

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018010701

邵思婷, 邓红梅, 宋永欣, 等. 湿地沉积物对铊、镉的吸附性能[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1534-1544.

SHAO Siting, DENG Hongmei, SONG Yongxin, et al. Adsorption of thallium and cadmium by wetland sediments[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1534-1544.

湿地沉积物对铊、镉的吸附性能*

邵思婷¹ 邓红梅^{1,2**} 宋永欣¹ 朱伟俊¹ 吴倩雯¹ 罗梦婷^{1,2}
陈永亨^{1,2} 李伟新³ 黄雯孝³

(1. 广州大学, 环境科学与工程学院, 广州, 510006; 2. 广州大学, 珠江三角洲水质安全与保护省部共建重点实验室, 广州, 510006; 3. 国土资源部放射性与稀有稀散矿产重点实验室, 韶关, 512026)

摘 要 为了研究广州大学城湾咀头湿地公园(D)和南沙湿地公园(N)表层沉积物对典型重金属铊(Tl)和镉(Cd)吸附性能的研究,采用静态批处理实验,探讨了 pH、沉积物中有机质含量、反应时间、Tl(I)和Cd(II)的初始浓度、温度等因素对吸附的影响.结果表明,溶液初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随溶液初始 pH 值的升高,沉积物对Tl(I)和Cd(II)的吸附量增大,在 pH 3.0—9.0 时,沉积物 D 和 N 对Tl(I)均达到较大的吸附量,分别为 $159.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $156.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;在 pH 值为 2.0—6.0 时,对Cd(II)的吸附急剧增大,沉积物 D 的吸附量达到了 $220.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,沉积物 N 的值则达到 $247.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,当 pH>6.0 时,吸附量呈下降趋势;沉积物中的有机质对Cd(II)的吸附有显著影响,对Tl(I)吸附影响程度小于Cd(II).动力学实验显示,沉积物对Tl(I)和Cd(II)的吸附过程迅速,分别在 4 h 和 1 h 达到平衡;沉积物对Tl(I)和Cd(II)的吸附与准二级动力学拟合程度高 ($R^2 > 0.99$),由此可知该吸附过程为化学吸附.等温吸附实验表明,随Tl(I)和Cd(II)初始浓度增加,沉积物的吸附量也随之上升,当温度升高时,沉积物对Cd(II)的吸附量增大,对Tl(I)的吸附效果则相反;沉积物对Tl(I)和Cd(II)的吸附效果用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合均较好.

关键词 铊, 镉, 吸附, 沉积物, 湿地.

Adsorption of thallium and cadmium by wetland sediments

SHAO Siting¹ DENG Hongmei^{1,2**} SONG Yongxin¹ ZHU Weijun¹ WU Qianwen¹
LUO Mengting^{1,2} CHEN Yongheng^{1,2} LI Weixin³ HUANG Wenxiao³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, 510006, China;
2. Key Laboratory of Water Safety and Protection in Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou, 510006, China; 3. Key Laboratory of Radioactive and Rare Scattered Minerals, Ministry of Land and Resources, Shaoguan, 512026, China)

Abstract: The characteristics of typical heavy metals of thallium (Tl) and cadmium (Cd) adsorption onto Guangzhou University Wanjutou Wetland Park (D) and Nansha Wetland Park (N) were investigated by static adsorption batch technique. The effects of parameters of solution initial pH, sediment organic matter, heavy metal initial concentration, reaction time, temperature were

2018 年 1 月 6 日收稿 (Received: January 6, 2018).

* 国家自然科学基金(41170399,41573119),广州市教育局科技计划(1201620157),国土资源部放射性与稀有稀散矿产重点实验室基金(RRSM-KF2018-04)和广州大学大学生创新训练项目(CX2016007)资助.

Supported by the National Fund(41170399,41573119), the Science and technology plan of Guangzhou Education Bureau(1201620157), Key Laboratory of Radioactive and Rare Scattered Minerals, Ministry of Land and Resources (RRSM-KF2018-04) and Innovative Training Program for College Students of Guangzhou University (CX2016007).

* ** 通讯联系人, Tel:13922236275, E-mail: denghongmei51@126.com

Corresponding author, Tel:13922236275, E-mail: denghongmei51@126.com

taken into account. The results showed that when the initial concentration of solution was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the adsorption of Tl (I) and Cd (II) onto the two wetland sediments increases with the increase of pH after the experiment. The Tl (I) adsorption capacity onto sediments of D and N was kept evenly maximum at pH 3.0—9.0, which were $159.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $156.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. Whereas the Cd (II) adsorption capacity onto sediments increased sharply at pH 2.0—6.0, the adsorption amount of sediment D reached $220.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the value of sediment N reached $247.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. When pH was over 6, the adsorption amount was decreasing. Organic matter has remarkably influenced on the adsorption of Cd (II) onto sediments than that of Tl (I) due to the strong complexation. According to the Kinetic experiments, the adsorption process of Tl (I) and Cd (II) onto the sediments was rapidly, with the adsorption equilibrium time of 4 h and 1 h, respectively. The adsorption of Tl (I) and Cd (II) onto sediments highly matched well with the quasi two order kinetics ($R^2 > 0.99$), indicating the adsorption process was chemisorption. From the isothermal adsorption experiments, sediment adsorption capacity increased with increasing initial concentration of Tl (I) and Cd (II). The adsorption capacity of Cd (II) increased with the increase of temperature, but the adsorption of Tl (I) was the opposite. The data of the adsorption of Tl (I) and Cd (II) onto sediments fitted well with both Langmuir and Freundlich equation.

Keywords: thallium, cadmium, adsorption, sediment, wetland.

