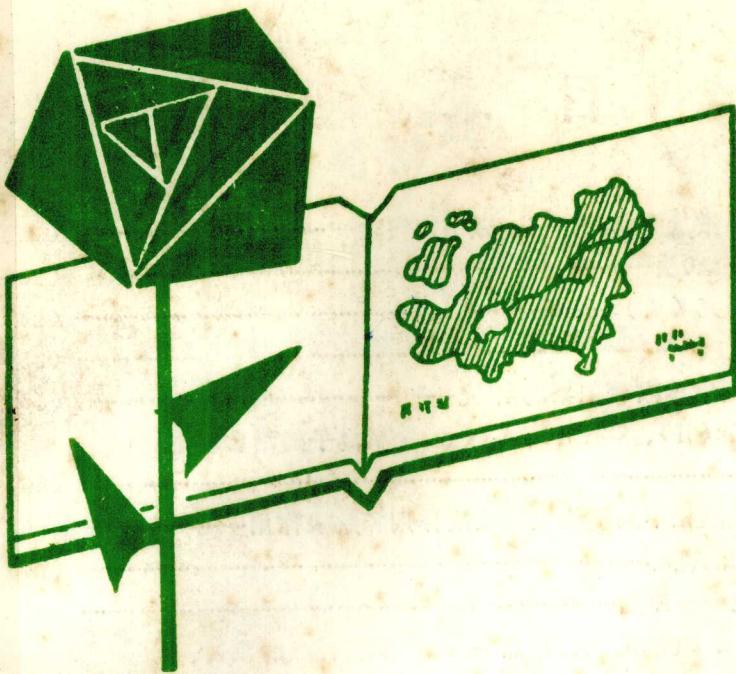


区域环境研究译文集



19²82

中国科学院环境科学情报网

QYHJTYATYWJ

目 录

1、罗德岛纳拉甘西特湾内微量金属的归宿—微宇宙实验	(1)
2、沉积年代测定法：铅—210法	(20)
3、土壤中重金属行为的研究(1)	(24)
4、富里酸与金属离子的反应	(35)
5、在SO ₂ 污染的空气中植物体内硫积累的研究	(45)
6、某些沉积物腐殖酸与Zn(II)、Cu(II)、Cd(II)金属离子的络合物形成常数	(56)
7、亚硒酸盐态和硒酸盐态硒在不同土壤上的吸附作用和解吸作用	(66)
8、港湾生态系统中氟化物的循环	(74)
9、水净化的物理化学法之一—浮选	(88)
10、环境标准样品 NIES No. 2 [池沉积物样品]—池沉积物样品的制备、分析和保证值	(93)
11、安大略湖滨沼泽微量金属和有机氯污染物的地球化学分布	(105)
12、土壤吸附特性以及 Cd 与 Ni 从废水中的迁移	(118)
13、依据复合模式对工业废物的环境评价	(123)
14、有毒金属的生物地球化学环境中化学元素的天然循环	(132)
15、移植地衣(Ramalina duriæi) 中重金属含量的生物监测	(137)
16、河流沉积物中重金属和多环芳香烃的浓度，地球化学背景值，人类影响和环境冲击	(143)
17、美国东南部落叶林区大气沉降的作用	(159)
18、埃及 Mariut 湖中化学污染物的发生和分布	(173)
19、空气温度对植物吸收炼铝厂排的氟化物微粒的影响	(179)
20、用土壤中铅同位素鉴定南澳大利亚 Adelaide 附近铅污染来源	(187)
21、家庭污物和有机物迁移加重着河流的负载	(195)
22、水环境动力学(上, 下)	(204)
23、环境影响分析方法的趋势与展望	(225)
24、减少水域污染和化学工业企业节约水资源的途经	(235)
25、利用自动化管理系统规划城区社会和经济发展的问题	(244)
26、建立管理城市居民区公用事业自动化系统的原则	(249)
27、微量元素研究工作五十年总结	(253)
28、城市规划对现代化收集工艺和清除生活废物的要求	(255)
29、地域生态规划—美国与日本比较	(258)
30、区域规划在环境保护和资源节用中的作用	(259)

罗德岛纳拉甘西特湾内微量金属的归宿 ——微宇宙实验

Peter Hans Santschi, YuanHui Li and Steven Rotevt Carson

为了确定一个可控制的生态系统中各种放射性微量元素 (Cr^{51} 、 Mn^{54} 、 Co^{58} 、 Fe^{69} 、 Zn^{65} 、 Se^{75} 、 Cd^{115m} 、 Cs^{134} 、 Po^{210} 、 Pb^{210} 、 Ra^{226} 、 Th^{228}) 的去除速率常数及去除机制，本文所设计的实验模拟了纳拉甘西特湾在春季及夏初季节的情况。所有各种元素向某些贮留体中的排除都可以用一个假设的一级去除模型做适当的描述。在夏初的实验中，两个相同的实验槽内开始的去除速率完全相同。而在同样的实验里经一、二周后 Mn 、 Cr 和 Se 的去除特征发生了变化。虽然器壁及其它容器部分的吸附是显著的，但这部分似乎可以从进一步的作用中除去它的有效性，其数量可以从这个模型中计算出来。对金属的吸收应该是天然系统的特性，它的主要机制是从水柱中沉淀下来的颗粒（主要是重新悬浮的沉积物）的净化作用及沉积物在生物扰动层内的直接吸附作用。为了比较这些承受体的相对重要性及考虑到它们自半去除时间的相似性，根据总的特征将所研究的12个元素分为四组：（1）易水解的元素，包括 Fe 、 Th 、 Po 、 Cr (Ⅲ)、和 Se (即 SeO_4^{2-})，它们的半去除时间在4至40天范围内；（2）颗粒反应的元素 Mn 和 Co ，半去时间在2—140天范围内；（3） Zn 和 Cd ，它们排除得更慢些，半去除时间为50—400天，由沉降的颗粒的

吸附及生物扰动层内沉积物的吸附所造成的两种排除量大约相等；（4） Cs 和 Ra 排除得很慢，半去除时间为600—800天，主要是通过生物扰动层内沉积物的吸附进行排除的。还观察到夏初季节的去除速率一般地说都比春季慢一些，这是由于微量金属与低分子量的有机化合物相结合的作用使它们从沉积物中返回的速度增加。

在春季实验中，沉积物顶层3厘米内的生物沉降速率与纳拉甘西特湾和其它沿海地区的测定值相似，计算出的混合系数为 $(2 - 5) \times 10^{-7}$ 厘米/秒。

前 言

对于微量元素从水系统中去除的途径及速率了解得很少。应用放射性示踪法来研究这些没有干扰的生态系统过程是一种较理想的技术。但是在大多数情况下，这样的研究只能在微宇宙模型中进行，其设计要尽可能地模拟天然系统与之相似。这些实验已经在一个与罗德岛的纳拉甘西特湾相似的人工生态系统中完成。

进行这些实验的微宇宙设置在罗德岛纳拉甘西特湾的环境保护机构的实验室中 (Perez 等, 1977)，微宇宙的示意图如图1所示。它是由一个具有聚脂树脂外套的水槽构成，此水槽深1米；直径为50厘

