

海洋沉积物含水率对部分碱金属及碱土金属元素含量的影响及意义

林学辉, 辛文彩, 徐磊

(青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 利用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)对海洋表层沉积物及上覆海水、海洋沉积物国家标准物质、陆地的水系沉积物及土壤国家标准物质进行检测以对比海洋沉积物含水率对部分碱金属及碱土金属元素分析结果所造成的影响。结果显示海洋沉积物含水率对钠离子影响最大, 往往有超过 50%的钠离子来自其中所含海水的贡献, 而海洋沉积物含水率对钾、钙、镁的影响则较为微弱。因此, 研究海洋沉积物化学组分时有必要考虑其所含海水对钠含量的贡献, 以期达到不同海洋沉积物化学组分的可比性。

关键词: 海洋沉积物; 含水率; 碱金属及碱土金属元素; 影响因素

中图分类号: P736.4⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2015)12-0106-06

doi: 10.11759/hyqx20140108001

海洋沉积物中的化学元素是海洋沉积地球化学的重要研究内容, 沉积物中元素的含量、组合、分布及其存在形式可以反映沉积物的来源、搬运形式、沉积的物理化学乃至气候环境、沉积机理等多个方面, 是海洋沉积学研究的重要手段。海洋沉积物随取样方式及粒度、硬度的不同含有不等量的海水, 而海水中含有丰富的 Na、Ca、Mg、K 等元素, 那么沉积物中含水量不同, 其中所含的上述元素也不尽相同。目前在测定海洋沉积物中元素时多是直接把海洋沉积物烘干以后即对其中的化学元素进行测定^[1-3], 然后利用所获得的数据对沉积环境^[4-5]、物源^[3-6]等沉积学特征进行研究, 而没有考虑沉积物所含海水中的 Na、Ca、Mg、K 等对沉积物测试结果的影响并将其消除^[2-3, 5-6], 这对海洋沉积物与陆上沉积物进行对比或对比含水量不同的海洋沉积物样品时^[2, 5]在某种程度上会产生偏差。本文选取具有代表性的海洋沉积物利用化学方法定量研究海水对海洋沉积物中 Na、Ca、Mg、K 等元素的影响并探讨如何将这些影响减到最小或将其消除。

1 材料

1.1 仪器及试剂

本实验使用的主要仪器电感耦合等离子体光谱仪为赛默飞世尔公司生产, 型号为 IRIS Intrepid XSP; 电子天平为德国沙多利斯公司生产, 型号为 BSA224S-CW, 感量 0.1 mg; 电子恒温干燥箱为德国

宾得公司生产, 型号为 ED-53。使用的主要试剂硝酸、氢氟酸均为 UP 级, 高氯酸为优级纯, 实验用水为密理博超纯水, 电阻率为 18.2M \cdot cm, 单元素标准溶液为国家标准物质中心研制的有证标准物质。

1.2 实验对象

本文选取海洋表层沉积物及其上覆海水、海洋沉积物标准物质、陆地土壤标准物质作为实验材料来研究样品中的含水量对其元素分析结果的影响。其中的海洋表层沉积物及其上覆海水取自冲绳海槽, 海洋沉积物标准物质包括深海、近海、南海、黄海等 7 种, 陆地水系及土壤标准物质包括松嫩平原、辽河平原、四川盆地等 7 种 (表 1)。

1.3 工作标准溶液的配制

为准确测定样品中 Na、K、Ca、Mg 的含量, 选用单元素标准溶液配制工作标准系列溶液(表 2)。

2 结果

2.1 表层沉积物上覆海水的测定

用刻度移液管量取 1 mL 经中速定量滤纸过滤的

收稿日期: 2014-01-08; 修回日期: 2014-09-09

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项(201211062)

作者简介: 林学辉, 男(1966-), 山东昌邑人, 高级工程师, 主要从事分析化学及地球化学研究, E-mail: xuehuilin1010@sina.com, 电话: 0532-85755853

表 1 标准物质名称及编号

Tab.1 Standard material names and numbers

标准物质类别	标准物质名称	国标编号
海洋沉积物标准物质	海底沉积物	GBW07313
	近海沉积物	GBW07314
	深海沉积物	GBW07315
	黄海沉积物	GBW07333
	南海沉积物	GBW07334
	海洋沉积物	GBW07335
	海洋沉积物	GBW07336
陆地水系及土壤标准物质	水系沉积物	GBW07309
	松嫩平原土壤	GBW07424
	辽河平原土壤	GBW07425
	新疆北部土壤	GBW07426
	华北平原土壤	GBW07427
	四川盆地土壤	GBW07428
	长江平原区土壤	GBW07429

