

渤海湾底质间隙水的地球化学特征 及其污染状况*

李 延 朱校斌 胡兆彬

(中国科学院海洋研究所)

渤海湾位于渤海西部,北起河北省大清河,南至山东省黄河口,并有海河、蓟运河与潮白河等水系分别由大沽口及北塘口注入湾内。蓟、潮两河虽因设闸后淡水排放量减少,但仍终年有流。而北塘口系属典型潮汐河道,具周期性往复水流。渤海湾水深一般不超过30米,为一半封闭的环陆海湾。

我们在1980年8—9月份(继1979年6—8月份的调查研究)对渤海湾18个站位表层沉积物间隙水主要化学成分和营养盐的特征和各站沉积物的氧化还原状态以及锌、铜、铅、镉的污染状况进行了初步研究。揭示了渤海湾间隙水中元素地球化学过程与环境质量的关系,说明了渤海湾水体中有害重金属沉降净化的途径及其由底质中溶脱转移的机理,并对底质间隙水的污染状况进行了初步评价。

一、调查及实验

1. 站位与采样

调查站位集中设置于西北部海河口区附近,由湾内向外渐少,近外部站位作参照比较,共设18个站位(图1)。沉积物采样使用中型抓斗采泥器,采上后刮去约2厘米厚的表层泥,取次表层泥样,以弃去可能受采泥器污染和海水混入等影响的表层泥。除现场测试项目外,泥样用聚乙烯瓶装满并密封,于冰箱0℃以下保存,以备制取间隙水及分析各化学成分用。间隙水系用自制防污染液压活塞式采样器^[4]取得。

2. 底质性质的测量

使用铂片电极、玻璃电极或银-硫化银电极^[1]为指示电极,饱和甘汞电极作参比电极,于现场采样时分别测量沉积物的Eh, pH和Es等参量。测量仪器为pHS-29A型酸度计。

3. 间隙水化学成分的分析

采用阳极溶出伏安法测定锌(II)、铜(II)、铅(II)和镉(II)离子含量,使用AD-1型极谱仪及LZ3-204型函数记录仪。以硅钼蓝和磷钼蓝比色法用自动分析仪(美国Technicon公司AAII型)测定硅酸盐(活性硅)和磷酸盐(可溶性无机磷酸盐)。用Mohr硝酸银法滴定氯度;用EDTA络合滴定法测定硫酸根、钙和镁离子^[3]。以上分析在实验室进行。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第753号。刁焕祥同志协助营养盐分析,特致谢意。

