

福建三沙湾海洋沉积物中重金属和过渡元素来源分析

蔡清海,杜琦,钱小明,蔡建堤

福建省水产研究所,福建厦门,361012

内容提要:依据2004年的调查资料,分析了三沙湾海洋沉积物的重金属和过渡元素的含量,对过渡元素的分布特征、过渡元素与重金属的相关性进行了系统研究,并探讨了其环境和物源意义。结果表明:沉积物中的Cd、Cu、Hg、Pb与 Fe_2O_3 有很好的相关性。三沙湾周边的山脉富含金属矿石,这种矿石含有 Fe_2O_3 、Ni和Mn等多种元素,矿石经过暴雨冲刷和江河径流将多种元素带入海洋沉积物中,使得Cu和Zn都有较高含量,高于中国浅海沉积物含量,高于福建省土壤背景值,说明这种现象主要是天然来源占多数,人为输入占少量。

关键词:表层沉积物;三沙湾;过渡元素;物质来源;地球化学

三沙湾(由东吾洋、官井洋和三都澳等几个部分组成)位于福建省东北部沿海,是中国著名的大黄鱼产卵场,曾经有许多洄游性经济鱼虾在这里产卵繁育。虽然对三沙湾的海洋环境有许多研究(黄标等,2002;王宪等,2002;刘家富等,2003),但对表层沉积物中重金属和过渡元素的研究较少。针对这一海区沉积物中的过渡元素地球化学特征还没有系统的研究报道,本文依据2004年的调查资料,分析了三沙湾海洋沉积物中重金属和过渡元素的分布,以期对三沙湾沉积环境地球化学过程有个基本了解,为三沙湾的生态环境保护和海洋地质研究提供科学依据。

河口和沿海是海陆物质交换的主要场所,河流携带的大量化学物质进入河口时由于水动力能量骤减使得大部分颗粒物被截留在河口区。同时,河口区咸淡水的混合导致胶体和悬浮物质凝聚,以及各种固相和溶解成分间的交换吸附和沉积作用也促使许多化学物质在这里沉积(崔毅等,2005)。

1 材料和方法

1.1 样品采集和预处理

于2004年11月对三沙湾的表层沉积物进行了调查,共设21个采样点(图1),沉积物样品用抓式采泥器采集,取表层样,60℃烘干、研磨过筛至200目以下备用。

1.2 调查项目与分析方法

沉积物测定项目有Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、Cr、As、Co、Ni、Mo、B和 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 ,按照《海洋监测规范》(第5部分沉积物分析)(GB17378.5-1998)规定的方法分析(国家质量技术监督局,1998,2002)。Cu、Zn、Pb、Cd用火焰原子吸收分光光度法;Hg用冷原子吸收光度法;Cr用无火焰原子吸收分光光度法;As用二乙基二硫代氨基酸银分光光度法; Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 用原子吸收分光光度法;Co、Ni、Mo和B用ICP直读光谱法。质量控制用国家一级沉积物标准物质,样品测试过程中采用盲样和实验室内部两级质量监控。

2 结果和讨论

2.1 沉积物中重金属和过渡元素来源

20世纪80年代,赵一阳等(1983)分析了半封闭的陆架浅海—黄海的62个表层沉积物样品中12种化学元素的含量,通过与其他海区、地壳、大陆岩石和大洋沉积物作比较,发现黄海沉积物元素丰度与大陆地壳元素丰度的分布模式相似,体现了陆架浅海沉积物中元素的亲陆性。

目前探讨海洋沉积物来源主要有两个途径:一是沉积物矿物学的研究,即通过对沉积物中轻、重矿物组合以及粘土矿物组合的研究来探讨物质来源和沉积作用。二是对沉积物地球化学的研究,通过分

