

河口有害重金属的转移机理

吴 瑜 端

(厦门大学海洋系)

河口是淡水和海水的交汇区域。在这特定的区域中,同时同处发生着动力、地质、生化和物化等复杂的过程。它是地表上变化最复杂的区域之一。当河水与海水混合时,由于水化学条件发生较大的变化,混合水体中产生难溶物的沉淀、胶体和悬浮物的聚沉以及各界面间的反应。这样,当工业排放的重金属废污,经河流注入河口时,重金属可能产生转移。不同的河口往往有不同的转移机理。因此,河口有害重金属转移机理的研究,无论从元素在海洋中的地球化学循环的观点或从海洋环境保护的需求出发,都有着很大的理论意义和现实意义。

七十年代以来,国际海洋学界十分重视河口诸反应机理的研究,并取得了不少进展。以1973—1974两年为例,据不完全统计,至少发表了有关研究报告十篇之多^[1-3]。1974年5月在伦敦召开的河口化学会议所作的报告中,很大一部分是属于这一方面的。Burton和Liss^[4](1976)就是根据会议的有关学术报告编著出《河口化学》一书。其中论述了影响河口沉积物中重金属含量的过程,并专门讨论了河口沉积物中的汞,以及污染与河口沉积物的关系等。1976年Chen等^[5]提出控制海水中重金属含量的参数有:重金属和沉降固相间的缔合作用;固相沉降特性(共沉淀、聚沉等)对重金属各形式间含量分配的影响;废污中的固相粒度对重金属富集作用的影响;化学淘洗(指固相表面上富集的重金属在不同的化学萃取剂作用下的可萃取度)对生物摄取重金属的影响;不同水系的混合效

应;可溶性废污的扩散过程以及悬浮性颗粒物沉降过程中被吸附重金属的解吸作用等。Windom^[6](1976)突出强调了固—液界面反应的重要性。他提出重金属在咸水环境中地球化学作用主要是:河口颗粒性物质的浮选作用、沉淀作用、吸附作用和解吸作用等。Joffe^[7](1977)重视有机物在重金属迁移过程中的作用。他认为河口沉积物中的重金属含量主要决定于:重金属与颗粒物质的缔合量、沉积物中的有机物质含量和重金属与沉积物中有机碳的亲合力等。以上几篇文章是从各个角度研究了重金属随同固相沉析到海底的机理。此外,1976年Goldberg^[8]着重指出:环境的污染情况均会在河口沉积物中记录下来,它是该河口化学物质和颗粒物互相作用的结果。沉积物不是均一的固相,目前多通过分离测定底质中各沉积相中的重金属含量,以确定重金属向海底转移的机理。根据目前的报导,对沉积物的化学构型的描述有各种不同的分类方法,但是,重金属向海底转移的主要机理,归纳起来,可以分为以下三个过程:

一、无机、有机胶体的吸附和解吸作用

Perkins等^[9](1973)全面总结了英国各大河流,河口沉积物中重金属的含量,并取近岸沉积物中重金属的含量为参比*,发现只有

* 河口沉积物污染程度的参比值的选择不尽相同,有的取15—16世纪工业革命前的沉积物;有的取未受污染地区的近岸沉积物;有的取未受污染区的粘土和页岩的含量平均值;有的取深海粘土的平均含量。

Solway Firth 的底质未受污染, 其他受污染的河流水体中的重金属明显地富集在河口的沉积物中, 详见表 1. 河水中的可溶性物质和河生沉积物从淡水进入咸水后, 由于环境条件的变化*(如电解质浓度、pH、 E_h 的变化等)化学物质必然在河口海域重新建立平衡. 如水相中可溶性简单铁离子的浓度和介质的 pH 的关系为:

$$\log [Fe^{3+}] = 4 - 3pH \quad (18^{\circ}C \text{ 时})$$

表 1 污染和未污染河口沉积物中
重金属含量的比较

含量 (ppm) 元素	地 名	索尔威 湾 ^a <204 μ m	克莱德 湾 ^b <204 μ m	塞文河 口 ^c <61 μ m	克莱德河 口 ^a 污泥	近岸 沉 ^d 积物
Ni		38	50	36	69	55
Co		16	34	7	60	13
Cr		36	64	71	624	100
Pb		37	86	119	528	20
Zn		63	156	280	1680	95
Cd		<0.1	34	—	7	—
Cu		10	37	38	225	48
备 注		a. Perkin 等 (1973) b. Mackay 等 (1972) c. Stoner (1974) d. Wedepohl (1960)				

