

渤海南部沉积物中的铜和锌*

马锡年 李全生 沈万仁 张秀莲 何丽娟

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

渤海南部调查的区域包括渤海湾南部沿岸和莱州湾。调查区沉积物的物质主要来源是黄河^[2,6]。这个区域,特别是黄河河口,历史资料很少。近来,黄薇文作了黄河口的一些重金属在表层沉积物中的含量及其在各地球化学相中的含量^[7],但未测定重金属在该区域的堆积通量。本文主要讨论渤海南部沉积物中铜和锌的分布及它们在二个站的堆积通量。

一、调查方法和结果

调查站位见图1。调查时间是1984年8月。

样品用大洋50型采泥器采集,浅的柱样用XD-1型箱式采样器^[3]采集。样品在真空干燥箱中干燥,用玛瑙研钵研细至全部通过100目的尼龙筛,加可溶性淀粉1:1混合后压成片状,用能散X荧光光谱仪测定^[4,5]其中铜、锌和铷的含量。有机质的测定用重铬酸钾法^[1]。

图2是表层沉积物中锌的平面分布。锌含量范围是35—92 mg/kg,平均为(66.3±14.0) mg/kg。含量高的区域在黄河故道东北面的外侧,秦口河口西北部、永丰河口。锌含量高的地方粒度也较细,有机质含量也较高,它们之间都存在单相关关系(见表1)。

表1 Zn, Rb, Org, Md_φ 的单相关系数矩阵 (n = 39)

Tab. 1 Simple correlation coefficients matrix of Zn, Rb, organic matter (Org) and median diameter of sediment (Md_φ) (n = 39)

	Zn	Rb	Org
Rb	0.944		
Org	0.855	0.878	
Md _φ	0.711	0.642	0.516

注:表中,Org为有机物;Md_φ为沉积物中值粒径。

沉积物中的铷是保守元素^[8],表1中铷和锌的单相关系数最高,达0.944(n = 39)。

为了得到锌和铜的堆积通量,测定了14站和20站柱样²¹⁰Pb的分布¹⁾。从这些结果可以估算出各年度锌和铜的堆积通量(见表2)。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1500号。

收稿日期:1987年12月28日。

1) ²¹⁰Pb 计算的沉积年代资料由康兴伦同志提供,谨致谢忱。

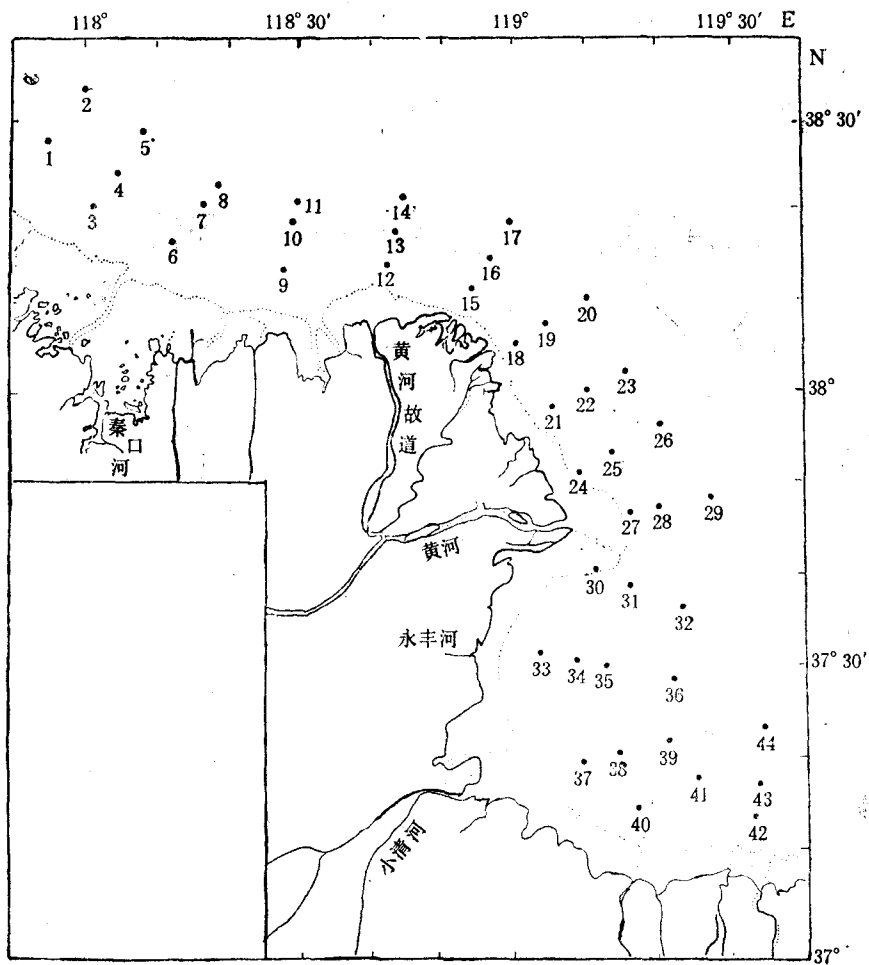


图 1 站位

Fig. 1 Sampling stations

表 2 锌和铜的堆积通量 [$\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$]

