

渤海湾表层沉积物中的砷与铁、铝、 锰等元素的关系*

马锡年 李全生 沈万仁 张秀莲 何丽娟

(中国科学院海洋研究所)

渤海湾沉积物中的砷含量变动在 $8.8-18.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 其中约有三分之一与铝、铁、锰等元素的水合氧化物相结合^[1]。本文主要是讨论渤海湾沉积物中的砷与铝、锰、铁等元素间的关系。

为了解沉积物中水合氧化物对砷的关系, 除分析沉积物中铁、锰、钛和有机物外, 同时也分析了 Tamm 溶液^[2]可提取的铁、铝、锰和砷的含量。

采样和分析方法

沉积物样品是用抓斗式采样器采集的。采上来的泥去掉与金属接触的部分, 取中间比较干的样品。样品经真空干燥, 用玛瑙研钵研细, 使之都通过 100 目的筛, 然后装在聚乙烯小瓶中, 保存在干燥器里备用。

采集样品的站位如图1, 共 50 个(不包括各河道的站位)。

沉积物样品中砷的分析: 样品用 HNO_3 和 H_2SO_4 消解。在酸性条件下, As(V) 被 KI 和 SnCl_2 还原成 As(III) , 然后用无砷锌粒将 As(III) 还原成 AsH_3 , 用二乙基二硫代氨基甲酸银 (DDC-Ag) 的三乙胺-氯仿溶液吸收, 在 530nm 波长下分光光度测定^[3]。

沉积物中有机质的分析方法采用我国海洋调查的规范方法¹⁾。其中的铁、锰、钛用 X 射线荧光光谱分析^[4]。

可提取铁、铝、锰的提取分析: 称 2g 沉积物样品, 加 67ml Tamm 溶液, 振荡 10 小时 (Saunders 振荡 1 小时, 我们试验的结果表明, 1 小时提取不完全), 放置 14 小时, 然后转移到自制的聚四氟乙烯离心管中离心, 将离心液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。滤器及抽滤瓶是自制的, 全由聚四氟乙烯加工制成(水在聚四氟乙烯的表面不浸润, 很容易洗涤和转移, 见图 2)。用少量水洗涤离心管中的沉积物, 再离心、过滤, 将合并的滤液定容到 100ml。取 1 ml 用邻菲罗啉比色测定可提取铁。因草酸盐也能与铁络合, 为消除其干扰, 在配制铁的标准系列时也加入同量的草酸-草酸铵溶液。取 0.2ml 滤液, 用 8-羟基喹啉-氯仿萃取, 测定可提取铝。因草酸盐对测定铝有干扰, 加入高锰酸钾氧化草酸盐直至溶液中高锰酸钾略有剩余, 然后加入盐酸羟胺溶液还原过量的高锰酸钾和高铁离子, 再加 8-羟基喹啉, 最

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1036 号。

本文承黄润华、赵一阳、顾宏堪、范顺庭、郭如新等同志提出宝贵意见, 徐善民同志帮助鉴定沉积物类型, 李国民、潘增弟、王卫同志帮助计算结果, 孟昭宏同志帮助绘图, 均此致谢。

