

珠江口海域重金属的河口化学研究*

II. 珠江口海域悬浮体中重金属的化学形态研究

林植青 郑建录 王肇鼎 陈金斯

(中国科学院南海海洋研究所)

过去,在测定海水和河水中各种元素和营养盐等基本要素时,往往没有将水相与悬浮相分开¹⁾,或者只测水体中其可溶性的部分;或者统测其在两相中的总和。近来,随着海洋物理化学、环境化学及地球化学研究的发展,迫切需要了解一些元素在各相之间的存在形态及平衡问题。因此,对海水中悬浮体的成分及形态分析引起了人们的重视^[5,6]。

Florence^[4] 等提出的方法没有对悬浮体中金属元素的形态进行分离和分析,而且对颗粒中金属元素的分离也不完全。最近, Tessier^[7] 等采用连续浸提法进行悬浮物中痕量金属铜、锌等的形态分析。精密度和准确度都比较好。

对于珠江口水域中悬浮体金属元素的形态测定,尚未见报道。本文参照上述方法,并以 ASV 法、光谱法、原子吸收分光光度法和分光光度法分析,首次进行珠江口七个站的悬浮体中 Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Al, Mn 和 Si 8 种元素的 5 种形态的研究,并对其各形态分布规律进行了探讨,也为进一步研究水相与悬浮体中重金属由河口迁移入海的输送通量和行为提供依据。

一、实验部分

1. 仪器和试剂

实验使用的仪器有: AD-1 型极谱仪; R. FUESS 110H 摄谱仪; WFX-1A 型原子吸收分光光度计; 72 型分光光度计; 高速离心机 (4000rpm); 0.45 μ m 孔径的醋酸纤维滤膜。其化学试剂为 A. R. 或 G. R. 级,配制和分析过程中均使用二次石英蒸馏水。

2. 样品的采集和处理

1980年4月底,在珠江虎门至万山群岛的主航道上共取七个站的水样^[1]。为提高准确度,水样采取6升以上。滤膜预先在105℃烘干至恒重。将过滤海水后的膜凉干,并于105℃烘干至恒重,以求悬浮体重量。

3. 浸提步骤和测定方法

参照 Tessier^[7] 所推荐的方法,进行以下五个形态的浸提。

(1) 可交换态: 取由6升海水过滤所得的悬浮体样品,移入50ml离心管中,加10ml

* 蓝兴华、陈婉颜、黄贻志和郑庆华等同志以发射光谱和原子吸收法测定部分元素含量,特此致谢。

1) 国家海洋局,1975。海洋调查规范,第三分册,海水化学要素的测定。1—53页。

本刊编辑部收到稿件日期: 1981年9月26日。

1M MgCl_2 (pH 7.0) 溶液, 搅拌 1 小时后离心 (4000rpm) 分离半小时, 移取上层清液供分析用。沉淀部分用 10ml 蒸馏水洗涤, 离心半小时, 弃去上层的洗涤水, 沉淀留着作下一步分离用。

(2) 碳酸盐结合态: 上一步骤留在离心管中的沉淀, 加 10ml 预先以 HAc 调 pH 至 5.0 的 1MNaAc 溶液, 不断搅拌 5 小时, 离心半小时后, 萃取液供分析用。沉淀的洗涤操作同步骤 (1)。

(3) 铁锰氧化物结合态: 由步骤 (2) 留下的残渣用 20ml 0.04M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ [25% (V/V) 的 HAc 溶液中] 浸提^[3]。先在 $96 \pm 3^\circ\text{C}$ 水浴锅上, 不时搅拌 5 小时。然后离心, 分离和洗涤等操作与步骤 (1) 相同。

(4) 有机质结合态: 由步骤 (3) 所留下的残渣加 3ml 0.02M HNO_3 和 5ml 30% H_2O_2 (预先以 HNO_3 调至 pH 2), 将混合物置于 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴锅上, 不时搅拌 2 小时, 近干时, 加 3ml 30% H_2O_2 (同上), 并断续搅拌 3 小时, 即取出离心管冷却后, 加 5ml 3.2M NH_4Ac [在 20% (V/V) HNO_3 中] 溶液, 并将样品以蒸馏水稀释至 20ml, 不断搅拌半小时。离心分离、洗涤等操作与步骤 (1) 相同。

