

## 胶州湾海水中的钙和镁\*

张力军 陈国华 季荣  
(青岛海洋大学, 青岛 266003)

**摘要** 于 1989 年 10 月 28 日在胶州湾的 23 个站位采集表层水样, 对 Ca、Mg 及盐度、氯度、碱度等化学要素进行了测定, 并用崂山水库水进行了稀释实验。结果表明, Ca/s, Mg/s 均高于大洋水, 其值分别为  $0.01250 \pm 7 \times 10^{-4}$  和  $0.03728 \pm 1 \times 10^{-4}$ 。湾东北部的 Ca、Mg 均高于中部及湾口海域, 这是湾东北部的工业废水及高盐卤水排放所致;  $\text{CaCO}_3(20^\circ\text{C})$  呈现过饱和状态。认为, Ca、Mg 有良好的保守性, 低盐混合水样在放置过程中 pH 的下降可能与空气中  $\text{CO}_2$  的溶解有关, 从而将引起 Ca、Mg 含量的相对增高。

**关键词** 胶州湾 钙 镁 保守性

Ca、Mg 是大洋中的常量元素, 在大洋水及开阔的外海水中具有良好的保守性及较稳定的 Ca、Mg 盐度比值<sup>[1]</sup>。近岸海水由于河水径流、陆缘冲刷及工业排废等影响, 其中的 Ca、Mg 与大洋水具有一定的差异, 表现出地区性特征的温度-盐度-密度关系, 这对探讨其海陆相互作用、水化学和沉积化学都具有一定的现实意义。胶州湾为一半封闭海域, 其东北部有工业废水及高盐卤水的排放, 本研究初步揭示了由此引起的钙、镁的地区特征, 它们的保守性能及可能的影响因素。

### 一、实 验

#### 1. 样品采集

于 1989 年 10 月 28 日在胶州湾的 A1—A23 站位(见图 1)采集表层水样, 水样采集后密封于 5 L 聚乙烯桶中, 上岸后, 在实验室里进行分样测定。

#### 2. 分析测定方法

(1) Ca 准确量取 25ml 上层水样, 用 EDTA 络合滴定法测定<sup>[3]</sup>, 计算结果用重量结果表示, 测定值的标准偏差为  $\pm 2.8 \times 10^{-7}$ 。Sr 干扰 Ca 的测定, 可根据  $\text{Sr}(\text{克原子/千克}) = 0.47 \times 10^{-3} \text{Cl}$  进行校正<sup>[6]</sup>, 其中 Cl 为水样氯度测定值。

(2) Mg 准确量取 10ml 上层水样, 用 Ca、Mg 总量络合滴定法进行测定<sup>[3]</sup>, 测定值的标准偏差为  $\pm 3.6 \times 10^{-7}$ 。

