

# 利用网格采样法比较潮间带沉积物不同粒度区域重金属含量特征

梁涛<sup>1</sup>, 陈岩<sup>1</sup>, 张朝生<sup>2</sup>, 李海涛<sup>1</sup>, 崇忠义<sup>1</sup>, 宋文冲<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. Department of Geography, National University of Ireland, Galway, Ireland)

**摘要:**采用网格采样法,在渤海湾潮间带泥质区、泥沙过渡区和粉沙区分别以10 m和1 m为间隔,采集了384个表层沉积物样品,对Al、Fe、Ti、Mn、Ba、Sr、Zn、Cr、Ni、Cu 10种重金属含量特征进行研究,对比了潮间带不同粒度沉积物中重金属的蓄积特征。结果表明,10种重金属在淤泥、泥沙混合、粉沙3种研究区的总含量分别为147.37、98.68和94.27 g·kg<sup>-1</sup>,粒度变化造成重金属含量的显著分异;除Ba、Sr倾向在富含长石的粗颗粒区富集外,多数重金属元素呈现细颗粒区富集倾向;Sr含量受粒度变化影响最大,而Cr、Ti含量受粒度变化影响相对较小。

**关键词:**潮间带;网格采样;重金属;沉积物;粒度

中图分类号:X55; P595 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)02-0421-07

## Comparison of Characteristics of Heavy Metals in Different Grain Sizes of Intertidalite Sediment by Using Grid Sampling Method

LIANG Tao<sup>1</sup>, CHEN Yan<sup>1</sup>, ZHANG Chao-sheng<sup>2</sup>, LI Hai-tao<sup>1</sup>, CHONG Zhong-yi<sup>1</sup>, SONG Wen-chong<sup>1</sup>

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Department of Geography, National University of Ireland, Galway, Ireland)

**Abstract:** 384 surface sediment samples were collected from mud flat, silt flat and mud-silt flat of Bohai Bay by 1 m and 10 m interval using grid sampling method. Concentrations of Al, Fe, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, Cr, Ni and Cu in each sample were measured by ICP-AES. To figure out the random distribution and concentration characteristics of these heavy metals, concentration of them were compared between districts with different grain size. The results show that varieties of grain size cause the remarkable difference in the concentration of heavy metals. Total concentration of heavy metals are 147.37 g·kg<sup>-1</sup>, 98.68 g·kg<sup>-1</sup> and 94.27 g·kg<sup>-1</sup> in mud flat, mud-silt flat and silt flat respectively. Majority of heavy metals inclines to concentrate in fine grained mud, while Ba and Sr have a tendency to concentrate in coarse grained silt which contains more K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>. Concentration of Sr is affected significantly by the grain size, while concentration of Cr and Ti are affected a little by the grain size.

**Key words:** intertidalite; grid sampling method; heavy metals; sediment; grain size

在各类污染物中,重金属有毒且无法降解,还可通过生物富集和放大作用,对生态系统构成直接或潜在威胁<sup>[1]</sup>。通过吸附、络合、螯合等方式进入水体的重金属大部分转移至悬浮颗粒物和沉积物中,但在条件改变时可重新进入上覆水。沉积物对重金属的源和汇双重作用<sup>[2]</sup>,使得重金属在沉积物中的迁移和分布特征研究具有重要意义<sup>[3]</sup>。潮间带是咸淡水体交混、陆海相互作用最活跃的地带,近年由于污染加剧而得到越来越多的关注<sup>[4~9]</sup>。地处渤海湾西岸的天津沿海潮间带属于典型的粉砂淤泥质平原海岸,由于该地区沿海河流众多,且入海河流多为污染较重的排污河,因此过去对该区域沉积物的粒度分布特征<sup>[10~11]</sup>以及潮间带重金属在沿岸<sup>[12]</sup>、垂岸<sup>[13]</sup>或垂向<sup>[14]</sup>上的含量分布开展过很多研究,但对表层沉积物中重金属含量的随机分布特征认识明显不足<sup>[15]</sup>。

本实验在过去研究的基础上<sup>[11]</sup>,选择渤海湾潮间带3种典型沉积物区域:泥质区、泥沙混合区和粉沙区,采用网格采样法在2个尺度上获取了表层沉积物重金属含量的随机分布数据,并运用数理统计方法研究区域内和区域间典型重金属元素含量的变化特征和影响因素,拟为海陆交错带水体污染防治研究提供一些基础依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集与预处理

根据表层沉积物的粒径差异<sup>[11]</sup>,本研究选取渤

收稿日期:2007-02-06; 修订日期:2007-03-21

基金项目:中国科学院地理科学与资源研究所海外杰出学者客座研究基金项目;国家自然科学基金项目(40101027)

作者简介:梁涛(1970~),男,博士,研究员,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: liangt@igsnrr.ac.cn

