

范英宏, 高亮, 赵国堂, 等. 2010. 沉积物中重金属铅的释放动力学模拟 [J]. 环境科学学报, 30(3): 587-592

Fan Y H, Gao L, Zhao G T *et al.* 2010. Dynamic simulation of the release of Pb from sediments [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(3): 587-592

沉积物中重金属铅的释放动力学模拟

范英宏^{1,*}, 高亮¹, 赵国堂¹, 刘永娟²

1. 北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044

2. 南京晓庄学院生物化工与环境工程学院, 南京 211171

收稿日期: 2009-04-29

修回日期: 2009-09-03

录用日期: 2009-11-19

摘要: 采用扩散通量模型 (DIFS) 模拟了沉积物中 Pb 从固相向液相释放的动力学过程. 模拟结果表明, 对于扩散梯度膜 (DGT) 测定的 Pb 浓度 C_{DGT} 与孔隙水 Pb 浓度比值 (R) 接近 1 的 S1 样品, 靠近 DGT 的液相 Pb 被消耗后, 固相吸附态 Pb 迅速补给消耗; 其解吸速率常数 k_{-1} 较大, 而且非稳态 Pb 含量较大. 在放置时间 (t) 内, DGT 表面孔隙水 Pb 浓度一直维持在初始浓度. 而对于 R 接近 0 的 S2 样品 (无补给情况), 靠近 DGT 孔隙水 Pb 被消耗后, 固相的补给很少, 反映在相关参数上便是非稳态 Pb 含量较低, 而且解吸速率常数 k_{-1} 很小, DGT 表面处孔隙水 Pb 浓度随放置时间的增加而降低. 对于 R 值等于 0.39 的 S3 样品 (部分补给情况), 非稳态 Pb 含量和解吸速率常数 k_{-1} 介于 S1 和 S2 样品之间, 固相的补给能力介于 S1 和 S2 之间. 由以上模拟结果可知, 沉积物中重金属释放动力学过程受到非稳态 Pb 含量和释放动力学参数共同影响.

关键词: 沉积物; 铅; 释放; 扩散梯度膜 (DGT); 扩散通量模型 (DIFS)

文章编号: 0253-2468(2010)03-587-06

中图分类号: X131

文献标识码: A

Dynamic simulation of the release of Pb from sediments

FAN Yinghong^{1,*}, GAO Liang¹, ZHAO Guotang¹, LIU Yongjuan²

1. School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044

2. School of Bio-chemical and Environmental Engineering of Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171

Received 29 April 2009;

received in revised form 3 September 2009;

accepted 19 November 2009

Abstract: A DIFS model was used to investigate the kinetics of release of Pb from sediments. The simulation results show that in a sustained case (sample S1, $R \rightarrow 1$), when the dissolved Pb adjacent to DGT (diffusive gradient in thin films) was depleted, the re-supply from the sediment was sufficiently fast to maintain the Pb concentration in the pore water to its initial level as the labile content of Pb and the desorption coefficient, k_{-1} were high. For sample S2 ($R \rightarrow 0$, a non-sustained case), the re-supply from sediment was very low, as the labile content of Pb was low and Pb concentration in the pore water adjacent to the DGT device was progressively depleted. For sample S3 (a partial sustained case, $R = 0.39$), the re-supply from sediment was between S1 and S2, as the intermediate labile Pb content and k_{-1} . As a result, the release of Pb from the sediments was influenced by the pool of labile Pb and the kinetic parameters of the release.

Keywords: sediment; Pb; release; DGT; DIFS

1 引言 (Introduction)

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 (McLaughlin *et al.*, 1998; Harper *et al.*, 2000). 目前, 常采用分配系数 (K_d)、吸附等温线或表面络合模型等基于平衡原理的方法来研究重金属元素在固/液两相间分配 (Dzombak *et al.*, 1990). 当生物吸收液相中的重金属元素后, 重金属在固/液两相间的平衡状态被打破, 因此, 有关重金属元素迁移转化的动力学过程

