

南极洲万达盐湖中的痕量金属*

——一个封闭湖盆中痕量金属垂直迁移模式

于昇松

(中国科学院盐湖研究所, 西宁810008)

W. J. Grenn P. A. Nixon

(美国俄亥俄州迈阿密大学)

摘 要

万达湖(Vanda Lake)位于南极洲赖特谷(Wright Valley),它是一典型的双季回水的 CaCl_2 型盐湖. 本文基于该盐湖水溶液的某些化学和物理性质,阐述了湖水中的痕量金属 Fe, Mn, Pb, Cr, Cu, Co, Ni 和 Cd 浓度随水深变化的垂直地球化学分布,讨论了湖水中的这些痕量金属的垂直迁移作用,并试图建立一封闭的氯化物型盐湖水中痕量金属垂直迁移模式.

关键词: 南极洲, 痕量金属, 离子活度积

一、万达湖概况

万达盐湖位于南极横断山脉的赖特谷($77^{\circ}32'S$, $161^{\circ}31'E$). 湖呈东西向延伸,北、南两侧分别与阿斯加德和欧林巴斯山峰的高岩墙相接. 湖区周边的高处是由砂岩和粗玄岩覆盖(由煌斑岩侵入的中生代及古生代的花岗岩系岩层组成). 湖盆是由4次冰川创蚀作用形成的. 现代万达湖,长5.6km、宽1.5km,最大水深达68.8 m(位于湖西侧凹陷处). 湖水面终年被厚4 m的冰层覆盖,冰面海拔123 m.

万达湖是一典型的双季回水湖,湖水分两层,54 m水深以上是淡水,其下为卤水.

发源于下赖特冰川的阿尼克斯河(Onyx River)是该封闭湖盆的唯一地表水补给源,流长28 km,每年12月中旬到翌年2月上旬(计6周),从盆地东缘注水入湖,年迳流量 $2 \times 10^9 \text{ L}$ (图1).

1991年3月6日收到修改稿.

* 美国科学基金会(NSF)为该研究项目提供了资助.

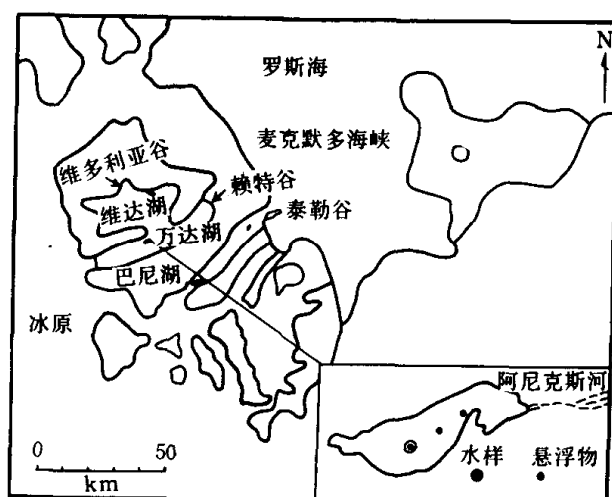


图 1 万达湖及取样点的位置

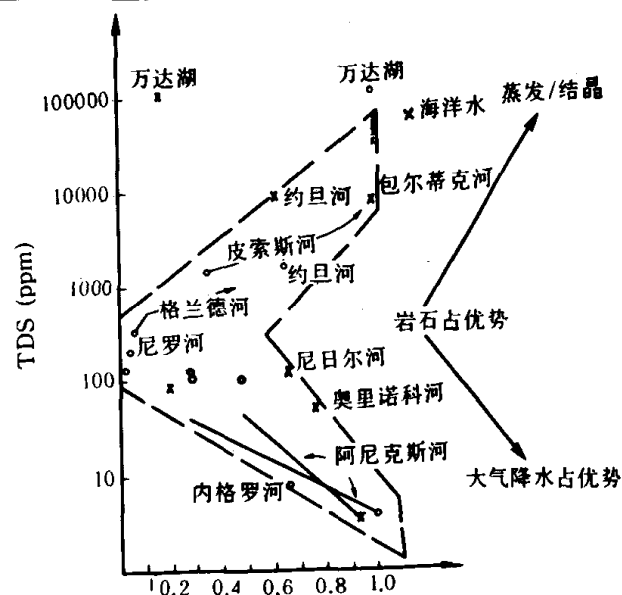


图 2 万达湖水的地球化学类型

(x — $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})$, o — $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3)$)