pH 每变化一个单位, Fe^{3+} 的浓度改变一千倍. 海水的 pH 比河水高一个单位. 如不考虑其他效应, 海水中的 $[Fe^{3+}]$ 要比河口低三个数量级. 因而在河口海区将有大量的水合氧化铁胶体析出. 其他如 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Th^{4+} 和 Zr^{4+} 等在水体中的离子含量和 pH 也有类似的函数关系.

水体氧化还原电位的变化也明显地控制着重金属在水相中的存在形式. 如锰在通气水域, 易从可溶性二价锰转化为难溶性四价水合氧化锰. 二价锰的浓度与环境 pH、 E_h 的关系如下:

$$\log (Mn^{2+}) =$$

$$\frac{2}{0.059} (E_{Mn^{2+}/MnO_2}^{\circ} - 0.12pH - E_h)$$

河水 pH = 7, $E_h = 0.81$ 伏, 海水 pH = 8, $E_h = 0.75$ 伏. 当河水入海后, 大量 Mn^{2+} 转

化为水合氧化锰的胶体, 使 Mn^{2+} 的浓度降低二个数量级.

陆生的腐殖质进入河口后, 往往以胶体或更粗的分散相析出. 它往往是以一种有机胶膜(附着在其他固相表面的胶体)的形式存在. 它与上述水合金属氧化的胶膜不同, 呈现负电性, 其荷电量平均高达 2meq/g. 在腐殖酸中羧酸基团占总官能团一半, 其他为羟基和氨基. 以上荷正电或负电的胶体, 都是河口海域中良好的吸附剂. 海水体系中的吸附作用, 早就引起海洋化学工作者的重视. Krauskopf^[10] (1956)、Kharkar 等^[11] (1968) 及 Evans 和 Cutahall (1973) 等前后在实验室模拟了海水中粘土矿物、新生水合氧化物以及河生悬浮物对重金属的吸附和解吸作用. Rashid^[12] (1974)、Murray 和 Meinke^[13] (1974) 分别研究了海洋沉积物吸附重金属的影响. 结果发现腐殖质对铜、锌有特别强的吸附能力, 天然含腐殖质的沉积物铜、锌的吸附量分别为 3.66、28.7 毫克/公斤, 在生活废水等于 0% 的天然河水中它对镉的吸附量可达 90% 以上, 当生活废水高达 100% 时, 吸附量只剩下 35%. Feick 等^[14] (1972)、Lockwood 和 Chen^[15] (1973) 先后发现汞和河水悬浮物组成的吸附合物进入河口海域后, 由于水体氯度的剧增, 吸附合物上的汞与水相中的氯离子组成稳定的氯络合物, 使汞从沉积物表面释放而转到水相. Krenkel^[16] (1974) 进一步测定了海水中各种类型沉积汞吸附合物上汞解吸过程的动力学, 发现解吸作用主要产生在无机矿物相, 而粘土和有机相上的解吸作用是很小的. 锌的行为也和汞相似. 反之, 吸附在沉积物上的铬在海水中不解吸. 水合高价金属氧化物胶体上的银和钴的解吸量更微.

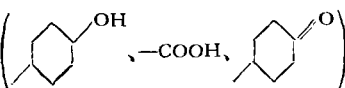
1976 年我们测定了长江口沉积物各相间重金属含量的分配, 结果列于表 2. 由表中数

* 从水化学观点来看河口海区是属过度性环境, 各种水化学结构均处在介稳状态.

