

第5章 海水中的化学元素

元素的含量都低于 1 mg/dm^3 ，称为微量元素或痕量元素。它们在海水中的含量非常低，仅占海水总含盐量的 **0.1%**，但其种类却比常量组分多得多。

重金属

所谓重金属，一般是指密度大于 4.0 g/dm^3 的金属元素，例如铜、铅、锌、镉、汞、铬、钡等。

重金属元素具有“两性”

微量元素与常量元素的差异

1. 常量元素含量高、性质稳定，而且它们之间具有恒比关系。在各大海区这种恒比关系恒定。
2. 痕量元素含量少，却参与了各种物理过程、化学过程和生物过程。

海水中微量元素的来源

主要有两种外部来源：①大气或河流把陆地岩石风化的产物输入到海洋中；②在海脊顶部扩张中心处，通过高温热液的活动，海水与新形成的地壳玄武岩的相互作用以及低温下与新形成的地壳的相互作用而引入。

此外还有：

①热液活动；②伴随中、深层颗粒物质的氧化分解及浮游生物外壳骨骼的溶解而发生的再生过程；③海底沉积物的重新溶解而发生的再生过程。

我国主要河口的溶解态微量元素的分布特点

表 6.3 我国主要河口的溶解态微量元素的分布特点(引自张正斌等,1999)

河流	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Al	As
黄河	溶出		溶出	溶出	溶出		准保守/溶出		溶出	保守或溶出
长江	溶出		保守或不保守	清除	溶出	溶出	准保守			准保守
闽江	溶出		保守				溶出/保守			
九龙江	溶出	保守	保守	清除		溶出	保守	保守	保守	

黄河口的溶解态痕量元素的分布呈非保守性, 原因?

元素从颗粒物的释放或颗粒物对元素的清除。

大气的输入

大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多项体系称为大气气溶胶。岩石、土壤的风化产物以沙尘等形式扩散到大气中, 与工业, 农业、生活排放的粉尘、燃烧产物、水蒸气等物质便组成一个多相体系。陆源的重金属元素通过这个体系, 经过长距离输送沉降于海洋中。

痕量元素的清除途径

- ①随黄河水量、含沙量的变化, 溶解态元素的浓度将出现显著的差异, 变化幅度为10%~20%(如As, Cd, Pb), 最大变幅达到5-6倍(如Al, Fe);
- ②在河水-海水混合过程中, 基本上均呈现出不同程度的非保守性, 其中元素从颗粒物的释放是主要的过程;
- ③水团滞留时间过长, 也在某种程度上影响痕量元素的分布模式。

- ①通过浮游生物的吸收、浮游生物的粪便或尸体向海底的沉降, 可将痕量元素从海水中迁出;
- ②有机颗粒物质的吸附和清除作用;
- ③水合氧化物和黏土矿物吸附并沉降于海底, 成为沉积物的一部分;
- ④结合到铁锰结核上。根据直接的化学分析, 锰铁结核吸收的相应顺序可能是
Co>Ni>Cu>Zn>Ba>Sr>Ca>Mg。

影响海水微量元素的含量和分布的各种过程

1. 生物过程

浮游植物通过光合作用和呼吸作用控制着营养元素的分布及变化。有些微量元素在海水中的分布，与某种营养元素十分相似，如Cu和Cd的分布与N和P的分布相似，而Ba, Zn, Cr的分布与Si相似。这都说明生物过程很可能是控制海水中Cu, Cd, Ba, Zn, Cr等元素分布的因素之一。

2. 吸附过程:

悬浮在海水中的黏土矿物、铁和锰的氧化物、腐殖质等颗粒在下沉过程中，大量吸收海水中各种微量元素，将它们带至海底进入沉积相，这也是影响微量元素在海水中的浓度的因素。

3. 海-气交换过程:

有几种微量元素在表层海水中的浓度高，在深层海水中的浓度低。如Pb在表层海水中浓度最大，在1000m以下的海水中浓度随深度的增加而迅速降低，这是受到海-气交换过程所控制。

