Aug. ,2003

# 长江口沉积物重金属元素地球化学特征 及其底质环境评价

## 孟 翊,刘苍字,程 江

(华东师范大学 河口海岸国家重点实验室,上海 200062)

摘要:通过对长江口区 32 个表层沉积样品中  $Cu_xCr_xZn_x$  Pb 等重金属元素及 AI 等常量元素的含量分布进行定量研究,揭示水动力和沉积作用是研究区元素分布的主要控制因素,进而采用聚类分析将研究区划分为 4 个沉积地球化学分区。此外,本次研究采用模糊数学方法,以  $Cu_xCr_xZn_x$  Pb 重金属元素作为评价因子对长江口区进行底质环境的多因子评价,结果发现研究区的底质环境都受到了不同程度的污染,从而为探讨研究区沉积地球化学过程和环境保护提供了科学依据。

关键词:沉积地球化学:重金属元素:环境评价:长江口

中图分类号: P736.4 文献标识码:A 文章编号:0256-1492(2003)03-0037-07

长江口是一个水丰沙多的中潮河口,它的年径流量和年输沙量分别达9240亿 m³和4.86亿 t。在复杂的水动力因子,如径流、潮流、河口余环流和波浪等的相互作用下,大量流域来沙在河口区沉积,建造了庞大的水下三角洲。由于多种水动力因子的相互消长,加之生物地球化学作用的影响,使得进入该区水体中的重金属元素具有复杂的沉积地球化学特征[1-3]。因此,研究重金属元素在沉积物中的含量和分布,不仅可以揭示重金属元素在河口地区迁移富集的规律[4.5],进而探讨水动力和沉积条件的变化,而且对于水资源保护与开发利用、区域环境评价[6]及经济发展都具有重要意义。

# 1 研究区域及方法

本次研究样品主要采集于 1988—1992 年的长江河口锋调查<sup>[2]</sup>,共计 32 个表层沉积样品。研究范围西起长江口南北分叉处,东至长江水下三角洲前缘,可达 123 <sup>°</sup>E 附近(图 1)。

样品处理方法:用取泥器取出表层沉积物,放入聚乙烯瓶中,取 50 g 沉积物,经风干、烘干后保存于干燥箱中,取一定量样品用 HCI-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF消化,经 HNO<sub>3</sub> 重溶后制成 5 %的溶液,采用美国产Jarrell Ash 1000 ICP 光谱仪,测定重金属元素 Cu、Cr、Zn、Pb 和常量元素 Al、Fe 等元素的总量,结果表

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40206013)

作者简介:孟 翊 $(1967 \rightarrow)$ ,女,助理研究员,主要从事海洋沉积与沉积地球化学研究, $\mathbb{E}$  mail: ymeng @online. sh. cn

收稿日期:2003-01-10;改回日期:2003-04-23. 文凤英编辑

明绝大多数分析元素的相对误差小于 5 %。与此同时还采用 COUL TER LS100Q 激光粒度仪做了沉积物的粒度分析。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 重金属元素含量及分布趋势

河口沉积物中的重金属元素不仅蕴含许多有价值的地质和环境信息,而且能较好地显示该地区的污染情况,是开展地球化学研究和进行环境评价的基础资料<sup>[7,8]</sup>。

表层沉积物中重金属元素的平面分布趋势显示,Cu、Cr、Zn、Pb 等的高值区均位于 30.50°~ 31.50°N、122°~ 122.92°E 的范围,即高值区主要分布在南支口外的长江水下三角洲地区(图 2)。

表层沉积物中重金属元素的分布,在东西纵向上表现为从口内到口外含量增加,达到一高值后又呈下降趋势,且下降幅度较大(图 3a)。南北横向的变化趋势与东西纵向的有些相似,即从南向北重金属元素的含量呈先低后高、再有所降低的变化趋势(图 3b)。因此,重金属元素的含量分布总体上在东西纵向上呈两侧低、中间高,而南北横向上则显示南高北低的格局。

