

海洋环境地球化学

I. 海水中铬的存在形态及其在海水—底质间相互交换研究*

周家义 潜琬英 刘敏光 魏玉婷 刘贵聚

(山东海洋学院海洋化学系)

铬是几个有毒害的主要重金属之一,在水体中的价态不同,其毒性和迁移能力也不一样。饮用水和渔业用水标准规定三价铬不得超过 500ppb,六价铬不超过 50ppb,而铬又是排入胶州湾的工业废水中数量最大的污染物。因此,查明含铬污水进入胶州湾后,铬在海水中的存在形态、价态及其随悬浮颗粒向海底转移以及污染底质中的铬在海水中的溶出情况,不仅对研究海洋环境地球化学具有理论意义,而且对于评价海水水质、水体自净能力以及污染底质对水体的“二次污染”,从而为制订区域性含铬工业废水排放标准提供科学依据等,也具有十分重要的意义。

为了研究海洋环境中不同价态痕量铬的分布、转化、迁移规律和归宿,首先要解决分别分析海水中痕量级(ppb)三价铬(Cr(III))和六价铬(Cr(VI))的方法。目前,已有文献中描述铬的分别分析方法的论文十分缺乏,海水及天然水中痕量六价铬和三价铬的分布和迁移规律的实际研究报告则更少^[2,9]。深井等^[4](1967)首先提出了海水中三价铬和六价铬的分别测定方法。其原理是:对来自同一水样的相同两个水样,分别进行单独分析,一份用氢氧化铁对铬进行共沉淀处理,另一份在酸性介质中用亚硫酸钠还原后进行相似的共沉淀处理。深井用此法测定了海水中三价铬和六价铬的含量。在深井方法中的第一次沉淀三价铬的步骤,由于六价铬也可以被氢氧化铁吸附而导致测定结果中三价铬浓度偏高,而相应地使六价铬含量偏低。Elderfield^[5](1970)指出:由于下列平衡非常强烈地依赖于介质的pH值, $\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 如果在水样中加入“固定剂酸”,则驱使平衡大大向右移动,而使测得的六价铬含量大大降低。针对上述两个问题, Pankow^[6](1977)等人提出了一个既可防止六价铬向三价铬的转化,又可防止 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附六价铬的新方法。方法的原理是:过滤后的3升水样,调酸度 $\text{pH} = 6$, 分成三份,1升通过阴离子交换树脂,1升通过阳离子交换树脂,1升保留未处理,然后用原子吸收法分别测定总铬、阴离子铬和阳离子铬(交换后水样)。他们用此法测定了美国纽约州和宾夕法尼亚州交界处的萨斯奎哈纳河六个站位河水中的三价铬和六价铬。对于海水中铬的价态的研究虽有少量报道^[1,2,4-7],但价态分析与环境因素关系的研究以及海水一

* 本文承赫崇本教授热情鼓励与支持,并提出宝贵意见,谨致谢忱。李继亮、李天恩、王兴建同志帮助进行溶解氧测定,陈国华、韦子兴、薛春才同志帮助进行海水盐度测定,均此表示感谢。

本刊编辑部收到稿件日期: 1979年2月6日。

底质间铬的相互作用的研究至今尚未见报道。

我们在 Pankow 等人方法的基础上做了两点改进: (1) 保持海水在天然 pH 下进行离子交换; (2) 测定阳离子铬时, 除用 717 强碱型阴离子交换树脂除去大部分 CrO_4^{2-} 外, 再用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法除去未被交换的 CrO_4^{2-} ; 测定阴离子 CrO_4^{2-} 时用直接显色比色法, (三价铬不显色, 无干扰), 再通过总铬、阳离子铬和阴离子铬之差值计算非离子态铬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)。这样改进后的测定结果, 可能更符合原始水样中不同价态铬的真实比例关系。我们用上述分析方法对排入胶州湾中铬的价态进行了初步研究; 追踪分析了从污染源往下直到 20 公里的湾口附近共 12 个站位海水中溶解态总铬、三价铬和六价铬的含量; 海水中悬浮态铬含量; 底质中总铬和底质中酸溶性铬的含量。同时测定了海水 pH、Eh、DO、 $S_{\text{‰}}$ 和 COD, 初步找出了海水中铬的价态与海洋环境因素的相关关系及其向底质转移的可能的机制。此外, 还进行了现场未污染悬浮底质对铬吸附的实验室模拟实验及污染底质中铬的溶出实验, 得出了有意义的结果。

实 验

(一) 实验方法

1. 海水中溶解态铬的测定方法: (1) 溶解态总铬的测定: 取 $0.5\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤后的海水, 加入亚硫酸钠溶液, 将六价铬还原为三价铬, 然后煮沸除去剩余的二氧化碳, 冷却后, 加硫酸铁铵, 用浓氨水调 $\text{pH} = 8$, 煮沸放置 2 小时后, 虹吸上层清液, 将沉淀转移到 50 毫升小烧杯中, 用 1:1 盐酸溶液将沉淀溶解, 调 $\text{pH} = 1$, 用 3% 的高锰酸钾溶液氧化, 然后调 $\text{pH} = 8$, 加无水乙醇煮沸, 用中速定量滤纸过滤于 50 毫升比色管中, 加硫酸二苯碳酰二肼混合液显色后, 用 72 型分光光度计比色测定总铬。(2) 溶解态三价铬的测定: 取膜滤海水, 先用 717 阴离子交换树脂(氯型)交换除去 CrO_4^{2-} 后, 再用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀, 以下步骤和总铬测定同。(3) 溶解态六价铬的测定: 取膜滤海水蒸发浓缩后, 用中速滤纸过滤于 50 毫升比色管中, 用二苯碳酰二肼直接显色, Unicam SP500 分光光度计 10cm 比色槽比色测定。

