

# 长江口海域有害重金属的转移机理\*

## I. 转移规律的调查研究

吴瑜端

(厦门大学海洋系)

1972年以来,在长江口海域污染状况调查中,发现几年来该海域水体基本未受重金属的污染;而在底质取样中,个别站位的某些项目则有时出现超过卫生标准现象。为了深入研究长江口海域污染物质特别是重金属的扩散和转移规律及机理,以及该海域对重金属的自净能力,以便为利用、保护和改善环境提供科学依据。在调查研究工作中,我们结合长江口海域的特点,选择 Cu、Cr、Hg 三种重金属元素为研究对象,在以往调查的基础上,试图全面剖析底质各相中有害重金属分布规律及其与环境诸参数的关系,深入探明机理。本课题共分为转移规律的调查研究、实验室模拟和实际验证三部分。

### 一、实验方法

#### 1. 站位的设置

我们考虑到多年来调查资料的连续性与水体污染现状,着重研究了上海南区排污口以下的长江口海域,特设两个平行于河流流向和一个垂直于河流流向的三个断面,以掌握污染物质的运动规律。

#### 2. 采样方法

1976年5月11—12日,落潮时以横向采水器采底层水,同时用拖斗式采泥器采集底质湿样,装于干净的玻璃广口瓶带回实验室。

#### 3. 试样的分析

(1) 底层水在船上现场测定水温,溶解氧和 pH 值,并在实验室内测定电导、氧化-还原电位、悬浮性固体、化学耗氧量以及底层水中 Cu (铜试剂比色法)、Cr (二苯胺基脲比色法)、Hg (双硫腺比色法)。

(2) 底质新鲜湿样的一部分用电位法测定 pH 和氧化-还原电位。其余在  $80^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$  下烘干 24 小时,研细通过 80 目尼龙筛网。

活性  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  采用草酸-草酸铵萃取后,再氧化成  $\text{Fe}^{+++}$ ,与硫氰酸铵显色测定。

碳酸钙采用间接中和法测定。有机质用丘林容量法测定(底质有机质含量近似当作腐殖质的含量)。

(3) 底质各相中重金属含量的分离。水可溶相(包括底质间隙水、附着水和固相中可

\* 本工作是在上海市治理“三废”办公室领导和上海市卫生防疫站、上海市航道局等单位的大力支持下进行的;参加工作的还有本校教师陈于望、蔡阿根、周慈由,以及刘用清、倪源银、陈婉卿、连锦明、王洪生、刘令发同学。

溶性重金属)用无离子水浸泡萃取。可交换相(包含无机交换剂和有机交换剂所交换吸着的重金属)用天然海水洗脱。酸可溶相[包括活性二、三氧化物( $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ )和活性腐殖质(可为强酸置换出的腐殖质)所吸附的重金属]用 2N HCl 溶解提取。有机相(与高分子腐殖质等有机物构成稳定络合物的重金属)用  $H_2O_2$  破坏溶出。

(4) 底质中金属含量的测定。铜与铬采用硫酸-硝酸消化法,用铜试剂法测铜、二苯胺基脲比色法测定铬,而汞则采用硫酸-高锰酸钾冷消化法,用双硫脲比色法测定。

## 二、实验结果

### 1. 沉积相对重金属的富集作用

1974 年以来,从历次污染调查结果<sup>1)</sup>和本次专题调查来看,该海域水体中的重金属多在河口底质中富集(主要富集在酸可溶的次生水合二、三氧化物和活性腐殖质中,详见本

表 1 底质和底层水中 Cu、Cr、Hg 含量\*

站号	铜				汞				铬			
	底层水 mg/l	底质 mg/Kg			底层水 mg/l	底质 mg/Kg			底层水 mg/l	底质 mg/Kg		
		1976.5	1975.8	1974.8		1976.5	1975.8	1974.8		1976.5	1975	1974
2103	0.162	7.78	30.5	17.4	—	0.092	0.086	0.050	0.007	11.1	/	/
2105	0.072	17.0	51.0	17.0	—	0.022	0.072	0.053	0.015	14.7	/	/
2403	0.052	5.40	18.5	9.60	—	0.035	0.009	—	0.008	14.4	/	/
2404	0.044	5.86	15.0	17.4	—	0.036	0.008	0.077	0.005	8.80	/	/
2405	0.074	9.68	14.5	25.0	—	0.051	0.016	0.067	—	11.7	/	/
2406	0.032	12.4	29.5	12.6	—	0.077	0.044	0.044	0.023	11.8	/	/
2407	0.094	6.72	13.5	11.0	—	0.034	0.013	0.040	—	10.6	/	/
2408	0.042	6.08	18.0	24.8	—	0.024	0.028	0.032	0.008	13.4	/	/
2409	0.237	23.2	31.5	33.0	—	0.083	0.043	0.086	0.036	12.0	/	/
2410	0.150	21.2	24.0	6.60	—	0.091	0.034	—	0.032	12.0	/	/
2411	0.100	29.1	19.5	38.6	—	0.117	0.024	0.030	0.018	14.3	/	/
2412	0.128	24.5	59.0	39.0	—	0.099	0.057	0.038	0.020	16.7	/	/
2508	0.090	20.4	45.0	9.00	—	0.210	0.068	0.018	0.005	11.5	/	/
2509	0.076	25.7	58.0	18.0	—	0.146	0.054	0.069	—	10.3	/	/
2510	0.162	25.9	35.0	25.2	—	0.171	0.038	0.050	0.021	12.5	/	/
2511	0.288	21.5	38.5	21.2	—	0.162	0.050	0.050	0.020	12.5	/	/
2604	0.070	21.6	62.5	32.8	—	0.184	0.088	0.106	0.015	18.5	/	/
2605	0.101	13.9	/	17.6	—	0.134	0.050	0.038	0.009	15.0	/	/
2606	0.108	17.1	57.0	25.0	—	0.127	0.065	0.083	0.007	12.4	/	/
2607	0.072	25.8	/	/	—	0.167	/	/	—	18.0	/	/
2608	0.144	26.8	/	/	—	0.076	/	/	0.005	12.4	/	/
2609	0.069	18.7	/	/	—	0.185	/	/	—	12.0	/	/

