

## 珠江口海域中 Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) 溶存形态的估算\*

王肇鼎

(中国科学院南海海洋研究所)

近几年来,元素的形态研究比较活跃,大体可分为二类:其一是经过分离处理后直接测定形态;其二是从化学平衡出发进行理论估算<sup>[1]</sup>。由于前者受分离与测定技术的限制,目前还只能做到将被测元素的形态粗略分为无机(或有机)的不稳定态、结合态等若干种形态<sup>[4,6]</sup>。因此,不少人从化学平衡出发进行理论计算来探讨被测元素的具体形态。但这种方法由于是从热力学平衡出发,受到平衡常数、活度系数以及配位体等资料的限制,目前只能为人们提供一个近似的图象。

推断痕量元素溶存形态的方法有多种<sup>[4]</sup>,目前主要有 Sillén 法和 Garrels-Thompson 法等<sup>[1]</sup>。Zirino 与 Yamamoto (1972) 运用 G-T 方法与 Davis 的活度系数计算公式,对二价的 Zn, Cd, Pb, Cu 在  $S = 35\%$  的海水中,随  $\text{pH} = 7.0-9.0$  变化的溶存形态作了理论计算。但是,其模型有两点不足:(1)混合配位体络合物不考虑在模型内,显然是模型粗糙的主要原因<sup>[4,5]</sup>;(2)在离子强度大于  $0.1 M$  时,采用 Davis 公式计算所有金属离子和络离子的单一活度系数,也过于简单<sup>[4]</sup>。此外,Dirksen 和 Wedborg (1974) 对海水中的 Zn, Cd, Pb, Cu, Hg 的溶存形态也作过估算。他们增加了以甘氨酸为代表的有机配位体,但是忽略了多羟基络合形态。因为在海水的  $\text{OH}^-$  浓度下至少对 Cu, Zn 来说,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$  是主要存在形态之一<sup>[4,5]</sup>。近来,Long 和 Angino (1977) 对两种按不同比例混合的模拟体系,即淡水-海水与淡水-盐水混合体系的 Zn, Cd, Pb, Cu 溶存形态作了推算。与 Zirino 方法相似,他们计算了形态在  $\text{pH} = 3.5-11.5$  范围内的分布变化,而未突出形态与  $S\%$  的关系。现有的几种形态计算模型都证明,化学溶存形态是随着离子强度或个别离子的浓度变化而改变的<sup>[4]</sup>。对于河口水(即淡水-海水的混合体系)来说,  $\text{pH}$  的变化幅度不大,且不呈线性变化。反之,  $S\%$  经稀释作用后发生明显的梯度变化。因此,对于河口水,讨论元素的溶存形态分布随  $S\%$  的变化无疑更有意义。

珠江口海域的 Zn, Cd, Pb, Cu 的化学形态,我们已进行了初步实测研究<sup>[2]</sup>。本文以 G-T 离子缔合模型,对珠江口海域中二价 Zn, Cd, Pb, Cu 的溶存形态分布作一理论估算。结果是否正确,尚待现场测定的验证。

\* 本文承山东海洋学院张正斌副教授的热情指导,并对活度系数等问题提供不少宝贵意见,谨致谢忱。  
本刊编辑部收到稿件日期: 1979年10月8日。

1) 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(郑建禄、王肇鼎等,待刊稿)。

## 一、形态分布计算的模型

河口区是河水与海水交汇的复杂环境,欲估算痕量元素的溶存形态,不得不作一些适当的简化。本文的计算模型,因缺乏珠江口有机配位体资料,所以将河口区的混合水体视为一个无机络合体系处理,而且假定是处于热力学平衡状态。由于热力学数据不足的限制,我们主要考虑生成  $ML_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 形的络合物,同时也仅考虑  $ML_iL'_j$  ( $i + j = 2, 3, 4$ ) 形的混合配位体络合物;由于这四种元素在海水中的含量小于 10ppm,所以多核络合物可以忽略不予考虑<sup>[1], [5]</sup>。所有计算都是对 25°C 和 1atm. 的河水-海水混合体系而言的。

## 二、计算方法

河水、海水混合时,体系的 pH 和  $S\%$  都会发生变化。珠江口海区河水、海水在混合时,  $pH = 6.93-7.84$ <sup>[1]</sup>, 且不呈线性变化<sup>[2]</sup>, 而  $S\%$  经稀释作用后却发生明显的梯度变化, 如表 1 所示<sup>[1]</sup>。