注:本文为福建省海洋与渔业局重点成果项目(编号200003)资助成果。

收稿日期:2007-04-12;改回日期:2007-08-14;责任编辑:周健。

作者简介:蔡清海,男,1950年生。副研究员,从事海洋与渔业生态环境研究。电话:0592-6010172;传真:0592-5678568;Email:caiqinghai_fj@163.com。

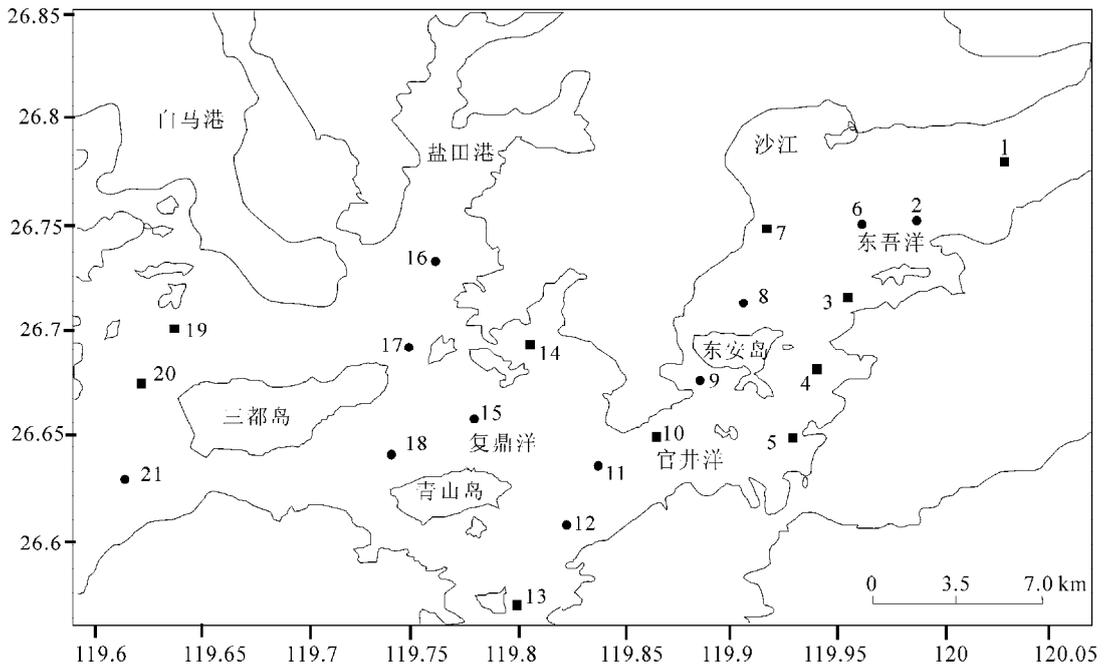


图 1 三沙湾表层沉积物调查站位

Fig. 1 Map of investigated stations in Sansha Bay

析沉积物中元素的存在状态、元素组合以及元素的特征值如丰度、特征元素比值和元素分异程度来定性判断物质来源。

沉积物中元素区分自然输入量和人为输入增量的关键在于确立元素的区域背景值。目前确立背景值的方法主要有 4 种:①平均页岩组分;②流域母岩组分;③清洁区与污染区对照;④沉积物岩心历史组分。其中,后两种方法最为实用和常见(马德毅, 1993)。

2.2 沉积物中重金属和过渡元素的含量

表 1 是三沙湾表层沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As 的平均含量与国家标准《海洋沉积物质量》(GB18668-2002)中的一类标准进行比较以计算污染指数。污染指数的计算公式为: $S_{ij} = C_{ij}/C_{si}$, 式中 C_{ij} 为重金属的平均含量, C_{si} 为海洋沉积物第一类质量标准, S_{ij} 为重金属的污染指数。 S_{ij} 值愈大, 说明该项参数环境质量愈差; 反之质量愈好。

