

辽东湾北部浅海区底泥镉元素形态特征

刘明华

(辽宁省地质矿产调查院 辽宁 沈阳 110032)

摘 要 :依据辽东湾浅海区底泥的 52 件样品中镉元素全量和各形态的测试数据,研究了镉元素存在形态的分布特征和相关性,并探讨了底泥镉形态的环境因素和生态效应。结果表明,底泥中的镉含量为较高水平,非残渣态含量极高,占总量的 90%。非残渣态镉主要为离子交换态(44.38%)和碳酸盐结合态(21.38%)。镉的全量与各种形态都有极显著的相关性,并且分布特征一致,最高样点都分布在锦州湾。底泥镉的各种形态与底泥的有机质和海水环境中镉存在显著的相关性。底泥的离子交换态镉与脉红螺的镉有正相关关系。

关键词 辽东湾北部,镉元素,形态特征,离子交换态,碳酸盐结合态

镉对生物体是有毒的元素^[1]。环境中镉主要来源是铅、锌、铜的矿山开采和冶炼厂的废水、烟尘,还有电镀、电池、颜料、半导体萤光体及工业废水,燃烧煤的烟尘亦含有一定的镉^[2-3]。随着大规模的工业化进程,铅、锌、铜的矿山开采、冶炼以及镉金属的广泛应用,环境中镉元素的污染也越来越重。进入海洋环境中的镉,最终有相当部分进入沉积物中,并对底栖生物造成危害^[4]。沉积物中镉是以各种化学形态存在的,不同形态镉的生物有效性各不相同,因而对环境和人体健康造成的影响也存在差异。水溶态镉、离子交换态镉具有很高的生物有效性,毒性最大;碳酸盐结合态镉在弱酸性条件下生物有效性较高;铁锰氧化物结合态镉、有机结合态镉、残留态镉生物有效性很低^[5]。

本文依据 2006 年辽宁农业地质调查的浅海评价资料,对辽东湾北部浅海区底泥中镉各种形态的分布特征及相关性进行系统研究,探讨其环境影响因素,分析镉元素的迁移富集机理,试图达到底泥中离子交换态镉含量对底栖生物生态效应和人类健康的警示作用。

1 样品采集与处理

底泥样品采自辽东湾北部,约 10 m 等深线以内的浅海区域,约每 4~16 km² 一个样。考虑到锦州湾及附近海区污染较重,样品采集密度约 4 km² 一个样,于锦州湾布置了 3 个样品。共采集了浅海底泥样品

52 件^[6]。

样品加工处理均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。用抓斗采集浅海底泥,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。

2 样品分析、数据处理

底泥镉形态分析由国土资源部沈阳矿产资源监督检查中心承担。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后残渣,用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残留态分析液。用石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS)分析。样品分析结果经外检合格,测试分析数据准确可靠。

运用 GeoMDIS(多目标版)软件,以镉元素全量和各种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、变异系数和镉元素存在的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。

运用 SPSS11.0 数据统计软件的相关分析模块,计

表 1 浅海区底泥中镉的形态特征及含量

Table 1 Morphological features and content Of cadmium in shallow sea sediment

形态	最小值	最大值	平均值	变异系数	背景值	标准差	形态背景值 全量背景值
水溶态	0.001	0.012	0.002	1.00	0.002	0.001	0.4%
离子交换态	0.0130	2.6990	0.353	1.37	0.258	0.160	44.38%
碳酸盐结合态	0.0250	1.092	0.153	1.24	0.102	0.051	21.38%
铁锰氧化态	0.008	0.282	0.049	1.04	0.035	0.02	6.83%
腐殖酸结合态	0.015	0.316	0.065	0.98	0.045	0.02	9.75%
强有机结合态	0.011	0.344	0.049	1.27	0.021	0.007	7.25%
残渣态	0.02	0.345	0.06	1.00	0.043	0.014	10.02%
全量	0.118	5.0728	0.731	1.22	0.472	0.24	

