

胶州湾海水中的铁*

马锡年 李全生 华文贞 黄华瑞

(中国科学院海洋研究所)

海水中的铁对浮游植物的生长有重要的意义。Gran 曾用一种骨条藻做试验,证实了铁能刺激浮游植物的生长^[12]。Thompson 等则注意到海水中的铁有季节变化^[19,20]。Menzel 及 Ryther 发现马尾藻海营养物质消耗殆尽的表层海水中,影响浮游植物繁殖的主导因素是铁而不是磷酸盐和硝酸盐^[15]。类似的实验在东印度洋也有人做过:在印度洋贫水中加入铁或铁加硝酸盐或铁加磷酸盐,二氧化碳有显著的变化,而单独加入硝酸盐或磷酸盐,则没有那么显著的变化^[21]。

为了了解胶州湾海水中铁的含量、分布及其季节变化,我们从1964年6月起至1965

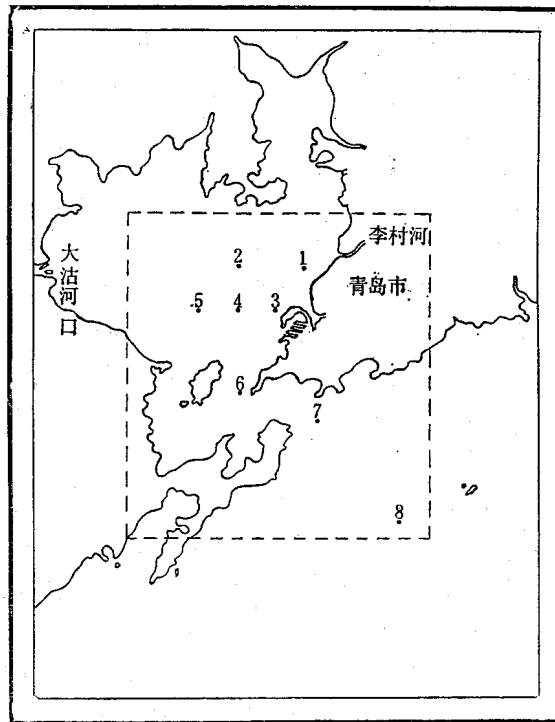


图1 胶州湾站位图

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第509号。

本文经纪明侯同志审阅,孙秉一、顾宏堪同志提出宝贵意见;山东水文总站、青岛气象台提供有关水文和气象资料;郭玉洁、陈椒芬、邹景忠同志提供有关浮游植物的资料;孟昭宏同志帮助绘图,均此致谢。

参加本项工作的同志还有沈万仁、李国基、姜传贤。

本刊编辑部收稿日期:1979年4月4日。

年6月止,每隔一个月在胶州湾作8个站的非同步定点观测。测定的项目有总铁和活性铁两种。1964年12月的一次观测及7站、8站的几次观测因故未能进行。1965年初,自制了一批硝化纤维素膜,其平均孔径约为0.5微米。1965年4月用这种膜过滤了二个站的水样,测定了粒状铁的样品,同年6月测定了7个站的粒状铁样品。采样站位如图1。调查船是海鹰号和海燕号。1964年6月和1965年4月,调查时定位误差较大。

一、分析方法

(1) 活性铁^① pH=4时,在有还原剂存在的条件下,与1,10-邻二氮菲反应的铁。

采水后,立即在500毫升水样中加入10毫升pH=4的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,防止亚铁氧化成高铁^[24]。当天用4号烧结玻璃漏斗过滤。在100毫升滤液中加入1毫升0.01M邻二氮菲,显色半小时后,用蓝绿色滤光片(最大透光为488毫微米)、20厘米长的液槽比色,测定二价铁的含量。

另取100毫升滤液,加入1毫升10%的盐酸羟胺,再加入1毫升0.01M邻二氮菲,显色半小时后用蓝绿色滤光片、20厘米长的液槽比色,测定二价和三价铁的合量。

(2) 总铁 采用苏联科学院海洋研究所实验室所用的方法^[24]。消解液是硝酸,在样品蒸发到浓度很大时,部分硝酸和海水中的氯化物反应生成盐酸,硝酸和盐酸的混合物有很强的氧化性。我们在样品将近蒸干时加入1毫升浓盐酸,这时又产生二氧化氮,把样品中硝酸盐又置换成氯化物。操作如下:

取样后在500毫升水样中加入1毫升1:1盐酸,水样pH约为2.7,目的是避免样品储存过程中发生容器壁对铁的吸附^[6]。用移液管取50毫升水样于消解瓶中,加入7毫升浓硝酸,置于砂浴上加热到将近蒸干(不得蒸干);加入1毫升浓盐酸,再蒸至近干,稍冷后加入少量水溶解残渣;冷却后加入1毫升盐酸羟胺、5毫升饱和醋酸钠和1毫升10% α, α' -联吡啶,用蒸馏水将溶液稀释到50毫升,在绿色滤光片(最大透光为520毫微米)、4厘米液槽比色。铁含量太高时可酌情减少消解样品的体积;铁含量太低时则可取100毫升甚至更多的水样消解,以20厘米长的液槽比色。

在进行样品测定的同时,作试剂空白测定,从结果中扣除空白值。

(3) 粒状铁 1965年初,自制了一批硝化纤维素膜,选用平均孔径0.5微米者过滤水样,膜上截留的悬浮物和膜一起用硝酸-盐酸混合液消解,测定方法与总铁同。同时测定膜和试剂的空白,计算结果时,扣除空白值。

(4) 1964年10月,用不锈钢制的震动活塞取样管采了胶州湾5个站的底质样品^②,分别用压榨法和稀释法测定了其中间隙水的含铁量。压榨机接触样品的承压部分用不锈钢制成,操作压力300公斤/厘米²。方法与文献[1]相同。压榨水样取1毫升,消解测定。稀释法是用pH=4的缓冲溶液稀释泥样^[3]测定。分析方法同上。

1) 分析样品时,是测定了二价铁及二价、三价铁的合量。但这样得到的亚铁并不严格,Harvey及Cooper都曾指出,部分高铁会被还原成亚铁而显色。

2) 底质样品由本所地质室张君元同志帮助采集。

(5)样品储存问题 海水中的铁和海水中的其它痕量金属一样,在储存过程中很快地被器皿壁吸附。Armstrong 用加入盐酸酸化的办法保存样品^[6],我们采用了这个方法。虽然我们的加酸量比 Armstrong 少,但储存总铁样品还是可行的(见表1),然用来储存可溶性铁则不理想。因此,本文没有总结我们测定的可溶性铁的资料。

表1 总铁样品储存试验

光密度 时间 序号	0 天	6 天	26 天	110 天	备 注
1	0.111	0.110	0.115	0.113	500 毫升水样中加 1:1HCl 毫升。
2	0.118	0.080	0.091	0.061	未加盐酸酸化。

存放样品的器皿用聚乙烯瓶,使用前用分析纯的盐酸浸泡,再用蒸馏水冲洗后盖严备用。

活性铁的样品在过滤后 1—2 天内完成分析;总铁在一个月內完成分析。

样品是用容积 2.5 升的有机玻璃采水器采集的。采水器除外部有部分铜制零件外(镀镍),内部没有金属材料。

二、结 果

胶州湾中总铁的分布大致是湾内高,湾外低;沿岸高,湾中、湾口较低。总铁的最高浓度常在湾东部的 3 站和湾西部的 5 站。如 1964 年 6 月,3 站表层水中总铁的浓度是 1700 微克/升,底层为 2386 微克/升,是胶州湾中最高值。8 月份也是如此(见图 2 T-1 至 T-4)。同年 10 月,表层最高值在 5 站,为 1269 微克/升,底层为 924 微克/升。1965 年 2 月和 4 月也都是 5 站最高(见图 2 T-5 至 T-10)。

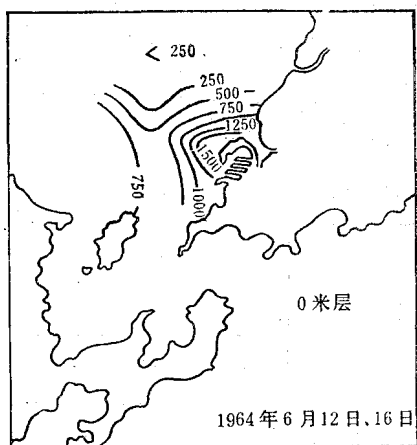
总铁的垂直分布除深度小于 10 米的 1,2 站外,有近半数情况是在 5 米层有一最小值(图 3 T-13 至 T-20)。从图 3 T-13 至 T-20 还可以看出,1964 年 6 月,8 月和 10 月总铁比 1965 年 2 月,4 月和 6 月要高。

从总铁的断面分布图可以看出,总铁的分布似乎和水文有关,8 月份由于海水密度分层现象明显,总铁也有分层现象(见图 4 T-22)。1965 年 2 月,由于海水垂直对流,总铁的分布也上下均匀(图 4 T-24),可惜没有当时的温盐度资料可比较。1965 年 6 月份降雨很少,总铁量较低。但是底层大于 100 微克/升,看来是受底泥的影响。

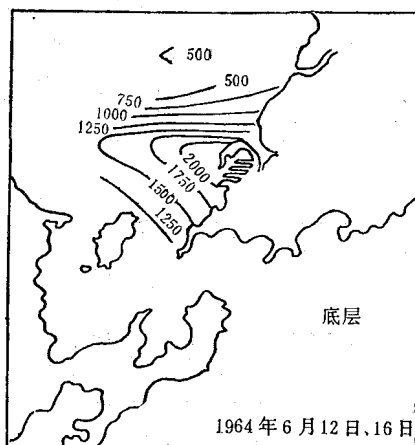
活性铁的平面分布和总铁类似,也是湾内高,湾口、湾外低;湾内沿岸高,湾中部较低。

如,1964 年 10 月,活性铁的平面分布是表层在李村河口的 1 站最高,有 316 微克/升,湾口最低,小于 20 微克/升。底层也是这样,1,4,5 站有一高区,大于 100 微克/升,湾口和湾北部均小于 60 微克/升(图 5 A-5 和 A-6)。只有 1964 年 8 月底层和 1965 年 2 月表层是例外,湾口的浓度比湾里高(见图 5 A-4 和 A-7)。

