

地理环境 污染与保护译文集

(第四集)

科学技术文献出版社

10

地理环境污染与保护译文集

(第四集)

(只限国内发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 北京印刷三厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 8.5 印张 插页 1 217千字

统一书号: 17176·49 定价: 0.80 元

1975年11月出版

01087

前 言

本译文集是继1973年以来陆续出版的“地理环境污染译文集（水体污染）”、“地理环境与污染研究译文集”、“地理环境污染及其危害译文集”之后，由中国科学院地理研究所、北京师范大学地理系、北京大学地质地理系和中国科学技术情报研究所编辑出版的第四本译文集，正式定名为“地理环境污染与保护译文集（第四集）”，今后仍将沿用这一名称。

本期选择了国外有关砷、汞、铬、镉、酚、氰等污染的资料共30篇。译文内容包括上述污染物在环境中的迁移、转化、处理方法以及河流对金属元素的输送等。可供从事环境保护、化学地理、环境地质、“三废”治理及医药卫生等方面工作的同志参考。

鉴于译文来源不同，希读者对其中的某些观点采取分析的态度。由于我们对马列主义、毛泽东思想学习不够，专业和外文水平有限，对翻译和删节过程中的缺点和错误，欢迎读者批评指正。

中国科学技术情报研究所
中国科学院地理研究所
北京大学地质地理系
北京师范大学地理系

目 录

1. 关于水中微量元素分布的概况·····	(1)
2. 微量金属在河流中迁移的机制·····	(5)
3. 河流对海洋溶解的银、钼、锑、硒、铬、钴、铷和铯的补给·····	(8)
4. 河流悬浮物中Cr、Ag、Mo、Ni、CO和 Mn 的浓度·····	(16)
5. pH 和氯化物浓度对重金属污染物汞(11)、镉(11)、锌(11)、铅(11)的行为 的意义·····	(19)
6. 沉积物和泥炭腐殖酸对金属的吸收·····	(28)
7. 环境中的镉污染对健康的危害·····	(33)
8. 天然水的镉化学, I. 用Cd 离子选择电极研究 Cd 的络合物·····	(43)
9. 天然水的镉化学, II. 河流淤泥和天然固体物质对镉的吸附作用·····	(51)
10. 影响植物摄取加入土壤中的镉及其植物毒性的因素·····	(58)
11. 土壤中砷的化学及其对植物的毒性·····	(63)
12. 土壤对砷的吸着作用·····	(67)
13. 用六种方法估计土壤有效砷与作物反应之间的相互关系·····	(70)
14. 砷在天然水中的迁移形式及雄黄和雌黄在碳酸含砷水中形成的可能性·····	(75)
15. 含砷地下水及其分类·····	(77)
16. 高加索的含砷碳酸盐水(分布特征、化学组成、形成条件)·····	(81)
17. 稀土工业废水中除砷·····	(85)
18. 被土壤保持着的汞, 被土壤胶体吸附的醋酸苯基汞·····	(87)
19. 汞转化为甲基汞的因素·····	(91)
20. 用汞处理过的河流沉积物处于平衡状态时, 甲基汞的形成作用·····	(94)
21. 农业残余物中丹宁对汞离子的吸附·····	(100)
22. 从煤燃烧中逸出的汞·····	(103)
23. 溶液中汞的损失·····	(105)
24. 三价和六价微量铬在各种选择表面上的吸附特性研究·····	(112)
25. 温度和铬酸盐与砷酸盐对轮虫的毒性·····	(115)
26. 水体和沉积物中分解酚微生物的调查·····	(121)
27. 土壤对酚的分解能力·····	(125)
28. 臭氧的脱酚作用·····	(128)
29. 酶能清除含酚废水吗? ·····	(131)
30. 土壤中的氰化物·····	(133)

1. 关于水中微量元素分布概况

W.H. 杜鲁姆* 与 J.D. 赫姆⁺

1970年秋美国地质调查局与美国渔猎局合作,对50个州与波多黎各的水资源中的微量元素进行了一次全国范围的探查。这次概查提供了一个迄今为止的有毒金属的基准线。这个水准主要反映供应首都地区城市与工业用水的几条河流在旱季的情况。1970年10月和11月从河流与湖泊采集了720多个样品,并分析了砷、镉、铬(六价)、钴、铅、汞与锌。采集点是根据下面三个原则设置的:(1)100,000以上人口城市供水的地表水源。在有些州,则是该州最大的城市。(2)每个州的主要城市或工业中心的水路下游。(3)美国地质调查局水文水准点站。这些水文水准点站建立于50年代中期,其目的是测量河流流量与水质的长期自然趋势。这些站设置在国内主要自然区中未开发的排水盆地。

样品主要在1970年10月1—15日采集,此时国内许多地方的河流正处于中、低流量时期。样品经过过滤(0.45 μ 孔),以便提供与正常供水相似的无沉淀水的资料。采集后,每公升样品加入1.5毫升硝酸酸化,以防止微量元素在运输途中逸散。如实际可行时,每个采样点在采样同时测流量(立方英尺/秒)。这些点的许多样品的更完整的化学分析结果已经公布于地质调查局水资源资料报告。

不出所料,这次考察表明我们研究的重金属在水中分布广而浓度低。有些证据说明,浓度高低在某种情况下与人类活动有关。这些金属超过现代饮用水标准的情况似乎不是很多的。但是,对这些数据的初步分析,确实指出

少数几个地区的潜在问题。虽然不能从此类考察的初步结果得出关于自然状态与污染异常的可靠结论,但是未来收集的类似资料,将会说明所观察到的异常现象是否继续存在,以及是否应该进行更详细的研究。此项研究的统计要点列于表1与表2。

表1 水中的微量元素—1970年10月

元 素	样品数	占样品百分数	
		未检出	检 出
砷	728	78	22
镉	727	54	46
铬(六价)	728	75	25
钴	727	63	37
铅	727	37	63
锌	727	30	70
汞(全量)	722	81	19
汞(溶解)	262	83	17

