

1. 氰化物溶液在常压回流条件下, 氧化水解反应和水解反应服从一级反应动力学规律。在 pH12.0, 氰化钾溶液氧化水解一级反应速率常数为  $5.3 \times 10^{-3}/\text{min}$ , 水解一级反应速率常数为  $2.37 \times 10^{-3}/\text{min}$ ; pH8.5 和 9.0 的含氰造气废水, 氧化水解一级反应速率常数分别为  $1.01 \times 10^{-2}/\text{min}$  和  $0.93 \times 10^{-2}/\text{min}$ , 水解一级反应速率常数为  $2.52 \times 10^{-3}/\text{min}$ 。

2. 氰化物水解反应速度与溶液的 pH 无关, 而氧化水解反应是一个酸催化反应。

3. 氰化物在以  $\text{CN}^-$  形式存在于溶液中时, 进行氧化水解反应处理需调溶液 pH12 以上, 否则有剧毒的 HCN 逸出。若溶液中存在一定量的  $\text{Fe}^{2+}$ , 由于生成亚铁氰络合物, 可将 pH 降至 7—9 进行氧化水解反应处理, 这样, 即可加快氰化物的氧化水解反应速度, 又不致于有 HCN 逸出。

## 参 考 文 献

[1] Beckenn, W. E., *Electroplating and Metal Finishing*, 25(12), (1972).

- [2] Chem, D. T. and Eckert, B., *Plating and Surface Finishing*, 63(10), 1976).
- [3] Bollyky, L., *Proc. Int. Ozone Inst. Conf.* 1, 522 (1975)
- [4] Amber-Hi-Lites, *Ion Exchange Treatment Process for Selective Removal of Cyanide*, No 155, pp. 233—239, Rohm and Hass Co., Philadelphia, PA (1977).
- [5] 环保工作者实用手册, 冶金工业出版社, 1984 年。
- [6] Ludzack, F. J. and Schaffer, R. B., *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 34, 320(1962).
- [7] McNulty, J. K., and Kubarewicz, J. W., *Proc 2nd EPA/AES Conf. on Adv. Pollution Control*, 88(1979).
- [8] Hyner, J.; *Plating and Surface Finishing*, 67(6), (1980).
- [9] Cadotte, A. P. et al., *Plating and Surface Finishing*, 68(11) (1981).
- [10] Robey, H. L., *Plating and Surface Finishing*, 70 (6), (1983).
- [11] Mousavi, M. and Sundaram, S. S., *Plating and Surface Finishing*, 69(7) (1980).
- [12] 环境监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1986 年。
- [13] 叶常明, 环境科学丛刊, 6(4,5), (1985)

(收稿日期: 1989 年 1 月 6 日)

## 不同地球化学相中金属元素与河口化学过程

李 飞 永      陈 金 斯

(中国科学院南海海洋研究所)

**摘要** 本文采用一套连续浸提程序, 对珠江口海区七个有代表性采样站的悬浮物不同地球化学相中金属元素分别浸取, 并作含量测定。分开的地球化学相有 6 个: 离子交换和吸附、碳酸盐、易还原、可还原、有机物和硫化物、残渣相等; 测定的元素包括 Al、Fe、Mn、Ti、Cu、Pb、Zn、Cr、Co 和 Ni 等。研究结果成功地用于说明在连续变化的河口, 颗粒金属元素的化学行为, 与环境的作用机制, 相分配和相变化; 成功地用于说明颗粒金属地球化学、河口化学连续变化过程。

随着元素地球化学和环境科学研究的深入发展, 用测定总浓度的简单方法来研究河流和海洋金属元素已显得十分不足。总浓度既无法预测化学反应, 又不能说明生物效应和对环境影响问题。决定元素化学行为和有毒金属毒性的往往不是总浓度, 而是化学形式形态。

天然水金属元素的化学形态可划分成颗粒态、胶体态和溶解态三大类。本文研究的是颗粒态。颗粒态金属的含量往往比胶体态和溶解态的高得多, 有时甚至高几个数量级, 在调节各相、态和形式之间的化学平衡有着重大的作用。化学工作者向来重视这种形态的研究, 曾采用过各种不同分离方法来确定

其不同地球化学相中金属含量。连续浸提法是研究得最多,也是比较成熟的一种,在土壤和沉积物研究中已有一定的应用,但对海洋悬浮物,由于过滤上的困难,此法的应用甚少。为此,我们在总结前人工作的基础上,确立提取程序,把此法进一步用于珠江口海区悬浮物测定,用于河口连续变化过程的研究。

### 研究和分析方法

连续提取法实际上就是多个简单测定方法的组合,用它来分离和测定复杂变化的河口悬浮物不同地球化学相中金属元素虽然麻烦,但应该是可取的。关键的问题是在于选择合适的浸提剂。理想的浸提剂目前还未能找到,但我们却已发现一些浸提剂能和颗粒金属-环境之间的作用机制紧密相关。这就是我们确定实验程序或操作步骤的依据。

