

椒江河口沉积物 As、Hg 黄铁矿矿化程度及其生物有效性

叶思源¹⁾, 钟少军²⁾, 丁喜桂¹⁾, 袁红明³⁾

1) 青岛海洋地质研究所, 山东青岛, 266071; 2) 中国科学院海洋研究所, 山东青岛, 266071;
3) 中国海洋大学, 海洋地球科学学院, 山东青岛, 266100

内容提要: 本文利用取自浙江椒江河口3个未扰动柱状沉积物样, 进行了孔隙水化学测试、固相沉积物的活性分量与黄铁矿分量的分级提取和测试, 结果表明: Hg 主要以黄铁矿态形式存在于沉积物中。As 在有机碳较高的河口区潮上带和沉积速率较慢的潮下带主要以黄铁矿形态存在[DTMP(degree of trace metal pyritization, 痕量元素黄铁矿矿化程度) > 50%], 而在中潮带 As 的黄铁矿矿化程度略低(DTMP 均值为 40.99%), 研究区 DOP(Fe 的黄铁矿矿化程度) 值普遍较低(< 35%), Mn-DTMP 低于 3.32%。从而揭示了浙江椒江河口沉积物在数厘米以下, 毒性痕量元素 Hg 和 As 被高度黄铁矿矿化的规律性, 并指出在遇有海事活动或风暴潮事件对海底沉积物进行扰动时, 河口沉积物与充氧的海水反应, 高度黄铁矿矿化的痕量元素会转变成活性态, 从而导致近海生态系统的毒性事件。

关键词: 沉积物; 痕量元素; 活性态; 黄铁矿态; 生物有效性; 椒江河口

沉积物中的黄铁矿是海水中许多痕量元素的重要归属(Boulegue et al., 1982; Neretin et al., 2004), 痕量元素在环境中的迁移、转化和寄宿过程具有十分重要的意义(Moore et al., 1988; Skei et al., 1988; Lord et al., 1992; Yu et al., 2001)。此外, 痕量元素在铁的硫化物中发生的类质同像置换会减小固体的活性(Stumm et al., 1981, 叶思源, 2006a), 从而控制还原性水体的痕量元素浓度。虽然近海沿岸沉积物富含自生的黄铁矿, 但是, 很少有直接的证据证明痕量元素与该矿物的相关性。一般地, 在入海口(河口)沉积物中, 由于污染物带来的有机质通常较高, 存在着零价态的硫或多硫化物, 可将酸可挥发硫化物(AVS)转化成黄铁矿, 此矿物一旦被埋藏, 其地球化学性质是稳定的, 此时黄铁矿及其共沉淀作用形成的痕量元素会永久地存在于固相沉积物中, 在氧化还原条件稳定的情况下不参与水—沉积物—生物系统的循环。但是还原沉积物在遇有任何物理扰动暴露于富氧的海水时, 这部分稳定存在于沉积物中的痕量元素会释放到其上覆的水柱中, 参与生物地球化学循环。事实上, 海底沉积物黄铁矿形成总是强烈地取决于其所处环境的还原特征(Berner, 1980), 并且, 痕量元素结合到黄铁矿的比例亦取决

于这种还原特征。

根据测试的痕量元素的活性分量与黄铁矿分量定义了痕量元素黄铁矿矿化度(DTMP)(Huerta-Diaz 和 Morse, 1990; Huerta-Diaz et al., 1990):

$$DTMP = \frac{\text{黄铁矿-Me}}{\text{黄铁矿-Me} + \text{活性-Me}} \times 100\%$$

式中, 黄铁矿-Me 和 活性-Me 分别为金属元素的黄铁矿分量(或称金属元素的黄铁矿结合态浓度)和元素的活性分量(或称元素的活性态浓度)。当元素为 Fe 时, 该式表示了 Fe 的黄铁矿矿化度(DOP)。通过 DTMP 与 DOP 的比较, 可以建立痕量元素从活性态向黄铁矿态转化与 Fe 发生这种转化的关系。

然而, 在中国河口和海湾以往的研究中大多数工作聚焦于痕量元素总量的研究(殷效彩等, 2001; 丘耀文等, 2005), 偶尔见有痕量元素与酸可释放硫(AVS)关系的研究(张向上等, 2003; 叶思源等, 2006b), 沉积物痕量元素的活性态与黄铁矿态研究更是少见。鉴于此, 本次研究了采集于浙江椒江河口潮间带3个未扰动沉积物柱状样, 采用分级提取技术研究沉积物中与黄铁矿有关的痕量元素, 此研究的目的在于剖析河口区柱状沉积物剖面上痕量元素 As 和 Hg 的活性态和黄铁矿态浓度的分布规律、

