

渤海湾沉积物中若干重金属 的环境地球化学

I. 沉积物中重金属的分布模式及其背景值*

吴景阳 李云飞
(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提 要

渤海湾重金属的自然沉积分布受沉积环境和沉积物粒度组成的控制, 可以 Ni 的分布为代表模式。在自然沉积的背景上某些金属在大沽口和北塘口附近水深 $< 3-5\text{m}$ 的河口潮间带, 迭加了一人为的排污影响带, 可以 Pb 的分布为代表模式。且据此可划分出渤海湾的重金属背景区。利用背景区细粒级类型沉积物重金属含量的上限值作为渤海湾细粒沉积物的背景值。河口重金属的积累, 相对来说并不严重这与输沙量大及高沉积速率有关。

沉积物重金属的环境地球化学的研究, 包含着人为因素的影响和环境背景这两方面密切相关的内容。河口近岸沉积物中的成份往往是人为因素的影响在自然背景基础上的加合。由于河口海域沉积物重金属的含量分布常能清楚地反映出污染源及排污直接影响的范围, 因此就有可能通过对一定海域中沉积物重金属的分布图式结合沉积物类型等自然条件及对陆上污染源的了解来划定未直接受河流排污影响的重金属背景区, 从而估算出背景值。本文仅就此法对渤海湾沉积物中若干重金属的环境背景及污染影响等问题进行了讨论。

一、样品及其分析方法

所用沉积物样品的站位分布见图 1。除了 119°E 以西海域设有 41 个取样站外, 在北塘口和大沽口沿岸水深小于 3m 的潮间带采有 19 个测站的表层沉积物样。此外还采集分析了 7 个测站的深度约为 $1.5-4\text{m}$ 的沉积物岩芯样。这些样品系 1978—1980 年间 4 个航次的调查所采得。

为了对比, 还分析了 1966 年采集的 66-2-1 号站 ($118^\circ 05'\text{E}$, $38^\circ 35'\text{N}$) 岩芯样及渤海中心区的 66-30 号站 ($120^\circ 03'\text{E}$, $38^\circ 21'\text{N}$) 的岩芯样。

样品分析方法, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, Co, Cd 等重金属系用硝酸-过氧化氢消化沉积物后, Pb 和 Cd 经萃取富集, 其他元素则直接用消解液或稀释后的消解液,

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1129 号。本工作系二室环境地化组渤海湾环境研究工作的一部分。关于汞、砷等元素的研究另有报告论述。文内插图由李清等同志清绘。
收稿日期: 1983 年 4 月 16 日。

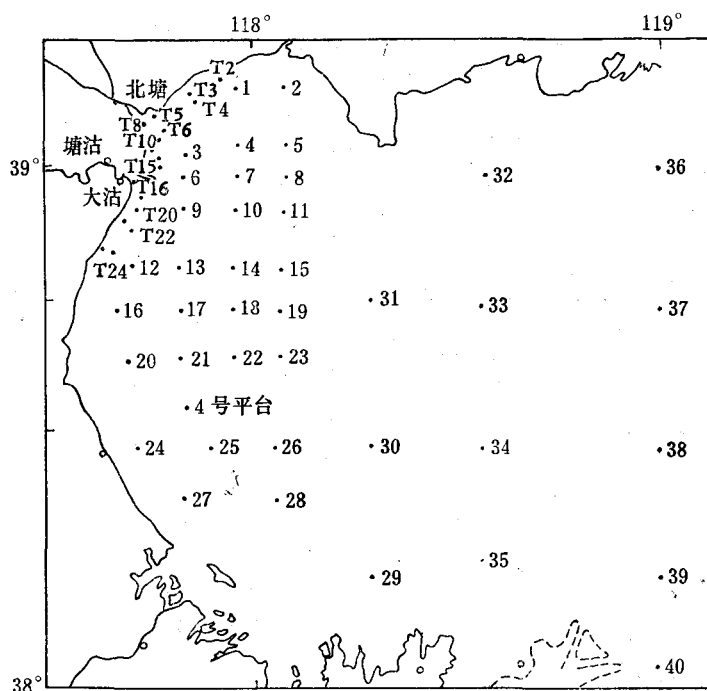


图1 沉积物样品站位分布图

以火焰原子吸收分光光度法测定^[1]。用此消化法处理样品某些含铬矿物不易溶解,测得结果偏低,渤海湾样品用此消化法测得量约相当于总铬量的 60—70%。本文所用数据皆为此消化法直接测得。有机碳的测定用重铬酸钾氧化法。pH 和 Eh 值的测定是取样后直接在船上测得或密封保存当天送回实验室测定。部分样品进行了机械分析并测定其粒度组成。

