

# 青岛胶州湾沉积物痕量元素黄铁矿化程度及其剖面类型

叶思源<sup>1,2</sup>, 武强<sup>1</sup>, 钟少军<sup>3</sup>, 周永青<sup>1,2</sup>, 鲁静<sup>2</sup>

1. 中国矿业大学资源开发工程系, 北京 100083

2. 青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266071

3. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071

**摘要:** 为了探索青岛近海不同沉积环境下不同痕量元素的黄铁矿化规律, 2003 年 5 月潜水员潜入海底采集了 4 个不同沉积环境的未扰动柱样, 并利用 Huerta-Diaz and Morse (1990) 连续提取技术测试分析了沉积物痕量金属的不同存在形式(活性态和黄铁矿结合态)在垂直剖面上的分布规律。结果表明: 除了在涨潮三角洲上部沉积和潮下带沉积物柱子的 Cd 和 Cr 外, 痕量元素的黄铁矿化度的增高取决于其相应剖面上的 DOP 的增高; 并且不同痕量元素向黄铁矿中转移的规模存在着较大的差别, 即元素 As、Hg 和 Mo 转移的规模最大, Cu、Zn、Cd、Cr、Co 和 Ni 中等, Pb 和 Mn 最小; 此外, 还进一步揭示了河流三角洲沉积物的下部各元素的黄铁矿化程度高, 而潮下带沉积物以及涨潮三角洲沉积物低。最后指出在河口水下三角洲进行的清淤工作应注意黄铁矿结合态痕量元素的活化而产生生物有效的毒性元素。

**关键词:** 沉积物; 活性态元素; 黄铁矿结合态元素; 黄铁矿化度; 青岛胶州湾。

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2006)02-0175-07

收稿日期: 2004-03-09

## Pyritization of Trace Elements in Sediments of the Jiaozhou Bay, Qingdao, China

YE Si-yuan<sup>1,2</sup>, WU Qiang<sup>1</sup>, ZHONG Shao-jun<sup>3</sup>, ZHOU Yong-qing<sup>1,2</sup>, LU Jing<sup>2</sup>

1. Department of Resource Exploitation Engineering, China University of Mining Technology, Beijing 100083, China

2. Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China

3. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

**Abstract:** To determine the pyritization characteristics of reactive trace elements in different anoxic marine sediments, 4 undisturbed cores were sampled by a diver in May 2003. The chemical speciations of the trace elements versus depth were performed using modified sequential extraction procedures from Huerta-Diaz and Morse (1990). Results indicate that the degree of trace metal pyritization (DTMP) of most trace metals increased with increasing DOP. However, for As, Hg and Mo, the DTMP/DOP values were generally above the 1:1 ratio line irrespective of the type of sedimentary environment involved, whereas the transition metals Cu, Zn, Cd, Cr, Co and Ni displayed a close to linear increase in DTMP with DOP and moderate incorporation into pyrite. Pb and Mn were also gradually incorporated into the pyrite phase but without reaching the DTMP levels exhibited by the above metals. These results are consistent with the chemical attributes of these different classes of trace elements. Availability of organic matter content and sedimentary rate are apparently important factors controlling the incorporation of Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Cd and Mn into pyrite in Jiaozhou Bay. The authors conclude that special attention must be paid to during dredging activities to protect the pyrite fraction from being oxidized, especially where activity is carried out down to 20 cm in river delta sediments.

