

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2016.03.003

# 浙江近岸泥质区近 140 年来重金属元素沉积记录 及其对长江流域人类活动的响应

张振<sup>1,2,3</sup>, 刘健<sup>2,3</sup>, 陈彬<sup>2,3</sup>, 徐刚<sup>2</sup>, 仇建东<sup>2,3</sup>, 王双<sup>2</sup>

(1. 山东科技大学 地球科学与工程学院, 青岛 266590; 2. 中国地质调查局 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;  
3. 国土资源部 海洋油气资源和环境地质重点实验室, 青岛 266071)

**摘要:**对取自浙江近岸泥质区的柱状样 DZ-28 沉积物进行了粒度分析、<sup>210</sup>Pb 和 <sup>137</sup>Cs 同位素测年分析以及常量元素和重金属元素(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb 和 Zn)含量分析,并用综合污染指数和潜在生态危害指数评价了近 140 年来研究区重金属污染程度的变迁。结果表明:柱状样沉积物的平均沉积速率为 0.85 cm/a;Al、Fe、K、Mn 和 Mg 的含量与中值粒径具有相似的变化趋势,它们在 20 世纪 80 年代后含量逐渐增加,而 Si 和 Ca 则具有相反的变化趋势,这可能是由长江流域内大坝修建等一系列水利工程建设和上游水土保持工作的广泛开展所引起的;重金属元素含量在 1982 年前基本保持不变;在 1982—2005 年间均出现较大幅度增长,表明长江流域的人类活动强度在 80 年代后显著增加,导致巨量的重金属污染物被释放到长江中并被输送到研究区域,从而导致沉积物中这些元素的绝对含量明显升高;2005 年后,Cu、Cr 和 Zn 的增加趋势减缓,表明该时期内我国的环保政策等措施有效地控制了重金属污染物的排放,而 Pb 含量的增加可能与这一时期三峡大坝蓄水有关;研究区的重金属综合污染程度和潜在生态危害程度均低,表明近 140 年来研究区所面临的生态风险程度很低。近 140 年来重金属分布及演化特征与长江流域经济发展和国家环境保护政策等人类活动密切相关。

**关键词:**重金属元素;沉积速率;高分辨率沉积记录;人类活动响应;浙江近岸泥质区

**中图分类号:**P736.21 **文献标识码:**A **文章编号:**0256-1492(2016)03-0023-11

20 世纪以来,矿山的开采、金属的冶炼和加工以及化石燃料的燃烧等人类活动强度的急剧增强,导致了大量的重金属污染物释放到地表环境中<sup>[1]</sup>。相当量的人为活动产生的重金属污染物通过河流进入到近海,并随细颗粒物沉降而成为海洋沉积物的一部分。这使得海洋沉积物中重金属的来源和富集程度与人类活动的强度密切相关<sup>[2]</sup>。因而,从泥质区取得的连续沉积记录和铅、铯放射性测年相结合,能够建立近百年来重金属来源和富集程度的时间演化记录<sup>[3]</sup>,进而能够有效提取反映人类活动对海洋环境影响的信息,从而为采取有效措施进行海洋环境保护提供重要的科学依据<sup>[4-7]</sup>。

长江流域是中国经济最发达的区域之一,也是中国最早进行工业化建设的区域<sup>[8]</sup>。相当量的该

域所产生的重金属污染物输入到东海近岸海域,并最终保存在东海内陆架泥质区中。由于东海内陆架泥质区沉积环境较为稳定,沉积速率较高,这使它成为研究长江流域人类活动对东海近岸海域海洋环境影响的理想场所<sup>[9]</sup>。虽然在东海内陆架开展的重金属研究工作较多,但它们主要关注重金属在该区域的空间分布、污染程度和它们对东海内陆架环境的潜在危害,而较少涉及高分辨率重金属沉积记录方面的研究工作<sup>[10-14]</sup>。即使涉及到,其分析的重金属种类相对较少,主要集中在铅、锌、铜和镍 4 种元素<sup>[11]</sup>。本文以浙江近岸海域泥质区所取得的柱状样 DZ-28 为研究对象,测定常量元素和多种重金属元素(Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As、Hg)的含量,并结合放射性测年,重建该区域近百年来重金属来源和重金属富集程度的时间演化历史,反映长江流域人类活动的变化对浙江近岸海洋环境的影响。

## 1 区域概况

研究区紧靠东海近岸泥质区,分为长江口泥质区和浙-闽沿岸泥质区 2 个亚区,是东海陆架细颗粒物质的主要汇集区<sup>[15]</sup>。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(41330964,41306063);泰山学者工程专项经费资助;中国地质调查局地质调查项目(GZH201200506)

**作者简介:**张振(1990—),男,硕士生,研究方向为应用沉积学与盆地分析, E-mail: dzdaretowin1@126.com

**通讯作者:**刘健(1965—),研究员, E-mail: liujian0550@vip.sina.com

**收稿日期:**2015-12-17; **改回日期:**2016-03-23. 张光威编辑

### 1.1 闽-浙沿岸河流

表 1 显示了中国东海沿岸主要的 11 条入海河流的长度、流域面积、年径流量以及年入海泥沙量。由各河流所占比例看出,长江的输沙量多达 94.5%,远远大于其余河流的年入海泥沙量的总和。这使得长江成为闽-浙沿岸泥质区细颗粒物来源的主要贡献者。柱状样 DZ-28 中的沉积物的“源”主要为长江输入的物质。其余小型河流对海洋沉积通量的贡献主要体现在这些河流的河口地区沉积速率均有明显的升高<sup>[18]</sup>。

### 1.2 东海海域流系

研究区域内的海洋动力环境较为复杂,区内的东海流系主要包括台湾暖流、浙-闽沿岸流等<sup>[20]</sup>。

台湾暖流为黑潮在中国东部大陆架的重要分支,黑潮为其底层水提供来源,而表层水则来源于台湾海峡。台湾暖流发源于台湾以北的海域,流经闽-浙沿岸近海的槽状凹地继续向北,一直可达长江口外海域,约北纬 31°附近,在舟山群岛附近与长江入海径流所形成的沿岸流相汇,形成明显的锋面。台湾暖流的季节性特点非常明显,夏季较弱,冬季为强盛期。此外,台湾暖流还具有高温高盐的特点。台湾暖流流速较高,通常高于 20 cm/s,流量约为  $(1.5 \sim 3.0) \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ 。

研究区最重要的海流为闽-浙沿岸流,其主要由长江和浙江以及福建等的沿岸河流输入的淡水与东海近岸的海水混合后形成。因而,闽-浙沿岸流具有

盐度小、温度低且水温年变化幅度大等特点。此外,闽-浙沿岸流的流向和流速具有典型的季节性特征,在春夏季偏南风影响下沿岸由南向北流动,流速较快、流幅较宽,在长江口周围的平均流速为 25 cm/s,最大可达 100 cm/s。在秋冬季偏北风作用下则沿岸由北向南流动,流速为 10~15 cm/s<sup>[20-21]</sup>。

