DOI:10.16562/j.cnki.0256-1492.2018053003

长江口地区近 1500 年以来沉积物重金属含量变化及 其对流域环境响应

何中发^{1,2},杨守业²,赵宝成¹,李晓¹,谢建磊¹,温晓华¹ 1.上海市地质调查研究院,上海 200072

2. 同济大学海洋地质国家重点实验室,上海 200092

摘要:对长江口泥质沉积区 ZK6 孔沉积物进行了粒度分析、同位素测年、8 个重金属元素(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn)含量 对比分析,综合评价了 1500 年以来沉积物粒度和重金属元素垂向变化特征,并从长江流域环境变化的角度揭示了流域人类活 动对长江口沉积物元素赋存的影响规律。研究结果显示,ZK6 孔平均沉积速率为 1.85cm/a;As、Cd 自底部到顶部表现出元 素含量一直在逐步升高的趋势;Cr 元素自底部到顶部,表现出元素含量逐步降低的趋势;Cu、Hg、Pb、Ni、Zn 元素,表现出自底 部到顶部先逐步降低后又含量升高的趋势;除 Cr 外其他几个元素自 2m 以浅含量明显升高、变幅增大。8 个重金属元素对长 江流域环境变化的响应敏感程度由高到低依次为 Cd>As>Hg>Cu>Pb>Zn>Ni>Cr。Cd、As、Hg 是长江流域特别需要加 强环境风险监控的指标,潜在的含量变化趋势应引起高度重视。

关键词:沉积物;地球化学;重金属;长江流域;环境响应;长江口

中图分类号:P736.4 文献标识码:A

Changes in heavy metal elements in the sediments from Changjiang Estuary and their environmental responses in recent 1500 years

HE Zhongfa^{1,2}, YANG Shouye², ZHAO Baocheng¹, LI Xiao¹, XIE Jianlei¹, WEN Xiaohua¹ 1.Shanghai Institute of Geological Survey, Shanghai 200072, China

2 .State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: The sediment samples of the core ZK6 taken from the coastal muddy deposits of the Yangtze Estuary are analyzed for grain-size, isotopic activities and contents of eight heavy metal elements of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn by the authors. Comprehensive evaluation of the vertical variation in grain size and the heavy metal elements are carried out for the past 1500 years. Human activities and their influence on the element distribution patterns are revealed based on environment changes. The sedimentation rate of ZK6 core is 1.85 cm/a on average. Both As and Cd show an increasing trend from bottom to top, while Cr a trend of gradual decrease. The contents of Cu, Hg, Pb, Ni and Zn elements show a decrease trend in the beginning and turn to increase later on. In addition to Cr, several other elements significantly increase from 2m upwards. The response sensitivity of 8 heavy metal elements to environmental changes in the basin range in a descending order of Cd> As>Hg>Cu> Pb>Zn>Ni>Cr. Cd, As and Hg are the alarm of the urgent need in environmental risk monitoring. In such a circumstance, special attention is required.

Key words:sediments; geochemistry; heavy metals; Yangtze River Basin; environmental response; Yangtze River Estuary

长江连接了地球上最大的大陆/高原和最大的 海洋,流域面积约180万km²,在亚洲季风气候控制 下,产生并携带巨量的泥沙,对流域生态环境和边缘 海的海洋环境产生重大影响^[1]。长江流域涉及到的 长江经济带,已发展成为我国综合实力最强、战略支 撑作用最大的区域之一,长江经济带的人口和生产 总值均超过全国的40%。长江口是世界上最大的 河口之一,陆源物质约有90%经由长江口进入东 海^[2]。在陆地径流与海水的交汇作用下,大量污染 物经吸附、絮凝、生物累积等过程,转移到沉积物中,

资助项目:中国地质调查局地质调查项目"上海市近岸海域多目标区域地球化学调查"(GZTR20060102);部市合作项目"长江三角洲海岸带综 合地质调查与监测(上海海岸带地质调查与监测预警示范)"(GZH201200506)

