

辽东湾北部浅海区底泥砷元素形态特征

刘明华

(辽宁省地质矿产调查院 辽宁 沈阳 110032)

摘 要 :依据 2006 年辽东湾浅海评价资料 ,分析了辽东湾北部浅海底泥的砷元素全量和各形态的含量 ,对砷元素全量和存在形态的分布特征及相关性进行了系统研究 ,并探讨了其环境生态效应。结果表明 :底泥中的砷含量为较高水平 ,存在形态主要为残渣态、腐植酸结合态和铁锰氧化态 ,而水溶态、碳酸盐结合态、离子交换态和强有机结合态含量较少。除砷的强有机结合态以外 ,全量和其他 6 种形态有很好的相关性 ,分布特征一致 ,高值区都分布在锦州湾及附近。并且生态效应明显 ,底泥中砷的腐植酸结合态、铁锰氧化态、离子交换态与脉红螺中砷有显著相关性 ,碳酸盐结合态与锯缘青蟹和口虾蛄中砷有一定的相关性。

关键词 辽东湾北部 砷元素 形态特征 残渣态 腐植酸结合态 铁锰氧化态

砷广泛分布于自然界中^[1]。不同形态的砷具有不同的物理及化学性质 ,并具有不同的毒性 ,因此对砷的形态研究越来越为人们所重视^[2]。有时元素的形态对环境的影响比它的含量更为显著。研究环境中元素存在的形态对于阐明元素的迁移富集机理和生物效应具有重要的意义^[3]。

本文依据 2006 年辽东湾北部浅海区评价资料 ,对浅海区底泥中砷元素存在形态和全量的分布特征进行研究 ,探讨砷元素的迁移富集机理和环境生态效应 ,为浅海区渔业养殖调整和生态环境保护提供科学依据。

1 调查区概况

调查区位于渤海辽东湾北部 ,约 10 m 等深线以内的浅海域 ,面积约 3000 km² (图 1)。为了研究不同浅海区砷元素各种形态的含量 ,根据主要入海河流、海岸地貌和生态环境状况 ,将浅海区域划分为 6 个分区 (见图 1)。锦州湾为 I 区 ,是浅海区域的主要污染区 ,有老河、塔山河、连山河、五里河等汇入 ,其中五里河为该区主要污染物的来源 ,汇聚了葫芦岛市的生活污水和工业废水 ;西部连山湾和锦州湾东部为 II 区 ;西北部 5 m 以浅海区为 III 区 ,主要为大凌河、小凌河汇入区 ;中北部 5 m 以浅海域为 IV 区 ,主要为双台子河的汇入区 ;东部营口附近浅海区为 V 区 ,包括大辽河汇入区 ;中部远离海岸的浅海区为 VI 区 ,为相对清洁区。

2 样品采集、分析、数据处理

辽东湾北部浅海区底泥样品的采集为每 4~16 km² 1 个样 ,考虑到锦州湾及附近海区污染较重 ,样品加密至每 4 km² 1 个样。共采集浅海底泥样品 52 件 (见图 1)。

样品加工处理按中国地质调查局制定的《区域生态地球化学评价技术要求 (DD2005-02)》执行。用采样器采集浅海底泥 ,剔除石块、生物碎屑和其他杂质。干燥后 ,过 20 目尼龙筛 ,样品重量大于 500 g。

样品分析由国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心承担 ,按照国土资源部中国地质调查局制定的《生态地球化学评价样品分析技术要求 (DD2005-03)》和《生态地球化学评价样品分析外部检查质量控制暂行规定》要求执行。按顺序提取方案 ,分别以水、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢为提取剂提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态 ,制备各形态分析液。适量提取上述各形态残渣 ,用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残留态分析液。利用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 分析。样品分析结果经外检合格 ,测试分析数据准确可靠。

以砷元素全量和形态的原始分析数据 ,统计出最大值、最小值、平均值、背景值 (逐步剔除平均值 ± 2 倍标准差 ,直至数字平均值不再变化为止)、变异系数和砷元素的各形态含量占全量的百分含量 (考虑到样品

