

# 天山及青藏高原天然水中的痕量金属离子 ——天然水痕量金属离子均匀分布规律的证实\*

顾宏堪 刘明星 李国基

包万友 张首临

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

**提要** 痕量 Zn, Cd, Pb, Cu 离子的浓度在天山和青藏高原天然水中以及在东海海水中都是相似的。在淡水中的平均浓度分别为 Zn 5.7, Cd 0.092, Pb 0.048, Cu 1.1 ppb。这说明天然水中痕量金属离子均匀分布规律是客观存在的。

顾宏堪和刘明星发现, 在未污染的中国近海海水及河口水中, 痕量金属离子  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  和  $Bi^{3+}$  的浓度及其基本形式是相似的<sup>[3,4]</sup>, 从而判断这些离子可能在整个天然水中呈均匀分布状态; 天然水循环必然伴随着这些离子, 包括海水在现场条件下的蒸发; 在天然水 pH 条件下, 离子与悬浮体之间没有重要的平衡转移; 离子随水循环可能是由于水的携带, 不依赖于离子本身的蒸发能, 因而不存在热力学的可能性问题。

顾宏堪等应用他们建立的防吸附物理涂汞电极反向极谱法所测者, 仅为自由离子及不稳定络离子, 而对悬浮体中的离子则没有测出其有何影响<sup>[1,2,5,9]</sup>。

Goldberg 指出, 重金属可能由于一未知效应而自海表面转移到大气, 这是一个谜<sup>[8]</sup>。

顾宏堪等为了证实  $Zn^{2+}$  等痕量金属离子在天然水中呈均匀分布的判断, 于 1982 年 5—6 月在天山及青藏高原进行了考察, 就地分析了天然水中  $Zn^{2+}$  等的离子浓度。现将考察结果报告如下。

## 一、区域及方法

考察区域及取样点如图 1 所示。

分析方法系采用顾宏堪等建立的防吸附物理涂汞电极反向极谱<sup>[1,2,5,9]</sup>, 该系统由三部分构成: 防吸附膜物理涂汞电极及单池示差电解池系统。

电极防吸附膜系一网状结构的褐藻酸或褐藻酸钙盐膜, 由 1.0% 的褐藻酸钠与 0.10N HCl 或饱和  $CaCl_2$  在电极上反应生成。金属离子可通过膜, 而悬浮体不能通过, 借以保持电极表面的洁净及灵敏度。物理涂汞电极系先将银丝在 1:1 的  $HNO_3$  中处理, 然后以物理方法涂以汞膜。用示差极谱仪对单池双极示差反向极谱进行测定。海水样品 25 ml,

\* 中国科学院海洋研究所海洋调查研究报告第 1216 号。

本文英文稿 "Some trace metal ions in natural waters of Tianshan Mountains and Qinghai-Tibet Plateaus" 已发表于《Chinese Journal of Oceanology and Limnology》1985, Vol. 2, No. 1。

收稿日期: 1983 年 5 月 20 日。

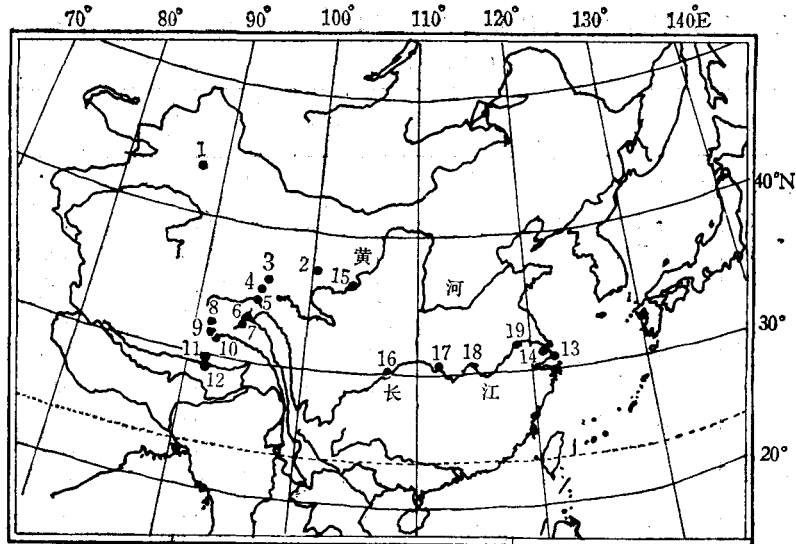


图1 考察区域及取样点

—1.3 V 预电解 3—5 分钟。测定海水中的  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  时不加任何试剂。测定淡水时加一半海水作为极谱底液,混合水样仍保持着海水的 pH 值不变。

