

地理环境污染与保护

译文集

8

科学技术文献出版社

地理环境污染与保护译文集

(第八集)

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: 重庆印制第一厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张: 29.25 字数: 745.6 千字

1980年8月北京第一版第一次印刷

印数: 1—3390册

科技新书目: 167—78

统一书号: 17176·248 定价: 2.55元

前 言

1973年以来,我们出版了“地理环境污染与保护译文集”共八期,主要介绍国外有关水环境中、特别是淡水生态系中污染的发生;污染物的来源;污染物在水体中的存在状态;迁移转化;特别是汞、镉、铬、砷、铅、铜等的环境化学行为;以及污染物的最终归宿等较新的研究成果和动向。

此外还选译了一部分有关环境研究的基本理论,基本方法和污染物的全球循环等方面的文章。

本期译文集选译了国外关于沉积物中重金属不同地球化学部分及其分离提取方面具有代表性的文章共五十六篇。可供从事环境保护、环境污染研究、环境监测调查、环境质量评价工作的人员和高等院校有关专业的师生参考。

由于我们的专业和外文水平有限,缺点和错误在所难免,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

北京师范大学地理系

北京大学地理系

目 录

1. 河流沉积物重金属的结合和迁移·····	(1)
2. 近岸沉积物不同化学部分微量金属的分离·····	(11)
3. 在沉积物——水系统中重金属的交换过程·····	(23)
4. 吸附的络合配位基对水合氧化物吸取微量金属的影响·····	(31)
5. 淡水沉积物中金属的浓度——天然背景和人为的影响·····	(41)
6. 河口和近岸海水中铜、铅、镉形态的研究·····	(52)
7. 挪威峡湾近代沉积物土柱中表层金属的富集和各种金属的分布·····	(61)
8. 微量金属地球化学循环因污水向海洋排放而改变·····	(71)
9. 水系沉积物中金属部分的萃取·····	(83)
10. 一种分离深海沉积物铁锰矿物、碳酸盐矿物和吸附的微量元素的化学技术··	(92)
11. 水体沉积物金属提取技术的评价·····	(101)
12. 缅甸州某些地表水束缚金属元素的能力·····	(108)
13. 天然水中腐殖质与金属元素的络合作用·····	(124)
14. 微量金属在胡敏酸、富啡酸和非溶性腐殖质中的分布·····	(137)
15. 重金属腐殖酸盐及其对硫化氢的行为·····	(143)
16. 美国爱达荷克达伦河沉积物中重金属污染·····	(151)
17. 哈得逊河河口沉积物中重金属的来源·····	(156)
18. 衣阿华河沉积物分析·····	(168)
19. 多摩河沉积物中镉的吸附作用和累积作用·····	(174)
20. Yarra河入海河口——水断面中Cu、Pb、Zn、Cd的形态分布·····	(182)
21. 费尔河河口岬角处铅的分布状态·····	(190)
22. 褐煤矿区酸性河水中的重金属·····	(200)
23. Palos Verdes 沉积物中汞的地球化学·····	(209)
24. 甲基汞及其络合物的水溶液化学·····	(218)
25. 河水中同位素有机汞与无机汞的交换·····	(228)
26. 一个河口沉积物样品中甲基汞化合物的行为——贮存期间甲基汞 的增长和衰减·····	(231)
27. 农业土壤中汞的甲基化作用·····	(234)
28. 影响汞从土壤中挥发的因素·····	(240)
29. 汞在土壤中的存在形态——粒径及有机物组成与汞量的关系·····	(249)
30. 用各种汞化合物处理的土壤中汞的挥发性·····	(255)
31. 土壤中天然汞的吸持强度——粒径大小之间和天然有机物组成 与热解吸量的关系·····	(260)
32. 微生物对土壤中施用的二价汞挥发损失的影响·····	(266)
33. 土壤中元素的自然本底值分布: 日本水稻土中Pb、Zn、Cu、Ni、Cr和V的自	

然本底值.....	(271)
34. 一个已关闭的氯碱厂下游的河流 水库 系统中汞的行为与迁移.....	(278)
35. 氯化物是影响土壤中Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)迁移率的一个因素	(286)
36. 化学和矿物成分不同的土壤对微量镉的吸附.....	(292)
37. pH、磷酸盐、镉、污泥 和 培养时间对 镉 的 溶 解度和镉的植物吸收的影 响.....	(301)
38. 富镉污泥施用到酸性土壤和石灰性土壤: 对产量和莴苣与牛皮菜 镉 吸 收 的 影响.....	(307)
39. 用钙和钠处理过的土壤对微量元素镉的代换性吸附.....	(318)
40. 威斯康星州莫诺纳湖中铜的环境化学.....	(322)
41. 污染土壤中砷的稳定性.....	(327)
42. pH对粘土矿物从填土的淋溶液中吸附砷和硒的影响	(336)
43. 在还原环境中砷的溶解度.....	(344)
44. 土壤中铬的行为: 氧化作用.....	(348)
45. 锌、锰、铜在土壤各部分中的分布.....	(355)
46. 在森林土壤中重金属的淋洗速率.....	(363)
47. 用植物幼苗检测金属元素在土壤中的累积.....	(371)
48. 关于河流中难分解而浓度变化很快的物质的废物控制.....	(385)
49. 淡水中微量金属的化学模拟: 络合和吸附作用.....	(388)
50. 北卡罗莱纳州Haw河废物排放的上游和下游金属迁移的模 式	(399)
51. 河流中氧平衡的数学模式.....	(404)
52. 水库和河流自净作用的经济评价方法.....	(417)
53. 水质模式配合时间序列分析提高水质监测系统的水平.....	(421)
54. 一种改进水质分类的指数.....	(428)
55. 大气圈的微量金属元素: 全球循环与人类影响的评价.....	(438)
56. 大气中异常富集的微量元素.....	(457)

河流沉积物重金属的结合和迁移

乌尔里希、弗尔斯特、赞巴西伐、拉奥、
帕西内拉姆、西德海德尔堡大学沉积物研究实验室

河流中含有的重金属，其中很大的一部分是以固体迁移的。例如矿物的碎屑颗粒、氧化的碳酸盐或者氢氧化物的沉淀，以及与含水的氧化铁或氧化锰的共沉淀或金属吸附于粘土矿物和腐殖质上。在环境条件改变时，譬如pH值的降低，含氧量的减少，含盐量的增加和螯合剂使用的增加，可使重金属离析出来，从而威胁饮用水的供给和水中有机体。

