

南沙海槽南部海区表层沉积物重金属元素含量及其影响因素*

陈 忠 古森昌 颜 文 刘芳文

(中国科学院南海海洋研究所边缘海开放室 广州 510301)

提要 南沙海槽南部海区表层沉积物重金属元素表现为亲陆性, 丰度为: $Ba > Sr > Zn > Ni > Zr > Pb > Cr > Cu > Co$, 浓集程度为 $Ba > Sr > Cr > Zr > Pb > Zn > Co > Ni > Cu$, 元素 $Cu-Zn$, $Cu-Ni$, $Cu-Ba$ 及 $Ba-Zn$ 呈明显正相关, Cu, Ni, Ba, Zn, Cr 与水深变化关系较为密切。元素与 $CaCO_3$ 含量、氧化物含量、粒度组成的相关系数表明: (1) Pb, Co, Zr , 既存在于陆源碎屑矿物晶格中, 又以吸附状态被黏土吸附, 还受碳酸盐沉积影响。(2) Sr , 主要受生物碳酸盐沉积作用影响。(3) Cu, Zn, Ni, Cr, Ba , 主要受黏土的吸附作用及铁锰氧化物的影响。

关键词 南沙海槽南部海区, 重金属元素, 相关系数, 影响因素

研究区为 $6^{\circ}45'N, 115^{\circ}15'E; 6^{\circ}45'N, 112^{\circ}15'E; 3^{\circ}50'N, 112^{\circ}15'E; 3^{\circ}40'N, 112^{\circ}30'E$ 的海区, 包括南沙海槽及南沙台阶, 本文统称之为南沙海槽南部海区。根据 73 个表层样的 $CaCO_3$ 、氧化物、粒度等的分析结果^①, 对 $Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Sr, Ba$ 和 Zr 等 9 种主要重金属元素的含量特征及影响因素进行探讨。

1 重金属元素含量特征

重金属元素常以溶解态和颗粒态两种存在形

* 国家自然科学基金资助项目 40076018 号; 中科院南海海洋研究所边缘海开放室基金资助项目 BYH9908 号; 中科院南海海洋研究所所长基金资助项目 0200SJ000501 号; 第一作者: 陈忠, 1970 年出生, 在读博士生, 助理研究员。从事海洋地质专业研究, 电话: 020-84451335-512。

① 重金属元素、氧化物组成由中科院贵阳地球化学研究所测定, $CaCO_3$ 由中国地质大学(武汉)测试中心测定, 粒度组分由中科院南海海洋研究所测定。

收稿日期: 2000-11-13; 修回日期: 2001-01-08

表 1 重金属元素含量信息

Tab.1 Content information of heavy metal elements

参数	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	Sr	Ba	Zr
最大值($\times 10^{-6}$)	88	126	367.8	162	61	152	2 964	1 120	329
最小值($\times 10^{-6}$)	10	9.7	54.6	4	0.01	7	46	44	14.4
标准偏差($\times 10^{-6}$)	17.26	28.04	69.60	33.28	12.56	23.75	386.25	246.06	42.59
丰度($\times 10^{-6}$)	36.21	56.97	171.85	61.72	21.43	53.12	386.42	417.89	57.88
克拉克值 $\times 10^{-3}$ [2]	6.3	1.6	9.4	8.9	2.5	1.1	4.8	3.9	1.3
浓集系数*	0.57	3.56	1.82	0.69	0.86	4.83	8.05	10.72	4.45

* 浓集系数等于元素丰度与克拉克值(%)之比,如 Cu 元素为 $36.21 \times 10^{-6} / (6.3 \times 10^{-3} \times 10^{-2}) = 0.57$ 。

表 2 不同海区的重金属元素丰度($\times 10^{-6}$)

Tab.2 Concentration of heavy metal elements at different sea area

海区	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	Sr	Ba	Zr
南沙海槽南部海区	36.21	56.97	171.85	61.72	21.43	53.12	386.42	417.89	57.88
东海 ^[3]	20	28	72	27	14	43	367	431	122
南海中部 ^[4]	65.5	22.3	128.0	81.1	18.1	/	293.0	620	/
南沙海区 ^[5]	45	24	89	30	11	54	928	301	155
深海褐黏土 ^[3]	250	80	165	225	74	90	18	2 300	150
碳酸盐软泥 ^[3]	30	9	35	30	7	11	2 000	190	20