表2 长江口沉积物各相间
重金属含量的分布(%)

	水可溶相	可交换相	酸可溶相	有机相
Cu	(0.90 ± 0.30)	(0.05 ± 0.02)	(90 ± 15)	(7.3 ± 0.25)
Cr	(7.0 ± 4.0)	(3.0 ± 0.15)	(71 ± 15)	(6.6 ± 2.3)
Hg	(17 ± 8.0)	(15 ± 6.0)	(64 ± 20)	(46 ± 14)

据明显看出,无机、有机胶体(酸可溶相)物质对重金属的吸附作用,是重金属在河口海域从水相转移到沉积相的主要机理。特别是在南区生活排污口下游,水体中腐殖质的含量较一般水体为高,腐殖质是一种无定形的有机高分子胶体,它对疏水无机三氧化物(R_2O_3)胶体有保护作用,使它在少量电解质作用下不易絮凝。这样,胶体粒子能随河流漂移到较远的距离,直到盐度较高的河口才开始絮凝析出、缓慢沉降。因此这些悬浮粒子在水相中有足够的时间富集较大量的重金属。沉积物粒径的大小,决定了固相的表面力场,粒子愈细,表面积愈大,能吸附较多的吸附质。但这类吸附多属物理吸附,选择性较差,结合比较不牢。有机胶体腐殖质上的

含氧基团()和无

机胶体上的OH基团都能增强它们对重金属的选择吸附能力,且键结合得较为牢固。现以铜为例,对比固相化学本质和沉积粒径大小对重金属富集能力的影响,结果见图1。从图不难看出,除个别点外,铜的含量随 Fe_2O_3 或Org-M(腐殖质)含量的增加而升高。中数直径 d_{50} 的点则跳动较多。Gardiner^[17]利用河泥和天然固相为吸附剂,测定他们对 ^{115}Cd 、 ^{64}Cu 和 ^{203}Hg 的吸附能力,也发现腐殖质的吸附能力比粘土和高岭土高二个数量级,所以在吸收过程中腐殖质起着主要作用。

我们对长江口底质中各相分析的结果:沉积物中腐殖质含量和它对铜的富集能力的定量关系,统计的结果为:

$$T-Cu \text{ (毫克/公斤)} =$$

$$1.43 + 2.18 \text{Org-M (克/公斤)}$$

即在底质复合体中腐殖质对铜的富集容量为2.18毫克/克; Fe_2O_3 对铜的富集容量较低(1.5毫克/克)

$$T-Cu \text{ (毫克/公斤)} =$$

$$-4.3 + 1.5 Fe_2O_3 \text{ (克/公斤)}$$

Rashid 测定了从海洋沉积物中分离出来的腐殖酸对Co、Ni、Mn、Zn和Cu的交换吸附作用,也发现它对Cu有特别高的选择性,吸附容量可达97.5—150毫克/克。Durgaprasada^[18]

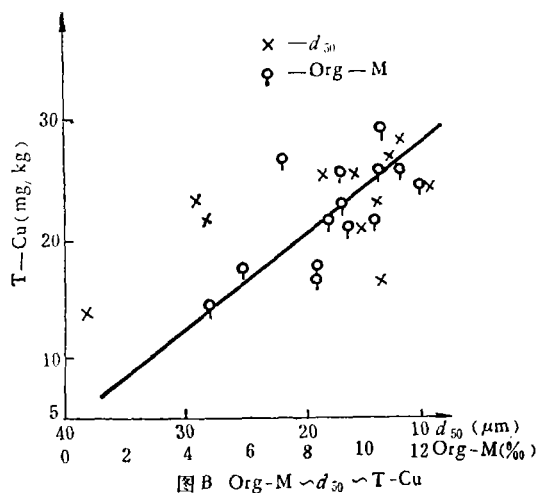
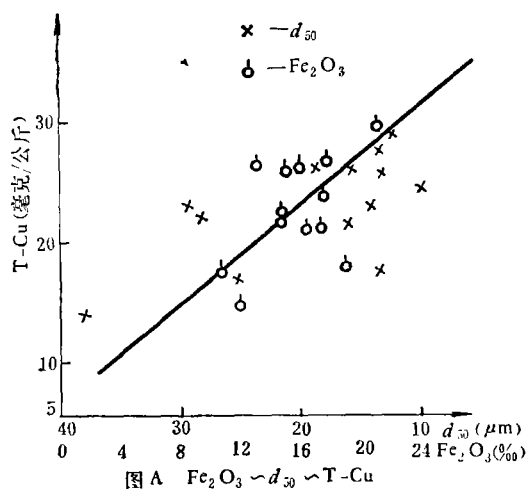


