

河口硅酸盐物理化学过程研究

I. 活性硅含量分布变化及其影响因素的初步探讨*

李法西 吴瑜端 王隆發 陈澤夏

(廈門大学化学系) (华东海洋研究所)

河水中所含“活性硅”量(即用硅钼黄法能测出的硅酸根量,主要是单体和二聚体硅酸离子)較海水高得多;在河口滨海区附近一带,活性硅含量的水平梯度往往很大。究竟河水入海时,其中所含的大部分活性硅经过什么变化?向何处转移?各种物理、化学与生物条件对这种变化的影响如何?这些都是目前国际上一些海洋化学家和海岸地质学家所注意而未解决的问题,它们与河口水体的化学变化、初级生产力、硅酸盐沉积以及水系划分都有关系。

硅酸及其盐类(统称“硅酸盐”或“二氧化硅”)在海水中以多种形式存在:包括单体硅酸盐分子或离子,低聚分子或离子,高聚物或溶胶,胶状沉淀以及各种形式的固体硅酸盐悬浮碎屑等等。研究海洋中任何一个有关硅的地球化学问题必须考虑到它以哪些形式为主,各形式之间的关系如何?

关于采用硅钼黄法测得硅酸根量所包括的是哪些形式的硅酸盐,这问题已经从多方面研究过。Goto 与 Okura^[4]曾证明:如果在硅酸盐与钼酸铵作用两分钟后比色,则所测出硅酸盐含量基本上只包括真溶液状态的硅酸盐,而不包括胶态硅酸盐。Alexander 及其合作者^[2]曾比较单体硅酸盐溶液和二聚体硅酸溶液同钼酸铵起显色反应的速率,发现在25°C,在两分钟内,98—99%单体显色,而只有75—84%二聚体显色,要到六分钟后,二聚体才反应完全。这与 Weitz 等^[6]的结果大致相同。

关于河口附近活性硅含量与同水样的氯度之间的关系,过去有人研究过。Maeda 与 Makimoto 等曾发现在5—17‰氯度之间,活性硅与氯度基本上保持直线关系。后来, Bien 等^[3]把氯度范围扩大到0.1—21‰,则发现就整个范围看并非直线关系,在3—18‰之间,活性硅含量显然比直线关系所要求的要低。这说明在河口附近活性硅含量降低,并不是单纯由于海水对河水活性硅的冲稀作用,而且还同时进行着活性硅的其他转移过程。有些科学家认为河口海水中活性硅的转移主要由于生物的吸收,无机反应为次,如 Бруевич^[1], Krauskopf^[5]等。有些科学家则认为主要由于无机反应。最初,多数地质学家认为河口海水中活性硅主要通过电解质对溶胶的聚沉作用转移到海底,但是究竟活性硅如何由真溶液状态转化为溶胶状态这问题并未解决,因此,这看法未得到充分证明。Bien 等^[3]一方面根据硅藻吸收硅酸盐的实验数据和河口硅藻数量资料,初步估计河口活性硅的转移最

* 本文曾于1963年10月在武汉召开的中国海洋湖沼学会第二届全国代表大会暨1963年学术年会上宣读过,会后略有补充修改;

参加本研究的观测和实验工作的还有:庄栋法、郑淑、李文炳、汤清泉、吴玉鹭、许木折等。

多只有其中 20% 为生物所吸收, 而絕大多数是通过无机化学过程的。他們得出初步結論为: (1) 事先用滤膜过滤的河水与电解质溶液或过滤海水混合, 活性硅含量并不下降; (2) 必須电解质与悬浮固体同时存在, 才发现河水活性硅含量下降現象, 尤以原来存在河水中的悬浮物的作用更为显著。但 Bien 等的工作中, 定量研究和机理研究尚嫌不足。

我們认为, 要解决这个问题, (1) 必須重新观测和比較一些河口的現場分布情况; (2) 比較全面摸清各因素对河口活性硅的影响, 找出其主要影响因素; (3) 对主要因素的影响进行定量的实验室研究, 找出其規律; (4) 对活性硅轉化为什么形式的硅, 轉移到何处去进行研究, 揭露其轉移机理。本文先报告我們在(1)(2)两方面的工作, 其中包括: (1) 九龙江口活性硅含量分布与氯度分布的关系; (2) 河水与无硅海水人工混合后活性硅含量变化; (3) 各种电解质与 pH 对硅酸盐溶液中活性硅含量的影响; (4) 吸附剂影响的初步实验。

一、測定方法

活性硅測定方法及氯度、电解质种类与浓度、pH 等对硅钼黄消光值的影响: 測定活性硅时, 先取 10 毫升 10% 钼酸鉍溶液与 1 毫升 50% H_2SO_4 溶液配成混合液, 移取混合液 1.1 毫升于已盛有 50 毫升水样的容量瓶中, 盖好后, 立即混合均匀; 十分鐘后, 倒部分于比色槽中, 放在 Unicam SP 600 分光光度計上, 在 420 毫微米处測定其消光值, 用上海第一泡化碱厂 A. R. 偏硅酸鈉 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 配制标准溶液作标准曲綫以便比較, 并以鉻酸鉍-硼砂溶液作永久标准。