聚乙烯水样桶(海上用 5 升,陆上用 100 ml)及有机玻璃采水器(海上用 2.5 升,陆上直接采水)在使用前均经海水浸泡数次,以使金属离子在器壁上的吸附与解吸达到平衡而避免其影响。海上分析于取样后在船上立即进行。陆上分析就地进行,时间一般不超过 1—3 天。

由上述方法可知,所测定的金属形式,仅为自由离子及不稳定络离子。稳定络离子难以在 -1.3V 的电极上电解还原。水样保持在天然水 pH 范围内,并且不加任何试剂,因而从稳定络离子及悬浮体中释出金属自由离子是不重要的。取样及贮存中污染与吸附的影响也已避免。

如果水样较长时间地与酸或其它试剂接触,则将从稳定络离子及悬浮体中部分地释出金属自由离子。原子吸收光度法将使稳定络离子及微细悬浮体原子化。这都会使结果增高。反之,如用酸预先洗水样瓶,则洁净的瓶壁会吸附水样中的金属离子而使之浓度降低<sup>[6,11]</sup>。

## 二、结果及讨论

分析结果列于表 1 中。为便于比较,同时列出海水及其它区域的分析结果。

分析结果表明,天山及青藏高原天然水中  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  离子(自由离子及不稳定络离子)的浓度是近似的,并且与海水相一致。这证实作者所判断的“天然水痕量金属离子均匀分布规律”是客观存在的。

淡水中痕量金属离子浓度的平均值及变化幅度为  $Zn^{2+}$   $5.7 \pm 26\%$ ,  $Cd^{2+}$   $0.092 \pm 41\%$ ,  $Pb^{2+}$   $0.048 \pm 23\%$  及  $Cu^{2+}$   $1.1 \pm 18\%$  ppb。东海我国近海水痕量金属离子浓度平均为  $Zn^{2+}$  7.3 (1977 年为 5.5),  $Cd^{2+}$  0.12,  $Pb^{2+}$  0.036 及  $Cu^{2+}$  0.94 ppb。



表 1 (续)

站号	采样日期	样 品	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
7		通天河	4.0		0.047	1.3	
			4.5		0.041	1.0	
			2.9	0.068	0.054	1.0	
			5.4	0.089	0.031	0.94	
				0.084		1.3	
8		布曲河			0.058	1.0	
			6.5	0.042	0.041	1.1	
			9.7	0.084	0.070	0.81	
9	6月2日	扎加藏布河	6.0		0.084	1.3	
			7.8	0.042	0.035	0.94	
			6.5	0.068	0.041	1.0	
10	6月3日	怒江	3.0		0.041	1.1	
			6.1	0.084	0.040	1.0	
			2.0		0.049	0.81	
11		拉萨河(市外)	9.1	0.14	0.10		
			6.1	0.084	0.035	1.1	
			6.5		0.068	1.2	
12	6月5日	雅鲁藏布江	3.6	0.084	0.035		
			3.6	0.073	0.035		
			4.4	0.084	0.070	1.3	
4	6月8日	雅鲁藏布江	5.5	0.084		1.3	
			7.8	0.084	0.070	1.3	
			4.4	0.084	0.037	0.63	
			范围	2.0-9.7	0.042-0.14	0.029-0.084	0.63-1.6
			平均	5.4	0.074	0.051	1.1
13	5月29日	青藏高原泉水					
			格尔木	7.8	0.080	0.052	0.95
			纳赤台	9.1	0.042	0.043	1.0
14	6月5日	拉萨	9.1	0.068	0.076	1.3	
			3.9	0.080	0.029	1.0	
			3.9	0.084	0.062	1.6	
13	6月14日	重庆泉水	2.7	0.11	0.060	0.88	
			7月	浙江普陀山泉水	8.6	0.11	0.030
14	1983年 4月3日	江苏灵谷洞泉水	4.8	0.10	0.028	0.80	
			范围	2.7-9.1	0.042-0.11	0.028-0.076	0.76-1.6
15	1982年 5月18日	黄河水(刘峡口)	平均	6.2	0.084	0.048	1.0
			4.6		0.10		
16	6月14日	长江水	6.1		0.074		
			重庆		0.16	0.023	0.94
					0.11	0.041	0.94
17	6月15日	万县	2.0	0.063	0.041	0.88	
				0.16	0.022	1.1	
17	6月16日	巴东	9.7		0.062	0.94	
				0.063	0.070		