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号 40642009)的成果。

收稿日期: 2007-03-07; 改回日期: 2007-05-18; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 叶思源, 女, 1963年生, 研究员, 博士。主要从事近海生态地球化学研究。通讯地址: 山东青岛福州路62号, 青岛海洋地质研究所; 电话: 0532-85755811; 传真: 0532-85720553; Email: siyuanye@hotmail.com。

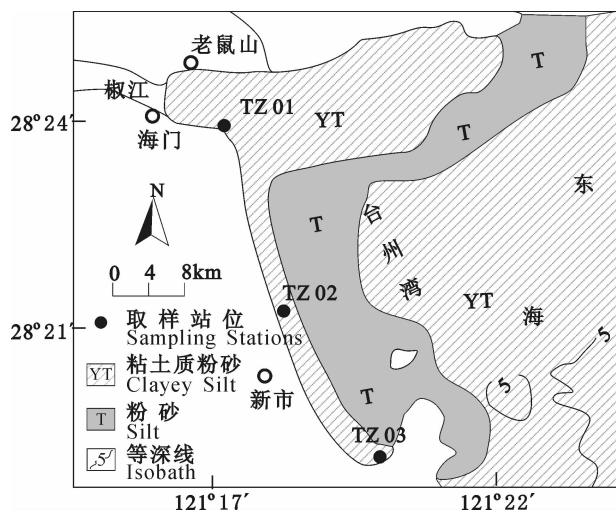


图1 采样位置图

Fig. 1 Sampling stations

控制因素及其生物有效性意义。

1 材料与方法

浙江省台州湾是主要的化工污染区,污染物随椒江口排入(图1)。在椒江口以南依次分布有粘土质粉砂和粉砂。3个柱状样(TZ01、TZ02和TZ03)分别于2003年12月采自浙江台州湾椒江口潮间带(图1),是用长50cm(管径7cm)的PVC管插入沉积物中,并在现场进行密封后垂直送回实验室保存于低温冰箱中。柱状样长度分别为:30、40和40cm。所有的样品均属粉砂或泥质粉砂。在室内以2cm的间距取样,样品一部分进行离心以获得孔隙水,另外从每个样品中称取约2g样品冷冻干燥后,

进行消化,提取两种从操作意义上定义的元素结合形态,具体提取步骤如下:

(1) 活性有效态(简称:活性态)提取:用盐酸1M的HCl消化16h,并伴随着连续振荡。通过这一步骤得到相态为晶质和非晶质的铁锰氧化物、碳酸盐和含水铝硅酸盐。并且包括可交换元素、元素的硫化物(不包括黄铁矿)以及与碳酸盐有关的组分。

(2) 硅酸盐结合态(简称:硅酸盐态):用HF消化16h,并连续振荡,再加上5g硼酸重新溶解沉淀的氟化物。这一分量主要由粘土矿物组成,也包含其他粒级的硅酸盐碎屑。

(3) 黄铁矿结合态(简称:黄铁矿态):采用HNO₃消化上一步骤的剩余固体2h而获得。该结合态包括与黄铁矿结合的微量元素。

由于第二步所提取的硅酸盐态元素不参与早期成岩作用,元素的迁移活动属非生物有效的,因此不对其提取液进行化学测试。而活性态与黄铁矿态的总和(HCl-Me + pyrite-Me)被视为是生物有效的。

孔隙水:是由沉积物经过离心分离得到的,其具体是用型号为LXJ-II B的低速大容量多管离心机以3000 r/min的速度离心15 min后取离心水,酸化后冷冻保存。

上述获得的消化液和孔隙水由国家地质实验测试中心分析。其中沉积物消化液Fe和Mn由等离子光谱(TJA-IRIS-Advantage)检测,其结果的检测精度<5%;Hg和As由等离子质谱(TJA-PQ-Excell)检测,精度<10%。孔隙水中的Hg和As由原子荧光(AFS-230)检测,Fe和Mn由等离子质谱(TJA-