二、表层沉积物中重金属的含量和分布

沉积物中重金属的含量见表 1。

表 1 渤海湾沉积物中重金属的含量(除 Fe 外,单位皆为 ppm)

元素	含量范围	平均含量	页岩平均值*
Fe	1.92—4.44%	3.54%	
Mn	248—1007	626	850
Zn	35.3—151.2	73.6	95
Cr	26.7—66.7**	49**	90
Ni	16.8—45.2	34.4	68
Cu	7.8—36.2	26	45
Pb	11.6—41.2	22.4	20
Co	7.5—16.1	13.3	19
Cd	0.04—0.54	0.15	0.3

* 据文献[6]。

** 因样品用 $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ 消化测得之 Cr 量偏低,约相当于总铬量之 60—70%,(下同)。

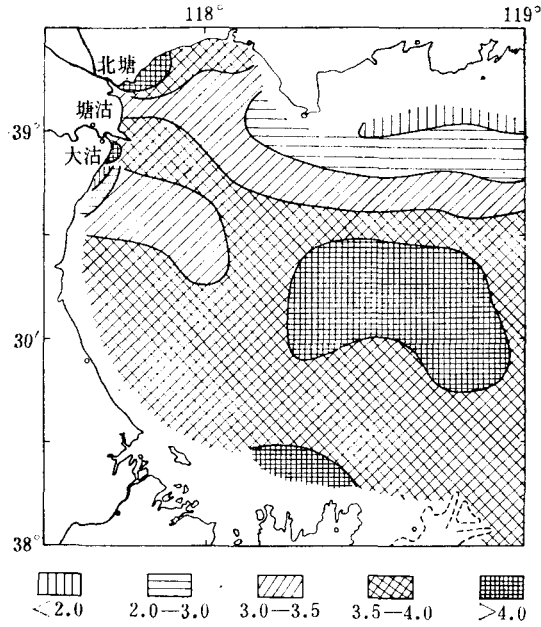


图2 表层沉积物中 Fe 的分布

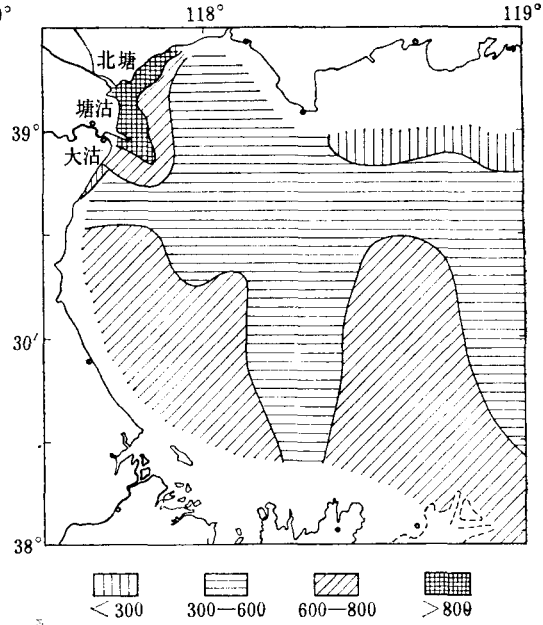


图3 表层沉积物中 Mn 的分布

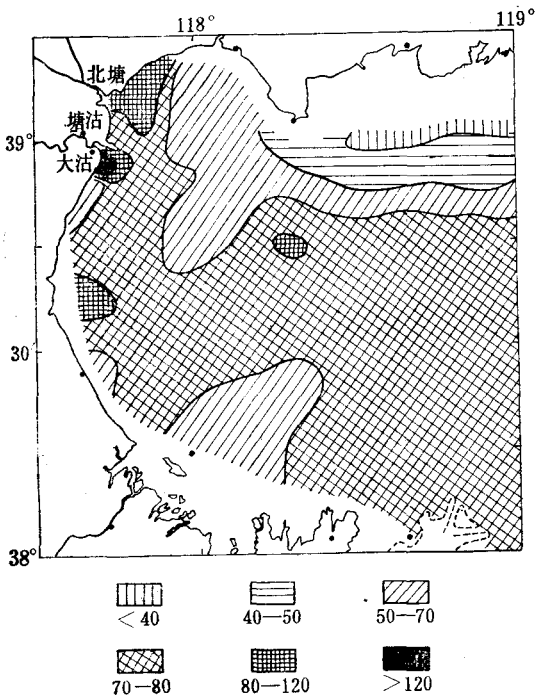


图4 表层沉积物中 Zn 的分布

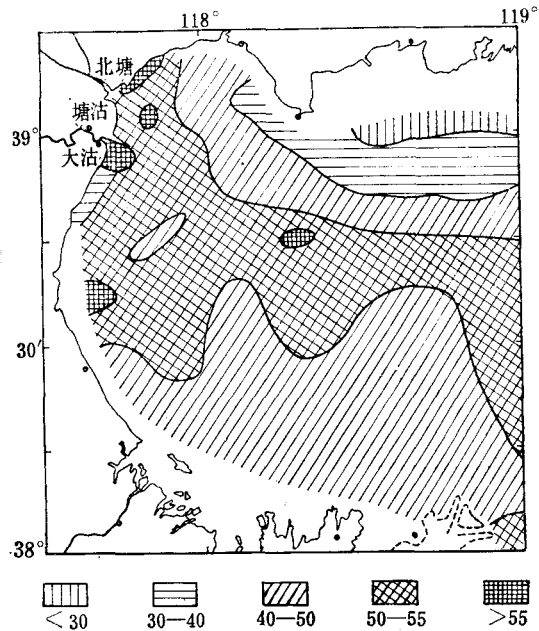


图5 表层沉积物中 Cr 的分布

表层沉积物中若干重金属的分布见图2—9。

从图2—9可以看出,除 Zn, Pb, Cu, Cr, Cd 等金属在北塘口和大沽口及其附近的潮间带有较明显的富集外,渤海湾内总的呈现出东北部含量低,湾的中部和南部广大的面