海湾天津段潮间带 3 个典型区域: 蛙头沽(泥质区, A&B, 粒径范围: 0.001~0.01 mm)、驴驹河(泥沙混合区, C&D, 粒径范围: 0.01~0.05 mm)、高沙岭(粉沙区, E&F, 粒径范围: 0.05~0.1 mm), 样点位置如图 1 所示。渤海湾有 3~6 km 的平坦潮间带, 由于海相的作用强度变化, 潮间带沉积物粒径从岸到海方向由细变粗<sup>[10, 11, 13]</sup>, 为检测这种变化的影响尺度, 在以上 3 个典型区分别使用 1 m 和 10 m 尺度分 2 组进行 8×8 网格法采样, 网格点布置如图 2 所示。其中, 1 m 尺度区域随机分布在 10 m×10 m 区域中。编号 A、C、E 代表 10 m 尺度的样品组, 编号 B、D、F 代表 1 m 尺度的样品组。采用 GPS 定位、皮尺度量进行样点的精确定位。研究区远离人类活动, 距岸边约 200 m。在最低潮时采集表层沉积物(0~5 cm)样品 1 kg 左右, 充分阴干后碾碎至全量通过 0.16 mm 孔径筛以备消解。样品处理的一切过程均避免与金属器具的接触。

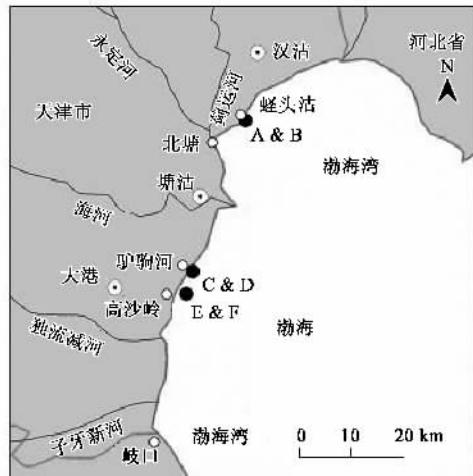


图 1 研究区域位置

Fig. 1 Location of study area

## 1.2 分析方法

样品经 HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消解后, 利用美国热电公司出品的 IRIS Intrepid II 全谱直读型 ICP-AES 分析 10 种重金属含量, 包括 Al、Fe、Ti、Mn、Ba、Sr、Zn、Cr、Ni、Cu。分析过程中用沉积物标样进行质量控制, 其仪器分析结果与标准值的误差均在允许范围内。

## 1.3 数据处理

各样品组重金属含量的平均水平采用中位数(M)表征, 离散程度采用四分位距与中位数的比值(I/M, 即 IQR/Median)描述, 频率分布特征采用峰度、偏度表述, 并采用 K-S 检验判断数据的分布。重金属含量的组间差异采用方差分析和多重比较检测,

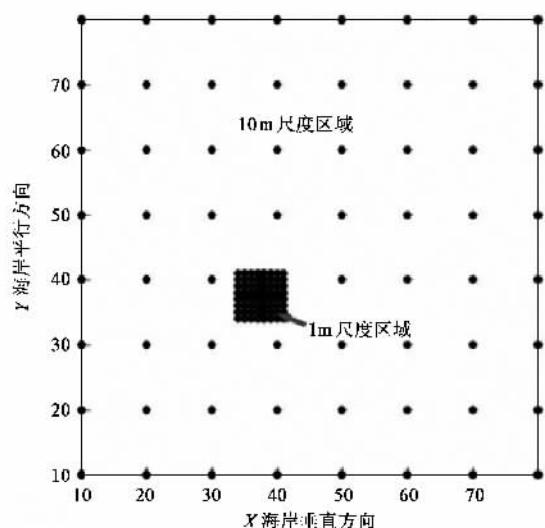


图 2 区域点位布置

Fig. 2 Samples' layout in study area

组间变化采用 box 图描述。全部数据处理利用 SPSS 和 Microsoft Excel 软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重金属含量的描述性统计特征

考虑到本研究所选区域总面积小(仅 6 400 m<sup>2</sup>×3)、采样数目大(128 个×3), 且同区域内样点含量背景一致, 个别样品含量的异常将对整个区域的均值产生显著影响, 为真实反映所研究地区重金属含量的一般特征, 选择中位数和四分位距与中位数的比值(I/M)2 个参数来表征样品中重金属含量的数量特征和离散特征。过去的研究表明, 这 2 个参数可以有效剔除异常值的影响, 并获得对离散程度的稳健描述<sup>[16]</sup>。对于 3 个不同粒径的研究区, 沉积物中 10 种重金属元素在 10 m 尺度与 1 m 尺度的含量特征分别如表 1 和表 2 所示。

(1) 含量特征 从单一元素的含量上看, Al、Fe 在渤海湾表层沉积物中为高含量元素, Ti 其次, Mn、Ba、Sr 含量居中, Zn、Cr、Ni、Cu 含量最低。单一元素含量顺序在 3 个区域及 2 个尺度中大体一致。不同区域间仅 Mn 和 Ba 含量出现变化, 在泥质区(A、B)和泥沙混合区(C、D)Mn 高于 Ba, 而在粉沙区(E、F)相反。总体上看, 大多重金属元素的含量在由细到粗的沉积物中呈递减趋势, 其中 Mn 递减趋势最为明显, 但 Ba 和 Sr 含量却呈现递增趋势。

