

## 南极洲赖特谷万达盐湖中铬的垂直迁移\*

于昇松

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

W. J. Green

(School of Interdisciplinary Studies, Miami University, Ohio, U. S. A.)

G. A. Delanoy

(Department of Chemistry, Miami University, Ohio, U.S.A.)

**摘要** 南极洲万达湖湖水上部为氧化环境, 铬浓度较低,  $\text{Cr}^{6+}$  占主导地位, 主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在; 下部为还原环境, 铬浓度高,  $\text{Cr}^{3+}$  为主, 以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  形式存在。湖水中锰、铁的氧化物及氢氧化物颗粒对铬离子的吸附和释放过程, 控制了湖水铬浓度的变化。

**关键词** 南极洲 万达湖 悬浮物 迁移

### 一、万达湖概况

万达湖位于南极洲赖特谷 (Wright Valley),  $77^\circ 32'S$ ,  $161^\circ 31'E$ , 北缘和南缘分别与阿斯加德和欧林巴斯山峰的高岩墙相接, 湖区被砂岩和粗玄武岩覆盖, 由煌斑岩侵入的古生代及中生代的花岗岩系岩层组成<sup>[1,3]</sup>。

该湖呈东、西方向延伸, 与赖特谷方向一致。湖盆是由四次冰川刨蚀作用所形成。现代万达湖, 长 5.6km, 宽 1.5km, 最大水深达 68.8m (位于湖西侧凹陷处), 湖水面终年被一光滑的、厚 4m 的冰层所覆盖, 冰面海拔 123m。

万达湖是一典型的双季回水盐湖, 54m 水深以上是淡水, 其下至湖底为卤水。湖水属  $\text{CaCl}_2$  型。pH 值随湖水深度增加而减小, 变化范围为 8.01—5.59, 湖表水为 8.01, 45m 水深处为 7.89, 60m 处为 5.91, 65m 处为 5.59。总矿化度和主要化学组分的浓度随水深增加而增大。水中溶解氧随水深增加而减少, 湖表水为  $536 \mu\text{mol/L}$ ; 51m 水深处为  $480 \mu\text{mol/L}$ ; 57m 为  $18 \mu\text{mol/L}$ ; 57m 以下直至湖底溶解氧消失。60m 水深处开始出现  $\text{H}_2\text{S}$ , 62m 处为  $105 \mu\text{mol/L}$ , 63m  $245.8 \mu\text{mol/L}$ , 64m  $469.5 \mu\text{mol/L}$ , 65m  $726.8 \mu\text{mol/L}$ , 68.5m 处达  $1012.3 \mu\text{mol/L}$ 。根据实测的 Eh 值, 换算成 (25°C) 的 pE 值: 54m 水深以上的淡水层为 7—8; 自该水深以下, pE 值随水深增加而逐渐减小; 60m 以下的水层为 (—2)—(—3)。

\* 本研究得到美国科学基金会 (NSF) 资助。文中所用数据在美国迈阿密大学 W. J. Green 教授实验室测得。图件由胡金泉同志清绘。在此, 一并表示感谢。  
接受日期: 1991年11月10日。

万达湖于每年的 12 月中旬至翌年的 2 月上旬, 计 6 周时间, 接受阿尼克斯河 (Onyx River) 水的补给。阿尼克斯河发源于东部的下赖特冰川, 流长 28km, 年流量约  $2 \times 10^9 \text{L}$  (图 1)。

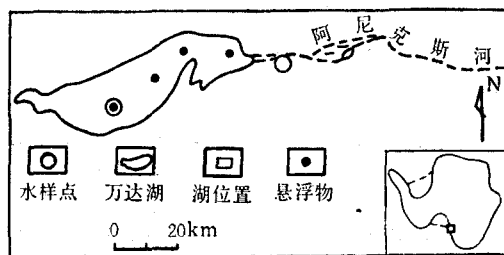


图 1 万达湖及取样点的位置

Fig. 1 Sampling locations on Vanda Lake

## 二、样品的采集、处理及分析方法

### 1. 水样

1986 年 12 月 19 日, 使用一聚乙烯制的定深取样器在湖西侧的最大水深处定深采集了湖水样。45m 水深以上, 取样间隔为 10m; 45m 以下, 取样间隔为 1m。对于总铬的分析, 取样瓶首先用 10% 硝酸浸泡一周, 用 1% 超纯硝酸浸泡 24h, 再用蒸馏水冲洗后, 盛入几百 ml 样品; 对于溶解铬的分析, 使用一聚乙烯制的 3L 容量的密封过滤装置, 使水样很快地通过  $0.45 \mu\text{m}$  孔径的微孔滤膜过滤。每 1L 样品中加入 5ml 的超纯硝酸, 并且塞紧瓶盖。