将三沙湾海域沉积物中重金属的含量与国内不同海区相比较可以看出(表 2), Cu 和 Cr 的含量属于较高水平, 分别为 28.52×10^{-6} 、 71.84×10^{-6} , 高于中国浅海沉积物, 高于福建省土壤背景值, 低于页岩和地壳的含量。Zn 的含量属于较高水平, 为 112.67×10^{-6} , 高于中国浅海沉积物, 高于福建省土壤背景值, 高于页岩和地壳的含量。

Co 和 Ni 的含量属于中等水平, 稍高于中国浅

表 1 三沙湾表层沉积物重金属含量和污染指数

Table 1 Heavy metal contents and pollution index in surface sediment from Sansha Bay

元素	含量 ($\times 10^{-6}$)	元素背景值 ($\times 10^{-6}$)	海洋沉积物第一类 质量标准($\times 10^{-6}$)	检出限 ($\times 10^{-6}$)	污染指数
Cu	28.52	26.20	≤ 35.0	2	0.82
Pb	42.41	32.20	≤ 60.0	3	0.71
Cd	0.094	0.062	≤ 0.50	0.05	0.19
Hg	0.058	0.048	≤ 0.20	5	0.29
As	13.45	4.70	≤ 20.0	3	0.67
Zn	112.67	84.00	≤ 150.0	6	0.75

注: 样品数=21。

海沉积物, 高于福建省土壤背景值, 低于页岩的含量。其他元素的含量属于正常水平。

2.3 沉积物过渡元素之间的相关性

三沙湾面积很大, 湾内岸线总长 450 km, 地理环境差别明显, 沉积物类型比较复杂, 共有砾石、粗砂、粗中砂、中砂、细中砂、细砂、粘土质砂、砂质粘土、砂-粉砂-粘土、砾-砂-粘土、粘土质粉砂和粉砂质粘土等 12 种类型(中国海湾志编撰委员会, 1994)。

Fe 和 Mn 是典型的变价元素, 其迁移富集过程与环境关系密切, 存在形式主要受氧化还原环境的控制。由于岩石的风化作用, 以碎屑状态被搬运入海, 随后沉积到海底。如 Ca, 由于生物作用, 形成贝类的外壳, 然后形成石灰石积累在海洋沉积物中(陈松等, 1991)。Co 主要以粘土吸附和金属有机络合

表2 不同海区表层沉积物中重金属含量比较

Table 2 Comparison of heavy metal contents between different regions

元素	三沙湾 (n=21)	珠江口 (甘居利等,2003)	长江口 (Yuan-Hui,1984)	黄河口 (廉雪琼等,2001)	中国浅海沉积物 (崔毅等,2005)	福建省土壤 (王云等,1995)	页岩 (Yap et al.2002)	地壳 (James et al.1998)
	均值	均值	均值	均值	均值	均值	均值	均值
Al ₂ O ₃ (%)	16.90	8.42	6.63	6.87	5.87	9.71	8.00	8.23
Fe ₂ O ₃ (%)	5.79	5.08	/	3.69	3.10	4.24	4.72	5.64
Mn ₂ O ₃ (%)	0.11	0.07	0.07	0.07	0.05	0.04	0.09	0.10
Cu(×10 ⁻⁶)	28.5	87.0	22.2	21.5	15.0	17.3	45.0	/
Zn(×10 ⁻⁶)	112.7	311.0	102.0	124.0	65.0	79.1	95.0	/
Co(×10 ⁻⁶)	14.1	24.0	25.0	12.0	12.0	6.9	19.0	100.0
Ni(×10 ⁻⁶)	35.4	42.7	78.0	24.0	24.0	11.1	68.0	/
Cr(×10 ⁻⁶)	71.8	88.5	83.0	60.0	60.0	29.9	90.0	/
Pb(×10 ⁻⁶)	42.41	102.00	19.70	/	/	20.98	20.00	/
As(×10 ⁻⁶)	13.45	/	/	/	/	5.84	/	/
Cd(×10 ⁻⁶)	0.094	/	/	/	/	0.087	0.030	/
Hg(×10 ⁻⁶)	0.058	/	/	/	/	0.052	/	/
Mo(×10 ⁻⁶)	1.12	/	/	/	/	/	/	/