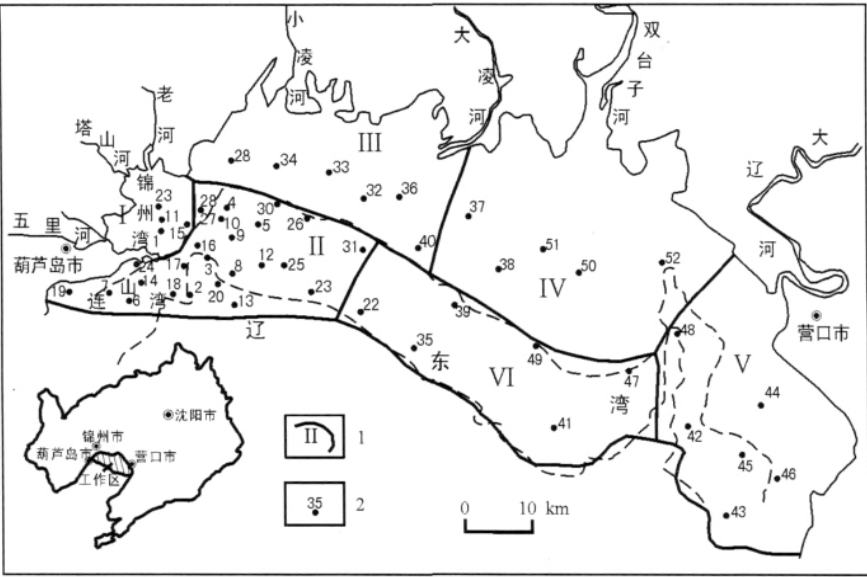


图 1 工作地区地理位置及沉积物采样位置图

Fig. 1 Working area and sediment sampling locations

1—浅海分区及编号(shallow-sea division and number);2—采样位置及编号(sampling position and number)

采集和分析等原因可能产生的偏差，故采用背景值计算)(表 1)。

表 1 浅海区底泥中砷的形态特征及含量

Table 1 Morphological features and content of arsenic in shallow-sea sediment

形态特征	最小值	最大值	平均值	变异系数	背景值	形态背景值 全量背景值
水溶态	0.094	0.899	0.28	0.51	0.25	2.47%
离子交换态	0.056	0.719	0.21	0.59	0.18	1.78%
碳酸盐结合态	0.097	1.091	0.31	0.61	0.23	2.27%
铁锰氧化态	0.34	4.105	1.28	0.58	1.00	9.88%
腐殖酸结合态	0.875	9.27	2.5	0.69	1.87	18.48%
强有机结合态	0.048	0.56	0.16	0.73	0.12	1.19%
残渣态	2.05	12.55	6.99	0.37	6.51	64.33%
全量	4.47	25.281	11.282	0.41	10.12	

分析单位:国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心.表中含量单位为 10^{-6} . $n=52$.

3 浅海区砷元素形态特征

3.1 砷元素全量和各形态含量

浅海区底泥样品的砷全量多数为较高水平，背景值是中国浅海平均值(7.7×10^{-6})的 1.31 倍，是辽河流域土壤平均值(6.72×10^{-6})的 1.5 倍。浅海区底泥砷变化范围为 $4.47\times10^{-6}\sim25.281\times10^{-6}$ ，最高值低于长江口表层沉积物中总砷($6.3\times10^{-6}\sim30.7\times10^{-6}$)^[4]的最高值。污染程度好于长江口。

水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态和强有机结合态砷含量较少，平均值均小于 1×10^{-6} ，铁锰氧化态和腐殖酸结合态含量较高，平均值分别为 1.28×10^{-6} 和 2.5×10^{-6} ，残渣态砷含量最高，平均值 6.99×10^{-6} 。

浅海底泥砷的存在形态主要为残渣态，占总砷含量的 64.33%。其次为腐殖酸结合态和铁锰氧化态，分别为总砷含量的 18.48%和 9.88%。上述 3 种形态的含量占总砷含量的 92.68%。离子交换态、碳酸盐结合态、强有机结合态、水溶态含量较少，共占总砷含量的 7.71%。

强有机结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态、碳酸盐结合态、离子交换态含量变化大，水溶态含量变化相对小，残渣态稳定，变化很小(表 1)。

3.2 砷元素各形态与全量含量相关分析

为了探明底泥砷的全量和存在形态含量间的相关状况，计算了底泥砷的全量和各种形态含量之间的 Pearson 系数。结果显示(表 2) 除强有机结合态砷外，其余 6 种形态砷与全量砷关系密切。其中，铁锰氧化态、腐殖酸结合态、残渣态和离子交换态都与全量砷显著相关；碳酸盐结合态和水溶态分别与全量砷中等相关，强有机结合态与全量砷相关系数很小。