## 2 材料与方法

如图 1 所示,柱状样 DZ-28 (28.62694°N、122.3569°E)位于浙-闽沿岸泥质区的东北部,取样水深为 52.8 m。该柱状样的取样工作于 2013 年 5 月至 6 月由青岛海洋地质研究所的“业治铮”号调查船完成,样品采集使用的是 DDC-Z-2 型振动取样器。该柱状样岩性比较均一,为深褐灰色至深灰黄色黏土质粉砂,沉积物底部夹少量粉砂质线理,生物扰动中等,上部偶见贝壳碎片,未见生物扰动。

柱状样 DZ-28 上部 0~125 cm 按照 1~3 cm 间距取粒度样品 61 个,按照 4~12 cm 间距取<sup>210</sup>Pb 和<sup>137</sup>Cs 样品 14 个,按照 1~7 cm 间距取地球化学样品 20 个,以上样品均装入样品袋中密封保存待实验处理。

粒度分析采用英国 MALVERN 公司生产的 Mastersizer-2000 型激光粒度分析仪进行测试,该仪器测量范围为 0.02~2 000 μm,偏差<1%,重现性  $\Phi 50 < 1\%$ 。样品处理流程简述如下:先取沉积物样品 10~20 g,加入浓度为 6%的双氧水去除有机质,然后用 10%的稀盐酸进行浸泡,除掉碳酸盐,之后

表 1 我国东海沿岸入海河流的基本特征和入海泥沙量统计

Table 1 The essential features and the statistics of the sediments pouring into the sea from rivers in the East China Sea Coastal

| 河流名称 | 长度<br>/km | 流域面积<br>/10 <sup>4</sup> km <sup>2</sup> | 年径流量<br>/(10 <sup>8</sup> m <sup>3</sup> /a) | 年入海泥沙量<br>/(10 <sup>6</sup> t/a) | 年入海泥沙量<br>百分比/% |
|------|-----------|------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| 长江   | 6 300     | 180.9                                    | 9 282                                        | 500                              | 94.53           |
| 钱塘江  | 494       | 4.1                                      | 342                                          | 4.40                             | 0.83            |
| 甬江   | 121       | 0.43                                     | 34.5                                         | 0.36                             | 0.07            |
| 椒江   | 198       | 0.65                                     | 6.66                                         | 1.20                             | 0.23            |
| 瓯江   | 376       | 1.79                                     | 146                                          | 2.67                             | 0.50            |
| 飞云江  | 185       | 0.37                                     | 44.5                                         | 6.87                             | 1.30            |
| 鳌江   | 91.1      | 0.15                                     | 5.16                                         | 0.07                             | 0.01            |
| 闽江   | 2 872     | 6.1                                      | 536                                          | 7.50                             | 1.42            |
| 晋江   | 182       | 0.56                                     | 55.02                                        | 2.14                             | 0.40            |
| 九龙江  | 258       | 1.47                                     | 140.65                                       | 2.46                             | 0.46            |
| 合计   |           |                                          |                                              | 528.96                           | 100             |

注:表中河流数据主要来自中国海湾志、中国河流泥沙公报、水文年鉴等<sup>[16,19]</sup>。

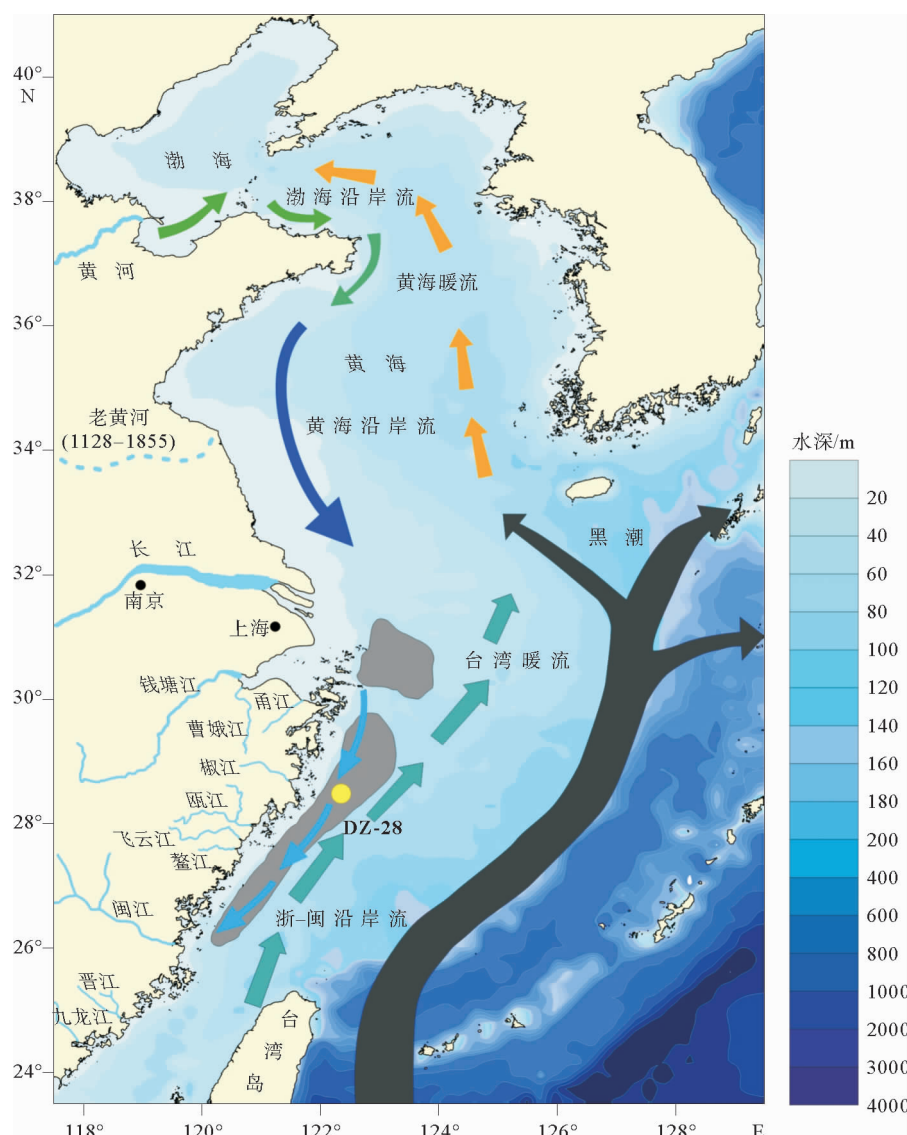


图1 中国东部海域流系与等深线图及柱状样 DZ-28 地理位置<sup>[16-17]</sup> (灰黑色区域代表泥质区)

Fig. 1 Schematic map showing the bathymetry, regional circulation pattern in the Eastern Chinese Seas<sup>[16-17]</sup>, and the geographical location of vibrocore DZ-28. (The grey black areas represent the muddy areas.)