一、引言

我们的内河和沿海水体普遍受到有毒金属的严重污染，必须对这类有害物质进行严格的处理，特别从将来饮用水的供应来考虑。首先，主要对条件不同地区的重金属污染进行普查，并进一步探索影响自然循环中重金属分布的因素和过程。在这些问题中，金属的结合类型是重要的（既有溶解状态的，又有固态的），因为它们会引起某些金属的“有效性”以及由此可能产生“中毒”的连锁反应。这首先关系到生物链中重金属的行为和对人类食物的影响。由此，搞清悬浮质和沉积物中重金属的结合形态，就能判明迁移中金属的离析而可能引起的水化学机理的变化。

二、水和沉积物中的重金属

水体中产生重金属污染，可能有五种不同的原因：

1. 地质原因引起的水和固体中重金属的富集，来自金属含量出现增多的地区，包括火山以及喷发后活动的地区。

2. 在工业上开采金属和金属化合物及其切削、加工、精炼时产生的金属扩散。

3. 因工业、工厂、农业和个人引起金属产品损耗和磨损而产生的重金属的扩散。

4. 来自垃圾堆和矿石堆渗漏水金属。

5. 由人类和牲畜排出的金属。

由于金属的来源不同，极大地影响到某些重金属的结合类型，譬如，在冶炼矿料和废铁产生的重金属，通过降雨和由此产生的土壤侵蚀，绝大部分与颗粒物质互相结合而进入水体；而在金属表面处理时（电镀、浸酸）产生较多的可溶性重金属成分。这样的结合形态较易成为有效态，因而一般来说对水的有机体和饮用水的供给都有危害。

溶解的以及与颗粒结合的重金属在水体的流动过程中会发生变化。这种交换过程在废水中已进行，在净化设备中更强，而进入水体后逐渐变弱。在大部分河流中，由于滞留的时间短（以小时计算），溶解状态和固体状态间不能达到完全的平衡。这里倒有一条对水体性状十分有利的经验，就是在交换过程中，为了增加其固态的结合形式可延缓平衡，在金属以溶解状态的含量很高的情况下尤其如此。这里变化的因素，主要取决于

一般地表水体的 pH 值，有利于沉淀反应的 pH 值在 7—8 范围内（见三（二）节）。

为了探明污染的原因，进入地表水中的大量金属主要以固态形式结合，它具有特殊的意义。随着流速的减低，悬浮质成为河床中的沉淀物，其中一部分成为沉积物、沉积层。通过它的组合，沉积物保留了这些影响，因而成为“水体状态的标志”〔3〕。人们从沉积物的垂直剖面的岩心获得污染程度的时间变化，从水平的分布（纵剖面）了解短期作用的局部污染原因。关于某些金属在较长流程终点分布于悬浮质中和固态中的情况，见列于表 1 的有关莱茵河口地区的实例。

有些研究的元素，像镍、锌、镉主要是以溶解状态迁移；而另一些，如铅、铬则大多以固体的状态迁移。其原因在于这些金属的结合形态和吸附作用的不同。

表 1 莱茵河口地区重金属全年的迁移情况
（来源于 Ae Groot et al (4)）

金属	在溶液中 吨/面积	在悬浮质中 (吨/面积)	金属迁移 水/悬浮质
铅	695	1830	1:2.6
铬	1250	2820	1:2.3
铜	765	1355	1:1.8
汞	42	53	1:1.3
镉	125	105	1:0.8
锌	11380	6705	1:0.6
镍	765	235	1:0.3