铊(Tl)和镉(Cd)是我国《重金属污染综合防治“十二五”规划》的重点防治对象。Tl在地壳中含量很低($0.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),是分散稀有重金属元素。我国背景土壤中Tl含量为 $0.29—1.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,然而在广东云浮矿区土壤中Tl的含量为 $15.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,黔西南矿区Tl含量更高达 $40—124 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1]。Tl具有强蓄积性和毒性,Tl中毒会出现胃肠道反应、神经功能紊乱、脱发等症状[2-4], $10—15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 即可致人死亡。美国环保署规定,工业废水中Tl含量应低于 $140 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,饮用水中Tl的含量应低于 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,海水中Tl的含量应低于 $4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [5]。我国土壤中Cd的背景含量为 $0.01—1.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量为 $1.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。吕文英等[6]对北江5个断面表层沉积物中Cd进行研究得各采样点中Cd含量为 $11.7—76.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Cd也是生物毒性最强的重金属元素之一[7],在生物体中有很强的蓄积性且自然排泄缓慢,Cd中毒可导致肾脏、肝脏、神经等多器官组织损伤,引起消化、呼吸、免疫、神经、生殖等系统功能破坏[8]。世界卫生组织(WHO)限定饮用水中Cd的含量应低于 $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,我国的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中限定饮用水中Cd的含量应低于 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [9]。

自然环境中,沉积物是重金属的主要蓄积库,其吸附的重金属会重新释放到水体中,对水环境、水生生物以及周围环境造成一定程度的污染,因此对沉积物的研究能够大体上反映水体受重金属污染的程度[10]。近年来,有关河、湖、海等水体、底泥沉积物和水生生物受重金属污染风险来源及评价日益得到国内外研究学者的关注[11-12]。王春霖等[13]对Tl在各环境介质中的存在、迁移、转化及Tl的生物效应进行研究,概述了pH对土壤中Tl迁移的影响以及动植物对Tl的富集。王新等[14]采用北京市凉水河及其沿岸的藕田沉积物作为研究对象,研究了Tl(I)在沉积物上的吸附解吸特征及pH对其吸附过程的影响,发现河流沉积物可以实现对Tl的迅速吸附,且吸附量随着初始浓度的升高而增大,随着体系pH的增大而增大。高博等[15]对珠江水系北江河段沉积物的研究表明,其已达到较高的Tl污染水平;湘江流域次之,Tl污染水平也已到达一定的程度[16]。马玉等[17]在2007年和2008年对珠江口滨海湿地的6条代表性调查断面的表层沉积物中重金属含量分析表明,表层沉积物中Cd的平均含量为 $0.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其浓度已超过I类海区沉积物标准。李红玉等[18]对北江沉积物的生态风险评估更表明Cd已成为北江干流突发性水污染事故潜在预警因子。

近年来国内外已较多关于表层沉积物吸附重金属的研究,但大多是从河流湖泊、河口港湾及深海大洋表层沉积物入手[19-21],有关湿地表层沉积物的研究较少。湿地最重要的生态功能之一就是降解污染与净化水质,在多数情况下,湿地沉积物充当营养盐和污染物质的“汇”,湿地“汇”的功能很大程度上取决于沉积物的吸附特征,其吸附潜质决定了净化能力。湿地中重金属地球化学行为与沉积物中的矿物组

成、化学组成、有机质有着密切的关系。

本文研究在湿地沉积物上典型重金属 Tl 和 Cd 的吸附特征,对进一步了解湿地对污染物的净化功能以及痕量重金属元素在湿地水环境中的迁移转化规律具有重要的理论意义。

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 主要试剂和仪器

试剂: TlNO_3 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaNO_3 、 HNO_3 和 NaOH 均为分析纯,实验用水均为去离子水。

仪器: BPG-9106A 电热恒温鼓风干燥箱; FE20 pH 计; GL-12B 高速冷冻离心机; HZQ-X300C 恒温摇床振荡器; BSA124S 电子天平; TAS-990 原子吸收分光光度计; Molelement 1800a 摩尔实验室超纯水仪。

1.2 样品的采集与前处理

广州大学城湾咀头湿地公园位于小谷围岛最西南的一角,北、西、东三面环珠江,占地面积 1000 余亩;南沙湿地公园位于广州最南端,地处珠江入海口西岸的南沙区万顷沙镇十八与十九涌之间,总面积约 10000 亩。本研究以广州大学城湾咀头湿地公园和南沙湿地公园表层 0—20 cm 的沉积物作为实验对象,分别记为沉积物 D 和 N。采用抓斗式采泥器取样,去除沉积物中可见的大块石子和植物根系等异物,在温室大棚中均匀铺开,于常温下自然风干。用陶瓷研钵捣碎研磨结块风干的沉积物,过 60 目筛,装入密封样品袋中备用。过筛后的沉积物在 45 °C 下充分干燥,准确称取以备实验。参考彭杰等^[22]所述,得到干燥、去除有机质的沉积物,分别标记为 D' 和 N', 研磨后过 60 目筛,装入密封袋备用。

1.3 样品理化性质的测定

沉积物 pH 值的测定,参照李江明等^[23]所述。沉积物阳离子交换量 (CEC) 的测定,参照张彦雄等^[24]所述进行测定。沉积物电导率测定,参照袁大刚等^[25]所述。沉积物中有机物含量测定,参照钱宝等^[26]所述。沉积物中 Tl 和 Cd 含量测定,参照朱兰保等^[27]所述进行测定。为了测定沉积物的具体成分,采用 X 射线衍射分析 (XRD, PW3040/60, Netherlands), 辐射源为: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, 扫描角度 $2\theta = 5\text{--}80$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

1.4 沉积物对 Tl (I) 和 Cd (II) 的静态吸附实验

分别配制 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TlNO_3 溶液作为储备液,采用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液作为背景电解质溶液,采用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 和 NaOH 调节背景溶液的 pH 值,沉积物质量为 $1.0000 \pm 0.0005 \text{ g}$,平衡液体积为 20 mL,固/液 = 1:20。预实验时以固液比 1:5, 1:10, 1:20, 1:50 做过对比,发现固液比 1:20 时吸附率和吸附容量能同时达到较好的状态。第 1、2 批次实验均以储备液稀释为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的金属溶液进行实验;第 3 批次实验中 Tl (I) 的浓度范围为 10—2000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd (II) 的浓度范围为 10—1200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 具体实验参数参照表 1。

表 1 批实验参数

Table 1 Parameters of batch test

批次实验 Batch tests	溶液初始 pH Solution initial pH	初始重金属浓度 Initial heavy metal concentration	温度 Temperature	振荡时间 Oscillation time
1	2.0—9.0	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TlNO_3 溶液	$25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	24 h
	2.0—8.0	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液		
2	8.0	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TlNO_3 溶液	$25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	5、10、20、30 min
	7.0	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液		1、2、4、8、12 h
3	8.0	10—2000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TlNO_3 溶液	$15 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	4 h
	7.0	10—1200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ $45 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	

将样品放入恒温摇床振荡器,以 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,高速离心机以 $4500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min 后,取上层清液用原子吸收分光光度计测定 Tl (I)、Cd (II) 含量。其中,测定 Tl (I) 工作参数:波长 276.8 nm;火焰类型为空气-乙炔;气流量 $1200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;测定 Cd (II) 工作参数:波长 228.3 nm;火焰类型为空气-乙

快,气流量;1300 mL·min⁻¹.