#### 2.2 元素的相关性

对几种重金属元素所做的相关分析表明,Cu、Cr、Zn、Pb 与  $Al_2O_3$  具有极好的正相关性,相关系数分别为 0.91、0.91、0.88、0.67(图 4)。 $Al_2O_3$  是大

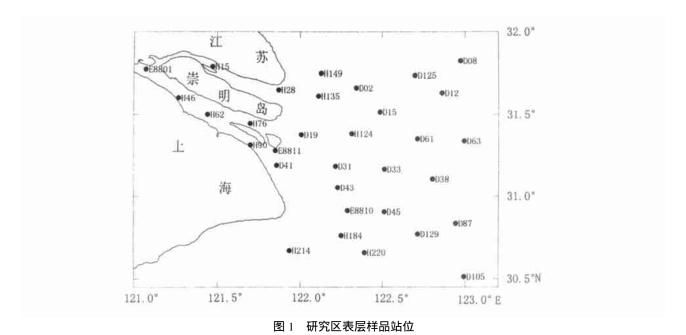


Fig. 1 Location of the surface samples in the study area

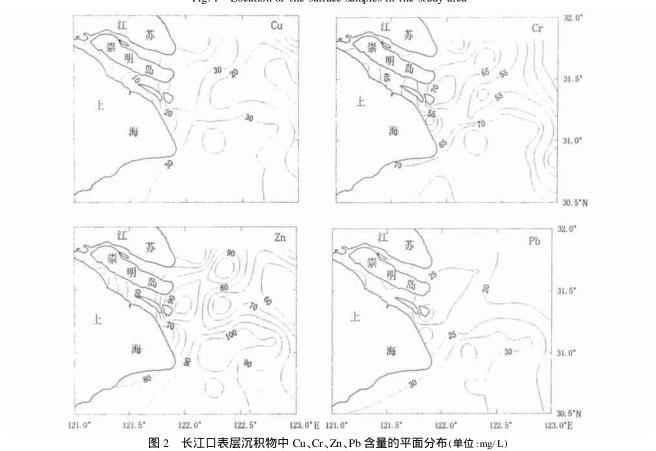


Fig. 2 Distribution of Cu ,Cr ,Zn , and Pb contents in the surface sediments of the Yangtze River mouth

陆风化产物,在地壳中较稳定,又是粘土矿物的主要成分,说明这些重金属元素与粘土矿物关系密切<sup>[3,9]</sup>,且随粘土的增加而增加。4种重金属元素在不同类型沉积物中的含量也表明,沉积物粒度越细

其含量越高(表 2),如 Cu 在粘土中的含量是砂和粉砂中含量的 2.6倍和 1.5倍,粘土中 Zn 的含量是砂的 1.9倍,Cr、Pb 在粘土中的含量也是它们在砂中含量的 1.6倍。

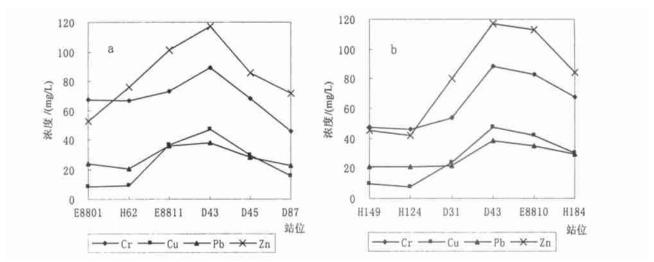


图 3 长江口沉积物重金属元素的东西纵向(a)和南北横向(b)变化

Fig. 3 East-west and south-north changes in the contents of heavy metal elements of the Yangtze River mouth sediments