在本研究中,我们注意到的另一个问题是确定测定相态。这既取决于选择浸提剂的可能性,又取决于研究的目的。例如,在研究土壤金属形态与植物吸收关系时,人们往往可将金属划分成生物有效态和非有效态两部分,并用 0.1mol/L 盐酸作浸提剂,提取有效态金属。我们研究的是变化复杂的河口环境中,金属元素的地球化学变化,相态的划分就得详细,才能达到说明河口化学问题的目的。

根据上述,我们确定了 6 个测定相态,其简明意义、选用浸提剂和具体操作步骤分述如下:

#### ① 离子交换、吸附相:

这一相是离子间直接反应,固-液间金属转移常常通过这一相而实现,在河口显得更重要。这一相金属能为生物直接吸收,对生物是直接影响的。

于每份悬浮物样品中,加入 10mlmol/L  $MgCl_2$  (pH7) 溶液(样品量大的酌情多加,下同),振荡下浸泡 4 小时,然后于离心机上以 4500 转/分的旋转速度,离心分离 30 分钟,移出清液,用于分析;沉淀用去离子水洗涤,用

于下一相浸提。

#### ② 碳酸盐相:

在河口,由于水体 pH 值的增加,极易产生金属的氢氧化物和碳酸盐沉淀。在①相用过的各个沉淀物中,各加入 10ml 1mol NaAC (pH5),振荡浸泡 4 小时,离心机上离心分离 30 分钟,移出上层清液。

#### ③ 易还原相:

水成结晶氧化锰和一些非晶质水合氧化铁。在沥滤②相之后的沉淀物上加入 8ml 1mol/L  $NaCH_3COO + 0.25mol/L NH_2OH \cdot HCl$  (pH5),后同上述操作,得分析用溶液。

#### ④ 可还原相:

水成铁锰结核中的结晶氧化铁。在上一提取的剩留固体中各加入 15ml 25%  $CH_3COOH + 0.25mol/L NH_2OH \cdot HCl$  (pH2),于 85°C 的水浴上加热 6 小时,然后,同上进行离心分离,分出上层分析清液。

#### ⑤ 有机物和硫化物相:

与有机物和硫化物结合的金属元素,生物生成。将浸提④相后的沉淀物洗涤后,各加 6ml 0.02mol/L  $HNO_3$  和 10ml 酸化到 pH2 的 30%  $H_2O_2$ ,在 85°C 的水浴上加热 2 小时(不时搅拌),然后再加 3ml 30%  $H_2O_2$ ,再加热 3 小时,冷却后加入 5ml 溶于 20% 硝酸的 3.2mol/L  $NH_4AC$ ,振荡半小时,离心分出清液。

#### ⑥ 残渣相:

上述步骤浸提后的剩余固体,包含着存在于岩石和粘土矿物晶格中的陆源金属元素。第①相用  $MgCl_2$  作浸提剂是比较普遍、比较理想的,但根据 Tessler 验证<sup>[1]</sup>,为了完全解吸微量金属,必须把 pH 从 7.0 调节到 5.0。而这样做碳酸盐将稍会溶解,影响下一相测定。考虑到河口 pH 实际,我们仍把它的 pH 定为中性。第②、③相的浸提试剂和浸提步骤, Tessler 也已作过充分验证,认为提取较完全,选择性良好,对样品用于其它相测定,没有什么影响。第③、④相的浸提,我

们采用了 Chester 选用的混合浸提剂<sup>[2]</sup>。这些混合浸提剂能浸提海洋铁锰结核中总铁的 94% 和总锰的 100%，对岩石部分的金属，影响则是很小的<sup>[2]</sup>。

## 实 验

从珠江干流的淡水开始，到珠江口外的海水区为止，共布设有代表性的采样站 7 个（图 1），于 1987 年 5 月（丰水期）出海，分表、底层采集水样，并在现场立即用自制的大型氮气加压过滤装置，通过  $\phi = 0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜，过滤得悬浮颗粒物样品，低温保存。一份样品的水样用量从十几升（淡水）到几百升（海水），所得悬浮物，一般约为 0.5—1.5g。

七个采样站的悬浮物浓度和有关的环境参数见表 1。

样品带回实验室后，充分烘干，准确称重，并用上述连续浸提程序分开各相金属。前 5 个相属非残渣部分，都是浸提溶液，用美国 ARL 公司 3580 型等离子体光谱仪（结合数据处理系统—计算机 PDP11/03）进行等