二、湖水溶液性质

万达湖属蒸发积盐型盐湖。它的入流河,阿尼克斯河属降水积盐型水系^[1]。这种类型的湖泊和入流水系极有利于湖泊水的积盐和化学演化(图 2)。湖水温度随水深增加而增高,0—15 m 水深,水温 0—8°C; 15—40 m, 8—9°C, 以上水层的水温变幅甚小,基本稳定;从 40 m 水深开始,水温随水深增加较快,40 m—湖底,9—25°C。湖水的总含盐量随水深增加而增大,湖上部淡水的最小含盐量仅 0.547 g/L(湖表水),下部卤水的最大含盐量达 123.96 g/L,阿尼克斯河水总含盐量为 0.052 g/L。湖水的 pH 值随湖水深增加而减小,上部淡水 pH 值为 7—8,中性偏碱,下部卤水为 5—6,呈弱酸性,阿尼克斯河水为 7.2。根据实测的氧化还原电位(Eh)值换算成(25°C)标准状态下的 pE 值:上部淡水为 7—8,属氧化环境水,下部卤水为 (−2)—(−3),为还原环境水。从 60 m 湖水深处开始出现 H_2S ,其浓度随水深增加而增加,62 m 处为 $105 \mu\text{mol/L}$,63 m 为 $245.8 \mu\text{mol/L}$,64 m 为 $469.5 \mu\text{mol/L}$,65 m 为 $726.8 \mu\text{mol/L}$,68.5 m 达 $1012.3 \mu\text{mol/L}$ 。湖水中溶解氧的浓度随水深增加而减小,湖表水为 $536 \mu\text{mol/L}$,51 m 水深处为 $480 \mu\text{mol/L}$,57 m 为 $18 \mu\text{mol/L}$,57 m 以下直至湖底,溶解氧消失。根据湖水中的 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 及 HCO_3^- 7 种主要离子浓度,湖水水盐化学平衡体系^[3]。上部淡水为 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- — H_2O ,下部卤水为 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ // Cl^- — H_2O 。据 Eugster 分类法^[2],上部淡水为 $\text{Na}-\text{Ca}-(\text{Mg})-\text{Cl}-(\text{HCO}_3)$ 型;下部卤水为 $\text{Ca}-(\text{Mg})-(\text{Na})-\text{Cl}$ 型类。该类型水在饱和状态下,易沉淀出南极石($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及溢晶石($\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$)等。据 Valyashko 分类法,该湖水为氯化物型。

三、样品的采集、处理及测试方法

1. 水样的采集

1986 年 12 月 19 日,使用一聚乙烯制的定深取样器,在湖的西侧的最大水深处的同一地点,定深采集了湖水样品,45 m 水深以上,取样间距为 10 m,45 m 以下直至湖底,取样间距为 1 m。河水样是在距湖 1 km 的河上设的三角堰处采集的。对于总痕量金属的分析,采样用的瓶

子,首先用 10% 硝酸溶液持续浸泡一周,用 1% 超纯硝酸溶液浸泡 24 h,再用蒸馏水及湖水(或河水)冲洗后,方可取样. 对于溶解痕量金属的分析,使用一聚乙烯的 3L 容量的密封过滤装置,使水很快地通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径的微孔滤膜过滤来收集水样. 在每 1L 样品中加入 5 ml 的超纯硝酸,并且塞紧瓶盖.

2. 水样的富集萃取

使用吡咯烷二硫代氨基甲酸胺(APDC)和二乙基二乙二硫代氨基甲酸胺(DDDC)作为螯合剂把样品中的痕量金属萃取在 10ml 甲基异丁基酮(MIBK)中,用柠檬酸和柠檬酸钠缓冲液调节 pH 在 5 左右. 将痕量金属再回萃到 4N 硝酸里以保证一稳定基质.

3. 悬浮物

1986 年 12 月,在湖西侧凹陷区与湖水样同一采集点的 45m, 60m, 65m 及邻近区的 12m, 32m 水深处,分别投放沉积物捕集器,于 1988 年 2 月回收,取得悬浮物样品(在平面上,水中悬浮物的流量及痕量金属浓度变化不大,可用不同点的样品比较).

对悬浮物样品采用 Tessier, A. 和 Solomons, W. 及 Förstner, U. 等的 6 步连续化学萃取法处理. 第一步,可交换阳离子相,指被吸附在粘土等颗粒表面上的痕量金属;第二步,碳酸盐相,指被束缚在碳酸盐上的痕量金属;第三步,易还原相,指被束缚在锰的氧化物和非结晶的铁的氢氧化物上的痕量金属;第四步,半还原相,指被束缚在非结晶的和结晶较差的铁的氢氧化物上的痕量金属;第五步,有机质相,指被束缚在有机质上的痕量金属;第六步,残渣相,位于硅酸盐矿物晶格中的痕量金属.

样品用 IL951 石墨炉 PE3030 原子吸收分光光度计测定.