2. 海水中悬浮态铬的测定 将水样用 $0.5\mu\text{m}$ 滤膜进行过滤, 将膜放在 5 毫升浓盐酸中, 浸泡 2 小时后, 稀释一倍, 加热 5 分钟, 用中速滤纸进行过滤、氧化、比色测定。

3. 底质中总铬的测定 称取湿泥样 2 克左右于凯氏瓶中, 加入浓盐酸、浓硝酸、1:1 硫酸, 在砂浴上加热消化 2 小时, 稀释至 20 毫升左右, 用中速滤纸过滤定容, 取部分定容液氧化、比色测定。

4. 底质酸溶性铬的测定 称取湿泥样 2 克左右于小烧杯中, 加 1M 硝酸溶液, 常温搅拌 1 小时, 用中速滤纸(滤纸须先用 1M 硝酸处理) 过滤定容, 取部分定容液氧化、比色测定。

5. 悬浮底质对铬的吸附实验 取膜滤海水 3000 毫升 2 份, 按饮用水标准加入三价铬 500ppb 和六价铬 50ppb。其中 1 份加入 3 克未污染底质(水:泥 = 1000:1), 在 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中充分搅拌 8 小时放置 16 小时, 用离心机离心分离取上层清液, 分析测定铬含量。另一份进行玻璃容器空白对照实验。

6. 底质中铬的溶出实验 实验目的是在天然 pH 和较高温度下, 未污染海水和污染底质(娄山河口)在泥和水充分混合接触的情况下, 测定底质中铬的最大溶出量。实验时取膜滤海水 3600 毫升 7 份, 1 份测海水含铬量, 其余 6 份放入恒温槽内大烧杯中按水: 泥 = 10:1 的比例加入相当于 360 克干泥的底质, 控制温度为 $28 \pm 1^\circ\text{C}$, 充分搅拌, 在不同时间取样离心分离、分析上层清液中铬含量, 绘制溶出曲线。

7. 玻璃容器吸附空白实验 取膜滤海水 3000 毫升 7 份, 其中 1 份测原水本底铬含量, 其余 6 份放入恒温槽内大烧杯中, 控制温度为 $28 \pm 1^\circ\text{C}$, 搅拌使水样与玻璃容器充分接触, 在不同时间取样分析, 测定玻璃容器在不同时间内对铬的吸附量, 绘制吸附曲线。

(二) 仪器和试剂

仪器 72 型分光光度计和 Unicam SP500 分光光度计。

试剂 所用试剂除重铬酸钾、高锰酸钾、氢氧化钠和盐酸为优级纯外, 其余都是分析纯级。

(三) 分析方法

铬 二苯碳酰二肼比色法;
pH 电测法;
Eh 电位法;
溶解氧 温克勒碘量法;
COD 碱性高锰酸钾氧化法;
S‰ 电导法。

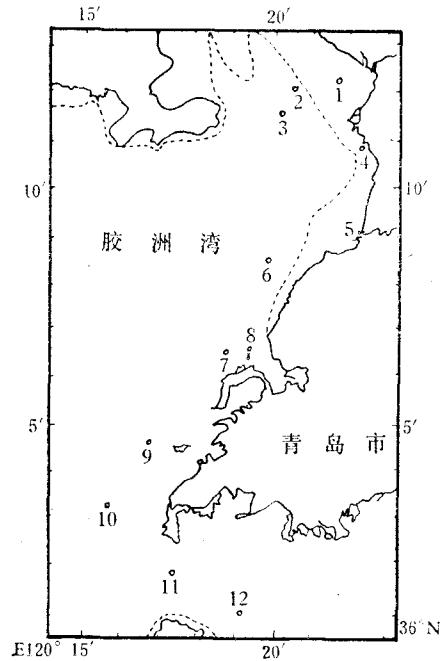


图 1 站位分布图

(四) 样品的采集

1. 站位设置 站位布设见图 1。

2. 采样方法 水样系采集表层水。盛在聚乙烯容器中。容器应预先用 1:3 硝酸浸泡一昼夜, 然后用自来水将酸洗净。在采样前, 用现场水洗涤容器数次后再进行采集。测定 pH、Eh、DO、S‰、COD 的水样另行采集。

底质样品的采集与水样在同一站位、同一时间内进行, 采集表层底质。采集的泥样存放在塑料袋中。

实 验 结 果

实验结果列于表 1—6。

表 1 海水中铬的含量

站 号	总铬含量 (ppb)	溶解态铬含量 (ppb)	溶解态铬% 总铬	悬浮态铬含量 (ppb)	悬浮态铬% 总铬
1	329	298	90.7	30.7	9.33
2	8.2	3.6	44	4.6	56
3	3.1	3.1	100	未检出	0
4	7.9	4.1	52	3.8	48
5	5.6	2.7	48	2.9	52
6	4.5	2.2	49	2.3	51
7	2.0	1.1	55	0.9	45
8	3.7	1.5	41	2.2	59
9	1.7	0.9	53	0.8	47
10	1.3	1.0	77	0.3	23
11	1.4	1.4	100	未检出	0
12	1.5	1.5	100	未检出	0