1.5 数据分析

本实验中管壁吸附造成的误差很小,可忽略不计;所有检测的数据均重复两次,所有的处理均独立重复两次,以平均值作为处理结果.

参照张紫君等^[10]所述,吸附量、吸附率和下降率计算公式如下:

$$Q = \frac{V \times (C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$W = \frac{C_0 - C_m}{C_m} \times 100\% \quad (2)$$

$$R = \frac{C_m - C_n}{C_m} \times 100\% \quad (3)$$

式中, Q 为沉积物对Tl(I)/Cd(II)的吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), m 为土样质量(g), V 为平衡溶液体积(mL), C_i 为Tl(I)/Cd(II)初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为Tl(I)/Cd(II)平衡时浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), W 为沉积物对Tl(I)/Cd(II)的吸附率, C_0 为Tl(I)/Cd(II)初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_i 为Tl(I)/Cd(II)反应后浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), R 为沉积物对Tl(I)/Cd(II)吸附量的下降率(%), C_m 为沉积物吸附Tl(I)/Cd(II)平衡时浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_n 为去除有机质的沉积物吸附Tl(I)/Cd(II)平衡时浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

参照王新等^[14]所述,采用准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合,公式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

式中, q_e 为平衡时Tl(I)/Cd(II)的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 为某一时刻Tl(I)/Cd(II)的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t 为时间(min), k_1 为准一级吸附速率常数(min^{-1}), k_2 为二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对等温吸附实验结果进行拟合,公式如下:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{K_L Q_e C_e} \quad (7)$$

式中, Q_e 为平衡时吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_e 为平衡时浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_f, n 为 Freundlich 常数,与吸附剂、吸附质种类及温度有关, n 值越大,吸附亲和力越大, Q 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Q_e 为平衡时吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_e 为平衡时浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 平衡常数,反映吸附离子对吸附剂的亲和力,其值越大,吸附亲和力越大.

参照张紫君等^[10]所述,利用热力学吸附焓 ΔH 、吸附自由能 ΔG 、吸附熵 ΔS 拟合,了解吸附过程,公式如下:

$$\ln C_e = \frac{\Delta H}{RT} + K \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$K_d = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} \quad (10)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (11)$$

式中, C_e 为平衡时浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), T 为热力学温度(K), ΔH 为等量吸附焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), K 为常数, ΔG 为吸附标准吉布斯自由能变值($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为热力学温度(K), R 为理想气体常数 $8.14 (\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$, K_d 为吸附热力学平衡常数, C_{Ae} 为Tl(I)/Cd(II)在溶液中的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_{Be} 为Tl 离子/Cd 离子在吸附剂中的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), ΔS 为吸附熵($\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{kg})^{-1}$), ΔH 为等量吸附焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为热力学温度(K), ΔG 为吸附标准吉布斯自由能变值($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 理化性质

如表 2 所示,两种沉积物均显酸性,沉积物 D 较沉积物 N 的酸性更强,但总体相差不大;沉积物 N 较沉积物 D 而言电导率更强;沉积物 D 的有机质含量远高于沉积物 N,经过 XRD 分析可得,沉积物 D 的主要组成成分是高岭石(Kaolinite, K),沉积物 N 的主要组成成分是石英(Quartz, Q),并且带有蒙脱石(Montmorillonite, M),伊利石(Illite, I)和少量的石膏(Gypsum, G)。

表 2 沉积物基本理化性质

Table 2 Basic physical and chemical properties of sediments

土壤 Soil	取样深度 Sample depth/cm	pH	电导率 Conductivity/ ($\text{ds}\cdot\text{m}^{-1}$)	有机质 Organic matter/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Tl/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cd/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	组成成分 Composition/%				
								蒙脱石 (M)	伊利石 (I)	高岭石 (K)	石英 (Q)	石膏 (G)
D	0—20	5.5	54.2	166.7	228.2	ND	ND	11	24	43	22	0
N	0—20	6.1	268.5	62.2	226.6	ND	ND	20	18	8	48	6

注:ND 表示未检出。

2.2 溶液初始 pH 和有机质对沉积物吸附 Tl(I) / Cd(II) 的影响

由图 1 可知,沉积物对 Tl(I) 的吸附十分依赖 pH,当 pH=2.0 时,吸附量都小于 $130.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,导致吸附量低的原因可能是 pH 值较低时,大量的 H^+ 与 Tl(I) 在沉积物的吸附表面上发生竞争反应.当 pH=3.0 时,对 Tl(I) 的吸附快速增加,当 pH=3.0—9.0 时,Tl(I) 均未产生沉淀,保持在较大吸附量值,吸附量随 pH 升高而缓慢增大;沉积物对 Cd(II) 的吸附对 pH 值变化敏感,当 pH=2.0—6.0 时,吸附量随 pH 升高而较快增大,在 pH=5.0—6.0 时达到吸附平衡状态,沉积物 N 的最大吸附量接近 $250.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,当 pH>6.0 时,Cd(II) 开始产生沉淀,因此,吸附量也随之下落,实验结果与李祥平等^[28],童笔峰^[29]的结果一致.通过实验,获得两种沉积物在一定环境因素下 Tl(I) / Cd(II) 的吸附量变化趋势,结合对南沙湿地公园与大学城湾咀头湿地公园水体的 pH 值的常规监测数据,同时对排污单位水体 pH 值进行监管与控制,在一定程度上能够保证排入的废水中 Tl(I) / Cd(II) 能够被最大程度的吸附,尽可能降低其对环境的影响。

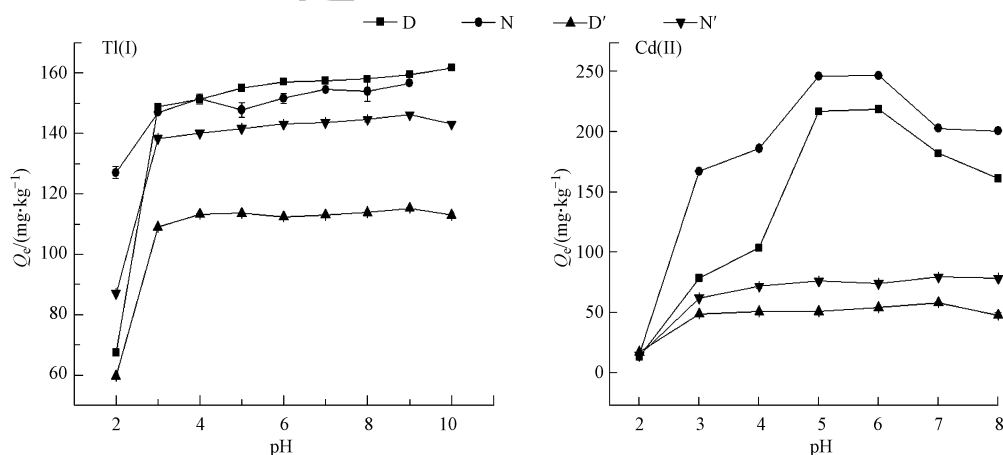


图 1 pH 和有机质对沉积物吸附 Tl(I) / Cd(II) 的影响

($T=25\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1.0000\pm 0.0005\text{ g}$ 沉积物, Tl(I) pH=2.0—9.0 / Cd(II) pH=2.0—8.0 溶液初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 离子强度 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.1 Effect of different pH and organic matter on the adsorption of Tl(I) / Cd(II) in sediments