**Key words:** sediment; reactive fraction; pyrite fraction; pyritization; Jiaozhou Bay of Qingdao.

**基金项目:** 中国重点海岸带滨海环境地质调查与评价项目 (No. 12112010310402); 青岛近海沉积环境与海上奥运比赛场海域地质调查研究项目 (No. XM(2002)-22E).

**作者简介:** 叶思源 (1963-), 女, 博士生, 青岛海洋地质研究所研究员, 主要从事生态地球化学研究。E-mail: qdysiyuan@cgs.gov.cn

## 0 引言

沉积物黄铁矿是微量元素的重要归属 (Boulegue *et al.*, 1982), 微量元素在环境的迁移、转化和寄宿过程中有着十分重要的意义 (Lord and Church, 1983; Moore *et al.*, 1988; Skei *et al.*, 1988). 另外, 微量元素在铁的硫化物中发生的类质同象置换会减小固体的活性 (Stumm and Morgan, 1981), 从而控制还原性水体的微量元素浓度. 虽然近海沿岸沉积物富含原生的黄铁矿, 但是, 很少有直接的证据证明微量元素与该矿物的相关性, 只是从结构上考虑. 事实上, 海底沉积物黄铁矿形成总量强烈地取决于其所处环境的还原特征 (Berner, 1970). 因此, 微量元素结合到黄铁矿的比例亦取决于这种还原特征. 然而, 在胶州湾以往的研究中大多数工作聚焦于痕量金属总量的研究 (孟可和孙廷智, 1996; 殷效彩等, 2001), 偶尔见有痕量金属与酸可释放硫 (AVS) 关系的研究 (张向上等, 2003). 据此, 本次研究采集了不同沉积环境的未扰动柱样共 8 个 (本文只陈述了其中 3 个具代表性的柱样资料), 并采用分级提取技术研究沉积物中与黄铁矿有关的微量元素, 其目的在于剖析元素化学结构和沉积物所处环境对痕量金属向黄铁矿中转移的影响及其生物有效性意义.

## 1 研究区基本情况和调查研究方法

### 1.1 研究区基本情况

样品于 2003 年 5 月采自胶州湾东部, 并选取了胶州湾东部河口三角洲地带 (02)、潮下带 (04) 和涨潮三角洲上部 (01) 沉积等 3 个短柱进行研究 (图 1). 该 3 个采样点表层沉积物孔隙水中  $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$  比值递减的顺序是 02 (0.091) > 01 (0.019) > 04 (0.012), 该递减的数值指示着上述 3 个采样位置受淡水或内陆输入影响程度由大到小的规律. 另外, 由河口至海域方向沉积速率由快到慢的顺序是 02 > 04, 而 01 属潮流将潮沟较老的沉积物携带到涨潮三角洲上部而沉积的是扰乱的沉积剖面.

### 1.2 研究技术方法

样品采自胶州湾东部, 01、02 和 04 所采样品长度依次为: 24、40 和 42 cm, 并且以 2 cm 的间距进行二次分样采集, 且将分样放在塑料袋冷冻保存直到

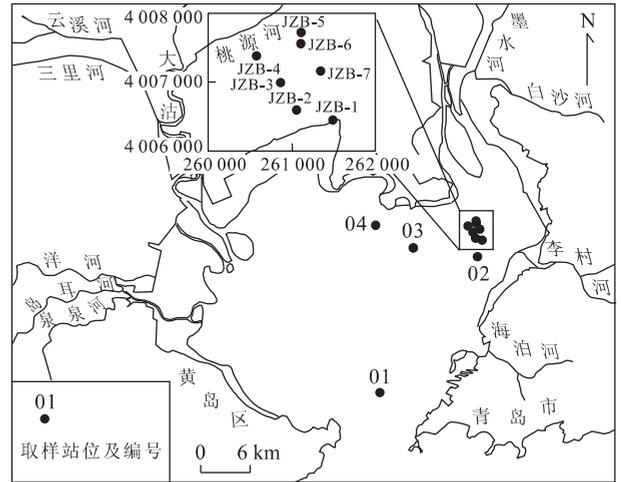


图 1 研究区取样位置

Fig. 1 Sampling locations

送实验室处理. 样品在冷冻干燥后, 从每个分样中称取约 2 g 进行消化分析, 分别提取 3 种从操作意义上定义的分量: (1) 活性态: 用 HCl 消化 16 h, 并伴随着连续振荡. 该分量的化学组成为: 晶质和非晶质的铁锰氧化物、碳酸盐、含水铝硅酸盐. 其中有可交换金属、金属硫化物 (不包括黄铁矿)、与碳酸盐有关的金属以及有机结合态金属; (2) 硅酸盐结合态: 用 HF 消化 16 h, 并连续振动, 再加上 5 g 硼酸重新溶解沉淀的氟化物. 该分量由粘土矿物组成; (3) 黄铁矿结合态 (下面称黄铁矿态): 采用  $\text{HNO}_3$  消化上一步骤的剩余固体 2 h 而获得. 该分量包括与黄铁矿结合的微量元素. 应说明的是, 由于上述第二步所提取的硅酸盐态金属不参与早期成岩作用元素的迁移活动 (属非生物有效的), 因此该步提取液被抛弃, 不对其进行化学测试分析工作. 所以活性分量与黄铁矿分量的总和 (活性 - Me + 黄铁矿 - Me) 被视为是生物有效的.

As 和 Hg 的测试采用原子荧光法, Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Co、Ni、Mo、Fe 和 Mn 的测试采用等离子光谱和等离子质谱测试技术.