必須指出, 用硅钼黄法測定海水中活性硅, 其消光值受海水盐度影响所产生的盐度校正值, 因所用仪器与选择波长不同, 其所得数值相差很大。例如:

作 者	所用仪器	測定波长	盐度校正值
Robinson & Spoor (1936)	蒲氏光度計	430 滤波片	1.16
Бруевич (1950)	目测比色管	白光	1.66
周同惠与 Robinson (1953)	分光光度計	430m μ	1.23
Iwasaki (1953)	杜氏比色計	白光	1.09
Mullin & Riley (1955)	分光光度計	812m μ	1.10
我們的数据 (外推到 19.0 Cl ‰)	分光光度計	420m μ	1.12

即使采用同一方法同一波长, 如果仪器配件性能有所差异, 譬如光电管光敏性能不同, 也可能使数值不同。

除了氯度(盐度)对消光值的影响外, 电解质种类不同, 其影响也会不同。因此, 我們首先要作出不同氯度、不同电解质种类的各个不同浓度(人工加入)以及不同 pH 值下的标准工作曲綫, 而以下各实验中測定活性硅时, 均根据当时溶液的条件, 选用适当的标准工作曲綫求得活性硅含量值。茲将各种因素对消光值影响的百分率介紹如下:

(1) 活性硅含量为 5mg. Si/l, pH 在 6.1—8.8 范围内, 水样原来的 pH 对消光值的影响不到 1%, 在实验誤差范围之内。

(2) 活性硅含量为 5mg. Si/l, 各不同氯度(以无硅海水冲稀)条件下, 其消光值 (E) 比純水条件下消光值 (E_0) 为低, 降低百分率如下:

氯度‰:	6.2	10.9	15.5
$\frac{E - E_0}{E_0} \times 100$:	-5.7	-8.5	-10.0

(3) 活性硅含量为 5mg. Si/l., NaCl, MgCl₂, 或 Na₂SO₄ 各不同浓度下, 消光值(*E*) 都比純水条件下的消光值 (*E*₀) 为低, 降低百分率 $\left(\frac{E - E_0}{E_0} \times 100\right)$ 如下:

浓度	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄
0.14N	-7.1	-0.8	-4.3
0.28N	-12.9	-4.3	-12.9
0.56N	-15.7	-7.1	-25.7

我們所测活性硅含量值的誤差在 5% 以內。

氯度: 用摩尔氏銀量法測定。

鎂鈣总量: 用 E. D. T. A. 絡合滴定法, 以絡黑 T 和甲基紅为指示剂。

硫酸根含量: 加过量 BaCl₂ 溶液于水样中, 然后用 E. D. T. A. 絡合滴定法测过量銀和鎂鈣量, 再根据已测鎂鈣总量換算硫酸根含量。

无硅海水的制备: 用經 800°C 灼烧过的活性 Al₂O₃ 过滤海水, 除去各种形式的硅和其他悬浮物。这种脫硅方法同热处理条件的关系很大。我們曾經檢驗: 經处理过的海水, 其含硅量已降至測定誤差范围以下。

二、观测与实验结果及討論

(一) 九龙江口活性硅与氯度分布的現場观测

沿福建省九龙江口, 按图 1 站位分布取水样, 浅水站只取表层水样, 較深站則加取靠近海底的深处水样。水样用氯仿固定以防止生物对活性硅的消耗, 儲于塑料瓶中, 带回实验室, 測定其氯度、活性硅含量、鎂鈣总量和硫酸根含量。通过試驗, 发现在我們的实验時間范围内, 所取水样采用氯仿固定和采用 HgCl₂ 固定, 其結果基本一致; 而用氯仿可避免重金属 Hg⁺⁺ 离子对化学过程的影响。

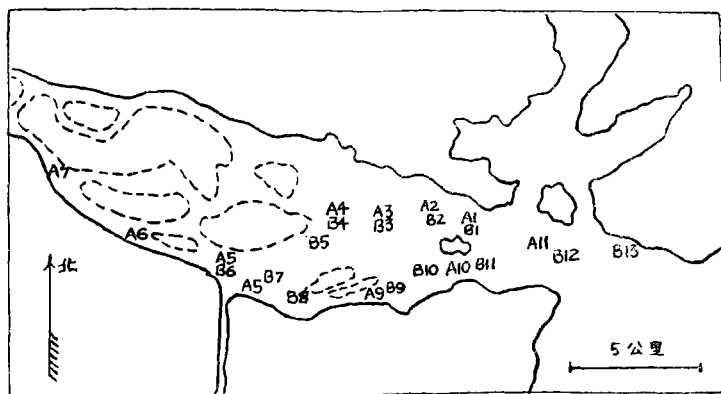


图 1 九龙江口采水站分布图

Fig. 1 Station locations at the mouth of Jiu-long River.

