

污染水体重金属形态分布 的化学平衡模式

薛含斌 白迺彬 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京)

摘 要

研究了湘江霞湾江段重金属污染区内镉、铅和铜的形态分布化学平衡模式, 该模式体系包括12种金属和12种配体, 涉及134个络合反应、42个沉淀反应和2个混合固体沉淀、5个氧化-还原反应、8种金属在颗粒物上的吸附反应。模拟研究了重金属沉淀的边界和区域, 实验测定了该江段河水与重金属的络合容量和络合物的条件稳定常数作为有机配体的计算参数, 考察了该江段悬浮沉积物对重金属吸附的表面络合常数作为吸附反应的输入参数。计算得到了该江段不同站位镉、铅和铜的形态分布, 其结果与形态分析实测和水质分析结果基本一致。

关键词: 形态分布; 水模式; 重金属; 化学平衡。

为确定重金属的水环境容量, 必须建立排放负荷与环境浓度, 即各种生物可给和有毒形态浓度之间的定量关系, 因此需要研究重金属形态随输入总量和各种水环境条件变化的关系。借助于化学平衡模式计算可预测形态分布及其随各种条件变化的定量关系。目前已提出的天然水化学平衡模式的各种计算机程序已有六十余种, 其中发展比较成熟且应用广泛的有两大学派即WATEQ和REDEQL^[1]。后者由Morel和Morgan提出^[2], 其第二代程序REDEQL 2已用于环境工程方面, 比较适于污染水体的形态分布研究。这些模式大多用于天然水的平均组成计算和模拟水体的研究^[3-6]。因其在局部重金属污染水体中的应用还存在着许多具体问题, 故有关的报道和发展尚不多见。

本研究以REDEQL 2程序为基础, 加以改进后, 在UNIVAC 1100/10计算机上调试成功了适用于计算局部污染水体的化学平衡程序。将该程序应用于湘江霞湾江段水体镉、铅和铜等重金属形态分布计算和化学稳定性研究。在研究过程中多次全面实测了该江段各项水质指标; 模拟研究了重金属沉淀的边界和区域; 实验确定了该江段河水与重金属的络合容量和条件稳定常数; 考察了该江段悬浮沉积物对重金属吸附的表面络合常数。根据这些结果设计了模式体系和输入参数, 计算得到了该江段不同站位镉、铅和铜的形态分布, 与实测范围对比基本一致。并计算了极端不利条件下的形态变化以考察重金属的化学稳定性。结果表明该模式及其设计体系和测定参数的方法适用在局部污染水体重金属的形态分布定量计算。

一、程序说明

天然水体是一个连续流动的开放体系, 虽在热力学上很难完全达到平衡, 但是用局部平衡的概念或把连续流动而稳定的体系作为稳态平衡考虑, 则可将一定区域的水体用封闭体系的化学平衡模式来处理。对于连续体系的某些区域在所考虑的时间间隔内其状态不随时间变化就是稳态。此状态与封闭体系平衡态并不相同, 但当水的停留时间 τ_R 大于

表1 化学平衡程序中的主要计算公式

Table 1 Primary equations for the chemical equilibrium model

离子强度及平衡常数校正	$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$	(1)
	$\log r = -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0.2I \right)$	(2)
	$K_{ijh} = \frac{r_M^a r_L^b r_H^c}{r_a} K_{ijh}$	(3)
质量作用表达式	$[C_{ijh}] = K_{ijh} [M_i]^a [L_j]^b [H]^c$	(4)
溶度积式	$K_{Si} = [M_i]^a [L_j]^b$	
摩尔平衡方程	$\text{TOTM}_i = [M_i] + \sum_{j,h} \alpha_{ijh} [C_{ijh}] + \sum_j \delta_{ij} [S_{ij}]$	(5)
	$\text{TOTL}_j = [L_j] + \sum_{i,h} \beta_{ijh} [C_{ijh}] + \sum_i \eta_{ij} [S_{ij}]$	(6)
	$\text{TOTH} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \sum [\text{酸}] - \sum [\text{碱}]$	(7)
规定二级变量	$[X_i] = 10^{\text{CONX}(\text{MIQ}, i)} \prod_j [X_j]^{\text{CONX}(i, j)}$	(8)
计算二级变量修正方程	$[X_{\text{SNO}}] = K_{\text{SNO}} \Pi [X_{\text{PRIN}}]^{\text{CONX}(\text{SNO}, \text{PRIN})}$	(9)
	$Y(I) = Y(I) + \text{COEX} \cdot Y(J)$	(10)
考验收敛	$\frac{Y(I)}{\text{TESTY}(I)} < \text{EPS}$	
求解方程组	$X_{n+1} = X_n - Y(X_n) / [J(X_n)], J(X_n) \text{ 为 Jacobin 矩阵, 它的第 } (i, j) \text{ 个元为 } \partial Y_i(X) / \partial X_j$	(11)
相互作用强度	$\delta_{ij} = \frac{\partial p[X_i]}{\partial p \text{TOTX}_j} = \frac{\text{TOTX}_j}{[X_i]} \cdot Z_{ij}^{-1}$	(12)
相互作用能力	$\delta_{ij} = \frac{\partial pX_i}{\partial \text{TOTX}_j} = \frac{1}{2, 3X_i} \cdot Z^{-1}$	(13)