收稿日期: 1982 年 10 月 12 日。

1) 国家海洋局, 1979。海洋调查规范。

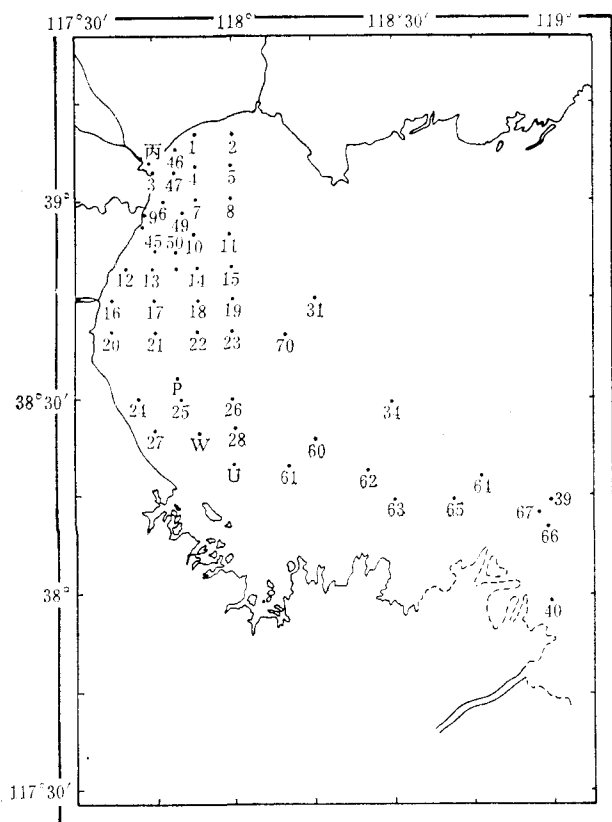


图 1 站位图

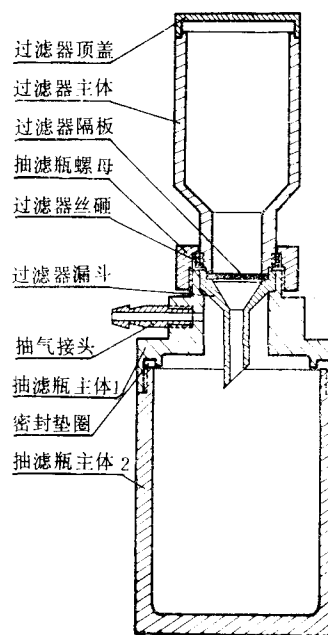


图 2 用聚四氟乙烯制的抽滤装置

后调节 pH 到 5 左右,用氯仿萃取,比色测定(萃取前加邻菲罗啉也可同时测定铁)^[7]。提取液中砷的分析如前所述,但样品不需消解,取滤液 30ml 进行分析。

原来打算将提取后的样品作 X 射线荧光能谱分析剩余的铁、锰,由二次测定的差值求可提取的铁、锰。由于测定铁的误差约为 1.4%,而铁在沉积物中的可提取部分只占百分之十几,用差减法误差太大,因而用比色法测定了提取液中的铁。可提取锰含量较高,约占总锰的三分之一左右,所以可提取锰的数据是用 X 射线荧光能谱仪测定提取前后沉积物样品中锰含量的差求得的。

结果和讨论

渤海湾表层沉积物中砷的分布如图 3,沉积类型的分布如图 4。从两图中可以看出,沉积物中砷的浓度与沉积物的粒度有关。黄河口、渤海湾西南部沿岸一带以及海河口多为粉砂质沉积,砷含量都比较低。沉积物为软泥的地区含砷量就比较高。介于二者之间的粉砂质软泥中砷含量也介于二者之间。这个结果与 Crecelius 研究普季特海峡 (Puget Sound) 所得的结果^[11]以及 Loring 研究 Fundy 湾的结果一致^[14]。由于各种岩石除页岩外,含砷量为 $1-2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,因而其风化形成的碎屑含砷量也不高。据报道,碎屑的平均含砷量是 $1.7\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[15]。