($T=25\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1.0000\pm 0.0005\text{ g}$ sediment, Tl(I) pH=2.0—9.0 / Cd(II) pH=2.0—8.0 solution initial concentration of $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=2.0—9.0, ionic strength $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

由图 1 可知,去除有机质后,沉积物 D 对 Tl(I) 的吸附量从 $159.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $115.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 沉积物 N 对 Tl(I) 的吸附量从 $156.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $146.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 沉积物 D 对 Cd(II) 的吸附量从 $220.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $60.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 沉积物 N 对 Cd(II) 的吸附量从 $247.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $81.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 沉积物 D 和 N 对 Tl(I) 的吸附量下降率为 27.7% 和 6.8%; 沉积物 D 和 N 对 Cd(II) 的吸附量下降率约为 72.7% 和 67.3%, 由此可知, 有机质对于沉积物吸附 Cd(II) 有十分显著的影响, 此结论与孟妍、伏美燕^[30] 和刘俊峰等^[31] 的研究结果一致. 有机质明显促进沉积物吸附 Cd(II) 的原因可能是, 有机质中的羧基、羟基、酚羟基等官能团与 Cd(II) 反应形成较为稳定的络合物^[30]; 而在邓红梅、陈永亨^[32] 的研究中, 腐殖酸因其自身具有的络(螯)合能力和胶体特性, 对 Tl(I) 的形态分布会有影响, 但是影响程度不及沉积物对 Cd(II) 的吸附, 主要是 Tl^+ 性质类似于碱金属 K^+ , 腐殖酸- Tl(I) 的络合物不太稳定. 富含有机质的沉积物对二者的吸附量均有影响, 使得存在潜在的环境风险较小, 为了降低环境风险, 设法增加沉积物中的有机质含量是可行之道.

由表 3 可知, 沉积物 D 对 Tl(I) 和 Cd(II) 的最大吸附率为 79.9% 和 88.2%, 沉积物 N 对 Tl(I) 和 Cd(II) 的最大吸附率为 95.3% 和 98.2%; 沉积物 D 和 N 在去除有机质之后, 剔除降低率的最大值和最小值, 两者对 Tl(I) 吸附的降低率在 21.1%—28.5% 之间, 除了在 $\text{pH}=2.0$ 时, 两者的差值较大; 两者对 Cd(II) 吸附的抑制率基本在 67.7% 以上, 甚至达到 76.0%. 结合表 2 可知, 沉积物 D 中的有机质含量和高岭石含量分别是沉积物 N 中的 2.7 倍和 5 倍. Arias 等^[33] 研究表明腐殖酸会增强 Cu 和 Cd 在高岭石上的吸附能力. 由此可知, 由于有机质和高岭石对吸附性能有一定的相互影响作用, 沉积物 D 即使有机质和高岭石含量均高于沉积物 N, 但是在去除有机质后, 沉积物 D 对 Tl(I) 和 Cd(II) 的吸附降低率均大于沉积物 N; Deng 等^[34] 研究表明, 高岭石对 Tl(I) 的吸附强烈依赖 pH 值, pH 值在 2.0—6.0 时急剧增加, pH 值在 6.0—10.0 之间缓慢. 因此, 即使沉积物中含有较高的高岭石成分, 但是由于溶液环境 pH 值较低, 导致吸附率不高.

表 3 pH 和有机质对沉积物吸附 Tl(I) / Cd(II) 的影响

Table 3 Effects of pH and organic matter on the adsorption of Tl(I) / Cd(II) on sediments

金属 Metal	pH	沉积物类型及其处理 Sediment type and treatment					
		D		降低率 Reduction rate/%	N		降低率 Reduction rate/%
		吸附率 Adsorption rate/%			吸附率 Adsorption rate/%		
Tl(I)	2	33.8	29.9	11.5	77.3	43.6	43.6
	3	74.5	54.6	26.7	89.4	69.3	22.5
	4	75.8	56.8	25.1	92.1	70.2	23.8
	5	77.7	56.9	26.8	89.9	71.0	21.1
	6	78.7	56.3	28.5	92.2	71.7	22.3
	7	78.9	56.6	28.3	93.9	72.0	23.4
	8	79.2	57.0	28.0	93.6	72.4	22.7
	9	79.9	57.8	27.8	95.3	73.2	23.2
	Cd(II)	2	7.2	7.4	2.1	8.3	6.5
3		38.5	19.8	48.5	81.1	25.0	69.2
4		50.6	20.6	59.3	90.1	28.7	68.1
5		85.6	20.5	76.0	96.9	30.5	68.5
6		86.2	21.9	74.6	97.1	29.8	69.3
7		88.2	23.5	73.4	98.2	31.8	67.7
8		78.2	19.4	75.3	97.1	31.4	67.7

2.3 动力学拟合

两种湿地表层沉积物对于 Tl(I) 和 Cd(II) 的吸附都十分迅速. 由图 2 可知, 沉积物对 Tl(I) 吸附反应是十分迅速的, 10 min 左右就可接近平衡, 吸附量可达到吸附平衡时的 85% 以上, 4 h 后基本达到吸附平衡; 由图 2 可知, 对 Cd(II) 的吸附都在 1 h 内达到平衡.