Tab. 2 Accumulation rates of Zn and Cu

时间(年)	14 站		20 站	
	Zn	Cu	Zn	Cu
1983—1984	289	128		
1982—1983	298	130	73	32
1981—1982	311	135	73	32
1980—1981	314	120	73	32
1979—1980	320	117	73	32
1978—1979	338	120	73	32
1977—1978	342	154	73	32
1976—1977	345	176	73	29
1975—1976	1614	804	74	29
1971—1975			每年 74	每年 29
1964—1971			每年 88	每年 32
1956—1964			每年 71	每年 33

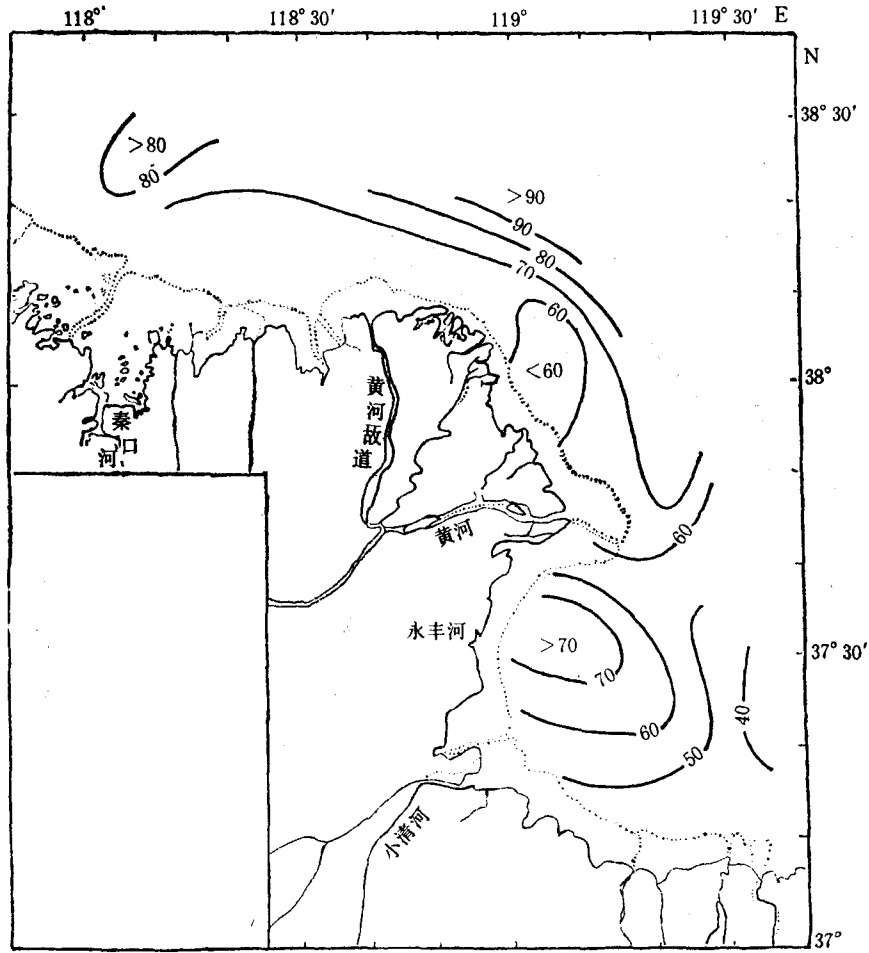


图2 表层沉积物中锌的平面分布 (mg/kg)

Fig. 2 Zinc distribution in surface sediment.