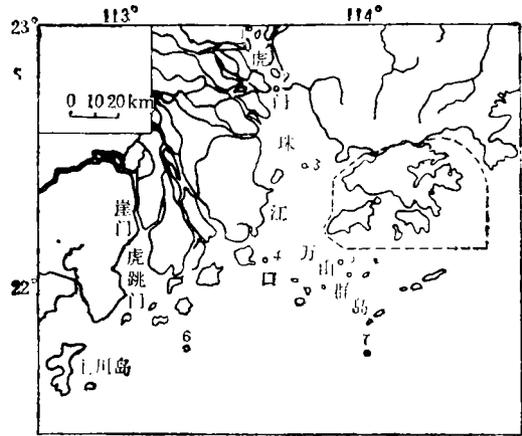


图 1 站位分布

离子体光谱 (ICP) 分析。该仪器测定的相对标准偏差在 5% 以下，对大多数元素的检出限度在  $0.001\mu\text{g}/\text{ml}$  以下。第 6 相是残渣，对我们的研究较为次要。但我们也按照 Philips 公司 PV9100/75 型 X 射线能谱仪的制片程序处理，把它制成薄片，作能谱 (EDAX) 分析。该仪器的绝对灵敏度为  $10^{-18}\text{g}$ ，相对灵敏度则在 0.01% 以下。

各相试样所测定的元素都是 Al、Fe、Mn、

表 1 各观测站悬浮物含量，pH 和盐度变化

站 位		1	2	3	4	5	6	7
盐度 (‰)	表	0.11	0.16	3.94	16.24	16.80	22.32	29.36
	底	0.10	0.14	4.62	21.12	24.60	24.96	34.20
pH	表	7.4	7.6	7.7	7.6	7.6	7.8	8.1
	底	7.4	7.5	7.7	7.8	8.0	8.1	8.2
悬浮物含量 (mg/L)	表	106.1	97.1	12.8	11.2	7.8	3.6	1.8
	底	106.1	124.1	47.8	85.2	18.6	1.4	2.3

Cr、Cu、Pb、Zn、Co、Ni 和 Ti。

## 结 果 和 讨 论

实验数据经计算，整理，最后结果见表 2。表中给出的数据是表、底层水测定的平均值。表中的  $\Sigma\text{I—V}$  是非残渣部分各相金属

的加和， $\Sigma\text{I—VI}$  是悬浮物中各相金属的总加和。由于 Cr、Ni 和 Co 在非残渣部分的含量低，而残渣部分又由于仪器的灵敏度限制，不能准确测定，故未作这三个元素在悬浮物中的总加和计算，以免有较大误差出现。

从“总加和”上看，各种金属元素的测定

表 2 悬浮物中不同地球

元素	相态	站 位						
		1	2	3	4	5	6	7
Al	I	7.6	4.1	10.3	4.5	4.8	4.3	15.3
	II	56.5	24.2	73.4	33.4	23.6	44.7	32.1
	III	28.1	16.3	25.7	18.2	18.4	23.7	19.9
	IV	1682	1387	1625	1299	1529	1307	1103
	V	2359	1462	1782	1938	1581	1181	1116
	ΣI-V	3834	2896	3517	3293	3163	2560	2286
	VI	121900	122000	112900	109300	106700	107300	91300
	ΣI-VI	125700	124900	116400	112560	109840	109840	93600
Fe	I	4.9	4.0	5.8	4.5	2.7	2.6	8.2
	II	524	196	474	324	218	200	159
	III	945	281	1022	867	721	785	682
	IV	5069	4704	7362	4683	5784	5607	6683
	V	1119	732	852	1114	1255	1096	923
	ΣI-V	7661	6317	9716	6992	7982	7691	8456
	VI	48660	45520	44120	46210	40820	40790	43070
	ΣI-VI	56320	51840	53840	53200	48800	48800	51520
Ti	I	0.11	0.04	0.17	0.13	0.07	0.15	0.15
	II	0.06	0.01	0.08	0.06	0.06	0.06	0.07
	III	0.44	0.04	0.13	0.45	0.20	0.28	0.28
	IV	1.1	0.14	1.3	0.52	0.40	0.45	0.40
	V	74.7	66.9	120	40.9	62.2	115	75.5
	ΣI-V	76.4	68.8	122	42.1	63.0	116	76.4
	VI	5764	5051	6278	5878	5617	6164	4804
	ΣI-VI	5840	5120	6400	5920	5680	6280	4880
Pb	I	6.1	3.1	14.3	6.0	6.3	5.8	22.4
	II	18.7	2.9	43.2	33.5	32.6	39.6	95.7
	III	15.3	3.8	32.2	17.8	14.8	23.6	52.6
	IV	41.6	8.5	51.6	26.0	35.2	33.4	44.7
	V	19.7	9.5	23.9	21.4	22.0	31.2	29.2
	ΣI-V	101	27.9	165	105	111	134	225
	VI	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	ΣI-VI	<151	<77.9	<216	<155	<161	<184	<275
Co	I	3.0	0.97	4.0	3.2	1.8	1.4	5.3
	II	1.5	1.9	2.0	1.9	0.12	0.14	0.21
	III	0.18	0.65	0.06	0.18	0.12	0.14	0.21
	IV	3.5	2.8	3.5	2.8	2.1	2.6	2.9
	V	2.0	2.8	2.5	2.3	1.2	1.7	1.3
	ΣI-V	1002	9.2	12.0	10.1	5.3	6.0	9.9
	VI	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	ΣI-VI	-	-	-	-	-	-	-