使用氨基吡咯烷二硫氨基酸脂 (APDC) 和二乙基二乙二硫代氨基甲酸铵 (DDDC) 作为螯合剂把样品中的铬萃取在 10ml 甲基异丁基甲酮 (MIBK) 中, 用柠檬酸和柠檬酸钠缓冲液调节 pH 至 5 左右。铬再回萃到 4mol/L 硝酸里以保证一稳定基质。最后用 IL951 石墨炉的 pE3030 原子吸收分光光度计进行分析测定。

### 2. 悬浮物样品

1986 年 12 月, 在阿尼克斯河入湖口及湖中不同地点的 12m, 32m 水深处及湖西侧最大水深处的 45m, 60m 和 65m 的湖水深处, 分别投放沉积物捕集器 (Sediment trap), 并于 1988 年 2 月回收。将捕集的样品过滤, 称重。

对悬浮物样品采用文献 [4], [5] 的六阶段连续化学萃取法处理。第 I 阶段, 萃取可交换阳离子相, 主要指被吸附在粘土等颗粒表面上的铬; 第 II 阶段, 萃取碳酸盐相, 指被束缚在碳酸盐上的铬; 第 III 阶段, 萃取易还原相, 指束缚在锰的氧化物和非结晶的铁的氢氧化物上的铬; 第 IV 阶段, 萃取半还原相, 指束缚在非结晶的和结晶较差的铁的氢氧化物上的铬; 第 V 阶段, 萃取有机质相, 指束缚在有机质及有机质外衣上的铬; 第 VI 阶段, 萃取残渣相, 位于原生或次生矿物 (主要指硅酸盐) 晶格里的铬。

### 三、万达湖水中的铬的垂直迁移

#### 1. 万达湖中铬的存在状态及性质

根据  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  体系在  $25^\circ\text{C}$  的  $\text{pE-pH}$  图<sup>1)</sup>, 分析万达湖各水深处铬浓度, 表明万达湖水中的铬主要以  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  两种价态存在<sup>2)</sup>。在上部氧化环境的湖水中,  $\text{Cr}^{6+}$  占主导地位, 主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在; 在下部直至湖底的还原环境卤水中,  $\text{Cr}^{3+}$  占主导地位, 主要以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  和  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  形式存在。

根据热动力平衡方程式:

$$\log([\text{Cr}^{6+}]/[\text{Cr}^{3+}]) = 6\text{pH} + 3\text{pE} - 66.1 \quad (1)$$

可见  $\text{pE}$  和  $\text{pH}$  两者的综合作用是改变  $\text{Cr}^{6+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$  存在状态相互转变的决定因素。

随水深增加,  $\text{pE}$  和  $\text{pH}$  值逐渐减小, 在式(1)中,  $[\text{Cr}^{6+}]/[\text{Cr}^{3+}]$  值也随着减小,  $\text{Cr}^{6+}$  逐渐被还原成  $\text{Cr}^{3+}$ , 因此, 随湖水深度增加,  $\text{Cr}^{6+}$  浓度逐渐减小,  $\text{Cr}^{3+}$  浓度增加, 并且, 在较强还原环境湖水中,  $\text{Cr}^{3+}$  有一最大浓度值。  $\text{Cr}^{3+}$  具有两个重要性质:

(1) 它一般不能与  $\text{HS}^-$  或  $\text{S}^{2-}$  离子形成铬的硫化物悬浮颗粒从水里迁出, 对此, 它不同于锰、铁、铅、镍和钴等。

(2)  $\text{Cr}^{3+}$  不同于  $\text{Cr}^{6+}$ 。  $\text{Cr}^{3+}$  不稳定, 并且易被铁和锰的氧化物和氢氧化物以及有机质颗粒吸附而从水里迁出。

#### 2. 湖水中的悬浮物

按湖水中悬浮物的成因, 可将其分为两类: 一是基岩的风化产物(如岩屑、长石、石英和云母等单矿物以及粘土), 它们被阿尼克斯河和强风输入进湖里; 另一是在湖水中的自生矿物和其他物质颗粒, 象方解石、铁和锰的氢氧化物、硫化物以及有机质和藻类等。