备注 “—” 代表未检出。  
“/” 代表未测定。其它表均同。

\* 1974、1975 年 Cu、Hg 的数据引自上海地区水系污染情况调查协作组的报告

1) 根据上海地区水系污染情况调查组 1974、1975 年调查报告。

文二、2)。现据 1974—1976 三年来调查数据(表1)总结底质沉积物对重金属(Cu、Cr、Hg)的富集作用和富集系数如下(见表 2)。

表 2 河口沉积相对重金属 (Cu、Cr、Hg) 的富集系数 K

项 目	铜 (ppm)	铬 (ppm)	汞 (ppm)	
1974 年	水 相	0.01—0.273	0.002—0.006	0.001—0.003
	沉积相	6.60—39.0	/	0.018—0.106
	K <sup>a</sup>	145—660	/	18—35
1975 年	水 相	0.021—0.310	0.001—0.007	0.001—0.003
	沉积相	13.5—62.5	/	0.008—0.088
	K <sup>a</sup>	200—640	/	8—29
1976 年	水 相	0.032—0.288	0.005—0.036	未 检 出
	沉积相	5.40—29.1	8.80—18.5	0.022—0.210
	K <sup>b</sup>	$(1.73 \pm 0.27) \times 10^2$	$(1.30 \pm 0.20) \times 10^3$	22—210 <sup>c</sup>
平 均	164—500	980—1100	18—45	
备 注	a. 沉积相中高低限分别与水相极限进行计算 $K = \frac{C_{sed}}{C_w}$ 。 b. 根据 22 站位测定结果作图(图1)求统计常数。 c. 水相参数 1975 年的调查数据。			

由表 2 数据看出, 河口沉积相对重金属的富集能力从几十倍到一千多倍, 大小不一, 对铜、铬、汞的富集能力的顺序为 Cr>Cu>Hg。

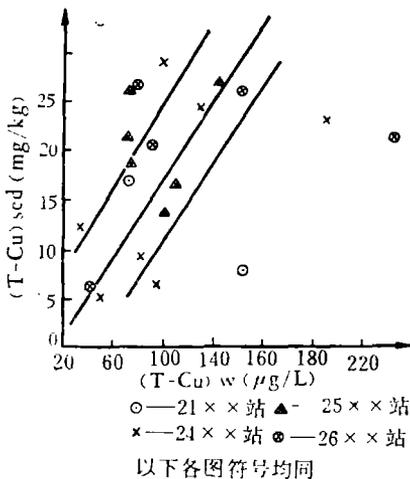


图 1-1 沉积相对铜的富集

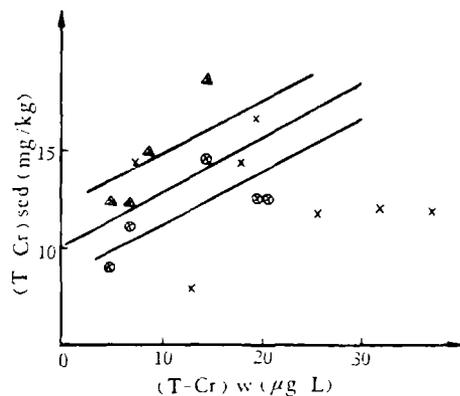


图 1-2 沉积相对铬的富集

图 1 沉积相对重金属的富集作用

## 2. 重金属在沉积物各相间的分配比

污染物从排污口进入河流, 海洋, 最后埋入海底沉积层等一系列的转移、扩散过程的运动规律是元素地球化学问题(也称环境地球化学)。关于海洋中微量元素的地球化学过程, 国际上报道较多, 一般认为: 控制水体中微量金属元素含量的因素, 除还原性水域

表 3 重金属在底质各相中的含量

站号	铜 mg/Kg					汞 mg/Kg					铬 mg/Kg				
	总铜	水可溶	可交换	酸可溶	有机	总汞	水可溶	可交换	酸可溶	有机	总铬	水可溶	可交换	酸可溶	有机
2103	7.78	0.058	0.030	7.05	0.443	0.092	0.020	—	0.010	—	11.1	0.035	0.040	7.95	0.450
2105	17.0	0.170	0.045	14.1	1.02	0.022	—	—	0.050	0.018	14.7	0.020	0.020	8.43	0.590
2403	5.40	0.060	0.015	5.15	0.019	0.035	0.020	0.030	0.048	0.014	14.4	0.035	—	7.58	1.51
2404	5.86	0.040	—	4.80	0.560	0.036	0.010	0.023	0.010	0.042	8.80	0.007	—	6.98	1.05
2405	9.68	0.060	0.080	10.1	0.475	0.051	—	—	0.040	0.023	11.7	0.210	—	8.10	0.705
2406	12.4	0.090	0.140	10.1	0.600	0.077	0.010	—	0.048	0.065	11.8	—	0.055	8.70	0.690
2407	6.72	0.060	0.070	4.76	0.240	0.034	0.020	—	0.062	0.040	10.6	0.115	0.050	9.75	0.790
2408	6.08	0.030	0.055	5.31	0.250	0.024	—	0.010	0.061	—	13.1	0.130	—	11.4	0.185
2409	23.2	0.150	0.100	20.0	1.29	0.083	—	—	0.089	—	12.0	—	—	8.78	0.510
2410	21.2	0.210	1.400	16.6	2.96	0.091	—	—	0.065	—	12.0	—	—	10.8	1.24
2411	29.1	0.260	1.96	25.0	3.18	0.117	—	—	0.073	0.016	14.3	—	—	12.7	1.78
2412	24.5	0.160	1.76	22.6	3.42	0.099	—	—	0.039	0.025	16.7	—	—	13.1	1.30
2508	20.4	0.180	0.77	18.6	1.98	0.210	—	—	0.049	—	11.5	0.035	0.030	11.5	1.15
2509	25.7	0.140	0.021	13.9	1.16	0.146	0.018	0.023	0.051	0.060	10.3	—	—	10.3	0.700
2510	25.9	0.178	0.150	25.6	1.42	0.170	—	0.010	0.088	—	12.5	—	—	12.5	0.725
2511	21.5	0.280	0.135	20.9	2.11	0.162	—	—	0.118	0.090	12.5	—	—	12.5	1.42
2604	21.6	0.130	0.112	22.2	1.06	0.184	0.025	—	0.126	0.016	18.5	0.040	0.060	9.84	0.300
2605	13.9	0.018	0.100	13.4	0.790	0.134	0.045	—	0.035	0.010	15.0	—	0.030	8.63	0.330
2606	17.1	0.170	0.130	21.2	1.82	0.127	—	—	0.073	0.018	12.4	—	0.040	8.92	0.520
2607	25.8	—	0.060	23.4	1.57	0.167	0.019	—	0.072	0.010	18.0	—	—	11.2	0.750
2608	26.8	—	0.090	20.4	0.990	0.076	0.010	0.010	0.099	—	12.4	—	—	10.2	0.380
2609	18.4	—	0.090	18.4	1.04	0.185	0.020	0.020	0.118	—	12.0	—	—	11.0	0.380