两个航次取样观测結果分別列于表 1 和表 2, 并作活性硅含量与氯度关系曲綫(图 2, 3) 和鎂鈣总量、硫酸根含量与氯度关系曲綫(图 4, 5)。

第一次观测時間为 1962 年 5 月 6—7 日。其水文气象情况是: 出海前几天多为晴天,

間有小陣雨;出海日为大潮日(阴曆初三、初四),涨潮时采水。6日逆流循序取样,7日从A8站順流循序取样(見表1)。

表1 九龙江口各站大潮时所采水样中氯度、活性硅含量*、鎂鈣总量和硫酸根含量
Table 1. The chlorinity, reactive silicate content, Mg (Ca) content and sulfate content of water samples taken at stations along the mouth of Jiu-long river during the spring tide.

站 号 station	采水深度(米) depth (m)	氯 度 (%) chlorinity	活性硅 (mg. Si/l) reactive silicate content	鎂 鈣 总 量 (mg. Mg/l) Mg (Ca) content	硫 酸 根 ($\times 10$ mg. SO_4 /l) sulfate content
A1	0	10.40	2.4	785	143
A1	5	14.98	0.9	1124	196
A2	0	9.86	2.6	754	—
A3	0	11.21	2.2	—	153
A3	3	12.70	1.6	948	166
A4	0	8.40	3.2	638	115
A4	3	9.96	2.7	748	131
A5	0	0.10	7.5	23	7.5
A6	0	0.05	7.5	6.8	6.5
A7	0	0.03	7.5	4.5	2.2
A8	5	1.52	6.6	118	28
A9	0	3.80	5.1	285	56
A10	7	16.07	0.7	1209	213
A11	0	15.78	0.9	1179	204
A11	7	16.43	0.5	1233	218

* 測定活性硅时,水样未經过滤即进行化学分析。

第二次观测时间为1962年6月22—23日。其水文气象情况是:出海前半个月全是阴雨天,出海时为晴天,在小潮时期(阴曆廿一、廿二),低潮时前后采水。22日逆流循序

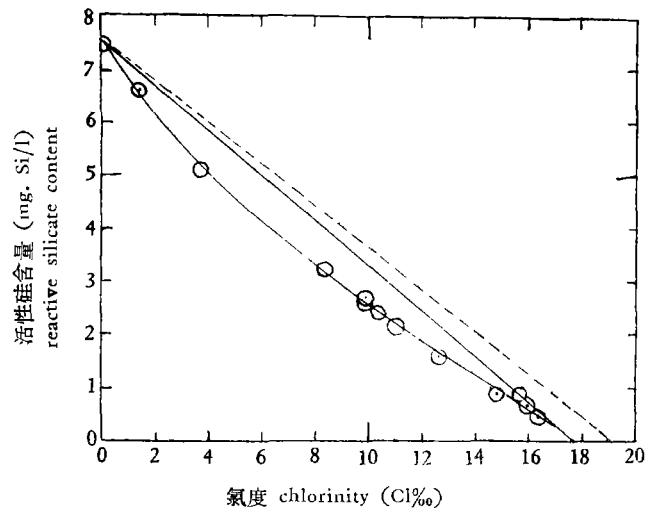


图2 第一次观测时,河口天然混合过程活性硅含量与氯度关系

Fig. 2 Relation between reactive silicate content and chlorinity by natural mixing at the river mouth, (1) May 6—7, 1962.

表 2 九龙江口各站小潮时所采水样中氯度、活性硅含量*、镁钙总量和硫酸根含量
 Table 2. The chlorinity, reactive silicate content, Mg (Ca) content and sulfate content of water samples taken at stations along the mouth of Jiu-long river during the neap tide.

站号 station	采水深度(米) depth (m)	氯度 (%) chlorinity	活性硅 (mg. Si/l) reactive silicate content	镁钙总量 (mg. Mg/l) Mg (Ca) content	硫酸根 ($\times 10$ mg. SO_4 /l) sulfate content
B1	0	3.55	3.9	271	54
B1	5	14.54	0.5	1067	190
B2	0	2.58	5.0	198	44
B3	0	1.88	5.1	145	41
B3	2	10.72	2.1	809	149
B4	0	3.45	4.0	260	56
B4	2	7.54	3.0	566	111
B5	0	0.04	7.9	6.1	0
B5	3	0.05	7.9	4.4	0
B6	0	0.03	7.9	3.8	0
B6	3	0.03	7.9	3.7	0
B7	0	2.16	5.2	159	—
B8	0	5.99	3.5	456	65
B8	5	10.45	2.2	785	125
B9	0	9.98	2.3	746	119
B9	5	11.45	1.6	864	147
B10	5	12.01	1.8	906	145
B11	0	10.15	2.4	762	126
B11	7	13.15	1.2	971	162
B12	0	6.00	3.6	456	79
B12	7	13.21	1.1	—	—
B13	7	15.73	0.4	1172	189

