

九龙江口沉积物中重金属元素在不同 粒级中的含量分配*

张士三 黄衍宽 曾礞石

(国家海洋局第三海洋研究所)

本文报道采用颗粒分组而后进行元素含量的测定,对九龙江河口湾表层沉积物中 Cu、Pb、Cr、Mn、Ti、V 等元素在各颗粒组中的含量分配作了一些研究。在颗粒分组中,我们进行了矿物碎屑和生物残体的分离,其目的在于对本区沉积物中上述元素的生物作用及矿物碎屑转入量方面有个初步了解。

一、研究区概况

(一) 自然状况

研究区主要是九龙江河口湾。九龙江由北溪、西溪、南溪组成,三溪汇集于河口湾。

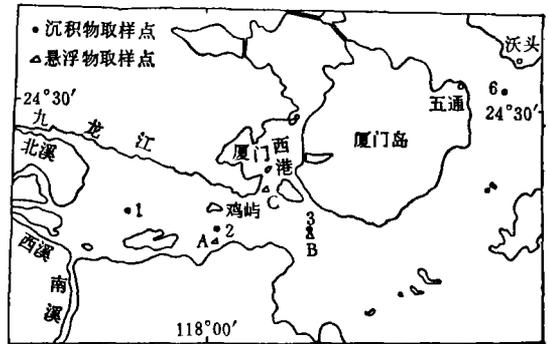
九龙江河口湾的水文条件除受该水系影响之外,主要受潮汐流影响。本区潮汐为正规半日潮。河口湾是九龙江的淡水和海水主要混合区。湾内水深除鸡屿北面可达 13.8 米外,余皆小于 10 米。落潮时露出滩涂面积较大,且滩涂上和部分浅水区多养殖牡蛎、蛭、紫菜等海产**。

湾内物质除九龙江水系输送之外,由于厦门西港区与河口湾相连通,西港区的物质向外运移对河口湾内的物质成分也有较大影响。每年夏秋季有丰富的台风雨,也是陆上物质向湾内输送的营力因素之一。

(二) 站位

本文测定的采样点在 1、2、3、6 四站(见图 1)。1、2 两站的沉积物为泥质砂,1 号站附近有紫菜养殖场。3 号站的沉积物为泥质粉砂。6 号站位于同安县沃头与厦门岛五通

之间,距九龙江口较远,沉积物为中粗砂。底层水平均盐度 $>30\%$,比 1、2、3 三个站都高。分析 6 号站沉积物是为了和九龙江口沉积物进行对比。



站位图

图 1 站位图

(三) 沉积物及悬浮物中诸元素的含量

1. 各站沉积物中元素含量***

各站沉积物中重金属元素含量情况如表 1 所示。

2. 悬浮物中诸元素含量

1981 年 3 月 7—9 日分别于 A、B、C 三站连续 24 小时取悬浮物样。就悬浮物在水体中含量来看,表层低于中、下层,但表层悬浮物的烧失量最高。表层悬浮物多呈灰黑

* 本工作曾得到许昆灿、张维林、沈若慧等同志的帮助,谨此致谢。

** 龙海县水产局, 1982, 九龙江口滩涂利用现状图。

*** 黄衍宽、曾礞石, 1983, 厦门港及九龙江口沉积物中化学元素光谱半定量分析报告。

表 1 各站沉积物中重金属元素的含量

站号	含量 (%)	元素					
		Cu	Pb	Cr	Mn	Ti	V
1		15×10^{-3}	2×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-3}$	5×10^{-2}	0.20	2×10^{-3}
2		2×10^{-3}	6×10^{-3}	1×10^{-3}	8×10^{-2}	0.20	2×10^{-3}
3		2×10^{-3}	2×10^{-3}	7×10^{-3}	15×10^{-3}	0.50	6×10^{-3}
6		20×10^{-3}	1×10^{-3}	4×10^{-3}	10×10^{-2}	0.25	3×10^{-3}