(3) 盐度 WD-1 型电导盐度计测定, 测量盐度精度为  $\pm 0.001\text{s}$ 。

\* 国家自然科学基金资助课题, 488023 号。

陆贤崑副教授提出宝贵意见, 谢惠祥同志协助采样, 均此一并致谢。

接受日期: 1990 年 5 月 10 日。

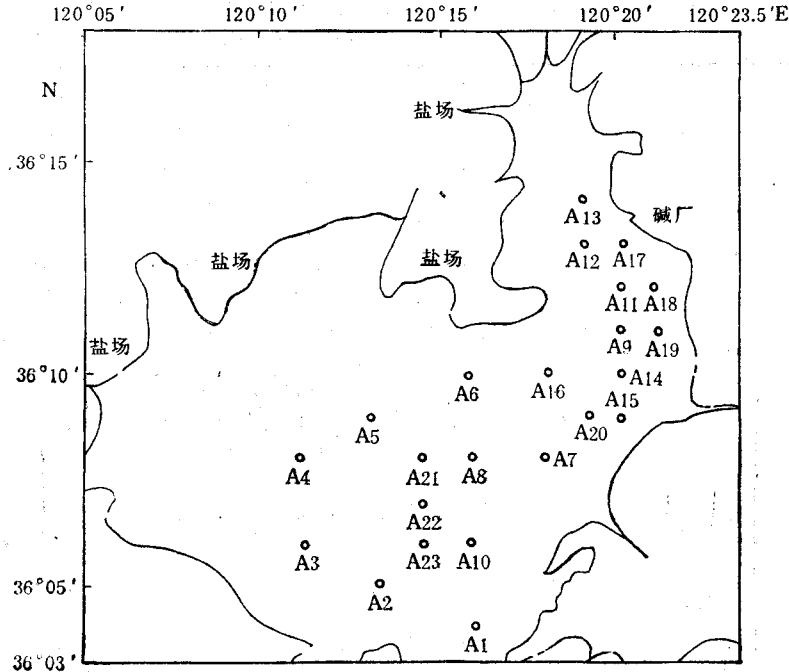


图 1 胶州湾海水样品站位分布

Fig. 1 Location of sea water sampling stations in Jiaozhou Bay

(4) 氯度 银量测定法<sup>[4]</sup>测定。

(5) pH pHS-2 型酸度计测定,精度为  $\pm 0.02\text{pH}$ 。

(6) 碱度 pH 电测法<sup>[4]</sup>测定,使用 3405 型电化分析仪,精度为  $\pm 0.01\text{pH}$ 。

### 3. 稀释实验

将鲁迅公园海水与崂山水库水分别用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤,配制成一系列海水水样,并按上述测定方法进行测定。

## 二、结果与讨论

### 1. 胶州湾海水的 Ca, Mg 含量及分布

胶州湾海水中 Ca, Mg 等化学要素及 Ca/s, Mg/s 比值列于表 1。

从图 2 中可以看出, Ca, Mg 与盐度之间具有直线相关趋势,说明胶州湾海水中的 Ca 和 Mg 主要受物理混合稀释的影响,具有一定的保守性<sup>[2]</sup>。用计算机对数据进行统计处理后得出胶州湾海水中 Ca, Mg 与盐度的关系式为:

$$\text{Ca} \times 10^{-3} = -1.829 + 0.06999s \quad (r = 0.81) \quad (1)$$

$$\text{Mg} \times 10^{-3} = 0.1322 + 0.03316s \quad (r = 0.96) \quad (2)$$

根据表 1 数据, 23 个站位的 Ca/s 和 Mg/s 分别为  $0.01250 \pm 7 \times 10^{-4}$  和  $0.03728 \pm 1 \times 10^{-4}$ , 相应比大洋平均值 0.01178 和 0.03704<sup>[9,10]</sup> 分别偏高 6.1% 和 0.65%, Ca 含量高是胶州湾的突出特点。

表 1 胶州湾水样中 Ca, Mg, 盐度, 氯度等化学要素测定值

Tab.1 The values of the chemical parameters Ca, Mg, salinity and chlorinity in Jiaozhou Bay water

站位	s( $\times 10^{-3}$ )	Cl( $\times 10^{-3}$ )	ALK(meq/L)	Ca( $\times 10^{-3}$ )	Ca/s	Mg( $\times 10^{-3}$ )	Mg/s
A1	31.522	17.446	2.39	0.3750	0.01190	1.176	0.03731
A2	31.570	17.462	2.38	0.3758	0.01190	1.177	0.03728
A3	31.725	17.558	2.38	0.3779	0.01191	1.180	0.03719
A4	31.998	17.708	2.37	0.3816	0.01193	1.194	0.03731
A5	31.786	17.601	2.37	0.3802	0.01196	1.187	0.03734
A6	31.724	17.568	2.37	0.3798	0.01197	1.182	0.03726
A7	31.687	17.573	2.38	0.3879	0.01224	1.182	0.03730
A8	31.639	17.520	2.39	0.3837	0.01213	1.180	0.03730
A9	32.219	17.847	2.41	0.4179	0.01297	1.202	0.03731
A10	31.491	17.447	2.38	0.3752	0.01191	1.172	0.03722
A11	32.280	17.887	2.43	0.4213	0.01305	1.204	0.03730
A12	32.352	17.913	2.45	0.4291	0.01326	1.205	0.03725
A13	32.344	17.921	2.46	0.4495	0.01390	1.203	0.03719
A14	31.864	17.668	2.40	0.4045	0.01269	1.188	0.03728
A15	31.739	17.570	2.39	0.3941	0.01242	1.182	0.03724
A16	32.074	17.756	2.38	0.4006	0.01249	1.198	0.03735
A17	32.100	17.783	2.44	0.4417	0.01376	1.194	0.03720
A18	31.931	17.694	2.47	0.4390	0.01375	1.186	0.03714
A19	31.970	17.713	2.41	0.4287	0.01341	1.190	0.03722
A20	31.742	17.572	2.39	0.3940	0.01241	1.182	0.03724
A21	31.594	17.495	2.36	0.3767	0.01192	1.182	0.03741
A22	31.549	17.500	2.36	0.3748	0.01188	1.181	0.03743
A23	31.484	17.447	2.38	0.3732	0.01185	1.179	0.03745

