

南海北部海域表层沉积物重金属含量分布及来源*

王喻鸣^{1,2}, 王玉琨^{2,3}, 陈晓宏¹

1. 中山大学土木工程学院, 广东 珠海 519082
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519082
3. 广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室, 广东 珠海 519082

摘要: 南海北部陆架海域的表层沉积物记录了重金属元素来源及其污染状况的重要信息, 可以反映区域生态风险状况, 明确其重金属元素含量的空间分布、来源及其与人类活动的关联对理解本区域重金属的生态环境效应具有重要意义。对 2016 年夏季航次在南海北部陆架海域 27 个站点采集表层沉积物, 开展较系统的沉积物粒度及重金属含量特征研究。结果表明: 沉积物以砂、粉砂、砂质淤泥为特征, 颗粒粒径变化介于 0.77~6.28 Φ , 平均 3.43 Φ ; 其 Cu、Zn、As、Cd、Pb 和 V 含量均超平均上地壳值, 在漠阳江-海南东部沿岸及韩江入海口重金属元素富集明显; Zn、V、Cr、Ni、Pb、Cu 和 Cd 含量随 Al 或 Sc 的增加而线性增加, 与沉积物粒径呈正相关, 主要为同源性河流陆源碎屑组分输入, 受河流入海口排沙和沿岸流的影响明显, 人类干扰相对较弱。但 As 元素的富集不受沉积物颗粒粒度控制, 其迁移能力弱, 仍是南海北部海域陆架表层沉积物中受人类污染最敏感的元素。

关键词: 重金属元素; 表层沉积物; 陆源碎屑输入; 南海北部陆架

中图分类号: X55 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2022) 01-0139-11

Spatial patter and provenance of heavy metal elements in the surface sediments in the northern South China Sea shelf

WANG Yuming^{1,2}, WANG Yukun^{2,3}, CHEN Xiaohong¹

1. School of Civil Engineering, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China
2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519082, China
3. Guangdong Provincial Key Lab of Geodynamics and Geohazards, Zhuhai 519082, China

Abstract: The surface sediments in northern South China Sea shelf (SCSS) carry the information of provenances of heavy metal elements and their environmental effects, potential ecological risks and their relationships with human activities. Thirty surface sedimentary samples were collected from the 27 sites in the northern SCSS during the 2016 summer survey. These samples are characterized by sand, silt, silty clay and clay with particles in size ranging from 0.77 Φ to 6.28 Φ (average value of 3.43 Φ). The heavy metal elements of Cu, Zn, As, Cd, Pb and V are higher than those in the upper crust and show the significant enrichment along the coastal areas of the Moyang River-Eastern Hainan and the Han River estuary. Zn, V, Cr, Ni, Pb, Cu and Cd contents increase with the amount of Al, Sc and the values of particle size, indicating their similar continental provenance of the weathering materials. Such a pattern is mainly controlled by both transportations from the Pearl River, Han River and Moyang River and coastwise current in the northern SCSS, with rare human interference. However,

* 收稿日期: 2020-10-01 录用日期: 2020-10-14 网络首发日期: 2021-04-16
基金项目: 国家自然科学基金广东联合基金重点项目 (U1911204); 广东省引进人才创新创业团队 (2016ZT06N331)
作者简介: 王喻鸣 (1998年生), 女; 研究方向: 水文与水资源方向; E-mail: wangym48@mail2.sysu.edu.cn
通信作者: 王玉琨 (1994年生), 男; 研究方向: 沉积学和岩石地球化学; E-mail: wangyk3@mail2.sysu.edu.cn

element As shows poor correlation with the particle size of the surface sediments, suggesting significant human interference and potential environmental pollution.

Key words: heavy metal elemental contents; surface sediments; input of continental provenance; the northern South China Sea shelf

南海周边国家的稠密人口及工业化快速发展已使南海沿岸地区成为当前经济最为活跃和最具潜力的经济体,特别是毗邻南海北部陆架海域的中国南方更是全世界工农业发展的重要引擎。南海是西太平洋地区最大的边缘海,面积约 330 万 km^2 ,通过河流输运到南海的亚洲大陆碎屑物每年达 $768 \times 10^6 \text{ t}$ [1-3]。伴随这些碎屑风化物的向海搬运,一些与人类活动密切相关的含重金属废水也被排放入海并累积于沉积物中而可能导致重金属污染 [2-5]。研究表明,中国南方地区的珠江和韩江等水系可能携带重金属元素自陆地向海输入至南海北部大陆架或深海-半深海盆地中沉淀,或以悬浮物形式通过大气输送至海域沉积物中 [3-4, 6-7]。重金属元素通常指标准情况下单质密度大于 5 的金属,主要包括 Pb、Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、As 等,其具有来源广、残留时间长及易于蓄积等特点。重金属元素在环境中的高浓度(或污染)可通过抑制生物生长,造成生态系统破坏;也可通过生物富集和食物链传递,危害人类健康。因此,重金属元素污染状态及生态风险研究备受关注 [5-7]。

南海北部陆架海域的表层沉积物承载并记录重金属元素来源及其污染状况的重要信息,被认

为是一个重要的环境监测载体 [5, 7-8]。在过去 30 年,已对南海北部珠江口近岸及河口区域的重金属元素分布开展过调查及相关研究 [9-12],但是有关南海北部陆架海域表层沉积物的重金属元素含量分布状态研究仍显不足,对近年南海北部海域沉积物中重金属元素的分布格局、来源、迁移规律及污染效应等了解仍然较少 [1, 5, 7, 13-17]。本文对 2016 年夏季南海北部航次中 27 个站点所采集的 30 个表层沉积物样本进行了主、微量元素分析和粒度测量,并选择对生物可能产生不利影响的 Pb、Zn、Cu、V、Cr、Ni、Cd、As 等 8 种重金属元素开展了元素含量及其规律的分析研究。在此基础上,结合 2012—2014 年南海北部表层沉积物重金属元素含量数据 [7],重建了该区陆架海域重金属元素含量的空间分布及其来源,并以此评估了人为来源重金属累积分布及其对海洋生态环境的可能影响。