残渣态比较稳定，其与铁锰氧化态、离子交换态、腐殖酸结合态有中等相关关系，与水溶态、碳酸盐结合态有弱相关关系。离子交换态与水溶态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态和碳酸盐结合态都有显著相关关系。碳

表 2 浅海区底泥中砷的全量与各种形态相关性分析

Table 2 The correlation analysis of entire amount and various forms of arsenic in shallow-sea sediment

项目	残渣态	离子交换态	碳酸盐结合态	腐殖酸结合态	铁锰氧化态	强有机结合态	水溶态	全量
残渣态	1							
离子交换态	0.57	1						
碳酸盐结合态	0.37	0.83	1					
腐殖酸结合态	0.58	0.93	0.77	1				
铁锰氧化态	0.67	0.89	0.74	0.90	1			
强有机结合态	0.02	0.04	0.09	0.03	0.00	1		
水溶态	0.44	0.94	0.83	0.90	0.83	-0.01	1	
全量	0.87	0.87	0.69	0.89	0.91	0.05	0.78	1

分析单位:国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心.

酸盐结合态与水溶态有显著相关性,与腐殖酸结合态、铁锰氧化态有中等相关性.腐殖酸结合态与水溶态、铁锰氧化态有显著相关性.铁锰氧化态与水溶态有显著相关性.强有机结合态与砷的其他 6 种形态相关系数都很小,没有相关关系.

3.3 砷元素各种形态含量的分布特征

将砷的全量和各种形态含量按 5%、15%、25%、50%、75%、85%、95%、98% 的间隔进行分级(累计频率分级方法),绘制地球化学图,用于直观反映砷各种形态和全量的分布特征.全量砷和有较高相关性的铁锰氧化态、腐殖酸结合态、离子交换态、水溶态、碳酸盐结合态、残渣态的砷高值区均分布在浅海区西部的锦州湾(Ⅰ区)及附近.强有机结合态砷的高值区主要分布在连山湾东部(18、26 号站位,Ⅱ区)和大辽河、双台子河等汇入口(44 号站位、52 号站位,Ⅲ、Ⅳ区).

为了查清河流汇入区的环境污染状况,进一步分析了浅海各分区底泥砷形态的平均含量.结果显示:Ⅰ区锦州湾是水溶态、离子交换态、铁锰氧化态、腐殖酸结合态、碳酸盐结合态和残渣态的高含量区,分别是全区对应形态背景含量的 2.72、3.21、3.09、3.66、3.74、

1.48 倍.Ⅱ、Ⅲ区是水溶态、离子交换态、铁锰氧化态、腐殖酸结合态和残渣态砷次高含量区.Ⅳ区是碳酸盐结合态次高含量区.这部分形态的含量多数稍高于对应形态的背景含量.浅海各分区强有机结合态砷的平均含量变化不大,Ⅲ区含量最低(表 3).

由辽东湾北部沿岸环境调查可知,沿岸大气干湿沉降中 As 元素的年通量较高,每平方千米平均年通量为 4.77 kg,变化范围 1.65 ~ 10.28 kg.其中锦州市区平均为 7.24 kg,锦州郊区平均为 4.56 kg,营口地区平均为 3.17 kg^①.浅海沿岸降尘中砷年通量,西北部锦州地区高于东部营口地区,入海河流沉积物中 As 元素富集程度也很高.浅海西部来自锌厂和众多化工厂的废水和烟气排放,造成锦州湾的严重污染,使浅海西部Ⅰ、Ⅱ区砷形态和全量高分布.2007 年中国海洋环境质量公报指出,锦州湾生态系统存在的主要生态问题是环境污染、生境丧失和生物群落结构异常,主要影响因素是陆源污染物排海和频繁的围填海活动^[5].

