

渤海南部沉积物中的活性铁及氧化还原环境*

宋金明 李鹏程

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 研究了渤海南部沉积物中的活性铁、沉积物粒度、氧化还原环境及其关系。结果表明,沉积物中的活性铁与沉积物颗粒度大小关系不大,河流输入物对沉积物活性铁浓度有重要影响,沉积物中活性铁与其氧化还原环境有密切关系。

关键词 活性铁,粒度标(GSL),氧化还原环境,氧化还原界面,渤海南部沉积物

* 以往研究所用沉积物中总铁很难说明其在氧化还原特性中的作用,因为其中绝大部分为不能参与任何化学活动的“惰性铁”,本文提出的“活性铁”是在变化稍剧烈的沉积环境中(pH升高或降低, Eh 升高或降低等)能被化学作用所利用。活性铁的提出必将对海洋沉积环境研究产生重要作用。

本文就在渤海南部大范围内取得的柱状样品,探讨了沉积物中活性铁、沉积物类型、沉积物氧化还原环境之间的关系,且均是通过新的角度用新的表征方法进行研究,从而达到对渤海南部沉积环境有较系统地了解。

1 取样与分析

1992年8月乘“科学一号”考察船用重力活塞式取样器在渤海(除辽东湾)的50余站采集柱状样品,大部分站位仅取表层(0~5 cm)和150~155 cm层。在6个站取完整的柱样(M₃₇, M₃₃, M₆₅, M₉₁₂, M₉₅, M₁₀₁),后立即分层,上30 cm每5 cm一层,30~150 cm每30 cm一层,150 cm以下每50 cm一层,30 cm以下仅取每层的上5 cm进行分析。分层后,立即插入玻璃电极、铂电极、Ag-Ag₂S膜电极测得沉积物的pH, Eh, Es, 并现场立即取湿沉积物称

量后,加入5% HCl用水杨酸钠作指示剂EDTA容量法分别测定Fe³⁺、Fe²⁺,并计算Fe³⁺/Fe²⁺。现场项目测定后,沉积物用塑料袋密封带回陆地实验室测定含水量(Φ),用K₂Cr₂O₇-Fe²⁺容量法测定有机碳(C_{org}),采样站见图1。

用5% HCl处理现场湿沉积物,EDTA容量法测得的Fe³⁺、Fe²⁺,称为活性铁。按形态分析,这部分铁主要包括离子交换态、碳酸盐结合态和部分铁锰氧化物结合态,活性铁仅占沉积物中总铁的10%左右。活性铁的单位为每克湿沉积物中所含Fe³⁺或Fe²⁺的毫克数。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中的活性铁

图2和图3是渤海沉积物表层(0~5 cm)和150~155 cm层的活性Fe³⁺和Fe²⁺的平面分布,表层沉积物中活性Fe³⁺浓度为0.59~8.06 mg/g, Fe²⁺为1.06~8.55 mg/g; 150~155 cm层, Fe³⁺为0.32~4.99 mg/g,

* 山东省自然科学基金资助项目 y-95E0569 号。
中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2407 号。
本工作得到李明堂、邓天影、高洪峰、顾全英等同志大力协助,特此致谢。
收稿日期:1996年1月22日

Fe²⁺ 为 0.69~ 23.6 mg/g。在平面分布上, 表层 Fe³⁺ 的低值主要出现在河口区, 高值区出现在滦河口~ 大清河口外; 在 150~ 155 cm 层低值区出现在滦河口~ 大清河口、龙口港外及渤海湾的南部, 高值区出现在渤海中部。表层 Fe²⁺ 高值出现在黄河口~ 小清河口、塘沽外及辽东湾口中部, 低值区出现在滦河口外、龙口港外及渤海湾南部; 150~ 155 cm 层 Fe²⁺ 与表层相似, 但在数值上高于表层。比较活性 Fe³⁺、Fe²⁺

发现, 在黄河口~ 小清河口无论是在表层还是在 150~ 155 cm 层, 活性 Fe³⁺、Fe²⁺ 基本呈相反的分布, 即 Fe³⁺ 低, Fe²⁺ 高, 但在滦河口 Fe³⁺、Fe²⁺ 均为低值分布, 这可能是由于不同河流输入的陆源物质不同的缘故, 滦河输入物含铁量低, 而黄河输入物含铁高。研究表明, 黄河口悬浮体中的铁高达 4.92 %^[6]。

