

西南极海沉积硒的地球化学状态*

潘建明 张海生 程先豪 刘小涯

(国家海洋局第二海洋研究所 杭州 310012)

提要 根据1984年11月—1985年4月首次南大洋考察所取得的样品和资料,通过萃取液萃取并利用荧光素法测定不同形态硒,对硒在南大洋沉积物中的地球化学状态进行了研究。结果表明,西南大洋表层沉积物的总硒含量为278—1168 $\times (10^{-9})$,其与粘土粒级有较密切的关系。硒含量的地理分布表现为海湾 > 半深海 > 外陆架;沉积物中硒含量不同,但其地球化学形态分配比基本相同,分别为可交换态占15%,有机结合态占36%,无机盐态占4%,晶质氧化物态占9%,矿物晶格态占37%;沉积物剖面中间隙水硒的含量变化与铁一致,在铁氧化物还原带达到峰值;可交换态硒的含量随深度的增加而升高,而晶质氧化物态的含量则随深度而降低;有机质的早期成岩分解是沉积硒参与再循环的主要来源;计算得出沉积柱表面逸入上覆海水的硒通量为3.5ng / (cm² · a),沉积通量为13.4ng / (cm² · a)。

关键词 西南极海 沉积硒 地球化学

学科分类号 P736.4

作为重要的微量生命元素,硒的效用和毒性与其化学形式密切相关(Micallef *et al*, 1987)。尽管海洋中硒的生物地球化学研究已受到广泛的重视,但对沉积物中硒的地球化学形态及其行为特征的研究仍十分欠缺。本项研究在南大洋沉积作用研究的基础上,系统分析了不同地理环境中硒的地球化学形态,旨在了解未受人类干扰区域沉积物硒的分布特征和地球化学赋存形式和沉积硒的聚集过程及再次进入上覆海水生物地球化学体系的潜在能力。

1 样品来源和分析方法

沉积物和间隙水样取自于1984—1985年南极夏季。采样站位及沉积物有机碳、粒度、酸挥发性硫化物的分析见文献(程先豪等,1988)。间隙水铁含量用火焰原子吸收分光光度计测定;沉积物硒总量及形态用LS50荧光/磷光/发光/分光光度计(美国P-E公司产品)测定,激发光波长为375nm,发射光波长为519nm;各形态按顺序用0.5mol / L NaHCO₃萃取硒的可交换态,用0.1mol / L NaOH + 0.1mol / L Na₄P₂O₄萃取有机结合态,用草酸-草酸铵(pH = 3.2)溶液萃取无机盐态,用0.3mol / L 柠檬酸钠和1mol / L NaHCO₃及一定量固体连二硫酸钠萃取晶质氧化物态。总量减去上述四态之和即为矿物晶格态。

* 国家自然科学基金资助项目,0487013号及国家南极考察委员会八五资助项目,85-905-02号。潘建明,男,出生于1964年3月,副研究员,Fax: 0086-571-8071539

收稿日期:1994-02-21,收修改稿日期:1997-06-08

2 结果和讨论

2.1 表层沉积物硒的地球化学分布

由表 1 可见,不同区域海洋沉积物硒的含量变化范围较大,未受污染的南大洋区域,同一地理环境中沉积硒的含量分布相对均匀,其主要地理分布特征表现为海湾 > 半深海 > 外陆架(表 1)。将上述特征与粒度、有机碳含量和沉积速率相比较(图 1)可知,这些特征实际上揭示了海洋硒沉降过程中的外源积累。显然,仅从元素总量所表达的信息远不足以了解这种积累过程。

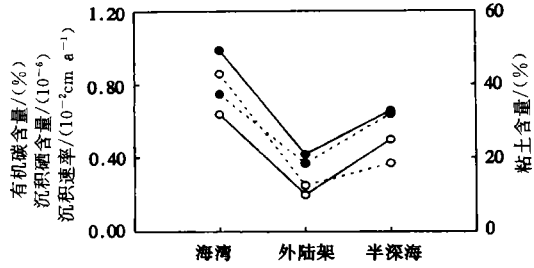


图 1 沉积硒的分布特征和地球化学环境关系
Fig.1 Relationship between the distribution pattern of sedimentary selenium and the geochemical environment
-●-有机碳; —●—沉积硒; --○--沉积速率,
—○— > 0.004mm 粘土含量