物的形式存在。

三沙湾沉积物中元素 Zn 的含量明显偏高,陈松等(1991)在研究厦门表层沉积物的化学特征时发现,元素 Zn 比长江口沉积物及未污染的近岸沉积物明显偏高。对福建东山湾、龙海、泉州湾、兴化湾和闽江口等一些港湾的调查结果也发现,Zn 的高值在福建表层沉积物中是一种普遍现象,主要是受沿岸散布的小型金属矿的影响(廖文卓等,1987;陈松等,1987;许爱玉等,1989;张群英等,1989;林峰等,1989)。

三沙湾沉积物中 Mn₂O₃ 的含量(0.11%)与地壳含量基本相符,在福建沿海港湾中 Mn₂O₃ 的含量变化不大(黄衍宽等,1993),元素 Mn₂O₃ 的海洋自生能力较强,沉积物中一部分 Mn₂O₃ 可能来自其自生作用(徐立等,1991)。Mn₂O₃ 对环境的氧化还原电位较敏感,在还原环境中,Mn(IV)氧化物会转化成溶解态 Mn(II),与碳酸盐结合的不溶态 Mn(II)含量也会降低(韩喜球等,2001),这两者均导致环境中溶解态 Mn(II)含量显著升高。相反,在氧化环境中,溶解态 Mn(II)向 Mn(IV)转化,部分形成 MnO₂·nH₂O 沉淀而积累于沉积物中(叶瑛等,2007)。

Fe₂O₃ 的含量(5.79%)与其他海域接近;Al₂O₃ 的含量(16.9%)高于其他海域水平,在生成地质过程中地球化学性质不活泼,其含量几乎受陆源和火山源的长石、云母等细小的铝硅酸盐碎屑所控制。而 Fe 主要赋存于粘土矿物和粘土吸附的辉石、角闪石和橄榄石等硅酸盐矿物中(张富元,1991)。Al 和 Fe 多保存在风化形成的粘土中而产生富集,因

此,Al 和 Fe 这两种元素具有相似的地球化学行为。不论在陆地土壤、河口港湾还是近海沉积物中,它们的丰度分布均未表现出明显的地球化学分异。因此,这两种元素常被用作参比元素。

目前,沉积物中元素的归一化处理是选择一种地球化学行为惰性且主要赋存在细颗粒中、受人为活动影响小的元素作为参比元素,通常采用 Fe₂O₃、Al₂O₃。Balls 等(1997)在研究苏格兰河口和沿岸沉积物中重金属时,也用 Al₂O₃ 作为参比元素对 Cd、Cu、Pb 和 Cr 等重金属进行归一化处理。结果表明,这些元素在该海区沉积物内的含量均接近于背景值。

Fe、Al、Co 和 Cu 等元素主要来源于邻近大陆母岩风化产物和陆源碎屑矿物,这些物质由径流携带进入海湾后,在水动力作用下,逐渐向湾口方向推移,随着离物源区距离的增大其含量减少。

在上面所研究的元素中,多数元素丰度与中国近岸浅海沉积物接近,陆源输入是三沙湾沉积物的主要物质来源。从三沙湾沉积物中典型的陆源元素 Fe、Al 等丰度与福建省土壤接近,这一现象也可证实三沙湾沉积物中多数元素的亲陆性。

海洋沉积物中元素的分布并非杂乱无章,而是在各种因素综合作用下形成特定的共生组合。因此,元素的共生组合也就成为沉积物地球化学特征之一。元素 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 是粘土矿物的重要组成部分,而元素 Cu、Zn 等易于被细粒粘土矿物所吸附共存于沉积物中,因此,它们组成典型的粘土矿物质。