表 1

站位	水温(°C)	pH	Cl(‰)实测	S(‰) 实测	Alk (m)实测	I* (m) 计算
1	24.0	7.68	0.00695	0.0302	$0.27 \times 10^{-3}$	$5.829 \times 10^{-4}$
2	25.0	7.84	0.6693	1.242	$1.23 \times 10^{-3}$	0.02394
3	25.5	7.72	1.368	2.518	$1.28 \times 10^{-3}$	0.04860
4	25.4	7.47	3.829	6.979	$1.11 \times 10^{-3}$	0.1347
5	23.8	7.77	6.874	12.452	$1.44 \times 10^{-3}$	0.2403
6	22.5	6.93	10.746	19.647	$1.74 \times 10^{-3}$	0.3792
7	24.0	7.57	14.499	26.092	$2.19 \times 10^{-3}$	0.5036

\* 按  $I = 0.0193 \cdot S$  公式计算 (25°C 1atm.) (堀部纯男,“海水の化学”)

因此,我们将形态分布方程式看作是  $S\%$  的函数。由此,河口水体系中溶存形态分布的计算,可分为两步:

1. 按 G-T 离子缔合模型<sup>[7]</sup>,由文献 [15] 和表 3 所列的方程先计算出混合水体中常量阴离子(主要是  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , 和  $CO_3^{2-}$ ) 随  $S\%$  变化的游离态浓度值。

2. 应用 G-T 模型,由下列方程式可计算出痕量元素的形态分布。

根据质量平衡式,对于任一给定的痕量金属  $M$ , 有:

(1) 金属总浓度:

$$[M]_T = [M] + \sum [ML_n]$$

$$= [M] \left\{ 1 + \sum \beta_n [L]^n \frac{\gamma_M \cdot \gamma_L^n}{\gamma_{ML_n}} \right\}$$

(2) 未络合元素离子的百分数:

$$\% [M] = 100 [M] / [M]_T$$

1) 取自《珠江口海区氯度、盐度、电导及碱度的状况与相互关系》(梁志,王肇鼎)(待发表)。

2) 参见《珠江口污染调查原始数据》,珠江口污染协作组整理汇编。

$$= 100 / \left\{ 1 + \sum \beta_n [L]^n \frac{\gamma_M \cdot \gamma_L^n}{\gamma_{ML_n}} \right\}$$

(3) 络合物  $ML_n$  的百分数:

$$\begin{aligned} \%[ML_n] &= 100[ML_n]/[M]_T \\ &= \sum \beta_n [L]^n \frac{\gamma_M \cdot \gamma_L^n}{\gamma_{ML_n}} / \left\{ 1 + \sum \beta_n [L]^n \frac{\gamma_M \cdot \gamma_L^n}{\gamma_{ML_n}} \right\} \end{aligned}$$

式中  $[M]_T$  为金属总浓度,  $[M]$  为游离金属离子的克分子浓度,  $[ML_n]$  为络合物浓度 (包括单一配位体络合物, 以及  $[ML_iL_j]$  ( $i+j=2, 3, 4$ ) 的混合配位体络合物),  $n$  ( $=1, 2, 3, 4$ ) 为络合级数,  $\beta_n$  为某种离子第  $n$  级络合的稳定常数,  $\gamma_M$  为金属离子的活度系数,  $\gamma_L$  为配位体的活度系数,  $\gamma_{ML_n}$  为络合物的活度系数。

### 三、模型中采用的数值

我们在计算中, 首先选用 Zirino 和 Yamamoto (1972) 的数值<sup>[13]</sup>。

**1. 活度系数 ( $\gamma_i$ )** 现在尚缺少精确测定天然海水中离子及其络合物 (或络合物) 的活度系数的实验方法和计算方法, 一般采用近似方法计算<sup>[11]</sup>。

近来, Whitfield 认为<sup>[13,14]</sup>: 离子络合模型与 Maclnner 规则在处理活度系数时是不相一致的; 并且, 同时使用 Davis 改进的 Debye-Hückel 公式和 Maclnner 规则也是不相容的。Whitfield 提出, 可以采用 Pitzer 方程式计算海水中常量和微量组分的活度系数。但是, 目前 Pitzer 方程式在使用时受到某些数据不足的限制。