四、湖水中痕量金属浓度的垂直分异

万达湖水中痕量金属浓度随水深度的增加,存在着明显的变化规律,浓度曲线的变化形状可表示为:“”,即随水深的增加,湖水中的痕量金属浓度可明显地分为 4 个区(表 1, 2 和图 3, 4). I 区: 水中痕量金属浓度最低,浓度变化幅度也小,为低痕量金属浓度的氧化环境淡水;II 区: 水中痕量金属浓度随水深增加而飞跃地增加,浓度变幅极大,为较高痕量金属浓度的第一化跃层水;III 区: 水中痕量金属浓度最高,浓度变幅却小,为高痕量金属浓度的卤水;IV 区: 水中痕量金属浓度随水深增加而急剧减小,浓度变幅较大,为中等痕量金属浓度的第二化跃层还原环境卤水. 总之,(1)在上部湖水和底层湖水中的痕量金属浓度较低,而处于中间湖水层中的较高;(2)对水中所有的痕量金属浓度而言,4 个区的水深分布范围尽管有小的差异,但基本一致;(3)I 区的水深分布范围较大,水层最厚达 54 m,而 II, III 和 IV 区的水深分布范围较小.

五、湖水中痕量金属的垂直迁移

湖水溶液的性质控制着水中痕量金属固相颗粒的形成及解释,而固相颗粒的形成及解释又直接影响着水中痕量金属的垂直迁移.

1. 悬浮物对湖水中痕量金属垂直迁移的控制

由表 3 和图 5 明显看出:(1)随湖水深度增加,水中悬浮物的流量(Q)及悬浮物上的痕量金属含量(C_1)、总浓度量(T)逐渐减小,而湖水中的痕量金属含量却逐渐增加,呈相反的变化趋势,这充分反映出,在下部湖水中,固相颗粒瓦解的同时,释放出来的痕量金属增加着水中的

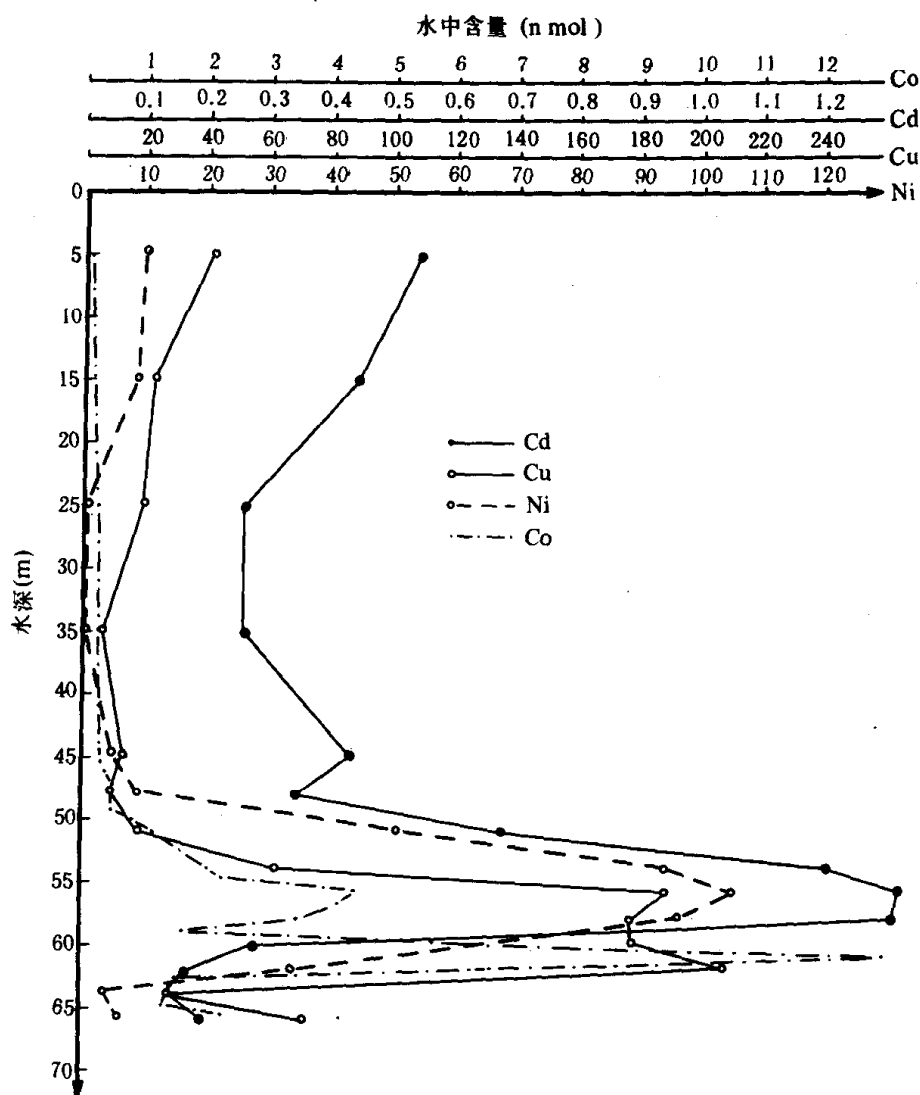


图 3 (a) 万达湖水中 Fe, Mn, Pb, Cr 浓度随水深的变化

痕量金属浓度 (仅在 60 m 以下的湖水中, 由于痕量金属硫化物的形成, 而使水中悬浮物流量及其上的痕量金属浓度总量稍微增加, 对应的湖水中痕量金属浓度稍微减小); (2) 悬浮物中的痕量金属含量 (C_1) 与湖水中痕量金属含量 (C_2) 间之比例系数值 (P) 随水深增加而逐渐减小, 并且它的对数值与湖水中痕量金属含量的对数值之间呈良好的正向直线相关, 因水中痕量金属浓度的对数值为负值, 所以说, 随湖水中悬浮物的痕量金属含量的增加, 而水中痕量金属含量减小。

