

金属的水文循环

[荷] W. 萨拉门斯

[德] U. 福斯特恩

海 洋 出 版 社

金属的水文循环

[荷] W. 萨拉门斯

[德] U. 福斯特恩

傅天保 王加林 周秋麟 陈郑林译

海 津 出 版 社

(京)新登字 087 号

金属的水文循环

[荷]W. 萨拉门斯

[德]V. 福斯特恩

*

海洋出版社出版发行(北京市复兴门外大街1号)

国家海洋信息中心印刷厂印刷

开本:16 787×1092 印张:15 字数:300千字

1992年3月第一版 1992年3月第一次印刷

印数:1—500

*

ISBN 7-5027-3485-6/P·280 定价:18.00元

目 录

第1章 绪论	1
第2章 金属与配位体、颗粒物质和生物体的相互作用	
2.1 前言	3
2.2 水体系中的金属离子	3
2.3 溶解态金属的存在形式	6
2.3.1 物理分离	6
2.3.2 ASV—不稳定形态	8
2.3.3 离子交换法	9
2.3.4 形态分离程序	10
2.4 与配位基的相互作用	12
2.5 与颗粒物质的相互作用	16
2.5.1 吸附过程	16
2.5.2 吸附机理	17
2.5.3 在金属氧化物和有机物上的吸附	19
2.5.4 金属有机络合物的吸附	21
2.5.5 天然体系中的相互作用	23
2.6 固相形态	28
2.7 金属与生物体的相互作用	33
2.7.1 生物体的金属摄取	33
2.7.2 固体的形态和生物可利用性	36
2.7.3 生物体对金属的转化	38
第3章 沉积物和金属的传输	
3.1 前言	41
3.2 沉积物质的组成	41
3.3 沉积物的传输	42
3.4 分布和沉积	43
3.5 粒径效应	44
3.6 人类活动对沉积物中金属浓度的影响	51
3.6.1 背景浓度	51
3.6.2 沉积物岩芯研究	52
3.6.3 环境影响的定量描述	52
3.7 沉积物中微量金属污染物的早期成岩作用	56
3.7.1 间隙水的取样	57
3.7.2 成岩环境	57
3.7.3 由于成岩作用引起的微量金属迁移	62

第4章 大气中的金属

4.1 前言	66
4.2 微量金属的天然发散和人为发散	66
4.3 大气颗粒物	69
4.4 大气颗粒的沉积	73
4.5 城镇、乡村和边远地区大气中的金属浓度	75
4.6 大气微量金属的环境效应	78
4.6.1 陆地生态系	78
4.6.2 两极的气溶胶	82
4.6.2.1 两极地区的金属浓度	82
4.6.2.2 季节变化	83
4.6.2.3 北极气溶胶的来源	84
4.6.3 海洋气溶胶中的金属:陆地来源还是海洋来源?	86
4.6.3.1 海洋气溶胶的形成	86
4.6.3.2 海洋微表层	87
4.6.3.3 海洋气溶胶的组成	88

第5章 大陆水体中的金属

5.1 前言	91
5.2 岩石和土壤中的金属	92
5.2.1 火成岩和变质岩	93
5.2.2 风化和元素的迁移	95
5.2.3 沉积岩的化学	98
5.2.4 土壤中的金属	100
5.2.4.1 土壤的组分和金属的结合	100
5.2.4.2 土壤中微量金属的浓度	101
5.2.4.3 金属从土壤向植物的传输	102
5.2.4.4 河源金属污染物对农业土壤的影响	104
5.2.4.5 金属污染废物的陆上倾弃	106
5.3 河流中的金属	106
5.3.1 河流中的微量金属	106
5.3.2 溶解态和固态的传输	108
5.3.2.1 地理差异	108
5.3.2.2 季节变化	109
5.3.3 河流沉积物中的金属	109
5.3.3.1 影响组成的因素	110
5.3.3.2 数据的差异	110
5.3.3.3 粒径的影响	111
5.3.3.4 金属的形态	112
5.3.4 河流系统中金属的影响	114
5.3.4.1 金属污染物的分布	114

5.3.4.2 历史演化	114
5.3.4.3 金属的收支和局部输入	116
5.3.5 河系中的络合剂	116
5.4 湖泊中的金属	119
5.4.1 前言	119
5.4.2 湖泊沉积物中的聚集相	120
5.4.3 沉积物所反映的微量金属通量	123
5.4.4 湖泊中金属的循环	125
5.4.5 金属在分层湖泊内的循环	130
5.4.6 大气向湖泊的传输	134
第6章 河口和沿岸环境中的金属	
6.1 前言	140
6.2 河口环流	140
6.3 保守和非保守行为	142
6.4 河口混合过程中颗粒态微量金属的行为	143
6.5 铁和锰	145
6.6 河口区的微量金属:现场调查	147
6.7 河口微量金属:实验室研究和模拟	153
6.8 环境效应研究	157
6.8.1 美国的河口和沿岸区	158
6.8.2 地中海	160
6.8.3 西欧	161
6.8.4 金属对生物的环境效应	164
6.9 河口是微量金属的汇集地吗?	166
第7章 海洋中的金属	
7.1 前言	169
7.2 微量金属的垂直和水平分布	170
7.3 颗粒物和金属的行为	174
7.4 海洋沉积物的组成	176
7.4.1 海洋沉积物	176
7.4.2 金属浓度	178
7.4.3 深海沉积物中金属的富集	179
7.4.3.1 金属的成岩富集——锰结核	180
7.4.3.2 热液输入造成的金属富集	183
7.5 大陆和海洋之间的微量金属循环	185
第8章 总结和展望	188
参考文献	
主题索引(略)	