(2) 离散特征 对比表 1 和表 2 中的 I/M 数据可以发现, 除 Al 在粉沙区、Cr 和 Ni 在粉沙与混合区外, 1 m 尺度的 3 个研究区中重金属含量离散程度

明显低于同区域 10 m 尺度.显然这是粒度变化幅度的不同引起的,即 10 m 尺度范围的粒度变化要大于 1 m 尺度.而 Al、Cr、Ni 的特殊表现说明这 3 种元素在混合区和粉沙区,即较粗颗粒的区域,小尺度范围

内含量变化微小,在海水盐分和矿物成分的干扰下,无法体现粒度递变的影响.当粒径变细(淤泥区)时,由于粒度影响加大,其它元素的离散特征才得以体现.

表 1 重金属元素在 10 m 尺度不同粒径区域的含量特征/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 1 Concentrations of heavy metals in different grain-sizes of 10 m scale/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

| 元素 | A(泥质)区    |           |           |       | C(过渡)区    |           |           |       | E(粉沙)区    |           |           |       |
|----|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
|    | 中位数       | 最大值       | 最小值       | I/M/% | 中位数       | 最大值       | 最小值       | I/M/% | 中位数       | 最大值       | 最小值       | I/M/% |
| Al | 74 668.85 | 80 431.45 | 69 613.59 | 6.2   | 53 103.20 | 57 474.80 | 49 570.02 | 5.0   | 52 901.35 | 56 950.59 | 49 315.64 | 2.2   |
| Fe | 40 073.45 | 44 396.95 | 35 331.07 | 7.8   | 25 199.84 | 30 189.88 | 19 700.84 | 17.0  | 18 380.69 | 20 046.28 | 16 498.88 | 7.0   |
| Ti | 3 627.64  | 4 049.81  | 2 953.83  | 8.5   | 4 357.61  | 5 288.51  | 3 178.74  | 13.4  | 3 027.68  | 3 608.57  | 2 543.73  | 11.7  |
| Mn | 931.36    | 1 044.50  | 737.79    | 8.8   | 528.42    | 631.95    | 426.31    | 13.2  | 384.64    | 422.43    | 218.01    | 6.6   |
| Ba | 387.82    | 411.53    | 321.80    | 4.7   | 411.82    | 439.10    | 362.67    | 4.6   | 503.96    | 549.83    | 454.27    | 3.9   |
| Sr | 174.28    | 191.19    | 143.65    | 5.4   | 225.42    | 241.90    | 201.78    | 4.6   | 259.31    | 275.22    | 130.80    | 3.6   |
| Zn | 77.66     | 93.60     | 59.25     | 10.4  | 36.52     | 48.29     | 28.20     | 18.2  | 27.28     | 32.95     | 21.82     | 18.8  |
| Cr | 58.64     | 75.07     | 44.95     | 18.3  | 37.49     | 78.35     | 21.17     | 25.0  | 25.66     | 39.01     | 17.13     | 21.3  |
| Ni | 30.32     | 33.35     | 24.10     | 8.6   | 13.76     | 17.30     | 10.88     | 17.5  | 11.18     | 11.72     | 10.16     | 3.8   |
| Cu | 22.39     | 26.13     | 16.87     | 10.9  | 6.58      | 9.81      | 3.73      | 46.5  | 3.86      | 4.71      | 1.64      | 12.5  |

表 2 重金属元素在 1 m 尺度不同粒径区域的含量特征/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Concentrations of heavy metals in different grain-sizes of 1 m scale / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

| 元素 | B(泥质)区    |           |          |       | D(过渡)区    |           |          |       | F(粉沙)区    |           |          |       |
|----|-----------|-----------|----------|-------|-----------|-----------|----------|-------|-----------|-----------|----------|-------|
|    | 中位数       | 最大值       | 最小值      | I/M/% | 中位数       | 最大值       | 最小值      | I/M/% | 中位数       | 最大值       | 最小值      | I/M/% |
| Al | 77 430.35 | 72 120.61 | 1 902.89 | 2.8   | 51 507.69 | 47 573.57 | 1 050.14 | 2.2   | 52 853.45 | 50 355.92 | 1 483.53 | 4.3   |
| Fe | 42 006.07 | 37 894.72 | 1 550.58 | 4.2   | 21 979.55 | 20 478.55 | 642.65   | 3.8   | 17 970.95 | 16 348.34 | 654.27   | 5.1   |
| Ti | 3 732.27  | 3 420.62  | 160.70   | 6.1   | 3 917.35  | 3 584.82  | 163.62   | 6.3   | 2 940.57  | 2 521.88  | 177.52   | 6.5   |
| Mn | 965.83    | 837.37    | 50.16    | 7.6   | 478.20    | 440.70    | 16.76    | 5.1   | 381.18    | 333.29    | 15.34    | 4.8   |
| Ba | 391.04    | 356.28    | 13.23    | 4.1   | 410.91    | 375.88    | 11.25    | 4.1   | 507.05    | 471.07    | 13.08    | 1.9   |
| Sr | 174.12    | 159.35    | 7.51     | 3.8   | 225.51    | 208.90    | 5.99     | 3.6   | 258.32    | 240.13    | 6.74     | 2.6   |
| Zn | 79.93     | 69.77     | 3.83     | 6.9   | 34.25     | 28.44     | 4.06     | 15.8  | 30.28     | 25.84     | 2.62     | 13.1  |
| Cr | 49.96     | 37.16     | 7.28     | 10.2  | 31.23     | 20.32     | 5.78     | 26.3  | 23.38     | 16.58     | 3.41     | 21.5  |
| Ni | 23.72     | 28.06     | 1.47     | 6.9   | 5.40      | 10.60     | 1.92     | 20.2  | 3.87      | 9.98      | 0.65     | 5.7   |
| Cu | 30.75     | 20.04     | 1.63     | 10.5  | 9.33      | 4.06      | 0.77     | 14.4  | 9.41      | 3.22      | 0.35     | 11.8  |