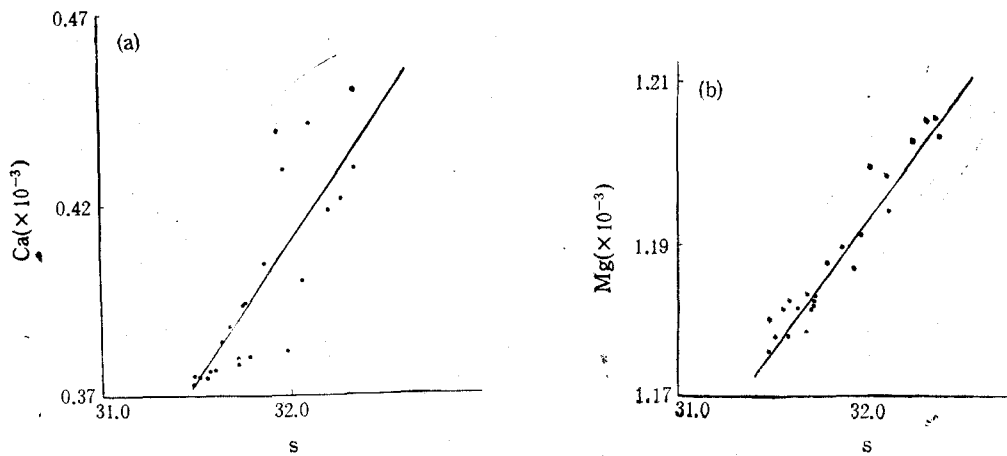


图 2 胶州湾水样 Ca, Mg 含量与盐度的关系

Fig.2 The relationship of Ca, Mg contents and salinity of Jiaozhou Bay water

(a) Ca; (b) Mg.

从图 3 可以明显地看出,高 Ca 区分布在湾东北部(包括 A11—A13, A17, A18), 平均 Ca 含量为  $0.4361 \times 10^{-3}$ , Ca/s 为 0.01354, 毗邻青岛碱厂的 A13 含 Ca 最高, 达  $0.4495 \times 10^{-3}$ 。青岛碱厂每年将 1000 余万吨含 Ca 废水排入胶州湾内, 是胶州湾东北部的最主要 Ca 源<sup>[7]</sup>, 由于该海域格拉朗日漂移很小, 水交换性差<sup>[1]</sup>, 从而形成了胶州湾东北部的高 Ca 区。相比而言, 湾口和湾中海域(包括 A1—A3, A8, A10, A21—A23) 由于水交换活跃, 陆源影响又小, Ca 含量平均值为  $0.3755 \times 10^{-3}$ , Ca/s 为 0.01190, 是湾内含 Ca 量最低的海域。