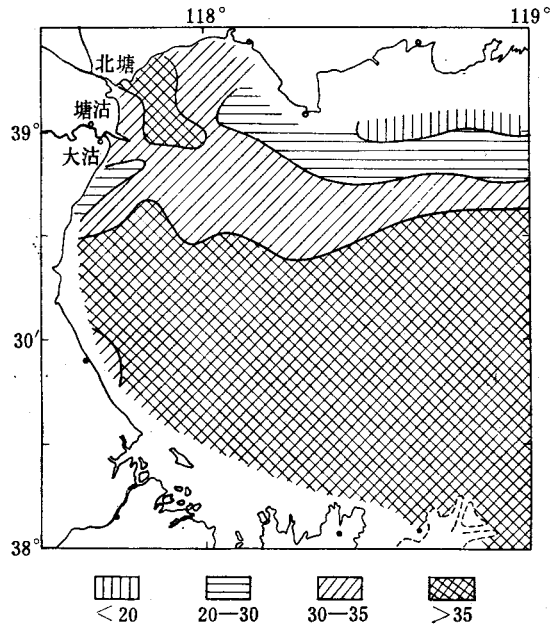


图6 表层沉积物中 Ni 的分布

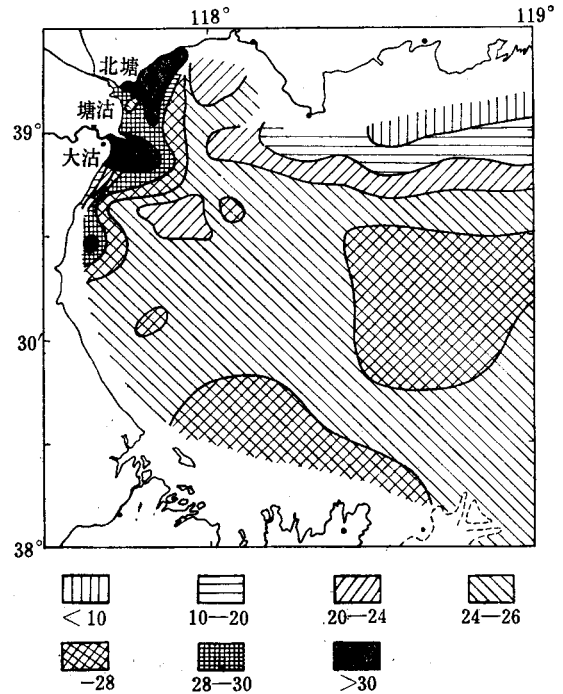


图7 表层沉积物中 Cu 的分布

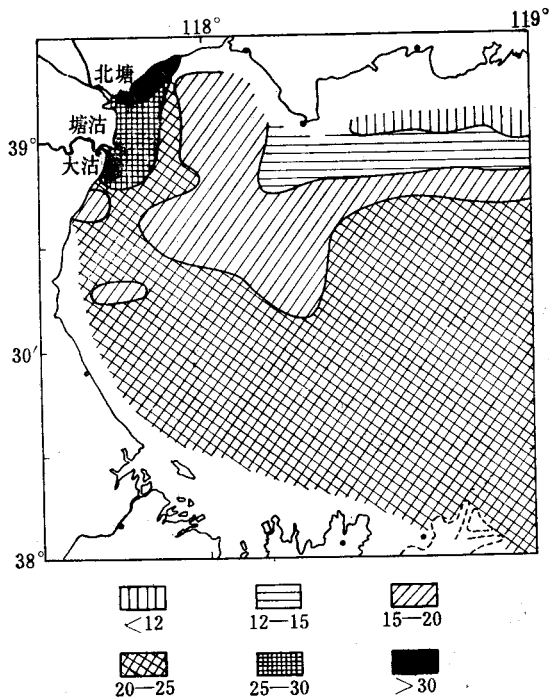


图8 表层沉积物中 Pb 的分布

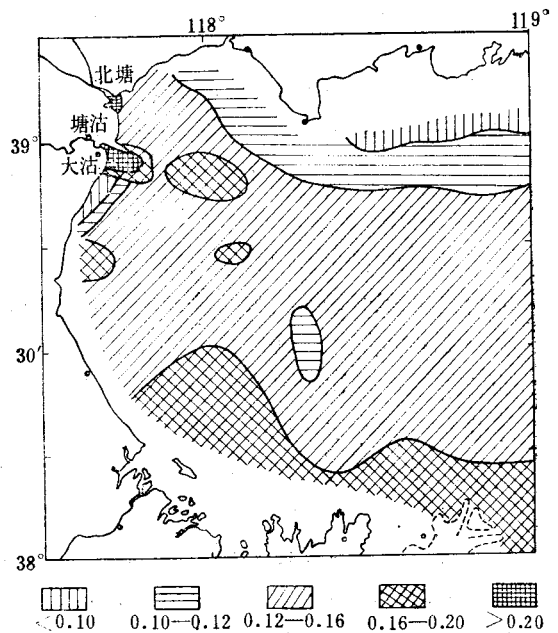


图9 表层沉积物中 Cd 的分布

积上含量较高且变化幅度不很大,例如湾的中部和南部微量重金属的变化幅度是: Zn

为 50—80 ppm(只有一个站含量略高于 80 ppm); Cr 为 40—58 ppm(只有一个站含量高于 55 ppm); Ni 为 30—40 ppm; Cu 为 24—28 ppm; Pb 为 15—25 ppm; Co 为 12—16 ppm; Cd 为 0.12—0.2 ppm。Fe 和 Mn 的含量分布的总趋势与 1962 年我们工作的结果大体一致^[4]。湾中的这种分布图式与沉积物粒度组成关系密切,在湾的东北沿岸水动力活动性强,沉积物粒度较粗,粘土及有机质含量均甚低,沉积物类型主要为细砂及粗粉砂,其中重金属的含量也相当低。而湾的中部和南部大面积上的主要沉积物类型为含粘土成份较多的粉砂质粘土、粘土质粉砂和粘土软泥(主要分布在湾的中部),其中重金属的含量相对较高。对于那些含量随粒度变细而增高幅度较大的元素,如 Fe 则在湾的中部相对含量更高些。