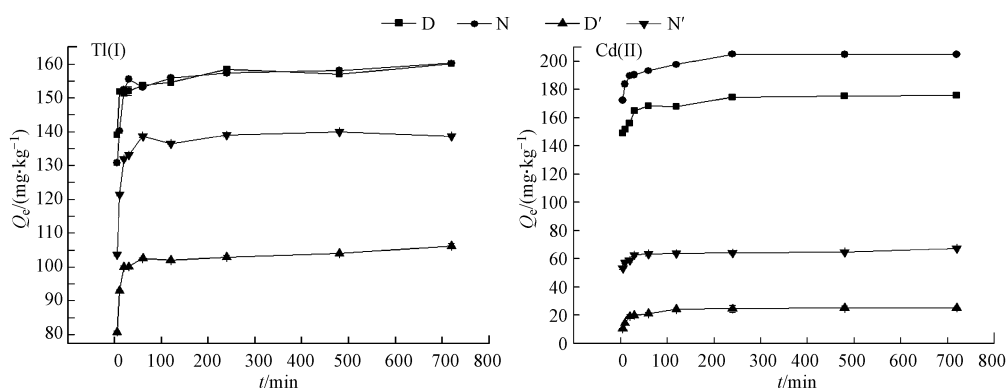


图2 时间对沉积物吸附Tl(I)/Cd(II)的影响

($T=25\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1.0000\pm 0.0005\text{ g}$ 沉积物, Tl(I) pH=8/Cd(II) pH=7 溶液初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.2 Effect of different time on the adsorption of Tl(I) /Cd(II) in sediments

($T=25\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1.0000\pm 0.0005\text{ g}$ sediment, Tl(I) pH=8/Cd(II) pH=7 solution initial concentration of $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

列出了两种沉积物的吸附动力学参数.利用准一级动力学和准二级动力学两个方程对数据进行拟合,由高相关系数($R^2>0.999$)与实验值更吻合,因此,沉积物 D 和 N 对 Tl(I) 和 Cd(II) 的吸附更遵循准二级动力学方程,表明该过程更倾向化学吸附.

表4 沉积物吸附Tl(I) /Cd(II)的动力学拟合参数

Table 4 Kinetic parameters for adsorption of Tl(I) /Cd(II) onto sediments

沉积物及其处理 Sediment and treatment	准一级动力学 Pseudo-first order kinetic				准二级动力学 Pseudo-second order kinetic			
	$q_{e,exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$q_{e,cal}/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$q_{e,cal}/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$k^2/$ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ min}^{-1}$)	R^2	
Tl(I)	D	160.1	155.1	0.4491	0.9964	159.5	0.0038	0.9999
	D'	106.2	102.2	0.2955	0.9944	105.7	0.0040	0.9998
	N	160.2	155.2	0.3422	0.9915	159.7	0.0035	0.9999
	N'	139.9	136.5	0.2656	0.9936	139.3	0.0075	1.0000
Cd(II)	D	175.8	167.5	0.4034	0.97723	175.4	0.0125	1.0000
	D'	24.9	23.5	0.0887	0.9635	25.2	0.6085	0.9999
	N	204.9	196.9	0.3950	0.9871	204.1	0.0092	1.0000
	N'	67.2	63.1	0.3418	0.9824	66.7	0.0869	0.9994

2.4 等温线拟合

在不同温度(288、303、318 K)下,利用沉积物对初始溶液Tl(I)浓度范围为 $10\text{--}2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 Cd(II) 初始溶液浓度范围为 $10\text{--}1200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行吸附实验.结果如图3所示,在温度一定时,沉积物对 Tl(I) 的吸附容量随 Tl(I) 和 Cd(II) 金属溶液的初始浓度增大而增大.

由图3可知,在 298 K,金属溶液 C_0 均为 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除有机质前后沉积物 D 和沉积物 N 对 Tl(I) 的吸附容量相差不大;沉积物 D 和沉积物 N 对 Cd(II) 的吸附容量相差不大,但是去除有机质后,沉积物 D' 和沉积物 N' 对 Cd(II) 的吸附容量差值明显,原因可能是与前文中有机质易于与 Cd(II) 形成络合物吸附在高岭石上,去除有机质对沉积物吸附 Cd(II) 的能力降低.同时,有研究表明有机质的去除影响物质表面性质,尤其是减少阳离子交换点位的影响最大,从而减少重金属的吸附量和吸附强度^[35].

等温线是固相和液相中的吸附浓度之间的平衡关系,由表5可知,对去除有机质前后的沉积物 D 和沉积物 N 吸附 Tl(I) 和 Cd(II) 的数据进行等温线拟合, Langmuir 和 Freundlich 方程均能较好地拟合.

上述结果与刘双等^[36]研究河流沉积物对重金属镉和铊的吸附效果一致,其吸附量均随溶液初始浓

度增加而增大,同时王新等^[14]的实验结果表明,沉积物样品本身的性质对于吸附重金属的行为是有影响的,但呈现一个趋势是沉积物中的有机质组分对吸附起重要的作用.但是,在 Turner 等^[37]的研究中可知,河水中的沉积物对铊的吸附容量远大于海水中的.