米、容量为150升水。每周进行三次，每次排出10升水，同时用水桶采集10升新鲜的湾水换入水槽。这样即可以使水样在容器内贮留的时间与在海湾内相似，约为35天。并使海湾水连续不断地流过实验水槽的外套层内，就可以使水槽内保持到海湾的温度。在每个水槽中都悬放着一个密闭的、不透明的聚氯乙烯箱子，在每个实验开始前都要在罗德岛詹姆斯敦城北部的采样点采集沉积物样品，然后迅速地装入沉积物箱内。关于采样地点的沉积物性质及底栖生物的群落如 Hale (1975) 和 Nixon 等人 (1976) 所述。在箱子中水在沉积物

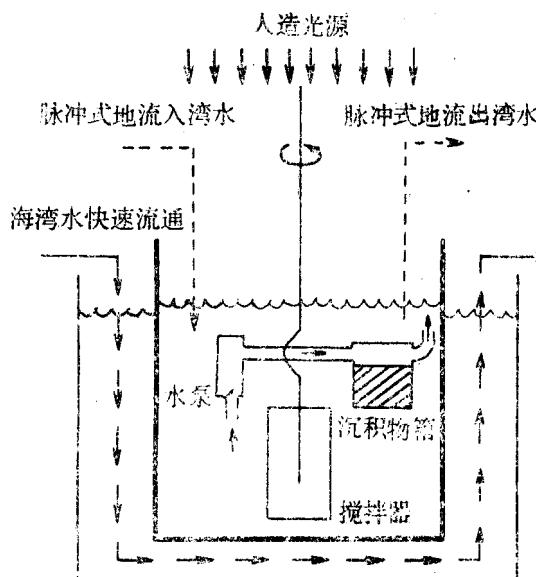


图1、实验装置图，模拟了纳拉甘西特湾水的温度，光照、贮留时间(35天)、平均水深(150升/169平方厘米 \approx 9米)、水流扰动情况(使用Perez等人1977年所述的半浆式搅拌器)及沉积物重新悬浮的速率(7.4~18.3公斤/米².年)

上方的循环是靠泵来完成的，用一个空气压缩泵以每分钟一个脉冲的频率将水泵入箱内，则水的平均流速为0.7升/分，在箱内的平均流速为1.4厘米/秒。沉积物表面面积为169厘米²，则给定的水体积与沉积

物表面面积的比值是9米，此值接近于纳拉甘西特湾海水的平均深度。在水槽中设一个旋转的聚料搅拌圈使水发生扰动。用萤光进行照射，光线的强度要按照实验期间内海湾上的平均日照强度进行调节。这个水槽就能够满意地重复出纳拉甘西特海湾中植物及浮游动物的生物量和产生速率、底部氨的流动量及底层氧气的消耗量 (Perez 等, 1977)。

在这些实验中也把一些人为的因素加到了这个系统中。当水流过箱内时将沉积物箱里的重新悬浮起来的颗粒带走，使这些颗粒不能再与箱内的沉积物混在一起，

这些颗粒以后就沉降到槽底了。这个过程与海湾里不同，在海湾处从底部重新悬浮的颗粒在沉降后仍然返回到原沉积物中。

在这些槽中进行了两组金属实验，每组用两个水槽。第一组实验是在1977年春季完成的(3月17日—4月20日)，第二组实验是在1977年夏季(5月27日至8月4日)完成的。在春季实验中，两个槽是一样的，只是在一个槽的沉积物箱内没有装入沉积物(称为B槽)，而在另一个槽的沉积物箱内装有沉积物(称为A槽)。设计这个实验的目的是为了研究(1)沉积物的接触和重新悬浮在微量金属去除途径中的重要性；(2)槽的器壁及其它表面的吸附程度。在这个实验期间内温度是4±1℃，只在最后一周温度提高到10℃(图4下方)。

在夏季的实验中使用了两个相同的液槽(以后称为C槽和D槽)，在它们的沉积物箱内都装有沉积物。这组实验的目的是(1)测定在两个相同的水槽内金属特征行为的重复性；(2)比较金属的特征行为在夏季与春季的差异。

夏季实验期间的温度变化范围从第一个月的13—16℃至最后一个月的23±1℃。夏季实验的最后一个月往D槽及C槽中分别加入1.5克的叠氯化钠(NaN_3)及1.5升的抗菌混合剂(含有青霉素、链霉素及

一种杀菌剂)，这步操作是为了观测生物调节过程对金属的排除途径及其化学形态方面所起的作用。在春季和夏季的实验中使用的放射性示踪同位素列于表1中。

表1 在A、B、C、D水槽(体积约为150升)的EPA—微宇宙中所应用的 γ 及 α 放射性同位素

同位素	半衰期 (α =天) (γ =年)	γ -射线 的能量			各槽中的加入量				
		测定方法	(千电子伏特)	所占比例	A槽	B槽	C槽	D槽	化学态形
Cr^{51}	28d	γ	320	0.10			25	25	CrCl_3
Mn^{64}	303d	γ	835	1	2	3	3	3	MnCl_2
Co^{68}	72d	γ	811	0.99	3	7	6.5	6.5	CoCl_3
Fe^{59}	45d	γ	1099	0.56	2	9	12	12	FeCl_3
			1292	0.44					
Zn^{65}	244d	γ	1116	0.51	3	8	8	8	ZnCl_2
Se^{75}	120d	γ	138	0.57	—	—	3	3	Na_2SeO_3
			265	0.57					
Cd^{115m}	45d	γ	934	0.02	19	—	81	0	CdCl_2
Cs^{134}	2.06y	γ	605	0.98	—	—	3	3	CsCl
			796	0.80					
Po^{210}	138d	α	—	—	—	—	0.0011	—	$\text{Po}(\text{NO}_3)_4$
Pb^{210}	22y	$\alpha\alpha(\beta)$	—	—	—	—	0.0011	—	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Ra^{226}	1600y	$\alpha(\text{Rn})$	—	—	—	—	0.00077	—	RaCl_2
Th^{228}	1.9y	α	—	—	—	—	0.00065	—	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

a 测定的是经分离0.5—1年后的铅中又衰变出条的 Po^{210} 计数(同位素稀释法)测定 α 计数的方法与Santschi等人的方法(1979)相同。

为了研究微量元素的去除及其化学形态的分布对几种类型的样品进行常规的采集和 r 计数的测定。每周采集三次样品，每次采100毫升水样酸化做为测全量的样品A，另外采集500毫升水样使之通过化学分离柱，这种柱子是由0.45毫微米的微孔滤膜、3毫升的活性炭及3毫升的螯合树脂连在一起组成的。在这个过程中金属的去除分为以下几部分：

(1) 金属与大于0.45毫微米的颗粒相结合的部分；

(2) 金属被活性炭去除的部分，可能是与有机和/或无机的胶体相结合的形态；

(3) 金属螯合树脂(Na型)去除的部分，可能是阳离子形态和过渡元素的不稳定络合态；

(4) 穿过了滤膜—活性炭—螯合树脂柱，保留在流出液中的金属，可能是阴离子及与低分子量的有机分子相缔合的重金属元素以及碱金属和碱土金属的阳离子。如将上述的螯合树脂与活性炭的位置次序颠倒一下，则螯合树脂能够很好地保留住活性炭的某些可提取部分。

所有示踪原子的测定均用有Ge—Li探头的 r 能谱仪及4096道的多道脉冲分析仪。

每次取100毫升水样放在125毫升的聚

乙烯塑料瓶中，滤出物放在陪替氏培养器中，螯合树脂部分及活性炭部分均放在分离柱（注射器）中进行计数测定。为了能够将一种几何形状下测定的浓度转换到另一种几何形状下的浓度，计算出了在三种几何形状下的标准值。对同一样品进行重复测定时得到了相同的结果，其误差相当于计数误差。