(3) 粒度影响 10 种重金属在淤泥、泥沙混合、粉沙 3 种研究区的总含量分别为 147.37、98.68、94.27  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,呈现从细颗粒区域到粗颗粒区域递减趋势,但 Sr 与 Ba 递变顺序相反.过去的研究指出<sup>[13]</sup>,随着沉积物粒径的增大,石英和长石等岩石结构物质的含量增加,不利于重金属元素的聚积,而细颗粒沉积物比表面积比较大,可塑性和粘着性都比较好的非晶质含量也较高,有利于大多数重金属元素的聚积,所以重金属总量与沉积物粒度大小成反比.而 Sr 与 Ba 的不同可能由于矿物类型差异引起,其聚积机理尚需进一步研究.

## 2.2 重金属含量的频率分布特征

为进一步了解研究区内不同元素在沉积物中的

累积特征,通过柱状图考察了所有 384 个样品中 10 种重金属的含量频率分布,如图 3 所示.

由图 3 可以看出,绝大部分重金属元素的含量频率图呈双峰分布,即各种重金属元素的含量主要集中在 2 个范围内,这说明粒度差异已经使几乎所有元素的含量都产生明显差异.但 3 种粒度的差异并未完全展现(仅呈现 2 个峰),进一步考察发现,这是由于各重金属含量在混合区和粉沙区差异不大,导致这 2 种粒径所在区域的重金属含量分布发生重叠.值得关注的是,Sr 是 10 种重金属中唯一呈现 3 峰分布的元素,表明 Sr 元素含量受粒度影响尤为突出,而同族元素 Ba,虽然在含量上与 Sr 有同一增减趋势,但没有出现类似的分异特征.