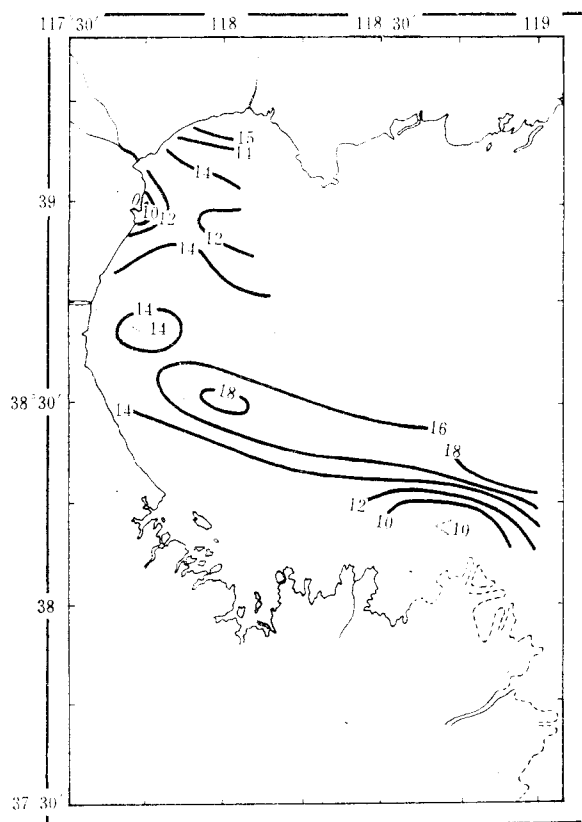


图3 渤海湾表层沉积物中砷的分布 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

渤海湾砷浓度最高处是26站, $18.1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该站远离京、津等工业城市的排污口(渤海湾西北角的永定新河、蓟运河、南排污河等), 而永定新河和蓟运河新闸外的沉积物含砷量是 $15.8\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 低于26站。这说明26站最高浓度的砷并非京、津地区排污所致。

廖先贵等¹⁾也曾测过渤海湾沉积物中的砷, 浓度最高处达 $30\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 其所处地理位置与本文是一致的。他们提出: “渤海湾南部砷浓度高是不是黄河的影响, 要进一步研究”。黄河水中悬浮物含砷较高^[6], 那么是不是黄河的影响呢? 我们采集了滨州黄河粉砂质沉积物的样品及河床上低洼处表层的一薄层软泥质沉积物(这种低洼处在黄河汛期刚过时是积水的, 由于蒸发, 水洼干涸, 水中最细的悬浮物形成一薄层软泥质沉积物, 平铺在粉砂质沉积物上), 同时也采集了黄河水样, 分析结果是: 粉砂质沉积物含砷 $10.0\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 软泥含砷 $16.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 水样离心后悬浮物含砷 $15.1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。陕北一带黄土含砷量平均是 $10.38\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[6]。26站和黄河口附近的64站, 沉积物砷含量分别是 18.1 和 $15.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 略高于黄河悬浮物中砷的含量 $15.1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 渤海湾沉积物中的砷大部分是陆地排水带来的。

根据沉积物的氧化还原性质, 渤海湾可以分成南北两部分: 南部的沉积物呈弱氧化

1) 《环境科学》编辑部编, 1981。京津渤区域环境研究报告第一辑, 104—113页。

间的相关系数表。除湾北部 32 个站的砷和锰、砷和钛的相关系数低于置信度 95% 的临界值外,其余各对因子都是相关的。在同一对因子中,湾南部各站比湾北部各站的相关系数高。如砷和铁的相关系数,湾南部为 0.892,而湾北部则仅 0.484。

表 2 渤海湾表层沉积物中 Tamm 溶液可提取的砷、锰、铁、铝间的相关系数表

	Mn		Al		Fe		Org	
	北 n = 32	南 n = 18	北 n = 32	南 n = 18	北 n = 32	南 n = 18	北 n = 32	南 n = 18
As	0.426	0.803	0.225	0.895	0.336	0.857	0.311	0.847
Mn			0.399	0.628	0.579	0.531	0.270	0.750
Al					0.910	0.948	0.850	0.898
Fe							0.793	0.841

表 2 是渤海湾表层沉积物中可为 Tamm 溶液提取的砷、锰、铁、铝的相关系数表。除了湾北部可提取铝和锰与砷以及锰和有机物的相关系数低于置信度 95% 的临界值外,其余各元素间的相关系数均超过置信度 95% 的临界值。