表 4 重金属在底质各相中分配比

分配比 相 比	元素	铜	铬	汞
		$\frac{\text{水可溶 (W)}}{\text{总 量 (T)}}$	$(0.90 \pm 0.3)\%$	$(7.0 \pm 4.0)\%$
$\frac{\text{可交换 (I)}}{\text{总 量 (T)}}$	$(0.05 \pm 0.02)\%$	$(3.0 \pm 0.15)\%$	$(12 \pm 6)\%$	
$\frac{\text{酸可溶 (A)}}{\text{总 量 (T)}}$	$(90 \pm 15)\%$	$(71.0 \pm 1.5)\%$	$(64 \pm 20)\%$	
$\frac{\text{有 机 (O)}}{\text{总 量 (T)}}$	$(7.3 \pm 0.25)\%$	$(6.6 \pm 2.3)\%$	$(46 \pm 14)\%$	

外[生成硫化物(Cu、Hg)和氢氧化物( $\text{Cr}^{+3}$ )],化学作用不是主要的。所以这些元素在水体中的含量不受难溶性化合物的溶解度控制,主要受液-固界面反应所控制<sup>[4,8]</sup>。从表2数据看出,沉积物界面富集着大量的重金属。这一结果与上述结论是一致的。从沉积物中分离出来的各相重金属含量如表3。从这些数据得出重金属在沉积物各相中的分配比如图2,并以图解法求得重金属在沉积物各相中统计分配比列于表4。

表4中指出重金属(Cu、Cr、Hg)在酸可溶相含量最高,有机相次之,水可溶相再次之,可交换相最低。这表明重金属(Cu、Cr、Hg)绝大部分都富集在酸可溶相(都超过