2.2 沉积硒的赋存状态

研究区域表层沉积物中硒的各种

表1 不同区域沉积物中硒的含量(10⁻⁶)分布

Tab.1 Distribution of selenium contents (10⁻⁶) in sediments of different areas

	取样地点	均值	范围	样品个数	参考文献
西	海湾	0.99	0.81—1.17	2	本文
南	外陆架	0.42	0.28—0.57	7	本文
极	半深海	0.675	0.56—0.75	3	本文
其他区域	日本名古屋海湾	1.66	0.15—9.40		Kazuo,1986
	中国渤海湾	3.60	3.10—4.00		李岫霞等,1984
	美国圣劳伦斯河口	0.75	0.55—0.81		Kazufumi, 1988
	中太平洋	0.71	0.41—1.25		Bruland, 1984
	美国河流沉积物	1.50			Cutter, 1986
	美国河口沉积物	0.06			Cutter, 1986
	美国哈可(Hyco)水库	6.45			Cutter, 1986

赋存状态的含量分配均具有海湾 > 半深海 > 外陆架的特征(表 2)。计算结果进一步反映了测区不同地理环境沉积物中硒在不同地球化学相中的含量分配比几乎是一致的,与

表2 海洋沉积物中各形态硒含量及分配比

Tab.2 Contents and percentages of the various selenium species in the ocean sediment

地理位置	可交换态		有机结合态		无机盐态		晶质氧化物结合态		矿物晶格态	
	含量 (×10 ⁻⁶)	分配比 (%)	含量 (×10 ⁻⁶)	分配比 (%)	含量 (×10 ⁻⁶)	分配比 (%)	含量 (×10 ⁻⁶)	分配比 (%)	含量 (×10 ⁻⁶)	分配比 (%)
海湾	0.15	15	0.34	35	0.050	5	0.073	8	0.37	37
外陆架	0.063	15	0.14	34	0.016	4	0.037	9	0.16	38
半深海	0.11	16	0.26	38	0.021	3	0.051	8	0.25	36

Cutter(1986)在含量差距颇大的河流和河口沉积物中用泰舍尔(Tesler)提取方法得出的结果一致。

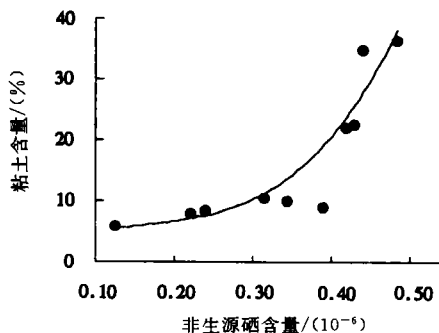


图2 非生源硒与粘土含量分布关系

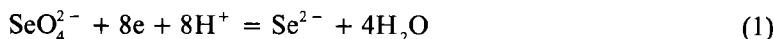
Fig.2 Relationship between nonbiogenic selenium and clay contents in the sediments

由可变相中硒的分配比最大的有机结合态和可交换态的启示,分析研究区域非生源硒(总硒-有机硒)和粘土成分的含量关系发现,测区沉积物非生源硒与粘土矿物含量呈指数正相关(图2)。这种沉积硒的赋存状态揭示了非生源硒主要被结合在粘土矿物晶体中,粘土颗粒在沉降过程中伴随对海水硒的吸附,因此随晶格态硒的增加吸附态硒也相应增加。而由较高粘土含量所指示沉积环境的相对稳定性也导致了无机盐和非晶质氧化物的沉积。