Tamm 溶液含 0.1 M 的草酸和 0.2 M 的草酸铵, pH 3.25, 原先用来研究土壤中与铁、铝有关的磷酸盐^[16]。Crecelius 用这个试剂研究普季特海峡沉积物中的砷^[11]。因为草酸盐能和多种金属络合,而 Tamm 溶液的酸度不高,不能破坏粘土矿的结构,只能溶解附着在沉积物表面的无定形的水合氧化物。所以我们把能被 Tamm 溶液溶解的砷定义为“被水合氧化物共沉淀的砷”。在铁、锰和铝的水合氧化物溶解时,共沉淀的砷也溶解到溶液中去了。当然,这种定义是有人为因素的。

氢氧化铁能定量地共沉淀砷的性质已被用在分析天然水中的砷时浓缩砷^[5,18]。无定形氢氧化铝在 pH 4.3—8.5 之间也能吸附砷酸盐(砷在海水中的主要存在形式是砷酸盐),吸附遵循 Langmuir 公式^[8]。

从表 2 可以看出,湾南部各元素间的相关系数都超过临界值,而湾北部的相关值就较低。这可能是因湾北部除受海河水系影响外,还受到滦河的影响,其物质来源比较复杂,而湾南部的物质来源主要是黄河。下面,我们将着重讨论南部的资料。

表 3 是经 Tamm 溶液提取后,其残渣中砷、铁、锰、钛的相关系数表。

表 3 渤海湾表层沉积物经 Tamm 溶液提取后残存的砷、铁、锰、钛间的相关系数表

	Mn		Ti		Fe	
	北 n = 32	南 n = 18	北 n = 32	南 n = 18	北 n = 32	南 n = 18
As	0.371	0.711	0.259	0.690	0.496	0.799
Mn			0.456	0.804	0.711	0.955
Ti					0.700	0.871

为进一步了解可提取的各元素间的相互关系,我们作了偏相关分析,结果如表 4。

表 4 渤海湾表层沉积物中,可提取的砷、锰、铁、铝和有机物间的偏相关系数表

	北 n = 32	南 n = 18		北 n = 32	南 n = 18
$r_{AsMn \cdot AlFeOrg}$	0.313	0.750	$r_{AsAl \cdot FeMnOrg}$	-0.224	0.355
$r_{AsFe \cdot AlMnOrg}$	0.087	0.384	$r_{AsOrg \cdot AlFeMn}$	0.292	-0.307
$r_{AlMn \cdot AsFeOrg}$	-0.144	-0.193	$r_{AlFe \cdot AsMnOrg}$	0.714	0.558
$r_{AlOrg \cdot AsFeMn}$	0.461	0.483	$r_{FeMn \cdot AlAsOrg}$	0.531	-0.448
$r_{MnOrg \cdot AlAsFe}$	-0.307	0.574	$r_{FeOrg \cdot AlAsMn}$	0.176	0.192

表中 $r_{AlFe \cdot AsMnOrg}$ 内有一个圆点“·”,圆点前的两个元素 Al 和 Fe 表示在进行相关研究的元素(变量),圆点后的元素 As, Mn 和 Org 则是对应着“保持”不变的元素。余类推。

从表 4 可以看出,虽然氢氧化铁能从水体中定量地共沉淀砷, $r_{AsAl \cdot FeMnOrg}^{(南)}$ 是 0.355, $r_{AsFe \cdot AlMnOrg}^{(南)}$ 是 0.384, 比较接近。 $r_{AsMn \cdot AlFeOrg}^{(南)}$ 是 0.750, 这说明可提取砷与水合氧化锰的比值,比铁或铝的比值更一致。不论在湾南还是湾北, $r_{AlFe \cdot AsMnOrg}$ 值都很高,分别为 0.558 和 0.714。

黄河水源保护办公室和北京大学地理系自然地理专业的同志曾研究过陕北和黄河口黄土中的砷,他们的结果是,黄土中与铝结合的砷占总砷的 29%,而与铁结合的砷占总砷的 9%,也说明铝和铁均能结合一部分砷。