4. 热液过程:

海底地壳内部的热液，常常通过地壳裂缝注入深层的海水中，形成海底热泉，它含有大量的微量元素。因而使附近深海区的海水组成发生很大变化。

痕量元素的垂直分布类型

7种

1. 保守型

这类痕量元素在海水中比较稳定，反应活性低，其浓度与盐度的比值恒定，从表层到底层均匀分布，与主要成分一样可视为保守型元素。属于这一类分布的痕量元素有水合阳离子Rb⁺和Cs⁺以及钼酸根阴离子(MoO₄²⁻)。

2. 营养盐型:

这类元素的垂直分布类似于营养盐的分布, 因为营养盐参与生物地球化学循环, 致使营养盐的垂直分布呈现表层耗尽而深层富集。

营养盐型的分布又可再分为磷酸盐型(或硝酸盐型)、硅酸盐型及铜型。①磷酸盐(或硝酸盐)型分布可在中层深度观测到最大值, 这是由于在浅水再生循环引起, 属于这类分布的痕量元素如Cd和As(V),

②硅酸盐型分布可在深层观测到最大值, 这是由于深层水再生循环引起。属于这类分布的痕量元素是Ba, Zn和Ge; ③从一些痕量元素的分布, 例如Ni和Se的分布, 推断出有浅水和深层水相结合的再生循环。铜型是属营养盐型, 但是, 它是从中层向底层浓度增加的元素。

3. 表层富集而深层耗尽型

这类痕量元素首先是由供给源输送给表层水, 而后迅速永久地从海水中迁出, 它们在海洋中的停留时间相对于海洋混合时间较短。

引起表层富集的过程有以下三种:

①主要由大气输送到海洋表层, 紧接着在整个水体中被清除。例如Pb和²¹⁰Pb; ②主要由河流输送或由陆架沉积物中释放出来, 通过水平混合进入表层水, 从而引起表层的最大值, 如Mn和²²⁸Ra; ③在表层水内由于生物的调解还原过程与整个水体的氧化还原平衡结合起来, 使得某些元素的氧化态或颗粒态在表层得到富集, 例如Cr(+III), As(+III)。

4. 中层深度有最小值型

中层深度最小值是由表层输入, 在海底或海底附近再生被清除而造成的。已报道Al和Cu呈现这种类型的分布。

5. 中层深度最大值型

中层深度最大值是由于热液活动引起的, Mn和³He是呈现这种分布的最典型例子。

6. 少氧化层具有中层深度最大值或最小值型

在东部热带太平洋和北印度洋发现有典型的少氧化层的广泛分布。这意味着在水柱或在邻近陆坡沉积物中，还原过程普遍存在，在这种区域经常出现微量元素的最大值或最小值。

- ①如果元素的还原形式相对它的氧化形式来说是易溶的，出现最大值，例如Mn(II)和Fe(II)；
- ②当元素的还原形式相对来说是比较难溶的，或易于与固相结合，就出现最小值，例如Cr(III)。

7. 与缺氧水体有关的最大值或最小值型

在水的循环受限制的区域，由于 SO_4^{2-} — H_2S 氧化还原电对能产生缺氧，即产生还原条件：例如卡里亚科海沟和萨亚尼茨海湾。

- ①当微量元素的还原形式比在氧化条件下存在的形式更为易溶时就出现最大值，例如Mn(II)和Fe(II)；
- ②当还原形式相对来说是比较难溶的，或易于与固相结合的，就出现最小值，例如Cr(III)。