## 2 沉积物微量元素活性态和黄铁矿态浓度分布的基本特征

为了把握沉积物微量元素的黄铁矿态浓度特征, 可将其与其相应的同名组分的活性态浓度进行比较, 从而建立微量元素的黄铁矿化程度的完整认

表 1 痕量元素的活性态和黄铁矿态浓度

Table 1 Concentrations of pyrite and reactive trace elements

元素	活性态			黄铁矿态		
	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值
Cu	0.032 7	0.616 8	0.171 3	0.021 6	0.172 3	0.063 6
Pb	0.005 6	0.174 7	0.080 5	0.002 0	0.018 9	0.006 6
Zn	0.105 2	2.210 9	0.518 6	0.019 3	0.547 7	0.155 4
Cr	0.000 2	0.213 1	0.056 9	0.000 1	0.032 2	0.006 0
Cd	0.000 1	0.460 6	0.175 8	0.000 2	0.100 3	0.035 2
Co	0.014 3	0.116 6	0.075 3	0.004 3	0.098 1	0.017 3
Ni	0.062 9	0.210 0	0.119 9	0.021 5	0.273 1	0.152 7
Mo	0.075 4	5.410 1	0.327 1	0.789 3	8.577 0	4.713 8
As	1.792 6	7.811 7	3.659 1	10.333 4	65.079 1	34.029 0
Hg	0.000 7	0.174 3	0.026 5	0.173 7	1.400 0	0.570 7
Fe	43.480 5	99.652 6	80.728 4	9.341 2	53.984 8	25.151 6
Mn	3.445 9	12.300 5	6.319 1	0.043 9	0.331 6	0.116 9

注:Mo、As 和 Hg 单位为 nmol/g,其他为 μmol/g.

识. 3 个柱子共 53 个样品的各化学组分 2 种形态的浓度值统计(表 1)表明:(1)痕量元素黄铁矿态浓度递减顺序为 Fe>Zn>Ni>Mn>Cu>Cd>As>Co>Pb>Cr>Mo>Hg;相应的活性态浓度的递减顺序为 Fe>Mn>Zn>Cd>Cu>Ni>Pb>Co>Cr>As>Mo>Hg. 无论是活性态浓度还是黄铁矿浓度均以 Fe 浓度为最高, Hg 的浓度为最低,此浓度分布特征受控于沉积物金属浓度的总量,而上述二序列的差别取决于元素的黄铁矿化特征的不同;(2)痕量元素的黄铁矿态大于其同名组分活性态浓度的组分有 As、Hg 和 Mo;而 2 种形态浓度均值接近的组分为 Ni;其余元素的黄铁矿态浓度均值均低于其相应的活性态的同名元素浓度均值.

### 3 沉积物痕量元素黄铁矿态和活性态化学场垂向剖面类型

胶州湾海底沉积物痕量元素不同形态化学场在垂向上的分布是根据沉积物由表层 0~2 cm 至深部(01、02 和 04 各柱深部依次为 22~24、38~40 和 40~42 cm)进行界定的. 由于篇幅所限,在此仅给出 Fe 的黄铁矿态和活性态在 3 个柱状沉积物垂向剖面上的分布图(图 2)以及 4 个柱状剖面上黄铁矿浓度的分布(表 2),其他痕量元素在垂向上的分布图从略.

根据 Fe 的黄铁矿态浓度随深度加大呈现的变化特点,可将其分为 3 种剖面类型.

#### 3.1 第一类型:剖面——河口三角洲浓度正向型

该型剖面主要分布在河口三角洲地带,水深大约 2 m,以 02 站位黑色沉积物为例示之,其主要特点是:(1)黄铁矿—Fe 随深度加大呈迅速增值变化与剖面上黄铁矿浓度分布是一致的(表 2),活性—Fe 呈相反的变化趋势(图 2a),二曲线呈镜像对称分布;(2)易黄铁矿化元素 Mo、As 和 Hg 的黄铁矿态浓度随深度加大呈快速增大,其相应的活性态浓度由上至下呈降值变化,二曲线呈镜像对称分布,与 Fe 的行为一致,黄铁矿态浓度明显地高于其相应的活性态浓度. 如其中黄铁矿—Mo 由表层 0~2 cm 的 5.4 nmol/g 增至其深部沉积物 34~36 cm 处的 7.4 nmol/g,然后略有下降,但仍高于表层沉积物的值,而其相应的活性—Mo 由 0.4 nmol/g 降