注: M_i 为第 i 种金属, L_j 为第 j 种配体, C_{ijh} 为络合物浓度 (i, j, h 分别为金属、配体和二者差数之指标), α, β, γ 分别为金属、配体氢离子的化学计量系数; TOT_i 和 TOTL_j 分别为金属和配体的总浓度。

所考虑化学反应的逆向半反应时间 τ_i 时, 稳态浓度商将近似等于平衡浓度比值, 则可用局部平衡方法近似处理。大多数天然水体 (除表层光合成区域外) 适于这种情况⁽⁷⁾。对于重金属污染的局部水体, 若主要考虑水解、络合、沉淀、吸附等反应, 大多也可满足稳态平衡的条件。对天然水体化学平衡模式, 主要采用两种方法建立计算方程, 一是平衡常数法,

另一是最小自由能法。两种方法都必须服从质量守恒和化学平衡。由于平衡常数比自由能数据易于得到而且可靠性大,大多数模式采取平衡常数法。

REDEQL 2 程序以平衡常数法建立方程,用FORTRAN-IV语言编写,在IBM 360/370计算机上执行运算。最多可输入20种金属和30种配体,可生成1800种固体和3600种络合形态,有20种混合固体和30类氧化-还原反应,并可执行两种吸附模式的运算。其基本计算路线是建立一系列金属-配体-氢离子的反应摩尔平衡方程,将络合物浓度表达为金属和配体自由浓度的函数,形成仅含变元为金属和配体自由浓度之非线性方程组。如果存在固体、混合固体和氧化-还原反应,它们的质量作用定律式将进一步约束变元的数目。最后用改进的Newton-Raphson迭代法求解。运算时先给定体系中各种化合态的总量,并假设初始各游离态的浓度。该程序的输出包括:离子强度计算值和平衡常数修正值;各金属及配体之自由浓度;各络合形态之浓度和每升溶液中固体及混合固体的摩尔数;金属和配体以各种形态存在之分数;各金属和配体的相互作用能力和相互作用强度。程序中包括的主要计算公式如表1所示。

为使该程序能在UNIVAC1100/10机上执行运算,并能尽快收敛,对其作了一些改进。当迭代将出现负值时,可将此时解出的浓度值除以10来代替,这样收敛效果良好。由于UNIVAC机中变元指数的绝对值不能超过38,变元本身不能小于 10^{-38} ,为此我们也略作改变,合理地设计体系的边界条件,使之不致上溢或下溢。要使迭代运算达到收敛,初设值必须足够靠近方程组的真正根。这不仅要求运用数学方法,更重要的是运用化学知识。

调试该程序时,试算了 Fe^{3+} - Ca^{2+} - CO_3^{2-} - PO_4^{3-} 四变元水体系,设定各种条件均与Morel和Morgan给定实例相同,其结果也相符合^[2]。还试算了 Ca^{2+} - Cd^{2+} - Cu^{2+} - Pb^{2+} - CO_3^{2-} - SO_4^{2-} - Cl^- -HA八变元水体系。该体系以湘江水体组成为背景,仅考虑络合反应和沉淀反应,其中HA代表腐殖酸。总浓度设定为 $\text{pM}_{\text{Ca}} = 2.5$, $\text{pM}_{\text{Cu}} = \text{pM}_{\text{Cd}} = \text{pM}_{\text{Pb}} = 3.00$, $\text{pL}_{\text{CO}_3} = 1.00$, $\text{pL}_{\text{SO}_4} = \text{pL}_{\text{Cl}} = 4.00$, $\text{pL}_{\text{HA}} = 7.00$ 。该计算结果与我们用简单程序计算的结果一致。在简单体系试算检验的基础上将该程序应用于湘江霞湾江段水体计算重金属的形态分布。一般迭代数十次即可收敛,占用CPU时间不到一分钟。

