

长江口内外悬浮体中 Cu, Co 的形态变化

阮正 王正方

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

收稿日期 1989年4月11日

关键词 悬浮体, 重金属, 化学形态, 河口化学

提要 本文参照 Tessier^[4] 推荐的方法, 用顺序提取法测定了长江口内外悬浮颗粒中 Cu, Co 元素5种化学形态的浓度。分析了重金属元素 Cu, Co 在盐度为0—33之间的形态分布和变化。

长江年径流量约达 $9240 \times 10^8 \text{ m}^3$, 每年携带 $4.86 \times 10^8 \text{ t}$ 物质入海。据资料统计, 小于 0.05 mm 的颗粒占 67.3%; $0.05-0.25 \text{ mm}$ 的颗粒占 30.2%; 中粗砂仅占 2.5%。因此, 研究悬浮颗粒中重金属元素各形态的含量, 了解入海物质化学成份的迁移变化, 对进一步掌握河口区物理化学动态平衡具有重要意义。本文根据 1986年1月在长江口综合调查所获得的悬浮体样品分析结果, 研究长江口内外悬浮体中 Cu, Co 的形态变化。

I. 实验

I. 1. 站位设置

站位见图1。其中R站为内河测站, S站为长江口海域测站。

I. 2. 仪器及试剂

船用洁净台, 高速恒温离心机 (2000 r/min), Perkin Elman 3030型石墨炉原子吸收分光光度计。所用化学试剂为 G. R 级或超纯级。其中对 1 mol/L MgCl_2 溶液, 1 mol/L NaAc 溶液和 $0.04 \text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液均采用螯合树脂提纯法再次提纯。

I. 3. 样品的采集

表层水样均采用 Goflow 采水器采集。所

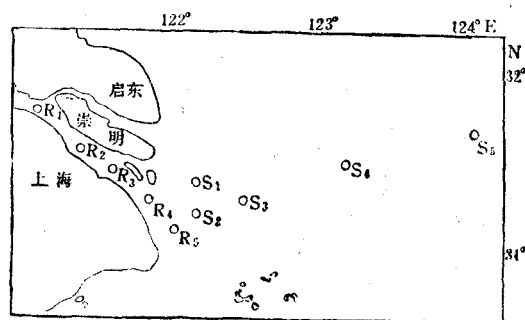


图1 取样站位

Fig. 1 Sampling stations

得水样立即用 $0.40 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。将过滤水样后的膜凉干, 并再次于 105°C 烘干至恒重, 以求得海水中悬浮体含量。

I. 4. 样品的测定方法

称取悬浮体量 0.2000 g , 按以下五态顺序测定。第一态为可交换态; 第二态为碳酸盐结合态; 第三态为铁锰氧化物结合态; 第四态为有机结合态; 第五态为结晶态。用石墨炉原子吸收分光光度计测出 Cu, Co 的各态含量^[1,2]。在测试过程中所采用的浸提剂及稀释液都经严格检测, 直至检不出待测的金属元素。同时, 每批样品的处理务必接受两个以上控制样检验, 足以保证样品分析的可靠性。本试验对各态的提

取液作了待测元素标准加入回收试验,回收率均在90—110%。6份平行样的各元素精密度其相对标准偏差小于±10%。

II. 结果与讨论

河口区是河流和海洋交汇处,长江入海物质被东海水包围,是悬浮体中的化学元素与海水交换最激烈的场所。显然,长江口区 pH 及悬浮体量的变化不仅受长江径流的影响,而且外海水的涌升及楔入促使河水体系发生转变,形成该区域较为复杂的盐度 S, pH, 悬浮体含量等之间的关系。所以,按测站盐度的大小找出它们与 pH, 悬浮体量的关系,能直观地反映河口区由物理及水文等因素引起的动态变化。图2是盐度0—33与悬浮体量, pH 的动态图。由图可见,悬浮体量在盐度为7左右时是个转折点。当盐度 < 7 时,悬浮体量随盐度增大而增加。当盐度 > 7 时,随着 S 的继续增大,悬浮体含量急剧下降。在河口区,前者的这种变化机制是值得注意的,长江口区的地理环境以及咸淡水的混合涡动促使沉积在门区的悬浮颗粒再次迁移。后者的变化规律与其它河流相同,河流带来的悬浮体绝大部分在这里沉降。