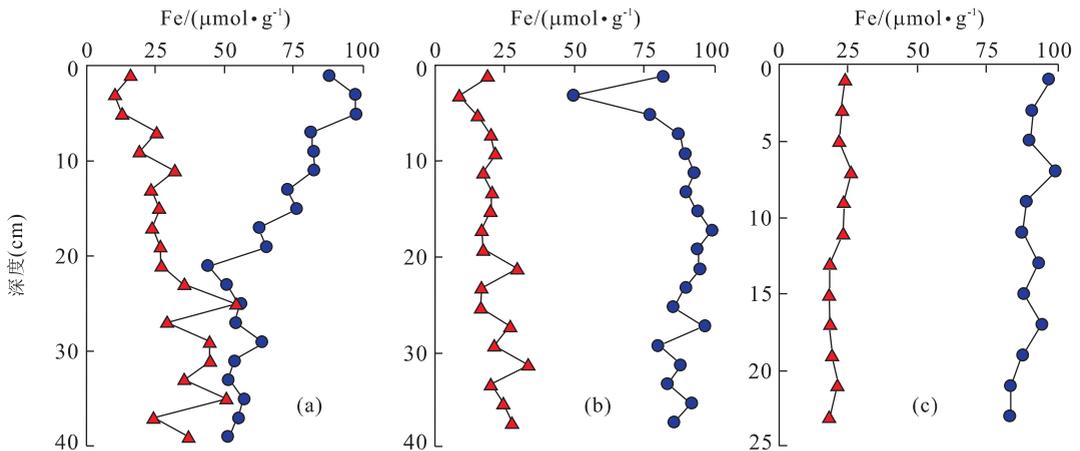


图 2 活性 Fe 和黄铁矿 Fe 随深度变化

Fig. 2 Reactive Fe and pyrite Fe concentration

a. 02 站位; b. 04 站位; c. 01 站位; ●为活性态; ▲为黄铁矿态

表 2 柱状剖面上沉积物黄铁矿含量分布

Table 2 Pyrite distribution of sediments recovered in undisturbed cores

01 柱		02 柱		04 柱	
深度 (cm)	黄铁矿 ( $10^{-3}$ )	深度 (cm)	黄铁矿 ( $10^{-3}$ )	深度 (cm)	黄铁矿 ( $10^{-3}$ )
0~2	562	0~2	249	0~2	380
2~4	509	2~4	103	2~4	87
4~6	456	4~6	164	4~6	243
6~8	673	6~8	644	6~8	421
8~10	546	8~10	361	8~10	482
10~12	533	10~12	990	10~12	317
12~14	333	12~14	541	12~14	438
14~16	331	14~16	688	16~18	420
16~18	324	16~18	557	18~20	290
18~20	362	18~20	708	20~22	323
20~22	440	20~22	715	22~24	907
22~24	332	22~24	1 235	24~26	291
		24~26	2 914	26~28	284
		26~28	835	28~30	745
		28~30	1 965	30~32	472
		30~32	1 971	32~34	1 139
		32~34	1 236	34~36	421
		34~36	2 536	38~40	626
		36~38	584	40~42	788
		38~40	1 342		

至  $0.1 \text{ nmol/g}$ ; 黄铁矿—As 从表层  $24 \text{ nmol/g}$  增至其深部  $38\sim 40 \text{ cm}$  处的  $61 \text{ nmol/g}$ , 相应的活性态 As 由  $6.9 \text{ nmol/g}$  降至  $2 \text{ nmol/g}$ ; 黄铁矿—Hg 从表层  $0.56 \text{ nmol/g}$  增至  $0.94 \text{ nmol/g}$  随后略有下降, 而活性—Hg 由  $0.008 \text{ nmol/g}$  降至  $0.0008 \text{ nmol/g}$ ; (3) 中等黄铁矿化元素 Cu、Zn、Cd、Cr、Co 和 Ni 的行为与 Fe 亦类似, 即黄铁矿态浓度曲线随深度呈增值变化, 而其相应的活性态浓度曲线呈减值变化。黄铁矿—Cu 在  $8 \text{ cm}$  以上由表层的  $0.09 \mu\text{mol/g}$  增至  $0.17 \mu\text{mol/g}$ , 随后呈下降变化至  $0.02 \mu\text{mol/g}$ , 相应的活性—Cu 从表层  $0.62 \mu\text{mol/g}$  降至  $0.06 \mu\text{mol/g}$ ; 黄铁矿—Zn 在  $0\sim 4 \text{ cm}$  内由表层的  $0.34 \mu\text{mol/g}$  降至  $0.06 \mu\text{mol/g}$ , 随后增加变化至  $0.54 \mu\text{mol/g}$ , 随后略有下降, 而活性—Zn 从表层  $0.17 \mu\text{mol/g}$  持续降至  $0.04 \mu\text{mol/g}$ ; 黄铁矿—Cd 由表层的  $0.02 \mu\text{mol/g}$  随深度增加至  $34\sim 36 \text{ cm}$  处的  $0.10 \mu\text{mol/g}$ , 随后降至  $0.05 \mu\text{mol/g}$ , 而活性—Cd 从表层  $0.43 \mu\text{mol/g}$  持续降至深部沉积物  $0.07 \mu\text{mol/g}$ ; 黄铁矿—Cr 在  $0\sim 4 \text{ cm}$  内由表层的  $0.003 \mu\text{mol/g}$  降至  $0.007 \mu\text{mol/g}$ , 随后呈增加变化至  $0.006 \mu\text{mol/g}$ , 随后略有下降, 而活性—Cr 从表