表2 水中的微量元素—1970年10月

元 素	样品数	范 围 微克/升		
		最大值	最低值	中 值
砷	728	1100	<10	<10
镉	727	130	<1	<1
铬(六价)	728	19	<1	<1
钴	728	4500	<1	<1
铅	727	890	<1	2
锌	727	42000	<10	20
汞(全量)	722	6.8	<0.5	<0.5
汞(溶解)	262	4.3	<0.1	<0.1

* 美国地质调查局水资源部,哥伦比亚特区,华盛顿。

+ 美国地质调查局水资源部,加利福尼亚州,门洛帕克。

虽然有22%的样品砷超过 10 微克/升，大部分观测值保持在较低的检出范围，即10—20微克/升（表 3）。有42%的样品检出镉，大多

表 3 美国地表水中的砷—1970年10月与11月²

范围（微克/升）		
最大值	1100	
最小值	<10	
中 值	<10	
浓度统计分组	观 测 数	百 分 数
<10（未检出）	560	78
10—20	137	18
21—50	21	3
>50	10	1
	728	100

数浓度在 1—5 微克/升（表 4）。检出镉的样品来自水准点所在地、公共供水与首都工业中心。但是有 54% 的样品没有测出镉。资料说明，较高浓度的镉一般出现在人口密度大的地区。铬（六价）很少有大大超过 5 微克/升的。钴浓度低于检出限（小于 1 微克/升）者占大多数；但有37%的样品检出钴，多数范围在 1—5 微克/升。有大约63%的样品检出铅，范围 1—50微克/升，而以 1—5 微克/升者为最多（表 5）。水准点所在地样品中，铅的检出率较公共供水与首都工业区下游的样品检出率为低。

汞的数据有两种形式，即溶解的与全量。溶解汞的浓度是一个指标。它标志着相同采样点，处理或过滤后的水可能出现的汞量。全汞

表 4 美国地表水中的镉—1970年10月与11月²

范围（微克/升）		
最大值	130	
最小值	<1	
中 值	<1	
统计分组浓度	实 测 数	百 分 数
<1（未检出）	393	54
1—5	260	36
6—10	42	6
>10	32	4
	727	100

表 5 美国地表水中的铅—1970年10月与11月²

范围（微克/升）		
最大值	890	
最小值	<1	
中 值	2	
统计分组浓度	实 测 数	百 分 数
<1（未检出）	268	37
1—5	293	40
6—50	163	22
>50	3	<1
	727	100

则代表水沉积混合物中的全部汞量。全汞与溶解汞的差额可能就是附着于悬浮颗粒上的那部分汞。它可能成为水生生物食物链的一部分。只有 7 % 的样品发现溶解汞，其范围低于检出限（0.1微克/升）到4.3微克/升。溶解汞没有一个超过公共卫生服务处建议的饮用水溶解汞上限（5 微克/升）的。只有很少几个全汞超过 5 微克/升。大多数样品的锌浓度在 10—50 微克/升，但偶然有超过建议的（非规定的）饮用水上限—5000微克/升的。

区域类型

从1970年的资料里，是否能发现任何区域类型呢？我们选择砷、镉，与铅做进一步研究。除了局部异常外，不管是砷检出样品的百分比或是它的中值都表明砷的含量水平没有重要的地区差异（表 6）。镉在美国新英格兰与东北地区的水中检出率最高，中值为 2 微克/升（表 7）。

要特别注意铅。如表 1 所示，铅浓度等于或大于 1 微克/升（检出限）者几乎占样品三分之二。资料说明有明显的区域类型（表 8）。铅在湿润的东北与东南地区检出率最高。拉萨鲁士与合作者¹³曾发现美国东北、东南以及中部地区的东部降水中的铅最高。这与我们的结论相吻合。

赫姆等^{1,2}指出，可以看得出来，已发表的雨水中铅的地理类型对降水中的铅含量是有影

表 6

美国地表水中砷的区域概况²

地 区	最 高 值 (微克/升)	最 低 值 (微克/升)	中 值 (微克/升)	未 检 出 (%)	检 出 (%)
新英格兰与东北地区	60	<10	<10	80	20
东 南 地 区	110	<10	<10	70	30
中 部	140	<10	<10	75	25
西 南 地 区	10	<10	<10	87	13
西 北 地 区	30	<10	<10	86	14

表 7

美国地表水中镉的区域概况²

地 区	最 高 值 (微克/升)	最 低 值 (微克/升)	中 值 (微克/升)	未 检 出 (%)	检 出 (%)
新英格兰与东北地区	32	<1	2	36	64
东 南 地 区	90	<1	<1	55	45
中 部	40	<1	<1	55	45
西 南 地 区	130	<1	<1	65	35
西 北 地 区	21	<1	<1	78	22

表 8

美国地表水中铅的区域概况²

地 区	最 大 值 (微克/升)	最 小 值 (微克/升)	中 值 (微克/升)	未 检 出 (%)	检 出 (%)
新 英 格 兰 与 东 北	890	1	6	8	92
东 西	44	1	4	27	73
中 部	84	1	1	51	49
西 南	34	1	1	61	39
西 北	23	1	1	62	38

响的。并提出碳酸铅的溶解度可能是淡水中出现铅的重要因素这一平衡模式。通常美国大多数供水是碱性和中度矿化水,这种水的铅溶解度极限是低的。另一方面,在供水中溶解固体比较少, pH 小于 7.0 的地区,铅溶解度可以超过 100 微克/升。这种情况可能在这个国家人口稠密而湿润的地区出现。虽然这次调查结果基本上还没有出现水中含过量铅的地区,但是供水中广泛出现小量铅理应引起密切注意。

现在转到州内的研究。在佛罗里达调查了

低水位(1970年5月)与高水位(9月)条件下 100 个关键地表水的微量元素,铅浓度范围为 0—40 微克/升(美国地质调查局地方负责人个人提供,1971年5月14日)。还没有出现铅浓度超过 50 微克/升的情况。在 5 月份大约 60% 的样品检出铅,浓度范围在 10—30 微克/升;其中 78% 的样品铅浓度等于或小于 10 微克/升,有 4% 的样品达 30 微克/升。1970 年 9 月资料如下:(1)大约 73% 的样品检出铅,浓度范围 1—40 微克/升,(2)其中 75% 的样品铅浓度

