

河口硅酸盐物理化学过程研究

III、河口活性硅转移机理的现场验证初步研究

—悬浮物中硅、铁和铝的含量分布

陈泽夏 庄栋法 许木折 吴瑜端 李法西

(国家海洋局第三海洋研究所)

(厦门大学)

在本研究第二篇^[1]中,我们通过实验室模拟研究,发现海水中 Fe^{+++} 或 Al^{+++} 离子在适当 pH 条件下生成 $Fe(OH)_3$ 或 $Al(OH)_3$ 胶体沉淀后,对活性硅有相当大的吸附能力;同时还通过吸附热计算、淋洗脱附实验和重溶解实验,判断上述吸附并不是一般可逆的离子交换吸附,而比较可能是化学吸附,吸附后基本上不转化为高聚硅酸结构,而比较可能进行结构重排转入内部结构中去。根据这些结果,我们提出一个关于河口活性硅地球化学转移的理论图象:即活性硅主要通过由于 pH 和盐度提高而生成铁、铝等元素氢氧化物胶体沉淀的吸附而转移,再进一步转化为比较稳定的铁、铝的硅酸盐化合物形式,沉积到海底。为了进一步验证这个理论图象的现实性,我们再度在九龙江口进行了一些现场取样分析研究,试图通过河口各处海水悬浮物中各化合形式硅、铁、铝的分布变化资料,加以初步归纳总结,并和理论图象相对照。

参考测定海水中粒式铁用 0.48N HCl 热提取的方法^[6],并根据本研究第二篇重溶解实验结果,我们提出一个观点:即通过吸附刚刚生成的铁铝硅酸盐是可以被热盐酸所溶解的。我们可称这些能被热盐酸所溶解的部分为“自生”(或“海生”)无机盐,认为它们是在海中新生成的无机硅酸盐固体(当然,还有其他非硅酸盐的次生无机盐,如氢氧化铁等)。这些,“自生”硅酸盐需要经过较长的成岩过程,才能转化为盐酸难溶的硅酸盐,而由河流直接搬运入海的原生硅酸盐固体则不能被热盐酸所溶解。此外,如果有些活性硅为海中生物所吸收而转化为有机体内的硅,则可通过浓硝酸蒸煮破坏有机体重新变为可溶性硅酸盐,而可用硅钼黄法加以测定。

根据以上观点,我们着重观测河口不同地点和深度的海水中悬浮物中“自生”无机盐和有机物的含量,“自生”无机盐中硅、铁、铝的含量,以及有机物中的有机硅含量。

本文 1979年2月5日收到。

参加这项工作的还有:杨春瑾、陈丽玉、詹滨秋。

一方面想确知活性硅为生物吸收在整个转移中所占的比重,另一方面想了解活性硅转移是否与铁、铝有关?其关系如何?是否转化为化合形式?

实 验 方 法

(一) 海水中悬浮物的分离与测定

悬浮物的分离与称重:取出一定体积的水样,用本实验室自制的硝化纤维过滤膜(孔径约 0.5μ)减压过滤。滤液留供水相氯度、pH 与活性硅分析之用。膜上部分用 15 毫升 5% NH_4NO_3 溶液分三次洗涤海水中盐分。把膜移到称瓶中在 105°C 下烘干,称至恒重。扣除过滤前恒重过的膜与称瓶重量,即可算出悬浮物重量。

悬浮物中“自生”无机盐的抽取与称重:把上述附有悬浮物的膜移到石英烧杯中,加入一定体积的 0.48N HCl 溶液洗脱膜上固体,将洗出的固、液混合物置水浴上温热十五分钟,仍用同一张膜抽滤。收集全部滤液,加一定数量二道蒸馏水调节其总体积,留供分析“自生”铁、铝、硅之用。滤渣与膜合并烘干称重,通过这次处理所失重量即为“自生”无机盐的重量。

用浓硝酸氧化法破坏悬浮物中的有机组分:把上面的滤渣与膜再转移到石英烧杯中,加入一定体积的经三道蒸馏过的浓硝酸,用少许二道蒸馏水将膜上固体洗出,然后将盛有该固、液混合物的石英烧杯放在水浴上蒸至无刺激味为止;取出,用 5 毫升 0.48N HCl 溶解内含物,仍用旧膜过滤,再用少许二道蒸馏水淋洗抽滤,并将滤液调节到一定总体积,留供分析其所含活性硅即悬浮物中原含有机硅之用。至此,留在膜上的残渣可认为是原生矿物碎屑,照样烘干,称至恒重,并由此算出原生矿屑的重量和所破坏的有机物的重量。

