

渤海沉积物中Fe, Al, Mn的分布及某些地球化学特征的研究*

郭津年** 李健博 吴景阳 庞学忠

(中国科学院海洋研究所)

本文对渤海沉积物样品中 Fe, Al, Mn 元素的地球化学特征进行了初步研究。各元素的测定方法是: 重铬酸钾容量法测定 Fe; EDTA 容量法测定 Al; 过碘酸钾比色法测定 Mn。兹将研究结果分述如下。

一、渤海沉积物中 Fe, Al, Mn 的含量及分布

1. 不同类型沉积物中 Fe, Al, Mn 的含量

本区沉积物可分为六种类型。沉积物的六种类型及其中 Fe, Al, Mn 的含量列入表 1。

Fe, Al, Mn 的含量与沉积物类型是密切相关的。由表 1 可见, 自中砂至粘土质软泥, Fe, Al, Mn 元素的平均含量随沉积物的变细而逐渐增加, 其中 Fe 增加的幅度最大。

整个渤海表层沉积物中 Fe 含量变化为 0.73—5.15% (占沉积物干样百分比, 下同), 平均 3.48%; Al 为 0.66—8.99%, 平均 6.66%; Mn 为 0.038—0.175%, 平均 0.076%。三个元

素的平均含量均小于地壳克拉克值, 接近于沉积岩的克拉克值。

2. 沉积物不同粒级中 Fe, Al, Mn 的含量

取不同地点不同沉积物类型的样品按粒度分析方法分离出直径为 >0.25 , $0.25-0.10$, $0.10-0.05$, $0.05-0.01$, $0.01-0.001$, <0.001 毫米等六种粒级, 然后分别测其 Fe, Al, Mn 的含量, 其含量随粒度变小而增加。但在 >0.25 毫米粒级中, 含量也较高, 其原因是由于该粒级中含有较多的岩石碎屑和成分复杂的泥质球粒所致。

从 $0.05-0.01$ 毫米粒级到 <0.001 毫米, 无论样品取自何地区或何种类型沉积物, 同一粒级中 Fe, Al, Mn 的含量变化均类似。

3. Fe, Al, Mn 的区域分布

渤海沉积物中 Fe, Al 含量的分布极相似, 构成一环带状的整体 (图 1, 2), 自高含量 ($Fe > 4\%$, $Al > 7\%$) 带的中心向四周递减。Fe 的高含量区主要分布于渤海湾中部及渤

表 1 不同沉积物中 Fe, Al, Mn 的含量 (%)

沉积物类型	Fe			Al			Mn		
	样品数	变化范围	平均	样品数	变化范围	平均	样品数	变化范围	平均
中 砂	3	1.3—1.88	1.52	3	2.75—4.00	3.69	3	0.038—0.057	0.044
细 砂	66	0.66—4.12	2.43	66	2.55—7.14	5.16	63	0.017—0.285	0.064
粗 粉 砂	57	0.73—3.96	2.77	57	2.30—6.90	5.87	40	0.028—0.206	0.069
细 粉 砂	83	2.28—4.45	3.33	83	4.85—7.90	6.46	51	0.046—0.175	0.075
粉砂质粘土软泥	116	2.95—5.15	4.13	116	5.51—8.99	7.53	71	0.047—0.157	0.086
粘土软泥	62	3.47—5.15	4.31	62	6.21—8.45	7.76	38	0.049—0.031	0.086

※ 中国科学院海洋研究所调查报告第 853 号。 粒度分析由李坤业同志分析。

** 现在中国科学院物质结构研究所工作。

海中心区; Al的高含量区分布于渤海中心区; Mn的高含量 ($Mn > 0.1\%$) 区虽也分布于渤海中心(图3), 但范围小, 在辽东湾口出现最高含量 ($> 0.15\%$) 区, 低含量仅分布于渤海海峡, 滦河沿岸及辽东湾东、西两侧。