三、重金属的结合或吸附作用

天然的和受人为污染的悬浮质或者沉积物含有较大量不同结合类型的重金属。图 1 以图表的形式列出了水体系中金属结合的不同含量的物质和结合机制的情况。

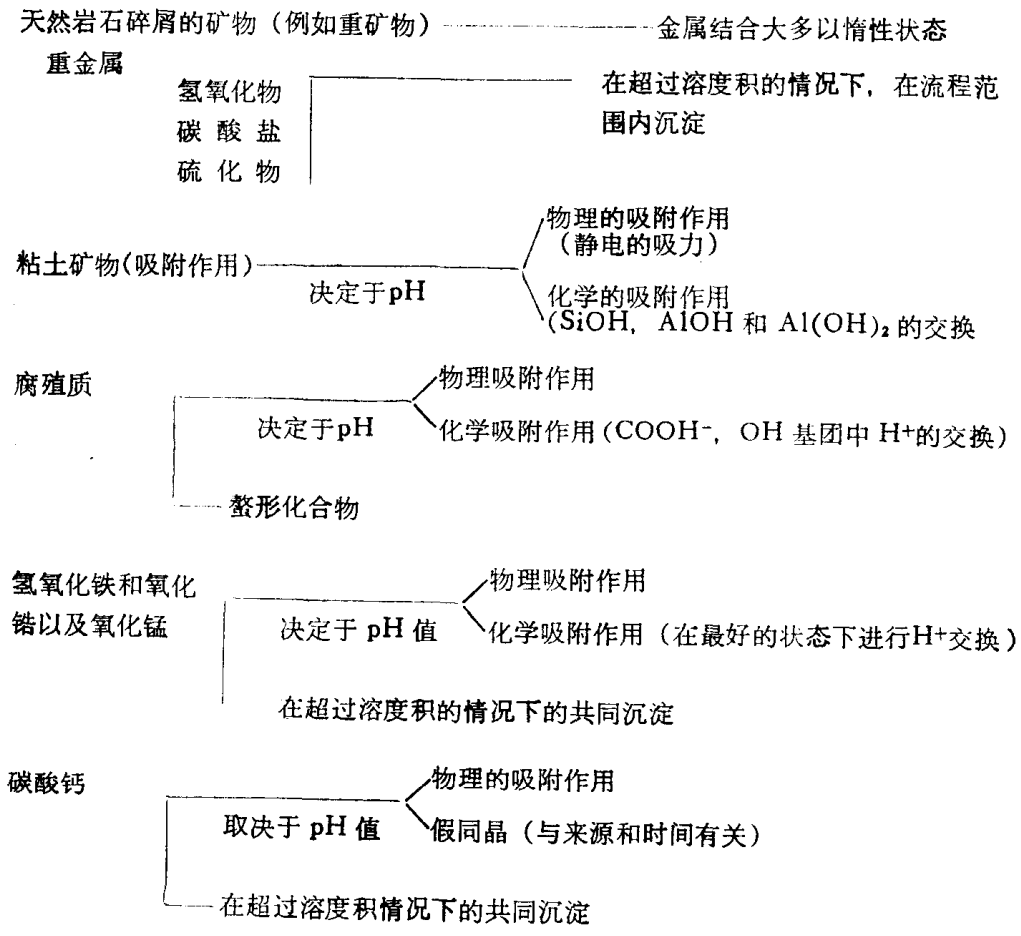


图1 重金属结合的物质含量和机制

(一) 在矿物碎屑中的重金属

在天然岩屑物质中的重金属作为主要成份、次要成份、更次要或痕量成份，往往在比较惰性的状态下流动和沉淀。重金属含量很低的硅酸盐矿物：长石和石英分布很广，而粘土矿物，特别是重金属含量很高的重矿物往往与一定的原矿（岩石、矿脉）有关。

(二) 重金属沉淀

沉淀的再生成物，主要象氢氧化物、硫化物、碳酸盐，在超过一定溶度积的情况下，发生于流程中（废水、净化设备、河流）。这时还要考虑到各方面的因素，因为，从简单的个别系列蒸馏水中获得的溶解数据对自然水体的状态只能作出定向性的启示。但是可以从这类数据中了解到结构相仿的重金属化合物的相对溶解度，例如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解度比 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 高 10^{23} 倍。

图中反映的镉和锌的溶解度曲线是比较接近实际的。这个曲线图结构的构成是按陆地水体每公升水中碳酸氢盐的一般含量，相当于 10^{-3} 和 10^{-2} 克分子的可溶性二氧化碳（相当于61和610毫克 HCO_3^- /升）而言的。不论锌或镉的含量均在pH9.3时到达最低值。在河水现有的pH值为7至8时（甚至在氧化作用的条件下），根据这种计算方法，每升中锌的溶解度在100和1000微克之间，镉的溶解度在5和100微克之间（作一比较：对饮用水来说规定的碳酸钙的含量不得超过5微克/升）。

沉淀物的类型可由Eh—pH图的稳定度关系来测定。举例来说，在 $\text{Zn} + \text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的系统中锌的浓度为 10^{-5} 克分子（650微克/公升），以及被溶解二氧化碳的浓度为 10^{-3} 克分子时，共有三种可能的固态：硫化物、碳酸盐和锌的氢氧化物〔6〕。在输氧水体中，在超过溶度积的情况下，pH值为8.3以下时，碳酸锌保持稳定状态；在pH值为8.3以上时，就产生氢氧化锌的沉淀物。

在这一系统中搞清其它的溶解元素，象硅和磷，以及络合物以后，就能减少某些金

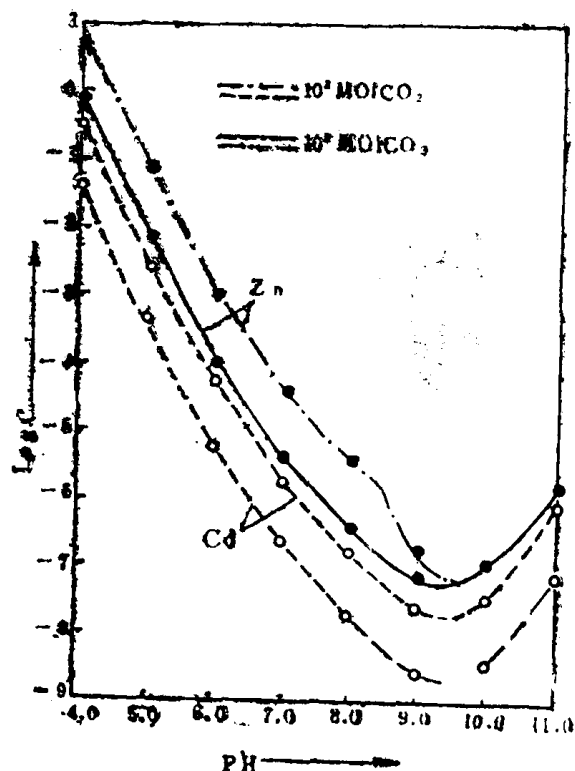


图2 水中被溶解二氧化碳含量为 10^{-3} 或 10^{-2} 克分子以及离子强度=0.0时，锌和镉的溶解度（根据海姆的数据〔6〕）；logC表示锌克分子或者镉的克分子

属计算得到的溶解数据和在实际中所测定数据之间的差距。假如，在还原的条件下，若能从水中几乎全部除掉铅和铜，那么，在正常氧情况下计算而得的被溶解的铅和铜的含量与实际所测的数值相比有一个数量级之差。由此可以推断：如果有可能产生这里所说的直接沉淀时，其它的机制也能十分有效地消除水体中的重金属成分。

表2 海水中铅和铜化合物的溶解度

金属化合物	溶度积	在饱和溶液中的活度（微克/升）	海水中的金属含量（微克/升）
$\text{Pb}[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ 磷氯铅矿	10^{-78} 〔8〕	0.21	0.03
PbS （方铅矿）	10^{-28} 〔5〕	$5.7 \cdot 10^{-11}$	
$\text{Cu}[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ （石膏）	10^{-46} 〔5〕	6	1
CuS （铜蓝）	10^{-36} 〔5〕	$6 \cdot 10^{-19}$	

（以上资料来源于韦德波尔〔9〕）

(三) 阳离子的交换和吸附作用

生成沉积物的许多表面积大的物质具有从水状溶液吸附阳离子和离子其它等量阳离子到溶液的能力。产生这种阳离子交换的原

因在于带阴电的基团(粘土矿物有 SiOH — AlOH_2 和 AlOH 基团; 氢氧化铁有 OH 基团; 有机物质有羧基— OH 基团和酚的 OH 基团)。带阳电的离子被累积而使其中和。

表 3 一些吸附力大物质的比表面积和交换能力

物 质	比 表 面 积 (平方米/克)	交换能力(毫克当量/100克)
方解石 (< 2 微米)	12.5[10]	—
粘土矿物		
高岭石	10—50[11]	3—15[14]
伊利石	30—80[11]	10—40[14]
绿泥石	—	20—50[14]
蒙脱石	50—150[11]	80—120[14]
刚沉淀的氢氧化铁	300[12]	10—25[14]
非晶质的硅酸	—	11—34[14]
腐殖酸 (在土壤中)	1900[13]	170—590[15]