第1章 绪论

自从地球上出现水以后,微量金属就一直随着水的循环而传输。水提供了陆地风化的介质,同时水和大气一起提供了微量金属传输的介质。

图1示意说明了微量金属随着水的循环而运动的方式。外圈表示颗粒物质的传输;内圈表示溶解态微量金属的运动以及与颗粒物质之间的各种相互作用;核心代表大气及其对水文循环各个环节的影响。

沿着从陆地到海洋的传输途径,微量金属经历了各种各样的变化过程。在传输过程中,环境的变化影响了金属在溶解相和颗粒相之间的分配。金属在颗粒物上的聚集推延了自身向海洋的传输,在一般情况下,溶液传输过程只需要几天到若干周。颗粒态微量金属可能永久地积蓄在湖泊或河流体系中,但这并不意味着这些金属已从体系中剔除。沉积物作为一个贮库,在环境条件变化时可能使聚集的金属再次运动。

在河流/海洋界面和大陆架上发生着重要的地球化学过程,发生着天然的和人为的微量金属聚集。此外,河口和陆架区是港口和工业云集的区域。本来,港湾和河口是有效的沉积物捕集地,但这种特性受到了人类活动的干扰。大量受污染的沉积物必须从世界各地的航道上挖出来,倾弃在陆地上或大洋中。它们以这种方式结束了循环,而按照自然过程它们绝对不会到达这些地方。

河流(或大气)的微量金属一旦进入海洋,就参与到错综复杂的生物地球化学过程中,并在世界各大洋中循环。最后,它们进入海洋沉积物,在其中滞留几百万年后进入下一轮的水文循环。

金属在水文循环的每一个环节中的运动都有其固有的时间尺度(图2)。

大洋底的沉积速率和大气中颗粒运动的速度之间相差 10^{13} 倍。微量金属在各个贮库的滞留时间范围在几天(河流、大气)到几千年(海洋)之间。

另一个变化很大的因素是颗粒物质的浓度。颗粒物浓度在河流和河口中很高,而在大洋极低(图3)。

由于时间长度、生物活动和颗粒物浓度的差异,各种过程很少在平衡条件下发生,动力学起着重要的作用。

微量金属能直接进入各个环节(图1),并在各环节间迁移。微量金属来源于自然的风化侵蚀过程和火山活动,但随着大规模开采矿石,必须考虑到人类活动对金属循环的巨大影响。

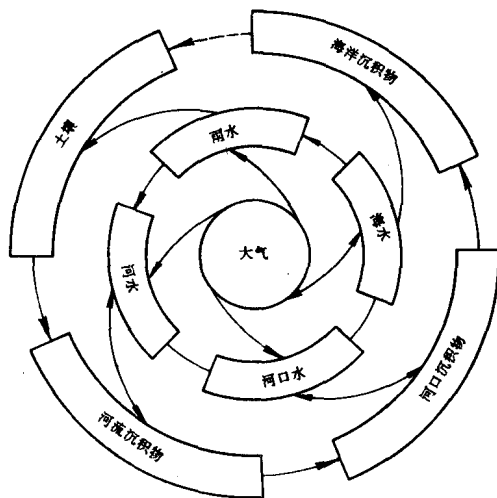


图1 微量金属在水文循环中的运动

这种影响对大气金属的分布尤其明显。历史上,微量金属由于挥发性很低,向大气的散发速度很慢。但随着冶炼、矿物燃料燃烧等高温过程的出现,某些微量金属的散发速度大大增加了。从自然控制到人类活动控制这种变化反映了金属循环的重大扰动。

图4以工业革命前及现代镉的循环为例说明了这种扰动。

大部分人为的镉通量均超过其自然通量。向大气传输的镉通量比自然通量大5倍多,其中大部分降落在陆地上,影响陆地生态系统。

人类对微量金属循环的影响不仅仅表现在增大通量上,砍伐森林、建设深水港和人造水库会影响颗粒态微量金属的传输速度。陆地水体和土壤的酸化,在天然体系引进络合物(如NTA~氮三乙酸),以及富营养化也都会影响微量金属的行为,干扰微量金属从河流到海洋的天然传输过程。

本书介绍了我们现在对微量金属随水文循环而运动的认识,重点

是对各种过程的认识。为此,本书分为两部分,第一部分(第二、第三章)综述了在金属存在形式、吸附/解吸、及微量金属成岩作用等方面的新进展,这问题对水文循环的各个部分是共同的。第二部分(本书的主要内容)逐一讨论了水文循环中大气、陆地水体、河口和海洋等各个环节。

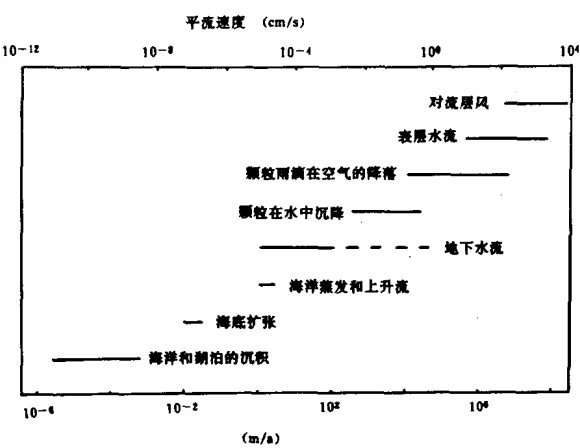


图2 水文循环中主要传输过程的特征速度 (Lerman, 1979)