表 2 海水中不同形态、价态铬含量和海洋环境参数测定结果

站号	溶 态 铬						悬浮态铬 (ppb)	pH	Eh (+mv)	COD _l (mgO ₂ /l)	S% (O ₂ ml/l)	DO (O ₂ ml/l)
	总铬 (ppb)	阴离子铬 (CrO ₄ ²⁻) (ppb)	阴离子铬 总铬 %	阳离子铬 (ppb)	非离子态铬 (Cr(OH) ₃) ^{††} (ppb)	三价铬 (阳离子铬 + 非离子态铬) (ppb)						
1	298	263	88.3	34.9	—	34.9†	30.7	7.23	357	2.6	31.642	5.42
2	3.6	—	—	2.1	—	2.1†	4.6	7.49	248	1.7	32.073	5.94
3	3.1	1.4	45	1.4	0.3	1.7	未检出	7.49	254	1.3	32.329	5.20
4	4.1	1.1	27	2.7	0.3	3.0	3.8	7.53	269	2.2	31.770	5.74
5	2.7	—	—	2.4	—	2.4†	2.9	7.22	284	2.4	31.747	2.29
6	2.2	0.7	32	1.4	0.1	1.5	2.3	7.60	280	1.5	31.144	4.70
7	1.1	未检出	0	1.2	0	1.2	0.9	7.94	354	0.54	31.826	5.69
8	1.5	未检出	0	1.3	0.2	1.5	2.2	7.82	367	0.74	31.826	5.29
9	0.9	—	—	1.0	0	1.0	0.8	7.99	369	0.47	31.822	5.67
10	1.0	—	—	1.0	0	1.0	0.3	7.99	365	0.54	31.801	6.08
11	1.4	0.2	14	1.0	0.2	1.2	未检出	7.95	347	0.63	31.804	5.75
12	1.5	未检出	0	1.2	0.3	1.5	未检出	7.89	385	0.63	31.816	5.59

† 以阳离子铬表示

†† 非离子态铬通过总铬、阳离子铬和阴离子铬的差值求得

表 3 海水底质中铬的含量

站 号	底质总铬含量 (mg/kg)	底质酸溶性铬含量 (mg/kg)	$\Delta(\text{mg/kg}) = \text{底质总铬} - \text{底质酸溶性铬}$
1	1605	1511	94
2	199	118	81
3	91.6	25.0	66.6
4	135	81.2	53.8
5	94.4	49.5	44.9
6	163	82.2	80.8
7	118	86.6	31.2
8	771	690	81
9	(110)†	—	—
10	(70—80)†	—	—
11	(~50)†	—	—
12	(~50)†	—	—

† 本次采样未取到底质样品, 括号中数值系借用 1977 年大面调查数据

表 4 悬浮底质吸附海水铬实验结果

海 水 体 积 (ml)		3000	
加 入 底 质 重 量 (g)		3	
水 泥 比		1000:1	
海 水 pH		7.91	
海 水 Eh (+mv)		387	
平 衡 (搅 拌) 时 间 (小时)		24(8)†	
平 衡 温 度 (°C)		28 + 1	
底 质 含 铬 量 (mg/kg)		61.9	
吸 附 结 果	加入 500ppb Cr(III)	未加底质测定值 (ppb)	428
		加入底质测定值 (ppb)	13
		吸 附 量 (ppb)	415
		吸 附 百 分 数 (%)	97
	加入 50ppb Cr(VI)	未加底质测定值 (ppb)	45.7
		加入底质测定值 (ppb)	46.7
		吸 附 量 (ppb)	—
		吸 附 百 分 数 (%)	—
	加入 Cr(III) 500ppb, Cr(VI) 50ppb	未加底质测定值 (ppb)	474
加入底质测定值 (ppb)		59.7	
吸 附 量 (ppb)		414	
吸 附 百 分 数 (%)		87.3	

† 括号中数字指搅拌时间

表 5 底质铬溶出实验结果

海水体积 (ml)	加入底质重量 (g)	水泥比	海水 pH	海水 Eh (+mv)	平衡温度 (°C)	底质含铬量 (mg/kg)	溶出后铬浓度 (ppb)	溶出时间 (小时)	12(4)†	36(12)	60(20)	84(28)	132(44)	180(60)
3000	300	10:1	8.04	387	28±1	733	1.5		4.6	6.1	5.9	3.6	5.7	5.0

† 括号中数字指搅拌时间

表 6 玻璃容器吸附海水中的铬实验结果

海水体积 (ml)	加入底质重量 (g)	海水 pH	海水 Eh (+mv)	平衡温度 (°C)	吸附后铬浓度 (ppb)	吸附时间 (小时)	12(4)†	36(12)	60(20)	84(28)	132(44)	180(60)
3000	0	7.91	387	28±1	1.4		1.6	1.4	(1.8)	1.3	1.3	1.3

† 括号中数字指搅拌时间

讨 论

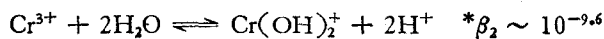
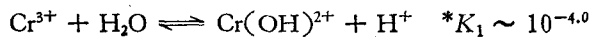
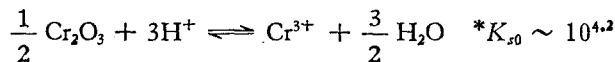
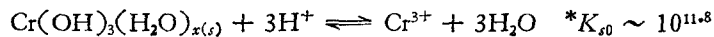
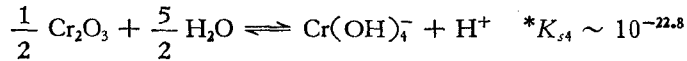
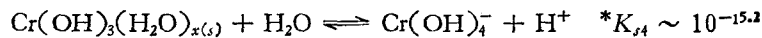
(一) 海水中总铬的含量

从表 1 结果可以看出, 在全部 12 个站位的样品中, 第 1 站总铬含量突出地高达 329 ppb, 这与崂山河上游污染源大量向湾内排放含铬工业废水是完全一致的。测定结果说明: 海水中铬含量开始在沿东岸海域迅速下降, 但直到离污染源 20 公里以外的湾口 11 站和湾外 12 站仍大于 1ppb, 高于湾外未污染海水平均含铬量 0.4ppb¹⁾ 一倍以上, 说明在本次调查期间, 站位所在的海域都受到了铬污染的影响。

(二) 海水中溶解态铬的价态

1. 天然水中铬的价态, 一般认为有三价和六价(二价不稳定)二种。三价铬主要是 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 及其水解产物: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ (或 CrO_2^-); 六价铬主要为 CrO_4^{2-} , HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。水体中六价铬都是阴离子。三价铬则除 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 外, 几乎全都是阳离子或中性 $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ 分子(包括可能存在的少量多核羟基络合物如 $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 等在内)。