2. 垂直迁移动力学

(1) 铁离子 在 I 区湖水中, 水中铁离子可形成多量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固相颗粒悬浮于水中, 随湖水深增加, 进入 II 区湖水中, 氢离子浓度增加, 化学反应式 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 有利于向右方向进行, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固相颗粒瓦解, 并释放出多量的 Fe^{2+} 离子入湖水中, 使湖水中溶解态的 Fe^{2+} 浓度急剧增加。进入 III 区, 湖水中的铁离子浓度稳定一最大值。在 IV 区的强还原环境湖水中, 由于多量的 H_2S 气体出现, 湖水中高浓度的 Fe^{2+} 与 HS^- 离子相互作用而生成铁的硫化物固体颗粒, 反应式为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{FeS}_2 + 2\text{H}^+$ 及 $3\text{Fe}^{2+} + 4\text{HS}^- = \text{Fe}_3\text{S}_4 +$

2H^+ , 或 $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{FeS} + \text{H}^+$. 计算结果(表 4)表明, 在 IV 区湖水中, FeS_2 及 Fe_3S_4 的离子活度积(IAP)远大于它们各自的热力学溶度积(K_{sp}), 即它们在湖水中已达饱和, 可以形成固相颗粒而迁出水中的 Fe^{2+} 离子, 而使水中铁浓度又稍降低.

