收稿日期:2009-09-07;收到修改稿日期:2010-05-10

DGT 放置在沉积物的过程中逐渐将金属富集到树脂层,树脂凝胶单位面积上富集的金属量 M 通过求放置时间内通量的积分而得到(式(2))。DGT 与沉积物界面处时间平均浓度 C_{DGT} 可以利用 M 计算出来(式(3))。C_{DGT} 与其他方法测定孔隙水浓度 C_{soln} 的比值 R 可以反映 DGT 界面处孔隙水浓度的消耗程度(式(4))。

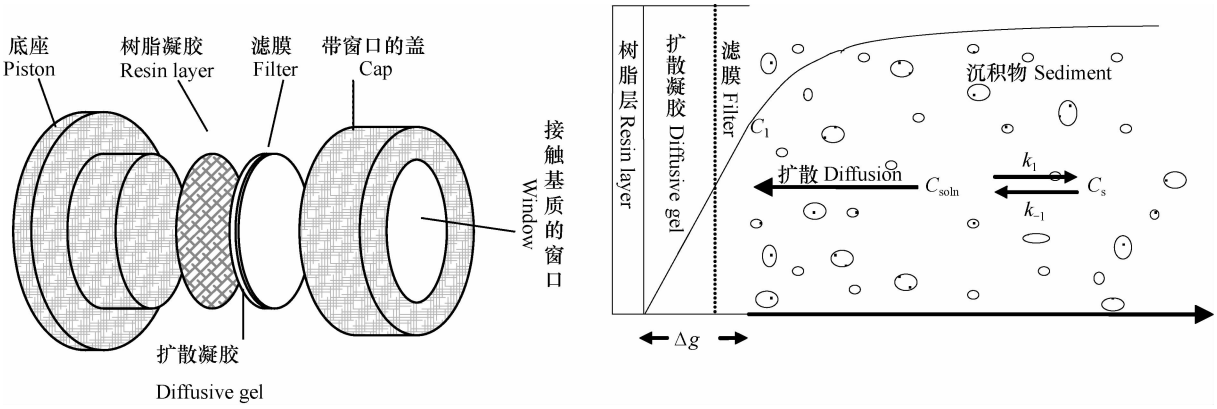

图 1 DGT 装置及 DGT/沉积物相互作用过程示意图[6]

Fig. 1 Schematic of DGT apparatus and interaction between DGT and sediments[6]

在 DGT 放置过程中,孔隙水中金属一直被 DGT 消耗,固相吸附态重金属就会解吸来补给这种消耗。DIFS 模型对沉积物中重金属的反应采取比较简单的描述。只考虑两个非稳态库:活性部分(溶解态)和非活性部分(吸附态)。且假设发生在这两相之间的交换反应符合一级可逆反应动力学(式(5)),式中 k_1 和 k_{-1} 分别为吸附和解吸动力学常数。该反应的平衡状态用分配系数 K_d($cm^3\ g^{-1}$)来定义(式(6))。解吸出来的金属通过扩散迁移到 DGT/沉积物界面,扩散常数需要进行校正(式(7))[13-14]。吸附解吸动力学常数及特征反应时间 T_c(式(8))决定了 DGT/沉积物界面处孔隙水浓度的消耗程度。沉积物中与颗粒有关的金属解吸速率有很广的范围。本研究时间尺度小于 24 h(因为 DGT 典型放置时间为 24 h)。

$$F(t) = -D_d \frac{C_a(t)}{\Delta g} = -\phi_d D_0 \frac{C_a(t)}{\Delta g} \quad (1)$$

$$M = \int_{t=0}^{T} F(t)\,dt = \frac{\phi_d D_0}{\Delta g}\int_{t=0}^{T} C_a(t)\,dt \quad (2)$$

$$C_{DGT} = \frac{\int_{t=0}^{T} C_a(t)\,dt}{T} = \frac{M\Delta g}{\phi_d D_0 T} \quad (3)$$

$$R = \frac{C_{DGT}}{C_{soln}} \quad (4)$$

$$C_{soln} \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} C_s \quad (5)$$

$$K_d = \frac{C_s}{C_{soln}} = \frac{1}{P_c}\frac{k_1}{k_{-1}} \quad (6)$$

$$D_s = \frac{D_0}{1 - 2\ln(\phi_s)} \quad (7)$$

$$T_c = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} = \frac{1}{k_{-1}(1 + K_d P_c)} \approx \frac{1}{k_{-1} K_d P_c} \quad (8)$$

