

锦州湾沉积物芯样中重金属污染及变化动态

马嘉蕊 邵秋华

(国家海洋环境监测中心, 大连 116023)

文摘 研究了锦州湾海域底质沉积物中重金属(Zn, Pb, Cd, Fe, Mn)的含量分布, 并以一个代表性的水平剖面和一个垂直剖面(J06号芯样)分析了重金属含量变化动态。通过回归计算得出几种金属在水平距离上的变化方程; 在分析该湾沉积理化环境基础上, 探讨了重金属地球化学相的垂向含量变化, Fe、Mn二元素的垂直剖面的成岩演变。认为沉积物中金属元素释放出来而污染上覆海水, 最后得出该湾金属的污染程度及环境现状的结论。

关键词: 沉积物; 地球化学相; 潮流; 重金属; 锦州湾。

锦州湾是我国渤海较大的浅水海湾之一, 由于辽西北地区 and 岸边工矿企业排放烟尘和废水及废渣, 加上浅水稀释的限制, 该湾西南部潮滩地段已成为我国海域污染最严重的区域之一。我国学者曾对该湾环境调查研究进行了大量工作, 尤其重金属Cu, Pb, Zn, Cd, Hg及石油等污染物的研究已有了不少报道^[1~4]。但是, 大多都限于水体重金属形态和表层沉积物地球化学相的研究, 对较深岩芯重金属地球化学相的探讨仍甚少。

由于沉积物中含有细粒级分, 金属通过吸着, 沉淀, 有机络合等方式在细粒中浓集; 测定沉积物芯样的年代能够确定污染状况的变化动态。但是, 它们能否释放出来污染海水又决定于它们的地球化学相。所以, 研究现代河口海湾环境下钻孔样重金属化学相含量变化和沉积形成作用, 为了解早期重金属背景值水平及各相态转化具有极其重要的意义。为此, 在现场同步分析了几种必要的化学参数, 以了解这几种元素在近海沉积物中赋存的形式, 早期成岩作用特点及其对生态环境潜在危害。

40°43'~40°53'N, 东经120°55'~121°05'E; 湾内面积约116km², 水深约10m; 湾内海底地形平坦, 地形坡度1/1000, 其潮间带面积约占40%左右。该湾西南五里河汇集沿岸数家工厂排污直接入海, 形成该湾口处的最大污染源。由于该湾受沿岸流影响较大^[5], 沉积物主要为陆源物质, 且潮流具有旋转流与往复流的特征。钻孔样和水平剖面样布设见图1。

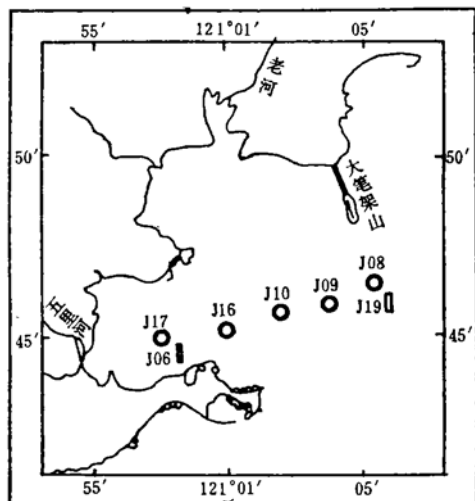


图1 锦州湾海域采样站位

1 研究区域及样品分析

1.1 站位布设

该湾位于辽东湾西部, 地处北纬

1.2 样品的制备与分离方法

沉积物芯样用重力采泥器采集; 表层沉

积物样品用蚌蚌式采泥器采集。泥样经 200 目淘洗, 40~60° 烘干, 再通过 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘干 2h, 放于干燥器内保存备用; 元素赋存地球化学相分离采用泰 斯 尔 (Tessier)^[6] 的连续提取法进行。重金属萃取分离的 5 种地球化学相: I 相 (可交换相); II 相 (碳酸盐结合相); III 相 (铁-锰 (水合) 氧化物相); IV 相 (有机-硫化物相); V 相 (晶格相或称残渣相)。