进行洗盐,用六偏磷酸钠溶液经超声波分散后进行测试分析。

沉积物样品的 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ 的分析利用美国 CANBERRA 公司生产的 BE3830 型  $\gamma$ -能谱仪进行测定。样品处理流程简述如下:先将样品在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘干(时间约为  $24\text{ h}$ ),研磨成粉末,装入标准的测量器具内,压实并精确称量样品质量,放入密闭的铅室中测量样品的 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ 核素的比活度。用样品中总的 $^{210}\text{Pb}$ 放射性比活度减去 $^{226}\text{Ra}$ 的放射性比活度,得到过剩 $^{210}\text{Pb}$ 放射性比活度( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ),并以样品中黏土粒级组分的含量对 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 进行粒度校正,以消除粒度变化所造成的影响。

沉积物样品地球化学分析测试均在中国地质调查局青岛海洋地质研究所实验检测中心完成,样品

的质量控制工作参照《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)。所有分析项目均进行了标准样和重复样的测试,结果显示分析元素的相对误差小于  $10\%$ <sup>[22-23]</sup>。

根据 GB17378.5-2007 分析规范,沉积物样品元素分析采取相对应的分析方法:Cu、Pb、Zn 以及常量元素(Al、Fe、Mn 等)采用 X 荧光光谱分析方法(XRF)测定;Cr、Cd 采用电感耦合等离子质谱分析方法(ICP-MS)测定;As、Hg 采用原子荧光光谱分析法(AFS)测定。XRF 实验流程简述如下:将样品在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘干(时间约为  $24\text{ h}$ )后,研磨至  $250\text{ }\mu\text{m}$  以下进行上机测试分析;ICP-MS 实验流程简述如下:称取  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘干的样品  $0.05\text{ g}$  于标准器具中,加入氢氟酸和硝酸,于  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热  $48\text{ h}$ ,加入高氯酸蒸至

白烟冒尽,冷却后加入硝酸,于 120 °C 下再溶解数小时后,上机测定 Cr 和 Cd 的含量;AFS 实验流程简述如下:称取风干粉碎过筛的样品 0.25 g 于标准器具中,加入配好的混合酸并放入沸水浴中消解 1~2 h,用盐酸溶液定容,静置至澄清,加入硫脲-抗坏血酸混合溶液,用盐酸溶液定容,静置后测定 As 和 Hg 的含量。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 沉积速率

根据 $^{210}\text{Pb}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ 的测试结果(图 2),在 0~69 cm 样品中, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 的比活度随着深度的增加而呈现出指数型减少,为典型的放射性衰变带。因此,认为 69 cm 以下 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度基本恒定,为放射性本底带。依据常量初始浓度(CIC)模式<sup>[24]</sup>,对沉积物 0~69 cm 进行线性拟合,计算得到 0~69 cm 沉积物的沉积速率为 0.85 cm/a。

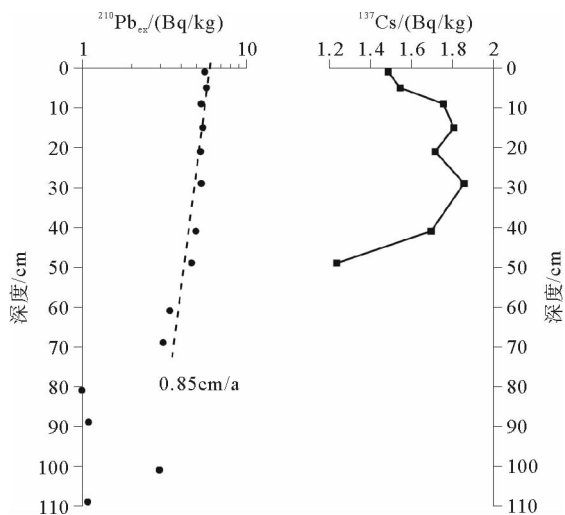


图 2 柱状样 DZ-28 沉积物 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ 比活度变化剖面  
Fig. 2 Down-core changes in  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  and  $^{137}\text{Cs}$  activities in vibrocore DZ-28

柱状样 0~69 cm 沉积物样品的 $^{137}\text{Cs}$ 比活度峰值并不明显且初始值不为零,因而,导致采用 $^{137}\text{Cs}$ 作为时间标尺计算该区域近百年来的沉积速率存在一定程度的偏差。但依据 $^{137}\text{Cs}$ 的时间标尺仍能够给出该区域沉积速率一个可靠的范围。依据 $^{137}\text{Cs}$ 的大气沉降峰值历史,计算出研究区的沉积速率为 0.7~1.0 cm/a,由 $^{210}\text{Pb}$ 得出的沉积速率处于这一区间内,表明二者具有较好的一致性。此外,我们利

用 $^{210}\text{Pb}$ 测得的沉积速率与文献[9,25]中给出的该区域的沉积速率具有较好的可比性。因而,可以认为利用 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 计算出的沉积速率较为可信。

以柱状样 DZ-28 的取样时间 2013 年为 0 cm 处的时标和测得的 0.85 cm/a 的沉积速率,按照等沉积速率推算出了各层位对应的时标年份。

#### 3.2 沉积物粒度特征

碎屑沉积物粒度变化与沉积物形成的环境关系极为密切,单个粒度参数及其组合特征是研究物质来源、水动力和沉积环境的重要方法之一。柱状样 DZ-28 沉积物 0~125 cm 的总体粒度特征如图 3 所示,沉积物的组分主要为粉砂,为 59.43%~67.23%,平均含量达 62.95%;其次为黏土,为 32.21%~41.46%,平均含量为 36.80%;砂的含量最少且变化范围小,为 0~1.32%,平均含量为 0.25%。沉积物平均粒径 7.17~7.79  $\Phi$ ,平均值为 7.52  $\Phi$ ,整体粒度变化自下而上呈变粗—变细—基本保持不变的趋势,反映出不同时期沉积环境的演变。分选系数介于 1.59~1.88 之间,平均值为 1.71,分选较差;偏度 SK 值介于 0.05~0.20 之间,平均值为 0.12,以正偏态为主;峰度 KG 值介于 0.92~1.04 之间,平均值为 0.98,样品峰态平坦,等级中等(正态),三者均为上部波动较小,而下部波动显著,反映出沉积环境的变化。本文将柱状样 DZ-28 按其粒度参数变化规律自底至顶分为 3 个阶段,并作分析比较,推测其环境演化规律。