沉积物的重新悬浮量是一个重要的实验参数，其值的确定是在实验结束前从沉降到槽底部的全部颗粒物中定量地取出一定的分数来进行测定（水槽底部的沉积物是由沉积物箱内的沉积物重新悬浮的那部分形成的）。取出的样品进行干燥。称重，然后用 γ 计数器测定其计数。34天后A槽中的20克干沉降物总量对应的沉积物重新悬浮速率为13公斤/米²·年。这些值与Oviatt和Nixon（1975）报导的值是近似的，他们测定纳拉甘西特海湾中部为13公斤/米²·年，低层为18公斤/米²·年，这相等于每月内沉积物箱中沉积物顶部的浸蚀速率为2—4 mm。用钻心法从A槽的沉积物中取三次样（在加入示踪同位素后的12、20及34天），采出来的样品迅速地把它以0.5—1.0厘米的间隔切开。在实验结束时，将C槽和D槽中的沉积物仔细地用液氮冻结起来，再迅速地将它们按1厘米的间隔切开。根据放射性同位素在沉积物中的分布情况来研究生物的扰动作用（沉积物是按照底栖的大生境动物区系混合的）。为了找出容器壁的特征吸附量，在实验结束时也选择了器壁材料，其它容器部分及它们的淋洗液做为样品进行计数测定。

结束与讨论

A. 放射性核素的质量平衡及去除速率

(i) 春季实验

在A槽（有沉积物）及B槽（没有沉积物）中水柱里的放射性核素的浓度随时间成指数的降低（图2，已对放射性强度的衰变进行了校正，将其校正至开始未衰变时的起始值）。由此看来，放射性核素从水柱中到各种贮留物上的总的去除机制是一级的。因此在这些槽内的水柱中的放射性核素原子数目的变化可以表示为

$$\frac{dN_w}{dt} = -\lambda_w N_w - \lambda_d N_w \quad (1a)$$

或用积分式表示为

$$N_w = N_{w0} \exp [-(\lambda_w + \lambda_d)t] \quad (1b)$$

其中 N_{w0} 和 N_w 分别为起始时（也就是开始放入示踪剂时）及t时刻水柱中放射性核素的原子数。 λ_d 为放射性核素的放射性衰变常数， λ_w 为放射性核素从水柱中总的一级去除速率常数。在A槽及B槽中的各种放射性核素的 λ_w 是由图2的直线斜率求出的，半排除时间 $t_{1/2}$ （= $\ln 2 / \lambda_w$ ）列于表2中。如果假设放射性核素从水柱到各个单独的贮留体中的排除机制也是一级的，那么在一个除了水柱之外的任一贮留体i中放射性核素原子数目 N_i 的变化是：

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_i N_w - \lambda_d N_i$$

$$\text{及 } \sum \lambda_i = \lambda_w$$

其中 λ_i =放射性核素从水柱到贮留体i中的一级去除速率常数。

(2a) 方程式的积分形式为

$$N_i = \lambda_i N_{w0} \exp(-\lambda_d t) [1 - \exp(-\lambda_w t)] / \lambda_w \quad (2b)$$

(2b) 式经整理后得出

$$\begin{aligned} \lambda_i &= \frac{\lambda_w N_i \exp(\lambda_d t)}{N_{w0} [1 - \exp(-\lambda_w t)]} \\ &= \lambda_w F_i / [1 - \exp(-\lambda_w t)] \\ &= \ln 2 / t_{1/2} \end{aligned} \quad (2c)$$

其中 $F_i = N_i \exp(-\lambda_d t) / N_w^0$ = 贮留体 i 中 t 时间的放射性核素的分数 (放射性衰变量已校正至实验开始时应有的值)

从质量平衡的观点考虑, 可以得到下述的关系式:

$$N_w^0 = (\sum N_i + N_w) \exp(-\lambda_d t) \quad (3a)$$

$$\text{或 } I = (\sum N_i + N_w) \exp(-\lambda_d t) / N_w^0$$

$$= \sum F_i + F_w \quad (3b)$$

在这里所有的贮留体的总和中不包括水柱。

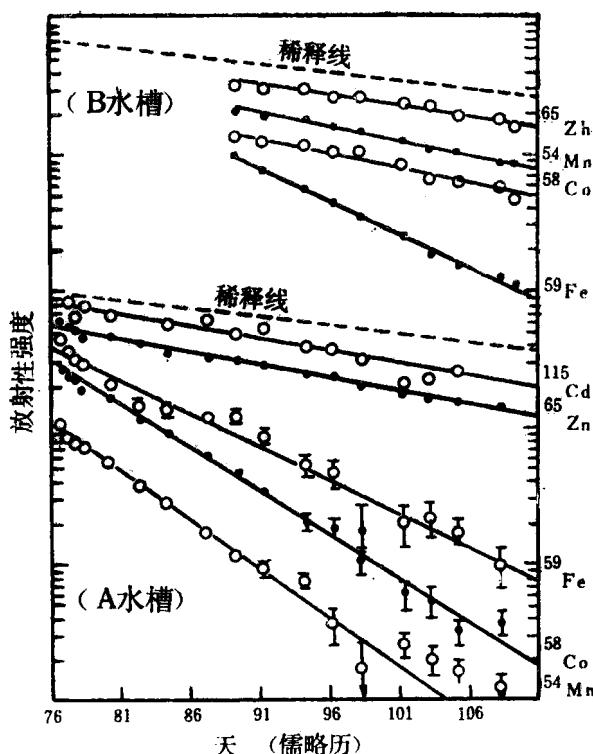


图 2, 在 A 槽 (有沉积物) 及 B 槽 (没有沉积物) 的水柱中放射性同位素的强度 (对放射性衰变量已校正, 图中纵坐标为对数坐标) 与时间 (天, 儒略历)* 的函数关系图。误差符号标明了由于计数统计造成的标准偏差 (如果不这种对数坐标表示, 它们都是一些大小相近的符号)。

在实验结束 (经过 22 天) 时 B 槽内 (在它的沉积物箱内没装沉积物) 放射性核素的主要贮留体是: (1) 水柱 (N_w); (2) 流出水 ($N_{\text{出}}$); (3) 在槽底的少量沉淀颗粒 (N_p) 和 (4) 容器的器壁表面 ($N_{\text{壁}}$)。在 B 槽中各种放射性核素在

每种贮留体中所占的分数 (F_i) 列于表 2 中。因为 λ_w (水在槽中平均停留时间 35.5 天的倒数) 是已知的, F_w 可以由等式 (1b) 推导出来, $F_{\text{出}}$ 可由等式 (2b) 推导出来。 F_p 可由测定颗粒的贮留量求出, $F_{\text{壁}}$ 可以由质量平衡方程式 (3b) 中推算出来。

* 本文插图中出现的横坐标为 (天, 儒略历) 时表示按照儒略计算日期, 所标数字是从元月一日开始连续累加的日期, 即表示儒略历第……天)。

表 2 春季实验结束前放射性核素在各种贮留体 (F_i) 中所占的百分数 (%) 和放射性核素从水柱中总的去除时间 t_w (天)