二、模拟实验和一些常数的测定

当REDEQL 2 程序中附有35种金属和59种配体相互作用时络合及沉淀反应的平衡常数以及6种混合固体沉淀反应和24种氧化还原反应的平衡常数数据库。对于吸附过程模拟采用了James-Healy或Stumm-Schindler两种表面络合吸附模式加以处理^[8-10]。但将其应用于局部重金属污染水体时还存在一些具体问题,必须加以研究。

1. 有机配体的络合反应及络合常数

REDEQL 2 模式中采用了一些模式化合物,如EDTA,NTA等作为有机配体的代表,而WATEQ 2 模式中则用腐殖酸为天然淡水的有机物。对于局部工业污染的水体,有机物组成十分复杂,难于逐一分离分析,采用模式化合物的反应和常数处理不尽合适。我们把水体有机物当作单一的复合配体来考虑,用络合滴定-阳极溶出伏安法测定水体的络合容量和络合物的总平均条件稳定常数^[11],作为化学平衡模式计算所用常数的依据。此法根据当量反应的络合平衡一般方程处理数据,可以得到下述关系式:

$$\frac{[M]}{C_M - [M]} = \frac{1}{KC_L} + \frac{1}{C_L} [M] \quad (14)$$

式中 $[M]$ 为自由金属浓度; C_M 为总金属浓度; C_L 为有机配体总浓度即络合容量; K 为条件稳定常数. 根据实验数据绘制 $[M]/C_M - [M]$ 对 $[M]$ 的直线关系图. 从直线的斜率和截距可求得络合容量和条件稳定常数(表2). 对于其他金属与有机配体的反应常数则取腐殖酸与该金属的络合稳定常数^[12].

表2 湘江霞湾段水样对重金属的络合容量及稳定常数
Table2 Complexation capacities of river water and conditional stability constants of organic-metal complexes

金 属	络合容量, $\mu\text{mol/L}$			$\lg K$		
	枯水期	平水期	总平均	枯水期	平水期	总平均
Cd	0.042	0.027	0.034	8.47	8.55	8.50
Pb	0.19	0.14	0.16	8.08	7.95	8.00
Cu	0.12	0.16	0.15	7.43	8.07	7.90

2. 吸附过程

REDEQL2模式中采用两种表面络合吸附模式,其应用还局限于少数纯化合物模式固体.对于天然水体的复合表面,尚须用实验方法加以拟合修正.对于局部污染水体,将其吸附过程处理为一种表面络合反应,把悬浮固体吸附剂简化成为一种与阴离子类似的络合配体.此时的反应和质量作用表达式为:



$$K_{ad} = \frac{[\text{SM}][\text{H}^+]^m}{[\text{SH}_m][M]} \quad (16)$$

式中 $[\text{SH}_m]$ 为未络合的吸附表面浓度; $[\text{SM}]$ 为已被占据的表面浓度或已吸附的金属浓度; $[M]$ 为尚未络合的金属在溶液中的浓度; K_{ad} 为表面反应的条件络合吸附常数,该值随pH值的改变而变化.湘江悬浮沉积物对重金属的吸附在广泛浓度范围内均具有L型吸附等温线,在甚低浓度区段可以用直线式近似处理.本研究模拟实验了湘江悬浮沉积物在纯水和江水体中对ppb级低浓度重金属的吸附^[13].镉的吸附等温线作为一例示于图1.在低浓度吸附时有 $[\text{SM}] \ll [\text{SH}_m]$,则可用总固体量 S_T 代替 $[\text{SH}_m]$,此时式(16)可近似表达为

$$K_{ad} = \frac{[\text{SM}][\text{H}^+]^m}{S_T[M]} = K[\text{H}^+]^m \quad (17)$$

式(17)中 K 为吸附产物的条件稳定常数,由给定pH条件下的金属在固/液相间的分配比确定. K 与 K_{ad} 的关系为:

$$\log K = \log K_{ad} + m\text{pH} \quad (18)$$

根据吸附实验测定的条件稳定常数对镉、铜和铅分别表达为:

$$\text{Cd} \begin{cases} \text{pH} < 6.6 & \log K = 0.29\text{pH} - 1.56 \\ \text{pH} > 6.6 & \log K = 1.12\text{pH} - 7.07 \end{cases} \quad (19)$$

$$\text{Cu} \begin{cases} \text{pH} < 6.0 & \log K = 0.53\text{pH} - 2.15 \\ \text{pH} > 6.0 & \log K = 0.83\text{pH} - 3.93 \end{cases} \quad (20)$$

$$\text{Pb} \begin{cases} \text{pH} < 5.8 & \log K = 0.48\text{pH} - 1.63 \\ \text{pH} > 5.8 & \log K = 0.89\text{pH} - 4.01 \end{cases} \quad (21)$$