作者简介:何中发(1977一),男,高级工程师,主要从事地球化学、海岸带地质、城市地质等研究工作,E-mail:hellofa@126.com 收稿日期:2018-05-30;改回日期:2018-09-22. 蔡秋蓉编辑

成为长江三角洲地区生态环境的长期潜在影响因 素[3]。有资料研究表明长江流域直至北宋,仍是水 土保持较好的地区,长江流域水土流失明显是从南 宋开始的,当时大批北方移民南移,地区开发垦殖的 加快,导致了水土流失的加重[4]。而长江流域的近 现代工业活动大约起始于 150 年前的钢铁造船等早 期制造业,目前大量研究探讨了长江口及东海内陆架 水体和沉积物中重金属的分布特征、沉积通量、存在 形态、污染评价、累积与演化规律,以及常量元素、稀 土元素等与沉积环境的对应关系等^[5-22],而对近 2ka 以来百年尺度重金属元素变化规律的研究较少看到。 本文以位于长江口地区的 ZK6 孔作为研究对象,通 过重金属元素变化、粒度参数特征、测年定年分析等 方法对长江口近1500年以来沉积物重金属元素的沉 积记录进行了综合研究,并揭示了自然与人类活动双 重影响下的重金属累积变化规律。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2007年7月在长江口泥质沉积区开展了地质 钻探工作(图1),钻孔编号为ZK6(30.89685°N、 122.14752°E),水深9.5m(理论基准面),孔深 10m。采用 §127岩心管+110pvc衬管采样方法, 每个回次不超过1m,取心率为95%~100%。后期 岩心详细描述、剖样和采集工作均在金山区张堰镇 地质样品保管基地完成。按照10 cm间隔,共计采 集地球化学样品99件;按照10~15cm间隔,共计 采集粒度样品95件;现场挑选3件有代表性的贝壳 样品进行AMS¹⁴C测年。在0~2m内按照5~ 10cm间隔,采集32件样品进行²¹⁰Pb和¹³⁷Cs测年。

1.2 分析测试方法

地球化学样品分析测试按照《多目标区域地球 化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258-2014)要 求测试 As、Cd、Cu、Cr、Hg、Ni、Pb、Zn、Al₂O₃等指 标,测试工作由原国土资源部南京矿产资源监督检 测中心完成,其中 As、Hg 采用原子荧光法(AFS), Cr、Ni、Pb、Zn、Al₂O₃采用 X 荧光光谱法(XRF), Cd采用石墨炉原子吸收法。测试用到的 GBW 标 准物质的准确度和精密度控制均满足规范要求,相 对标准偏差(RSD)均小于 5%,分析结果数据可 靠。



图 1 研究区采样站位分布图 Fig.1 Location of Yangtze Estuary and sampling stations

粒度分析测试由华东师范大学河口海岸国家重 点实验室完成,所用仪器为美国 Coulter 公司 LS13320型激光粒度仪。AMS¹⁴C测年样品由中国 科学院广州地球化学研究所 AMS¹⁴C制样实验室 和北京大学核物理与核技术国家重点实验室联合完 成。²¹⁰ Pb 和¹³⁷ Cs 测试项目在华东师范大学河口海 岸国家重点实验室进行,样品预处理方法为:每个样 品称取 10g 左右的湿样,在高温 105℃烘干后,放入 干燥器。再称取 6~7g 左右干样研磨,过 100 目孔 筛去除植物根茎,将研磨后的干样放入测试管中,开 口封蜡,放置 3 个星期,以使放射能量平衡。3 周 后,使用美国 EG&GORTEC 公司生产的高纯锗井 型探头(GWL-120210-S)进行放射性同位素测量。

2 结果与讨论

2.1 沉积速率与年代特征

 $0\sim1.85m, 黄灰色泥夹深灰色粉砂纹层, 纹层 mm 级, 1m 以下纹层密集, 且多见虫孔, 粉砂中常见 贝壳碎片; 1.85~10m, 灰色泥夹深灰色粉砂纹层, 5.9~6.05 和 8~8.2m 为较均质泥, 多细小气孔, 6.05~7.6m 粉砂纹层密集, 粉砂中多贝壳碎片, 见 数层贝壳碎片薄层。4.42、7.57、和 9.7m 的贝壳校 正年龄分别为(630±27)、(1340±33)、(1430±24) aBP, 据此推测本孔沉积物的年龄为约 1500 aBP。本批样品由于测试获得的¹³⁷ Cs 浓度较低, 因此, 在 进行沉积速率计算时, 只采用了²¹⁰ Pb 测试结果, 依$