1.3 重金属元素分析

I、II、III、IV 相的金属用日立 170-50 型原子吸收光谱仪测定; V 相采用火焰原子吸收光谱仪测定; 测定用平行对照, 平行分析误差小于 10%, 各相提取液金属之和 (Σ) 与该样测定金属总量 (T) 之间相对偏差 ($Re\%$) 在 $\pm 15\%$ 以内。

2 结果与讨论

2.1 现代沉积物芯样中重金属的污染

通过采用计算沉积通量的办法, 利用 ^{210}Pb 放射核素测定污染历史。对该湾 J06 号沉积物芯样与 J19 号芯样垂直剖面的变化对比可知, 二组样中重金属元素均已超过底质环境标准^[7], 基本上都是表层含量高, 向深部逐渐降低。湾边部 J06 号钻孔样含量较湾口 J19 号芯样大。J06 号样如图 2 (a-e) 所示, 如按 40cm 以上的现代沉积进行推算, 其污染约 50 年左右, 明显地反映出近 50 年间金属浓度已逐渐增长, 主要因工业废弃物的污染, 是人类生产活动直接影响所致。而 41 cm 以下金属为含量低值 (背景区)。即在 1941 年前该地区未受工业排污影响, 金属浓度为天然背景水平。Zn 和 Fe 金属高含量是在沉积物顶部以下 5 cm 出现, 其 Zn 值为 520×10^{-6} , Fe 为 6800×10^{-6} ; Mn 的高含量则在沉积物顶部以上 5 cm 出现, 其值为 540×10^{-6} ; Pb 和 Cd 的高含量是在沉积物顶部以下 10 cm 出现, 其值分别为 86×10^{-6}