式,进入海洋后一般经过物理、化学、生物等迁移转化过程,最终大部分溶解态的重金属元素由海水转移到海洋沉积物中以颗粒态形式存在^[1]。本区重金属元素种类主要有 Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Sr, Ba 和 Zr 等 9 种(表 1)。各元素的含量不均匀,最大含量与最小含量相差几倍(如 Zn, 6.7 倍),甚至数千倍(如 Co, 6 100 倍),含量变化差异由大到小顺序为: Co > Sr > Ni > Ba > Zr > Cr > Pb > Cu > Zn。元素的丰度极不均匀,丰度最大的元素 Ba 是最小元素 Co 的 19.5 倍,丰度大小的顺序为: Ba > Sr > Zn > Ni > Zr > Pb > Cr > Cu > Co。元素浓集系数反映了元素富集的程度,本区元素的浓集系数都很高,表明具有强烈的集中能力,浓集程度顺序为 Ba > Sr > Cr > Zr > Pb > Zn > Co > Ni > Cu。

元素的相互关系反映元素内在联系。Zn, Ni, Ba 与 Cu 的关系密切,表现为亲铜性,即随着 Cu 含量的增加, Zn, Ni, Ba 含量随之增加,相关系数分别为 0.63, 0.65 及 0.62, Ba 与 Zn 是营养元素,相关系数为 0.56,其余元素间相关系数均很小,一般不超过 ± 0.5 。

本区重金属元素丰度与东海、南海中部、南沙海区的相比, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Sr, Pb, Zn, Co, Sr, Ni, Co, Ba 丰度分别比东海、南海中部、南沙海区的高,其余元素均比相应的海区低(表 2),与深海沉积相比,除了 Sr 的丰度比深海褐黏土的高而比碳酸盐软泥的低外,其余元素含量均比碳酸盐软泥的高但比深海褐

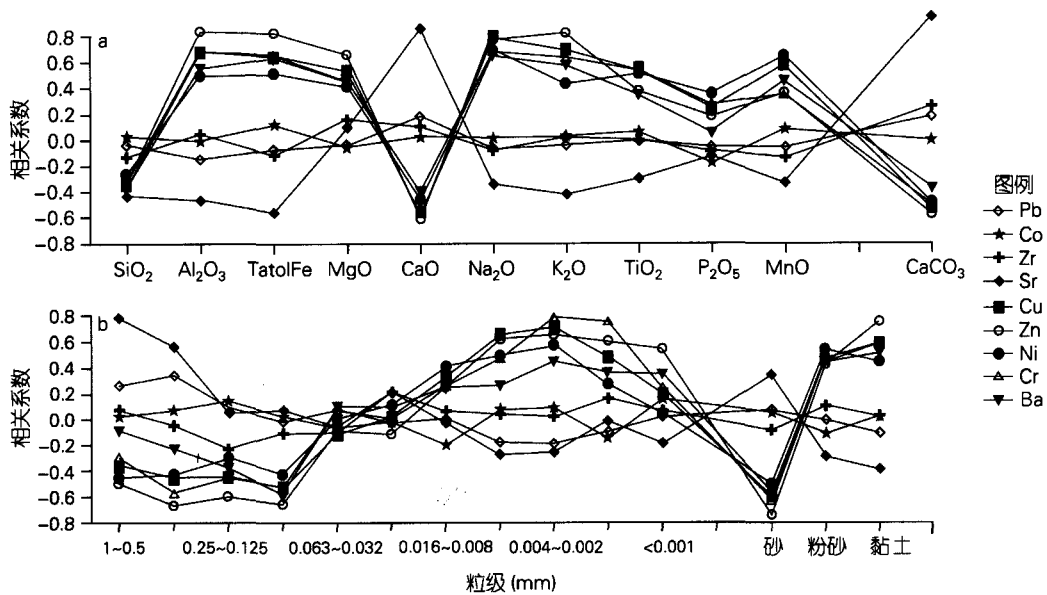
黏土的低(表 2)。这表明本海区元素含量普遍比陆架海(东海)高,但与深海沉积明显不同,而与南海中部及南沙海区的基本相似,具有边缘海重金属元素丰度特点,即接近于大陆而异于深海沉积,表现为亲陆性。

