

研究简报

韩江口及汕头港沉积物中金属元素的化学形态

林植青 郑建祿 梁自强 许志刚

(中国科学院南海海洋研究所, 广州) (中山大学, 广州)

提要 本文利用连续浸提法对粤东韩江口海域的9个站的沉积物中 Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Al, Si, Ba, Be, Cr 等10种元素的5种化学形态进行了研究。结果表明: Al, Si, Cr, Ba 主要以残留物存在(约90%); Cu 的残留物也占较大比例(>70%); Fe 主要以铁锰氧化物和残留物存在(>90%);其它元素无一定规律。

研究沉积物和悬浮物中金属元素的存在形态和转移规律的目的和意义, 作者在其它文章已有叙述^[1,2,4,5]。在本文所研究的10种元素中, Ba, Be 和 Cr 是海上石油钻探泥浆的重要成分, 研究其排入海洋后的化学行为, 对保护海洋环境具有重要意义。

一、样品的采集与分析

1982年8月, 由汕头“港监3号”船在韩江口流域进行水化学调查和底质取样, 站位分布见图1。

样品的采集、保存、处理和连续浸提的分离方法同文献[2, 5-7]。本文采用火焰原子吸收光度法测定 Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Ba, Be 和 Cr。

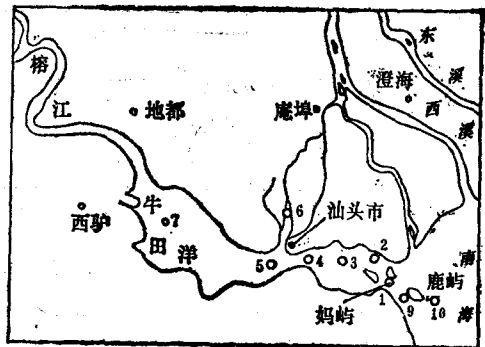


图1 韩江口及汕头港取样站位示意图
Fig. 1 Investigation stations

二、结果与讨论

1. 沉积物中各元素形态的分配状况

各金属元素形态含量及分配状况列于表

1。

(1) 可交换态(I态): 表1给出的结果表明, 虽然各重金属元素在沉积物中的浓度相差很大, 但是, 无论是微量元素(Cu, Pb, Cr, Be等), 还是含量较高的元素(Fe, Mn, Al, Si等), 其可交换态占其总量的比例一般都小于10%(Mn除外), 大多接近零。这说明该江口这些重金属对生物的潜在影响较小; 也说明它们在沉积物中比较稳定, 不易从沉积相转入水相。I态Mn占较大比例(20-30%)的问题, 可从微量金属在河口的沉降

收稿日期: 1986年1月26日。

表 1 沉积物中金属元素化学形态的分布

Table 1 The distribution of the chemical species of the metal elements in sediments