式中,$F(t)$ 为 DGT 界面处金属的扩散通量,ϕ_d 为扩散层的孔隙度,D_d 和 D_0 分别为扩散层和水溶液中金属的扩散系数,扩散层厚度 Δg 为滤膜厚度和扩散凝胶厚度之和,$C_a(t)$ 为 DGT 和基质界面处有效态金属浓度,T 为 DGT 在基质中放置时间,M 为在放置时间内 DGT 树脂凝胶单位面积上富集的金属量,R 为 DGT 测定的浓度 C_{DGT} 与孔隙水浓度比值,C_{DGT} 为 DGT 界面处孔隙水的时间平均浓度,C_{soln} 为沉积物孔隙水重金属浓度,C_s 为吸附态重金属浓度。

DIFS 模型则对 DGT 在沉积物中放置过程中 DGT/沉积物相互作用系统进行模拟,并可以计算出特征反应时间 T_c[6,10,15]。模型所需参数如表 1 所示[2]。

表 1 中,扩散层孔隙度 ϕ_d、扩散层厚度 Δg 和放置时间 T 均为已知;孔隙水浓度 C^0(即 C_{soln})采用离心法测定,P_c 和 ϕ_s 通过测定沉积物含水率计算来得到[8]。将 K_d 和 R 作为输入参数,则利用 DIFS 计算 T_c 和任何选定时间 DGT/沉积物系统的液相和固相浓度分配。其中,K_d 为基于能与液相交换的非稳态固相部分的分配系数,利用可交换态、铁锰氧化物结合态及有机质结合态金属浓度 C_s 和孔隙水浓度 C_{soln} 由式(6)计算[9]。

表 1　DIFS 模型参数输入文件格式及所需的参数

Table 1　Format for input of DIFS parameters and parameters required

行号 Line in input file	参数 Parameter	单位 Units	描述 Description
1	R	–	试验获得 By test
2	T_c	s	响应时间 Exchange process response time
3	K_d	$cm^3\ g^{-1}$	分配系数 Distribution coefficient
4	P_c	$g\ cm^{-3}$	颗粒浓度(试验获得)Particle concentration
5	D_d, D_s	$cm^2\ s^{-1}$	扩散层/沉积物中金属扩散系数 Diffusion coefficients
6	ϕ_d, ϕ_s	–	扩散层/沉积物孔隙度 Porosities
7	C^0	$mol\ cm^{-3}$	孔隙水最初浓度 Initial dissolved concentration
8	T	h	DGT 放置时间 DGT device deployment time
9	Δg	cm	扩散层厚度(滤膜和扩散凝胶)Diffusion layer thickens
10	最初模拟边界尺寸 Initial domain size	cm	缺省为 0.01 Default value is 0.01

1.2　DGT 试验模拟及模拟参数获取

将在大辽河水系采集的沉积物样品过 2 mm 筛,装入 PVC 容器中并搅拌均匀,在沉积物表层加入现场采集的上覆水(约 5 cm),放置 DGT 进行试验模拟[7-9]。取 50 g 饱和沉积物放入 50 ml 的离心管中,在 3 000 r min^{-1} 离心 30 min,上清液过 0.45 μm 滤膜获得孔隙水[9],加入 10 μl HNO_3 酸化保存,用 ICP-MS 测定孔隙水中重金属含量。利用 DGT 测定浓度与孔隙水浓度的比值获得 R。分配系数 K_d 值用连续提取方法获得的吸附态金属含量与孔隙水浓度之比得到[9]。P_c 及孔隙度 ϕ_s 获取方法详见范英宏等的研究[7-8]。

