

渤海湾表层沉积物中几种 化学成分的研究*

李全生 马锡年 沈万仁 张秀莲 何丽娟

(中国科学院海洋研究所)

渤海湾是个半封闭型海湾。周围河流携带的颗粒物，大部分在湾内沉积，成为湾内沉积物的主要来源。

铁、锰、铝和有机物，对许多微量金属的河口行为有着直接的影响。1981年8月，我们采集了渤海湾及其周围几条河流的表层底质样品(共54份)，进行铁、锰、砷和有机物测定；并通过化学沥滤，分离、测定沉积物中水合氧化物形式的铁、铝、锰以及同它们结合的砷；为了解钛的行为，也进行了沥滤前后底质样品中钛含量的测定。本文着重讨论上述成分(砷除外)的分布及某些有关问题。

一、实验方法

1. 采样及样品处理

黄河底质样品是1981年11月26日，在北镇桥下河滩上采集的。正值枯水期，河床大部外露，流道窄，水流缓。在低洼处分别取细颗粒、粗粉砂两种沉积物样品。其他所有样品均在同年8月21—28日采集。用抓斗式采泥器采样，去掉与采泥器接触部分，取中央固结部分，置于酸处理、水洗净后的聚乙烯瓶里。样品经真空干燥、粉碎、过筛(100目)，保存于干燥器内。采集站位如图1所示。

2. 分析方法

(1) 各成分含量测定：铁、锰、钛含量，采用X射线荧光能谱法测定。详见参考文献^[1]。方法误差：铁，1.4%；锰，1.6%；钛，4.3%。

有机质含量按海洋调查规范方法^[2]测定(双样)，相对偏差小于3%。

(2) “可萃”元素的测定：准确称取约2克沉积物干样，加入67毫升Tamm溶液^[5]，振荡10小时¹⁾，放置14小时，用聚四氟乙烯管作离心分离，用0.45μ滤膜过滤上清液，用蒸馏水洗滤器并定容，取此溶液作铁、铝含量测定，下称此部分铁、铝为“可萃”铁和“可萃”铝。

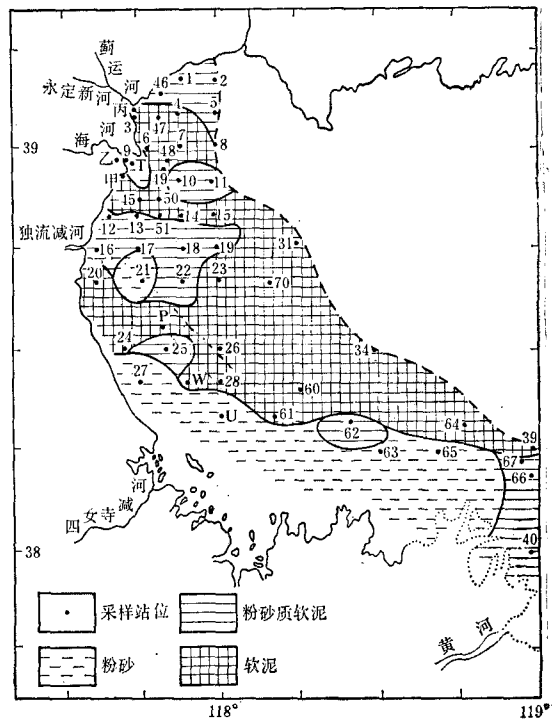


图1 采样站位及沉积物颗粒粒度分布

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1029号。

本所孟昭斌同志为本文绘图，徐善民同志为我们鉴定底质类型，专此致谢。

1) Saunders^[5]振荡1小时，经作者试验，振荡10小时，提取完全。

表 1 表层沉积物各成分含量的分析结果 (含量均以沉积物干重的百分数表示)

