

海洋沉积物中重金属形态化学浸提法研究的评价*

吴景阳

(中国科学院海洋研究所)

查明元素在自然界中的存在形态问题,无论是对地球化学基本规律的研究,或对环境质量状态的研究都有重要意义。关于整个环境中这方面研究的分析技术,国内已有专文介绍^[1]。本文旨在评介研究海洋沉积物重金属形态的一些化学方法。

一、研究海洋沉积物微量元素形态的两种方法

虽然利用电子能谱可望能观测固体表面某些痕量金属的化学形态,但是研究像沉积物和悬浮体这样一些颗粒状物质中痕量金属的存在形态,至今尚无直接观测和分析技术。

研究海洋沉积物(或悬浮体)中金属存在的形态,当前常用的方法有两种。一种是借助于化学浸提分离不同形态的重金属。二是间接计算方法。后者的计算系基于金属与铝的比值。其原理是把铝看作不参于生物化学作用的元素,因而可以作为沉积物或悬浮体中岩成物质的指标。结合于岩成物质中的元素部分称为陆源形态。只要测得某金属在沉积物中的总浓度及铝的含量,就可利用大陆岩石中该金属与铝的平均比值算出该金属陆源形态的含量,而剩余部分则是水成形态(即在海洋条件下,由于生物和化学作用所形成的部分)。Л. Л. Демина等,用此方法计算了太平洋悬浮体中的Fe, Mn, Zn, Cu, 认为结果与化学法分离的元素存在形态的分布基本相似。

本文主要介绍前一种方法,即利用化学试剂浸提海洋沉积物中不同地球化学相中的重金属,重点讨论多金属的同时浸提和测定,不包

括个别元素的特定形态及价态的研究问题。

二、用化学浸提划分地球化学相的方法

用来分离海洋沉积物不同地球化学相中金属的选择溶解方法,大体可分为两大类。一类是仅试图将沉积物分成残余的和非残余的两部分。一般来说,残余沉积物代表岩成组分(陆源碎屑矿物)或称非活性部分;非残余沉积物代表自生组分(水成的和生物成的)或称活性部分。从环境保护角度看,污染物主要包含在非残余的部分中。因残余部分实际是看作不被生物所摄取的成分。(至于如何区分人为污染物,迄今除了铅能通过其同位素成分来判断是属于工业铅还是自然界的铅而外,其它金属还没有办法明确地加以区分。)另一类方法是,利用连续浸提的技术把沉积物或悬浮体分成若干个特定的级分(fraction),这些级分代表不同的地球化学特点和环境条件。

1. 将沉积物划分为两部分的浸提法

这种方法比较简单、快速,比只测定金属总浓度能提供更有价值的对比资料。但不能更详细地区分各种形态,且所用的试剂大多还难以满足确切地划分特定的地球化学相的目的。下面简单介绍几种化学试剂。

(1) EDTA浸提法: Goldberg等^[5],曾试图用5% EDTA溶液选择溶解的方法,从

* 本文曾在1981年全国环境质量评价、环境化学及污染化学地理、环境地质地球化学学术讨论会上交流过。

海洋沉积物中分离出自生组分,但此法提取金属的效力很低,且对于碳酸钙沉积物是不适用的。

(2) 稀盐酸提取法:常用5%或1 M浓度的盐酸。早期苏联学者曾广泛使用5% HCl加热处理的方法,来区分沉积物中元素的活性和非活性部分。虽然该方法简便快速,能粗略地提供一些对比资料,但难以区分出明确的地球化学相。1962年,我们在研究渤海沉积物中Fe, Al, Mn的地球化学特征时用此法¹⁾。得出这三种元素的地球化学活动性顺序为Mn > Fe > Al。

Arrhenius等曾采用1 M HCl的浸提法,而后Ray等指出,1 M HCl实际上会破坏粘土矿物的晶体结构。因此HCl也不是选择提取自生组分的理想试剂。

(3) 稀醋酸提取法:Hirst等,1958年曾采用稀醋酸溶解近岸沉积物以提取铁锰氧化物等自生组分。然而许多作者指出,稀醋酸溶解铁锰氧化物的效力是不理想的,特别是不能提取存在于结核中的铁锰氧化物。而在深海中,铁锰结核是水成物质的主要成分,因此这种试剂尤其不能适用于深海沉积物⁴⁾。

(4) 醋酸-还原剂浸提法:Chester及Hughes研究出一种从远洋沉积物中分离自生成分的方法,其所用试剂是含有还原剂的醋酸溶液(25%醋酸溶液中含有1 M盐酸羟胺)。该试剂能从结核中溶解90%的总铁量及96%的总锰量。此外,用此试剂浸提沉积物时,同时也分离出碳酸盐结合态和各种吸附态的痕量元素。因此除有机质结合态及部分硫化物不被浸提外,该试剂能相当完全地分离出海洋自生组分和某些人为污染的金属元素。据研究,这种试剂并不破坏粘土矿物的结晶构造,因而不至于溶出碎屑矿物晶格中的金属元素。因此,这种混合试剂在海洋沉积物中和河湖沉积物及土壤中均得到较广泛的应用。在连续浸提中,它是提取铁锰氧化相的良好试剂。