表3 Cu 和 Rb, Org, Md_ϕ 的单相关系数矩阵 ($n = 39$)Tab. 3 Simple correlation coefficients matrix of Cu, Rb, organic matter (Org) and median diameter of sediment (Md_ϕ) ($n = 39$)

	Cu	Rb	Org
Rb	0.762		
Org	0.657	0.878	
Md_ϕ	0.568	0.642	0.516

铜的含量范围为 14—42 mg/kg, 平均为 (28.3 ± 6.6) mg/kg。铜的平面分布见图 3。铜的高值区在秦口河口北部及永丰河口附近, 大于 35 mg/kg; 低值区在莱州湾南部, 含量在 20 mg/kg 以下。其分布和锌相似。铜和铷、粒度中值、有机质的单相关见表 3。

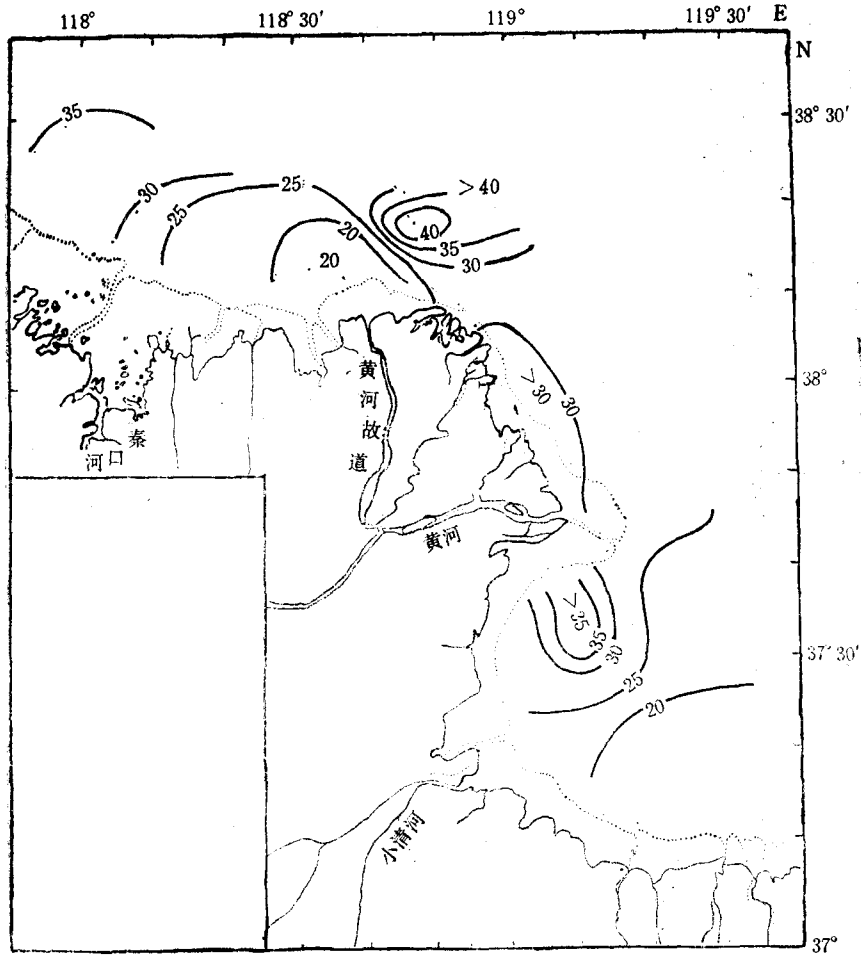


图3 表层沉积物中铜的平面分布 (mg/kg)

Fig. 3 Copper distribution in surface sediment

铜的沉积通量见表2。从表中可以看出14站(处于黄河故道正前方)在1976年以后,铜的沉积通量大幅度地减小了。

二、讨论

我国海岸带和海洋资源综合调查简明规程中规定,沉积物中锌和铜的评价标准分别为 80 mg/kg 和 30 mg/kg ^[1], 因此秦口河口西北部以及永丰河口沉积物中锌和铜均超过评价标准。但是调查区域胜利油田附近近海,除了石油污染源外,并没有大的重金属污染源。黄河每年输出泥沙约10亿吨,要使其其中锌和铜含量达到明显污染程度需要有一个相当大的污染源。

前已述及,铷是沉积物中的保守元素。锌、铜和铷相关,就说明锌、铜和铷一样,主要是赋存在陆源矿物中的。因为污染源排放的锌和铜是外加到沉积物中去的,它们不可能

进入到矿物结构之中。外加进去的锌和铜如果是被粘土矿吸附的, 则其吸附量应和沉积物的比表面积有关, 也就会和粒度中值有关; 如果锌、铜是与有机质结合在一起进入沉积物的, 则锌、铜含量和有机质含量有关。

为了搞清楚沉积物中锌和铜主要部分究竟是赋存在哪一部分的, 作了锌、铜与铷、有机质及粒度中值的偏相关分析, 结果如下:

$\gamma_{ZnRb \cdot OrgMd_{\phi}}$	0.708
$\gamma_{ZnOrg \cdot RbMd_{\phi}}$	0.244
$\gamma_{ZnMd_{\phi} \cdot OrgRb}$	0.445
$\gamma_{CuRb \cdot OrgMd_{\phi}}$	0.421
$\gamma_{CuOrg \cdot RbMd_{\phi}}$	-0.019
$\gamma_{CuMd_{\phi} \cdot RbOrg}$	0.156