利用上述关系式可以计算得到任何pH值时的稳定常数用作模式的输入参数。

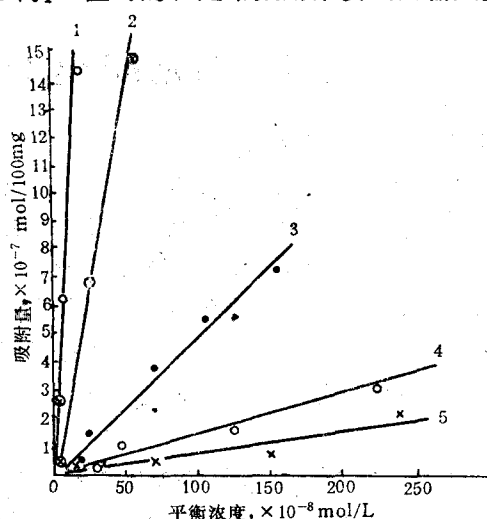
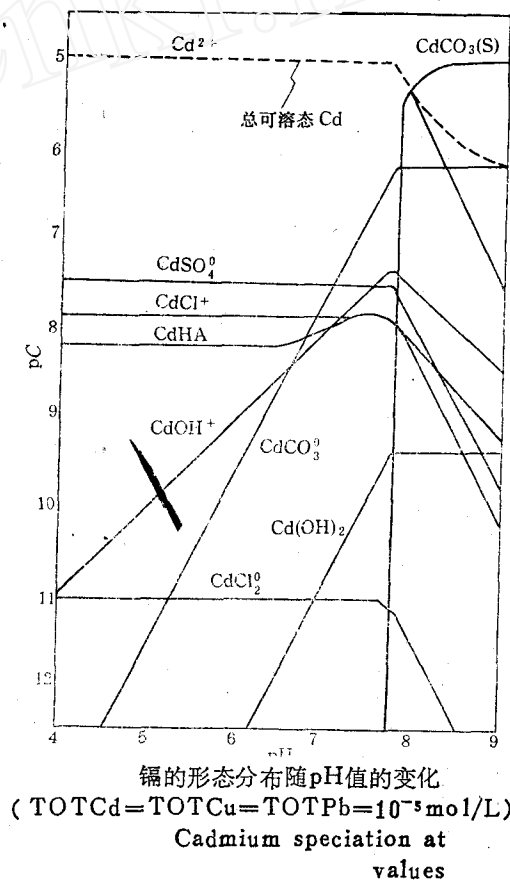


图1 镉在悬浮沉积物上的吸附等温线
Adsorption isotherms of cadmium on suspended sediment
= 6.0, 3, pH=7.0, 4, pH=7.5, 5, pH=8.0

沉淀区域

天然水体中重金属由溶液转入固相的途径除悬浮沉积物的吸附沉降外,还有化学沉淀物的生成。由于湘江水体中含有较高浓度的碳酸盐化合物、较多的重金属并具有较高的pH值,故生成碳酸盐或氢氧化物沉淀的可能性较大。本研究对天然水中Cd、Pb、Cu的沉淀临界值和沉淀区域进行了探讨。江水实验表明,在pH4—10的范围内,观察到发生沉淀的临界初始浓度对Cd和Cu的为0.5ppm,对Pb约为0.1ppm。同时对八变元体系设计了简单计算机程序在IBM-PC/XT上执行运算,得到了形态分布和沉淀区域。图2示出了所计算的镉形态分布随pH变化之一例。计算结果与实验的沉淀区域符合良好。计算结果还表明在总碳酸盐浓度为 10^{-3}mol/L 时,沉淀—溶解平衡的控制化合物分别为 PbCO_3 、 CdCO_3 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。我们用



改进的REDEQL2程序也试算了这种简单的八变元体系,其结果与上述研究结果基本一致。

三、体系确定和形态分布计算

1. 湘江霞湾江段水质组成测定

为利用上述模式计算湘江霞湾污染段重金属的形态分布和化学稳定性,必须获得水质背景的近期资料。我们从1982年到1985年的不同水期内多次采集水、悬浮沉积物、底部沉积物等样品。除进行上述模拟实验及常数测定外,还完成了多种水质项目的全面测定。测定内容包括水中溶解态组成、悬浮沉积物的物相和化学组成。此处仅列出溶解态组成范围(表3)。采样站位的设置示意于图3中。根据各断面距排污口的远近将其分成几类:总排污口 S_1 ,污染断面 S_3-S_4 ,恢复断面 S_5-S_6 ,对照断面 S_0-S_2 。