化学相金属浓度 (mg/kg)

站 相 态 元 素		位						
		1	2	3	4	5	6	7
Mn	I	214	76.6	77.1	76.2	32.8	21.0	20.8
	II	146	162	162	124	73.3	78.9	107
	III	35.0	51.7	21.6	27.7	17.9	21.1	29.2
	IV	103	70.0	87.2	65.3	76.7	80.2	96.4
	V	23.6	29.4	24.1	24.7	11.4	17.6	20.2
	ΣI-V	522	390	372	318	212	219	269
	VI	620	490	526	557	619	619	557
	ΣI-VI	1142	886	898	875	831	838	826
Cu	I	1.7	0.36	5.4	8.8	15.9	20.9	44.3
	II	2.1	1.1	8.6	13.2	36.9	18.1	43.9
	III	1.7	1.4	0.10	5.1	5.8	22.4	55.9
	IV	10.1	9.8	33.0	23.7	28.1	10.7	37.3
	V	33.0	15.5	50.2	68.8	66.7	112	130
	ΣI-V	48.6	28.2	97.2	120	153	184	311
	VI	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	ΣI-VI	<98.6	<78.2	<147	<170	<203	<234	<361
Zn	I	9.7	4.8	38.6	15.0	4.3	14.9	30.9
	II	87.9	16.0	88.8	173	128	157	148
	III	40.2	14.0	101	68.1	41.7	53.1	150
	IV	85.9	58.8	147	99.6	97.0	121	222
	V	35.9	19.2	62.2	69.1	39.4	85.5	126
	ΣI-V	260	113	438	425	311	432	677
	VI	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	ΣI-VI	<360	<213	<538	<525	<411	<532	<777
Cr	I	3.0	1.4	6.4	5.4	3.1	2.4	8.9
	II	4.5	4.5	1.8	1.4	1.1	2.0	2.2
	III	0.66	0.20	0.20	0.14	0.37	0.43	0.60
	IV	14.3	9.80	10.7	2.6	5.2	6.9	7.9
	V	16.9	13.9	10.9	5.4	5.5	7.8	4.7
	ΣI-V	39.9	20.8	30.1	14.9	15.2	22.3	24.3
	VI	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	ΣI-VI	-	-	-	-	-	-	-
Ni	I	3.7	1.9	7.8	3.4	3.8	2.9	11.2
	II	2.7	2.3	4.1	2.7	4.8	5.2	5.1
	III	0.64	0.45	0.21	0.28	0.32	0.29	0.30
	IV	7.7	6.3	5.0	3.3	5.8	7.1	6.4
	V	3.7	1.8	4.6	3.4	4.1	4.5	3.9
	ΣI-V	18.3	12.8	21.8	13.0	18.9	19.9	26.9
	VI	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	ΣI-VI	-	-	-	-	-	-	-