从有利于反应的质量作用定律(即既考虑到浓度又考虑到阳离子原子价), 可得到重金属类具有特别吸附性的结论。

因而, 岩层中所有细颗粒的物质, 由于分子间的交换作用, 把重金属离子吸附堆积在界面。这样的吸附重金属过程(物理的吸附作用), 与其通过阳离子交换的化合作用比较(化学的吸附作用)只是极次要的作用。阳离子交换和吸附作用是与 pH 有关的过程, 因为 H^+ 离子与重金属阳离子碰撞; 在 pH 值低时, H^+ 离子的位置被重金属所代替, 并被离析(见五(二)节)。

采用不同吸附剂和海水的实验说明了含水的氧化铁和氧化锰、粘土矿物和泥炭物质对锌、铜和铅有连续的萃取作用。镍、钴和铬仅与氢氧化物的结合作用很强(>90%), 而这种阳离子与氧化铁和粘土的吸附作用则很低(10—35%)。用浮游动植物进行吸附试验得到不同的结果: 在海水溶液中的锌和铜大概被消除 50%, 而镍、钴和铬则不到 10%。在进行浓度相等金属阳离子与腐殖质的同时吸附作用试验时, 铜的结合能力居首位, 53%; 接着是锌, 21%; 镍, 14%; 钴, 8%; 锰, 4%。从表 3 看出: 特别是腐殖酸具有与大量金属阳离子结合的能力。

200—600 毫克当量金属/100 克腐殖质的整个结合力中, 约有三分之一的有效状态用于离子交换; 但有三分之二用于金属的络合作用(不是交换的)。特别突出的是在被溶解的富烯酸发生螯合时, 它络合的金属离子要比具有大于 700 分子量的、通过酸化可凝结的腐殖酸多 2 至 6 倍[18]。这些金属络合物的生成当然是与 pH 有关, 而对生成铜腐殖质来说最好的 pH 范围为 2.5 和 3.5, 同富里酸相应的化合作用在 pH 6 时为最好。

(四) 重金属的共沉淀作用

随着氢氧化物和碳酸盐的沉淀, 使被吸附在表面的金属离子也随之沉淀, 并从溶液中被离析, 从而对抑制水生环境的金属浓度有着十分重要的影响。赛博尔认为: 如果没有这样的过程, 海水中重金属的含量, 在地球史的发展中, 由于河流的输入和海底成岩作用的活动, 势必增加到每公升中含有几百毫克。

通过比较简单的实验过程, 有力地表明了这种共沉淀过程的作用(表 4 和表 5): 随着碳酸钙的沉淀试验说明了特别是一些溶解度很低的重金属碳酸盐, 如镉和铅, 在 CaCO_3 沉淀时从溶液中全部被离析。金属阳离子, 在 CaCO_3 控制的情况下, 按规定的条件

表 4

含有碳酸钙痕量金属的共沉淀 (出处: popova[21])

 $-\log L = \text{金属碳酸盐溶度积的负指数}$

最初浓度(微克/升)	沉淀物中的金属含量 (占最初浓度的百分比)					
	铜	铅	钴	锌	铜	镍
25	100	100	100	100	96	66
250	100	100	100	100	—	43
2000	100	100	96	96	75	—
$-\log L$	13.2	12.2	12.0	10.2	9.85	6.85

没有吸附剂就不产生沉淀。

对含水的氧化铁、氧化锰进行共沉淀的试验时,同时存在着有机络合剂的相互作用。在蒸馏水和天然(过滤)的陆地湖水中用氯化铁和氯化锰进行沉淀,加进用作试验的金属阳离子,或酌情加进络合剂各10微克/升进行试验。

表 5 用氢氧化铁和氢氧化锰进行痕量金属的共沉淀 (来源于格罗特[22])加进的金属为微克/升(铜、锌、钴), 22毫克/升铁和28毫克/升锰。AeDTA b: 30毫克/升。泥炭萃取物(c)相当于约26毫克/升腐殖酸

溶 液	沉淀物中金属的注入量				
	铁	铜	锌	钴	锰
蒸馏水					
陆地湖水	93	95	14	47	80
未有注入物	99	98	86	67	25
AeDTA(b)	99	88	18	25	25
泥炭萃取物(c)	99	97	88	75	25

表 5 反映出一些金属在性状上的重要差异:

1. 在天然陆地湖水中存在还原物质的条件下,加进铁的成分发生定量沉淀的时候,锰的氧化就被延迟。

2. 加进的铜几乎全部被沉淀下来。

3. 锌和钴在AeDTA络合物中被沉淀下来的量要比在天然有机金属络合物中少得多。蒸馏水中锌大量的残余说明: Zn^{2+} 作为

在上述离子溶液中,随着氢氧化物沉淀下来的只有很少量;对钴来说亦同样减少。

金属同含水氧化铁、氧化锰相互结合的形式是不一样的。吉贝斯对亚马逊河和育空河悬浮质所进行的试验清楚地说明,一部分重金属特别象镍和钴的确被吸进入悬浮的氢氧化物的分子层内;而其它的金属则相反大部分吸附在表面,并且能进行阳离子交换。

用碳酸盐和氢氧化铁进行沉淀可富集示踪金属的情况已得到证实[24]。在易北河下游的化工厂废水管采用碳酸盐沉淀而使铜的含量增高,而在紧靠埃尔森斯河一个电镀厂废水中沉淀出来的氢氧化铁结核上富集的铜和锌特别多。

四、在水沉积物中的金属结合形式

在实践中,这里阐述的各种结合形式的区别是不存在的。特别是同粘土矿物、氢氧化物、腐殖质,或者用碳酸盐互相结合时被吸附的金属阳离子,这样一种特殊的顺序一般来说是不可能的。在腐殖质和氢氧化物中存在着吸附、共沉淀和络合作用的过程,在大多数情况下, pH值起着重要作用。另外,由于粘土矿物具有吸附有机质及氢氧化铁和氢氧化锰的能力,以及腐殖质能同 $Fe(OH)_3$ 和 MnO_2 互相结合等原因,使情况变得较为复杂。

