

南黄海沉积物间隙水中重金属 (Fe, Mn, Cu, Co, Ni)的地球化学特征

宋 金 明

(中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071)

摘 要

本文主要研究了南黄海(32°N)沉积物间隙水中的Fe, Mn, Cu, Co, Ni与其硫化物及粘土矿物间的关系. 结果表明: 间隙水中的Mn²⁺, Cu²⁺硫化物趋向于沉淀, Co²⁺, Ni²⁺硫化物趋向于溶解, Fe²⁺则有其硫化物的溶解-沉淀控制, Mn²⁺, Cu²⁺还有其他体系和硫化物体系共同控制其浓度. 间隙水中的Fe²⁺可被蒙脱石吸附, Mn²⁺被绿泥石吸附, Cu²⁺, Ni²⁺被蒙脱石、绿泥石吸附, Co²⁺被绿泥石、蒙脱石吸附, Fe²⁺, Mn²⁺对粘土矿物吸附剂的专属性要求远比Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺高. 蒙脱石是南黄海沉积物中最重要的阴离子吸附剂, 绿泥石次之.

关键词: 重金属, 硫化物, 粘土矿物, 间隙水, 南黄海

目前, 对海洋沉积物间隙水中重金属的行为研究不多, 大多数集中于其分布或污染调查^[1], 探讨间隙水中重金属的化学行为不仅具有为重要的理论意义而且有重要的现实意义, 例如红海多金属软泥的沉积矿床、大洋铁锰结核的研究等, 这些都迫切需要了解重金属是如何在沉积物-间隙水-海水这个特殊体系中存在、转移的.

近几年, 我们曾对东中国海、渤海辽东湾等海区间隙水中的铁、锰进行过系统地研究^[2, 3], 研究了在不同海区铁锰的行为机制及其控制体系, 并重点研究了铁、锰在海水-沉积物界面附近的氧化还原行为及化学转移通量. 本文通过对在南黄海(32°N)所取四个柱状样(约60cm长)间隙水中Fe, Mn, Cu, Co, Ni的分析, 探讨了南黄海间隙水中Fe, Mn, Cu, Co, Ni与其硫化物及粘土矿物间的关系, 研究实际海区粘土矿物对间隙水中重金属交换、吸附行为在我国尚属首次.

1. 取样与分析

1987年6月随“科学一号”考察船用XD箱式采泥器取得柱状沉积物4根(长约60cm), 立即分层, 插入玻璃电极、铂片电极、饱和甘汞电极及Ag-Ag₂S膜电极, 测得沉积物的pH, E_h, E_s, 用防污染间隙水压滤器尽快压出间隙水. Fe²⁺在船上实验室立即分析, 其它样品-17℃冷冻保存带回陆地实验室分析. 取样站位见图1.

Fe²⁺用邻菲罗啉分光光度法测定. Mn²⁺与甲斐酮分光光度法测定, Cu, Co, Ni采用ICP-AES

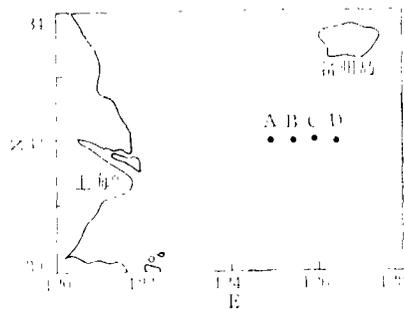


图1 南黄海间隙水取样站位
Fig. 1 Sampling station of interstitial waters in the South Yellow Sea

表 1 南黄海间隙水中重金属含量及沉积物中粘土矿物分析结果
Table 1 Analytical results of heavy metal concentration in interstitial
waters and clay minerals in sediments