表 2 悬浮物中诸元素的平均含量

站号	层次	元素含量 (%)					
		Cu	Pb	Cr	Mn	Ti	V
A	表	8.6×10^{-2}	17×10^{-3}	5×10^{-3}	0.15	0.46	7×10^{-3}
	底	4.5×10^{-2}	15×10^{-3}	7×10^{-3}	0.13	0.42	7×10^{-3}
B	表	19×10^{-2}	53×10^{-3}	9×10^{-3}	0.16	0.34	9×10^{-3}
	底	3.5×10^{-2}	9×10^{-3}	8×10^{-3}	0.16	0.38	8×10^{-3}
C	表	12×10^{-2}	28×10^{-3}	6×10^{-3}	0.13	0.28	13×10^{-3}
	底	11×10^{-2}	17×10^{-3}	6×10^{-3}	0.14	0.29	12×10^{-3}

色, 含有较多的植物碎屑。底层悬浮物多呈灰黄色。表层悬浮物中 Cu、Pb 含量普遍比底层高, 有的高达数十倍, 一般为几倍到十几倍。悬浮物中诸元素平均含量如表 2 所示。表中数据系用光谱测定。

二、方 法

称取 100 克湿样(同时称取 30—50 克样作湿度分析), 用自来水过筛, 将样品分成 > 0.125 mm、 $0.125-0.04$ mm、 < 0.04 mm 三组, 分别记为 I、II、III 组。将三组样烘干称重, 然后分别把 I、II 两组分成矿物碎屑和生物残体两个亚组。分离方法是用酒精淘洗法和显微镜下分离相结合, 并对各亚组进行烘干称重。

上述各组样品中的元素含量系用发射光谱测定(半定量法)。

三、结果和讨论

(一) 各颗粒组的机械成分特征

1号站和 2号站由于沉积物类型相同, 所以除 I 组中 1号站的生物残体占总样重的百分数高于 2号站外, 余皆较为接近(见表 3)。但 1号站生物残体的成分几乎全是植物碎屑, 仅在 II 组生物残体中含有极少量的硅藻残体。2号站的生物残体亚组中虽然也几乎全是植物碎屑, 但硅藻残体比 1号站要多得多, 且含有极少量的有孔虫壳体。

3号站的 I、II 组, 生物残体以植物碎屑为主, 含有相当数量的硅藻和有孔虫壳体及贝壳碎片, 尤其是 II 组中, 硅藻和有孔虫壳体的数量比 I 组还要多。

6号站 I 组, 生物残体亚组主要成分为贝壳和有孔虫壳体。II 组主要为有孔虫和硅藻壳体。但两组的生物残体中都未见植物碎屑。

以上四站的 I、II 两组的矿物碎屑成分主要为石英、长石和云母类。云母颗粒在 I 组中多为集合体, 在 II 组中多为薄碎片。此外, II 组中暗色矿物颗粒比 I 组明显增多。