注:表中含量单位为 10^{-6} 。背景值和标准差为剔除离群数据后的结果。

算底泥的镉元素全量和各形态含量之间的 Pearson 系数,计算底泥的镉形态数据与底泥有机质、与对应海水环境中镉元素数据之间的 Pearson 系数。

3 浅海区镉元素形态特征

3.1 镉元素全量和各形态含量

浅海区底泥中镉元素全量分析结果为较高水平,平均值为 0.731×10^{-6} ,变化范围 $0.118 \times 10^{-6} \sim 5.078 \times 10^{-6}$,变异系数为 1.22,背景值是 0.472×10^{-6} 。平均值高于国家海洋沉积物质量标准第一类沉积物含量(0.5×10^{-6}),低于 2005 年浅海区表层沉积物的平均值(1.70×10^{-6})^①。背景值则稍高于 2005 年该区表层沉积物的背景值(0.40×10^{-6}),背景值是中国浅海沉积物镉平均值(0.065×10^{-6})的 7.26 倍,是辽河流域土壤镉平均值(0.13×10^{-6})的 3.63 倍^①,是福建三沙湾沉积物镉平均值的(0.094×10^{-6})^[7]的 5 倍。

浅海区底泥镉非残渣态含量极高,占总量的 90%;残渣态镉含量较低,只占总量的 10%。非残渣态镉主要形态为离子交换态(44.38%)和碳酸盐结合态(21.38%),这 2 种形态共占总量的 65.7%;其次是腐殖酸结合态、强有机结合态和铁锰氧化态,这 3 种形态的平均百分含量接近,共为总量的 23.83%;水溶态镉百分含量很少(见表 1)。

浅海区底泥中离子交换态镉含量为较高水平,变化范围 $0.0130 \times 10^{-6} \sim 2.6990 \times 10^{-6}$,背景值是 0.258×10^{-6} ,是中国浅海沉积物全量镉平均值(0.065×10^{-6})的 3.966 倍,是辽河流域土壤全量镉平均值(0.13×10^{-6})的 1.96 倍。交换态镉具有较高的生物有效性,易迁移、转化。它们的存在与环境污染密切相关^[5,8]。

3.2 镉元素各形态含量与全量相关分析

以底泥镉各形态和全量分析数据计算 Pearson 系数,结果显示(表 2)底泥镉全量与各种形态含量都存在极显著的正相关,相关系数在 0.874~0.996 之间。其中离子交换态和碳酸盐结合态镉与总镉的相关系数最高(R 均是 0.996),腐殖酸结合态镉与总镉相关系数相对最小($R=0.874$)。

各形态镉之间多数都存在极显著正相关关系,相关系数为 0.84 以上;残渣态与腐殖酸结合态镉、腐殖酸结合态与水溶态镉、腐殖酸结合态与强有机结合态镉相关系数相对小一些,为 0.78 左右。

3.3 镉元素各种形态含量的分布特征

将镉形态、全量数据按 $(\bar{x}-2.5s)$ 、 $(\bar{x}-1.5s)$ 、 $(\bar{x}-0.5s)$ 、 $(\bar{x}+0.5s)$ 、 $(\bar{x}+1.5s)$ 、 $(\bar{x}+2.5s)$ 、 $(\bar{x}+4s)$ 的间隔进行分级(\bar{x} 为背景平均值),分级后的数据都明显表现出西高东低的分布特征。即由西部的锦州湾至东部营口附近海域,底泥样品中镉的总量和各种形态数据都由高逐渐降低。除强有机结合态镉以外,总量和其他形态数据大于 $\bar{x}+4s$ 值的样点主要分布于锦州湾。强有机结合态镉的数据大于 $\bar{x}+4s$ 值的样点主要分布于小凌河口延伸方向以西的浅海区域和双台子河口及延伸方向的浅海区域,最高样点分布于锦州湾。

进一步分析锦州湾底泥镉 3 个样品的各种形态含量特征发现(表 3)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、强有机结合态和残渣态镉平均含量分别是其全区背景含量的 5.5、8.6、9.1、7.0、5.8、14.4 和 7.8 倍。非残渣态镉含量总体特征是由北向南逐渐减少,离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧

①辽宁省地质矿产调查院. 辽宁省辽河流域 1:250000 多目标地球化学调查成果报告. 2007.