(一) 在了解以上这些困难的情况下, 为了沉积物中金属结合的试验, 进行了如下的分离过程

1. 把从氢氟酸/高氯酸增溶测得的金属浓度, 作为沉积物试样的金属总含量。
2. 在pH为8.1时, 通过同0.2N BaCl₂-三乙醇胺的阳离子交换, 测得被吸附的金属含量。
3. 接着, 在经0.1N NaOH处理的这些物质上, 测得在硅镁石和褐钛石中络合作用的金属含量[19]。
4. 同碳酸盐互相结合的金属含量的测定, 是在CO₂被加入水状悬浮体内之后进行的; 通过这样的处理, 碳酸盐的成分部分地被溶解。
5. 随着氢氧化物沉淀, 金属含量(在同硫化物结合的金属含量的强还原生成条件)是利用一个克分子羟氨-氢氯化物+25%醋酸所测定的还原/氧化的含量与(2)和(4)处理阶段被溶解的金属含量之差。
6. 被吸入硅酸盐和氧化的矿物体内的重金属, 作为天然岩屑中的金属含量, 被列

为利用上述方法不可探明的化合物。

(二) 莱茵河下游沉积物中的金属结合

图3表示莱茵河下游韦塞尔河段一个沉积物样品的试验结果。韦塞尔由于集水区范围大, 理应代表着受严重污染影响的地区。样品中70%的颗粒小于5微米。如以细屑矿物结合的金属含量来考虑, 就可以分为二类金属:

1. 含有高金属碎屑成分(40—60%)的铁、镍、钴和铜。
2. 含有与碎屑矿物结合含量很少的锌、铅和镉。

倘若人们把受污染的莱茵河沉积物与莱茵河未受污染的沉积物(取自科隆的钻孔[1])作一比较, 就可得出某些金属的迁移规律: 在高度“文明化”污染的金属含量中发现镉、锌和铅的含量特别高(达到金属总含量的99%), 而在最近的莱茵河沉积物中铁、钴和镍的含量增加很少, 而且大部分来自天然岩石粒屑。另外, 锰的含量(在图3中未列出)几乎未受工程、文明化的影响而有所变化, 尽管这种金属含量几乎均以氢氧化物的结合形态存在。

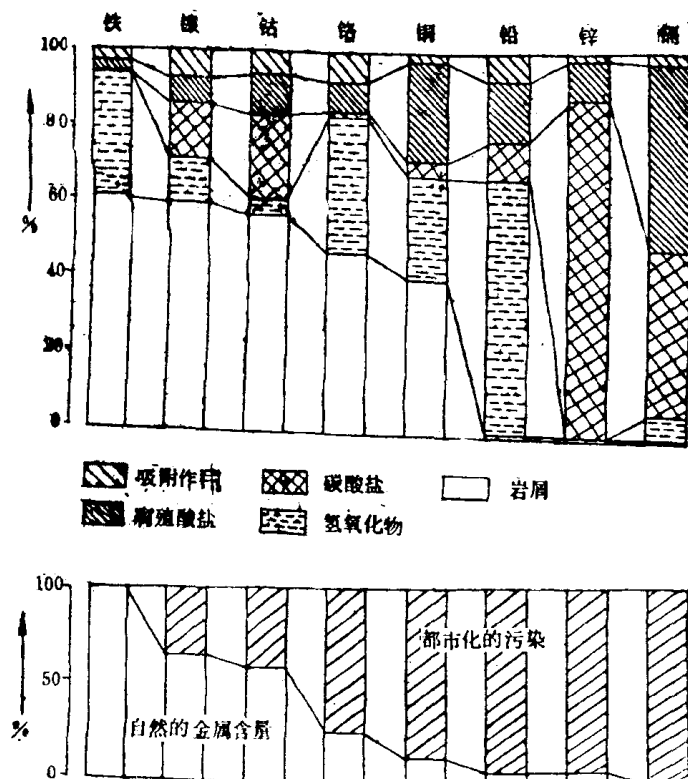


图3 上图: 一个莱茵河沉积物试样中结合类型的区别
下图: 一个莱茵河沉积物试样中重金属含量的来源

铅、铬和铜大部分是同氢氧化物相结合的形态。这可通过铅只被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [27] 吸附、铜随着含水的氧化铁和氧化锰几乎全部被沉淀 (表 5) 以及在天然水系中缺少独立存在的碳酸盐和硫化物的铬的状态等情况得到证实而毋需多加说明。另一方面, 锌和镉偏向于同碳酸盐结合, 通过一般在一般陆地水 (见三 (二) 节) $\text{Eh}-\text{pH}$ 条件下 ZnCO_3 和 CdCO_3 具有较高的稳定性, 以及这些元素随同 CaCO_3 (表 4) 沉淀的特性得到解释。用作试验沉积物试样中铜和镉的含量中有一大部分是同有机物互相结合的。对铜元素来说, 这样的特性由于对腐殖质的巨大亲和力是能想象的 (见三之 (三)), 而对镉来说, 这样的结合形态看来还据理不足。只可以作这样的解释, 也就是镉偏于作为同有机物结合的“污染成分”而流入水体, 并且这种高含量的镉, 主要与大量存在的腐殖质相结合。另外还需说明, 从大部分受污染的沉积物试样已得到证实: 金属含量与有机物的污染程度之间存在着一种正比的关系; 但是, 也不能由此而作出重金属只能与有机质相结合的推论。这样的一种关系只能通过金属相的分析来证实。

通过阳离子交换而结合的金属含量, 在所有的试验实例中均不超过金属总含量的 10%。这样的结论, 主要是从受盐含量增高影响而使重金属有可能再迁移这一问题的相互关系中探索而得, 请见下一节阐述的悬浮质流入海中的实例 (五 (五) 节)。

五、沉积物中重金属的迁移

水化学条件的变化会引起因沉淀和吸附在迁移中的金属阳离子的离析。关于被吸附的金属含量, 科伦斯 [20] 曾这样说过: “倘若在已发生吸附作用的溶液中, 出现另一种阳离子含量的溶液, 那么, 起初被吸附的阳离子与新的溶液就发生交换”。

对水的生态系统, 以及对饮用水供应同

样有害的悬浮质和沉积物中重金属的再迁移因素, 会引起水体中四种类型的化学变化:

1. 盐浓度的增高。在这种情况下, 主要会发生阳离子与吸附于固体上的金属离子的相互作用。

2. pH 值的降低引起碳酸盐和氢氧化物溶解, 除此以外, 由于 H^+ 离子的相互作用而引起金属阳离子解吸作用的增强。

3. 还原氧化条件的变化, 大部分与连续的富营养化而引起的氧含量的减少同时发生。氢氧化铁和氢氧化锰被溶解, 一部分被吸入体内或被吸附的重金属离析。

4. 天然和合成的络合物含量的增加。它能同固体颗粒中的重金属共同生成一种有时具有很大稳定性的、溶解于水的金属络合物。

这里阐述的金属离析的机制问题, 在过去几年中已由一系列天然水系的实例得到证实, 对此, 将在结尾详细叙述。

(一) 河、海边界区的重金属

通过碰撞的阳离子来解吸固体内重金属的问题, 对有些陆地水体来说也是现实的。例如, 在莱茵河中, 盐的含量在以往 80 年中提高了三倍多, 大约每年一千吨; 在受图林根钾矿废水严重污染的韦拉河中, 各处均测得海水的盐浓度。

从利用河水所进行的莱茵河下游沉积物的解吸作用的试验 (在加进不同的盐分 and 不同处理时间的情况下) 来看, 迁移的重金属含量大部分很低 (最多 2.5%)。同样, 在利用海水进行的试验中, 迁移的铜、钴、锌和铅的含量还不到金属总含量的 3%。这样的结果, 根据莱茵河沉积物可交换阳离子含量低的情况来看, 是在意料之中的 (见四之 (二))。

但是, 在漏斗状河口, 象莱茵河和易北河所测得的与悬浮质和沉积物结合的金属含量随海的流向大大减少。镉和汞减少 90% 以上。根据德·格罗特及其同事 [4] 的看法, 主要是生物因素对此起作用: 在这些地区由于微

生物活动的加剧而增加了有机物质，因而生成了溶于水的有机生成物，它同重金属生成不同稳定性的络合物。但是，米勒和弗尔斯特[30]却完全用另一种观点来解释易北河漏斗状河口所测得的这一结果。按照他们的看法，是易北河的沉积物，在靠近北海的地区同比较“干净”的北海沉积物发生不断混合作用的结果，是一种只不过也在水中发生的过程。

(二) 酸水对金属的离析作用

从英国西南部[31]河流的水分析看出，在pH值低的情况下，不论受污染水系或未受污染水系，以溶解状态存在的铁、锰、铜和锌的浓度大量富集。由此，可看到一种其影响到达边界范围的发展趋势：从影响饮用水供应的间接危害开始，发展到水生物[32]的生长和不断生长、营养物浸析的增多、土壤肥力的减低，以及同植物[33]相比金属有效性和毒性的增加，最终发展到汞甲基化[34]这种令人遗憾的结果。

稍受环境污染天然水体中出现酸性pH的情况，主要是与硫化物或者含硫化物矿物的氧化作用有关。从火山的火山口湖的实例得到证实[35]。奥勒[36]谈到莱茵贝克粘土池水中pH值为3.2或低于此值，这种pH是在含黄铁矿、中新世沉积物风化时产生的。

pH值长期降低的原因被认为是工业中二氧化碳大量扩散而产生酸性水掉入含碳酸盐浓度很低的水体中的结果。不含有直接流入废水的斯堪的纳维亚的河流和湖泊，在五年测定期中测得的pH减少的平均值为0.15单位；在另受工业和生活废水污染的情况下，pH值在同一时期低至0.5单位。

人们经常发现矿石堆积场渗漏水中pH值大大降低。在硫化物元素氧化作用缓慢的情况下(部分受细菌的影响)，这些矿石堆积场经过几十年后就可以释放大量的金属注入水体。表6反映出南非[38]和美国[39]矿石区测得的金属含量，与正常未受污染陆地水

中这些金属含量的比较：在pH值为2.6或2.8时，在酸性的渗漏水中被富集的锰、镍和钴超过一万倍；铁和铜的含量超过原水极限值[7]的一百或一千倍。特别对于缓冲能力很低的水体来说，危害更大，尤其在缺少碳酸盐的地区，被溶解的金属污染能迁移到十分遥远的地方。

表 6 欧洲共同体矿物废水中重金属含量与正常河水和饮用水极限值之间的比较

	矿石区 流威特沃 斯兰[38]	科罗拉多 [39]	正常河水	食用水 极限值 [2]
pH值	2.8	2.6	7—8	—
铁(毫克/升)	274	218	0.1	0.3
锰(毫克/升)	97	8	0.007	(0.05)
锌(毫克/升)	13	17	0.010	3
铜(毫克/升)	2.3	3.9	0.003	0.05
镍(毫克/升)	15.6	0.5	0.001	—
铅(毫克/升)	0.08	0.3	0.0005	0.05
钴(毫克/升)	3.0	—	0.0002	—

(三) 缺氧时的金属离析

在过去几年中，在许多水体，特别湖和山谷水库中发现含氧量减少，这是以“富营养化”概念来表示的一种现象的结果。这种有机物质特别是藻类水平扩散的原因，是由于水体中刺激生长物质流入的增多，这种物质主要有来自肥料、洗涤剂 and 尿粪的氮化物和磷化物。

一般来说，特别在水和沉积物的临界面，由于需氧细菌加快有机物质的分解而造成耗氧量相对的增高，因而，也只能有少量的氧扩散到沉积物内。沉积层深部的缺氧，首先引起氢氧化铁、尔后氢氧化锰的溶解，因为这些元素容易溶解于还原的二价形态中。同时，与含水的氧化铁和氧化锰互相结合的重金属，一部分释放到溶液中。在挤压水流和扩散水流中，在沉积物剖面的阳离子能有所增加，并且在沉积物和水界面氧化作用的条件下产生沉淀。由于缺氧使金属通过孔

隙水释放到水面。在强还原的条件下,孔隙水中硫酸盐离子的还原或者含硫化物蛋白质化合物的细菌分解会导致 H_2S 气体的产生,它同许多重金属生成十分稳定的化合物(表2)。但是,在进入新鲜氧气时,首先硫化铁和硫化锰迅速氧化为硫酸。