站 ¹⁾ 号	铁		锰		钛		“可萃”铝	有机物
	总	“可萃”	总($\times 10^{-2}$)	“可萃”($\times 10^{-2}$)	总	沥滤后		
1	3.68	0.563(15.3) ²⁾	5.54	2.13(38.4) ³⁾	0.408	0.418	0.186	0.95
2	3.36	0.544(16.2)	5.16	1.91(37.0)	0.372	0.366	0.172	0.97
3	3.35	0.545(16.3)	6.78	2.95(43.5)	0.397	0.407	0.184	0.81
4	3.83	0.612(16.0)	6.06	1.86(30.7)	0.378	0.435	0.237	1.34
5	3.78	0.624(16.5)	5.97	2.07(34.7)	0.387	0.399	0.252	1.18
6	3.75	0.620(16.5)	6.71	2.63(39.2)	0.390	0.371	0.207	1.01
7	4.08	0.600(14.7)	6.31	2.16(34.2)	0.428	0.419	0.218	1.11
8	4.14	0.598(14.5)	5.67	1.46(25.7)	0.423	0.412	0.230	1.28
9	2.60	0.554(21.3)	5.42	2.42(44.6)	0.343	0.313	0.155	0.68
10	3.81	0.506(13.3)	6.05	1.47(24.3)	0.395	0.424	0.183	1.05
11	3.10	0.480(15.5)	4.78	1.23(25.7)	0.324	0.344	0.150	0.89
12	3.90	0.584(15.0)	6.38	2.61(40.9)	0.391	0.410	0.192	1.24
13	3.29	0.476(14.5)	5.48	1.61(29.4)	0.319	0.325	0.158	0.95
14	3.70	0.519(14.0)	6.13	1.83(29.9)	0.396	0.404	0.186	1.04
15	4.20	0.604(14.4)	6.06	2.00(33.0)	0.413	0.411	0.234	1.05
16	4.00	0.659(16.5)	7.04	2.79(39.6)	0.395	0.392	0.227	1.04
17	4.03	0.688(17.1)	7.64	2.82(36.9)	0.403	0.391	0.238	1.43
18	3.78	0.548(14.5)	5.73	1.36(23.7)	0.403	0.414	0.189	1.07
19	3.81	0.557(14.6)	6.02	1.52(25.2)	0.381	0.367	0.212	1.12
20	3.98	0.634(15.9)	6.97	2.51(36.0)	0.387	0.391	0.210	1.11
21	2.84	0.311(10.9)	5.11	1.64(32.1)	0.387	0.409	0.110	0.50
22	3.39	0.452(13.3)	5.85	1.89(32.3)	0.374	0.386	0.155	0.84
23	3.87	0.518(13.4)	6.16	1.83(29.7)	0.425	0.408	0.181	0.94
31	3.79	0.599(15.8)	5.51	1.58(28.7)	0.404	0.408	0.216	1.18
45	3.97	0.626(15.8)	6.92	2.86(41.3)	0.398	0.410	0.216	1.11
46	4.04	0.590(14.6)	6.72	2.24(33.3)	0.403	0.406	0.221	1.08
47	4.39	0.697(15.9)	7.84	3.05(38.9)	0.410	0.425	0.258	1.51
49	3.93	0.685(17.4)	7.28	2.86(39.3)	0.414	0.399	0.255	1.32
50	3.84	0.521(13.6)	5.72	1.97(34.4)	0.408	0.403	0.181	1.03
51	3.60	0.566(15.7)	5.39	1.37(25.4)	0.405	0.406	0.194	1.04
70	4.07	0.569(14.0)	6.78	2.98(44.0)	0.419	0.392	0.189	1.05
P	3.79	0.530(14.0)	6.49	2.13(32.8)	0.387	0.407	0.182	1.15
24	3.74	0.470(12.6)	7.36	2.97(40.4)	0.371	0.387	0.165	1.03
25	3.50	0.399(11.4)	6.19	2.12(34.2)	0.396	0.364	0.150	0.86
26	3.84	0.487(12.7)	6.70	2.17(32.4)	0.390	0.395	0.187	1.12
27	1.93	0.197(10.2)	3.82	0.96(25.1)	0.287	0.286	0.071	0.19
28	3.62	0.483(13.3)	6.45	2.16(33.5)	0.365	0.391	0.174	0.97
34	3.55	0.513(14.4)	5.58	1.39(24.9)	0.377	0.381	0.172	1.00
39	3.69	0.429(11.6)	6.48	2.01(31.0)	0.388	0.368	0.150	1.00
40	2.86	0.243(8.5)	5.91	2.06(34.9)	0.335	0.354	0.083	0.57

