

黄河口及其附近海域沉积物中 As 的粒度校正 (II)*

高兴梅 马锡年 李全生 徐锡军^①

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

(^①中国化工进出口公司山东分公司, 青岛 266001)

收稿日期 1990年9月12日

关键词 外比表面, 活性 As, 黄河口, 沉积物

提要 本文着重讨论利用沉积物外比表面校正法对黄河口及其附近沉积物中 As 进行粒度校正, 并与上文讨论的 $\leq 16\mu\text{m}$ 粒径外推校正法及中值粒径校正法进行了比较, 结果外比表面法被认为是较为合理的。同时还提出利用单位外表面积沉积物活性 As 含量作为沉积物中 As 的评价标准, 并可以推广到沉积物中其他污染物质的研究中去。

沉积物颗粒大小不同, 其外表面积不同, 粗颗粒沉积物外比表面小, 细颗粒外比表面大, 粗颗粒吸附 As 含量小, 细颗粒吸附 As 含量大。河口地区一般为粗颗粒物, 理论上讲, 应该吸附 As 含量小, 事实上与远离河口的细颗粒物 As 含量相似, 看不出人为的陆地径流影响, 因而为使同一地区沉积物 As 含量能够相互比较, 外比表面校正法的采用成为必要。

I. 实验方法

站位设置与沉积物样品的采集和处理详见粒度校正 (I)^[1]。

比表面的分析方法: 采用有机分子吸附 (乙二醇吸着法) 测土壤外比表面^[2]法测海洋沉积物比表面, 其方法原理是粘土吸着乙二醇分子, 根据乙二醇分子大小。即可推算粘土的表面积, 其换算因数是 $3.11 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ 。当沉积物在 600°C 灼烧后, 层间的膨胀作用完全被破坏, 从灼烧后的标本所吸附乙二醇量可计算外比表面积:

$$\text{外比表面积 (m}^2/\text{g)} = \frac{\text{灼烧沉积物吸着乙二醇的量 (g)}}{3.11 \times 10^{-4} \times \text{未灼烧沉积物的重量 (g)}}$$

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1992 号。

$$= \frac{W_4 - W_3}{3.11 \times 10^{-4}(W_1 - W_0)}$$

其中, W_0 为沉积物的重量 (g); W_1 为沉积物真空干燥后的重量 (g); W_3 为 600℃ 灼烧后沉积物的重量 (g); W_4 为加乙二醇后沉积物的重量 (g)。

本方法适合于具有一定盐度的土壤, 因而较适用于海洋沉积物。

II. 结果与讨论

有关总比表面校正法目前报道者较少, 外比表面校正法还未曾见过报道。

本文利用乙二醇吸着法测得黄河口区 49 个大面站的表层沉积物的外比表面积, 其范围为 16.1~99.0 m^2/g 。靠近河口的几个站位如 2-1, 2-2, 3-1, 5-1, 8-3, 10-5, 11-3, 11-5, 11-6, 12-3, 12-4, 12-5 等外比表面积较小, 小于 30 m^2/g , 说明河口区沉积物类型为粗颗粒型, 其它站位的沉积物比表面较大, 大于 30 m^2/g , 甚至可达 99 m^2/g , 见表。

外比表面同 1 mol/L HCl 提取沉积物中活性 As 之间有良好的线性相关, 见图。

$$[\text{As}] = 0.9763 + 0.0028 (\text{外比表面积})$$

$$r = 0.3377 \quad n = 48 \quad (r_{0.05} = 0.2875, n = 47)$$

$$r > r_{0.05}$$

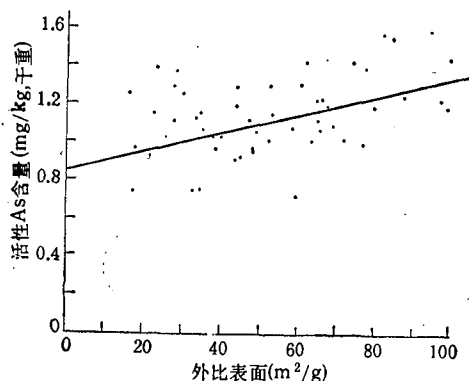


图 沉积物中活性可提取 As 同外比表面的关系

Fig. The relationship between the contents of active arsenic (1mol/L-HCl extractable) and the extra specific surface areas in sediments

Oliver^[2] 在研究渥太华河时获得沉积物中 Ni, Cu 同沉积物总比表面之间的关系, 比表面较小时为线性关系, 随着比表面增大, 原关系线逐渐弯曲, 直至和横坐标平行。其中, 所测沉积物重金属含量为总量, 包括了附着在沉积物表面上的活性部分和沉积物岩石碎屑

与粘土矿中的非活性部分, 而这非活性部分与表面积没有关系, 这可能是关系曲线弯曲的一个原因。而我们利用沉积物活性 As 同外比表面之间的关系在外比表面积为 90 m^2/g 时仍然是线性的。

为了便于进一步比较各站位沉积物活性 As 含量, 我们做了以下处理: 将所有沉积物可提取 As 含量除外比表面积, 得到每平方米沉积物外表面积中活性 As 的含量。它应是一个常数, 其平均值为 27.4 ng/m^2 , 标准偏差 $S = 14.28 \text{ ng}/\text{m}^2$, 由表可以看出 2-1, 11-5, 8-3 站单位面积 As 含量均较高, 其值与平均值之偏差超过 2 倍标准偏差, 为异常值 (表中带“△”者), 除去这三个站位的异常值后, 其余站位的平均值为 24.7, 标准偏差为 10.53, 5-1, 11-4, 11-6 三站的数值与平均值之差大于 2 倍标准偏差, 可以认为是异常值 (带“*”者)。可以看出经外比表面校正后出现异常的站位为莱州湾南部的站位及靠近河口的某些站位, 基本上反映出水体中的 As 在河口区的分布情况。