表 2 浅海区底泥中镉的全量与各种形态相关性分析

Table 2 The correlation analysis of total content and various forms of cadmium 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	0.938	0.954	0.783	0.949	0.968	0.957	0.956
离子交换态		1	0.990	0.853	0.962	0.950	0.929	0.996
碳酸盐结合态			1	0.873	0.966	0.959	0.945	0.996
腐殖酸结合态				1	0.846	0.793	0.771	0.874
铁锰氧化态					1	0.963	0.920	0.974
强有机结合态						1	0.925	0.965
水溶态							1	0.941
全量								1

化态、腐殖酸结合态、强有机结合态的镉最高样点是 21 号, 分布于湾中北部, 次高样点是湾中部的 11 号样点。水溶态镉的最高样点是湾中部的 11 号样点。残渣态镉的最高样点为 1 号, 分布于湾中南部。3 个样品的形态分析结果, 表现出锦州湾中北部的镉染污高于南部, 由于样点较少, 这种说法过于牵强。辽宁地质矿产调查院于 2005 年在锦州湾的潮间带至湾中, 按每 4 km² 一个样, 共采集了 26 件表层沉积物样品。调查结果显示, 镉全量潮间带高于湾中部, 最高样点分布于湾南部五里河口附近的海区, 次高含量分布于笨笠头子附近的海区。本次调查离子交换态等非残渣态镉高的站位(21 号)是分布于距笨笠头子 4 km 左右的海区, 残渣态含量最高的站位(1 号)是分布于距五里河口 8.2 km 左右的海区。

4 底泥镉形态的环境因素和生态效应分析

4.1 有机质与镉形态含量关系

将浅海底泥镉(52 件样品)的各种形态含量与底泥有机质含量进行相关分析, 结果显示, 底泥镉的各种形态与底泥的有机质均有显著正相关性, 相关系数在 0.45~0.55 之间。其中有机质与离子交换态和碳酸盐结合态镉相关系数是 0.51, 有机质与腐殖酸结合态和铁锰氧化态镉相关系数是 0.55。由于镉在水体中主要以 Cd²⁺ 离子状态存在, 它可与水体中碳酸根、硫酸根、氯

表 3 锦州湾底泥中镉的各种形态平均含量

Table 3 The average content of various forms of cadmium in bottom mud of Jinzhou Bay

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
锦州湾	0.011	2.223	0.931	0.244	0.259	0.302	0.337	4.306
背景值	0.002	0.258	0.102	0.035	0.045	0.021	0.043	0.472

含量单位: 10⁻⁶。

离子以及氨形成络合物, 沉积物对镉有较强的吸附作用, 有机质能增进镉元素、有机污染物和腐殖物质发生吸附、分配和络合等作用, 促进镉元素向腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态转化^[9-10]。

4.2 海水环境与底泥镉形态含量关系

据 2006 年辽东湾浅海区海水的评价资料, 海水中镉平均值 0.012 mg/L(34 件样品), 变化范围 0.0085~0.0204 mg/L。根据《国家海水水质分类与标准(GB 3097-1997)》, 海水中多数样点镉属四类和超四类用水区。超四类用水区主要分布于锦州湾及附近海区。

将镉元素各种形态的数据与对应海水中镉数据计算 Pearson 系数, 结果显示, 海水中的镉元素与底泥镉的各种形态都存在极显著的正相关关系, 除底泥腐殖酸结合态镉与海水镉的相关系数是 0.5 外, 其余底泥镉形态与海水的相关系数范围为 0.66~0.70 之间。

将镉元素各种形态数据(15 件样品)与对应海水悬浮物的镉元素数据做相关分析, 发现底泥镉的各种形态与悬浮物中镉全量都存在较好的正相关关系, 相关系数范围为 0.67~0.54。其中底泥镉的水溶态、离子交换态、残渣态与海水悬浮物中镉的相关系数高, 分别是 0.67、0.66、0.67; 底泥镉的腐殖酸结合态与海水悬浮物中镉相关系数低, 为 0.54。