据常量初始浓度 CIC 模式对沉积物 0~2m 进行线 性拟合,得到 2m 以浅沉积速率约为 1.85cm/a(图 2)。





2.2 沉积物粒度特征

ZK6 孔,位于南汇边滩前缘,近百年以来平均 沉积速率为 1.85cm/a,全孔为近 1500 年来沉积。 沉积物粒度波动大且频繁,整体可分为 4 层(自下而 上,分别为层 1、2、3、4,表 1、图 3):

层1为7.6~10m,沉积物总体较稳定,黏土含

量 24.5%~44.4%,粉砂含量 52.54%~70.09%, 砂含量 0~16.2%,平均粒径、中值粒径分别是 4.92 ~6.94、6.09~7.69Φ。

层 2 为 4.8~7.6m, 沉积物又有所变粗, 黏土含 量降至 13.7%~46%, 粉砂略有上升, 为 50.95%~ 77.13%, 砂含量为 0.28%~11.1%, 平均粒径、中 值粒径分别是 4.93~6.5、5.22~7.78Φ。

层 3 为 2.0~4.8m,沉积物变细,黏土含量上升 为 15.6%~47.1%,粉砂含量为 51.4%~64.54%, 砂含量降为 0~26.30%,平均粒径、中值粒径分别 为 4.50~7.09 和 5.35~7.84Φ。

层 4 为 0~2.0m,为近百年来沉积,沉积物粒度 总体为全孔最粗,黏土含量 15.5%~44.4%,粉砂 含量 41.9%~65.75%,砂含量 0.71%~42.6%,平 均粒 径和中值粒 径分别是 4.15~6.88、4.23~ 7.71Φ。

另外从不同粒级沉积物对元素含量的影响来看 (表 2),黏土含量对 8 个元素均有正的吸附促进作 用,其中与 Pb、Zn 具有正相关性。粉砂含量对 8 个 元素均具有负相关性,相关性由强到弱依次为 As、 Cu、Pb、Cd、Cr、Hg、Ni、Zn。砂含量对 8 个元素相 关性不明显。平均粒径和中值粒径与重金属含量相 关性不明显。重金属元素含量与粒度的相关统计参 数相关性较复杂,不同粒级范围结果可能完全不一 样^[6]。

	表 1	沉积物粒度参数统i	<i>†</i>
Fable 1	Grai	n size parameters for	Core ZK6

				1				
分层	参数	黏土	粉砂	砂	平均粒径/	平均粒径/	中值粒径/	中值粒径/
		$(<4\mu m)$	$(4\sim 63 \mu m)$	$(63 \sim 2000 \mu m)$	$\mu \mathrm{m}$	Φ	/ 中値粒径/ 中値粒径/ μm Φ 12.07 6.69 53.24 7.71 4.76 4.23 7.74 7.13 24.45 7.84 4.36 5.35 11.21 6.63 26.76 7.78 4.55 5.22 8.42 6.96 14.65 7.69	
	算术平均值	32.49	58.08	9.43	22.24	5.66	12.07	6.69
4	最大值	44.40	65.75	42.60	56.21	6.88	53.24	7.71
	最小值	15.50	41.90	0.71	8.48	4.15	4.76	4.23
	算术平均值	36.09	58.31	5.60	16.88	6.05	7.74	7.13
3	最大值	47.10	64.54	26.30	44.18	7.09	24.45	7.84
	最小值	15.60	51.40	0.00	7.36	4.50	4.36	5.35
	算术平均值	29.63	64.60	5.77	20.20	5.70	11.21	6.63
2	最大值	46.00	77.13	11.10	32.70	6.50	26.76	7.78
	最小值	13.70	50.95	0.28	11.03	4.93	4.55	5.22
1	算术平均值	33.35	59.84	6.81	19.79	5.75	8.42	6.96
	最大值	44.40	70.09	16.20	32.95	6.94	14.65	7.69
	最小值	24.50	52.54	0.00	8.15	4.92	4.84	6.09