本刊编辑部收到稿件日期:1981年11月3日。

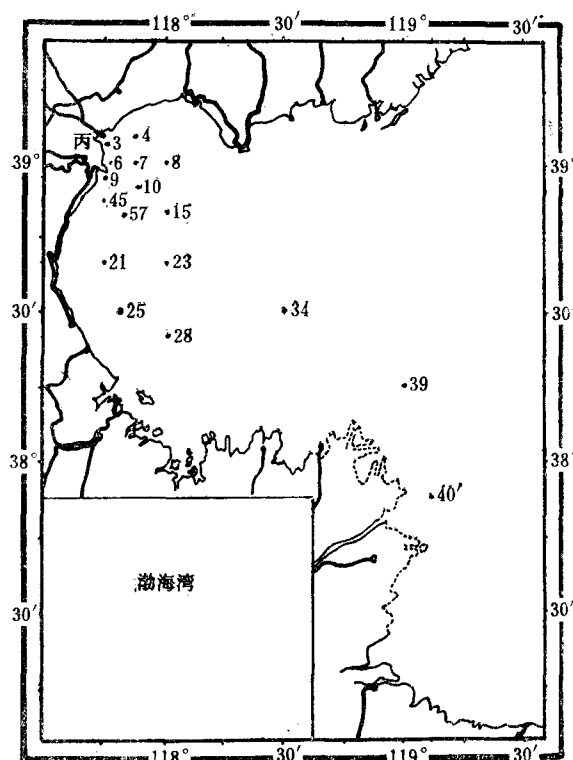


图 1 站位设置

二、结果与讨论

1. 底质性质与间隙水化学成分

由表 1 可见,表层底质间隙水中主要化学成分氯离子、硫酸根、钙和镁离子含量与海水中的值接近^[2,5]。可是 Eh, pH 和 Es 受底质中氧化还原反应所限制,所以这些参量可反映底质的氧化还原性质。还原区微量元素含量稍高,而氧化区除铅离子含量高于海水本底值^[5]约十倍外,锌、铜和镉离子含量则在海水本底值附近。磷酸盐和硅酸盐在间隙水中的含量相当高,后者尤甚。沉积物多为软泥,西北部河口区附近多呈灰色及灰褐色,与其还原性质有关。

2. 底质间隙水的地球化学特征

渤海湾西北部河口区附近表层沉积物的 Eh 一般为负值,呈弱还原环境,其他区域则呈氧化状态。pH 分布规律是北塘及海河口区较低,并有自河口区向湾外和中部逐渐增高的趋势(见图 2,3)。Es 亦有向湾外增高(负值降低)的分布趋势。河口区底质中有机物含量较高,由于生物分解作用而耗氧,故呈还原环境。渤海湾底质受周期性往复潮流作用,且沿岸又受陆地径流淡水影响,故氯度由河口区及南部沿岸向湾外及中部逐渐增大(见图 4)。因此,大部分常量组分的分布趋势亦有类似特征。磷酸盐含量除黄河口外 40 和 39 号站及北塘口区稍高外,总的分布较均匀,其含量与底质中有机物[如 $(\text{CH}_2\text{O})_{106} \cdot (\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$] 和磷酸盐矿物(如磷酸钙和磷酸铁等矿物)的不同控制作用有关^[10,11,14]。硅

表 1 渤海湾表层沉积物性质及其间隙水的化学成分

站 位	水 深 (米)	沉 积 物			间 隙 水						水						沉积物特征
		pH	Eh (毫伏)	Es (毫伏)	Cl [‰]	主要成分(克/升)			营养盐(毫克/升)			微量元素(微克/升)					
						Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻	SiO ₃ ²⁻	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)		
丙		6.98	-12	-302	15.74	16.2	2.30	0.410	1.16	0.612	27.0	14	1.4	0.88	0.10	深灰色软泥	
3	4.5	7.03	9	-266	15.60	16.1	2.02	0.312	1.07	0.612	30.9	18	5.6	1.2	0.17	灰色软泥	
4	5.0	7.12	-19	-268	16.34	16.8	2.40	0.382	1.22	0.612	25.2	10	2.6	0.76	0.067	灰色软泥	
6	3.0	7.00	-4	-266	15.97	16.4	2.50	0.385	1.16	0.612	21.5	15	2.9	0.71	0.067	灰褐色软泥	
7	6.5	7.18	-12	-288	16.53	17.0	2.42	0.385	1.22	0.612	25.2	16	3.2	1.1	0.10	灰色软泥	
8	10.0	7.40	-35	-246	17.08	17.6	2.47	0.388	1.38*	0.643	17.9	14	2.1	0.88	0.083	灰褐色软泥, 有少量贝壳	
9	4.0	7.60	12	-264												细砂, 有贝壳	
10	9.0	7.24	-22	-264	16.95	17.4	3.02	0.436	1.24	0.612	15.8	14	3.5	0.76	0.12	灰褐色软泥	
15	16.0	7.32	-5	-243	17.04	17.5	2.64	0.410	1.28*	0.581	12.4	14	2.0	0.97	0.10	灰褐色软泥	
21	7.5	7.21	84	-314	16.88	17.4	2.47	0.365	1.19	0.643	16.1	14	3.6	0.67	0.10	褐色软泥	
23	14.0	7.28	14	-244	16.92	17.4	2.52	0.410	1.23	0.551	17.0	10	2.0	0.97	0.083	褐色软泥	
25	5.0	7.32	95	-306	16.83	17.3	2.71	0.382	1.24	0.581	15.5	15	2.3	0.67	0.15	黄褐色软泥	
28	10.0	7.28	4	-276	16.88	17.4	2.57	0.424	1.20	0.581	17.6	14	3.5	0.80	0.12	黄褐色软泥	
34	20.5	7.33	33	-236	17.02	17.5	2.64	0.407	1.21	0.643	16.4	21	4.3	0.97	0.13	褐色软泥	
39	14.0	7.03	73	-206	16.51	17.0	2.50	0.421	1.20	0.673	15.2	13	2.5	0.67	0.13	黄色软泥	
40'		7.00	36	-206	15.79	16.2	2.64	0.402	1.14	0.827	20.0	6	4.4	0.80	0.067	黄色软泥	
45	7.5	7.00	-16	-266	16.69	17.2	2.69	0.407	1.20	0.612	23.4	13	1.7	0.76	0.10	灰褐色软泥	
51	9.5	7.16	-18	-274	16.97	17.5	2.69	0.421	1.25	0.612	20.9	14	1.9	0.88	0.12	褐色软泥	