的研究日益受到重视 (Sparks, 2000). 由于缺少现场测定这些动力学过程的技术, 有关动力学相互作用过程的研究受到限制. 扩散梯度膜 (diffusive gradients in thin films, DGT) 最初是用来测定水中重金属的浓度 (Davison *et al.*, 1994), 后来其应用范围逐渐扩展到确定土壤和沉积物中非稳态金属含量和释放动力学特征等表面 (Zhang *et al.*, 1998; 2002; Nowack *et al.*, 2004; 范英宏等, 2008a; 2008b). 近年来, DGT 被用来获得重金属从固相到液相释放速率常数的研究中 (Ernstberger *et al.*, 2002; 2005). 由于 DGT 在沉积物体系中形成一个吸

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 4067100)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 4067100)

作者简介: 范英宏 (1979—), 女, 博士; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: fyh_bj@163.com

Biography: FAN Yinghong (1979—), female, Ph. D.; * Corresponding author, E-mail: fyh_bj@163.com

收重金属的汇(模拟生物吸收过程),从而会在沉积物和 DGT 装置之间产生一个扩散通量(范英宏等, 2008b). 一般情况下,通过公式计算可以把 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. 在充分搅拌的水体中,通过 DGT 测定的金属浓度可以直接转化为水体金属浓度;而在沉积物和饱和土壤中,对测定结果的解释较为复杂,基于时间的平均通量受到沉积物和 DGT 装置内部的反应和迁移特征等参数的影响. 如何研究 DGT-沉积物相互作用动力学成为研究的关键,Harper 等(1998;2000)开发的扩散通量模型(DGT induced fluxes in sediments and soils, DIFS)可以模拟 DGT 放置到沉积物/土壤介质的时段内,重金属在沉积物固/液两相和沉积物/DGT 之间迁移、转化过程. 基于此,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 Pb 的动力学过程,旨在探讨重金属 Pb 在沉积物固/液两相迁移的动力学过程.

2 材料与方法(Material and methods)

2.1 DGT 及 DIFS 模型原理

试验所用 DGT 装置是由两层装入硬塑料架中的扩散凝胶层和树脂凝胶层组成,还包括一个窗口用于接触所测定的基质(图 1)(Davison *et al.*, 2000). 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态浓度降为 0,进而在扩散凝胶层中形成浓度梯度. 这样 DGT 就形成一个从沉积物到 DGT 装置的扩散通量. 按照 Fick 第一定律可以由浓度梯度按照式(1)计算树脂凝胶的扩散通量 $F(t)$.

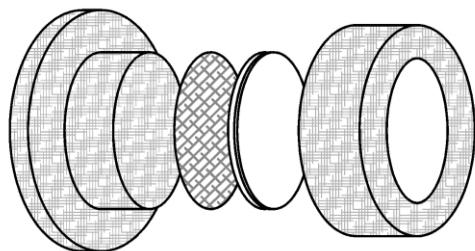


图 1 DGT 装置示意图

Fig. 1 Schematic representation of the DGT assembly

DGT 放置在沉积物中会逐渐把金属富集到树脂层,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(式(2))得到. DGT 界面时

间平均浓度 C_{DGT} 可以利用式(3)计算出来. C_{DGT} 与孔隙水浓度 C_{soln} 的比值 R 可以反映沉积物孔隙水中重金属被消耗后,固相的再补给能力(式(4)). 根据 R 值,可以把沉积物划分为 3 种情况:① $R < 0.1$ 的无补给情况,表示 DGT 界面处孔隙水中金属被消耗后,沉积物固相几乎没有补给;② $R > 0.95$ 的充分补给情况,表示沉积物固相到液相的补给速度足以维持 DGT 界面孔隙水中金属的消耗,且沉积物中可释放的有效态金属量足够大;③当 R 介于上述两者之间的部分补给情况,表示 DGT 界面处孔隙水中金属被消耗后,沉积物固相释放金属的补给速度小于 DGT 消耗的速度.

在 DGT 放置过程中,孔隙水中的金属一直被 DGT 消耗,固相吸附态重金属就会通过解吸来补偿这种消耗. DIFS 模型对沉积物中重金属的反应过程一般采取比较简单的描述,通常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方程式(5). 该反应的平衡状态用分配系数 K_d ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 来定义, K_d 越大,表示金属从固相到液相的迁移能力越大. 解吸出来的金属通过扩散迁移到 DGT 表面,金属元素沉积物中的扩散常数 D_s 需要进行校正(Berner, 1980; Boudreau, 1996). 吸附-解吸动力学常数及特征反应时间 t_c 决定了 DGT/沉积物界面处孔隙水浓度的消耗程度,其中, t_c 用于反映沉积物系统固/液两相平衡被打破后,恢复平衡所需时间. 在沉积物中与颗粒有关的金属解吸速率常数有很广的范围,考虑到 DGT 典型的放置时间为 24h,因此,本研究速率常数的时间尺度选择小于 24h.