等于或小于10微克/升, (3) 7% 的样品铅浓度等于或大于30微克/升。

元素迁移形式

许多文献证明, 某些水质组分 (特别是一些微量元素与有机化合物) 以吸收或附着于悬浮的沉积物的形式, 有效地在河流中迁移。因此, 河流携带的金属全量将包括溶解的和悬浮的两部分。后者或者是分散的金属颗粒包裹或吸收于其他矿物颗粒上, 或者与悬浮的有机物质相结合。对于这样的组分来说, 用传统的“清澈”水样分析法来分析它们在河水中的浓度或负荷只能得出错误的 (肯定是不完全的) 结论。分析水—悬浮固体混合物的全量磷、氮、汞, 和农药的一些现代分析程序, 已经考虑到这一点。其他一些重要组分也需要类似的程序。

分析与悬浮沉淀物结合在一起的组分, 应该有3个目的: (1) 确定组分的溶解态与悬浮态两者的含量, (2) 评价这两态在所采水中的相对意义, 并且最终 (3) 弄清每一组分的来源、行为与去向。在任何情况下, 为研究我们讨论的组分, 所采样品应该包括悬浮相。例如, 汞就是与颗粒物质牢固地结合的。河流输送的沉积物数量是测定汞向下游移动的一个十分重要的因素。欣克尔和勒尼德³曾发现悬浮沉积物中的汞比过滤水中的汞多达5—25倍。离子态汞被泥土物质吸收和解吸的定量资料, 在文献中还不容易找到。然而, 与诸如锌与镉^{4,5}或镉等其他金属相同, 汞被土壤与沉积物牢固地吸收。土壤与河流沉积物一定会把汞固定住, 也就是说解吸是十分缓慢的。另一方面, 游离汞及其某些化合物的高蒸气压以及氯化汞的溶解度会防止它在汞沉积物上面的土壤层中明显地富集, 还会防止在紧接含汞工业废水出口下游的河流沉积物中汞很明显的增加。同时, 用作果园喷雾剂的汞 (醋酸苯汞), 在经过若干年下移表层两英寸后的消减情况, 也显示了某些土壤对汞的亲合力。该土壤含汞500或1,000 ppb, 视喷雾剂用量而定⁷。

地质调查局为了给监测规划提供最有用的数据, 认为微量元素与有机化合物在水中有两态 (溶解的或与沉积物结合的)。自然, 这个沉积物可以悬浮也可以沉积在河床上。地质调查局正在调查每种微量元素或化合物的下列形态。

1. 溶解或吸收于悬浮沉积物: (a) 无机阴离子—溶解态与吸收在悬浮沉积物上的物质两者均正予研究。(b) 无机阳离子 (弱吸收) 诸如镉, 现只研究其溶解态。所有其他元素—两态都在研究。(c) 氮与磷—两态都在调查。(d) 有机物。溶解的有机碳(DOC); 现只研究溶解态。所有其他有机物—两态都在研究。

2. 底质采样。底泥是河流中化学与生物过程的集合体, 并且是水位较高期间河流悬浮固体性质的一个有用指示者。因此, 每一个研究点起码应该采一次底质样品。特别是得不到

表9 微量元素在灌溉水中的容许限度

元 素	可以在所有土壤上经常用的水毫克/升	只能在质地良好的土壤上短期用的水毫克/升
铝	1.0	20.0
砷	1.0	10.0
铍	0.5	1.0
硼	0.75	2.0
镉	0.005	0.05
铬	5.0	20.0
钴	0.2	10.0
铜	0.2	5.0
氟	*	*
铁	*	*
铅	5.0	20.0
锂	5.0	5.0
锰	2.0	20.0
钼	0.005	0.05
镍	0.5	2.0
硒	0.05	0.05
锡	*	*
钨	*	*
钒	10.0	10.0
锌	5.0	10.0

* 此处没有提出界限, 但出现特殊情况时应考虑。

出现特殊流量时的悬浮样品时,更应如此。根据河床底质样品来计算或预告与底质结合的某种元素的荷载是极端困难的。

植物对微量元素的忍耐力

近年来,博拉德与巴尔特⁸、查普曼⁹、麦基与沃尔夫¹⁰,以及霍得逊¹¹等发表了一些综合评论微量元素对植物影响的文献。下面这个微量元素效用表部分地指出了可能出现的问题(表9)。美国内务部水质规范委员会的报告¹²对所建议的微量元素在灌溉水中的容许限度作了概括。

总 结

不出所料,此项研究的资料表明,用原子吸收与中子活化现代分析技术测定的重金属以低浓度广泛分布于水中。有些证据说明,浓度

大小在某些情况下与人类活动有关。但是水中这些金属超过现行标准的情况似乎还未广泛出现。镉与铅的检出率,在人口稠密的新英格兰与东北地区比美国其他地区高。其他人也观察到湿润的东北与东南地区降水中的铅有相似的类型。这次考察说明基本上不存在水中铅过量的地区。但应该密切注意在其化学性质有利于保持铅的供水中,广泛出现少量铅这一情况。肯定了微量元素与有机化合物在水中可以以溶解状态或和沉积物相结合出现。河床物质是河流中化学与生物过程的集合体,并且应该看作水位较高时河流悬浮固体性质的指示者。

(屈翠辉译自 《Geochemical Environment in Relation to Health and Disease (Annals of The New York Academy of Sciences)》 1972, Vol. 199, P. 26—33 谭见安校)

2. 微量金属在河流中迁移的机制

R. J. 吉 布 斯

为了能了解微量金属在自然界的化学循环,需要知道它们在河流中的迁移机制。在评价人作为一个污染者所添加在自然系统上而造成的微量金属的后果时,这门知识也是必不可少的。微量金属不论是(1)存在溶液中或吸附在固体上(这时它们是非常有效的);或(2)在有机物或金属氢氧化物中(这时它们在被释放前需要经过化学变化,因此是很少有效的);或(3)在悬浮物的晶体结构中(这时它们在自然界几乎是无效的),从公共卫生的观点来看,上述金属的各种形态都是很重要的。