对重金属与过渡元素进行相关分析(表3),结

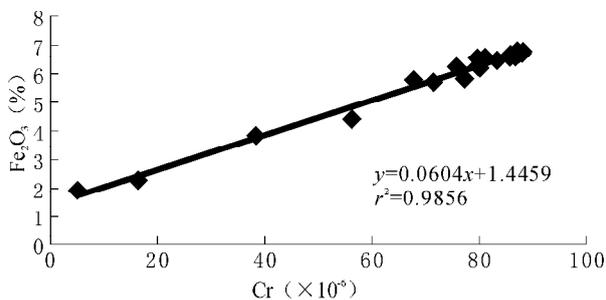
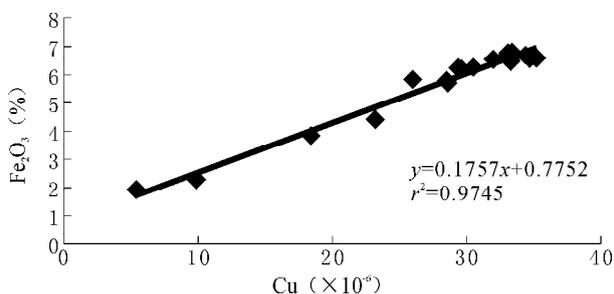
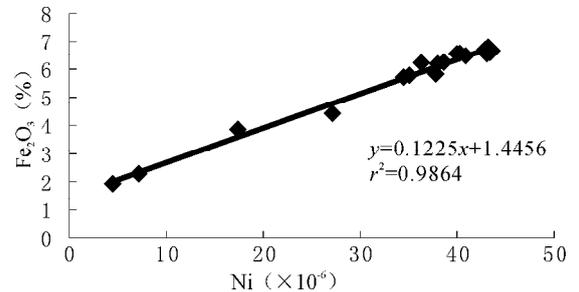
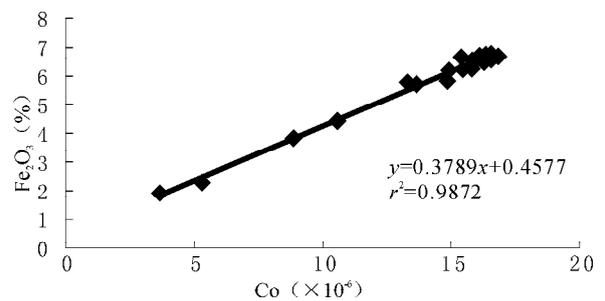
表 3 三沙湾表层沉积物中重金属与过渡元素的相关系数

Table 3 Correlation matrix of heavy metal and transition elements in surface sediment from Sansha Bay

	Hg	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Co	Mo	B
Al ₂ O ₃	0.50	0.30	0.44	0.33	0.40	0.24	0.24	0.70	0.96	0.02	0.93
Fe ₂ O ₃	0.86	0.52	0.99	0.99	0.70	0.68	0.13	0.99	0.99	0.11	0.96
Mn ₂ O ₃	0.23	0.22	0.27	0.18	0.16	0.16	0.29	0.18	0.13	0.03	0.15

注:样品数=21。

果表明,这些元素之间呈现明显的正相关性,其中 Cr 与 Fe₂O₃、Cu 与 Fe₂O₃、Ni 与 Fe₂O₃、Co 与 Fe₂O₃ 的相关系数最高,均为 0.99,呈明显的线性正相关(图 2~5)。Co 与 Al₂O₃、B 与 Fe₂O₃ 的相关系数次之,为 0.96。B 与 Al₂O₃ 的相关系数第三,为 0.93。Hg 与 Fe₂O₃ 的相关系数第四,为 0.86,也呈现明显的线性正相关。Pb 与 Fe₂O₃ 的相关系数居第五,也呈现明显的线性正相关。Mo 与 Al₂O₃、Mn₂O₃ 相关性较差,分别为 0.02 和 0.03。其他的相关系数都在 0.11~0.68 之间,说明三沙湾沉积物中若干种元素之间相关性很好,这些元素与 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 Mn₂O₃ 是矿物质中伴生的,陆源生活污水对三沙湾沉积物的影响较小。