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

$$M = \int_0^t F(t) dt = \frac{\phi_d D_0}{\Delta g} \int_0^t C_a(t) dt \quad (2)$$

$$C_{DGT} = \frac{\sum_0^t C_a(t) dt}{t} = \frac{M \Delta g}{D_0 t} \quad (3)$$

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

$$C_{soln} \frac{k_{-1}}{k_1} \rightarrow C_s \quad (5)$$

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

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

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

式(1)~式(8)中, $F(t)$ 是 t 时刻 DGT 界面金属的扩散通量($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ϕ_d 是扩散层的孔隙度(无量纲), D_d 和 D_0 分别为金属在扩散层和水溶液的扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), Δg 是扩散层厚度(cm), $C_a(t)$ 是 DGT 表面孔隙水金属浓度($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), t 是 DGT 的放置时间(h), M 是在放置时间 t 内 DGT 树脂凝胶单位面积上富集的金属量($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$), C_{DGT} 为 DGT 界面处孔隙水的时间平均浓度($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), C_{soln} 为孔隙水中重金属浓度($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), C_s 为固相重金属浓度($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 和 k_{-1} 分别为吸附和解吸动力学常数(s^{-1}), D_s 为沉积物中金属的扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ϕ_s 为沉积物的孔隙度(无量纲), R 为浓度 C_{DGT} 与孔隙水金属浓度比值(无量纲),它受沉积物中可向液相补给的有效态金属容量和吸附解吸动力学参数共同影响, t_c 是沉积物系统平衡被打破恢复平衡所需的时间(s), P_c 是单位体积孔隙水所对应的沉积物颗粒质量($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), K_d 为平衡状态时重金属在固相和孔隙水之间的分配系数($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

DIFS 模型则对 DGT/沉积物相互作用系统进行模拟,并可以计算特征反应时间 t_c (Harper *et al.*, 1998; Degrye *et al.*, 2003; Ernstberger *et al.*, 2005).模型所需参数包括 K_d 、 R 、 P_c 、 ϕ_s 、 ϕ_d 、 D_s 、 D_d 、 C_0 、 Δg (Harper *et al.*, 2000),其中,扩散层孔隙度 ϕ_d 、扩散层厚度 Δg 和放置时间 t 都为已知;初始孔隙水浓度 C_0 、 K_d 、 R 及颗粒浓度 P_c 和 ϕ_s 等参数通过试验及计算获得(范英宏等 2008b).将 K_d 和 R 作为输入参数,则利用 DIFS 模型计算 t_c 和选定时间沉积物液相和固相重金属浓度.

2.2 DGT 试验模拟及模拟参数获取

在大辽河水系的上游、中游和下游的城市断面的 S1、S2 和 S3 点采集的沉积物样品,每个样品采集

约 2kg 沉积物,放于聚乙烯密封袋冷冻保存.带回实验室过 2mm 筛,混合并搅拌均匀,装入到 PVC 容器中.在沉积物表层加入现场采集的上覆水(约 5cm),放置 DGT 进行试验模拟(范英宏等 2008a; 2008b; 范英宏 2008).S1、S2 和 S3 样品生物有效态(非稳态)Pb 金属含量分别为 14.51、7.11 和 7.93 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (范英宏 2008).倒掉上覆水,用注射器取 50g 饱和沉积物放入 50mL 的离心管中,在 3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30min,上清液过 0.45 μm 滤膜获得孔隙水(Wang *et al.*, 2004),加入 10 μL 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 酸化保存,用 ICP-MS 测定孔隙水中重金属 Pb 含量.S1、S2 和 S3 样品初始孔隙水浓度分别为 11.78、97.88 和 55.69 $\text{pmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ (范英宏 2008).利用 DGT 测定金属浓度与孔隙水中金属浓度的比值获得 R ;用连续提取方法获得的非稳态金属含量 C_s 与孔隙水中金属浓度 C_{soln} ,并通过公式(6)计算分配系数 K_d (Han *et al.*, 1996; 范英宏, 2008); P_c 及孔隙度 ϕ_s 获取方法详见文献(范英宏等 2008a; 2008b).