* 测定活性硅时,水样均先经滤纸过滤后进行化学分析。

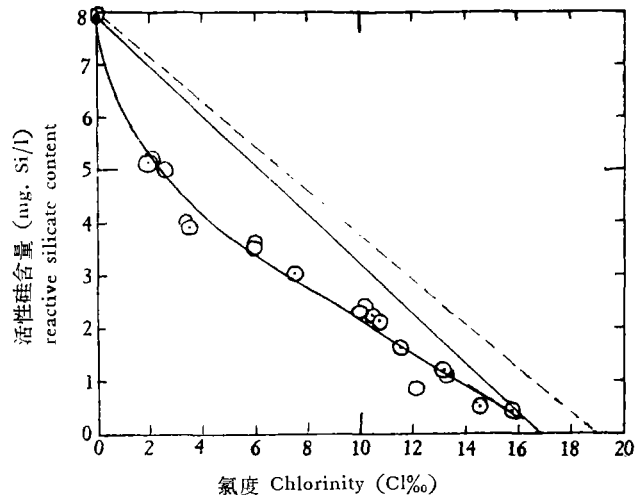


图 3 第二次观测时,河口天然混合过程活性硅含量与氯度关系
 Fig. 3 Relation between reactive silicate content and chlorinity by natural mixing at the river mouth, (II) June 22—23, 1962.

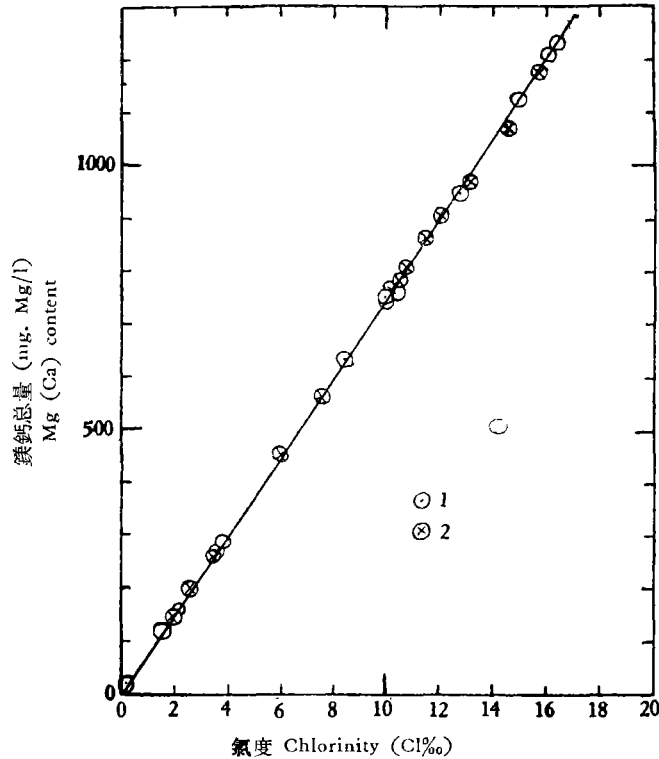


图 4 河口天然混合过程镁钙总量与氯度关系

Fig. 4 Relation between Mg(Ca) content and chlorinity by natural mixing at the river mouth.

取样, 23 日从 B7 站顺流循序取样(见表 2)。

由镁钙总量(其中钙按等当量的镁重量计算)与氯度关系看来,二者在整个氯度范围内保持很好的直线关系,而硫酸根含量与氯度的关系,虽因测定方法较不精密,但除小部分数据外一般亦保持直线关系。可见,在河口地带河水与海水的复杂混合分布过程中,保守成分都能按照混合比例保持很好的直线关系,并不受潮汐的影响。因此,可以说,硅酸盐从河流入海,如果不起化合形式的变化,不被生物吸收,而单纯为低硅海水所冲稀,则活性硅含量与氯度亦应保持直线关系。

观测结果,在九龙江口两种不同水文气象条件下,活性硅与氯度都出现中段活性硅含量较直线偏低的曲线关系,说明在九龙江口同样发生活性硅与海水混合过程中不断转化与转移的现象,而转化与转移的数量随水文气象条件而有所不同。第二次观测因在雨季之后进行,表层海水实际上经过河水、海水和雨水三者的混合过程,而雨水含硅量很低,因此,混合后活性硅含量会更为下降。有一点必须提出,即无论把混合过程看成外海高盐水(设为 19Cl‰)与河水的混合,还是看成氯度较低(17Cl‰左右)的低硅海水与河水的混合,其理想冲稀关系直线(图 2, 3 中的虚直线与实直线)总是和实测硅—氯关系线有相当大的差异,后者并非直线关系。这和 Bien 等的结果是一致的。