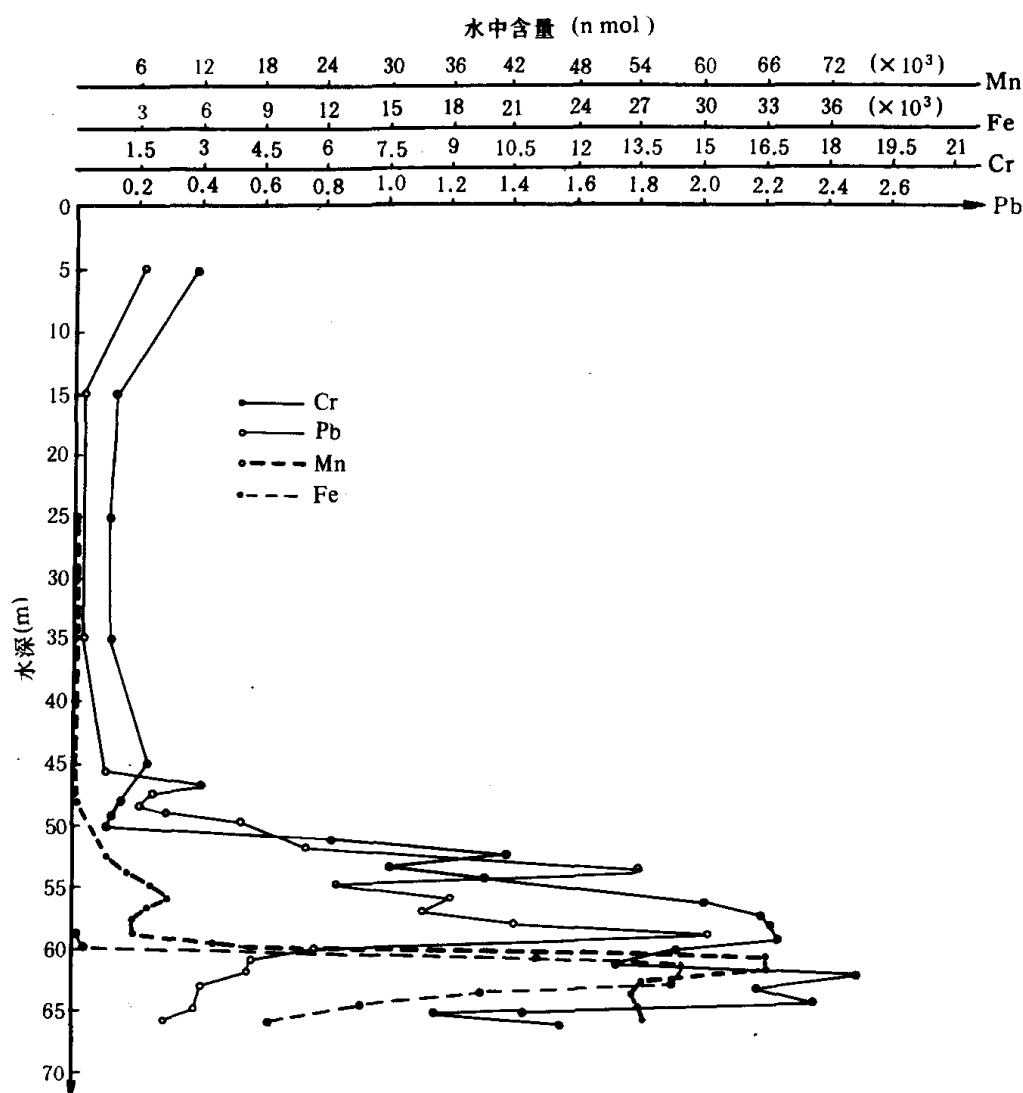


图 3(b) 万达湖水中 Cu, Co, Ni, Cd 浓度随水深的变化

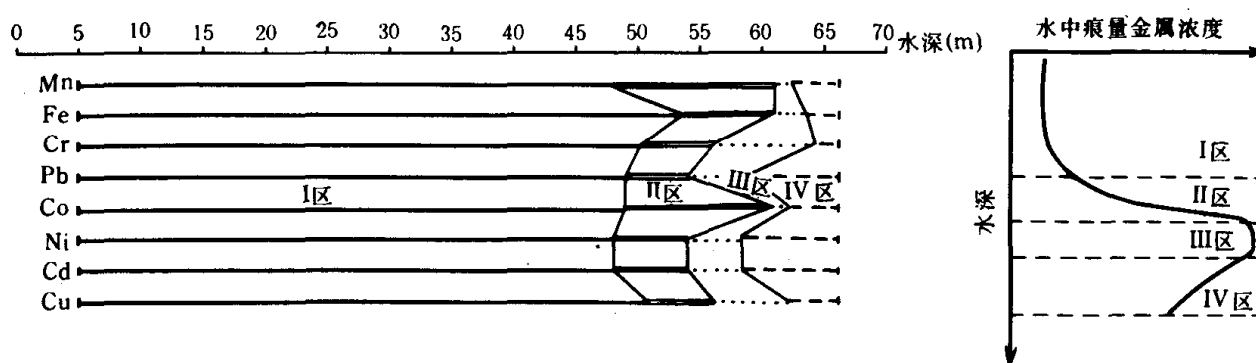


图 4 万达湖水中痕量金属浓度的垂直变化分区

表 1 万达湖水中痕量金属浓度的垂直变化*

水深 (m) \ 元素	Co	Pb	Cr	Cd	Cu	Ni	Fe	Mn
	非过滤水	非过滤水	非过滤水	非过滤水	非过滤水	非过滤水	过滤水	过滤水
5	0.05	0.21	2.90	0.54	41.01	10.15	16	12
15	0.053	0.02	0.96	0.44	22.57	9.1	23	15
25	0.24	0.02	0.77	0.26	19.97	0.66	41	34
35	0.25	0.02	0.85	0.26	6.17	<0.34	9	42
45			1.77	0.43	12.70	4.8	18	72
45.7	0.26	0.09						
46								
46.6	0.29	0.40						
47.5	0.42	0.24						
48			1.04	0.34	8.89	8.82	19	130
48.5		0.20						
49		0.29	0.81					
49.4	0.44							
50		0.53	0.81					
50.3	0.74							
51			6.15	0.68	18.73	51.45		546
51.3	1.1							
52		0.73	10.39					14.4×10^2
52.2								
53			7.50					27.7×10^2
53.2								
54		1.8	9.81	1.21	62.74	94.55	16	50.8×10^2
54.1								
55	2.2	0.83						71.8×10^2
56	4.4	1.2	15.19	1.33	188.99	106.0		74×10^2
57	4.1	1.1	16.54					65.2×10^2
58	3.4	1.4	16.73	1.32	178.29	96.6	73	48.6×10^2
59	1.6	2.2	16.92					56.3×10^2
60	5.7	0.76	14.42	0.28	179.39	60.31	251	13.6×10^3
61	13.0	0.56	12.89				22.1×10^3	68.3×10^3
62	6.6	0.55	18.66	0.17	208.18	34.24	29.2×10^3	68.3×10^3
63	1.5	0.40	16.35				28.5×10^3	54.4×10^3
64	1.5		17.69	0.15	27.92	3.71	19.1×10^3	53.7×10^3
65	1.3	0.39	8.66				13.5×10^3	54.4×10^3
66	2.2	0.28	11.73	0.20	72.29	6.08	9.36×10^3	56.4×10^3

* 单位为 n mol.