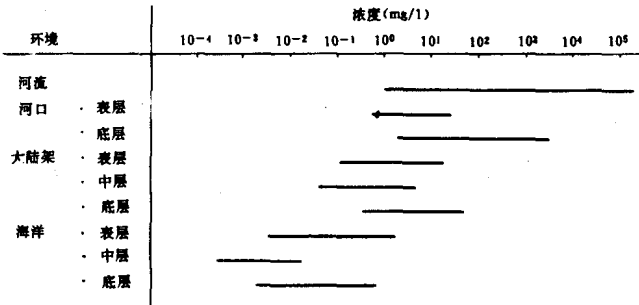


图3 水文循环中的颗粒物浓度 (Karnick, 1980)

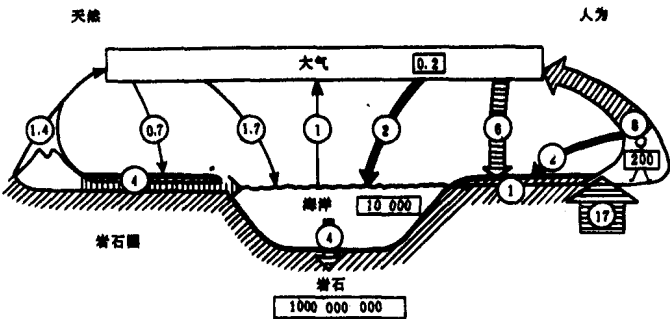


图4 现代和史前镉的通量 (Brunner and Baccini, 1981)

第2章 金属与配位体、颗粒物质和生物体的相互作用

2.1 前言

图5对微量金属在水体和陆地体系中的存在和行为作了粗略的说明。在水环境中,有4个非生物的贮库:悬浮物、沉积物、表层水和间隙水。这4个贮库彼此之间存在着激烈的相互作用。悬浮物和溶液中的金属之间存在着吸附/解吸和共沉淀过程。悬浮物与沉积物通过沉积过程和侵蚀过程互相联系。沉积后发生的过程(成岩作用)有时为间隙水提供了高浓度的微量金属,这些金属通过扩散、固结作用和生物扰动影响了表层水的金属浓度。

这4个贮库以及陆地环境中的地下水和土壤都会影响生物对金属的摄取。测定各个非生物贮库中生物可利用级分是现代金属研究中的一个主要研究领域。生物的可利用性以及非生物贮库之间的相互作用取决于微量金属的存在形式。形态研究定义为:“确定组成金属总浓度的各种独立的物理化学形态之量。”(Florence, 1982)。

本章评述水体系中的微量金属的存在形式和生物可利用性,陆地体系将在4.6.1和5.2.4两节中讨论。

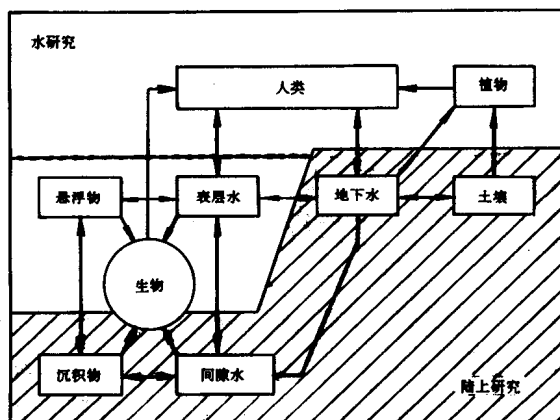


图5 水和陆地体系中的金属贮库及其相互作用

2.2 水体系中的金属离子

微量金属在水体系中的行为极为复杂,因为在定义含糊的溶解态和颗粒态之间可能存在着各种各样的相互作用,而且这些作用是在非平衡状态下发生的。当外界条件变化时,金属化合物可能直接沉淀。pH、氧化还原电位或沉淀物质浓度的变化通常会阻碍沉淀的产生。造成沉淀的原因包括水与固体物质的相互作用、不同水体的混合以及气体的加入或逸散(Rose等, 1979)。主要的类型有6种(详见Perel'man, 1967; Rose等, 1979曾引述):

(a) 氧化型: 由于还原性溶液的氧化而造成的铁氧化物、锰氧化物或天然硫的沉淀,通常由于水从表面冒出或从沼泽地流出的还原性水流引起。

(b) 还原型: 由于氧化性水体的还原造成U、V、Cu、Se和Ag以金属或低价氧化物沉淀出来,通常由于与有机物相互作用或与还原性水体及气体的混合所引起。

(c) 还原性硫化物型: 由于含硫酸盐的氧化性水体的还原而导致Fe、Cu、Ag、En、Pb、Hg、Ni、Co、As和Mn硫化物形式沉淀,通常由于硫酸盐还原菌的作用而产生。

(d) 硫酸盐-碳酸盐型: 由于水体混合、硫化物的氧化或流经碳酸盐岩石造成硫酸根或碳酸根浓度增大而使Ba、Sr和Ca沉淀出来。

(e) 碱型: 由于pH的升高造成Ca、Mg、Sr、Mn、Fe、Cu、Pb、Cd和其他元素的沉淀,通常由于酸性水体与碳酸盐或硅酸盐岩石的相互作用或与碱性水体的混合而产生。

(f) 吸附型：离子在 Fe-Mn 氧化物聚结体、粘土和有机物质上的吸附或共沉淀。(过渡金属阳离子和高价的阳离子往往比阴离子和低价阳离子更容易被吸附。)

如果已知有关的稳定常数，可以计算出溶解态金属的平衡浓度、金属的无机形态和稳定的固态化合物。图 6 给出了在一般陆地水体的碳酸根浓度范围内（每升 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 克分子溶解 CO_2 ）镉和锌的溶解度曲线，它们的溶解度在 pH 为 9.3 时最小，假定普通河水的 pH 为 7~8（氧化条件下），则计算可知溶解态的锌为 $100 \sim 1000 \mu\text{g/l}$ （镉为 $5 \sim 100 \mu\text{g/l}$ ）。在 $\text{Zn} + \text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的体系中，当锌的浓度为 10^{-5} 克分子（加上 10^{-3} 克分子溶解 CO_2 和 S）时，可能出现的固相有三种：硫化锌、碳酸锌和氢氧化锌。在充气的水体中，若 pH 低于 8.3，碳酸锌为稳定相；若 pH 高于 8.3，则出现氢氧化锌的沉淀。

