

辽东湾北部浅海沉积物铅地球化学评价

王 琦

辽宁省地质矿产调查院, 辽宁 沈阳 110032

摘 要: 依据对辽东湾北部表层沉积物样品化验结果, 分析了工作区浅海铅元素分布特征, 并探讨其环境生态效应。结果表明: 辽东湾北部浅海沉积物中铅含量 $13.9 \times 10^{-6} \sim 344 \times 10^{-6}$, 平均含量 28.4×10^{-6} 。存在形态主要为残渣态、铁锰氧化态和碳酸盐结合态。分布特点为西高东低, 异常突出并且集中分布于锦州湾西南部。异常源主要为锌厂排污, 及其他工业生产的污水、烟尘排放所致。该异常区的环境质量属三类及超三类沉积物, 面积约 12 km^2 , 占研究区总面积的 0.36%。通过与生物效应数据库法导出的沉积物质量基准值(ERL/ERM 和 TEL/PEL)的比较, 锦州湾有 3 件样品铅的潜在生物毒性较大, 不利生物效应可能频繁发生。

关键词: 沉积物; 铅; 地球化学特征; 异常评价; 辽东湾

GEOCHEMICAL EVALUATION OF LEAD IN THE NERITIC SEDIMENTS OF NORTHERN LIAODONG BAY

WANG Qi

Liaoning Institute of Geology and Mineral Survey, Shenyang 110032, China

Abstract: Based on the test of surface sediment samples from northern Liaodong Bay, the paper discusses the distribution characteristics of Pb in shallow water and its environmental ecological effects. The results show that Pb in the neritic sediments is $13.9 \times 10^{-6} \sim 344 \times 10^{-6}$ (averagely 28.4×10^{-6}), mainly existing in residual form, Fe-Mn oxidation form and carbonate bounded form. High in the west and low in the east in terms of distribution, the anomaly is obvious and concentrated in the southwest of Jinzhou Bay. The anomaly sources are mainly composed of pollution discharge from zinc plant and sewage and soot emissions from other industries. The environmental quality of the anomaly area belongs to Class III and III+ sediments, covering an area about 12 km^2 , accounting for 0.36% of the total study area. By comparison with the sediment quality baseline values (ERL/ERM and TEL/PEL) derived by the biological effect database method, the potential biological toxicity of Pb in three samples from Jinzhou Bay is relatively high, and adverse biological effects may occur frequently.

Key words: sediment; lead; geochemical characteristics; anomaly evaluation; Liaodong Bay

0 前言

铅元素广泛分布于自然界中, 不同形态的铅具有

不同的物理及化学性质, 并具有不同毒性。铅是对人体危害极大的一种重金属, 它对神经系统、骨骼造血功

收稿日期: 2018-05-30; 修回日期: 2019-09-05. 编辑: 李兰英.

基金项目: 中国地质调查局国土资源大调查项目“辽宁省辽河流域农业地质调查”(编号 200414200004)资助.

作者简介: 王琦(1971—), 女, 化探高级工程师, 主要从事地球化学研究工作, 通信地址 沈阳市皇姑区宁山中路 42 号羽丰大厦 27-9, E-mail//1090799676@qq.com

能、消化系统等均有危害^[1]。随着工业发展、城市建设,环境中铅的污染也越来越重,尤其近海海域是众多污染物归宿和蓄积库^[2-3]。辽东湾北部浅海区汇聚了营口、锦州、葫芦岛等工业生产排放的污染物,造成部分海域中底泥重金属元素的污染^[4-5]。本文通过分析辽东湾北部浅海表层沉积物样品实验分析结果,旨在评价辽东湾 Pb 元素分布特征,在系统研究辽东湾北部近海沉积物铅的含量、存在形式及分布特征的基础上,为该区环境保护提供科学依据。

1 调查区概况

辽东湾是中国渤海三大海湾之一,是我国东北地区唯一的沿海重要经济发展区域。沿海地区遍布钢铁、机械制造、造船、石油化工等行业,他们产生的污染物通过河流、工业直排口、养殖等各种途径大量排入渤海。辽东湾是一半封闭海湾,自净能力较差,汇入辽东湾的河流较多,使得该海湾成为受人类活动影响显著区域。20 世纪 70 年代的人类活动对渤海表层沉积物重金属铅造成的环境影响相对较小,沉积环境铅含量