表 2 工作标准系列溶液

Tab.2 Calibration curves for the elements

元素	元素质量浓度(mg/L)			
	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4
Na	0	8	20	80
Mg, K, Ca	0	4	20	40

表层沉积物上覆海水到 200 mL 玻璃容量瓶中, 以去离子水定容, 摇匀备用。用电感耦合等离子光谱仪, 以表 2 工作标准系列溶液绘制工作曲线, 测定其中 Na、Ca、Mg、K 的浓度。由于国家一级标准物质给定的推荐值都是以氧化物的形式表示, 为了便于比较, 测定结果也换算成氧化物的形式(表 3)。

表 3 表层沉积物上覆海水中 Na、Ca、Mg、K 的质量浓度

Tab.3 Concentrations of sodium, calcium, magnesium, and potassium in seawater overlying the surficial sediment samples

组分	质量浓度(mg/L)
Na ₂ O	14807
CaO	530
MgO	2163
K ₂ O	591

2.2 含水量不同的表层沉积物样品中 Na、Ca、Mg、K 的测定

把取自冲绳海槽的表层沉积物样品分成 4 份分样, 编号分别为 a, b, c, d。a 为原始样品, b 为自然沥干, c 样品用滤纸稍微挤压掉部分海水, d 样品用滤纸

多次挤压出更多海水。通过测定这 4 份含水量不同的样品中 Na、Ca、Mg、K 的含量, 比较海水对样品中这些金属元素含量的影响程度。

2.2.1 样品含水量的分析

将样品在电子恒温干燥箱中于 110℃ 干燥至恒质量, 用以下公式来计算含水率(表 4)。

$$\omega = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100\%$$

其中, ω 为含水率(%), W_1 为干燥前湿样质量, W_2 为干燥后的样品质量。

表 4 4 份样品的含水率

Tab.4 Water ratios of the four subsamples

样品编号	湿样质量(g)	干样质量(g)	含水率(%)
a	5.8348	2.2206	61.94
b	4.7332	2.0854	55.94
c	2.8599	1.4171	50.45
d	6.6751	4.0594	39.19

2.2.2 4 份样品中 Na、Ca、Mg、K 的测定

将上述 4 份干燥后的沉积物样品用玛瑙研钵分别研磨至粒径 ≤ 0.074 mm, 进行 Na、Ca、Mg、K 的总量分析以及这 4 种元素的水溶性分析, 比较海水中上述元素离子对沉积物样品中对应元素总量的影响(表 5)。

各组分总量的测定: 样品在 110℃ 下干燥, 准确称取 50 mg 于 PAF 管型瓶中, 加 3 mL HF、2 mL HNO₃, 拧紧密封盖, 于 185℃ 具孔电热板上加热 12 h, 冷却后加入 0.5 mL HClO₄, 在电热板上于 200℃ 下蒸

干, 冷却后加入 4 mL 1 : 1 HNO₃, 拧紧密封盖, 于 120℃ 电热板保温 1 h。冷却后转移到 50 mL 容量瓶, 定容, 摇匀以测定其中相应金属元素的含量。

各组分水溶性含量的测定: 样品经 110℃ 干燥,

准确称取 50 mg 于 50 mL 容量瓶中, 加少量水润湿使样品在水中分散开, 再加水定容, 摇匀, 放置 4 h。然后再摇匀, 过滤, 收集滤液以测定其中相应的金属元素。

表 5 沉积物中 Na、Ca、Mg、K 的总量与相应的水溶性含量

Tab.5 Levels of sodium, calcium, potassium, and magnesium and concentrations of soluble sodium, calcium, potassium, and magnesium in the sediments

样品编号	总量(%)				水溶性含量(%)				Na ₂ O 的总量-水溶性含量 (%)
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	
a	3.71	2.77	9.33	2.48	2.59	0.17	0.76	0.18	1.12
b	3.15	2.76	9.30	2.39	2.10	0.17	0.83	0.12	1.05
c	2.88	2.82	9.70	2.44	1.77	0.17	0.79	0.13	1.11
d	2.26	2.80	9.56	2.33	1.19	0.14	0.70	0.18	1.07