图 2 沉积物中 Cr 与 Fe₂O₃ 的相关性Fig. 2 Correlation of Cr and Fe₂O₃ in sediment图 3 沉积物中 Cu 与 Fe₂O₃ 的相关性Fig. 3 Correlation of Cu and Fe₂O₃ in sediment图 4 沉积物中 Ni 与 Fe₂O₃ 的相关性Fig. 4 Correlation of Ni and Fe₂O₃ in sediment图 5 沉积物中 Co 与 Fe₂O₃ 的相关性Fig. 5 Correlation of Co and Fe₂O₃ in sediment

元素主要是 Zn、Cu 和 Cr,主要分布在江河口,这里接受了大量由河流搬运来的物质,受陆源影响最大,也是陆源特征元素 Fe、Al 等的高值区。

(2) 将三沙湾沉积物重金属的丰度与国内外不同海区比较,Zn、Cu 和 Cr 的丰度属于较高水平,高于中国浅海沉积物,高于福建省土壤背景值。

(3) 在微碱性的海洋沉积物中,铁、锰和铝的水合氧化物是一类重要的无机胶体,可通过吸附、共沉淀等影响重金属的含量,这种胶体凝聚作用是三沙湾沉积物重金属来源的原因。因此,多种元素之间呈现明显的正相关,其中 Cr 与 Fe₂O₃、Cu 与 Fe₂O₃、Ni 与 Fe₂O₃、Co 与 Fe₂O₃ 的相关系数最高,均为 0.99,呈明显的线性正相关。Mo 与 Al₂O₃、Mn₂O₃ 相关性较差。其他的相关系数都在 0.11~0.68 之间,说明三沙湾沉积物中若干种元素之间相关性很好,主要来源于海湾周边矿山物质。