表3 湘江霞湾江段水体溶解态组分实测范围

Table 3 Measured concentrations of dissolved metals in river water from Xiawan section

测定项目	总排污口 S_1			污染断面 S_3-S_4			恢复断面 S_5-S_6			对照断面 S_0-S_2		
	低	高	中	低	高	中	低	高	中	低	高	中
pH	6.5	8.5	8.0	7.5	8.2	7.8	7.4	8.2	7.6	7.5	8.2	7.8
$Ca \times 10^{-3}$	6.6	3.0	1.5	0.4	1.1	0.7	0.4	0.7	0.5	0.3	0.7	0.5
$Mg \times 10^{-4}$	0.3	5.0	3.0	0.5	6.0	1.0	0.4	5.0	3.0	0.5	2.2	1.0
$Na \times 10^{-3}$	2.0	2.5	2.2	0.2	5.3	0.3	0.4	0.5	0.5	0.1	0.4	0.3
$K \times 10^{-4}$	0.2	0.7	0.5	0.1	0.9	0.6	—	—	0.4	0.1	0.4	0.3
$Fe \times 10^{-5}$	0.8	10	9.0	0.4	5.0	2.0	0.6	2.0	1.0	0.3	1.0	0.5
$Mn \times 10^{-5}$	1.0	3.0	2.0	1.0	3.0	2.0	—	—	—	—	—	0.8
$Cu \times 10^{-7}$	1.0	16	8.0	10	55	30	0.7	1.0	0.8	0.7	1.2	1.0
$Pb \times 10^{-7}$	4.0	25	6.0	1.0	25	10	0.6	4.0	2.0	0.08	1.0	0.4
$Cd \times 10^{-8}$	1.0	40	8.0	0.2	20	10	0.1	3.0	1.0	0.08	0.09	0.09
$Zn \times 10^{-6}$	—	—	2.0	2.7	3.5	3.0	0.1	0.8	0.5	—	—	0.2
$As \times 10^{-7}$	0.8	3.4	20	0.8	3.4	2.0	—	—	5.0	—	—	0.5
$Hg \times 10^{-9}$	—	—	2.0	—	—	1.0	—	—	0.9	—	—	0.9
$NH_4^+ \times 10^{-4}$	22	65	35	0.8	18	13	3.0	12	7.0	0.15	4.5	2.0
$HCO_3^- \times 10^{-3}$	1.4	3.0	2.6	0.8	2.2	1.8	1.4	1.8	1.7	1.6	1.9	1.8
$CO_3^{2-} \times 10^{-4}$	2.4	5.0	4.0	0.04	0.14	0.08	0.03	0.12	0.08	0.08	0.15	0.14
$PCO_2 \times 10^{-3}$	0.03	0.1	0.05	0.6	1.1	0.8	2.6	0.9	1.8	1.3	0.8	1.0
$SO_4^{2-} \times 10^{-6}$	0.8	2.0	1.4	0.4	0.8	0.6	0.2	0.4	0.3	0.1	0.3	0.15
$NO_3^- \times 10^{-4}$	0.8	2.0	1.4	1.5	2.0	1.3	0.5	1.0	0.7	0.4	1.0	0.7
$Cl^- \times 10^{-3}$	4.5	15.0	10.0	0.5	9.8	1.1	0.2	0.6	0.4	0.06	0.8	0.3
$F \times 10^{-4}$	2.0	12	6.0	0.5	4.0	1.2	0.1	0.8	0.2	0.1	7.0	0.2
$PO_4^{3-} \times 10^{-4}$	0.06	10	0.5	—	—	0.5	0.02	0.08	0.04	0.01	0.03	0.01
$CN^- \times 10^{-6}$	—	20	—	—	—	1.3	—	—	—	—	—	0.8
$S^{2-} \times 10^{-6}$	—	—	1.5	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
有机物 $\times 10^{-6}$	—	—	2.0	—	—	2.0	—	—	2.0	—	—	1.0