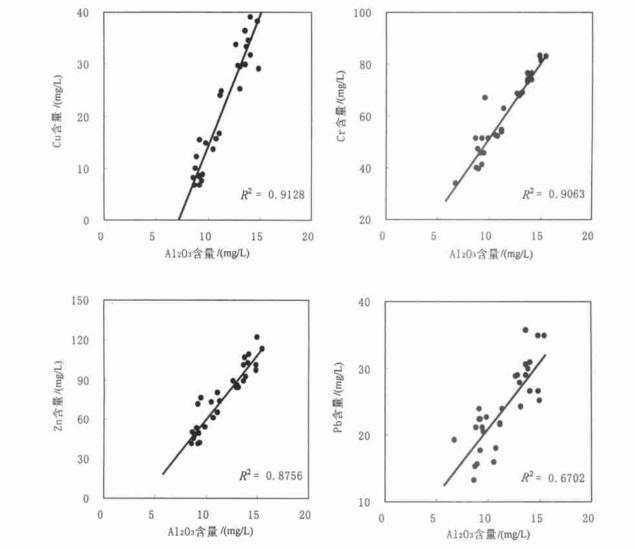


图 4 长江口沉积物中 Cu、Cr、Zn、Pb 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的关系

Fig. 4 Relationships between Cu ,Cr ,Zn ,Pb , and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Yangtze River mouth sediments

# 表 1 长江口不同类型沉积物中 重金属元素的平均含量

Table 1. Average contents of Cu ,Cr ,Zn , and Pb in different sediments of the

	Yangtze River mouth				
	Cu	Cr	Zn	Pb	
砂	13.6	48.11	54.79	18.60	
粉砂	23.99	71.77	78.36	25.39	
粘土	35.79	75.51	102.56	29.56	

#### 2.3 沉积地球化学分区

长江口区元素的分布格局是河口区海陆相互作用的结果,与该区水动力过程和沉积过程相关。对32 个表层沉积样进行的 Q 型聚类分析将研究区域划分为 4 个沉积地球化学区(图 5)。

其中 A 区主要分布在口外,沉积物以泥质粉砂和粉砂质泥为主,平均粒径(Mz)为7.3 Ø左右,Cu、Cr、Zn、Pb 在此处含量最高,分别达72.4、33.0、34.1、105.1 mg/L。这里的沉积物粒度较细,一般沉积物越细,比表面积越大,越易吸附重金属元素<sup>[1,5]</sup>。该区也是长江口最大浑浊带活动区<sup>[4]</sup>,频繁的盐淡水交汇、较强的絮凝作用,使得水体中高含量的细颗粒物质特别是粘土矿物沉降下来,并吸附某些金属元素:同时,适宜的水化学条件利于多种无

机和有机胶体,如 Fe-Mn 水合物、絮状物的形成[5,10],这些无机和有机胶体悬浮物通过絮凝、络合等作用,吸附了大量的金属元素。

B 区分布于研究区东部,位于陆架残留砂和混合沉积区。这里的沉积物粒度最粗,为中细砂和混合砂,且含有较多的生物碎屑,重金属元素含量很低,属生物源区。

C 区大致位于长江河口锋与羽状锋 $^{[4]}$ 之间,其沉积物平均粒径在 4.0 Ø 左右,属现代长江三角洲向陆架的过渡带,Cu、Cr、Zn、Pb 的含量介于 A 区与 B 区之间。

D区位于南北支拦门沙以内,这里长江径流作用较强,陆源重矿物如闪石类、帘石类和斜长石类等的含量较高,而重金属元素的含量相对较低。长江径流携带的陆源风化产物控制着该区的沉积物组成。

#### 2.4 底质环境评价

#### 2.4.1 现状

参照长江口区 4 种重金属元素的背景值<sup>[11]</sup>,研究区 32 个底质样品中有 25 个样品的 Pb 含量高于背景值,超标率达 78.1%, Zn 有 16 个样品的含量超过背景值,超标率达 50.0%, Cu 和 Cr 超标率分别达 34.4%和 15.6%(表 2)。

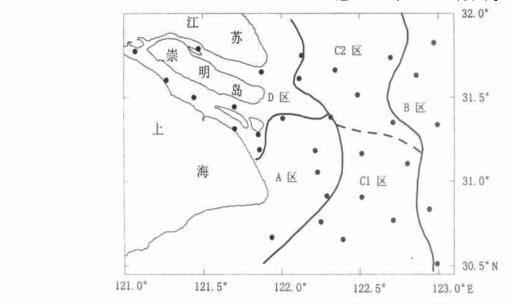


图 5 长江口沉积地球化学分区

Fig. 5 Sedimentary geochemical provinces of the Yangtze River mouth area

#### 表 2 长江口底质沉积物中重金属元素的评估

Table 2. Assessment of heavy metal elements in the bottom sediments of the Yangtze River mouth