许多工作者一直在研究海水中,特别是海底沉积物的岩心和锰结核中的微量元素。詹尼

(Jenne)在回顾1968年土壤、沉积物和淡水中微量金属化学的状况时指出,对于河流沉积物中的微量元素,需要与铁、锰氧化物对比地研究有机物的相对亲和力。此后,图雷凯(Tur-ekian)和其同事就一直研究几条河流中可溶的Ag、Sb、Cr、Co、Rb、Cs、Se和Mo等元素,并用美国石油研究所粘土矿物标准进行吸附实验,来计算海水中吸收和释放金属的数量。他们也过滤了悬浮物(用0.45 μ m孔径的过滤器)并分析了Cr、Ag、Mo、Ni、Co和Mn的大量样品。

本文中我试图估算Fe、Ni、Cu、Cr、Co和Mn等实际上以(1)溶液状态;(2)吸附

状态; (3) 固体有机物状态 (4) 金属胶膜状态和 (5) 破碎的结晶物状态被河流迁移的数量。这里所报导的为研究而取得的所有水和悬浮物的样品, 都采自亚马逊河 (Amazon) 和育空河 (Yukon), 在主河道水深的60%处, 不受盐水影响的上游水, 这保证了样品能表明河流的迁移。亚马逊河的样品采在巴西的马卡帕 (Macapá, Brazil), 育空河的样品采自阿拉斯加的阿拉加皮克 (Alakanuk) 的上游水。所有样品在采后的2小时内受压过滤, 过滤器 (孔径0.45微米) 曾用过滤的河水洗涤干净。过滤的水样用重蒸馏的 HCl 来酸化至 pH 1.5 和贮存在事前用重蒸馏 HCl 来清洗的聚乙烯瓶内。过滤的残留物集积在滤器上, 用挥发性的有机溶液来保存。

溶解在水样中的微量金属用吡啶烷二硫代氨基甲酸铵盐 (Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate) 来络合浓缩, 然后用甲基异丁基酮溶剂来萃取。采用 1N MgCl₂ 溶液 (pH 7) 来除去悬浮物的吸收阳离子。为了保证悬浮物没有一点损失或污染吸收的提取物, 采用透析管除去溶质。吸收离子在开始几分钟内就释放出来, 之后释放速度就变得很慢。金属膜是否会被溶解, 试验证明, 金属膜不会被萃取的溶液所影响。醋酸铵, 标准的吸收萃取剂, 曾作为萃取剂来试验, 发现不能令人满意, 因为它能溶解或络合沉积物颗粒的金属膜。除去悬浮物上的金属膜用连二硫酸钠来还原和用柠檬酸盐来络合它们, 络合的金属通过渗析而从悬浮物中分离出来。固态有机物用次氯酸钠 (pH 8.5) 来氧化, 释放的金属即被还原, 络合, 并由渗析而分离出来。残留的悬浮物结晶碎屑用偏硼酸锂在 1000°C 下熔融, 并溶解于 HNO₃ 中。所有萃取的溶液用原子吸收分光光度计来分析 (仪器分析实验室, 153型)

研究河流中微量金属的迁移需考虑的化学机制包括如下:

- 1a 离子种类的溶解作用和无机的缔合作用
- 1b 在溶液中和有机分子的络合

2. 在固体上的吸附作用
3. 在固体金属膜上的沉淀和共沉淀
4. 在固体生物物质中的吸存
5. 结合在晶体结构中

本研究是专门为了测定这些机制中的每种机制在河流中迁移微量金属的数量而设计的。本报告把头两种机制视为一个化合因子, 因为它们还不能在分析上分开。分析包括把通过分子筛的物质区分为各种分子量的部分, 然后分析每个部分中的微量元素。

分析结果编制在表 1 中, 表明由五种机制所迁移的 Fe、Ni、Co、Cr、Cu 和 Mn 占总量的百分数。图 1 表明这五种机制在亚马逊河中迁移四个微量金属的相对作用。在亚马逊河和育空河对所有这些微量金属进行测定得到了相似的结果。由于亚马逊和育空这两条河流是在极端不同的气候下, 并且都是未受污染的大河流这种相似性就特别有意义。

详细检验有关迁移每个已分析的金属的机制, 揭示出几个有意义的相关性。在育空河沉淀金属膜迁移的 Fe, 占 Fe 总迁移量的 40.6%, 在亚马逊河中则为 47.2%。沉积物的结晶粒子迁移的 Fe 在亚马逊和育空河中分别占该两条河流 Fe 总负载量的 45.5% 和 48.2%。因此这二种机制包括金属膜和结晶粒子总计占 Fe 总迁移的 92.7% (亚马逊河) 和 88.8% (育空河)。

河流负载的固态生物物质吸存的铁占 Fe 总迁移的 6.5% (亚马逊河) 和 11% (育空河), 重要性为第二位。其它化学迁移机制——溶液形态和吸附形态对 Fe 在这二条河流中的迁移几乎是不重要的。

在镍迁移中显得重要的机制与 Fe 迁移的那些重要的机制相同。沉淀和共沉淀的金属膜和沉积物的结晶粒子所迁移的镍总共占镍总迁移量在亚马逊河为 82%, 在育空河为 79%。对镍的迁移而言, 占第三位重要的机制是固态生物物质吸存, 它在亚马逊河占镍总负载量的 13%, 在育空河占 16%。每条河流所迁移的其余 5% 的镍, 则相等地分担在溶液形态和固体吸附形