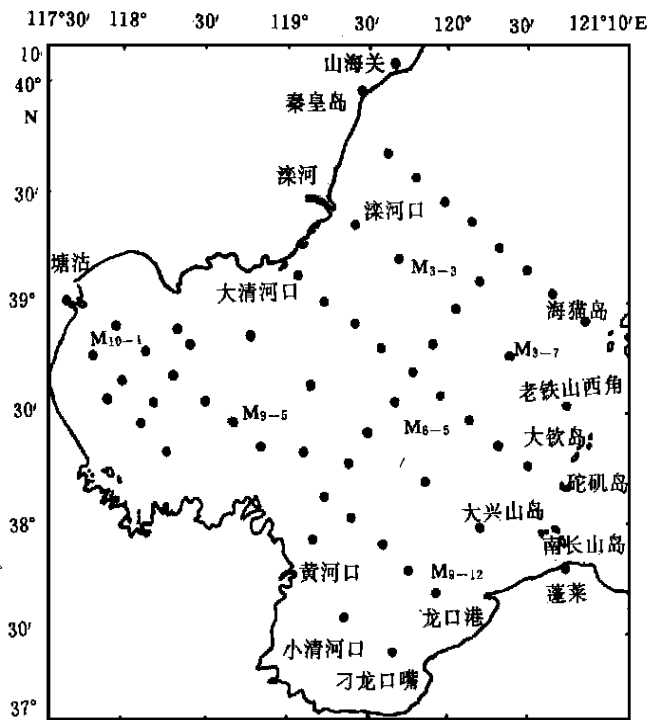


图1 渤海南部沉积物取样站位

Fig. 1 Sampling sites of sediments in southern Bohai Sea

图 4 是两个柱状样中活性 Fe³⁺、Fe²⁺ 的垂直分布, M₃₇ 是典型的粗粉砂柱样, M₁₀₁ 是一典型的粉砂质粘土柱样, 尽管其沉积类型迥异, 但活性 Fe³⁺、Fe²⁺ 垂直分布趋势基本相同, 即活性 Fe³⁺ 垂直趋于降低, 而 Fe²⁺ 趋于增高。这是由于随着沉积深度的增加, 其环境愈还原, 造成氧化性的 Fe³⁺ 降低, 还原性的 Fe²⁺ 升高, Fe³⁺/Fe²⁺ 趋于降低。

2.2 沉积物中活性铁与其粒度的关系

粒度用纯化学标准——粒度标 (GSL) 表示^[3]。图 5 是沉积物粒度与活性铁相关性很差, 无论是粗粉砂柱样的 M₃₇ 还是粉砂质粘土的 M₁₀₁ 柱样均是如此, 这表明沉积物中的活性铁并不由粒度控制, 或不完全由粒度控制, 这完全不同于沉积物中的元素(总铁等)由其粒度控制的结论^[6,7], 这也就是说沉积物中可用于早期成岩作用的铁与沉积物粒度大小关系不大。

统计表明, 在渤海表层沉积物中, 沉积物的 GSL 与 Fe³⁺/Fe²⁺ 有下列统计关系:

$$GSL = - 55.6 Fe^{3+} / Fe^{2+} + 136.1 (r = - 0.64)$$

即随着 GSL 增大沉积物粒度变小, Fe³⁺/Fe²⁺ 比值变小。

2.3 沉积物氧化还原环境

根据提出的综合表征海洋沉积物氧化还原特性的综合函数——氧化还原度 (ROD)^[4], 可以研究渤海沉积物氧化还原环境。

结果表明, M₆₅ 是处于氧化还原界面附近的中性柱, M₃₇、M₃₃ 则趋于变为氧化柱, M₉₁₂、M₁₀₁、M₉₅ 则为还原柱。在区域分布上, M₆₅ 处于渤海中央, M₃₇、M₃₃ 在大清河口~ 蓬莱北, 而 M₉₁₂、M₁₀₁、M₉₅ 在连线南, 而 M₆₅ 在连线中央, 这主要由渤海沉积环境所决定。