2　结果与讨论

2.1　模拟参数

在试验和计算的基础上,获得 DIFS 模型模拟所需参数(表 2)。由表 2 可知,对于三个模拟样品,R 值均小于 1,即 DGT 界面处孔隙水浓度不能维持在初始值,属于部分补给的情况。对于沉积物样品 M1,处于平衡状态时分配系数 K_d 较大,且孔隙度也较大,重金属的扩散系数也就较大,且 DGT 测定的浓度与初始孔隙水浓度的比值 R 值较大(0.74)。说明沉积物孔隙水中重金属 Cu 被 DGT 富集而消耗后,从固相吸附态解吸补充的较快[8]。而对于模拟沉积物样品 M2,K_d 值和 R 值均较 M1 样品小,说明孔隙水中金属 Cu 被消耗后,从固相解吸释放补充较 M1 样品少。而对于模拟样品 M3,K_d 值和 R 值最小,固相补给能力更小。

表 2　DIFS 模型输入参数

Table 2　Input parameters of DIFS model

样品号 Sample	K_d ($cm^3\ g^{-1}$)	R	P_c ($g\ cm^{-3}$)	ϕ_s	ϕ_d	D_s ($cm^2\ s^{-1}$)	D_d ($cm^2\ s^{-1}$)	C_{soln} ($pmol\ cm^{-3}$)	Δg cm
M1	1 668	0.74	1.55	0.63	0.95	2.75E-6	5.3E-06	137.7	0.094
M2	485.5	0.35	3.49	0.43	0.95	1.97E-6	5.3E-06	103.1	0.094
M3	246.8	0.27	3.17	0.47	0.95	2.08E-06	5.3E-06	132.0	0.094

2.2　模拟结果

2.2.1　模型计算结果　　将表 2 所列参数输入到 DIFS 模型的数据输入文件中,利用 DIFS 模型进行数值模拟,模拟结果如表 3、图 2、图 3 和图 4 所示。由表 3 可知,对于样品 M1、M2 和 M3,T_c 随着 R 的降低而增加,重金属 Cu 的解吸速率常数 k_{-1} 则随着 R 的降低而降低。由表 3 和图 2、图 3、图 4 可知,对于 R 较接近于 1,且 K_d 较大的 M1 样品,DGT 在沉积物中放置 24 h,只是在距离 DGT 界面不足 0.15 cm 范围内吸附态铜被消耗,这主要是由于生物有效态铜容量较大,很小范围内吸附态铜的解吸释放就可以满足 24 h DGT 的消耗。而对于 K_d 值较小的 M2 和 M3 样品,吸附态铜消耗范围较大,分别为小于 1.0 cm 和小于 1.5 cm。

表 3 DIFS 模型输出参数及计算得出的释放速率常数 k_{-1}

Table 3 Output parameters of DIFS and calculated constants of the release rate

样品号 Sample	T_c(s)	k_{-1}(s^{-1})	吸附态浓度消耗距离 Depletion distance from the DGT (cm)
M1	258.6	1.50E-06	<0.15
M2	1.412E4	4.18E-08	<1.0
M3	3.327E4	3.84E-08	<1.5

2.2.2 模型模拟结果

(1) 模拟样品 M1。由图 2 可知,对于 R 值为 0.74 的 M1 样品,当靠近 DGT 界面处孔隙水中金属 Cu 被 DGT 富集后,吸附态铜就释放扩散弥补这个消耗(消耗范围小于 0.15 cm),但是 Cu 从固相释放并迁移到 DGT 界面处孔隙水的速率不足以维持界面附近孔隙水浓度等于初始孔隙水浓度。但这个补给比较稳定,因此,DGT 界面处孔隙水浓度在整个放置时间 T(24 h)内基本维持一个稳定值,但这个值低于初始孔隙水浓度。因此 DGT 表面富集的金属质量 M 随着时间增加呈直线上升趋势。而且稳定补给状态情况下,R 值在达到平衡后维持在一个固定的 R 值,这个 R 值反映了固相补给能力的大小。维持稳定补给的前提条件是有足够大的 K_d 值和适中的 T_c 值。