表 3 各颗粒组中诸元素的含量及含量分配

颗粒组	站号	占总样重 的百分数 (%) (A)	Cd		Pb		Cr		Mn		Ti		V						
			含量 (%)	含量 分配 比 (B_{Cd} / A)	含量 (%)	含量 分配 比 (B_{Pb} / A)	含量 (%)	含量 分配 比 (B_{Cr} / A)	含量 (%)	含量 分配 比 (B_{Mn} / A)	含量 (%)	含量 分配 比 (B_{Ti} / A)	含量 (%)	含量 分配 比 (B_V)	含量 分配 比 (B_V/A)				
I 组 >0.125 (mm)	1	0.84	20×10 ⁻⁴	13.2	15.7	10×10 ⁻⁴	9.2	11.0	0.8	1.00	50	6.3	7.5	0.08	0.3	0.4	2×10 ⁻³	0.4	0.5
	2	0.28	0.3×10 ⁻⁴	0.6	2.1	1.0×10 ⁻⁴	0.7	2.5	0.2	0.70	35	1.3	4.6	0.06	0.1	0.4	2×10 ⁻³	0.1	0.4
	3	0.14	1.5×10 ⁻⁴	2.0	14.3	1.5×10 ⁻⁴	0.5	3.6	0.02	0.10	30	0.2	1.4	0.10	0.03	0.2	2×10 ⁻³	0.05	0.4
	6	13.91	<0.1×10 ⁻⁴			<0.1×10 ⁻⁴					20	21.8	1.6	0.01	1.1	0.1	5×10 ⁻³	18.4	1.3
	1	49.23	0.3×10 ⁻²	11.6	0.2	0.6×10 ⁻²	32.4	0.7	23.0	0.50	0.4	29.5	0.6	0.10	19.4	0.4	3×10 ⁻³	33.4	0.7
	2	54.05	0.1×10 ⁻²	38.4	0.7	0.3×10 ⁻²	38.1	0.7	32.2	0.60	0.6	42.4	0.8	0.15	29.4	0.5	3×10 ⁻³	37.9	0.7
II 组 0.125- 0.04 (mm)	3	0.25	0.3×10 ⁻²	0.7	2.8	0.8×10 ⁻²	0.5	2.0	0.1	0.40	10	0.1	0.4	0.40	0.2	0.8	5×10 ⁻³	0.2	0.8
	6	61.22	0.2×10 ⁻²	54.3	0.9	0.2×10 ⁻²	53.6	0.9	19.4	0.30	0.6	28.8	0.5	0.03	14.4	0.2	3×10 ⁻³	48.7	0.8
	1	0.29	30×10 ⁻²	6.7	23.1	3.0×10 ⁻²	0.9	3.1	0.5	1.70	25	1.1	3.8	0.45	0.5	1.7	6×10 ⁻³	0.4	1.4
	2	0.26	0.4×10 ⁻²	0.7	2.7	0.5×10 ⁻²	0.3	1.2	0.6	2.30	25	0.9	3.5	0.35	0.3	1.2	6×10 ⁻³	0.4	1.5
	3	0.67	0.5×10 ⁻²	2.5	3.7	0.5×10 ⁻²	0.7	1.0	0.3	0.40	15	0.4	0.6	0.30	0.35	0.5	5×10 ⁻³	0.5	0.7
	6	0.17	0.1×10 ⁻²	0.07	0.4	0.3×10 ⁻²	0.2	1.2	0.1	0.60	25	0.3	1.8	0.30	0.4	2.4	4×10 ⁻³	0.2	1.2
III 组 <0.04 (mm)	1	11.90	1.5×10 ⁻²	14.0	1.2	1.5×10 ⁻²	19.6	1.6	11.1	0.90	15	26.7	2.2	0.25	11.7	1.0	7×10 ⁻³	18.8	1.6
	2	9.39	0.2×10 ⁻²	13.3	1.4	0.3×10 ⁻²	6.6	0.7	10.8	1.20	10	12.3	1.3	0.30	10.2	1.1	7×10 ⁻³	15.3	1.6
	3	6.86	0.2×10 ⁻²	12.9	1.9	0.4×10 ⁻²	7.2	1.0	2.2	0.30	0.6	2.3	0.3	0.25	3.8	0.6	6×10 ⁻³	7.3	1.1
	6	1.17	0.1×10 ⁻²	0.5	0.4	0.3×10 ⁻²	1.5	1.3	1.8	1.50	35	3.2	2.7	0.40	3.7	3.2	5×10 ⁻³	1.5	1.3
III 组 <0.04 (mm)	1	34.63	2.0×10 ⁻²	54.4	1.6	1.0×10 ⁻²	37.9	1.1	64.6	1.90	0.7	36.3	1.0	0.50	68.1	2.0	6×10 ⁻³	47.0	1.4
	2	33.05	0.2×10 ⁻²	46.9	1.4	0.7×10 ⁻²	54.3	1.6	57.2	1.70	10	43.2	1.3	0.50	60.0	1.8	6×10 ⁻³	46.3	1.4
	3	89.90	0.1×10 ⁻²	81.9	0.9	0.4×10 ⁻²	91.0	1.0	97.4	1.10	20	96.9	1.1	0.50	95.6	1.1	6×10 ⁻³	92.0	1.0
	6	22.67	0.3×10 ⁻²	39.0	1.7	0.3×10 ⁻²	38.5	1.7	74.3	3.30	20	45.9	2.0	0.35	80.4	3.5	4×10 ⁻³	31.1	1.4