在湖水中捕集颗粒的实验表明, 悬浮物的流量, 在 45m 水深处较大; 在 48m 和 60m 水深处较小; 在 65m 处最大(在取水样点上, 没有获得上部湖水中的悬浮物的流量)。平面上, 在阿尼克斯河入湖口附近, 悬浮物的流量值最大。上部氧化环境湖水中, 悬浮物主要来源于阿尼克斯河, 在下部还原环境的湖水中, 悬浮物除来自河流外, 还来自湖水本身所形成的自生矿物和有机物等。

#### 3. 湖水中铬的垂直迁移

湖水中的铬和悬浮物上的铬两者间的相互作用, 构成了万达湖水中铬的基本迁移方式。

(1) 悬浮物对湖水中铬的控制 放置捕集器于湖水中不同深处, 在一年周期中获得了湖水中悬浮物的流量并对所获得的不同深处的悬浮物进行了六阶段连续化学萃取和对铬的测试。各水深处悬浮物流量、化学萃取各阶段的悬浮物上铬的浓度及总悬浮物上铬浓度总量表示在表 1 及图 2, 图 3 上(第 VI 阶段悬浮物上的铬浓度也进行了测定, 因该阶段的悬浮物处于化学萃取最后阶段的残余物, 其颗粒上的铬主要来自硅酸盐晶格里, 对本文的讨论意义不大, 故图表未列出)。

由图 2, 图 3 看出, 在 45m 水深处, 悬浮物流量较大, 并且悬浮物上铬浓度也较大, 而

1) Murray, J. W. et al., 1981, Trace Metals in Sea Water, pp. 643—648.

2) Annette, C. J. et al., 1988, Chromium cycling in lakewater, pp. 360—362.

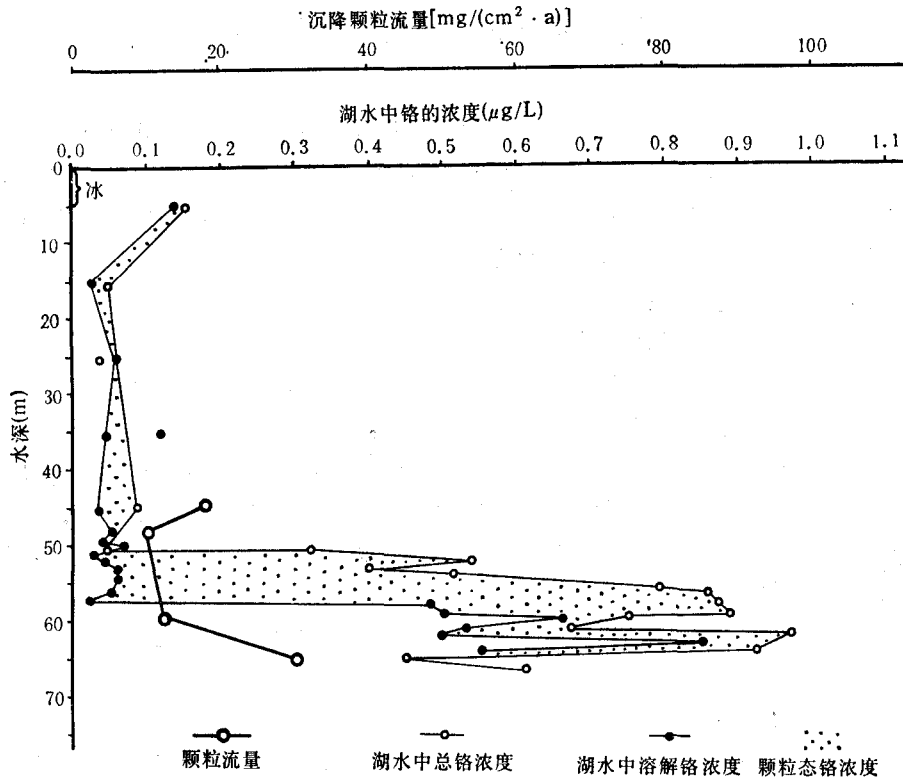


图 2 万达湖水中铬的浓度及悬浮物流量随深度的变化

Fig. 2 Vertical changes of Cr concentrations and discharges of sinking particles in Vanda Lake water