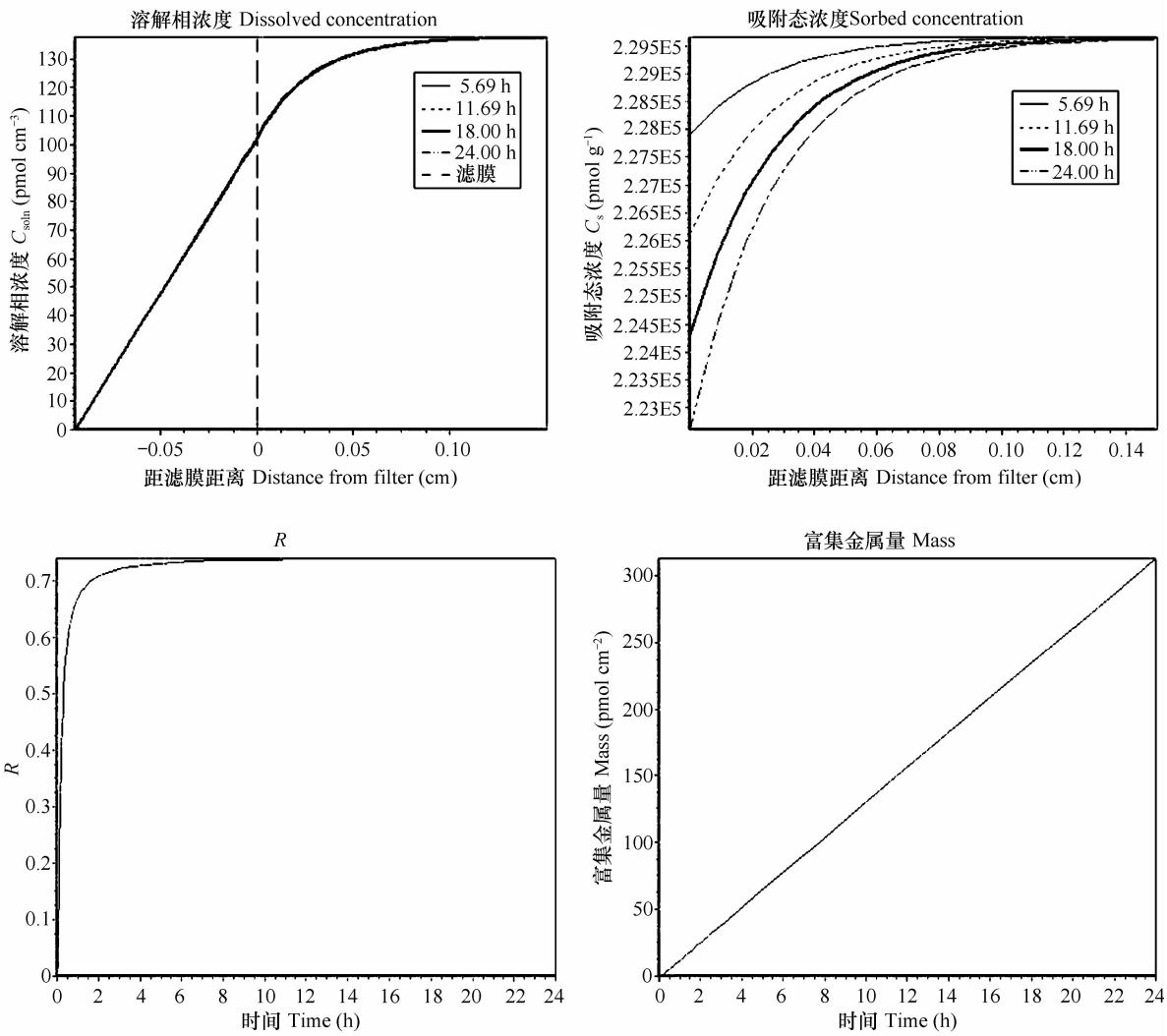

图 2 部分缓冲稳定情况下 DIFS 模型输出图形

Fig. 2 DIFS output under steady partial supply (R = 0.74 < 1)

(2) 模拟样品 M2。由图 3 可知,对于 M2 样品($R = 0.35$),DGT 界面处孔隙水浓度在时间 T 内也低于初始孔隙水浓度,但是固相的补给速率较低,以至于靠近 DGT 界面处孔隙水中金属 Cu 浓度逐渐被消耗。DGT 富集的 Cu 量 M 与时间呈非线性关系。部分补给(非稳定状态)的典型特征是较低的 K_d 值和较高或者适中的 T_c 值。R 值在达到稳定后,随着时间的增加呈降低趋势。