DU3(125~36 cm): 沉积物粒径最大值为 7.79  $\Phi$ ,最小值为 7.27  $\Phi$ ,平均值为 7.50  $\Phi$ ,粉砂和黏土为主要成分,砂含量极少;分选系数最大值为 1.88,最小值为 1.59,平均值为 1.71;偏度最大值为 0.20,最小值为 0.05,平均值为 0.12;峰度最大值为 1.04,最小值为 0.93,平均值为 0.98。峰度及偏度波动范围较上部偏大;分选较差,水动力条件较弱。

DU2(36~19 cm): 沉积物粒径最大值为 7.72  $\Phi$ ,最小值为 7.17  $\Phi$ ,平均值为 7.44  $\Phi$ ,粉砂和黏土仍为主要成分,砂的含量较下部有所增加;分选系数最大值为 1.86,最小值为 1.64,平均值为 1.77;偏度最大值为 0.13,最小值为 0.07,平均值为 0.11;峰度最大值为 1.00,最小值为 0.93,平均值为 0.96。粒度自下而上逐渐变细,分选较差,表明水深增加,水动力条件较弱。

DU1(19~0 cm): 沉积物粒径最大值为 7.76  $\Phi$ ,最小值为 7.56  $\Phi$ ,平均值为 7.66  $\Phi$ ,粉砂和黏土

为主要成分,砂的含量减少,几乎为零;分选系数最大值为 1.70,最小值为 1.59,平均值为 1.64;偏度最大值为 0.16,最小值为 0.12,平均值为 0.14;峰度最大值为 1.02,最小值为 0.96,平均值为 0.99。各粒度参数波动范围较小,表明此时沉积环境较为稳定,水动力条件较弱且变化不大,对沉积物改造作用较弱。这一阶段粒度均匀变细,但变化趋势较 DU2 减缓。

综上所述,粒度组分垂向分布上在 1971 年之前变化不大;1971—1990 年间砂的含量逐渐减少,粒度整体向上变细且变化速度较快;1990 年之后粒度均匀变细且变化趋势减缓。这与长江含沙量和输沙量分别在 20 世纪 60 年代到 90 年代和 80 年代中期到 90 年代期间下降加速,但 90 年代以后含沙量和输沙量下降趋势减缓的变化规律基本吻合<sup>[26]</sup>,而长江输入的物质是研究区最主要的物质来源。1966—1979 年间,长江干流及其主要支流开始兴建大型水利工程,1980 年以来修建了葛洲坝工程,尤其是 2003 年三峡大坝正式下闸蓄水,这些水利设施对长江径流和输沙进行时空再分配,直接造成拦沙蓄水且径流变幅变小,导致含沙量和输沙量下降以及入海颗粒物的细化<sup>[27]</sup>,并在台湾暖流和浙-闽沿岸流等海流的综合作用下向南输送至研究区附近<sup>[28-29]</sup>;此外,长江流域自 20 世纪 80 年代以来开展了大量水土保持工作,减少了泥沙入江的供应量。由此看来,人类活动是导致长江入海泥沙下降和颗粒物细化的最主要因素<sup>[30-31]</sup>。研究区的水动力条件较弱,沉积物粒度变化主要受物源控制,人类活动的影响在 20 世纪 80 年代后增强。

### 3.3 常量元素深度变化曲线

柱状样 DZ-28 沉积物的常量元素深度变化曲线如图 4 所示。Al 的含量随深度的增加变化幅度不大,其中在 70 cm 以下含量基本稳定,70~36 cm 之间含量波动较大,在 36~0 cm 层位含量随深度的增加呈现减少的变化趋势。Fe、K、Mn、Mg 元素含量随深度的变化趋势与 Al 基本一致。Si 和 Ca 在 70 cm 以下含量基本稳定,其变化趋势与 Al、Fe、K、Mn 和 Mg 元素具有相反的变化规律。这主要受 Al、Fe、K、Mn 和 Mg 主要赋存在细颗粒物中而 Si 和 Ca 主要赋存在粗颗粒物中的影响。Al、Fe、K、Mn 和 Mg 的含量在 36 cm(对应时标为 1971 年)以上随粒度变细明显增加;Si、Ca 的含量在 1971 年之后随粒度变细而明显减少,其 1990 年之后的变化速度随粒度细化趋势减缓而减缓,表明以上元素含量的变化符合“元素的粒度控制律”<sup>[32]</sup>。此外,Na 和 Ti 的含量均出现不同程度的波动,但整体含量基本保持不变。

综上所述,除 Na 和 Ti 外,其余元素的垂向变化特征基本符合“元素的粒度控制律”,并且在 1971 年之后明显受粒度变细的影响,而这一时期内由于人类活动导致长江入海泥沙下降且颗粒物细化。因此,我们认为研究区主要常量元素的含量变化受人类活动的影响较为显著。

### 3.4 重金属元素深度变化曲线

柱状样 DZ-28 沉积物中重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 和 Hg 的深度变化曲线如图 5 所示。

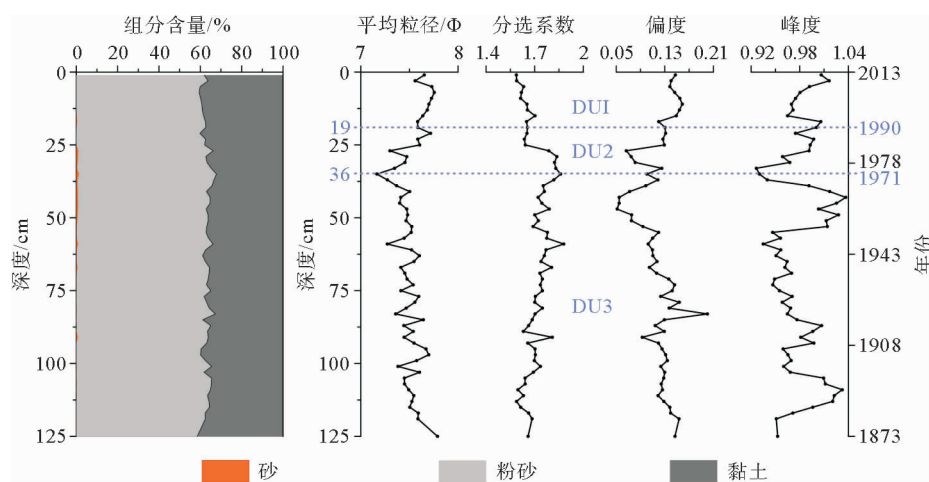


图3 柱状样 DZ-28 沉积物粒度参数分布特征(DU1-DU3:沉积单元)

Fig. 3 Down-core changes in grain-size parameters from vibrocore DZ-28. (DU1 to DU3 are depositional units.)