层  $0.2 \mu\text{mol/g}$  持续降至深部沉积物  $0.03 \mu\text{mol/g}$ ; 黄铁矿—Co 由表层的  $0.012 \mu\text{mol/g}$  缓慢地增至深部  $34\sim 36 \text{ cm}$  处  $0.028 \mu\text{mol/g}$ , 随后略有下降, 但仍高于表层浓度值, 而活性—Co 从表层  $0.09 \mu\text{mol/g}$  持续降至深部沉积物  $0.05 \mu\text{mol/g}$ ; 黄铁矿—Ni 由表层的  $0.016 \mu\text{mol/g}$  增至深部  $34\sim 36 \text{ cm}$  处  $0.27 \mu\text{mol/g}$ , 随后略有下降, 但仍高于表层浓度值, 而活性—Ni 从表层  $0.2 \mu\text{mol/g}$  持续降至深部沉积物  $0.06 \mu\text{mol/g}$ ; (4) 弱黄铁矿化元素有 Pb 和 Mn。其中黄铁矿—Pb 由表层的  $0.0062 \mu\text{mol/g}$  向下至  $34\sim 36 \text{ cm}$  处降至  $0.014 \mu\text{mol/g}$ , 随后下降变化至  $0.007 \mu\text{mol/g}$ , 相应的活性—Pb 从表层的  $0.175 \mu\text{mol/g}$  降至  $0.042 \mu\text{mol/g}$ ; 黄铁矿—Mn 由表层的  $0.08 \mu\text{mol/g}$  随深度加大增至  $0.27 \mu\text{mol/g}$ , 随后略有下降, 但高于其表层的浓度值, 活性—Mn 从表层  $6.16 \mu\text{mol/g}$  持续降至  $3.44 \mu\text{mol/g}$ 。

### 3.2 第二类型: 剖面—潮下带浓度似正向型

该型剖面主要分布在潮下带, 水深大约  $4\sim 5 \text{ m}$ , 以 04 站位的黑色沉积物示之, 其主要特点是将该剖面与 02 柱进行比较界定的: (1) 黄铁矿—Fe 随深度加大呈缓慢增值变化, 增大的幅度较 02 柱的沉积物明显偏小, 其深部最大值仅有  $28 \mu\text{mol/g}$ , 活性—Fe 在  $18 \text{ cm}$  以上呈递增变化, 在此深度下部呈递减变化(图 2b), 以此区别于第一种剖面类型。该剖面黄铁矿浓度分布随深度变化亦呈增值变化(表 2); (2) 易黄铁矿化元素 As 和 Hg 的黄铁矿态和活性态浓度随深度加大增降相间变化, 曲线呈锯齿状, 凸凹幅度较大, 但总的趋势是黄铁矿态向增高的方向演化, 构成似正向型浓度剖面, 而活性态向降低方向演化, 由此各剖面构成似镜像对称浓度剖面。该型剖面 Mo 的行为与该剖面上 Fe 的一致, 但黄铁矿—Mo 浓度较第一类型 02 柱的明显降低; (3) 中等黄铁矿化元素 Cu、Zn、Co、Cr 和 Ni 的行为与该站位相应的 Fe 的行为类似。若与 02 站位的同名组分比较, 该类型剖面沉积物的 Cu、Zn、Co、Cr 和 Ni 行为表现出共同的特点, 即黄铁矿态浓度虽然随深度呈增值变化, 但增加的幅度较小, 且总体值较小, 而其相应的活性态浓度在表层均呈现较小值, 在深部呈现较大值, 曲线形态变化趋势与 02 相反, 略呈增高变化。并未随深度加大减小, 相反地从整体上看, 呈增大变化。Cd 的行为与 02 柱的同名参数行为相反, 且凸凹幅度较大, 二形态浓度均较高; (4) 弱黄铁矿化元素 Pb 的黄铁矿态浓度随深度加大增高, 与 02

柱的同名参数比较其整体浓度水平较低,而其活性态浓度在表层较低,在深部的略高。Mn 二形态曲线变化规律与 02 柱的相似,但黄铁矿—Mn 的总体值较低,而相应活性态浓度偏高。