表 3 各种金属在不同地球化学部分的含量

元 素	站 位	占总量 %		占非残渣部分%				元 素	站 位	占总量 %		占非残渣部分%			
		残 渣	非 残 渣	吸 附 交 换	水 成 非 结 晶	水 成 结 晶	生 物 生 成			残 渣	非 残 渣	吸 附 交 换	水 成 非 结 晶	水 成 结 晶	生 物 生 成
Al	1	96.9	3.1	0.19	1.5	44.6	61.5	Mn	1	54.3	45.7	41.0	28.0	26.4	4.5
	2	97.7	2.3	0.14	0.84	48.5	50.5		2	56.0	44.0	19.6	41.5	31.2	7.5
	3	97.0	3.0	0.29	2.1	46.9	50.7		3	58.6	41.4	20.7	43.5	29.2	6.5
	4	97.1	2.9	0.14	1.0	40.0	58.9		4	63.7	36.3	24.0	39.0	29.2	7.8
	5	97.1	2.9	0.15	0.75	48.9	49.9		5	74.5	25.5	15.5	34.6	44.6	5.4
	6	97.7	2.3	0.17	1.7	51.9	46.1		6	73.9	26.1	9.6	36.0	46.3	8.0
	7	97.6	2.4	0.67	1.4	49.1	48.8		7	67.4	32.6	7.7	39.8	46.7	7.5
Fe	1	86.4	13.6	0.064	6.8	78.5	14.6	Cu	1	50.7	49.3	3.5	4.3	24.3	67.9
	2	87.8	12.2	0.063	3.1	78.9	11.6		2	63.9	36.1	0.92	3.9	39.7	55.0
	3	82.0	18.0	0.060	4.9	86.3	8.8		3	33.9	66.1	5.6	8.8	34.1	51.6
	4	86.9	13.1	0.064	4.6	79.4	15.9		4	29.4	70.6	7.3	11.0	24.0	57.3
	5	83.6	15.4	0.034	2.7	81.5	15.6		5	24.6	75.4	10.4	24.1	22.2	43.6
	6	84.2	15.8	0.034	2.6	83.1	14.3		6	21.4	78.6	11.4	9.8	18.0	60.9
	7	83.6	16.4	0.097	1.9	87.1	10.9		7	13.8	86.2	14.2	14.1	30.0	41.8
Ti	1	98.7	1.3	0.14	0.08	2.0	97.8	Pb	1	33.1	66.9	6.0	18.5	56.5	19.5
	2	98.7	1.3	0.06	0.02	0.26	97.2		2	64.2	35.8	11.1	10.4	44.1	34.4
	3	98.1	1.9	0.14	0.07	1.2	98.4		3	23.3	76.7	8.7	26.2	50.8	14.5
	4	99.3	0.7	0.31	0.01	2.3	97.2		4	32.3	67.7	5.7	31.9	41.7	20.4
	5	98.3	1.2	0.11	0.10	1.0	98.7		5	31.1	68.9	5.7	29.4	45.0	19.8
	6	98.2	1.8	0.13	0.05	0.63	99.1		6	27.2	72.8	4.3	29.6	42.5	23.3
	7	98.4	1.6	0.20	0.09	0.89	98.9		7	18.2	81.8	10.0	42.5	34.4	13.0
Zn	1	27.8	72.2	3.7	33.8	48.5	13.8	Ni	1			20.2	14.8	45.6	20.2
	2	46.9	53.1	4.2	14.2	64.4	16.9		2			14.8	18.0	52.7	14.1
	3	18.6	81.4	8.8	20.3	56.6	14.2		3			35.8	18.8	23.9	21.1
	4	19.1	80.9	3.5	40.7	39.5	16.3		4			26.2	20.8	27.5	26.2
	5	24.3	75.7	1.4	41.2	44.6	12.7		5			20.1	25.4	32.4	21.7
	6	18.8	81.2	3.4	36.3	40.3	19.8		6			14.6	26.1	37.1	22.6
	7	12.9	87.1	4.6	21.9	54.9	18.6		7			41.6	19.0	24.9	14.5
Cr	1			7.5	11.3	39.0	42.4	Co	1			29.4	14.7	36.1	19.6
	2			6.7	21.6	4.8	66.8		2			10.5	20.7	37.5	30.4
	3			21.3	6.0	36.2	36.2		3			33.3	16.7	29.7	20.8
	4			36.2	9.4	18.4	36.2		4			31.7	18.8	29.5	22.8
	5			20.4	7.2	36.6	56.2		5			34.0	2.3	41.9	22.6
	6			10.8	9.0	32.9	34.9		6			23.3	2.3	45.7	28.3
	7			36.6	9.1	34.9	19.3		7			53.5	2.1	31.4	13.1

结果和文献上报导的“总量”出入不大。就比较容易引起样品沾污的 Cu、Pb、Zn 来说,文献上报导的阿拉斯加东北海湾悬浮物中 Cu 总量是  $26 \pm 10 - 195 \pm 67$ , Zn 的是  $184 \pm 30 - 307 \pm 154$ <sup>[4]</sup>; 而洛杉矶港不同类型沉积物测定结果是 Cu $35 - 368$ , Pb $32 - 332$ , Zn $94 - 612$ <sup>[5]</sup>; 我们的测定结果是 Cu $<78 - <361$ , Pb $<78 - <275$ , Zn $<213 - <777$  (单位都为  $\mu\text{g/g}$ )。

根据表 2, 我们可以计算各个不同地球化学部分的颗粒金属相对含量, 结果列表 3。表 3 清楚地反映了各部分金属的来源, 形成环境和稳定性大小, 表明了各部分金属的含量关系和变化情况, 从另一个角度更清楚地说明元素地球化学和环境科学问题。

表中的“吸附交换”本来也应属于水成非结晶部分, 但由于它能为生物所直接吸收和利用, 对环境有直接影响和特殊意义, 故单独列出。水成结晶部分包括易还原相和可还原相。这两相对环境潜在影响基本相同, 只有难易差别。在计算时, 残渣相的 Zn 按 100, Cu 和 Pb 按  $50 \mu\text{g/g}$  计算。

现根据表 3, 结合表 2, 简要讨论各金属元素在各个不同地球化学部分中的含量、分配和变化。

**Al、Fe 和 Ti** 这三个元素都主要集中在残渣相中。Al、Ti 和 Fe 在这一相中所占的总量百分比分别为 96.9—97.1, 98.1—99.3, 82.0—87.8。据 Chester 报导, 深海沉积物总铁的 82—96% 存在于岩石部分<sup>[6]</sup>, 这和我们悬浮物铁的测定结果是一致的。