续 表

站 ¹⁾ 号	铁		锰		钛		“可萃”铝	有机物
	总	“可萃”	总($\times 10^{-2}$)	“可萃”($\times 10^{-2}$)	总	沥滤后		
60	4.05	0.485(12.0)	7.20	2.62(36.4)	0.391	0.401	0.182	1.03
61	3.50	0.426(12.2)	5.93	1.29(21.8)	0.351	0.378	0.174	0.96
62	3.51	0.571(16.3)	6.78	1.98(29.2)	0.365	0.416	0.204	0.80
63	2.20	0.167(7.6)	3.81	0.74(19.4)	0.328	0.317	0.048	0.32
64	4.11	0.273(6.6)	8.38	2.72(32.5)	0.346	0.351	0.132	0.98
65	2.21	0.168(7.6)	4.03	1.15(28.5)	0.321	0.308	0.042	0.24
66	3.02	0.307(10.2)	5.47	1.39(25.4)	0.363	0.376	0.120	0.43
67	3.36	0.255(7.6)	6.29	2.20(35.0)	0.346	0.336	0.130	0.69
U	1.83	0.202(11.0)	3.68	1.10(29.9)	0.261	0.262	0.044	0.23
W	3.74	0.454(12.1)	7.60	2.34(30.8)	0.383	0.395	0.159	1.02
Y	3.29	0.499(15.2)	7.48	3.78(50.5)	0.363	0.341	0.168	1.05
J	4.62	0.768(16.6)	10.71	4.30(40.1)	0.411	0.408	0.292	1.54
H _(S)	2.48	0.087(3.5)	4.40	0.98(22.3)	0.343	0.340	0.030	0.18
H _(F)	3.72	0.210(5.6)	6.75	0.35(20.0)	0.353	0.368	0.098	1.12

1) 站号1至P, 共32个站属湾北区; 站号24至W, 属湾南区。Y, J, H_(S)和H_(F)分别表示永定新河、蓟运河、黄河粗颗粒和黄河细颗粒沉积物。

2), 3) 括号内数据表示“可萃”成分占该成分总量之百分数。

用邻二氮菲比色法测定“可萃”铁, 用8-羟基喹啉-氯仿萃取分光光度法测定“可萃”铝^[3]。为消除Tamm溶液带来的草酸根干扰, 加稍过量的高锰酸钾氧化之, 后加盐酸羟胺还原过量的高锰酸钾。

化学沥滤后的残渣, 也用X射线荧光能谱法测定铁、锰、钛含量。由总锰和残渣锰的差值求“可萃”锰值。鉴于“可萃”铁占总铁的比例小(约百分之十几), 用差减法求“可萃”铁值, 误差大, 故文中采纳直接测定的“可萃”铁数据。