图 3 ZK6 孔沉积物粒度垂向分布特征 Fig.3 Vertical distribution patterns of grain size parameters for Core ZK6

表 2 ZK6 孔重金属元素与粒度相关参数相关性

Table 2 Relationship between heavy metals and grain size parameters for Core ZK6

	Δ	C J	C.	C	I.L.,	NI:	DL	7	赤 上	彩动	Tab	亚扬粒汉	山店砦公
	AS	Ca	Cr	Cu	пg	INI	ΓD	Zn	和上	彻眇	IJ	十均杠任	中 祖枢在
As	1												
Cd	0.83 * *	1											
Cr	-0.01	0.05	1										
Cu	0.67 * *	0.77 * *	0.53 * *	1									
Hg	0.53 * *	0.64 * *	0.11	0.58 * *	1								
Ni	0.07	0.13	0.90 * *	0.63 * *	0.12	1							
Pb	0.33 * *	0.34 * *	0.70**	0.67 * *	0.25 *	0.73 * *	1						
Zn	0.06	0.13	0.92 * *	0.62 * *	0.12	0.97 * *	0.76 * *	1					
黏土	0.19	0.14	0.18	0.16	0.07	0.20	0.22 *	0.21 *	1				
粉砂	-0.39**	-0.30**	-0.28**	-0.35 * *	-0.27**	-0.25 *	-0.35 * *	-0.25 *	-0.58**	1			
砂	0.14	0.11	0.05	0.14	0.17	-0.01	0.06	-0.02	-0.66**	-0.23 *	1		
平均粒径	0.09	0.09	0.09	0.07	0.01	0.150	0.14	0.15	0.86 * *	-0.20	-0.85 * *	1	
中值粒径	0.07	0.03	0.16	0.05	-0.02	0.18	0.16	0.19	0.97 * *	-0.43 * *	-0.76 * *	0.86 * *	1

注: * * 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; N=95.

2.3 重金属元素垂向分布特征

ZK6 孔沉积物重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Hg、 Ni、Pb、Zn 在垂向上的含量变化如图 4、图 5、表 3 所 示,其对应的含量变化范围分别为 8~14.9、0.076 ~0.18、81.1~109、24.2~46.5、0.04~0.075、36.6 ~53、23.4~36.5、79.9~117mg/kg,对应的平均含 量分别为10.73、0.107、96.6、32.5、0.052、45.8、28.9、 100.6mg/kg。







	Table 3 Statistics of heavy metal content for Core ZK6										
分层	参数	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
	算术平均值	12.69	0.14	94.98	36.91	0.063	45.04	29.64	98.72		
4	最大值	14.9	0.18	104	46.5	0.075	52.7	36.5	117		
	最小值	9.35	0.1	81.1	27.9	0.044	36.6	25.5	79.9		
	算术平均值	11.35	0.11	95.16	31.34	0.053	44.43	28.67	97.34		
3	最大值	13.4	0.13	102	35.5	0.06	49.3	34	107		
	最小值	9.91	0.084	88.5	25.1	0.046	37.8	23.4	81.9		
	算术平均值	9.94	0.10	95.75	31.26	0.047	45.79	28.36	100.66		
2	最大值	11.7	0.11	102	34.6	0.056	50.3	33.5	110		
	最小值	8.08	0.076	88.8	24.2	0.04	39	25.6	88.6		
	算术平均值	9.36	0.09	100.70	31.72	0.051	48.18	29.38	105.82		
1	最大值	10.4	0.1	109	35.4	0.1	53	33.6	117		
	最小值	8	0.079	91.6	27.8	0.045	42.4	24.8	95.3		