站号	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)	Cu(μ g/l)	Co(μ g/l)	Ni(μ g/l)	粘土矿物 (%)	蒙脱石 (%)	伊利石 (%)	绿泥石 (%)
A ₁	0.21	2.24	35.6	0.86	10.5	42.7	20.1	50.1	11.6
A ₂	0.44	1.94	39.8	0.47	10.7	29.0	21.3	47.8	12.9
A ₃	0.57	1.12	44.4	0.38	9.6	28.3	14.9	49.7	15.3
A ₄	0.10	0.87	59.1	0.79	10.7	25.5	15.9	53.9	12.6
A ₅	0.16	1.24	52.9	0.67	11.2	23.9	13.3	55.7	13.5
A ₆	0.21	1.08	47.9	0.54	9.4	23.0	11.0	55.1	14.7
A ₇	0.42	0.62	42.3	0.54	8.6	24.7	8.9	58.9	14.9
A ₈	0.36	1.08	38.6	0.47	7.5	24.1	11.4	54.8	15.2
A ₉	1.70	0.79	34.7	0.50	6.6	26.3	12.2	54.2	15.9
A ₁₀	1.48	1.08	35.3	0.32	5.4	22.2	11.6	53.6	16.3
B ₁	0.78	0.74	21.5	0.31	5.4	47.2	18.9	52.9	11.8
B ₂	0.87	1.00	34.2	0.41	5.3	51.5	17.0	56.6	12.5
B ₃	0.82	1.12	39.8	0.42	6.7	57.6	14.9	52.9	14.1
B ₄	0.20	1.08	39.6	0.39	6.4	58.4	11.9	54.4	14.3
B ₅	0.78	1.40	40.5	0.31	6.7	60.4	16.1	53.9	14.6
B ₆	0.75	1.58	30.3	0.29	5.8	39.7	14.0	53.3	13.5
B ₇	0.34	1.32	41.3	0.45	5.7	52.5	15.5	55.2	13.9
B ₈	0.67	1.66	39.4	0.43	4.2	50.7	14.1	54.0	15.9
B ₉	0.26	2.08	39.1	0.52	4.1	48.0	15.8	56.3	12.8
B ₁₀	0.18	1.44	37.4	0.47	5.0	52.1	13.8	56.2	14.4
B ₁₁	0.26	1.36	35.3	0.34	4.2	55.7	15.0	52.4	16.5
C ₁	0.13	1.58	9.1	<0.10	<1.0	67.8	16.1	57.1	13.4
C ₂	0.16	1.40	13.5	<0.10	<1.0	66.3	18.6	52.9	13.3
C ₃	0.19	2.02	15.5	<0.10	<1.0	65.1	16.8	56.5	12.9
C ₄	0.23	1.52	17.9	0.32	<1.0	64.1	17.2	51.5	15.3
C ₅	0.49	2.18	19.2	0.32	2.0	66.8	20.4	56.2	11.6
C ₆	0.15	3.12	20.0	0.33	2.9	65.0	17.2	54.1	12.9
C ₇	0.16	1.08	17.1	0.29	2.7	65.2	18.0	51.2	14.4
C ₈	0.77	1.66	13.8	<0.10	<1.0	57.8	14.2	54.0	14.0
C ₉	0.49	1.62	16.5	<0.10	<1.0	60.5	19.5	51.9	14.4
C ₁₀	0.50	1.58	14.4	<0.10	<1.0	66.0	14.4	56.1	16.5
C ₁₁	0.15	1.12	17.6	<0.10	<1.0	67.5	15.6	53.4	16.0
D ₁	0.13	2.08	20.0	0.32	<1.0	59.3	16.0	55.0	13.2
D ₂	0.23	2.18	25.3	0.48	<1.0	57.8	15.1	54.10	15.6
D ₃	0.18	1.74	24.6	0.38	3.2	57.8	14.0	58.1	12.3
D ₄	1.12	2.20	22.2	0.29	<1.0	60.0	13.9	57.4	13.3
D ₅	0.18	1.62	24.7	0.34	3.5	61.0	11.2	57.6	14.9
D ₆	0.65	2.18	27.4	0.30	4.7	59.1	11.8	57.4	14.1
D ₇	1.56	1.58	27.3	<0.10	<1.0	58.1	12.0	54.5	15.1
D ₈	1.35	0.87	21.5	<0.10	<1.0	57.4	13.7	57.3	13.7
D ₉	0.38	2.22	20.7	0.45	3.2	58.3	10.8	57.4	14.4
D ₁₀	1.12	1.58	21.4	0.38	2.9	57.3	13.8	60.4	11.2
D ₁₁	0.58	1.99	19.8	<0.10	<1.0	58.6	12.1	61.1	12.4