样品经过分离后, 1—3 三个站的回收率分别为 96.86%, 97.03%, 97.82%; 6 号站为 99.14%。四站中以 6 号站样品回收率最高。样品损失部分主要是显微镜下分离和淘洗时损失的。

(二) 各组的光谱分析结果

1. 生物残体中诸元素的含量

由表 3 可以看到 1、2、3 三个站的 I、II 组——生物残体亚组中 Cu、Pb、Mn 的含量都较同组的矿物碎屑亚组为高, 尤其是 1 号站最为明显。而 6 号站则无此种现象。前面已经述及, 1 号站的生物残体成分几乎全是植物碎屑, 只有 II 组中含极少量的硅藻壳体, 6 号站则不含植物碎屑。由此可见植物碎屑对 Cu、Pb、Mn 在本区沉积物中富集有明显的影响。植物碎屑中 Cu、Pb、Mn 的来源不外乎两个, 其一是植物在原产地富集了这些元素, 从而保留在植物碎屑里又被带到沉积物中; 其二是植物碎屑在搬运和沉积过程中, 吸附了水体中的 Cu、Pb、Mn 等元素。1 号站附近是紫菜养殖场, 可能对这些元素的富集起着重要作用。在南澳大利亚 Spencer 湾也有类似现象^[2], 即在海草床及其附近的有机碎屑中出现重金属的高浓度。此外, 在陆源植物中, 根据美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景值资料^[3], 这三个元素在野生植物中的含量也比岩石和土壤要高得多。

Cr、Ti、V 三个元素在 I、II 两组生物残体中的含量和同组矿物碎屑中的含量差不多, 表明生物残体的含量对这三个元素在沉积物中含量的变化影响不大。

2. 矿物碎屑中诸元素含量

矿物碎屑中诸元素的含量在同组中四个站相差不太大, 说明四个站沉积物的矿物组成相近。只有 II 组的矿物碎屑亚组中, 1 号站的 Cu、Pb 含量比其它各站高。这一情况具有两种可能性, 一是该站含 Cu、Pb 的矿物较为富集; 另一个是非含 Cu、Pb 的矿物碎

屑受到 Cu、Pb 含量高的物质污染, 或者可以说是由于矿物碎屑表面吸附作用所致。因为该站的生物残体中 Cu、Pb 含量特别高, 而且 III 组中该站的 Cu、Pb 含量也相当高。加之颗粒分组时, 难以将矿物颗粒表面完全冲洗干净。因此, 矿物碎屑受到 Cu、Pb 含量高的物质污染的可能性是存在的。

3. 各组中诸元素的含量分配及分配比

由表 3 可见, 诸元素在各颗粒组中的含量分配有三个影响因素: (1) 沉积物类型的影响: 由于沉积物类型不同, 各颗粒组的重量占总样重的百分数也不相同。这样诸元素在各颗粒组的含量分配值也就随着沉积物类型不同而有一定的差异。如 1、2 两站为泥质砂, 6 号站为中粗砂, 这三站的 I 组矿物碎屑亚组的重量占总样重的百分数大, 因此元素含量分配值也相应的大。(2) 元素化学性质的影响: 由于元素的地球化学特性不同, 决定了它们的迁移形式的不同, 进而在各颗粒组中分配量也就不同。如 Cr、Ti 在 III 组中含量分配值为 57.2—97.4%, 表现出在细颗粒中富集的特征。(3) 各颗粒组物质成分的影响: 物质成分是含量分配的直接影响因素。如 II 组的矿物碎屑部分, 由于粒径相对 I 组要小很多, 故单矿物相对要多一些, 加之暗色矿物比 I 组多, 所以有的站 II 组矿物碎屑的重量占总样重的百分数不大, 但元素含量分配值比其重量百分数要高 1—2 倍。此外, Cu、Pb、Mn 在生物残体中比较富集, 这样就使生物残体亚组中 Cu、Pb、Mn 的含量分配值提高。