致谢:参加本项目的人员还有卢振彬、方民杰、

3 结论

(1) 对三沙湾生态环境具有潜在影响的重金属

许翠娅和林燕, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- 陈松, 许爱玉, 骆炳坤. 1987. 福建龙海滩涂沉积物中重金属的分布. 台湾海峡, 6(3): 275~282.
- 陈松, 廖文卓, 许爱玉, 等. 1991. 厦门西港表层沉积物的化学特征. 台湾海峡, 11(2): 131~137.
- 崔毅, 辛福言, 马绍赛, 等. 2005. 乳山湾沉积物重金属污染及其生态危害评价. 中国水产科学, 12(1): 82~89.
- 甘居利, 贾晓平, 李纯厚, 等. 2003. 南海北部陆架区表层沉积物中重金属分布和污染状况. 热带海洋学报, 22(1): 36~42.
- 国家质量技术监督局. 1998. GB17378. 5-1998. 海洋监测规范-第5部分沉积物分析. 北京: 中国标准出版社.
- 国家质量技术监督局. 2002. GB18668-2002. 海洋沉积物质量. 北京: 中国标准出版社.
- 韩喜球, 王惠群, 方银霞, 等. 2001. 东太平洋锰结核中叠层石纹层周期信号的谱分析及其意义. 地质学报, 75(4): 548~553.
- 黄标, 钱鲁闽, 刘家富. 2002. 福建三都澳水产养殖区氮磷含量及潜在富营养化程度分析. 台湾海峡, 21(4): 411~415.
- 黄衍宽, 曾石炎. 1993. 福建海岸带沉积物中6种氧化物的地球化学特征. 台湾海峡, 12(2): 118~123.
- 廉雪琼, 王运芳, 陈群英. 2001. 广西近岸海域海水和沉积物及生物体中重金属. 海洋环境科学, 20(2): 59~62.
- 廖文卓, 庄国顺, 陈松. 1987. 东山湾表层沉积物 Cd、Pb、Cu 含量的分布. 台湾海峡, 6(1): 20~26.
- 林峰, 许清辉, 杨春瑾. 1989. 闽江口悬浮物和表层沉积物中镉铅铜锌的分布. 台湾海峡, 8(3): 195~200.
- 刘家富, 郑钦华, 陈洪清, 等. 2003. 三沙湾的水质状况. 台湾海峡, 22(2): 201~204.
- 马德毅. 1993. 海洋沉积物的污染指示作用和监测方法. 海洋通报, 12(5): 89~97.
- 王宪, 李文权, 张钊. 2002. 福建省近岸港湾沉积物质量状况. 海洋学报, 24(4): 127~131.
- 王云, 魏复盛. 1995. 土壤元素化学. 北京: 中国环境科学出版社.
- 徐立, 洪华生, 郭劳动, 等. 1991. 台湾海峡南部沉积物中主要金属元素的地球化学. 闽南-台湾浅滩渔场上升流区生态系统研究. 北京: 科学出版社.
- 许爱玉, 骆炳坤, 陈松. 1989. 泉州湾表层沉积物中重金属的地球化学特征. 台湾海峡, 8(4): 383~388.
- 叶瑛, 韩杰, 郭黛黛, 等. 2007. 中太平洋海山富钴结壳中水羟锰矿的超结构. 地质学报, 81(6): 815~819.
- 张富元. 1991. 南海中部表层沉积物的元素地球化学. 海洋与湖沼, 22(3): 253~263.
- 张群英, 郭锐. 1989. 福建兴化湾表层沉积物中重金属含量的分布. 台湾海峡, 8(2): 122~126.
- 赵一阳, 喻德科. 1983. 黄海沉积物地球化学分析. 海洋与湖沼, 14(5): 432~445.
- 中国海湾志编撰委员会. 1994. 中国海湾志第七分册(福建北部海湾). 北京: 科学出版社, 78~126.
- Balls P W, Hull S, Miller B S, et al. 1997. Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments. Marine Pollution Bulletin, 34(1): 42~50.
- Yuan-Hui L, Hisayuli T, Tsuo-Sheng Y et al. 1984. The elemental composition of suspended particles from the Yellow and Yangtze rivers. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48: 1561~1566.
- James P M, Paul A R, Robisch R C, et al. 1998. Elements in fish and sediment from the Pacific coast of the United States. Marine Pollution Bulletin, 37(1~2): 56~66.
- Yap C K, Ismail A, Tan S G, et al. 2002. Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia. Environment International, 28: 117~126.

Analysis on Source of Heavy Metals and Transitional Element in Maine Sediment in the Sansha Bay of Fujian

CAI Qinghai, DU Qi, QIAN Xiaoming, CAI Jiandi
Fisheries Research Institute of Fujian, Fujian, Xiamen, 361012

Abstract

Based on the investigation of 2004, the paper analyzed the contents of heavy metals and transitional elements in marine sediment in the Sansha Bay. The distribution characters of transitional elements, and correlation between transitional elements and heavy metals were systematically studied, and significance of the environment and material source was also discussed. The results showed good correlation between Cr, Cu, Hg, Pb and Fe_2O_3 in marine sediment. Mountain ranges around the Sansha Bay contain metal ore which is enriched in a variety of elements, such as Fe_2O_3 , Ni and Mn. Metal ore was eroded by rainstorm and a great volume of elements was carried into marine sediment by river runoff, resulting in higher contents of Cu and Zn, which are were higher than those of the sediments of shallow sea of China and background values of soil in Fujian province. These features indicate that the heavy metals are largely from natural source, with minor from contamination.

Key words: surface sediment; Sansha Bay; transitional elements; matter source; geochemistry