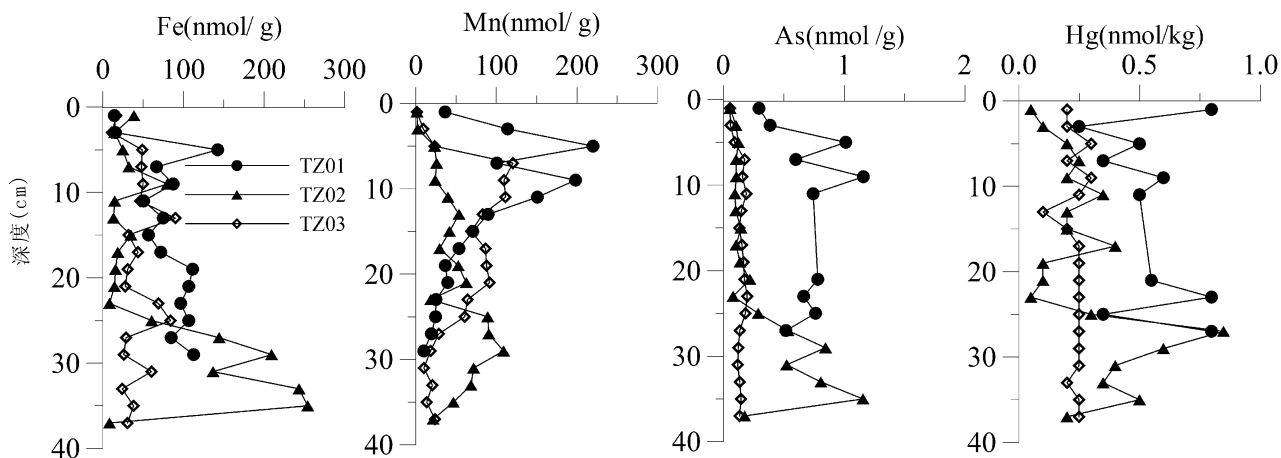


图2 柱状沉积物孔隙水浓度分布(TZ01、02、03柱)

Fig. 2 Porewater concentrations of cores TZ01, 02, 03 from Jiaojiang Estuary

PQ-Excell)检测,精度 < 10%。

2 结果

2.1 孔隙水化学特征

柱状沉积物孔隙水浓度剖面见图2。由图可知: TZ01 柱状沉积物孔隙水可溶元素浓度较其他两个的高,柱状样 TZ02 在 24cm 以下有较高的元素浓度分布, TZ03 在 6~26cm 之间 Mn 有较高的浓度分布。

2.2 沉积物基本特征

沉积物化学形态特征列于表1。从表1可以看出:

(1) 同一柱状样不同元素的化学行为表现为: Hg 主要以黄铁矿形态存在,仅含少量的活性组分, As 在活性态和黄铁矿态中的分布量值不具明显的规律性。但是 Mn 和 Fe 主要以活性态存在,特别是 Mn 在黄铁矿中的分布最多只占 3.32%。4 个元素的黄铁矿化程度 DTMP 递降序列为 Hg > As > Fe > Mn。

(2) 相同元素在不同柱状沉积物中行为表现可归结为: Hg 的黄铁矿含量在高潮带和低潮带上的两个柱状样的分布浓度相当高,但在中潮带 TZ02 柱状沉积物中的分布显著降低,但其均值仍然较高 (> 78%)。As 的黄铁矿形态分量在 3 个柱状样中的分布相对较小,其平均 DTMP 值为 64.28% (TZ01)、40.99% (TZ02) 和 53.79% (TZ03)。

2.3 固相沉积物垂向化学剖面

2.3.1 Fe 和 Mn

沉积物 Fe 和 Mn 的活性态与黄铁矿态分量垂向上的分布如图3所示。Fe 和 Mn 主要以活性态为主,特别是 Mn 的活性态浓度值十分高。从图3可

知柱状样 TZ01 的活性铁分量较高,且随深度增加而增高。相应地其黄铁矿态分量在 0~10cm 处分布值较低,该柱 > 10cm 后 Fe 的黄铁矿分量明显增加,最高可达 52.64 $\mu\text{mol/g}$ 。从图3的 TZ02 和 TZ03 柱状沉积物的 Fe 的活性态与黄铁矿态分量在剖面上很浅的位置(大约在 2cm 左右)可见有明显的黄铁矿分量分布,该 2 柱的黄铁矿分量的垂向分布较 TZ01 柱状样的高,其最高值可达 80.53 $\mu\text{mol/g}$ 。

2.3.2 Hg 和 As

该 3 个柱状样的活性态分量 As、Hg 随深度的增高均呈降低变化态势,而它们的黄铁矿态分量随深度的增加略有增高(图3),但并不明显。

2.3.3 DOP 与深度的变化关系

图4绘制了 DOP 在垂向上的分布, DOP 在该 3 个站位的柱状剖面上均保持较低水平 (< 35%), 处于潮上带的 TZ01 柱在上部 0~17cm 处 DOP 随深度增加而增大,至 17cm 处稳定在一个较高的值,其下略呈降低的变化趋势,变动幅度较上部大。位于潮间带中部的 TZ02 柱在 4cm 处便获得了与 TZ01 柱 17cm 处相当高的 DOP 值,除了在 0~17cm 之间有剧增剧减的变动外,其变动态势与 TZ01 柱相似或稳定在 20% 左右。而处于潮下带的 TZ03 柱,在表层 2cm 处便获得了 > 20% 的 DOP 值。该柱状样垂向上的变化为: 在 0~6cm 处 DOP 随深度增加减小,在 6~18cm 处呈递增的变化规律,其下又呈递减变化,但总体上略有下降。