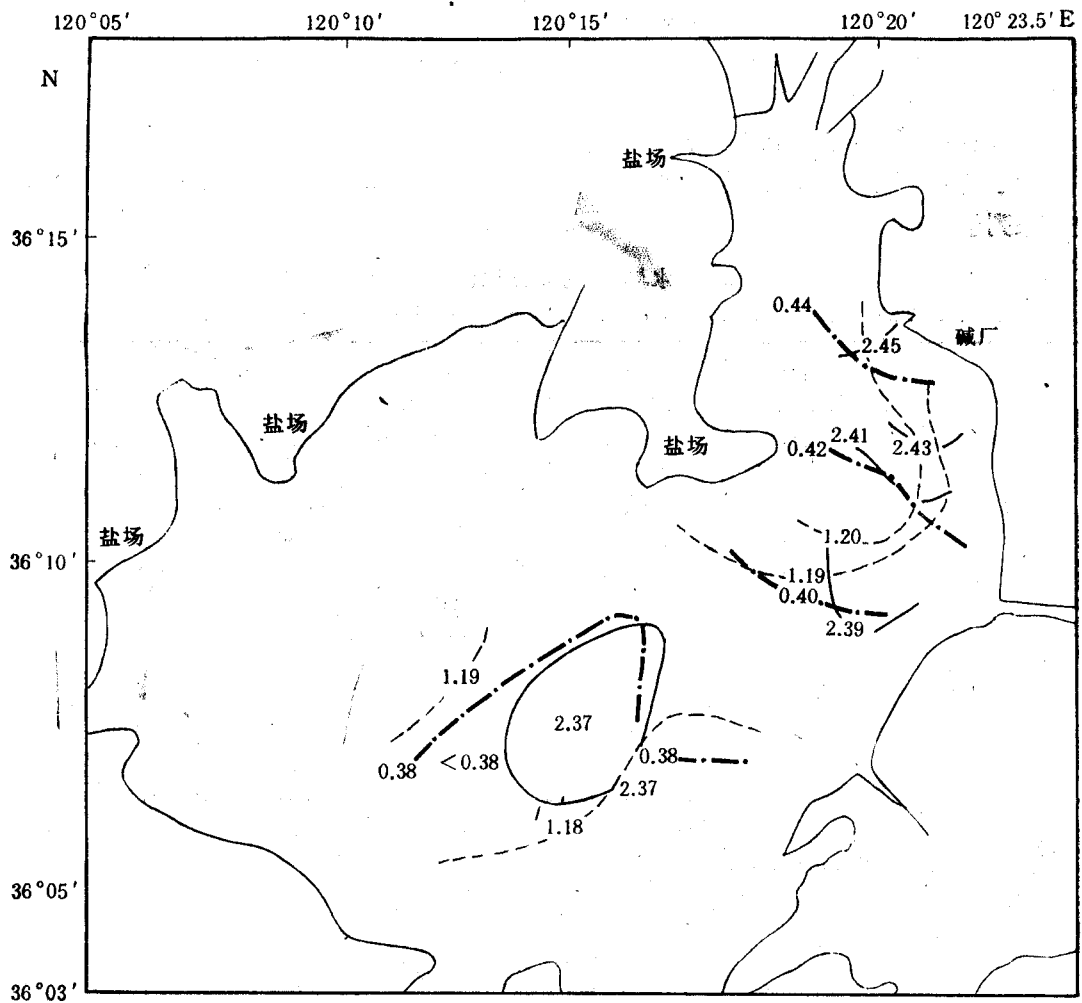


图 3 胶州湾水样 Ca, Mg 和 ALK 的平面分布

Fig.3 The horizontal distribution of Ca, Mg and alkalinity in Jiaozhou Bay water

.....Ca( $\times 10^{-3}$ ); -----Mg( $\times 10^{-3}$ ); ——ALK(meq/L)。

图 3 表明, Mg 的等值线高区虽然也在湾东北部, 但高 Mg 区更集中于阴岛至马戈庄沿海一带, 此处有南万、东风等大盐场。盐场排放的高盐卤水成为主要的 Mg 源。湾北部和

1) 王化桐, 陈时俊, 1983, 胶州湾污染状况及其自净能力的研究, 山东省环境保护局, 106—120。

西部也有盐场存在,但规模比南万、东风盐场小,因此,此处的 Mg 含量大于湾口、湾中海域而小于阴岛至马戈庄一带。单一的 Mg 源,可能是 Mg-S 曲线具有良好的线形关系的一个原因。图 3 还表明,胶州湾东北部海域的总碱度高于其它海域,这可能主要是由于碱厂的排废中含有  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  的缘故<sup>[7]</sup>,因此总碱度的分布呈现了与 Ca 分布相似的趋势。