4 底泥砷各种形态的环境效应

4.1 有机质与砷的形态关系分析

表 3 浅海分区砷的形态平均含量

Table 3 The average concentration of various forms of arsenic in different shallow areas

分区	水溶态	离子交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	腐殖酸结合态	强有机结合态	残渣态	全量
Ⅰ	0.68	0.58	0.86	3.09	6.85	0.14	9.62	21.82
Ⅱ	0.27	0.22	0.30	1.37	2.67	0.18	8.06	13.07
Ⅲ	0.29	0.19	0.19	1.18	2.22	0.07	7.02	11.16
Ⅳ	0.19	0.11	0.23	0.82	1.42	0.17	4.22	7.17
Ⅴ	0.19	0.13	0.21	0.70	1.16	0.17	4.60	7.17
Ⅵ	0.23	0.15	0.28	0.78	1.35	0.11	5.49	8.40
全区背景	0.25	0.18	0.23	1.00	1.87	0.12	6.51	10.12

分析单位:国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心.含量单位:10⁻⁶.

①辽宁省地质矿产调查院.辽宁省辽河流域 1:25 万区域地球化学评价成果报告.2009.

底泥中有机质是极为重要的胶体之一,它是与重金属及有机污染物发生吸附、分配和络合等作用的活性物质^[6]在浅海底泥砷的各种形态含量与底泥有机质含量的相关分析矩阵中,显示水溶态、离子交换态、铁锰氧化态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态和残渣态均与有机质有较好的相关关系,相关系数分别为 0.45、0.55、0.41、0.47、0.6 和 0.71。其中与残渣态相关系数最高,次为腐殖酸结合态,说明底泥中有机质含量影响着砷各种形态的含量。

4.2 海水环境效应

将砷元素各种形态的数据与对应海水重金属元素和硫氰等数据计算 Pearson 系数,获得的相关系数矩阵显示:水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态砷与海水镍、镉、硒有中等相关关系,相关系数多数在 0.46 ~ 0.54 之间,与海水硫、氟有中和偏弱相关关系,与海水硫相关系数为 0.38 ~ 0.43,与氟相关系数为 0.21 ~ 0.38。

将砷元素各种形态的数据与对应海水悬浮物的重金属元素数据计算 Pearson 系数,结果显示:离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态砷与悬浮物的汞元素有较高相关性,相关系数分别是 0.73、0.69、0.75 和 0.71,强有机结合态砷与海水悬浮物砷有显著相关性,相关系数为 0.82,强有机结合态砷与海水悬浮物的铅、锌、铜有较高相关性,相关系数分别为 0.73、0.75 和 0.65。

浅海调查显示,海水中镉、硒、汞和硫多为污染源,砷的水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态与浅海区污染有一定关系。

4.3 生态效应

2006 年辽河流域开展区域生态环境评价,在浅海区采集了脉红螺、口虾蛄、锯缘青蟹等生物样品。评价结果表明,上述生物样品中砷元素含量较高的样点多数分布于浅海区和区,即锦州湾及附近海区。这一特征表明与该海区底泥中砷元素各种形态的高含量分布密切相关。通过脉红螺、锯缘青蟹、口虾蛄中砷与底泥砷元素各种形态含量的 Pearson 系数计算得知,脉红螺砷与底泥砷的腐殖酸结合态、铁锰氧化态、离子交

换态有显著相关关系,相关系数分别为 0.85、0.83 和 0.78,脉红螺砷与底泥砷的碳酸盐结合态、水溶态、残渣态有中等相关关系,相关系数分别为 0.66、0.62 和 0.52,即腐殖酸结合态、铁锰氧化态、离子交换态砷极易为脉红螺蓄积^[7];锯缘青蟹和口虾蛄的砷与底泥砷的碳酸盐结合态有中等相关关系,相关系数分别为 0.47 和 0.44。

5 结论

对辽东湾北部浅海底泥砷的全量和形态含量的研究,以及与各种形态相关的生态效应分析表明,浅海底泥砷的平均含量为较高水平。砷的形态主要是残渣态,其次是腐殖酸结合态和铁锰氧化态,水溶态、碳酸盐结合态、离子交换态和强有机结合态含量较少。除强有机结合态的砷外,砷的全量和其他 6 种形态有较高和显著的相关性,并且高值区都分布于锦州湾(区)及附近。腐殖酸结合态、铁锰氧化态、离子交换态砷与脉红螺的砷有显著相关关系,碳酸盐结合态的砷与脉红螺、锯缘青蟹和口虾蛄的砷有中等相关关系。