1 样品采集与分析

2016 年 6~8 月所采集的 30 件表层沉积物样品位置见图 1。其中 19 个样品使用抓斗型采样器采集,取表层 5 cm 沉积物样品装在洁净聚乙烯自

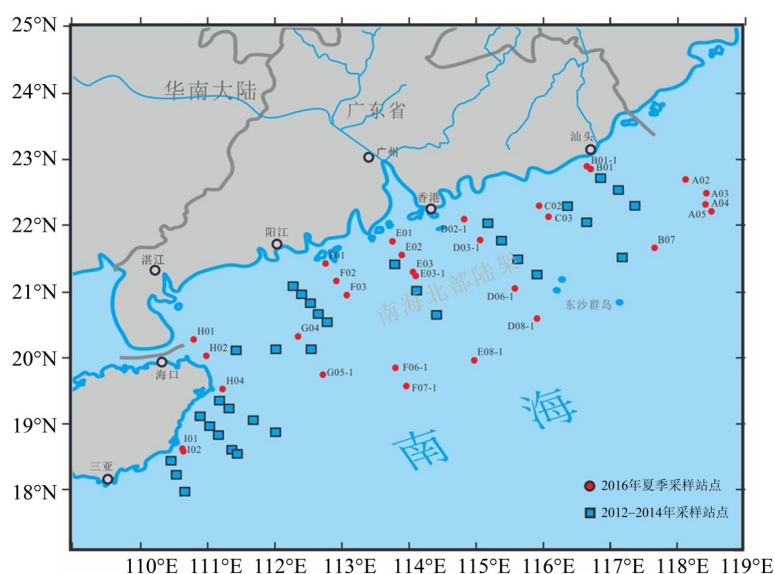


图 1 南海北部海域表层沉积物采样站点位置

Fig. 1 Geographical map of the northern South China Sea shelf showing sampling sites for 2016 summer survey

封袋中密封。其余样品由重力柱取样器获取, 取刮去人为扰动痕迹后的表层 1 cm 样品置于洁净聚乙烯自封袋中密封保存。样品的采集、保存和运输过程均参照《海洋监测规范》(GB 17378.3-2007)^[18] 进行, 所采样品在 4 °C 恒温下保存。

将真空冷冻干燥的样品称取 150 mg 置于 50 mL 洁净离心管中, 加 10 mL 的 10% H₂O₂ 溶液和 10 mL 的 10% 的 HCl 溶液浸泡至无气泡产生, 以去除有机物和碳酸钙。用纯水清洗至 pH 值为中性后, 加入 0.05 mol/L 六偏磷酸钠溶液 5 mL, 超声振荡 3 min 使样品均质化。样品的粒度分析预处理及测试工作在广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室使用马尔文 3000 型激光粒度仪完成, 测量重复性误差 < 1%。将去除有机物和碳酸钙的表层沉积物样品加热至 60 °C, 烘烤后用玛瑙研钵研磨至 200 目, 称取 50 mg 样品置于 Teflon 容器中, 并加入 2 mL 的比例为 1 : 1 的 HNO₃+HF 于 Bomb 中, 185 °C 消解 32 h。消解后的样品置于电热板上蒸干, 然后用 HNO₃ 消解、定容、加入内标 Rh, 并稀释至 4 000 倍以用于微量元素测试。其主、微量元素的测试分析分别在广东省地球动力作用与地质灾害实验室的 XRF 和 Thermo 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 上完成。本文着重探讨表层沉积物中颗粒大小和 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Cd、As 和 V 重金属元素的空间分布, 利用富集因子 (EF) 和地质积累指数 (I_{geo}) 等评估了重金属的污染状态, 并探讨了这些重金属元素的可能来源。

2 结果与讨论

2.1 沉积物粒度分布特征

沉积物类型及粒度特征是海洋水动力变化的直接反映, 对元素类型及分布, 尤其是重金属元素的赋存具有明显的控制作用, 沉积物的分布特征、类别和输移趋势能在一定程度上反映出沉积物的成因、环境特征以及物源指示^[5, 20]。本文 30 个沉积物样品的粒径变化介于 0.77~6.28 Φ , 其平均粒径为 3.43 Φ , 与 2012—2014 年和 2004 年该区沉积物的粒径范围相似^[5], 在 Folk 三元结构分类图^[19] 上落于砂、粉砂、砂质淤泥和淤泥 4 个区域, 但以粉砂和砂质淤泥为主 (图 2 和表 1)。不同类型沉积物中的砂、淤泥和黏土组分含量互有差异, 其中分类为砂的沉积物中砂、淤泥和黏土的质量分数分别为 97.6%、2.2% 和 0.2%, 分类为粉砂的分别为 66.7%、28.9% 和 4.4%, 分类为砂质淤泥

的分别为 32.9%、56.7% 和 10.4%, 淤泥样品中砂、淤泥和黏土组分的质量分数则分别是 4.2%、78.1% 和 17.7%。粒度分析资料表明韩江入海口 (如 B01-1 站点)、海南岛东侧 (如 H01 和 L01) 及珠江入海口 (如 E01) 的沉积物粒径总体相对较粗, 沉积物类型以砂为主, 在深圳湾 (如 D02-1) 和漠阳江 (F01) 海域呈现以粉砂、砂质淤泥和淤泥混合组分为主, 与南海北部复杂的河口水动力环境相吻合。根据粒度空间分布图 (图 3a) 显示, 南海北部海域的表层沉积物整体呈现出自北而南或自西而东由砂质向淤泥质过渡的分布格局。

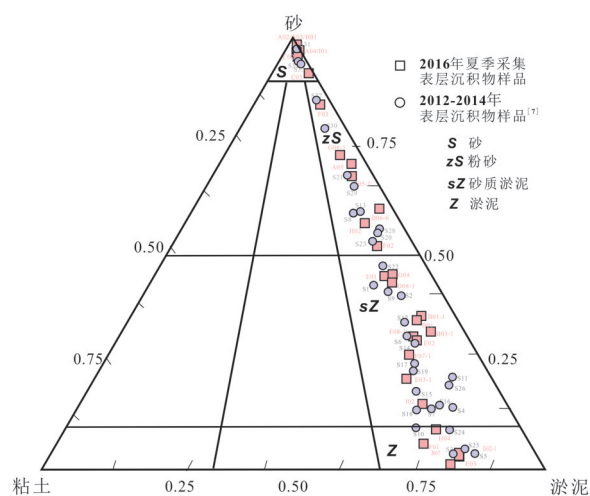


图 2 南海北部海域表层沉积物类型分类图^[19]

Fig. 2 Triangle classification diagram (FOLK et al., 1970^[19]) for the surface sediments of the northern South China Sea shelf

2.2 重金属元素含量分布特征

2016 年所采南海北部陆架海域表层沉积物样品, 其 Cr 含量 (均为质量分数 w_b , 其他重金属元素相同) 介于 6.0~81.0 mg/kg (平均 39.6 mg/kg), Ni 为 1.7~38.1 mg/kg (平均 19.7 mg/kg), Cu 为 1.2~42.1 mg/kg (平均 9.6 mg/kg), Zn 为 4.7~163.0 mg/kg (平均 58.7 mg/kg), As 为 2.0~14.8 mg/kg (平均 5.2 mg/kg), Cd 为 0.003~0.23 mg/kg (平均 0.06 mg/kg), Pb 为 4.3~43.8 mg/kg (平均 18.6 mg/kg), V 为 6.0~135.0 mg/kg (平均为 49.3 mg/kg), Sc 为 0.8~12.3 mg/kg (平均 6.7 mg/kg), 见表 1 和图 3。