* 分析时水样不够, 计算时乘以倍数, 因而误差较大。此外, Cl⁻离子含量用硝酸银滴定法测得, 包括少量 Br⁻和 I⁻, 在此作一恒定参量。

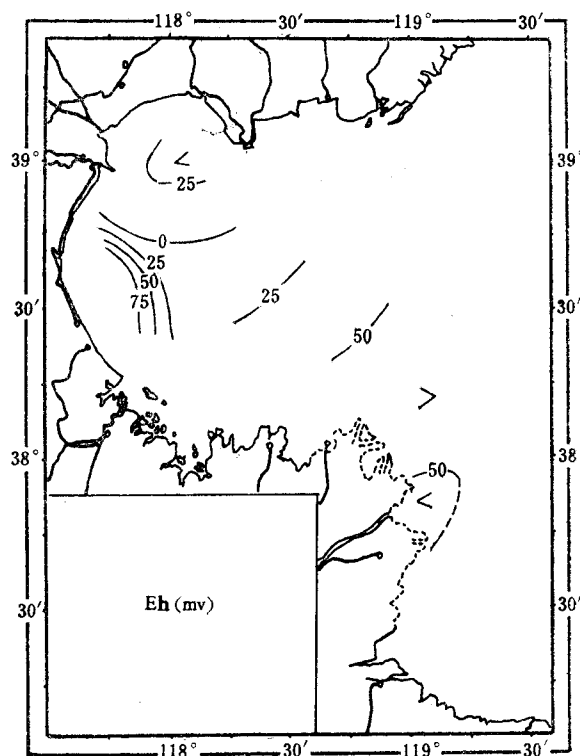
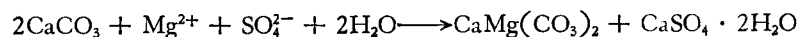


图2 渤海湾表层沉积物氧化还原电位分布

酸盐分布与氯度的趋势相反,河口区较高,向湾外及中部递减。微量重金属离子锌、铜、铅和镉的分布,由于北塘口及海河口的排污,因而河口区出现含量由高到低的舌状分布;此外,四种金属离子含量于湾中部又出现程度不同的增高趋势(而1979年8月份调查结果,四种金属离子含量分布向渤海湾东北部近湾外的37号站逐渐增高,此站氯度高达17.55‰,说明间隙水中重金属离子溶存形式与氯度有一定关系)。