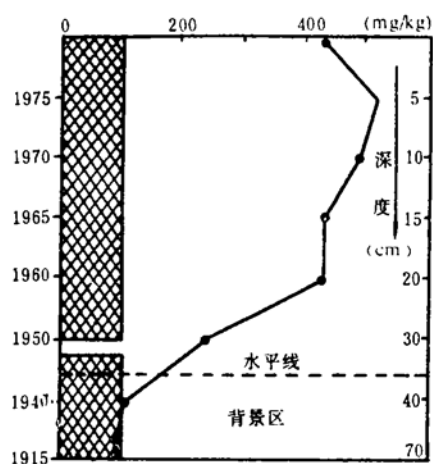


图 2 (a) 沉积物钻孔样 (06) 号中 Mn 的浓度

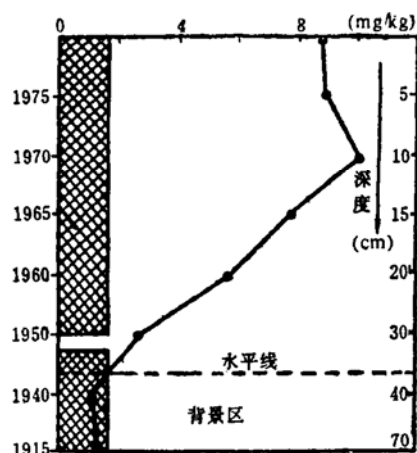


图 2 (b) 沉积物钻孔样 (06) 号中 Cd 的浓度

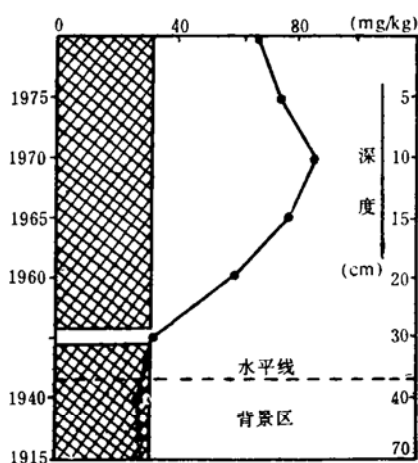


图 2 (c) 沉积物钻孔样 (06) 号中 Pb 的浓度

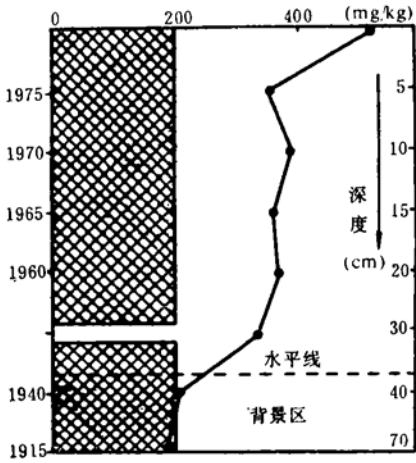


图 2 (d) 沉积物钻孔样 (06) 号中Zn 的浓度

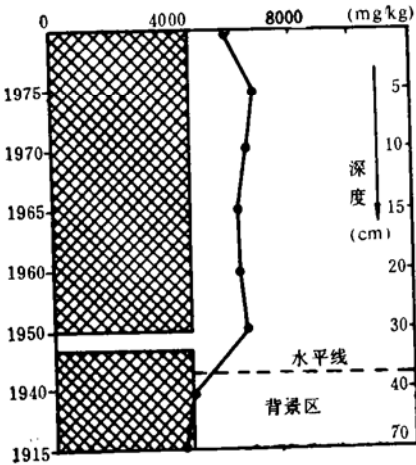


图 2 (e) 沉积物钻孔样 (06) 号中 Fe 的浓度

和 10×10^{-6} ; Zn元素在8~30cm区间, 含量明显降低, 其值变化范围 $230 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$; Pb和Cd在12~30cm区间含量亦同Zn一样, 呈明显降低, 其值变化范围分别为 $40 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$ 和 $3 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$; Fe和Mn变化曲线斜率较小, 含量波动幅度和梯度不大。

2.2 现代沉积物芯样中重金属地球化学相的变化

为了探讨湾边J06号芯样和湾口芯样J19号样垂直剖面上地球化学相分布, 分析

了钻孔样30cm以上沉积物的5种不同结合相, 其含量百分比比例较为相似; 笔者以J06号垂直剖面5种重金属的各种地球化学相分别论述, 如图3(a-e)所示。芯样表层20cm以上为泥质粉砂和粘土质粉砂, 粘土矿物主要是伊利石(65%), 其次是蒙脱石, 高岭石和绿泥石。该层金属Mn是以Ⅲ相为主要形式, V相次之; 其余4种金属都以V相为主要存在形式, 其中Zn, Pb和Fe的Ⅲ态为次之, 而Cd则是以可交换相(I相)为第2种主要存在形态; 且该层之下20~30cm处沉积物组成为中细砂, 矿物主要由长石、石英和云母组成, Cd由原来V相变为I相为主要存在形式, 其余4种金属均都以V相为主要存在形式。

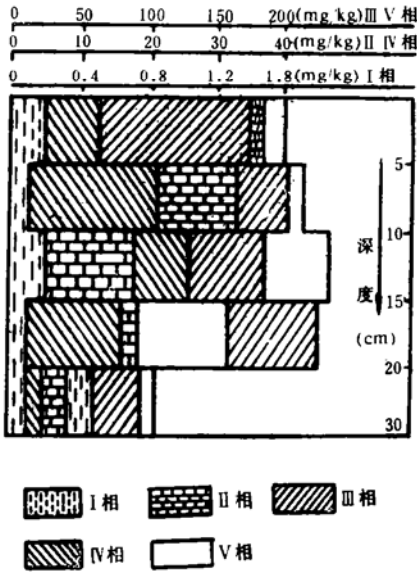


图 3 (a) 锦州湾岩芯中Zn相的深度变化

J06号样垂直剖面0~30cm处属于弱氧化环境 (E_h 值 $-0.08V \sim -0.12V$), Zn元素碳酸盐结合相由下而上含量逐渐增高, 说明除了原生之外, 可能有相当部分是属于次生的。亦就是说沉积物中含有大量有机质(5%), 经细菌分成 CO_2 、Zn有生成碳酸盐结合的新矿物可能性。即形成碱性碳酸盐 $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ 等^[8], 反映了它们来