与上地壳均值相比, 如表 2 所示所有站点的 Cu、Zn、As、Cd、Pb 和 V 含量均高于上地壳值^[33]; 与珠江河口、长江河口、泉州湾、厦门湾、渤海湾和辽东湾等我国典型入海口相比, 南海北部陆架海域有更低的 Cr、Cu、Zn、Cd 和 Pb 重金属

表 1 南海北部陆架表层沉积物粒度及重金属元素分析结果¹⁾

Table 1 Granularity and heavy metal elemental contents for the surface sediments from the northern South China Sea shelf

采样点	沉积物类型	Mz/Φ	$w_w/(mg \cdot kg^{-1})$								
			Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	V	Sc
A02	砂	1.0	6.3	2.4	1.2	8.1	4.2	0.01	4.3	6.0	0.9
A02	砂	1.0	6.3	2.4	1.2	8.1	4.2	0.01	4.3	6.0	0.9
A03	砂	1.6	11.7	4.7	1.4	10.9	4.5	0.01	7.6	10.0	0.8
A04	砂	2.6	37.4	15.3	5.1	49.4	4.1	0.04	16.5	42.0	5.2
A05	粉砂	3.4	41.5	18.8	6.7	53.9	2.7	0.06	13.0	54.9	7.1
B01	砂质淤泥	4.1	50.3	20.3	12.1	74.1	4.9	0.12	30.2	63.9	9.3
B01-1	砂质淤泥	4.1	60.8	26.6	15.2	94.8	10.7	-	42.2	75.0	11.5
B07	淤泥	5.9	57.7	30.9	13.3	87.9	4.6	0.14	17.0	94.8	9.2
C02	砂	2.5	27.9	14.9	4.4	39.2	2.7	0.03	17.1	30.1	4.3
C03	砂	2.9	36.7	14.2	5.0	50.6	3.1	0.05	14.5	40.8	5.8
D02-1	淤泥	6.3	65.2	28.0	12.1	86.3	7.2	-	30.2	78.3	11.8
D03-1	砂质淤泥	3.2	68.6	33.7	11.2	80.7	5.3	-	23.3	75.8	11.7
D06-1	粉砂	3.2	39.6	18.3	18.2	78.8	4.2	-	15.0	38.3	6.1
D08-1	砂质淤泥	3.9	44.2	23.6	10.8	62.7	2.8	-	14.6	52.2	8.0
E01	砂质淤泥	3.0	26.9	11.2	7.5	50.4	3.7	0.05	17.8	37.1	4.5
E02	砂质淤泥	3.5	36.7	16.5	9.1	67.2	3.2	0.07	22.5	50.3	6.4
E03	淤泥	6.0	52.4	23.6	11.0	87.0	3.2	0.1	19.9	68.0	8.9
E03-1	砂质淤泥	4.5	65.5	32.4	12.4	89.9	6.1	-	27.3	78.1	12.3
E08-1	砂质淤泥	3.6	39.9	27.2	9.9	74.5	8.9	-	13.8	55.1	7.6
F01	淤泥	5.7	81.0	38.1	42.1	163.0	14.8	0.23	43.8	135.0	11.4
F02	粉砂	3.2	37.2	15.5	7.5	60.5	3.3	0.08	18.6	43.0	5.7
F03	粉砂	1.9	22.0	18.7	4.7	29.8	2.4	0.05	12.0	27.3	4.0
F06-1	粉砂	2.2	22.0	30.3	9.1	39.0	14.0	-	12.4	29.4	3.9
F07-1	砂质淤泥	4.2	46.2	30.0	11.3	74.4	3.5	-	12.0	57.1	9.1
G04	砂质淤泥	2.6	28.7	13.9	5.4	34.9	2.0	0.04	13.8	33.7	5.3
G05-1	粉砂	2.9	44.0	24.8	6.1	49.0	3.8	-	14.3	38.9	6.6
H01	砂	1.3	17.8	7.6	1.2	6.6	6.5	-	8.8	7.1	1.0
H02	粉砂	3.5	45.3	19.1	12.7	61.5	5.4	0.07	24.7	58.1	7.8
H04	淤泥	5.2	45.3	20.5	12.6	62.7	6.1	0.07	25.9	60.9	8.4
I01	砂	0.8	6.0	1.7	1.2	4.7	4.1	0.01	9.7	7.8	1.1
I02	砂质淤泥	4.4	22.2	9.1	7.5	28.9	2.8	0.04	15.7	29.6	4.0

1) “-” 表示暂缺数据。

元素含量^[22, 25-26], 其中 Cu 含量比相对珠江河口低近 5 倍^[21]。从表 2 也可以看出, 南海北部海域重金属含量远低于印度的孟加拉湾和奇里卡泻湖 (尤其是 Cu 和 Cd 含量在两海域存在着几十倍的差异), 也低于西班牙 Cádiz 海湾和土耳其 Candarli 海峡^[27-29]。与中国国家技术监督局 (CSBTS) 制定的

《海洋沉积物质量标准》(GB 18668-2002)^[30] 相比, 除 F01 站点的 Cr、Cu 和 Zn 含量略超第一类标准 (MSQ-1) 外, 其他站点重金属元素含量均低于海洋沉积物国家质量标准。以上资料综合表明南海北部陆架海域表层沉积物整体未受到重金属元素污染的明显影响, 海洋沉积物环境优于绝大