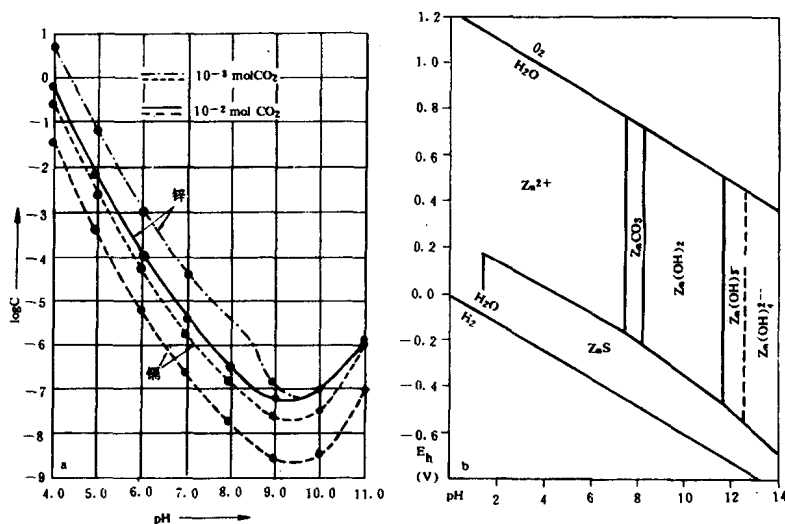


图 6a, b. 水体中锌和镉的溶解度与 pH 的关系 (图 a) 以及在 1 个大气压的条件下 $\text{Zn} + \text{CO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 体系固相的稳定区和溶解态锌的形态 (图 b) (据 Hem, 1972)。

(a) 总溶解二氧化碳分别为 10^{-3} 和 10^{-2} mol/l, 离子强度 0.0, LogC 的单位为 mol Zn/l 或 mol Cd/l。

(b) 溶解态锌的活度为 10^{-5} mol/l; 溶解二氧化碳和硫为 10^{-3} mol/l。

解这类化学平衡计算，通常利用现成的计算机程序来完成（见 Nordstrom 等，1979）。微量金属溶解形态的计算也很容易进行。海水和表层水中微量金属溶解形态计算的一个最新例子列于表 1。

水体系的数学模拟仍然由于缺乏精确的数据而难以证实。直到最近几年，人们才解决了 10^{-9} 级和低于 10^{-9} 级的微量金属的取样和分析中的技术问题。现在，地球化学模式在条件变化的情况下用来预测趋势特别有用，也是目前数学模式所能满意地完成任务之一。但必须认识到，任何模式只能达到所采用的平衡常数（或用于动力学模式的各种参数）所达到的准确度，以及模式建立者事先对他们所描述的体系所具有的概念。

图 7 是利用模式方法预测的一条河流中溶解态铜浓度的例子。来自含铜矿渣的沥滤液排入这一条河，沥滤液由于黄铁矿的氧化而呈酸性，而且含有高浓度的溶解态铜。在水体系统中，河水的天然碱度使沥滤液中和，并使铜沉淀出来。在实验室里，通过不同比例的河水与沥滤液的混合来模拟中和及沉淀，其结果绘于图 7，以便与计算值进行比较。

表1 A. pH=8.2 的模型海水中所计算的金属形态。B. pH=6.0 的模型淡水中所计算的金属形态。C. pH=9.0 的模型淡水中所计算的金属形态。(Turner 等, 1981)。

阳离子	游离离子	OH	F	CL	SO ₄	CO ₃
A 模型海水 pH=8.2						
Cd ²⁺	3	*	*	97	*	*
Co ²⁺	58	1	*	30	5	6
Cr ³⁺	*	100	*	*	*	*
Cu ⁺	*	—	—	100	—	—
Cu ²⁺	9	8	*	3	1	79
Hg ²⁺	*	*	*	100	*	*
Mn ²⁺	58	*	*	37	4	1
Pb ²⁺	3	9	*	47	1	41
Zn ²⁺	46	12		35	4	3
B 模型淡水 pH=6.0						
Cd ²⁺	96	*	*	2	2	*
Co ²⁺	98	*	*	*	2	*
Cr ³⁺	*	95	*	*	1	—
Cu ⁺	95	—	—	5	—	—
Cu ²⁺	93	1	*	*	2	4
Hg ²⁺	*	8	*	92	*	*
Mn ²⁺	98	*	*	*	2	*
Pb ²⁺	86	2	*	1	4	7
Zn ²⁺	98	*	*	*	2	*
C 模型淡水 pH=9.0						
Cd ²⁺	47	4	*	1	1	47
Co ²⁺	20	7	*	*	*	73
Cu ⁺	95	—	—	5	—	—
Cu ²⁺	*	3	*	*	*	96
Hg ²⁺	*	100	*	*	*	*
Mn ²⁺	62	1	*	*	1	35
Pb ²⁺	*	5	*	*	*	95
Zn ²⁺	6	78	*	*	*	16

* 表示计算的丰度<1%

—表示没有考虑配位体。

实验中,河水与沥滤液按不同的比例混合,然后测定 pH 和铜的浓度。在一组计算中,考虑了与空气中的 CO₂ 达到平衡的情况;而在另一组计算中,假定在所研究的河流长度内混合和迁移的时间不足以与空气达到平衡的情况。与 CO₂ 达到平衡的一组计算值与观测值吻合最好。然而采用不同的 CuO 的 *K* 值,得到更好的结果。在这样一个相当简单的体系内,控制溶解度的固相在很大程度上取决于所采用的 *K* 值以及与大气的平衡(见图 7 的附图)。这一例子说明,即使对一个简单的体系,地球化学的模拟也是很复杂的。