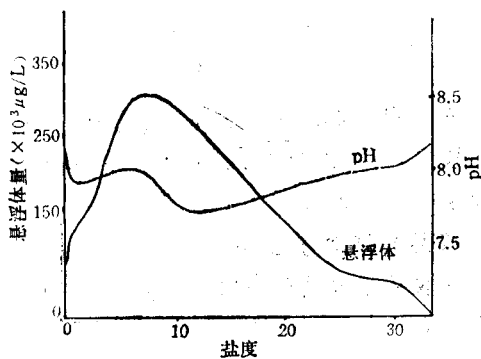


图2 长江口盐度与悬浮体量、pH 的动态变化
Fig. 2 Dynamical changes between salinity and suspended material, pH in the estuary of Changjiang River

II. 1. 悬浮体中 Cu, Co 各形态的浓度

表1报告了长江口内以及近海测站悬浮体

中 Cu, Co 各形态的浓度 (g/L)。

Cu, Co 5种化学形态的浓度变化范围分别如下: 内河测站, Cu: 可交换态为 $0.552-1.392 \times 10^{-6}$; 碳酸盐结合态为 $0.99-1.66 \times 10^{-6}$; 铁锰氧化物结合态为 $7.20-10.94 \times 10^{-6}$; 有机结合态为 $2.20-6.88 \times 10^{-6}$; 结晶态为 $31.92-47.88 \times 10^{-6}$ 。Co 各态的浓度分别为: $0.016-0.048 \times 10^{-6}$; $0.48-0.51 \times 10^{-6}$; $4.76-6.16 \times 10^{-6}$; $1.20-1.70 \times 10^{-6}$; $22.00-24.64 \times 10^{-6}$ 。近海测站 Cu, Co 5种形态的浓度变化范围略大于内河测站。Cu 5种形态的浓度分别为: $0.624-3.392 \times 10^{-6}$; $0.77-10.94 \times 10^{-6}$; $6.48-18.80 \times 10^{-6}$; $2.20-8.80 \times 10^{-6}$; $28.56-38.64 \times 10^{-6}$ 。Co 各态的浓度分别为: $0.032-0.096 \times 10^{-6}$; $0.21-0.48 \times 10^{-6}$; $4.62-8.40 \times 10^{-6}$; $0.80-1.40 \times 10^{-6}$; $20.24-31.12 \times 10^{-6}$ 。

II. 2. 悬浮体中 Cu, Co 各形态的分配率

长江口内外悬浮体中 Cu, Co 重金属元素5种形态分布的百分率见表2。

表2表明,悬浮体中 Cu, Co 主要以结晶态形式存在,分别占总量的70%以上。但可交换态含量较低, Cu 占2.5%左右; Co 仅占0.2%左右。

II. 3. 悬浮体中 Cu, Co 的形态变化与盐度的关系

长江口内外悬浮体中 Cu, Co 各形态的浓度随盐度的变化见图3。盐度由接近零逐步增大至33, Cu, Co 元素都具有非常明显的相似变化,即从淡水变成咸水后,仍然以结晶态为主要存在形态,但在盐度大于32时, Cu 的结晶态含量有所下降,而有机结合态含量趋向回升; Co 的铁锰氧化物结合态含量降低,其它各态变化甚小。

图3表明,悬浮体中 Cu, Co 5种形态的百分率大小顺序为: 结晶态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态。

II. 4. 悬浮体含量与 Cu, Co 的关系

悬浮体中 Cu 的浓度比 Co 要高。在盐度由0接近33的过程中,悬浮体量锐减,含量降

表 1 长江口内外悬浮体中 Cu, Co 各形态浓度($\times 10^{-6}$)
 Tab. 1 Concentration of Cu and Co forms in suspended material
 in the estuary of Changjiang River.

形态分类 浓度 ($\times 10^{-6}$) 站号	1		2		3		4		5	
	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
R ₁	0.720	0.048	1.66	0.50	10.94	6.02	6.88	1.70	47.88	22.00
R ₂	0.960	0.048	1.52	0.51	10.03	5.74	5.78	1.40	39.48	22.00
R ₃	1.392	0.016	1.58	0.51	10.70	6.16	4.95	1.65	41.16	22.44
R ₄	0.832	0.048	1.34	0.48	9.17	5.46	3.58	1.70	42.84	22.00
R ₅	0.552	0.048	0.99	0.48	7.20	4.76	2.20	1.20	31.92	24.64
S ₁	0.640	0.096	0.85	0.45	6.48	4.62	2.20	1.25	30.24	23.76
S ₂	0.624	0.032	0.77	0.48	6.74	4.90	2.20	1.40	28.56	22.00
S ₃	0.844	0.096	0.77	0.38	6.48	4.62	2.20	1.40	29.40	21.56
S ₄	3.392	0.096	10.94	0.21	18.80	8.40	8.80	0.80	30.24	31.12
S ₅	2.272	0.096	2.78	0.30	9.22	7.00	6.60	1.10	38.64	20.24