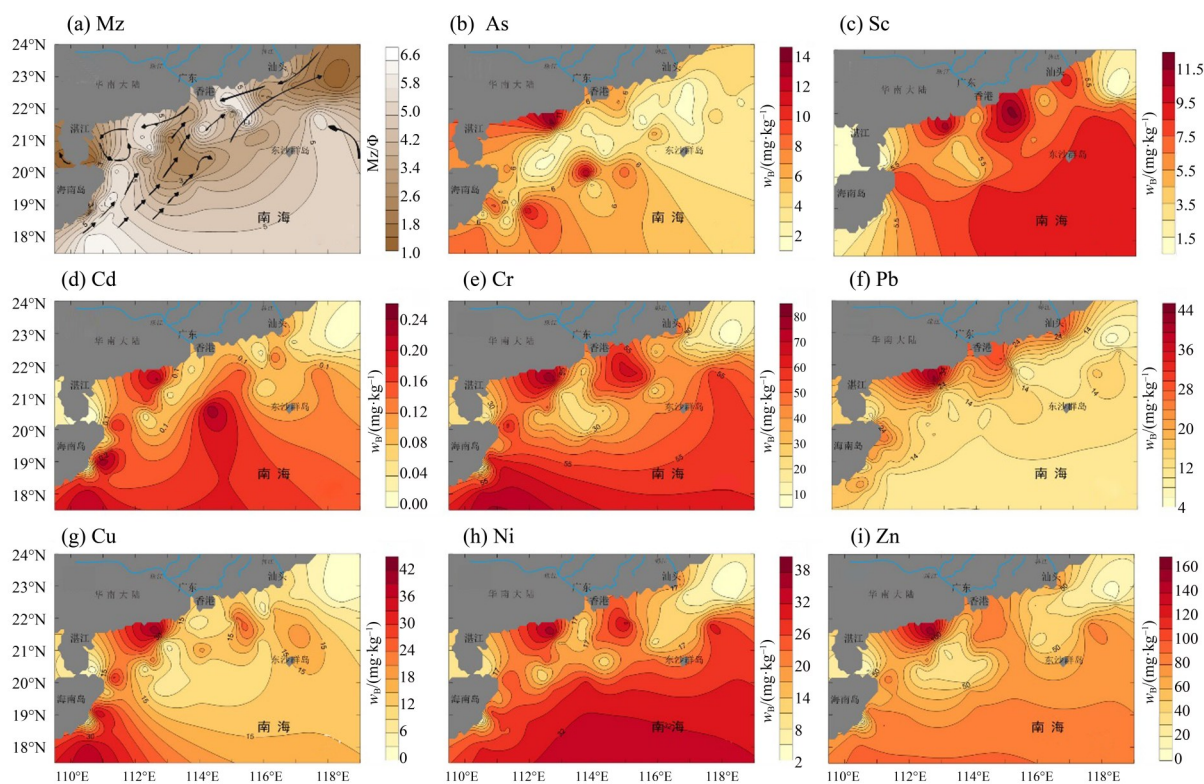


图3 南海北部表层沉积物的 (a) 粒度^[5], (b-i) 重金属元素 As、Sc、Cd、Cr、Pb、Cu、Ni 和 Zn 的空间分布等值线图

Fig. 3 Contour of (a) grain-size; (b-i) As, Sc, Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn for the surface sediments from the northern South China Sea shelf

部分国内外海域。同时对比水体沉积物重金属质量基准 SQG (sediment quality guideline) 建立的南海陆架生物效应的 TEL (threshold effect level) 和 PEL (probable effect level) 浓度标准^[31-32] 发现: 该航次所采集表层沉积物样品中的重金属元素含量普遍低于海洋沉积物的 PEL 标准, 表明南海北部沉积物并未对海洋生物产生明显的污染效应, Cu、Zn、As、Pb、Cr 和 Cd 含量低于 TEL 的样品站点数占比分别为 97%、97%、87%、87%、77% 和 67%, 反映了当前沉积物对海洋生物产生不良效应的可能性很低; Cr、Ni 和 Cd 含量高于 TEL 但低于 PEL 标准的站点数占比达 23%、63% 和 33%, 较 1998 年该区域 Cr 和 Cd 元素超标情况有着显著增加^[16], 这些点集中在漠阳江 (如 F01 站点) 和韩江出海口 (如 B01), 因此需要密切留意其对海洋生物产生不利效应的可能。

海洋中表层沉积物来源各有差异, 主要源于上游岩石风化、废水和空气输入。如图 3 所示, 区域上漠阳江出海口的 F01 站点和韩江出海口的 B01 站点的 Cu、Cr、Ni、As、Sc、Pb 和 Zn 元素含量相对较高, 显示出点状富集特征。其他站位各元素总体上自北而南呈现出带状平行展布, 且离岸越

远大部分重金属元素含量急剧减少, 与沉积物粒径构成耦合关系 (图 3a 和图 4)。南海北部陆架海域中采样站点的 Cu、Zn、As、Cd、Pb 和 V 含量均高于地壳值。考虑到 Pb、Cd、As 等元素含量高于地壳平均值的花岗岩在南海北部源区广泛发育^[34], 这些花岗岩物质中的重金属元素可能贡献于海洋表层沉积物。但是, Pb 元素高值区在沿岸近海表现为等值线密布的带状分布, 表明 Pb 元素在入海输送过程快速沉淀, 也可能与大气沉降密切相关。而 As 和 Cd 含量在表层沉积物中的分布不同于 Pb 元素的沿岸渐变, 在离岸的三亚-东沙群岛一线呈现出多个串珠状。As 元素的高值分布由西向东呈现出复杂多变的“高-低-高-低-高-低”特征, 表明 As 和 Cd 元素的粒度效应主控性不明显, 可能存在多种来源输入的叠加。

河口区域是陆源碎屑物质的主要贡献者, 由径流裹挟泥沙入海后随流速下降而沉积大量陆源物质。作为自然因素控制为主的陆源碎屑来源指标 Sc 在韩江、珠江和漠阳江出海后含量较高, 其中尤以珠江出海口明显, 这反映珠江口陆源贡献大。但 As、Cd、Cu、Cr、Ni、Zn、Pb 等元素普遍在漠阳江出海口西侧高于东侧, 阳江-湛江至海南

表2 南海北部海域与典型海洋表层沉积物的元素含量对比表¹⁾

Table 2 Comparisons of heavy metal contents for the surface sediments from the northern South China Sea shelf and other oceans mg/kg

海域与标准		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	V	Sc
南海北部陆架	均值	39.6	19.7	9.6	58.7	5.2	0.06	18.6	49.3	6.7
	范围	6.0~81.0	1.7~38.1	1.2~42.1	4.7~163	2.0~18.4	0.003~0.23	4.3~43.8	6.0~135	0.8~12.3
中国珠江河口 ^[21]		78.4	-	46.8	143.1	22	0.46	49.7	-	-
中国长江河口 ^[22]		69	29	19	70	-	0.08	28	-	-
中国厦门湾 ^[23]		53.5	-	23.4	107	-	0.177	40.2	-	-
中国黄河三角洲 ^[24]		17.4	22.3	14.8	54.8	8.1	0.03	12.5	-	-
中国渤海海湾 ^[25]		101	40.7	38.5	131.1	-	0.22	34.7	-	-
中国辽东海湾 ^[26]		46.4	22.5	19.4	71.7	7.3	-	31.8	-	-
土耳其Candarli海峡 ^[27]		71.1	100.3	34.8	111	21	-	42.9	-	-
印度Bengal海湾 ^[28]		75.02	34.03	677.8	60.39	-	5.24	-	-	-
西班牙Cádiz海湾 ^[29]		62.9	31	43.5	124	-	0.24	30.3	-	-
海洋沉积物	MSQ-1 ^[30]	80	-	35	150	20	0.5	60	-	-
	MSQ-2 ^[30]	150	-	100	350	65	1.5	130	-	-
	TEL标准 ^[31-32]	52.3	15.9	18.7	124	7.2	0.68	30.2	-	-
	PEL标准 ^[31-32]	160.4	42.8	108.2	271	41.6	4.2	112.2	-	-
UCC ^[33]		92	47	28	67	4.8	0.09	17	14.0	97