表 3 沉积物重金属含量参数统计

8 个重金属元素在垂向上的总体含量变化特征 表现为:As、Cd 自深部到浅部,表现出元素含量一 直在逐步升高的趋势;Cr 元素自深部到浅部,表现 出元素含量逐步降低的趋势;Cu、Hg、Pb 元素,表现 出自层1到层2为逐步降低,然后自层3到层4为 含量升高的趋势;Ni、Zn 元素,表现出含量自层1到 层3为逐步降低,然后层4再逐步升高的规律。经 Al 元素粒度校正后,Ni、Pb、Zn 元素在层4含量升 高的趋势更为明显。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn

元素全孔最大值、最小值对应的采样深度分别为 1.55、9.15,1.55、5.25,9.95、0.85,0.35、5.65, 0.65、5.65,9.65、0.85,1.55、2.15,9.85、0.85m,其 中As、Cd、Cu、Hg、Pb含量最大值均出现在2m以 浅,而Cu、Hg含量最大值则为1m以浅。Cr、Ni、Zn 等3元素含量最大值主要出现在钻孔底部9.5~ 10m段(表4)。所有元素自2m以浅含量明显升 高、变幅增大,并在1m左右有个沉积突变,对应的 采样深度为80~90cm。

表 4 ZK6 孔沉积物重金属全孔含量最大、最小值深度统计

Table 4 Statistics of maximum and minimum depth of heavy metals for Core ZK6

统计参数	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
算术平均值/(mg/kg)	10.73	0.107	96.6	32.5	0.053	45.8	28.9	100.6
最大值/(mg/kg)	14.9	0.18	109	46.5	0.075	53	36.5	117
最小值/(mg/kg)	8	0.076	81.1	24.2	0.04	36.6	23.4	79.9
最大值采样深度/m	1.55	1.55	9.95	0.35	0.65	9.65	1.55	9.85
最小值采样深度/m	9.15	5.25	0.85	5.65	5.65	0.85	2.15	0.85

2.4 影响因素分析

2.4.1 河口三角洲演化

河口区表层沉积物微量元素主要受地貌条件和 沉积物粒径所控制,这种现象在珠江口、长江口、黄 河口表层沉积物都有表现,河口地区的元素组成也 反映了流域化学风化,河口全新世地层中元素分布 与沉积环境变化有关^[16,17,21,22]。ZK6 孔所在位置为 长江口的一个沉积中心,该钻孔反映了近 1.5ka 以 来元素的组成、分布在气候控制下的源区化学风化 和三角洲快速向河口推进过程中陆源碎屑物质的输 入、河海相互作用发生的变化。自10~2m,As、Cd、 Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn等元素含量变化幅度较小, 其中As、Cd元素为含量逐步升高,Cr、Ni、Zn元素 含量逐步降低,Cu、Hg、Pb元素表现为先降后升的 趋势。河口三角洲的演化规律对ZK6孔元素含量 变化影响较大,ZK6孔自底部到顶部沉积过程中, 其位置距离长江口顶端的距离在发生逐步的靠近, 反映出的元素含量变化为一致的变化趋势,比如一 直升高或降低。另外有研究表明长江口不同沉积物 环境对沉积物重金属的含量与形态都有一定影 响^[15],长江口地区表层沉积物重金属残渣态占比由 高到低依次为 Cr (85.7%)、Ni (80.7%)、Zn (72.0%), As(68.1%), Cu(55.7%), Pb(48.2%), Hg(45.3%)、Cd(26.0%)^[15]。残渣态占比最高的 Cr、Ni、Zn 元素含量逐步降低, As、Cd 元素含量逐 步升高。2m 以浅沉积物粒径突然变粗,这与长江 主泓从北支转入南支有直接关系,长江携带的粗颗 粒物质在长江口地区经南支入海,粗颗粒物质沉积 加剧。因此,河口三角洲的演化、沉积环境变化是影 响元素含量变化的重要因素之一。长江自14至18 世纪主泓一直由北支入海,表现为三角洲不断向海 进积,沉积中心不断东移和南移。19世纪开始主泓 逐步改走南支入海[23.24],根据沉积速率测算孔深 2m 处对应的时间大致为 1899 年前后,因此,长江 主泓改走南支是 ZK6 孔自 2m 开始沉积物突然变 粗的主要原因之一,也是控制沉积物重金属元素变 化的重要因素之一。