3 结果(Results)

3.1 模拟参数

在上述试验的基础上,获得 DIFS 模型模拟所需参数(表 1)(范英宏 2008).由表 1 可知,对于沉积物样品 S1,非稳态 Pb 的含量和分配系数 K_d 最高,Pb 的扩散系数也最大,且 DGT 测定的金属平均浓度与孔隙水中金属浓度的比值 R 接近于 1.说明 DGT 表面孔隙水中 Pb 被 DGT 消耗后,固相非稳态 Pb 通过解吸补给的速度基本能抵消 DGT 的消耗,且在放置时间 24h 内,非稳态 Pb 的量足以补给 DGT 的消耗.因此, DGT 界面处孔隙水 Pb 的浓度在放置时间内基本维持在初始浓度值(11.78 $\text{pmol} \cdot \text{cm}^{-3}$).而对于沉积物样品 S2,非稳态 Pb 的含量和 K_d 最低, R 值接近于 0.说明 DGT 界面孔隙水中 Pb 被消耗后,从固相中通过解吸释放补给 Pb 的量很小, DGT 界面处

表 1 DIFS 模型输入参数

Table 1 Input parameters of the DIFS model

样品号	$K_d /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	R	$P_c /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ϕ_s	ϕ_d	$D_s /$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_d /$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$C_0 /$ ($\text{pmol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$\Delta g /$ cm
S1	15273.7	0.95	1.73	0.61	0.95	3.52×10^{-6}	6.34×10^{-6}	11.78	0.094
S2	350.6	0.08	2.69	0.50	0.95	2.85×10^{-6}	6.16×10^{-6}	97.88	0.094
S3	695.0	0.39	2.90	0.48	0.95	2.75×10^{-6}	6.16×10^{-6}	55.69	0.094

孔隙水中 Pb 浓度在放置时间内随时间增加逐渐降低. 而沉积物样品 S3 非稳态 Pb 含量和 K_d 值则介于前两者之间, R 值为 0.39, 说明固相补给能力介于 S1 和 S2 样品之间.

3.2 模拟结果

把表 1 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, 模拟结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 对于 S1 沉积物样品 (R 值接近于 1 的), DGT 界面处孔隙水中 Pb 浓度在整个放

置时间 t 内基本保持在初始浓度左右. 当靠近 DGT 界面处孔隙水中金属 Pb 被 DGT 富集后, 固相非稳态 Pb 就释放出来补偿这个消耗. R 值接近于 1 的先决条件为溶质在沉积物和扩散层中的扩散速率非常快, 且沉积物固相的补给容量非常大. 因为沉积物中溶质的扩散速率通常都比较慢, 所以, 充分补给情况通常是由金属从固相快速地释放迁移到液相. 靠近 DGT 表面沉积物中固相非稳态 Pb 随放置时间的增加逐渐被消耗.