3. 地球化学过程的分析

根据表2计算的各化学成分的氯比值,可以看出主要成分有较好的恒定性,接近海水的氯比值,说明渤海湾表层间隙水的主要成分可能与其上覆水中的主要成分达到化学交换平衡^[2]。但北塘口及海河口区附近各站(如丙、3、4、6、7和8号站), $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 比值偏低,一般在0.143以下。这因该区底质中有机物较多¹⁾,硫酸盐可能被还原(生成硫化氢)而使其氯比值降低,反应结果使pH降低和磷酸盐增高^[10]。因此该区虽呈弱还原环境,但沉积中会存在一定硫化氢,使重金属离子形成硫化物。此外,3号站的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 均较偏低,该站沉积中可能进行生成白云石和石膏的成岩作用:



对此问题据目前文献报道^[7]讨论较多。

1) 中国科学院海洋研究所二室环境地球化学小组调查研究报告。

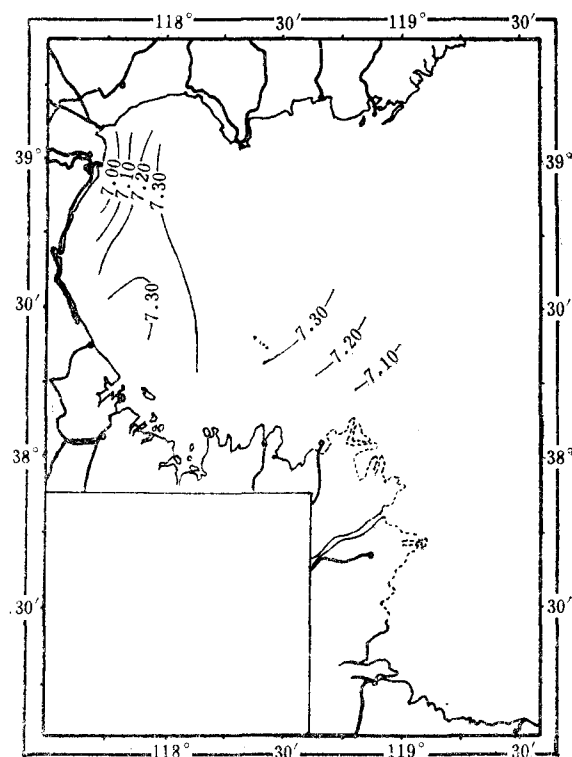


图3 渤海湾表层沉积物 pH 分布

表2 渤海湾表层底质间隙水化学成分的氯比值

站 位	$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{SiO}_3^{2-}}{\text{Cl}^-}$ $\times 10^{-3}$	$\frac{\text{PO}_4^{3-}}{\text{Cl}^-}$ $\times 10^{-3}$	$\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cl}^-}$ $\times 10^{-6}$	$\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cl}^-}$ $\times 10^{-7}$	$\frac{\text{Pb}^{2+}}{\text{Cl}^-}$ $\times 10^{-8}$	$\frac{\text{Cd}^{2+}}{\text{Cl}^-}$ $\times 10^{-9}$
丙	0.14	0.025	0.072	1.7	3.8	0.86	0.86	5.4	6.2
3	0.13	0.020	0.065	1.9	3.8	1.1	3.5	7.5	11
4	0.14	0.023	0.073	1.5	3.6	0.60	1.6	3.6	4.0
6	0.15	0.023	0.071	1.3	3.7	0.92	1.8	4.3	4.1
7	0.14	0.023	0.072	1.5	3.6	0.94	1.9	6.5	5.9
8	0.14	0.022	0.078*	1.0	3.7	0.79	1.2	5.0	4.7
10	0.17	0.025	0.071	0.91	3.5	0.81	2.0	4.4	6.9
15	0.15	0.023	0.073*	0.71	3.3	0.80	1.1	5.5	5.7
21	0.14	0.021	0.068	0.93	3.7	0.81	2.1	3.9	5.8
23	0.15	0.024	0.071	0.98	3.2	0.58	1.2	5.6	4.8
25	0.16	0.022	0.072	0.89	3.4	0.87	1.3	3.9	8.7
28	0.15	0.024	0.069	1.0	3.3	0.81	2.0	4.6	6.9
34	0.15	0.023	0.069	0.94	3.7	1.2	2.5	5.5	3.9
39	0.15	0.025	0.071	0.89	4.0	0.76	1.5	3.9	7.6
40'	0.16	0.025	0.070	1.2	5.1	0.37	2.7	4.9	4.1
45	0.16	0.024	0.070	1.4	3.7	0.76	0.99	4.4	5.8
51	0.15	0.024	0.071	1.2	3.5	0.80	1.1	5.0	6.9