海洋重金属污染

目前污染海洋的重金属元素主要有Hg, Cd, Pb, Zn, Cr, Cu等。

重金属污染的来源

天然来源包括：地壳岩石风化、海底火山喷发和陆地水土流失，将大量的重金属通过河流、大气和直接注入海中，构成海洋重金属的本底值。

人为来源主要是：工业污水、矿山废水的排放及重金属农药的流失，煤和石油在燃烧中释放出的重金属经大气的搬运进入海洋。

汞：据估计，全世界每年由于矿物燃烧而进入海洋中的汞有3000多吨。每年，全世界因人类活动而进入海洋中的汞达10000 t左右，与目前世界汞的年产量相当。

铅：自1924年开始使用四乙基铅做为汽油抗爆剂以来，大气中铅的浓度急速地增大。大气输送是铅污染海洋的重要途径，经气溶胶带入开阔大洋中的铅，锌、镉、汞和硒较陆地输入总量还多50%。

重金属污染的危害

海洋中的重金属一般是通过食用海产品的途径进入人体的。甲基汞能引起水俣病，Cd，Pb，Cr等亦能引起机体中毒，有致癌或致畸等作用。

重金属对生物体的危害程度，不仅与金属的性质、浓度和存在形式有关，而且也取决于生物的种类和发育阶段。对生物体的危害一般是Hg>Pb>Cd>Zn>Cu，有机汞高于无机汞，六价铬高于三价铬。一般海洋生物的种苗和幼体对重金属污染较之成体更为敏感。

两种以上的重金属共同作用时

比单一重金属的作用要复杂得多，归纳为三种形式：

- ①重金属的混合毒性等于各种重金属单独毒性之和时，称为相加作用；
- ②若重金属的混合毒性大于单独毒性之和则为相乘作用或协同作用；
- ③若重金属的混合毒性低于各单独毒性之和则为拮抗作用。

两种以上重金属的混合毒性不仅取决于种类组成，与浓度组合、温度、pH值等条件有关。一般来说，Cd和Cu有相加或相乘的作用，Se对Hg有拮抗作用。

重金属的迁移转化

进入海洋的重金属，一般要经过物理、化学及生物等迁移转化过程。

重金属污染在海洋中物理迁移过程主要指，海-气界面重金属的交换及在海流、波浪、潮汐的作用下，随海水的运动而经历的稀释、扩散过程。由于这些作用的能量极大，故能将重金属迁移到很远的地方。

重金属污染在海洋中化学迁移过程

主要指重金属在富氧和缺氧条件下发生电子得失的氧化还原反应及其化学价态、活性及毒性等变化过程，导致重金属在海水中的溶解度增大，已经进入底质的重金属在此过程中可能重新进入水体，造成二次污染。此外，重金属在海水中经水解反应生成氢氧化物，或被水中胶体吸附而易在河口或排污口附近沉积，故在这些海区的底质中，常蓄积着较多的重金属。

重金属污染在海洋中的生物迁移过程

主要指海洋生物通过吸附、吸收或摄食而将重金属富集在体内外，并随生物的运动而产生水平和垂直方向的迁移。或经由浮游植物、浮游动物、鱼类等食物链(网)而逐级放大，致使鱼类等主营养阶的生物体内富集着较高浓度的重金属，从而危害生物本身或由于人类取食而损害人体健康。此外，海洋中微生物能将某些重金属转化为毒性更强的化合物，如无机汞在微生物作用下能转化为毒性更强的甲基汞。

重金属污染在海洋环境中的分布规律

①河口及沿岸水域高于外海；②底质高于水体；③高营养阶生物高于低营养阶生物；④北半球高于南半球。

重金属对海洋的污染

Hg对海洋的污染: Hg对生物的影响取决于它的浓度/化学形态以及生物本身的特征。研究表明，有机汞化合物对生物的毒性比无机汞化合物大得多。甲基汞化合物对海洋生物的毒害最明显。

Cd对海洋的污染

在天然淡水中，Cd的含量大约为 $0.01-3\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，中值为 $0.1\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，主要同有机物以络合物的形式存在。海水中Cd的平均含量为 $0.11\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，主要以 CdCl_2 的胶体状态存在。海洋生物能将Cd富集于体内，鱼、贝类及海洋哺乳动物的内脏中，含量比较高。