因此, 我们在本文中仍采用 Helgeson 的计算公式处理常量和微量组分的单一活度系数<sup>[11]</sup>。Helgeson 计算公式如下:

表 2 常量和痕量组分及其络合物的单一活度系数 ( $\gamma_i$ )

$I$	$5.829 \times 10^{-4}$	0.02397	0.04860	0.1347	0.2403	0.3792	0.5036
$\gamma_{Mg^{2+}}$	0.8989	0.5953	0.5169	0.4108	0.3577	0.3200	0.2982
$\gamma_{Ca^{2+}}$	0.8975	0.5718	0.4838	0.3634	0.3033	0.2615	0.2379
$\gamma_{Na^+}$	0.9729	0.8596	0.8173	0.7434	0.6959	0.6556	0.6291
$\gamma_{K^+}$	0.9727	0.8523	0.8049	0.7198	0.6632	0.6433	0.5842
$\gamma_{SO_4^{2-}}$	0.8960	0.5455	0.4462	0.3089	0.2412	0.1953	0.1701
$\gamma_{CO_3^{2-}}$	0.8963	0.5524	0.4562	0.3233	0.2575	0.2125	0.1877
$\gamma_{Cl^-}$	0.9727	0.8523	0.8049	0.7198	0.6632	0.6154	0.5842
$\gamma_{HCO_3^-}$	0.9729	0.8596	0.8173	0.7434	0.6959	0.6556	0.6291
$\gamma_{Br^-}$	0.9727	0.8523	0.8049	0.7198	0.6632	0.6154	0.5842
$\gamma_{Zn^{2+}}$	0.8975	0.5718	0.4838	0.3634	0.3033	0.2615	0.2379
$\gamma_{Cd^{2+}}$	0.8968	0.5590	0.4657	0.3371	0.2733	0.2293	0.2049
$\gamma_{Pb^{2+}}$	0.8963	0.5524	0.4562	0.3233	0.2575	0.2125	0.1877
$\gamma_{Cu^{2+}}$	0.8975	0.5718	0.4838	0.3634	0.3033	0.2615	0.2379
* $\gamma_I$	0.9729	0.8597	0.8175	0.7440	0.6964	0.6562	0.6299
$\gamma_{II}$	0.8962	0.5502	0.4527	0.3183	0.2518	0.2065	0.1815
$\gamma_0$	0.9999	0.9978	0.9909	0.9874	0.9775	0.9648	0.9536

\*  $\gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_0$  分别为一价、二价、零价络离子的活度系数 (计算时设  $\beta B \pm 1.42$ )

$$\log \gamma_i = -\left(\frac{AZ_i^2 I^{1/2}}{1 + aBI^{1/2}} + B'I\right)$$

式中符号见文献[8]中式(41)。25°C时,  $A = 0.5095$ ,  $B = 0.3284$ ,  $B' = 0.041$ ,  $a$ 值取自 Kielland 表 1<sup>[10]</sup>。我们用 Helgeson 公式进行了计算,在七个站位的离子强度下,常量和痕量组分及其络合物的单一活度系数,如表 2。

**2. 浓度 (m)** 所有离子浓度以重量克分子浓度表示。七个站位估算的常量离子浓度如表 3。

表 3 七个站位的常量离子浓度 (m)

S(‰)	0.0302	1.242	2.518	6.979	12.452	19.647	26.092
Na <sup>+</sup>	1.18×10 <sup>-4</sup>	0.0137	0.0312	0.095	0.163	0.257	0.341
K <sup>+</sup>	1.31×10 <sup>-5</sup>	4.50×10 <sup>-4</sup>	9.03×10 <sup>-4</sup>	2.40×10 <sup>-3</sup>	4.14×10 <sup>-3</sup>	6.01×10 <sup>-3</sup>	7.34×10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup>	4.24×10 <sup>-5</sup>	1.79×10 <sup>-3</sup>	3.68×10 <sup>-3</sup>	0.0104	0.0186	0.0295	0.0395
Ca <sup>2+</sup>	7.58×10 <sup>-5</sup>	4.64×10 <sup>-4</sup>	7.86×10 <sup>-4</sup>	2.09×10 <sup>-3</sup>	3.69×10 <sup>-3</sup>	5.79×10 <sup>-3</sup>	7.66×10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.96×10 <sup>-4</sup>	0.0189	0.0386	0.108	0.194	0.303	0.409
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.64×10 <sup>-5</sup>	1.03×10 <sup>-3</sup>	2.08×10 <sup>-3</sup>	5.67×10 <sup>-3</sup>	0.0100	0.0157	0.0210
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.20×10 <sup>-4</sup>	1.25×10 <sup>-3</sup>	1.30×10 <sup>-3</sup>	1.12×10 <sup>-3</sup>	1.40×10 <sup>-3</sup>	1.59×10 <sup>-3</sup>	2.11×10 <sup>-3</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6.95×10 <sup>-7</sup>	1.01×10 <sup>-5</sup>	1.05×10 <sup>-5</sup>	8.68×10 <sup>-6</sup>	3.22×10 <sup>-5</sup>	7.52×10 <sup>-6</sup>	5.73×10 <sup>-5</sup>
Br <sup>-</sup>	3.78×10 <sup>-8</sup>	2.33×10 <sup>-5</sup>	5.04×10 <sup>-5</sup>	1.49×10 <sup>-4</sup>	2.90×10 <sup>-4</sup>	4.67×10 <sup>-4</sup>	6.13×10 <sup>-4</sup>