表2 万达湖水中痕量金属浓度的垂直变化分区($\mu\text{g/L}$)[illegible]

表 3 万达湖水及悬浮物中痕量金属含量的对比

项目		湖水深(m)	12	32	45	60	65
		湖水比重	0.999	0.999	0.999	1.04	1.07
Cr	悬* 浮物	Q	120×10^3	67×10^{-3}	14×10^{-3}	8×10^{-3}	30×10^{-3}
		C_1	54.3	44.9	53	13.2	7.4
		T	6.5	3.0	0.74	0.11	0.22
	湖水	C_2	5.1×10^{-5}	4.4×10^{-5}	9.2×10^{-5}	7.2×10^{-4}	4.2×10^{-4}
		$\log C_2$	-4.3	-4.4	-4.0	-3.1	-3.4
	系数	$P(=C_1/C_2)$	1.1×10^6	1×10^6	5.8×10^5	1.8×10^4	1.76×10^4
		$\log P$	6.0	6.0	5.8	4.3	4.2
Cu	悬 浮物	Q	120×10^{-3}	67×10^{-3}	14×10^{-3}	8×10^{-3}	30×10^{-3}
		C_1	119.3	118.7	142.8	49.6	17.6
		T	14.3	8.0	2.0	0.36	0.53
	湖水	C_2	1.4×10^{-3}	3.9×10^{-4}	8.1×10^{-4}	1.1×10^{-2}	4.3×10^{-3}
		$\log C_2$	-2.9	-3.4	-3.1	-2.0	-2.4
	系数	P	8.5×10^4	3×10^5	1.8×10^5	4.5×10^3	4.1×10^3
		$\log P$	4.9	5.5	5.3	3.7	3.6
Ni	悬 浮物	Q	120×10^{-3}	67×10^{-3}	14×10^{-3}	8×10^{-3}	30×10^{-3}
		C_1	53.4	50.2	59.8	13.4	6.7
		T	6.4	3.4	0.84	0.11	0.20
	湖水	C_2	5.3×10^{-4}	2.0×10^{-5}	2.8×10^{-4}	3.4×10^{-3}	2.7×10^{-4}
		$\log C_2$	-3.3	-4.7	-3.6	-2.5	-3.6
	系数	P	1×10^5	1.7×10^5	2.1×10^5	3.9×10^3	2.5×10^4
		$\log P$	5.0	5.2	5.3	3.6	4.4
Co	悬 浮物	Q	120×10^{-3}	67×10^{-3}	14×10^{-3}	8×10^{-3}	30×10^{-3}
		C_1	23.9	19.4	19.8	4.3	2.4
		T	2.87	1.30	0.28	0.03	0.07
	湖水	C_2	3.1×10^{-6}	1.5×10^{-5}	1.5×10^{-5}	3.2×10^{-4}	7.2×10^{-5}
		$\log C_2$	-5.5	-4.8	-4.8	-3.5	-4.1
	系数	P	7.7×10^6	1.3×10^6	1.3×10^6	1.3×10^5	3.3×10^4
		$\log P$	6.9	6.1	6.1	5.1	4.5
Cd	悬 浮物	Q	120×10^{-3}	67×10^{-3}	14×10^{-3}	8×10^{-3}	30×10^{-3}
		C_1	1.43	1.51	1.83	0.37	0.36
		T	0.17	0.10	2.6×10^{-2}	3×10^{-3}	10.8×10^{-3}
	湖水	C_2	1.7×10^{-4}	1×10^{-4}	2.6×10^{-5}	2.9×10^{-6}	1×10^{-5}
		$\log C_2$	-3.8	-4.0	-4.6	-5.5	-5.0
	系数	P	8.4×10^3	1.5×10^4	7×10^4	1.3×10^5	3.6×10^4
		$\log P$	3.9	4.2	4.9	5.1	4.6

* Q ——湖水中悬浮物流量($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{a}$); C_1, C_2 ——分别悬浮物及湖水中元素含量($\mu\text{g}/\text{g}$); T ——悬浮物中元素总量($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{a}$).

表4 万达湖水中某些痕量金属可能形成的矿物^[5]

湖水深度 (m)	活 度 值 ($\times 10^{-6}$ mol/L)								
	Pb	Co	Cu	Fe	Mn	Ca	H ⁺	HS ⁻	CO ₃ ²⁻
5					0.0077	1417			3.08
48					0.057	5601			3.09
54					1.26	45070			0.24
60				0.074	4.0	129070			0.0974
62	0.00000189	0.000808	0.067	9.30	21.90		1.6	3.4	
63	0.00000186	0.000455		9.50	18.20		2.0	6.5	
64	0.00000182	0.000165	0.00968	6.60	18.60		3.5	9.8	
65	0.00000179	0.000132		4.90	19.60	216000	2.0	18.8	0.0724
66	0.00000173		0.030	3.90	23.40	269750	2.2	23.0	0.0690