4.3 底泥镉形态的生态效应

据 2006 年辽东湾浅海区生态评价可知, 口虾蛄(50 件样品)中镉含量较高的样点主要分布于锦州湾及河口附近海区, 脉红螺中镉含量较高的样点主要分布于锦州湾附近。

将底泥镉形态数据与口虾蛄(50 件样品)和脉红螺(19 件样品)中镉数据计算 Pearson 系数, 结果显示不存在显著相关性, 将脉红螺中镉数据去除离群的 3 个数据之后的 16 件样品数据与底泥对应的离子交换态镉数据作散点图, 点位分布趋势显示有线性关系, 函

数方程式为 $y = 0.0112x + 0.0281$ $R^2 = 0.3518$. 说明底泥中离子交换态镉高的海区, 需谨慎食物链中镉元素污染.

4.4 底泥镉形态的环境因素

由辽东湾北部沿岸环境调查可知, 大气中镉尘的飘落是浅海污染物重要来源之一. 浅海北部镉元素大气干湿沉降年通量变化范围为 $0.25 \sim 8.38 \text{ kg/km}^2 \cdot \text{a}$, 每平方公里平均年通量为 3.38 kg . 分布上具有显著的西高东低的特点, 锦州地区镉平均年通量 $4.84 \text{ kg/km}^2 \cdot \text{a}$, 距小凌河入海口 6 km 左右的蚂蚁村, 镉年通量达到 $8.38 \text{ kg/km}^2 \cdot \text{a}$. 营口地区镉平均年通量 $0.48 \text{ kg/km}^2 \cdot \text{a}$. 锦州地区是营口地区的 10 倍^①.

辽河流域表层土壤 Cd 含量(0.13×10^{-6})普遍偏高, 河流悬浮物中 Cd 的平均含量是土壤中平均含量的 5.7 倍^①.

辽河流域 Cd() (溶解态) 排海通量很高, 占渤海 Cd() 排海总量的 33% 左右. 由 20 世纪 70 年代末至 2005 年 Cd() 排海通量呈跳跃、波动性变化, 总的趋势是降低的弧线型. 1979 年 Cd() 排海通量是 $3.5 \times 10^3 \text{ t/a}$ 左右; 1984 和 1994 年最高, 分别是 $4.2 \times 10^3 \text{ t/a}$ 和 $4.5 \times 10^3 \text{ t/a}$ 左右, 2005 年最低, 为 $3.0 \times 10^3 \text{ t/a}$ ^[11].

镉的形态含量分布特征受大气降尘、排污活动和入海河流影响显著. 辽河流域溶解态镉排海通量较高, 浅海西部沿岸有以锦州、葫芦岛和锦西为中心的工业区. 坐落于锦州湾西南角五里河河口的葫芦岛锌厂为我国最大的锌冶炼厂, 该厂长期排放大量含重金属的烟尘、废水和废渣^[12]. 这些工厂废水和烟气排放, 形成了辽东湾北部底泥的镉污染和锦州湾底泥镉各种形态的高含量. 底泥中的活性镉(可交换态)是沉积物中镉存在的主要形式, 同时也是影响沉积物中重金属镉生物可利用性的最有效形态, 佐证了李永富等^[4]以青岛沙子口海域潮间带沉积物、海水、菲律宾蛤仔介质在不同含量海水及其沉积物中暴露实验和镉形态的生物有效性实验的结果.

5 结论

辽东湾北部浅海底泥中镉元素含量较高, 其中非

残渣态镉含量占总量的 90%. 非残渣态镉主要形态为离子交换态和碳酸盐结合态, 其次是腐殖酸结合态、强有机结合态和铁锰氧化态. 镉的全量与各种形态含量均为显著的正相关关系, 其分布特征一致, 并且与人类活动密切相关. 由浅海区西北部至东南部, 样品镉的形态含量由高逐渐降低, 镉形态含量最高样点都分布于锦州湾. 底泥镉的形态含量与底泥有机质和海水镉含量有显著正相关关系, 底泥镉的离子交换态生物有效性明显.

