

# 刍论大连湾底质地化环境

鲍永恩 马嘉蕊

(国家海洋局海洋环境保护研究所,大连)

收稿日期 1989年5月22日

关键词 沉积物,化学要素,氧化还原环境

摘要 本文根据1987年的调查资料,总结阐述了大连湾底质地化环境诸要素的分布规律及其特征,运用相关分析法,通过多元回归计算求得了诸要素之间的关系。经过综合分析,得出了大连湾氧化还原环境分区、还原环境的成因及发展趋势。

我们于1987年10月对大连湾沉积化学进行了较系统的调查。从标志环境的沉积物中化学要素(Eh, pH及硫化物、有机质等)的含量分布关系,分解转化关系及指示环境特征的自生黄铁矿矿物等方面,对底质地化环境进行讨论。

## I. 底质沉积物

大连湾是半封闭的典型基岩岸港湾,海底地形平缓。湾内沉积物类型(图1)以粘土质粉砂为主,面积占80%以上,粉砂含量44.0—77.43%,粘土含量20.26—48.38%,分选中等,灰黑色、黄灰色,含少量贝壳碎片,夹灰黑色泥质条带;其次为粉砂质粘土,分布于西岸中段,呈椭圆状分布,粉砂含量44.53—49.01%,粘土含量50.18—55.67%,青灰色,灰黑色,表层浮泥流塑,具H<sub>2</sub>S味;粘土-砂-粉砂分布于甜水套湾顶和北侧湾口,呈椭圆状分布,砂含量24.68—34.50%,粉砂含量37.70—41.20%,粘土含量20.84—30.49%,黄灰色,含大量贝壳;砾、砂、粉砂类型亦有零星分布。该湾无河流注入,但湾周围有230余处工业排污口,沉积物来源主要是雨季面流及排污,以及大气散落和沿岸蚀余物质。沉积物是构成底质环境的物质基础,该湾沉积物的特征是,由细粒物质所组成而且大部分地段沉积物类型较单一。

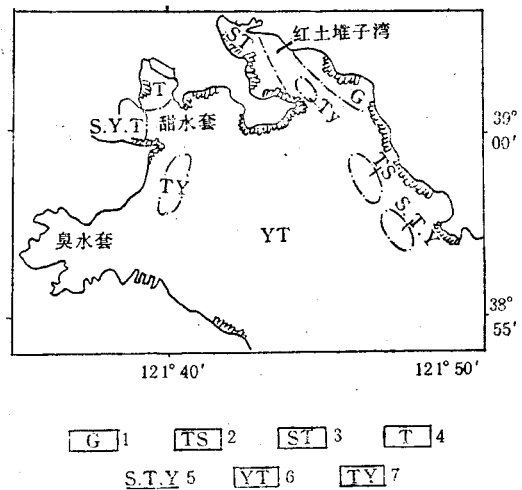


图1 沉积物类型分布

Fig. 1 The distribution of sedimental sort

1. 砾石; 2. 粉砂质砂; 3. 砂质粉砂; 4. 粉砂; 5. 粘土-砂-粉砂; 6. 粘土质粉砂; 7. 粉砂质粘土

## II. 地化环境要素的分布规律

底质 pH 值为7.3—7.75,平均值为7.53。湾东北部红土堆子湾及西南部臭水套 pH 值较低,为7.30—7.40,湾中部 pH 值稍高,为7.60—7.75。变化系数较小,为2.6%,全湾底质 pH 值分布较稳定,属于近中性底质。

底质 Eh 为-160.00—187.33mV,平均值为65.34mV,分布规律见图2。Eh < 0 的区域

占全湾面积的 30% 左右,低值区分布于湾西岸中段,最低值为  $-160\text{mV}$ ,呈舌状伸向湾内,并向湾口增高,北侧湾口及西部子湾顶部 Eh 值较高,  $\text{Eh} > 50\text{mV}$  或  $\text{Eh} > 100\text{mV}$ 。从 Eh 值判断,该湾大部分地段应属于还原或弱还原环境,局部地段属于弱氧化环境。