表1 在亚马逊河和育空河中, 被五种机制迁移的 Fe、Ni、Co、Cr、Cu和Mn总量的百分数

机 制	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	Mn
亚 马 逊 河						
1.在溶液中和有机络合	0.7	2.7	1.6	10.4	6.9	17.3
2.吸 附 的	0.02	2.7	8.0	3.5	4.9	0.7
3.沉淀和共沉淀	47.2	44.1	27.3	2.9	8.1	50
4.在有机固体中	6.5	12.7	19.3	7.6	5.8	4.7
5.在晶体沉积物中	45.5	37.7	43.9	75.6	74.3	27.2
育 空 河						
1.在溶液中和有机络合	0.05	2.2	1.7	12.6	3.3	10.1
2.吸 附 的	0.01	3.1	4.7	2.3	2.3	0.5
3.沉淀和共沉淀	40.6	47.8	29.2	7.2	3.8	45.7
4.在有机固体中	11.0	16.0	12.9	13.2	3.3	6.6
5.在晶体沉积物中	48.2	31.0	51.4	64.5	87.3	37.1

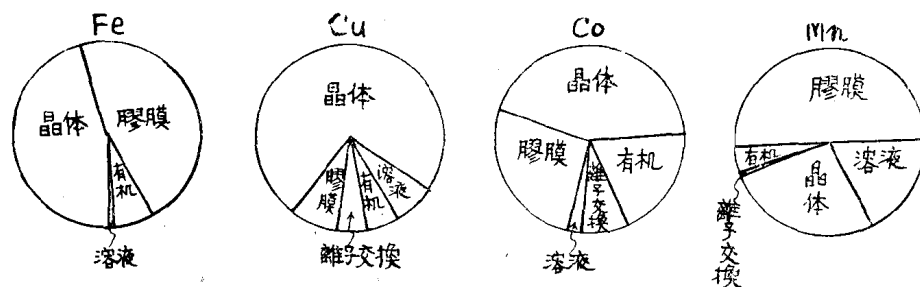


图1. 在亚马逊河中五种机制迁移 Fe、Cu、Co 和 Mn 的相对负载重

态之间。

在亚马逊和育空河中极大部分Cu和Cr的迁移是由沉积物的结晶颗粒负载的(表1和图1)。钴在诸种迁移机制间的分配情况位于Cu—Cr对和Fe—Ni对的分配状况之间, 结晶沉积物的迁移占Co总迁移量的一半。金属膜中的沉淀和共沉淀以及固态生物物质中的吸存是钴的第二位和第三位主要的迁移机制。其他机制所承受的迁移量还不到这两条河流负载的Co总量的10%。

锰的迁移机制略有别于其它五种金属。金属膜在亚马逊和育空河占锰迁移的极大部分(表1和图1)。结合在结晶颗粒中和以溶液形态迁移的就其重要性而言为第二位和第三位。

由本报告的数据可以得出的第一个结论是关于河流中微量金属的迁移机制不能作出一个划一的通则。从未被污染的亚马逊河和育空二

条大河样品中已研究的六种金属来看, 金属元素迁移的机制是各种各样的。

这两条河流中所负载的Cu、Co和Cr的主要迁移机制是它们结合在沉积物的结晶结构中, 而对Fe、Mn和Ni而言这种机制仅是第二位的。这个机制受河流所负载的结晶物质的成分所控制, 而结晶物质的成分又是由河流集水盆地的岩石成分决定的。

其次一个最重要的机制, 是金属在颗粒的金属膜中的沉淀和共沉淀。对Fe、Mn和Ni而言, 这是迁移的主要机制, 而对Co这是次要的。很可能Ni、Co和Mn与所在膜中所发现的大量Fe是一起共同沉淀的。

在微量金属中能有显著数量(17%)以溶液态迁移的只有Mn。从理论上来看, 在河流正常的氧化条件下和正常的pH(5至7)下, Mn的稳定状态是固态的MnO₂, 不应是溶解

态的 Mn^{2+} 。也许溶液中分析的Mn 是呈很小的固态粒子存在的。然而这是不可能的,因为通过0.1微米滤器就像通过0.45微米滤器过滤时一样造成对Mn 的吸留和浓集。而且,仅Mn 很细,能通过滤器,而其它五种金属没有一个

是这样这也好像是不可思议的。其它的可能是Mn 和有机分子络合或与无机分子结合。

(章申译自 《Science》 1973, Vol. 180,
№ 4081, P. 71—73, 刘华训
校)

3. 河流对海洋溶解的银、 钼、锑、硒、铬、钴、铷和铯的补给

D. P. 卡尔卡, K. K. 图雷坎和 K. K. 伯违

摘 要

采用高纯碳酸钠作载体的冰冻干燥浓缩法, 分析了美国以及世界其他地点十二条河流中的下列所有元素或其中的几个元素: 银、锑、铬、钴、铷、铯、硒和钼。在河水中浓度变化最大的是锑、铬和钼。除去河流所携带的溶解的微量元素以外, 还试图对那些被吸附于河流微粒上, 并与海水接触后又解吸, 而对海洋提供可溶物的附加补给作了估计。由于这种机制的关系钴的附加补给约两倍于溶解物, 而银和硒的附加补给为溶解物的10%强, 铬和钼没有附加补给。

引 言 方 法

了解元素的海洋循环, 作为一个部分, 需要有河流输送其组分的补给机制的知识。微量元素被河流以如下方式输送入海: (1) 在溶液中, (2) 在悬浮物的矿物晶格中, (3) 吸附在矿物悬浮物上, (4) 与有机质结合。

在本文中我们提出对若干以溶解状态进入海洋的微量元素做一估计。这不仅需要测定河水中溶解的微量元素的浓度, 也要估计每一种被吸附于悬浮物上而与海水接触后又释放出来的微量元素的总量。为此目的, 我们分析了全世界若干有代表性的河流, 并且在与自然环境非常相似的条件下, 完成了微量元素吸附和解吸的室内试验。

河水的微量元素分析: 除去亚马逊河水样是在1965年1月由威拉德S. 穆尔(他后来属于拉蒙德地质观察参谋部)、密西西比河水样在1965年6月由F. 阿伦希尔斯采集的以外, 其余的水样都由马撒R. 斯科特和卡尔K. 特雷基安在1966年采集。每个水样采集后装于聚氯乙稀瓶中, 运回试验室。在试验室通过0.45 μ 微孔滤纸过滤, 从滤纸上收集残渣称重, 并用光谱法分析微量元素(见1976年图雷坎和斯科特报告)。