2.4.2 人类活动影响

人类活动的影响主要体现在 3 个方面,一是历 史时期过度的垦荒引起较严重的生态失控,比如森 林砍伐、围湖造田等引发的水土流失、河湖淤塞 等^[4];二是流域内开发建设的各类水利工程,其中以 支流和径流大坝的修建相对影响较大,主要表现为 河流径流量与泥沙运移量的运移规律变化;三是由 于大规模的"三废"的排放,通过流域内河流的输送, 在长江口地区逐步累积。自 10~2m,8 个元素含量 总体变幅不大,按照各自的趋势在增加或者减少,这 期间元素含量的变化更多的是与流域内人类活动的 恳荒有关。自 2m 以浅,8 个元素都表现出含量相 对升高、降低、升高、再逐步降低的趋势,这是人类活 动多重因素共同作用的结果,其中长江口河势的演 化和变化,进一步增加了元素规律的成因揭示难度。

2.5 重金属及沉积环境对流域环境变化响应

2.5.1 1500 年以来总体响应

由测年数据可知, ZK6 孔揭示了近 1500 年以 来的沉积环境变化,历史时期长江流域南北文化的 交融、流域的垦荒和开发以及近现代的工业活动,都 对长江流域环境产生了一定的影响,进而可能会在 长江口留下沉积记录。从层 1 到层 4 沉积物平均粒 径分别为 19.79、20.20、16.88、22.24μm,层 4 平均 粒径最粗,层 3 平均粒径最细。从层 1 到层 2 平均

粒径由 19.79μm 变化到 20.20μm,粒径自孔底 10m 到 4.8m 有略微变粗的趋势。层 1 为 10~7.6m,对 应的年代为 507-650AD, 对应历史上南朝至唐代 早期。层 2 为 7.6~4.8m, 对应的年代为 650-1233AD,对应历史上唐代早期至南宋。有成果研究 表明,自三国时长江中下游地区的区域开发进程已 呈现明显加快的趋势。从东晋、南北朝到隋、唐、宋 时期的九百多年间,北方的多年战乱导致大量人口 朝南迁徙,南方的人口数量明显大增,迁徙居民纷纷 转向丘陵山区开荒种地,从而促进了长江流域山区 的开发^[4]。同时长江三角洲与我国东部地区又存在 中世纪暖期[25]。综上因素,长江流域自南朝以来随 着人类活动的逐步增强,同时加上气候的相对暖湿, 长江流域来沙增多,长江三角洲向海进积增强,对应 ZK6 孔的响应为沉积物粒径略微变粗,主要为粉砂 粒径沉积物占比增加,黏土粒级和砂粒级沉积物占 比减少。这期间自层1到层2重金属元素对应的变 化为 As 元素平均值增加 6.20%、Cd 元素平均值 增加 11.11%、Cr 元素平均值减少 4.92%、Cu 元素 平均值减少 1.45%、Hg 元素平均值减少 7.84%、 Ni元素平均值减少 4.96%、Pb 元素平均值减少 3.47%、Zn元素平均值减少4.88%。

层 3 为 4.8~2.0m, 对应的年代为 1233-1899 AD,对应历史上的南宋至清朝末期,沉积物粒径全 孔最细。黏土粒级沉积物占比增大,粉砂和砂粒级 沉积物占比减小。另有研究成果认为公元12世纪 是一个明显的转折期,即在这之前为相对湿润期,在 这之后为相对干燥期[26]。因此,这期间沉积物粒径 变细的主要原因与气候变化有关系,干燥的气候导 致流域降水减少,这是沉积物粒径变细的主要原因。 另外自南宋开始,当时大批北方移民南移,地区开发 垦殖加快,导致了水土流失的加重^[4]。自层2到层 3,这期间重金属元素对应的变化为 As 元素平均值 增加 14.19%、Cd 元素平均值增加 10%、Cr 元素平 均值减少 0.62%、Cu 元素平均值增加 0.26%、Hg 元素平均值增加 12.77%、Ni 元素平均值减少 2.97%、Pb元素平均值增加1.09%、Zn元素平均值 减少3.30%。