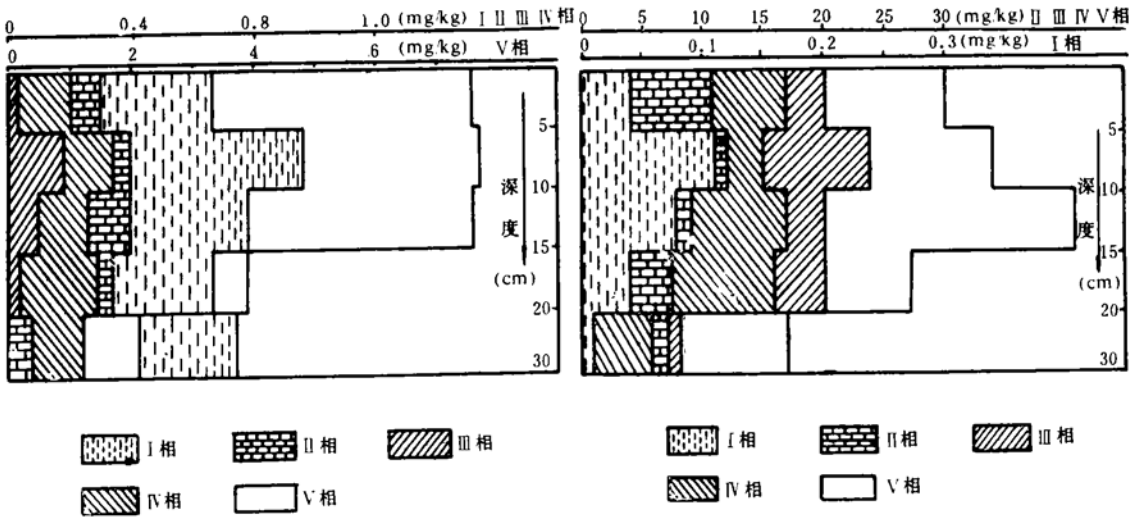


图 3 (b) 锦州湾岩芯中Cd相的深度变化

图 3 (c) 锦州湾岩芯中Pb相的深度变化

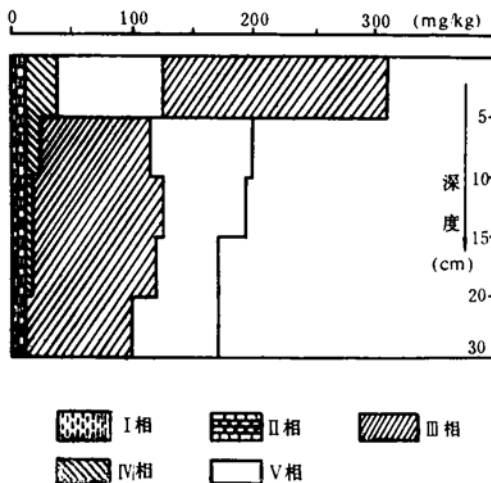


图 3 (d) 锦州湾岩芯中Mn相的深度变化

自历史上污染源, Zn 在该芯样中的累积作用是明显地参与了碳酸盐缔合作用或与方解石共沉淀。

Cd元素I相在芯样中自下至上的含量逐渐增高,说明该湾沉积中粘土矿物和有机质以及硅铝盐对Cd的吸附作用结果。亦就是说,因为河流携带泥沙中粘土矿物含有 SiOH , $\text{Al}(\text{OH})_2$ 和 AlOH 基团,有机物

羟基和酚羟基。由于分子间引力作用,细粒子矿物都能在固液界面积累Cd,随着颗粒集聚增大,而沉入底质沉积物中。几种金属对粘土矿物的亲合性,按该相本实验测定含量百分比排序如下: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} \gg \text{Fe}$,此相在中性条件下能被释放出来,易被生物所利用。这同湘江河口沉积物可交换态金属排序,除Zn有出入外,其余金属分配相似^[9]。