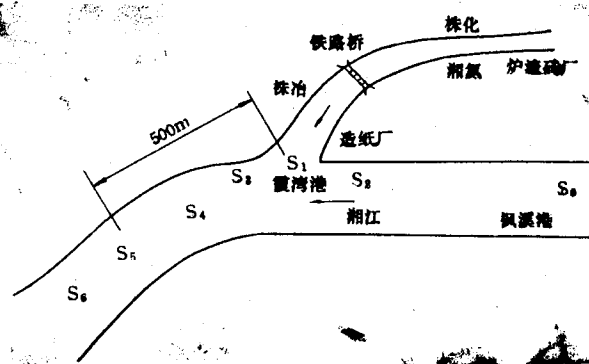
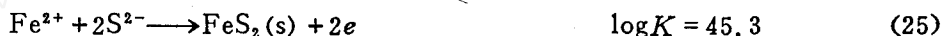
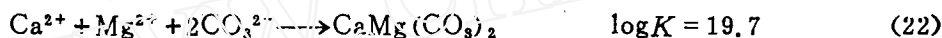


图3 湘江枫溪港水体采样站位示意图

Fig. Sampling locations

2. 体系的选定

根据水质组成测定结果和程序提供的范围, 选择了12种金属(除氢离子外)和12种配体(不包括羟基)为模式计算的基本组成. 在此体系中考虑了134种络合反应和49种固体沉淀. 所涉及的反应和常数除有机配体和悬浮固体吸附采用模拟实验结果外, 其余均选自REDEQL2程序库. 所包括的两种复合固体和五种氧化还原反应如下:



根据组成实测结果中溶解浓度和悬浮沉积物中活性组分总量估计设定各组分的总量输入值如表4所列. 所取值相当于实测范围中偏高数据, 以反映不利情况. Cu, Cd和Pb²⁺的总量也是较高排放浓度可能达到的范围.

所测定的湘江水体氧化还原电位在+100mV到+400mV之间. 相应的pE值为11和6. 比较不同pE值的计算结果, 发现其差别不很明显, 因而对各断面的形态计算均按pE为6的氧化态进行.

3. 计算结果

程序的输出内容如前所述. 可将各种形态分为五种类型: 自由离子态; 无机络合态; 有机络合态; 吸附态; 沉淀态. 其中自由离子态和无机络合态之总和可被看作是溶解态的浓度, 相应于分析测定的过滤水中浓度, 也大致相当于生物可给部分. 图4给出了该段各站位Cu, Cd和Pb的这五种形态分数. 若体系pH降到5.0, 计算结果仍以百分比绘出如图5.

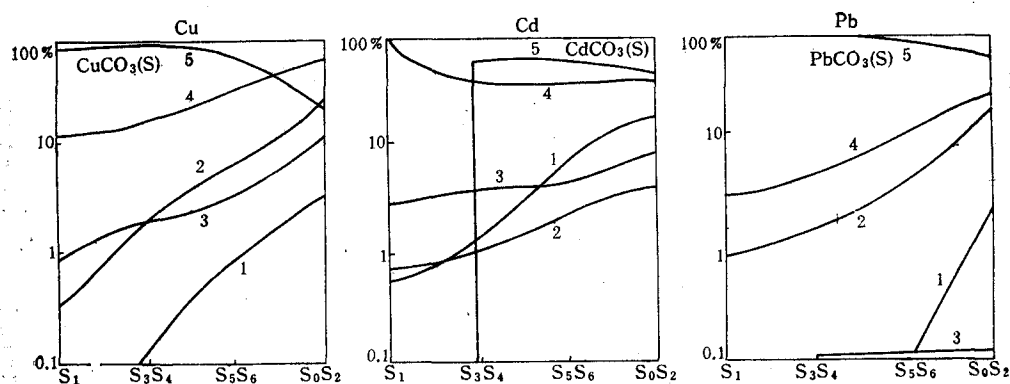


图4 霞湾江段污染区各断面重金属形态分布

1.自由离子态 2.无机络合态 3.有机络合态 4.吸附态 5.沉淀态

Fig. 4 Calculated metal speciation

1.free ion 2.inorganic complex 3.organic complex 4.adsorbed form 5.precipitate

表4 霞湾江段污染区水质组分总量设定值(mmol/L, -logM)