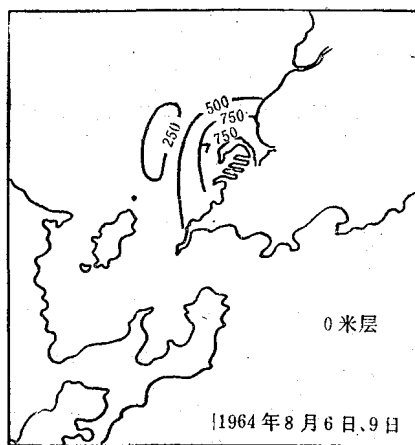
活性铁的垂直分布和总铁相似,约有半数情况是在 5 至 10 米层有一最小值。但也有



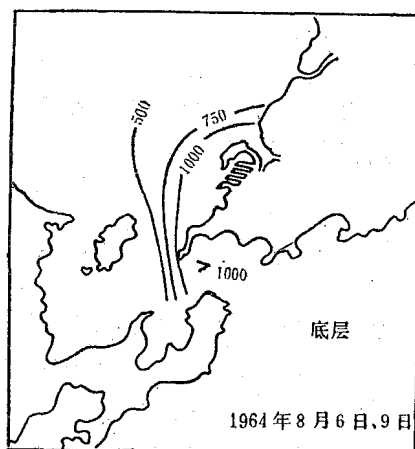
T-1



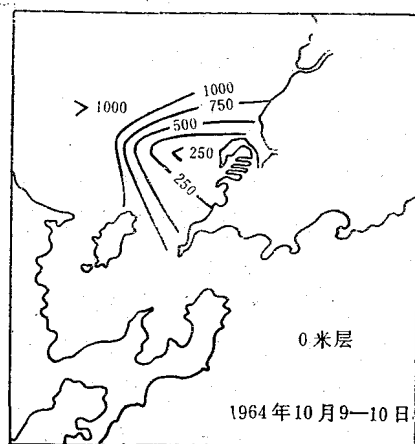
T-2



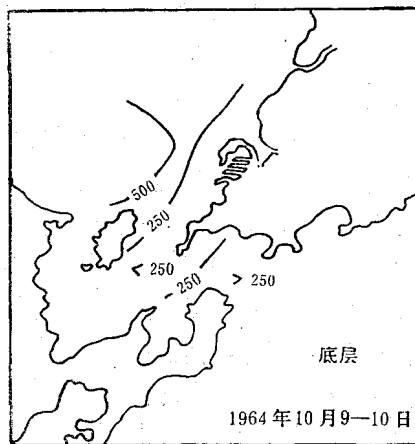
T-3



T-4

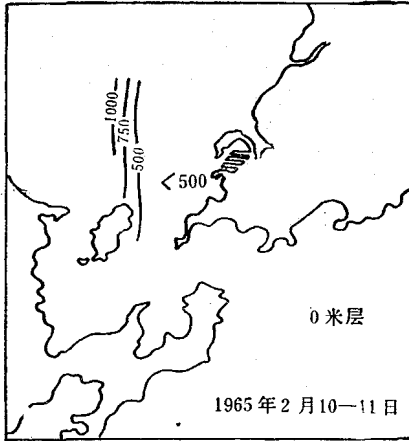


T-5

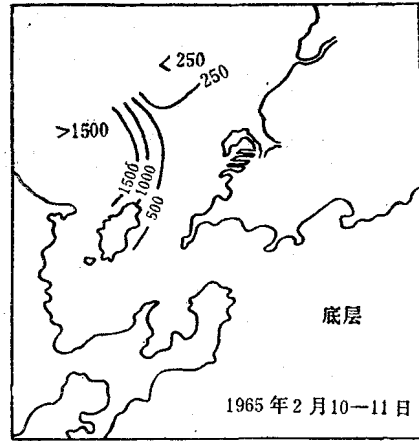


T-6

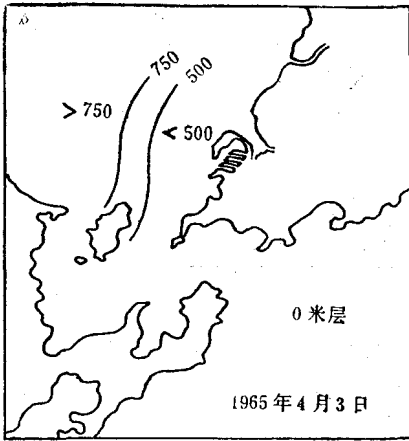
图2 总铁的平面



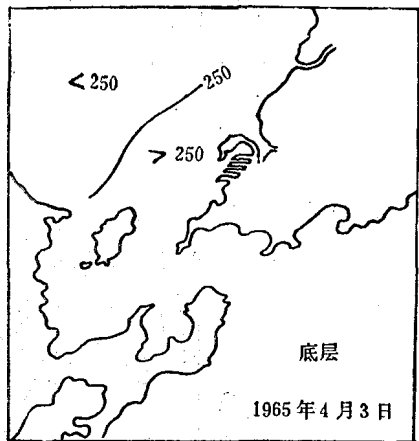
T-7



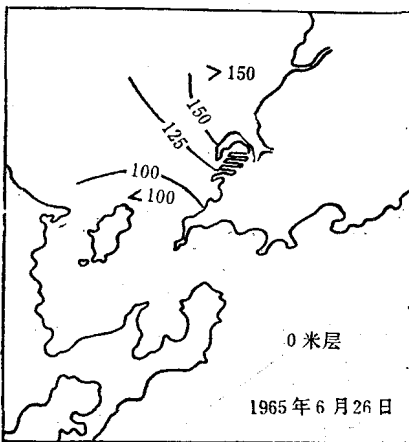
T-8



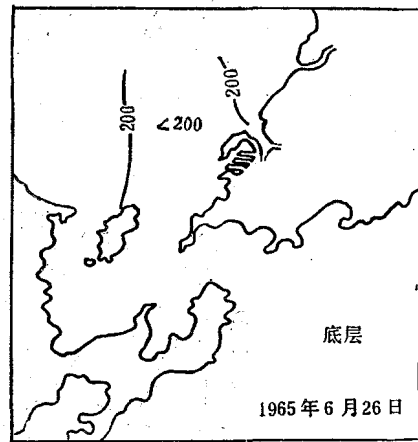
T-9



T-10



T-11



T-12

分布图 (T-1 至 T-12)