60%以上),其次为有机络合物相,而离子交换相和水可溶相仅占很少一部分。

### 3. 沉积物中重金属含量和环境理化条件的关系

固-液界面反应除与固相表面力场(机械组成)、化学本质(化学组成)、物化性状(pH、

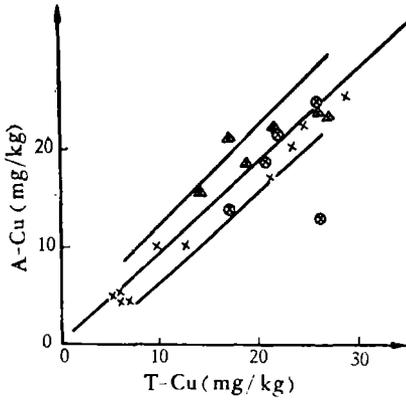


图 2-1-1

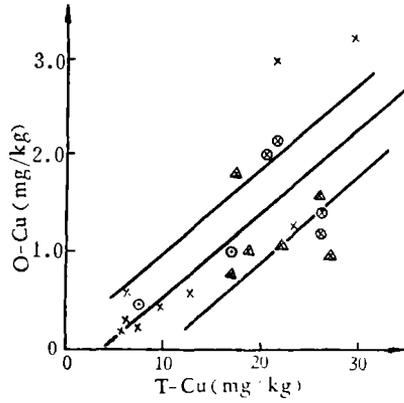


图 2-1-2

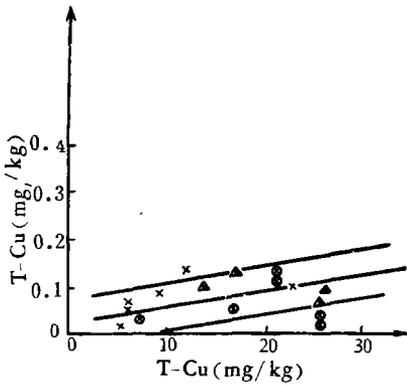


图 2-1-3

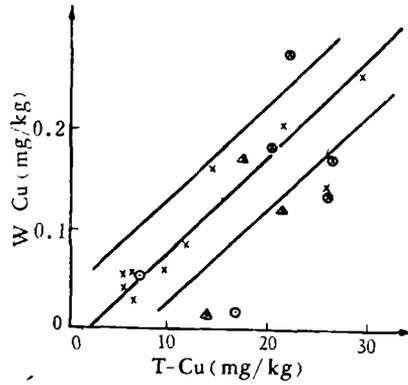


图 2-1-4

图 2-1 Cu 在沉积物各相中的分配比

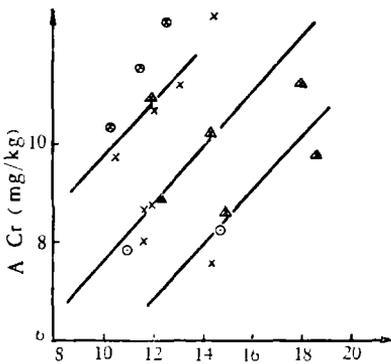


图 2-2-1

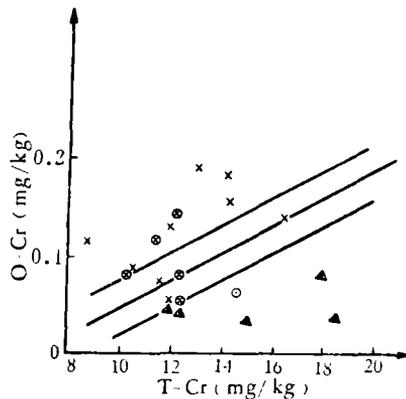


图 2-2-2

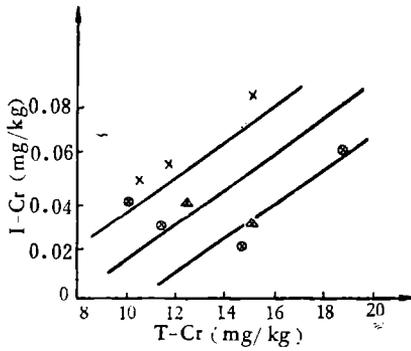


图 2-2-3

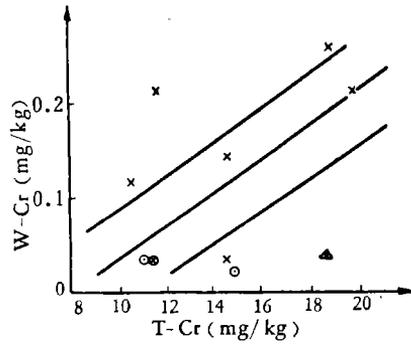


图 2-2-4

图 2-2 Cr 在沉积物各相中的分配比

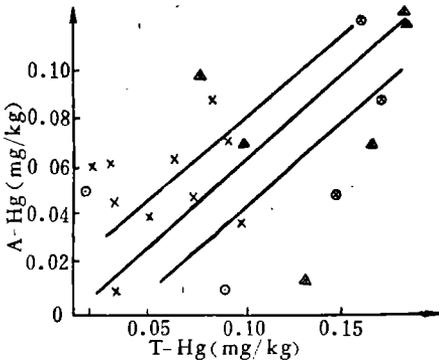


图 2-3-1

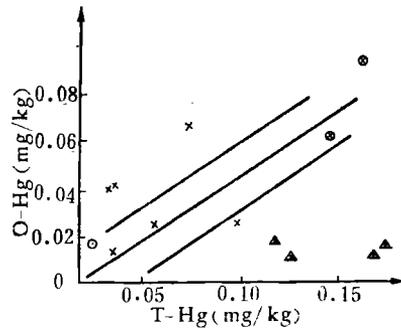


图 2-3-2

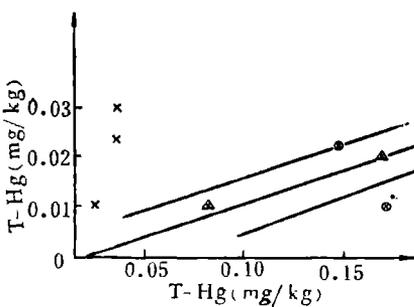


图 2-3-3

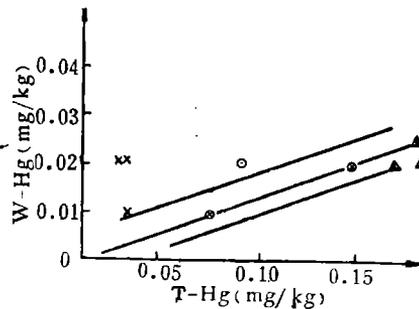


图 2-3-4

图 2-3 Hg 在沉积物各相间的分配比

Eh) 等参数有关外,也和液相的理化条件如水体的含盐量(电导;  $\lambda$ ), 水体中悬浮固相浓度(悬浮性固体SS),可反应物浓度以及水温,pH等条件分不开。现把测定结果归纳为表 5 和图 3—5。

表5 沉积物重金属含量和环境理化条件

站号	水相		底质相									
	$\lambda$ $\mu\text{Q}^{-1}$	SS mg/L	$d_{50}138$ $\mu\text{m}$	颗粒级配 名称	pH	Eh mv	Org-M %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ g/Kg	$\text{CaCO}_3$ g/Kg	T-Cu mg/Kg	T-Hg mg/Kg	T-Cr mg/Kg
2103	$2.56 \times 10^2$	0.132	0.38	砂质、粘土	6.62	+513	4.10	8.34	5.26	7.78	0.092	11.1
2105	$4.92 \times 10^2$	0.640	25.0	细砂	7.35	-37	8.30	10.9	7.08	17.0	0.022	14.7
2403	$2.38 \times 10^2$	0.155	140	细砂	8.00	+449	1.30	15.6	7.66	5.40	0.035	14.4
2404	$2.62 \times 10^2$	0.123	140	细砂	7.80	+502	2.60	9.90	6.74	5.84	0.036	8.80
2405	$4.93 \times 10^2$	0.436	125	细砂	7.70	+481	4.20	11.6	5.51	9.68	0.051	11.7
2406	$2.63 \times 10^2$	0.627	100	砂壤土	7.60	+483	5.20	13.2	5.39	12.4	0.077	11.8
2407	$4.83 \times 10^2$	0.723	132	细砂	7.60	+503	4.10	11.0	6.82	6.72	0.034	10.6
2408	$9.20 \times 10^2$	0.622	132	细砂	8.21	+486	2.00	12.0	6.10	6.08	0.024	13.1
2409	$4.90 \times 10^3$	5.07	18.0	砂质、粘土	7.61	-49	9.20	17.7	5.66	23.2	0.083	12.9
2410	$5.60 \times 10^3$	3.65	28.0	砂质、粘土	7.35	-66	9.50	16.1	6.14	21.2	0.091	12.0
2411	$2.70 \times 10^4$	1.83	12.0	粘土	7.21	+21	10.6	21.7	6.12	29.1	0.117	14.3
2412	$3.02 \times 10^4$	2.56	9.60	砂质、粘土	7.09	-30	11.9	21.9	5.86	24.5	0.099	16.7
2508	$3.57 \times 10^4$	1.70	15.7	砂质、粘土	7.10	-65	11.4	16.7	5.94	20.4	0.210	11.5
2509	$3.54 \times 10^4$	0.875	15.5	砂质、粘土	7.10	-30	10.4	16.0	7.24	25.7	0.146	10.3
2510	$3.35 \times 10^4$	2.59	13.0	砂质、粘土	7.08	-31	11.2	17.8	6.72	25.9	0.171	12.5
2511	$3.04 \times 10^4$	2.56	14.0	砂质、粘土	7.35	-56	10.3	14.5	6.32	21.5	0.162	12.5
2604	$7.60 \times 10^2$	2.57	29.5	砂质、粘土	7.65	+93	8.80	14.5	6.49	21.6	0.184	18.5
2605	$2.26 \times 10^3$	1.98	38.0	砂质、粘土	7.55	+164	4.70	12.0	6.36	13.9	0.134	15.0
2606	$7.20 \times 10^3$	1.31	12.8	粘土	7.35	-84	8.30	19.2	6.52	17.1	0.127	12.4
2607	$1.65 \times 10^4$	0.477	18.2	砂质、粘土	7.11	-78	9.10	15.7	6.62	25.8	0.167	18.0
2608	$2.52 \times 10^4$	0.475	30.2	砂质、粘土	7.00	-34	7.30	12.8	7.15	26.8	0.076	12.4
2609	$7.32 \times 10^4$	2.42	118	细砂	7.32	+103	6.10	12.7	5.11	18.7	0.185	12.0