在非残渣部分 Al 主要分配于生物生成和水成结晶中, Ti 几乎都分配在生物生成中, Fe 主要分配于水成结晶和生物生成中。在最易和较易受环境改变影响的吸附, 交换和碳酸盐相中, 三种元素的含量都很少。

上述暗示, 三种元素的来源主要是天然的陆地来源, 结合稳定, 在迁移过程中发生的变化一般都很小。正因为如此, 在海洋悬浮

物、沉积物微量金属成分的组成和变化研究中, Al 被广泛用作参考元素, 用于计算元素/Al 比值。但在河口, 由于水溶铁、胶体铁的大量氧化和絮凝, 我们可以觉察到从第 3 测站开始, 水成结晶铁的含量有明显的增加。在从河向海迁移的过程中, 由于陆源粘土矿物、腐殖物质的逐渐沉积和絮凝, 以及由于海洋金属颗粒的影响, 从表 2 可以发现残渣相 Al、Fe 含量, 逐渐减少, 从表 3 中可以发现生物生成的 Al 和残渣部分的 Fe 的百分比含量有降低之趋势。

**Mn** 研究海区总 Mn 的 25.5—45.7% 存在于非残渣部分中。这和 Gupta 等报导的港湾沉积物总 Mn 的大约 20% 存在于非残渣部分比较高<sup>[7]</sup>, 而和海洋沉积物总 Mn 的 68—88% 存在于非残渣部分的报导<sup>[6,7]</sup> 比较低。这些差别是可以解释的: ①从河口到海洋, 陆源粘土矿物的相对含量减少; ②海洋沉积物停留时间长和 Mn 结核的生成。

从第 1 测站到第 5 测站, 由于 Mn 的解吸作用, 非残渣 Mn 的百分比一直下降; 以后由于悬浮物 Mn 的氧化, 以及由于沉积物 Mn 的氧化和再悬浮<sup>[8]</sup>, 又不断升高。和这种变化相对应的是吸附、交换相的 Mn 含量较高, 并且在第 5 测站以后, 含量降低也较快。

Mn 在交换、吸附相的含量大, 且从河到海一直降低, 说明它的解吸、交换过程的重要。

在非残渣部分, Mn 主要存在于碳酸盐相和水成结晶部分中。这和文献上的报导相一致<sup>[9]</sup>, 也和河口絮凝、氧化作用和碳酸盐形成过程相对应。结晶 Mn 从河口向外含量不断升高, 并且在第 5 测站以后的增加较大, 这和上述 Mn 的解吸过程, 悬浮物、沉积物 Mn 的氧化作用也一一对应。

**Cu、Pb 和 Zn** 在珠江干流, 由于陆源悬浮物含量明显的高(表 1), 因此, 相对于珠江口外, 这三个元素在残渣部分所占的百分比也就明显的高, 在非残渣部分则明显的低。

又由于第一测站受到广州市三废排放的影响,其非残渣部分所占的比例高于在它下游的第2测站。第2测站以后,由于河床突然变宽,流速减慢,泥沙分级沉降,又由于海洋颗粒金属的不断形成和混合,非残渣部分金属所占比例迅速提高。必须说明的是,海洋颗粒金属包括:①原来已存在的和新结合、新形成的;②海洋生物,特别是浮游生物;③混入的胶体。后两项对远离河口的第7测站的影响特别明显:过滤时,滤膜很快就被堵塞,滤得的悬浮物明显较细腻,带绿色。滤膜的孔径和悬浮物的最小粒径是不能相等的。

与上述各种影响相呼应,从表2可以看出,三种金属除了残渣相以外的各相、各部分绝对含量,从河口向外,一般都迅速增加,特别是第7测站。当然,由于河口外悬浮物的浓度低微,它们在单位水体中的含量,却还是迅速减少的。

据报导,港湾沉积物中的Cu,有68—98%来源于岩石部分<sup>[9]</sup>,但海洋沉积物中的Cu,却只有10—14%存在于硅酸盐矿物中<sup>[9]</sup>。这种不一致可由我们的测定结果连贯起来:从珠江干流到珠江口外,悬浮物中残渣Cu含量从占总量的63.9%变化到占总量的13.8%。

在非残渣部分,Cu主要存在于生物生成和水成结晶中,Zn和Pb则主要存在于水成结晶和非结晶中,其次才是生物生成中。由此看来,Cu的相结合较稳定。这和Cu(及Fe、Al、Ti等)与固体颗粒有很强的亲和力,在水中主要是固态迁移相一致。

据Holmes等人报导,距离港口愈远的沉积物,吸附、交换相中的Zn、Cd的百分比含量愈小<sup>[10]</sup>;上述Mn的变化,也符合这种情况。但对于这三种元素却看不出这种变化;对于Cu,甚至出现明显的相反趋势。对于这种矛盾的现象,我们的解释是环境不同,元素不同,悬浮物性质不同。随着盐度的增加,海