分析过滤河水的中子活化法包括采用一种溶于水样中的高纯度碳酸钠载体, 便于用冰冻干燥法回收少量溶解盐。中子活化分析用的是

分散的粉末。该程序保证了高灵敏度，而没有用高温蒸发浓缩法或进行有机和无机化学分离时所存在的危险。

我们的方法程序简短叙述如下。更完全的处理方法见附录。

将 100 毫升过滤河水用移液管精确地移入 800 毫升烧杯中，以便用于 Vir-Tis 冰冻干燥装置。加入并溶解准确称出的 25 毫克约翰逊—马瑟光谱纯的碳酸钠。然后在丙酮干冰浴中不断地转动，溶液即在烧瓶中冻成一个壳，并用 Vir-Tis 装置中的真空，将水汽抽掉。定量回收这种最后形成的绒状的粉末，并予以称重，以便给出河水中溶解固体物的指标（在减去所加的碳酸钠以后）。

用冰冻干燥方法所获得的大约 25 毫克样品放在高纯度石英小瓶中精确称重，并与装在石英小瓶中的标准一起，在布鲁克—海文反应堆中以中子通量约 7×10^{12} NV 照射三天。冷却三天后再将样品送回耶鲁做计数前的化学处理。加入适当载体后，放射化学分离见表 1。（见 84 页后）

吸附和解吸试验：

在试验室研究了在蒸馏水中各种矿物对钴，银，硒，铬和钼的吸附和在海水中对被吸附金属的解吸作用。用于蒸馏水中做吸附研究的金属和沉积物的浓度大致与新预期的河水浓度属于同一个量级。放射性示踪原子 Co^{60} ， Ag^{110} ， Se^{75} ， Cr^{51} ， Mo^{99} 与稳定的同位素载体一同加入，使其浓度与所预期的淡水浓度差不多。所采用的矿物是美国石油研究所的标准粘土：蒙脱石，№22A，密西西比；伊利石，№35 飞赛安，伊利诺斯；高岭石，№7，南加罗来纳；还有分析纯试剂： Fe_2O_3 ，梅和贝克公司； MnO_2 ，梅和贝克公司以及由默克尔公司生产的 FeCl_3 。制备的新鲜沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，pH 为 7.0 左右。所有这些化合物都在玛瑙研钵中研碎。

试验：在含有 1 微克/升与放射性示踪原子结合的稳定同位素载体的 50 毫升蒸馏水中，放入 0.01，0.125，0.05，0.5 和 5 克粘土矿

物，用磁搅棒搅拌，使之呈悬浮状态。一小时后，将悬浮物通过 0.45μ 微孔滤纸过滤，对全部滤液计数。在原始溶液中的示踪原子数与吸附试验后残留数之差就是吸附的元素总量。然后将滤纸上吸附的金属微粒移入从长岛海峡取来的 50 毫升经过滤的海水中（咸度 28‰），使之呈悬浮状，用磁搅拌器搅拌一小时。过滤后，测定海水中的放射性，作为从微粒上解吸金属总量的指标。

结 果

微量元素在河流中的浓度

为了获得河流中微量元素正确的浓度，就必须减去因加入碳酸钠载体而受的污染。为测定该元素，分析了约翰逊—马瑟光谱纯的碳酸钠，结果见表 2。河流残渣分析值中要减去随

表 2 约翰逊—马瑟光谱纯碳酸钠中的杂质

微量元素	ppb	平均 (ppb)	随 25 毫克碳酸钠带入 100 毫升水中的微量元素总量 (微克)
钴	14.8 21.8	18.3	0.0046
铬	558 590	589	0.15
银	20.4 23.4	21.9	0.0055
铷	77 88	78.5	0.0196
铯	0.1 0.2	0.15	0.00004

25 毫克碳酸钠进入 100 毫升河水所增加的微克/升等价值。其校正结果列于表 3。只有铬的数值明显地受校正的影响。

来自重复测定的普利德估计误差给出了下列元素的标准误差百分比（变差系数）：银 8%，钼 19%，锑 16%，硒 9%，铬 32%，钴 32%，铷 14% 和 铯 28%。

表 3

河 水 的 组 成

	溶解了的 固体物质 毫克/升	微克银/升		微克镉/升		微克铬/升		微克钴/升		微克钨/升		微克铈/升		微克硒/升		微克钼/升	
		平	均	平	均	平	均	平	均	平	均	平	均	平	均	平	均
密 西 西 比 河 明尼亚波利斯, 明尼苏达州, 1965年6月	247	0.22 0.26	0.24 0.36	0.32 0.36	0.63 2.11	1.37 0.62	0.11 0.152	1.49 1.73	1.61 0.019	0.019 0.114	0.113 0.114	0.49 0.71	0.60				
沙 士 魁 海 纳 河 马利塔宾夕法尼亚州1966年6月	186	0.37 0.36	0.37 1.07	0.98 0.61	0.82 0.61	0.71 0.38	0.32 0.38	1.23 1.27	1.25 0.028	0.028 0.369	0.282 0.325	0.61 0.81	0.71				
马得河兰湖加利福尼亚州 1966年11月	317	0.26 0.67	0.26 0.44	0.55 2.11	3.08 4.06	0.14 0.134	0.14 0.134	1.07 1.07	0.011 0.011	0.011 0.294	0.403 0.348	0.76 0.74	0.75				
克莱麦斯河, 克莱麦斯格林, 加利福尼亚州 1966年11月	273	0.55 0.41	0.55 0.53	0.47 0.68	0.72 0.77	0.18 0.090	0.14 0.090	1.08 1.40	1.24 0.180	0.18 0.122	0.128 0.122	4.75	4.75				
俄 罗 斯 河 加利福尼亚公路116, 加利福尼亚州1966年11月	298	0.092 0.116	0.10 0.65	0.67 1.13	1.13 1.13	0.34 0.54	0.44 0.55	0.57 0.55	0.56 0.011	0.028 0.011	0.020 0.127	0.142 0.157	0.76 1.02				
易鲁河美国公路101, 加利福尼亚, 1966年11月	286	0.174 0.176	0.17 0.26	0.27 0.65	0.71 0.77	0.13 0.108	0.12 0.66	0.63 0.66	0.64 0.013	0.016 0.236	0.015 0.238	0.237 0.95	0.89				
布拉佐斯河美国公路59, 德克萨斯, 1966年6月	189	0.38	0.38	0.34	0.10	0.10	0.29	1.15	1.15	0.012	0.177	1.74	1.74				
好萨通尼光河康乃狄格州, 1965年6月 (图雷坎, 1966)		0.39					0.34										
康 乃 狄 格 河 康乃狄格州, 1967年7月 (图雷坎, 1966)		0.17					0.037										
乃 尔 斯 河 北加罗林纳州1965年11月 (图雷坎等人, 1967)		0.37					0.078										
隆 河 亚维刚, 法国1966年6月	94	0.40 0.36	0.38 1.40	1.53 1.26	1.43 1.26	1.34 0.075	0.124 1.26	1.15 1.26	1.20 0.042	0.043 0.157	0.15 0.150	4.52 6.83	5.67				
亚 马 逊 圣塔尔德姆, 巴西, 1965年1月 (摩尔, 1967)	34	0.22 0.23	0.23 4.72	4.90 1.85	3.08 1.85	2.46 0.12	0.11 0.12	1.90 1.20	1.55 0.019	0.019 0.21	0.21 0.43	0.44 0.46	0.44				
平 均	—	0.30	1.1	1.4	0.19	1.1	0.020	0.20	1.8								