表 1 万达湖水中悬浮物中 Cr, Mn, Fe 的含量(10<sup>-6</sup>)

Tab. 1 Cr, Mn, Fe contents on sinking particles in Vanda Lake water (10<sup>-6</sup>)

湖水深度 (m)	悬浮物的萃取阶段	Cr	Fe	Mn
45	I	4.63 × 10 <sup>-1</sup>	39.41	12.72
	II	7.06 × 10 <sup>-1</sup>	45.84 × 10 <sup>1</sup>	64.34
	III	38.20 × 10 <sup>-1</sup>	48.73 × 10 <sup>2</sup>	23.02 × 10 <sup>1</sup>
	IV	70.56 × 10 <sup>-1</sup>	13.65 × 10 <sup>3</sup>	14.39 × 10 <sup>1</sup>
	V	36.52 × 10 <sup>-1</sup>	44.41 × 10 <sup>2</sup>	57.01
60	I	1.77 × 10 <sup>-1</sup>	6.78	0.78
	II	3.02 × 10 <sup>-1</sup>	33.98	1.69
	III	4.85 × 10 <sup>-1</sup>	17.46 × 10 <sup>1</sup>	4.72
	IV	28.19 × 10 <sup>-1</sup>	25.88 × 10 <sup>2</sup>	32.23
	V	26.63 × 10 <sup>-1</sup>	33.69 × 10 <sup>2</sup>	43.95
65	I	3.37 × 10 <sup>-1</sup>	—	0.79
	II	3.99 × 10 <sup>-1</sup>	52.79	1.08
	III	10.95 × 10 <sup>-1</sup>	34.34 × 10 <sup>1</sup>	3.68
	IV	22.56 × 10 <sup>-1</sup>	76.18 × 10 <sup>1</sup>	7.84
	V	11.46 × 10 <sup>-1</sup>	22.65 × 10 <sup>1</sup>	11.76