根据下述反应及其平衡常数^[9,11]可知在 $\text{pH} = 8$ 的天然水中与阳离子 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 相比, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 的浓度可以忽略不计。



$\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ 实质上是 $\text{Cr}(\text{III})$, 因此, 可以把阳离子铬与非离子态铬之和看成为全部三价铬。

2. 关于海水中铬的价态, Curtshall^[4] (1967), Fukai 和 Huynh Ngoc^[7] (1968) 和 Elderfield^[5] (1970) 等人从热力学方面推断 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 和 CrO_4^{2-} 应该是主要形式, 在氧化条件下 CrO_4^{2-} 应占优势。然而文献中报道的分析数据与上述推断有很大矛盾, Fukai^[6] (1976)、Fukai 等^[1] (1967) 发现 Ligurian 海水三价铬和六价铬二者含量都相当高, 六价铬通常是主要形式。但 Elderfield^[5] (1970) 测定 Wales 沿岸水发现除二个水样外, 全部水样中三价铬占总溶解态铬的 90% 以上。各种报道中铬的氧化态的不同, 除分析方法不同外, 另一原因可能是现场氧化还原状态不同。

3. 我们的实验证明: 在胶州湾海况条件下, 除靠近排放六价铬污染源的个别站外, 其余 11 个站位的海水中三价铬都占优势, 占溶解态总铬的 55—100%。污染源调查证明排

1) 山东海洋学院, 1977 年大面调查数据。

入胶州湾的含铬工业废水中的铬主要是六价铬。最靠近娄山河口的 1 站,海水含六价铬高达 263ppb,占溶解态总铬的 88.3% 也证明了这一点。从第 2 站到第 5 站三价铬含量百分数迅速增高,从 58—89%。

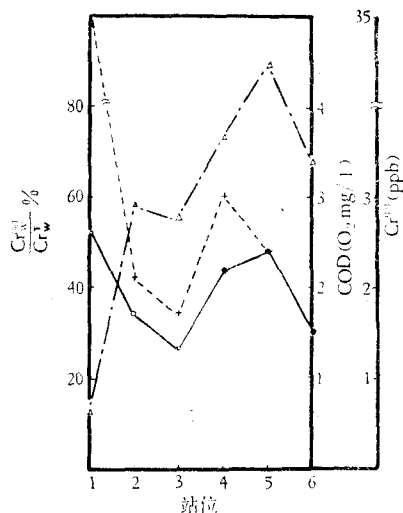


图 2A Cr^(III), $\frac{Cr^{(III)}}{Cr_T}$ % 与 COD 相关关系图

— COD - - - Cr^(III) ···· $\frac{Cr^{(III)}}{Cr_T}$

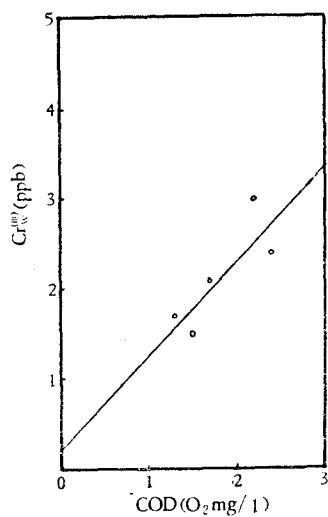


图 2B Cr^(III) 与 COD 相关曲线图

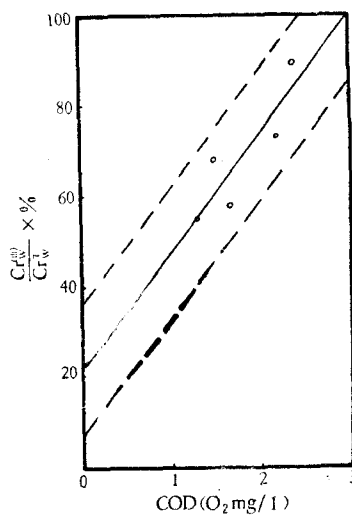


图 2C $\frac{Cr^{(III)}}{Cr_T}$ % 与 COD 相关曲线图

通过 Eh 和 COD 的测定,似可认为这是由于沿岸海水有机物含量较高,而水体 Eh、pH 相应地都较低(Eh < 0.3V, pH < 7.6),海水有机物及其他还原物质将六价铬还原为三价铬所致。

从表 2 结果中取 COD > 1 的六个沿岸站位,绘出的 Cr^(III) ~ $\frac{Cr^{(III)}}{Cr_T}$ % ~ COD 相关

关系图与 $\text{Cr}^{(\text{III})} \sim \text{COD}$ 和 $\frac{\text{Cr}_W^{(\text{III})}}{\text{Cr}_W^T} \% \sim \text{COD}$ 相关曲线图进一步证明了这一点。

图 2A 表明: 除 1 站外, 相关性都很好。考虑到 1 站离六价铬污染源最近, 由于排入湾内六价铬数量大, 而且连续排放, 海水中有机物含量虽较其他各站高, 三价铬含量也远较其他各站高, 但仍不可能使六价铬都还原为三价铬。因此, 1 站的相关性不仅不是例外, 而且与污染源调查完全一致。

图 2B 是用最小二乘法求出的 $\text{Cr}_W^{(\text{III})}$ 对 COD 的回归线。其回归方程为: $\text{Cr}_W^{(\text{III})} = 0.21 + 1.06\text{COD}$, 相关系数 $r = 0.832$ 。