讨 论

微量元素分布的模式

我们所研究过的元素在河流中有两种分布类型。银、钴、硒、铷和铯在所研究的河流中浓度变幅比较狭窄，而钼、铬和锑浓度变幅极宽。

表现变化大的任何元素，其浓度与河流明显的表面特性、它的沉积物或它的流域盆地没有紧密的相关性。如同某些河流中（不是所有的河流）的主要元素一样，可能是随时间而变化的。但是，如果这种时间研究有任何价值的话，显然只能做了更多的工作完成之后才表现出来的。目前我们必需不加很多有用的评论报告这些变化。

微量元素分布模式的一个重要特点似乎表明河流中溶解物的浓度相对于河流中微粒的浓度来说，是无关的（图雷坎和斯科特，1967）。在河流悬浮物与河水中微量元素浓度间也不存在相关性。例如亚马逊河悬浮物的负荷在5—50毫克/升之间（埃比斯，1967），而密西西比河的则大于500毫克/升（赛德森和里特，1964）。对于乃尔斯河详细地研究（图雷坎等1967）表明在下游大量元素的浓度（Na, Cl, Ca, Si）与Ba, Sr, Ag或Co的浓度是无相关性的。对于头一个近似性，这个概括对所有被研究过的河流可能都是合适的。

吸附作用：

虽然我们一般地同意克劳斯柯普夫(1965)关于微量元素被矿物或溶液中其他微粒从海水中吸附的结论，但是在微粒到达海里的实际输送中发生了什么还不清楚。河流悬浮物在地下水与微量元素相互作用，它最先与微量元素接触并且为地表迳流所转运。我们的结果表明不同的物质对微量元素有不同的反应，但是从溶液中吸附的微量元素常常在与海水接触后不同程度地被释放出来，因为这些离子被处于这样高浓度的海水的镁离子和钠离子所代换。因此，河流所载运的微粒甚至起着在海水中释放微量元素吸附座的作用，实际上把附加的可溶

为了完善起见，我们在试验室曾分析了来自其他河流的数据，但也包括了将作为独立研究发表的河流数据。北卡罗来纳，乃尔斯河的数值是来自图雷坎等人（1967），这些数值代表沿全河段25观测点每一元素的平均值。康乃狄格河与好撒冬尼克河的数值曾作为最新的报告在美国原子能委员会传达了（图雷坎，1966），并且不久将发表。

吸附和解吸的研究

表4列出所获得的关于粘土矿物上吸附钴、银和硒的结果，粘土矿物是：蒙脱石，伊利石和高岭石以及试剂氧化铁，氧化锰，水合氧化铁和泥炭。所得到的误差只是计算误差。表4上的悬浮物的浓度只是作为悬浮物的粗略指标。实际数值将随迳流而变化。显然水也一定与河底沉积物处于稳态交换。

从表4可以看出蒙脱石和伊利石，在河流条件相似情况下，吸附了溶液中90%的钴，20—30%的银，30—50%的硒。新沉淀的氢氧化铁吸附了溶液中95%的钴，60%的银和90%的硒。试剂级的氧化铁吸附的钴和银测不出来，却从溶液中吸附了大约90%的硒。二氧化锰吸附了80—85%的银和硒，20%的钴。高岭石对银和硒没有表现出任何值得注意的吸附。在1000 ppm 浓度的高岭石悬浮液中（与河流中悬浮物的平均值极相似），钴的吸附就测不出来了。因此，将10,000 ppm 浓度的悬浮液作为吸附的上限。

发现 Cr^{6+} 和 Mo^{6+} 在所用的任何固体物上没有出现明显的吸附。

将矿物转运到海水中结果造成释放40%—70%被吸附的钴，20—30%被吸附的银和30—50%被吸附的硒。新沉淀的氢氧化铁并没有释放出多少被吸附的钴、银和硒。二氧化锰粉末几乎释放了在蒸馏水中吸附的全部银和大约60%的硒，但是未释放钴。