元 核	水槽	t_w	F_s	F_p	F_w	$F_{\text{出}}$	$F_{\text{壁}}$
		($=\ln^2/\lambda w$)	(沉积物)	(沉淀的颗粒)	(水柱)	(流出液)	(在器壁上的吸附)
Fe^{59}	A	6.2	14	62	0.5	24	~0
	B	6.3	0	66	10	24	~0
Mn^{54}	A	4.8	6	30	2	20	42
	B	11.9	0	<1	36	39	~24
Co^{60}	A	4.8	12	24	4	20	40
	B	13.3	0	<1	33	37	~29
Zn^{65}	A	15.9	12	10	22	49	7
	B	20.2	0	<1	46	44	~9
Cd^{115m}	A	15.6	8	3	22	50	17

a 由质量平衡式计算出来的。

在 A 槽的实验中 (经过 34 天) 沉积物 (N_s) 是一个另加入的贮留体, 也包括在质量平衡中。在每种贮留体中 F_d 值列于表 2 中, 是按照上述 B 槽实验一样的步骤求出的。另外, 表中的 F_s 值是在实验完成时测定沉积物核心样的放射性核素的放射性强度然后进行积分求出的。按照海湾的实际情况, 在本实验中应该把在槽底沉降的颗粒与箱中的沉积物作为同一种贮留体来考虑, 那么放射性核素在沉降下来的颗粒与沉积物中的总的排除速率常数 λ_{sp} 应该等于:

$(F_s + F_p) \lambda_w / [\ln^2 - \exp(-\lambda_w t)]$ 。根据 $t_{sp} = \ln^2 / \lambda_{sp}$ 的计算结果列于表 4 中。

表已证明, 放射性核素 (除 Fe^{59} 外) 在水槽的器壁材料上的吸附作用是应该加以考虑的。用清洗剂及络合剂 (Na-EDTA , 柠檬酸钠) 欲把被吸附的放射性核素从器壁上清洗下来只能收到部分的效果。而且将放射性微量元素从被污染的器壁上用导将的新鲜海湾水解吸下来的研究表明, 对于这里所研究的所有微量金属来说, 它们在器壁上的一级解吸速率常数比在器壁上的吸附速率常数小 1 个到几个数量级 (详细资料将在以后发表)。这有力地说明,

大多数被吸附的金属在实验期间都会牢固地附着在器壁材料上, 因而使它们不能再进一步与体系中其它物质起作用。质量平衡指出, 除器壁吸附之外, Fe 、 Co 和 Mn 在这个模拟天然系统的液槽中最主要的排除机制是金属吸附在重新悬浮的颗粒上。水底沉积物对金属直接吸取的机制只有对具有较长半去除时间的金属 (Zn 、 Cd) 才是重要的。虽然 A 槽中有沉积物而 B 槽中没有沉积物, 但 Fe 在这两个水槽中的去除速率都是一样的, 这就表明 Fe 的排除只有吸附在悬浮物上这一种原因引起的。铁最可能的排除机制是氢氧化铁胶体的絮凝作用 (Aston 和 chester, 1973; Sholkovitz, 1978; Sholkovitz 等, 1978) 在两个槽内可能都发生了这种作用, Mn 和 Co 的半去除时间都是 13 天, 比 Fe 稍慢些。根据 Murrag (1975) 所述, Co 与 Mn 的氧化物及氢氧化物有形成共沉淀或牢固地吸附在 Mn 氧化物表面的倾向。因此, Mn 和 Co 有相似的排除特征是不难预料的。

(ii) 夏季实验

图 3 和图 4 表明了放射性同位素从水柱中随着时间增长而减少。在实验的后期加入 NaN_3 ('SA') 和抗菌素混合剂

(‘AM’) 的处理在图中已用箭头标明。在整个实验过程中的D槽及加入抗菌剂之前的C槽中的 Fe、Co、Zn、Cs 和 Cd 的

浓度都是随时间以指数关系递减的。因此在加入抗菌素之前的C槽与D槽的去除曲线的重复性是很好的(图3)。

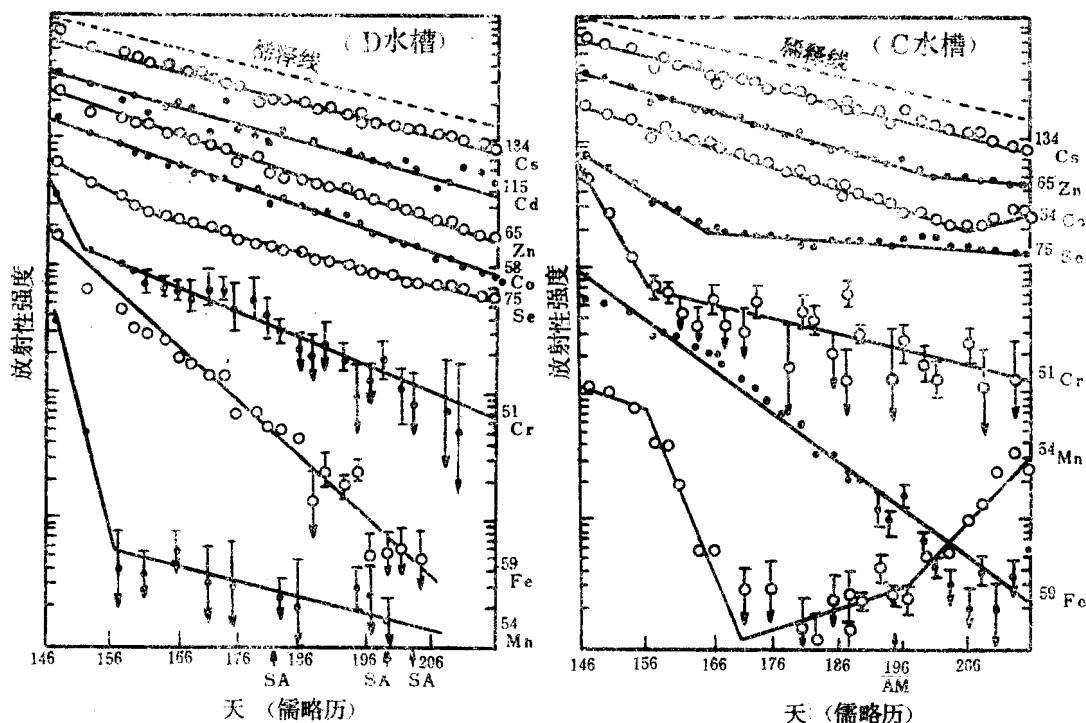


图3，在C槽及D槽水柱中的放射性同位素的放射性强度(对衰变量已校正过，用任选的放射性单位，图中纵坐标为对数刻度)与时间(儒略历，日)的函数关系，误差符号只标明了计数统计的标准偏差(如果不这种对数坐标作图，它们将是一些大小相近的符号)。AM和SA标明了抗菌素混合剂或 NaN_3 加入的时间。