1) TEL和PEL分别指沿海底栖生物开始产生毒性反应的临界浓度和大部分种群必将产生效应的沉积物污染浓度。当含量<TEL化学浓度时,表示很少发生不利的生物效应;≥PEL化学浓度时则表示不利生物效应明显。MSQ-1和-2分别为一类和二类标准,“-”表示暂缺数据。

岛东岸一线As、Cd、Cu、Cr和Ni等的高值区呈串珠状。与此相反,Sc的分布并未呈现上述特征,可能反映陆地土地利用及矿山开采等人文因素对陆架沉积物的输入有一定影响。由于所采集样品主要位于陆架,少部分位于陆坡区域,海水表层环流、沿岸流、重力流等均有可能影响重金属元素的迁移分布(图3)。正常情况下,一般认为河口区重金属元素会吸附于河流输入的陆源碎屑物质之上或通过溶解作用而富集于河口区域附近,因此河流系统所携带沉积物承载了潜在危害风险。从图3中可见河口区域中,经济较发达的地区可能会承受较高的污染水平。此外,从污染分布来看,各区域间重金属个体表现出明显的空间变异^[35]。但是,由于海南岛东部存在属于粤西沿岸流部分的气旋环流,阳江-湛江至海南岛东岸一线常年受东北向南海暖流所阻挡^[36],在珠江口强烈河口水动力作用下还未沉积的细颗粒物可能受西南向的由海岸至外陆架的沿岸流作用影响而沿岸运输,而导致其所吸附的重金属元素沉淀富集。另外,漠阳江排放的工业污染物中所携带的As、Cd、Cu和Pb等重金属元素也可能促使高值区的形成。陈

亮^[37]等认为该处底层海水悬浮体浓度及浊度较高,是该海区悬浮物质发生絮凝作用而沉淀的结果,也可能促进相应重金属元素高值区的形成。

2.3 重金属元素来源分析

南海北部陆架华南沿海地区沉积物的来源包括华南东部和西部沿海河流以及台湾西部沿海河流排放的河流沉积物以及大陆架上的残留沉积物^[38]。海洋沉积物中重金属元素分布可能受控于大陆基岩的风化搬运、海岸带侵蚀及沿海城市工业、生活废水的人为输入等影响,因此有效区分其自然或人类活动影响对评估南海北部陆架海域现今重金属元素来源尤为关键。通过对Cu、Pb、Zn、Cr、As等重金属元素和表层沉积物平均粒径(Mz/Φ)的相关性分析发现(表3和图4),Zn、V、Cd、Cr、Ni、Cu、Pb与表层沉积物平均粒径(Mz/Φ)具明显的正相关关系,表明这些元素最容易被细颗粒物吸附,而As与沉积物平均粒径的相关性则偏弱,甚至不明显,这表明As南海北部陆架表层沉积物的分布可能被不同输入源或途径(例如燃煤和农业活动)等因素影响^[25]。Al与Sc被认为是受人类影响不明显的地壳来源元素,

表3 南海北部陆架表层沉积物元素间的相关性分析结果¹⁾

Table 3 Correlation and significance among the heavy metal elements in surface sediments of the northern SCSS

项目	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	V	Sc	Mz/Φ
Cr	1.000	0.862**	0.756**	0.929**	0.368*	0.929**	0.800**	0.948**	0.966**	0.813**
Ni		1.000	0.692**	0.830**	0.524**	0.921**	0.590**	0.838**	0.860**	0.683**
Cu			1.000	0.902	0.612**	0.928**	0.759**	0.848**	0.669**	0.655**
Zn				1.000	0.478**	0.967**	0.808**	0.958**	0.881**	0.805**
As					1.000	0.660**	0.527**	0.449*	0.311	0.223
Cd						1.000	0.864**	0.969**	0.883**	0.805**
Pb							1.000	0.807**	0.779**	0.661**
V								1.000	0.903**	0.845**
Sc									1.000	0.821**
Mz/Φ										1.000

1) *相关性在0.05层上显著(双尾); **和***相关性分别在0.01和0.001层上显著(双尾)。

因其受流体动力学控制而更亲近于在中等粒径沉积物中富集,是追踪自然陆壳来源的重要参考元素。通过Al、Sc与各重金属元素浓度的相关性分析可区分其形成是受人类活动影响或为受河流陆源碎屑物质搬运等自然成因影响^[16, 39]。对上述重金属元素的相关性对比分析(图4),Zn、V、Cr、Ni、Pb、Cu和Cd含量随Al的增加而线性增加,大多数落在95%的预测限值内。这说明Cu、Ni、Cr、V、Cd、Sc、Zn之间的相关关系明显,也进一步表明上述重金属元素具有同源性和相似的迁移路径与过程。但是As与Sc、Al的线性关系不明显,因此As的富集可能受到了人类活动的影响。通常同源金属元素变异系数可反映其迁移能力的大小,变异系数越大,迁移能力越弱。2016年所采集的表层沉积物样品中,元素质量分数平均值由大到小依次为Zn、V、Cr、Ni、Pb、Cu、Sc、As、Cd,变异系数由大到小依次为Cd、Cu、As、V、Zn、Sc、Pb、Ni、Cr。2012~2016年同源重金属元素中Cu元素的迁移能力最弱,Pb和Cr迁移能力最强。与此同时,As与Al、Sc和Mz的相关性不明显(图4),但变异系数较大,反映了As的富集不受沉积物粒度大小控制,迁移能力弱,受人类干扰敏感,是南海北部海域污染评价中需重点关注的重金属元素。

综上所述,南海北部海域重金属元素可能存在多种来源输入的叠加。考虑到不同地区环境背景值的差异,在评析重金属元素含量的人为干扰情况时,本文利用主成分分析、地质累积指数和污染评价富集因子来甄别南海北部表层沉积物中

重金属元素的富集程度及污染源特征^[3, 7, 16, 39-42]。

主成分分析(PCA)可以通过简化的数据来折射多个变量的原始信息,将多维变量简化为潜在影响因子,常被用于识别沉积物中重金属元素的污染来源。地质累积指数为 $I_{geo} = \log_2(C_n/1.5B_n)$,其中 C_n 是沉积物中被检微量元素 n 的测量浓度, B_n 是该元素对应的地球化学背景浓度^[40],可通过比较现今微量元素浓度与工业化前水平以评估沉积物污染情况,充分考虑了人类活动的参与作用以及自然成岩的背景影响。污染评价富集因子(EF)选择与人为干扰效应不明显的地壳来源元素(Sc或Al)为参考元素,以追踪自然陆壳来源和确定沉积物污染程度,其标准化公式为 $EF = (X/Sc)_{sample} / (X/Sc)_{background}$ (以Sc为例^[41]),其中 X_{sample} , $X_{background}$, Sc_{sample} 和 $Sc_{background}$ 分别代表样品和Sc的浓度以及背景参考值。