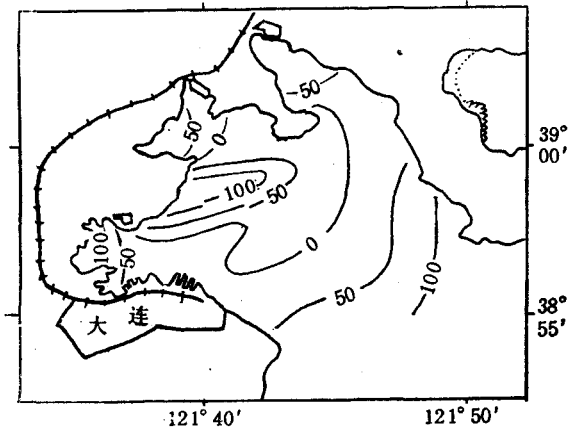


图 2 Eh 值分布 (mV)

Fig. 2 The distribution of Eh (mV)

硫化物含量为  $23.41\text{--}1966.79\text{mg/kg}$ ,平均值为  $731.17\text{mg/kg}$ ,分布规律见图 3。高值区(最高值  $1966.79\text{mg/kg}$ )分布于西岸中岸,呈耳状并以环带式向湾内递降;另一个高值区分布于和尚岛东侧,硫化物最高含量达  $1002.30\text{mg/kg}$ ,向湾内递降。硫化物小于  $300\text{mg/kg}$  的仅分布于湾中央及北侧湾口局部地段。硫化物的

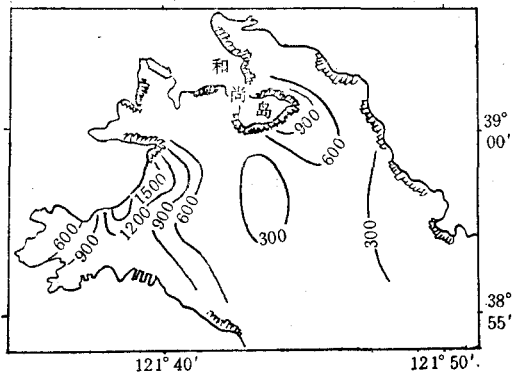


图 3 底质硫化物分布 ( $\times 10^{-6}$ )

Fig. 3 The distribution of bottom sulphide ( $\times 10^{-6}$ )

集散特征是极差大,为  $1943.38 \times 10^{-6}$ ;标准差很大,为  $s = 555.17$ ,对均值的离散程度很大;变化系数亦很大,为  $75.93\%$ ,反映了硫化物含量变化程度大,即存在异常高值区。

底质中有机质含量为  $1.54\text{--}7.73\%$ ,平均值为  $3.21\%$ ,分布规律见图 4。最高值( $7.73\%$ )分布于西岸中段,呈弧状向湾内递降。大部分地段有机质含量小于  $3.4\%$ ,且分布较均匀。有机质的来源除了陆源和排污之外,还与生物体有密切关系,尤其海洋浮游植物是有机质的重要补给源,西岸附近浮游植物细胞量高达  $10^8\text{--}10^9$  个/ $\text{m}^3$ ,呈带状向湾口递降至  $10^5$  个/ $\text{m}^3$ ,浮游植物量的分布与有机质的分布规律基本一致。有机质入湾沉入海底之后经历一系列生物、化学和地化的改造过程,一部分被氧化分解,一部分保留在沉积物中。样品测定的有机质数量是输入与消耗的差值,输入大于消耗则积累,差值越大则越富集,含量亦高。底质有机质含量分布反映了西岸物质来源量较大,迁移缓慢,分解消耗程度较低。

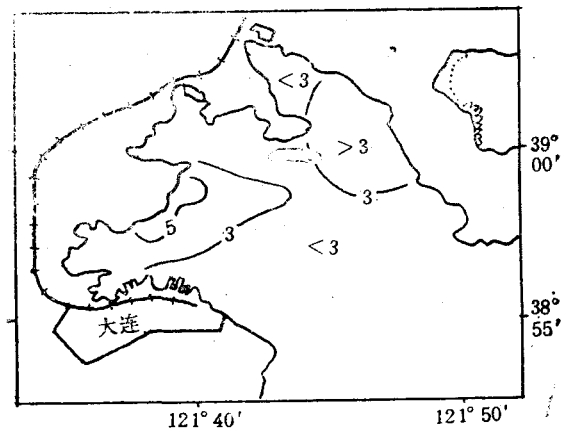


图 4 有机质分布 (%)