(5) 结晶态: 由步骤 (4) 所得残渣, 不进行消化, 于 550°C 马福炉中灰化后, 直接以发射光谱分析。本法的特点是简化了 Tessier^[7] 采用的湿法分析的烦琐操作, 并避免了化学处理所用试剂带来的污染。

上述五个浸提步骤中, 同一步骤每个样品的浸提时间要一致, 所用洗涤水的量要严格控制, 以免引起实验误差。

测定方法: 分别吸取上述各步骤所得的浸提液, 以 ASV 法¹⁾和原子吸收法²⁾测定 Cu、Pb、Zn 和 Cd。采用分光光度法, 以铬天青 S 测 Al^{3+} , 铁试灵-氮杂菲测 Fe^{2+} , 甲醛肟、三乙醇胺混合显色测 Mn^{2+} 和硅钼黄法测 Si^{2+} 。以上所采用的这些分析方法皆有较高的灵敏度和准确度。具体操作及检出限可参阅有关文献。

各分离步骤的浸提剂溶液与样品浸提液均作对照空白试验, 浸提剂中未检出待测的金属元素。

二、结果及讨论

1. 各站位盐度的变化

根据现场测定的结果, 在 4 月份, 由虎门至万山群岛区域按地理位置排列的 1—7 站顺序来看, 盐度由接近零逐步升高到 26‰ (表 1)。

2. 珠江口区域 pH 和悬浮体含量与盐度的相互关系

由于用站位距离 (间隔不一) 来表达 pH、悬浮体的变化不方便, 故一般按盐度的变化作图, 较能看出河口均匀的动态变化。由图 1 可见, 在河口区盐度对 pH 值, 特别是对悬浮物含量的变化关系密切。对悬浮物来说, 盐度到 2‰ 是个突跃点, 在突跃点之前, 随着