值得指出的是,国外有关研究用泰舍尔方法提取至有机态就已达全量值(Cutter,1986),而本项研究结果却表明矿物晶格态硒可占相当比例(37%)。由于硒与硫地球化学性质的相似性,硒最易进入硫化物晶格内。本区表层沉积物酸挥发性硫化物含量为 $1.4 \times 10^3 - 4.7 \times 10^5 (\times 10^{-9})$;此外,自然界目前已知硒的独立矿物至少有40种,如苏联不同岩浆岩中硒的平均含量为 $140 (\times 10^{-9})$ (Kazuo, 1986)。因此本项研究检测出沉积物中含矿物晶格态硒,应具有较大的合理性。

2.3 沉积物中硒的形态转换和迁移

沉积物中化学元素的形态转换和迁移直接反映了其进入上覆海水的潜在能力。分析结果表明,与其它生源元素(如碘)不同(程先豪等,1992),间隙水剖面中硒的浓度分布并非随有机质的分解在成岩早期简单增长,而是在5—10cm处形成一个峰值,往二侧呈现出规律性降低。值得一提的是硒的这种分布趋势与铁的浓度分布完全一致(图3)。这也许表达了沉积物中硒的地球化学行为与其VLA族元素硫的相似性(刘英俊,1984;程先豪,1989)即硫酸盐还原细菌(Sulfate-respiring bacteria)将沉积有机质或氧化物分解后释放的硒酸盐还原成 Se^{2-} ,随后形成不可溶沉积物如FeSe。



间隙水是沉积物中化学元素形态变化的必由途径,间隙水中浓度的变化反映了沉积物中化学元素各种形态变化的总和。为定量描述沉积硒进入上覆水柱的潜在能力,以下进一步讨论实验数据所指示的沉积物各可变相硒的形态转换及硒的早期成岩迁移过程,以估计沉积硒再生产的潜在能力。

2.3.1 可交换态 本实验分析程序提取的可交换态硒主要为可溶解和处于阴离子状态下静电吸附于粘土矿物及其它物质表面。显然这部分元素在早期成岩过程中随环境条件的变化最易迁移或转化为其它相态。由图4可见,沉积剖面中硒的可交换态量总体上随深度增加而增长,M1和R2剖面中由顶部至底部处分别增加约10%和57%。而由上述间隙水剖面硒与铁及硫酸盐的关系(图3)可知,随沉积柱还原条件的加强,硒的被吸附量加

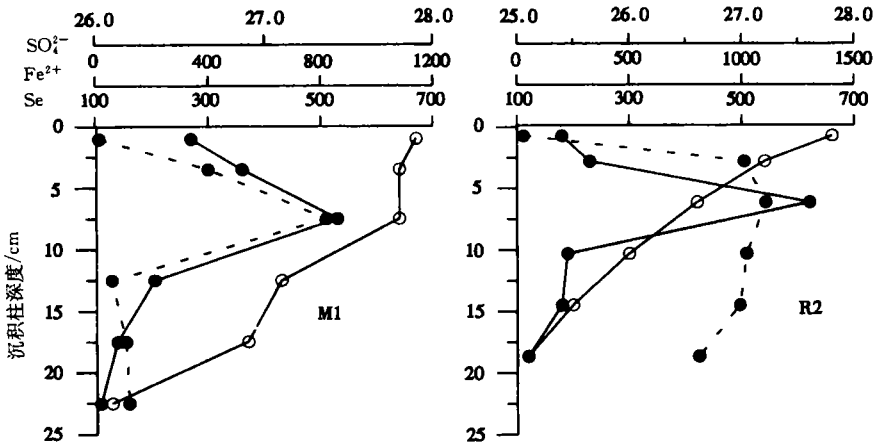


图3 间隙水剖面硒、铁和硫酸根的含量分布

Fig.3 Concentrations of selenium, iron and sulphate over the pore water profiles

—●—Se($\times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{dm}^3$); —○— SO_4^{2-} (mmol/dm^3); - -●- Fe^{2+} ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)