二、结果与讨论

1. 有机物、“可萃”铁含量的分布

全部分析结果归纳于表1。有机物含量的分布状况(总铁、总锰和总钛的分布趋势大致与此相仿)和“可萃”铁含量分布(“可萃”锰、铝与此类似), 分别用图2和图3表示。

图2和图3表明, 湾南、北(大致以北纬38°30′为分界线)具有不同的分布特征。为估

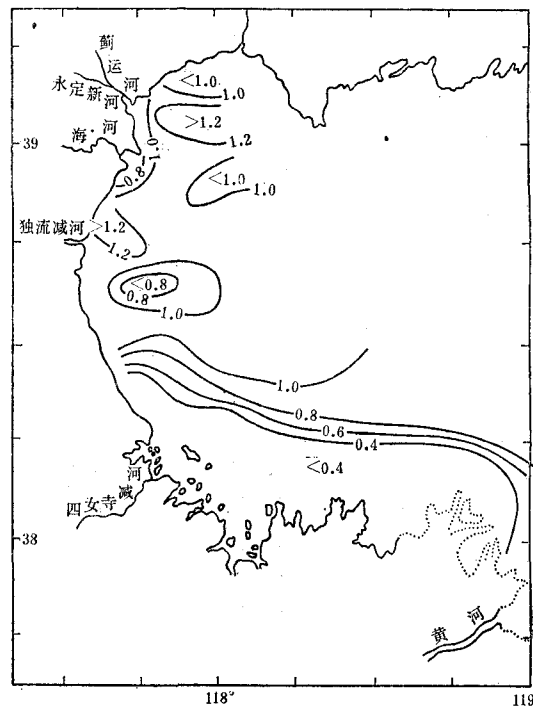


图2 有机物含量(%)的分布

计南、北两区各自的总体情况, 用数理统计方

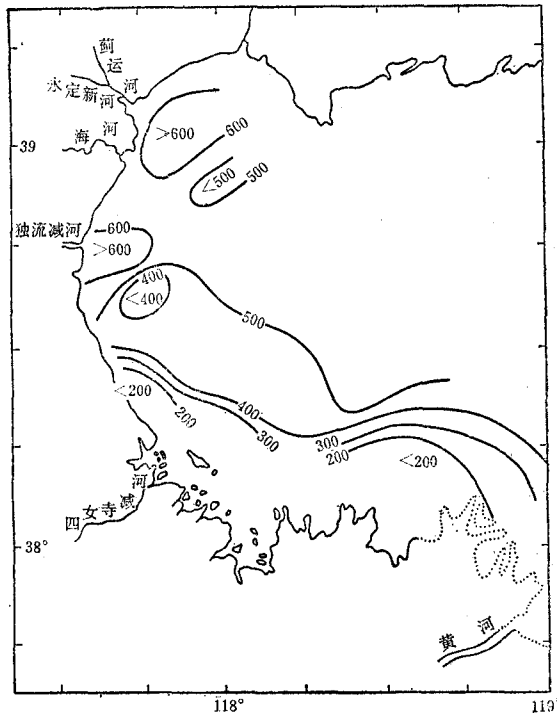


图3 “可萃”铁含量(×10⁻³%)的分布

法分别处理两区的观测数据。根据有关参数(偏敲系数和超越系数)判断数值分布规律^[4]。结果表明,两区各分析成分含量的数

值分布分别服从各自的正态分布规律。有关参数列于表2。表中 \bar{X} 是样品测定值的算术均值;S是样本的标准离差; $V = \frac{S}{\bar{X}}$,是变动系数; σ 是总体的标准方差; μ 表示总体算术均值的置信限; α 表示置信度; a_{\max} 表示给定

概率条件下,由样本数据估算的总体含量之最大值和最小值。由于南区测站数目较少,且有机物和“可萃”铝含量变动系数较大,故未作该两项的 μ 和 a_{\max} 值估计。

两区 μ 值的比较说明,北区各成分含量都显著高于南区, V 值比较,说明北区各成分分布比南区均匀。

南北两区总铁、总锰、总钛和有机物的分布各有特点。图2展示的是,沉积物中有机物的分布情况。湾南区有自南岸往北递增的趋势,等值线由小于0.4%到1.0%,梯度明显。湾北区总趋势是湾西岸和西北岸呈现低值,中部出现高值。往东略降,却又包含某些例外情况,如12, 16, 17号站出现高值,而21号站则

表2 分析结果的统计学解析¹⁾

区域	成分	\bar{X}	S	V	σ	μ ($\alpha=0.05$)	a_{\max} a_{\min} ($\alpha=0.01$)
北 区 (n=32)	总铁	3.74	0.39	0.10	0.38	3.74±0.13	2.79—4.69
	总锰(×10 ⁻²)	6.18	0.74	0.12	0.73	6.18±0.26	4.36—8.00
	总钛	0.393	0.025	0.06	0.025	0.393±0.008	0.334—0.452
	有机物	1.06	0.20	0.19	0.20	1.06±0.07	0.57—1.55
	“可萃”铁	0.568	0.077	0.14	0.076	0.568±0.027	0.380—0.756
	“可萃”锰(×10 ⁻²)	2.12	0.55	0.26	0.54	2.12±0.19	0.77—3.47
	“可萃”铝	0.199	0.034	0.17	0.033	0.199±0.012	0.116—0.282
南 区 (n=18)	总铁	3.24	0.73	0.22	0.71	3.24±0.34	1.38—5.09
	总锰(×10 ⁻²)	5.98	1.38	0.23	1.34	5.98±0.64	2.46—9.50
	总钛	0.354	0.037	0.10	0.036	0.354±0.017	0.260—0.448
	有机物	0.75	0.33	0.44	0.32	—	—
	“可萃”铁	0.363	0.134	0.37	0.131	0.363±0.062	0.021—0.705
	“可萃”锰(×10 ⁻²)	1.85	0.65	0.35	0.63	1.85±0.30	0.19—3.51
	“可萃”铝	0.133	0.053	0.40	0.051	—	—