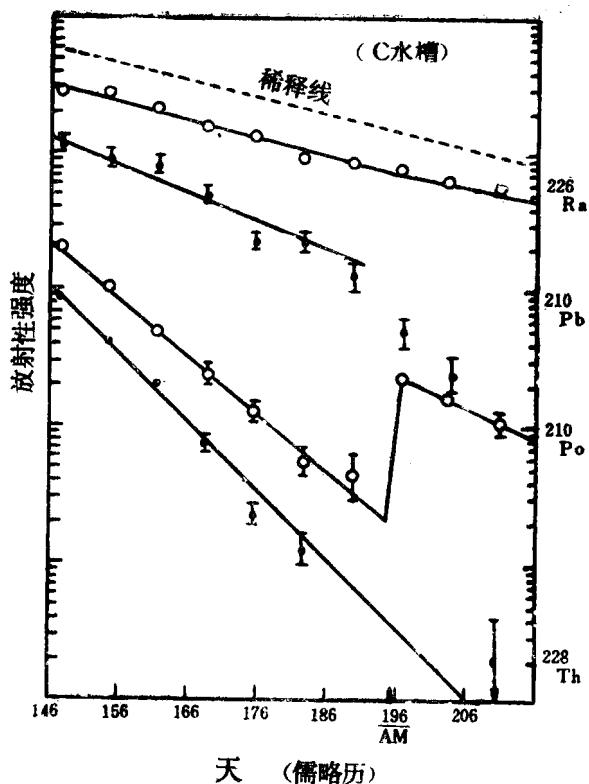
然而，Cr、Se和Mn在实验的前一、二周内去除得很快，但从图3中曲线斜率的变化可以看出在一、二周之后这些金属的去除特征发生了变化。在此变化后C槽中的Cr不再是净去除，而Mn和Se的浓度实际上是随着时间的增加产生净增加。而在D槽中这三个元素的去除速度都比以前减慢了。在初始的快速去除阶段之后的两槽的排除曲线之间的重复性不好(图3)。

加到C槽中的 Th^{228} 、 Po^{210} 、 Pb^{210} 和 Ra^{228} 是以指数关系从水柱中排除的。

只有 Po^{210} 是例外，它在加入抗菌素之后有一部分又重新返回到水柱中(图4)。

金属在水柱中初始的一级去除速率常数(λ_w)是由图3及图4曲线的初始部分的斜率求出来的。各种金属的总半去除时间 $t_{1/2}$ ($= \ln^2 / \lambda_w$)列于表3中。

实验结束时C槽与D槽的质量平衡再一次指出(表3)，金属在器壁物质上有明显的吸附(F_w ，表3)。金属在器壁上吸附的重要性可由对器壁材料的直接分析所证实(其一致性在50~100%内，随同



←图4，放射性同位素的放射强度（对衰变量已校正）对时间（日，儒略历）的关系曲线。其中的放射性强度是经过标准化学分离及清洗操作后测定出的 α 计数（参见 Santschi等，1979），在图中是用对数座标表示的。图中的误差符号只表示计数统计的标准偏差（如果不是用对数座标，它们将是一些大小相似的符号）。

位素种类而定）。除器壁吸附之外，沉淀到槽底的重新悬浮的沉积物是Mn、Co、Fe、Cr、Th和Po的主要承受体。另一方面，在沉积物箱中有生物扰动的沉积物顶层（看表3中Fs值）是Cs和Ra的主要承受体。Se、Zn和Cd在沉积物和沉降微粒这两种贮留体的分布大致相等。在C槽中Mn和Co在沉降微粒贮留体中所占的分数比在D槽中相应的分数低得多，似乎是由于在D槽中加入抗菌素造成的，它使Mn和Co从沉降的微粒中释放出来又回到水柱中。两个水槽中各种金属在沉积物贮留体中的分数Fs是很相近的。无论何时放射性核素在整个实验过程中从水柱里的去除量是以指数关系下降的， t_{SP} 是由方程式(2c)计算出来的。同样，由D槽中的Mn和Se，C槽中的Cr的浓度对时间的函

数曲线看出，在一、二周之后的斜率变化说明它们不是净排除。假设在实验结束前测定的 F_S 、 F_{SP} 、 F_B 参数值可以用于计算开始去除阶段的 t_{SP} 。所有 t_{SP} 的计算结果汇总于表4中。

由于在D槽中加入的微量元素的排除特征不受加入的 NaN_3 的影响，所以用D槽的数据（表3和表4）计算出来的去除速率可以认为是可靠的，D槽可以作为控制槽。在C槽里加入的抗菌剂能使Cs和Zn从沉降微粒及沉积物贮留体中少量地释放出来。因此计算出的Cs和Zn的半去除时间可以看为一个上限值。在C槽中由于加入抗菌剂，引起了Co和Po从各种贮留体中返回到水柱里（表3及图3、4）。因此在计算Co和Po的 t_{SP} 及 $F_S + F_B$ 时，如果没有加入抗菌剂，则可以根据质量平衡

表3 夏季实验结束时放射性核素在各种贮留物(F)中的分布百分数(%)和放射性核素在水体中的总半排除时间 t_w

元素	水槽	$t_w \pm 1\alpha$ (= λ_w^2 / λ_w)	F_s (沉积物)	F_p (沉降的颗粒)	F_w (水柱)	$F_{\text{出}}$ (流出液)	$F_{\text{壁}}^a$ (器壁上的吸附)
Fe	C	9.0±0.4	3.3	16.1	0.9	37.0	42.7
	D	6.3±0.2	3.0	30.7	0.1	28.9	37.3
Th	C	6.1±0.5	5±2	26	<0	25	44
	Po	7.3±0.4	5±2	15(21)	4(0)	33(30)	44
Cr	C	4.1±0.1	7.5	26.1	2.4	22.6	41.4
	D	(11±1)	5.9	29.1	0	27.7	37.3
Mn	C	(2.7±0.2)	1.3	8.2	30.6	34.1	25.8
	D	2.2±0.5	1.3	44.4	0.2	5.5	48.7
Co	C	18.1±0.4	0.9	1.7(9.9)	14.0(7.0)	70.2(69)	13.2
	D	17.2±0.2	1.2	5.9	5.9	64.5	17.6
Se	C	13.0±2	5.3	4.7	15.8	57	17.2
	D	17.0±3	3.6	7.5	9.6	56.2	23.1
Zn	C	19.8±0.4	3.4	1.5	16.4	75.5	3.2
	D	18.6±0.3	2.5	3.0	8.5	75.2	10.8
Cd	C						
	D	24.0±2.3	3.4	1.5	14.4	80.0	0
Cs	C	28.3±1.0	2.1	0.3	16.3	80.0	0.5
	D	28.3±0.5	1.8	0.7	12.3	78.4	5.8
Ra	C	22.0±1.0	~2	<1	14	78	5

a 由质量平衡推算出来的

b 括弧里的数字表示在没有抗菌素影响时计算出的百分数(参见实验)

表4 金属从水柱到沉降微粒及沉积物贮留体中的半去除时间 t_{sp} (天)
(±10)

水槽	Fe	Th	Po	Cr	Mn	Co	Se	Zn	Cd	Cs	Ra
A	8±1				13±1	13±1		56±6	110±20		
C	41±4	20±2	27±3	4±0.4 ^a	—	156±24	—	369±37		850±85	~650
D	19±2				2±0.5 ^a	135±14	17±4	313±31	424±42	816±82	

a 这些元素的 t_{sp} 只能适用于实验开始的前二至三周内。

的关系即 $F_s + F_p = 1 - F_w - F_{\text{出}} - F_{\text{壁}}$, 其中 $F_w = \exp(-\lambda_w t)$, $F_{\text{出}} = (\lambda_{\text{出}}/\lambda_w) [1 - \exp(-\lambda_w t)]$, C槽中 Co 的 $F_{\text{壁}}$ 可以从 D槽得知, 假设C槽中 Po 的 $F_{\text{壁}}$ 等于 Th 的 $F_{\text{壁}}$ 。

Fe、Th 和 Po 的单一指数的去除特征及他们具有相似的半去除时间(20到40

天), 说明它们在这些槽中有相似的去除途, 即直接吸附在先存的悬浮颗粒表面上或与金属的氢氧化物共沉淀及起絮凝作用(Sholkovitz, 1978; Sholkovitz 等, 1978), 或生成多晶核的胶体氢氧化物附着在任何微粒上(Aston 和 Chister, 1973)。Fe 的去除可能受沉积物的重新悬浮量控