比较表 4 和表 2 还可以看出,用单相关系数的大小来衡量一个复杂体系中两元素间的相互关系是不够的,因为其中包含了其它元素的影响。

Crecelius 研究普季特海峡沉积物中的砷时曾作出结论:砷和铝没有相关关系^[1]。我

表 5 各元素的复相关系数表

可 提 取 物		北 n = 32	南 n = 18
	$r_{Mn(Al, Fe, Org, As)}$ $r_{Al(Mn, Fe, Org, As)}$ $r_{Fe(Mn, Org, As, Al)}$ $r_{Org(Al, Mn, Fe, As)}$ $r_{As(Al, Mn, Fe, Org)}$	0.718 0.941 0.943 0.873 0.520	0.909 0.971 0.959 0.937 0.958
残 渣		北 n = 32	南 n = 18
	$r_{Mn(Ti, Fe, As)}$ $r_{Ti(Mn, Fe, As)}$ $r_{Fe(Mn, Ti, As)}$ $r_{As(Mn, Ti, Fe)}$	0.714 0.710 0.852 0.511	0.961 0.877 0.979 0.819
沉 积 物		北 n = 32	南 n = 18
	$r_{Mn(Ti, Fe, Org, As)}$ $r_{Ti(Mn, Fe, Org, As)}$ $r_{Fe(Mn, Ti, Org, As)}$ $r_{Org(Mn, Ti, Fe, As)}$ $r_{As(Mn, Ti, Fe, Org)}$	0.675 0.798 0.935 0.848 0.571	0.962 0.900 0.990 0.962 0.895

们的结果是,南区和北区不同,南区相关,北区不相关。另一个可能的原因是 Crecelius 没有做可提取铝和砷的相关分析,把结构中的铝和砷与附着在沉积物上的水合氧化物中的铝和砷都混在一起了。

复相关分析的结果如表 5。

复相关系数,如 $r_{Mn(Fe,Al,Org,As)}$,是把括弧中的四种元素看作一种元素。渤海湾南部的各项复相关系数都比较高,特别是可被 Tamm 溶液提取的各元素和有机物,复相关系数都大于 0.9。

由于渤海湾北部砷和其它元素的复相关系数不高,下面只列出湾南部表层沉积物中各项砷的回归方程。式(1)是总砷,(2)是可提取砷,(3)是沉积物经 Tamm 溶液提取后残渣中的砷。

$$As = 4.77 - 0.201Mn - 3.41Ti + 3.22Fe + 1.51Org \quad (1)$$

$$As = 1.23 + 0.928Mn + 9.43Al + 3.35Fe - 0.903Org \quad (2)$$

$$As = 4.97 - 1.27Mn - 3.84Ti + 3.62Fe \quad (3)$$

上述回归方程中铁、铝、钛和有机物以百分数表示,锰以 $\times 10^{-2}\%$ 表示,砷以 $\times 10^{-4}\%$ 表示。

从渤海湾南部表层沉积物中可提取砷的回归方程(2)可以看出,1000 μg 的锰可以共沉淀 9.28 μg 的砷,1000 μg 的铝可以共沉淀 0.943 μg 的砷,1000 μg 的铁可以共沉淀 0.335 μg 的砷,而 1000 μg 的有机物则要使 0.0903 μg 的砷解吸。式中常数项是 1.23,可能有两个来源:其一,把沉积物间隙水中的砷也被算作可提取砷;其二,与其它物质结合(或离子交换、吸着、吸附)的砷。或者说渤海湾南部表层沉积物可提取砷的平均值(4.75 $\mu g \cdot g^{-1}$)中,36.3%被可提取锰(平均 $1.85 \times 10^{-2}\%$)共沉淀,26.4%被可提取铝(平均 0.133%)共沉淀,25.7%被可提取铁(平均 0.363%)共沉淀,而有机物(平均 0.75%)则可使 14.3%的砷解吸,属于间隙水以及和其它物质结合(或离子交换、吸着、吸附)的砷占 25.9%。