Jenne 等(1980)对美国一个矿区排出水中镉的行为的研究表明,地球化学模拟也可以用来推断所需测定的其他附加参数。他们发现,镉浓度的观测值与计算值之间的差异不是由菱镉矿(CdCO₃)的热力学数据引起的,只要考虑有零点几毫克/升的硫化物参与,就会使地球化学模拟的结果与实验结果一致。同样, Jenne (1981)得出的结论,为了可靠地估算在被油页岩沥滤液污染的水中金属硫化物和磷酸盐的溶解度平衡,硫化物和磷酸盐的检测极限至少必须分别达到 0.005 和 0.01mg/l。

在计算天然水中金属的存在形式时,最大的限制是缺乏恰当的方法来表述金属与有机配位体的络合作用,以及氧化-还原电对之间的不平衡(Jenne, 1981)。其他的限制包括缺乏足够的热力学和动力学数据,以及现成的,可胜任的地球化学模式。Jenne (1981)认为,建立地球化学模式最迫切需要的数据包括下列四项:

- 将溶解有机物按类别分开的分析方法;与水解、其他络合作用、离子强度效应无关的稳定常数的快速测定方法。
- 改进按价态进行存在形式的分析方法和(或)从一个氧化还原电位对估算另一氧化还原电位对的氧化还原电位的方法。
- 提高现有的地球化学模式的可靠性。
- 评价所选择的热力学和动力学数据,收集其他一些络合物的热力学数据。

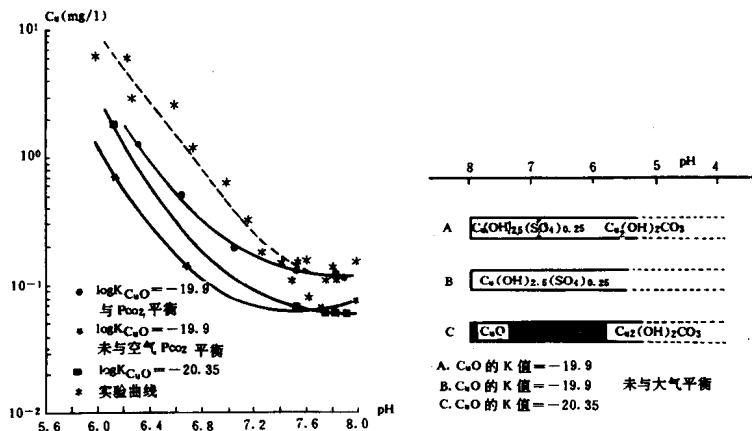


图 7 实测 pH 和铜浓度之间的关系和根据 Charon 地球化学模式进行的三种模拟计算的结果

2.3 溶解态金属的存在形式

溶液中微量金属形态的各种测定方法可以粗略地分为四类：

——化学平衡模式法

只要鉴定出溶液中的存在形式，并已知相应的平衡常数，且现有的化学平衡模式已考虑了微量金属在各种有机和无机络合物之间的平衡分布，就可以利用该化学平衡模式进行计算。

——物理分离方法

利用物理方法（如过滤）可以按粒径大小将金属的存在形态分类。

——化学方法

根据金属与螯合剂的相互作用或伏安测定过程中金属在汞电极上的行为用化学方法分类。

——直接化学方法

几乎没有能直接鉴别溶液中金属形态的方法，唯有有机-金属结合形态是一个例外，在这方面设计了若干种精细的方法（Chau and Wong, 1983）。

大多数场合，均把上述几种方法结合成一个形态研究的整体方案。此外，生物测定技术也被发展来测定金属的存在形式对生物的影响。图 8 总结了被采用的各种方法。

2.3.1 物理分离

按粒径大小分级是一种有用的形态研究方法，因为生物通常是摄食较小的颗粒（Batley, 1983）。现已有几种方法利用物理技术进行表层水金属分级。

分离表层水中金属形态的最普遍的方法是用标称孔径为 $0.45\mu m$ 的滤膜进行过滤，以区分“溶解态或可溶态”和颗粒态金属。常用的滤膜有两种：纤维素滤膜和聚碳酸酯滤膜。

纤维素滤膜是深度滤膜，厚度约 $150\mu m$ 。它具有形状不规则的孔结构，孔隙部分相通。其缺点是颗粒可能陷在膜结构中，同时滤膜的吸附表面相当大。

聚碳酸酯滤膜更象筛状滤膜，其孔径/膜厚比较小，由厚度约 $10\mu m$ 的薄膜制成，然后按

金属形态	“溶解态”			0.45μ	“颗粒态”	
	游离	络合	胶体	吸附在颗粒上	结构(有机)	结构(无机)
形态模拟	平衡模式			有效配位体模式	纯相	
操作测定	按大小分级			紫外光分解		
	化学处理后 ASV 测定			萃取程序		
直接电化学测定	整合					
	ISE					
	ASV					
生物摄取	阳极电解					
	浮游植物					
	食颗粒动物					

图 8 金属化合物按粒径大小分类及测定天然水中微量金属形态分布的方法 (据 Turner and Whitfield, 1980 重绘)。

所需的孔径冲洞。这种结构使其吸附表面积较小。其缺点是容易堵塞,通常溶液需要剧烈搅拌(可能使大的颗粒破碎)。Strathmann (1981) 评述了各种滤膜的制备和使用方法。