图 2C 是用最小二乘法求出的 $\frac{\text{Cr}_W^{(\text{III})}}{\text{Cr}_W^T} \%$ 对 COD 的回归线。其回归方程为:

$$\frac{\text{Cr}_W^{(\text{III})}}{\text{Cr}_W^T} \% = 22.3 + 25.5\text{COD},$$

相关系数 $r = 0.883$, 剩余标准离差 $s = 7.20$ 。

以上两个方程可理解为胶州湾东部沿岸海水中有机物含量与它对海水中六价铬还原能力的定量关系式。两条回归线的斜率都具有一定的物理意义, 即: 海水中有机物每增加一个 COD 当量单位, 海水中由六价铬还原而成的三价铬增加 1.06 ppb, 使海水中 $\frac{\text{Cr}^{(\text{III})}}{\text{Cr}^T} \%$ 增加 25.5。

4. Robertson^[10] (1975) 对地下水 Eh、pH 值在铬的稳定场图中的位置和铬的价态进行过一些分析。Curl^[3] (1965) 等曾对海水中三价铬和六价铬形成的 Eh-pH 条件进行过讨论, 他们指出: “在通常假定 $\text{pH} = 8.2$, $\text{Eh} = 0.4\text{V}$ 的大洋水条件下, 铬应以六价形式存在; 当 Eh 和 pH 稍有降低, 就将有利于形成水合氧化铬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), 这在河水混合区或上升流区是可能的”。但他们未对海水 Eh 和 pH 进行测定。我们的实验表明: 在河口区和胶州湾沿岸海域, 调查时的海水 pH 都小于 8, Eh 都小于 0.4V, 1—6 站海水 $\text{pH} < 7.6$, $\text{Eh} < 0.3\text{V}$ 。1—6 站的 Eh、pH 值处于铬稳定场图中的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 区(图 3), 有利于三价铬(水合氧化铬)的形成, 这与测得海水中三价铬占优势的结果相一致, 与 Curl 等人的分析也是一致的。7—12 站海水 Eh、pH 值虽已离开 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 区, 但由于所测定的铬是在上游已被还原的铬, 因此, 7—12 站海水中仍然是三价铬占优势, 是可以理解的。

天然水系从根本上说是一种热力学不平衡体系, 绝大多数反应不能建立起平衡状态。Brewer^[2] (1975) 也曾指出: 海水中的铬不是热力学平衡体系。虽然如此, 但对大洋水和沿岸水的 Eh、pH 测定值在稳定场图中所属区域进行比较, 对于说明为什么大洋水中六价铬占优势, 河口和沿岸水

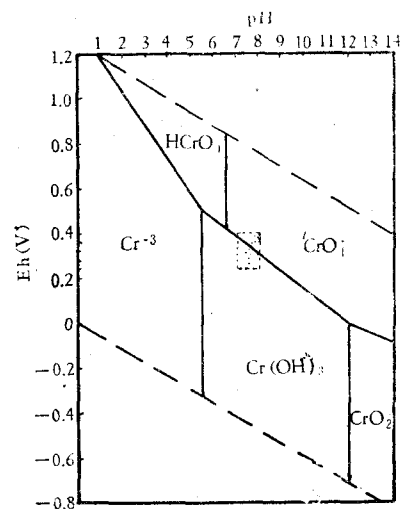


图 3 铬的 Eh~pH 图 (25°C, 1atm)

域三价铬占优势的原因,还是有作用的。本实验的结果对于说明这一问题也有一定的参考意义。

5. 已经查明排入胶州湾内的含铬工业废水中的铬主要是六价铬。比较 1 站和 12 站结果,可以看出: 1 站总铬浓度相当高,其中主要是六价铬,经过 20 公里到达湾口时,总铬浓度下降至 1.5ppb,而且 100% 是三价铬,这说明胶州湾海水中的铬有一定的自净能力(包括吸附沉降和物理稀释),使进入黄海的铬污染减轻,而且毒性也大为降低。

(三) 海水中的悬浮态铬

表 1 和表 2 结果说明: 近岸海水中总铬的一半左右可被 $0.5\mu\text{m}$ 滤膜截获。胶州湾东岸各站(1、2、4、5、6)悬浮态铬含量都较高;而深水区各站(3、7、9、10、11、12)悬浮态铬含量都较低,这与沿岸区悬浮物含量多,悬浮物吸附了海水中铬,以及因采样在高潮前,潮水将浅水区污染底质冲起而形成悬浮态铬含量高的推断是一致的。3、7 站,9—12 站离岸较远,悬浮物含量低,又由于水深,悬浮底质不能到达表层,因而悬浮态铬含量较低。

(四) 底质中总铬含量与酸溶性铬含量

表 3 结果表明: 本次调查全部站位表层底质总铬含量都大于湾外表层底质平均值 $80\text{mg/kg}^{\text{D}}$ 。其中 1 站和 8 站分别为娄山河口和四方海泊河口,污染最严重达 1605 和 771 mg/kg ,这与污染源调查相符。表列数据还说明: 污染范围一直延伸到了远离污染源 20 公里的湾口附近。这与海水污染区域也是一致的。

底质酸溶性铬数据表明: 底质总铬含量高,其酸溶性铬含量也高,总铬与酸溶性铬之差值都与本底值相近。说明酸溶性部分可能是由于悬浮颗粒吸附上层污染水体中的铬沉降到海底形成的。

(五) 海洋悬浮底质对铬的吸附

表 4 结果表明: 在水与泥之比为 1000:1,海水中铬含量为 550ppb 的情况下,总铬被未污染的悬浮底质吸附了 87.3%,其中主要是吸附了三价铬,吸附率达到 97%,而六价铬基本上没有被吸附。这是因为海洋底质组成主要是粘土矿物、腐殖质和铁、锰氧化物,前二种胶体颗粒都带负电,后者在海水 pH 条件下也带负电,所以吸附阳离子铬(Cr(III)),而不吸附阴离子铬(Cr(VI))。实验结果与 Curl 等人^[9](1965)以及章申等人^[2]所得结论是一致的。