PCA、 I_{geo} 和EF的计算结果如表4和图5所示。第一主成分(PCA1)占总方差的86.7%,除As外,其余重金属元素对第一主成分的贡献率高于90%,指明除As外的上述重金属元素为具相似来源的同一组合。根据前述,这些元素与沉积物粒度呈正相关,并与陆源元素Sc和Al的线性关系明显,表明这一组合主要源于河流输入的陆源碎屑组分。从图5可以看出,漠阳江入海口附近F01站点Pb、Zn、Cu、V、Cd和As的EF值变化介于1.71~3.79之间,而Pb、Zn、Cd和As的 I_{geo} 值达0.70~1.04,该站点重金属元素已达中-高度富集。

除漠阳江出海口的F01以外,其他站点表层沉

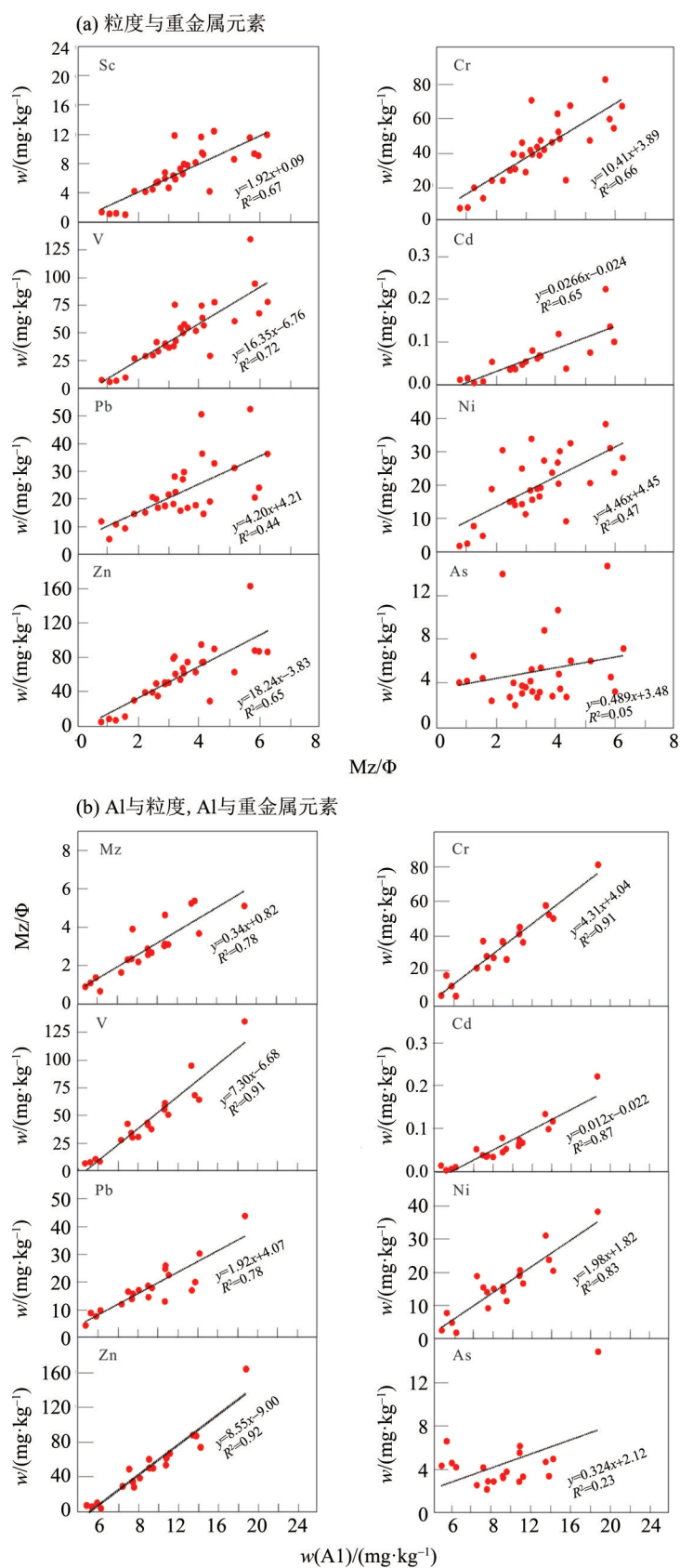
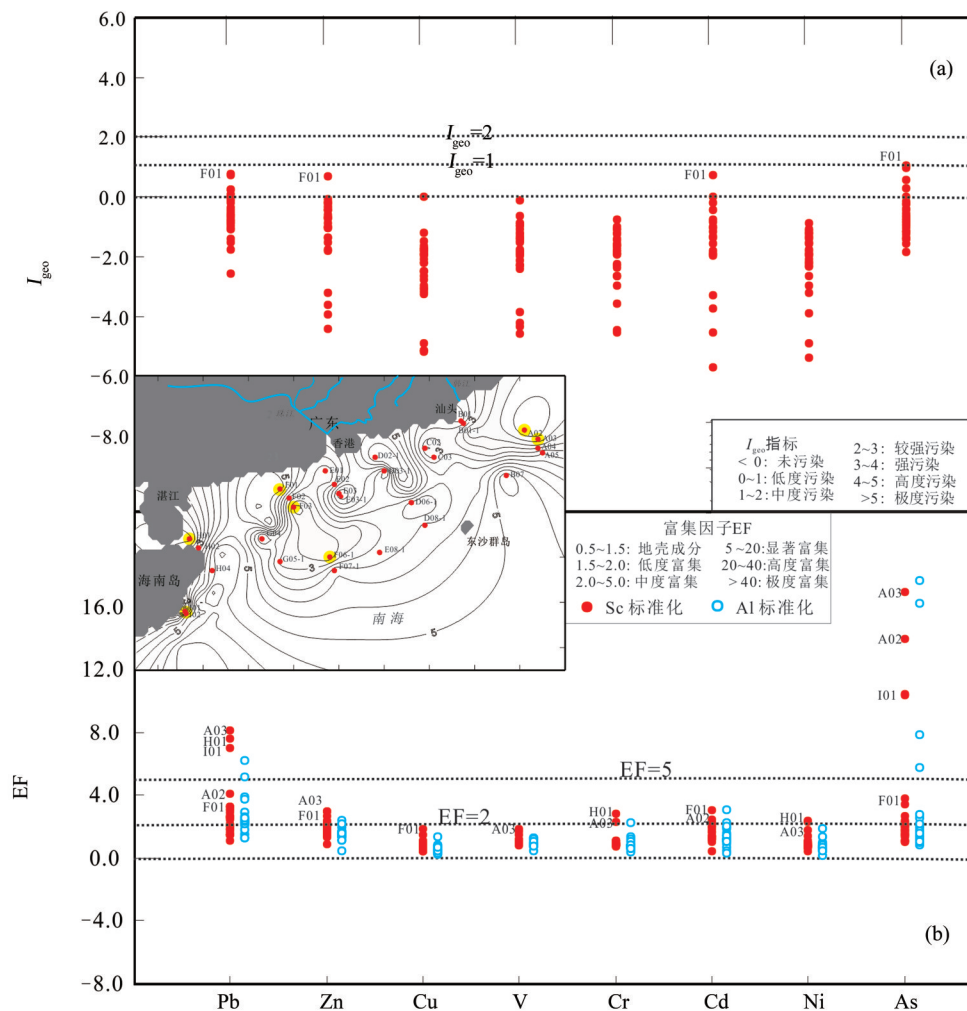