Pb元素是以V相为含量最大,而且III相和IV相也占有一定比例。它的转移机制除晶格相向海中输送外,主要还与III相和IV相结合,产生吸附与共沉淀,同长江口海域Pb研究结果相类似^[10]。

Mn元素则是以III相和V相较为高,这说明近岸锌厂排废时有大量Mn排入,主要铁锰(水合)氧化物吸附共沉淀;Fe元素与Mn有所不同,它是V相为最高,其次为III相和IV相结合。这说明该河流排入有机质可与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体部分胶溶,当 Fe^{3+} 和 3OH^- 的离子沉积时超过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体也可能被粘土矿物吸着,颗粒愈细外面包裹氢氧化铁就越多。又由于该五里河水pH值在6.5~7.5,而到河口海区

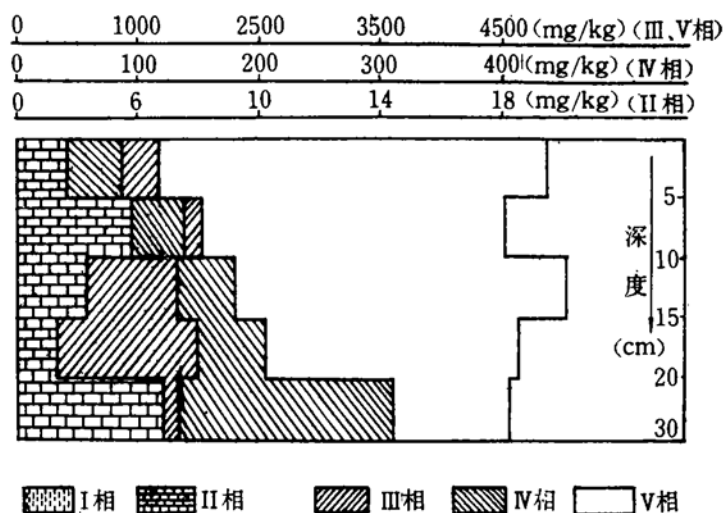


图3 (e) 锦州湾岩芯中Fe相的深度变化

海水pH值为8。 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 易形成不可溶的高铁氧化物($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$)沉淀,呈现Fe在剖面样(J06柱样)中I相未测出,为零值,Mn则是没有从水体中大量消除,因为锰所需要pH值比铁要高得多(pH8.5~10),锰向海区的迁移能力和吸附要强于Fe,则锰的可交换相不为零,这种研究结论与长江口铁、锰迁移机制相类似^[11]。

综上所述,几种金属地球化学相的分配可见,J06号样15cm以上部分,严重污染层次主要存在非晶格相中。而15cm以下层次中几种金属主要存在晶格中。锌和铅元素能参与表生迁移的比例较高,即非晶格相可移动部分分别为57%和54%,Fe和Mn分别为30%和46%,镉仅为10%左右。

2.3 现代沉积物芯样中Fe、Mn成岩演变初析

由于该湾垂直剖面样中Fe和Mn变化动态大体相同,笔者认为Fe、Mn两者以其相同属性而共生组合在一起。从Mn的地球化学相含量变化可知,Mn在表层5cm以上 Mn^{2+} 浓度要高于固体晶格相含量,随着深度增加,其晶格相呈递减; Fe^{3+} 的浓度

要比 Mn^{2+} 低,其固相Fe含量较高。这就更进一步表明,Mn有着比Fe活动的地球个性和较高pH值和 E_h 沉积水平。因此,在该海区的 E_h 和pH条件下,优先于Fe而被还原溶解;其二由于 Fe_2O_3 的氧化性能($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$; $E_0 = -0.15V$)弱于 MnO_2 ($\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$; $E_0 = 1.23V$),在该表层沉积物环境中首先Mn被还原溶解。