(六) 海水中溶解态三价铬、悬浮态铬、底质总铬和酸溶性铬之间的相关性

从表 2 和表 3 实验结果可以绘出图 4—7。图 4 说明海水中溶解态三价铬(Cr_w^{III})含量、海水悬浮态铬(Cr_w^{s})含量、底质总铬($\text{Cr}_{\text{sed}}^{\text{T}}$)含量和底质中酸溶性铬($\text{Cr}_{\text{sed}}^{\text{H}^+}$)含量四者之间有良好的相关关系。图 5—7 说明 $\text{Cr}_w^{\text{s}}-\text{Cr}_w^{\text{III}}$ 之间、 $\text{Cr}_{\text{sed}}^{\text{H}^+}-\text{Cr}_w^{\text{s}}$ 之间³⁾和 $\text{Cr}_{\text{sed}}^{\text{T}}$ —

1) 山东海洋学院,1977 年大面调查数据。

2) 章申、王同山,1977。中国科学院地理研究所环境保护室(未发表资料)。

3) $\text{Cr}_{\text{sed}}^{\text{H}^+}-\text{Cr}_w^{\text{s}}$ 回归线的相关系数虽然较小,但与图 5、图 7 联系起来分析,仍有一定参考意义,故绘出。

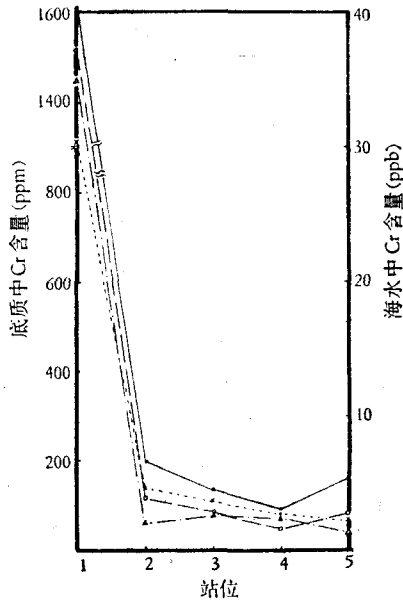


图4 底质总铬 (Cr_{sed}^T)、底质酸溶性铬 ($Cr_{sed}^{H^+}$)、水中三价铬 (Cr_w^{III}) 和水中悬浮态铬 (Cr_w^S) 相关关系图

—○— Cr_{sed}^T —●— $Cr_{sed}^{H^+}$
 - - - Cr_w^{III} ...x... Cr_w^S

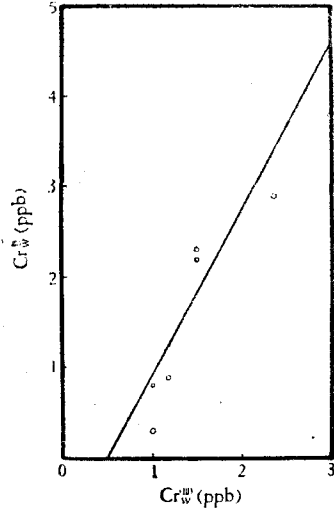


图5 $Cr_w^S \sim Cr_w^{III}$ 相关曲线图

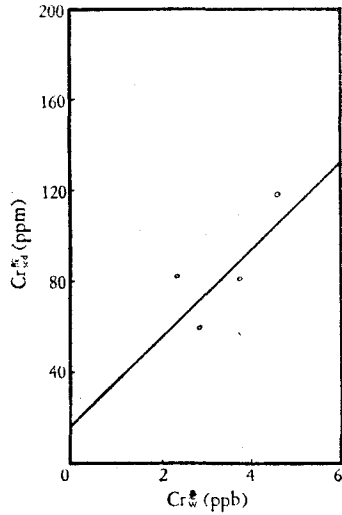


图6 $Cr_{sed}^{H^+} \sim Cr_w^S$ 相关曲线图

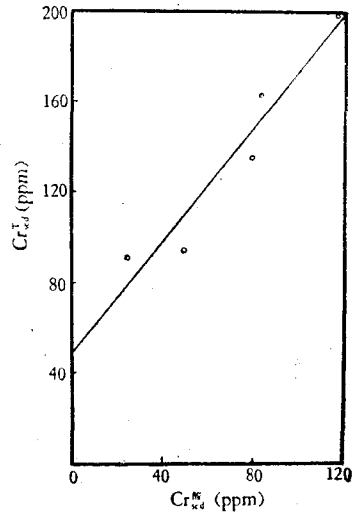


图7 $Cr_{sed}^T \sim Cr_{sed}^{H^+}$ 相关曲线图

$Cr_{sed}^{H^+}$ 之间分别都呈线性关系。三条回归线的斜率都有一定的物理意义。图7表明: $Cr_{sed}^T \sim Cr_{sed}^{H^+}$ 的回归方程为 $Cr_{sed}^T = 48.8 + 1.23Cr_{sed}^{H^+}$, 相关系数 $r = 0.954$ 。回归线截距 $a = 48.8$, 它的物理意义可以理解为相当于底质未受污染以前的本底值。这一数值与湾口 11 站、湾外 12 站数值 50ppm 基本一致, 也与表 3 第四栏中底质总铬与底质酸溶性铬含量之差的平均值 66.4 相近。

通过图2 $\text{Cr}_w^{(III)} - \frac{\text{Cr}_w^{(III)}}{\text{Cr}_w^T} \% - \text{COD}$ 相关性讨论和图4—7的相关性讨论以及悬浮底质对海水中三价铬和六价铬 ($\text{Cr}_w^{(III)}$ 、 $\text{Cr}_w^{(VI)}$) 的吸附实验可以初步得出以下结论: 含铬工业废水中的六价铬进入海洋以后, 被海水中有有机物质及其他还原性物质还原为三价铬, 随即为河流带入的悬浮颗粒以及海水中的悬浮颗粒所吸附而沉降于海底底质中。这可能是河口地区和沿岸海域海水水体中铬的主要自净机制之一。