2.2.3 表层沉积物湿提取与干燥后水提取的碱金属和碱土金属元素测定

分别称取等量的表层沉积物新鲜样品 2 份, 其中一份直接加水溶解可溶性盐类, 另一份样品经过 110℃ 干燥至恒质量(含水率为 63.62%), 再加水溶解可溶性盐类, 最后过滤出两份样品的溶液, 测定其中的 Na、Ca、Mg、K 含量(表 6)。

表 6 表层沉积物湿提取和干燥后提取的水溶性 Na、Ca、Mg、K 的含量

Tab.6 Concentrations of soluble sodium, calcium, magnesium, and potassium from the primary moisture sediments and the oven dried primary sediments

样品提取方式	元素质量分数(%)			
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
湿样提取	2.73	0.199	0.511	0.258
干样提取	2.70	0.18	0.255	0.23

2.3 国家一级标准物质水溶性 Na、Ca、Mg、K 的测定

表 1 样品经 110℃ 干燥, 准确称取 50 mg 于 50 mL 容量瓶中, 加少量水润湿使样品在水中分散开, 再加水定容, 摇匀, 放置 4 h。然后再摇匀, 过滤, 收集滤液测定其中相应组分的含量。其中, 推荐值为标准物质证书推荐的质量百分含量, 溶出量为水可溶出组分的质量分数, 溶出率为后者与前者质量百分比(表 7)。

3 讨论

海洋沉积物上覆海水中的 Na 离子浓度与全球大洋海水平均浓度相当(表 3), 可见本文所用样品为

具有代表性的海洋表层沉积物。

虽然 a、b、c、d 为同一份样品分成的 4 份分样, 但是由于其含水率不同, Na 元素含量差别很大, 而 K、Ca、Mg 的含量则不随含水率有明显的变化(表 4、表 5), 这意味着在海洋沉积物分取过程以及化学分析时如果对样品的含水率不加考虑, 则 Na 元素的分析结果会有明显的差异。4 份分样中的总 Na 在去除各自样品中的水溶性 Na 以后实际含量分别为 1.12%, 1.05%, 1.11%, 1.07%, 可见文中所分析沉积物样品本身的钠元素真实含量只有 1% 左右, 而水溶性钠所占全钠的比例非常高, 达到 50% 以上, 最高者可达 70%(a), 而水溶性 K、Ca、Mg 占全钾、全钙、全镁的比例则较低, 通过表 4 和表 5 可以计算其平均比率分别为: 6%, 8%, 6%。在所选取的 4 份分样从 a 到 d, 其含水率依次由高到低, 其中可溶性 Na 元素的含量也非常明显地表现出由高到低的趋势, 而可溶性 K、Ca、Mg 元素的含量则并没有随沉积物中的含水量的变化有明显差异(表 4, 表 5)。这表明海洋沉积物中虽然 Na 元素的含量经常会很高, 但是与 K、Ca、Mg 不同, Na 元素是由其中大量的海水所贡献, 是以可溶性的吸附态存在, 而 K、Ca、Mg 则主要是以硅酸盐形式^[7]或其他难溶性的方式存在。

对沉积物样品直接进行湿提取后的水溶性 Na 元素的浓度和烘干后再提取的水溶性 Na 元素的浓度相当并且都很高, 而 K、Mg 在湿提取和干提取后的浓度相当但是都很低(表 6)。此外, Na 元素在海洋沉积物国家一级标准物质中的平均含量达到 3.02%(标准偏差为 1.16%), 而在去除水溶性 Na 元素后, 在海洋沉积物标准物质中的平均含量只有 0.96%(标准偏差为 0.26%)。Na 在标准物质中的最高含量出现在海

表 7 沉积物国家一级标准物质水溶性 Na、K、Ca、Mg 的量
 Tab.7 Sediment and soil concentrations of soluble sodium, potassium, calcium, and magnesium used as certified reference materials