湖水深度 (m)	可能形成的矿物或化合物的离子活度积 (IAP)									
	Pbs	CoS	Cu ₂ S	FeS ₂	Fe ₃ S ₄	FeS	MnS	MnS ₂	MnCO ₃	CaCO ₃
5									$10^{-13.62}$	4.08×10^{-9}
48									$10^{-12.74}$	1.62×10^{-8}
54									$10^{-12.52}$	1.02×10^{-8}
60									$10^{-12.41}$	1.18×10^{-8}
62	$10^{-11.40}$	$10^{-9.42}$	$10^{-14.02}$	$10^{-4.38}$	$10^{-13.78}$	$10^{-4.7}$	$10^{-4.33}$	10^{-4}		
63	$10^{-11.20}$	$10^{-9.85}$		$10^{-3.85}$	$10^{-13.02}$	$10^{-4.51}$	$10^{-4.23}$	$10^{-3.72}$		
64	$10^{-11.29}$	$10^{-11.23}$	$10^{-15.05}$	$10^{-4.0}$	$10^{-13.17}$	$10^{-4.59}$	$10^{-4.28}$	$10^{-3.82}$		
65	$10^{-10.77}$	$10^{-10.85}$		$10^{-3.36}$	$10^{-12.04}$	$10^{-4.34}$	$10^{-3.74}$	$10^{-2.77}$	$10^{-11.85}$	1.47×10^{-8}
66	$10^{-10.74}$		$10^{-16.06}$	$10^{-3.37}$	$10^{-12.15}$	$10^{-4.39}$	$10^{-3.60}$	$10^{-2.58}$	$10^{-11.79}$	1.75×10^{-8}
热动力 溶度积 (K_p)	$10^{-25.4}$	$10^{-21.3}$	$10^{-17.35}$	$10^{-18.48}$	$10^{-18.96}$	$10^{-3.92}$	$10^{-0.40}$	$10^{-1.6}$	$10^{-8.6}$	4.0×10^{-9}

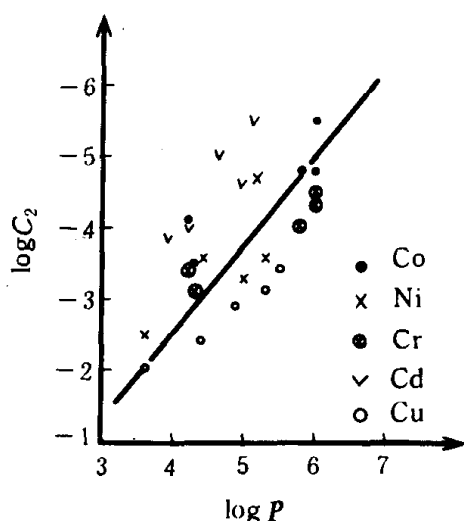


图5 湖水中痕量金属含量与悬浮物上的含量间关系

(2) 锰离子 在I区湖水中, 水中锰离子可形成多量的 MnO_2 固相颗粒悬浮于水中, 而不是 Mn_3O_4 固相颗粒(因 Mn_3O_4 只出现于 pH 大于 9 的碱性溶液中). 随湖水深增加, 进入 II 区湖水中, 氢离子浓度增加, 溶解氧浓度降低, 反应式 $2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 或 $\log a_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{1}{2} \log \frac{K}{P_{\text{O}_2}} - 2\text{pH}$,

有利于向左方向进行, 这时, MnO_2 颗粒瓦解, Mn^{4+} 被还原成多量的 Mn^{2+} 离子而溶于水中, 使水中 Mn^{2+} 浓度急剧增加, 进入 III 区, 湖水中的锰离子浓度稳定一最大值, 在 IV 区的强还原环境的湖水中, Mn^{2+} 与 HS^- , Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 离子间相互作用的生成物 ($\text{Mn}^{2+} + \text{HS}^- = \text{MnS} + \text{H}^+$, $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{MnS}_2 + 2\text{H}^+$, $\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MnCO}_3$) 的 IAP 值远

小于它们各自的溶度积(K_p)值,因而不能形成锰的硫化物及碳酸盐颗粒而迁出水中的 Mn^{2+} 离子。但水中的 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 相互作用可生成 $CaCO_3$ 固相颗粒, Mn^{2+} 与 Ca^{2+} 具相似的电荷和离子半径, Mn^{2+} 可进入 $CaCO_3$ 矿物的晶格中而迁出水中部分 Mn^{2+} ,而使水中锰浓度又稍降低。

(3) 铅离子 在 I 区湖水中,水中 Pb^{2+} 离子与 MnO_2 颗粒相互作用形成 $PbMnO_2(OH)$ 颗粒,反应式: $Pb^{2+} + MnO_2 + H_2O = PbMnO_2(OH) + H^+$ 。在 II 区水中, $PbMnO_2(OH)$ 颗粒被瓦解,并释放出多量的 Pb^{2+} 进入湖水中。在 III 区,水中的 Pb^{2+} 浓度稳定一最大值。在 VI 区,水中的 Pb^{2+} 与 HS^- 相互作用而形成 PbS 颗粒而迁出水中 Pb^{2+} ,使水中铅离子浓度又稍降低。