2 重金属元素的影响因素

2.1 CaCO_3 与氧化物

CaCO_3 是生物源沉积碳酸盐的主要表现形式,其分布与生物钙屑有关,也受陆源物质和海底地形地貌的影响。本区 CaCO_3 含量最高为 88.19%,最低为 8.42%,一般为 15%~25%。氧化物是矿物的化学表现形式,主要包括 SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, CaO , MgO , K_2O , Na_2O , MnO , P_2O_5 , TiO_2 等。根据重金属元素含量与 CaCO_3 、氧化物相关系数的变化可分为 3 组(图 1a):

2.1.1 Cu, Zn, Ni, Cr, Ba 与 CaCO_3 , CaO , SiO_2 呈较为显著的负相关,与其余氧化物呈正相关。在海洋沉积物中, SiO_2 是陆源碎屑矿物(非黏土)如石英、长石的主要成分, CaCO_3 , CaO 是生物沉积碳酸盐的重要组成部分和氧化物形式, Al_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O , MnO , TiO_2 是总黏土矿物的化学表现形式。这表明 Cu, Zn, Ni, Cr, Ba 含量变化主要受黏土矿物总含量影响,而碳酸盐沉积和陆源碎屑(非黏土)矿物的影响小,在沉积物中非处于晶体结构的严格配位位置,而以吸附状态存在

图1 重金属元素与 CaCO_3 、氧化物、粒度组分相关系数变化曲线Fig. 1 Curves of correlation coefficients between heavy metal element and CaCO_3 , Oxides, grain size

于黏土矿物表面^[3]。单个黏土矿物的颗粒微小,形状似片状,比表面积增大,对重金属元素的吸附作用增大。 Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 TiO_2 含量增加,则黏土矿物总含量增加,黏土矿物的总表面积增大,对重金属元素 Cu, Zn, Ni, Cr, Ba 的吸附作用增强,此外 Fe-Mn 胶体在水环境下通过吸附和沉淀机制也可使重金属元素沉淀到沉积物中^[6,7]。

2.1.2 Sr 与 CaCO_3 、CaO 相关性非常显著,相关系数分别为 0.92, 0.85, 而与其他氧化物呈明显的负相关。可能原因是锶与钙的地球化学行为极为相似,可以重碳酸盐溶液和悬浮体的形式搬运入海,为生物所吸收,并转变为碳酸盐介壳和骨骼,故称为亲生物元素。研究表明海洋沉积物中的 Sr 主要通过有机配位基螯合作用和离子交换作用,沉淀或被吸附到沉积物中^[6,7]。

2.1.3 Pb, Co, Zr 与 CaCO_3 、氧化物含量的相关性均很小,相关系数变化范围为 ± 0.2 , 表明 Pb, Co, Zr 可能是既受陆源碎屑物质的影响,处于矿物晶格结构的严格位置,又受黏土矿物的影响,以吸附方式存在黏土矿物表面,可能还受有机物的利用和吸收等多种因素制约。

2.2 粒度组分与沉积物类型

一般而言,重金属元素的含量随着粒度的变细呈增大的趋势,是吸附、沉淀和微粒表面和覆盖层对

重金属元素共同作用的结果。本区沉积物类型主要是粉砂质黏土,次为黏土质粉砂,少量为粉砂质砂。Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Sr, Ba 和 Zr 与沉积物类型及各粒度 1~0.5, 0.5~0.25, 0.25~0.125, 0.125~0.063, 0.063~0.034, 0.032~0.016, 0.016~0.008, 0.008~0.004, 0.004~0.002, 0.002~0.001 以及 <0.001 相关系数的变化可以分为 3 组(图 1b):

2.2.1 Cu, Zn, Ni, Cr, Ba 随粒度变细及沉积物类型变化(黏土质粉砂-粉砂质黏土-黏土),其之间的相关系数逐渐由负相关变为正相关。这是由于随粒度变细,黏土矿物总含量增加,总表面积随之增加,黏土的负电荷增加,则对元素的吸附作用增强,能吸附更多的 Cu, Zn, Ni, Cr, Ba。但粒度细到 0.002 以后,即 0.002~0.001 及 <0.001 的组分中, Cu, Zn, Ni, Cr, Ba 与粒度组分含量的相关性逐渐变少,可能因颗粒变细,颗粒间的粘聚力增大,导致吸附作用减弱。