1) 除变动系数V以外,其余各项数值均表示某成分占沉积物干重的百分数。

显低。总铁、总锰和总钛含量大面分布，大致趋势与有机物相似。“可萃”成分含量的大面分布情况，可以“可萃”铁为例，用图3表示。南北两区也不同，分布特征与上述有机物分布大致相仿。“可萃”铝和“可萃”锰的分布趋势与“可萃”铁基本相似。

将沉积物颗粒粒度粗略地分为三级：粉砂、粉砂质软泥和软泥。其大面分布情况如图1所示。对照表1、图2、图3与图1，可以看出，底质中各分析成分，其含量与底质颗粒粒度之间有一定关系。一般地说，粒度小的（软泥）含量最高；粒度大的（粉砂）含量最低；粒度居中者（粉砂质软泥），含量介于两者之间。湾南区底质基本上都是粉砂，湾北区底质大部由软泥构成，所以湾南区各种成分含量均低于北区。北区21号站含量偏低，与粉砂底质有关，底质为粉砂质软泥的16、17号站，各成分含量却偏高，这可能是受独流减河影响的缘故。参照岩石圈堆积岩的平均组成数据^[4]，粘土中铁、钛和锰平均含量分别是4.82% ($V=0.23$)，0.47% ($V=0.28$)和0.05% ($V=0.40$)；砂或砂岩平均含量分别为2.81% ($V=0.25$)，0.30% ($V=0.45$)和0.04% ($V=0.45$)。北区底质近乎前者，而南区底质接近后者。

南北两区底质粒度与成分的差别，反映了它们的不同来源。南区沉积物主要来源是黄河的悬浮负荷，可能也受四女寺减河的一定影响（其河口附近的站U和27，各成分含量特别低）。北区沉积物来源较复杂，包括蓟运河、永定新河和独流减河的颗粒物输入，可能还受滦河影响（北区东部含量较低）。对照表2中的 μ 值与表中诸河流的相应数据，可以看出这点。但其中也有例外情况，如北区总锰的平均含量 $(6.18 \pm 0.26) \times 10^{-2}\%$ 就明显低于蓟运河 $(10.71 \times 10^{-2}\%)$ 和永定新河 $(7.48 \times 10^{-2}\%)$ 两者。如果说这两条河的悬浮负荷锰是北区底质总锰的来源，那就解释不了上述现象。很可能北区还有含锰较低的颗粒物来源，也可能含锰较高的上述两条河的悬浮颗粒

入湾后往水中释放部分锰。

蓟运河和永定新河底质样品是在潮汐作用能影响到的地点采集的，采样站的水样盐度分别是19.488‰和12.691‰。潮汐作用，不断搅动这里的表层沉积物，使之再悬浮，在退潮时，将这些沉积物带入湾内。由于这两条河流量较小，蓟运河常处于闭闸状态，因此上述再悬浮而由潮水带入湾内的沉积物占有较大比例，况且河羽伸张范围较小，较粗的砂粒只局限于河口附近的小范围内（如3、9号站等）沉积。而在北区的其余部分，较细的颗粒也有足够时间沉积下来。因此，所研究的北区几种成分含量（总锰除外）近乎上述两条河的沉积物含量，且分布比较均匀。