为了确定盐酸和硝酸用量,我们曾取同一样品分为若干份,分别加入一系列不同用量的酸。从处理后分析结果发现酸用量到达一定数量之后,所得数值就趋稳定,因而据此来确定酸的足够用量。即对于每 3 毫克悬浮物用 1 毫升 0.48N HCl 溶出“自生”无机盐,用 1 毫升浓硝酸破坏有机物。

为了明确盐酸处理和硝酸处理对海中硅藻的作用,我们曾取实验室培养的海生硅藻,按上述步骤处理。发现经 0.48N HCl 处理后,硅藻表面由棕褐变成绿色,而加浓硝酸蒸煮至干后,硅藻残渣则全部溶解。这说明 0.48N HCl 并不破坏硅藻,仅把硅藻表面所附着氢氧化物胶体沉淀溶解,而浓硝酸则能把生物有机体氧化破坏。

(二) 海水及各处理滤液中各化学要素的测定方法

氯度:用摩尔氏银量法测量。

活性硅的分析:采用硅钼黄法^[2],用上海 72 型光电分光光度计在 $420\text{m}\mu$ 波长下测其消光值,并加盐度等必要校正。

铁的分析:用 2-2' 联吡啶显色剂法^{[3][6]},以分析纯试剂级的 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 。

12H₂O 用二道蒸馏水配制标准溶液系列, 显色后的红色溶液在 72 型光电分光光度计用 522m μ 波长比色测定。制得工作曲线性良好。

铁、铝联合测定法: 在 2—2' 联吡啶法的基础上把最后加显色剂这一步改用 Joyner^[4] 所采用的试铁灵和邻菲罗啉混合试剂显色。所得橙色溶液在 Unicam SP600 型分光光度计上用 520m μ 和 370m μ 两种波长下分别测定其消光值, 然后仍按 Joyner 方法计算铁和铝的含量。

实 验 结 果

沿福建九龙江河口纵断面, 参考氯度分布选取站位和深度进行采水。水样储于聚乙烯瓶带回实验室。供水相活性硅测定的水样在现场先加氯仿固定。水样在三天内过滤出悬浮物, 每个水样平行过滤两份; 但由于从原水样取出一定体积水样时, 悬浮物分布不可能十分均匀, 因而过滤后分析悬浮物各组成时, 两份的数值常有一定差异, 但在这误差范围内尚能说明问题。

第一航次观察时间为 1965 年 5 月 3 日和 4 日; 第二航次为 1965 年 6 月 2 日。两次均在大潮日满潮前后三小时内采水。

所有数据整理列于表。

讨 论

(一) 表中的第 (6)、(7)、(8) 三栏数据反映出该河口纵断面各处悬浮物含量分布, 以及各处悬浮物中有机物和“次生”无机盐所占重量百分比。总的可以看出, 悬浮物总含量是河口高于口外, 下层高于上层; 其中“自生”无机盐的百分比是表层各处基本均匀, 但上层反而高于下层; 而有机物的百分比则内外上下各处基本均匀, 保持在 20% 左右。这结果说明: (1) 河口靠近口内区较浅, 底泥搅混较强烈, 但由于在本区水体中不断生成新的“自生”无机物, 因而“自生”无机物的百分比一般都高。河口口外区底层水虽也因搅混作用而含有较多的悬浮物, 但其中较大部分是原生矿屑, 因而“自生”无机盐的百分比低于上层。这不仅证明河口悬浮物有“自生”和原生之别, 而且有部分“自生”无机盐沉到海底后已逐步转化为稳定矿物。(2) 由于河口浅海底质仍富含有机物, 所以悬浮物中有机物不论新来自河水或海底原有的, 其所占总百分比上层下层基本一致。