1) 陈金斯, 王肇鼎, 1980。阳极溶出伏安法连续测定海水中 Cu, Pb, Zn 和 Cd (待发表)。

2) 珠江口海域海洋污染物分析方法汇编, 1978。络合萃取-无火焰原子吸收法测定海水中铅、镉、铜和铬。

3) 有色金属研究院广东分院, 1979。微量 Al 的分析。

4) 国家海洋局第二海洋研究所, 1981。海水中 Mn 的测定。

5) 见上页脚注 1)。

表 1 各站位的盐度值

站位	1	2	3	4	5	6	7
S (‰)	0.03	1.55	2.48	6.94	12.54	19.24	26.27

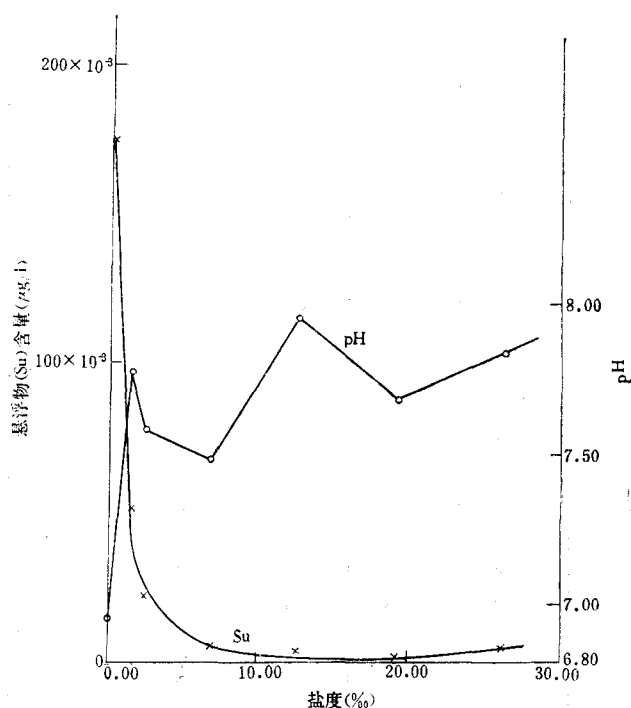


图 1 珠江口流域 pH、Su 与盐度的相互关系

盐度的增大,悬浮体含量急剧下降;以后随盐度增加悬浮体的含量几乎保持不变。在盐度 0.03‰—2‰范围里,其 pH 值随盐度增大而变大,超过该盐度范围则 pH 变化不大。河口区的这种变化机制是值得注意的;在 0.03‰—2‰ 的很小的盐度变化范围内,悬浮体降低速度极快,河流带来的悬浮体绝大部分都在这里沉下去了。这就是通常所指的絮凝作用,而珠江口的絮凝作用特征在这里已反映出来。看来沉降转移是主要的,而河流带来的悬浮体随着离子强度的增大,所引起的形态和物理化学性质的变化并不产生溶解过程(根据水相的分析结果,水相中与悬浮物相应的组份并没有突跃增加)。并且可看出,在这里悬浮体被海水的稀释作用所引起含量的变化是很小的,因为掺进的咸水很少,河水仍然较淡。

3. 悬浮体中各元素形态的分配状况

痕量金属和 Fe, Al, Mn, Si 等元素的 5 种形态百分率分析结果列于表 2。由表 2 可看出,在整个河口区域大致有如下的规律: 8 种元素中 Cu, Zn, Cd, Al 和 Si 等主要都是以结晶形态存在 (60% 以上), 而其有机态的含量最少 (10% 左右); Fe 和 Mn 主要以铁锰氧化物的形态存在 (60% 以上), 并随盐度的增大, 该态含量也升高, 极少以交换态存在 (Fe 几乎没有, Mn 有少量存在)。看来 Fe 和 Mn 以其它形态存在的可能性是小的;此外,只有 Pb 是以碳酸盐结合态为主(部分结晶态), 有机结合态最少。总之,除 Cu 存

在不少的交换态外 (最高可达 70%), 其余 7 种元素都大部分为结晶态或共沉淀形态存在; Cu 的碳酸盐结合态最少, 其余 7 种元素有机结合态和交换态最少。

4. 悬浮体重金属元素形态变化与盐度的关系

表 2 各测站悬浮体中重金属的形态分布

站号	形态分类	各形态占该元素总含量的百分数 (%)							
		Cu	Pb	Zn	Cd*	Fe	Al	Mn	Si