**3. 稳定常数 ( $\beta_n$ )** 用于计算的络合物稳定常数为热力学常数。目前,实测天然海水中精确的稳定常数还很困难。因此,只能运用活度系数将离子强度等于零的稳定常数作校正后再进行平衡计算。这些数值取自文献[11, 12, 15],列于表 4。

表 4 用于计算痕量元素形态的络合稳定常数 ( $\log \beta_n$ )<sup>[11, 12, 15]</sup>

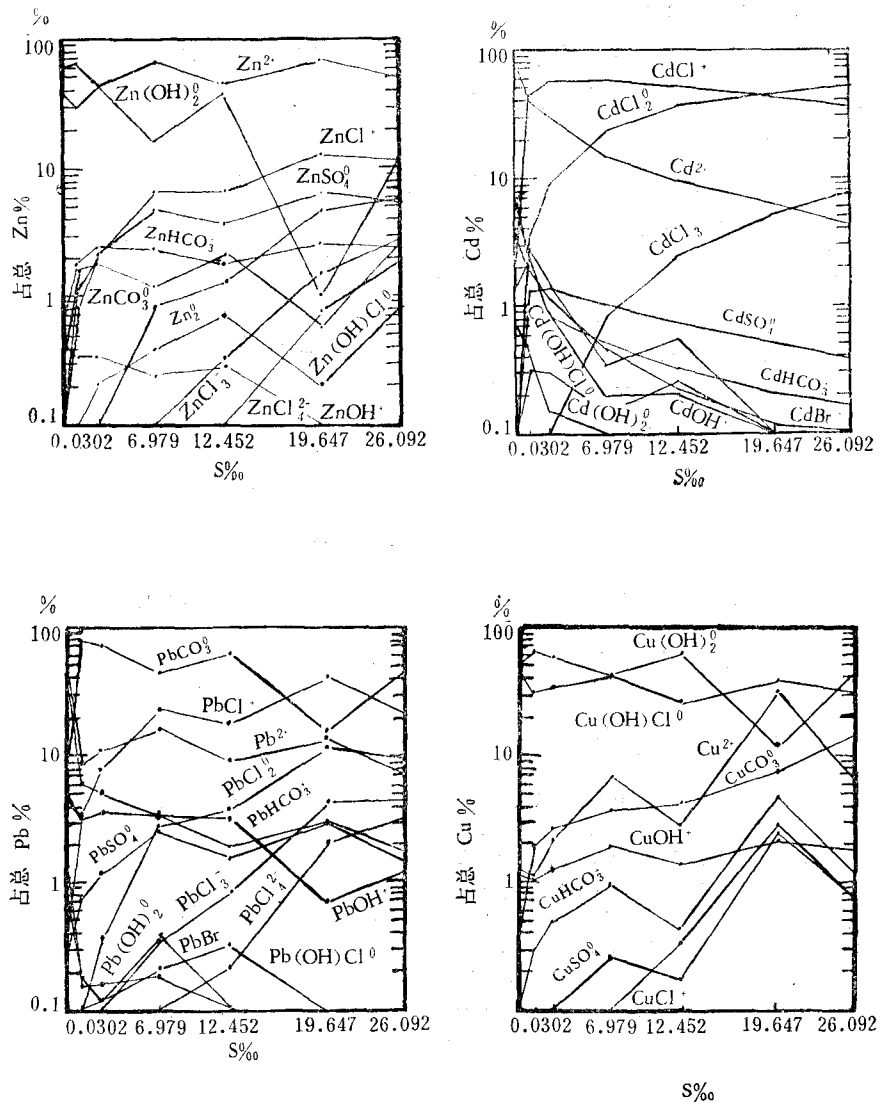
配位体 $\log \beta_n$	Cl <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	(OH)Cl <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>
Zn: $\log \beta_{11}$	0.4	4.4	5.8	2.1	5.3	2.3	0.2
$\log \beta_{12}$	0.61	12.89					
$\log \beta_{13}$	0.53	14.0					
$\log \beta_{14}$	0.2	15.0					
Cd: $\log \beta_{11}$	2.0	5.0	6.1	2.1	5.4	2.3	2.0
$\log \beta_{12}$	2.7	10.6				3.5	
$\log \beta_{13}$	2.1	10.0					
$\log \beta_{14}$		10.0					
Pb: $\log \beta_{11}$	1.6	6.2	6.2	2.9	7.5	2.7	1.6
$\log \beta_{12}$	1.78	10.9				3.47	
$\log \beta_{13}$	1.68	13.9					
$\log \beta_{14}$	1.38	16.3					
Cu: $\log \beta_{11}$	0.02*	6.3	7.9	2.7	6.77	2.3	0.7
$\log \beta_{12}$	-0.7	14.3			10.0		
$\log \beta_{13}$	-2.2	15.0					
$\log \beta_{14}$	-4.4	16.0					