### 3.3 第三类型剖面——涨潮三角洲浓度反向型

该型剖面主要分布在胶州湾入口处涨潮三角洲上部,水深大约 22 m,以 01 站位的灰黄色沉积物示之,其主要特点是将该剖面与 02 和 04 柱进行比较界定的:(1)该类型黄铁矿—Fe 随深度加大呈降值变化,与 02 和 04 的变化规律相反,以此区别于上述 2 种剖面类型(图 2c)。而其活性态浓度随深度的增大略有减小,与 02 柱的趋势一致。该剖面黄铁矿浓度分布主要呈降值变化(表 2);(2)在该类型剖面上,痕量元素的黄铁矿态浓度随深度加大而减小,其相应的活性态变化却取决于不同元素氧化动力学特征,分析所有痕量元素,大体可分为 2 类:第一类是 Ni、Mn、Mo、As 和 Hg 的活性态浓度从上到下是减小的;而第二类元素是 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 和 Co 在表层 2 cm 范围内活性态浓度十分低,大于 2 cm 后迅速增高,尔后保持稳定,至深部 18 cm 后略呈降低变化。痕量元素的上述行为是合乎逻辑的。在涨潮三角洲上部沉积物剖面上,其表层的沉积物实际上代表着较老的地层,其黄铁矿形态浓度相对较大,对于上述第一类元素来说,它们在表层 2 cm 内发生了迅速氧化作用,因此,在最表层元素 Ni、Mn、Mo、As 和 Hg 的氧化态浓度能达到一个较高浓度水平;但对于上述第二类元素,它们的氧化动力速度较上述元素的慢,还来不及氧化,因此,这些元素 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 和 Co 在表层 2 cm 内氧化态浓度相对较低。总之,该类型剖面处涨潮三角洲上,富氧的海水不断将老地层携带到新地层之上形成了反向型剖面。

## 4 痕量金属黄铁矿矿化度分析

### 4.1 度量参数确定

痕量金属向黄铁矿相态中转移的程度是不同矿物相对痕量金属化学热力学和动力学争夺的结果,即使在环境条件有利于黄铁矿沉淀的情况下,活性态中铁和锰的氧化物表面对痕量金属具有强烈的吸附作用(Oakley *et al.*, 1980)。为了度量这一争夺的结果,引用了黄铁矿矿化度 *DOP*。该术语首次由 Berner(1970)提出,其数学表达式如下:

$$DOP(\%) = \frac{[\text{黄铁矿 Fe}]}{[\text{黄铁矿 Fe}] + [\text{活性 Fe}]} \times 100.$$

其中黄铁矿 Fe 和 活性 Fe 分别代表 Fe 在 1.2 中的第三步和第一步消化液中的浓度,分别称为 Fe 的黄铁矿分量(或称 Fe 的黄铁矿结合态浓度)和 Fe 的活性分量(或称 Fe 的活性态浓度)。此定义所隐含的基本假设是:只有活性铁才能转化形成黄铁矿。类似地, Huerta-Diaz and John(1990)还进一步定义了痕量金属黄铁矿矿化度(*DTMP*)参数,其数学表达式为:

$$DTMP(\%) = \frac{[\text{黄铁矿 Me}]}{[\text{黄铁矿 Me}] + [\text{活性 Me}]} \times 100.$$

其中:活性 Me 和黄铁矿 Me 分别代表痕量金属 1.2 中的第一步和第三步中的浓度值。由于上述 2 个参数是浓度的比值,该参数与浓度单位无关,因此可将 *DTMP* 与 *DOP* 进行比较,建立痕量金属从活性态向黄铁矿态转化与 Fe 发生这种转化的关系。因此,相对单独地使用黄铁矿态痕量金属浓度来说,*DTMP* 和 *DOP* 的信息含量更大。

### 4.2 *DTMP* 与 *DOP* 关系分析

图 3 按不同元素绘制了 4 个站位(01、02、03 和 04 站位)*DOP* 与 *DTMP* 散点图。所有这些图揭示了一个共同的特征:不论沉积物类型和环境,*DTMP* 与 *DOP* 基本呈现正比关系。痕量金属的这一行为表明近海沉积物中痕量金属正在进行着黄铁矿矿化过程(亦即痕量金属伴随着黄铁矿形成发生了共沉淀作用)。当然不同元素由于其化学属性的差别其矿化程度是不同的。同时笔者还注意到了在李村河口区 02 站位的沉积物发生的黄铁矿矿化程度较其他二站位要高。