项目	Pb	Zn	Cu	Cr
底质评价标准/ (mg/L)	20	80	30	80
最大浓度/ (mg/L)	38.1	122	56.9	88.8
最小浓度/ (mg/L)	13.2	40.6	6.7	33.7
样品数	32	32	32	32
超标数	25	16	11	5
超标率/%	78.1	50.0	34.4	15.6

#### 2.4.2 污染因子权重计算方法

以底质污染因子重金属元素 Pb、Zn、Cu 和 Cr 构造 A-U 判断矩阵:

$$p = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & Pb \\ 1/2 & 1 & 2 & 3 & Zn \\ 1/3 & 1/2 & 1 & 2 & Cu \\ 1/4 & 1/3 & 1/2 & 1 & Cr \end{bmatrix}$$

根据 A-U 判断矩阵,采用方根法求出最大特征根所对应的特征向量 W,所得特征向量即为各个评价因素的重要性排序,也就是各评价因子的权重分配。

经计算得:  $\widetilde{W}_1 = 0.466~85$ ,  $\widetilde{W}_2 = 0.277~59$ ,  $\widetilde{W}_3 = 0.160~27$ ,  $\widetilde{W}_4 = 0.095~295$ ,

于是所求判断矩阵的特征向量为:

W = (0.4668, 0.2766, 0.1603, 0.0953)

以上得到的特征向量即为所求权重。权重分配是否合理,需要对判断矩阵进行一致性检验。检验使用公式: CR = CI/RI, 其中 CR 为判断矩阵的随机一致性比率; CI 为判断矩阵的一般一致性指标,

它由下式给出 :  $CI = \frac{1}{n-1} (\max_{max} - n)$  ; RI 为判断矩阵的平均随机一致性指标,对于  $1 \longrightarrow 9$  阶判断矩阵,RI 见表 3 。

表 3 平均随机一致性指标 RI值

Table 3. RI values of average random coincidence indicator

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
RI	0.00	0.00	0.58	0.90	1.12	1.24	1.32	1.41	1.45

当 CR < 0.10 时,即认为判断矩阵具有满意的一致性 $^{[12]}$ ,说明权重的分配是合理的;否则,就要调整判断矩阵,直到取得符合的一致性的要求为止。 判断矩阵的最大特征根  $_{max} = 7.194~68^{[12]}$ ,经检 验:

$$CI = \frac{\text{max} - 4}{4 - 1} = \frac{4.7411 - 4}{3} = 0.010373, RI =$$

0.90

 $CR = \frac{CI}{RI} = \frac{0.010\ 373}{0.90} = 0.011\ 5 < 0.10$ ,表明判断矩阵具有满意的一致性,因此特征向量  $W = (0.466\ 8, 0.276\ 6, 0.160\ 3, 0.095\ 3)$ 可以作为权重向量。

上述计算结果显示,用模糊数学方法分析长江口区底质污染因子重金属元素 Pb、Zn、Cu 和 Cr,其权重分别为 0.4668、0.2766、0.1603和 0.0953,可以作为评价因子用来评价研究区的底质环境。

#### 2.4.3 污染状况

根据所测样品中 4 种重金属元素 Cu、Cr、Zn、Pb 的数据,对各沉积地球化学分区进行底质环境的多因子评价。多因子评价采用加权评价模式,即把各污染因子的质量分指数乘以各因子的权重值,再综合成底质的环境总指数进行评价。其计算式为:

$$SQJ = Wi Pi$$

其中 SQI 为底质的环境质量总指数, Wi 为第 i 个因子的权重值, Pi = (1/Ki)/(1/Ki),代表污染因子对环境质量影响程度的比重分配, Ki 为第 i 个污染因子的环境可容纳量,可由评价标准(Si)和背景值(Coi)<sup>[3,11]</sup>来计算: Ki = (Si-Coi)/Coi,由上述公式计算得下表(表 4)。