表 1 (续)

站号	采样日期	样 品	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
18	6月17日	汉口	2.7	0.060	0.040	1.1
19	6月19日	南京	8.4	0.11	0.044	0.46
		范围	2.0-9.7	0.060-0.16	0.020-0.070	0.46-1.1
19	11月30日	平均	5.7	0.11	0.043	0.85
		吉林向水水库	5.8	0.10	0.030	0.90
		平均值范围	4.2-7.1	0.060-0.13	0.037-0.059	0.94-1.3
		总平均(ppb)	5.7	0.092	0.048	1.1
		变化幅度(<±%)	26	41	23	18
1982年 6-7月	1982年 6-7月	东海海水	6.5-9.8	0.11-0.17	0.030-0.050	0.70-1.2
		范围	7.3	0.12	0.036	0.94

天然水中痕量金属离子的均匀分布表明,天然水循环几乎定量地伴随着这些离子。雨水主要来自海水的蒸发,因而海水在天然条件下的蒸发必定伴随这些离子。河水主要来自雨水并随后排入海中。天然水中痕量金属离子与其悬浮固相之间,没有重要的平衡转移,否则,天然水中金属离子浓度就不会相似,特别在含悬浮体多及 pH 变化较大的河口中。在天然水循环中,痕量金属离子可能系水所携带,不决定于它本身的能量,因而不存在热力学可能性的问题。如果痕量金属离子由本身的能量自海水蒸发到大气,则金属离子必定在海水及雨水中有一平衡浓度,而不可能在整个天然水中其浓度相似。根据不同水样获得相同的极谱特性(如峰高及峰形等),可见痕量金属离子在天然水中的基本离子形式无重要变化。如,用本文方法可测出的 Pb<sup>2+</sup> 自由离子及 Pb<sup>2+</sup> 不稳定络离子。后者 Pb<sup>2+</sup> 与各种负离子之间的结合可能是松散的,是不断在相互交换的。

痕量金属离子在天然水中的均匀分布规律之所以不易被发现,主要是分析方法及污染与吸附的问题。许多分析方法所给予的分析结果包括了部分自稳定络离子及悬浮体中释出的离子,因而给予含悬浮体等多的河水及跃层处海水以高的结果。如,用酸及试剂处理水样以及用原子吸收法分析等,均可能导致这一结果。河水、沿岸水及表层海水的污染,也得到了河水等含金属离子高的结果,而掩盖了离子均匀分布。反之,用酸预先洗样品瓶,则结果会因吸附而偏低。然而,Chow 等(1978)所收集的资料表明<sup>[7]</sup>,大西洋、太平洋及地中海 1000 m 以下 Pb 含量为 0.03±0.01 ppb(同位素稀释法);格陵兰雪中 Pb 含量 1940 年以前为 0.04±0.02 ppb(随后由于工业污染而增至 20 ppb),这与本文所列出的数据相一致。

据热力学理论计算,重金属离子如 Pb<sup>2+</sup>及 Cd<sup>2+</sup>等的蒸发能是比较大的( $\Delta G^0 > 1.4\text{eV}$ ),它们在常温下的蒸发是可以忽略的<sup>[10]</sup>。然而痕量金属离子在天然水中的均匀分布表明,它们是可以转移的。它们可能不是本身蒸发,而是水的携带。因而,热力学平衡理论在水溶液痕量体系物理-化学过程中的适用性必须考虑,它不同于常量体系;而在痕量体系中,自由能  $\Delta G^0$  则不足以直接判断一个物理-化学过程进行的可能性。