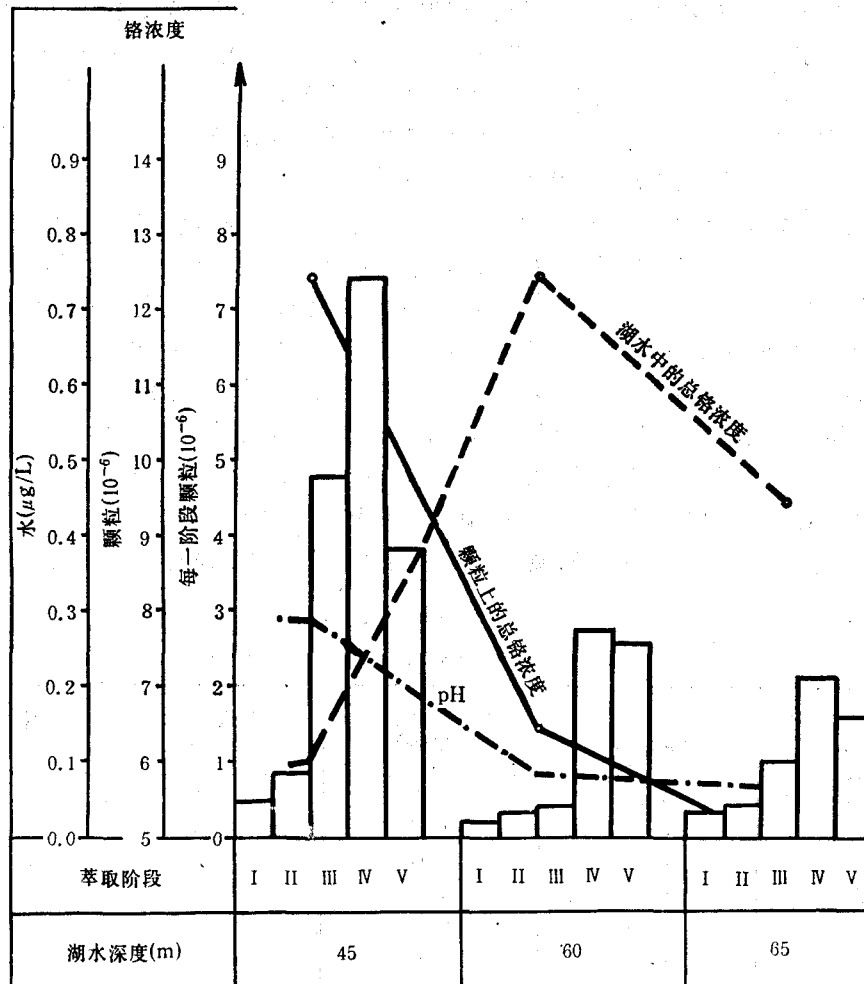


图3 万达湖水中悬浮物上铬的浓度

Fig. 3 Cr contents on sinking particles in Vanda Lake water

表2 万达湖某些水深处的水及悬浮物上Cr的含量

Tab. 2 Cr contents in water and sinking particles in some depths of Vanda Lake

湖水深(m)	总矿化度(g/L)	pH	湖水中铬含量值(μg/L)	湖水中悬浮物铬含量值(10 <sup>-6</sup> )	R(悬浮物铬/湖水铬) <sup>a)</sup>
45	1.74	7.89	0.09	15.70	170×10 <sup>3</sup>
60	76.19	5.91	0.75	6.45	8.9×10 <sup>3</sup>
65	104.70	5.59	0.45	5.23	12.0×10 <sup>3</sup>

a) 颗粒上铬的含量值不包括第VI阶段萃取的铬。

湖水中的铬浓度却显低值; 在60m水深处的还原环境湖水中, 悬浮物流量变小, 颗粒上铬浓度也变小, 而湖水中的铬浓度却显高值; 在65m水深处的较强还原环境湖水中, 虽然颗

粒上铬浓度较低,但颗粒流量却显高值,因而颗粒上总铬量还是高的,这样可以迁出湖水  
中部分铬,导致湖水中铬浓度又稍微降低。这说明,万达湖下部湖水中的总悬浮物流量及  
其颗粒上铬的浓度直接控制了湖水中铬浓度的垂直分布。

为清楚起见,我们引用了分配系数  $R$  (为湖水中不同深处悬浮物上的铬含量与相应水  
深处水中铬含量之比) (表 2),  $R$  值随水深增加而减小。

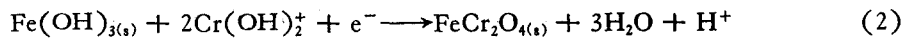
(2) 控制湖水中铬浓度的悬浮物的种类 由图 3 看出,湖水中的锰和铁的氧化物、  
氢氧化物及有机质颗粒(分别为萃取的第 III, IV, V 阶段)上有一高的铬含量,它们占据了  
颗粒上总铬浓度的 85.8—93.1%。其中,铁的氢氧化物颗粒上的铬浓度尤其大,占 42.6—  
49.8%, 锰的氧化物和氢氧化物及有机质分别为 7.52—24.3% 和 21.9—41.3%。同  
时,被萃取的 Mn 和 Fe 离子在第 III, IV 阶段也有最大含量值,被萃取的 Cr 含量值分别  
与 Fe 及 Mn 含量值间存在较好的正相关,说明湖水中的锰、铁的氧化物及氢氧化物颗粒  
对湖水中铬离子的吸附和这些颗粒本身的解体而产生的对水中铬离子的释放过程,控制  
了湖水中铬浓度的变化。但是,在万达湖中,粘土和碳酸盐颗粒上仅有较低的铬含量值  
(它们分别为萃取的第 I, II 阶段),说明它们对湖水中的铬浓度没有大的控制作用。

表 3 万达湖水中铬的含量

Tab. 3 Cr contents in Vanda Lake water

水 深 (m)	过 滤 水 ( $\mu\text{g/L}$ )	非 过 滤 水 ( $\mu\text{g/L}$ )	非过滤水-过滤水 ( $\mu\text{g/L}$ )	(非过滤水-过滤水)/ 非过滤水 (%)
5	0.14	0.15	0.01	8.6
15	0.03	0.05	0.02	48.0
25	0.06	0.04		
35	0.12	0.04		
45	0.03	0.09	0.06	67.4
48	0.05	0.05		
49	0.04	0.04		
50	0.07	0.04		
51	0.03	0.32	0.29	91.0
52	0.04	0.54	0.50	92.6
53	0.06	0.39	0.33	84.6
54	0.06	0.51	0.45	88.2
56	0.05	0.79	0.74	93.7
57	0.02	0.86	0.84	97.7
58	0.48	0.87	0.39	44.8
59	0.50	0.88	0.38	43.2
60	0.66	0.75	0.09	0.12
61	0.53	0.67	0.14	20.9
62	0.49	0.97	0.48	49.5
63	0.85	0.85		
64	0.55	0.92	0.37	40.2
65	0.56	0.45		
66	—	0.61		
阿尼克斯河	—	0.04		