从 *DOP* 和 *DTMP* 的行为可将各痕量元素划分为 3 种类型:(1) I 型。由 As、Hg 和 Mo 组成,其特征值构成是低 *DOP* 值和高 *DTMP* (通常为 90%)。可以断言,这 3 个组分的活性态几乎全部转化成黄铁矿态,并且是在较低的 *DOP* 情况下完成的。可以推断,若在较高的黄铁矿浓度分布条件下,黄铁矿对该 3 个组分具有更高的富集能力。此类型的地球化学行为表明 As、Hg 和 Mo 与黄铁矿具有较高的亲和力。该类型地球化学行为类似于还原的富硫的海湾沉积物的同名组分行为(如美国德克萨斯州的加尔维斯敦海湾, Morse, 1994)。从 4 个沉积物柱的 *DOP* 和 *DTMP* 相关曲线(图 3a)可观察到:从 02、03、04 至 01, As、Hg 和 Mo 的 *DTMP* 值与 *DOP* 从宽点群的正相关渐变至窄点群不相关,

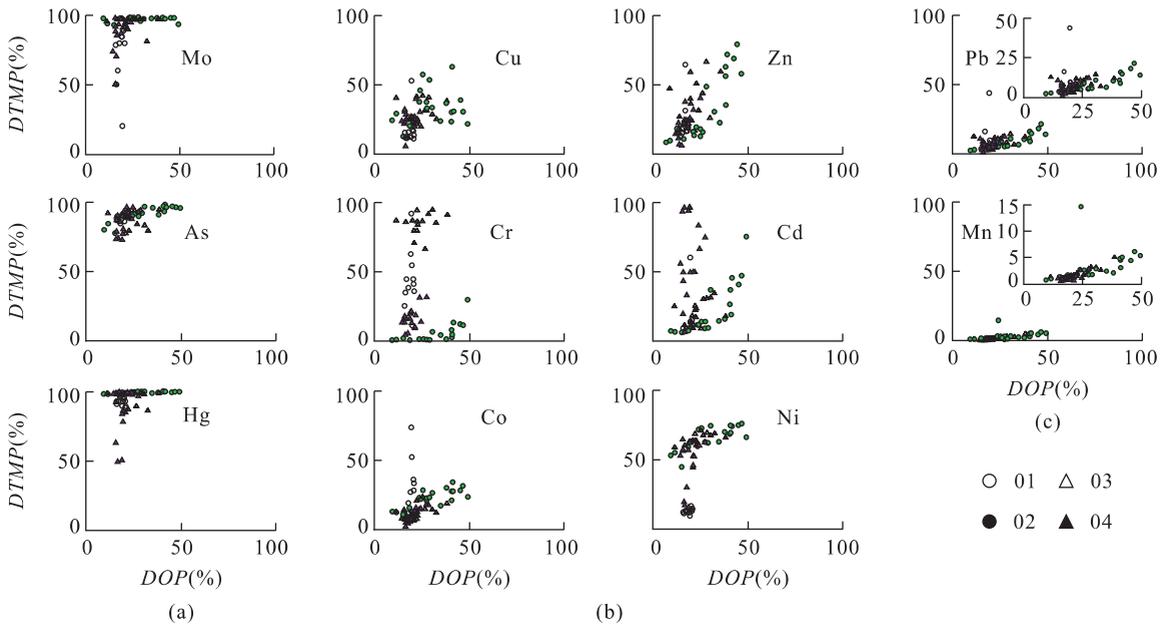


图 3 痕量金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Co、Mo、Ni、As、Hg、Mn 黄铁矿矿化度 DTMP 与黄铁矿矿化度 DOP 之间的相关  
Fig. 3 Degrees of trace metal pyritization (DTMP) of Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Co, Mo, Ni, As, Hg, Mn versus the degree of pyritization

但所有点都分布在对称线之上方,其值通常保持在  $>75\%$  的水平之上。这是因为各沉积地带沉积速率、有机质含量和硫化物含量等从河口到海域递减所致;As、Hg 和 Mo 不仅来自氧化铁(黄铁矿形成的主要物源),它绝大部分来源还应该是有机物质;(2) II 型。由 Cu、Cd、Zn、Co、Ni 和 Cr 组成,其行为表现为 DTMP 与 DOP 成正相关,分布于斜率为 1 的直线附近。痕量元素的高 DTMP 值总出现在有机质含量最高的河口 02 站位的沉积物中(图 3b)。该组元素的 DTMP 值的一般趋势亦显示了痕量元素结合到黄铁矿中受其元素的结构控制因素较小,受所处环境的控制是主要的。如 Cd 和 Cr 在富含有机质和硫化物的 02 站位的沉积物该二组分的 DTMP 与 DOP 呈现出线性关系,亦即当 DOP 处于相对较高值时(如 40%),该二组分的 DTMP 值迅速地增高;(3) III 型。由 Pb 和 Mn 组成(图 3c),其地球化学特征行为表现为:该二元素的 DTMP 值远低于 DOP 值,分布于斜率为 1 的直线的下方,并随 DOP 值增大而增大。特别是元素 Mn,在较低 DOP 分布情况下,Mn 总是优先与氧化铁和氢氧化铁结合,呈现较低的 DTMP 分布( $<5\%$ ),它只有在富集硫化物的还原环境下,DOP 值达到 40% 以上时才能显著地向黄铁矿中转移(Huerta-Diaz and Morse, 1992)。