较低;20 世纪 80 年代起,随着环渤海经济带的迅猛发展,铅排放增加,造成其沉积物中高含量特征^[6]。调查区位于渤海辽东湾北部,为约 10 m 等深线以内的浅海区域,面积约 3000 km² (图 1)。浅海区域主要污染区有塔山河、连山河、五里河与老河等 40 条河流汇入,其中五里河汇聚了葫芦岛市的生活与工业污水汇入,西北部主要为大凌河、小凌河汇入,中北部主要为双台子河汇入,东部为大辽河汇入区,中部为远离海岸的浅海区,相对比较清洁,各条河流携带的大量入海物质为区内铅污染的主要来源。对这一海域沉积物铅元素含量分布状况的研究,对探讨辽东湾北部人类活动对沉积物中铅元素的富集状况的影响具有重要意义。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

样品采自辽东湾北部,10 m 等深线以内的浅海区域。2005 年采集(0~20 cm)表层沉积物 345 件,采样密度为,每 4~16 m² 1 个样,分析铅全量。2006 年采集表层沉积物样品 52 件,采样密度为每 4~32 m² 1 个样,

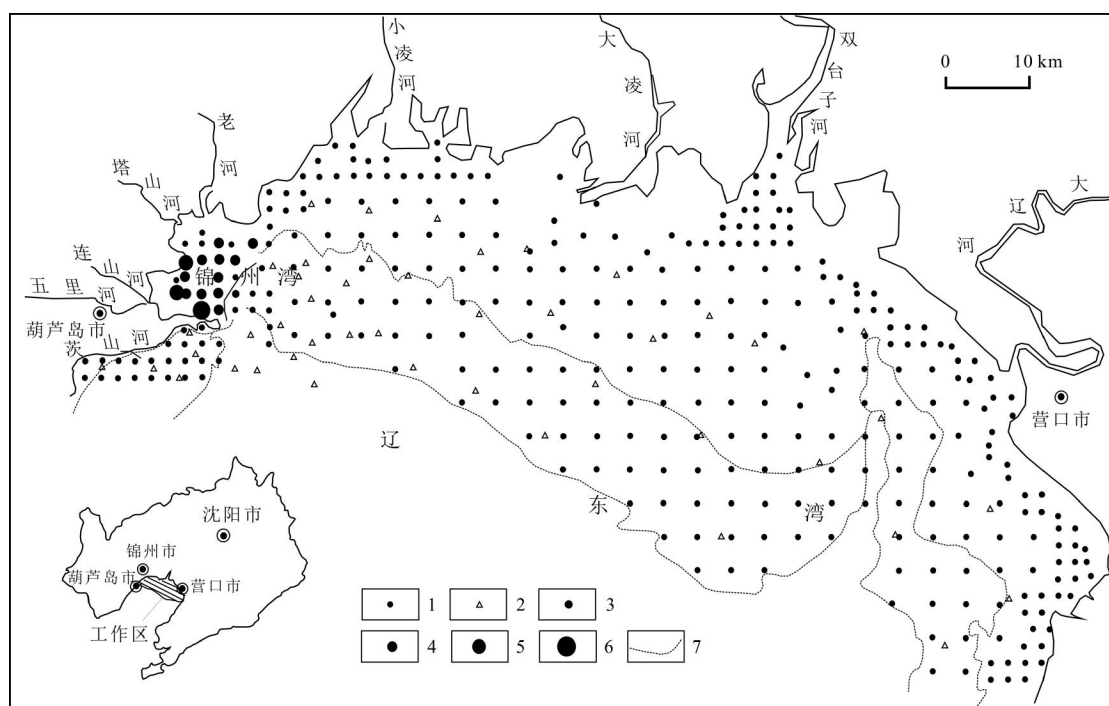


图 1 工作区地理位置及沉积物采样位置

Fig. 1 Geographical map of work area with sampling positions of sediments

1—2005 年采样位置(sampling position in 2005); 2—2006 年采样位置(sampling position in 2006); 3—一类沉积物(Class I sediment); 4—二类沉积物(Class II sediment); 5—三类沉积物(Class III sediment); 6—超三类沉积物(Class III+ sediment); 7—浅海分区(shallow sea border)