Cd在鱼体中干扰Fe的代谢，使肠道对Fe的吸收减低，破坏红细胞，从而引起贫血症。 Cd在其他脊椎动物体中也有类似的危害作用。人们长期食用被Cd严重污染的海产品会引起骨痛病。

Pb对海洋的污染

海水中Pb的浓度一般为 $0.01\sim 0.3\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，海水中溶解铅的形态是 PbCO_3 离子对和极细的胶体颗粒，分布极不均匀。一般说来，近岸海区浓度较高，随着离岸距离的增加，浓度逐渐降低。实验表明，在鱼体内肌肉中的含Pb量最低，皮肤和鳞片中的含Pb量高。Pb对鱼类的致死浓度为 $0.1\sim 10\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。Pb对各种海洋生物的毒性，现在还没有很多资料可查。

Zn对海洋的污染

正常海水中，Zn为 $5\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$ 左右。被污染的近岸海水中Zn的浓度比大洋水高5~10倍，主要来自工业废水。据估计，全世界每年通过河流注入海洋的Zn达 $39.3\times 10^5\ \text{t}$ 。在近岸海区的沉积物中，Zn的含量特别高。海洋生物对Zn的富集能力很强，其中贝类的含Zn量特别高，例如牡蛎肉中Zn的含量可高达 $2500\sim 3000\ \text{mg}/\text{kg}$ (干重)。Zn对牡蛎的生长影响很明显。在Zn的浓度为 $0.3\text{mg}/\text{dm}^3$ 时，牡蛎幼体的生长速度显著降低。当Zn的浓度达到 $0.5\text{mg}/\text{dm}^3$ 时，幼体或者死亡，或者不能发育。

只有在Cu和Zn的浓度都很低的条件下，即Cu浓度低于 $0.01\text{mg}/\text{dm}^3$ ，Zn浓度低于 $0.05\text{mg}/\text{dm}^3$ 时，才不会产生绿色牡蛎。在绿色牡蛎肉中，Cu和Zn的含量比正常牡蛎高10-20倍。各种海洋生物对Cu的富集能力不同，但一般说来都很强。牡蛎就是属于具有这种富集能力的动物之一。

Cu对海洋的污染

正常海水中，Cu的浓度为 $1.0\sim 10.0\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。据估计，通过污水、煤的燃烧和风化等各种途径每年进入海洋中Cu的总量可能超过 $25\times 10^4\ \text{t}$ 。含Cu污水进入海洋之后，除污染海水之外，有一部分沉于海底，使底质遭到严重污染。当海水中Cu的浓度为 $0.13\text{mg}/\text{dm}^3$ 时，可使生活在其中的牡蛎着绿色。Cu和Zn对牡蛎的协同作用要比单一的影响大得多。调查表明，海水中Cu的浓度为 $0.02\sim 0.1\text{mg}/\text{dm}^3$ ，Zn的浓度为 $0.1\sim 0.4\ \text{mg}/\text{dm}^3$ 就足以使牡蛎着绿色。

Cr对海洋的污染

Cr的毒性与As相类似。海洋中的Cr主要来自工业废水。Cr在海水中的正常浓度为 $0.05\text{mg}/\text{dm}^3$ 。通过河流输送入海的铬会沉于海底。三价铬和六价铬对水生生物都有致死作用，Cr能在鱼体内蓄积。三价铬对鱼类的毒性比六价铬高。

Cr是人和动物所必需的一种微量元素，躯体缺Cr可引起动脉粥样硬化症。Cr对植物生长有刺激作用，可提高收获量。但如含Cr过多，对人和动植物都是有害的，甚至有致死作用。

海水中微量元素有哪些?试举二三倒说,说明在海洋化学中的地位和作用。

何谓海洋的重金属污染?你知道它的“来龙去脉”吗?

影响海水中重金属含量的因素有哪些?