沉积物名称	国标编号	Na ₂ O(%)		K ₂ O(%)		CaO(%)		MgO(%)			
		推荐值	溶出量	溶出率	推荐值	溶出量	溶出率	推荐值	溶出量	溶出率	
海底沉积物	GBW07313	4.81	3.70	76.92	2.95	0.27	1.71	0.12	3.38	0.13	3.85
近海沉积物	GBW07314	1.68	0.40	23.81	2.48	0.08	4.31	0.20	2.50	0.04	1.60
深海沉积物	GBW07315	4.43	3.67	82.84	2.32	0.28	5.74	0.36	3.02	0.14	4.64
黄海沉积物	GBW07333	2.93	1.91	65.19	3.53	0.25	1.47	0.19	3.08	0.08	2.60
南海沉积物	GBW07334	2.47	1.86	75.30	2.12	0.16	18.25	0.90	2.03	0.09	4.43
海洋沉积物	GBW07335	2.30	1.07	46.52	2.71	0.18	4.81	0.54	2.51	0.05	1.99
海洋沉积物	GBW07336	2.50	1.76	70.40	2.20	0.17	13.10	0.94	2.19	0.08	3.65
水系沉积物	GBW07309	1.44	0.16	11.11	1.99	0.08	5.35	0.55	2.39	0.02	0.84
松嫩平原土壤	GBW07424	2.14	0.12	5.61	2.65	0.06	2.62	0.24	1.30	0.03	2.31
辽河平原土壤	GBW07425	1.98	0.10	5.05	2.70	0.06	1.33	0.06	1.20	0.02	1.67
新疆北部土壤	GBW07426	2.00	0.13	6.50	2.62	0.13	5.83	0.56	2.43	0.05	2.06
华北平原土壤	GBW07427	1.86	0.11	5.91	2.27	0.07	5.00	0.45	2.05	0.03	1.46
四川盆地土壤	GBW07428	1.59	0.07	4.40	2.46	0.08	2.45	0.23	1.90	0.02	1.05
长江平原区土壤	GBW07429	1.26	0.13	10.32	2.36	0.07	1.53	0.10	1.80	0.02	1.11

底沉积物标准物质中, 达到 4.81%, 最低含量出现在近海沉积物标准物质中, 只有 1.68%(表 7), 二者相差 3.13%, 但是在去除水溶性 Na 元素后, 二者相差仅为 0.17%; 在去除水溶性钠元素后, 在近海沉积物标准物质中的含量最高, 达到 1.28%, 在南海沉积物标准物质中含量最低, 只有 0.61%, 二者相差 0.67%。可见, 不同区域的海洋沉积物中钠元素虽然含量差别很大, 但是差异主要是由可溶性钠元素引起或者其中的含水量所导致的, 表明海洋沉积物中钠元素主要是以可溶性的吸附态存在并且可溶性钠元素不会在样品处理过程中转化为难溶性化合物。显然, 在运用海洋沉积物的化学元素测试数据特别是包括 Na 元素时来描述沉积物的地球化学特征或比较不同区域海洋沉积物的地球化学特征以及分析沉积物物源时要考虑海洋沉积物所取样品的含水率, 而到目前为止大多数研究者都没有对这个方面予以考虑^[2, 5-6, 8]。与 Na 元素不同, 在海洋沉积物国家一级标准物质中 K、Ca、Mg 的平均溶出率分别为 7.64%, 7.77%, 3.25%, 反映出水溶性 K、Ca、Mg 对海洋沉积物中 K、Ca、Mg 的总含量影响很小, 这 3 种成分是以硅酸盐的方式存在^[7] 或其他难溶性的方式存在。此外, 水溶性钙元素在干提取后的比率则要比湿提取后比率要低 50%左右, 这是由于海水中的碳酸氢根在干燥的过程中转化成碳酸根与钙离子结合成难溶的碳酸钙, 或者是海水中的硫酸根离子与钙离子结合形成了难溶性的硫酸钙所致, 也可能是两种因素都存在。