Table 4 Total concentrations for model input

组分	编号	S ₁		S ₃ -S ₄		S ₅ -S ₆		S ₆ -S ₂	
pH		8.5		8.0		7.5		7.5	
pE		6.0		6.0		6.0		6.0	
Ca	1	3.00	2.52	2.00	2.70	1.50	2.82	1.40	2.85
Mg	2	0.15	3.82	0.15	3.82	0.10	4.00	0.10	4.00
K	3	0.07	4.16	0.07	4.16	0.06	4.22	0.04	4.40
Na	5	2.40	2.62	1.90	2.72	0.80	3.10	0.30	3.52
Fe(Ⅱ)	6	0.003	5.52	0.005	5.30	0.003	5.52	0.002	5.70
Fe(Ⅲ)	7	0.006	5.22	0.003	5.52	0.004	5.40	0.005	5.30
Mn	8	0.02	4.70	0.02	4.70	0.01	5.00	0.008	5.10
Cu	9	6.5×10^{-3}	5.19	5.0×10^{-3}	5.30	3.5×10^{-3}	5.46	1×10^{-3}	6.00
Cd	11	0.5×10^{-3}	6.30	0.3×10^{-3}	6.52	0.2×10^{-3}	6.70	1×10^{-4}	7.00
Zn	12	0.02	4.70	0.02	4.70	0.02	4.70	0.018	4.74
Hg	14	0.7×10^{-5}	8.15	0.4×10^{-5}	8.40	0.2×10^{-5}	8.70	0.1×10^{-5}	9.00
Pb	15	0.014	4.85	0.010	5.00	0.004	5.40	1×10^{-3}	6.00
CO ₃	1	1.60	2.80	1.60	2.80	1.00	3.00	1.00	3.00
SO ₄	2	1.00	3.00	0.80	3.10	0.40	3.40	0.20	3.70
	8	1.80	2.74	1.10	2.96	0.20	3.70	0.05	4.30
F	4	0.18	3.74	0.12	3.92	0.09	4.05	0.07	4.16
NH ₃	7	2.00	2.70	1.50	2.82	1.00	3.00	0.40	3.40
S	8	1.5×10^{-3}	5.82	1.3×10^{-3}	5.89	0.8×10^{-3}	6.10	0.20	6.70
PO ₄	9	0.01	5.00	0.01	5.00	0.01	5.00	0.01	5.00
CN	14	0.1×10^{-3}	7.00	0.1×10^{-3}	7.00	0.	7.00	0.1×10^{-3}	7.00
HA	15	1.4×10^{-4}	6.85	1.4×10^{-4}	6.85	1.4×10^{-4}	6.85	1.4×10^{-4}	6.85
AD [*]	16	0.5	0.3	0.25	0.6	0.20	0.7	0.10	1.00
AsO ₄	54	0.8×10^{-3}	6.10	0.8×10^{-3}	6.10	0.8×10^{-3}	6.10	0.8×10^{-3}	6.10
NO ₃	57	0.1	4.00	0.1	4.00	0.1	4.00	0.1	4.00

注: AD单位为g/L

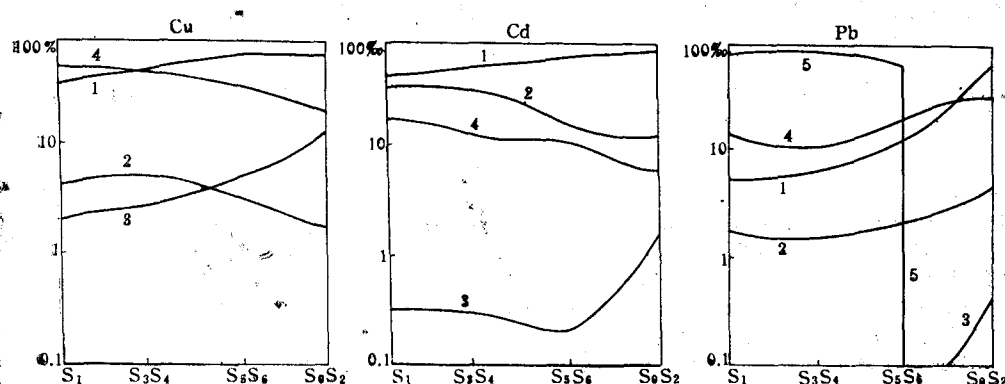


图5 霞湾江段各断面在低pH值参比情况下的重金属形态分布 (pH=5.0)

(图注同上)

Fig. 5 Calculated metal speciation at pH 5

1. free ion 2. inorganic complex 3. organic complex 4. adsorbed form 5. precipitate.