在北塘口和大沽口一带,沉积物类型主要是粘土质粉砂和粉砂质粘土,按粒度分配的规律,其中重金属的含量应接近或相当于湾的中、南部沉积物中的含量。但某些金属在这一带有富集现象,只是高含量异常区都局限于近岸小面积范围内。虽然湾中的 31 号站的 Zn 和 Cr 的含量稍高,但只是比周围的站略高一点,看不出与河口近岸的排污有关。由于大沽口和北塘口汇聚天津、北京地区的大量工业及生活污水入海,因而河口近岸重金属的这种富集显然与人为排污有关。

三、表层沉积物中重金属分布的模式及背景区的划分

1. 按是否受排污影响而分的两类分布模式

从重金属分布总的特点出发,我们可用两幅图(图 6, 8)作代表来描绘渤海湾重金属的分布模式:

(1) 用 Ni 的分布图来代表没有受河口排污影响的重金属分布模式。这种分布主要受自然沉积环境和沉积物粒度组成的控制。大沽口和北塘口近岸沉积类型与湾的中、南部相近,是以粘土质粉砂和粉砂质粘土为主的细粒沉积物,故其中重金属的含量(对 Ni 来说为 26—38.4 ppm)与湾的中、南部相当。只是在大沽口南的潮间带沙滩上沉积物粒度较粗、重金属含量亦较低。除 Ni 外 Co 在河口潮间带亦未发现受污染的迹象。由于 Fe 在湾中部的高值看来属正常沉积现象,故对比之下 Fe 在河口潮间带的污染影响从含量数值来看亦不很明显。

(2) 用 Pb 的分布图来代表受人为排污直接影响,在大沽口—北塘口一带沉积物中含有富集的重金属的分布模式。将其与 Ni 的分布图作一比较就可以看出,除 Pb 在河口区有一高异常带外,两者的分布很相似。因此可把这种模式简单地看作为在正常自然沉积的背景上,迭加了人为的排污影响带。在这地带内某些重金属含量较正常值为高。虽然不同元素的分布状况不尽相同,影响范围亦有差别,但从所研究的这几种重金属来看,和受排污影响在河口潮间带富集程度较高的汞一样,底质受排污影响的面积不大,基本上限制在水深小于 3—5m 的河口和潮间带之内。

2. 重金属背景区的划分及沉积物某些环境地球化学特点

根据渤海湾重金属上述分布模式的特点,我们可把整个渤海湾表层沉积物划分为两个区域:(1)河口潮间带区:即受大沽口—北塘口排污影响,沉积物中某些金属有人为积累迹象的区域;(2)背景区:即河口潮间带区以外的渤海湾广大海域,背景区沉积物中重金属含量没有受到河口排污的直接影响。两个区的具体划分模式也可借助于 Pb 的分

布图表示,即基本上把 Pb 含量大于 25ppm 的区域视为河口潮间带区,含量小于 25ppm 的广大海域称为背景区。只是大沽口南靠河口附近的沙滩虽亦受到排污的影响,但因沙滩沉积物粒度粗,重金属含量比细粒沉积物低。故这一带的分区线应在 25ppm 等值线的稍南面。