* 同表1。

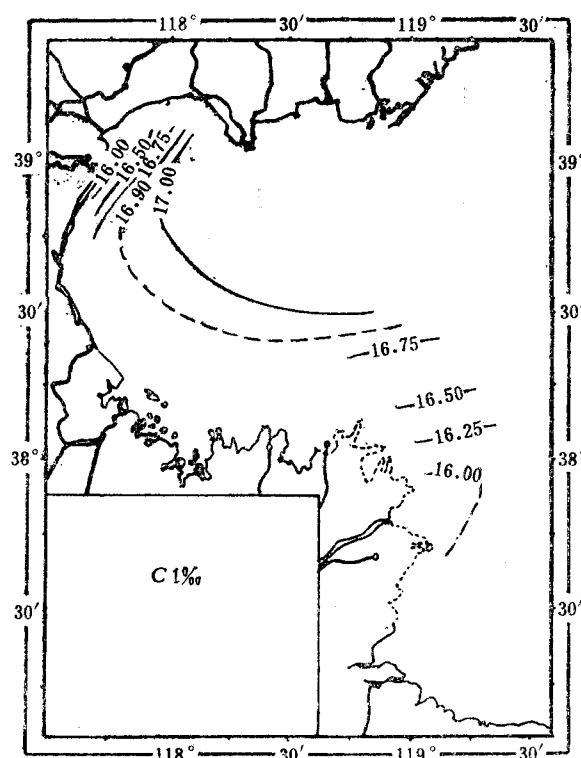


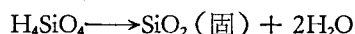
图 4 渤海湾表层沉积物间隙水氯度分布

4. 硅酸盐的加浓与转移及其净化作用

硅酸盐与氯度分布关系为负相关(见图 5)。通过回归分析法计算,其线性方程为:

$$\text{SiO}_3\text{-Si } \mu\text{g-atl}^{-1} = 1871 - 97 \text{Cl}\text{‰} \quad (1)$$

相关系数 $|r|$ 为 0.74, 大于其临界值 0.606 (取显著水平 $\alpha = 0.01$, $N - 2 = 15$), 因此, 这说明河口区表层间隙水中的活性硅亦有类似河口区水体中的“稀释作用”^[8,12]。由图 5 可见, 近河口还原区大部分站位的间隙水中, 硅酸盐含量都出现在相对氯度的理论稀释线以上, 说明河口区底质中大量硅藻遗骸及硅酸盐矿物等沉积的溶解作用, 使间隙水中硅酸盐加浓; 而其他氧化区各站均在理论稀释线以下, 这说明间隙水中硅酸盐的转移可能由于以下成岩作用所致^[11]:



同时, 已知无定形硅和石英的溶解度分别为 100—140 毫克 SiO_2 /升和小于 4 毫克 SiO_2 /升, 表 1 氧化区间隙水硅酸盐若以溶解 SiO_2 含量计算, 均在两者之间, 说明该区底质中 SiO_2 基本以无定形硅存在。

河口区间隙水中大量硅酸盐的存在, 也说明蓟运河或海河搬运的大量硅酸盐矿物(如粘土矿物等), 由于其所含硅醇基 ($-\text{SiOH}$) 对重金属离子有较强的交换作用, 而成为河口过程中重金属离子得到净化的重要因素之一。Dugger 等^[6]证实该交换平衡的机理为:



因此, 河口硅酸盐的化学交换及其沉积过程, 是重金属转移并富集于河口底质的重要机

制。

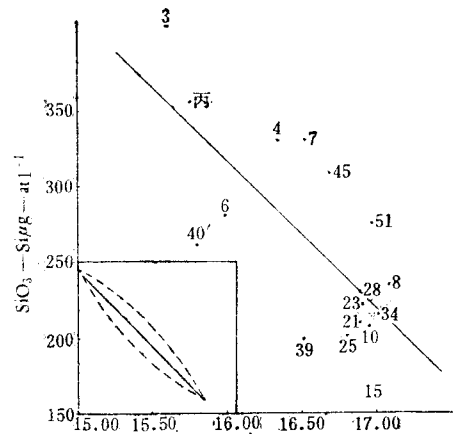


图5 渤海湾表层底质间隙水中硅酸盐与氯度的相关关系

(左下角图中直线为河水中某溶解成分含量大于海水中的混合过程的理论稀释线。上虚线表示该成分加浓过程;下虚线表示其转移过程^[8]。)

5. 重金属的分布与转移

研究如图6和7所示自北塘口向湾外排列的丙、3、7、15、23、34、39和40号站间隙水重金属离子与氯度和pH以及硅酸盐含量变化的对应关系,得知河口附近 $E_h < 0$ 的还原区,重金属离子与硅酸盐有正相关关系,而与氯度和pH呈负相关关系。重金属在河口区的分布说明了蓟运河和海河的硅酸盐在净化重金属并沉于海底后,由于河口沉积物pH较低,根据上述离子交换平衡关系,则逆反应向重金属离子和硅酸盐的离解方向进行。同时,在有机物较多的河口还原区底质中,由于存在大量腐殖质等有机配位体而生成重金属的有机络合物,再加上重金属硫基络合物的形成,都能使底质中重金属发生增溶作用,