水中的其它金属离子浓度也增加,有可能置换出一些被研究的金属离子;但同时H<sup>+</sup>离子浓度也减少,金属离子可竞争的吸附位置也增多。事实上,Cu的吸附能力既然很强,就会很容易取代H<sup>+</sup>离子位置,导致它在吸附交换相中百分含量随着盐度增加而增加。

**Co、Ni和Cr**在非残渣部分,Co、Ni的分配较均匀,分配方式也很类似。总的说来,它们在水成结晶中的含量较高,但在易还原相中的含量却最低。它们主要是水成的,而不是生物生成的;生物生成部分所占的比例不大。Gupta报导,洛杉矶港沉积物非残渣部分中的Ni,大部分也是同水成岩矿物的微结核和非结核结合在一起的,他由此推断说,大部分Ni是由于海洋环境中氧化锰和氢氧化锰的纯化作用排放出来的<sup>[11]</sup>。在本研究中,吸附、交换相的Co、Ni含量都较高,且对Co来说,还有向海逐渐增高的趋势,可能就跟这种排放有关。排出来的Co、Ni,被吸附在悬浮物上,就使得它们在这一相中的含量提高。

各相、各部分的Co、Ni,受河口过程的影响不明显。只是Co在珠江河口外,在吸附交换相中的含量较高,在非结晶部分的含量较低。

非残渣部分的Cr,主要存在于生物生成和水成结晶部分。但在港湾沉积物中,Cr主要存在于水成结晶部分(占非残渣含量的75—88%)<sup>[11]</sup>,而在河流沉积物中,Cr主要存在于生物生成部分(占非残渣含量的55—78%)<sup>[12]</sup>。从表3可以看出,从河到海,生物生成的Cr的百分含量,逐渐降低,这和上述Cr的主要存在相的差别是一致的,并都可用悬浮物中腐殖物质含量的不同解释。所谓生物生成,主要是指跟腐殖质等有机物紧密结合的非常稳定的那一部分金属。

在迁移过程中,吸附、交换相的Cr的含量有增加的趋势。

(下转第22页)

⑦  $d$  的值大于 0.5 似乎暗示着模式有较好的预测性能, 这一点还有待进一步研究。

参 考 文 献

[1] W. Miller et al., Health Physics 39 773—782 (1980).  
 [2] W. Miller et al., CONF—800327—4, 1980.  
 [3] Hu Erbang, PThomas, kfk 4124, 1980.  
 [4] IAEA, A Working Document on Procedures for Assessing the Reliability of Radionuclide Environmental Transfer model Predictions.

[5] C. Willmott, Bull. Am. Met. Soc. 63, 1309—1313 (1982).  
 [6] M. Stunder and S. Sethuraman, Atmospheric Environment, 20(2), 301—315(1986).  
 [7] C. Willmott and D. E. Wicks, Phys. Geog., (1) 57—73(1980).  
 [8] IAEA, Safety Series NO 50, 1980.  
 [9] IAEA, Safety Series NO 57, 1982.  
 [10] U. S. NRC, Safety Guide, 23, 1972.  
 [11] P. Thomas et al., kfk 3456, 1983.

(收稿日期: 1988年10月10日)

(上接第12页)

结 语

应用本文的浸提剂和连续浸提程序研究珠江口海区悬浮颗粒 6 个不同地球化学相中金属元素, 结果得到:

① 各种金属在各个相和各个部分中的含量和分配不一样, 并且随着时间、空间的变化而变化。

② 一种金属在各相、各部分的含量和分配不一样, 并且随着时间、空间的变化而变化。

③ 不同种类、不同相态、不同部分的金属在迁移过程中所受的环境影响不一样, 与环境的作用机制也不一样。

研究结果表明:

① 天然水颗粒金属的化学反应、化学行为、生物效应和环境影响不仅与它的总浓度有关, 更重要的, 还跟它存在的相态和分配方式有关。

② 本研究能够反映悬浮颗粒金属从淡水迁移到海水所发生的化学变化, 能提供颗

粒金属的来源、形态、生物效应, 毒性大小, 直接影响和潜在影响, 与环境作用机制、迁移、转化等信息, 对河口化学过程研究, 元素地球化学研究和环境科学研究有重要意义。

参 考 文 献

[1] Tessler, A. et al., *Analyt. Chem.*, 51(7), 844—841(1979).  
 [2] Chester, R. et al., *Environ. Pollution (series)*, (10), 213—238(1985).  
 [3] Chester, R. et al., 张立成译, 地理环境污染与保护译文集. 科学技术文献出版社, 92—100 页, (1980)  
 [4] Richard, A. F. et al., *Mar. Chem.*, (10), 431—453(1981).  
 [5] Gupta, S. K. et al., *Environ. Lett.*, (10), 129—158(1975).  
 [6] Chester, R. et al., *Deep Sea Res.*, 16, 639—654 (1969).  
 [7] Chester, R. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 1121—1128(1970).  
 [8] Wilke, R. J. et al., *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 15, 577—586(1982).  
 [9] Nisenbaum, A., *Israel J. Earth Sci.* 21, 143—154 (1972).  
 [10] Holmes, C. W. et al., *Environ. Sci. Tech.*, (8), 255—259(1974).