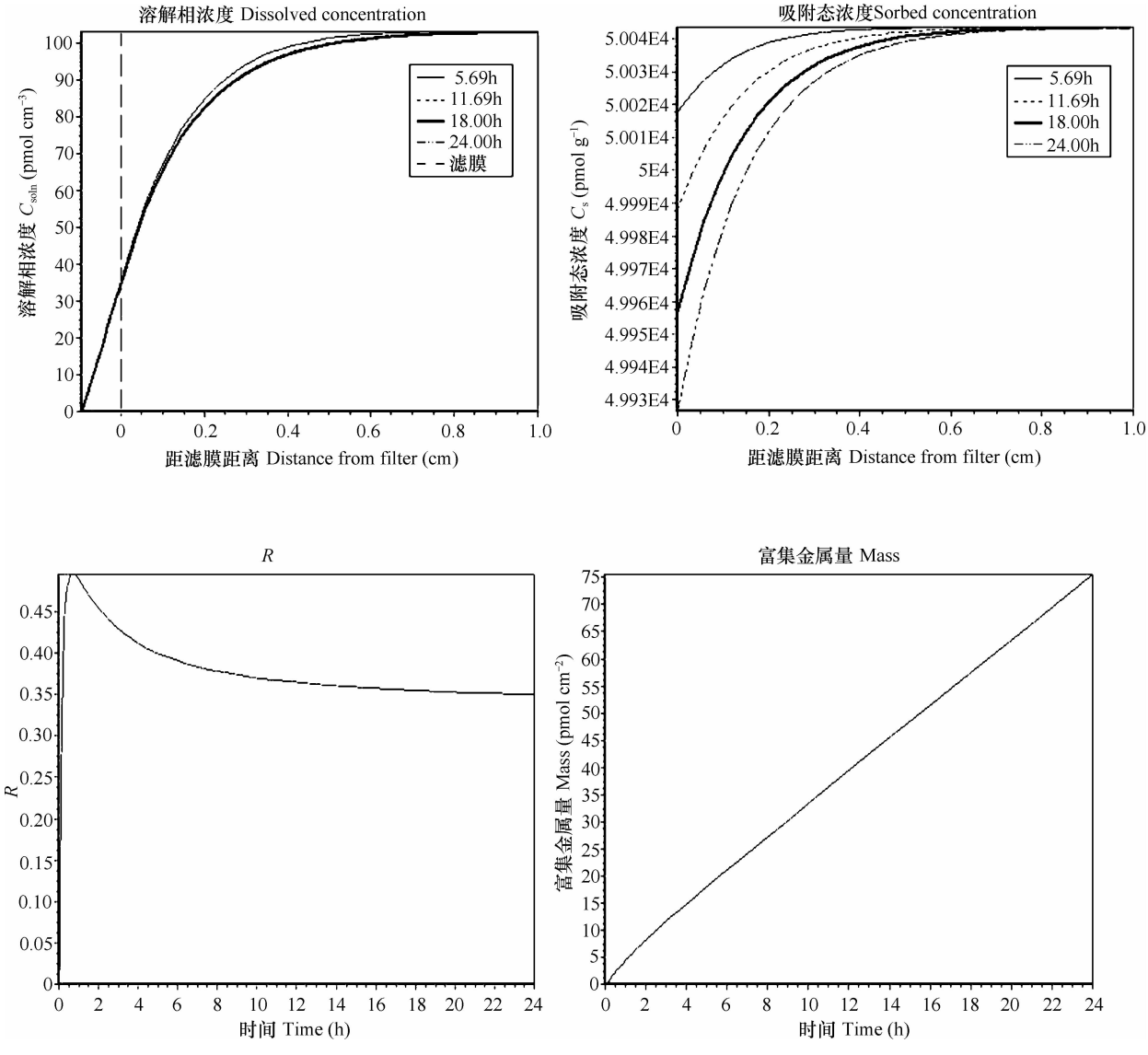

图 3　部分补给(非稳定情况下)DIFS 模型输出图形

Fig. 3　DIFS output under unsteady partial supply

(3) 模拟样品 M3。由图 4 可知,对于 M3 样品($R = 0.27$),与 M2 样品相似,DGT 界面处孔隙水浓度在整个放置时间 T 内也低于初始孔隙水浓度,且由于固相的补给速率低于消耗速率,以至于靠近 DGT 界面处孔隙水中金属 Cu 浓度不能维持一个稳定值。DGT 富集的 Cu 量 M 与时间呈非线性关系。R 值在达到稳定后,随着时间的增加呈降低趋势。

3　结　论

1) DIFS 模拟结果表明,对于 M1 样品,由于 K_d 值和解吸速率常数 k_{-1} 均较大,因此 DGT 界面处孔隙水中 Cu 被 DGT 消耗后,吸附态铜释放到孔隙水中来补给这个消耗。但这个补给并不能使 DGT 界