在Goldberg等(1976)编辑的《海洋污染监测对策》一书中,也选用此法从沉积物中

选择浸取痕量金属。

我们曾在沉积物的连续浸提中,试用这种混合试剂作为浸提包括交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的试剂取得较满意的结果。赵一阳等,则在用类似的处理方法后通过分析残渣再由总量用差减法求得某几个元素的“自生组分”³⁾。

为进一步研究把沉积物区分成两大部分的浸取方法,有人也将“自生部分”再分为不同的级分。例如,作酸-还原剂可溶部分时,也分别取样分析酸可溶级分和还原剂可溶级分⁴⁾等。但不将同一样品连续浸提。

2. 连续浸提法

这种方法费时较长,手续也较复杂,但能提供有关痕量金属的成因产状及有关生物和物理、化学方面更为详细的资料。

用此方法浸取分析海洋沉积物(或悬浮体)中金属存在形态的研究,目前在国际上虽然还不多,但也陆续提出了一些方案。这里重点选择有关报道列表。其中Tessier等的工作虽是以河流沉积物为例进行的,但该文对各种试剂性能及研究方法论述得比较详细。

原子吸收光谱法,为连续浸取的研究提供了很大的方便。已有的报道中,绝大多数是用这种方法来测定各级分中各种微量金属的。

1976年,我们曾在南黄海的工作²⁾中,采用类似于Presley等拟定的方法,测定了醋酸-还原剂、过氧化氢可溶级分中的Fe, Zn, Ni, Cu等元素。吴瑜端等在长江口海域的工作²⁾中,曾运用下述方法将底质中的重金属分离为四相:水可溶相、可交换相(用天然海水洗脱)、酸可溶相(用2 N HCl浸提)、有机相(H₂O₂溶出)。

3. 连续浸提法的精度及化学试剂选择性鉴别的方法

1) 郭津年、李健博、吴景阳、庞学忠, 1962. 渤海沉积物中铁、铝、锰的分布及某些地球化学的初步研究。

2) 中国科学院海洋研究所, 1976. 南黄海北部石油污染调查报告 115—116 页。

表 几种连续浸提法区分不同地球
化学相的重金属的方法

Gupta等 (1975)		
级分	沉积物的处理	形 态
1	去气二次蒸馏水	可溶性固体
2	1 M 醋酸铵 (去气)	可交换离子
3	1 M 醋酸	碳酸盐, 某些Fe, Mn氧化物
4	0.01M HNO ₃ 中含0.1 M 盐酸羟胺	易还原相 (氧化锰及无定形氧化铁)
5	30% H ₂ O ₂ 于85℃ (a) 6% HNO ₃ 中含 1 M 醋酸铵 溶液(pH20) 提取 (b) 0.01 M HNO ₃ 提取	有机质, 硫化物
6	(a) 低亚硫酸钠-柠檬酸钠 (b) 25% 醋酸中含0.04M 盐酸羟胺于100℃ 5 小时	氧化铁 (中等还原相)
7	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 分解	岩成级分

Tessler等 (1979)

级分	沉积物处理	形 态
1	1 M MgCl ₂ (pH 7)	可交换态
2	醋酸钠 (用醋酸调 pH 至 5.0)	碳酸盐结合态
3	25% 醋酸中含0.04M 盐酸羟胺于96°±3℃	铁锰氧化物结合态
4	30% H ₂ O ₂ 以 HNO ₃ 调至 pH 2 于85°±2℃	有机质结合态
5	HF-HClO ₄ 消化	残余结晶态

Presley等 (1972)

级分	沉积物处理	形 态
1	25% 醋酸中含0.25M 盐酸羟胺	可交换态, 碳酸盐, 铁锰氧化物相, 酸可溶性硫化物
2	30% H ₂ O ₂ (加热)	有机质, 硫化物
3	HF-HClO ₄ 消化	硅酸盐碎屑矿物

Демина 等 (1978)

级分	海洋悬浮体处理	形 态
1	0.3 N次氯酸钠	有机态
2	按Chester等 (1967) 的处理法	非晶质的铁锰氧化物, 碳酸盐结合态
3	用无水氯化乙醇处理干样 (按Бурызовой等的方法)	晶出的氢氧化铁
4	HNO ₃ -HF-H ₂ SO ₄ 分解	岩成物质 (碎屑粘土矿物)

(1) 连续浸提法的精度: 一般取具有代表性的样品数个进行平行试验, 以判断每一个提取步骤及全部手续的精密密度。Tessler 等测定的两种沉积物, 当金属含量 5 倍于检出线以上时, 代表性的变易系数小于或等于10%。但也有个别元素在某些样品中会出现较大的偏差。另外, 一种常用的检验精度的方法, 就是用各个级分中金属含量的和与实际测得的金属总浓度比较, 计算其相对偏差。