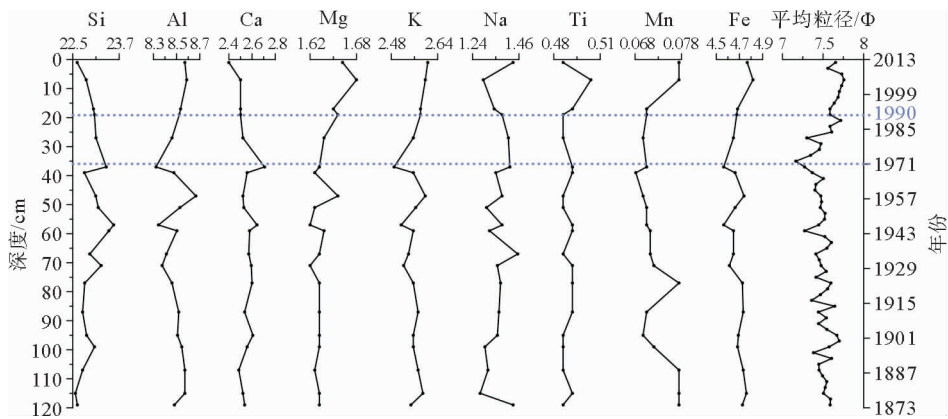


图4 柱状样 DZ-28 沉积物常量元素含量(%)随深度/时间的变化曲线

Fig. 4 Depth-time changes in contents of major elements from vibrocore DZ-28

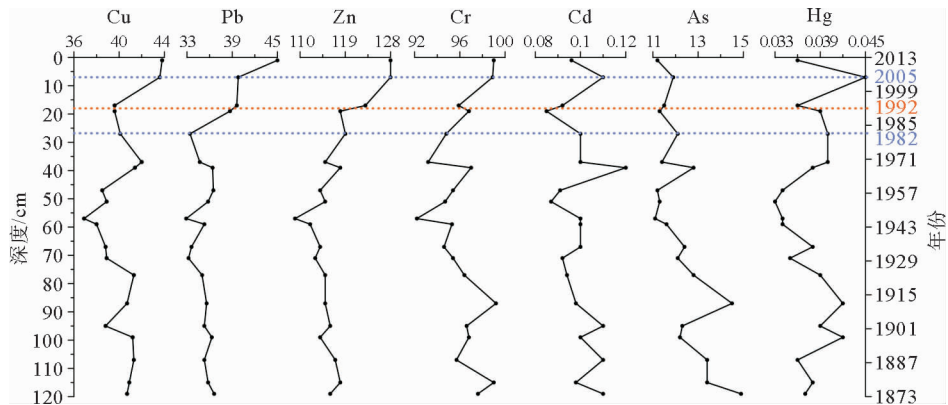


图5 柱状样 DZ-28 沉积物重金属含量(mg/kg)垂向变化特征

Fig. 5 Down-core distribution of heavy metals concentrations from vibrocore DZ-28

Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 和 Hg 的含量变化范围分别为 36.9~43.8、32.9~45、109~128、92.2~99.2、0.085~0.12、11.1~14.9、0.033~0.045 mg/kg，它们的平均值分别为 40.25、36.24、116.85、96.225、0.1、12.27、0.038 mg/kg。虽然 Pb 含量在 27 cm 以下基本不变，但在 27 cm 以上 Pb 的含量整体呈现明显增加的变化趋势。Cu、Zn 和 Cr 与 Pb 具有相似的深度变化趋势。与 Pb、Cu、Zn 和 Cr 变化趋势不同，As、Cd 和 Hg 具有与之相反的变化规律。其中，As 的含量整体呈现随深度的减少而减少的变化趋势，而 Cd 和 Hg 整体含量不变，但具有一定的波动范围。

Cu、Cr、Pb 和 Zn 元素含量在 1982 年(27 cm 处)以后明显增加，而长江流域在 20 世纪 70—80 年代以后经济发展和水利工程建设等显著加快。这种同步增加的时间变化趋势表明这些元素可能受人类活动影响显著。As、Cd 和 Hg 元素随时间的变化趋势(前者在 1982 年后含量减少而后二者在 1982 年后含量基本不变)与长江流域人类活动强度间的响

应性较差，表明这些元素受长江流域人类活动影响较小。因此，我们认为本文中 Cu、Pb、Zn、Cr 这 4 种元素可能对长江流域人类活动强度的变化较为敏感。

### 3.5 重金属绝对含量深度变化曲线对长江流域人类活动的响应

大量的研究表明重金属的含量受粒度的影响较为显著。仅仅采用沉积物重金属含量这一指标并不能有效地评价重金属受人类活动影响的程度。为减弱粒度变化所造成的影响进而定量估算研究区重金属元素受人为活动影响的程度，我们对 Cu、Pb、Zn、Cr 元素进行了归一化处理。由于 Al 元素是黏土的主要组成部分，且其来源以自然源为主，同时，Al 元素是采用最广泛的参比元素<sup>[33]</sup>，因而本文以 Al 元素为参比元素。如图 6 所示，重金属元素经 Al 校正后的垂向变化特征更加清晰，波动范围缩小，而且 Cu、Pb、Zn、Cr 元素的绝对含量在 80 年代后含量显著的增加，非常好地响应了长江流域在 20 世纪 80

年代后经济的快速发展。因而,根据 Cu、Pb、Zn、Cr 元素的绝对含量时间演化特征,我们将其大致分为如下3个阶段:

第1阶段:1982年之前。这段时期内重金属含量基本保持不变,只个别元素略有升高,虽然长江流域经济有所发展,但由于长江流域整体的经济水平相对较低,受人类活动影响相对不显著。

第2阶段:1982—2005年。Cu、Pb、Zn、Cr 元素绝对含量均呈现整体较大幅度的增加。1982—2005年,长江流域的 GDP 增加了约31倍(图6),表明了长江流域的人类活动强度在80年代以后高速增加。这导致巨量的重金属污染物被释放到长江中并被输送到研究区域,从而导致沉积物中这些元素的绝对含量明显升高。虽然 Pb 的含量在整个阶段呈现明显增加的变化趋势,但是在1992—2005年间几乎保持不变,这可能与含 Pb 汽油的禁用导致长江流域排放到长江的 Pb 污染物总量保持相对稳定有关。