## 参 考 文 献

- [1] 顾宏堪、刘明星, 1973. 物理涂汞电极单池示差反向极谱. 分析化学 **1**(1): 15—22.
- [2] 顾宏堪、刘明星, 1974. 物理涂汞电极单池示差反向极谱法在天然海水分析中的应用 I. 天然海水中锌、铅、铜的测定 II. 天然海水中镉的测定. 分析化学 **2**(3): 175—182.
- [3] 顾宏堪、刘明星、包万友等, 1978. 中国近海海水中几种微量金属离子的分布研究. 海洋科学集刊 **13**: 1—7.
- [4] 顾宏堪、刘明星、张星君等, 1978. 关于海水中微量金属离子的浓度. 海洋科学集刊 **14**: 23—27.
- [5] 顾宏堪、刘明星、包万友, 1980. 电极防吸附膜研究. 化学学报 **38**(4): 381—386.
- [6] Bruland, K. W., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **47**: 176—198.
- [7] Chow, T. J., 1978. Lead in natural waters. In *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (J. O. Nriegu, ed.), Elsevier/North-Holland Biomedical Press, pp. 185—218.
- [8] Goldberg, E. D., 1978. Climate and the composition of surface ocean waters. In *Advances in Oceanography* (H. Charnock and S. G. Deacon, ed.), Plenum Press, pp. 49—63.
- [9] Gu Hongkan, Liu Mingxing and Bao Wanyou, 1982. Anti-adsorption physically coated mercury film electrode for inverse polarography. *Chin. J. Oceanol. Limnol.* **1**(1): 76—81.
- [10] Savchenko, A., V. Smirnov and P. Svirskunov, 1979. Evaporation of impurity ions from solutions into the air. *Water, Air and Soil Pollution* **12**: 407—415.
- [11] Schaule, B. and C. C. Patterson, 1980. The occurrence of lead in the Northeast Pacific and the effects of anthropogenic inputs. In *Lead in the Marine Environment* (M. Branica and Z. Konrad, ed.), Pergamon Press, pp. 31—43.

**SOME TRACE METAL IONS IN NATURAL WATERS OF  
TIANSHAN MOUNTAINS AND QINGHAI-TIBET PLATEAU  
—AN EVIDENCE OF THE HOMOGENEOUS DISTRIBUTION OF  
TRACE METAL IONS IN NATURAL WATERS\***

Gu Hongkan   Liu Mingxing   Li Guoji   Bao Wanyou   and   Zhang Shoulin  
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

ABSTRACT

The concentrations of Zn, Cd, Pb, Cu ions are shown to be similar in natural waters of Tianshan and Qinghai-Xizang (Tibet) plateau as well as in the sea. The metal speciation showed no significant changes throughout the natural water cycle.

The average and variability of concentrations of trace metal ions in fresh water are respectively  $Zn^{2+}$   $5.7 \pm 26\%$ ,  $Cd^{2+}$   $0.092 \pm 41\%$ ,  $Pb^{2+}$   $0.048 \pm 23\%$ , and  $Cu^{2+}$   $1.1 \pm 18\%$  ppb. The average concentrations in East China Sea water are  $Zn^{2+}$  7.3 (5.5 in 1976),  $Cd^{2+}$  0.12,  $Pb^{2+}$  0.036, and  $Cu^{2+}$  0.94 ppb.

The phenomenon of a homogeneous distribution of trace metal ions in natural waters shows that the metal ions are carried in the water cycle. The rain water derives mainly from the evaporation of sea water; thus, the evaporation must carry trace metal ions from the sea into the air. The river water derives mainly from rain.

\* Contribution No. 1216 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

water and runs into the sea. No significant equilibration transfer takes place between trace metal ions and particulate phases at the pH of natural waters.

In the natural water cycle the trace metal ions are carried with the water. The transfer is not determined by the energy of the metal ions and, consequently, the thermodynamics do not present a problem. When an ion occurs at trace concentrations the influence of the environment (the medium) will be of great importance, and the ion will not observe the rates of thermodynamic equilibrium theory. It may be concluded that the thermodynamic theory does not apply directly to physico-chemical processes at trace levels. In this case the free energy,  $\Delta G^\circ$ , can not be used directly to predict the feasibility of physico-chemical processes.