(1) 水体盐度和悬浮固体与底质重金属含量的关系: 从图 3-1 和图 3-2 可以看出, 底质重金属含量随水体的电导(也可看为盐度)和悬浮性固体物质的浓度的增加而升高。

(2) 底质理化条件与重金属含量的关系: 底质中重金属含量和底质的理化条件分不开, 图 3-3 和图 3-4, 是重金属含量与底质 Eh 和 pH 的关系图。可以看出, 沉积物的氧化电位愈低, pH 也低, 重金属含量则愈高, 特别是 Cu 和 Hg 更为明显。

(3) 沉积物的机械组成与重金属含量的关系: 与 1974、1975 年两省一市污染调查结果一样, 本专题调查结果也证明, 随着底质粒径的降低, 重金属有很明显地增加, 如图 3-5。特别是粒径  $< 40 \mu\text{m}$  的沉积相, 粒径的增加所引起的重金属含量的减少变化幅度较大。

(4) 底质中  $\text{CaCO}_3$  含量与重金属含量关系: 实验结果指出,  $\text{CaCO}_3$  含量的多少对沉积相富集重金属的能力几无影响。

(5) 重金属含量与沉积相中活性  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和有机质关系: 在固-液界面反应中, 除了固相表面积的大小是富集重金属的主要因素以外, 固相的化学本质如固相的化学组成其中活性无机  $\text{R}_2\text{O}_3$  和有机高分子胶体-腐殖质含量的多少, 则是同一粒径的固相富集重金属能力大小的决定因素。如图 3-6, 3-7, 图中重金属的含量随活性  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和有机腐殖质的增加而明显升高, 特别是 Cu 和 Hg, 当底质中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量从 10 增加到 20 克/公斤时, Cu 的

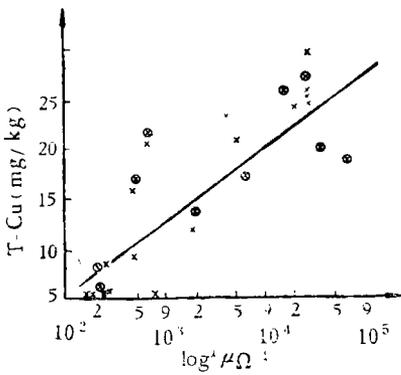


图 3-1-1

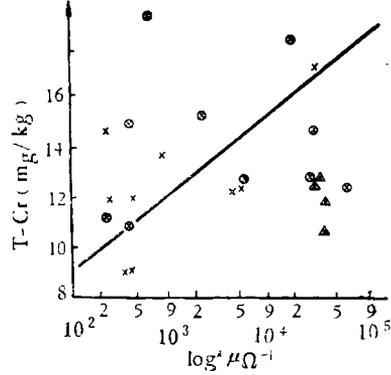


图 3-1-2

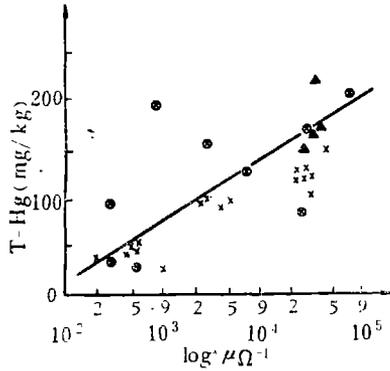


图 3-1-3

图 3-1 水体电导和底质中重金属含量的关系

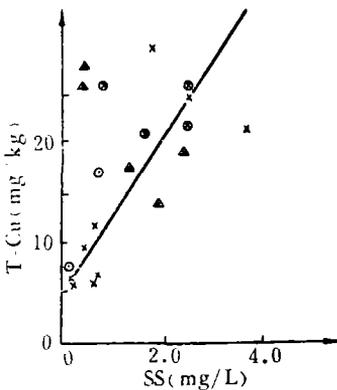


图 3-2-1

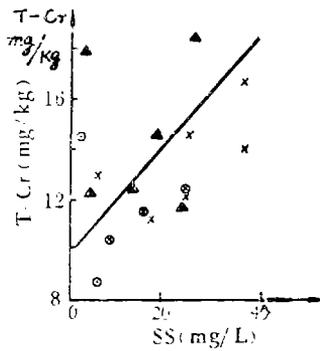


图 3-2-2

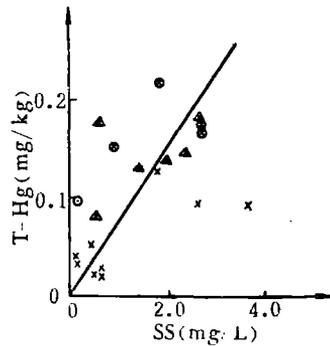


图 3-2-3

图 3-2 水体中悬浮性固体和底质中重金属含量的关系

含量从 8.5 毫克/公斤增加到 28.0 毫克/公斤 (3.3 倍), Hg 从 25 微克/公斤增加到 200 微克/公斤 (8 倍)。底质中腐殖质从 5 克/公斤增加到 10 克/公斤时,含 Cu 量从 12.5 毫克/公斤增加到 24.5 毫克/公斤 (2 倍), 含 Hg 量从 75 微克/公斤增加到 160 微克/公斤 (2

倍),采用最小二乘法求出统计关系式,分别为:

$$T-Cu = -4.3 + 1.5 Fe_2 O_3$$

$$T-Cu = 1.4 + 2.2 Org-M$$

$$T-Cr = 8.3 + 0.23 Fe_2 O_3$$

$$T-Cr = 12 + 0.18 Org-M$$

$$T-Hg = 0.017 + 0.0060 Fe_2 O_3$$

$$T-Hg = 0.022 + 0.011 Org-M$$

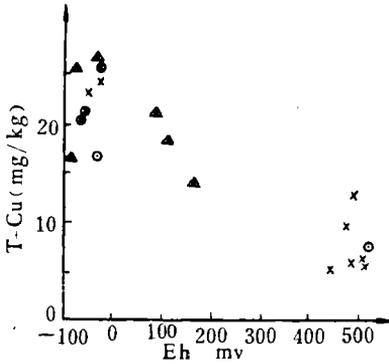


图 3-3-1

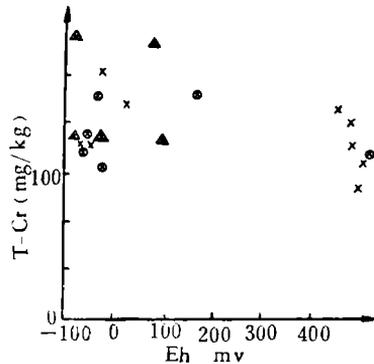


图 3-3-2

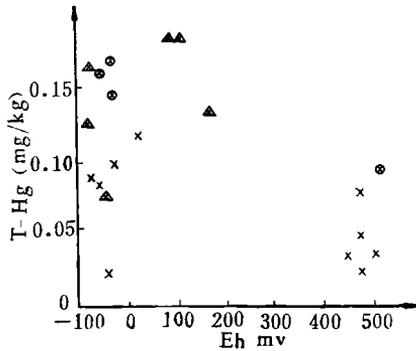


图 3-3-3

图 3-3 底质 Eh 和重金属含量的关系

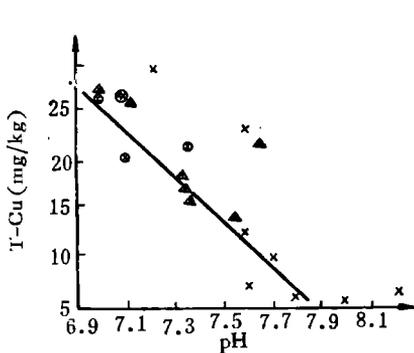


图 3-4-1

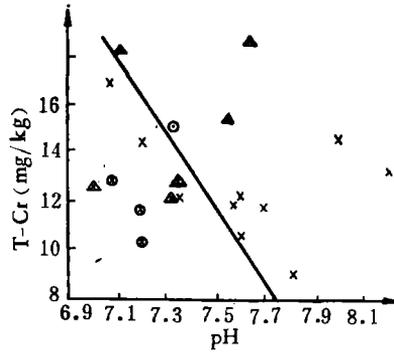


图 3-4-2

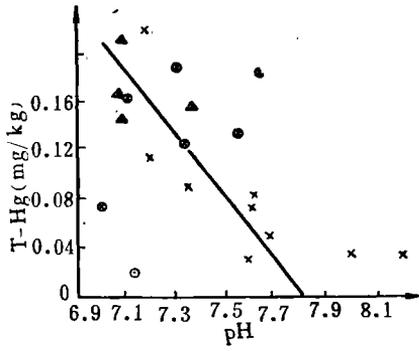


图 3-4-3

图 3-4 底质 pH 与重金属含量的关系

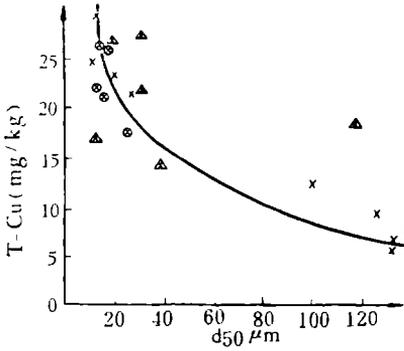


图 3-5-1

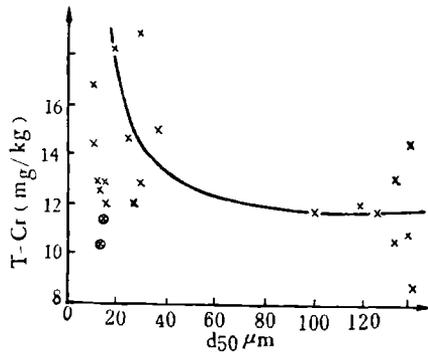


图 3-5-2

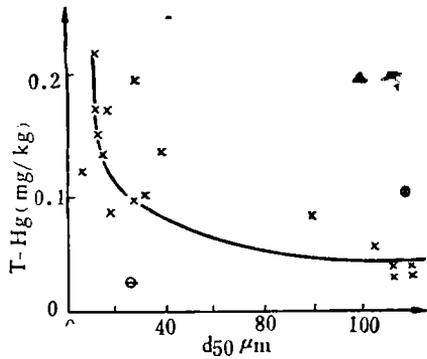


图 3-5-3

图 3-5 底质粒径与重金属含量关系

### 4. 水化学要素的分布与重金属的关系

水化学要素的分布与底质重金属的关系如图4。

大面分布图明显指出, 从离岸较远的A断面看, 高值沿河口径流方向递增, 而贴岸的B断面, 高值随距排污口的距离加大而降低, 其中2607站数据较例外(这是由于当时采样