两个区表层沉积物的某些环境地球化学特点列于表 2。

表 2 河口潮间带区和背景区沉积物的某些环境地球化学特点

沉积物特点	河口潮间带区			背 景 区	
水 深	一般小于 3m, 部分达 3—5m			大于 3m	
沉积物类型	除大沽以南之沙滩粒度较粗外, 沉积物主要为粘土质粉砂及粉砂质粘土			除湾东北为细砂和粗粉砂外, 沉积物主要为粘土质粉砂、粉砂质粘土和粘土软泥	
细粒沉积物中重金属的含量 (除 Fe 外, 单位皆为 ppm)	元素	平均含量	含量范围	平均含量	含量范围
	Fe	3.74%	3.03—4.19%	3.62%	3.14—4.15%
	Mn	837	718—1007	571	409—752
	Zn	87.7	70—151.2	71.2	58.7—81.4
	Cr	54.2	41.6—63.0	49.0	40—57.4
	Ni	33.2	26—38.4	36.1	28—40
	Cu	29.9	24.6—36.2	25.3	21.7—30.0
	Pb	28.9	21.8—40.9	20.5	16.9—25.0
	Co	14.1	12.0—16.1	13.2	11.6—14.3
	Cd	0.18	0.10—0.54	0.14	0.10—0.18
细粒沉积物中有机碳含量		0.89%	0.64—1.22%	0.68%	0.56—0.86%
沉积物 pH 值		7.62	7.20—8.12	7.34	7.18—7.61
沉积物 Eh 值		+120 (属弱还原至弱氧化环境)	+20—+272	+65 (多属弱还原环境)	—63—+217

四、重金属背景值及重金属的污染影响

1. 渤海湾沉积物中重金属含量与页岩平均含量的比较

在自然沉积作用下沉积的浅海沉积物中,重金属的含量随着沉积物的粒度组成、物质组分和沉积环境的不同有很大的差别。又因为不少河口海域已受到不同程度的污染影响,因此不同海区沉积物的资料往往难以对比。要找到理想的比较标准来判断沉积物受污染的程度也是很困难的。为了便于发现金属含量的明显异常值,近来有些研究者把岩石标准看成是一种全球通用的标准。Forstner, Wittmann 等^[6]把页岩的平均值看成是一种全球标准值,认为含粘土质的古代沉积物似乎是与现代水相沉积物对比的最好介质。虽然在某些情况下对比也受到限制,但用“页岩标准”来比较仍是一种快速和实用的探查金属是否存在高度富集的方法。渤海湾沉积物大部分是含粘土的细粒沉积物,因此我们在表 1 中引用了页岩平均值。可以看出,渤海湾沉积物中重金属含量总的说来是比较低的。金属平均含量略高于页岩平均值的只有 Pb,其他都低于页岩的平均含量。在局部区域沉积物中最高含量高于页岩平均值的除 Pb 外,还有 Zn 和 Cd 等元素。

2. 重金属背景值的估算

我们采用了以下方法来估算和检验重金属的背景值：(1) 划分出背景区，然后计算背景值；(2) 利用岩芯样中深层沉积物的重金属含量资料计算本底值；(3) 应用元素相关分析法来检验重金属的异常和背景值。

如果在研究区内，有足够深度而组成与上层沉积物相似的垂向剖面沉积物，用(2)法来判断上层沉积物是否受到污染影响以及用来计算该海域本底值是有效的^[2]，在渤海湾 Hg 污染的研究中也充分利用了这方面的资料。但对于本文所讨论的若干重金属来说，由于某些条件(例如河口区所取的岩芯样深度不够等)所限，未能利用这些岩芯资料来计算本底值。(3)法，即利用元素相关分析的方法^[2,3,7]，将另文讨论，其中关于应用 Ni 的含量来检验背景值的方法已有简要报道^[3]。

根据渤海湾污染源入海情况的调查以及重金属在沉积物中分布的特点和模式，本文主要提出利用划分背景区而后估算背景值的方法。所得结果再用其他方法验证。由于不同粒径沉积物中重金属的自然含量是不同的，而且在某些粒级间的含量差别还相当大。因此，用一个“本底值”来表示自然含量的方法是有局限性的。实际上某一本底值只能代表一定粒度组成的沉积物中某元素的平均含量。不同粒度组成的沉积物的“本底值”显然也是不同的。检查某一地点沉积物中重金属含量是否正常，需用相同粒度组成的沉积物的本底值来进行比较。而在实际工作中若作过细的划分，则工作量很大而且往往会受到各种条件的限制。基于渤海湾大面积上分布的沉积物都是含泥质较多的细粒沉积物(包括粘土质粉砂、粉砂质粘土及粘土软泥)，排污集中的海河口和北塘口附近的沉积物也主要是细粒沉积物(以粘土质粉砂和粉砂质粘土为主)。我们利用背景区内细粒沉积物各站的资料计算出渤海湾细粒沉积物的重金属背景值。这样既赋予所得的背景值以一定范围的沉积物粒级的概念，又较实用。由于除去了细砂、粗粉砂等粗粒沉积物的含量资料，重金属的含量变化范围亦相对比较集中。我们就可取背景区细粒沉积物重金属含量的算术平均值(加减二倍标准差)来代表渤海湾细粒沉积物的重金属背景值，其值如下(除 Fe 为百分含量外，其它元素单位皆为 ppm)。