二、沉积物中Fe, Al, Mn的存在形式及某些地球化学特征

1. 沉积物中Fe的存在形式

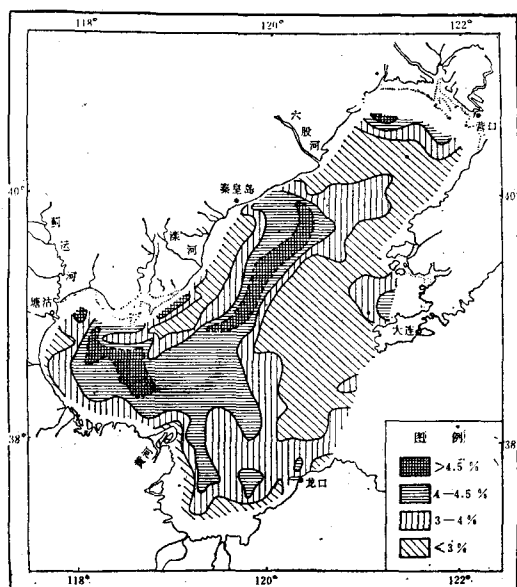


图1 Fe的分布

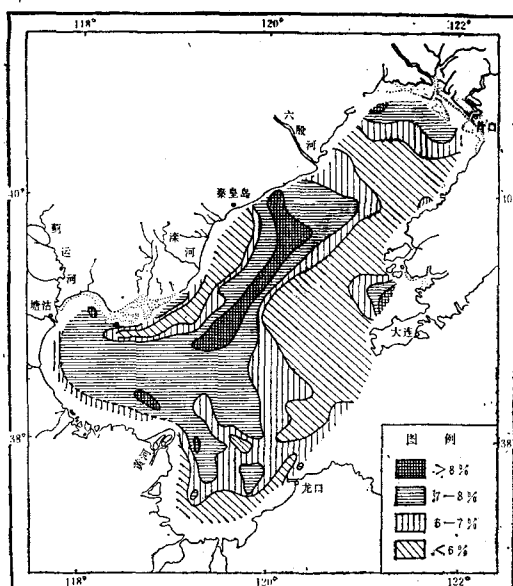


图2 Al的分布

沉积物中Fe的存在形式是多样的, 大致可分为活性部分及非活性部分。前者被认为是在沉积作用和成岩作用中实际参与反应的, 它们主要呈可溶性化合物形式和不同水化程度的氧化物、Fe的碳酸盐、部分硅酸盐、磷酸盐、硫化物、有机化合物以及粘土矿物表面吸附状态等。非活性部分存在于碎屑矿物晶格中, 包括部分有机化合物, 在沉积和成岩过程中很少参与或不参与反应。

将样品用5%盐酸加热煮沸5分钟, 可溶的Fe ($Fe_{可溶}$) 视为活性部分, 不溶残余物中的Fe ($Fe_{残余}$) 视为非活性部分。前者分别测其 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} (在船上测); 后者则分别测其粘土 (粘土矿物晶格) 中的Fe ($Fe_{粘}$) 和非粘土 (碎屑矿物晶格) 中的Fe ($Fe_{非粘}$)。

(1) $Fe_{残余}$: $Fe_{残余}$ 主要来自陆源碎屑矿物及其风化产物 (粘土) 的晶格中, 其含量占沉积物总Fe量的70.4—53.6% (表2), 居主要地位。沉积物愈细, $Fe_{残余}$ 所占比例愈小。

粘土矿物晶格中的 $Fe_{粘}$ 含量占各类沉积物总Fe量的5—36%; 存在于碎屑矿物晶格中的 $Fe_{非粘}$ 占总Fe量65—17.2%。 $Fe_{粘}$ 随沉积物变细而增加, $Fe_{非粘}$ 则相反 (表3)。

(2) 可溶 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} : 为进一步了解海

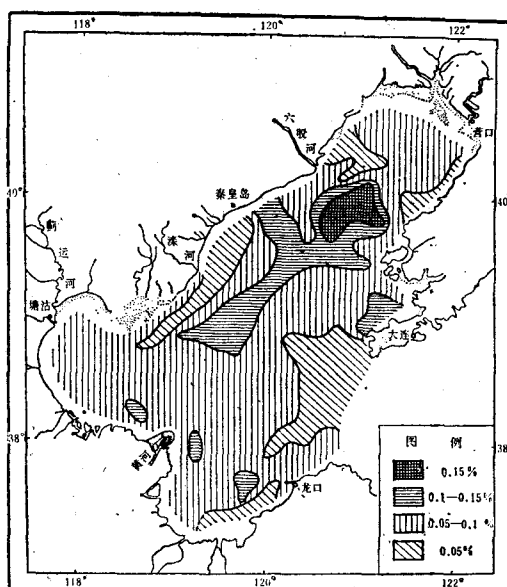


图3 Mn的分布

表2 沉积物中的Fe可溶和Fe残余

沉积物 类 型	样 品 数	占沉积物百分比			占 Σ Fe 百分比	
		Σ Fe	Fe可溶	Fe残余	Fe可溶	Fe残余
细 砂	4	3.11	0.92	2.19	29.6	70.4
粗 粉 砂	2	2.60	0.94	1.66	36.2	63.8
细 粉 砂	4	2.94	1.15	1.79	39.1	60.9
粉 砂 质						
粘土软泥	9	4.53	1.93	2.60	42.6	57.4
粘土软泥	9	4.66	2.16	2.50	46.4	53.6