第3阶段:2005—2013年。Cu、Cr 和 Zn 的绝对含量增加明显变缓,而 Pb 的绝对含量呈现明显增加的变化趋势。这反映了该时期内我国大力推行环境保护、倡导可持续发展的经济发展战略,从而有效地控制了重金属污染物的排放,导致长江输入到该海域的 Cu、Cr 和 Zn 元素量的增加显著减缓,进而导致沉积物中 Cu、Cr 和 Zn 的绝对含量增加明显变缓。而 Pb 含量的突然增加可能与2003年的三峡大坝下闸蓄水有关,三峡大坝的启用使得长江入海细颗粒物质的来源发生了改变,来自长江上游干净的泥沙减少<sup>[34]</sup>。而长江中下游含火电站排放的 Pb 污染物的泥沙在持续增加,这导致长江入海颗粒物中 Pb 绝对含量显著增加从而导致 Pb 的绝对值增加<sup>[35]</sup>。

综合来看,研究区主要重金属元素的含量变化与

不同时期的人类活动密切相关,受人为因素影响显著。

### 3.6 浙江沿岸近百年来重金属的潜在危害

本文采用瑞典学者 Hakanson 于1980年建立的潜在生态危害指数法来评价研究区的重金属污染及生态危害<sup>[36-38]</sup>。具体计算方法如下:

单个重金属污染系数(contamination factor):

$$C_i = \frac{C_i}{C_n} \quad (1)$$

式中, $C_i$ 为重金属*i*的污染系数; $C_i$ 为重金属*i*的实测浓度; $C_n$ 为重金属*i*的评价参比值。

沉积物重金属污染程度(metal pollution level):

$$C_d = \sum_i^m C_i \quad (2)$$

沉积物中多种重金属的潜在生态危害指数  $E_{RI}$  (ecological risk index)为所有重金属潜在生态危害系数的总和:

$$E_{RI} = \sum_i^m E_i = \sum_i^m T_i \cdot C_i = \sum_i^m T_i \cdot \frac{C_i}{C_n} \quad (3)$$

其中,某一区域重金属*i*的潜在生态危害系数(ecological harm coefficient):

$$E_i = T_i \cdot C_i \quad (4)$$

式中, $E_i$ 为金属*i*的潜在生态危害系数; $T_i$ 为重金属毒性响应系数(toxic response coefficient),反映重金属的毒性水平及生物对重金属污染的敏感程度,其具体数值见表2。

以工业化以前的沉积物中重金属最高值作为浙江近岸泥质区的背景值(表2),计算了柱状样 DZ-28 沉积物重金属的综合污染指数  $C_d$  以及潜在生态风险指数 RI,结果见图7。

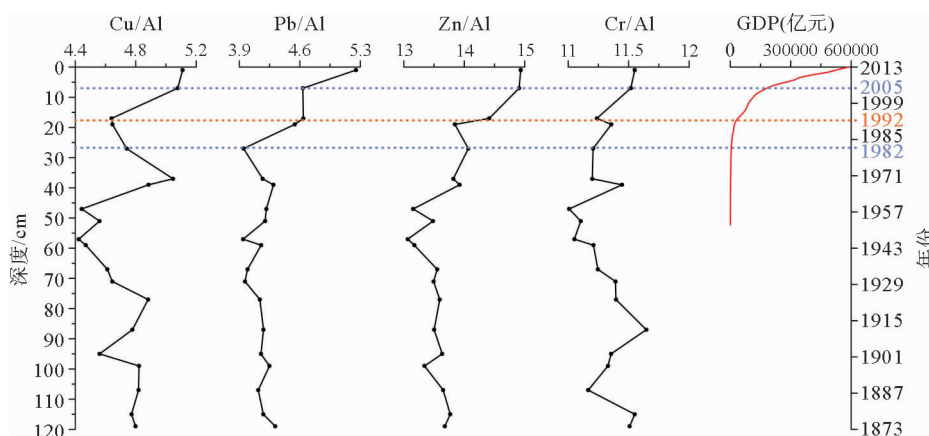


图6 Al校正后柱状样 DZ-28 沉积物重金属垂向变化特征(单位:  $\times 10^{-4}$ )

Fig. 6 Down-core distribution of aluminum-normalized heavy metals concentrations from vibrocore DZ-28(unit:  $10^{-4}$ )

由(1)一(4)式得出,柱状样 DZ-28 沉积物中各时段的综合污染指数  $C_d$  以及潜在生态风险指数 RI 的平均值分别为 4.1 和 26.6,因此,重金属综合污染指数  $C_d$  和潜在生态风险指数 RI 均分别远远低于 8 和 150。根据相关评价标准(见表 3),这表明浙江沿岸泥质区在近百年来所面临的重金属带来的潜在生态风险轻微。

表 2 重金属的背景参考值( $C_n^i$ )和毒性系数( $T_r^i$ )<sup>[37]</sup>

Table 2 Background reference values and toxicity coefficient of heavy metals<sup>[37]</sup>

| 元素               | Hg   | Cd | As | Cu | Pb | Cr | Zn  |
|------------------|------|----|----|----|----|----|-----|
| $C_n^i(10^{-6})$ | 0.25 | 1  | 15 | 50 | 70 | 90 | 175 |
| $T_r^i$          | 40   | 30 | 10 | 5  | 5  | 2  | 1   |

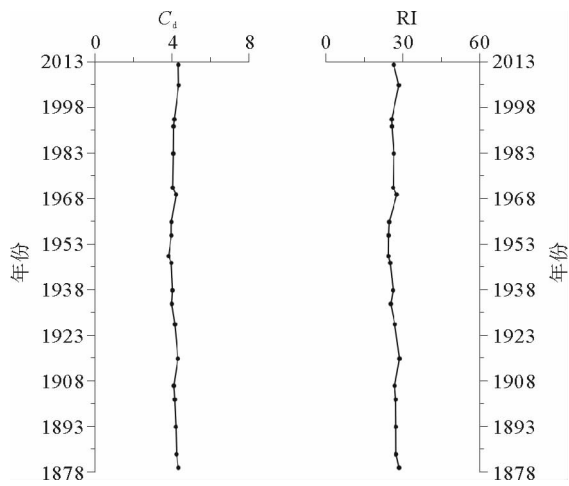


图 7 柱状样 DZ-28 沉积物中重金属综合污染指数( $C_d$ )及综合潜在生态危害指数(RI)年代变化曲线

Fig. 7 The temporal variation in the comprehensive contamination degree and the comprehensive potential ecological risk of heavy metals in vibrocore DZ-28

表 3 污染程度和潜在生态危害程度的评价指标<sup>[37]</sup>

Table 3 Evaluation indices of the contamination degree and potential ecological risk<sup>[37]</sup>

| $C_d$ | 综合污染程度 | RI      | 综合潜在生态风险程度 |
|-------|--------|---------|------------|
| <8    | 低      | <150    | 低          |
| 8~16  | 中等     | 150~300 | 中等         |
| 16~32 | 重      | 300~600 | 重          |
| ≥32   | 严重     | ≥600    | 严重         |