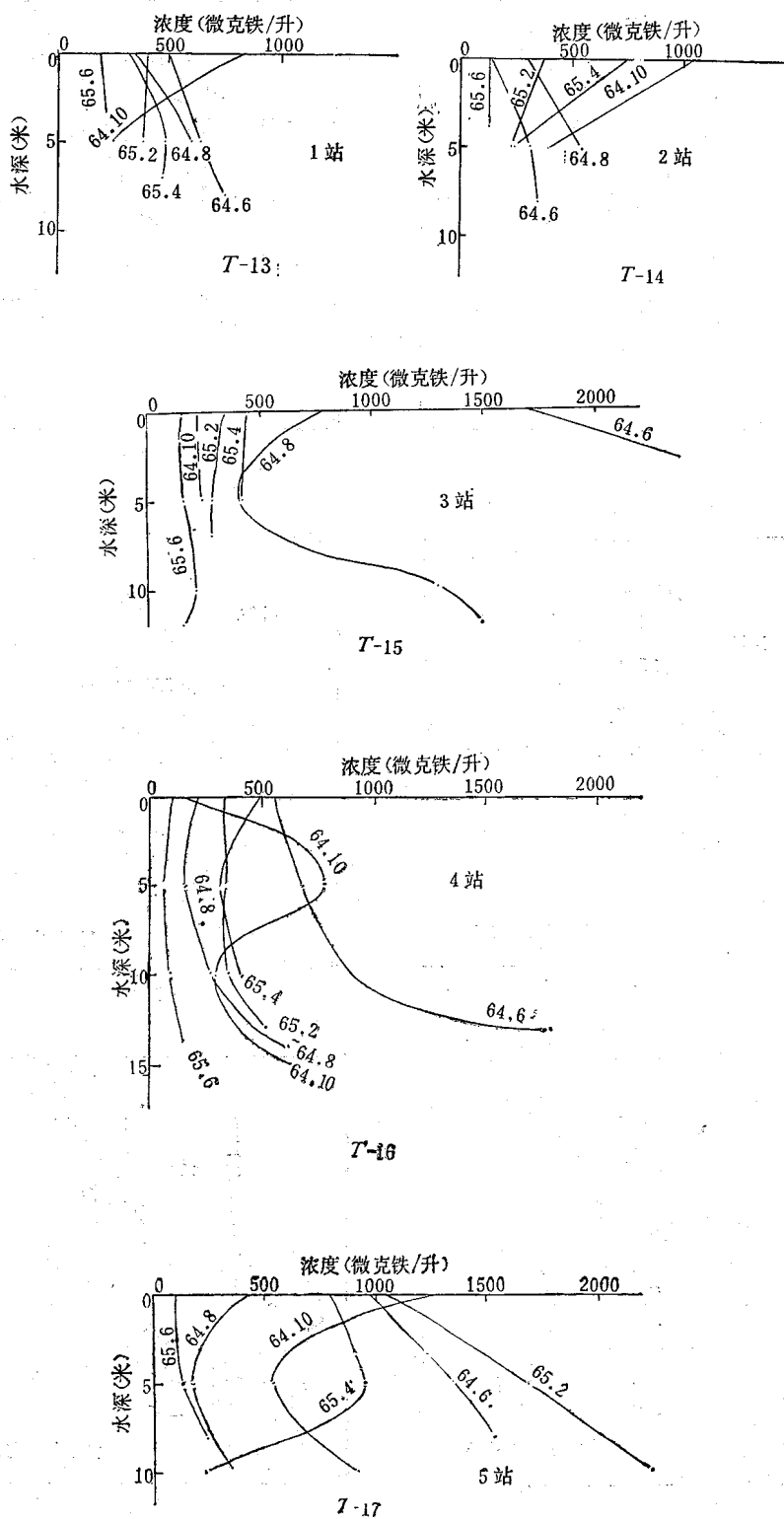


图3 总铁的垂直分布

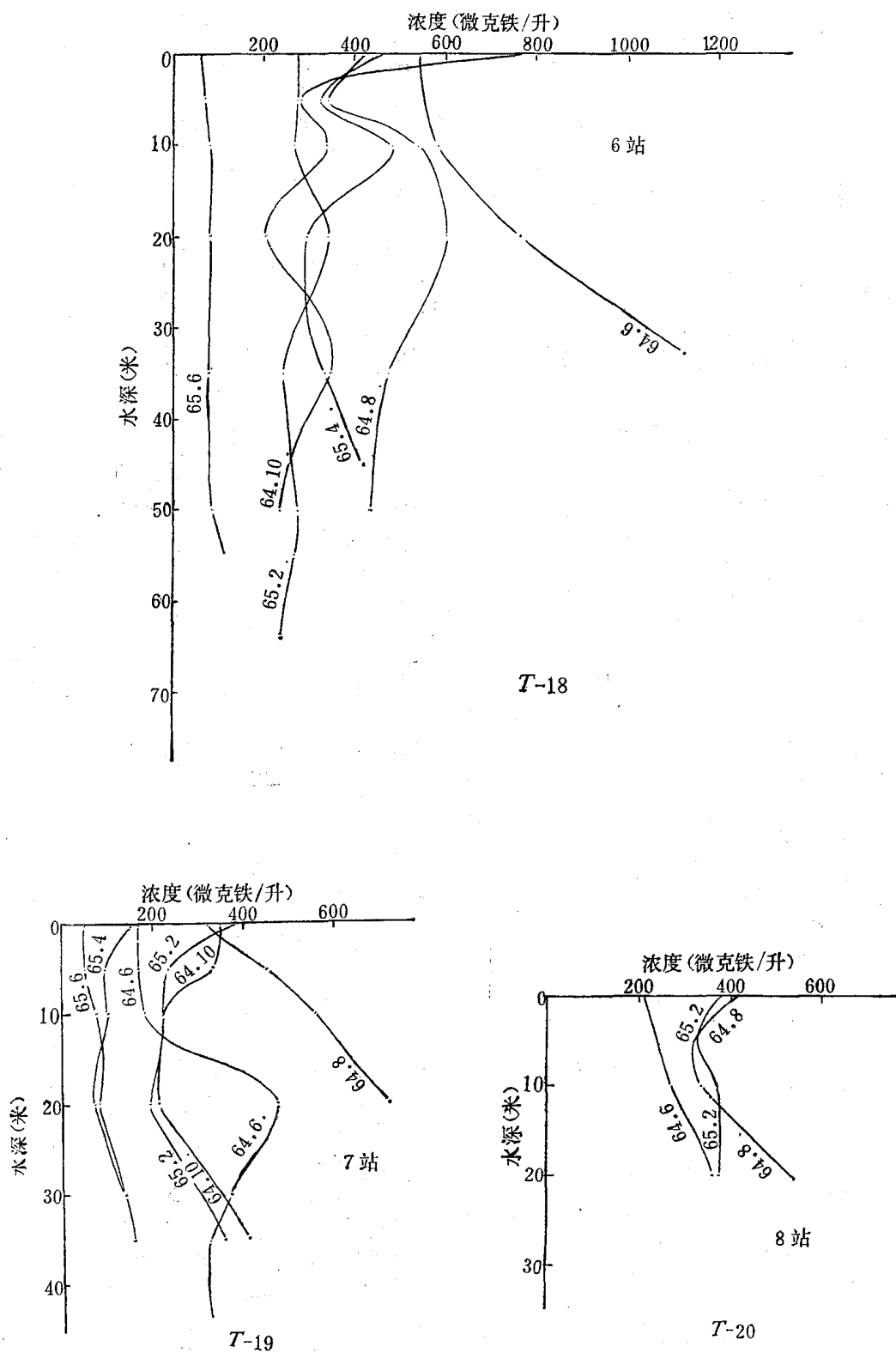
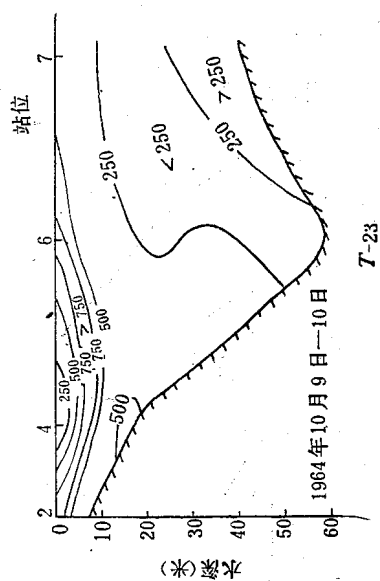
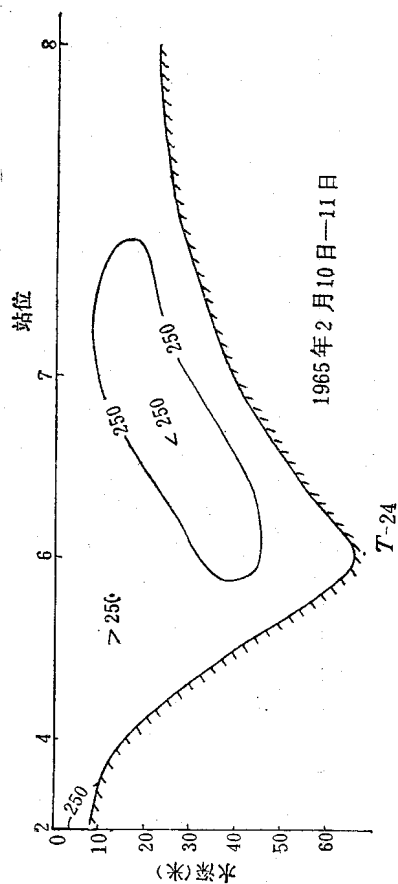
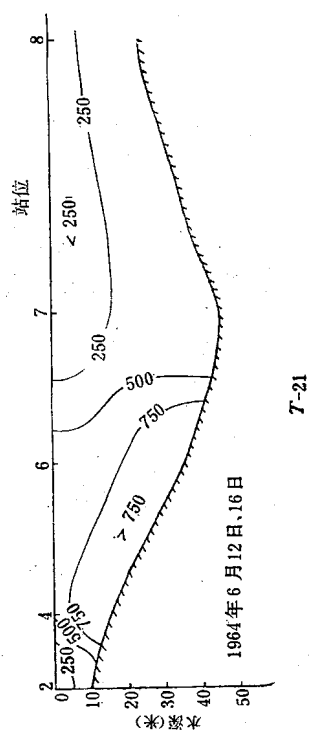
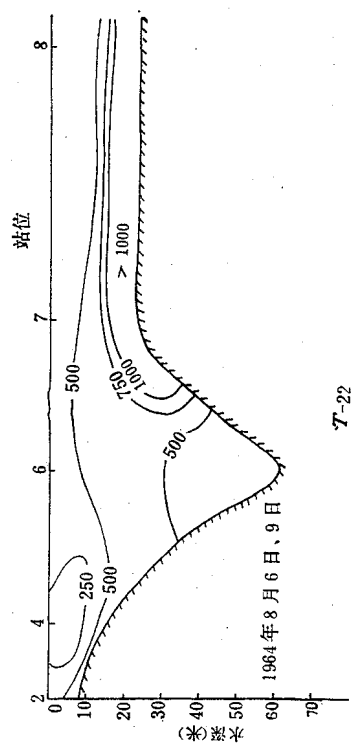


图 (T-13 至 T-20)