就Fe、Mn沉积和成岩作用的规模来看,该J06号钻孔样,对于Mn来说,成岩的固相Mn的消耗只是沉积总锰的一小部分,这是因为Mn的成岩扩散通量($1.4 \sim 243 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{a}$)大多比其沉积通量($61.0 \sim 2134 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{a}$)小的多;特别是Fe的成岩扩散通量($3.1 \sim 4.48 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{a}$)与沉积通量($6.42 \times 10^3 \sim 1.03 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{a}$)相比更可忽略不计^[12]。充分证明了Mn、Fe水合氧化物胶体与晶体内束缚有Mn、Fe的细粘土,以及有机质之间吸附、包裹、交换、凝聚和沉积,使Mn和Fe两者紧密结合。

2.4 表层沉积物中重金属水平剖面变化动态

从五里河口外潮滩至湾口重金属(亦包

表 1 锦州湾底质中化学要素随距离 (L) 变化方程式

序 号	污 染 物	方 程 式	相 关 系 数
1	Zn	$Y = 12450(L + 1)^{-1.72}$	$R = -0.98$
2	Pb	$Y = 2720(L + 1)^{-1.74}$	$R = -0.95$
3	Cd	$Y = 156.8(L + 1)^{-1.93}$	$R = -0.97$
4	Cu	$Y = 2459(L + 1)^{-1.77}$	$R = -0.93$
5	Hg	$Y = 69(L + 1)^{-1.56}$	$R = -0.96$
6	Org	$Y = 9.42(L + 1)^{-0.773}$	$R = -0.72$
7	S ²⁻	$Y = 274.5(L + 1)^{-0.423}$	$R = -0.46$

注：Y：各种污染物含量；L：离岸距离(km)。

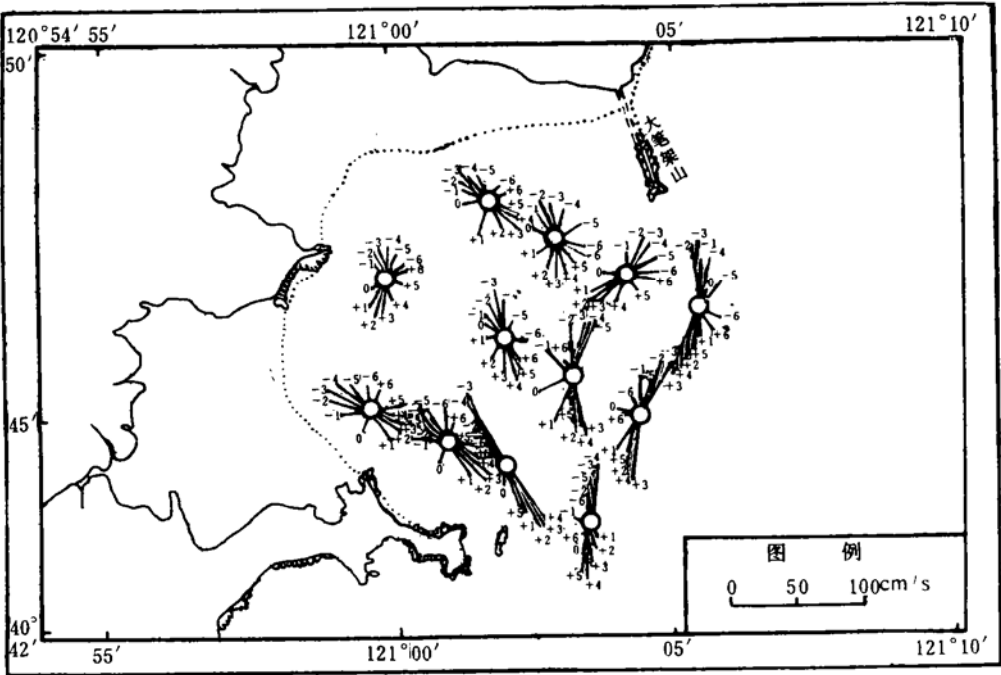


图 4 锦州湾底层潮流分布

括硫化物，有机质等)随连续变量距离(L)的变化动态，经过回归计算，呈现幂函数变化，即为点源扩散(表1)。再由表1和图4可推断，金属等其它有害污染物随污水排入湾后，由于理化因素的变化，迅速的沉积并赋存于沉积物中，在水动力作用下缓慢迁移。从湾内潮流和余流特征可阐明水动力条件是控制污染物迁移扩散的主要因素。湾内涨潮方向指向湾内(NW向)，落潮时潮流指向湾外(SE向)。底层潮流速度(10~60cm/s)，呈湾口向湾内减低，在大风大