层 4 为 2.0m 以浅,对应的年代为 1899 AD 以 来,对应历史上的清朝末期以来,沉积物粒径全孔最 粗,主要表现为砂级沉积物含量的明显升高。自层 3 到层 4,沉积物粒径总体变粗,黏土粒级沉积物占 比减少,粉砂粒级沉积物变化不大,砂级沉积物占比 明显增大,这期间自层 3 到层 4 重金属元素对应的 变化为 As 元素平均值增加 11.81%、Cd 元素平均 值增加 27.27%、Cr 元素平均值减少 0.19%、Cu 元 素平均值增加 17.77%、Hg 元素平均值增加 18.87%、Ni 元素平均值增加 1.37%、Pb 元素平均 值增加 3.38%、Zn 元素平均值增加 1.42%。重金 属元素的含量升高,流域人类活动的加剧是重要原 因,自晚清以来长江流域开始的近现代工业的发展 也是一个不容忽视的因素,另外长江入海主泓的南 移也是一个重要原因之一。

另据中国水系沉积物元素地球化学系列背景 值^[27],与长江流域相关的构造单元水系沉积物类别 包括滇藏造山系和扬子准地台,其中滇藏造山系水 系沉积物 8 个重金属元素的 RCC(区域浓集系数) 值分 别为 As(1.56)、Cd(1.36)、Cr(1.07)、Cu (1.01)、Hg(0.85)、Ni(1.16)、Pb(0.98)、Zn (1.09),强烈富集(RCC>1.3)的指标由高到低为 As、Cd。扬子准地台水系沉积物 8 个重金属元素的 RCC 值分别为 As(1.13)、Cd(1.59)、Cr(1.26)、Cu (1.24)、Hg(2.04)、Ni(1.34)、Pb(1.15)、Zn (1.18),强烈富集的指标由高到低为 Hg、Cd、Ni。

长江口主要涉及到长江流域和钱塘江流域的沉 积物来源,与之相关的成矿带主要包括西南三江成 矿带、川滇黔相邻成矿区、湘西鄂西成矿带、长江中 下游成矿带、钦杭成矿带等。其中西南三江成矿带 水系沉积物 8 个重金属元素的 RCC 值分别为 As (1.46), Cd (1.36), Cr (1.10), Cu (1.16), Hg (1.15)、Ni(1.20)、Pb(1.06)、Zn(1.10),强烈富集 的指标由高到低为 As、Cd;川滇黔相邻成矿区水系 沉积物 8 个重金属元素的 RCC 值分别为 As (0.80), Cd (1.82), Cr (1.55), Cu (2.19), Hg (1.50)、Ni(1.77)、Pb(1.12)、Zn(1.36),强烈富集 的指标由高到低为 Cu、Ni、Cd、Cr、Hg、Zn;湘西鄂 西成矿带水系沉积物 8 个重金属元素的 RCC 值分 别为 As(1.38)、Cd(2.13)、Cr(1.36)、Cu(1.35)、 Hg(2.65)、Ni(1.47)、Pb(1.18)、Zn(1.22),强烈富 集的指标由高到低为 Hg、Cd、Ni、As、Cr、Cu;长江 中下游成矿带水系沉积物 8 个重金属元素的 RCC 值分别为 As(1.17)、Cd(1.09)、Cr(1.18)、Cu (1.18), Hg (2.27), Ni (1.17), Pb (1.15), Zn (0.99),强烈富集的指标主要为 Hg;钦杭成矿带水 系沉积物 8 个重金属元素的 RCC 值分别为 As (1.48), Cd (1.27), Cr (1.03), Cu (1.05), Hg (2.69)、Ni(1.02)、Pb(1.15)、Zn(0.96),强烈富集 的指标由高到低为 Hg、As。