制，它在D槽中去除速率较快，是C槽的2.5倍。在实试的第一部分Se和Fe的去除特征相似(D槽中Se的半去除时间 t_{sp} 是17天，铁是19天)。的确，其它的研究结果(Gelring等，1968；Lakin，1973)也指出 Fe^{3+} 与 SeO_3^{2-} 有很强的缔合作用。

在前二、三周的实验中Mn的排除速率很快，而随后又有较快的反扩散速率(等于或大于去除速率)，说明了Mn在沉积物和上覆水之间进行着快速循环。河口中的Mn处于明显的恒定不变的状态(Graham等，1976；Holliday and Liss, 1976)，可能是像这里所观测到的，这是由于去除速率与返回扩散速率之间的动力学平衡造成的结果。在D槽中Mn的初始半去除时间为2天，基本上符合于由实际测出的数据计算出来的Mn在纳拉甘西特湾的半去除时间(3天)(Mocaffreg等人应用Graham等人1976年的资料计算出来的)。在不列颠哥伦比亚的Saanich Inlet为1.5天(Emerson等，1979)，又根据Hunt和Smith(1980)报导在模拟纳拉甘西特湾的MERL微宇宙实验中测出Mn的半去除期为1~5天。与春季相反，Co在夏季实验中和Mn不同，没有表现出像Mn一样的去除特征。在整个实验中Co一直保持最初的一级去除速率，但夏季的速率比春季慢得多(Co的半去除期在夏季为135天，在春季为13天)。

在C槽中 Pb^{210} 从水柱中去除的速率与Co相似(C槽中Pb的半去除时间 t_{sp} 为 14.5 ± 0.5 天，而Co的 t_{sp} 为 18.1 ± 0.4 天)，但是， Pb^{210} 没能达到质量平衡，因此对 Pb^{210} 的去除机制未能得出肯定的结论。

Mn、Cr和Se在开始快速去除之后，在下一阶段里去除特征发生了剧烈变化，这可能是在此实验期间内它们的化学形态

发生了变化而引起的。

Zn和Cd的半去除时间为300—400天，而Ra和Cs的半去除时间为650—850天。已经发现Zn和Cd现开阔的海洋中像是营养物(Boyle等，1976；Knauer和Martin，1973；Bruland等，1978)。由此得知，它们的去除途径可能被浮游生物的生物过程所调节。因为被生物扰动的沉积顶层是Cs和Ra的主要承受体，这两个元素可能单纯地靠沉积物内部的吸附过程去除掉，而这个过程会随着底栖动物区系对间隙水的吸水强度增加而增大。Mocaffreg等(1980)从纳拉甘西特湾的同一采样地点采集的沉积物岩心样品中，估算出了此样品中生物吸水的速度(即单位面积和时间内在毛孔水与上复水之间所交换的水体积)约为 0.7 ± 0.4 厘米³/厘米²·天。Ra、Cs和其他微量元素在水和沉积物之间的分配系数经常大于100(在克 H_2O /克沉积物内，Duursma和Gross, 1971)。这些放射性核素从毛孔水到沉积物之间的转移是定量的(>99%)。因此，当通过槽的水体积与沉积物面积的比率为9米时，其半去除时间为 890 ± 360 天，

$$= \frac{900 \text{ 厘米}^3 / \text{厘米}^2 \times \ln 2}{(0.7 \pm 0.4) \text{ 厘米}^3 / \text{厘米}^2 \cdot \text{天}} \\ = 890 \pm 360 \text{ 天}$$

通过生物活动的上层沉积物的洞穴和毛细孔排去槽水中的一半，就可以去除其水柱中金属的一半。此值与在槽中实验所获得的Ra和Cs的半去除期接近。

Fe、Co、Zn和Cd在夏季实验中的半去除时间比春季时长得多的原因看来仍是与这些元素在不同季节有不同的化学形态有关(参看下部分)。

B. 微量金属的化学形态和它们与去除机制的关系

如前言所述，在水体中放射性核素可

区分为四个作用部分，即：（1）颗粒大于 $0.45\mu\text{m}$ ，留在滤膜上；（2）在活性炭上的胶体；（3）在螯合树脂上的阳离子；（4）流出液中的其余部分。只有A槽和D槽的这些结果示于图5及图6中。B槽与C槽的结果分别与和的结果很相似。这些结果中有几个特点叙述如下：

（1）尽管所有的金属（Se除外）都是以阳离子形式加入的，但各种金属进入水体后都很快地转化为不同的化学形态，五种微量金属加入到含有沉积物的A槽（图5）及不含沉积物的B槽（未画图）后，在A、B槽内的化学形态分布的相似性说明，沉积物的存在没有立刻控制水体中微量元素的化学形态。在很多情况下这些形态的分布情况在整个实验过程中保持相对不变。因此不难推知，大多数金属的去除速率在实验期间将保持不变。而在另一种情况下，如Mn、Cr和Se的化学形态在夏季有变化，因此引起去除速率也发生变化（下面将进一步讨论）。

（2）排除到沉积物的颗粒贮留体中的元素，其中以排除到悬浮微粒上的倾向最快并且所占的百分数最明显。这可以从图5及图6中A槽和D槽的Fe及D槽在前2—3周实验中的Cr、Mn和Se去除特性中看出来。C槽中（未标出）实验开始一周后单独测出Po和Th未滤过部分分别占25%和20%（Th在活性炭中占15%，在流出液中占65%，Po在活性炭中占70%，在螯合树脂+流出液中占5%）。实验的前几周Cr、Mn和Se在C槽中分布在颗粒中的百分数比D槽的小，反映出C槽中沉积物的重新悬浮速度比D槽小。由此看来，这些金属能快速去除是通过它们在颗粒表面上的吸附或共沉淀而结合在悬浮物上，然后沉淀下来。D槽中的Co和Mn（图5）和C槽中的Fe在开始时可滤出部

分较少，但在实验以后的几周里可滤部分有所增长。实验开始时的去除是迅速的，相当于金属在较大颗粒部分的去除。因此，A槽中的Mn和Co及C槽中的Fe的去除机制很可能与氢氧化物胶体的凝聚作用有关。

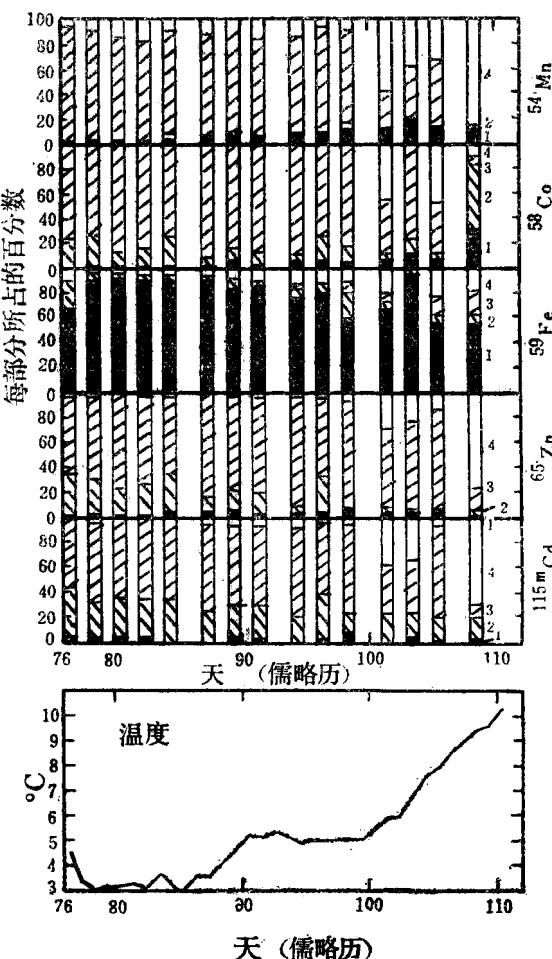


图5，A槽中所研究元素的各种化学形态的分布，每部分都用百分数表示

- (1) 与大于 $0.45\mu\text{m}$ 的颗粒结合的金属被收集在微孔滤膜上（实体表示）；
- (2) 活性炭提取的金属（用■表示）
- (3) 融合树脂提取的金属（用▨表示）
- (4) 经过(1)—(3)提取后的流出液中的金属图的下方绘出了不同时刻的水温变化。