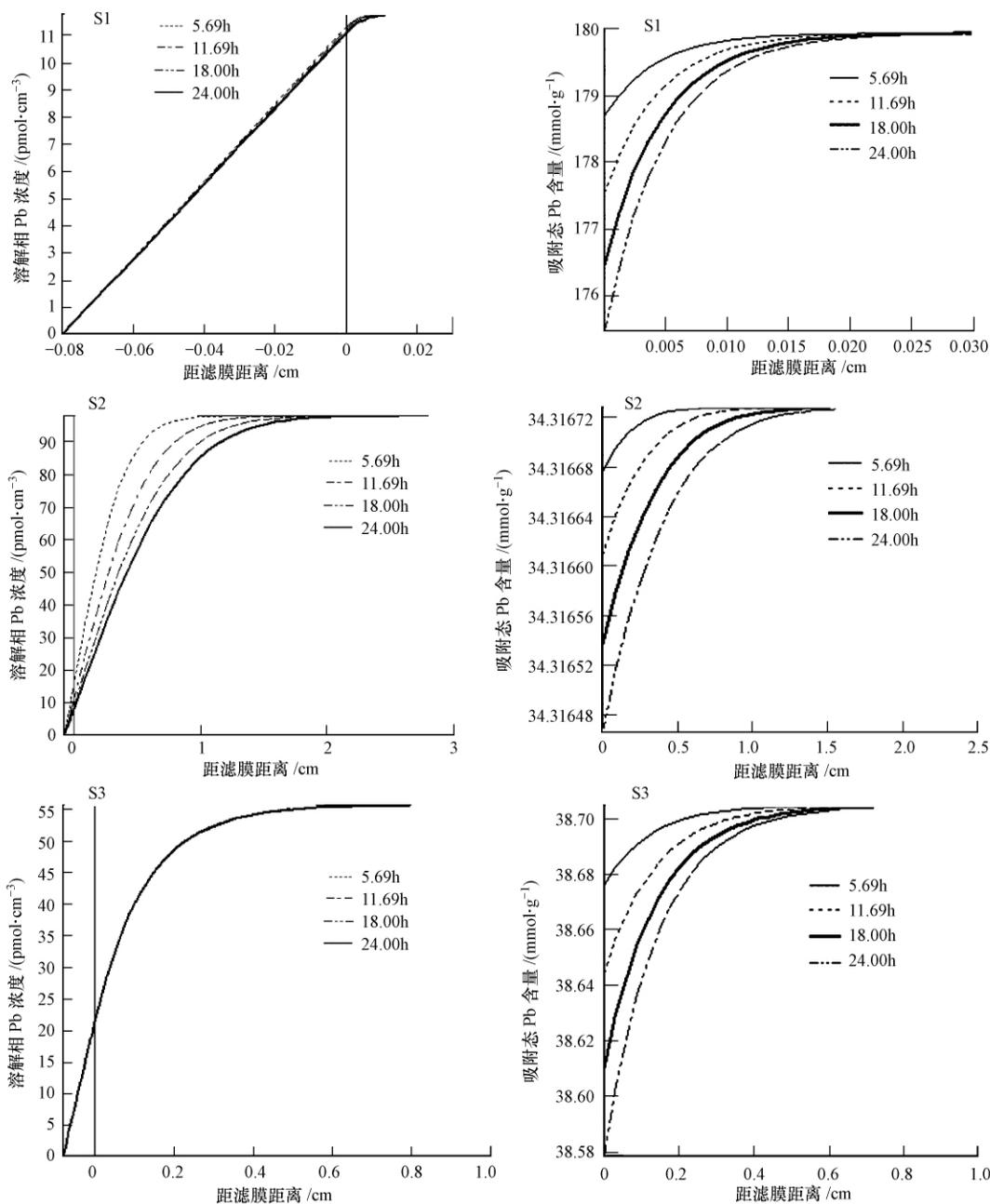


图 2 不同补给情况下 DIFS 模型输出图形(图中竖直线表示滤膜)

Fig. 2 DIFS outputs of different sustained cases

对于 S2 样品 (R 接近于 0), 当靠近 DGT 处孔隙水中的 Pb 被 DGT 富集后, 非稳态 Pb 释放得很慢, 或者释放出来的金属 Pb 扩散得很慢, 沉积物固相相对孔隙水中的 Pb 几乎没有补给. 在本研究中, 由于沉积物中 Pb 的扩散速率相差不大, 主要是由于金属从固相解吸的速率比较慢. 因此, 靠近 DGT 处孔隙水中 Pb 浓度在整个放置时间内逐渐下降, 而沉积物中非稳态 Pb 随着放置时间的增加逐渐被消耗.

对于 S3 样品 ($R = 0.39$), 靠近 DGT 处孔隙水中 Pb 浓度在放置时间内基本维持一个低于初始孔隙水浓度的值. 当靠近 DGT 界面处孔隙水中金属 Pb 被 DGT 富集后, 固相非稳态 Pb 就释放到孔隙水并通过扩散补偿这个消耗. 同时, 沉积物中吸附态 Pb 随着放置时间的增加逐渐被消耗. 但是, Pb 从固相释放并迁移到 DGT 界面的速率不足以维持使界面附近的 Pb 有效浓度等于孔隙中 Pb 有效浓度. 综上所述 R 值能够定量地反映沉积物固相供给溶质的能力.