致谢:本文在编写过程中,得到杨晓波、乌爱军、于成广同志指导和帮助,在此表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] 商翎,等.生态地球化学及其应用[M].沈阳:辽宁大学出版社,1997:207—213.
- [2] 张新荣.砷元素形态分析现状与发展[EB/OL].http://www.39hg.com/Artivle/ChmSb/200709/3067_3.html
- [3] 戎秋涛,翁焕新.环境地球化学[M].北京:地质出版社,1998:199—209.
- [4] 黄清辉,马志玮,李建华,等.2006年春季长江口砷形态分析及其生物有效性[J].环境科学,2008,29(8):2131—2136.
- [5] 2007年中国海洋环境质量公报[EB/OL].<http://www.soa.gov.cn/hyjww/hygb/hyhjzlg/2008/01/1200011789153325.htm>
- [6] 王永华,刘振宇,等.巢湖合肥区底泥污染物分布评价与相关特征研究[J].北京大学学报:自然科学版,2003,39(4):501—506.
- [7] 刘明华,李林川,等.辽东湾北部浅海区脉红螺中重金属元素分布特征[J].地质与资源,2009,18(1):55—58.

(下转第 41 页 / continued on Page 41)

METALLOGENESIS AND PROSPECTING OF THE ARCHEAN METAMORPHIC SUPRACRUSTAL ROCKS IN FUSHUN REGION, LIAONING PROVINCE

ZHAO Yong-li, JIN Yi, LIU Bao-hua, WANG Yong-he, ZHAO Wan-tian

(No.10 Geological Brigade of Liaoning, Fushun 113004, Liaoning Province, China)

Abstract The mineral resources of copper, gold, iron and other metals are rich in the Archean metamorphic supracrustal rocks in Fushun region, Liaoning Province. A number of ore deposits have been found successively by the side, in the deep or near the periphery of the old mining areas, such as the Hongtoushan copper deposit in deep, the large sized Erdaogou, Luobokan and Dadongzhou buried iron deposits, as well as the Xiayingzi molybdenum-gold-polymetal deposit. Based on the recent exploration results, the ore-forming geological background, metallogenic characteristics and spatial distribution of the metamorphic supracrustal rocks in this area are analyzed. With new prospecting theories and new geophysical methods, a great potential of resources in the old mining areas is predicted.

Key words metamorphic supracrustal rocks; ore-concentrated area; metallogenic series; prospecting direction; Fushun region; Liaoning Province

作者简介: 赵永利(1963—), 男, 辽宁新宾人, 高级工程师, 毕业于江西赣州地质学校, 主要从事地质矿产勘查的管理与研究工作, 通信地址 辽宁省抚顺市东洲区绥化路东段 133 号 辽宁省第十地质大队, 邮政编码 113004.

(上接第 35 页 / continued from Page 35)

STATES OF ELEMENT ARSENIC IN BOTTOM MUD OF SHALLOW SEA OF NORTHERN LIAODONG BAY

LIU Ming-hua

(Liaoning Institute of Geology and Mineral Resources Survey, Shenyang 110032, Chin)

Abstract : Based on the data of the shallow sea of Northern Liaodong Bay in 2006, the contents of element As both total and in each states in the bottom mud of shallow sea are analyzed. The distribution and correlation of total As and its different existing states are studied. Its environmental ecologic effect is also discussed. The result indicates that the arsenic content in bottom mud is quite high, existing mainly in residual state, humic acid binding state and ferrimanganic oxidized state, with rare water-soluble state, carbonate binding state, ion-exchange state and organic binding state. The distribution of total As content is well correlated to the six states except organic binding state. The high contents are distributed in Jinzhou Bay and surroundings, with obvious ecologic effect. The arsenic contents of humic acid binding state, ferrimanganic oxidized state and ion-exchange state are notably correlated to those in the *Papana venosa*. There is certain correlation between the arsenic in carbonate binding state and that in mangrove crab and edible mantis shrimp.

Key words : Northern Liaodong Bay; arsenic; state characteristics; residual state; humic acid binding state; ferrimanganic oxidative form

作者简介: 刘明华(1957—), 女, 辽宁沈阳人, 地质高级工程师, 1980 年毕业于长春地质学校地质普查专业, 现从事环境地球化学研究工作, 通信地址 沈阳市北陵大街 29 号, 邮政编码 110032, E-mail// lmh-912@163.com