(二) 根据表第 (16) 栏数据, 作水相活性硅含量对氯度的关系曲线 (见图 1, 曲线 II), 再度出现本研究第一篇所报导的特点: 即是一条中段硅量偏低的弯曲曲线。再在同一图上作悬浮“自生”无机硅与悬浮有机硅总和 (也用 mg/l 表示) 对氯度的关系曲线 (见图 1, 曲线 I), 并作水相活性硅、悬浮“自生”无机硅和悬浮有机硅三者总和对氯度的关系线 (见图 1, 曲线 III)。后一关系线基本上成一直线, 相当于我们第一篇中的所谓“理论冲稀线”。这说明河口活性硅部分离开水相后基本上转入悬浮物相

以“自生”无机硅和有机硅的形式存在，仍存留在水体中。B₂站水样中悬浮物各成分含量明显偏高，原因不明。

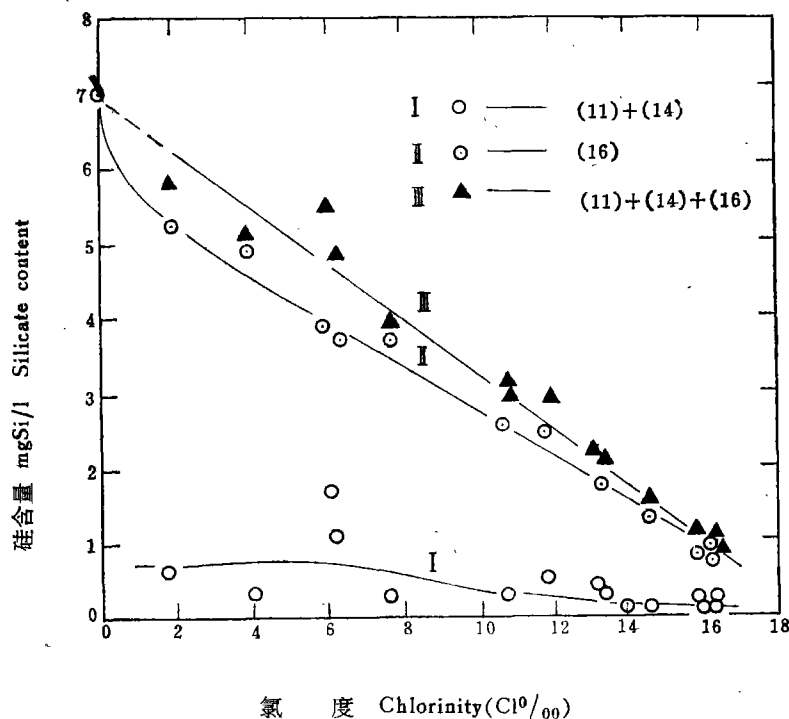


图 1 河口活性硅、悬浮“自生”无机硅与悬浮有机硅含量之和与氯度关系
(图中标号 (11)、(14)、……即表中各栏数据)

Fig.1. Contents of reactive silicate in water phase and “authigenic” inorganic silica plus organic silica in the suspended matter against chlorinity (Notations (11), (14) etc. represent the column numbers in Table 1).

(三) 从表第 15 栏数据可看出：在所有水样的悬浮有机硅和“自生”无机硅总和中，悬浮有机硅所占的百分比，大都落在 20—25% 之间。这可以作为一个旁证说明：从河水中转移的活性硅中约有 20—25% 转移为有机硅，而约有 75—80% 是通过无机化学过程转移为“自生”无机硅。此外，海水中这些悬浮有机硅会有一部分是原有含硅生物体中的，这更说明了活性硅转移为有机硅的百分数还可能低于 20%。初步排除了生物吸收转移占绝对优势的论点。

(四) 表第 9、10、11 栏分别列出每升水样的悬浮物中“自生”无机物所含硅、铁、铝的毫克原子数；第 12、13 栏示出其 Si/Fe 原子数比值与 Si/Al 原子数比值。