图1 化学本质和 d_{50} 与重金属含量关系
(长江口海域1976年数据)

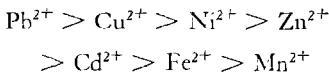
曾报导由于吸附作用 Pb、Cu、Sn、V 和 Cr 富集在近岸咸淡水混合的底质粘土中。同时这种吸附作用的趋势决定于水相或沉积相中有机腐殖质的含量及其与重金属结合程度的大小。

二、固相表面有机物与 重金属的螯合作用

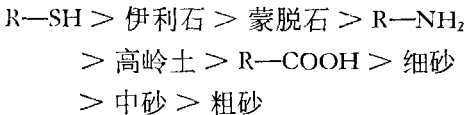
天然水中有机物，几乎都是水生生物的分泌、排泄等代谢产物，以及死生物组织的破裂、溶解、氧化的产物。其中对地球化学来说比较重要的是可溶性部分。这部分有机物归纳起来有：碳水化合物、蛋白质及其衍生物、脂肪酸、羧酸和维生素等。这些有机化合物在水体中，最后都聚合成腐殖质。

天然水中的各种矿物质不同程度上都会吸附水体中可溶性有机物。吸附在固相界面上的有机物，将在一定范围内改变水相中无机离子和固相表面反应的平衡关系，从而影响到有关元素的迁移机理。这种现象近年来引起了地球化学工作者的重视。

Saxby^[19] (1969) 全面评述了沉积物中重金属和有机物的络合作用。近年来，Schniter 和 Khan^[20] (1972) 讨论了重金属和腐殖质间的相互作用，得出 Irving Willain 系列的稳定顺序如下：



Reimer 和 Krenkel^[21] (1974) 总结了各种类型沉积物中有机物对无机氯化汞的富集能力，发现其富集的速率和容量的顺序如下：



早在 1967 年 Kalle 就在海水中检出黄色腐殖质，因而称之为“黄色物质” (yellow substance 或 Gelbstoff)。近年来，Parker 等 (1972)、Newman 等 (1973) 利用 ¹³C 示踪法研究海洋腐殖质，发现河口腐殖质的组分介于陆

生和水生腐殖质之间。Hair 和 Bassett^[22] (1973) 测定了美国东岸河口海域颗粒性和可溶性腐殖质的含量分布。他们发现颗粒状腐殖质占总量的 85%，同时指出，这种颗粒状腐殖质是可溶性有机物、长时间连续沉淀的结果。Head^[23] (1976) 特别强调河口腐殖质对重金属的富集作用。我国科学院地理研究所等单位也对腐殖质处理重金属废水作了专门研究。

Chester^[24] (1970) 和 Gibbs (1973) 测得未污染的巴西亚马逊河和阿拉斯加育空河沉积物中重金属在各相间的分布如表 3。由表看出，在上述河流中，重金属的迁移过程，水合铁、锰氧化物对重金属的吸附起主要的作用，其次才是有机金属络合作用。长江口沉积物中与有机络合的 Hg、Cu、Cr 分别占转移总量的 (46±14)%、(7.3±0.25)% 和 (6.6±2.37)%。除汞外，仅有少量的铜和铬是由于和固相表面的有机物组成稳定的有机络合物而转移。表面有机膜对金属的富集作用显然要比内表面很大的腐殖酸弱得多。相反，它对无机胶体起抗聚沉作用是主要的。长江流量大、流速快，抗聚沉作用的影响更为明显。

表 3 未污染河流沉积物各相间
重金属含量的分布 (%)

	可被中性 HgCl ₂ 洗脱		被水合铁锰氧化 物吸附		有机金属 络合	
	亚马逊河	育空河	亚马逊河	育空河	亚马逊河	育空河
Cu	5	2	9	4	6	3
Ni	3	3	45	49	13	16
Co	8	5	28	30	20	13
Cr	4	3	3	8	8	15