Fe—— $3.62 \pm 0.76\%$	Mn—— 571 ± 212
Zn—— 71.2 ± 9.2	Cr—— 49 ± 7.6
Cu—— 25.3 ± 3.2	Ni—— 36.1 ± 5.4
Pb—— 20.5 ± 4.4	Co—— 13.2 ± 2.04
Cd—— 0.14 ± 0.048	

实际上，为了简单划分受排污影响的区域，也可以取相当于背景区的上限值作为“背景值上限”，高于此值时便可认为沉积物中该金属有正异常。由此而得的微量重金属的背景值上限列于表 3。

表 3 渤海湾细粒沉积物中重金属的背景值上限 (ppm)

元素	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Co	Cd
背景值	80	60	40	30	25	15	0.15

显而易见这些值事实上与上述细粒沉积物重金属平均值加二倍标准差所得的值十分接近。

3. 用背景区岩芯样检验背景值

在渤海湾中部背景区我们分析了两个站位的岩芯样: 30 号站岩芯柱长约 4m; 66-2-1 号站取其 6m 以上细粒沉积物的资料对比, 两岩芯样各层次的平均含量列于表 4, 5。

表 4 30 号岩芯样重金属的平均含量(除 Fe 外, 单位皆为 ppm)

元 素	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Ni	Co	Pb	Cd
平均含量	3.01%	587.7	64.7	37.9	29	35.9	12.7	21.7	0.11

表 5 66-2-1 号站岩芯样 6m 以上沉积层中重金属的平均含量(除 Fe 外, 单位皆为 ppm)

元 素	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Ni	Co	Pb	Cd
平均含量	3.50%	656	76	47.4	26.8	33.2	11.8	22.8	0.14

与背景区表层样细粒沉积物的平均含量(表 2)比较可看出, 除 30 号岩芯样 Fe, Zn, Cr 的含量略低外, 其它元素以及 66-2-1 号站的各金属元素的平均含量值都很接近, 有些值甚至稍高于表层样的平均值。从两个岩芯的这些层次的垂向变化来看, 金属含量随深度虽略有减少, 但基本上是稳定的, 且与这种减少相伴沉积物在粒度组成上及有机碳含量方面也有相应的变化。因此可以认为以背景区表层沉积物为基础确定的背景值, 基本上能反映出渤海湾内细粒沉积物中重金属的自然背景状况(即接近自然本底值)。但另一方面值得注意的是个别金属, 如 Pb, 整个海湾的平均含量较“页岩标准”略高, 同时考虑到其人为来源较广泛而且历史久远, 它在湾内沉积物(包括相当深度的沉积物)中似有普遍积累迹象。关于这点通过元素相关分析的研究也得到相似的结论^[3]。尽管背景区个别元素可能也存在着面上的污染影响(以非点源大气带来的污染影响为主), 但这种影响相对来说是轻微的, 不影响其作为“背景”来衡量河口排污的直接影响。

4. 河口污染状况

用背景值再来衡量一下表层沉积物重金属的含量分布, 则可以看出 Pb, Zn, Cu, Cd 等金属在大沽口和北塘口一带受到不同程度的排污影响。Zn, Cu, Cd 的最高含量都位于大沽口, 其含量分别为 151.2, 36.2, 0.54 ppm。Pb 的最高含量(40.9ppm)在北塘口, 大于 30ppm 者有大沽口的两个站; Cu 大于 30ppm 的还有北塘口的三个站。