(七) 底质溶出实验和容器吸附实验

表5结果说明: 按水与泥之比为10:1混合, 在恒温充分搅拌的情况下, 一天半达到了最大溶出量6.1ppb(图8), 说明污染底质中的铬转入海水的量很少, 而且很快达到平衡。在与实验条件相似的海况条件下, 一般不会引起对海水的“二次污染”。

表6结果说明: 玻璃容器吸附铬极微, 而且实验期间就达到了平衡, 与底质溶出曲线趋势相一致(图9)。

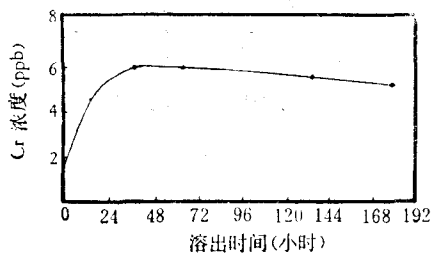


图8 底质溶出曲线图

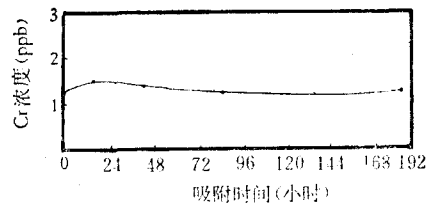


图9 玻璃容器吸附曲线图

结 论

1. 本文提出了一个分别分析海水及天然水中 ppb 级溶解态三价铬和六价铬的方法。其原理是: 取3升用 $0.5\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤的海水分成三等份。1升用氢氧化铁共沉淀-比色法测定总铬; 1升在海水天然 pH 下经过阴离子交换树脂除去大部分 CrO_4^{2-} 后, 再用氢氧化铁共沉淀法测阳离子铬; 1升用蒸发浓缩-直接显色比色法测阴离子铬。通过总铬、阳离子铬和阴离子铬的差值计算非离子态铬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3^0$)。阴离子铬即为六价铬, 阳离子铬与非离子态铬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3^0$) 之和为三价铬。

2. 用上述方法分析测定了胶州湾东部沿岸从排铬污染源附近海域起向下远至20公里(湾外)处共12个站位表层海水中的溶解态总铬、三价铬和六价铬的含量、分布及其与 pH、Eh、DO、S‰ 和 COD 等环境因素的相关关系。实验证明: 胶州湾东部沿岸海域海水中的溶解态铬主要以三价铬形式存在。排入胶州湾内的工业废水中的六价铬可被海水中有有机物及其他还原物质还原为三价铬。海水中有有机物含量与 $\text{Cr}_w^{(III)}$ 含量以及与 $\frac{\text{Cr}_w^{(III)}}{\text{Cr}_w^T} \%$ 有较好的相关关系。 $\frac{\text{Cr}_w^{(III)}}{\text{Cr}_w^T} \%$ 对 COD 的回归线的回归方程为 $\frac{\text{Cr}_w^{(III)}}{\text{Cr}_w^T} \% = 22.3 + 25.5\text{COD}$, 相关系数 $r = 0.883$ 。实验还表明: 胶州湾沿岸和河口海区海水中三价铬占优势, 可能与

海水 Eh、pH 值较低的海况条件有关。

3. 测定了海水中悬浮态铬的含量和分布以及底质总铬和酸溶性铬的含量和分布。实验表明: 在海水中溶解态三价铬、悬浮态铬、底质酸溶性铬和底质总铬四者之间有良好的相关关系。底质总铬对底质酸溶性铬的回归方程为: $Cr_{sed}^3 = 48.8 + 1.23Cr_{sed}^{H^+}$, 相关系数 $r = 0.954$, 回归线截距 $a = 48.8$ 。截距 a 的物理意义可以理解为表层底质未受污染以前铬的背景值。这一数值与湾口 11 站、湾外 12 站表层底质含铬量为 50ppm 数值基本一致, 也与污染底质中总铬含量与酸溶性铬含量差的平均值 66.4ppm 相近。

4. 海底底质对海水中铬吸附实验证明: 未污染悬浮底质强烈吸附海水中的三价铬(浓度吸附百分数为 97%), 而基本上不吸附六价铬。

5. 从以上实验可以初步得出以下结论: 含铬工业废水中的六价铬进入海洋以后, 被海水中有有机物及其他还原物质还原为三价铬, 随即为河流带入的悬浮颗粒及海水中的悬浮颗粒强烈吸附而沉降于沿岸海底底质中。这可能是河口海区和沿岸海域海水水体中铬的主要自净机制之一。

6. 底质水溶性实验证明: 污染底质中的铬在通常的海洋环境条件下, 转入海水中的量极微, 一般不会引起对海水水体的“二次污染”。但污染底质悬浮在水体中对海洋生物造成的危害以及污染底质对底栖生物造成的危害仍是应注意的问题。

参 考 文 献

- [1] 深井麟之助 and D. Vas, 1967. 海水中的 3 価および 6 価のクロムの分別定量法, *Journal of the Oceanographic Society of Japan*, 23: 298.
- [2] Brewer, Peter G., 1975. Minor Elements in Sea Water, in “Chemical Oceanography” 2nd. Ed. 1: 463—465.
- [3] Curl, H. Jr., Curtshall, N. and C. Osterberg, 1965. Uptake of Cr(III) by Particulate Matter in Sea Water. *Nature* 205 (4966): 275—6.
- [4] Curtshall, N. H., 1967. Ph D Thesis Oregon State University, Corvallis.
- [5] Elderfield, H., 1970. Chromium Speciation in Sea Water. *Earth Planet. Sci. Letters* 9 (1): 10—16.
- [6] Fukai, R., 1967. Valency State of Chromium in Sea Water. *Nature*, 213 (5079): 901.
- [7] Fukai, R. and Huynh Ngoc, 1968. International Atomic Energy Agency “Radioactivity in the Sea”, Publication 22: 1.
- [8] Pankow, J. F. Daniel, P. Leta, Joyce, W. Lin, Steven, E. OHL, Wilfred, P. Shum and Gilbert, E. Janauer, 1977. Analysis for Chromium Traces in the Aquatic Ecosystem II. A Study of Cr(III) and Cr(VI) in the Susquehanna Basin of New York and Pennsylvania. *The Science of the Total Environment*, 7: 17—26.
- [9] Riley, J. P., 1975. Analytical Chemistry of Sea Water, in “Chemical Oceanography” 2nd. Ed. 3: 347—348.
- [10] Robertson, F. N., 1975. Hexavalent Chromium in the Ground Water in Paradise Valley, Arizona, *Ground Water*. 13 (6): 516—527.
- [11] Sillen, L. G. and A. E. Martell, 1964. Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication No. 17, The Chemical Society, Burlington House, London, p. 48.