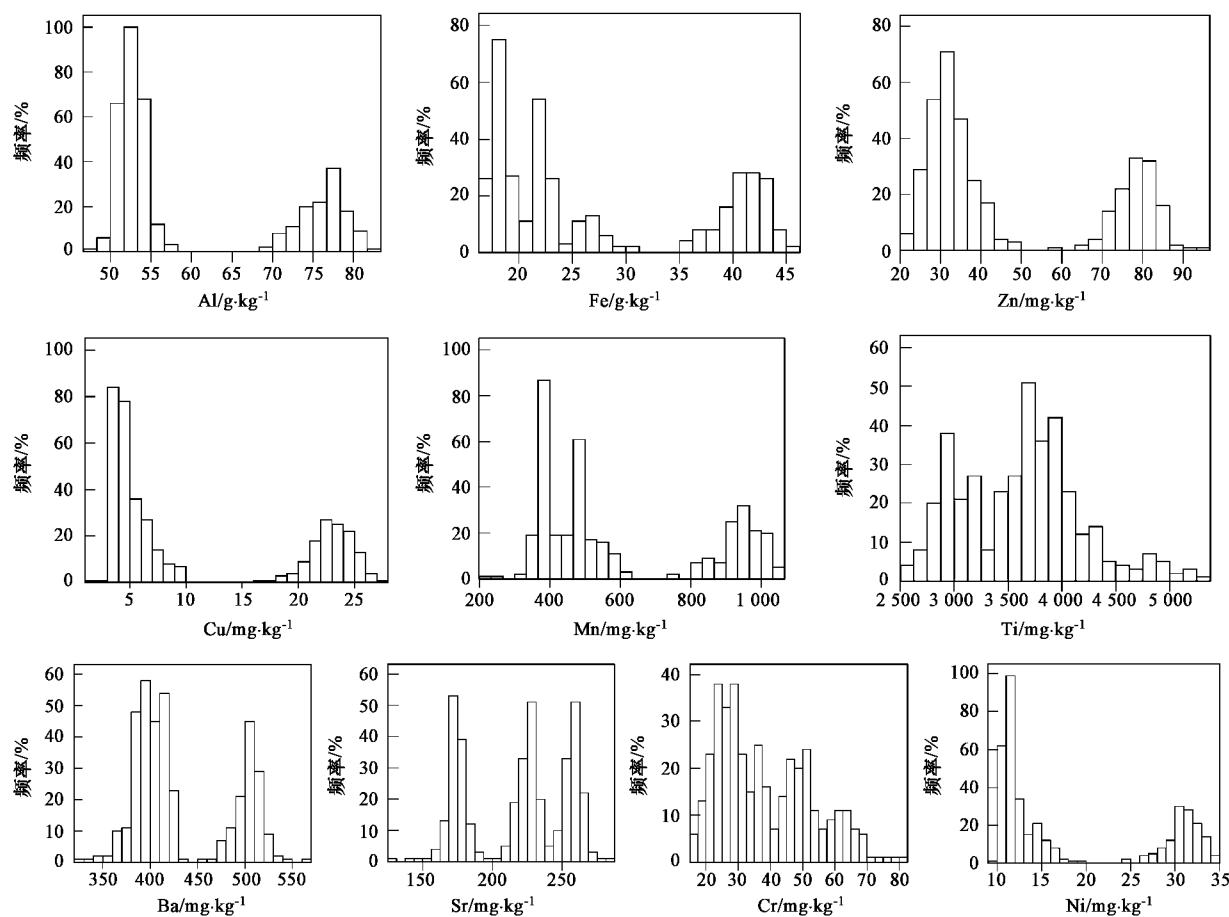


图 3 所有样品的元素含量分布

Fig. 3 Distribution of concentrations of 10 heavy metals in all samples

Al、Fe、Mn、Zn、Ni、Cu 双峰分布明显, 呈高频分布的高低含量之间差别较大, 2 个峰之间有一定距离, 说明这些元素在粗细颗粒中的累积量有较大差异。进一步观察可以看出, Ni、Cu 呈现双偏峰分布, 左右 2 峰分别正偏与负偏, 高低峰值分别位于含量范围的两端, 表明样品中这 2 种元素接近极值的点位较多, 相比之下, Cr、Ti 也呈现不规则双峰分布, 但双峰之间距离不大, 反映出这 2 种重金属在粗细颗粒间的含量差别较小。

### 2.3 重金属含量的分布特征及组间差异检验

在进行组间重金属含量的分布特征正态性检测之前, 首先对超过含量四分位距值 3 倍的异常值进行了剔除。处理后的数据采用非参数 K-S 法进行数据分布的正态性检验, 显著性概率  $p$  选择 0.05, 当 K-S 检验计算出的显著性  $p \geq 0.05$  时, 表示数据符合正态分布。过去的研究指出, K-S 检验作为一种拟合优度的检验方法, 特别适合探索连续型随机变量的分布检验<sup>[17]</sup>。与此同时, 作为 K-S 检验的补充, 对

6 组样品重金属含量的峰度 ( $S$ ) 和偏度 ( $K$ ) 也进行了计算, 结果如表 3 所示。

尽管个别组数据的偏度值较大(如 E 组的 Al、Mn、Cu, F 组的 Ba、Ni 等), 但表 3 中  $K-S(p)$  的计算结果表明, 3 种粒径区的绝大部分重金属元素含量通过 K-S 检验, 符合正态分布。对于 C 组 Fe、Cu、Mn 和 D 组的 Ni 未通过 K-S 检验, 但这些组含量的峰度和偏度计算结果都比较小, 可以近视看作正态分布, 过去的研究也指出, 对这类数据进行统计分析仍可获得较好的统计效果<sup>[18, 19]</sup>。

对于基本符合正态分布的数据, 可以采用方差分析对各组间的含量差异进行比较, 如果各组元素方差分析通过方差齐性检验, 则可选择使用高效率 LSD 法对同一尺度不同粒径的组间数据进行两两比较, 计算结果如表 4 所示。从表 4 中不难看出, 在同一尺度下, 几乎所有元素含量在不同粒径之间都存在极显著差异( $p < 0.01$ )。这表明沉积物粒径制约着重金属的含量, 此结果与 2.1 节的结论相吻合。

表3 各组样品中10种重金属含量的分布检验及峰度、偏度计算结果

Table 3 Distribution test of concentrations of 10 heavy metals and their skewness and kurtosis