Ni, Co 等金属则无明显的排污影响。

由于由河流注入渤海湾的泥沙量很大^[2], 在大沽口—北塘口一带的沉积速率也很高。大量泥沙悬浮体的沉降, 实际上对同时沉入底质的污染物起着稀释作用。因此虽然由大沽口和北塘口排污的量相当大, 重金属入海后绝大部分又就近沉入海底, 但在底质中积累的重金属相对含量并不显得很严重, 例如 Zn 的最高含量较其背景值只高出约一倍, 而 Pb, Cu 等金属的相对异常更小。在研究渤海湾沉积物的环境容量及对污染物的自净能力时应当注意到这一因素。

五、结 论

1. 渤海湾沉积环境及沉积物粒度组成控制着 Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb, Co, Cd 等重金属的自然背景分布,使其具有相似之特点,可以 Ni 的分布为代表模式。

2. 河口排污造成某些重金属的积累,局限在大沽口和北塘口附近水深大致小于3—5m 等深线之内的沉积物中,构成一排污影响带,可以 Pb 的分布为代表模式。并据此可划分出渤海湾的重金属背景区。

3. 提出利用背景区细粒级类型沉积物中重金属的平均含量和二倍标准差来代表渤海湾细粒沉积物的背景值(或简单地以相当于背景区的上限值来表示)。

4. 河口排污形成的重金属的积累,相对来说并不严重,这与河流的输沙量大及很高的沉积速率有关。

参 考 文 献

- [1] 吴景阳、李云飞、张湘君, 1982。海洋沉积物中铁, 锰, 锌, 铬, 铜, 镍, 钴, 铅和镉的原子吸收测定。海洋学报 4(1): 43—49。
- [2] 吴景阳、李云飞、张湘君, 1982。南黄海北部沉积物中重金属的分布及背景值。环境中若干元素的自然背景值及其研究方法。科学出版社, 142—148 页。
- [3] 吴景阳, 1983。用镍的含量来检验海洋沉积物中某些重金属的背景值。科学通报 28(11): 686—688。
- [4] 郭津年、李健博、吴景阳等, 1983。渤海沉积物中 Fe, Al, Mn 的分布及某些地球化学特征的研究。海洋科学 4: 22—25。
- [5] 秦蕴珊、李凡, 1982。渤海海水中悬浮体的研究。海洋学报 4(2): 191—200。
- [6] Förstner, U. and G. T. W. Wittmann, 1981. Metal pollution in the aquatic environment (Second Revised). Springer-Verlag, pp. 133—135.
- [7] Pilotte, J. O., J. W. Winchester and R. C. Glassen, 1978. Detection of heavy metal pollution in estuarine sediments. *Water, Air and Soil Pollution* 9: 363—368.

ENVIRONMENT GEOCHEMISTRY OF SOME HEAVY METALS IN THE SEDIMENTS OF BOHAI BAY

I. THE DISTRIBUTION PATTERN OF HEAVY METALS IN THE SEDIMENTS AND THEIR BACKGROUND VALUES*

Wu Jingyang and Li Yunfei

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The background region of the heavy metals and their background value were studied on their distribution pattern in the sediments of Bohai Bay together with the pollution sources. The study indicates:

1. The sedimentary environment and the grain size of the sediments in Bohai Bay

* Contribution No. 1129 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

define the natural background distribution of the heavy metals Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, Co and Cd, i.e. lower concentration in the north part of the bay and higher in the middle and south parts of the bay as represented by the distribution pattern of Ni.

2. Accumulation of some heavy metals from sewage drainage is most found within the isobath curve of 3—5 m off and between the Dagū and Beitang estuaries, forming a sewage-influenced zone as represented by distribution of Pb.

3. An arithmetic mean (± 2 standard deviation) calculated from the concentration of heavy metals in fine sediments of the background region, or simply an upper limit value of the background region was used to represent the natural background values of the heavy metals in the fine sediments of the Bohai Bay: Zn-80, Cr-60, Ni-40, Cu-30, Pb-25, Co-15 and Cd-0.15 (ppm).

4. The accumulation of heavy metals from sewage drainage in the estuary is not serious because of, partly, large silt discharge and high sedimentation rate.