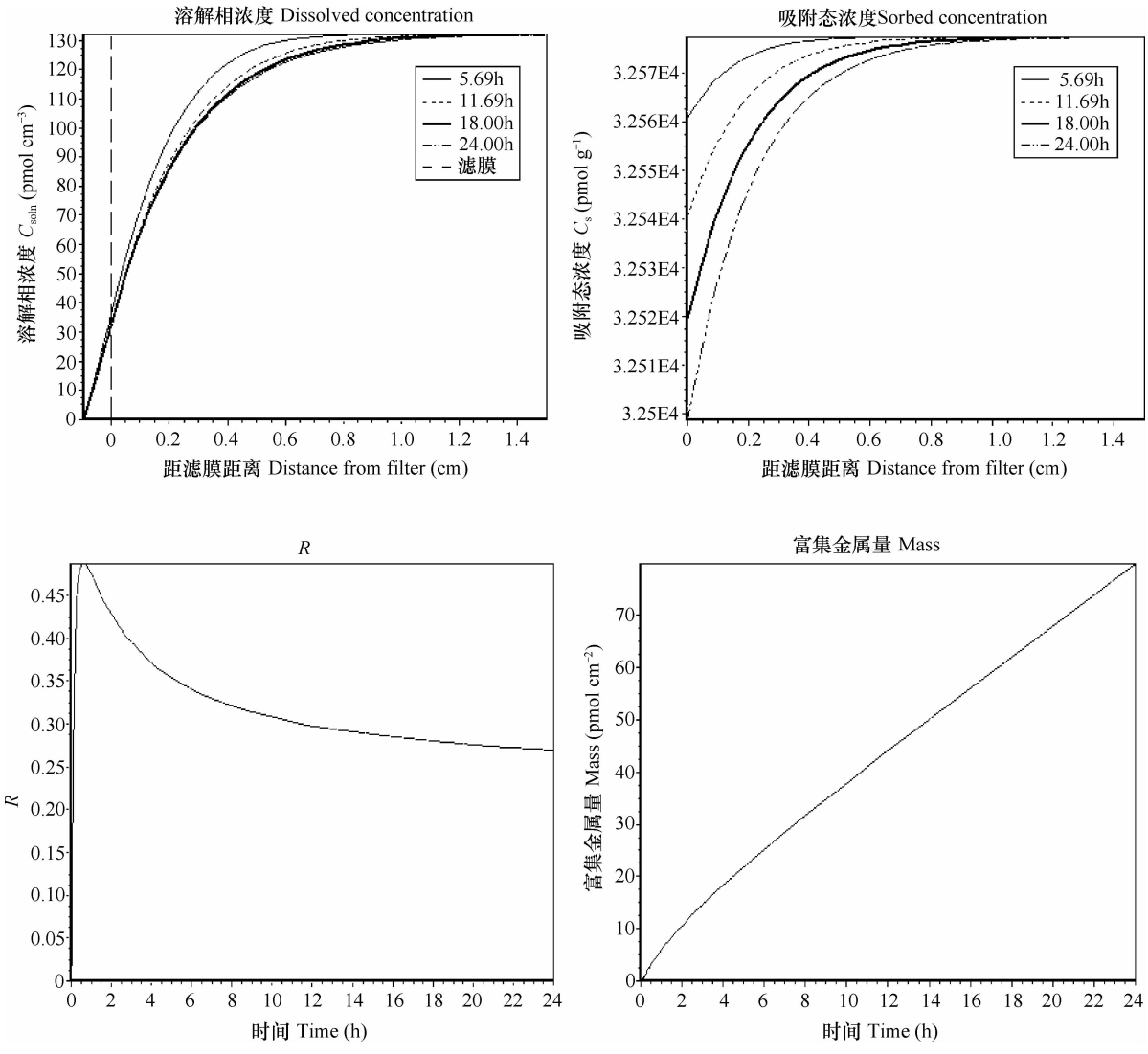

图 4 部分补给情况下 DIFS 模型输出图形

Fig. 4 DIFS output under partially supply ($R = 0.27$)

面处孔隙水中 Cu 的浓度维持在最初的浓度值,而是低于初始浓度的一个稳定值。由于 K_d 较大,说明沉积物固相的供给容量非常大,吸附态铜的消耗范围较小(<0.15 cm)。

2) 对于 M2 和 M3 样品,K_d 值和解吸速率常数较 M1 小,孔隙水中 Cu 被消耗后,固相的补给很小,因此,DGT 界面处孔隙水中 Cu 的浓度随时间增加逐渐降低。且吸附态铜消耗的范围也较 M1 样品大,分别为小于 1.0 cm 和小于 1.5 cm。

3) 由数值模拟结果可知,沉积物中重金属从固相到液相的释放动力学过程受生物有效态金属容量大小(K_d)和解吸速率常数共同影响,但 K_d 的影响较大。

参 考 文 献

[1] McLaughlin M J, Smoulders E, Merckx R. Soil-root interface: Physicochemical processes//Soil chemistry and ecosystem health. Soil Science Society of America, USA, 1998: 233—277

[2] Harper M P, Davison W, Tych W. DIFS-A modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. Environmental Modelling & Software, 2000, 15: 55—66

[3] Dzombak D A, Morel F M M. Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. New York: Wiley Interscience, 1990: 393

[4] Pinheiro J P, Galceran J, van Leeuwen H P. Metal speciation dynamics and bioavailability: Bulk depletion effects. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 2 397—2 405

[5] Ernstberger H, Davison W, Zhang H, et al. Measurement and modelling of trace metal mobilisation in soils using DGT and DIFS. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 349—354