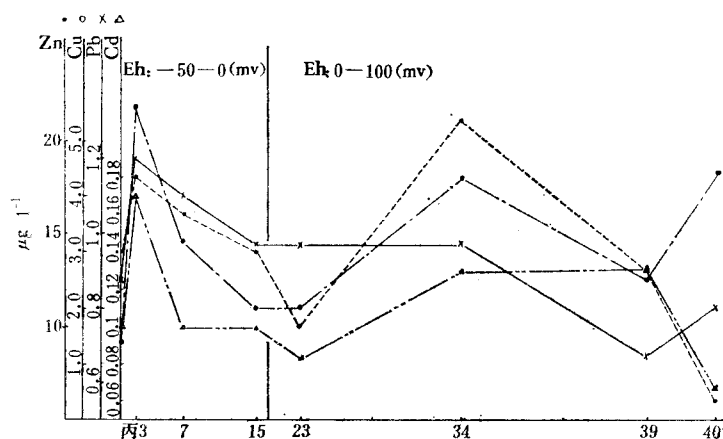


图6 渤海湾还原-氧化区表层间隙水中锌(II)、铜(II)、铅(II)、镉(II)离子含量的分布

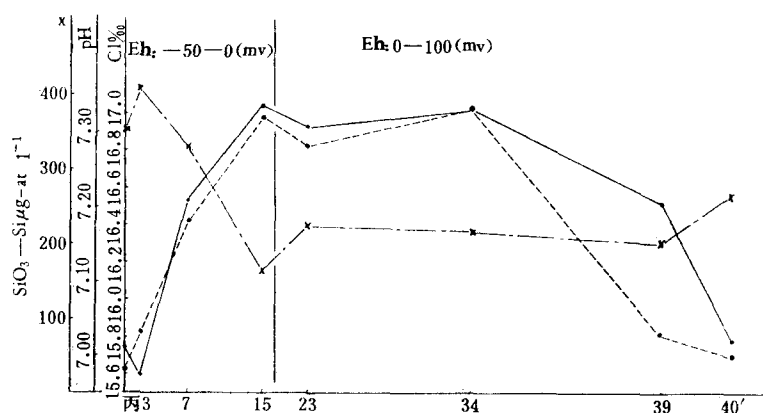


图7 渤海湾还原-氧化区表层间隙水氯度、pH 和硅酸盐含量的分布

使其在间隙水中的含量增高。在 $Eh > 0$ 的氧化区, 锌、镉与氯度和 pH 呈正相关关系, 而锌更为一致。根据 Long^[9] 的理论计算, 说明近岸底质中随间隙水氯度和 pH 增高, 锌将以羟基、氯基络合物自沉积中溶出, 镉主要以氯基络合物溶出。铜和铅在高氯度和高 pH 区内有一定正相关关系, 说明两者分别以一定的羟基和氯基络合物溶出, 而在黄河口附近 40 号站, 因氯度较低, 可能两者以碳酸根络合物形式溶存于间隙水中^[6,13]。此外, 硅酸盐分布除 40 号站与铜、铅有一定关系外, 而在氧化区各站均非重金属离子溶存形式的控制因子。

三、小 结

1. 渤海湾北塘口区附近表层底质中, 由于有机物质的分解及其被氧化, 致使该区底质呈还原环境, 而渤海湾中部及湾外则呈氧化环境。表层间隙水中主要化学成分具有一定的恒定性, 其氯度分布明显与渤海环流及往复潮流的影响有关。个别岸边站位的表层沉积物可能存在钙镁矿物的成岩作用。

2. 依据间隙水硅酸盐与氯度和重金属相关关系的研究, 说明河口区硅酸盐的离子交换作用和沉积过程, 是重金属离子净化的重要机制。同时, 还原区和氧化区间隙水中硅酸盐的加浓与转移过程, 是渤海湾间隙水地球化学的特征之一, 对渤海湾硅酸盐沉积过程的研究, 提出了一个比较清楚的模式。

3. 表 1 的结果说明河口还原区间隙水中锌、铜、铅和镉离子含量稍高, 其中 3 号站较明显, 有一定污染。氧化区表层间隙水中, 除铅离子含量比海水的高十倍以上外, 余者接近海水本底水平^[5]。本文用阳极溶出伏安法所测结果为重金属离子态 (属活性的) 含量, 并非所有溶存形式的总含量。

4. 河口还原区重金属离子的分布由河口向外递减, 并与氯度和 pH 大致呈负相关, 与硅酸盐呈正相关; 氧化区重金属离子含量变化与氯度和 pH 呈正相关, 而与硅酸盐的相关性不明显。重金属离子在还原或氧化性底质间隙水中, 分别易形成硫基络合物及有机络合物或羟基络合物及氯基络合物, 因此, 渤海湾还原区和氧化区底质中这些重金属络合物的形成及其溶解, 是导致水体二次污染的潜在因素。