在北镇取的黄河河床上的细颗粒样品，可以代表黄河悬浮物。在丰水期，不仅这部分沉积物进入湾内，连颗粒较粗部分（见表1）也能被冲刷，进入湾内。黄河流量大，河羽伸张范围大。在这种水动力条件下，黄河所携带的大量泥砂在湾南区进行分级沉降，因此形成南区各成分含量的分布特征。

2. 几种“可萃”成分之间的比值关系

沥滤液的测定和沥滤前后样品的测定结果（见表1）表明：（1）底质中没有可测出量的“可萃”钛（沥滤前后没有超出分析误差范围的差别）。（2）“可萃”锰在总锰中占有较大比例。湾南北区，其均值分别为31%和34.3%。（3）“可萃”铁在总铁中占的比例比前者小些，北区和南区分别为15%和11%。

永定新河与蓟运河沉积物的“可萃”铁/总铁比值与湾北区的平均比值相近，而前者的“可萃”锰/总锰比值（50.5%和40.1%）却明显高于湾北区的相应均值（34%），说明这两条河的颗粒物入湾后，可能发生释放“可萃”锰的过程，或者受到其他来源的颗粒物质的稀释作用。南区“可萃”锰/总锰和“可萃”铁/总铁比值同黄河底质的相应比值比较，则说明，黄河的颗粒物入湾后，这两种“可萃”成分都有所增加。这是因为黄河底质的取样地点与蓟运河、永定新河底质取样地点所处

条件不同,前者在淡水区取样,河水与海水混合时的铁、锰、有机物等的絮凝、沉降过程尚未发生,而后者却处于河水与海水的混合区内。

将表1中的“可萃”铁、“可萃”铝和“可萃”锰各组数据,分南北两区作统计学处理,发现一个有趣的现象:南北两区“可萃”铁/“可萃”铝之比值(重量比)非常接近,前者 2.88 ± 0.29 ,后者 2.87 ± 0.07 。换算为原子数比,则比值为1.4。“可萃”铝与“可萃”铁的偏相关系数计算结果¹⁾也表明,两者之间有良好的相关性(北区, $n=32$, $r_{Al,Fe,As,Mn,Org} = 0.714$;南区, $n=18$, $r_{Al,Fe,As,Mn,Org} = 0.558$),说明河水、海水混合时,铁与铝两者的絮凝关系密切,且似乎两者之间有一定比例关系。“可萃”铁/“可萃”锰和“可萃”铝/“可萃”锰的比值,则南北两区的差别较大,而且各区内,该比值变动范围亦较大。北区:“可萃”铁/“可萃”锰平均比值的置信限为 28.2 ± 2.3 (置信度95%,下同)，“可

萃”铝/“可萃”锰, 9.91 ± 0.90 ;南区:前者为 20.5 ± 3.3 ,后者为 7.31 ± 1.25 。

参 考 文 献

- [1] 张秀莲、何丽娟, 1982. X射线荧光光谱在海洋沉积物测定中的应用。海洋科学 4:53—55。
- [2] 国家海洋局, 1975. 海洋调查规范IV, 49—52页。
- [3] 孙铁珩等译, 1975. 水的分析。日本分析化学北海道分会编。中国建筑工业出版社出版, 第224页, 第251页。
- [4] 藤森夏树编译, 1980. 环境の地球化学概论。A. A. ベウス, し. 1. グラボフスカヤ, N. V. チホノバ著。现代工学社出版, 第15页, 192—193页。
- [5] Saunders, W. M. H., 1965. Phosphate retention by new Zealand soils and its relationships to free sesquioxides, organic matter, and other soil properties. *N. Z. J. Agr. Res.* 8:30—57。

1) 马锡年等, 1984. 渤海湾表层沉积物中的砷与铁、锰等元素的关系。

CHEMICAL COMPOSITIONS OF SURFACE SEDIMENT OF BOHAI BAY

Li Quansheng, Ma Xinian, Shen Wanren, Zhang Xiulian and He Lijuan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

Fifty surface sediment samples from Bohai Bay and four from Yongdingxin River, Jiyunhe Canal and Huanghe (Yellow) River were analyzed for total Fe, Mn, Ti and organic matter, and Fe, Mn and Al were extracted with Tamm solution. This paper discussed the distribution and major source of these constituents.