致谢: 本文在编写过程中, 得到杨晓波、乌爱军、于成广同志的帮助, 在此表示感谢。

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: 246—258.
- [2] 戎秋涛, 翁焕新. 环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 171—225.
- [3] 全国矿产储量委员会. 全国矿产工业要求参考手册[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 203—204.
- [4] 李永富, 罗先香, 等. 海洋沉积物中的镉及不同形态镉的生物有效性[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 909—913.
- [5] 吴涛, 曾英, 等. 成都市郊区农田土壤中土壤镉形态研究[J]. 上海环境科学, 2004, 23(6): 236—239.
- [6] 刘明华. 辽东湾北部浅海区底泥砷元素形态特征[J]. 地质与资源, 2010, 19(1): 32—35, 41.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 杨忠芳, 朱立, 陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 200—211.
- [10] 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.
- [11] 王修林, 李国强. 渤海主要污染物海洋环境容量[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 42—43.
- [12] 王立新, 陈静生, 刘华民. 应用生物效应数据库法建立沉积物重金属质量基准的初步研究[J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 2004, 35(4): 467—472.

(下转第 104 页 / continued on Page 104)

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.

- 大学出版社,1997.
- [6]邵积东,王守光,赵文涛,等.大兴安岭地区成矿地质特征及找矿前景分析[J].地质与资源,2007,16(4):252—256.
- [7]李文国,姜万德,王惠,等.内蒙古自治区岩石地层[M].北京:地质出版社,1996.
- [8]薛春纪,祁思敬,隗合明,等.基础矿床学[M].北京:地质出版社,2007.
- [9]邱家骥,林景任.岩石化学[M].北京:地质出版社,1991.
- [10]吴承烈,徐外生,刘崇民.中国主要类型铜矿勘查地球化学模型[M].北京:地质出版社,1998.
- [11]胡受奚,叶瑛,方长泉.交代蚀变岩岩石学及其找矿意义[M].北京:地质出版社,2004.

THE DISCOVERY AND PROSPECTS OF A COPPER-POLYMETALLIC DEPOSIT IN DAXINANLING METALLOGENIC PROVINCE

FU Jun-yu, LI Wei, ZHANG Zhi-bin, BI Zhong-wei, LI Zhu-min, GUO Jia-hui
(Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110034, China)

Abstract : This Cu-polymetallic deposit is found recently during the mineral prospect survey in the Daxinanling metallogenic province. Systematic analysis on the ore-forming geologic background shows that the basement of the region is the Boketu-Duobaoshan island arc, superimposed by large scaled Mesozoic magmatic intrusions and volcanic eruptions, with good ore-forming conditions. The result of 1:200 000 geochemical survey indicates a Cu-Au-Mo metallogenic prospect. The investigation involving region geological survey, stream sediment survey, high precision magnetic measurement and 1:10 000 soil geochemical survey discovers the Cu-polymetallic deposit of skarn type with great potential.

Key words :skarn type; Cu-polymetallic deposit; Daxinganling metallogenic province

作者简介:付俊斌(1966—),男,教授级高级工程师,1988年毕业于长春地质学院,一直从事区域地质及矿产调查工作,通信地址:沈阳市黄河北大街1号,邮政编码110034.

(上接第126页 / continued from Page 126)

STATE CHARACTERISTICS OF CADMIUM IN BOTTOM MUD OF SHALLOW SEA OF NORTHERN LIAODONG BAY

LIU Ming-hua
(Liaoning Institute of Geology and Mineral Resources Survey, Shenyang 110032, China)

Abstract : Based on the analysis data of 52 samples for cadmium content of both total and each state in bottom mud of shallow sea of the Northern Liaodong Bay, the distribution characteristics of cadmium in different existing states are researched. The environmental factors and ecologic effect of the cadmium in bottom mud are also studied. The result indicates that the cadmium content in bottom mud is relatively high. The cadmium content of non-residual state, mainly ion-exchange state and carbonate-binding state, is very high, accounting for 90% of the total. There is a notable correlation between the total content and each states of cadmium, with consistent distribution characteristics. The samples with highest content are concentrated at Jinzhou Bay. Each state of cadmium in bottom mud is notably correlated with the organic matter in bottom mud and the cadmium in sea water.

Key words :Northern Liaodong Bay; cadmium; state characteristics; ion-exchange state; carbonate-binding state

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