过去曾有人建议利用河口活性硅含量分布来划分淡水和海水两个水系。由于河水活

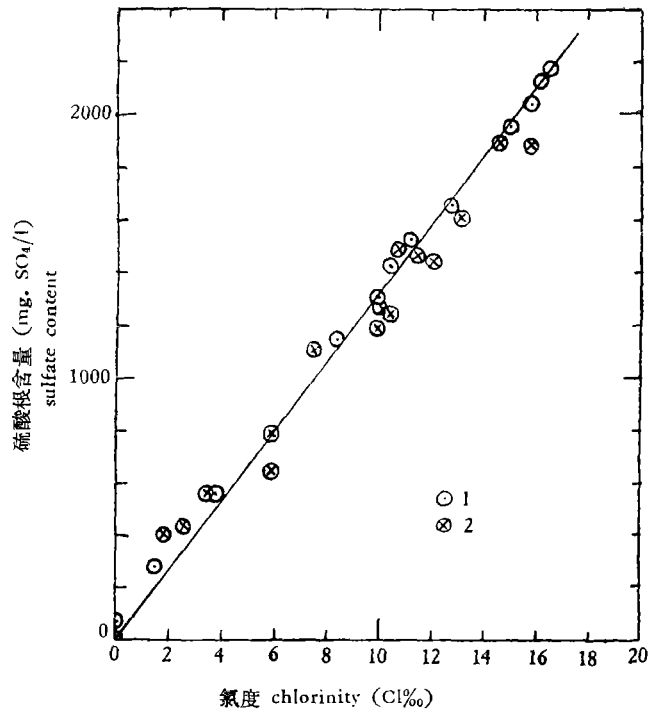


图 5 河口天然混合过程中硫酸根含量与氯度关系
1. 第一次观测 2. 第二次观测

Fig. 5 Relation between surface content and chlorinity by natural mixing at the river mouth.

性硅含量比海水高得多,在河口水平梯度很大,利用它来划分河水和海水两个水系是可能和方便的;而且,海水氯度往往会因降雨和融冰而下降,影响用氯度划分河水和海水两水系的准确度。但是,根据上述硅—氯关系曲线可以看出,由于各种水样中活性硅含量均较理想冲稀值为低,则按照活性硅分布所得水系分界面必然会比真正分界面偏近河口一边,必须加以一定校正。具体情况可以图 6 的两个类型为例来说明。

图 6(A) 假定在表层河水和海水交混地区,氯度随沿流距离而稳定上升;图 6(B) 则

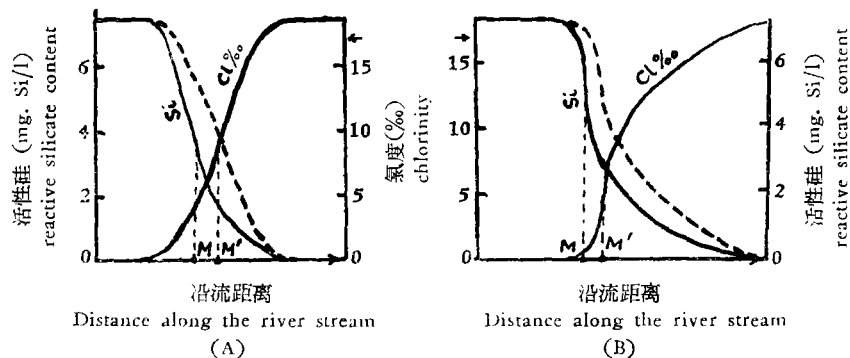


图 6 以活性硅为指标划分河口水系引起误差示意图

Fig. 6 Diagrams showing the deviation when reactive silicate content is used as an indicator for distinguishing water masses at river mouths.

根据一般河口氯度分布特点画出,即在河水与海水交接处一般出现氯度从约 2—3‰ 跃增到 7—8‰ 左右,梯度突然很大,然后再稳定上升。图上虚线是假设活性硅并不转移的理想冲稀分布曲线,应恰好同氯度分布曲线成上下对称;然后根据图 2, 3 及 Bien 等的图线,可以估计出各点活性硅实际含量,作出活性硅实际分布曲线。由图可以看出,如果只按活性硅分布划分水系,其分界面应在 M 点,而从氯度分布曲线看来,则分界面显然应在 M' 点; MM' 即为按活性硅分布划分所引起的误差。当然,误差的大小随不同河口、不同季节的具体水文情况的不同而会有一些的变化。