为了更好地反映各组中诸元素的富集和分配情况, 表 3 中给出了含量分配比, 即表中的 $\frac{B_{Cu}}{A}$ 、 $\frac{B_{Pb}}{A}$ 、……。所谓含量分配比, 就

是元素在一个组(或亚组)中含量分配值与该组重量占总样重的百分数之比。根据含量分配比, 就可以从表中清楚看出生物残体对 Cu、Pb、Mn 的富集作用比 Cr、Ti、V 要大。

四、结 束 语

综上所述,可得出下面几点粗浅的看法。

(一) 元素的地球化学特性、沉积物类型及各颗粒组的物质成分是诸元素在本区沉积物各颗粒组中含量分配的主要影响因素。其中沉积物类型的影响较为显著,反映上述元素以自然源为主的特征。

(二) 沉积物中植物碎屑作为 Cu、Pb、Mn 的富集体和搬运载体对本区沉积物中 Cu、Pb、Mn 的富集和含量分布有明显的影晌。

(三) 本区沉积物中的生物残体对 Cr、Ti、V 三个元素富集不明显。而 Cr、Ti 在

粒径 $<0.04\text{mm}$ 的 III 组中相对较为富集。

(四) 根据上述元素在沉积物中的含量分布、悬浮物中的含量情况以及各颗粒组中含量分配特征,目前九龙江口沉积物中重金属以自然来源为主,还看不出人为污染的影响。

参 考 文 献

- [1] Filipek, L. H. and Own, R. M., *Chem. Geol.*, **26**. (1/2), 105(1979).
- [2] Dossis, P. and L. J. Warren, *Environ. Sci. Technol.*, **15**(12), 1451—1455(1981).
- [3] 康纳, J. J. 沙克立特, M. T., (王景升等译), 美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景值, 科学出版社, 1980 年。

有机氯农药六六六对固氮微生物的影响

陆娟子 罗清修 成放晴* 叶汉迟*

(中国科学院武汉病毒研究所)

六六六的施用对土壤固氮微生物的影响,在我国报道较少。国外有人曾研究过有机氯农药对土壤微生物的影响。Fletcher 和 Bollen^[1]用 200 和 1000 ppm 的艾氏剂处理土壤后,土壤细菌增加;Horn^[2]用艾氏剂以 250 ppm 处理土壤,细菌数量无变化。他还发现,用 50ppm 的氯丹处理土壤,细菌的数量增加;Eno 和 Everett^[3]把包括氯丹的十种有机氯农药以 12.5、50、100ppm 浓度处理土壤,细菌数量无变化;Wilson 和 Choughri^[4]以 2% 的 DDT 处理土壤,发现它对豆科植物根瘤的形成无影响。在涂有农药的琼脂斜面上根瘤长势良好,但据 Payne 和 Fulst^[5]研究,每放施 103 磅 DDT,豆科植物根瘤减少,有些作者将六六六加到琼脂培养基里,结果有的细菌被抑制而有的反而刺激生长。

本试验旨在探讨农药对固氮微生物及土

壤肥力的影响。

材 料 与 方 法

一、菌种和培养基

试验所用菌种来源及培养基见表 1。

二、六六六农药及处理

六六六的 α 、 β 、 γ 及 δ 四个异构体采用含量为 90—99% 的纯标准品。工业品原粉为各种异构体的混合物,含六六六约 70%,以无水酒精作溶剂,配成一定浓度的六六六酒精液,对培养基进行处理。

1. 苹果酸钠半固体和液体培养基的处理

把 3 毫升的半固体培养基和 9 毫升的液体培养基分别装入 8 毫升的血清瓶和 18×18 毫米的试管中,以 15 磅灭菌,然后用 50 微升

* 华中农学院实习生。

本实验得到王子芳、周亿阔等同志协助,特此致谢。