参 考 文 献

- [1] 王庆璋, 谈岳华, 1980. 应用电化膜硫电极测定海水中的硫化物. 山东海洋学院学报 10(3): 64—74.
- [2] 希什金娜, O. B., 1972. 海洋软泥水的地球化学. (王成厚译, 1975) 地质出版社, 224 页.
- [3] 陈国珍等, 1965. 海水分析化学. 科学出版社, 407 页.
- [4] 胡兆彬、朱校斌、李延, 1981. 防污染液活塞式间隙水采样器. 海洋科学 17: 28—29.
- [5] 霍 恩, R. A., 1969. 海洋化学. (厦门大学海洋系海洋化学教研室译, 1976) 科学出版社, 92—95 页.
- [6] Dugger, D. L., J. H. Stanton, B. N. Irby et al., 1964. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *J. Phys. Chem.* 68(4): 757—760.
- [7] Holland, H. D., 1978. The chemistry of the atmosphere and oceans. John Wiley, New York, 351 pp.
- [8] Liss, P. S., 1976. Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In “Estuarine Chemistry” (J. D. Burton and P. S. Liss, eds.), Academic Press London, Chapter 4, 229 pp.
- [9] Long, D. T. and E. E. Angino, 1977. Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed freshwater, seawater, and brine solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41(9): 1183—1191.
- [10] Matisoff, G., O. P. Bricker III, G. R. Holdren Jr. and P. Kaerk, 1975. Spatial and temporal variations in the interstitial water chemistry of Chesapeake Bay sediments. In “Marine Chemistry in the Coastal Environment” (T. M. Church, ed.). ACS Symposium Amer. Chem. Soc. Washington, Series 18, 710 pp.
- [11] Price, N. B., 1976. Chemical diagenesis in sediments. In “Chemical Oceanography” (J. P. Riley and G. Skirrow, eds.). 2nd edition, Academic Press, London, Vol. 6, chapter 30, 414 pp.
- [12] Spencer, C. P., 1975. The micronutrient elements. *Ibid.*, Vol. 2, chapter 11, 647 pp.
- [13] Zirino, A. and S. Yamamoto, 1972. A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 17(5): 661—671.
- [14] Шишкина, О. В., 1979. Иловые воды. В “Океанология”. Химия Океана, том 2, Геохимия донных осадков (И. И. Волков, редактр.). Глава 12. Издательство «НАУКА» Москва, 536 стр.

GEOCHEMICAL FEATURES AND CONTAMINATIVE STATE OF THE SEDIMENT INTERSTITIAL WATER IN BOHAI BAY*

Li Yan Zhu Xiaobin and Hu Zhaobin

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

This article elucidates the geochemical significance of the interstitial water in surface layer sediment of Bohai Bay, and illustrates the circumstance of contamination of the harmful heavy metals in this Bay.

The addition to chloride, the contents of other major elements as calcium, magnesium and sulphate in the interstitial waters of the surface layer sediment approach that level in sea water, and the distributive tendency of chlorinity in the interstitial waters increases gradually from the estuarine region of both the Beitang and the Haihe Rivers to the central and the external regions of this Bay.

* Contribution No. 753 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

Furthermore, sediments collected near the Beitang estuary appear to be in reductive state and those in other regions of this Bay in oxidative state. In the reductive sediments the contents of zinc(II), copper (II), lead(II) and cadmium(II) ions in the interstitial waters are higher than in the oxidative, and vary in negative correlation with chlorinity and pH, and in positive correlation with silicate; while in oxidative sediments the contents of the four metal ions vary in positive correlation with chlorinity and pH, and in non-correlation with silicate content.

The fact mentioned above shows that the physiochemical process of silicate precipitation in the area of the estuary was probably one of the important ways to scavenge the harmful heavy metal ions from the water column.

A linear equation for the relationship between silicate and chlorinity in the interstitial waters was obtained with regression analysis as follows:

$$\text{SiO}_3\text{-Si } \mu\text{g-at } 1^{-1} = 1871 - 97\text{Cl}\text{‰}$$

and plotted in Fig. 5. In which this "theoretical dilution line" indicates that silicate addition in most of the reductive sediment interstitial waters, which occurs above this line, is due to dissolution of dead diatoms and silicious minerals precipitated in the sediment of estuarine region; and that silicate removal from all of the oxidative sediment interstitial waters, under this line, is due to diagenesis of SiO_2 according to following reaction:



And from Table 1, the calculated SiO_2 contents of oxidative sediment interstitial waters lie between solubilities of amorphous silica ($100\text{--}140 \text{ mg SiO}_2 1^{-1}$) and of quartz ($4 \text{ mg SiO}_2 1^{-1}$)^[11].

In addition, the result obtained from these correlations indicates that the formation of chloro, hydroxo and thio complexes of the four metal ions in the interstitial waters could cause the increase of solubilities of various insoluble metal compounds in sediments. Therefore, it is a potential factor for secondary pollution of the water column.