四、结 果

从形态分布图(图4,图5)可见,三种金属在大多数断面均生成磷酸盐沉淀而成为主要存在形态,随水流向下污染物扩散后,沉淀形态存在分数对铜和铅略有下降,吸附态次之。铜和铅的吸附态分数随污染带水流方向而增大,至恢复断面后,铜的吸附态分数超过沉淀态。镉的吸附态在总排污口占有最大优势,至污染断面产生沉淀后,吸附态分数略有下降。至对照断面后吸附态和沉淀态比例大致相当。有机络合态在所有情况下均不超过10%,铅的有机络合态尤其少。随着污染程度的减轻,铜的有机络合态上升,镉的有机络合态基本保持不变。三种金属的溶解态分数均随水流方向、污染程度减轻而上升,到达对照断面的水体中略超过总量的10%。上述结果与形态分析实测结果及水体组成分析结果一致^[14]。根据我国三级水体标准规定,可将霞湾港排放负荷定为 $[Cu] = 6.5 \text{ mg/L}$, $[Cd] = 1.2 \text{ mg/L}$, $[Pb] = 20 \text{ mg/L}$ (pH值不低于7.5)^[15]。若体系pH值降至5.0,则将有很大变化:铜和镉将不再产生沉淀,自由离子态将占据主要地位,铅在污染段面以 $PbCO_3$ 沉淀为主,至恢复对照断面以后,溶解态上升为主要形态。在污染段面和排污口附近,镉的吸附态分数与高pH条件相比有所下降,而铜和铅则有所上升。这种情况代表着酸性废水高浓度排放时的结果,此时以溶解态计的生物可给部分的污染危险性将大大提高。为使溶解态浓度不超过上述标准,排放总量则需降低两个数量级。

上述计算是针对污染区内两种极不利的状态,即污染范围的高浓度限和较低pH限。前者与模拟实验和实测范围良好地一致,后者是供研究重金属污染物化学稳定性的对比参考状况。所有这些均表明本研究所用的化学平衡模式及其体系可以合理地应用于重金属污染水体预测形态分布,并为研究其化学稳定性、拟定环境容量提供依据。我们还应用该模式更广泛地计算了湘江水质背景条件下的重金属形态分布以及形态分布随各种条件变化的关系,为湘江的重金属稳定性和排放容量提出了判据^[15]。

该模式可应用于其它天然和局部污染的水体,定量计算其重金属形态分布。体系设计时所涉及的化学反应的真实性和代表性以及所取常数的可靠性是形态计算的关键,因

此,将该模式应用于其它水体时必须进行具体的研究.

参加本项工作的还有李晶、田宝珍、符岩、董惠茹、曹福苍、栾兆坤,在此一并致谢.

参考文献

- [1] Nordstrom et al. Chemical modeling in aqueous systems. Amer Chem Soc, 1978;857
- [2] Morel F et al. *ES&T*, 1972;6:58
- [3] Ball J W et al. Chemical modeling in aqueous systems. Amer Chem Soc, 1978
- [4] Helgeson H C et al. *Geochem Cosmochim Acta*, 1970;34:569
- [5] Morel F et al. *Mar Chem*, 1976;4:1001
- [6] Vuceta J. et al., *ES&T*, 1978;12:1302
- [7] W.斯塔姆等,(汤鸿霄等译).水化学.北京:科学出版社,1987年
- [8] McDuff R E et al. Tech Report EQ-73-02, Scripps Inst Ocean, La Jolla, Calif., 1975
- [9] McDuff R E et al. Tech Report EQ-75-01, Keck Lab Calif Inst Tech, 1976
- [10] McDuff R E et al. Tech Report EQ-73-02, Keck Lab Calif Inst Tech, 1973
- [11] 薛含斌等.中国环境科学, 1986;6(8):42
- [12] Schnitzer M et al. Humic substances in the environment. Marcel Dekker Inc, New York, 1972
- [13] 薛含斌等.环境科学学报, 1986;6(1):50
- [14] 毛美洲等.环境化学, 1982;1(2):168
- [15] 汤鸿霄等.上海环境科学, 1987;8(9):37

1987年11月6日收到

A STUDY ON HEAVY METAL SPECIATION IN POLLUTED RIVER WATER USING A CHEMICAL EQUILIBRIUM MODEL

Xue Hanbin, Bai Naibin, Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Speciation of cadmium, lead and copper in polluted river water from Xiawan section of Xiangjiang River was investigated using a modified REDEQL2 chemical equilibrium program. 12 metals and 12 ligands that form 134 complexes, 42 precipitates, 2 mixed solid precipitates, 5 oxidation-reduction reactions and adsorption of the metals on suspended solids were considered according to water quality data collected during a period of 1982 to 1985. The precipitation diagrams were simulated and the complexation capacities, conditional stability constants and adsorption constants were measured so as to derive the model input parameters. The calculated results, which were quite consistent with measured data, indicated that at pH 7.5—8.0 the dominant species are precipitates and adsorbed forms and the dissolved species, including free ions and inorganic complexes, account for less than 10% of metals in the system. As pH decreases, the fractions of dissolved metals increase sharply.

Keywords: speciation; heavy metal; water model; chemical equilibrium.