从砷和铁的偏相关系数看,北部是 0.087,南部是 0.384,只有南部表层沉积中可提取砷和可提取铁的关系较好。但北部和南部的铝和有机物与砷的偏相关系数符号则相反。这说明在自然界中发生的共沉淀过程因条件而异,是十分复杂的。可能是因为北部沉积物中有机物含量较高(平均 1.06%),南部较低(平均 0.75%)。可提取铝和有机物的偏相关系数较高,南部为 0.483,北部为 0.461。而可提取铁和有机物的偏相关系数较低,北部为 0.176,南部为 0.192。北部可提取锰和有机物的偏相关系数是 -0.307。因此,在湾北部吸附有机物的是铝而不是铁和锰。吸附了一定量有机物的水合氧化铝不再能共沉淀砷($r_{AsAl \cdot FeMnOrg}^{(北)}$ 为 -0.224)。

综上所述,我们认为:沉积物中可提取砷是被锰、铁、铝等水合氧化物和有关物质共沉淀或以其它形式结合的,其含量是各项分量的和。可用 $As = b_0 + \sum b_i X_i$ 表示。

Spencer 和 Sachs^[17] 以及 Feely 和 Massoth^[12] 曾研究过悬浮物中钛、铁、锰等元素和铝的比值,说明这些元素是与铝硅酸盐有关的。我们从 Tamm 溶液提取后沉积物上残存的铁、锰、钛的偏相关分析得到的结果是,铁与锰、铁与钛的偏相关系数较高,这表明它们在矿物中是共生的。

总之,渤海湾沉积物中的砷大部分是陆地排水的悬浮物带入的(包括一部分铁、铝、锰

的水合氧化物共沉淀的砷), 河口或海洋环境中形成的锰、铝和铁的水合氧化物从水中共沉淀而来的砷只是其中的一小部分。根据偏相关分析, 在渤海湾南部表层沉积物中水合氧化锰共沉淀的砷最多, 其次是铝和铁的水合氧化物; 沉积物中可提取铝和铁的偏相关系数无论在湾北部抑湾南部都很高, 是个有趣的现象; 经 Tamm 溶液提取后沉积物中残存的铁与锰、钛、砷的偏相关系数及复相关系数 $r_{Fe(Mn, Ti, As)}$ 都较高, 可能因为它们在铝硅酸盐中是共生的。