3 讨论

3.1 痕量元素黄铁矿矿化的主控因素

在还原条件下, Fe^{3+} 和 Mn^{4+} 颗粒会被溶解和还原成 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 。该还原态的组分一部分向上迁

表1 椒江口沉积物痕量元素黄铁矿矿化程度

Table 1 Trace metals pyritization in sediments of Jiajiang Estuary

| | | 活性态 | | | | 黄铁矿态 | | | | DTMP | | | |
|------|-----|--------|-------|-------|------|-------|------|--------|------|-------|------|-------|-------|
| | | Fe | Mn | As | Hg | Fe | Mn | As | Hg | Fe | Mn | As | Hg |
| TZ01 | 最大值 | 184.62 | 16.06 | 35.99 | 0.09 | 52.64 | 0.39 | 122.51 | 0.42 | 23.75 | 2.61 | 87.92 | 99.66 |
| | 最小值 | 68.18 | 6.00 | 6.85 | 0.00 | 4.14 | 0.03 | 9.52 | 0.27 | 2.65 | 0.23 | 24.66 | 77.71 |
| | 平均值 | 148.34 | 12.63 | 18.35 | 0.02 | 20.17 | 0.17 | 39.45 | 0.31 | 10.87 | 1.34 | 64.28 | 94.87 |
| TZ02 | 最大值 | 187.38 | 19.27 | 39.87 | 0.94 | 80.53 | 0.52 | 33.27 | 0.36 | 34.12 | 3.17 | 62.30 | 99.66 |
| | 最小值 | 123.17 | 11.26 | 18.01 | 0.00 | 4.85 | 0.03 | 10.94 | 0.11 | 2.88 | 0.19 | 22.88 | 22.39 |
| | 平均值 | 155.90 | 15.82 | 31.49 | 0.12 | 28.63 | 0.20 | 21.96 | 0.28 | 14.01 | 1.24 | 40.99 | 78.16 |
| TZ03 | 最大值 | 158.73 | 15.71 | 23.98 | 0.04 | 64.96 | 0.47 | 29.95 | 0.39 | 31.30 | 3.32 | 64.08 | 99.75 |
| | 最小值 | 138.30 | 12.54 | 16.79 | 0.00 | 6.54 | 0.06 | 15.99 | 0.27 | 4.25 | 0.45 | 42.13 | 87.50 |
| | 平均值 | 145.67 | 13.62 | 20.31 | 0.01 | 33.68 | 0.28 | 23.98 | 0.33 | 17.80 | 2.01 | 53.79 | 96.73 |

移,在水—沉积物界面处形成 Fe 和 Mn 的氧化物而再次沉淀,另一部分溶解的组分能向下迁移而形成一硫化铁(如四方硫铁矿或非晶质 FeS)或者黄铁矿。在此溶解和沉淀过程中,对于氧化条件下的沉积物,氧化态元素通常被溶解并与 Fe 和 Mn 氢氧化物发生共沉淀;对于还原条件下的深部沉积物该溶

解的元素与 Fe 的硫化物发生共沉淀。因此,一部分最初贮存于氢氧化物的痕量元素,可通过孔隙水向黄铁矿方向转移,因此在近海沉积物广泛分布的黄铁矿便是痕量元素的最终归宿。