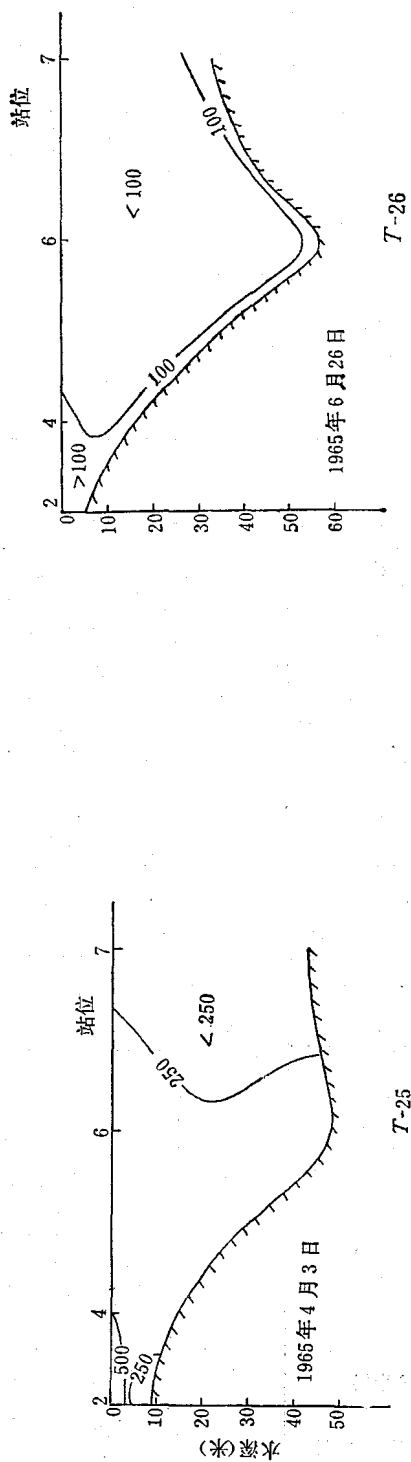
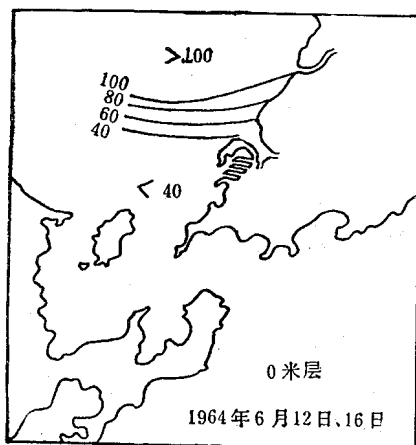
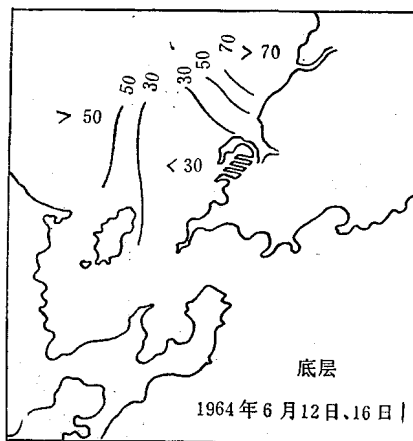


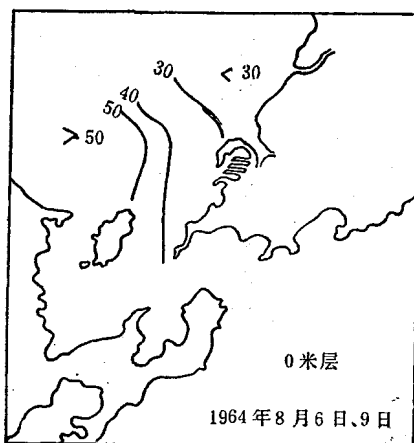
图4 总铁的断面分布图 (T-21 至 T-26)



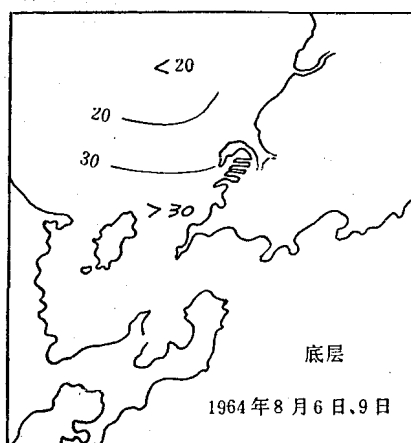
A-1



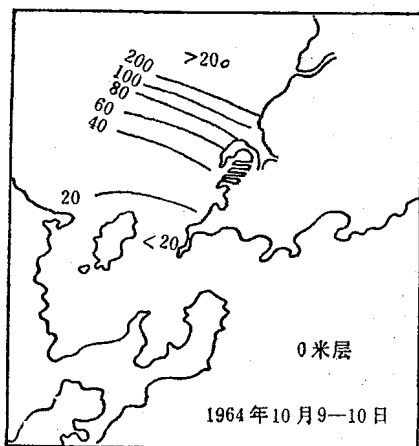
A-2



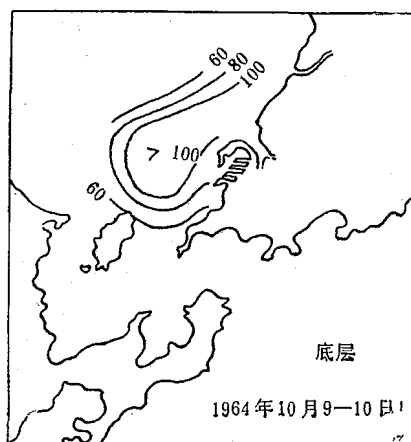
A-3



A-4

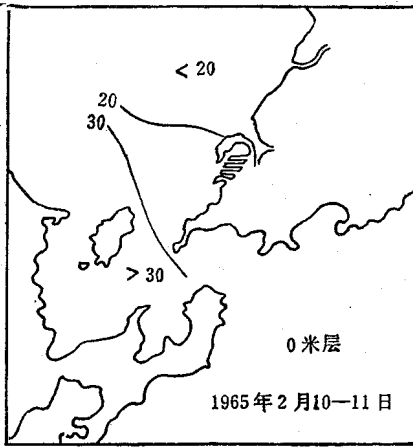


A-5

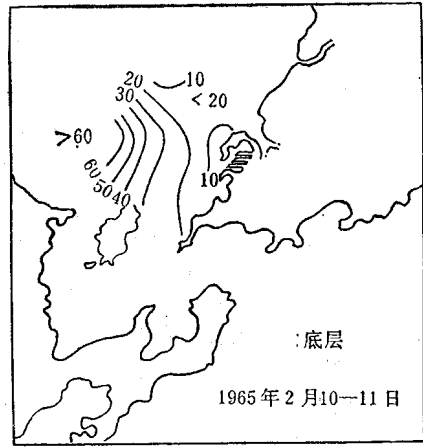


A-6

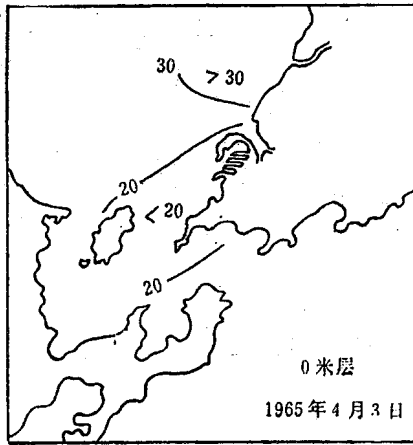
图5 活性铁的平面分



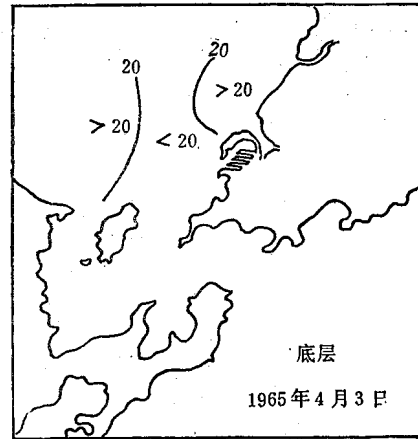
A-7



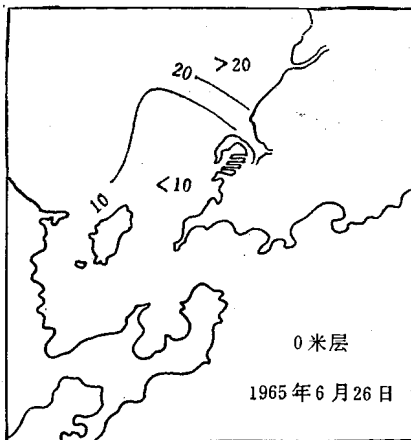
A-8



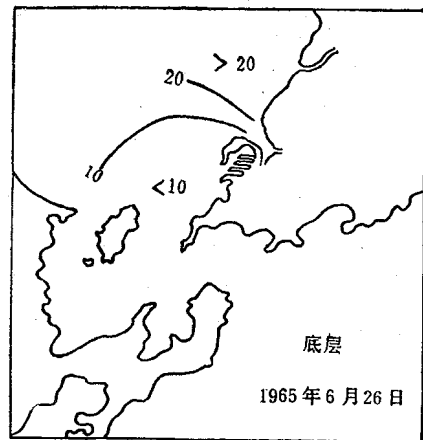
A-9



A-10



A-11



A-12

布图 (A-1 至 A-12)