Fig. 4 The distribution of organic substance (%)

底质全氮含量为  $0.026\text{--}1.218\%$ ,平均值为  $0.110\%$ 。湾西岸中段为高值区,其分布规律基本上与有机质相似。氮主要是有机氮,这些物质在氧化环境易被氧化分解为溶于水的铵盐,在还原环境因缺氧则不易被分解而保存下来,

氮的多寡亦反映氧化还原环境状态。氮和有机质有密切关系, 克莲诺娃把 C/N 值做为有机质分解程度的指标<sup>[2]</sup>, 在正常海域 C/N = 20 时表明有机质未完全分解; C/N 为 7—10 时, 表明有机质分解程度很高。大连湾是严重污染海湾, 排放废水中有机质成份较复杂, 沉积物中的 C, N 组成比例远不如浅海稳定, 但是, 该湾底质全氮和有机质含量的高值区(污染区)分布一致, 且向湾口递降规律亦相似, 即沉积物中 C, N 变化具有相对性, 在此特定条件下, C/N 值做为判断有机质分解程度和环境对比仍有相对的参考价值。大连湾底质 C/N 值分布见图 5, C/N > 20 者分布于湾西岸中段, Eh 值 -50—-100mV, 系属缺氧还原环境, 有机质分解程度很低; C/N 值 15—20 者分布于前者外围, 并呈舌状插入湾中部, Eh 值 0—50mV, 系属还原环境; C/N 值 10—15 者分布于大部分地段, Eh > 0mV。C/N 值的分布亦反映了底质环境的差异性。

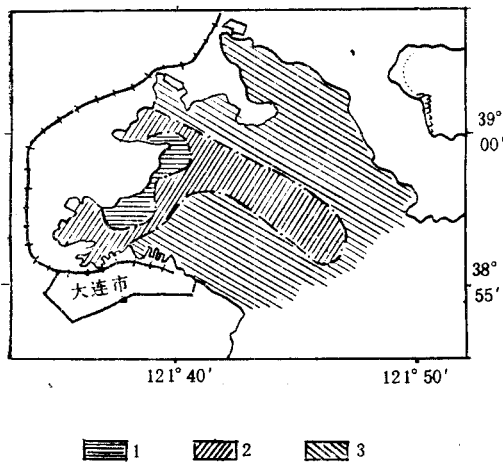


图 5 C/N 值的分布

Fig. 5 The distribution of C/N

1. C/N > 20; 2. C/N 20—15; 3. C/N 15—20

### III. 环境标志——自生黄铁矿

自生黄铁矿是反映还原环境的重要标志。该湾沉积物中自生黄铁矿占重矿物百分含量的

分布见图 6。高值区 2—3% 分布于湾中部, 呈 NW 轴向椭圆形分布; 含量 1—2% 者分布于西岸至南岸局部地段; 含量 0—1% 者占据整个湾大部分地段。自生黄铁矿生成的地化条件是在还原环境生成的, 一般在 pH 值 6—9 时均可形成<sup>[2]</sup>, 受 pH 值影响较小, 在 Eh 值小于 100mV,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  为 0.4—0.1 时最有利。自生黄铁矿在形成过程中受沉积物中  $Fe_2O_3$  含量制约, 底质含  $Fe_2O_3$  愈高则生成黄铁矿的丰度亦愈大。大连湾底质中  $Fe_2O_3$  含量一般为  $3.18—4.67 \times 10^{-6}$ , 是形成黄铁矿的有利条件。有机质是影响黄铁矿形成与富集诸化学要素中最重要的因子, 有机质的丰度直接影响沉积物中硫酸盐的还原速率, 即影响  $H_2S \cdot S$  的含量。有机质的含量制约沉积环境, 其多寡决定还原环境能否持续下去, 在还原环境中有大量厌氧细菌, 有机质是厌氧菌的营养物质, 是细菌活动的能源。沉积物中含有大量的有机质, 还原细菌才能使硫酸盐分解, 释放或沉淀出  $H_2S$  和 S, 同时细菌分解有机质亦能产生  $H_2S$ , 这样  $H_2S$  与还原环境中溶出的  $Fe^{2+}$  反应而生成黄铁矿。其生成过程决定于造 S 的充分程度, 即  $Fe^{2+} + S \rightarrow FeS$ ,  $FeS + S \rightarrow Fe_3S_4$ ,  $Fe_3S_4 + S \rightarrow FeS_{20}$ 。