大,尤其是 M1 站表现最为明显。因此推断这些被吸附的主要是还原形式的硒 [如方程 (1)]。由此可见,氧化条件并不能增加沉积硒的被吸附量,即吸附作用并不能在较氧化的沉积物表层阻止沉积硒重新进入上覆水。

2.3.2 无机盐态 该态硒主要为与碳酸盐结合或处于非晶质氧化物相的部分。化学分析结果反映,按研究区域 CaCO_3 含量的高低,沉积物无机盐态的硒含量分别为海湾 (5%) > 外陆架 (4%) > 半深海 (3%)。显然,因测区沉积物碳酸盐含量极低 (< 4.8%),该态硒在研究区域生物地球化学过程的作用极为有限。

2.3.3 晶质氧化物态 表层沉积物中处于微晶状态的化学元素与海洋自生沉积作用有较大的关联。从沉积柱的剖面分析(图 4)可知,硒的晶质氧化物态主要聚集在沉积物表层,随深度增加及铁、锰氧化物的还原(刘英俊等,1984;程先豪等,1989),该态硒含量总体上也逐渐降低。这意味着硒的自生沉积作用可经由下列二种途径:其一,沉降过程中与铁、锰一起形成微晶质氧化物;其二,间隙水剖面向上扩散的硒在表层与铁、锰等一起形成微晶质氧化物。由于元素的沉降时间比沉积物中所埋藏的时间少得多,且沉积物中环境条件相对稳定,后者的可能性显然比前者要大。可见,与铁、锰氧化物的结合可阻止部分液相硒重新进入水体。

2.3.4 有机结合态 研究区域硒的有机结合态占据沉积物可变态的最大比重(36%)。按本项研究的化学分析程序,该态含量实际上包括了酸挥发性硫化物在内的所有可被氧化剂破坏的结合态硒。本文沉积剖面有机态结合硒与有机碳分布的含量关系如图 4。由图 4 可见 M1 站(程先豪,1988)有机硒与有机碳的含量均随剖面深度增加而降低;R2 站(程先豪,1988)尽管有机质的沉积并不均匀,但硒的有机结合态仍与有机碳的含量分布表现出良好的一致性。这表明本方法用强氧化剂提取的确实是主要以低化合价形式与有机质结合的硒。在沉积条件相对稳定的 M1 站,由剖面深度 2—5cm 和 20—22cm 处有机结合态硒的早期成岩分解量可为:

$$(I1 - I2) / \Delta X = (343 - 264) / 17 = 4.647 \times 10^{-9} / \text{cm}$$

式中: (I1 - I2) 为有机结合态硒在沉积剖面深度 2—5cm 和 20—22cm 处的含量; ΔX 为沉积深度的差值。该值相当于其间隙水硒含量的数十倍, 因此, 结合以上对各可变态的讨论结果可知, 沉积柱中具有再次进入上覆海水体系潜在能力的主要是有机结合态硒。

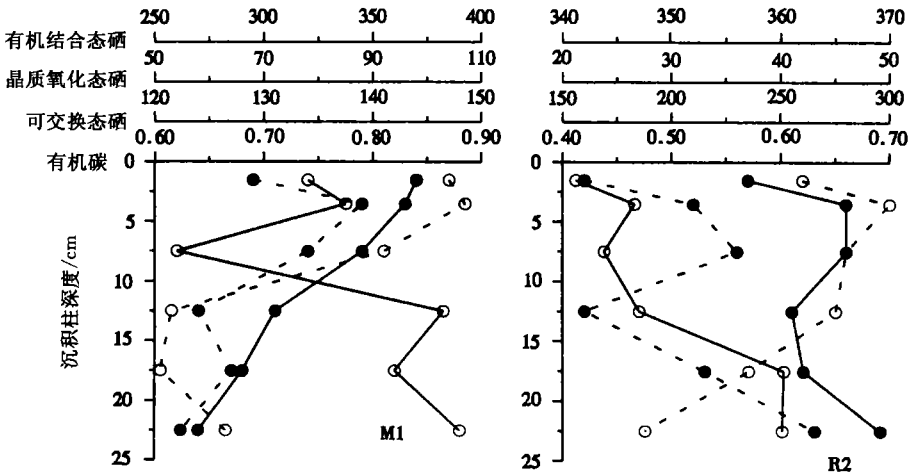


图4 沉积剖面中可变态硒与有机碳的含量分布

Fig.4 Distribution of changeable selenium and organic carbon contents in the sedimentary profiles