浪时潮流速度较大，底质沉积物被掀起在NW-SE方向上，并因有明显的旋转流作用而悬沙向湾内扩散；余流自湾口北部伸入湾内，随湾形按逆时针方向流动，经湾口中部及南部流出。湾口余流速度(16cm/s)大于湾内余流速度(2cm/s)。在沉积物的水平迁移搬运中余流起着重要作用，被潮流、波浪掀起的泥沙在余流作用下产生搬运。西南角潮滩地段余流的速度很小，搬运能力很低，难以将该地段底质高值重金属迅速向湾外迁移扩散，故在2~3km距离内形成很大

的浓度梯度,随着向湾口水动力增强而各种污染物的浓度梯度亦逐渐减小。水动力强弱和有规律的往复变化是支配着底质各种污染要素呈幂函数形式变化动态的决定因素。

2.5 河口潮滩沉积物对上覆海水的污染

该湾的潮滩底质与海水中重金属的含量比值(K)是判断二者间交换关系的重要参数,比值越大交换强度亦越大。河口潮滩大面站J17号至湾口J08站,在水平剖面上Zn, Pb, Cd三种金属 K 值变化范围如下: Zn, 2704~5920; Pb, 13571~245898; Cd, 140~2025; 并都由岸边向湾内递降。在沉积物与上覆海水之间的重金属分配,按质量作用原理,当浓度比的差异大于一个数量级时,作为可交换的金属离子就会产生迁移,交换作用。释放量多寡取决于金属地球化学相中可交换相的比例及底质地化环境。再从J06号钻孔样沉积物中Zn, Pb, Cd的总量来看,它们是随深度增加自上而下递降,即可交换相的比例同总量变化规律相吻合。芯样底质的酸碱度pH值7.5~8.0,氧化还原电位-80mV~-120mV,三种金属可交换相易释放出来参与动态交换作用,其释放能力为Cd>Zn>Pb。亦就是说,在该湾潮滩地段的Cd和Zn易从地球化学相释放出来;而Pb的I相比例较低,较难从地球化学相释放出来;II相在弱酸条件下易被生物所利用,结合能力为Zn>Pb>Cd;III相在还原条件下被释放出来,为生物所利用,结合能力Zn>Pb>Cd;IV相必须在强氧化条件下被释放,难以为生物所利用,结合能力Zn>Pb>Cd;V相可通过风化作用释放出来,其速率以地质年代计算,基本上不为生物所利用。所以,重金属的释放与地球化学相和上覆水的关系是密不可分的。

3 结论

3.1 锦州湾岩芯样沉积物中几种金属空间

变化动态规律性很强。垂直剖面上各种金属含量曲转变化,反映不同阶段上的变化动态情况,尤其锌,铅,镉含量以大梯度增加说明近些年来该湾底质污染日趋加重。5种金属元素按其元素性质和标准化比值排序为: Cd>Pb=Zn>Mn>Fe。在芯样中可交换相重金属的释放能力排序为Cd>Zn>Pb>Mn>>Fe。

3.2 岩芯样地球化学相分配特点, Mn元素以III相为主要存在形式, V相次之;其余4种金属均以V相为主要存在形式,其中Pb和Fe是以III相为次之, Cd则是以可交换相为次之, Zn以II相为次之。也就是说,几种金属除以晶格相向海区输送外, Zn可能是与碳酸盐结合共沉淀;镉可能通过有机质或硅铝盐吸附共沉淀;铅、铁、锰是以Fe-Mn氧化物或氢氧化物共沉淀。