(2) 化学试剂选择性鉴别的方法: 浸取试剂对于特定的地球化学相的选择性, 是连续浸提试剂的一个重要指标。为了估计被浸提的特定相的溶解程度以及残留相的抗浸取的程度, 可以考虑用两方面的证据来判断。①了解每一连续浸提液中溶解沉积物的组分, 即检验在各种浸取液中与痕量金属在一起的沉积物的组分。例如, 在某一浸取液中测定 Si, Al, S, 有机碳等组分的含量, 就能分别借以判断这一试剂的浸取对硅酸盐、硫化物和有机质是否有溶解作用及其作用大小。同样, 测定 Ca, Fe, Mn 等元素, 可分别推知这一试剂的浸取对于碳酸盐和铁锰氧化物的作用及其浸取的完全程度等。②了解经每一个试剂处理后沉积物组分上的变化。例如, 分别测定沉积物浸取前后的有机碳含量的变化, 就可说明浸取过程中有机质有无被浸取。用 X 射线衍射法分别检验浸取前后沉积物某些特征峰的变化, 就可说明浸提过程中某些矿物组分是否被破坏。例如, 若白云石衍射峰在浸取处理后消失了, 可证明沉积物

中的碳酸盐经浸取溶解得相当完全, 同样, 某种粘土矿物的衍射峰的变化, 可用来说明浸取液对粘土矿物的破坏情况等。文献曾用①, ②两种方法, 比较详细地考查了每一级分所用试剂的选择性。

4. 关于某些级分的选择和试剂性能的比较

(1) 可交换态级分: 很多试剂包括醋酸铵、醋酸钠和氯化镁等用来浸取交换态的金属, 其中醋酸铵在土壤和沉积物中应用得最广。但不少研究者指出, 这种试剂会分解碳酸盐。Tessler 比较了醋酸钠和氯化镁后认为, $MgCl_2$ 效果更好些。但即使是在河流沉积物中, 除 Mn 测得相对稍高的交换态外, 其它微量金属的交换态含量皆甚微, 往往低于检出限。因而在离子强度大得多且含有相当量 $MgCl_2$ 的海洋环境中, 我们认为单独测定这个级分的意义不大。实际上, Gupta 等用醋酸钠浸提的近岸沉积物中交换态的金属, 都只占该金属总量的千分之几以下。

(2) 碳酸盐结合态: 选择溶解沉积物中碳酸盐级分的试剂, 一般多用 1 M 醋酸或酸性醋酸钠溶液。Tessler 指出, 用 1 M 醋酸钠 (pH 为 5) 处理时, 沉积物中的碳酸盐是溶解得很完全的, 同时对硅酸盐和有机相则不起破坏作用, 因而该试剂是选择溶解碳酸盐的良好试剂。但在连续浸提过程中, 这个级分实际上还可能包含有相当量吸附态的痕量金属。看来在用中性 $MgCl_2$ 或其它试剂浸取过程中, 交换态的痕量金属不能完全解吸出来。

(3) 铁锰氧化物结合态金属: Gupta 等, 对两种常用试剂进行的对比表明, 在用低亚硫酸钠-柠檬酸钠溶液所得的浸取液中, 痕量金属的含量均比用盐酸羟胺-醋酸溶液所得的浸取液为低。Tessler 推测, 这是由于低亚硫酸盐作用形成金属硫化物沉淀的结果。用盐酸羟

胺-醋酸混合试剂对铁锰氧化相的提取, 则被证明是完全的, 且对有机质没有明显的浸取作用, 对硅酸盐的侵蚀也很微弱。

此外, 有的研究者用无水氯化乙醇处理干样来溶解“晶出的”氢氧化铁。

(4) 有机质结合态金属: 用酸化的 H_2O_2 氧化有机质应用广泛, 但氧化不完全。在相当程度上硫化矿物亦被浸取。若应用强酸的强氧化溶液则会严重地侵蚀硅酸盐矿物。

Gibbs (1977) 指出, 用次氯酸盐氧化河流悬浮体的有机质进行得很完全。Демкина 等将其用于海洋悬浮体, 其效力如何尚待验证。

除了考虑总的有机态, 有时为了研究的需要, 可单独提取某类有机物质, 如常用碱性溶液提取腐植酸、富啡酸等。

综上所述, 对于海洋沉积物, 用常用的浸提试剂所得水可溶态、可交换态的重金属与海洋沉积物中的总浓度相比, 可忽略不计。而在碳酸盐结合态级分中则可能含有相当量“交换态”的金属。因此我们认为, 从实用出发可将前两个级分与碳酸盐结合态合在一起浸提, 作为一个级分。这样, 一般的连续浸提可分为四个级分, 其中另外三个级分是铁锰氧化物结合态、有机质结合态以及残余结晶态。

自然, 发现选择性更佳的提取试剂, 以及对已提出的一些试剂的进一步验证, 都是今后的重要任务。

主要参考文献

- [1] 庞叔薇, 1980. 环境科学 3: 63.
- [2] 吴瑜端, 1978. 海洋与湖沼 9(2): 168.
- [3] 赵一阳, 1981. 地质学报 55(2): 118.
- [4] 竹松伸, 1978. *J. Ocean. Soc. Japan*. 34(6) 242—249. 吴景阳译, 1980. 海洋译丛 6: 63.
- [5] Goldberg, E.D. et al., 1958. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13: 153.