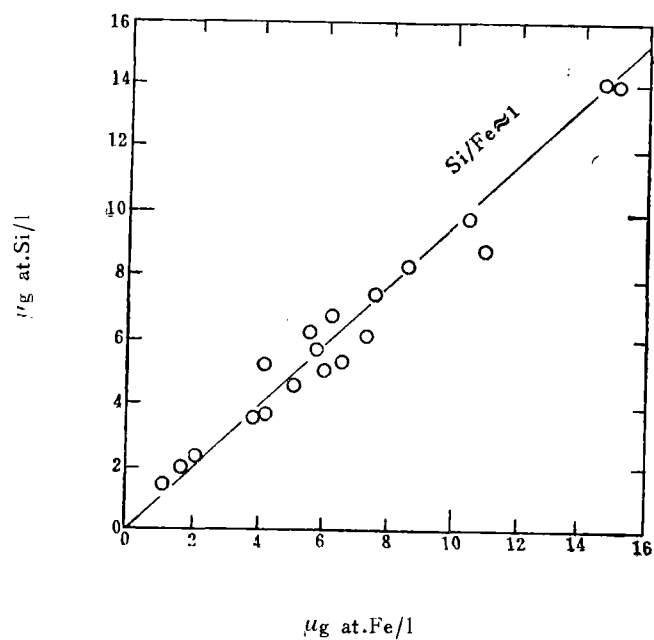


图 2 (A) 第一航次悬浮物无机组份中硅和铁含量间的关系

Fig.2(A). Relation between Si and Fe contents of the "authigenic" inorganic part of the suspended matter ($\mu\text{g. atom/l}$), first run of observation

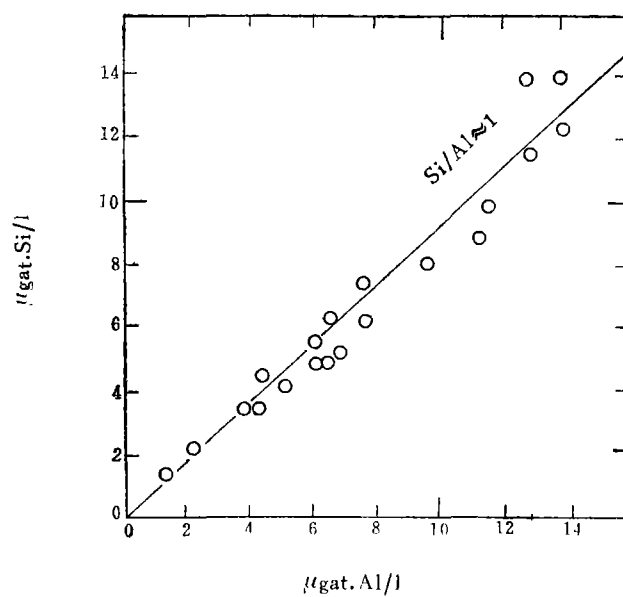


图 2 (B) 第一航次悬浮物无机组份中硅和铝含量间的关系

Fig.2(B) Relation between Si and Al contents of the "authigenic" inorganic Part of the suspended matter ($\mu\text{g. atom/l}$), first run of observation.

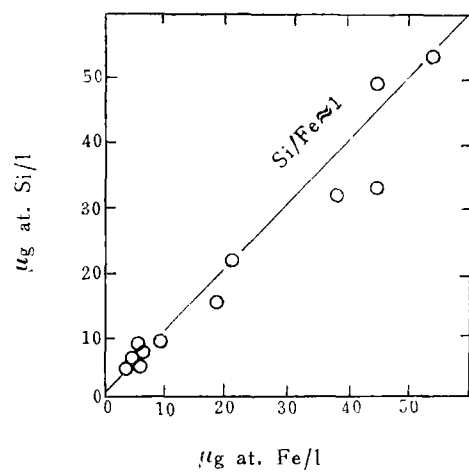


图 2 (C) 第二航次悬浮物无机组份中硅与铁含量间关系

Fig.2(C). Relation between Si and Fe contents of the "authigenic" inorganic part of the suspended matter ($\mu\text{g. atom/l}$), second run of observation.

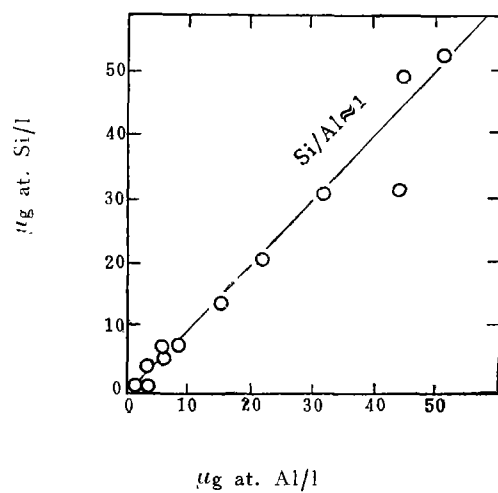


图 2 (D) 第二航次悬浮物无机组份中硅与铝含量的关系

Fig.2(D). Relation between Si and Al contents of the "authigenic" inorganic part of the suspended matter ($\mu\text{g. atom/l}$), second run of observation.