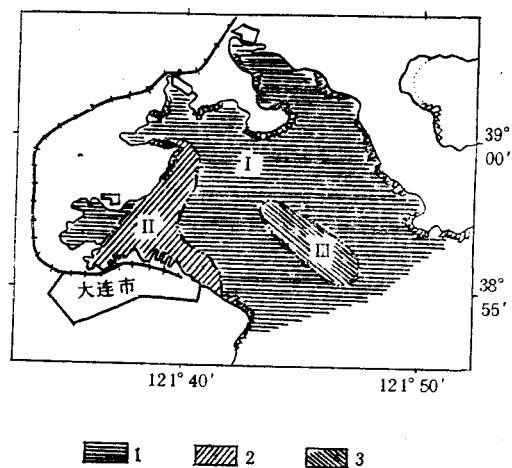


图 6 自生黄铁矿的分布(%)

Fig. 6 The distribution of spontaneous pyrite (%)

1. 0—1; 2. 1—2; 3. 2—3

S的价数从高到低反映还原环境的加强。大连湾大部分地段的Eh值低于100mV,有30%面积的Eh值低于0mV,存在还原环境;底质中有机质含量平均值为3.21%,C/N值均大于10,有机质未充分分解,厌氧菌活动能源丰富,硫化物平均含量为 $371.17 \times 10^{-6}$ , $Fe_2O_3$ 含量平均 $3.8 \times 10^{-6}$ ,这些条件有利于大连湾底质自生黄铁矿的生成。其矿物特征有贝壳充填,球状结构,亦有黄色莓粒群状等形态;既有黑色非晶质 $FeS$ ,亦有黄色等轴硫铁矿 $Fe_3S_4$ ,亦有黄色 $FeS_2$ 莓粒群。黄铁矿的分布指示出,大连湾有相当大面积的底质环境属于硫型,即还原或弱还原环境。而弱氧型环境仅分布于湾口或子湾顶部局部地段。

#### IV. 环境要素之间的关系

环境要素的变化都会在不同程度上影响地化环境的演变。各要素之间亦具有一定的制约性,从表1相关矩阵可见,有机质、硫化物、黄铁矿与Eh值具有显著相关性,反映了有机质、硫化物在还原条件下易富集,故随Eh值降低而增高;黄铁矿在还原条件生成,亦随Eh值降低而增高。硫化物与有机质显著相关( $r = 0.81$ ),一方面说明它们具有同源关系和分布的同步性(硫化物和有机质主要来源于西岸工厂排放含硫和有机物质的污水),另一方面有一部分硫是有机化合物在细菌作用下分解而产生的。

表1 环境要素相关矩阵表

Tab. 1 The correlative matrix of environment key elements

项目	Eh	硫化物	有机质	黄铁矿
Eh	1	-0.83	-0.61	-0.63
硫化物		1	0.81	0.69
有机质			1	0.31
黄铁矿				1

注:对称方阵下三角数值省略。

在海洋中存在着多种氧化还原电位体系,当底质受到污染时,Eh值就会发生变化。底质Eh值可做为底质环境的综合指标。影响Eh

值的因素很多,本文根据大连湾的底质地化环境要素,选取硫化物、有机质及自生黄铁矿等在沉积物类型及底质pH值变化不大的情况下,探索上述诸要素与Eh值的变化关系,通过多元回归计算求得多元一次方程

$$Y_{Eh} = 143.549 - 0.147X_s - 8.576X_{or} - 2.5X_{FeS_2} \quad (1)$$

复相关系数  $r = -0.761$

式中, $Y_{Eh}$ ——氧化还原电位(mV); $X_s$ ——硫化物含量( $\times 10^{-6}$ ); $X_{or}$ ——有机质含量( $\times 10^{-6}$ ); $X_{FeS_2}$ ——自生黄铁矿(%).式(1)反映了底质环境变化趋势,Eh值随着硫化物、有机质、黄铁矿含量的增高而降低,即这些要素含量越高则越向还原方向增强。大连湾西岸中段底质硫化物含量平均高达 $1200 \times 10^{-6}$ 以上,而Eh值最低值为 $-122mV$ ,而北侧湾口底质硫化物含量为 $134.10 \times 10^{-6}$ ,则Eh值为 $119.33mV$ 。由此可见,大连湾底质硫化物的含量对底质氧化还原环境有较大的影响。其次是有机质,按其含量变化幅度可估算出它对Eh值影响可达 $50mV$ 。自生黄铁矿含量很低,对Eh值的变化影响很小,但是,它是还原环境下的产物,黄铁矿百分含量高低反映了还原环境的强弱,它可做为还原环境的佐证。