$\gamma_{ZnRb \cdot OrgMd_{\phi}}$ 中有一圆点“·”, 圆点前的 Zn 和 Rb 是进行相关分析的二个元素, 圆点后的 Org 和 Md_{ϕ} 则是保持相对不变的二个要素, 其偏相关系数 0.708 最高, 说明锌和铷的偏相关关系最好。因而沉积物中锌的主要部分是存在在矿物结构中的而不是污染引入的。同样, 铜和铷的偏相关系数也比铜和有机质、铜和粒度中值的偏相关系数大。

史致丽等的研究表明¹⁾, 黄河口沉积物中的锌平均约 69.3% 存在在矿物结构中; 铜有 55% 存在在矿物结构中。李远辉等(Li, Y. H.)^[9]在研究长江和黄河的悬浮物时发现, 黄河悬浮物含锌 75 mg/kg, 含铜 33 mg/kg; 黄土高原黄土中含锌 (75±7) mg/kg, 含铜 (38±4) mg/kg, 高于渤海南部沉积物中锌的平均含量 (66.3±14.0) mg/kg 及铜平均含量 (28.3±6.6) mg/kg。黄土经黄河入海后, 因水力分选, 最细的颗粒在流速小的地方沉积下来, 其中重金属的含量比颗粒粗的沉积物要高得多。因此, 黄河口沉积物中的含量高并非污染的结果。黄河口沉积物中有些站铜和锌的含量超标的原因是标准订得不妥的缘故。

从表 2 可以看出, 这个地区锌和铜的堆积通量是非常大的, 这是因为黄河输出大量泥沙的关系。1976 年后, 14 站的堆积通量大为减少, 而 20 站则没有明显的变化, 这与黄河入海河段是 1976 年改道有关。

参 考 文 献

- [1] 全国海岸和海涂资源综合调查简明规程编写组编, 1986。全国海岸带和海涂资源综合调查简明规程, 第九篇 海洋环境质量调查。海洋出版社, 第 94 页。
- [2] 陈丽蓉、栾作峰、郑铁民等, 1980。渤海沉积物中的矿物组合及其分布特征的研究。海洋与湖泊 11(1): 46—64。
- [3] 张君元、杨光复, 1984。XD-1 型箱式采样器。海洋科学 31: 46—49。
- [4] 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 22: 53—55。
- [5] 张秀莲、何丽娟, 1984。海洋沉积物中 Cu、Zn、Pb、Ba 的能量色散 X 射线荧光光谱测定。海洋科学 34: 12—15。
- [6] 秦蕴珊、廖先贵, 1962。渤海湾沉积作用的初步探讨。海洋与湖泊 4(3-4): 199—207。
- [7] 黄薇文、张经、刘敏光等, 1985。黄河口底质中重金属的存在形式。山东海洋学院学报 15(1): 137—145。
- [8] Föfster, U. and G. T. W. Whittmann, 1981。Metal pollution of the aquatic environment. 2nd Revised Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 486。
- [9] Li, Y. H., H. Teraoka, T. S. Yang, and J. S. Chen 1984。The elemental composition of suspended particles from the Yellow and Yangtze Rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 1561—1564。

1) 史致丽等, 黄河口及邻近海域沉积物中锌的研究。

ZINC AND COPPER IN SEDIMENT OF SOUTHERN BOHAI SEA*

Ma Xinian, Li Quansheng, Shen Wanren, Zhang Xiulian and He Lijuan
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

ABSTRACT

Zinc and copper contents in sediment of southern Bohai Sea are higher. Partial correlation coefficients between Zn, Cu and Rb, Md_{ϕ} and organic matter are respectively:

$$\begin{aligned} r_{Zn \ Rb \cdot Md_{\phi} \ Org} & 0.708 & r_{Cu \ Rb \cdot Md_{\phi} \ Org} & 0.421 \\ r_{Zn \ Md_{\phi} \cdot Rb \ Org} & 0.445 & r_{Cu \ Md_{\phi} \cdot Rb \ Org} & 0.156 \\ r_{Zn \ Org \cdot Rb \ Md_{\phi}} & 0.244 & r_{Cu \ Org \cdot Rb \ Md_{\phi}} & -0.019 \end{aligned}$$

From the Partial correlation coefficients it can be concluded that the main fractions of zinc and copper in southern Bohai Sea sediment are contained in minerals, not contaminated.

Accumulation rates of Zn and Cu at two stations were measured. The accumulation rates at station 14 (see table 2) have decreased greatly since 1976 when the course of Huanghe River changed to the east, but at station 20 have no obviously changed.

* Contribution No. 1500 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.