外比表面校正法同上文的两种校正方法的比较: $\leq 16 \mu\text{m}$ 粒径组成外推法的缺点是: (1) 将 $16 \mu\text{m}$ 粒径以上沉积物所含 As 都忽略了; (2) 把沉积物 $\leq 16 \mu\text{m}$ 粒径的分布都看作是各站相同的, 但实际上不会相同。

粒度分布如是正态的, 采用中值粒径校正的方法是可取的, 但事实上各站沉积物的粒径分布并不是正态的, 因此, 用中值粒径法亦不很合理。

表 外比表面校正前后沉积物活性 As 含量 (mg/kg, 干重)

Tab. The active arsenic contents in sediments before and after specific surface area correction

站 位	活性 As 含量 (mg/kg 干重)	外比表面 (m ² /g)	单位外表面积 沉积物活性 As 量 (ng/m ²)	站 位	活性 As 含量 (mg/kg 干重)	外比表面 (m ² /g)	单位外表面积 沉积物活性 As 量 (ng/m ²)
1-2	0.987	76.6	12.9	7-4	1.390	76.9	18.1
1-3	1.040	63.1	16.5	7-5	1.050	49.3	21.3
1-4	1.190	44.2	27.0	8-2	0.919	45.0	20.4
2-1 ^Δ	1.240	16.1	77.1	8-3 ^Δ	0.972	17.5	55.5
2-2	1.100	27.8	39.6	8-4	1.190	98.2	12.2
2-3	1.220	65.8	18.6	8-5	1.070	58.1	18.4
2-4	1.300	59.8	21.8	9-1	1.190	79.4	14.9
3-1	0.923	21.7	42.5	9-2	1.190	66.9	17.8
3-2	0.940	48.1	19.5	9-3	1.440	99.0	14.5
3-3	1.140	34.5	33.0	9-4	1.230	96.9	12.6
3-4	1.420	73.7	19.2	9-5	1.120	33.2	33.6
4-1	1.090	68.3	16.0	10-1	1.110	47.1	23.6
4-2	0.962	38.5	25.0	10-2	1.010	71.5	14.1
4-3	0.714	58.9	12.1	10-3	1.010	52.2	19.4
4-4	1.020	37.4	27.2	10-4	1.310	52.4	25.0
5-1*	1.360	27.9	48.7	10-5	1.250	30.2	41.4
5-2	1.130	64.4	17.6	11-2	0.743	32.7	22.7
5-3	1.280	44.0	29.0	11-3	1.020	25.7	39.5
5-4	1.420	61.7	22.9	11-4*	1.280	28.0	45.8
6-1	1.020	39.6	25.8	11-5 ^Δ	1.380	23.4	58.9
6-2	1.230	64.7	18.9	11-6*	1.140	22.2	51.3
6-3	1.140	52.4	21.8	12-3	0.738	17.3	42.7
6-4	1.050	35.4	29.7	12-4	0.756	34.7	21.8
7-3	1.240	87.5	14.2	12-5	0.908	43.8	20.7

外比表面包括了沉积物所有粒径的外表面积,它没有忽略各粒级沉积物中的任何一部分,也没有假设颗粒分布是正态的,因此我们认为它是三种校正方法中较为合理的一种。

但是“活性 As”的测定是有缺点的,它不仅包括了与表面有关的部分,也包括了碳酸盐中的 As,不过,碳酸盐中的 As 也可能被底栖生物所摄取,在环境评价中应是合理的,但在外比表面的校正中则属不合理部分。

在同源未污染区域,每平方米表面沉积物所含活性 As 基本上是一个常数,那些远远大于这个常数的数值是异常的,比用中值粒径法及粒度组成外推法更加明显。

由此,我们提出一个建议,在沉积物 As 的环境质量评价中应用每平方米沉积物外表面积含活性 As 量作为沉积物中 As 的评价标准。这一方法也可能推广到沉积物中其它污染物质上去。

参考文献

- [1] 于天仁,1977.土壤的电化学性质及其研究方法.海洋出版社,34~38.
- [2] Oliver, B. G., 1973. Heavy metal levels of Ottawa and Rideau river sediments. *Environment Science & Technology* 7(2):135.
- [3] 高兴梅、马锡年等,1991.黄河口及其附近海域沉积物中 AS 的粒度校正 I. *海洋科学* 5: 38~41.

GRAIN-SIZE EFFECT CORECTION OF ARSENIC IN YELLOW RIVER ESTUARY AREA SEDIMENTS (II)

Gao Xingmei, Ma Xinian, Li Quangsheng and Xu Xijun^①

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

(①Shandong Chemicals Import and Export Cooperation, Qingdao, 266000)

Received: Sep. 12, 1990

Key Words: Extra specific surface area, Active arsenic, Sediment, Yellow River estuary

Abstract

Extra specific surface area correction is discussed and compared with other two methods, $\leq 16\mu\text{m}$ extrapolation from grain-size distribution and median diameter in sediments in this paper. Specific surface area method shows more advantages over the other two.

The ratio of "active" As in water (g)/extra surface area in m^2 is a constant because of the excellent correlation between the extra specific surface area and the contents of "active" As (1M-HCL extractable) in uncontaminated sediments from the same origin. This constant can be used in assessing As contents and may be also valid for other heavy metals in evaluating marine environment qualities and making marine sediment criterion of standards.