[6] Ernstberger H, Zhang H, Tye A, et al. Desorption kinetics of Cd, Zn and Ni measured in soils by DGT. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 1 591—1 597

[7] 范英宏, 林春野, 何孟常, 等. 大辽河水系表层沉积物中重金属的迁移特征及生物有效性研究. 环境科学, 2008, 29(12): 3 469—3 476. Fan Y H, Lin C Y, He M C, et al. Transport and bioavailability of Cu, Pb, Zn and Ni in surface sediments of Daliao River watersystem (In Chinese). Environmental Science, 2008, 29(12): 3 469—3 476

[8] 范英宏, 林春野, 何孟常, 等. 大辽河水系表层沉积物中 Cd 的迁移动力学及生物有效性. 环境科学学报, 2008, 28(12): 2 583—2 589. Fan Y H, Lin C Y, He M C, et al. Kinetics and bioavailability of Cd in the surface sediments of the Daliao River watersystem (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(12): 2 583—2 589

[9] 范英宏. 大辽河水系重金属赋存形态及生物有效性研究. 北京: 北京师范大学环境学院, 2008: 67, 100—102. Fan Y H. The chemical speciation and bioavailability of heavy metals in the Daliao River watersystem (In Chinese). Beijing: School of Environment, Beijing Normal University, 2008: 67, 100—102

[10] Harper M P, Davison W, Tych W, et al. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62: 2 757—2 770

[11] Sochaczewski L, Tych W, Davison B, et al. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). Environmental Modelling & Software, 2007(22): 14—23

[12] Davison W, Fones G, Harper M, et al. Dialysis, DET and DGT: In situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils//Buffle J, Horvai G. In situ chemical analysis in aquatic systems. Chichester: Wiley, 2000: 495—569

[13] Berner R A. Early diagenesis. Princeton University Press, 1980: 241

[14] Boudreau B P. Diagenetic models and their implementation. Berlin: Springer Verlag, 1997: 414

[15] Devries C, Wang F. In-situ two-dimensional high-resolution profiling of sulfide in sediment interstitial waters. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 792—797

MODELING AND SIMULATION OF DESORPTION KINETICS OF Cu IN SEDIMENTS

Fan Yinghong[1,2]　Zhao Guotang[1]　Gao Liang[1]

(1 *Schoool of Civil Engineering*, *Beijing Jiaotong University*, *Beijing* 100044, *China*)

(2 *Energy Saving*, *Environmental Protection & Labour Hygiene Research Institute*, *China Academy of Rail Way Sciences*, *Beijing* 100081, *China*)

Abstract The DIFS (DGT induced fluxes in sediments and soils) model was used to simulate desorption kinetics of Cu from solid to liquid after depletion of DGT (diffusive gradients in thin films). Results show that the three samples used in the simulation were all in the same category of partial supply with $R < 1$, as the supply of Cu in solid form was not adequate to maintain the initial level of Cu concentration in the pore water at the interface of DGT. In Sample M1 ($R = 0.74$), the distribution coefficient, K_d and desorption coefficient, k_{-1} were relatively high, and when DGT was in place for a given period of time, T, adsorbed Cu was rapidly desorbed to make Cu depleted, thus keeping the Cu concentration in the pore water at a constant value, which, however, was still lower than its initial value. In Samples M2 and M3, R, K_d and k_{-1} were all lower than in Sample M1, and its Cu supply in solid was also small, thus leading to decreasing Cu concentration of the pore water at the interface of DGT with the time of its placement, and a broader range of depletion of adsorbed Cu. The findings indicate that release of Cu from sediments is influenced jointly by the pool of bioavailable Cu and the kinetic parameters of the release. Sample M1, with steady partial supply is characterized by higher K_d and moderate k_{-1}; whereas Samples M2 and M3 unsteady in partial supply by lower K_d and moderate or higher k_{-1}.

Key words Sediment; Cu; Desorption; DGT; DIFS