少数几个海水吸附试验表明，除去新沉淀的氢氧化铁以外，吸附作用在海水中比在蒸馏水中低，这与所观察到的在河流中吸附的金属又释放到海水中的这一事实是相符的。

表 4

吸 附 和 解 吸 实 验

浓 度 (毫克/升)	从蒸馏水中吸 附的 $\text{Co}^{60}\%$	吸 附 的 Co^{60} 2% 解 吸到海水中 % $\%$	从海水中 吸 附 的 $\text{Co}^{60}\%$	从蒸馏水中吸附 的 $\text{Ag}^{110}\%$	吸 附 的 Ag^{110} 又 解 吸到海水中 % $\%$	从蒸馏水 中吸附的 $\text{Mo}^{99}\%$	从蒸馏水 中吸附的 $\text{Se}^{75}\%$	吸 附 的 Se^{75} 又 解 吸 到 海 水 中 % $\%$	从海水中 吸 附 的 $\text{Se}^{75}\%$
蒙脱石№ 22A 密西西比 200 250 1000 10000 100000	86.3±5.0 89.4±7.4 96.6±10.0	67.7±6.0 99.5±8.4 65.9±10.5	— 24.2±2.5	$\begin{cases} 33\pm3.2 \\ (1)60\pm3.7 \\ (2)59.5\pm7.1 \end{cases}$	26.5±10.2 (1)30.7±3.0 (2)35.0±5.0	7.5±2.0	53.7±0.7	27.6±1.2	4.8±0.5
伊利石№35 飞赛安, 伊利诺斯州 200 1000 10000	90.2±5.7 93.9±7.5	48.1±6.8 27.0±13.3	—	$\begin{cases} (1)13.9\pm3.0 \\ (2)28.0\pm4.3 \\ (1)74.6\pm4.4 \\ (2)83.0\pm8.8 \end{cases}$	25.9±10.6	—	32.0±0.4	55.5±1.2	12.3±0.6
高岭石№ 7 南加罗林纳 200 1000 10000	未检出吸附 41.5±2.9	56.5±7.8	—	13.0±1.4 13.0±0.5	—	—	13.4±0.6	70.5±17.6	5.0±0.56
氧化铁 (贝克) 200 1000	未检出吸附	—	—	5.0±3.6	—	—	86.5±1.17	28.0±0.95	40.0±0.65
二氧化锰 (贝克) 200 250 1000	25.0±2.7	未检出吸附	—	$\begin{cases} (1)81.4\pm12.0 \\ (2)89.8\pm25.0 \end{cases}$	96.1±3.6	5.1±2.0	85.0±1.12	60.0±0.73	11.5±0.6
在 pH~7 时新沉淀的氢氧化铁 200 250 1000	$\begin{cases} (1)86.1\pm5.0 \\ (2)99.2\pm21.0 \end{cases}$	15.0±7.8 12.6±21.3	94.6±7.8	59.0±10.2	17.0±28.6	10.1±2.0	90.0±1.2	18.3±1.1	68.0±0.81
泥炭牡蛎池麻萨诸塞州 200 250 1000	—	—	—	—	—	6.6±2.0	14.6±6.0	60.0±1.76	无吸附

性的某些微量元素供给海洋。我们不可能谈及海洋生物活动或者是其他次生过程所引起的微粒特性改变的任何情况。

可溶性微量元素对海洋的总补给

我们现在试图对河流补给海洋的可溶性微量元素总流入量做一估计。将此根据我们对河

流粘土矿物学的估计(表5)和我们所做的淡水中吸附及海水中解吸的试验,将观测到的溶解于河流中的量与附加的可解吸的吸附量联在一起。

表6所采用的吸附特性的估计是根据1000 ppm 浓度的悬浮固体吸附特性,因为它与所

表 5 河流沉积物中的粘土矿物组成(%)

	朱尼阿塔 ⁽¹⁾ 宾夕法尼亚州 (代表沙士魁海纳河)		亚德京 ⁽¹⁾ 北卡罗林纳州 (代表乃尔斯河)		密西西比 ⁽¹⁾		麦得 ⁽¹⁾ 加利福尼亚州		亚 马 逊		隆 河							
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B						
高 岭 石	22	22	46	46	9	9	0	0	33	33	4	4						
伊 利 石	46	47	22	23	22	22	40	80	36	38	46	60						
绿 泥 石	1		1		0		40		2		14							
蛭 石	22	31	22	31	1	69	0	20	0	29	0	36						
+ 铝 - 间层	0		0		46		0		29		36							
蒙 脱 石																		
混 合 层	9		9		22		20		0		0							

A: 报告中的每种粘土矿物的百分比, B: 按下列三个近似组的组合百分比: 即高岭石, 伊利石, 蒙脱石与其他粘土矿物的组合, 这些粘土矿物与其最靠近的阳离子代换量与这组矿物是相似的。

(1) 来自肯尼迪(1965)的资料

(2) 来自吉布斯(1967)的资料

(3) 来自比斯凯页(1964)的资料, 假定深海沉积核 V14—143 矿物学与隆河的相似。

表 6 对海洋钴, 银和硒的溶解性补给、可解吸性补给和总补给*

	钴			银			硒		
	溶于河流 的 量 微克/升	在河流中被 吸附, 在 与海水接触后 又解吸的量 微克/升	总可溶负 荷 量 微克/升	溶于河流 的 量 微克/升	在河流中被 吸附, 在 与海水接触后 又解吸的量 微克/升	总可溶负 荷 量 微克/升	溶于河流 的 量 微克/升	在河流中被 吸附又 解吸于海 水中的量 微克/升	总可溶负 荷 量 微克/升
密 西 西 比	0.11	0.41	0.52	0.24	0.02	0.26	0.114	0.03	0.14
沙 士 魁 海 纳	0.35	0.71	1.06	0.37	0.02	0.39	0.325	0.96	0.39
麦 得	0.14	0.59	0.73	0.26	0.02	0.28			
乃 尔 斯	0.078	0.080	0.16	0.36	0.02	0.38	—	—	—
隆 河	0.10	0.37	0.47	0.38	0.03	0.41	0.154	0.03	0.18
亚 马 逊	0.115	0.17	0.29	0.23	0.01	0.24	0.21	0.04	0.25

* 我们采用以下的平均吸附和解吸数:

	钴		银		硒	
	吸 附 %	解 吸 %	吸 附 %	解 吸 %	吸 附 %	解 吸 %
蒙 脱 石	90.0	70.0	30.0	30.0	50.0	50.0
伊 利 石	90.0	20.0	20.0	20.0	30.0	50.0
高 岭 石 (上限)	40.0	60.0	10.0	—	10.0	70.0