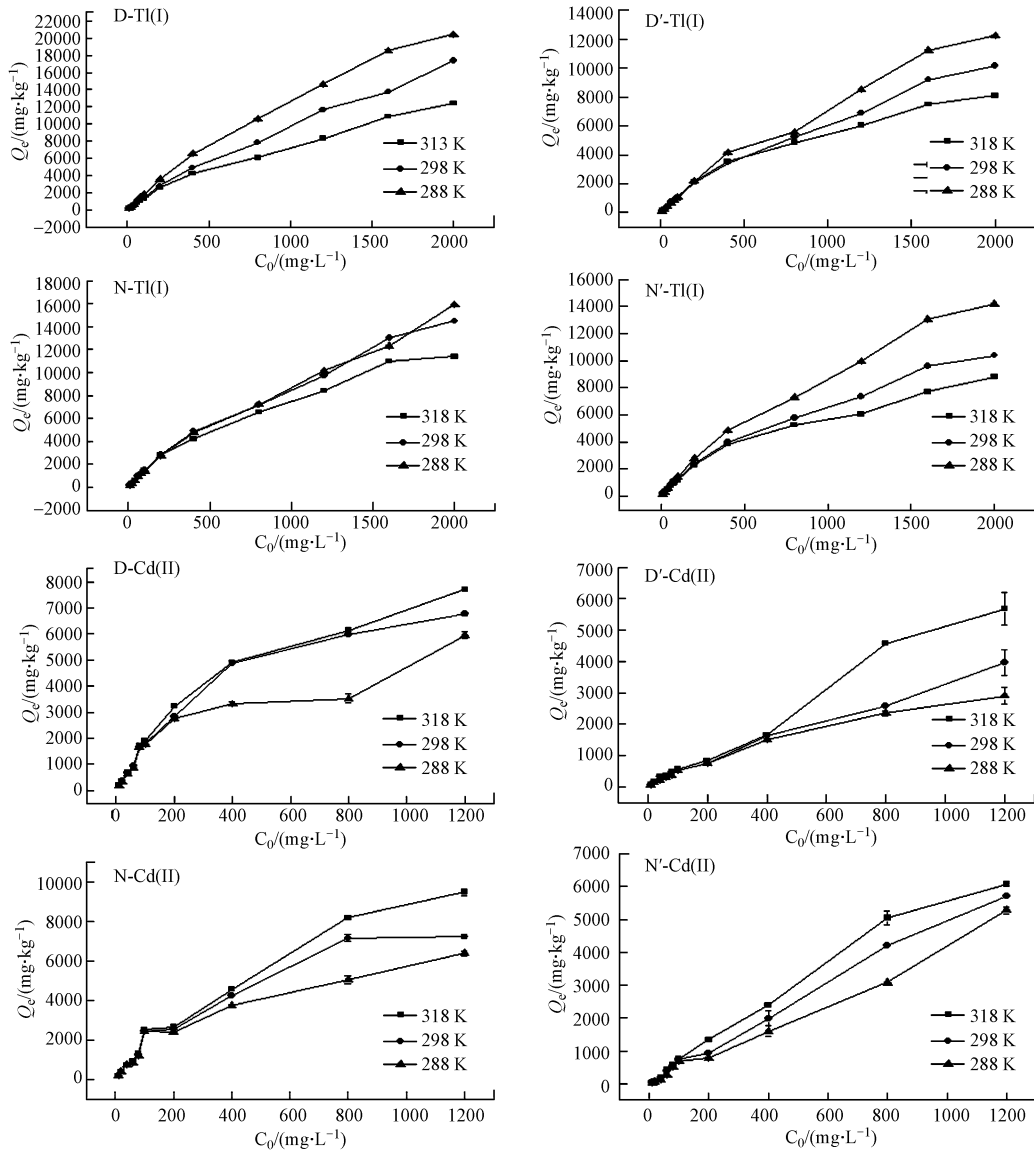


图3 温度对沉积物吸附 Tl(I)/Cd(II) 的影响

($T = 15 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $25 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $45 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $1.0000 \pm 0.0005 \text{ g}$ 沉积物, Tl(I) pH=8.0/Cd(II) pH=7.0, 反应时间 4 h)

Fig.3 Effects of temperature on the adsorption of Tl(I) pH=8.0/Cd(II) pH=7.0 onto sediments
($T = 15 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $25 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $45 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $1.0000 \pm 0.0005 \text{ g}$ sediment, Tl(I) pH=8/Cd(II) pH=7, reaction time 4 h)

2.5 吸附热力学

沉积物吸附 Tl(I) 和 Cd(II) 的热力学参数见表 6. 沉积物对 Tl(I) 的吸附反应中, $\Delta H < 0$, 可见沉积物吸附 Tl(I) 的过程为放热反应, 由 $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$ 得此反应为自发反应; 沉积物对 Cd(II) 的吸附反应中, 在 3 个温度条件下 $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$, 表明沉积物对 Cd(II) 的吸附是一个吸热的自发反应的吸附过程. 由图 3 可知, 沉积物对 Tl(I) 的吸附反应中, 吸附容量都随温度升高而减少, 表明温度低时, 更有利于沉积物吸附过程进行, 进一步说明沉积物吸附 Tl(I) 是放热过程, 吸附 Cd(II) 是吸热过程, 与等温线拟合的结果一致, 因此, 沉积物对 Tl 和 Cd 的吸附容量随温度呈相反的变化趋势.

表 5 沉积物吸附 Tl(I) / Cd(II) 的等温线拟合参数

Table 5 Adsorption isotherms of Tl(I) / Cd(II) in sediments

沉积物及其处理 Sediment and treatment	Langmuir				Freundlich			
	T/K	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	k_L	R^2	$k_F /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$1/n$	R^2	
Tl(I)	D	318	3787.9	0.0160	0.981	96.3	0.684	0.992
		298	5025.1	0.0150	0.991	105.9	0.728	0.997
		288	5076.1	0.0434	0.985	259.2	0.663	0.993
	D'	318	4115.2	0.0064	0.992	49.3	0.722	0.983
		298	3030.3	0.0064	0.993	42.0	0.774	0.981
		288	3571.4	0.0054	0.990	37.1	0.826	0.989
	N	318	3802.3	0.0235	0.987	141.2	0.626	0.992
		298	3802.3	0.0270	0.974	138.1	0.666	0.994
		288	4115.2	0.0239	0.987	139.5	0.663	0.997
	N'	318	3448.3	0.0151	0.988	97.7	0.631	0.987
		298	4694.8	0.0112	0.996	97.9	0.659	0.991
		288	5952.4	0.0119	0.995	118.1	0.689	0.992
Cd(II)	D	318	5000.0	0.0270	0.974	225.0	0.611	0.978
		298	5000.0	0.0270	0.977	231.7	0.637	0.988
		288	3333.3	0.0353	0.987	278.1	0.640	0.963
	D'	318	10000.0	0.0008	0.992	33.1	0.734	0.986
		298	5000.0	0.0016	0.990	35.8	0.734	0.988
		288	2500.0	0.0036	0.989	38.3	0.739	0.966
	N	318	2000.0	0.2778	0.948	244.1	0.618	0.974
		298	2500.0	0.1481	0.963	262.7	0.637	0.980
		288	2500.0	0.1250	0.969	338.9	0.632	0.959
	N'	318	1250.0	0.0044	0.968	56.3	0.729	0.970
		298	1428.6	0.0036	0.968	61.2	0.734	0.980
		288	1428.6	0.0027	0.977	76.4	0.721	0.973

表 6 沉积物吸附 Tl(I) / Cd(II) 的热力学拟合参数

Table 6 Thermodynamic fitting of Tl(I) / Cd(II) adsorption on sediments

沉积物及其处理 Sediment and treatment	$\Delta H /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta G / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta S / (\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{kg})^{-1})$			
		318 K	298 K	288 K	318K	298K	288K	
Tl(I)	D	-8561.8	-5821.8	-6772.2	-7274.7	-8.6	22.7	25.3
	D'	-3443.2	-4301.1	-4761.0	-5222.6	2.7	16.0	18.1
	N	-4365.1	-5496.0	-6022.4	-6183.1	3.6	20.2	21.5
	N'	-4497.2	-4578.3	-4829.9	-4761.0	0.3	16.2	16.5
Cd(II)	D	3413.0	-6750.7	-5817.1	-5165.6	32.0	31.0	29.8
	D'	2727.5	-4076.0	-2761.6	-1836.4	21.4	18.4	15.9
	N	5514.3	-7083.4	-5571.4	-4960.4	39.6	37.2	36.4
	N'	1083.6	-5098.1	-4576.3	-4173.4	19.4	19.0	18.3