4 结论

(1)沉积物以黏土质粉砂为主,自下而上粒度呈

先粗后细的趋势,粒度变化受人类活动影响显著。利用 CIC 模式测得该柱状样的沉积速率为 0.85 cm/a。

(2)长江流域的大坝等水利工程建设导致的长江入海颗粒物细化,可能是 20 世纪 70 年代初期以后沉积物粒度逐渐变细,Al、Fe、K、Mn 和 Mg 含量明显增加以及 Si、Ca 含量明显减少的主要原因。而 Cu、Cr、Pb 和 Zn 含量在 80 年代初期以后与长江流域经济的同步增长,表明这些元素可能受人类活动影响显著。

(3)根据 Cu、Pb、Zn、Cr 元素的绝对含量和人类活动强度指数的时间演化特征可以将沉积记录划分为 3 个阶段:第 1 阶段(1982 年之前)重金属绝对含量基本保持不变;第 2 阶段(1982—2005 年)中各元素绝对含量以及长江流域的 GDP 值同步呈现较大幅度的增加,表明这一时期长江流域人类活动强度的显著增加可能导致了长江输入东海的重金属量显著增加;第 3 阶段(2005—2013 年),Cu、Cr 和 Zn 的绝对含量增加趋势变缓,而 Pb 的绝对含量明显增加,表明该时期内我国的环保政策等措施有效控制了重金属污染物的排放,而 Pb 含量的增加,可能与这一时期三峡大坝下闸蓄水使得来自长江中下游铅污染物含量较高的泥沙来源比例显著提高有关。

(4)综合污染指数和潜在生态危害指数法的明显低值表明了浙江近岸泥质区近百年来所面临的生态风险程度轻微。

参考文献 (References)

[1] N'Guessan Y M, Probst J L, Bur T, et al. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? [J]. Science of the Total Environment, 2009(8): 2939-2952.

[2] Pan K, Wang W X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 421: 3-16.

[3] Lin S, Hsieh I J, Huang K M, et al. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments [J]. Chemical Geology, 2002, 182(2): 377-394.

[4] Xu B, Yang X, Gu Z, et al. The trend and extent of heavy metal accumulation over last one hundred years in the Liaodong Bay, China [J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 442-446.

[5] Hao Y, Guo Z, Yang Z, et al. Tracking historical lead pollution in the coastal area adjacent to the Yangtze River Estuary using lead isotopic compositions [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 1325-1331.

[6] Shi J, Ip C C M, Zhang G, et al. Mercury profiles in sediments

- of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area of South China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1974-1979.
- [7] Mil-Homens M, Blum J, Canário J, et al. Tracing anthropogenic Hg and Pb input using stable Hg and Pb isotope ratios in sediments of the central Portuguese Margin[J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 62-71.
- [8] Guo Z, Lin T, Zhang G, et al. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 386(1): 33-41.
- [9] Liu J P, Xu K H, Li A C, et al. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea[J]. *Geomorphology*, 2007, 85(3): 208-224.
- [10] Lin S, Hsieh I J, Huang K M, et al. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2): 377-394.
- [11] Yuan C, Shi J, He B, et al. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction[J]. *Environment International*, 2004, 30(6): 769-783.
- [12] Liu S, Shi X, Liu Y, et al. Concentration distribution and assessment of heavy metals in sediments of mud area from inner continental shelf of the East China Sea[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(2): 567-579.
- [13] Yu Y, Song J, Li X, et al. Fractionation, sources and budgets of potential harmful elements in surface sediments of the East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 68(1): 157-167.
- [14] Chen B, Fan D, Li W, et al. Enrichment of heavy metals in the inner shelf mud of the East China Sea and its indication to human activity[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 90: 163-169.
- [15] 郭志刚, 杨作升, 陈致林, 等. 东海陆架泥质区沉积有机质的物源分析[J]. *地球化学*, 2001, 30(5): 416-424. [GUO Zhigang, YANG Zuosheng, CHEN Zhilin, et al. Source of sedimentary organic matter in the mud areas of the East China Sea shelf[J]. *Geochimica*, 2001, 30(5): 416-424.]
- [16] Liu J, Saito Y, Kong X, et al. Sedimentary record of environmental evolution off the Yangtze River estuary, East China Sea, during the last ~13 000 years, with special reference to the influence of the Yellow River on the Yangtze River delta during the last 600 years[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29(17): 2424-2438.
- [17] 陈彬. 中国东部海域细颗粒沉积物中重金属源汇效应和其对人类活动响应[D]. 中国海洋大学, 2014. [CHEN Bin. The "Source to Sink" of heavy metal of fine-grained sediment in Eastern Chinese Seas and its response to human activities [D]. Ocean University of China, 2014.]
- [18] 李军, 胡邦琦, 窦衍光, 等. 中国东部海域泥质沉积区现代沉积速率及其物源控制效应初探[J]. *地质论评*, 2012, 58(4): 745-756. [LI Jun, HU Bangqi, DOU Yanguang, et al. Modern sedimentation rate, budget and supply of the muddy deposits in the East China Seas[J]. *Geological Review*, 2012, 58(4): 745-756.]
- [19] 李丹. 中国东部若干入海河流水化学特征与入海通量研究[D]. 华东师范大学, 2009. [LI Dan. The study on the Hydro-Chemical Characteristics and the flux to the sea about the rivers in the East of China[D]. East China Normal University, 2009.]
- [20] 徐方建, 李安春, 黄敬利. 东海陆架浙闽沿岸泥质沉积研究进展[J]. *海洋通报*, 2012, 23(1): 97-104. [XU Fangjian, LI Anchun, HUANG Jingli. Research progress in the mud deposits along the Zhe-Min coast of the East China Sea continental shelf[J]. *Marine Science Bulletin*, 2012, 23(1): 97-104.]
- [21] 秦蕴珊. 东海地质[M]. 北京: 科学出版社, 1987. [QIN Yunshan. *Geology of the East China Sea*[M]. Beijing: Science Press, 1987.]
- [22] 徐刚, 刘健, 孔祥淮. 南黄海西部陆架区表层沉积物重金属污染评价[J]. *海洋环境科学*, 2012, 31(2): 181-185. [XU Gang, LIU Jian, KONG Xianghui. An evaluation on heavy metal contamination in surface sediment on the west South Yellow Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2012, 31(2): 181-185.]
- [23] 林曼曼, 张勇, 薛春汀, 等. 环渤海海域沉积物重金属分布特征及生态环境评价[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2013, 33(6): 41-46. [LIN Manman, ZHANG Yong, XUE Chunting, et al. Distribution pattern of heavy metals in the surface sediments of the area of Circum-Bohai Bay and ecological environment assessment[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2013, 33(6): 41-46.]
- [24] 万国江. 现代沉积的 $^{210}\text{Pb}$ 计年[J]. *第四纪研究*, 1997, 17(3): 230-239. [WAN Guojiang.  $^{210}\text{Pb}$  Dating for recent sedimentation[J]. *Quaternary Sciences*, 1997, 17(3): 230-239.]
- [25] Huh C A, Su C C. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$ [J]. *Marine Geology*, 1999, 160(1): 183-196.
- [26] 张瑞, 汪亚平, 潘少明. 近50年来长江入河口区含沙量和输沙量的变化趋势[J]. *海洋通报*, 2008, 27(2): 1-9. [ZHANG Rui, WANG Yaping, PAN Shaoming. Variations of suspended sediment concentrations and loads into the estuary area from Yangtze River in recent 50 years[J]. *Marine Science Bulletin*, 2008, 27(2): 1-9.]
- [27] Yang S L, Zhang J, Zhu J, et al. Impact of dams on Yangtze River sediment supply to the sea and delta intertidal wetland response[J]. *Journal of Geophysical Research Earth Surface*, 2005, 110(F3): 247-275.
- [28] 杨作升, 陈晓辉. 百年来长江口泥质区高分辨率沉积粒度变化及影响因素探讨[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(5): 690-699. [YANG Zuosheng, CHEN Xiaohui. Centennial high resolution records of sediment grain-size variation in the mud area off the Changjiang (Yangtze River) estuary and its influential factors [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(5): 690-699.]
- [29] 罗向欣, 杨世伦, 张文祥, 等. 近期长江口—杭州湾邻近海域