| 站号 | 形态 ¹⁾ | 各形态占该元素总量的比例(%) | | | | | | | | | |
|----|------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | Cu | Pb | Zn | Fe | Mn | Al | Si | Cr | Ba | Be |
| 10 | I | 0 | 0 | 0 | 6.1 | 1.0 | 0 | 0.2 | 2.4 | 0 | 0 |
| | II | 14.7 | 0 | 11.2 | 0 | 2.5 | 0 | 0.5 | 3.1 | 0 | 24.8 |
| | III | 30.3 | 55.6 | 28.0 | 17.4 | 66.9 | 3.8 | 5.9 | 5.5 | 0 | 50.5 |
| | IV | 8.4 | 44.4 | 51.5 | 0.7 | 6.2 | 6.4 | 2.3 | 2.4 | 0 | 24.8 |
| | V | 46.6 | 0 | 9.3 | 75.8 | 23.4 | 89.8 | 91.1 | 86.6 | 0 | 0 |
| 9 | I | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.0 | 0 | 0 | 1.2 | 0 | 0 |
| | II | 3.7 | 7.2 | 1.3 | 0.2 | 3.7 | 0 | 0.1 | 1.5 | 0 | 19.7 |
| | III | 3.4 | 57.1 | 51.7 | 13.4 | 54.0 | 2.0 | 3.1 | 2.6 | 0 | 50.4 |
| | IV | 5.3 | 35.7 | 41.4 | 1.9 | 7.0 | 5.3 | 3.1 | 2.6 | 0 | 29.9 |
| | V | 87.6 | 0 | 5.6 | 84.5 | 33.3 | 92.7 | 93.7 | 92.1 | 0 | 0 |
| 1 | I | 0 | 0 | 0 | 0 | 21.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5.6 |
| | II | 2.4 | 0 | 2.6 | 0 | 16.5 | 0 | 1.1 | 0 | 8.6 | 0 |
| | III | 3.4 | 65.4 | 6.1 | 80.6 | 40.0 | 0.2 | 11.1 | 0.9 | 2.5 | 22.2 |
| | IV | 24.8 | 34.6 | 66.4 | 11.7 | 7.0 | 0.6 | 3.6 | 2.9 | 8.6 | 16.7 |
| | V | 69.4 | 0 | 24.9 | 7.7 | 15.0 | 99.2 | 84.2 | 96.2 | 80.3 | 55.6 |
| 2 | I | 0 | 0 | 0.7 | 0 | 31.9 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 |
| | II | 0.8 | 10.4 | 3.8 | 0 | 6.8 | 0 | 0.5 | 1.5 | 3.3 | 7.0 |
| | III | 1.0 | 58.6 | 11.2 | 12.8 | 23.7 | 0.2 | 4.1 | 2.4 | 0 | 11.6 |
| | IV | 11.2 | 31.0 | 5.0 | 1.1 | 4.4 | 0.6 | 0.9 | 3.3 | 0 | 9.3 |
| | V | 87.0 | 0 | 79.3 | 86.1 | 33.2 | 99.2 | 94.4 | 92.8 | 96.7 | 72.1 |
| 3 | I | 0 | 5.4 | 3.7 | 0 | 30.7 | 0 | 0.1 | 1.3 | 0 | 0 |
| | II | 1.6 | 14.8 | 8.8 | 0 | 6.5 | 0 | 0.5 | 2.4 | 3.2 | 0 |
| | III | 2.0 | 49.2 | 17.6 | 6.2 | 18.8 | 0.3 | 6.9 | 3.2 | 3.2 | 0 |
| | IV | 14.4 | 30.6 | 6.6 | 0.7 | 4.2 | 0.5 | 1.8 | 4.2 | 0 | 7.7 |
| | V | 82.0 | 0 | 63.3 | 93.1 | 39.8 | 99.2 | 90.7 | 88.9 | 93.6 | 92.3 |
| 4 | I | 0 | 0 | 0.2 | 0.05 | 21.0 | 0 | 0.1 | 0.4 | 0 | 4.1 |
| | II | 1.6 | 3.6 | 8.6 | 0.05 | 18.3 | 0 | 0.1 | 0.7 | 0 | 2.0 |
| | III | 1.6 | 60.7 | 19.1 | 7.2 | 30.7 | 0.2 | 7.2 | 0.8 | 0 | 10.5 |
| | IV | 12.8 | 35.7 | 8.9 | 1.0 | 6.9 | 0.7 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 10.5 |
| | V | 84.1 | 0 | 63.2 | 91.7 | 23.1 | 99.1 | 91.5 | 96.9 | 98.9 | 72.9 |
| 5 | I | 0 | 0 | 0 | 0 | 11.3 | 0 | 0 | 1.4 | 4.2 | 0 |
| | II | 2.6 | 2.6 | 2.9 | 0 | 26.8 | 0 | 0.8 | 2.8 | 0 | 0 |
| | III | 1.7 | 27.2 | 10.6 | 11.8 | 38.8 | 0.3 | 5.7 | 2.6 | 2.1 | 0 |
| | IV | 25.0 | 12.7 | 69.6 | 4.3 | 8.6 | 1.0 | 1.7 | 3.8 | 2.1 | 0 |
| | V | 70.7 | 57.5 | 16.9 | 83.9 | 14.5 | 98.7 | 91.8 | 89.4 | 91.6 | 0 |
| 6 | I | 0.6 | 7.1 | 0 | 0.05 | 2.7 | 0 | 0.1 | 1.7 | 2.0 | 0 |
| | II | 13.2 | 9.7 | 50.5 | 0.05 | 14.6 | 0 | 0.1 | 3.3 | 8.3 | 24.3 |
| | III | 6.3 | 22.1 | 21.1 | 3.7 | 11.0 | 0.3 | 1.4 | 3.0 | 2.0 | 51.5 |
| | IV | 10.4 | 7.1 | 28.4 | 0.8 | 4.6 | 0.6 | 1.4 | 0.6 | 0 | 24.3 |
| | V | 69.5 | 54.1 | 0 | 95.4 | 67.1 | 99.1 | 97.0 | 91.4 | 87.7 | 0 |
| 7 | I | 0 | 11.4 | 14.6 | 0.05 | 37.8 | 0 | 0.1 | 2.6 | 6.1 | 0 |
| | II | 1.5 | 9.2 | 3.0 | 0.05 | 4.5 | 0 | 0.4 | 1.0 | 6.1 | 0 |
| | III | 1.5 | 17.3 | 7.0 | 9.2 | 13.4 | 0.3 | 5.8 | 1.9 | 6.1 | 100 |
| | IV | 18.2 | 14.9 | 34.4 | 1.3 | 3.3 | 0.7 | 1.9 | 4.1 | 6.1 | 0 |
| | V | 78.9 | 47.2 | 41.0 | 89.4 | 41.0 | 99.0 | 91.8 | 90.4 | 75.5 | 0 |