3 结论 (Conclusion)

(1) 湿地沉积物对 Tl(I) 和 Cd(II) 的吸附率和吸附容量随 pH 升高而增大, Tl(I) 在 $\text{pH} \geq 3.0$ 时吸附量快速增大, 并在 $\text{pH} 3.0-9.0$ 时达到较大吸附量; Cd(II) 在 pH 值为 2.0—6.0 时, 其吸附容量快速增大, 在 $\text{pH} > 6.0$ 后吸附容量呈现下降趋势。

(2) 有机质对湿地沉积物吸附 Tl(I) 有一定的影响, 但对 Cd(II) 的吸附有很显著的影响。

(3)动力学实验表明湿地沉积物对Tl(I)和Cd(II)的吸附过程迅速,沉积物吸附Tl(I)在4 h 基本达到平衡,而沉积物对Cd(II)的吸附在1 h 接近平衡;沉积物吸附Tl(I)和Cd(II)符合准二级动力学方程($R^2>0.99$),该吸附过程为化学吸附。

(4)等温吸附实验表明,两种湿地沉积物吸附容量随Tl(I)和Cd(II)初始浓度增加而增加;两种沉积物对Tl(I)和Cd(II)的吸附均满足Langmuir 和Freundlich 方程。

(5)沉积物吸附Tl(I)和Cd(II)均是自发反应,其中对Tl(I)的吸附是放热过程,对Cd(II)的吸附是吸热过程。

(6)可依据本实验Tl(I)/Cd(II)在沉积物中迁移转化的特征,当矿区或者工业区地区发生Tl(I)/Cd(II)污染事件,对环境进行及时、有效的治理与修复,避免对当地以及周边地区产生影响。

参考文献 (References)

- [1] 邓红梅,陈永亨,刘涛,等.曾冬媚.铊在土壤-植物系统中的迁移积累[J].环境化学,2013,32(9):1749-1757.
DENG H M, CHEN Y H, LIU T, et al. Study on the translocation and accumulation of thallium in soil-plant system [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1749-1757 (in Chinese).
- [2] 许海涛.一起104例铊中毒事件回顾性调查[J].工业卫生与职业病,2013,39(5):2013,295-298.
XU H T. A retrospective survey of 104 cases of Tl (I) poisoning [J]. Industrial Health & Occupational Diseases, 2013, 39(5): 295-298 (in Chinese).
- [3] 覃政活,黄明英,刘丽萍.血液灌流联合血液透析治疗急性铊中毒4例分析[J].中国职业医学,2013,40(6):529-530.
QIN Z H, HUANG M Y, LIU L P. Analysis on hemoperfusion combined with hemodialysis in treatment of 4 cases of acute thallium poisoning [J]. Chinese Occupational Medicine, 2013, 40(6): 529-530 (in Chinese).
- [4] 邱泽武.重视重金属中毒诊断与治疗[J].中国实用内科杂志,2014,11(34):1069-1071.
QIU Z W. Emphasis on diagnosis and treatment of heavy metal poisoning [J]. Chinese Journal of Practical Internal Medicine, 2014, 11(34): 1069-1071. (in Chinese).
- [5] NTIS (National Technical Information Service) USEPA. Ambient water quality criteria for thallium [Z]. EPA 440/ 5-80-074. U. S. 1980
- [6] 吕文英,汪玉娟,李中阳.北江沉积物中镉的生物可利用性研究[J].环境科学与技术,2011,34(1):56-58.
LV W Y, WANG Y J, LI Z Y. Bioavailability and potential ecological risk of Cd in sediment of Beijiang River [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(1): 56-58 (in Chinese).
- [7] XIN P D, LEI F, XIN W M, et al. Concentration level of heavy metals in wheat grains and the health risk assessment to local inhabitants from Baiyun, Gansu, China [J]. Advanced Materials Research, 2012, 518-523:951-956.
- [8] 詹杰,魏树和.镉中毒的干预措施与机理分析[J].生态毒理学报,2012,7(4):354-359.
ZHAN J, WEI S H. Methods of inhibiting cadmium toxicity and its mechanism: A review [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012, 7(4): 354-359 (in Chinese).
- [9] 张鼎.镉中毒及锌对镉中毒的作用机理研究[D].武汉:华中农业大学,2015.
ZHANG D. Cadmium Poisoning and effect of zinc supplement on cadmium cytotoxicity [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015 (in Chinese).
- [10] 张紫君,邓红梅,许楠,等.核壳结构铁纳米线对水中Cd²⁺的吸附性能及机理[J].环境工程学报,2016,10(7):3529-3537.
ZHANG Z J, DENG H M, XU N, et al. Adsorption performance and mechanisms of Cd²⁺ ions from aqueous solution using Fe@Fe₂O₃ nanowires [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3529-3537 (in Chinese).
- [11] MAO L J, MO D W, GUO Y Y, et al. Multivariate analysis of heavy metals in surface sediments from lower reaches of the Xiangjiang River, Southern China [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(3): 765-771.
- [12] IQBAL J, SHAH M H. Study of seasonal variations and health risk assessment of heavy metals in *Cyprinus carpio* from Rawal Lake, Pakistan [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2014, 186(4): 2025-2037.
- [13] 王春霖,陈永亨,张永波,等.铊的环境地球化学研究进展[J].生态环境学报,2010,19(11):2749-2757.
WANG C L, CHEN Y H, ZHANG Y B, et al. Overview of research about environment geochemistry characteristics of thallium [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(11): 2749-2757 (in Chinese).
- [14] 王新,杨晓芳,王东升,等.铊在河流沉积物上的吸附解吸行为研究[J].环境科学学报,2013,33(2):535-543.
WANG X, YANG X F, WANG D S, et al. Adsorption and desorption behavior of thallium in river sediments [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 33(2): 535-543 (in Chinese).
- [15] 高博,孙可,任明忠,等.北江表层沉积物中铊污染的生态风险[J].生态环境,2008,17(2):528-532.
GAO B, SUN K, REN M Z, et al. Ecological risk assessment of thallium pollution in the surface sediment of Beijing River [J]. Ecology and Environment, 2008, 17(2): 528-532 (in Chinese).
- [16] 王晨,曾祥英,于志强,等.湘江衡阳段沉积物中铊等重金属的污染特征及其生态风险评估[J].生态毒理学报,2015,8(1):16-22.
WANG C, ZENG X Y, Yu Z Q, et al. Distribution and risk assessment of thallium and other metals in sediments from Hengyang Section of Xiangjiang River [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(1): 16-22 (in Chinese).
- [17] 马玉,李团结,王迪,等.珠江口滨海湿地沉积物重金属污染现状及潜在生态危害[J].热带地理,2011,31(4):353-356.