(二) 河水与无硅海水人工混合后活性硅含量变化

取较大的九龙江河水 (0.0Cl‰), 经用氯仿“固定”后储于涂石蜡大玻璃瓶中并经常将瓶口盖紧。其中一部分未经过滤即按不同比例与无硅海水混合, 另一部分则先经 3 号玻璃细孔漏斗过滤后按不同比例与无硅海水混合。每经一定时间后, 各取样测定其活性硅含量。结果未经过滤的河水与海水混合后, 活性硅含量有比较明显的下降, 且时间越久下降越多 (见图 7), 而经过过滤的河水与海水混合后, 到 168 小时一般仍无明显变化。由图 7 可看出, 虽经几十小时, 河水中活性硅含量并无多大变化, 可见经氯仿处理后如妥为封存, 生物活动并不显著。本实验说明: 河水与海水混合后, 活性硅含量的下降和河水中悬浮物的存在有直接关系。这一点佐证了 Bien 等的看法。

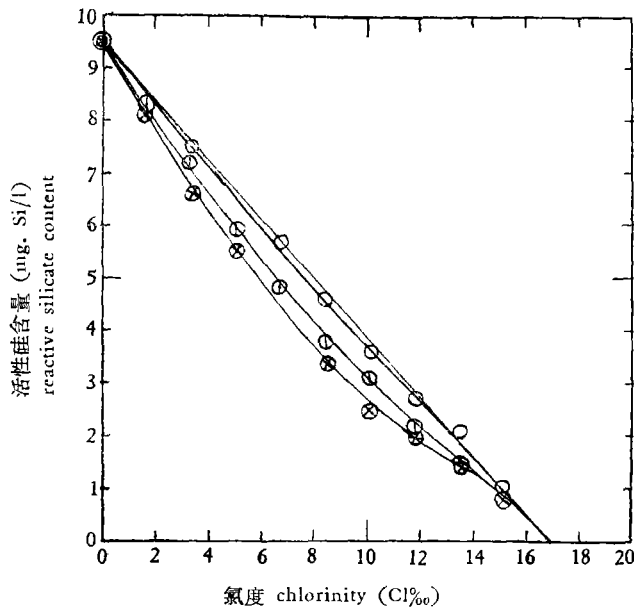


图 7 未经过滤的河水与无硅海水混合后活性硅与氯度关系及其变化

Fig. 7 Relation between reactive silicate content and chlorinity after mixing of unfiltered river water with de-silicated sea-water and its variation with time.

○ 1 小时后 ◻ 11 小时后 ⊗ 48 小时后
after 1 hr. after 11 hrs. after 48 hrs.

(三) 各种电解质浓度以及 pH 对硅酸盐溶液中活性硅含量的影响

为了更确切地证实单纯靠海水中的电解质并不能使活性硅转化, 我们分别试验 NaCl,

Na_2SO_4 , MgCl_2 三种电解质在三种不同浓度 (0.14N, 0.28N, 0.56N) 下对活性硅含量的影响。结果发现, 不论是经过过滤的河水中的活性硅, 还是以 A. R. 偏硅酸钠配制的硅酸钠溶液中的活性硅, 在所有上述浓度的三种电解质溶液中, 经过 48 小时都没有超过实验误差 (5%) 的变化。

我们还进一步试验 pH 对过滤河水活性硅以及配制硅酸钠溶液活性硅的影响, 发现在 pH7.0—9.0 范围内, 经过 48 小时后, 活性硅含量也没有超过实验误差的变化。

(四) 吸附剂影响的初步实验

上述诸实验进一步证实了 Bien 等的初步结论, 即悬浮物和电解质的同时存在是活性硅转化与转移的条件。然而, 活性硅同悬浮物和电解质起什么反应? 活性硅是否被吸附在悬浮物表面上? 什么类型悬浮物起主要作用? 其吸附量受制于什么因素? 是什么类型的吸附? 吸附后发生什么变化? 这是我们所采取的进一步探索途径。

我们曾进行河口悬浮物的定性光谱分析, 发现悬浮物主要元素组成以 Si, Al, Fe, Mn, Na, Mg 为最多。此外, 还进行了 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 、高岭土、 CaCO_3 等固体粉末对溶液中活性硅吸附能力的定性实验比较, 发现 Al_2O_3 吸附最大, 其次是 Fe_2O_3 。因此, 在本实验中先初步测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀对活性硅的吸附, 并与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀比较。

所用胶体吸附剂是以 FeCl_3 (或 AlCl_3) 溶液与 NaOH 溶液先后加入预先放有一定量的偏硅酸钠溶液的一定浓度的无硅海水或纯水中, 使在水样中新生成胶体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (或 $\text{Al}(\text{OH})_3$) 沉淀 (如系纯水, 则不聚沉), 然后在空气恒温箱中震荡 2 小时 (未完全到达吸附平衡), 取出用定量滤纸过滤 (如系纯水, 则须加少量 NaCl 溶液——约达 0.3N——促使聚沉, 然后立即过滤), 测定滤液 pH 和活性硅含量 (即“平衡”浓度 C) 并计算单位重量吸附剂 (按 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分子式计算) 所吸附的活性硅量。实验结果以图 8 表示。