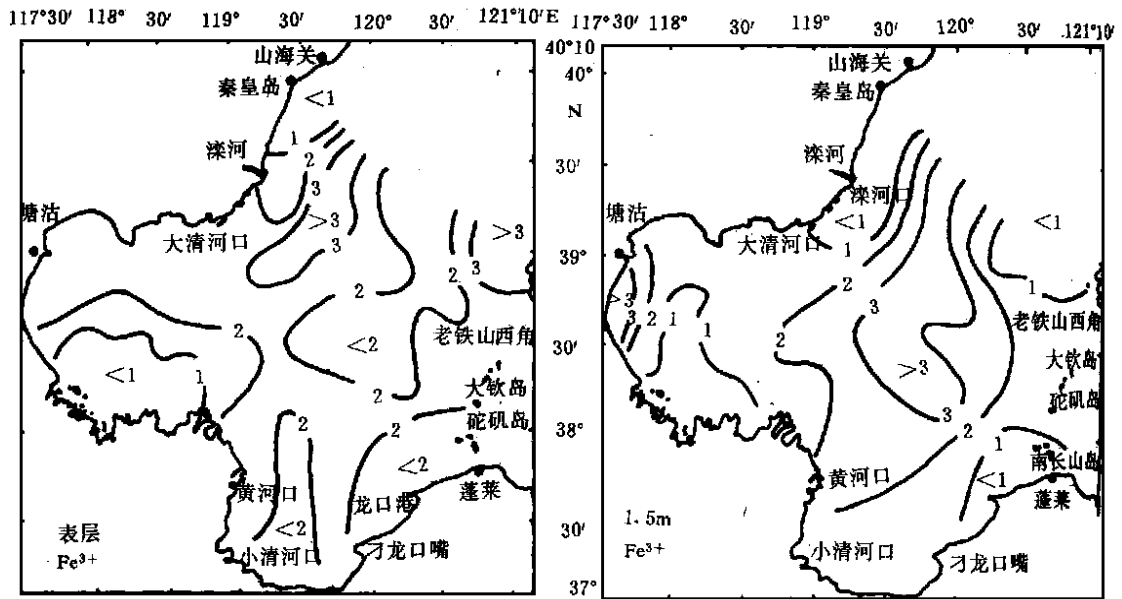


图2 渤海南部沉积物中活性 Fe^{3+} 的分布

Fig. 2 Distribution of active Fe^{3+} of sediments in southern Bohai Sea

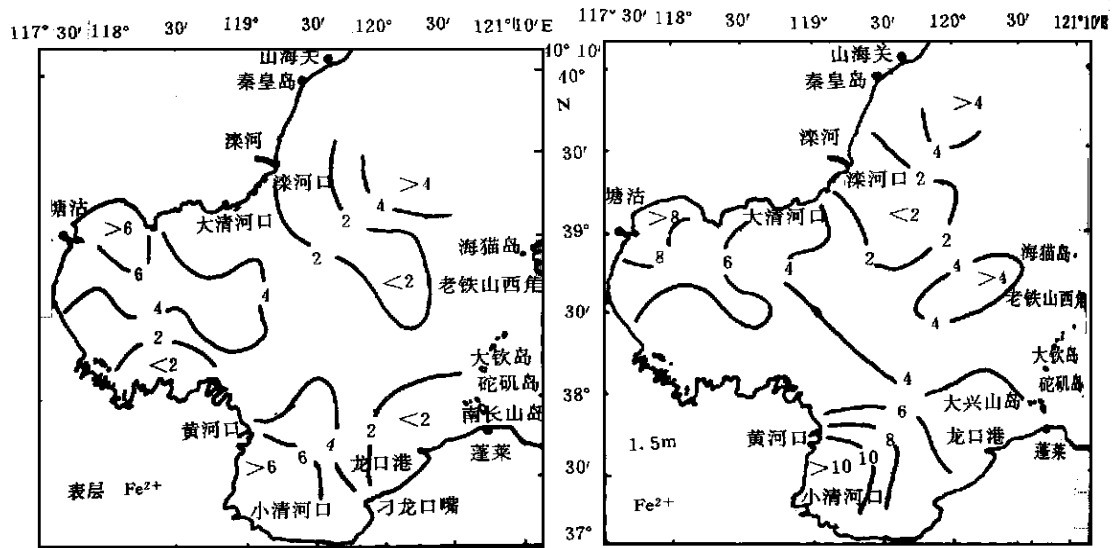


图3 渤海南部沉积物中活性 Fe^{2+} 的分布

Fig. 3 Distribution of active Fe^{2+} of sediments in southern Bohai Sea

2.4 氧化还原环境与活性铁的关系

沉积物中活性铁与其氧化还原环境有密切关系, 统计得到:

切关系, 统计得到:

$$Eh = -55.6Fe^{2+} + 283.5 (Y = -0.72)$$

$$Eh = 45.5Fe^{3+} + 22.7 (Y = 0.87)$$

$$ROD = -14.3Fe^{2+} + 62.1 (Y = -0.79)$$

$$ROD = 15.4Fe^{3+} - 13.1 (Y = 0.62)$$

通过计算,可知渤海沉积物氧化还原环境与活性铁的关系(表1)。

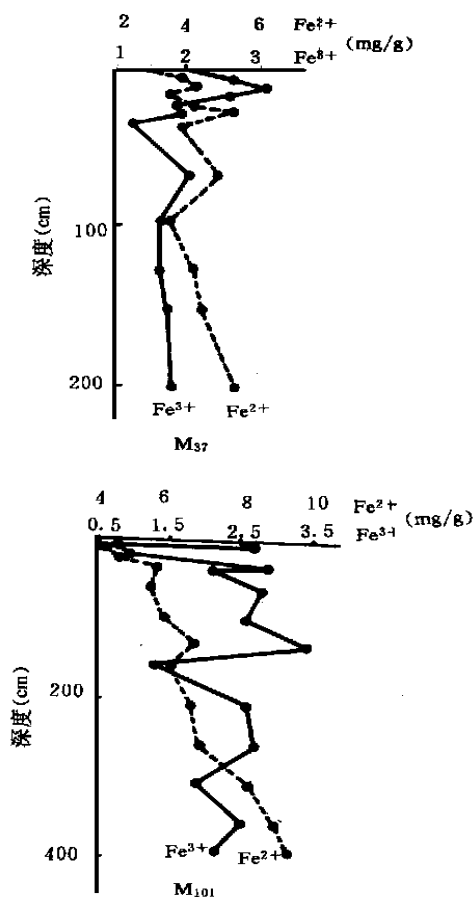


图4 柱状样中活性铁的垂直分布
Fig. 4 Vertical profiles of active iron in core samples

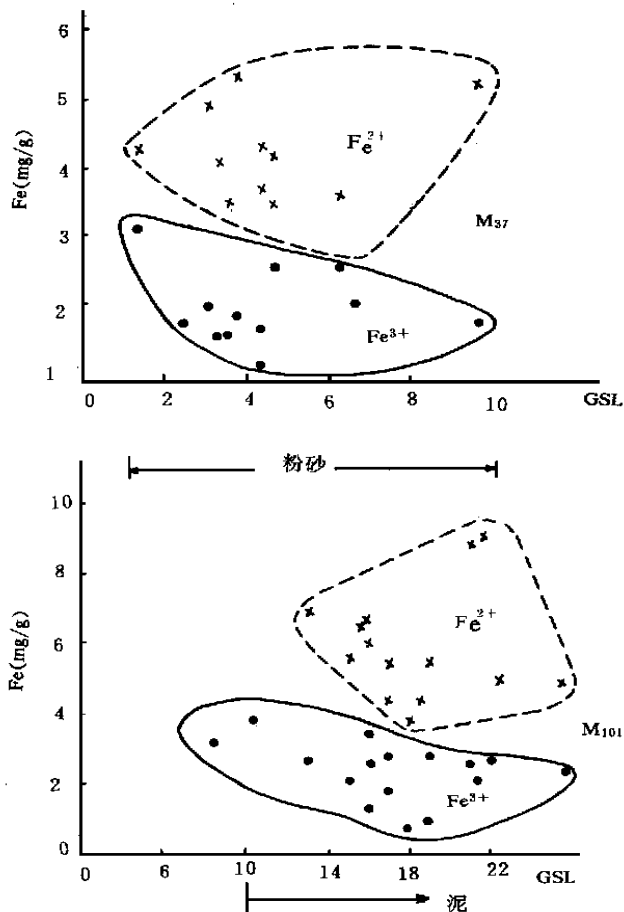


图5 活性铁与沉积物粒度(GSL)的关系
Fig. 5 Relation of active iron and sediment grain size

表1 渤海南部沉积物中活性铁及其氧化还原环境
Tab. 1 Active iron and redox environment of sediments in southern Bohai Sea