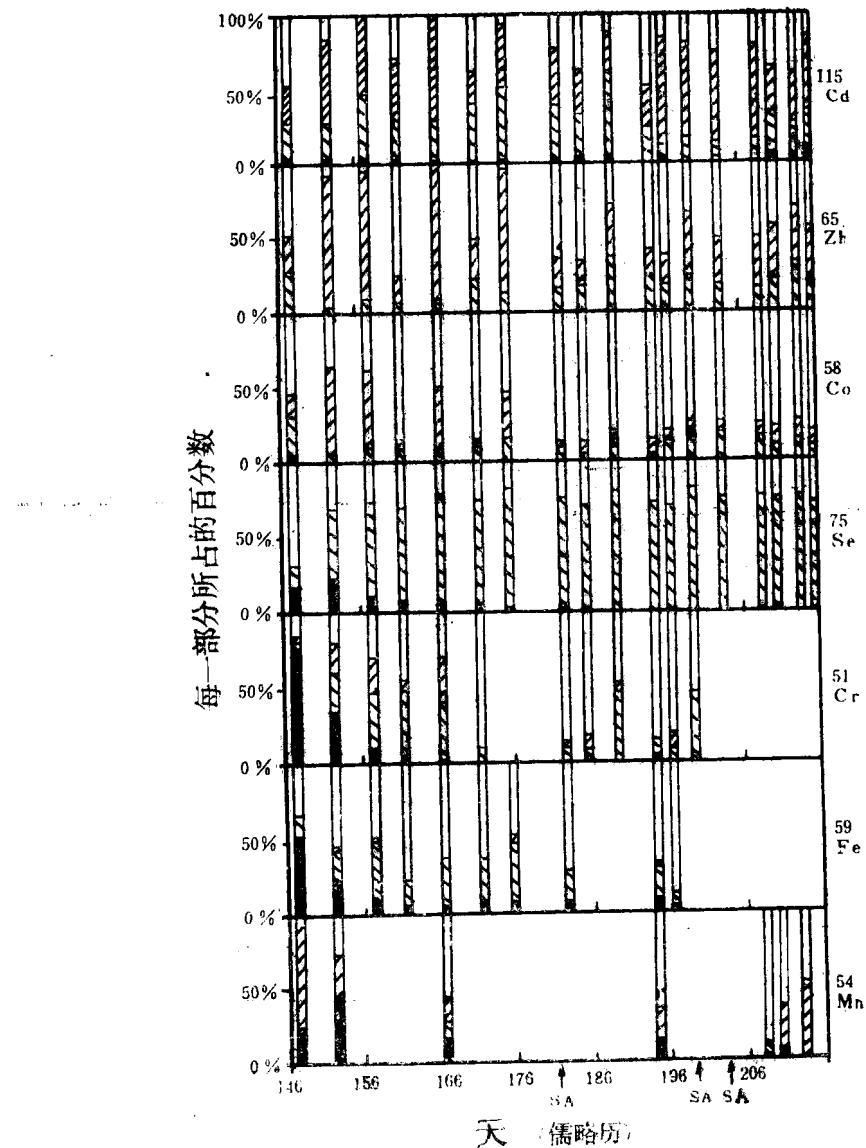


图6, D槽中所研究元素的各种化学形态的分布,各部分都用百分数表示
 (1)与大于 $0.45\mu\text{m}$ 的颗粒结合的金属,被收集在微孔滤膜上(实体表示);
 (2)活性炭提取的金属(用斜线表示);
 (3)鳌合树脂提取的金属(用横线表示);
 (4)经过(1)-(3)提取后的流出液中的金属SA标示了加入 NaN_3 的时间

(3) 在夏季的实验中测出的化学形态和春季的化学形态有明显不同，几乎所有的金属在分离系统的流出液中都占有显著的百分数（在20—95%范围内）。由于所有的金属（Se除外）都是以阳离子形式加入的，这就说明了它们的形态变化主要发生在进入海水之后。除去Ra和Cs，在所有的情况下金属的阳离子形态都应该保留在螯合树脂内。另一方面，在春季的实验中，这五种被研究的金属在流出液部分均小于10%，在此期间温度低于5℃。春季实验的末期温度升高到5—10℃，这时

所有金属在流出液部分的百分数都增加了（图5）。1978年春季也观测到在纳拉甘西特湾水中稳定的Fe穿过螯合树脂的百分数增加了（Hunt，个人通讯）。

一些证据表明，重金属在流出液中分布的百分数可能与金属和带负电荷的低分子量有机分子的缔合有关：

(i) 用只对有机物分子起作用的紫外线（ $\lambda \sim 2500-3000\text{\AA}$ ）照射水后致使Fe、Zn、Co和Mn在流出液中所占分数显著减少，如表5所示。

表5 紫外线（ $\lambda \sim 2500-3000\text{\AA}$ ）对化学形态^a的影响（195天，C槽）

元素	滤膜	在每一部分中的百分数 (%)			流出液
		活性炭	螯合树脂		
照射前	Fe	66	8	0	26
	Zn	5	17	19	59
	Co	1	13	5	81
	Mn	37	0	26	37
	Fe	75	22	3	0
照射后	Zn	3	40	46	11
	Co	2	90	58	10
	Mn	25	3	72	0

^a 紫外线照射后Se和Cs没有显著变化。Cr也一样，这由于对Cr没能准确测定。

(ii) 所有能滤过的部分（包括收集在活性炭上的胶体部分，留在螯合树脂上和流出液中的金属部分）都能穿过0.03μm滤膜及分子量在10000—12000范围内的渗透膜。这说明胶体部分的分子量小于10000。根据Kerr和Quinn的报导（在出版中），在纳拉甘西特湾水中可溶性的有机物分子的分子量确实小于700。虽然我们没有关于有机物部分与金属缔合性质的直接证据，但看来所观测到的金属在流出液部分的行为似乎是与富里酸有关，它的分子量是1000或更小些（Gamble和Schmitz，1973）。富里酸能牢固地吸附微量元素（如密西西比三角洲及佛罗里达的

丘陵沼泽中的Hg，Andren和Harriss，1975）或间接地使无机胶体（Eppler等，由Singler引证的，1975；Boyle，1976）和附着在它上面的微量金属更加稳定。Andren和Harriss（1975）已发现密西西比三角洲中大部分溶解的Hg不管含盐度怎样都是与分子量小于500的可溶性有机物缔合的，这些有机物具有土壤中的富里酸物质的特征。后来的微宇宙实验结果（尚未发表）证明Hg的去除行为与Fe非常相似。