表 2 长江口内外悬浮体中 Cu, Co 的形态分布(%)
 Tab. 2 Distribution of Cu and Co forms in suspended material
 in the estuary of Changjiang River

形态分类 各态占总 量百分数 (%) 站号	1		2		3		4		5	
	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
R ₁	1.1	0.2	2.4	1.7	16.1	19.8	10.1	5.6	70.3	72.7
R ₂	1.7	0.2	2.6	1.7	17.4	19.3	10.1	4.7	68.7	74.1
R ₃	2.3	0.1	2.6	1.7	17.9	20.0	8.3	5.3	68.9	72.9
R ₄	1.4	0.2	2.3	1.6	15.9	18.4	6.2	5.7	74.2	74.1
R ₅	1.3	0.2	2.3	1.5	16.8	15.3	5.1	3.9	74.5	79.1
S ₁	1.6	0.3	2.1	1.5	16.0	15.3	5.4	4.1	74.8	78.7
S ₂	1.6	0.1	2.0	1.7	17.3	17.0	5.7	4.9	73.4	76.3
S ₃	2.1	0.3	1.9	1.4	16.3	16.5	5.5	5.0	74.1	76.8
S ₄	4.7	0.2	15.2	0.5	26.0	20.7	12.2	2.0	41.9	76.6
S ₅	3.8	0.3	4.7	1.0	15.4	24.4	11.1	3.8	64.9	70.4

低 40 倍左右, 而 Cu, Co 的总量占悬浮体含量的百分数几乎没有变化, 见表 3。

长江口内外悬浮体含量与悬浮体中 Cu, Co 含量的关系见图 4。

所测数据经一次回归分析, 结果如下:

$$Cu(\mu\text{g/L}) = 0.903 + 4.08 \times 10^{-5} \cdot C_{su}(\mu\text{g/L}),$$

$$n = 10, r = 0.97$$

$$Co(\mu\text{g/L}) = -0.04 + 3.06 \times 10^{-5} \cdot C_{su}(\mu\text{g/L}),$$

$$n = 10, r = 0.99$$

其中, C_{su} 表示悬浮体含量。

图 4 结果尽管是在盐度变化非常广阔的海域所测得, 但 Cu, Co 与悬浮体量的相关性却非常好。

II. 5. 长江输出 Cu, Co 的形式

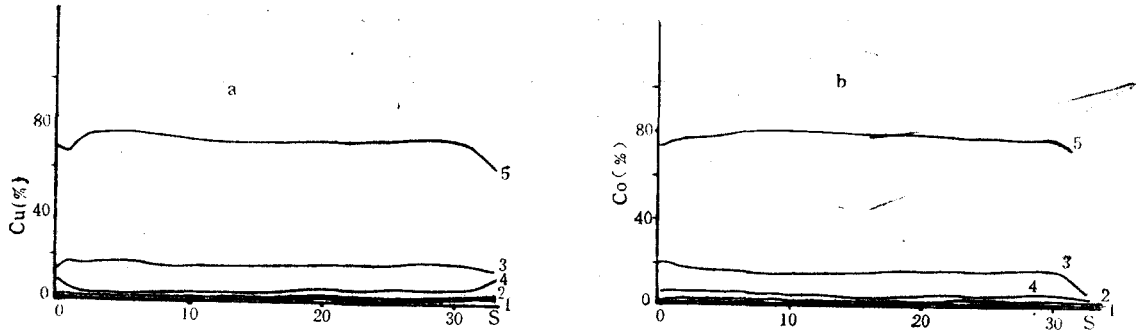


图3 长江口内外悬浮体中 Cu(a), Co(b) 各形态百分率与盐度的关系

Fig. 3 Relation between the percentage of Cu, Co forms in suspended material and the salinity in the estuary of Changjiang River

表3 Cu, Co 的总量及其占悬浮体含量的百分数

Tab. 3 Total contents of Cu and Co, and percentage of the elements and suspended material