3.3 该湾底质重金属主要来自近岸工厂的排废污染;重金属入海湾后与海水汇合,在各种物化、生化、地化条件下产生絮凝,络合,迁移转化,沉降而赋存于沉积物中,使近岸河口地段形成异常高值区。在较弱的水动力作用下,重金属随沉积物缓慢向湾外迁移,与距离呈幂函数曲线变化。呈现五里河口向外金属的浓度梯度在2km以内很大,2km以外较小。河口地段浓度梯度与湾口地段相差约2个数量级,反映水平剖面方向金属的动态变化特征。

3.4 该湾潮间滩沉积物中金属超标, Zn最高超标达28.12倍; Pb为62.95倍; Cd为76.98倍;底质和海水金属含量比(K 值), Zn已达4个数量级; Pb已达6个数量级, Cd亦是达到4个数量级,说明了底质金属的释放是海水二次污染不可忽略的来源,但造成海湾底质污染的主要原因还是工厂排污。

参考文献

- 1 陈静生, 邓宝山, 张莉等. 锦州湾沉积物重金属污染若干问题研究. 环境科学学报, 1985, 5(2):

- 129~139
- 2 鲍永恩, 付字众, 陈则玲. 锦州湾污水-海水交汇区重金属形态迁移转化规律初探. 海洋与湖沼, 1988, 19(2): 140~148
 - 3 马德毅, 章斐然. 锦州湾表层沉积物中铅、锌、镉在各地球化学相间的分配规律. 环境科学学报, 1988, 8(1): 49~55
 - 4 马嘉蕊, 章斐然, 马德毅等. 锦州湾沉积物中重金属化学形态的分布特征. 辽宁师范大学学报, 1989, 1, 48~57
 - 5 卢学勤. 锦州湾底质沉积类型与机理的探讨. 海岸带和海洋资源, 1983, 1: 41~49
 - 6 Tessier A, Campbell P R C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 1976, 51(7): 844~851
 - 7 何悦强, 温伟英. 海岸带海区污染现状超标分类评价方法. 海洋环境科学, 1983, 2(4): 41~44
 - 8 Ouen P Bricker, Bruce N Troup. Sediment-water exchange in CHESA-PEAKE BAY. Estuarm Research, 1981, 3~28
 - 9 张立成, 董文江, 郑建勋等. 湘江河流沉积物重金属的形态类型及其形成因素. 地理学报, 1983, 38(1): 55~63
 - 10 邵秘华, 王正方. 长江口海域悬浮颗粒中铜、铅、镉的化学形态及分布特征研究. 海洋与湖沼, 1992, 23(2): 144~149
 - 11 邵秘华, 王正方. 长江口海域悬浮颗粒中钴、镍、铁、锰的化学形态及分布特征研究. 环境科学学报, 1991, 11(4): 423~438
 - 12 王成厚, 程先豪. 东海陆架区铁的扩散、沉积及其控制因子. 海洋学报, 1984, 6(6): 781~792

VARIATION IN HEAVY METAL POLLUTION OF OFFSHORE SEDIMENTARY CORES IN JINZHOU BAY

Ma Jiarui Shao Mihua

(National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023)

Abstract The distributive regularity of heavy metal (Zn, Pb, Cd, Fe and Mn) contents in sediments from Jinzhou Bay and its polluted date have been studied using Tessier's procedure in the paper. The Variation in the metal contents of sediments along a vertical profile and a horizontal profile from tidal flat to bay mouth was investigated. The horizontal variable equations of the metal contents with distance (L) for sediments were established by regression compute. In addition, based on the sedimentary circumstances of the characteristics of physico-chemical factors, the vertical changes of heavy metal geochemical phases, the vertical evolution for mineralization of Fe and Mn elements and the potentiality of polluting overlying seawater by heavy metals from sedimentary cores were described. Finally, the pollution level and environmental situation in the sedimentary cores of Jinzhou Bay was discussed.

Key words: Sediments; Geochemical phases; Tidal current; Heavy metal; Jinzhou Bay.