1) I—可交换态; II—碳酸盐结合态; III—铁锰氧化物结合态; IV—有机结合态; V—残留物态。

机理得到解释。Sholkovitz^[3]指出,微量金属在河口以胶态的絮凝或吸附在胶态腐植酸和水合氧化铁的絮凝上沉降。具体沉降的程度与元素性质有很大的关系。Fe 和 Pb 是完全符合上述模式的, Al 与之相差无几。Mn 的絮凝与 Fe, Al 相似;但其与腐植酸以胶态结合的稳定性远低于 Fe, Al, 结合机理与 Fe 也不相同。同时, Mn 可以 Mn^{2+} 的形式存在, 在环境氧化性不高的情况下, 由于微生物的作用, MnO_2 也会被还原为易溶的化合物, 故 Mn 的 I 态含量较高。

(2) 碳酸盐结合态 (II 态): II 态比 I 态所占比例有所增大。但总的来说还是较低的, 而且 Fe, Al, Si, Ba 等这些易生成稳定、难溶化合物的金属的 II 态比例相对地小于那些不具有这种性质的金属。因为碳酸盐一般比较疏松, 可能吸附某些不易生成稳定化合物的金属元素(如 Cu, Pb 等), 而 Fe, Al, Ba, Si 等一般都以氧化物或其它难溶化合物存在, 不易被其吸附。

碳酸盐受 pH 影响较大, 当 pH 降低时, 它容易发生解体, 使金属转入水相, 从而对生物产生影响。因此, II 态是一种潜在的、具有一定危害的污染物质。

另外, Fe, Mn 的一些矿物如菱铁矿、菱锰矿等本身即是碳酸盐, 这里 II 态 Fe 未检出, 说明没有菱铁矿成分。II 态 Mn 有一定的比例, 有的还相当高 (> 25%)。

(3) Fe, Mn 氧化物结合态 (III 态): 多数元素的 III 态所占比例比 II 态大。虽然 Fe, Mn 的水合氧化物不如碳酸盐那么疏松和具有较强的吸附能力, 但它们都是接近絮状的沉积物, 易与其它元素(不易生成稳定难溶化合物的元素)共沉淀。而 Al, Ba 等因为易生成难溶、稳定的化合物(如 Al_2O_3 , $BaSO_4$ 等)独立存在, 不易产生共沉淀, 不为 Fe, Mn 氧化物所包留。III 态比较稳定, 其潜在的危害性比 II 态小得多。同时, III 态的结合能力较强, 它在河口区海水自净过程中起到重要作用。

(4) 有机质结合态 (IV 态): 该区域 Cu, Pb, Zn 三个元素的 IV 态含量所占的比例相当高。Cu, Zn 称为“营养元素”, 是生物体内必不可少的元素。如上所述, Pb 易被浮游生物、腐植质一类的物质所吸附, 故其 IV 态比例也相对地较高。其它元素 IV 态的比例不大。