一般地, Mn 主要与碳酸盐或铁的氢氧化物有关,且以氢氧化物形态、碳酸锰 ($MnCO_3$) 的形式出

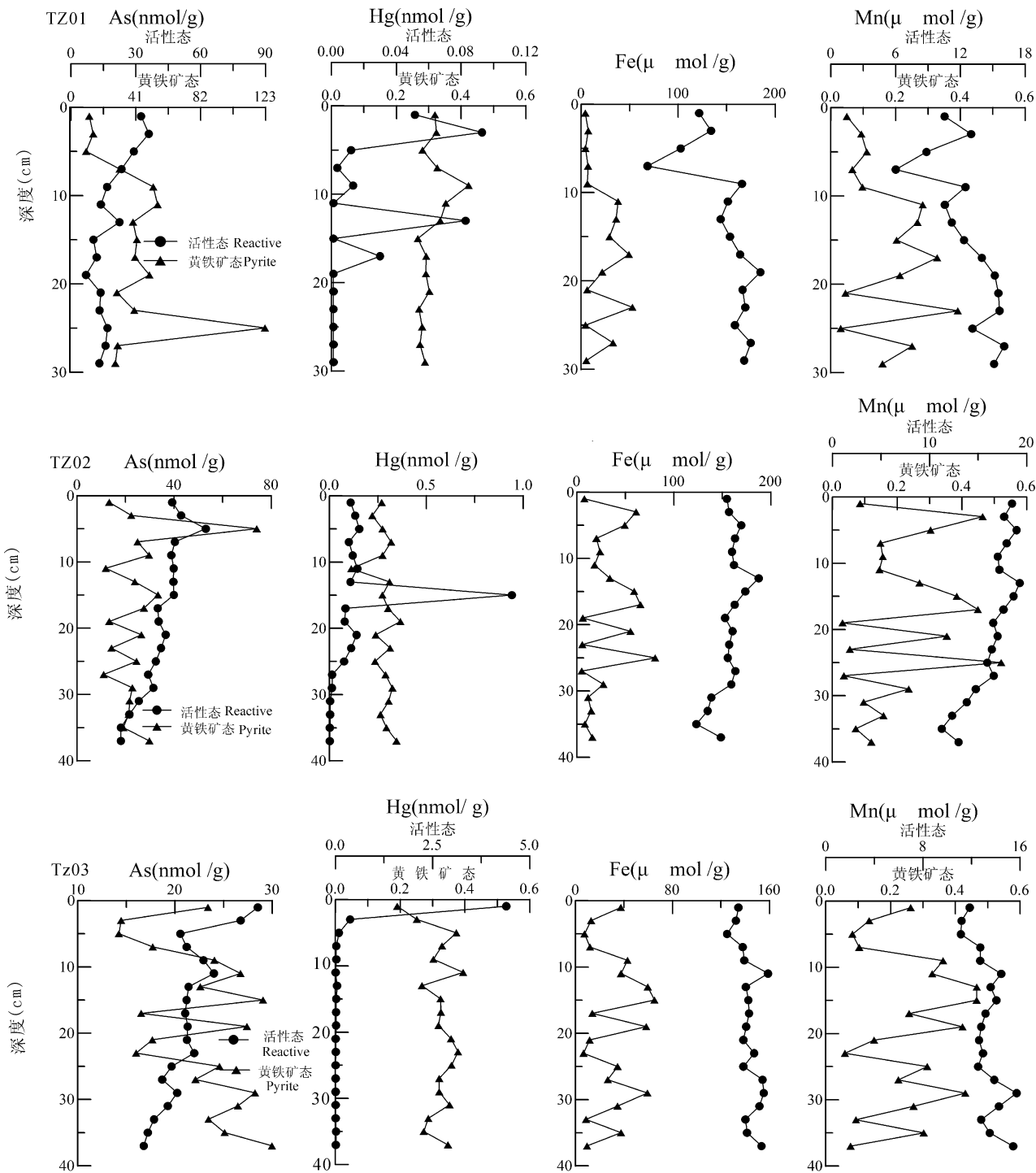


图3 痕量元素活性态和黄铁矿态浓度随深度变化

Fig. 3 Reactive and pyrite trace metal concentrations for the sediments from Jiaojiang Estuary

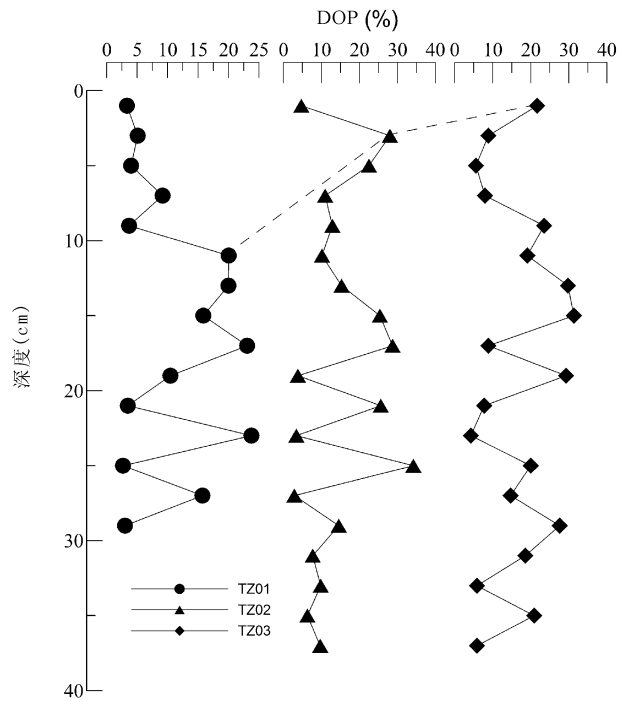


图4 黄铁矿矿化度(DOP)在沉积物垂向剖面上的分布

Fig. 4 The degree of pyritization(DOP) vs. sediment depth for the Jiaojiang estuary sediments cores