直接进样测定, 分析误差均小于 $\pm 5\%$, S^{2-} 浓度由测得的 E_s 及pH计算而得^[2]。粘土矿物分析结果由段伟民提供, 分析结果见表1。

2. 间隙水中重金属的分布特点

2.1 32°N剖面分布

在北纬32°, 间隙水中Fe, Mn, Cu, Co, Ni分布如图2(0—3cm, 25—30cm两层)。

Fe^{2+} 随粒度增加, 在表层(0—3cm)呈降低趋势, 在125.5°E为最大值, 在25—30cm层 Fe^{2+} 逐渐增大, 所以 Fe^{2+} 和沉积物的粒度密切相关, 沉积物越细, 则间隙水中 Fe^{2+} 含量愈高, 而粒度越小, 也趋于还原环境。 Mn^{2+} 在表层125.5°E呈最低值, 而在25—30cm层又为最高值, 两层呈相反分布。 Cu^{2+} 在两层中分布基本相似趋于降低, 所以铜与沉积粒度关系较小。 Co^{2+} , Ni^{2+} 亦是呈降低分布, 且变化不大, 说明 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 与沉积粒度关系较小, 即 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 在沉积物中和氧化还原关系较小。

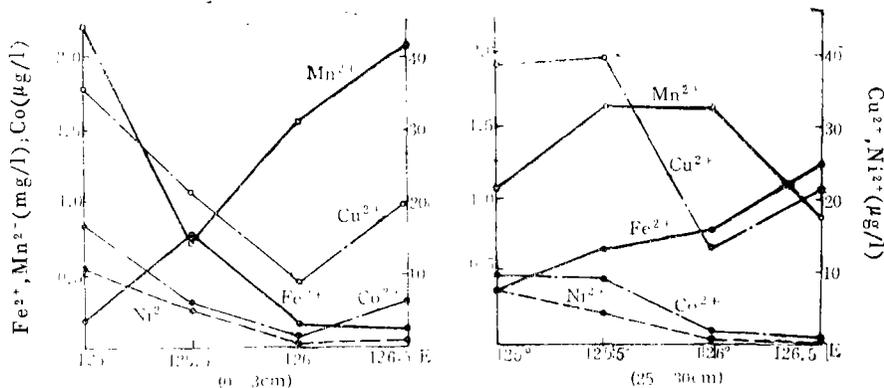


图2 32°N间隙水中重金属的剖面分布

Fig.2 Distribution of heavy metals in interstitial waters (32°N)

2.2 垂直分布

图3是Fe, Mn, Cu, Co, Ni的典型垂直分布图, 大多表现为在次表层有最大值, 这和沉积物-海水这一突变界面有关。在界面上, pH大, E_h 高, 重金属趋向于沉淀与氧化, 在界面层中的过渡环境, pH及 E_h 均有所降低, 重金属浓度高于界面上的海水中。再往下次表层, pH, E_h 更小, 重金属趋于溶解和还原, 呈现最大值, 在更下层, 虽然 E_h 更低, 这时pH高, 矿化度增加, 不利于重金属的溶解, 尤其对于Cu, Co, Ni这样和氧化还原关系小的元素, 更不可能在更深层出现最大值。

3. 间隙水中重金属的硫化物体系

在海水中, 重金属可以以多种硫化物的络合物存在^[4-10]。在间隙水中由于环境还原性较强, 低价硫的浓度高, 重金属可形成硫化物的沉淀。同时当条件适宜时, 硫化物亦可溶解, 甚至一些研究表明, 重金属的硫化物是控制间隙水中重金属的重要体系^[2, 4, 8, 9, 10]。表2是我们计算Fe, Mn, Cu, Co, Ni硫化物体系的实际活度积与其理论活度积的比较结果。

从表2可以看出:

Fe^{2+} : $\lg K_{活} \geq \lg K_{理}$; Mn^{2+} : $\lg K_{活} > \lg K_{理}$; Cu^{2+} : $\lg K_{活} > \lg K_{理}$; Co^{2+} : $\lg K_{活} < \lg K_{理}$; Ni^{2+} : $\lg K_{活} < \lg K_{理}$ 。

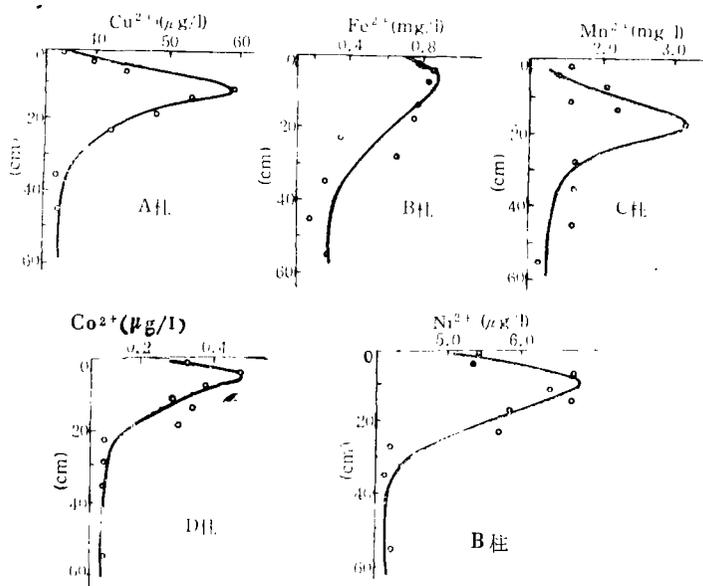


图3 间隙水中重金属的垂直分布

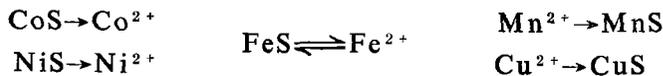
Fig.3 Vertical distributions of heavy metal in interstitial waters

表2 间隙水中重金属硫化物的活度积

Table 2 Activity multiplication of heavy metal sulfides in interstitial waters

	浓度范围 (mol/l)	$[M^{2+}][S^{2-}]$ 活度积	$\lg K_{活}$	$\lg K_{理}$
Fe ²⁺	$1.8 \times 10^{-9} - 3.1 \times 10^{-8}$	$1.15 \times 10^{-17} - 1.39 \times 10^{-14}$	-16.94—-13.86	-16.9
Mn ²⁺	$1.3 \times 10^{-8} - 5.7 \times 10^{-8}$	$8.3 \times 10^{-17} - 2.56 \times 10^{-14}$	-16.08—-13.59	-17.8
Cu ²⁺	$1.4 \times 10^{-10} - 0.93 \times 10^{-9}$	$8.96 \times 10^{-18} - 4.16 \times 10^{-16}$	-18.05—-15.38	-26.0
Co ²⁺	$1.6 \times 10^{-10} - 1.4 \times 10^{-11}$	$1.62 \times 10^{-20} - 6.24 \times 10^{-18}$	-19.99—-17.20	-16.6
Ni ²⁺	$1.7 \times 10^{-11} - 1.9 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-18} - 8.64 \times 10^{-17}$	-18.96—-16.06	-15.7
S ²⁻	$4 \times 10^{-8} - 2.82 \times 10^{-8}$	—	—	—

所以间隙水中, Cu²⁺, Mn²⁺趋向于硫化物沉淀, Co²⁺, Ni²⁺趋向于硫化物溶解, Fe²⁺则由硫化物沉淀-溶解控制, 可用溶解—溶解/沉淀—沉淀表示:



换句话说, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺基本上由其硫化物控制, 而Mn²⁺, Cu²⁺可能还存在其他体系控制(实际表明MnCO₃的溶解沉淀也是控制Mn²⁺的重要体系^[2]), 所以Mn²⁺、Cu²⁺浓度必然高于其硫化物溶解平衡时浓度。