| 元素 | 组别 | K-S(p) | 峰度(S) | 偏度(K) | 元素 | 组别 | K-S(p) | 峰度(S) | 偏度(K) |
|----|----|--------|-------|-------|----|----|--------|-------|-------|
| Al | A  | 0.20   | 0.07  | -0.84 | Mn | A  | 0.07   | -0.56 | 0.14  |
|    | B  | 0.20   | 0.05  | 0.53  |    | B  | 0.20   | -0.49 | -0.17 |
|    | C  | 0.20   | 0.11  | -0.51 |    | C  | 0.02   | 0.08  | -0.53 |
|    | D  | 0.25   | -0.02 | 3.79  |    | D  | 0.20   | -0.11 | 0.09  |
|    | E  | 0.08   | 0.02  | 3.58  |    | E  | 0.82   | -2.74 | 10.99 |
|    | F  | 0.18   | 0.65  | 0.97  |    | F  | 0.20   | -0.45 | 0.37  |
| Fe | A  | 0.20   | -0.17 | -0.69 | Ni | A  | 0.46   | -0.72 | 0.11  |
|    | B  | 0.20   | -0.29 | 0.48  |    | B  | 0.20   | -0.37 | -0.21 |
|    | C  | 0.00   | 0.17  | -0.93 |    | C  | 0.19   | 0.23  | -0.77 |
|    | D  | 0.20   | -0.19 | -0.20 |    | D  | 0.02   | 1.54  | 1.88  |
|    | E  | 0.20   | -0.13 | -0.47 |    | E  | 0.51   | -0.76 | 0.30  |
|    | F  | 0.20   | -0.05 | 0.28  |    | F  | 0.18   | 2.35  | 8.52  |
| Ti | A  | 0.20   | -0.36 | 0.06  | Sr | A  | 0.81   | -0.99 | 2.19  |
|    | B  | 0.06   | 0.15  | -0.30 |    | B  | 0.64   | 1.76  | 7.05  |
|    | C  | 0.20   | -0.20 | 0.18  |    | C  | 0.20   | -0.34 | 0.33  |
|    | D  | 0.20   | -0.05 | -0.39 |    | D  | 0.31   | -0.88 | 0.22  |
|    | E  | 0.20   | 0.33  | -0.64 |    | E  | 0.29   | 3.22  | -1.13 |
|    | F  | 0.20   | 0.21  | -0.69 |    | F  | 0.20   | 0.40  | 3.21  |
| Ba | A  | 0.47   | -1.36 | 2.50  | Zn | A  | 0.20   | 0.00  | 0.80  |
|    | B  | 0.20   | -0.28 | 0.45  |    | B  | 0.20   | -0.29 | -0.37 |
|    | C  | 0.10   | -0.79 | 1.22  |    | C  | 0.20   | 0.24  | -0.32 |
|    | D  | 0.41   | -0.79 | 0.22  |    | D  | 0.07   | 1.07  | 1.57  |
|    | E  | 0.20   | -0.16 | 0.95  |    | E  | 0.20   | 0.04  | -0.92 |
|    | F  | 0.14   | 0.95  | 7.13  |    | F  | 0.20   | 0.14  | -0.82 |
| Cr | A  | 0.20   | 0.00  | -0.67 | Cu | A  | 0.09   | -0.51 | 0.16  |
|    | B  | 0.05   | 1.59  | 3.56  |    | B  | 0.20   | -0.12 | -0.39 |
|    | C  | 0.20   | 1.77  | 7.52  |    | C  | 0.03   | 0.01  | -1.04 |
|    | D  | 0.20   | 0.49  | 0.40  |    | D  | 0.70   | 0.78  | 0.98  |
|    | E  | 0.20   | 0.29  | 0.46  |    | E  | 0.92   | -1.68 | 6.67  |
|    | F  | 0.20   | 0.43  | 1.59  |    | F  | 0.17   | 0.47  | -0.11 |

表4 组间样品10种重金属含量关系的高效LSD方差分析<sup>1)</sup>

Table 4 LSD ANOVA of concentration of 10 heavy metals in samples with different grain-sizes

| 元素 | 不同粒径区10 m尺度组间比较 |     |     | 不同粒径区1 m尺度组间比较 |     |     |
|----|-----------------|-----|-----|----------------|-----|-----|
|    | A和C             | A和E | C和E | B和D            | B和F | D和F |
| Al | **              | **  | *   | **             | **  | **  |
| Fe | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Ti | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Ba | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Cr | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Cu | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Mn | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Ni | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Sr | **              | **  | **  | **             | **  | **  |
| Zn | **              | **  | **  | **             | **  | **  |

1) \* 表示差异显著( $p < 0.05$ ), \*\* 表示差异极显著( $p < 0.01$ )

进一步对同一粒径不同尺度的样品重金属含量差异进行成对数据t检验,结果如表5所示。对于泥质和泥沙混合区域来说,同一粒径下的尺度差异是明显的,说明尽管潮间带受到强烈的海陆相互作用,

但在泥质和泥沙混合区域,10 m区域内元素含量仍然呈现显著差异。但对于粉沙区域来说,这种尺度差异对于5种重金属来说并不明显。

#### 2.4 重金属含量的组间变化对比

表 5 同一粒径不同尺度间重金属含量差异的 *t* 检验<sup>1)</sup>

Table 5 *T*-test by differences of concentration of 10 heavy metals in samples with same grain-sizes

| 元素 | 泥质区域<br>(A,B) | 泥沙混合<br>区域(C,D) | 粉沙区域<br>(E,F) |
|----|---------------|-----------------|---------------|
| Al | * *           | * *             | /             |
| Fe | * *           | * *             | *             |
| Ti | * *           | * *             | *             |
| Ba | *             | *               | /             |
| Cr | * *           | * *             | *             |
| Cu | * *           | * *             | *             |
| Mn | * *           | * *             | /             |
| Ni | * *           | *               | /             |
| Sr | *             | *               | /             |
| Zn | *             | *               | * *           |