图 4 南海北部海域表层沉积物粒度、Al元素与重金属元素含量的相关性图解

Fig. 4 Al and Mz (Φ) vs various heavy metals for the surface sediments in the northern South China Sea shelf



图中黄色的站点为 I_{geo} 或 EF 的异常位置, 南海北部海域重金属背景参考大陆上地壳丰度^[29]。

图 5 南海北部表层沉积物重金属元素地质累计指数 (I_{geo}) 和富集指数 (EF) 图

Fig. 5 I_{geo} and EF plots of the heavy metal elements for the surface sediments in the northern SCSS

表 4 南海北部陆架表层沉积物元素主成分分析结果¹⁾

Table 4 Principal component analysis of heavy metal elements in the surface sediments from the northern South China Sea shelf

主成分	总方差/%	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	V	Sc
PCA1	86.7	0.97	0.94	0.95	0.99	0.69	0.97	0.92	0.99	0.92
PCA2	8.83	-0.18	-0.21	0.28	-0.05	0.70	-0.01	0.10	0.09	-0.35
PCA3	2.28	0.02	0.18	-0.01	0.01	0.09	0.08	-0.37	0.10	-0.10

1) PCA1、PCA2和PCA3分别指示主成分分析 (PCA) 的第一、第二和第三主成分。

积物样品 Cr、Ni、Cu、V 的 EF 平均值小于 1.5 (F06-1 的 Ni 和 H01 的 Cr 和 Ni 除外), I_{geo} 平均值小于 0, 这说明南海北部陆架海域的 Cr、Ni、Cu、V 以自然成因为特征, 即来源于自然风化或河流与海岸带的侵蚀输入, 人为污染不明显。尽管以上结果显示南海北部海域表层沉积物的 Cd、Pb、Zn 重金属元素在不同站点表现不一, 但其与 Sc 和 Al

的线性关系明显, 表明自然成因的陆源碎屑物输入仍是该海域重金属元素分布的主控因素, 受河流入海口排沙和沿岸流的影响明显。F03、F06-1、H01 和 A03 点 Pb 的 EF 值为 2.46-8.12, 达中度到显著富集, 尽管其 I_{geo} 平均值小于或接近于 0 (未达到污染水平), 但漠阳江-神弧暗沙一线及漠阳江-韩江沿岸一线的 Cd 和 Pb 富集程度明显增加,

因此无法排除其人类干扰。有研究表明大亚湾的生态环境评估的贡献比例中占主要的重金属元素为Cd与As,分别为“高”和“中等”,与本文D02点的相对高值符合,其多元统计分析结果表明,沿海的化学基地、惠州湾和沿湾大型海水养殖等人为污染源可能是重金属污染的主要来源^[43]。朱青青和王中良^[44],以及霍云龙等^[45]也认为,Cd和Pb受人类干扰影响明显,珠江流域干流沉积物为Cd和Hg的污染源,汽车废气排放中的Pb可通过悬浮物漂浮至海水表层并快速封存。因此上述资料表明南海北部陆架海域Cd和Pb元素的含量分布受到自然与人类的双重作用影响。

As的EF变化范围为1.0~19.8(平均3.9),约2/3站点的EF超过1.5,部分地段As已达潜在污染风险水平^[5, 46]。其中,A02、A03、H01、I01、F01、F03和F06-1站点达到了显著富集水平,F01和F06-1达中度污染程度。Zhuang等^[35]对华南地区水系重金属元素污染进行评估,与各自的背景值相比,华南地区的As、Cd等重金属富集水平明显较高,认为河流沉积物受工业废水、生活污水排放等人为活动的影响强烈。而As与Sc和Al的弱相关关系,以及占总方差8.83%的第二主成分

(PCA2)中As的贡献率达70%,表明As元素含量分布受人类因素干扰明显,这与广东省2010~2015年富As农业和养殖业用药用肥的持续上升也是相一致^[41]。因此As仍是南海北部陆架海域表层沉积物中环境污染的潜在元素。

3 结 论

本文对南海北部海域表层沉积物重金属元素的含量和来源特征、空间分布及其与粒径关系等的分析,获得如下结论:

1) 表层沉积物颗粒粒径变化于 $0.77\Phi\sim 6.28\Phi$,平均 3.43Φ ,以砂、粉砂、砂质淤泥为主,绝大部分元素对该海域水生生物不会造成不良影响。

2) 表层沉积物中Cu、Cr、Zn、Cd、Pb和V等重金属元素含量的分布和运移主要受颗粒沉降过程的控制,在漠阳江-海南东部沿岸及韩江出海口富集明显,主要为河流输入的同源陆源碎屑组分,或受河流入海口排沙和沿岸流的影响所致。

3) As元素在多数站点富集显著,其含量分布不受沉积物颗粒粒度控制、迁移能力弱,受人类因素干扰明显,As元素仍是南海北部陆架海域表层沉积物中的环境污染潜在元素。

参考文献:

- [1] MORTON B, GRAHAM B. South China Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42: 1236-1263.
- [2] LIU Z F, WANG H, HANTORO W S, et al. Climatic and tectonic controls on chemical weathering in tropical Southeast Asia (Malay Peninsula, Borneo and Sumatra) [J]. Chemical Geology, 2012, 291: 1-12.
- [3] LIU Z F, ZHAO Y L, COLIN C, et al. Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea [J]. Earth-Science Review, 2016, 153: 238-273.
- [4] WEHAUSEN R, BRUMSACK H J. Astronomical forcing of the East Asian monsoon mirrored by the composition of Pliocene South China Sea sediments [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 201: 621-636.
- [5] 陈亮, 李团结, 杨文丰, 等. 南海北部近海沉积物重金属分布及来源 [J]. 生态环境学报, 2016, 25(3): 464-470.
- [6] WANG P X, JIAN Z M, ZHAO Q H, et al. Evolution of the South China Sea and monsoon history revealed in deep-sea records [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48: 2549-2561.
- [7] XU F J, TIAN X, YIN F, et al. Heavy metals in the surface sediments of the northern portion of the South China Sea shelf: distribution, contamination, and sources [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 8940-8950.
- [8] MARCHAND C, LALLIER-VERGES E, BALTZER F, et al. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana [J]. Marine Chemistry, 2006, 98: 1-17.
- [9] LI X D, WAI O W H, LI Y S, et al. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(5): 567-581.
- [10] CHEN B W, LIANG X M, XU W H, et al. The changes in trace metal contamination over the last decade in surface sediments of the Pearl River estuary, South China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 439: 141-149.
- [11] WANG S L, XU X R, SUN Y X, et al. Heavy metal pollution in coastal areas of South China: A review

- [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76(1/2): 7-15.
- [12] 张亮,崔振昂,汪亚平,等. . 珠江口内伶仃洋海域近百年来沉积物粒度变化和重金属分布特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(1): 27-41.
- [13] 甘居利,贾晓平,李纯厚,等. 南海北部陆架区表层沉积物中重金属分布和污染状况[J]. *热带海洋学报*, 2003, 22(1): 36-42.
- [14] ZHANG Y H, DU J M. Background values of pollutants in sediments of the South China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2005, 27: 1-6.
- [15] ZHU L M, GUO L D, GAO Z Y, et al. Source and distribution of lead in the surface sediments from the South China Sea as derived from Pb isotopes [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60: 2144-2153.
- [16] ZHU L M, XU J, WANG F, et al. An assessment of selected heavy metal contamination in the surface sediments from the South China Sea before 1998 [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 108(1): 1-14.
- [17] 金路,初凤友,赵建如,等. 南海西北部浅海沉积物重金属污染的综合评价[J]. *海洋学研究*, 2011, 29(2): 24-34.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范·第3部分—样品采集、贮存与运输: GB17378.3-2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [19] FOLK R L, ANDREWS P B, LEWIS D W. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand [J]. *Journal of Geology and Geophysics*, 1970, 13(4): 937-968.
- [20] 陈鼎豪,任杰,唐光辉,等. 长江河口表层沉积物输移特征分析[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2016, 55(3): 22-29.
- [21] ZHAO G M, YE S Y, YUAN H M, et al. Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River estuary, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(3): 2966-2979
- [22] LIU Z Y, PAN S M, SUN Z Y, et al. Heavy metal spatial variability and historical changes in the Yangtze River estuary and North Jiangsu tidal flat [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 98(1/2): 115-129.
- [23] LIN C, LIU Y, LI W Q, et al. Speciation, distribution, and potential ecological risk assessment of heavy metals in Xiamen Bay surface sediment [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 33(4): 13-21.
- [24] XIE Z L, SUN Z G, ZHANG H, et al. Contamination assessment of arsenic and heavy metals in a typical abandoned estuary wetland: a case study of the Yellow River Delta natural reserve [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(11): 7211-7232.
- [25] GAO X L, CHEN C T A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay [J]. *Water Research*, 2012, 46(6): 1901-1911.
- [26] HU B Q, LI J, ZHAO J T, et al. Heavy metal in surface sediments of the Liaodong Bay, Bohai Sea: distribution, contamination, and sources [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(6): 5071-5083.
- [27] PAZI I. Assessment of heavy metal contamination in Candarli gulf sediment, eastern Aegean Sea [J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2011, 174(1/2/3/4): 199-208.
- [28] RAJU K, VIJAYARAGHAVAN K, SESHACHALAM S, et al. Impact of anthropogenic input on physico-chemical parameters and trace metals in marine surface sediments of bay of Bengal off Chennai, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 177(1/2/3/4): 95-114.
- [29] RODRÍGUEZ-BARROSO M R, GARCÍA-MORALES J L, OVIEDO M D C, et al. An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 163(1/2/3/4): 489-501.
- [30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国标准技术委员会. 海洋沉积物质量: GB 18668-2002 [S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [31] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, 19: 81-97.
- [32] MACDONALD D D, INGERSOLL C G, BERGER T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for fresh-water ecosystems [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 39(1): 20-31.
- [33] RUDNICK R L, GAO S. *Composition of the continental crust [M]//Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 2003.
- [34] 何悦强,温伟英. 广东沿海底质某些重金属含量及其分布规律的探讨[J]. *热带海洋*, 1982(1): 58-71.
- [35] ZHUANG Q F, LI G, LIU Z Y. Distribution, source and

- pollution level of heavy metals in river sediments from South China [J]. *CATENA*, 2018, 170: 386–396.
- [36] 聂宇华, 詹杰民, 陈植武. 南海表层环流和热结构特征的数值模拟与影响因素分析[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2011, 50(2): 134–138.
- [37] 陈亮, 许冬, 李团结. 粤西及琼东北海区悬浮体浓度及海水浊度特征分析[J]. *热带海洋学报*, 2012, 31(2): 80–86.
- [38] CAO L, LIU J G, SHI X F, et al. Source-to-sink processes of fluvial sediments in the northern South China Sea: constraints from river sediments in the coastal region of South China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 185(11): 104020.
- [39] SHEVCHENKO V, LISITZIN A, VINOGRADOVA A, et al. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 306(1/2/3): 11–25.
- [40] MÜLLER G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971 [J]. *Umschau*, 1979, 79(24): 778–783.
- [41] KLERKS P L, LEVINTON J S. Rapid evolution of metal resistance in a benthic oligochaete inhabiting a metal-polluted site [J]. *The Biological Bulletin*, 1989, 176: 135–141.
- [42] LOSKA K, DANUTA W. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(8): 723–733.
- [43] LIU J J, NI Z X, DIAO Z H, et al. Contamination level, chemical fraction and ecological risk of heavy metals in sediments from Daya Bay, South China Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 128: 132–139.
- [44] 朱青青, 王中良. 中国主要水系沉积物中重金属分布特征及来源分析[J]. *地球与环境*, 2012, 40(3): 305–313.
- [45] 霍云龙, 邝伟民, 张亚南, 等. 我国近海水体油类污染现状分析评价[J]. *环境保护科学*, 2011, 37(5): 12–15.
- [46] 杨士瑛, 鲍献文, 陈长胜, 等. 夏季粤西沿岸流特征及其产生机制[J]. *海洋学报*, 2003, 25(6): 1–8.
- [47] 席英玉, 林永青, 杨妙峰, 等. 春、夏季东山湾海水中 Hg、As 的分布状况及其影响因素 [J]. *福建水产*, 2014, 36(4): 278–284.

(责任编辑 秦社彩)