1	I	56.4	0	0.9	0	0.2	0	3.6	0.2
	II	0.5	3.3	1.7	0	0.3	0	0.8	0.1
	III	0.8	5.6	0.6	0	44.4	0.7	35.6	1.5
	IV	3.1	6.0	0	0	13.8	2.3	8.5	0
	V	39.2	85.2	96.8	100	41.4	97.0	51.5	98.3
2	I	1.3	1.2	2.9	0	0.2	0	2.8	0.9
	II	2.4	4.7	4.4	0	0.7	0.1	0	0.1
	III	12.5	14.4	5.5	0	50.2	1.5	26.5	3.1
	IV	27.3	5.7	0	0	29.7	4.4	34.4	0
	V	56.5	74.1	87.2	100	19.2	94.0	36.3	95.9
3	I	3.9	0	2.8	0	0.4	0	3.3	0.3
	II	13.1	20.7	15.9	0	0.9	0	0	0.1
	III	22.8	19.6	36.9	0	48.8	3.1	64.0	4.6
	IV	37.8	21.5	0	0	27.9	0.7	21.2	0
	V	22.3	38.2	44.5	100	22.0	96.1	11.5	95.0
4	I	5.0	0	2.8	0	0	0	4.6	0
	II	4.8	45.5	33.5	0	0	0	0	0
	III	0.6	25.9	28.2	0	69.2	4.8	76.0	16.0
	IV	8.0	11.7	0	0	0	0.7	0	0
	V	81.6	16.9	35.5	100	30.8	94.5	19.4	84.0
5	I	70.9	30.6	2.7	0	0	0	0	3.4
	II	6.7	29.2	19.8	0	0	0	15.2	0
	III	4.7	28.3	0	0	91.6	7.6	70.9	22.6
	IV	3.1	0.1	0	0	0	1.1	10.3	0
	V	14.6	11.7	77.5	100	8.4	91.3	3.6	74.0
6	I	0	0	5.1	0	0	0	12.3	6.1
	II	1.9	46.5	11.0	0	0	0	32.6	0.8
	III	0	7.3	25.3	0	72.9	6.5	32.6	22.8
	IV	14.2	17.8	0	0	0	0.7	16.4	0
	V	83.9	28.4	58.7	100	27.1	92.7	6.1	70.3
7	I	0	0	9.9	0	0	0	13.5	8.7
	II	5.5	26.7	16.9	0	0	0	0	11.2
	III	40.6	60.1	19.7	0	74.4	0	71.9	34.7
	IV	3.7	0	0	0	0	0	9.2	0
	V	50.2	13.2	53.5	100	25.6	100	5.4	45.3