2.2.2 Sr 随着粒度的变细及沉积物类型变化,与 Cu, Zn, Ni, Cr, Ba 的变化相反,其相关系数逐渐由正相关变为负相关,分别由 0.78 变化到 -0.19, 0.34 变化到 -0.39。可能原因是碳酸盐碎屑主要存在较粗粒度组分中,而 Sr 主要存在于碳酸盐矿物中,与 Ca 在有机体中的地球化学行为相似。研究表明随粒度变细,碳酸盐矿物减少,可导致 Sr 含量减少。

2.2.3 Pb, Co, Zr 不随沉积物类型和粒度变化,如上所述 Pb, Co, Zr 既存在于陆源碎屑矿物晶格中,又存在黏土矿物表面以吸附状态存在,还受有机物的利用和吸收等多种因素制约,因此相关性均不显著。

图 1b 还表明,在 0.063 ~ 0.032mm, 0.032 ~ 0.016 mm 的粒度组分中,各元素含量的相关系数比较接近 (± 0.2),可能原因是在这些粒级组分中,陆源碎屑作用、碳酸盐沉积作用、黏土吸附作用等多种因素对元素的影响达到平衡。

3 结论

南沙海槽南部海区重金属元素主要有 Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Sr, Ba 和 Zr 等 9 种。丰度顺序为: Ba > Sr > Zn > Ni > Zr > Pb > Cr > Cu > Co, 浓集程度为 Ba > Sr > Cr > Zr > Pb > Zn > Co > Ni > Cu, 元素沉积特征表现为边缘海沉积物的亲陆性。元素间仅 Cu ~ Zn, Cu ~ Ni, Cu ~ Ba 及 Ba ~ Zn 呈明显正相关。

元素与 CaCO₃、氧化物、粒度的相关系数表明元素可分为 3 种类型: (1) Cu, Zn, Ni, Cr, Ba 主要受黏土的吸附作用及铁锰氧化物的影响。(2) Sr 主要受生物碳酸盐沉积作用影响。(3) Pb, Co, Zr 既存在于陆

源碎屑矿物晶格中,又以吸附状态被黏土吸附,还受碳酸盐沉积等多种因素影响。

参考文献

- 1 张正斌、陈镇东、刘莲生等。海洋化学原理及应用。北京:海洋出版社,1999。144~153
- 2 赵伦山、张本仁。地球化学。北京:地质出版社,1987。1~8
- 3 赵其渊。海洋地球化学。北京:地质出版社,1988。130~165
- 4 国家海洋局。南海中部海域环境资源综合调查报告。北京:海洋出版社,1988。326~338
- 5 中国科学院南沙综合科学考察队。南沙群岛及其邻近海区第四纪沉积地质学。北京:科学出版社,1992。107~133
- 6 Sing A. K., Hasnain S. L. and Banerjee D. K. . Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River - a tributary of the lower Ganga, India, *Environmental Geology*, 1999, **39**(1): 90~98
- 7 Liszewski M. J., Rosentreter J. J., Miller K. E. *et al.* . Chemical and physical properties affecting strontium distribution coefficients of surficial-sediment samples at the Idaho Nation Engineering and Environmental Laboratory, Idaho. *Environmental Geology*, 2000, **40**(3~4): 411~426

CONTAINED IN SURFACE SEDIMENTS AT SOUTH NAN-SHA TROUGH AND ADJACENT SEA AREA AND ITS AFFECTING FACTORS

CHEN Zhong GU Sen-chang YAN Wen LIU Fang-wen

(Open Laboratory of Marginal Sea, South China Sea Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510301)

Received: Nov., 13, 2000

Key Words: South Nansha Trough and adjacent sea area, Heavy metal element, Correlation coefficient, Affecting factor

Abstract

There are nine heavy metal elements such as Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Sr, Ba, Zr, in Nansha Trough and adjacent sea area. The abundance order of heavy metal elements is Ba > Sr > Zn > Ni > Zr > Pb > Cr > Cu > Co, and the concentration order is Ba > Sr > Cr > Zr > Pb > Zn > Co > Ni > Cu. There are obviously positive correlations between internal elements just like Cu-Zn, Cu-Ni, Cu-Ba and Ba-Zn. The elements can be divided into three groups by the fair correlation between elements and CaCO₃, oxides, grain size. (1) Cu, Zn, Ni, Cr, Ba, which are adsorpted on clay minerals and Fe-Mn oxide collids. (2) Sr, which affected mainly by carbonate sediment. (3) Pb, Co, Zr, which affect by many factors.

(本文编辑:李本川)