真空抽滤和压滤两种方法都有人采用,但采用压滤法可能造成浮游植物细胞的破裂,从而增加了溶液中的溶解态有机物、营养盐和金属的含量 (Florence and Batley, 1980)。在高度浑浊的水中,分析结果可能会由于孔洞的堵塞而受到影响。在堵塞严重时,水是通过滤饼而不是通过滤膜过滤的。

必须强调指出,如果微量金属浓度非常低,分级测定都将碰到所使用的材料的沾污、水样贮存或过滤过程中的吸附等问题。取样后必须尽可能快地进行过滤,且操作过程中必须十分细心,因为贮存过程中可能发生 pH 和温度的变化及微生物的降解,所有这些变化都会影响金属在各相中的分配, (Benes and Steinnes, 1974; Smith, 1976; Florence and Batley, 1980; Piotrowicz 等., 1983)。

可以利用各种方法对通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的“溶解态级分”进一步按粒径大小进行分级 (表 2)。把超滤膜与聚碳酸酯滤膜结合使用可对 1nm 到 $12\mu\text{m}$ 的颗粒进行分级 (Hoffmann 等, 1981; v. d. Meent 等, 1982)。表层水中连续按粒径大小分级的若干结果示于图 9。

明尼苏达河和密西西比河河水中的金属主要存在于中等分子量级分 ($1\,000\sim 10\,000$)。在这些级分中检测不到根据 ASV (阳极溶出伏安法) 所定义的游离离子和不稳定结合的金属。这说明络合物是属于 Figura 和 McDuffie (1980) 所定义的“很不稳定+中等稳定级分”缓变级分。为了得到更多有关滤液中金属的资料, Giesy 和 Briesse (1979) 及 Hoffmann 等 (1981) 进行了有机碳的测定, v. d. Meent 等 (1982) 用裂解质谱等先进技术确定有机物的组成特征。

利用 Nucleopore 滤膜进行连续分级也是一种常用的气溶胶样品分级方法 (Heidam, 1981)。

Benes 及其合作者广泛采用了渗析方法 (Benes and Steinnes, 1974; 1976;

表2 天然水“溶解态”化合物按粒径大小分级的物理方法

方法	范围	(参考文献)
过滤	0.015—12 μ m	Vanden Meent 等 (1982)
超滤	1—15nm	Benes 和 Steinnes (1974), Giesy 和 Briesse (1977), Benes
	MW (分子量)	(1977), Smith (1976), Guy 和 Chakrabarti
	500—300 000	(1976), Benes 等 (1976), Bufile 等 (1978)
渗析	1—15nm	Benes 和 Seinnnes (1974, 1976), Benes 等, (1976), Guy 和 Chakrabarti (1976), Benes (1980)
离心和超离心	取决于离心力和比重	Lammers (1967), Benes 和 Steinnes (1975)
离子置换色谱		Betz (1979), Gjessing (1965), Steinberg (1980), Tuschall 和 Brezonik (1980)

Benes 等, 1976; Benes, 1980)。将渗析袋放在被分析的溶液中, 其中只有离子态和小的络合物能穿过薄膜。平衡后, 用各种方法分析进入袋内的离子级分 (和小的络合物) 含量。但是有证据表明, 并非所有的离子态金属 [如 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$] 都会穿过渗析膜 (Truitt and Weber, 1981)。最近, 这一方法与一个活性生物监测计划 (用双壳类动物多形饰贝 *Dreissena polymorpha* 为监测种) 相结合, 在现场测定生物可利用的金属形态 (Del Castillo 等, 1983)。

这种方法的缺点是平衡时间很长。但这一缺点可以通过采用渗析与离子交换相结合的方法来克服 (Hart and Davies, 1977)。渗析袋内的溶液连续通过装在闭合循环回路中的离子交换柱, 以在渗析膜上得到最佳的浓度梯度, 从而加速分离。较少采用的方法包括离心 (Lammers, 1976; Benes and Steinnes, 1975)、离子置换色谱 (Gjessing, 1965; Betz, 1979; Steinberg, 1980) 和反相液相色谱 (Lee, 1981; Mills and Quinn, 1981)。

2.3.2 ASV—不稳定形态

伏安法是最常用于获得有关溶液中微量金属形态资料的方法。分析是在一个含有汞滴或汞膜电极的小池内进行的。向汞电极施加比还原溶液中金属离子所需电压更负的电压, 使金属向电极运移并被还原, 在电极上形成汞齐, 从而在汞电极上浓缩。这一步骤可以从溶液中浓缩总量 0.25% 左右的金属 (Barendrecht, 1967)。浓缩后, 将电压反相, 并逐渐升高电极电压。当所施加的电压接近金属的氧化电位时, 金属离子进入溶液, 使电流升高。金属进入溶液的电位对各种金属来说是特征的, 电流大小与原始溶液中的金属浓度成正比。可以用这种方法

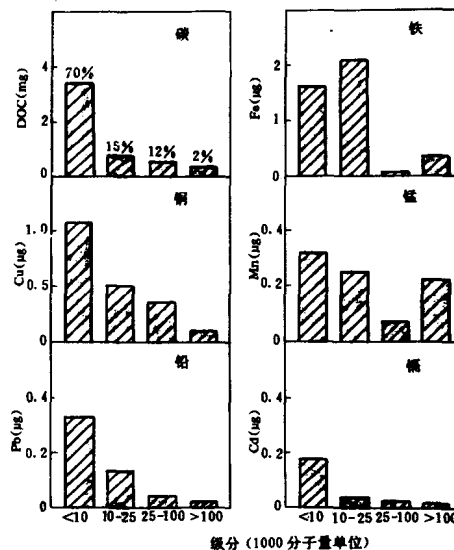


图9 明尼苏达河中铁、锰、铜、铅和有机碳的粒径分布 (Eisenreich 等, 1979)。

分析的金属（即在汞电极上能还原的金属）包括对环境污染来说很重要的 Cu、Pb、Cd、Zn、Sn、Cr、Co、Mn 和 Ni。有关 ASV 方法的资料及相关的极谱技术，详见有关的教科书 (Brainina, 1974; Bond, 1980)。