- 沉积物粒径的时空变化及其影响因素[J]. 沉积学报, 2012, 30(1): 137-147. [LUO Xiangxin, YANG Shilun, ZHANG Wenxiang, et al. Recent spatial pattern and temporal variation in sediment grain size in the inshore area adjacent to the Yangtze estuary and Hangzhou bay[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(1): 137-147.]
- [30] 戴仕宝, 杨世伦, 郜昂, 等. 近 50 年来中国主要河流入海泥沙变化[J]. 泥沙研究, 2007(2): 49-58. [DAI Shibao, YANG Shilun, GAO Ang, et al. Trend of sediment flux of main rivers in China in the past 50 years[J]. Journal of Sediment Research, 2007(2): 49-58.]
- [31] Yang S L, Milliman J D, Xu K H, et al. Downstream sedimentary and geomorphic impacts of the Three Gorges Dam on the Yangtze River[J]. Earth-Science Reviews, 2014, 138: 469-486.
- [32] 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. [ZHAO Yiyang. Some geochemical patterns of shelf sediments of the China Seas[J]. Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica), 1983(4): 307-314.]
- [33] 刘苍字, 邱佩英, 王效京. 浙南近岸带沉积物的地球化学特征[J]. 海洋通报, 1991, 10(5): 27-36. [LIU Cangzi, QIU Peiying, WANG Xiaojing. Geochemical characteristics of near-shore sediments in southern Zhejiang[J]. Marine Science Bulletin, 1991, 10(5): 27-36.]
- [34] 刘红, 何青. 长江入海泥沙的交换和输移过程——兼论泥质区的“泥库”效应[J]. 地理学报, 2011, 66(3): 291-304. [LIU Hong, HE Qing. Sediment exchange and transport processes in the Yangtze River Estuary: Concurrent discussion on the effects of sediment sink in the muddy area[J]. Acta Geographica Sinica, 2011, 66(3): 291-304.]
- [35] Song Y, Ji J, Yang Z, et al. Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River[J]. Catena, 2011, 85(1): 73-81.
- [36] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [37] 丁喜桂, 叶思源, 高宗军. 近海沉积物重金属污染评价方法[J]. 海洋地质动态, 2005, 21(8): 31-36. [DING Xigui, YE Siyuan, GAO Zongjun. Methods of heavy metal pollution evaluation for off-shore sediments[J]. Marine Geology Letters, 2005, 21(8): 31-36.]
- [38] 密蓓蓓, 蓝先洪, 张志珣, 等. 长江口外海域沉积物重金属分布特征及其环境质量评价[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(6): 47-54. [MI Beibei, LAN Xianhong, ZHANG Zhixun, et al. Distribution of heavy metals in surface sediments off Yangtze River estuary and environmental quality assessment[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2013, 33(6): 47-54.]

## DEPOSITIONAL RECORDS OF HEAVY METALS FOR THE LAST 140 YEARS IN THE ZHEJIANG COASTAL MUDDY AREA OF THE YANGTZE RIVER BASIN AND THEIR RESPONSES TO HUMAN ACTIVITIES

ZHANG Zhen<sup>1,2,3</sup>, LIU Jian<sup>2,3</sup>, CHEN Bin<sup>2,3</sup>, XU Gang<sup>2</sup>, QIU Jiandong<sup>2,3</sup>, WANG Shuang<sup>2</sup>

(1. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590;

2. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071;

3. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environment Geology, Qingdao 266071)

**Abstract:** The sediment samples of the vibrocore DZ-28 taking from the Zhejiang coastal muddy deposits are analyzed for grain-size,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  isotopic activities, concentrations of major elements and heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As, Hg) by the authors. In addition, the comprehensive contamination degree ( $C_d$ ) and potential ecological risk (RI) are adopted to evaluate heavy metals contamination in the study areas during the past  $\sim 140$  years. The sedimentation rate of the core DZ-28 is 0.85 cm/a, based on  $^{210}\text{Pb}$  dating. The contents of Al, Fe, K, Mn and Mg increase significantly since early 1980s and the grain-size shows a similar temporal distribution pattern, except the temporal variations of Si and Ca contents in an opposite trend. This may be caused by the construction of water conservation projects such as dam construction in the Yangtze River Basin and the extensive development of water and soil conservation work in the upper reaches of the river. The absolute concentration of heavy metals was nearly constant before early 1980s, and then it was substantially increased from the early 1980s to the middle 2010s, presumably due to the significant increase in heavy metals pollutants from the Yangtze River Basin. After the middle 2010s, the growth rates of absolute concentration of Cu, Cr, and Zn slow down, suggesting that the emission of heavy metals from the Yangtze River Basin has reduced likely due to the effective measures of environmental protection in China, but the Pb content remains significantly increased, possibly owing to the operation of Three George Dam (TGD). The economic risk in the study areas was minor during the last century as evidenced by the far low value of  $C_d$  and RI. Our research results demonstrate that the distribution and evolutionary characters of heavy metals during the last 140 years in the study area are closely associated with the human activities in the drainage of the Yangtze River.

**Key words:** muddy area of Zhejiang coastal; heavy metal elements; sedimentation rate; response to human activities