—●— 有机碳(%); —○— 可交换态硒(10^{-9}); ---○--- 晶质氧化态硒(10^{-9}); -·-·-●- 有机结合态硒(10^{-9})

2.4 沉积硒的地球化学循环模式

为定量估测沉积硒进入上覆海水生物地球化学体系的能力, 以下对沉积体系中的一些必要参数进行计算, 以图 4 所列 M1 站数据为例, 根据 Fick 第一定律: $F = -\Phi D_s \partial C / \partial X$, 式中: F 为元素在沉积物中的扩散通量; Φ 为沉积物孔隙度; D_s 为沉积物中元素的扩散系数; $\partial C / \partial X$ 为元素在沉积物中的浓度梯度, 正向指向沉积物方向。 D_s 根据 Li(1974) 中公式计算: $D_s = \Phi^3 D_o$; D_o 为海水中元素的扩散系数, 为 $4.14 \times 10^{-6} \text{cm} / \text{s}$, Se, 0°C (王成厚, 1995)。计算得:

$$\begin{aligned} F(\text{M1}) &= -\Phi^3 D_o \Delta C / \Delta X \\ &= -0.75^3 \times 4.14 \times 10^{-6} \times (272 - 144) / 2 \times 10^{-3} \\ &= -111.78 \times 10^{-9} \text{ng} / (\text{cm}^2 \cdot \text{a}) \\ &= -3.5 \text{ng} / (\text{cm}^2 \cdot \text{a}) \end{aligned}$$

沉积通量: $Fd = C \times W \times Q - F$.

式中: C 为浅表层 (0—2cm) 沉积硒含量 ($\times 10^{-9}$); W 为沉积速率 (cm / a); Q 为沉积物密度; F 为扩散通量 (向沉积物-水界面的沉积物方向为正)。计算得:

$$\begin{aligned} Fd &= 893 \times 10^{-9} \times 0.8 \times 10^{-2} \text{cm} / \text{a} \times 1.39 \text{g} / \text{cm}^3 + 3.5 \text{ng} / (\text{cm}^2 \cdot \text{a}) \\ &= 13.4 \times 10^{-9} \text{ng} / (\text{cm}^2 \cdot \text{a}) \end{aligned}$$

根据上述计算, 图 5 可初步表示南大洋沉积硒的地球化学状态。由图 5 中可见, 尽管海水中硒含量极低, 由于逸失通量远低于沉积通量, 海洋沉积物仍可相对富硒。此外, 底流冲刷或生物扰动等物理作用亦可使得沉积硒重新进入上覆海水, 但这种作用的区域性

变化较大, 对此, 有待进一步的研究中进行讨论。

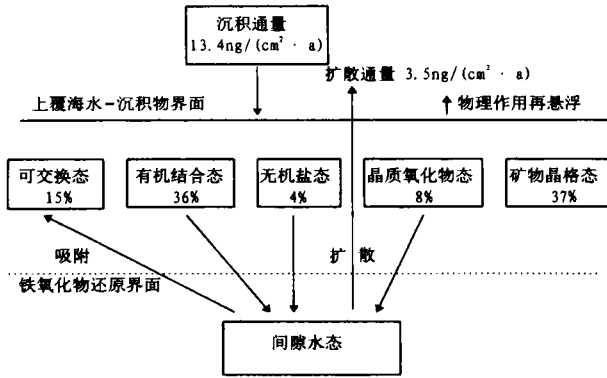


图5 沉积硒的地球化学循环模式

Fig.5 A geochemical cycle model for sedimentary selenium

3 小结

- 3.1 西南极研究区域表层沉积物硒的含量范围为 278.1—1 168.8 ($\times 10^{-9}$), 其分布规律为海湾 > 半深海 > 外陆架。
- 3.2 沉积物不同地理环境中各种硒地球化学状态的含量分配比基本一致。
- 3.3 具有进入上覆海水潜在能力的主要为与有机质相结合的硒。
- 3.4 与其他典型的生命元素不同, 如 N, P, I 等, 硒的沉积地球化学过程为生命活动所控制的不到其总量的 50%。