(收稿日期: 1988年10月21日)

## Study on Oxidation and Hydrolysis of Cyanides in Wastewater

Zhao Jianfu(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing); Wang Yunxiu(Basic Division, Shandong Polytechnic University, Jinan)

The aim of this work is to explore oxidation and hydrolysis of cyanides in wastewater under the condition of normal atmospheric reflux. Taking potassium cyanide as an example, the test has separated oxidation of the cyanide from hydrolysis, and proved that both of oxidation and hydrolysis under the said condition will identify themselves with the first-order reaction kinetics, thus determined the constant of reaction rate under different pH values. The theoretical analysis and practical experiment has also proved that reaction rate of oxidation and hydrolysis of cyanides in the presence of a certain amount of ferrous ions can be increased by controlling adequate pH in the solution or by adjusting the concentration of ferrous ions at the primary pH of the wastewater. So a new approach to raising treatment efficiency of cyanide-bearing wastewater in coal gasification is provided. (See pp. 2—5)

## Metal Elements in Various Geochemical Phases of Suspended Particulate Matter and Estuarine Chemical Processes

Li Feiyong and Chen Jinsi(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

Using a sequential extraction procedure, the metal elements were partitioned in different geochemical phases of suspended particulate matter collected from 7 representative sampling locations in the estuary of the Zhujiang River(the Pearl River), and their contents were determined. There were 6 phases divided: ion-exchange and adsorption, carbonates, easy of reducing, reducibility, organic matter and sulfides, and residual. Ten metals(Al, Fe, Mn, Ti, Cu, Co, Pb, Zn, Cr and Ni) in the estuarine chemical processes have been investigated. The results successfully reflect distribution, behavior, removal and variation of various phase elements of the suspended matter in the complicated estuary. (See pp. 5—13)

## Behaviour of A $^{14}\text{C}$ -alkaloid Compound in A Simulative Aquatic Ecosystem

Dai Shugui, Wang Juxian and Rao Xin(Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin)

The pathway of transportation and transformation of an alkaloid compound in a simulative aquatic ecosystem have been studied by using  $^{14}\text{C}$ -labelled technique. The change of concentration with time and accumulation of the compound both in aquatic organisms and in sediment were investigated. Experimental result shows that there is more than 85 percent of the  $^{14}\text{C}$ -residue in sediment within 20 days, which indicates that the compound can

transport into the sediment quickly. It is also found that light and microbe may significantly affect transformation of the compound. (See pp. 13—16)

## On the Validation of Gaussian Plume Model for Elevated Releases over a Terrain of Major or Roughness

Hu Erbang and Li Jikai(Research Institute of Radiation Protection, Ministry of Nuclear Industry, Taiyuan)

Based on correlation analysis and index of agreement  $d$  and used the information of 19 atmospheric dispersion experiments with releases at 160 m height at Karlsruhe Nuclear Research Center, the axial normalized diffusion factors  $X_p$  and  $X_o$  predicted and observed have been statistically compared so as to examine the validation of the Gaussian Plume Model for elevated releases over a terrain of major roughness. This paper presents 4 stability classifications and 2 diffusion parameter systems. The result shows that the prediction performance of  $d$  is better than correlation coefficient  $r$ . (See pp. 16—23)

## Content Distribution of As, Se, Cr, U and Th Elements in Chinese Coal Samples

Chen Bingru, Yang Shaojin, Qian Qianjun and Yang Yinnan (Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

Accumulation of As, Se, Cr, U, Th etc elements in the environment is interrelated to emission of coal burning as these elements existing in coal are abundant and Coal consumes in bulk. So coal burning is considered as one of pollution sources in the area where some harmful trace elements entered into the environment. It is obvious that in order to study the relationship between coal burning and environmental pollution, it is necessary for us to thoroughly investigate trace elements in coal. This paper reports As, Se, Cr, U, Th contents in coal samples from 110 coal mines in 24 provinces and cities of China, determined by using instrumental neutron activation analysis. The content ranges of As, Se, Cr, U, Th in coal mines in China are given. The relationship between these elements and the environment has been discussed. (See pp. 23—26)

## Optimal Numbers of the Stations for Monitoring Regional Water Quality

Zhuang Shijian and Ye Lina(Xiamen Municipal Research Institute of Environmental Protection, Fujian Province)

This paper deals with optimization of the stations for monitoring regional water quality. The sampling techniques statistically are used for studying the distribution of optimal monitoring stations in every functional water body. Based on the theoretical model research and historical data, the results of the study have been applied