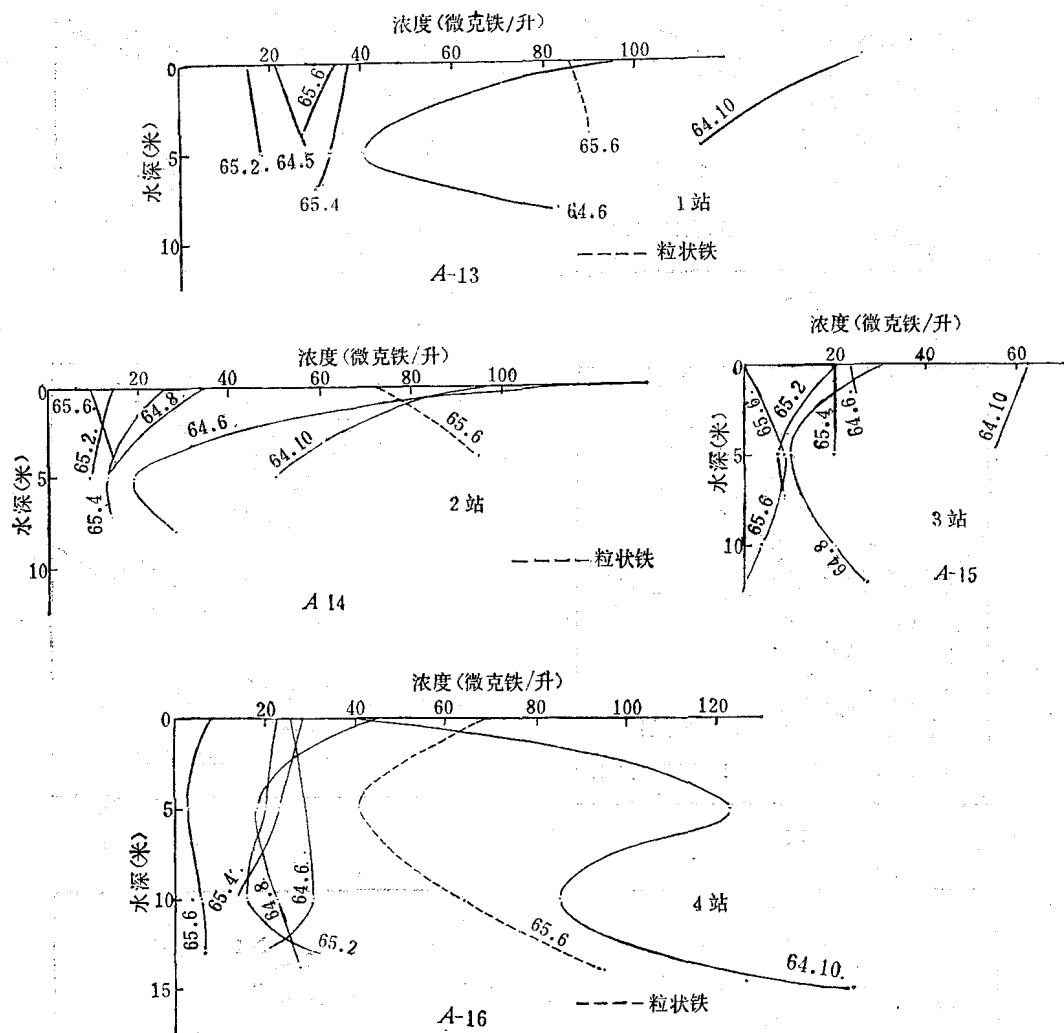
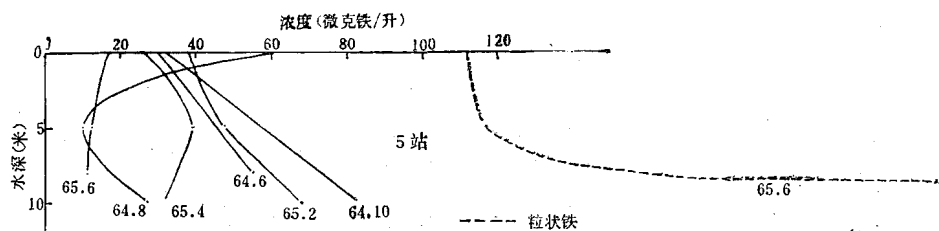
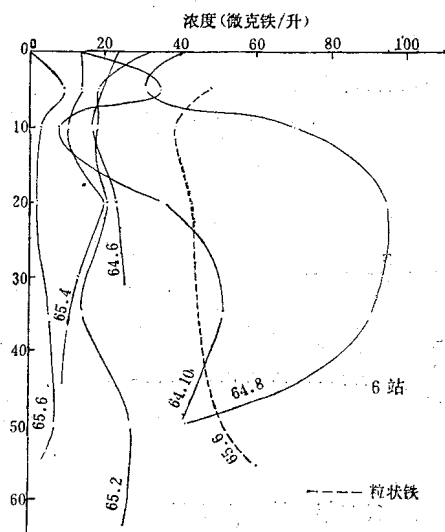


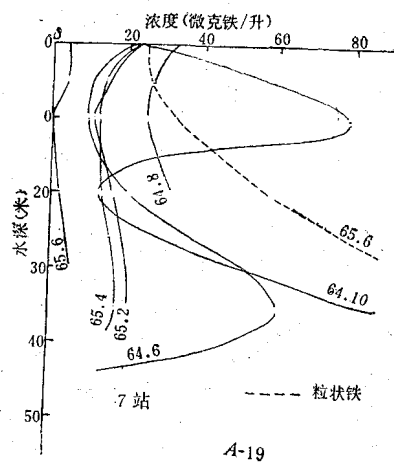
图6 活性铁的垂



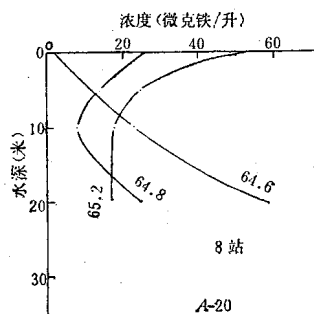
A-17



A 18



A-19



A-20

直分布图(A-13 至 A-20)

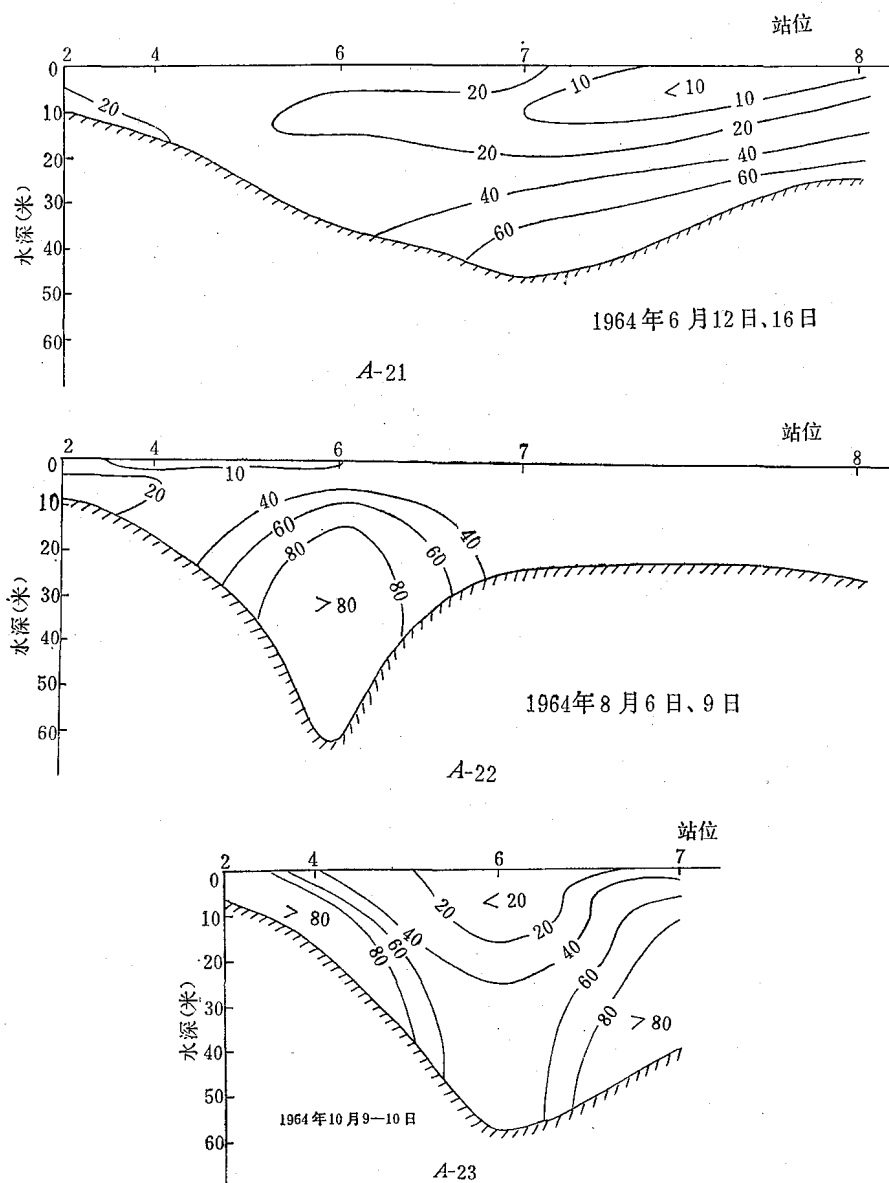
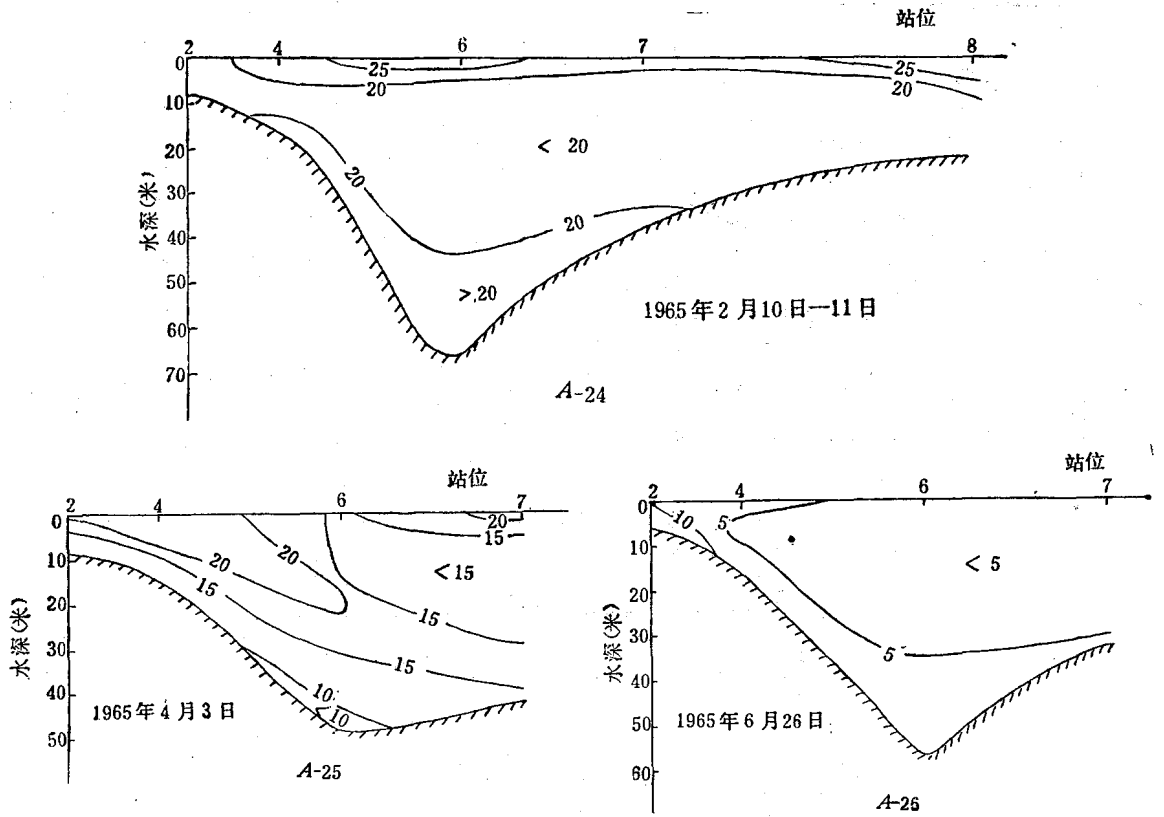