为了阐明受排放有机物严重污染的水体中,沉积物中重金属的迁移,在内卡河中游的拦截地区进行了这一试验[40]。在沉积物中心,测得固体和孔隙水中的重金属含量后发现重金属的富集量总是在纵剖面中心约1.50米处为最高,而并不符合金属污染增加的这一想象在沉积物表面(图4)。在这一流段

测得的孔隙水的金属含量,同水中相应的正常含量相比增加20至100倍;在接近水面的沉积层,孔隙水的金属含量与水表面金属浓度几乎没有差别。形成这种含量下降的原因只能用深部、还原的一部分沉积物中金属溶解力的增强,或者受到由于有机分解物以及紧接的沉积物和水之间界面的交换所产生的络合作用的影响来解释。首先,挤压水流向前的运动作为一种移动的机械作用是成问题的,但是,孔隙水中增加的金属含量也由于流动水中表面沉积物的迁移而能被分解。这种分解和交换的过程可用来解释河流中经常测得的示踪金属含量的短期变化[1]。

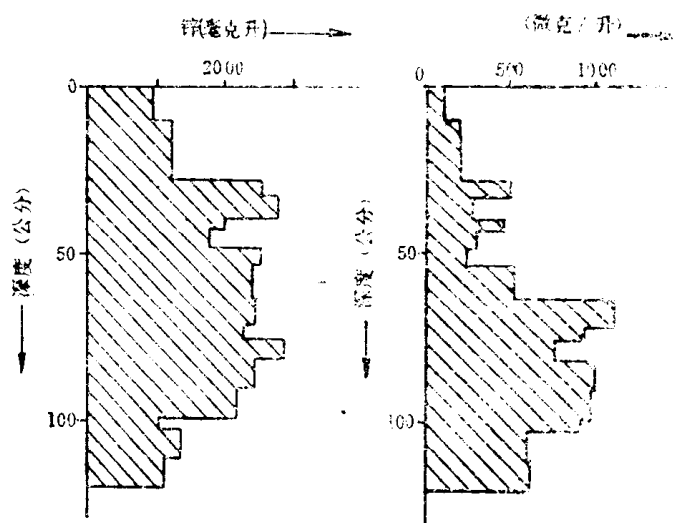


图4 内卡河贝辛克海姆拦截地区的一个沉积物岩心孔隙水和固体中锌含量的剖面变化

(四) 重金属通过络合生成物质的迁移

由有机物质分解而形成的分解物大部分为腐殖质,如上所述,络合了较大量的金属,其中一部分以溶解状态存在,一部分被吸附于颗粒上。这样的作用过程,在进行测定的河段(如上述的内卡河中游)中,废水悬浮质的数量大大超过来自天然岩屑的悬浮颗粒的正常含量以后,就起着越来越大的作用。

关于这个问题要谈的第二个方面,是一部分国家正在考虑、另部分国家已经采用合成络合物来代替洗涤剂中的多磷酸盐。这些物质,主要有大工业产生的氮川三醋酸(NTA)和乙二胺四醋酸(AeDTA),在浓度

比较低的情况下(人们对生活废水必须以75毫克/升计算[43],对小水体以10—20毫克/升计算[44]),络合了悬浮质和沉积物中的重金属,并且一部分以非常稳定的螯合化合物保留在水中。巴拿特[45]利用天然的河流沉积物和加进不同NTA的水所进行的实验说明:NTA释放的镉、铜和镍的含量,随着处理时间的不同(至200小时)而不断地增加(一个在溶解于水络合物沉积物中镉的总含量,在一升加进10毫克NTA的情况下,已证实到达百分之三十);铅和锌的含量,在试验的第一阶段内迅速增长,尔后又下降,这证明了NTA金属络合物的生物分解作用(图5)。

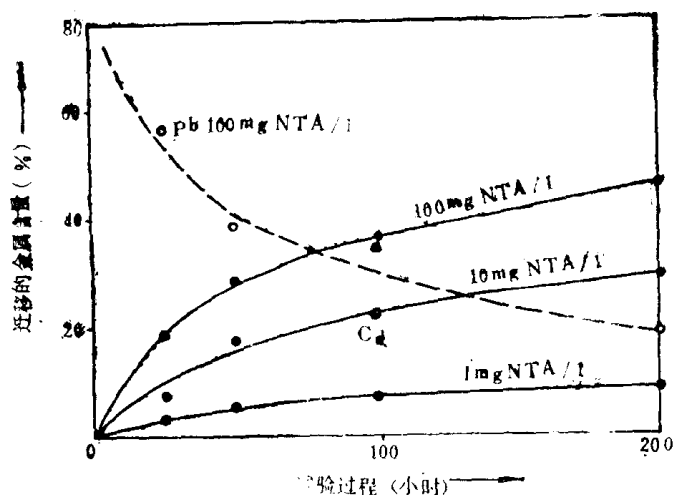


图5 河水中加进NTA后河流沉积物中镉(●)和铅(○)的迁移情况(根据[45]的数据)

假如废水中强络合物的含量很高,那么首先对净化设备要考虑得复杂些。在对一般通过氢氧化物进行沉淀的、金属含量很高的废水进行预净化时,可生成重金属-NTA的络合物,并且经活化层阻拦后流入水体中[47]。也有例外的情况:无论采用传统的方法对地表水进行饮用水处理,或者通过河岸的过滤以及采用缓慢沙土滤清器的人工富集均不能彻底除掉重金属时,溶解于水中的金属螯合物就以很高的浓度流入了供水系统。

六、结 束 语

自从改进了工业废水的监测而减少了饮用水直接受重金属污染的威胁以后,现在已把注意力转移到各种间接的影响上,也就是由于金属含量普遍提高所引起的对水生生物带长期和大多数潜在的影响。有关沉积物和悬浮质中金属结合的实验已证明,重金属严重的富集发生在比较不稳定的结合状态中。特别伴随含水的氧化铁和氧化锰的共沉淀作用对缺氧的影响十分灵敏,这在水体中是能经常观察得到的。同时,分解物的含量也增加,其中一部分已证实是溶解于水的、稳定络合物中迁移的重金属。显而易见,降低重金属含量的前提,首先必须减少废水中悬浮质和养分的含量,也就是要提高废水的生物净化效力,其中包括在重金属一定含量时,净化磷酸盐和硝酸盐的第三阶段(在流入河流前)。

参 考 文 献 (略)

(华缙健译自“Chemiker Zeitung”1976, №2)