4. 粘土矿物对重金属的交换吸附

南黄海沉积物中的粘土矿物主要由伊利石、蒙脱石、绿泥石、高岭石等组成, 其百分含量伊利石>蒙脱石>绿泥石>高岭石。在32°N的四个柱样中沉积物的粒度A>B>D>C, 沉积物中粘土矿物的含量C>D>B>A。粘土矿物可吸附交换阳离子, 由于粘土矿物结构的不同, 交换吸附阳离子的种类及数量均不相同。

粘土矿物的含量与间隙水中的重金属含量应呈负相关。由表 3 可知, Fe^{2+} 主要由蒙脱石吸附, Mn^{2+} 由绿泥石吸附, Cu^{2+} 由粘土中的蒙脱石和绿泥石共同吸附, Co^{2+} 由粘土中的绿泥石和蒙脱石共同吸附, Ni^{2+} 由蒙脱石和绿泥石共同吸附。

表 3 间隙水中重金属与粘土矿物相关分析的 r 值

Table 3 Results of relation analysis between heavy metals in interstitial water and clay minerals(r)

	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
粘土	0.42	0.49	-0.71	-0.62	-0.70
蒙脱石	-0.43	0.65	-0.39	-0.28	-0.50
伊利石	0.34	0.29	0.24	0.18	0.15
绿泥石	0.17	-0.36	-0.27	-0.34	-0.13

粘土矿物的化学式蒙脱石为 $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 伊利石为 $\text{K}_{0-2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-0}\text{Al}_{0-2})\text{O}_2(\text{OH})_4$, 绿泥石为 $(\text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 。元素的离子半径: $\text{K}^+(1.33) > \text{Mn}^{2+}(0.91) > \text{Fe}^{2+}(0.80) = \text{Cu}^{2+}(0.80) > \text{Co}^{2+}(0.78) > \text{Mg}^{2+}(0.74) = \text{Ni}^{2+}(0.74) > \text{Al}^{3+}(0.57)$, 一般离子半径相近的可互相交换或吸附。

在粘土矿物中, 蒙脱石的晶层由两层四面体夹一层八面体构成三层性粘土矿物, 晶层间无氢键结合, 层间结合不紧, 而伊利石中四面体有一部分的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 代替, 不足的正电荷由两层间的 K^+ 补偿, 而这部分的 K^+ 是不能替换的(或说很难置换), 所以伊利石和蒙脱石性质显著不同, 蒙脱石可吸附大量阳离子及水分, 有很高的膨胀性和可塑性, 而伊利石由于含部分非交换型阳离子 K^+ , 所以其交换容量比蒙脱石低。事实上, 蒙脱石总表面积为约 $100\text{m}^2/\text{g}$, 交换容量为 $60-100\text{meq}/100\text{g}$ (平均 80), 伊利石总表面积为 $30-80\text{m}^2/\text{g}$, 交换容量为 $20-40\text{meq}/100\text{g}$ (平均 30)^[1]。绿泥石是在风化过程中形成的一种重要的铝硅酸盐矿物, 其结构类似于云母, 和伊利石接近, 可以看作是其中的 K^+ 被 $(\text{Mg} \cdot \text{Al})(\text{OH})_4^+$ 所替代, 是由云母和水镁石的晶层有规则交替组成的, 所以绿泥石交换吸附阳离子的能力比伊利石强, 文中 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 主要由粘土中的蒙脱石和绿泥石吸附, 且从离子对吸附剂要求上看, Fe^{2+} , Mn^{2+} 的吸附专属性比 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 高, 这是由离子和粘土矿物性质所决定的。

一般阳离子的吸附是一种可逆吸附, 且能较迅速地达到可逆平衡, 所以粘土吸附交换离子不可能是一种离子, 而是多种离子, 从上面讨论可知, 蒙脱石可吸附 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , 绿泥石可吸附 Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 。