电极上发生的过程是很重要的，因为它们决定了实际上测定的金属形态 (Davison, 1978)。ASV 测定的浓度所对应的是电极可还原的形态、水合离子和在测定的时间范围内易于平衡的金属络合物。这一时间的长短与金属在包围电极的薄层中的扩散时间有关，其数量级为 ms。ASV 测定的级分在 Figura 和 Mc Duffie (1980) 的形态体系里称为“非常不稳定级分”。这一级分包括水合金属离子和钴—甘氨酸一类的络合物。而 Cd—NTA 一类的络合物对 ASV 是相对稳定的。

为了测定溶液中所有简单离子形态，建议将溶液缓冲在 pH=5 (Batley, 1983)。pH 高于 5 时，铅和镉的碱式碳酸盐离子在电化学上是不活泼的；而 pH 低于 5 时，有机络合物可能离解、吸附在胶体上的金属可能释放出来。

对溶液进行化学处理，例如降低 pH 和破坏有机物，可以使电化学惰性的形态转化为电化学活泼的形态 (见图 10)。

表层水的直接分析 (在预定的 pH 条件下) 给出了一种根据操作方法定义的金属级分。然而在很多研究中，这一 ASV—不稳定级分可以与生物体的摄食建立起关系 (Yong 等, 1979; Crecelius 等, 1981)。

2.3.3 离子交换法

在离子交换过程中，通过把离子交换剂加入样品中或者使样品流经装填成柱的离子交换剂，使水样与离子交换剂接触。Chelex 树脂可能是最常用的离子交换树脂。Chelex 树脂加入水样后与水中的配位体争夺微量金属，被树脂夺取的级分称为“可交换级分”，不能被树脂夺取的级分称为“结合级分” (Hart and Davies, 1977; 1981 a; 1981 b)。计算表明，溶液中只有与金属的络合常数数量级为 13 和 14 的配位体才能与树脂有效地竞争。因此所有络合常数 ($\log K$) 小于 11 的配位体所结合的金属都将被剥夺。能保持与金属结合的物质可能是不发生离子交换的级分，它们以胶体或无机形式存在 (Hart and Davies, 1981a)。

Figura 和 Mc Duffie (1991; 1980) 用动力学方法进行金属形态分离。在 7s 左右的短平衡时间内，将水样通过一根小的 Chelex 树脂吸附柱，然后再将树脂加入水中进行长时间 (72h) 的平衡。Cd—NTA 络合物是 ASV 稳定的络合物，此时滞留在 Chelex 柱中。被吸附柱滞留的级分被称为“中等稳定”组分；被添加的树脂吸附的级分称为“缓慢变化”级分；不被吸附柱和添加的吸附剂滞留的级分称为“惰性”级分。后者可能近似 Hart 和 Davies (1977;

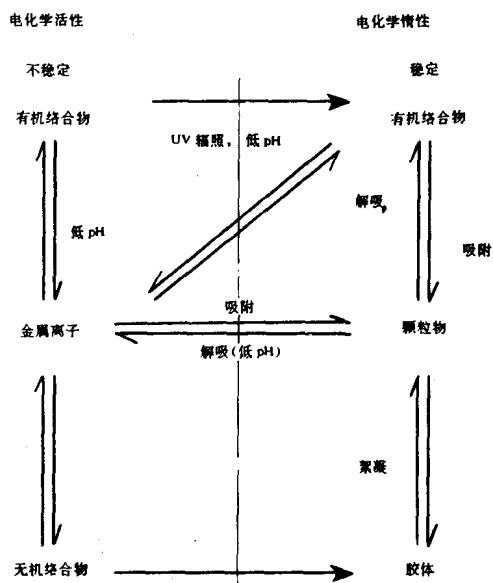


图 10 各种金属形态之间的相互关系以及它们与分析方法的关系，(据 Whitfield, 1975, 重绘)

1981a; 1981b) 定义的结合级分。Florence (1982) 对一系列的离子交换材料进行了评价, 以寻找一种简单的步骤可以确定水中金属的毒性。但尚无法推荐确切的方法, 因为它还有待于正在进行的藻类毒性试验的结果。

2.3.4 形态分离程序

前面各节所单独讨论的方法可结合起来成为形态分离程序, 用于区分不同的金属形态。

第一个且仍然是最完整的程序是由 Batley 及其合作者提出的 (Batley and Florence, 1976; Batley and Grdner, 1978)。这个程序系将样品通过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜, 从而将颗粒态与溶解态

金属分离, 溶解态金属级分用 ASV 分析以区分 ASV—不稳定和 ASV—稳定的级分 (后者称为“结合级分”), 同时, “溶解”级分在用紫外光照射除去有机物前后分别通过螯合树脂柱。他们采用这个程序鉴别出了 9 组化合物。这个程序很费时 (一个样品的分析时间约为 1d), 因此排除了作为常规分析程序的可能性。同时, 这个程序过于复杂, 难于用于生物可利用性的研究 (Batley, 1983)。

Hart 和 Davies 的程序 (Hart and Davies, 1977a; 1977b; 1981a; 1981b) 简单得多, 它定义了可过滤、可交换和可渗析的金属级分 (图 11)。

可交换的金属用添加 Chelex 树脂的方法进行测定, 可渗析的级分用第 2.3.3 节讨论过的离子交换—渗析相结合的方法测定。这一方法曾被用于湖泊和河口的研究, 一些结果如图 12 所示。