近岸沉积物不同化学部分微量金属的分离

Shailandra K. Gupta, Kenneth Y. Chen

加里福尼亚 洛杉矶 南加里福尼亚环境工程程序大学

摘 要 为了获得有关沉积物的不同地球化学相中微量金属含量方面的资料, 有一系列的化学提取方法可供应用。这些化学部分包括间隙水、固体物质的溶解度、代换点上的离子、金属碳酸盐、易还原相、有机物和硫化物、氧化铁和岩石部分(矿物残渣)。一般地讲, 可获得质量平衡小于10%的偏差。

实验结果表明, 极少量的微量金属是以间隙水或溶性离子态存在, 代换态的微量金属几乎可以忽略不计, 而残渣部分的含量变化, 从占沉积物2.5%的镉到98%的铜。非残渣部分微量金属的含量随着砂含量的降低而增加。

前 言

从航道和海岸建筑附近挖掘出来的大部分沉积物, 受到城市、工业和地表径流的污染。这些被污染的沉积物化学特征具有复杂的性质, 因为污染这些沉积物的成分和养分(如Cd、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni、P、Pb、Zn和有机氯)有很大的变化。

当挖掘时, 一个主要的问题是 Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn等微量金属的释放。处理含有这些物质的沉积物时, 由于挖掘和处理场环境条件的变化, 使水质发生改变。

挖掘的物质可能含有相当浓度的污染物; 这样, 这种高浓度的污染物, 经过一段长的时间, 就会释放到水中。在大多数情况下, 不同化学类型的总浓度, 常用来推断沉积物的污染状况; 但是, 这样不能得到沉积物不同组分中微量元素的分配, 以及在不同环境条件下它们对水质可能造成影响的有关资料。本研究着重探讨这些沉积物的化学及微量金属同各个化学部分的结合状况。对污染物的多种形态及其相关因素, 如可溶态、

可代换态、在碳酸盐矿物中的存在状态、易还原态、同有机质和硫化物的相互作用、同半可还原部分氧化铁或氢氧化铁的结合、在粘土和硅酸盐矿物晶格构造中的存在状况进行了讨论。

为了确立从沉积物中连续的化学提取重金属的一种系统方法, 对文献 1—11 做了探讨。

研 究 方 法

本文着重对Presley等¹、Nissenbaum²、Chester 和 Hughes³、Chao⁴、Jackson⁵、Holmgren⁶的方法做了研究。但是, 以上所提到的文献, 没有象本文那样综合了所有的化学相的分离。从这些参考资料可以看出, 每种提取方法只是用来分离相应的地球化学相。但是, 有些文献写得很好。最近Engler等提出了一套提取不同沉积相中微量金属的方法。下面的提取方法是这个方法的进一步修改。

沉积物的处理 地球化学相
1. 加压通过0.05 μ m 间隙水
 的微孔过滤器

2. 去氧重蒸馏水 溶解的固体
(Nissenbaum²)
3. 1 M醋酸铵 (去氧 可代换性离子的)
4. 1 M醋酸 (Chester 碳酸盐、某些
和Hughes³) 铁和 Mn 的氧
化物
5. 溶于0.01M HNO₃ 易还原相 (氧
中的0.1M盐酸羟 化锰和非晶质
胺溶液 (Chao⁴) 氧化铁)
6. 30%的过氧化氢加 有机质和硫
热至85℃ (Jackson⁵) 化物
(a)用溶于 6 % 的
硝酸的 1 M醋酸铵
溶液提取 (pH= 2.2)
(b)用0.01M硝酸
提取
7. (a)二硫硝酸钠— 氧化铁 (半可
柠檬酸 还原相)
(Holmgren⁶)
(b)溶于25%醋酸
中的0.04M NH₂OH·
HCl溶液, 在100℃
热 3 小时 (Chster
和Hughes³)
8. 用 HNO₃、HF、 岩石部分
HClO₄硝化

在这套提取方法中, 用过氧化氢提取半可还原相的微量元素, 对同一种沉积物采用了两种分离方法。本文对以上每种方法的优点做了评价。

在分离沉积物各个不同的地球化学部分时, 首先应将陆地污染来源的微量金属与海洋中生成的微量金属(非残渣部分)分离开; 最后, 残渣部分中的微量金属用酸硝化溶解。沉积物中的非残渣部分包括: 同有机物质、硫化物、微矿物结核中的非结晶氧化铁结合的、以及吸附在固体表面的微量金属。沉积物中属于岩石来源的(在结晶格中)微

量金属包括存在于石英中的和粘土矿物中的微量元素, 但不包括吸附的微量金属。沉积物中的这一部分微量金属是不能被生物所吸收的。

非残渣部分的微量金属, 按这套提取方法, 先用水, 然后用溶于25%醋酸的0.04M盐酸羟胺溶液提取, 可以沥滤出来。岩石部分的微量元素, 只有将沥滤后的残渣用无机酸硝化后才能溶解。

非残渣部分的微量金属又可以分成三个亚组:

(1) 生物成因部分: 同有机质和硫化物结合的微量金属。这一部分用 H₂O₂ 可以沥滤出来。

(2) 矿物结核中的水成部分: 存在于铁-锰结核中的微量金属。在提取易还原和半易还原相时, 这一部分可以被沥滤出来。

(3) 非矿物结核中的水成部分: 这一部分包括其离子是在阳离子代换相中的易溶的或残留的, 以及同碳酸盐矿物和某些非晶质氧化物结合的微量金属。这一部分通过用水、铵盐和醋酸提取可以被沥滤出来。

实 验 步 骤

沉积物是用箱心采样器取自洛杉矶港。采样点的位置见图1。从采样器中挤出样品, 装进聚乙烯塑料袋中, 按这种方法, 采样器外部的样品不会采进来。因此, 消除了采样时的污染。这些采集的沉积物运到实验室后, 取一少部分混合得很好的样品, 放进备有充氮套袋的不漏气的塑料容器中, 然后将这些样品在4℃时存放, 以便做实验用。

间隙水

从密封的聚乙烯袋中取一部分混匀的样品装入毛孔挤水器, 为采集孔隙水, 内边装一个2盎司的塑料注射器。为避免同大气中的氧发生接触, 将所采集的孔隙水在加压的条件下, 立即通过事前洗过的0.05μm膜过滤器过滤, 并用超纯硝酸酸化到pH 2。