三、粘土矿物对微量金属的 离子交换作用

一般河流都载带有大量的高岭土、伊利

石和蒙脱石等无机矿物碎屑。它们是粘土矿物,能选择交换水相中的某些微量金属离子。如当低价的离子置换了蒙脱石中的高价离子时 ($Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$), 硅酸盐薄层结构上出现了荷电点位。该点位带负电。如果 400 个 Si^{4+} 中有一个被 Al^{3+} 置换, 该矿物就具有 2meq/100g 的交换容量。据估计约有 80% 交换上去的正离子处于硅酸盐层块之间, 而 20% 是表面交换吸附。这是符合上述理论推断的。高岭土和其他许多海洋中的矿物都具有类似的性质。表 4 介绍海洋沉积物的交换容量和它的特性关系。

表 4 沉积物的交换容量和沉积物特性关系

沉积物特性		阳离子交换容量 (毫克当量/100克)	
SiO_2/R_2O_3	<0.001mm (%)	全部沉积物	<0.001mm 部 分
3.49	38.50	21.44	
5.31	37.35	20.20	49.00
5.91	21.93	18.50	42.13
6.33	38.86	22.24	49.74
15.18	43.10	23.60	59.39
17.54	33.54	19.74	45.30

Karka 等^[25] (1968) 报导亚马逊河沉积物中粘土矿物的组成为: 高岭土、伊利石、蒙脱石各占 33%、38% 和 29%。对重金属的交换吸收能力, 蒙脱石 > 伊利石 > 高岭土。并根据其在淡水中的吸附和在海水中脱附作用, 进行河流输送量的计算。粘土矿物在河水中交换吸附重金属之后, 形成交换吸附合物。它随同河水入海, 在河口与海水逐步混合。当水体盐度不断升高时, 交换吸附合物上的微量金属离子, 不同程度上被海水中所富含的 Na^+ 、 Mg^{2+} 竞争顶替, 结果使微量金属重新洗脱回到水相。因而从地球化学观点出发, 有人认为河流中悬浮固相对微量元素的载带, 实际上起着把微量元素输送给海洋的作用(严格地说应指无机简单离子部分)。而从环境保护观点来看, 则关系到进入海洋中的污染物质的净化作用和二次污染的问题。

如无机交换剂上的 Ag、Co、Hg 和 Mo 进入海洋后均为无机盐所洗脱(在有机物上的吸附物则不然)。长江口沉积物用天然海水进行洗提时, 分离出来的交换相中 Cu、Cr、Hg 的含量甚微, 分别为 $(0.05 \pm 0.02)\%$ 、 $(3.0 \pm 0.15)\%$ 和 $(12 \pm 6.0)\%$, 在长江口海域的有害重金属的迁移过程中, 交换吸附过程所起的作用是最小的。这也和亚马逊河和育空河的结果一致。在长江口的底质中, 有机质的比重沿河口方向而增加。底质的 E_h 值与有机质平行由 +500 毫伏下降到 -60 毫伏。在南区排污口下游, 水体中“游离”或称“裸体”的粘土矿物所占比重不大, 因而与其他有机物含量较低的海域不同, 重金属与粘土矿物的活性基团起交换反应的机会不多, 是无机、有机胶体膜的吸附起主导作用向远离河口的方向沉析。

总之, 重金属转移过程的机理, 包括了固-液界面反应的上述三个过程。它们之间是有联系的, 不能截然分开。由于各河口的地理特点, 环境和潮汐等条件的不同, 沉积物的来源和类型, 水体中的组成均有差异。因而各河口所反映出来的机理有它的特殊性。

参 考 资 料

- [1] Gibbs, R. J., Science, **180**, 71(1973).
- [2] Hahnes, C. W., Environ. Sci. Technol., **8**, 255(1974).
- [3] Fukai, R. et al., Estuar. & Coast Mar. Sci., **3**(2), 177(1975).
- [4] Burton, J. D. and Liss, P. S., Estuarine Chemistry, (1976).
- [5] Chen, K. Y. and Lockwood, R. A., Environ. Engin. Division J., **102**(EE2), 347 (1976).
- [6] Windom, H. L. and Duce, R. A., Marine Pollutant Transfer, (1976).
- [7] Joffe, D. and Walters, J. K., Sci of the Total Environment, **1**(1), 1(1977).
- [8] Goldberg, E. D., Oceans, **19**(s), 18(1976).
- [9] Perkins, E. J., et al., Mar. Pollut. Bull., **4**, 59, (1973).
- [10] Krauskopf, K. B., Geochim. et Cosmochim. Acta, **9**, 1(1956).
- [11] Kharkar, D. P. et al., ibid, **32**, 285(1968).