(4) 铬离子^[4] Cr^{3+} 离子在湖水中很不稳定,在 I 区湖水中,它被吸附在 $Fe(OH)_3$ 颗粒表面并形成 $FeCr_2O_4$ 颗粒从湖水中迁出 Cr^{3+} ,而使水中 Cr^{6+} 浓度占优势,反应式为: $Fe(OH)_3 + 2Cr(OH)^+ + e \rightarrow FeCr_2O_4 + 3H_2O + H^+$ 。在 II 区湖水中,据反应式 $2Fe(OH)_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 6H_2O$, $Fe(OH)_3$ 颗粒被瓦解,并释放出多量的 Fe^{2+} 进入水中,同时,也伴随释放出多量 Cr^{3+} 入水中,使水中铬浓度急剧增加。在 III 区,湖水中的铬浓度稳定一最大值。在 IV 区,水中的 Cr^{3+} 虽不能形成它的硫化物颗粒,但它易被细粒粘土、有机物及其他细粒化合物所吸附,而从水中迁出,使水中铬浓度又稍降低。

(5) 铜离子 在 I 区湖水中,水中铜离子可形成多量的 $Cu(OH)_2$ 固相颗粒悬浮于水中,随水深增加,进入 II 区湖水中,氢离子浓度增加,反应式 $Cu(OH)_2 + 2H^+ + e = Cu^+ + 2H_2O$,有利于向右方向进行,固相颗粒 $Cu(OH)_2$ 瓦解,并释放出多量的 Cu^+ 离子入湖水中,使水中溶解态铜离子急增。进入 III 区,水中的铜离子浓度稳定一最大值,在 IV 区的强还原环境湖水中, Cu^+ 与 HS^- 离子相互作用而形成铜的硫化物颗粒,反应式: $2Cu + HS^- = Cu_2S + H^+$ 。计算结果表明,该区水域中, Cu_2S 的 IAP 值远大于它的 K_p 值,可以形成固相颗粒而迁出水中部分铜离子。

(6) 钴离子 在 I 区湖水中,水中 Co^{2+} 形成多量的 $Co(OH)_3$ 颗粒被已形成的 MnO_2 颗粒所吸附或进入它的晶格中,随湖水深增加,进入 II 区,水中溶解氧浓度降低、氢离子浓度增加,反应式 $2Co^{2+} + O_2 + 4H_2O = 2Co(OH)_3 + 2H^+ + e$ 和 $2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O = 2MnO_2 + 4H^+$,有利于向左方向进行,固相颗粒 MnO_2 瓦解,被吸附在 MnO_2 上的钴也被释放出来而进入水中,使水中钴离子浓度急增。进入 III 区时,水中钴浓度稳定一最大值。在 IV 区水域中, Co^{2+} 与 HS^- 相互作用而形成钴的硫化物,反应式, $Co^{2+} + HS^- = CoS + H^+$ 。计算结果表明, CoS 的 IAP 值远大于它的 K_p 值,水中可以形成 CoS 颗粒而迁出水中的钴。

湖水中的镍、镉离子的垂直迁移原理与铁、铜离子的相似,不赘述。

3. 湖水中痕量金属垂直迁移模式

在上部氧化环境湖水(I 区)中,痕量金属大部分被氧化成高价的氧化物或氢氧化物水化物的固体颗粒,部分被吸附在粘土颗粒上,部分形成它的络合物及胶体化合物。水中悬浮物的流量、悬浮物上的痕量金属含量均高,而湖水中的痕量金属含量却低。水中痕量金属主要以颗粒态存在。痕量金属在湖水中的停留时间短^[6,7]。

在氧化环境与还原环境交替范围的水深(II, III 区)内,痕量金属的氧化物、氢氧化物及其他颗粒瓦解,并释放出多量痕量金属入湖水中,水中悬浮物的流量、悬浮物上痕量金属含量较 I 区降低,而湖水中的痕量金属含量增高,且达最大值。水中痕量金属主要以溶解态存在。湖水中痕量金属的停留时间最长。

在强还原环境湖水(IV 区)中,由于 H_2S 气体出现,被还原出的低价痕量金属又部分与 HS^-

作用而生成它们的硫化物颗粒及其他颗粒而迁出水中部分痕量金属。水中悬浮物上的痕量金属虽仍低,但流量稍增,因而,悬浮物上的痕量金属总量也稍增,而使湖水中的痕量金属含量又稍回升。水中痕量金属大部分仍为溶解态,少部分为颗粒态存在。水中痕量金属停留时间较长。

文中所用的测试数据在美国迈阿密大学 W.J.Green 教授实验室测得,图件由本所胡金泉同志清绘。在此,一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Green, W. J. & Confield, D. E., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**(1984), 2460 — 2467.
- [2] Eugster, H. P. & Hardie, L. A., *Physics and Chemistry of Lakes*, 1978, 241 — 246.
- [3] 于昇松, 海洋与湖沼, **15**(1984), 4: 350 — 353.
- [4] Murray, J. W., *Berry Spell, and Barbara Paul*, Trace metals in Sea Water, 1981, 643 — 648.
- [5] Truesdell, A. H. & Jones, B. F., *Jour Research U. S. Geol. Survey*, **2**(1974) 2: 233 — 248.
- [6] Green, W. J. et al., *Hydrobiologia*, **134**(1986), 240 — 243.
- [7] 张正斌等, 海洋化学(下), 上海科学技术出版社, 1984, 229 — 321.