注: I——可交换态; II——碳酸盐结合态; III——铁锰氧化物结合态; IV——有机质结合态; V——结晶态。

Cd*——Cd 的 I、II、III 和 IV 态均未检出。

图 2-1—6 为悬浮体中元素的各种形态随盐度变化的状况。由淡水到咸水, 各元素形态变化过程比较复杂, 不能一概而论。

随着盐度由 0.03‰ 逐步增大到 26.3‰, 元素的各形态变化情况如下: Cd 和 Al 基本保持原有的形态(表 2); Si 的结晶态减少, 其余各态基本不变(图 2-1—6); 而 Cu, Pb,

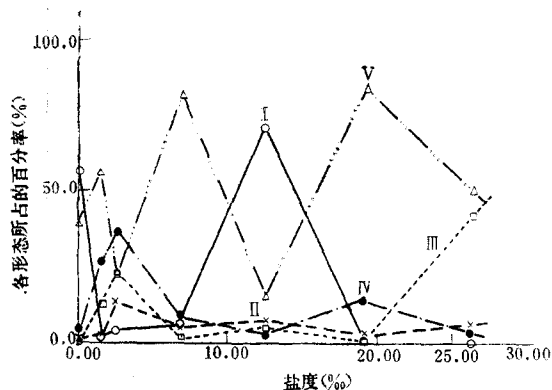


图 2-1 Cu 的各形态所占的百分率与盐度的关系

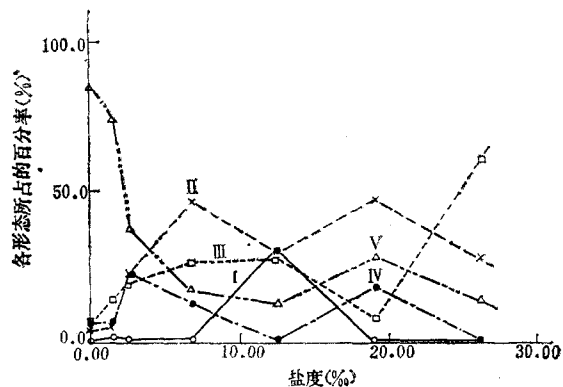


图 2-2 Pb 的各形态所占的百分率与盐度的关系

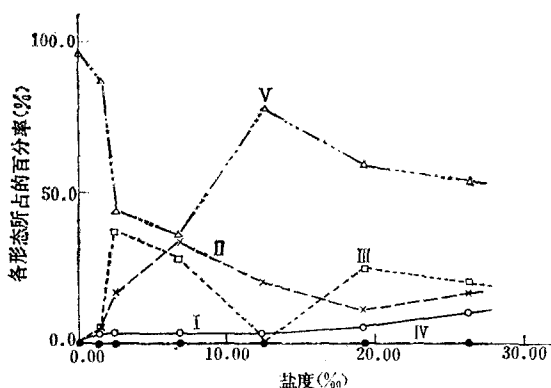


图 2-3 Zn 的各形态所占的百分率与盐度的关系

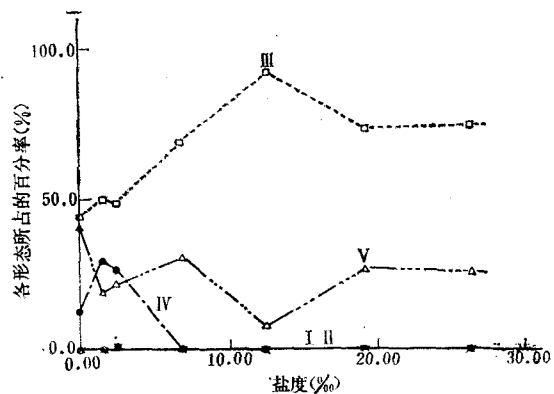


图 2-4 Fe 的各形态所占的百分率与盐度的关系

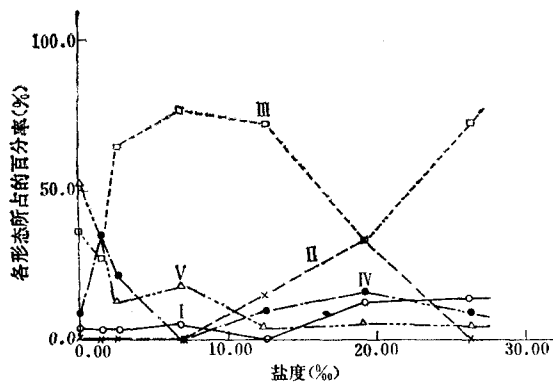


图 2-5 Mn 的各形态所占的百分率与盐度的关系

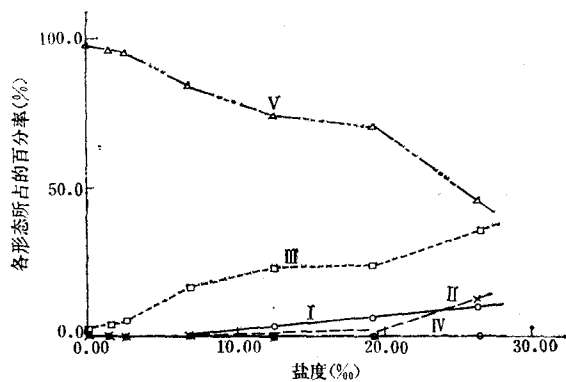


图 2-6 Si 的各形态所占的百分率与盐度的关系

表 3 重金属各形态的总含

站 号	悬浮体的含量 ($\mu\text{g/l}$)	Cu		Pb		Zn	
		ΣW ($\mu\text{g/l}$)	PP (%)	ΣW ($\mu\text{g/l}$)	PP ($\mu\text{g/l}$)	ΣW ($\mu\text{g/l}$)	PP (%)
1	173833	8.2	0.005	12.1	0.007	26.6	0.02
2	50500	1.4	0.003	4.9	0.01	8.4	0.02
3	21067	1.1	0.005	1.8	0.009	4.7	0.02
4	5450	1.9	0.03	0.5	0.01	2.5	0.05
5	3683	1.9	0.05	0.9	0.02	2.2	0.06
6	2483	0.8	0.03	0.6	0.02	2.4	0.1
7	5517	0.8	0.01	0.4	0.008	0.7	0.01