1) \* 表示差异显著( $p < 0.05$ ), \*\* 表示差异极显著( $p < 0.01$ ), / 表示差异不显著

为对比 10 种重金属元素在不同粒径区之间含量的相对变化,采用 box 图来表征,如图 4 所示。图 4 直观地给出了每种重金属元素在各采样区含量的中位数、四分位数和极值。

从图 4 可以清楚地观察到 3 种不同粒径区的含量差异(A/C/E 之间, B/D/F 之间),这与 2.3 节方差分析的结果一致。此外,对同处一种粒径区的不同尺度(1 m 和 10 m)样品来说,各元素的含量范围(离散性)有明显有差异,这也印证了 2.1 节中的结果。

根据各重金属元素在区域间含量变化的特性,可以把 10 种元素分为 3 类。大部分重金属可归到第 1 类,包括 Al、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni、Cr,这类重金属元素从细颗粒区到粗颗粒区的含量变化呈现明显的下降趋势,并且在细颗粒区(淤泥区)的含量明显高于其

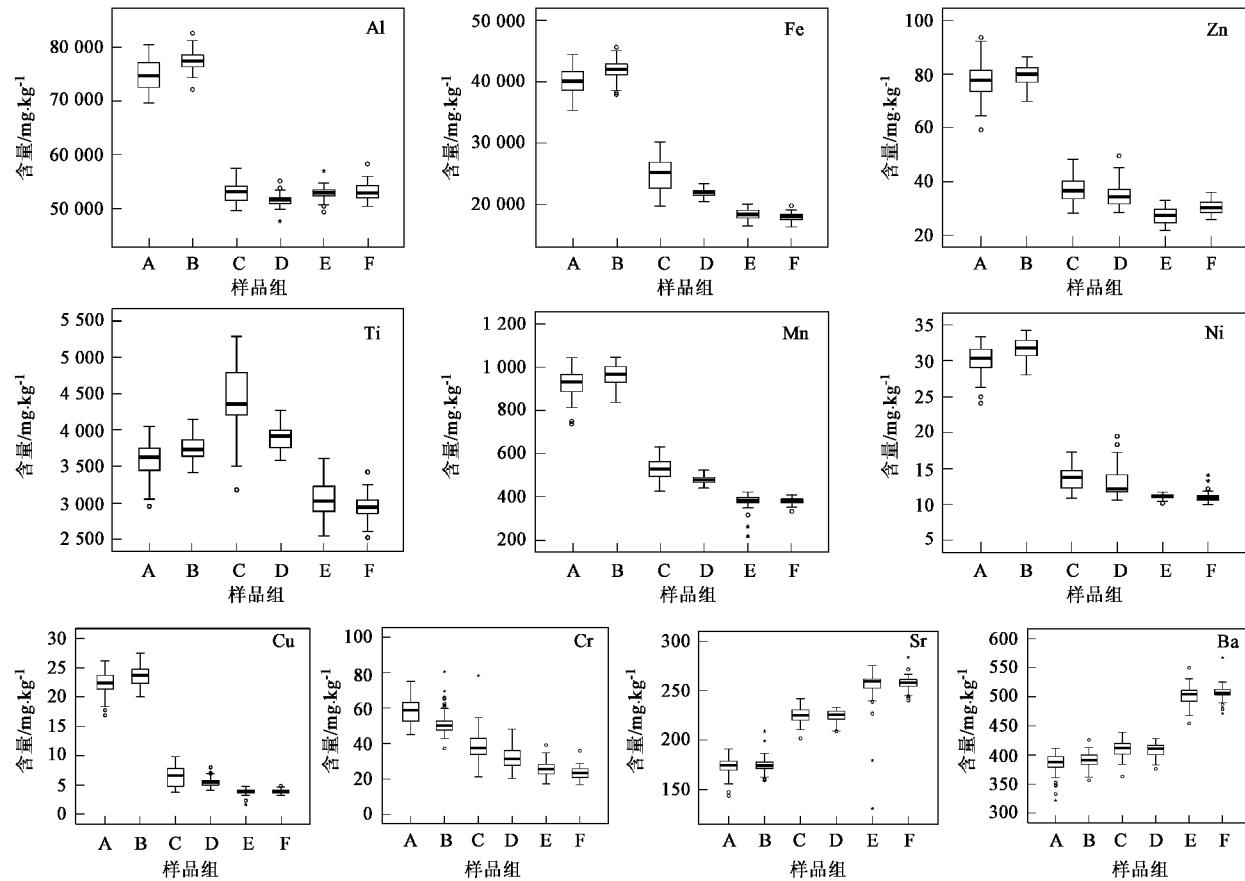


图 4 10 种重金属在不同采样区中的含量分布

Fig. 4 Distribution of concentrations of 10 heavy metals in samples of different grain-sizes

他 2 个区,表现出明显的细颗粒富集特征,尽管 Al 含量在混合区和粉沙区差异不明显,但并未改变 Al 含量随粒度变大而呈现的含量递减特征,这类元素的含量变化特征可以归因于细颗粒物的物理特性