4 讨论 (Discussion)

沉积物中非稳态 Pb 含量和分配系数 K_d 反映了沉积物固相中可以向液相释放的潜在有效态金属容量的大小和 Pb 从固相到液相迁移的能力. 但 K_d 是基于平衡原理的, 不能反映生物吸收而造成孔隙水中金属浓度消耗后, 重金属从固相到液相的释放动力学过程. 试验结果表明, DGT 测定金属浓度 C_{DGT} 和孔隙水中金属浓度 C_{soln} 的比值 R 则反映了沉积物中固相重金属向孔隙水补给的情况. R 值越大, 说明在 DGT 放置过程中重金属从固相到液相的量比较大. 由 DIFS 模型参数输出结果及计算结果 (表 2) 可知 R 受沉积物中非稳态 Pb 含量、 K_d 、特征反应时间 t_c (解吸速率常数 k_{-1}) 以及扩散系数等因素共同影响. 对于非稳态 Pb 含量比较高, 且 K_d 值和解吸速率常数比较大的沉积物, 当孔隙水中的重金属被消耗后, 固相对液相的补给作用比较大, 可以使 DGT 界面处孔隙水 Pb 浓度基本维持在最初的浓度值. 而对于 S2 和 S3 样品, 非稳态金属 Pb 含量差别不大, K_d 值虽有差别, 但还没有出现数量级上的差别. 对于 K_d 值较大的 S3 样品, R 值较大, 这可能是由于 S3 样品 Pb 的解吸速率常数比 S2 样品大所致.

由表 2 和图 2 还可知, 非稳态 Pb 含量较高、 K_d 较大的 S1 样品, 其解吸速率常数比较大, R 值接近

于 1, DGT 在放置 24h 后, 只是在距离 DGT 表面不到 0.03cm 范围内沉积物中非稳态 Pb 被消耗. 这主要是由于 S1 样品生物有效态金属容量比较大, 很小范围内吸附态 Pb 的量就可以满足 24h DGT 的消耗. 而对于 K_d 值较小的 S2 和 S3 样品, 特别是对于解吸速率常数比较小的 S2 样品, 其非稳态浓度消耗范围比较大, 而 S3 样品介于 S1 样品和 S2 样品之间.

表 2 DIFS 模型输出参数及计算得出的释放速率常数 k_{-1}

Table 2 Parametric Outputs of DIFS and rate constants of the release (k_{-1})

样品号	t_c / s	k_{-1} / s^{-1}	吸附态浓度消耗距离 / cm
S1	1.995	1.90×10^{-5}	< 0.03
S2	9.999×10^6	1.06×10^{-10}	< 3.00
S3	5832.000	8.51×10^{-8}	< 1.00

5 结论 (Conclusions)

1) DIFS 模拟结果表明, 对于非稳态 Pb 含量高、 K_d 值和解吸速率常数 k_{-1} 都比较大的沉积物 (S1 样品), DGT 表面孔隙水中 Pb 被消耗后, 固相非稳态 Pb 解吸释放到孔隙水中来补给这个消耗. 当补给的速度足以维持 DGT 的消耗, 且固相的可补给非稳态金属容量非常大时, 在放置过程中 DGT 表面孔隙水浓度基本维持在初始浓度值.

2) 对于非稳态 Pb 含量比较低、 K_d 比较小且解吸速率常数 k_{-1} 非常小的沉积物样品 (S2 样品), DGT 表面孔隙水中 Pb 被消耗后, 固相 Pb 解吸释放速率非常慢, 固相对液相的补给非常小, 因此, DGT 表面处孔隙水中 Pb 的浓度随时间增加逐渐降低, R 值接近于 0.

3) 对于非稳态 Pb 含量和 K_d 值适中、解吸速率常数较高的沉积物 (S3 样品), DGT 表面孔隙水中 Pb 被消耗后, 固相 Pb 的解吸释放速率低于液相 Pb 的消耗速率, 但在放置过程中使 DGT 表面孔隙水 Pb 浓度维持在一个低于初始浓度的水平.

4) 数值模拟结果表明, 沉积物对液相的补给能力受生物有效态金属容量大小、平衡分配系数 K_d 、解吸速率常数及扩散系数等因素共同影响. 由于扩散系数差别不大, 而且都比较慢, 则主要受其它因素影响. 在本研究中, 非稳态 (生物有效态) 金属容量大小和解吸速率常数的影响比较显著.