参 考 文 献

- [1] 李全生、沈万仁、马锡年, 1984。渤海湾砷的研究。山东海洋学院学报 **14**(2): 27—39。
- [2] 李全生、马锡年、沈万仁、张秀莲、何丽娟, 1984。渤海湾表层沉积物中几种化学成分的研究。海洋科学(待刊稿)
- [3] 李 延、朱校斌、胡兆彬, 1982。渤海湾底质间隙水的地球化学特征及其污染状况。海洋与湖沼 **13**(5): 414—423。
- [4] 张秀莲、何丽娟, 1982。X 射线荧光光谱在海洋沉积测定中的应用。海洋科学 **22**: 53—55。
- [5] 郝恩良、鄂学礼、柳丕尧, 1981。海水中微量砷的比色测定——正交试验法对实验条件的选择。海洋湖沼通报 **9**: 14—21 页。
- [6] 黄河水源保护办公室、北京大学地理系自然地理专业, 1980。黄河水中砷的来源等问题的初步研究。区域环境学术讨论会文集(1977)。科学出版社, 46—54 页。
- [7] 日本分析化学北海道分会编, 孙铁珩译, 1975。水的分析。中国建筑工业出版社出版, 244, 251 页。
- [8] Anderson, M. A., J. F. Ferguson and J. Gavis, 1976. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *J. Coll. Inter. Sci.* **54**: 392—399.
- [9] Andreae, M. O., 1978. Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. *Deep-Sea Res.* **25**: 391—402.
- [10] Bowen, H. J. M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, pp. 239—240.
- [11] Crecelius, E. A., M. H. Bothner and R. Carpenter, 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *Environ. Sci. and Tech.* **9**: 325—333.
- [12] Feely, R. A. and G. J. Massoth, 1981. Major- and traceelement composition of suspended matter in the North-east Gulf of Alaska: Relationships with major sources. *Marine Chemistry* **10**: 431—453.
- [13] Ferguson, J. F. and J. Gavis, 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.* **6**: 1259—1274.
- [14] Loring, D. H., 1979. Baseline levels of transition and heavy metals in the bottom sediments of the Bay of Fundy. *Proc. N. S. Inst. Sci.* **29**: 335—346.
- [15] Neal, C. H. Elderfield and R. Chester, 1979. Arsenic in sediments of the north Atlantic Ocean and the eastern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **7**: 207—219.
- [16] Saunders, W. H., 1965. Phosphate retention by New Zealand soils and its relationship to free sesquioxides, organic matter, and other soil properties. *N. Z. J. Agr. Res.* **8**: 30—57.
- [17] Spencer, D. W. and P. L. Sachs, 1970. Some aspects of the distribution, chemistry and mineralogy of suspended matter in the Gulf of Maine. *Mar. Geol.* **9**: 117—136.
- [18] Nakashima, S., 1978. Flotation of sub-microgram amounts of arsenic coprecipitated with iron (III) hydroxide from natural waters and determination of arsenic by atomic absorption spectrophotometry following hydride generation. *Analyst* **103**: 1031—1036.

THE RELATIONSHIPS BETWEEN ARSENIC AND OTHER ELEMENTS (IRON, ALUMINIUM, MANGANESE ETC) IN SURFACE SEDIMENTS OF BOHAI BAY*

Ma Xinian, Li Quansheng, Shen Wanren, Zhang Xiulian and He Lijuan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

Fifty surface sediment samples from the Bohai Bay were determined for total As, Fe, Mn, Ti and organic matter. After extraction of the sediments with Tamm solution (a mixture of oxalic acid and ammonium oxalate) As, Al, Fe and Mn in the extracts and As, Mn, Fe and Ti in the residues were also determined.

The distribution of total arsenic in the sediments of the Bohai Bay shows that arsenic contents are related to the type of sediment: lower in silty sediments, higher in muddy sediments.

The arsenic in sediments of the Bohai Bay is mainly derived from suspended matter in river and other effusion from land, or coprecipitated with hydrous oxide of iron, aluminium and manganese from sea water.

The Bohai Bay may be divided into two parts according to Eh: ranging from 0—-50 mV in the north and 0—+70 mV in the south.

The multiple correlation coefficients of extractable elements in the surface sediments of the Bohai Bay are higher in the south part than in the north: $r_{As(Fe, Mn, Al, Org)}$ being 0.819 in the south, and 0.511 in the north (Table 5).

Extractable As in the south of the bay may be expressed as a regression equation:

$As = 1.23 + 0.928 Mn + 9.43 Al + 3.35 Fe - 0.903 Org$. where, As in $\times 10^{-4}\%$, Mn in $\times 10^{-2}\%$, Al, Fe, and Organic matter in %. The regression equation shows coprecipitations of 1000 μg of Mn, Al, and Fe with 9.28 μg , 0.943 μg and 0.335 μg As respectively.

The partial correlation coefficients of the extractable As, Al, Fe and Mn is also higher in the south than in the north (Table 4), with $r_{AlFe \cdot AsMnOrg}$ being the highest.

Because of the Partial and multiple correlation coefficients of Fe, Ti, Mn and As in residues of sediments extracted by Tamm solution being higher, it appears to be that they are intergrowth in aluminosilicates.

* Contribution No. 1036 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.