这些数据很突出的表明: 几乎所有水样中的悬浮“自生”无机物中, Si/Fe 与 Si/Al 原子数比都靠近于 1。图 2 (A)、(B)、(C)、(D) 分别作各航次水样中悬浮“自生”无机物中硅、铁、铝三元素微克原子含量之间的相互关系图线, 基本上都是靠近 45° 的直线。这结果说明了在悬浮“自生”无机物中, 硅、铁、铝之间存在着简单化合比例关系。它从一个角度表明在河口地带形成“自生”的硅—铝—铁化合物的可能性, 为我们在本研究第 II 篇根据模拟实验结果所提出的关于河口活性硅酸盐地球化学转移过程的图象——即通过河口新生成的铁、铝等元素氢氧化物胶体对活性硅酸盐的化学吸附和接着转化为“自生”的铁、铝的硅酸盐化合物——提供了初步的现场调查根据。

参 考 文 献

- [1] 庄栋法、陈泽夏、许木折、吴瑜端、李法西, 1979. 河口硅酸盐物理化学过程研究 II、河口活性硅转移机理的实验室模拟研究——氢氧化铁与氢氧化铝胶体沉淀对海水中活性硅的吸附, 海洋学报 1(1): 65—76.
- [2] 陈国珍主编, 1965. 海水分析化学, 196—202.
- [3] Goldberg, E. D., 1954. Iron in Sea Water, J. Mar. Res., 13—197.
- [4] Jeyner, T., 1964. The Detemination and Distribution of Particulate Aluminium and Iron in the Coastal Water of the Pacific Northwest, J. Mar. Res., 22: 259—268.
- [5] Strickland, J. D. H., Parsons, T. R., 1960. A Manual of Sea Water Analysis, 83—89.
- [6] Мокиевская, В. В., 1962. Методика Определения железав Морской и Иловой Воды, Труды Института Океанологии АН СССР, 54: 115—122.

PHYSICO CHEMICAL PROCESSES OF SILICATES IN THE ESTUARIAL REGION

III. Preliminary In Situ Studies of the Mechanism of Reactive Silicate Removal in the Estuarial Region—The Distribution of Suspended Si, Fe, and Al.

Chen Zexia Zhuang Donghua Xu Musi

(The Third Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography)

Wu Yudian Li Faxi

(Department of Oceanography, Xiamen University)

Abstract

In situ observations were conducted to verify the mechanism and geochemical pattern proposed previously by the authors. Series of samples of suspended matter in estuarine waters were collected along Jiulong River, Fujian. The part which can be dissolved by hot 0.48 N HCl was considered as the "authigenic" inorganic silicate constituent of the suspended matter, and the filtrates were analyzed for reactive silicate, Fe and Al. The part of the residue which can be further dissolved by concentrated HNO₃ and then by 0.48 N HCl was analyzed for reactive silicate and considered as the organic Si content of the suspended matter. It is assumed that the "authigenic" inorganic silica comes from the inorganic chemical removal of the reactive silicate from the water phase.

It was found that: (1) The upper layers of the estuarine water contained more "authigenic" inorganic silica than the bottom layers, which supports the above assumption. (2) the organic Si contents of the suspended matter was (relatively) lower than the "authigenic" inorganic Si contents (about 1:4), indicating a lower extent of biological uptake than of inorganic removal. (3) The sum of the suspended "authigenic" inorganic silicate, suspended organic Si, and the dissolved reactive silicate per liter showed a fairly linear relationship with chlorinity as that of a theoretical conservative dilution curve. (4) The atom ratios of Si/Fe and Si/Al of the "authigenic" inorganic portion of the suspended matter for all the samples taken had values remarkably around 1.0, a simple integer, which gives support to the geochemical pattern that certain kinds of chemical transformation may have taken place.