站 位	悬浮体含量 ($\mu\text{g/L}$)	Cu		Co	
		ΣW ($\mu\text{g/L}$)	pp (%)	ΣW ($\mu\text{g/L}$)	pp (%)
R ₁	74 200	5.05	0.006 8	2.25	0.003 0
R ₂	126 000	7.24	0.005 7	3.74	0.002 7
R ₃	110 000	6.57	0.006 0	3.39	0.003 1
R ₄	124 000	7.16	0.005 8	3.68	0.003 0
R ₅	284 000	12.17	0.004 3	8.84	0.003 1
S ₁	302 800	12.24	0.004 0	9.14	0.003 0
S ₂	71 200	2.77	0.003 9	2.05	0.002 9
S ₃	35 200	1.40	0.004 0	0.99	0.002 8
S ₄	8 600	0.62	0.007 2	0.35	0.004 1
S ₅	7 000	0.42	0.006 0	0.20	0.002 9

注: ΣW 表示 5 种形态的总量; pp 表示元素的总量占悬浮体量的百分数。

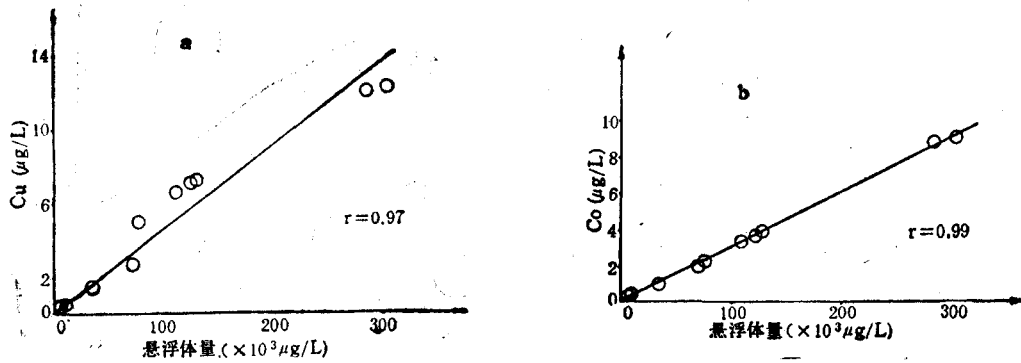


图4 悬浮体含量与 Cu(a), Co(b) 元素总量的关系

Fig. 4 Relation between suspended material contents and Cu, Co contents

如以长江携带物质入海量来估算, 悬浮体中每年约有 $30 \times 10^3 \text{t}$ Cu, $15 \times 10^3 \text{t}$ Co 被输入东海。它们主要以结晶沉积物形式输送, 分别占总数的 68% 和 73%。沉淀, 共沉淀形式的输送量分别为 18% 和 20%。由此得出, 长江输送 Cu, Co 的形式与 Gibbs^[3] 研究的亚马逊河及育空河相似。

参 考 文 献

[1] 张碧珍等, 1983。石墨炉原子吸收法测定海水中铜、

铅、镉、锌。东海海洋 1: 66—70。

[2] 李飞勇等, 1983。海洋沉积物不同地球化学相中 Zn, Cu, Pb, Cd 的连续提取和测定。海洋学报 5(2): 178—186。

[3] Gibbs, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science* 180 (4081): 71—73.

[4] Tessier, A. et al., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7): 844—851.

COPPER AND COBALT CHEMICAL FORMS IN THE SUSPENDED PARTICLES IN THE ESTUARY OF CHANGJIANG RIVER

Ruan Zheng and Wang Zhengfang

(The Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou)

Received: Apr. 11, 1989

Key Words: Suspended material, Heavy metal, Chemical forms, Estuary chemistry

Abstract

Five chemical forms of Cu and Co in the suspended particles in the estuary of Changjiang River were determined by the chemical sequential extraction procedure. Laws governing the change and distribution of them from fresh water to salt water were described.

In January, 1986, the salinity was about 7 and the suspended particles decreased sharply as most of the suspended particles are removed by precipitation. The percentage of the five chemical species of elements in the suspended particles varied within the salinity range of 0.05 to 33. Cu and Co remained mainly in residual forms.

The explored forms of heavy metals in the Changjiang river could also be expressed as follows: Cu and Co in residual form were estimated to be 68% and 73%, those in precipitation-coprecipitation phases were 18% and 20% respectively.