- MA Y, LI T J, WANG D, et al. Pollution and potential ecological risk of heavy metals in sediment of coastal wetland of the Pearl River estuary [J]. *Tropical Geography*, 2011, 31(4): 353-356 (in Chinese).
- [18] 李红玉, 赵彦龙, 梁永津, 等. 北江干流沉积物重金属污染生态风险评价 [J]. *广东微量元素科学*, 2014, 21(7): 1-5.
LI H Y, ZHAO Y L, LIANG Y J, et al. Ecological Risk Assessment of heavy metal pollution in the sediment of Beijiang River [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2014, 21(7): 1-5 (in Chinese).
- [19] 赵慧敏, 高凌颜, 刘敏超. 天沙河沉积物中重金属污染特征与生态风险评价 [J]. *长江流域资源与环境*, 2013, 22(3): 337-342.
ZHAO H M, GAO L Y, LIU M C. Pollution of heavy metals in the sediments from river and its potential ecological risk assessment [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2013, 22(3): 337-342 (in Chinese).
- [20] LUKASZEWSKI Z, KARBOWSKA B, ZEMBRZUSKI W, et al. Thallium in fractions of sediments formed during the 2004 tsunami in Thailand [J]. *Environmental Science*, 2017, 4(38): 1442-1450.
- [21] 边博, 周燕, 张琴. 太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1442-1450.
BIAN B, ZHOU Y, ZHANG Q. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals from river network sediment in western area of Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1442-1450 (in Chinese).
- [22] 彭杰, 张杨珠, 周清, 等. 去除有机质对土壤光谱特性的影响 [J]. *土壤*, 2006, 38(4): 453-458.
PENG J, ZHANG Y Z, ZHOU Q, et al. Spectral characteristics of soil in Hunan province as affected by removal of soil organic matter [J]. *Soils*, 2006, 38(4): 453-458 (in Chinese).
- [23] 李江明, 黄训东, 李远强. 用不同方法测定海底沉积物的 pH 值 [J]. *仪器仪表与分析监测*, 2005(3): 33-40.
LI J M, HUANG X D, LI Y Q. Determine pH value of the marine sediment with different methods [J]. *Instrumentation Analysis & Monitoring*, 2005(3): 33-40 (in Chinese).
- [24] 张彦雄, 李丹, 张佐玉, 等. 两种土壤阳离子交换量测定方法的比较 [J]. *贵州林业科技*, 2010, 38(2): 45-49.
ZHANG Y X, LI D, ZHANG Z Y, et al. A comparison study of two methods for measurement of soil cation exchange capacity [J]. *Guizhou Forestry Science and Technology*, 2010, 38(2): 45-49 (in Chinese).
- [25] 袁大刚, 张甘霖. 不同土地利用条件下的城市土壤电导率垂直分布特征 [J]. *水土保持学报*, 2010, 24(4): 171-176.
YUAN D G, ZHANG G L. Vertical distribution characteristics of electrical conductivity of urban soil under different land use type [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(4): 171-176 (in Chinese).
- [26] 钱宝, 刘凌, 肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析 [J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(1): 34-38.
QIAN B, LIU L, XIAO X. Comparative tests on different methods for content of soil organic matter [J]. *Journal of Hohai University (Natural Sciences)*, 2011, 39(1): 34-38 (in Chinese).
- [27] 朱兰保, 盛蒂. 火焰原子吸收光谱法测定淮河沉积物中的重金属元素 [J]. *光谱实验室*, 2013, 30(3): 1412-1414.
ZHU L B, SHENG D. Determination of heavy metal elements in sediments of Huaihe River by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2013, 30(3): 1412-1414 (in Chinese).
- [28] 李祥平, 张飞, 齐剑英, 等. pH 值对红壤和黄土中铊的吸附-解吸特征的影响 [J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(9): 11-16.
LI X P, ZHANG F, QI J Y, et al. Effects of pH on adsorption and desorption characteristics of thallium in red soil and loess [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, (9): 11-16 (in Chinese).
- [29] 童笔峰. 湘江浅水区沉积物对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附效果研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
TONG B F. Study on adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by sediments in shallow water of Xiangjiang [D]. Changsha: Hunan University, 2015 (in Chinese).
- [30] 孟妍, 伏美燕. 去除有机质前后海底沉积物对稀土元素吸附能力的变化研究 [J]. *热带海洋学报*, 2006, 25(4): 20-24.
MENG Y, FU M Y. Study on the adsorption ability of rare earth elements to seafloor sediments before and after removal of organic matter [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2006, 25(4): 20-24 (in Chinese).
- [31] 刘俊峰, 祝怡斌, 杨晓松, 等. 影响土壤吸附重金属 Cd 的因子概述 [J]. *价值工程*, 2015, 34(21): 199-202.
LIU J F, ZHU Y B, YANG X S, et al. Factors affecting the adsorption of heavy metal Cd by soil [J]. *Value Engineering*, 2015, 34(21): 199-201 (in Chinese).
- [32] 邓红梅, 陈永亨. 腐殖酸对污染土壤中 Tl(I) 赋存形态的影响 [J]. *环境化学*, 2010, 29(1): 35-38.
DENG H M, CHEN Y H. Effect of humic acid on speciation transformation of thallium in polluted soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(1): 35-38 (in Chinese).
- [33] ARIAS M, BARRAL, M T, MEJUTO J C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(10): 1081-1088.
- [34] DENG H M, CHEN Y H, WU H H, et al. Adsorption of Tl(I) on Na-montmorillonite and kaolinite from aqueous solutions [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(9): 1-10.
- [35] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响. [J]. *环境化学*, 2005, 24(5): 545-549.
JIAO W T, JIANG X, YU G F, et al. Effects of organic matter on cadmium adsorption-desorption in three soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(5): 545-549 (in Chinese).
- [36] 刘双, 卓琼芳, 徐振成, 等. 河流沉积物对镉和铊的竞争吸附-解吸特性. [J]. *安全与环境学报*, 2016, 16(6): 193-199.
LIU S, ZHUO Q F, XU Z C, et al. On the mechanism of the competitive adsorption and desorption of cadmium and thallium by the river sediments. [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, 16(6): 193-199 (in Chinese).
- [37] TUMER A, CABON A, GLEGG G A, et al. Sediment-water interactions of thallium under simulated estuarine conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6779-6787.