分析铅全量和形态含量(图 1)。表层沉积物样品,于采样船上 GPS 定位,用抓斗采集,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。

2.2 样品分析

铅的全量、存在形态分析,由国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心承担。形态分析液的制备,是按顺序提取方案,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、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态,制备各形态分析液。取适量提取上述各形态样品,经过盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残留态分析液。采用 X 射线荧光光谱法(XRF)分析上述分析液。样品分析结果经外检合格,测试分析数据准确可靠。

3 沉积物铅地球化学特征

3.1 数据处理

运用 GeoMDIS(2007)软件,以 2005~2006 年沉积物铅的全量、存在形态的原始分析数据,统计出最大值、最小值、平均值、背景值、标准差、变异系数。用 Excel 计算铅的存在形态占总量的百分含量(表 1)。其中背景值和标准差的计算方法为,逐步剔除平均值 ± 2 倍标准差,直至数字(平均值等)不再变化为止的平均值(即背景值)和标准差。变异系数计算方法,是用原始数据标准差除以原始数据的平均值。

3.2 含量特征

2005 年浅海区沉积物样品中铅的含量变化较大,平均含量与中国浅海沉积物平均组成(20×10^{-6})^[7]相比,为较高水平,其比值为 1.42。平均含量与辽河流域表层土壤平均含量(23.76×10^{-6})的比值为 1.19,低于三沙湾表层沉积物铅的平均值(42.41×10^{-6})^[8],低于 2006 年样品中铅的平均含量。2005 年样品中铅的背景含量高于中国浅海沉积物平均组成,低于 2006 年样品中铅的背景含量,辽东湾北部两年铅元素平均含量变化可推断为污水排放入海河流所致。

铅的存在形态主要为残渣态、铁锰氧化态和碳酸盐结合态,分别占总量的 42.22%、22.5%、21.98%,其次是腐殖酸结合态、强有机结合态,共为总量的 12.36%;离子交换态和水溶态铅百分含量很少(见表 1)。残渣态与离子交换态含量稳定,变化系数较小;水溶态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、强有机结合态量变化系数较大^[9]。

残渣态是指与硫化物结合部分,一般比较稳定。碳酸盐结合态指铅与碳酸盐产生共沉淀部分,对酸碱度变化敏感、较易重新释放进入海水中,因此,潜在危害性大。铁锰氧化物态指铅与水合氧化铁和氧化锰相结合部分,这部分铅被束缚得较紧,但当酸碱度和氧化还原电位变低时也能够逐渐释放出来^[10]。

底泥铅全量与铅的碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态存在极显著的正相关,相关系数分别为

表 1 浅海区沉积物中铅元素地球化学特征
Table 1 Geochemical characteristics of lead in neritic sediments

项目	最小值	最大值	平均值	变异系数	背景值	标准差	形态平均值除以全量平均值/% (剔除离群数据后)	
2005 年全量(345 件)	13.9	344	28.40	0.81	22.91	3.08		
2006 年(52 件)	全量	21.58	83.80	32.46	0.39	30.23	5.14	100
	水溶态	0.01	0.12	0.02	0.89	0.01	0.00	0.06
	离子交换态	0.23	0.52	0.27	0.28	0.25	0.01	0.89
	碳酸盐结合态	1.60	33.81	7.63	0.79	6.19	2.82	21.98
	铁锰氧化态	3.27	22.82	7.54	0.54	6.00	1.56	22.5
	腐殖酸结合态	1.07	12.86	2.88	0.77	2.30	0.69	8.4
	强有机结合态	0.67	4.46	1.20	0.71	0.87	0.12	3.96
	残渣态	5.23	18.61	12.93	0.24	13.24	0.69	42.22

含量单位: 10^{-6} 。

0.95、0.93、0.93, 全量与离子交换态($R=0.01$)、水溶态($R=0.002$)和强有机结合态($R=-0.04$)相关性极小,说明碳酸盐结合态、腐殖酸结合态和铁锰氧化态含量是决定铅全量的主要因素。此外,碳酸盐结合态与腐殖酸结合态和铁锰氧化态呈显著性相关,腐殖酸结合态与铁锰氧化态呈显著性相关(表 2)。