鉴于 Krauskopf 与 Bien 等用吸附百分数比较海水中吸附剂对各种微量成分的吸附程度, 由于吸附百分数直接受到吸附剂用量和吸附质起始浓度大小的影响, 如用量与起始浓度不同, 则各不同条件 (如吸附剂种类、温度、pH、Cl‰ 等) 的实验就不能相互比较。我们根据吸附平衡服从于体系的内涵性质的原理, 改用单位吸附量 $\left(\frac{X}{m}\right)$ 与溶液“平衡”浓度 (C) 来表示, 并作吸附等温线。这样, 才能够确切揭示其吸附能力, 以便于比较。虽然, 在我们的实验中, 吸附平衡尚未完全达到, 但只要震荡条件与时间一致并加标明, 相对来说还是可行的。

在实验过程中发现, 吸附剂的制备条件极大地影响吸附剂的性能, 在水样中新生成的 (与现场情况接近) 和先制成干吸附剂后加入的, 二者结果大不相同; 而同样在水样中新生成的, 每次实验结果也因胶体形成对环境条件极为敏感而有较大的误差。所以, 图 8 结果只能作为半定量的资料。然而, 从这个初步结果即可看出: (1) 氯度提高, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对活性硅的吸附量也提高, 而到 9Cl‰ 以上则基本上达到一稳定值。这说明了海水促进悬浮物对活性硅的吸附; 它可能是河口活性硅转移的第一个步骤。(2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比较起来, 无论吸附剂以克为单位或以克当量为单位, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的单位吸附量总比 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为大。

但是, 本实验还有几个问题没有解决: 溶液中所减少的活性硅是全部吸附在胶粒表

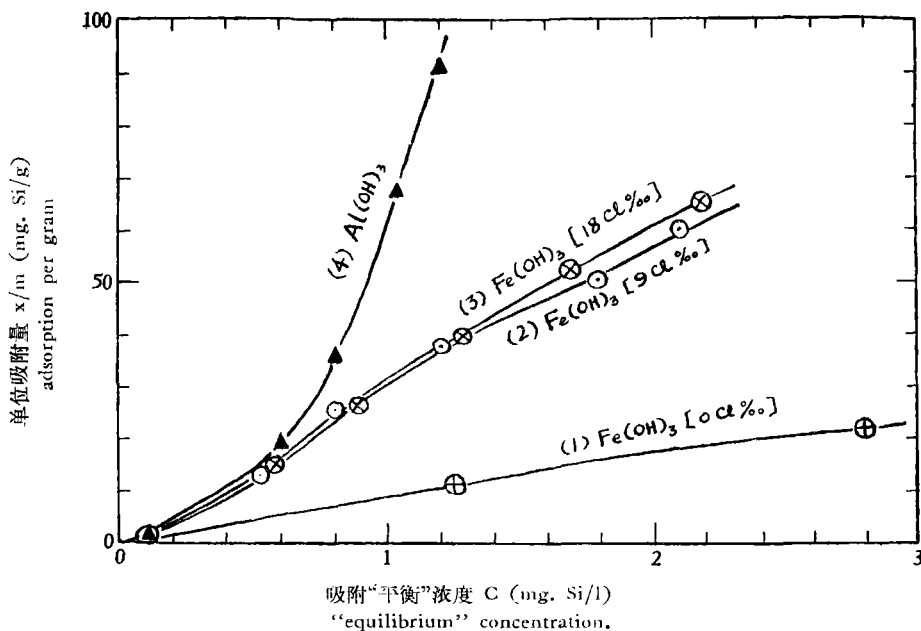


图 8 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀对活性硅的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of reactive silicate on $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ Colloidal precipitates.

(在 35°C 恒温震荡 2 小时, 未完全平衡; 吸附剂用量: 0.006 克原子 Fe 或 Al/升)
(Shaken under constant temperature, 35°C , for 2 hrs., equilibrium not perfectly attained; adsorbent used: 0.006 g. atom of Fe or Al per liter)

曲线 (1): 0Cl% 当量比: $\text{FeCl}_3:\text{NaOH}=1.5:2.5$, $\text{pH}=9-10$;
Curve (1): 0Cl% Equivalent ratio: $\text{FeCl}_3:\text{NaOH}=1.5:2.5$, $\text{pH}=9-10$;

曲线 (2): 9Cl% 当量比: $\text{FeCl}_3:\text{NaOH}=1:2$, $\text{pH}=8.5-8.6$;
Curve (2): 9Cl% Equivalent ratio: $\text{FeCl}_3:\text{NaOH}=1:2$, $\text{pH}=8.5-8.6$;

曲线 (3): 18Cl% 当量比: $\text{FeCl}_3:\text{NaOH}=1:2$, $\text{pH}=8.4-8.6$;
Curve (3): 18Cl% Equivalent ratio: $\text{FeCl}_3:\text{NaOH}=1:2$, $\text{pH}=8.4-8.6$;

曲线 (4): 18Cl% 当量比: $\text{AlCl}_3:\text{NaOH}=1.5:2$, $\text{pH}=7.8-8.0$;
Curve (4): 18Cl% Equivalent ratio: $\text{AlCl}_3:\text{NaOH}=1.5:2$, $\text{pH}=7.8-8.0$.