现,因为根据孔隙水成分的计算得知,孔隙水中的 $MnCO_3$ 是过饱和的(鲁静等,2006)。研究区Mn的黄铁矿矿化程度低(通常 $<5\mu mol/g$)与世界其他的研究是一致的(Huerta-Diaz, 1990; Huerta-Diaz et al, 1992)。在近海沉积物中Mn不仅以活性态形式存在,而且Mn的活性态浓度在距表层大约6cm以后随着深度的增高而降低,此规律在TZ02柱状样中都得到证明(图3),但TZ01和TZ03柱状沉积物活性态Mn的分布规律与上述的相反。沉积物中活性态Mn的贫化有时是由于还原环境中的Mn移动后向上迁移,最后被圈闭在表层被氧化或向水柱中释放,从图2可知沉积物上部孔隙水Mn的浓度可高于 $0.2\mu mol/g$ 。

痕量元素Hg和As在黄铁矿中转移是有条件的,特别是As的黄铁矿分量在3个柱状样中的分布由大到小依次为TZ01>TZ03>TZ02,与该3个柱状样取样位置所处水环境中 HCO_3^-/Cl^- 分布规律一致(叶思源等,2006b),指示痕量元素向黄铁矿中转移需要有较多的陆缘淡水的输入。此现象所隐含的原因是:通常陆缘输入的淡水携带较多的有机物,可作为硫酸盐的还原动力,可产生黄铁矿形成所需的单硫化物。因此,分布于河口最近的TZ01柱状沉积

物有较高的As-DTMP(表1)。而分布于低潮带的TZ03柱状样,虽然远离河口,但是由于该地有小的排污染管道, HCO_3^-/Cl^- 指示该地水域受淡水影响较TZ02的高,因此As在TZ03柱状沉积物中的黄铁矿矿化程度较TZ02的高并不奇怪。此外,由于低潮带沉积速率相对河口的低,有利于TZ03柱状沉积物痕量元素发生黄铁矿矿化过程。

而孔隙水中较高的可溶元素浓度对形成相应组分的黄铁矿态分量有重要的意义。观察图3的TZ02柱状沉积物As的黄铁矿分量,则呈活性态分量大于其对应的黄铁矿分量,这与该柱上部孔隙水中As的浓度较低(图2)有关。

痕量元素进入黄铁矿形成的主控因素应该包括沉积物所处潮位的空间分布。处于不同沉积环境的沉积物黄铁矿矿化度(DOP)发生剧增的深度由大到小的顺序为TZ01>TZ02>TZ03(图4),此序列与As的黄铁矿态的剧增深度相一致(图3)。即由高潮带至低潮带发生黄铁矿矿化作用的深度依次变浅。

3.2 痕量元素黄铁矿矿化程度分析

图5按不同元素绘制了各站位DOP与DTMP散点图,从图可观察到:Hg在3个柱状样中都分布有十分高的DTMP均值($>78\%$)(表1),特别是在黄铁矿矿化有利的01和03站位上其对应的2柱子的DTMP值绝大部分 $>95\%$,而在不利于黄铁矿形成的中潮带02站位所在海区,其Hg-DTMP值也可高达75%左右。As只有在黄铁矿条件较为有利的01站位条件下才有较高的DTMP分布,一般分布于75%左右,而其他两个站位的柱子As-DTMP值主要分布于25%~75%之间。As、Hg的DTMP值与DOP无线性关系,但大部分点分布于对称线上方。Mn-DTPM与DOP具有较强的相关性,但Mn-DTPM值普遍低,分布于对称线之下方,紧贴着横坐标(DOP坐标),Mn-DTMP量值通常 $<3\%$ 。

显然,该相关点群揭示了地球化学的物源问题。若As和Hg来自氧化铁的吸附部分,其DOP与DTMP构成的点应分布于对称线附近,由此判断As和Hg不仅是来自氧化铁(黄铁矿形成的主要物源),它绝大部分来源还应该是有机物质。此外,溶解的还原态As亦有贡献,特别是在河口的01站位含较高的溶解As(图2)。Mn有着不同的地球化学过程,大部分活性态Mn是以 Mn^{4+} 的氧化物进入沉积物,并且在沉积物中形成 H_2S 之前经历着早期的还原作用,便导致了沉积物中 Mn^{2+} 主要以碳酸盐形式