3.3 空间分布特征

将 2005 年沉积物铅的全量分析数据按($\bar{x}-2.5s$ 、 $\bar{x}-1.5s$ 、 $\bar{x}\pm 0.5s$ 、 $\bar{x}+1.5s$ 、 $\bar{x}+2.5s$ 、 $\bar{x}+4s$)的间隔进行分级($\bar{x}$ 为背景值, s 为标准离差),分级后铅的全量数据明显表现出西高东低的分布特点,高值点(大于 $\bar{x}+4s$)分布于锦州湾及附近海域。铅的碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态分布特征与全量铅分布特征一致。

进一步分析锦州湾沉积物铅的分布规律,2005 年于锦州湾采集沉积物样品 27 件,变化范围 18.9×10^{-6} ~ 344×10^{-6} ,平均值为 73.28×10^{-6} 。分布特征点是:近岸高,远海低;最高样点和较高样点主要分布于茨山河、五里河汇入口附近海区,即西南岸锌厂附近海域。

3.4 沉积物铅异常的来源分析

沉积物铅的异常($T=58.14\times 10^{-6}$)突出而集中,含量急剧增高,异常区与背景区过渡明显。锦州湾西南部是异常最高区,铅大于 183.86×10^{-6} 。2006 年辽东湾北部沿岸环境调查可知,Pb 元素大气沉降年通量变化范围为 $12.2\sim 82.9\text{ kg/km}^2$,平均达到 43.22 kg/km^2 。分布特

点是,锦州地区大于营口地区,锦州地区 Pb 平均年通量是营口地区的 2.1 倍^①。郑娜等^[4]的研究结果,贯穿葫芦岛市的连山河受到污染土壤的非点源污染,五里河主要受氯碱厂废水排放的污染,茨山河主要受到铅冶炼厂废水直接排放的污染。其水系沉积物中铅的变化范围是,连山河 $35.88\times 10^{-6}\sim 163.63\times 10^{-6}$ (3 件样品),五里河 $22.68\times 10^{-6}\sim 280.42\times 10^{-6}$ (9 件样品),茨山河 $44.08\times 10^{-6}\sim 3845\times 10^{-6}$ (5 件样品)。平均值:连山河为 87.99×10^{-6} ,五里河 81.57×10^{-6} ,茨山河 1630×10^{-6} ;分别是 2005 年锦州湾表层沉积物铅平均值的 3.1、2.87 和 57.39 倍。其中茨山河锌厂排污口附近沉积物铅的含量急剧升高^[4]。

综上所述,锦州湾沉积物铅异常,主要是由西部沿岸的锦州市、葫芦岛市和锦西为中心的工业生产的污水排放,及其锌冶炼厂(葫芦岛锌厂)长期排放大量含铅的烟尘、废水和废渣^[5-10]造成的。

4 沉积物铅生态效应评价

4.1 沉积物铅环境质量评价

按我国海洋沉积物环境质量标准(GB18668—2002)的规定,海洋沉积物质量第一类为 60.0×10^{-6} ,第二类为 130.0×10^{-6} ,第三类为 250.0×10^{-6} 。辽东湾北部浅海沉积物铅绝大多数样品为一类沉积物,面积 3316 km^2 ,占研究区面积的 98.34%。二类(样品 11 件)

表 2 浅海区泥底铅全量与各形态相关性分析

Table 2 Correlation analysis of total amount and various forms of lead in neritic sediments

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	0.09	0.05	0.11	0.12	-0.14	0.07	0.28
离子交换态		1	0.02	0.03	-0.06	-0.12	0.21	0.01
碳酸盐结合态			1	0.89	0.87	-0.05	-0.01	0.95
腐殖酸结合态				1	0.89	-0.08	-0.03	0.93
铁锰氧化态					1	-0.11	-0.02	0.93
强有机结合态						1	-0.02	-0.04
水溶态							1	0.002
全量								1

① 辽宁省地质矿产调查院. 辽宁省辽河流域 1:25 万多目标区域地球化学调查报告. 2009.