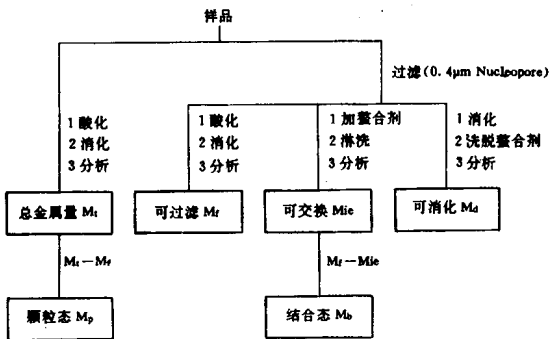


图 11 Hart Davies (1981a) 提出的形态分析程序

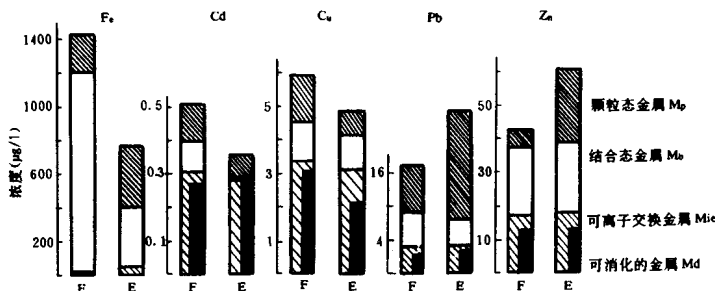


图 12 Hart 和 Davies 的程序用于亚拉河 (澳大利亚) 的淡水 (F) 和河口水 (E) 的研究 (Hart and Davies, 1981a)

Figura 和 Mc Duffie (1979; 1980) 提出了一个动力学分级程序。经 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后进行 ASV 测定 (“非常不稳定级分”); 经过滤的样品通过一根填充 Chelex 树脂的短色谱柱,

接触时间约为 7s, 吸附柱滞留的级分称为“非常不稳定+中等稳定级分”; 色谱柱的流出液再与 Chelex 树脂接触 3d, 滞留的级分称为“缓变”级分; 残留在溶液中的级分称为“隋性级分”。这一程序是根据微量金属络合物的动力学行为来分类的。这一分级程序和一些结果示于图 13。

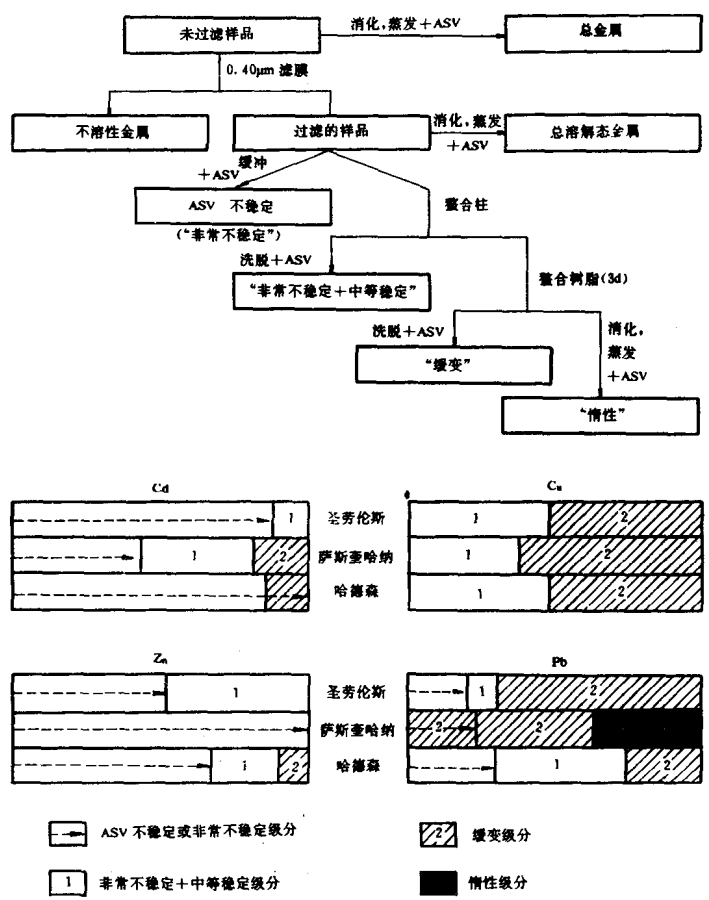


图 13 Figura 和 Mc Duffie (1979, 1980) 提出的动力学形态分离程序及一些河水研究的结果

这一程序很简单, 且可能可用于生物可利性的研究 (Batley, 1983)。

Hoffmann 等 (1981) 的方法是根据粒径大小分级的程序, 由离心、滤膜 (0.45μm) 过滤和超滤膜 (标称截留分子量为 10^5 、 2.5×10^4 、 10^4 和 10^3) 过滤组成, 测定滤出液中的有机物络合能力和总有机物含量。这一程序的若干结果参见图 9。Harrison —Lexen 程序 (Harrison and Laxen, 1981) 用从 0.12μm 到 0.0015μm 的 Nucleopore 滤膜进行按粒径大小的分级。除了可过滤的总金属外, 对通过 1μm 和 0.08μm 滤膜的滤液在用紫外光破坏有机物前后测定了 ASV—不稳定金属的含量。此外, 测定了通过 1μm 滤膜的滤液中的 Chelex 树脂不稳定金属量。Harrison 和 Laxen 还进行了超滤实验, 但证明容易发生吸附, 因此超滤没有入选于最终采用的程序中。对大部分所研究的淡水, 采用 UV—照射以破坏有机物是不可行的, 因为会生成褐色的无机沉淀, 同时据观测 pH 值有所升高。Hasle 和 Abdullah (1981) 将超滤与用 ASV 测