图7 活性铁的断面分



布图 (A-21 至 A-26)

少数情况在 5 至 10 米层有最大值出现(见图 6 A-13 至 A-20)。

活性铁在 1964 年 6 月至 10 月的垂直分布是上层低、下层高。如 8 月份 4, 6 站的表层大于 40 微克/升, 2—10 米在 20—40 微克/升之间, 10 米以下则又逐渐增高。10 月份的表层小于 20 微克/升, 底层则高于 80 微克/升。1965 年 2 月在 5 米层以下有一个小于 20 微克/升的区域, 而表层和底层都大于 20 微克/升。

1965 年 6 月, 粒状铁的平均分布也大致是沿岸高, 湾口低, 湾外更低(见图 8, 9)。

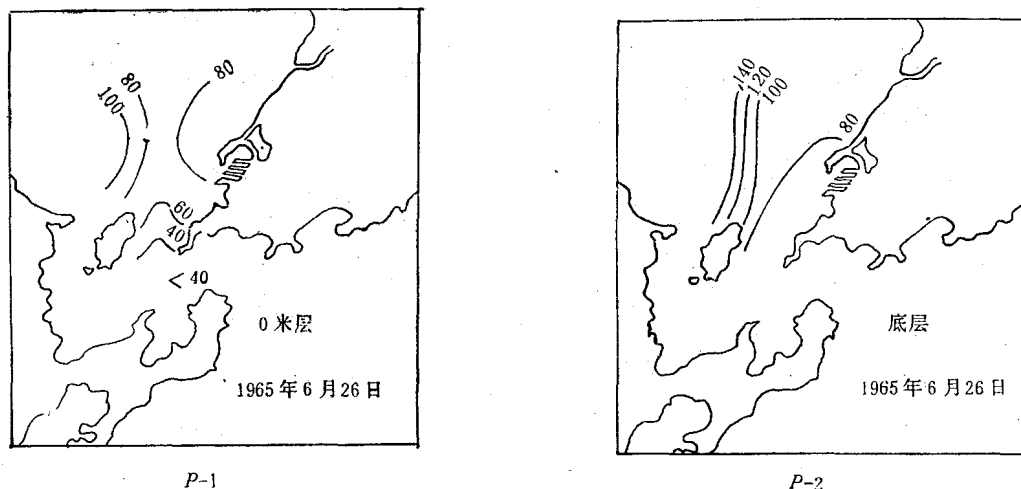


图 8 粒状铁的平面分布图 (P-1 至 P-2)

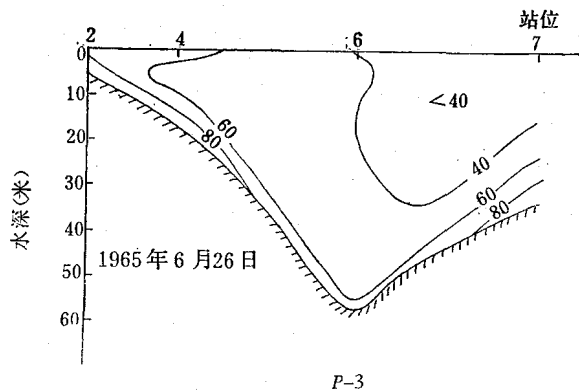


图 9 粒状铁的断面分布图 (P-3)

三、讨 论

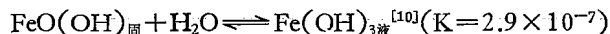
前面已经提到, 从平面分布来看, 无论是活性铁还是总铁, 大都是湾内高, 湾外低; 湾内沿岸高, 湾中部和湾口较低。特别是青岛港口的 3 站和胶州湾西面的 5 站, 总铁含量经常是最高的。3 站附近有小港内的下水道排污口, 以及四方河、海泊河等的排污口; 5 站的西北角则是大沽河的入海口。大沽河是胶州湾沿岸最大的一条河流, 3 站和 5 站总铁含量最高这一点说明, 胶州湾海水中铁的主要来源是河流和陆地的其它排水。从胶州湾

铁的季节变化来看, 1964 年 6 月 16 日, 6 站的表层水总铁是 546 微克/升, 活性铁是 24 微克/升, 而 1965 年 6 月 26 日, 总铁只有 69 微克/升, 活性铁则是分析 0 值。原因是 1964 年 6 月 13 日、14 日接连下了两天雨¹⁾, 共降水 30.5 毫米; 14 日大沽河的流量从前几天的 0.5 米³/秒左右增大到 3.47 米³/秒²⁾。同样, 下水道及陆地上的其它排水的流量也相应增加。而 1965 年 6 月 26 日采水前, 只有 24, 25 日两天共降水 0.5 毫米, 大沽河的流量是 1.77 米³/秒。看来, 河流正常流量的影响不如一场大雨后, 沿岸各处流入海中的雨水。又如 1964 年 10 月 9 日、10 日胶州湾海水中总铁和活性铁含量特别高, 如 5 站表层总铁高达 1269 微克/升, 1 站有 830 微克/升, 1 站的活性铁则有 316 微克/升。在采水前四、五天, 即 10 月 3 日、4 日两天, 青岛市降水达 56.1 毫米; 9 日大沽河流量达 15.2 米³/秒, 说明胶州湾西北面也下了大雨。从总铁和活性铁的垂直分布图上也可看出, 1964 年 6 月的海水含铁量比 1965 年 6 月高。

1964 年 6 月份总铁的平面分布(见图 T-1, T-2)是青岛港外有一个高区, 可能是雨水冲刷城市污水沟中的沉积物带到海水中引起的。而 10 月份总铁的大面分布在青岛港外却是个低区(见图 T-5, T-6), 说明城市排入海中的水的含铁量较郊区低。这可能是由于经过整个夏季雨水的冲刷, 污水沟中含铁高的淤积物留下不多了, 青岛市区进入胶州湾海水中的雨水含铁量少; 而市郊以外地区, 雨水冲刷大地上含铁的土壤、含腐植质(能与铁络合)多的低洼沼地, 流入海中的水含铁高, 因而 10 月份胶州湾含铁量在 1000 微克/升以上的地区很大。

淡水中的铁含量较高。我们曾测量过长江口江水中的总铁, 高达 50—60 毫克/升。浊度较低的河水, 含铁量会低一点, 但总比海水的含量要高得多。所以陆地上的排水, 特别是一场大雨冲刷地面把陆地上大量悬浮的和可溶性的铁(如铁和腐植酸的络合物)带入海水之中, 是胶州湾海水中铁的主要来源。Мокиевская 综述前人的工作时也提到河流排水是海水中铁的主要来源^[24]。今井嘉彦调查了日本浦户湾海水中的铁和铝, 也发现湾表层水受淡水和底泥的影响很大^[4]。

Gayer 和 Woontner 在 pH 6 至 10 的水中加入新形成的水合氧化铁微晶, 在 25℃ 让固相和液相平衡。等固相澄清后, 取上层清液进行分析。他们发现, pH 6 至 10 的各溶液中铁的浓度都一样。他们认为存在这样一个平衡:



Byrne 和 Kester 用 0.05 微米孔径的滤膜和超滤膜分离离子强度为 0.695 的海水中固相和液相中的铁²⁵⁾, 测得海水中 $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ 的浓度应是 $(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-8} \text{M}$, 即, 0.45—0.78 微克/升。他们认为, pH 8 的海水中溶解的铁主要是二种形态, $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+ [7]}$ 。

Gayer 等的数据和 Byrne 等的相差一个数量级, 离子强度不同可能是原因之一, 但主要的原因不是 Byrne 等的过滤过程中有一部分铁被滤膜吸附了, 就是 Gayer 等所分析的样品中除了真溶液中的铁外还包括了一部分高度分散的铁的胶体。虽然他们的过滤只用了 10 秒钟, 但吸附 10^{-8}M 这样痕量的不带电荷的 $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ 还是可能的。深海中铁的含铁量多数在零点几微克/升到数微克/升之间(见表 6), 正处在 Gayer 等和 Byrne 等所测

1) 降水量资料由青岛气象台提供。

2) 大沽河流量资料由山东水文总站提供。

表 2 用压榨法分析的胶州湾底质间隙水中的铁 (1964, 10, 23)