胶州湾海水 pH 为 8.1<sup>[1]</sup> 对湾东北部(包括 A11—A13, A17, A18)、湾口和湾中(A1—A6, A8, A10, A21—A23) 及两者中间海域(包括 A7, A9, A14—A16, A19, A20)  $\text{CaCO}_3$  饱和度(20°C)进行匡算,其值分别为 4.49, 3.82, 4.10, 说明胶州湾表层水中的  $\text{CaCO}_3$  均处于过饱和状态。在以上计算中,总硼酸盐  $B(\text{mg}/\text{kg})/\text{Cl} \times 10^{-3} = 0.232 \pm 0.005^{[11]}$ , 碳酸及硼酸解离常数  $\text{pK}'_1, \text{pK}'_2, \text{pK}'_b$  采用文献[8]的数据。

## 2. 海水中 Ca, Mg 的稀释实验

为了解近海区 Ca, Mg 的保守性行为,作者进行了崂山水库水与海水的稀释实验,测定结果列于表 2。

表 2 海水与崂山水库水混合稀释实验

Tab. 2 The dilution experiment of seawater mixing with Laoshan Reservoir water

稀释比 <sup>a)</sup>	s ( $\times 10^{-3}$ )	Ca ( $\times 10^{-3}$ )	Ca/s	Mg ( $\times 10^{-3}$ )	Mg/s
1.0	0.089	0.01484	0.1667	0.0042	0.04731
0.9	3.258	0.05014	0.01539	0.1234	0.03787
0.8	6.423	0.08690	0.01353	0.2408	0.03743
0.7	9.573	0.1235	0.01290	0.3583	0.03743
0.6	12.708	0.1585	0.01247	0.4746	0.03735
0.5	15.845	0.1952	0.01232	0.5902	0.03725
0.4	18.967	0.2312	0.01219	0.7070	0.03727
0.3	22.055	0.2671	0.01211	0.8214	0.03724
0.2	25.133	0.3026	0.01204	0.9399	0.03740
0.1	28.193	0.3363	0.01193	1.056	0.03740
0	31.248	0.3697	0.01183	1.166	0.03741

a) 稀释比:  $\frac{\text{水库水体积}}{\text{水库水体积} + \text{海水体积}}$ , 全文同。

Ca, Mg 与 s 的回归关系式分别为

$$\text{Ca} \times 10^{-3} = 0.013592 + 0.011450s \quad (r = 1.00) \quad (3)$$

$$\text{Mg} \times 10^{-3} = 0.00062 + 0.037319s \quad (r = 1.00) \quad (4)$$

众所周知,由于淡水的 Ca/s, Mg/s 高,表 2 中稀释比大的低盐水样的 Ca/s, Mg/s 也较大,但就整体讲,海水与淡水混合时 Ca, Mg 与 s 有良好的直线相关性,这与胶州湾海水中 Ca, Mg 具有较好保守性的结论相一致。

经过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤的混合水样,在放置过程中对 pH 的测定结果列于表 3。结果表明,低盐水样的 pH 明显下降,可能是由于低盐海水的缓冲能力差,大气中  $\text{CO}_2$  的溶

1) 穆广志, 1985, 胶州湾综合开发利用学术讨论会论文汇编, 青岛市科学技术协会, 13—16。

解使其 pH 发生变化,而高盐部分则几乎没有影响。低盐海水 pH 的降低使固态、胶态的 Ca, Mg 发生溶解,导致 Ca, Mg 含量相对增高。对于低盐河口海水来说,可能还受有机物活动,如腐殖质及其分解产物等因素的影响。

表 3 海水与崂山水库水混合水样的 pH 值

Tab.3. The pH values of the mixed samples of seawater and Laoshan Reservoir water

稀释比	pH	
	配制后立即测定	放置 8 天后测定
1.0	7.78	7.34
0.9	7.86	7.68
0.8	7.90	7.83
0.7	7.91	7.88
0.6	7.90	7.91
0.5	7.93	7.93
0.4	7.93	7.94
0.3	7.94	7.96
0.2	7.92	7.95
0.1	7.92	7.94
0	7.92	7.94