面积约 44 km², 占研究区面积的 1.3%, 呈带状分布在锦州湾内。三类(样品 2 件)面积约 8 km², 占研究区总面积的 0.24%。超三类(样品 1 件)面积约 4 km², 占研究区面积的 0.12%, 三类及超三类沉积物分布于锦州湾西南部海区(见图 1)。由此可知, 辽东湾北部浅海沉积物中铅元素含量为较高水平, 对于三类和超三类地区应加强治理。

4.2 沉积物铅污染的潜在生物毒性风险

沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价, 可以通过与生物效应数据库法导出的沉积物质量基准(ERL/ERM 和 TEL/PEL)值的比较, 辨别具有潜在生物毒性风险的重金属和污染区域^[6]。ERL(生物效应数据列中第 15 个百分点的浓度)为效应范围低值, ERM(生物效应数据列中第 50 个百分点的浓度)为效应范围中值, TEL 临界效应浓度, PEL 必然效应浓度。铅的 ERL、ERM、TEL、PEL 参比值分别是 46.7×10^{-6} 、 218×10^{-6} 、 30.2×10^{-6} 、 112.2×10^{-6} (Long et al., 1995, 1998; MacDonald et al., 1996; Hakan et al., 2004)。研究区 2005 年沉积物样品中铅的含量, 有 279 件铅小于 TEL 值, 有 63 件介于 TEL 与 PEL 之间, 有 1 件样品大于 ERM 值, 3 件大于 PEL 值。

张玉凤等^[11]运用 Hakanson 潜在生态风险指数法对锦州湾表层沉积物重金属污染状况进行了评价, 结果表明: 锦州湾沉积物重金属中 Zn、As、Cd 和 Pb 元素已达到极重的污染水平, 锦州湾区域处于高潜在生态风险等级, 这与本次工作成果一致。对比分析表明, 有 63 件样品区长期暴露会产生铅的毒性效应, 有 3 件样品铅的潜在生物毒性较大, 不利生物效应将频繁发生, 这些样品主要分布于锦州湾西南部海域。样品分析结果指示出 Pb 元素污染程度由高到低顺序为五里河流入的锦州湾, 大凌河、双台子河入海口处, 大辽河入海口处, 锦州湾沉积物属于超三类沉积物。

5 结论

辽东湾北部浅海沉积物中 Pb 元素含量为较高水平, 存在形态主要为残渣态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态。分布特点西高东低, 高值异常点分布于锦州湾西南海区, 其中有 3 件样品铅的潜在生物毒性较大, 不利生物效应可能频繁发生。铅异常主要由锌厂排污和近岸工业生产废水、烟尘所致。沉积物铅环境质量较好, 第一类、第二类沉积物占研究区总面积的 98.8%, 第三类和超三类沉积物占研究区总面积的 1.2%。

参考文献:

- [1] 韩洪兵. 铅、汞、镉、砷对人体的危害及其预防[EB/OL]. <http://www.hbsw.net/news/shuiwenjishu/20071226/071226163429EA73842K78D2GC01C81.html>.
- [2] Valette-Silver N J. Historical reconstruction of contamination using sediment cores: A review[J]. NOAA Technical Memorandum NOS/ORCA, 1992, 66: 1-40.
- [3] 孟伟, 翟圣佳, 秦延文, 等. 渤海湾潮间带(大沽口)柱状沉积物中的重金属来源判别[J]. 海洋通报, 2006, 25(1): 62-69.
- [4] 郑娜, 王起超, 郑冬梅, 等. 不同污染类型河流沉积物的汞、铅、锌污染特征研究[J]. 水土保持学报, 2007, 21(2): 155-158.
- [5] 范文宏, 张博, 陈静生, 等. 锦州湾沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价[J]. 环境科学学报, 2006, 26(6): 1000-1005.
- [6] 霍素霞. 渤海沉积物重金属分布特征及生态风险研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [7] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [8] 蔡清海, 杜琦等. 福建三沙湾海洋沉积物中重金属和过渡元素来源分析[J]. 地质学报, 2007, 81(10): 1444-1448.
- [9] 张中一, 朱长会. 南京菜地土壤中铅的形态及其含量相关性研究[J]. 南京农专学报, 1997, 1: 12-15.
- [10] 马德毅, 章斐然. 锦州湾表层沉积物中铅、锌、镉在各地球化学相间的分配规律[J]. 环境科学学报, 1988, 8(1): 49-55.
- [11] 张玉凤, 王立军, 霍传林, 等. 锦州湾等沉积物重金属污染状况评价[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(2): 178-181.