(下转第 51 页)

面积滞尘能力的大小,又应考虑全树的总叶面积.例如,悬铃木虽然单位叶面积的滞尘能力尚不算很强,但它的树冠高大,枝叶浓密,总叶面积很大,所以全树的滞尘能力就很强.

三、绿化植物减少空气含菌量的效应

判断空气清洁程度除测定有害气体及灰尘等的含量外,含细菌的数量也是一个重要的指标.绿化树木不仅能降低空气中的灰尘和有害气体浓度,并且能减少细菌的数量.

我们于1975年在南京市选择了不同类

表6 城市中各类地区空气含菌量比较

类型	地 点	人流、车辆及绿化状况	每立方米空气含菌数
公共 场所	火 车 站	人多、车多	49700
	百 货 公 司	人多	21100
	电 影 院	人多(不流动)	8460
街 道	南 伞 巷	人多、车多、基本无绿化	44050
	新 街 口	人多、车多、绿化好	24480
	太 平 路	人较少、车多、绿化好	7850
	西 康 路	人少、车少、绿化好	5530
公 园	玄 武 湖	水面公园,游人多	6980
	和 平 公 园	街道公园,游人较少	4940
	灵 谷 寺	森林公园,游人少	1372
机关	市 防 疫 站	人少、绿化好	3460
植物园	植物研究所	人少、树木茂密	1046

表7 各类林地和草地的空气含菌量比较

类 型	每立方米空气含菌数	类 型	每立方米空气含菌数
松 树 林 (黑松)	589	樟 树 林	1218
草 地	688	喜 树 林	1297
		麻 栎 林	1667
柏 树 林 (日本花柏)	747	杂 木 林	1965

型的场所,如绿地、草地和不同树种的林地,进行了空气含菌量的比较观察,结果见表6和表7.

由表6可知,各类地区中以公共场所的空气含菌量最高,街道次之,公园、机关又次之,城郊植物园最低.最高与最低之间可达数十倍.

空气含菌量首先与人流密度和车辆多少密切相关,人流和车辆越多,带来的细菌也越多.其次,树木对空气的含菌量影响也很大,因为,树木能吸滞、过滤灰尘,使空气中灰尘减少,从而减少了细菌数量;另一方面,一些树木的叶子能分泌杀菌素,可杀死某种细菌.

由表7可看出,各类林地和草地都有一定的灭菌作用.其中松林中细菌最少,草地次之,柏树林,樟树林又次之.松林、柏林及樟树林的灭菌能力较强.草地上空的含菌量很低,其主要原因是草皮复盖了土壤表面,减少了尘土飞扬,从而减少了细菌的扩散.

.....

(上接第11页)

[12] Rashid, M. A., Chem. Geol. **13**(2), 15(1974).

[13] Murry, C. N. and Meinke, S., J. Oceanog. Soc. Joq., **30**(5), 216(1974).

[14] Feik, et al., Sci. N. **175**, 1142(1972).

[15] Lockwood, R. A. and Chen, K. Y., Environ, Sci. Technol., **1**, 1028(1973).

[16] Krenkel, P. A., J. Water Pollut. Contr. Fed., **46**, 352(1974).

[17] Gardiner, J., Water Res, **8**(3), 157(1974).

[18] Durgaprasada, R. N. V. N. et al., Nature, **245**(5423), 256(1973).

[19] Saxby, J. O., Rev. Pure Appl. Chem., **19**, 131 (1969).

[20] Schniter, M. and Khan, S. V., Humic Substance in the Environment, (1972).

[21] Reimers, T. S. and Krenkel, P. A., J. Water Pollut. Contr. Fed., **46**, 352(1974).

[22] Hair, M. E. nd Bassett, C. R., Estuard Coast Mar. Sci., **1**, 107(1973).

[23] Head, P. C., Mans Influence on the Marine Environment, (1976).

[24] Chester, R. and Messiha-Hanora, R. G., Geochim et Cosmochim Acta, **34**, 1121(1970).

[25] Kavka, D. P., et, al., ibid, **32**, 285(1968).