\* 取自 Long (1977)

#### 四、结果与讨论

1. 计算结果, 珠江口海域二价 Zn, Cd, Pb, Cu 的溶存形态分布如图 1—4 所示。

由图 1—4 可知, 在珠江口海域内 ( $S‰ = 0.0302—26.092$ ,  $pH = 6.93—7.84$ ) 四种重金属元素的主要无机溶存形态是 Zn:  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_2^0$ ,  $ZnCl^+$ ; Cd:  $CdCl^+$ ,  $CdCl_2^0$ ,  $Cd^{2+}$ ; Pb:  $PbCO_3^0$ ,  $PbCl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ; Cu:  $Cu(OH)_2^0$ ,  $Cu(OH)Cl^0$ ,  $Cu^{2+}$ 。这与 Long (1977) 的模拟结果相似, 但是, Long 的结果中缺少  $Cu(OH)Cl^0$  形态, 这是由于其模型中未包括混合配位体络合物的缘故<sup>[1]</sup>。由图 4 可见,  $Cu(OH)Cl^0$  始终占有一定优势, 是不可忽视的形态。



2. Zn: 如图 1 所示, 在珠江口海域混合水体中, Zn 的形态特征是游离态  $Zn^{2+}$  占优势。随着  $S‰$  的增加,  $ZnCl^+$  百分比逐渐增大, 相反  $Zn(OH)_2^0$  下降, 而且在  $S‰$  小于

5 区间变化剧烈。同时,  $\text{ZnHCO}_3^+$  的百分比很低, 变化不大。说明珠江口海域中 Zn 的形态主要受海水控制。

3. Cd: 如图 2 所示, Cd 在珠江口海域的形态主要是氯络合物。随  $S\%$  增加,  $\text{CdCl}^+$  与  $\text{CdCl}_2^0$  形态明显占优势。在  $S\% = 0.0302-5.000$  区间,  $\text{Cd}^{2+}$  急剧下降,  $\text{CdCl}^+$  与  $\text{CdCl}_2^0$  迅速上升; 接近河口时 ( $S\% = 19.000-26.000$ )  $\text{CdCl}_2^0$  较  $\text{CdCl}^+$  更占优势, 说明 Cd 的形态分布明显受  $\text{Cl}^-$  离子支配, 不受 pH 变化影响。比较图 1—4, 不难看出  $\text{Cl}^-$  离子作为配位体对 Cd 的络合作用远比其他三种元素强。

4. Pb: 由图 3 可看出, 在珠江口海域内 Pb 的形态分布很突出, 是  $\text{PbCO}_3^0$  占优势。受 pH 影响不大。但是随  $S\%$  变化,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  百分比下降;  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{PbCl}^+$  上升, 而且在接近河口区  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  相互竞争。