#### 表 4 长江口 4 个沉积地球化学分区 多因子评价的环境质量总指数

Table 4. Index of environmental quality assessed with multiple factors in the four sedimentary geochemical provinces

分区	A	В	С	D
SQJ	0.83	0.54	0. 68	0.71
分级	轻污染	清洁	微污染	微污染

参阅 SQJ 分级标准<sup>[11]</sup>,可看出 4 个沉积地球化学分区中,除 B 区外,皆受到不同程度的污染,尤以 A 区相对较为严重。

A 区为轻污染区,这与此区沉积物颗粒较细、絮凝作用强烈有关。长江口河口环流和底质再悬浮过程使该区具有较高的悬浮物质,从而形成一个具有较高吸附能力的吸附过滤障<sup>[10]</sup>,加之有机物的络合及各种水合物的形成,使得一些溶解相的重金属也转移到颗粒相<sup>[5,9]</sup>,进一步增加了这些污染元素的含量。这种过滤效应对系统水质起到了净化作用,

而底质却被污染了。

B 区是 4 个区中惟一清洁的区。此区海洋作用显著,重金属元素在高盐度和 pH 值下被解析 $^{[5,7]}$ ,加上潮汐和波浪的筛选,造成该区沉积物粒度较粗。口外流系和长江冲淡水的扩散趋势 $^{[4]}$ ,也是导致 B 区清洁的原因之一。

C区和 D 区均为微污染区。很明显 C 区得益于 A 区的吸附过滤障,使得重金属元素含量相对减少。D 区正是长江径流作用强烈的地带,沉积物粒度也较粗,理应所受污染小,但是由于上海市几个排污口和崇明某些乡镇企业的大量倾泄污物,造成 D 区目前这种状况。因此整个环境状况不容乐观,应高度重视保护环境,控制人为排放污染物。

### 3 结论

- (1) 长江口区重金属元素主要来源于长江径流带来的大量陆源物质,其分布主要受长江口的水动力条件和沉积作用的控制。根据这些重金属元素的含量变化,可以将长江口区划分为4个不同的沉积地球化学分区。
- (2) 沉积物粒度和盐淡水交汇导致的絮凝作用 也控制着重金属元素的分布及其化学行为,一般重 金属元素在细颗粒沉积物中相对富集。
- (3) 长江口底质环境评价结果表明,本区底质环境皆受到不同程度的污染,尤以南支口外相对较为严重。

#### 参考文献

[1] Schubel R J. The estuary as a filter for fine grained suspended

- sediments in the estuarine environment [J]. Teconical report Reld, 1983(14):310-313.
- [2] 孟 翊, 刘苍字. 长江口区沉积地球化学特征的定量研究[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 1996 (1): 73 -83.
- [3] 赵一阳. 中国海大陆架沉积物地球化学的若干模式[J]. 地质科学,1983(4):307—314.
- [4] 沈焕庭,郭成涛,朱慧芳,等.长江河口最大浑浊带的变化规律及其成因[A].海岸河口区动力、地貌、沉积过程论文集[C].北京:科学出版社,1995.78—79.
- [5] 陈 敏,陈邦林,夏福兴,等.长江口最大浑浊带悬移质、底质微量金属形态分布[J].华东师范大学学报(自然科学版), 1996(1):38—44.
- [6] Tretey J H. History of heavy metal input to Mississipi Delta sediments[J]. Estuaries, 1985, 12(2): 231—23.
- [7] Zwolsman J J. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt Estuary, South-West Netherlands[J]. Estuary Coastal and Shelf Science, 1996(43): 55—79.
- [8] Widdows J , Nasci C , Fossato V U. Effects of pollution on the scope for growth of mussels from the Venice Lagoon , Italy [J]. Marine Environmental Research , 1997 , 43:69-79.
- [9] Singh A K, Benerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of Damodar River—a tributary of the lower Ganga, India[J]. Environmental Geology, 1999, 39(1): 91—98.
- [10] Tian R, Chen J, Zhou J. Dual filtration effects of geochemical and biogeochemical processes in the Changjiang Eatuary [J]. China J. Oceanol. Limnol., 1991, 9(1): 33-43.
- [11] 吴国元. 长江河口南支南岸潮滩底质重金属污染与评价[J]. 海洋环境科学, 1994(2): 48—51.
- [12] 荩 垆. 实用模糊数学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1989, 191—206.

# GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HEAVY METAL ELEMENTS IN THE SURFACE SEDIMENTS IN THE YANGTZE RIVER ESTUARINE AREA AND EVALUATIONS OF THE BED MATERIALS

MENG Yi, LIU Cang-zi, CHENG Jiang

(State Key Laboratory of Coastal and Estuarine Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract During the consecutive cruises between 1988 and 1992, 32 surface sediment samples were collected from the Yangtze River mouth region, and the common element Al and four heavy metal elements Cu, Cr, Zn, and Pb have been analyzed in order to reveal their geochemical properties and the relationships between the sedimentary environment and the chemical elements. Based on the quantitative analysis of the four heavy metal elements and the common element Al, the hydrographic dynamics and the sedimentation are found to be the main controlling factors on the distribution of the elements. According to this result, the study area is divided into four sedimentary geochemical provinces by Q-mode cluster analysis. In addition, fussy set theory is applied to this study for evaluating the environmental quality. It has been revealed that almost the whole study area has been polluted to different degrees, and the region has a potential danger of being more seriously polluted.

Key words: geochemistry; heavy metal elements; environmental evaluation; the Yangtze River mouth

# 第五届亚洲海洋地质国际会议第2号通知

2004年1月13—18日,第五届亚洲海洋地质国际会议将在泰国曼谷 Chulalongkorn 大学举行。本届国际会议由泰国矿产资源部、泰国地下水资源部、泰国矿物燃料部、CCOP、IOC/ WESTPAC、IGCP-475 (DeltaMAP)、IGCP-476、APN (MegaDelta) 项目组共同主办,泰国 Chulalongkorn大学地质系承办。组织委员会主席为 Veerote DAORERK 先生,国际科学委员会主席是中国科学院院士汪品先教授。

- 1 会议主题:本届国际会议 DeltaMAP、MegaDelta 项目组将共同参与并组织地质旅行,共设 11 个讨论主题,它们是:
  - (1) 亚洲海洋地质发展方向;
  - (2) 亚洲大陆边缘的深海钻探;
  - (3) 亚洲海域的地质与构造;
  - (4) 青藏高原的隆升与季风气候;
  - (5) 边缘海的演化;
  - (6) 太平洋和印度洋间的通道;
  - (7) 边缘海的海陆相互作用和古海洋;
  - (8) 气候与海洋环境;
  - (9) 沉积作用与海洋沉积动力;
  - (10) 东南亚海域的油气和天然气水合物;
  - (11) 人类对海岸带的影响及可持续发展。
  - 以及"亚洲三角洲:演化和近期的变化(IGCP/APN)"。
- 2 工作语言:英语
- 3 论文摘要:大会秘书处接收摘要(MS Word 格式)的时间截止到 2003 年 12 月 1 日。
- 4 地质旅行:会后组织 2 天的地质旅行(仅限 40 人),内容为 Chao Phraya 河三角洲的海岸侵蚀和一个完整的全新世三角洲沉积序列的考察,并参观一个古老的牡蛎塔寺院等。
- 5 下榻宾馆:Miracle Grand Convention 宾馆
- 6 会议费用:注册费70美元/人;地质旅行100美元;住宿费:40美元/天/人(单人间);45美元/天/人(双人间)。
- 7 联系地址:

Secretariats of ICAMGV

Department of Geology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Bangkok 10330, Thailand

E-mail:thanawat@sc.chula.ac.th

Tel:66-(0)2-2185442

Fax:66-(0)2-2185464

(本刊)