注: ΣW ——五种形态的总含量; PP——占悬浮体的百分数。

Zn, Fe 和 Mn 则随着盐度的增大,其形态含量时增时减,无一定的规律。

这里仅讨论了盐度为 0.03‰ 和 26.3‰ 这两种情况下,悬浮体中元素各形态所占的百分率的主要变化状况,即从淡水变成咸水后的形态变化的结果。Cd 和 Al 仍然以结晶态为主要存在形态,一般结晶态是比较稳定的;Zn 的结晶态减少,但仍以结晶态占主要形态;Fe 主要仍以铁锰氧化物、结晶态存在;Mn 则由结晶态和铁锰氧化物结合态变成铁锰氧化物结合态为主要形态;Si 由结晶态变为以铁锰氧化物结合态和结晶态为主要存在形态;Pb 由结晶态占绝对多数变为铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态;Cu 的交换态和结晶态的两种为主要形态中,结晶态保持不变,成为以结晶态和铁锰氧化物结合态为主要形态。总之,Fe, Mn, Si, Pb 和 Cu 等都有向铁锰氧化物结合态转变的趋势,而且在咸水区,悬浮体中 8 种元素都含有较高比例的铁锰氧化物结合态。

5. 悬浮体各元素总含量百分率的变化

为了研究珠江口水域中悬浮体的物理化学性质,以及元素在悬浮相与水相界面之间的交换作用,将各元素的 5 种形态之和对悬浮体含量的百分率进行比较,结果列于表 3。

悬浮体中 8 种元素的含量大小次序为: $\text{Si} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。若按其氧化物含量大小来看,淡水站: SiO_2 占 25.3%, Al_2O_3 占 23.6%, Fe_2O_3 占 1.0%, 而 Cu, Pb, Zn, Cd 和 Mn 的氧化物之和约占 1% 左右。悬浮体中这些元素的主要含量是 Si 和 Al 的氧化物,它们约占悬浮体的一半。在咸水站的悬浮体中, SiO_2 占 7.3%, Al_2O_3 占 2.8%, 这时 Si, Al 氧化物之和为 10%, 而 Fe_2O_3 占 0.3%, Cu, Pb, Zn, Cd 和 Mn 的氧化物约占 0.1%。

从 1 号站到 7 号站的动态变化过程中悬浮体含量和各元素对悬浮体的百分率的变化概况是: 悬浮体的含量锐减,降低约 70 倍。而各元素对悬浮体的百分含量的变化较小,并没有一定的规律,变化幅度也只有几倍,多数没有变化。

为了讨论方便起见,只比较盐度为 0.03‰ 的淡水和 26.3‰ 的咸水这两个站,就能发现各元素的变化截然不同。唯有 Cu 占悬浮体的百分含量增加 1 倍, Pb 和 Mn 几乎不变, Zn 含量降低 1 倍, Fe 降低 3 倍, Si 降低 3.5 倍, Cd 降低 6 倍, Al 降低 7 倍。这里只有 Cu 产生结晶和共沉淀而使含量增加,而 Al 等含量降低,是否是由于咸水区光线易透过,促进光合作用,浮游植物容易繁殖,使悬浮体中有机组份增加,还有待于今后进一步地探讨。

量及其占悬浮体的百分含量

Cd		Fe		Al		Mn		Si	
ΣW ($\mu g/l$)	PP (%)	ΣW ($\mu g/l$)	PP (%)	ΣW ($\mu g/l$)	PP (%)	ΣW ($\mu g/l$)	PP (%)	ΣW ($\mu g/l$)	PP (%)
1.3	0.0007	1217.2	0.70	21747.5	12.5	39.4	0.02	20499	11.8
0.4	0.0008	501.9	0.99	6391.1	12.7	17.7	0.03	6707	13.3
0.1	0.0007	267.3	1.27	2328.9	11.1	15.4	0.07	2543	12.1
0.02	0.0004	33.7	0.62	391.3	7.2	1.8	0.03	438	8.0
0.01	0.0003	11.3	0.31	164.3	4.5	1.7	0.04	207	5.6
0.01	0.0004	30.6	1.23	237.4	9.6	4.1	0.16	308	12.4
0.01	0.0001	11.2	0.20	85.0	1.5	1.9	0.03	188	3.4