5. Cu: 如图 4 所示, 与 Cd 不同, 在珠江口海域  $\text{Cl}^-$  离子对 Cu 的络合作用下降, 因而随  $S\%$  变化  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}^0$  百分比变化小; 相反  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  配位基的作用占明显地位, 而且受 pH 影响较大。

综上所述, 说明四种金属元素在珠江口海域内的形态分布受  $S\%$  影响大, 受 pH 影响较小; 也说明在珠江口河水、海水交混时, 海水的作用占优势。

对于这样的理论研究, 目前尚有一定争议。除了对络合稳定常数如何选用, 活度系数 (尤其是中性络合物的活度系数) 如何计算等以外, 最近有人提出模型还必须考虑  $\text{Cl}^-$  离子对阳离子的缔合作用<sup>[9]</sup>, 这与以往许多化学模型 (如 G-T 模型等) 十分不同。这类问题还有待进一步深入地探讨。本文仅是利用某些实测值, 运用 G-T 模型估算河口水中痕量元素的形态分布。这种估算有局限性, 所得结果只是在一定条件下的一个近似描述。然而, 对于河口海域的海产生物、地质以及环境保护仍有一定意义。

### 参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生, 1977. 海洋中的若干化学问题. 科学通报 22(4-5): 164—181.
- [2] 坪田博行, 1975. 海洋における微量元素, 海洋無機化学 (堀部純男編), 東京大学出版会, pp. 51—74.
- [3] 重松恒行, 1978. 海水の分析, とくに微量成分について. 日本海水学会誌 32(3): 150—157.
- [4] 杉村行勇, 鈴木款, 三宅泰雄, 1978. 海洋における微量金属の化学について. 日本海洋学会誌 34(3): 93—96.
- [5] Dyrssen, D. & M. Wedborg, 1974. Speciation of some heavy metals in the sea (Editor E. Goldberg). pp. 192—194.
- [6] Florence, T. M. & G. E. Batley, 1976. Determination of the chemical forms of dissolved Cadmium, lead and Copper in sea water. *Mar. Chem.* 4(4): 347—364.
- [7] Garrels, R. M. & M. E. Thompson, 1962. A chemical model for sea water at 25°C and one atm. total pressure, *Amer. J. Sci.* 260: 57—66.
- [8] Helgeson, H. C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, *Amer. J. Sci.* 266: 729—804.
- [9] Johnson, K. S. & R. M. Pytkowicz, 1979. Ion association of chloride sulphate with sodium, potassium, magnesium, and calcium in sea water at 25°C. *Mar. Chem.* 8(1): 87—93.
- [10] Kielland, J., 1937. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 59: 1675—1678.
- [11] Long, D. T. & E. E. Angino, 1977. Chemical speciation of Cadmium, Copper, lead and Zinc in mixed freshwater, seawater, and brine solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41(9): 1183—1191.
- [12] Sillen, L. G. & A. R. Martell, 1964. Stability constants of metal ion complexes. Chem. Soc. (London), Spec. publ., p. 17(1964, Supp. 1971).

- [13] Whitfield, M., 1975. An improved specific interaction model for seawater at 25°C and 1 atm., *Mar. Chem.* **3**(3): 197—213.
- [14] ———, 1975. The extension of chemical models for sea water to include trace components at 25°C and 1 atm. pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**(11): 1545—1557.
- [15] Zirino, A. & S. Yamamoto, 1972. A pH-dependent model for the chemical speciation of Copper, Zinc, Cadmium, and lead in sea water, *Limnol. Oceanogr.* **17**(5): 661—671.

## THE ESTIMATION OF DISSOLVED Zn (II), Cd (II), Pb (II) AND Cu (II) IN THE ZHUJIANG RIVER ESTUARY

Wang Zhaoding

(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica)

### ABSTRACT

This article is to use Garrels-Thompson's ion-association model to estimate the dissolved species, the divalent Zinc, Cadmium, Lead, and Copper and their distribution in the Zhujiang River (the Pearl River) estuary. The trace element association with inorganic ligands  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{Br}^-$  was studied at  $S_{\text{‰}}0.0302$ —26.092, pH 6.93—7.84, 25°C and 1 atm. pressure. The important dissolved species are as follows:

- (1) Zn:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ , and  $\text{ZnCl}^+$ ;
- (2) Cd:  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2^0$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- (3) Pb:  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{PbCl}^+$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- (4) Cu:  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}^0$ , and  $\text{Cu}^{2+}$ .