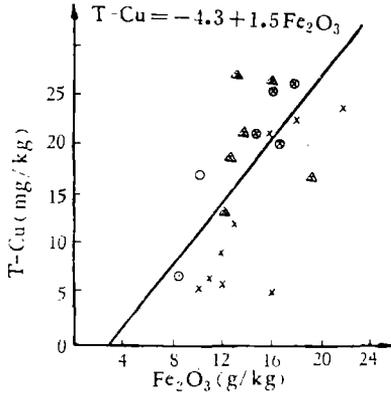


图 3-6-1

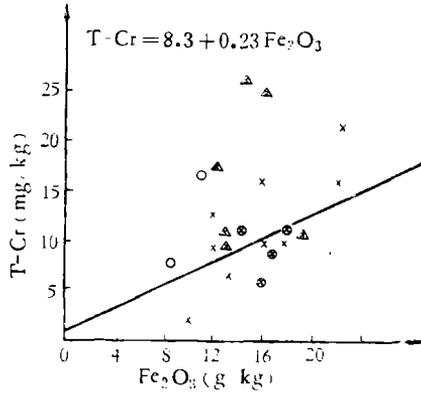


图 3-6-2

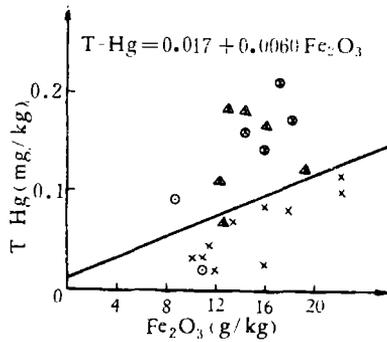


图 3-6-3

图 3-6 沉积相中活性 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量和重金属含量的关系

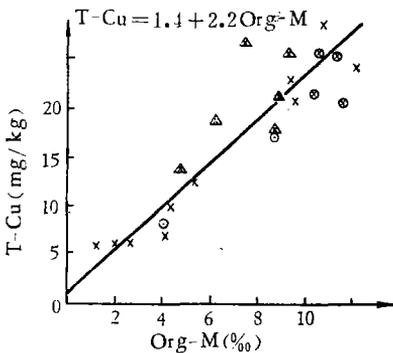


图 3-7-1

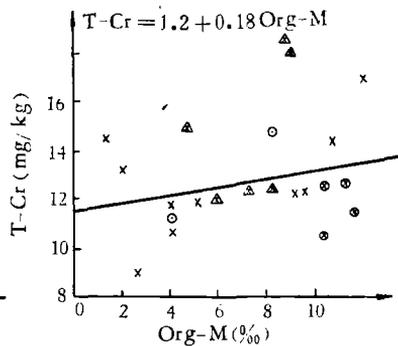


图 3-7-2

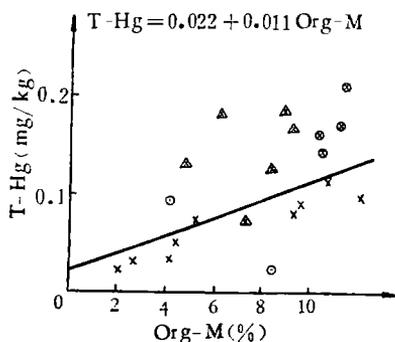


图 3-7-3

图 3-7 底质有机物含量与重金属含量的关系

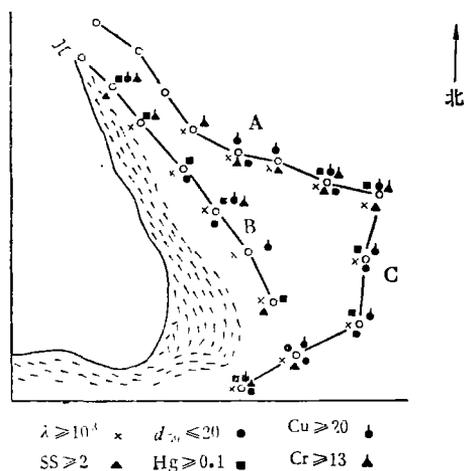


图 4 水化学要素的分布与底质含量的关系

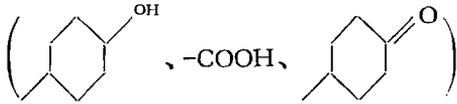
点因受潮汐影响而改在离原站位东  $50^\circ$ , 4.8 公里处)。Helz<sup>[7]</sup> 对某污水处理厂排污入河后, 重金属的迁移情况也得出类似结论。C 是高值断面, 有人称为“密度墙”, 这可能与强大的黑潮暖流从我国长江口流过有关。此外, 混合水体中次生的胶体二、三氧化物和活性腐殖酸在电解质作用下絮凝。同时, 江水入海后, 流速降低, 悬浮体因动力不稳定也在河口沉降堆积等都是高值断面形成的诱因。

### 三、讨 论

#### 1. 无机、有机胶体的吸附作用

根据我们初步调查的结果认为, 长江口海区重金属的转移机理是无机、有机胶体的吸附作用。特别是在南区生活排污口的下游, 水体中腐殖质的含量较一般河口为高, 腐殖质是一种无定形的有机高分子胶体, 对疏水无机的  $R_2O_3$  胶体有保护作用, 使它在少量电解

质作用下不易絮凝。这样,胶体粒子能随河流漂移较远的距离,直到盐度较高的河口才开始凝聚析出缓慢沉降。所以,这些悬浮粒子在水相中有足够时间富集着大量的重金属。沉积物粒径大小,决定了固相表面力场,粒子愈细,比表面积就愈大,并能吸附较多的吸附质。但这种吸附可能多属物理吸附,选择性差,结合比较不牢<sup>[9]</sup>。有机胶体腐殖质上的含氧

基团 (  ) 和无机胶体  $R_2O_3$  上的 OH 基团都能增强它们对重金属的选择吸附能力,且键合得较为坚固。现以Cu为例,对比固相化学本质和粒径大小对重金属富集能力的影响(见图5)。

从图5中不难看出除个别点外,Cu的含量随 $R_2O_3$ 或Org-M含量的增加而升高。中数直径 $d_{50}$ 的点则跳动较多。Gardiner<sup>[12]</sup>利用河泥和天然固相为吸附剂,试验它们对 $Cd^{115}$ 、 $Cu^{64}$ 和 $Hg^{203}$ 的吸附能力,也发现腐殖质的吸附能力比粘土和高岭土高二个数量级。所以,在吸附过程中腐殖质起着重要的作用。

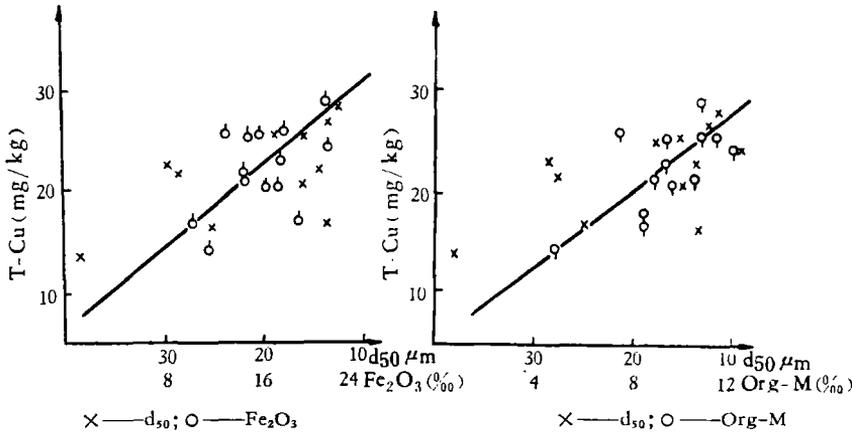


图 5-1  $Fe_2O_3 \sim d_{50} \sim T-Cu$

图 5-2  $Org-M \sim d_{50} \sim T-Cu$

图 5 化学本质和  $d_{50}$  与重金属含量的关系

调查结果:沉积物中腐殖质含量及其对铜的富集能力关系,统计为: $T-Cu$ (毫克/公斤) $=1.43 + 2.18 \text{ Org-M}$ (克/公斤),即在底质复合体中腐殖质对铜的富集容量为2.18毫克/克;而 $Fe_2O_3$ 对铜的富集容量较低[1.5毫克/克, $T-Cu$ (毫克/公斤) $= -4.3 + 1.5 Fe_2O_3$ (克/公斤)]。Rashid<sup>[12]</sup>测定了海洋沉积物中分离出来的腐殖酸对Co、Ni、Mn、Zn和Cu的交换吸附作用也发现对Cu有特别高的选择性,吸附容量可达97.5—150毫克/克。Durgaprasada<sup>[11]</sup>也报道了由于吸附作用,Pb、Cu、Sn、V和Cr富集在近岸咸淡水混合的底质粘土中,同时这种吸附作用的趋势决定于水相或沉积相中有机腐殖质的含量及其与重金属结合程度的大小。我国长江口底质的矿物组成和其中各组分单独对微量金属吸附趋势的大小,还有待本课题的第二部分实验室模拟验证。