(5) 残留物态 (V 态): 各元素 V 态的含量、比例都较高。尤其 Fe, Si, Al, Ba, Cr 等, 易生成具有一定晶型或很稳定、难溶化合物, 几乎大部分都处于 V 态中(Si, Al, Ba, Cr 约 90%)。其余不具这种性质的元素, V 态含量就低, 比例稍小(其中 Cu > 70%, 这些元素在 I—V 态中都有一定的分布)。该态比较稳定, 不易受外界因素影响和破坏, 故不具危害性。其组成大多是难溶、稳定的矿物或氧化物, 如 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 , 针铁矿, $BaSO_4$, Cr_2O_3 和 MnO_2 等。

总之, 除了 Pb, Zn, Be 的各形态分布规律性不明显外, 其余元素都有规律。Fe 主要以 III, V 态形式存在 (> 90%)。6 号站因以淡水为主, 与以咸水为主的站位比较, 元素的形态分布有些差别。

Ba 的存在形式主要是 V 态, 比较稳定, 故海上石油钻井溅出泥浆所含的大量 Ba 不易转入水相而造成危害。

2. 沉积物中金属元素形态变化与盐度的关系

根据现场测定的结果, 各站位水体中盐度的变化见图 2。由河口向海洋方向延伸, 表

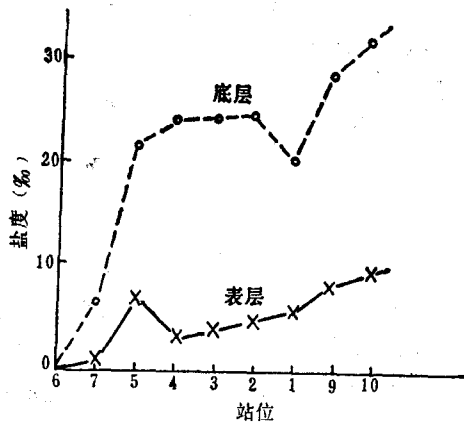


图2 各站位水体盐度的变化

Fig. 2 Variations of water salinity at all stations

层盐度变化为0—9‰;底层为0.5—31‰左右,均为升高趋势,并且相应各站底层比表层盐度高得多,形成明显的咸水楔,表明河口处于咸淡水混合不均匀的环境条件。

由表1和图2可看出,随着盐度的逐渐增大,Al基本上保持原有的各形态不变,这是因为Al在自然界主要以稳定的、难溶的 Al_2O_3 或粘土矿形式(V态)存在;Si的变化与Al相似,只在III,IV态有一定分配;Zn和Pb及Mn的III,IV态有随盐度的增加而增加的趋势,其余三态则有减少的趋势;其它元素的形态分配与盐度的关系复杂,难见其规律。

参 考 文 献

- [1] 李飞永、林植青、郑建禄等,1983。珠江口沉积物各化学相中Zn, Cu, Pb, Cd的测定。海洋学报 5(2): 178—186。
- [2] 林植青、郑建禄、王肇鼎等,1982。珠江口海域重金属的河口化学研究 II. 悬浮体中重金属化学形态。海洋与湖沼 13(6): 523—530。
- [3] 林植青、郑建禄、陈金斯等,1985。溶解态的Fe, Al, Mn, Si, Cu, Pb和Zn在河口混合过程中的絮凝。海洋学报 7(2): 170—178。
- [4] 林植青、郑建禄、黄建舟,1984。珠江河流悬浮体中重金属化学形态的研究。热带海洋 3(4): 50—57。
- [5] 郑建禄、林植青、陈暘,1985。珠江及其河口区沉积物中重金属的化学形态研究。热带海洋 4(1): 62—70。
- [6] Gibbs, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science* 180(4081): 71—73.
- [7] Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51(7): 844—851.

THE CHEMICAL BEHAVIOR OF METAL ELEMENTS IN THE SEDIMENTS IN THE HANJIANG RIVER ESTUARY AND SHANTOU PORT

Lin Zhiqing, Zheng Jianlu, Liang Ziqiang

(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

and

Xu Zhigang

(Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

In the paper chemical forms of ten elements (Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Al, Si, Ba, Be and Cr) in Hanjiang River estuary and Shantou Port have been studied using the sequential extraction procedure. The chemical forms were, the exchangeable, the carbonates bound, the Fe-Mn oxides bound, the organic and the residual form.

The analytical results showed, Al, Si, Cr, Ba remained mainly in residual form in the sediments (about 90%); Cu remained also in residual form in relatively less percentage (>70%); Fe remained mainly in Fe-Mn oxides and the residual (>90%); Distributions of Mn, Pb, Be, Zn were irregular.