6. 珠江与其它河流对输送 Fe, Mn 和 Cu 的形式的比较

珠江与 Gibbs^[5] 所研究的亚马孙河及育空河中 Fe, Mn 和 Cu 的输送形式列于表 4。

表 4 珠江与亚马孙河及育空河河中 Fe, Mn, Cu 的 5 种不同输送形式百分率的比较

河 流 元 素 输送形式及各组份所占百分率(%)	亚马孙河			育 空 河			珠 江		
	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn	Cu
溶液和有机络合物中	0.7	17.3	6.9	0.1	10.1	3.3	0*	0*	29.4
吸 附	0.0	0.7	4.9	0.0	0.5	2.3	0.2	3.6	39.8
沉淀和共沉淀	47.2	50.0	8.1	40.6	45.7	3.8	44.7	36.4	0.9
有机固体中	6.5	4.7	5.8	11.0	6.6	3.3	13.8	8.5	2.2
结晶沉积物中	45.5	27.2	74.3	48.2	37.1	87.3	41.4	51.5	27.6

* 滤过河水中该元素未检出。

由表 4 可看出, 珠江的 Fe 和 Mn 输送形式与亚马孙河及育空河输送形式非常相似, 皆以沉淀、共沉淀和结晶沉积物形式输送。而 Cu 的输送形式有点差异, 珠江以吸附、溶液(包含有机络合物)和结晶沉积物为主要形式, 亚马孙河和育空河却以结晶沉积物为主。

参 考 文 献

- [1] 郑建录等, 1982. 珠江口海域重金属的河口化学研究 I. 珠江口海域水相中微量重金属的化学形态的研究. 海洋与湖沼 13(1): 19—25.
- [2] 曾北危, 1974. 环境分析化学, 湖南人民出版社. 46—47页.
- [3] Andersen, B. J. and E. A. Jenne, 1970. Free-iron and manganese oxide content of reference clays. Soil Sci. 109(3): 163—169.
- [4] Florence, T. M. and G. E. Batley, 1977. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. Talanta 24(3): 151—158.
- [5] Gibbs, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. Science 180(4081): 71—73.
- [6] Lynn, D. C. and E. Bonatti, 1965. Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. Marine Geol. 3(6): 457—474.
- [7] Tessier, A. et al., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51(7): 844—851.

A STUDY OF ESTUARINE CHEMISTRY IN THE ZHUJIANG RIVER II. CHEMICAL FORMS OF HEAVY METALS IN THE SUSPENDED PARTICULATE

Lin Zhiqing Zheng Jianlu Wang Zhaoding and Chen Jinsi

(*South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Five chemical forms of Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Al, Mn and Si in the suspended particulate in the estuary of Zhujiang River have been determined for the first time by the chemical sequential extraction procedure and ASV and spectrophotometry. The laws of change and distribution in levels from fresh water to salt water have been discovered of the exchangeable form, the bound form to carbonates, the bound form to Fe-Mn oxides, the bound form to organic matters and the residual form of the 8 elements.

The salinity at the stations 1—7 from Humen to Wanshan Isles ranges from 0.03 ‰ to 26.27 ‰. Within the salinity range of 0.03 ‰ to 2 ‰, the levels of the suspended particulate decrease sharply, and most of the suspended particulate (nearly 80%) are removed by precipitation in the corresponding areas. During this process, the percentages of these elements against the suspended particulate are not obviously varied, which implies that the suspended particulate does not enrich or release those elements when it deposits in large amounts. It is generally estimated that among the suspended particulates Cu, Zn, Cd and Al exist mainly in residual form (about 60%), Fe and Mn in the bound form to Fe-Mn oxides (about 60%) and Pb in the bound form to carbonates (40%).

The variation of the forms of these elements in the suspended particulate is complicated with the increase of salinity from 0.03 ‰ for fresh water to 26.27 ‰ for salt water, for which we find: Zn, Cd, Al remain in residual form; Fe mainly remains in Fe-Mn oxides and residual form; Si changes from the residual form to the bound form to Fe-Mn oxides; Pb from the residual form to the bound form to Fe-Mn oxides and to carbonates; Mn from the residual form to the bound form to Fe-Mn oxides; the exchangeable form of Cu and its residual form change to the bound form to Fe-Mn oxides.