5. 结论

(1) 五种离子在间隙水中 32°N 剖面分布各不相同, 表明其控制体系、影响因素的差异, 不同层次间 Fe^{2+} , Mn^{2+} 分布差异大, 而 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 差异小, 随径度增加而趋于降低, 所以 Fe^{2+} , Mn^{2+} 对环境的敏感性远高于 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 。在垂直分布上, 五种离子均是在次表层出现最大值, 这是由沉积物-海水界面性质决定的。

(2) 在南黄海间隙水中, Mn^{2+} , Cu^{2+} 趋向于硫化物沉淀, Co^{2+} , Ni^{2+} 的硫化物趋向于溶解, Fe^{2+} 则有其硫化物的溶解沉淀控制。南黄海间隙水中的 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 主要由其硫化物体系控制, Mn^{2+} , Cu^{2+} 则还有其他体系共同控制。

(3) 间隙水中的 Fe^{2+} 可被蒙脱石吸附, Mn^{2+} 被绿泥石吸附, Cu^{2+} , Ni^{2+} 被蒙脱石和绿泥石共同吸附, Co^{2+} 被绿泥石和蒙脱石共同吸附。 Fe^{2+} , Mn^{2+} 对粘土矿物吸附剂的专属性远比 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 高。蒙脱石是南黄海沉积物中最重要的离子吸附剂,绿泥石次之。

参 考 文 献

- [1] 陈静生, 邓宝山, 陶澍等, 1990. 环境地球化. 学海洋出版社, 28—32
- [2] 宋金明, 李延, 1991. 东海沉积物间隙水中的硫酸盐及铁锰的控制体系. 海洋与湖泊, 22(2): 155
- [3] 李延, 宋金明等, 1991. 辽东湾海底铁锰的氧化还原过程及化学成岩作用. 海洋与湖泊, 22(5):451
- [4] 宋金明, 1990. 海洋环境中硫的存在形式. 环境化学, 9(6):59—64
- [5] Zhan Binqiu, Wong C S, Johnson W K, 1987. Controlling Mechanisms for the Trace Metals (Cu, Zn, Cd, Fe, Co and Ni) in Anoxic Sea Water in Sannich Inlet, British Columbia, Canada. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 5(3):193—204
- [6] Dyssen D, Wedborg M, 1989. The State of Dissolved Trace Sulfide in Seawater. *Mar. Chem.*, 26:289—293
- [7] Dyssen D, 1988. Sulfide Complexation in Surface in Seawater. *Mar. Chem.*, 24:143
- [8] Davies-Colley R J, Nelson P O, 1985. Sulfide Control of Cadmium and Copper Concentration in Anaerobic Estuarine Sediments. *Mar. Chem.*, 16(2):173—186
- [9] Gaillard J F, Jeandel C, 1986. Interstitial Water Chemistry of Villefranche Bay Sediment: Trace Metal Diagenesis. *Mar. Chem.*, 18(2—4):233—247
- [10] Heggie D, Lewis T, 1984. Cobalt in Pore Water of Marine Sediments. *Nature*, 311(5985):453—454

1991年6月28日收到.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HEAVY METAL (Fe, Mn, Cu, Co, Ni) IN SEDIMENT INTERSTITIAL WATERS OF THE SOUTH YELLOW SEA

Song Jiming

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

ABSTRACT

This paper emphasized on studying the relationships between Fe, Mn, Cu, Co, Ni and clay minerals in sediment interstitial waters of the South Yellow Sea. It was found that sulfides of Mn^{2+} , Cu^{2+} , tended to precipitate in interstitial waters. Sulfides of Co^{2+} , Ni^{2+} tended to dissolve, Fe^{2+} controlled by dissolution-precipitation of its sulfide. Fe^{2+} in interstitial waters could be adsorbed by montmorillonite, Mn^{2+} by chlorite, Cu^{2+} and Ni^{2+} by montmorillonite and chlorite, Co^{2+} by chlorite and montmorillonite. Adsorption of Fe^{2+} and Mn^{2+} on clay mineral are more specific than Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} . Montmorillonite was found to be the most important and chlorite the second adsorbing agent in sediments of the South Yellow Sea.

Keywords: heavy metal, sulfide, clay mineal, interstitial water, South Yellow Sea