(比表面积大、可塑性和粘着性都比较好的非晶质含量高);第 2 类元素包括 Ba 和 Sr,其含量随粒度的变化趋势与第 1 类元素完全相反,即其含量随颗粒增大而增加,这是由于渤海湾沉积物随着粒径的增加

石英与长石含量明显增加引起的<sup>[13]</sup>,过去的研究表明,Ba、Sr、Rb、Cs在长石中含量很高<sup>[20]</sup>;第3类元素Ti比较特殊,其含量与粒径之间没有共变特征,这可能是由于Ti元素来源于陆源碎屑<sup>[21]</sup>,属于迁移累积型元素<sup>[22]</sup>,在本次采样区域中Ti元素不高,易受陆源污染干扰,而天津渤海湾受排污河污染严重<sup>[23]</sup>,Ti的含量极有可能受到排污影响,但关于外源Ti对潮间带沉积物Ti含量的影响有待进一步研究。

### 3 结论

(1) 3个区域的粒度不同导致区域间重金属含量的明显差异。

(2) 对于淤泥和泥沙混合区来说,10 m和1 m这2个尺度间的元素含量呈现显著差异,但对于粉沙区来说,这种尺度差异并不明显。

(3) Al、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni、Cr倾向于在细颗粒物中富集,而Ba、Sr则倾向富集于富含长石的粗颗粒物中。

(4) Sr含量受粒度的影响最为明显,Cr、Ti受粒度影响相对较小。

### 参考文献:

- [1] 陈静生,邓宝山,陶澍.环境地球化学[M].北京:海洋出版社,1990. 196-235.
- [2] Williams S C, Simpson H J, Olsen C R. Sources of heavy metals in sediments of the Hudson river estuary[J]. Mar Chem, 1978, **6**(3): 195-213.
- [3] Chapman P M, Wang F Y. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(3): 937-941.
- [4] 齐凤霞,郑丙辉,万峻,等.渤海湾(天津段)柱样沉积物重金属污染研究[J].海洋技术,2004,**23**(3):85-91.
- [5] 梁涛,王立军,张朝生.潮间带水体各要素中稀土元素的含量及其分布模式[J].中国稀土学报,2005,**23**(1):68-74.
- [6] 王立军,张朝生,梁涛.天津沿海潮间带沉积物中稀土元素的地球化学特征[J].中国稀土学报,2001,**19**(5):5456-5460.
- [7] 陈振楼,许世远,柳林.上海滨岸潮滩沉积物重金属元素的空间分布与累积[J].地理学报,2000,**55**(6):641-651.
- [8] 张朝生,章申,何建邦.长江水系沉积物重金属含量空间分布特征研究—空间自相关与分形方法[J].地理学报,1998, **53**(1):88-96.
- [9] Lin S, Chen C M. Spatial variations of heavy metals in the east China sea continental shelf surface sediments[J]. Chemistry and Ecology, 1996, **13**(2): 77-91.
- [10] 刘宪斌,朱琳,张福,等.天津塘沽驴驹河-独流减河潮间带沉积物特征研究[J].海洋通报,2005, **24**(3):37-41.
- [11] Zhang C S, Wang L J, Li G S, et al. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China[J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**: 59-68.
- [12] 曹红英,梁涛,王立军,等.近海潮间带水体及沉积物中重金属的含量及分布特征[J].环境科学,2006,**27**(1):127-131.
- [13] 刘俐,宋存义,熊代群,等.渤海湾表层沉积物重金属在不同粒级有机-矿质复合体中的分布[J].环境科学研究,2006, **19**(1):75-79.
- [14] 秦延文,孟伟,郑丙辉,等.渤海湾天津段潮间带沉积物柱状样重金属污染特征[J].环境科学,2006,**27**(2):268-273.
- [15] 王永红,张经,沈焕庭.潮滩沉积物重金属累积特征研究进展[J].地球科学进展,2002,**17**(1):71-77.
- [16] 张朝生,章申,何建邦.长江水系沉积物重金属含量空间分布特征研究——地统计学方法[J].地理学报,1997, **52**(2): 184-192.
- [17] 薛蔚.统计分析方法及应用[M].北京:电子工业出版社,2006.
- [18] 李公时,谢国柱.数学地质教程[M].长沙:中南工业大学出版社,1989.
- [19] Chapman R P. Some consequences of applying lognormal theory to pseudolognormal distributions[J]. Mathematical Geology, 1976, **8**(2): 209-214.
- [20] Gotze J. Geochemistry and provenance of the Altendorf feldspathic sandstone in the middle bunter of the Thuringian Basin (Germany)[J]. Chemical Geology, 1998, **150**: 43-61.
- [21] 蒋富清,李安春,李铁刚.冲绳海槽北端表层沉积物过渡元素地球化学特征[J].海洋与湖沼,2006, **37**(1): 75-83.
- [22] 任景玲,张经,刘素美.以Al/Ti比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展[J].地球科学进展,2005, **20**(12): 1314-1320.
- [23] 孟伟,刘征涛,范薇.渤海主要河口污染特征研究[J].环境科学研究,2004, **17**(6): 66-69.