氧化还原环境	ROD	Eh (mV)	活性铁浓度(mg/g)	
			Fe ²⁺	Fe ³⁺
强还原	< 0	< 44	> 4.3	< 0.85
还原	0~5	44~61	4.0~4.3	0.85~1.18
弱还原	5~15	61~100	3.3~4.0	1.18~1.82
弱氧化	15~30	100~161	2.2~3.3	1.82~2.80
氧化	30~300		< 2.2	2.80~20.33
强氧化	> 300	> 161		> 20.33

从表1可知,在渤海沉积物中,氧化还原界面为ROD = 15, Eh = 100mV, Fe²⁺ = 3.3 mg/g, Fe³⁺ = 1.82 mg/g。

3 结语

3.1 渤海沉积物中活性铁浓度与其粒度关系不大,粒度大小与Fe³⁺/Fe²⁺成正相关,即粒度越细,Fe³⁺/Fe²⁺比值愈小,活性铁在河口附近分布较复杂,Fe³⁺在河口区(表层和150~

155 cm 层)均为较小值,而 Fe^{2+} 在河口区一般为较高值,滦河口与黄河口沉积物中活性铁行为完全相反,滦河口为低活性铁区,而黄河口为高活性铁区,这是由其输入的陆源物质不同所决定,渤海湾为一高活性铁区,在垂直分布上,活性 Fe^{2+} 趋于降低,而活性 Fe^{2+} 趋于增加。

3.2 渤海沉积物在 0~ 5 cm 和 150~ 155 cm 层,沉积物中活性铁浓度与其氧化还原环境密切相关,渤海沉积物氧化还原界面在 $\text{ROD} = 15$, $E_h = 100\text{mV}$, $\text{Fe}^{2+} = 3.3\text{mg/g}$, $\text{Fe}^{3+} = 1.82\text{mg/g}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.55$ 。

参考文献

[1] 宋金明、李 延,1991。海洋与湖沼 22(2):155~ 161。

- [2] 宋金明,1993。环境化学 12(1):29~ 35。
 [3] 宋金明、李鹏程等,1993。海洋环境科学 12(3/4):116~ 122。
 [4] 宋金明、李鹏程等,1994。中国青年科学技术论文精选。中国科学技术出版社,803~ 810。
 [5] 宋金明、李 延等,1990。海洋通报 9(4):33~ 39。
 [6] 中国科学院海洋研究所海洋地质室,1985。渤海地质。科学出版社,131。
 [7] 赵一阳、王金土等,1990。沉积学报 8(1):37~ 44。
 [8] 鲍根德,1991。沉积学报 9(2):86~ 92。
 [9] 赵全基、周希林等,1990。沉积学报 8(2):97~ 104。
 [10] Regnier, P. and R. Wollast, 1993. *Mar. Chem.* 43: 3-19.
 [11] Yeats, P. A., 1991. *Mar. Chem.* 43: 201-209.
 [12] Van der Sloot, H. A. and D. Hoede *et al.*, 1990. *Mar. Chem.* 31: 187-203.
 [13] Song Jinming, 1993. Proceeding of the 2nd international symposium on marine science of the Yellow Sea. Qingdao Ocean University Press. Qingdao, 103-113.

ACTIVE IRON AND REDOX ENVIRONMENT OF SEDIMENTS IN THE SOUTHERN BOHAI SEA

Song Jinming and Li Pengcheng

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Received: Jan. 22, 1996

Key Words: Active iron, Grain Size Label (GSL), Redox environment, Redox interface, Sediments of the southern Bohai Sea

Abstract

This paper emphasized on active iron, sediment grain size, redox environment and their relations in sediments of the southern Bohai Sea. The main results are as follows:

There is no relation between the concentrations of active iron and sediment grain size, but sediment grain size vs. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ vary in positive correlation, i.e. the finer the sediment grain size, the smaller the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio. The distributions of active iron near-estuary are very complicated. The concentrations of active Fe^{3+} in sediments are low, but in general those of active Fe^{2+} are high near-estuary. The behaviours of active iron near Luanhe River estuary and near Huanghe River estuary are different, and the former's active iron is low, the later's active iron is high, which are controlled by input matter. The Bohai Bay is a region of high active iron.

The active Fe^{3+} tends to decrease and the active Fe^{2+} tends to increase on the vertical profiles of sediments. There is a close relation between active iron and redox environment in sediments. The redox interface of sediments in the southern Bohai Sea is located in ROD= 15, $Eh = 100$ mV, $\text{Fe}^{3+} = 3.3$ mg/g, $\text{Fe}^{2+} = 1.82$ mg/g and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.55$.