MARINE ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY

I. THE VALENCY STATE OF CHROMIUM IN SEA WATER AND THE SEA-WATER—SEDIMENT CHROMIUM INTERCHANGE

Zhou Jiayi Qian Wanying Liu Minguang
Wei Yuting and Liu Guiju

(Department of Marine Chemistry, Shandong college of Oceanology)

ABSTRACT

1. A procedure for the differential analysis of dissolved Cr(III) and Cr(VI) of ppb level in sea water and natural waters has been described in this article. In this procedure, a three liter sample is filtered with a $0.5\ \mu\text{m}$ poresize membrane (the pH of sea water being kept unchanged) and divided equally into three parts. One liter is passed through an anion-exchange resin bed to remove most of anionic Cr(VI), the cationic Cr(III) left is then coprecipitated by $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and analyzed. Another liter is analyzed directly for anionic Cr(VI) by spectrophotometry using diphenylcarbazide and a 10 cm cell. The third liter is analyzed for total dissolved Cr by spectrophotometry after $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coprecipitation. By difference method, the non-ionic Cr concentration in the original water sample can be obtained. The anionic portion is regarded as the Cr(VI) concentration, and the cationic + non-ionic portions are regarded as Cr(III) concentration in the original water samples.

2. In this article, the concentrations of total Cr, Cr(III), and Cr(VI) in filtered water of twelve samples taken from coastal sites of Jiaozhou Bay near Qingdao have been determined with above procedure. The pH, Eh, DO % and COD of these water samples have been examined at the same time to look for the correlations between the variations of Cr species and environmental parameters. Our observations indicate that the Cr(III) species is the predominant form in all samples examined with the exception of one site (site 1) which is close to the Cr(VI) source. After it has been drained into sea water, the Cr(VI) species (originally existing in the industrial wastes) is reduced to Cr(III) by organic matter or other reducing materials present in sea water. There is a close correlation between $\text{Cr}_w^{(\text{III})} - \frac{\text{Cr}_w^{(\text{III})}}{\text{Cr}_w^{\text{T}}} - \text{COD}$. The regres-

sion equation of $\frac{\text{Cr}_w^{(\text{III})}}{\text{Cr}_w^{\text{T}}} - \text{COD}$ is : $\frac{\text{Cr}_w^{(\text{III})}}{\text{Cr}_w^{\text{T}}} \% = 22.3 + 25.5 \text{ COD}$ and the correlation coefficient $r = 0.883$.

The results of pH and Eh measurements show that the predominance of the Cr(III) species in coastal water samples of Jiaozhou Bay is probably caused by the marine environment of lower pH and Eh values of this area.

3. The concentrations of particulate Cr in sea water of coastal sites are much higher than those near the mouth of the Bay. About 50% of total Cr in coastal sea

water samples can be removed as particulate Cr with 0.5 μm pore size membrane.

4. Results of laboratory experiment on adsorption indicate that Cr(III) can be strongly adsorbed (97%) by the suspended Cr unpolluted sediment with a sea-water—sediment ratio of 1000:1. On the contrary, no Cr(VI) species is adsorbed.

5. The acid soluble Cr and total Cr concentrations in marine sediments have also been determined. Data of observations indicate that there are positive correlations between $C_{\text{water}}^{\text{particulate}} - C_{\text{water}}^{\text{(III)}}$, $C_{\text{sediment}}^{\text{acid soluble}} - C_{\text{water}}^{\text{particulate}}$ and $C_{\text{sediment}}^{\text{total}} - C_{\text{sediment}}^{\text{acid soluble}}$ with the exception of one site. The regression equation of $C_{\text{sed}}^{\text{T}} - C_{\text{sed}}^{\text{acid}}$ is: $C_{\text{sed}}^{\text{T}} = 48.8 + 1.23 C_{\text{sed}}^{\text{acid}}$, the correlation coefficient $r = 0.954$, and the intercept of this regression line is 48.8. The physical meaning of the value of 48.8 may be regarded as the background level of Cr in marine surficial sediment unpolluted. It coincides with the value of Ca. 50 ppm of Cr concentrations in the sediment sample taken from sites 11 and 12 near the mouth of the Bay, and is close to the mean value (66.4 ppm) of the differences between total Cr and acid soluble Cr in sediments of various sites.

6. On the basis of the above discussions, the following conclusions may be drawn: after it has been drained into sea water, the Cr(VI) species (originally existing in industrial wastes) is reduced to Cr(III) by organic matter or other reducing materials present in sea water, and Cr(III) species is then adsorbed by particulate matter which may be present in sea water originally or drain in with Cr(VI) species from outfalls. Afterwards, Cr(III) adsorbed particulate matter gradually settles down to bottom sediment. This is probably one of the most important mechanisms of self-purification of sea water in estuaries and coast regions.

7. Results obtained from the laboratory experiment show that the adsorption of Cr from sea water by glass container may be negligible, and the concentration of release of Cr into sea water from Cr polluted sediment is little (6.1 ppb at most). It seems to be certain that the release of Cr from Cr contaminated sediment may not cause the "secondary pollution" of sea water under ordinary conditions.