(iii) 正己烷、苯和四氯化碳对Cr、Co、Mn、Fe和Zn的提取量小于5%，而n—己烷对Co的提取量大于6%，对Mn

大于34%，对Zn大于19%，由此可以看出流出液中这些重金属化合物的极性特征。

(4) 任何两个有相似去除特性的放射性核素，如在A槽中的Zn—Cd、Co—Mn，和在D槽中的Zn—Cd、Cs—Ra，在整个实验过程中所分离的四个部分内其分布类型很相似。Batlay和Gardner

(1978) 以前已经报导过在海水中胶体的螯合物对Cd有相似的可提取分数。

(5) 如前所述，在夏季实验过程中Mn、Cr和Se的去除特征的急剧变化与这些元素的化学形态的改变有关系。例如，实验开始的第二天Mn、Cr和Se占优势的部分分别是螯合(阳离子)、滤出物(颗粒)和流出液(阴离子 SeO_4^{2-})部分。在实验进行中，Mn和Cr在流出液部分变成了优势，而Se在活性炭部分变成了优势。在活性炭部分Se的真正化学性质仍是易变的。Cr在流出液部分很可能是 CrO_4^{2-} ，Galdschmide(1954)和Krauskopf(1956)首先提出了 CrO_4^{2-} 在海水中是热力学的稳定化学形态，并由Cutshaw等人(1966)、Elderfield(1970)、Emerson等(1979)及其它人用实验所证实。对Mn来说，化学形态及排除特征的变化很清楚地与Mn在水体及下方的沉积物之

间的快速循环密切相关，这是通过Mn在这个系统中的氧化作用与还原作用的循环来实现的(如Graham等，1976；Aller，1977；McCaffrey等，1980；Hunt和Smith，1980；Emerson等，1979)。

C、生物调节在去除途径中的重要性

在开阔的海洋中，已经发现很多微量元素的去除过程是首先被悬浮颗粒“清除”(“清除是许多过程的总和，如在表面上的吸附、被胶体物质絮凝、在浮游生物中的结合及与Fe、Mn的氢氧化物共沉淀)，随后经过浮游动物过滤随着浮游动态的粪便渣滓很快地沉降下来从水柱中去除(Higgo等，1977；Beasley等，1978)。相对地，在本实验的水槽中发现的主要去除机制是(1)从沉积物中重新悬浮起来的微粒通过吸附和絮凝过程进行“清除”，然后直接从水柱中沉降下来；(2)吸附在沉积物的生物扰动层内。像在春天的实验中所表明的，除Fe外所有金属在A槽(有沉积物)内比在B槽(没有沉积物)内快得多。因为在这些槽内没有进行生物监控，不能排除浮游生物在两个槽内繁殖上的差异对金属去除的影响。

表6 NaN_3 和抗生素的加入对藻类生物量的影响^a

日期	水槽	绿球藻	在控制槽的百分数 ^c (%)		
			ATP	细胞数	ATP
183	D	21	—	—	—
186	C	—	61	—	—
	D	—	26	—	—
199	C	30	—	—	—
	D	19	—	—	—
216	C	~5000 ^b	—	3520	—
	D	~20	—	—	26

^a 在第181、199、203、208天时往D槽内加入1.5克 NaN_3 ，在第194天往C槽内加入1.5克的抗生素。

^b 由于加入抗生素，一周后使绿球藻开花。

^c 在此实验期间控制槽内的平均浓度与海水中的浓度相似，它们的浓度范围在5—10微克绿球藻/升和1.3微克ATP/升，每毫升有1200—1500个细胞计数，表中破折号表示未验出。

与控制槽比较，从表 6 可以看出在 D 槽内 NaN_3 的加入对产量、生物量和 ATP 的影响。在加入 NaN_3 后 D 槽中的生物量较对照槽降低近 80%。因它影响到浮游生物及细菌使之难以呼吸。但也可以看到加入这些物质后对所研究元素的去除及其化学形态都没有影响。由此说明生物媒介对金属的去除（被活的浮游生物转移出去）相对于沉积物的去除作用来说是不重要的。遗憾的是在加入 NaN_3 以前没有对这些水槽进行生物监测。也有可能在整个实验过程中生物活性一直是很低的，因此加入 NaN_3 后显示不出影响。但是，在这次及以前的控制槽彼此之间以及和湾水之间都很一致，说明 D 槽内生物活性较低确实是由于加入 NaN_3 造成的。

在 C 槽中加入的抗生素混合物（青霉素，链霉素和一种杀菌剂）引起了放射性同位素从沉淀颗粒（Mn 及 Co）和器壁上（Mn、Co、Zn、Se、Cs）有相当量释放到水柱中（表 3 及图 3），对生物参数的影响参见表 6。抗菌素加入 8 天以后会产生巨大数量的绿球藻藻花（在纳拉甘西特湾中它不是优势品种），这可能是由于消除了细菌对这种特殊球藻食物竞争的结果。是什么原因引起了金属的释放还不能肯定，有可能是由于细菌被杀死后由它去除的金属又释放了出来。已经证实青霉素能妨碍微生物细胞壁的生物合成（Goldberg 和 Luckeg 的评论，1959；White 等人的解释，1973）。因此这个实验证明了细菌对微量金属从水柱中的去除起着重要的作用，由实验似乎可以看出，浮游动物的过滤作用和它们随后将金属转移到粪便渣滓沉淀下来进入到沉积物中的过程对金属的去除不是一个重要的途径，然而在我们的实验槽内没有进行足够的生物监测来证明这一点。

D、生物扰动对沉积物的混合作用

于不同的时刻（放入示踪剂以后的 12、20 和 34 天）从 A 槽的沉积物箱中取出三作沉积物岩心样（直径为 1.88、1. 和 3.5 厘米，长为 5—10 厘米），在这些沉积物的柱状样品中，3 厘米深度以内的各种放射性核素的浓度随深度呈指数关系地下降，而在 3 厘米以下的地方放射性强度就很小了（第 20 天取的样（未画出）中在 5 厘米深处还可以测出 Zn^{65} 和 Cd^{115m} ）。这些现象可以归因于有机体的打洞的活动性能，这些有机体的活动使沉积物颗粒和沉积物层间隙水的冲洗剂发生混合。有机体的活动所引起的（Aller，1977）表面层和相当于有机体长度几厘米深的沉积物之间的这两个混合过程可能是无规则的又是单向的。

图 7 中绘制的曲线是按多层箱式模型解联立微分方程得出的（Broecker，1966），采用的箱厚为 1mm，时间增量为 1 小时。箱子厚度的减少和时间增量变到上述所取值的一半时对结果没有影响。以沉积物岩心中放射性核素的浓度等于零为初始条件，强制函数 F_0 是沉积物—水层分界处的放射性核素输入量，即

$$F_0 = \lambda_s A_w^0 \exp [-(\lambda_w + \lambda_d)t]$$

其中 A_w^0 是沉积物单位面积上的水体中的放射性核素初始的总强度。结果有趣的是同一个沉积物混合系数对各种放射性核素的浓度剖面都是适用的，在 12 天时取的样心中此系数值为 $(4 \sim 5) \times 10^{-7}$ 厘米²/秒，34 天取的样为 $(2 \sim 3) \times 10^{-7}$ 厘米²/秒（图 7）。两个岩心样之间的差别可以反映出在沉积物箱中的不同部位上底栖动物区系活动的不平衡性。我们取自纳拉甘西特湾同样位置的样品中的 Th^{230} 和 Po^{210} 的未发表资料中求出的沉积物混合