面呢, 还是有一部分由于新生成氧化物胶体而被包藏在胶团之中? 不同氯度吸附量之大小是由于电解质浓度的影响呢, 还是由于实验时同时发生 pH 变化的影响? 这些还需要细致的研究。本文所报告还只是由粗而细逐步分析问题的第一步, 至于进一步定量研究以及转化与转移机理的研究则尚在进行中。

三、结 语

1. 在福建省九龙江口取样观测, 同样发现活性硅与氯度间出现中段活性硅含量较直线偏低的曲线关系, 证明活性硅在河口并非单纯进行冲稀过程, 而发生一定程度的转化与转移过程, 与 Bien 等的结果基本一致。据此推论, 如采用活性硅作为划分河口淡水与海水两水系的指标, 所得分界面一般会偏近河口一边, 须进行一定的校正。

2. 未经过滤的河水与无硅海水混合后, 活性硅含量逐渐下降, 先经过滤的河水与无硅海水混合, 虽经 168 小时, 一般仍无明显变化; 这证明了河口活性硅的转化与转移直接同悬浮物的存在有关, 佐证了 Bien 等的看法。

3. 如无悬浮物存在, 电解质和 pH 主要对活性硅比色测定的消光值有影响, 对活性硅含量并无明显的影响。

4. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀对活性硅有很大的吸附力。如吸附平衡时间为两小时, 当“平衡”浓度为 1mg. Si/l 时(约相当于 $14\text{Cl}\%$ 河口海水的活性硅含量), 每克 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 能吸附 30mg. Si 以上的活性硅, 时间更久吸附量还会增大。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体比 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体更能吸附。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体吸附力随海水氯度的增加而显著地增大。可能, 河水入海后由于氯度增大和 pH 提高, 一方面不断生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 一方面促使活性硅更大量地吸附在这些悬浮物表面上。

参 考 文 献

- [1] Бруевич, С. В., 1953. К геохимии кремния в море. *Известия АН СССР, серия геологическая* 4: 67—79.
- [2] Alexander, G. B., 1953. The reaction of low molecular weight silicic acids with molybdic acid. *J. Amer. Chem. Soc.* 75:5655—5657.
- [3] Bieri, G. S., D. E. Contois and W. H. Thomas. 1958. The removal of soluble silica from fresh water entering the sea. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 14:35—54.
- [4] Goto, K. and T. Okura, 1955. Colorimetric determination of silicate in the presence of polymerized silicate. *Japan Analyst* 4:175—176.
- [5] Krauskopf, K. B., 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperature. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 10:1—26.
- [6] Weitz, E., H. Franck and M. Schuchard, 1950. Silicic acid and silicates. *Chem. Ztg.*, 74:256—257.

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OF SILICATES IN THE ESTUARIAL REGION

I. A PRELIMINARY INVESTIGATION ON THE DISTRIBUTION AND VARIATION OF REACTIVE SILICATE CONTENT AND THE FACTORS AFFECTING THEM

LI FA-SI, WU YU-DUAN, WANG LONG-FA AND CHEN ZE-HSIA

(*Department of Chemistry, Amoy University*)

(*East-China Institute of Oceanology*)

ABSTRACT

Samples of the water at the mouth of the Jiu-long River in Fujian were taken and analyzed for reactive silicate content. Relationship between reactive silicate content and chlorinity similar to that reported by Bien and his co-workers has been observed. The result once again confirms that the reactive silicate of the river water undergoes, when mixed with sea water, not only a simple dilution process but also a chemical or physico-chemical transformation and other types of removing process to a definite extent.

It was also found that the reactive silicate content decreased gradually when unfiltered river water was mixed with de-silicated sea water in the laboratory, but practically no change was observed when using filtered river water. This gives support to Bien's argument that suspended matter is one of the necessary conditions for the removal of silicate.

Merely adding electrolytes such as NaCl, MgCl₂, and Na₂SO₄ to filtered river water or varying the pH had practically no effect on the reactive silicate content, although they might affect the color density of the solution in colorimetric determination.

In the early stages of our study on the mechanism of silicate removal in the estuarial region, some adsorption isotherms of reactive silicate on colloidal Fe(OH)₃ and Al(OH)₃ were obtained. This shows that most of the reactive silicate is adsorbed by these adsorbents and that the rate of adsorption increases with increasing chlorinity. It is very probable that adsorption on the surface of suspended and colloidal particles is the first step of the mechanism. Further quantitative study is in progress.