1 站		2 站		3 站		5 站	
深度 (厘米)	含 铁 量 ($\times 10^3$ 微克/升)	深度 (厘米)	含 铁 量 ($\times 10^3$ 微克/升)	深度 (厘米)	含 铁 量 ($\times 10^3$ 微克/升)	深度 (厘米)	含 铁 量 ($\times 10^3$ 微克/升)
0—10	2.00	0—10	2.00	0—10	4.30	表层	2.00
10—30	2.25	10—20	1.30	10—30	3.10	10—30	0.60
30—50	0.90	20—50	1.20	30—50	2.85	30—65	1.65
50—70	—	50—80	1.80	50—70	3.05	65—105	1.10
70—100	2.05	80—115	—	70—100	2.15	105—165	1.00
100—150	0.70	115—150	1.85	100—250	—	165—205	2.00
150—222	1.20	150—170	1.40	250—300	2.55	205—285	4.00
222—268	—	170—190	1.15	300—350	2.50	285—309	2.40
268—333	0.80	190—240	0.70	350—425	1.65	309—409	3.95
333—380	—						
380—427	0.90						

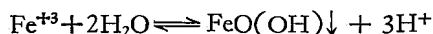
表 3 用稀释法测定的胶州湾底质间隙水中的铁

1 站				2 站			
深度(厘米)	含铁量($\times 10^3$ 微克/升)	E ^h (毫伏)	pH	深度(厘米)	含铁量($\times 10^3$ 微克/升)	E ^h (毫伏)	pH
0—10	—			0—10	—		
10—50	—			10—20	543		
50—70	261			20—50	40.6		
70—100	—			50—80	15.3		
100—150	252			80—115	81.6		
150—222	76.5	—120—200	6.00—7.50	115—150	17.6	—200—+100	7.8—8.0
222—268	59.0			150—170	15.6		
268—333	—			170—190	11.1		
333—380	72.5			190—240	485		
380—427	—						
3 站				4 站			
0—10	232			0—10	143		
10—30	120			10—20	65.2		
30—50	48.8			20—40	33.5		
50—70	69.7			5 站			
70—100	155			0—10	288		
100—150	545	—160—200	7.00—7.40	10—30	350		
150—200	351			30—165	—		
200—250	359			165—205	467	—100—190	7.30—7.90
250—300	253			205—285	232		
300—350	—			285—309	—		
350—425	252			309—409	20.7		

的 $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ 的平衡浓度范围内。

杉村等^[8]用 Amberlite XAD-2 离子交换树脂处理海水后发现,太平洋西北部日本沿岸海水中可溶性铁的 80—90% 是以有机物络合物状态存在的。至于是什么有机物则还不清楚,估计是腐植酸之类。其溶解铁含量变动于 2.2 至 3.8 微克/升之间。我们所测的胶州湾海水中的活性铁除了上述无机形态外,其中也应该包括有机络合的铁。但胶州湾活性铁与可溶性铁的比例变化幅度从 0% 到 109% (见表 5)。

可以设想,陆地上排入海水中的铁的变化转移过程是:大陆上含有较高浓度溶解铁的水进入海水后,发生水解反应:



其中有部分水合氧化铁转化成不带电荷的氢氧化铁: $\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ 。还有一小部分以 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 状态存在^[7]。在河口新形成的水合氧化铁同时还吸附活性硅^{1,2)}和其它物质,过程十分复杂。还有一部分铁是以有机物的络合物状态存在的。

1964 年 10 月,我们用压榨法和稀释法测定了胶州湾 1, 2, 3, 4 和 5 站底质间隙水中的铁;结果列于表 2 (压榨法)和表 3 (稀释法)。相应的 pH 与 E^h 值也附于表 3 中。

压榨的水样用滤纸过滤后取 1 毫升加消解液(硝酸和盐酸混合液)消解测定;稀释法是用 pH4 的醋酸-醋酸钠缓冲液做稀释剂^[9]。样品和稀释剂混合后,让其沉降。起初上层有白色混浊,后逐渐生成白色絮状沉淀,次日氧化成棕色絮状沉淀。说明底质沉积物中存在大量亚铁化合物。由于有部分铁在放置过夜时沉淀损失,所以稀释法测得的值是

表 4 用木桶和采水器采集的表层水样的比较 (单位:微克/升)

站 号	采水工具	1965 年 4 月		1965 年 6 月		
		活性铁	总 铁	活性铁	总 铁	粒状铁
1	木 桶 采水器	37	315	36	238	105
		24	263	34	180	86
2	木 桶 采水器	26	745	20	126	81
		17	203	10	130	72
3	木 桶 采水器	20	454	34	96?	118
		19	245	0	149	100
4	木 桶 采水器	28	499	7	108	84
		11	215	8	115	72
5	木 桶 采水器	26	795	10	167	133
		27	686	17	111	112
6	木 桶 采水器	14	463	7	90	58
		9	332	0	69	39
7	木 桶 采水器	23	157	10	106	52
				4	52	25

1) 庄栋法等,河口硅酸盐物理化学过程研究。II. 河口活性硅转移机理的实验室模拟研究——氢氧化铁与氢氧化铝胶体沉淀对海水中活性硅的吸附。

2) 陈泽夏等,河口硅酸盐物理化学过程研究。III. 河口活性硅转移机理的现场验证初步研究——悬浮物中硅、铁和铝的含量分布。

表 5 胶州湾海水中各种形式铁的含量及其占总铁含量的百分数 (1965年 4 月, 6 月)

站 号	层次(米)	总铁 (微克/ 升)	粒状铁 (微克/ 升)	粒状铁 (%)	可溶性 铁*(微克/ 升)	可溶性铁 (%)	活性铁 (微克/ 升)	活性铁 (%)**	可溶性非 活性铁 (微克/ 升)***	可溶性非 活性铁 (%)
6 站 1965.4.	0	463	118	25.5	345	74.5	14	4.1	331	95.9
	5	323	145	44.9	178	55.1	14	7.9	164	92.1
	10	482	202	41.9	280	58.1	10	3.6	270	96.4
	20	294	87	29.6	207	70.4	21	10.1	186	89.9
	35	339	130	38.3	209	61.7	13	6.2	196	93.8
	底层(45米)	418	212	50.7	206	49.3	9	4.4	197	95.6
7 站 1965.4.	0	157	152	96.8	5	3.2	23	—	—	—
	5	—	127	—	—	—	14	—	—	—
	10	101	60	59.4	41	40.6	12.3	30	28.7	70.0
	20	67	50	74.6	17	25.4	13	76.5	4	23.5
	35	153	87	56.9	66	43.1	18	27.3	48	72.7
	底层(39米)	—	160	—	—	—	15	—	—	—
1 站 1965.6.	0	180	86	47.8	94	52.2	34	36.2	60	63.8
	底层(4米)	219	90	41.1	129	58.9	27	20.9	102	79.1
2 站 1965.6.	0	130	72	55.4	58	44.6	10	17.2	48	82.8
	底层(4米)	136	95	69.9	41	30.1	15	36.6	26	63.4
3 站 1965.6.	0	149	100	67.1	49	32.9	0	0	49	100
	5	151	98	64.9	53	35.1	9	17.0	44	83.0
	10	202	43	21.3	159	78.7	4	2.5	155	97.5
	底层(12米)	139	75	54.0	64	46.0	0	0	64	100
4 站 1965.6.	0	115	72	62.6	43	37.4	8	18.6	35	81.4
	5	66	41	62.1	25	37.9	3	12	22	88
	10	89	64	71.9	25	28.1	6	24	19	76
	底层(14米)	155	95	61.3	60	38.7	7	11.7	53	88.3
5 站 1965.6.	0	111	112	100.9	0	0	17	—	—	—
	5	127	116	91.3	11	8.7	12	109.1	—	—
	底层(8米)	237	237	100	0	0	11	—	—	—
6 站 1965.6.	0	69	39	56.5	30	43.5	0	0	30	100
	5	71	48	67.6	23	32.4	9	39.1	14	60.9
	10	83	39	47.0	44	53.0	3	6.8	41	93.2
	20	83	43	51.8	40	48.2	2	5	38	95
	35	81	—	—	—	—	5	—	—	—
	50	86	52	60.5	34	39.5	7	20.6	27	79.4
	底层(55米)	112	61	54.5	51	45.5	3	5.9	48	94.1
7 站 1965.6.	0	52	25	48.1	27	51.9	4	14.8	23	85.2
	5	53	26	49.1	27	50.9	4	14.8	23	85.2
	10	77	26	33.8	51	66.2	0	0	51	100
	20	80	58	72.5	22	27.5	2	9.1	20	90.9
	底层(30米)	134	108	80.6	26	19.4	5	19.2	21	80.8

* 可溶性铁: 总铁减粒状铁。 ** 活性铁%: 活性铁/可溶性铁的商 $\times 100\%$ 。

*** 可溶性非活性铁: 可溶性铁减活性铁。

偏低的。尽管如此,还是比压榨法测得的值高一个数量级。稀释法测得的值比压榨法高的原因是有一部分固相中的亚铁化合物溶解到稀释液中去。所以胶州湾沉积物中的铁主要是以亚铁状态存在的。由于压榨过程是暴露在空气中进行的,压榨出来的水可能部分地受氧化而损失^[22]。底质样品的 E^h 是铂丝电极相对于饱和甘汞电极测得的数据^[1],从 E^h 值可以看出,即使是沉积物的 0—10 厘米层,也是还原性的。

从表 2 还可以看出,间隙水中铁的垂直分布是上层较高,下层较低。胶州湾底质样品加酸后所产生的气体能使醋酸铅变黑^[1],说明底质中有硫化物。底质中的硫化物通常是硫酸盐还原菌还原硫酸盐的产物。