表3 Fe粘和Fe非粘

沉积物 类 型	<1 微米 粒级 平均 含量 (%)	占沉积物百分比			占 Σ Fe 百分比	
		Σ Fe	Fe粘	Fe非粘	Fe粘	Fe非粘
细 砂				0.83— 0.92	5—10	60—65
粗 粉 砂	11.9	2.87	0.65	1.11	22.6	42.6
细 粉 砂	15.6	3.30	0.85	1.94	25.7	35.2
粉 砂 质	24.4	4.10	1.32	1.28	32.1	25.0
粘土软泥						
粘土软泥	28.3	4.24	1.54	0.96	36.3	17.2

底沉积物中Fe的存在形式和氧化还原作用,曾在辽东湾测定了沉积物中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的含量及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值。 $\text{Fe}_{\text{可溶}}$ 中有50—90%是 Fe^{3+} 的化合物。 Fe^{3+} 主要是含水的氧化物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$), 呈凝胶状附着于颗粒或生物碎屑表面, 形成棕褐色的铁质薄膜, 因此沉积物表层被染成棕褐色或黄褐色, 这是氧化表层的重要标志之一。

2. 沉积物中Al的存在形式

在测定Fe的同一样品提取液中测定Al的含量。可溶Al含量为0.59—1.12%, 细沉积物中的含量高于粗沉积物中的。 $\text{Al}_{\text{可溶}}$ 占各类沉积物中总Al量的11.3—13.4%。不同沉积物类型中其百分含量很近似(表4)。 $\text{Al}_{\text{可溶}}$ 可认为主要呈 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体和少量无定形铝硅酸盐的形式存在。沉积物中绝大部分Al呈不溶的 $\text{Al}_{\text{残余}}$ 形式存在。它们显然是组成碎屑矿物和

粘土矿物的成分。

曾测定四个粘土矿物样品, Al的平均含量为9.95%, 以此值推算出组成粘土矿物中的Al占总Al量的20.2—36.2%。非粘土碎屑的Al占总Al量50.4—66.5%。由此可见, 沉积物中的Al主要来自陆源碎屑矿物, 其次是粘土矿物。

3. 沉积物中Mn的存在形式

$\text{Mn}_{\text{可溶}}$ 在各类沉积物中占绝对优势, 占总Mn含量的75.9—83.8%。存在于碎屑矿物晶格中的很少(表5)。 $\text{Mn}_{\text{可溶}}$ 的化合物在氧化表层的存在形式主要是 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或是常与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体伴生的 $\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 胶体。在还原性较强的地方可出现较多的低价Mn(如 MnCO_3)。曾测得两个粘土矿物中的Mn, 其含量为0.028—0.029%, 因此粘土矿物中Mn的含量占沉积物总Mn量甚小。

对比沉积物中Fe, Al, Mn的存在形式可以看出:

(1) 可溶于5%盐酸的元素含量占该元素在各类沉积物中总含量的百分比, 依次为

表4 沉积物中Al可溶和Al残余

沉积物 类 型	样 品 数	占沉积物百分比			占 Σ Al 百分比	
		Σ Al	Al可溶	Al残余	Al可溶	Al残余
细 砂	2	5.23	0.59	4.64	11.3	88.7
粗 粉 砂	1	5.95	0.79	5.16	13.3	86.7
细 粉 砂	3	6.37	0.74	5.63	11.6	88.4
粉 砂 质	4	8.00	1.09	6.91	13.6	86.4
粘土软泥						
粘土软泥	3	8.33	1.12	7.21	13.4	86.6