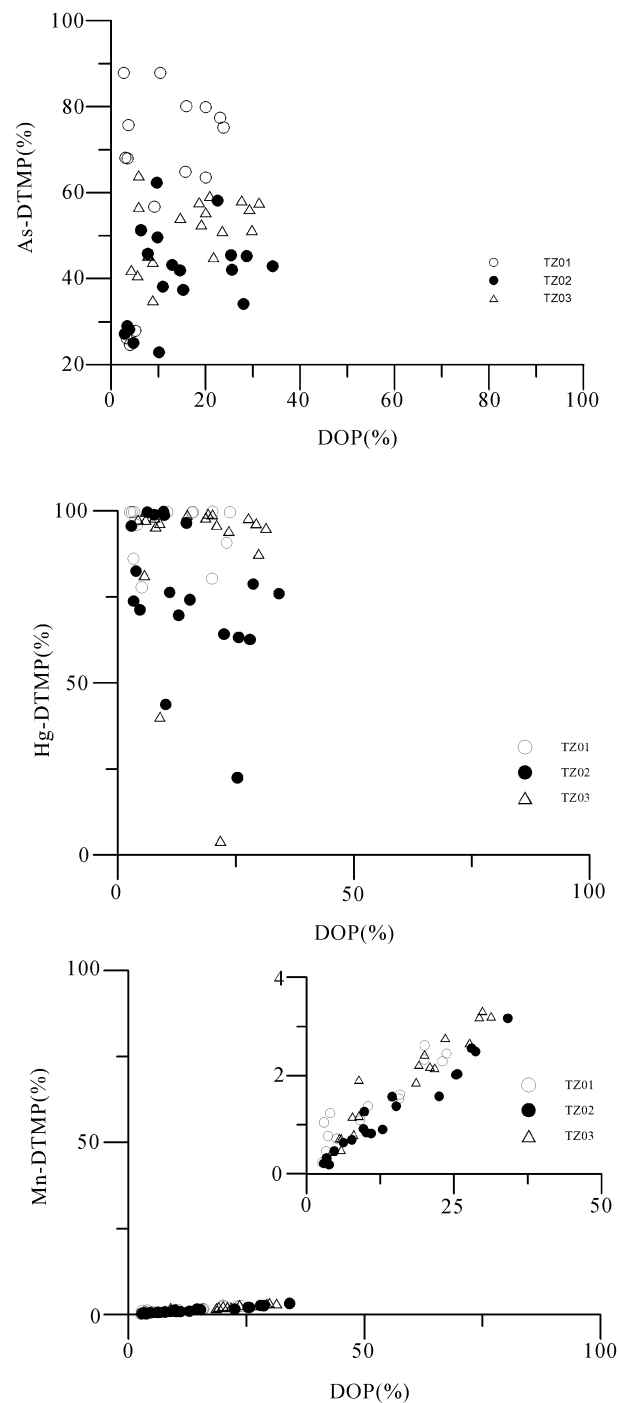


图5 痕量元素 As、Hg、Mn 黄铁矿矿化度 DTMP 与黄铁矿矿化度 DOP 之间的相关

Fig. 5 Degree of trace metal pyritization (DTMP) of As, Hg and Mn as a function of DOP for the Jiaojiang estuary sediments cores

存在。研究区存在着可检出的菱锰矿方解石和 Ca-Mn 白云石可证明此观点。因此大部分 Mn 将不易形成硫化物矿物。然而溶解的 Mn 可吸附于 FeS

相,最终被黄铁矿矿化(Kornicker et al., 1991; Arakaki et al., 1993)。但是在 DOP 大于 40% 时, Mn-DTMP 随深度增加会迅速增加。这一行为的可能解释是,在沉积物处在较高的 DOP 值时,随着非晶质成分在沉积物中的贫化,由非晶质和晶体组成的活性铁会抑制还原作用,这样在沉积物孔隙水中的溶解的硫化物浓度和 Mn^{2+}/Fe^{2+} 比值将增高。

4 结论

(1) As 和 Hg 的黄铁矿矿化度 DTMP 通常高于 50%, 尤其 Hg 可高达 99%, Mn 的最低, 研究区 DOP 普遍较低(2% ~ 34%)。椒江河口的较高的 As 和 Hg 的黄铁矿矿化度与较低的 DOP 揭示了 As 和 Hg 来源不同于 Fe, 其主要来源为由椒江河口排放的工业废弃物中的有机相物质, 抑或是水-沉积物界面处的 Mn 的氧化物的分解和来源于孔隙水中的同名组分。

(2) 对于 Fe、Mn 及痕量元素不同形态及孔隙水浓度在该 3 个柱状样的空间变化表明河口沉积物痕量元素进入黄铁矿形成的主控因素有三: ① 有机质含量大小; ② 硫酸根的还原率和沉积速率; ③ 是否存在可测出的可溶性痕量元素; 以及④所处潮位。