从图 7A-21 至 A-26 可以看出,胶州湾底层的活性铁总是较上层高,可能是亚铁扩散和海底沉积物受水体物理运动影响的结果。在水体物理运动较为激烈的时候,往往能把海底沉积物带到水体中来,从而影响海水总铁含量^[4,5]。

用压榨法测定的铁含量,在 0—10 厘米层,1, 2, 5 站均为 2.00 毫克/升,而 3 站是 4.30 毫克/升。3 站受城市排污影响较大,有机物含量较高,因而其还原性也较强。表 3 第 3 站的 E^h 值比其它各站都要低。因此,3 站间隙水中所含亚铁量较高。

Cooper 比较了 1946—1947 和 1933—1934 年英吉利海峡铁的资料后发现,1933—1934 年表层水中铁的含量比 1946—1947 年测得的值要高得多,他认为主要是因为海水表面有一层氢氧化铁膜^[9]。1933—1934 年表层水样是用木桶采的,可以采到这表面膜,而 1946—1947 年的表层水样是用南森式采水器采的,采不到这表面膜。

我们重复了这个试验,比较了用木桶和用有机玻璃采水器所采水样的差别,结果列于表 4。

从表 4 可以看出,1965 年 4 月、6 月、木桶采集的水样总铁含量要比采水器采集的高。1965 年 6 月粒状铁的含量也是木桶采集的样品高,活性铁的含量除个别情况外,也是木桶采集的样品高。海水表面膜是很复杂的,其中有机物和微生物的浓度都比海水本体高^[2,23],它很可能是水合氧化铁和有机物或其它粒状物质相互吸附在一起进入表面膜,并不是单纯的氢氧化铁薄膜。

从表 5 可以看出,1965 年 4 月和 6 月,胶州湾海水中粒状铁占总铁的 21.3—100%,可溶性铁占 0—78.7%。在可溶性铁中,多数情况是,可溶性非活性铁占 80—90% 以上,可能就是有机物中结合的铁。

据 1962 年 10 月 5—7 日的观测,胶州湾海水中浮游植物总量的最高数值是 3.4×10^6 个体/升¹⁾。假定都按扁藻计, 1×10^6 个体重 0.33 毫克²⁾ 3.4×10^6 个体重约 1.12 毫克(扁藻较硅藻轻,此数偏低)。设浮游植物含铁 135 微克/克^[17]—224 微克/克^[11],则每升胶州湾海水中浮游植物体内的铁含量为 $0.00112 \times 135 = 0.15$ 微克到 $0.00112 \times 224 = 0.25$ 微克。关于浮游植物体内所含铁的资料很少,而且不同种的浮游植物含铁量也会有差异^[8],这个数值只能供参考。但这可说明,浮游植物体内所含的铁只占胶州湾粒状物含铁中很小的一部分。所以,胶州湾海水中的粒状铁多数是无机矿物的铁或有机物结合的铁。

Harvey^[13]和 Goldberg^[11]认为,浮游植物能直接利用海水中的粒状铁。但是很难理解

1) 数据由邹景忠同志提供。

2) 数据由陈椒芬同志提供。

粒状物质是怎样透过细胞壁的。根据 Byrne 等的实验, $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ 在海水中的浓度是 0.45—0.78 微克/升。杉村测得日本沿岸水中, 溶解有机铁有 2.2—3.8 微克/升。其中 80—90% 是有机络合的铁^[18]。即使在有机物含量非常低的外海海水中, 无机的铁也可以有 0.45—0.78 微克/升。这个数值比有的海区铁的分析值的下限 (0.1 微克/升, 见表 6) 还高。这些数值和每升海水中浮游植物个体达 3.4×10^6 时, 其体内的铁含量 (0.15 到 0.25 微克) 相当。我们认为, 浮游植物可能直接利用海水中溶解的无机或有机络合的铁, 而海水中悬浮的或胶体的水合氧化铁则是海水中溶解的 $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 和有机络合铁的直接补充者。Phillips 也认为^[16]: “藻类对有机或无机的粒状物没有(或只是微弱的和间接的)响应”。

综上所述, 可得出下列结论: (1) 胶州湾海水中的铁主要来源于河流及陆地的其它排水。(2) 胶州湾底质间隙水中的铁是还原态的, 其分布是上层高, 下层低。(3) 海水表面存在一层复杂的膜, 它可能是由富含有机物及其它成分的粒状物, 和水合氧化铁或其它形态的铁相互吸附在一起进入表面膜, 而不是单纯的氢氧化铁膜。(4) 浮游植物可能直接利用溶解态的铁而不是粒状铁。海水中的粒状铁只是溶解态铁的补充物。

表 6^[17]

Menzel and Spaeth (1962)	0.1—6.2 微克铁/升	马尾藻海
Topping (1969)	0.1—61.8 微克铁/升	印度洋
Spencer 等 (1970)	2.7—9.8 微克铁/升	东北太平洋
Brewell 等 (1972)	0.9—19.8 微克铁/升	马尾藻海
Riley and Taylor (1972)	4.1—15.3 微克铁/升	东北大西洋

参 考 文 献

- [1] 顾宏堪、李国基, 1979. 胶州湾底质溶液中的氮和磷. 海洋与湖沼 10 (2) 103—111页。
- [2] 薛延耀编译, 1962. 海洋细菌学. 科学出版社. 47 页。
- [3] 今井嘉彦, 1960. 元素の行動に関する海洋化学的研究—I. 浦戸湾の潮目附近における底土の鉄およびマンガについて. 日本海洋学会誌 16 (3) 134—138。
- [4] 今井嘉彦, 1960. 元素の挙動に関する海洋化学的研究—II. 内湾における海水中的鉄およびアルミニウムの分布—特に潮目に関連して(1) 浦戸湾について. 日本海洋学会誌 16 (4) 167—171。
- [5] 今井嘉彦, 1961. 元素の挙動に関する海洋化学的研究—III. 内湾における海水中的鉄およびアルミニウムの分布—特に潮目に関連してその2. 須崎湾について. 日本海洋学会誌 17 (1): 48—53。
- [6] Armstrong, F. A. J., 1957. The iron content of sea water. *J. mar. biol. Ass. U. K.* 36: 509—517.
- [7] Byrne, R. H. and D. R. Kester, 1976. Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. *Mar. Chem.* 4: 255—274.
- [8] Cooper, L. H. N., 1935. Iron in the sea and in marine plankton. *Proc. Roy. Soc. B*, 118: 419—438.
- [9] Cooper, L. H. N., 1948. The distribution of iron in the water of the Western English Channel. *J. mar. biol. Ass. U. K.* 27: 279—313.
- [10] Gayer, K. H. and L. Woontner, 1956. The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25°C. *J. Phys. Chem.* 60: 1569—1571.
- [11] Goldberg, E. D., 1952. Iron assimilation by marine diatoms. *Biol. Bull. mar. biol. lab.*, Woods Hole, 102: 243—248.
- [12] Gran, H. H., 1933. Studies on the biology and chemistry of the Gulf of Maine. II. Distribution of the phytoplankton in August, 1932. *Biol. Bull. mar. biol. lab.* Woods Hole, 64: 159—181.
- [13] Harvey, H. W., 1937. The supply of iron to diatoms. *J. mar. biol. Ass. U. K.* 22: 203—229.
- [14] Martin, J. H. and G. A. Knauer, 1973. The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1639—1653.

- [15] Menzel, D. W. and J. H. Ryther, 1961. Nutrients limiting the production of phytoplankton in the Sargasso Sea, with special reference to iron. *Deep-Sea Res.* 7: 276—281.
- [16] Phillips, D. J. H., 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments—a review. *Environ. Pollut.* 13: 281—321.
- [17] Brewer, P. G., 1975. Minor elements in sea water. *Chemical Oceanography* 2nd Ed., vol. 1., Academic Press. pp. 431, 466.
- [18] Yukio Sugimura et al., 1978. The dissolved organic iron in sea water. *Deep-Sea Res.* 25: 309—314.
- [19] Thompson, T. G. et al., 1932. Occurrence and determination of iron in sea water. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 4: 288—290.
- [20] Thompson, T. G. and R. W. Bremner, 1935. The occurrence of iron in the waters of the North-East Pacific Ocean. *J. Cons. Int. Explor. Mer.* 10: 39—47.
- [21] Tranter, D. J. and B. S. Newell, 1963. Enrichment experiments in the Indian Ocean. *Deep-Sea Res.* 10: 1—9.
- [22] Troup, B. N. et al., 1974. Oxidation effect on the analysis of iron in the interstitial water of recent anoxic sediments. *Nature*. 249(5454): 237—239.
- [23] Wilson, A. T., 1959. Organic nitrogen in New Zealand snows. *Nature*. 183: 318—319.
- [24] Мокиевская. В. В., 1962. К вопросу о геохимии железа в морской вода. тр. ин-та океанол. АН СССР. Том. LIV: 115—122.

IRON IN SEA WATER OF JIAOZHOU BAY*

Ma Xinian Li Quansheng Hua Wenzhen and Huang Huarui

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

Iron in sea water of Jiaozhou Bay was investigated from June, 1964 to June, 1965 at intervals of a month at 8 stations.

Water samples were filtered with No. 4 sintered glass filters (in the last month with 0.5 μ membrane filters) and 'active' iron, total iron and particulate iron (in the last month) have been determined.

The conclusions are as follows:

1. The origin of iron in sea water of Jiaozhou Bay is mainly from rivers and other effusions from land.
2. The iron in sediment interstitial water of Jiaozhou Bay is in reduction state. The higher the level in the sediment interstitial water, the higher the concentration of iron.
3. Sea water surface of Jiaozhou Bay contains higher concentration of 'active' iron and particulate iron than the sublayer sea water does.
4. Dissolved iron rather than particulate iron might be assimilated by phytoplankton.

*Contribution No. 509 From the Institute of Oceanology, Academia Sinica.