表5 沉积物中Mn可溶和Mn残余

沉积物 类 型	样 品 数	占沉积物百分比			占 Σ Mn 百分比	
		Σ Mn	Mn可溶	Mn残余	Mn可溶	Mn残余
细 砂	2	0.164	0.133	0.031	81.1	18.9
粗 粉 砂	1	0.091	0.072	0.019	79.1	20.9
细 粉 砂	3	0.083	0.063	0.020	75.9	24.1
粉 砂 质						
粘土软泥	3	0.099	0.083	0.016	83.8	16.2
粘土软泥	5	0.112	0.092	0.020	82.1	17.9

Mn>Fe>Al, 表明Mn活性最强, Fe, Al的活性弱;

(2) 在细沉积物中 $Fe_{粘} > Fe_{非粘}$, $Al_{非粘} > Al_{粘}$, 存在于粘土矿物中的Mn则很少。

三、Fe, Al, Mn元素分布的控制因素

1. 元素在河流中搬运形式对元素分布的影响

元素在河流中搬运形式是元素分布的决定因素。根据注入渤海的几条主要河流的悬浮体量〔黄河 26000—34500mg/l (1954—1955), 辽河 2650 mg/l (1961), 大凌河 17700mg/l (1961), 滦河 3000mg/l (1955)〕来看, Fe, Al, Mn可能主要呈悬浮形式搬运。

从黄河口一悬浮体样品中测得Fe为4.92%, 其中可溶的为2.56%, 占总Fe量的51.8%。该值与粘土质软泥中的($Fe_{可溶}$ 占46.6%)相似。由此可见, 沉积物中 $Fe_{可溶}$ 很大部分来自悬浮体的 $Fe_{可溶}$ 。这部分Fe多呈 $Fe(OH)_3$ 凝胶质点或以吸附形式被粘土和有机质所吸附, 或附着于颗粒表面。

由于这三个元素在河水中以机械悬浮形式为主, 就决定了它们的分布从属于沉积物粒度分异规律, 因而元素含量的分布与沉积物的分布以及与粒度关系是相一致的。Mn有些差异, 这主要是受其他因素的影响。

2. 水动力对Fe, Al, Mn元素分布的影响

渤海海峡, 辽东湾中部和东部沿岸, 滦河口沿岸, 渤莱海湾沿岸等地区, 水动力状况比较活跃, 常有较强烈的海流和沿岸流^{〔1〕}, 只有沉积较粗的沉积物。因此Fe, Al, Mn含量

在此地区是低的。波浪和潮汐对已经沉积的物质产生搅动和淘洗作用, 使细的沉积物重新被搬运和再沉积。在细沉积物堆积区, 如渤海湾、金州湾、渤海中央区、辽东湾北部水动力状况相对稳定, 或为海流相顶托、或由环流作用而造成局部稳定区, 这些地区利于细物质堆积, 因而元素的含量亦较高。

3. 河口淡水和海水的混合对元素分布的影响

黄河、辽河、海河及其他河流挟带着大量的泥砂入海, 当这些物质搬运到河口时, 由于海水的阻挡, 河水流速骤然减弱, 大部分较重的粗物质沉积在河口, 而河水所携带的大量细悬浮体及呈溶液形式的物质由于淡水与海水的混合, 海水中较大的pH值和电解质作用促使胶体析出和凝聚, 成为较大的悬浮体或胶结其他颗粒, 在河口三角洲的外侧开始沉淀, 未沉淀的较细颗粒搬运到附近渤海湾、莱州湾西北部和渤海中央区, 在适当的条件下沉积。可见淡水与海水的混合带对沉积起着积极的作用。

沉积物沉积后的物质再迁移也能影响元素含量的分布。Fe和Mn都有自还原层向氧化层迁移的倾向^{〔2〕}。这势必影响元素含量的分布状况。

由于渤海海底地形较平缓, 对元素的分布没有明显的影响。

参 考 文 献

- 〔1〕 沈鸿书、毛汉礼, 1964。海洋科学集刊 01: 19—22。
- 〔2〕 郭津年、李健博, 1982。海洋科学 6: 12—13。

THE DISTRIBUTION OF Fe, Al AND Mn IN SEDIMENTS OF BOHAI SEA AND THEIR CERTAIN GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS

Guo Jinnian, Li Jianbo, Wu Jingyang and Pang Xuezhong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

The distribution characteristics of the concentration of Fe, Al and Mn in various grain-size sediments were described. The regional distribution of Fe and Al in Bohai Sea appear to be in circle-zonation. The forms of Fe, Al and Mn in the sediments and the factors effecting the distribution of these elements were also studied.