(3) 悬浮物在湖水中对铬的吸附和释放(以铁的氢氧化物为例) 上面已提及, 上部氧化环境的湖水为淡水, 水中各种离子含量都低, 主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在的铬离子的浓度也低。另外, 在该湖水深范围里, 水中  $\text{Fe}^{3+}$  离子可形成多量的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  固体颗粒, 但水中的铬离子主要是以  $\text{Cr}^{6+}$  形式存在。所以,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  颗粒对水中的铬离子没有大的吸附作用, 致使固体颗粒上铬含量与湖水中的铬含量两者间一小的差值。随湖水深增加, 当  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  固体颗粒落入下部的淡水与卤水交替的水深范围内(化跃层), 由于  $\text{Cr}^{3+}$  离子在湖水中很不稳定, 与  $\text{Fe}^{3+}$  离子具相似的离子半径值, 容易被吸附在  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  固体颗粒上, 而形成  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  固体颗粒而从湖水中迁出  $\text{Cr}^{3+}$  离子, 化学反应式为<sup>[2]</sup>



因此, 颗粒上具最大铬离子浓度值, 而水中铬离子浓度仍显低值。水深继续增加, 当  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  颗粒进入下部较强还原环境湖水时,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  固体颗粒被溶解而释放出多量的  $\text{Fe}^{2+}$  离子, 同时, 也伴随释放出多量的  $\text{Cr}^{3+}$  离子, 而使湖水中铬离子浓度增大。在 64m 以下直至湖底水深范围内的较强还原环境水中, 一是有机质含量增高, 二是由于  $\text{H}_2\text{S}$  大量出现, 据方程式  $\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ , 二价铁和锰离子与  $\text{HS}^-$  离子形成铁和锰的硫化物颗粒, 反应式为<sup>[2]</sup>  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{FeS}_2 + 2\text{H}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+} + \text{HS}^- = \text{MnS} + \text{H}^+$ 。水中铁和锰硫化物及有机质虽然表面不能吸附湖水中大量  $\text{Cr}^{3+}$ , 而使颗粒上的铬浓度增高, 但在该水深范围, 由于这些颗粒流量增高, 所以, 它们可以迁出水中部分铬离子而导致水中铬浓度随水深增加又有稍微下降趋势(表 3, 图 2)。

### 参 考 文 献

- [1] Emerson, S., et al., 1979, Redox Species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations, *Deep-Sea Res.*, **26A**:859—878.
- [2] Green, W. J., et al., 1986, Mn, Fe, Cu, and Cd distributions and residence times in closed basin Lake Vanda (Wright Valley, Antarctica), *Hydrobiologia*, **134**:237—245.
- [3] Keys, J. R., et al., 1981, Origin of crystalline, cold desert salts in the McMurdo region, Antarctica, *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **45**: 2299—2300
- [4] Solomons, W. and Förstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle, Springer-Verlag. New York, p. 189.
- [5] Tessier, A., et al., 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51**: 844—851.

## VERTICAL MIGRATION OF CHROMIUM IN VANDA SALINE LAKE OF WRIGHT VALLEY, ANTARCTICA

Yu Shengsong

(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008*)

W. J. Green

(*School of Interdisciplinary Studies, Miami University, Ohio, U.S.A.*)

G. A. Delanoy

(*Department of Chemistry, Miami University, Ohio, U.S.A.*)

### ABSTRACT

Vanda Lake is located in Wright Valley of Antarctica, it is a saline lake with typical dimictic calcium chloride. This paper discusses the vertical geochemical distribution of chromium concentration. In Vanda Lake water, chromium exists in two valence states:  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ . In oxygenated fresh lake water, chromium concentration is low and  $\text{Cr}^{6+}$  concentration predominates, and chromium exists in  $\text{CrO}_4^{2-}$  form. In reduced brine, chromium concentration is high and  $\text{Cr}^{3+}$  concentration predominates and chromium exists in  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$  form. The important role of sinking particles in the vertical migration of chromium in lake-water is discussed.

**Key words** Antarctica, Vanda Lake, Sinking particles, Migration.