### 三、小 结

1. 胶州湾海水中的 Ca/s, Mg/s 分别为  $0.01250 \pm 7 \times 10^{-4}$  和  $0.03728 \pm 1 \times 10^{-4}$ , 比大洋平均值分别高 6.1% 及 0.65%。

2. 高 Ca, 高 Mg 区分布在湾东北部, Ca 源主要是纯碱生产中排放的含 Ca 废水, Mg 源主要是高盐卤水。湾口和湾中 Ca, Mg 含量最低。湾东北部总碱度比较高, 呈现与 Ca 分布相似的趋势。经匡算, 胶州湾海水中  $\text{CaCO}_3(20^\circ\text{C})$  处于过饱和状态。

3. 现场和淡, 海水稀释实验表明, 近海区的 Ca, Mg 亦具有良好的保守性。低盐混合水样在放置过程中由于  $\text{CO}_2$  的溶解会引起 pH 的下降, 从而将使 Ca, Mg 含量相对增高。

### 参 考 文 献

- [1] 孙秉一等, 1988, 黄河口及邻近海域水体中钙的研究, 海洋学报, 10(4): 437—444。
- [2] 陈国华等, 1981, 河口海区污染物稀释规律的研究——污染物稀释过程的一种数学模式, 海洋与湖沼论文集, 科学出版社, 68—78。
- [3] 陈国珍, 1965, 海水分析化学, 科学出版社, 316—347。
- [4] 国家海洋局, 1977, 海洋调查规范第三分册海水化学要素的测定, 海洋出版社, 5—11, 25—27。
- [5] 赖利 J.P. 等, 1974, 化学海洋学, 第一卷(第二版), 刘光等译, 1982, 海洋出版社, 446—450。
- [6] 格拉斯霍夫, K., 1976, 海水分析方法, 陆贤崑等译, 1982, 科学出版社, 154—157。
- [7] B.Φ. 切尔诺夫, 1956, 纯碱生产, 郭保国等译, 1959, 化学工业出版社, 283—284。
- [8] Edmond, J. M. and Gieskes J. M. T.M., 1970, On the calculation of the degree of saturation of sea water with respect to calcium carbonate under in situ conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 1261—1291。
- [9] Krumgalz, B. S., 1982, Calcium distribution in the world ocean water, *Oceanologica Acta*, 5: 121—128。

- [10] Nagvi, S. W. A. and Naik, S., 1983, Calcium/Chlorinity ratio and carbonate dissolution in the northwestern Indian Ocean, *Deep Sea Research*, **30**(4A): 381—392.
- [11] Uppstrom, L. R., 1974, The Boron/Chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean, *Deep Sea Research*, **21**: 161—162.

## THE CALCIUM AND MAGNESIUM IN SEAWATERS OF THE JIAOZHOU BAY

Zhang Lijun, Chen Guohua and Ji Rong

(Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

### ABSTRACT

The values of chemical parameters Ca, Mg, salinity, chlorinity and alkalinity in the seawater at 23 stations in Jiaozhou Bay were determined and the dilution experiments of seawater with Laoshan Reservoir water were made. All the results showed that the values of Ca/s or Mg/s in Jiaozhou Bay seawater are greater than those in ocean water. The average values of Ca/s and Mg/s in Jiaozhou Bay were  $0.01250 \pm 7 \times 10^{-4}$  and  $0.03728 \pm 1 \times 10^{-4}$ , respectively. The contents of Ca and Mg in the seawater of the northeastern part of the bay being greater than those in the middle and mouth are due to the inputs of industrial waste waters and the high salinity brines. The content of  $\text{CaCO}_3$  (20°C) is in oversaturation condition. The results of in situ and dilution experiments show that the Ca and Mg have good conservation property and that the decrease of pH values of low salinity mixed seawater may be related to the solution of  $\text{CO}_2$  in the atmosphere and the concentrations of Ca and Mg may be induced to increase.

**Key words** Jiaozhou Bay, Ca, Mg, Conservation.