责任作者简介: 范英宏 (1979—), 女, 博士后, 主要从事土壤沉积物重金属污染评价和迁移转化的研究. E-mail: fyh_bj@

163. com.

参考文献 (References):

- Berner R A. 1980. Early Diagenesis [M]. New Jersey: Princeton University Press. 241
- Boudreau B P, 1997. Diagenetic Models and their Implementation [M]. Berlin: Springer Verlag. 414
- Davison W, Fones G, Harper M, et al. 2000. Dialysis, DET and DGT: in situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils [A]// Buffle J, Horvai G. In situ chemical analysis in aquatic systems [C]. Chichester: Wiley. 495—569
- Davison W, Zhang H. 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels [J]. Nature, 367: 546—548
- Devries C, Wang F, 2003. In-situ two-dimensional high-resolution profiling of sulfide in sediment interstitial waters [J]. Environmental Science and Technology, 37: 792—797
- Dzombak D A, Morel F M M. 1990. Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide [M]. New York: Wiley Interscience. 393
- Ernstberger H, Davison W, Zhang H, et al. 2002. Measurement and modelling of trace metal mobilisation in soils using DGT and DIFS [J]. Environmental Science and Technology, 36: 349—354
- Ernstberger H, Zhang H, Tye A, et al. 2005. Desorption kinetics of Cd, Zn and Ni measured in soils by DGT [J]. Environmental Science and Technology, 39: 1591—1597
- 范英宏. 2008. 大辽河水系重金属赋存形态及生物有效性研究 [D]. 北京: 北京师范大学. 67; 100—102
- Fan Y H. 2008. The chemical speciation and bioavailability of heavy metals in the Daliao River Watersystem [D]. Beijing: Beijing Normal University. 67; 100—102 (in Chinese)
- 范英宏 林春野 何孟常, 等. 2008a. 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 [J]. 环境科学, 29 (12): 3469—3476
- Fan Y H, Lin C Y, He M C, et al. 2008a. Transport and bioavailability of Cu, Pb, Zn and Ni in surface sediments of Daliao River Watersystem [J]. Environmental Science, 29 (12): 3469—3476 (in Chinese)
- 范英宏 林春野 何孟常, 等. 2008b. 大辽河水系表层沉积物中 Cd 的迁移动力学及生物有效性 [J]. 环境科学学报, 28 (12): 2583—2589
- Fan Y H, Lin C Y, He M C, et al. 2008 b. Kinetics and bioavailability of Cd in the surface sediments of the Daliao River watersystem [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28 (12): 2583—2589 (in Chinese)
- Han F X, Banin A. 1996. Solid-phase manganese fraction changes in saturated arid-zone soils: Pathways and kinetics [J]. Soil Science Society America Journal, 60: 1072—1080
- Harper M P, Davison W, Tych W. 2000. DIFS: a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils [J]. Environmental Modelling & Software, 15: 55—66
- Harper M P, Davison W, Tych W, et al. 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62: 2757—2770
- McLaughlin M J, Smolders E, Merckx R. 1998. Soil-root Interface: Physicochemical Processes. In: Huang P (Eds.). Chemistry and Ecosystem Health [M]. Madison: Soil Science Society of America, 233—277
- Nowack B, Koehler S, Schulin R. 2004. Use of diffusive gradients in thin films (DGT) in undisturbed field soils [J]. Environmental Science and Technology, 38: 1133—1138
- Sparks D L. 2000. New frontiers in elucidating the kinetics and mechanisms of metal and oxyanion sorption at the soil mineral/water interface [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 163: 563—570
- 王小庆 郑乐平 孙为民. 2004. 淀山湖沉积物孔隙水中重金属分布特征 [J]. 中国环境科学, 24 (4): 400—404
- Wang X Q, Zheng L P, Sun W M. 2004. The distribution characteristics of heavy metal elements in the pore water of sediment, Dianshan Lake [J]. China Environmental Science, 24 (4): 400—404 (in Chinese)
- Zhang H, Davison W, Knight B, et al. 1998. In-situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT [J]. Environmental Science and Technology, 32: 704—710
- Zhang H, Davison W, Mortimer R J G, et al. 2002. Localised remobilisation of metals in a marine sediment [J]. Science of the Total Environment, 296: 175—187