(3) 在河口区数厘米以下的沉积物中 As 和 Hg 发生了黄铁矿矿化作用。

参 考 文 献 / References

- 鲁静, 李广玉, 叶思源. 2006. Pb、Zn、Cd 和 Cr 等元素的生物有效性研究——以胶州湾水生系统为例. 地球学报, 27(6): 603 ~ 608.
- 丘耀文, 颜文, 王肇鼎, 张干. 2005. 大亚湾海水、沉积物和生物体中重金属分布及其生态危害. 热带海洋学报, 24(5): 69 ~ 76.
- 叶思源, 武强, 钟少军, 周永青, 鲁静. 2006a. 青岛胶州湾沉积物痕量元素黄铁矿矿化程度及其剖面类型. 地球科学, 31(2): 175 ~ 181.
- 叶思源, 周永青, 丁喜桂. 2006b. 浙江椒江口潮间带沉积物痕量金属的活性态分布特征及其生物有效性. 吉林大学学报(地球科学版), 36(4): 592 ~ 598.
- 殷效彩, 杨永亮, 余季金, 王以勤. 2001. 胶州湾表层沉积物重金属分布研究. 青岛大学学报, 14(1): 76 ~ 80.
- 张向上, 张龙军, 吴玉科. 2003. 潮间带沉积物中重金属的 AVS 归一化研究. 青岛海洋大学学报, 33(3): 420 ~ 424.
- Arakaki T and Morse J W. 1993. Coprecipitation and adsorption of Mn²⁺ with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 9 ~ 15.
- Berner R A. 1970. Sedimentary pyrite formation. Amer. J. Sci., 268: 1 ~ 23.
- Berner R A. 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton; Princeton Univ. Press.
- Böttcher M E. 1998. Manganese (II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite—calcite solid solutions from aqueous solutions. Mar. Chem. 62: 287 ~ 297.
- Boulegue J, Lord C J, Church T M. 1982. Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the porewaters of Great Marsh, Dela-

- ware. *Geochim. Acta*, 46:453 ~ 464.
- Glasby G P, Schulz H D . 1999. Eh—pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, and As under seawater conditions; application of two new types of Eh pH Diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry. *Aquat. Geochem.*, 5:227 ~ 248.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 56:2681 ~ 2702.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29:119 ~ 144.
- Jakobsen R, Postma D. 1989. Formation and solid solution behavior of Ca-rhodochrosites in marine muds of Baltic seas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:2639 ~ 2648.
- Kornicker W A and Morse J W. 1991. The interactions of divalent cations with the surface of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55:2159 ~ 2172.
- Koski R A, Lonsdale P F, Shanks W C, Berndt M E, Howe S S . 1985. Mineralogy and geochemistry of a sediment-hosted hydrothermal sulfide deposit from the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California. *Geophys. Res.*, 90:6695 ~ 6707.
- Lord C J, Church T M . 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:2681 ~ 2702.
- Middelburg J J, De Lange G J, van der Weijden C H . 1987. Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51:759 ~ 763.
- Moore J N, Ficklin W H, Johns C . 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 22:432 ~ 437.
- Morse J W . 1991. Sedimentary pyrite oxidation kinetics in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55:3665 ~ 3668.
- Mucci A . 1988. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater; conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 52:1859 ~ 1868.
- Neretin L N, Botcher M E, Jorgensen B B. 2004. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(9):2081 ~ 2093.
- Otero X L, Huerta-Diaz M A, Macias F. 2003. Influence of a turbidite deposit on the extent of pyritization of iron, manganese and trace metals in sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). *Appl. Geochem.*, 18:1149 ~ 1163.
- Skei J M, Ioring D H, Rantala R T . 1988. Partitioning and enrichment of trace metals in sediment core from Framvaren, South Norway. *Mar. Chem.*, 23:269 ~ 281.
- Stumm W, Morgan J J . 1981. *Aquatic chemistry*. Washington: J. Wiley & Sons.

Pyritization of As and Hg and Their Bioavailability in Sediments from the Jiaojiang Estuary, Zhejiang

YE Siyuan¹⁾, ZHONG Shaojun²⁾, DING Xigui¹⁾, YUAN Hongming³⁾

1) *Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao, Shandong, 266071;*

2) *Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071;*

3) *Marine Geoscience College, Ocean University of China, Qingdao, Shandong, 266100*

Abstract

To determine the reactive and pyrite fractions of elements, 3 undisturbed cores were obtained from the Jiaojiang estuary. The reactive and pyrite fractions of the trace elements have been performed by modified sequential extraction procedures, meanwhile, the pore waters were extracted for chemical analysis. Results indicated that Hg underwent more significant pyritization with average degree of trace metal pyritization (*DTMP*) > 78%, while the average of As-*DTMP* was higher than 50% at both low and high tide lands and with 40.99% at TZ02, and Mn-*DTMP* was less than 3.32%. The degree of pyritization (*DOP*) was generally less than 35%. Finally, the authors pointed out that As and Hg were highly bonded in pyrite fraction even at several centimeters depth in estuary, which were potentially bioavailable. Dredging and maritime transport activities as well as episodic submarine slumping events (resuspension of anoxic sediments) in the estuary could lead to the oxidation of pyrite, and the release mercury and arsenic to the water column.

Key words: sediment; trace elements; reactive fraction; pyrite fraction; bioavailability; the Jiaojiang Estuary; Zhejiang