## 5 结论

(1) 近海沉积物中的痕量金属在其黄铁矿中形成了重要的地球化学垒,但不同金属形成的垒的规模不同,大体可分为 3 种类型:①大规模垒。能形成大规模地球化学垒的元素有 As、Hg 和 Mo,这些元素即使在不利于黄铁矿形成的条件下亦能在黄铁矿中富集;②中等规模化学垒。能形成中等规模化学垒的元素有 Cu、Zn、Cd、Cr、Ni 和 Co,这些元素在高有机质含量和高硫含量的还原环境中,能在黄铁矿中形成规模相对较大的金属垒;③小规模化学垒。元素有 Mn 和 Pb,通常偏向存在于活性态中。上述地球化学垒的形成具有重要的生态、环境和地球化学意义。因此,还原含硫的沉积物环境中任何明显的物理扰动(包括风暴、挖掘和大型底栖生物的扰动等)将会导致对黄铁矿相态的氧化,从而向水柱中释放相当大量溶解态金属,有时会达到毒性水平,尤其是高度黄铁矿化的 As、Hg 和 Mo;(2) 在胶州湾沉积物中存在的 3 种黄铁矿化剖面类型揭示了在河口区的沉积物 20 cm 以下痕量元素通常均发生高度黄铁矿化过程,因此在河口执行清淤任务时,应注意深部黄铁矿化了的组分遇氧后的活化,笔者建议在清淤后应填入相应的清洁泥以防下部的沉积物暴露于氧化环境中而产生生物有效的毒性元素。

## References

- Berner, R. A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, 268:1—23.
- Boulegue, J., Lord, C. J., Church, T. M., 1982. Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the porewaters of Great Marsh, Delaware. *Geochim. Acta*, 46: 453—464.
- Huerta-Diaz, M. A., Morse, J. W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29: 119—144.
- Huerta-Diaz, M. A., Morse, J. W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2681—2702.
- Lord, C. J., Church, T. M., 1983. The geochemistry of salt marshes; Sedimentary ion diffusion, sulfate reduction and pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1381—1391.
- Meng, K., Sun, T. Z., 1996. Content distribution of heavy metals in sediment at east coast of the Jiaozhou Bay and differentiation of pollution sources. *Journal of Qufu Normal University*, 22(1): 77—81 (in Chinese with English abstract).
- Huerta-Diaz, M. A., John, W. M., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*, 29: 119—144.
- Moore, J. N., Ficklin, W. H., Johns, C., 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 432—437.
- Morse, J. W., 1994. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals; Implications for their bioavailability. *Marine Chemistry*, 46: 1—6.
- Oakley, S. M., Delphey, C. E., Williamson, K. J., et al., 1980. Kinetics of trace metal partitioning in model anoxic marine sediments. *Water Res.*, 14: 1067—1072.
- Skei, J. M., Loring, D. H., Rantala, R. T. T., 1988. Partitioning and enrichment of trace metals in sediment core from Framvaren, South Norway. *Mar. Chem.*, 23: 269—281.
- Stumm, W., Morgan, J. J., 1981. *Aquatic chemistry*. J. Wiley & Sons.
- Yin, X. C., Yang, Y. L., Yu, J. J., et al., 2001. Heavy metal distribution in surface sediments of Jiaozhou Bay. *Journal of Qingdao University*, 14(1): 76—80 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. S., Zhang, L. J., Wu, Y. K., 2003. Study of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in clayey tidal zone sediments. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 33(3): 420—424 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 孟可, 孙廷智, 1996. 胶州湾东岸沉积物重金属含量分布与污染源判别. *曲阜师范大学学报*, 22(1): 77—81.
- 殷效彩, 杨永亮, 余季金, 等, 2001. 胶州湾表层沉积物重金属分布研究. *青岛大学学报*, 14(1): 76—80.
- 张向上, 张龙军, 吴玉科, 2003. 潮间带沉积物中重金属的 AVS 归一化研究. *青岛海洋大学学报*, 33(3): 420—424.