## 2. 固相表面有机物与微量金属的螯合作用

水体中微量金属与固相表面有机物组成稳定的金属螯合物。并和固相一起沉降到海底,这种螯合作用对微量金属的迁移效应,近年来国际上较为重视。在我们的实际调查中,发现Cu、Cr、Hg仅有少部分是由于和固相表面有机物组成稳定螯合物而迁移,其中在半咸水系中螯合程度的大小为 $Hg > Cr > Cu$ 。长江口四年多的调查结果表明:Cu、Cr、Hg在

水体中的含量均未超过卫生指标。可见这些有害金属不可能组成可溶性有机螯合物留在水相。Preston<sup>[10]</sup>也有过类似的报道,在英国诸岛水域中,由于微量金属和悬浮物结合的结果,使十年中水相微量金属的含量不随时间、空间而变化。因而我们认为:在河口海域对微量金属的净化转移过程中,有机螯合作用并不是主要的。

### 3. 无机离子交换剂对微量金属的吸附作用

一般河流都载带有大量的高岭土,伊利石,蒙脱石等无机碎屑,它们都是良好的无机离子交换剂,能选择交换水相中的某些微量金属离子<sup>[3,9]</sup>。这些交换吸附物,随同河水入海,在河口与海水逐步混合,水相盐度不断升高时,则交换吸附物上的微量金属离子,在不同程度上被海水中所富含的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 竞争顶替,结果使微量金属重新洗脱回到水相。因而从地球化学观点出发,有人认为河流中悬浮固相对微量元素的运载实质上起着把微量元素输送给海洋的作用;从环境保护观点来看,则关系到进入海洋中的污染物质的净化作用和二次污染的问题。如无机吸附剂上的 Hg 和 Mo,进入海洋后均会被无机盐所洗脱<sup>[5,11]</sup>。但本专题调查结果,发现底质中的微量金属的含量随着盐度的升高反而增加,这是胶体絮凝的结果。并且,底质沉积物用天然海水交换洗提时,在分离出来的可交换相中 Cu、Cr、Hg 的含量也甚微,这些都表明长江口区域无机离子交换在 Cu、Cr、Hg 的转移过程中,几乎不起作用。

总之,通过专题深入现场调查所取得大量数据分析的结果,发现 Cu、Cr、Hg 的转移规律是:水体中的 Cu、Cr、Hg 伴随着水体中新生的无机、有机胶体,在入海后由于水体盐度的增加而絮凝沉积到海底,致使水体中有害金属的污染得到净化。

### 参 考 文 献

- [1] Durgaprasada, R. N. V. N., et al., 1974. Trace-element distribution in the continental shelf sediments off the east coastal of India. *Marine Geology* 15(3): 43—45.
- [2] Gardiner, J., 1974. The chemistry of Cd in nature water. II. The adsorption of Cd in river muds and naturally occurring solids. *Water Research* 8(3): 157—64.
- [3] Gibbs, R. J., 1973. Mechanis of trace metal transport in river. *Science* 180: 71—3.
- [4] Goldberg, E. D., 1965. Minor elements in sea water. In *Chemical Oceanography*. Vol. 1, Riley, J. P. & Skirrow, Geds. pp 175—77.
- [5] Graham, B. T., 1974. Molybdenum in a nearshore and estuarine environment North Water. *Estuarine & Coastal Marine Science* 2(2): 185—7.
- [6] Halmes, C. W., et al., 1974. Migration and redistribution of Zn and Cd in a marine estuarine system. *Environment science Technology* 8: 255—9.
- [7] Helz, G. R., et al., 1975. Behavior of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb discharged from a waste water treatment plant into an estuarine environment. *Water Research* 9(7): 631—6.
- [8] Krauskopf, K. B., 1956. The factors for contents of thirteen rare elements in sea water. *Geochim. Cosmochim Acta* 9(1): 1—32.
- [9] Murray, C. N. and S. Meink, 1974. Influence of soluble sewage material on adsorption and desorption behavior of Cd, Ag, and Zn in sediment-freshwater, sediment-seawater systems. *J. Oceanography Society Japan* 30(5): 216—20.
- [10] Preston, A., et al., 1972. British Isles coastal waters concentrations of selected heavy metals in sea water, suspended matter, and biological indicators. Pilot survey. *Environment Pollution* 3(1): 69—82.
- [11] Robert, S. R., & A. K. Feter, 1974. Kinetics of mercury absorption and desorption in sediments. *J. Water Pollution Control Federation* 46(2): 251—260.
- [12] Rashid, M. A., 1974. Heavy metals adsorption on humic acid. *Marine Geology* 15(2): 115—23.

**ON THE MECHANISMS OF THE HARMFUL HEAVY METAL  
TRANSPORT IN CHANG JIANG ESTUARY I. THE  
TRANSPORT PATTERN AND THE FACTORS  
AFFECTING IT**

Wu Yudian

*(Department of Oceanography, Xiamen University)*

**ABSTRACT**

In recent years, the content of heavy metal in Chang Jiang (Yangtze River) estuarine water were fundamentally unvaried, whereas there was an increase in the amount of sediments.

We consider that the estuarine sediments are composed of various phases of water-soluble, ion-exchangable, acid-soluble and crystalline solid. From the distribution ratio of heavy metal in each phase, we found that the main transporting process of the Hg, Cr, Cu dissolved in Chang Jiang estuarine water was caused by the adsorption of inorganic and organic colloidal substances, not by the ion-exchange.

Further quantitative study is now in progress.