#### V. 结语

大连湾底质主要由细粒沉积物粘土质粉砂组成,中值粒径为 $32-4\mu m$ ,粒度很细,致密实而透气能力差,含氧低。就该湾一般情况而言,Eh值与沉积物粒度有关, $Eh < 0mV$ , $D_{50} < 13\mu m$ ;Eh值为 $0-50mV$ , $D_{50} < 23\mu m$ ;Eh $> 50mV$ , $D_{50} < 42\mu m$ ,同时细粒沉积物中硫化物,有机质含量亦高。沉积物粒度或粘土含量是形成还原环境的重要条件,但环境性质主要决定于地化要素,Eh、硫化物、有机质、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,有黄铁矿生成说明低价铁含量很高。大连湾沉积物类型较单一,沉积物类型对底质诸化学要素的分布和迁移方向不起控制作用,而诸化学要素的集散受制于污染源。大连湾西岸

有数百家工业企业,有百余个排污口,每年以千万吨计的含硫、有机物质及其它多种污染物的污水大量排入湾,沉淀于沉积物中,形成高值区。该湾内水动力很弱(潮流速度 0.2—0.4m/s),搬运能力很低,难以把大量的污染物运移湾外,因此,湾内普遍的沉积细粒物质和高浓度积累硫化物,有机质等环境化学要素,在物理、化学、生化等作用下形成大连湾底质现形环境。

综上所述,大连湾底质环境性质具有分区特征。硫型还原环境:集中分布于西岸中段及和尚岛东南,占总面积 30% 左右, Eh 值小于 0 mV, 硫化物含量大于  $800 \times 10^{-6}$ , 有机质含量大于 3%, C/N 值大于 20, 自生黄铁矿占重矿物 1—2%, 沉积物类型为粘土质粉砂、粉砂质粘土;弱还原环境:分布于该湾大部分地段,约占总面积 60%, Eh 值小于 100mV, 硫化物含量大于  $300 \times 10^{-6}$ , 有机质含量大于 2.5%, C/N 值为 10—20, 自生黄铁矿占重矿物 0—1% (个别站位为 3%), 沉积物类型为粘土质粉砂;弱

氧化环境:分布于子湾湾顶及湾口外, Eh 值大于 100mV, 硫化物含量小于 300mg/kg, 有机质含量小于 2.5%, C/N 值为 10 左右, 没有自生黄铁矿, 沉积物类型为砂、粉砂。

大连湾底质环境已受到严重污染, 硫化物最高标准化比值为 6.5, 有机质最高标准化比值为 2.27, 还有 Zn, Cu, Pb, Hg, As, 石油等超过标准数倍。硫化物、有机质、C/N 值从湾西岸中段的高值区不断向湾内扩散, 硫型还原环境亦向湾内持续扩大, 使湾内底质环境日趋恶化。由于底-海界面物质交换必然会影响上覆海水的质量, 因此, 应重视大连湾底质环境问题, 为减缓还原环境的扩展, 要严格控制含硫废水, 有机物废水及其它污染物废水的排放量, 加强沉积环境监测工作。

#### 参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系, 1961. 地球化学. 科学出版社。  
[2] M. B 克莲诺娃, 1959. 海洋地质学(下册). 地质出版社, 471—479。

## PRELIMINARY STUDY ON THE GEOCHEMICAL ENVIRONMENT OF DALIAN BAY

Bao Yongen and Ma Jiarui

(Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian)

Received: May 22, 1989

Key Words: Sediment, Chemical key elements, Oxidation-reduction environment

#### Abstract

The distribution regulation of key elements and the characteristics of geochemical environment of Dalian Bay is summarized in this paper and the relationship among key elements is set forth by correlative analysis of multiregression calculation. The region of oxidation-reduction environment, the cause and the trend of reduction environment are obtained by the analysis of comprehensive elements.