Na 在土壤国家一级标准物质中的平均含量为 1.75%(标准偏差为 0.33%), 平均溶出率为 6.99%, 去除水溶性 Na 以后, 其平均含量为 1.64%; Na 在海洋沉积物标准物质中的平均含量达到 3%(标准偏差为 1.16%), 而其平均出溶率则达到了 63%, 去除水溶性 Na 以后, 其平均含量仅为 0.96%。K、Ca、Mg 在土壤标准物质中的平均含量分别是 2.4%, 3.4%, 1.9%, 在海洋沉积物标准物质中的平均含量分别为 2.6%, 7.1%, 2.7%, 其中有两个样品中碳酸钙富集导致其平均含量达到 7.1%, 若把这两个样品去除, 其钙平均含量则只有 3.6%。K、Ca、Mg 在土壤标准物质和海洋沉积物标准物质中的平均溶出率都比较低, 分别为 3.3%, 8.4%, 1.5%和 7.6%, 7.8%, 3.3%。上述数据表明, 海洋沉积物中除 Na 元素受海水影响较大以外, K、Ca、Mg 主要以硅酸盐或其他非水溶性的方式存在, 因而受海水影响甚微, 而土壤沉积物中 K、

Ca、Na、Mg 则主要是以硅酸盐或其他非水溶性的方式存在。可见, 在利用化学元素包括 K、Ca、Na、Mg 来研究海洋沉积物物源时, 其中的 Na 元素的运用要考虑沉积物中含水量的影响。

4 结论

海洋沉积物是由沉积物与海水组成的混合体, 干燥后就变成沉积物与氯化钠组成的混合体。传统意义上研究海洋沉积物化学组成时所给出的 Na 的含量主要来自海水的贡献。

海洋沉积物中水溶性钠元素主要来自其所含的海水, 而且水溶性钠元素的含量除了受沉积物含水率的制约, 其含量还随样品在海洋中位置的不同也存在较大的差异, 即受区域分布的影响较大; 而其中的钾、镁则主要以硅酸盐或其他非可溶性的形式存在, 受区域分布及含水率的影响很小; 钙则主要以硅酸盐、碳酸盐或其他非可溶性的形式存在, 受区域分布影响很大, 含水率的影响很小。与海洋沉积物不同, 虽然同是松散沉积物, 但是陆地水系及土壤中的钠、钾、钙、镁等元素主要以硅酸盐或其他非水溶性的方式存在。因此, 在测试、分析或研究海洋沉积物的地球化学特征特别是包括钠元素时要考虑样品的含水率及沉积环境对钠元素的影响或对其进行相应的前处理。

参考文献:

- [1] 李凤业. 海洋沉积物中钾、钠、钙、镁的连续测定[J]. 海洋科学, 1985, 9(1): 21-23.
- [2] 高爱国, 韩国忠, 刘峰, 等. 楚科奇海及其邻近海域表层沉积物的元素地球化学特征[J]. 海洋学报, 2004, 26(2): 132-139.
- [3] 蓝先洪, 张志珣, 李日辉, 等. 长江口外海域沉积物常量元素分布特征及控制因素[J]. 海洋地质前沿, 2011, 27(7): 1-12.
- [4] 李家胜, 高建华, 李军, 等. 鸭绿江河口沉积物元素地球化学及其控制因素[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(1): 25-31.
- [5] 郭志刚, 杨作升, 曲艳慧, 等. 东海陆架泥质区沉积物地球化学比较研究[J]. 沉积学报, 2000, 18(2): 284-289.
- [6] 蓝先洪, 王红霞, 李日辉, 等. 南黄海沉积物常量元素组成及物源分析[J]. 地学前缘, 2007, 4(4): 197-203.
- [7] 邹亮, 韦刚健. 顺序提取法探讨沉积物中主量元素在不同相态的分配特征[J]. 海洋地质与第四纪地质,

2007, 27(2): 133-140.

[8] 卢海建, 翟世奎, 徐淑梅. 三峡工程一期蓄水后长江

口及其邻近海域沉积地球化学研究[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26(5): 11-19.

Effect of water content on certain alkali and alkali-earth elements in marine sediments

LIN Xue-hui, XIN Wen-cai, XU Lei

(Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Received: Jan., 8, 2014

Key words: marine sediment; water content; alkali and alkali-earth elements; influencing factor

Abstract: Superficial marine sediments and the overlying seawater were tested by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy to determine the influence of marine sediments water content on alkali and alkali-earth elements. We used national standard reference materials of marine and stream sediments and land soils. The test results showed that the majority of sodium in marine sediments were attributed to the water content, while the water content had little influence on the levels of potassium, calcium, and magnesium in marine sediments. It is necessary to further explore sodium concentrations in the seawater of marine sediments for comparisons among different ocean provinces.

(本文编辑: 刘珊珊)