参 考 文 献

- 王成厚, 1995. 东海海底沉积地球化学. 北京: 海洋出版社. 52—53
- 刘英俊 曹励明 李兆麟等, 1984. 元素地球化学. 北京: 中国科学出版社. 407—415
- 李岫霞 钱杏珍 毛雪英, 1984. 海水、悬浮物和沉积物的多元素中子活化分析. 海洋与湖沼, 15: 365—370
- 程先豪 张海生, 1992. 西南极海碘的早期成岩作用和生物地球化学. 海洋与湖沼, 23: 115—123
- 程先豪 徐步台 王成厚, 1988. 沉积地球化学——中国南大洋考察报告(1984—1985). 北京: 海洋出版社. 282—293
- 程先豪 王成厚, 1989. 南极马克斯韦湾有机质分解的氧化剂和环境信息. 见: 中国第一届南大洋考察学术讨论会论文专集. 北京: 海洋出版社. 89—93
- Bruland K W, 1984. The marine biogeochemistry of selenium: A re-evaluation. Limnol Oceanogr, 29: 1 179—1 192
- Cutter G A, 1986. Speciation of Selenium and Arsenic in Natural Waters and Sediments Vol. I: Selenium Speciation. Published by Old Dominion University. 9—32
- Kazufumi T, 1988. Profiles of dissolved and acid-leachable selenium in a sediment core from the lower st Lawrence estuary. Marine Chemistry, 24: 307—314
- Kazuo I, 1986. Determination of Se in sediments by fluorimetry with 2, 3-diaminonaphthalene after an improved pretreatment by coprecipitation. Anal Chem, 325: 539
- Li Y-H, Gregory S, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochim Cosmochim Acta, 38: 703—714
- Micallef S, Tyler P A, 1987. Preliminary observations of the interactions of mercury and selenium in mytilus

GEOCHEMICAL STATE OF SEDIMENTARY SELENIUM IN WESTERN ANTARCTIC OCEAN

PAN Jian-ming, ZHANG Hai-sheng, CHENG Xian-hao, LIU Xiao-ya

(*Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou, 310012*)

Abstract The geochemical behavior and property of selenium was analysed in terms of the different forms of selenium extracted by extracant and determined by fluorimetry in the sediment samples obtained during China's First Southern Ocean Expedition in Nov., 1984 to Apr., 1985. The result shows that total Se in surface sediments varies from 278 to $1\ 168(\times 10^{-9})$; such variations are correlated significantly with types of the clay material, with total Se being distributed in the order bay > semipelagic > outer continental shelf. The distribution pattern of Se forms is similar in different types of sediments; the exchangeable selenium accounts for 15%, organic 36%, inorganic 4%, crystal oxide 9% and mineral crystal 37%. The Se concentrations varies with the iron concentration in the interstitial water, reaching a maximum in the iron oxide reduction zone. Selenium content in exchangeable species increase with the depth of the sedimentary column, whilst the contents in crystal oxide decrease with the depth. The decomposition of organic matter is the main factor controlling the geochemical recycle of sedimentary selenium during early diageneses. Selenium flux from sediment to overlying water is around $3.5\text{ng} / (\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ and sediment flux from the water column to the bed is $13.4\text{ng} / (\text{cm}^2 \cdot \text{a})$.

Key words Western Antarctic Ocean Sedimentary selenium Geochemistry

Subject classification number P736.4