从长江流域相关的水系沉积物基准值调查对比 可知,8个重金属元素的 RCC 值大多大于 1.0,表明 长江流域的许多地区水系沉积物重金属元素本底值 高于全国本底值,其中强烈富集出现最多的指标主 要为 Cd、As、Hg。ZK6 孔自底部到顶部 Cd、As 2 个指标含量处于逐步升高的趋势,这与流域内许多 地方富集 Cd、As 有很大关系。Hg、Cu、Pb 自层 2 开始含量呈现逐步升高的趋势,表明这 3 个指标开 始逐步响应人类活动的影响。Ni、Zn 2 个指标含量 表现出自层 1 到层 3 降低、层 4 又升高的规律,以及 Cr 指标含量表现出自层 1 到层 4 一直逐步降低的 规律,这一方面与长江流域这 3 个指标富集区域不 多有关,另外也与这 3 个元素的残渣态占比含量较 高有一定关系。因此,8 个重金属元素对长江流域 环境变化的响应敏感程度由高到低依次为 Cd>As >Hg>Cu>Pb>Zn>Ni>Cr。

2.5.2 近百年来重金属含量变化与流域环境响应

自 2m 以浅 8 个重金属元素除 Cr 外,其他 7 个 指标 总体表现出含量突然升高的趋势,同时在 1.55、0.85、0.35m 存在阶段高含量点或低含量点。 经粒度校正后,1.55、0.85 的阶段高含量点和低含 量点依旧明显,0.35m 的阶段极值点已经不明显。 其中 2.0~1.55m,8 个元素均表现出含量升高的趋势,其中 As、Cd、Pb 的含量在 1.55m 处达到全孔最 大值。1.55~0.85m,8 个元素均表现出含量降低 的趋势,其中 Cr、Ni、Zn 的含量在 0.85m 处达到全 孔最小值。0.85m 以浅,8 个元素均表现出含量升 高的趋势,其中 Hg 元素在升高期间有减少的波动, Cu 的含量在 0.35m 处达到全孔最大值。0.35m 以 浅,Cu、Zn、Ni、Cr、As、Cd、Hg、Pb 均表现出高位 波动的趋势。

因采样间隔为 10 cm,样品代表 10 cm 长岩心的 混合样品,1.55 m 对应的时间大约为 1921—1926 年,0.85 m 对应的时间大约为 1958—1964 年, 0.35 m 对应的时间大约为 1985—1991 年。自 2.0 m 以浅,沉积物粒径突然变大,这与长江主泓由 北支改走南支有很大关系,同时近现代工业的逐步 开展也是一个重要原因。在人类活动方面清朝末年 自太平天国运动结束后长江流域人口又恢复迅猛增 长的趋势,进一步加大了对流域环境的影响,推测这 是 2.0 m 以来重金属元素突然升高的主要原因之 一。自 1926 年以来直到建国初期,长江流域先后经 历了北伐战争、抗日战争、解放战争等,多年的战乱 对流域内的人口数量、人类活动强度、工业生产等都 带来了一定影响,据推测相应的影响表现为 1.55~ 0.85 m 重金属元素含量阶段下降的趋势。自 0.85m 重金属元素含量达到阶段低点开始,重金属 元素又恢复出增长的趋势,并呈现出高位波动的态 势,这与长江流域的大规模开发建设有一定关系。 虽然自 20世纪 80年代以来,国家逐步加强了流域 水土流失以及环境治理,加大了环境保护的力度,但 0.35m 以浅沉积物重金属含量仍旧处于全孔的阶 段高点,因此,长江流域的环境保护工作还需继续加 强。

3 结论

(1) ZK6 孔沉积物总体以黏土质粉砂为主,沉 积物粒径呈现自底部到顶部先变粗、再变细、再变粗 的趋势,粒度变化规律与长江流域人类活动以及长 江口三角洲演化有关,全孔平均沉积速率为 1.85cm/a。

(2) 8 个重金属元素垂向变化规律为: As、Cd 自深部到浅部表现出元素含量一直在逐步升高的趋 势; Cr 元素自深部到浅部,表现出元素含量逐步降 低的趋势; Cu、Hg、Pb 元素,表现出自层1到层2为 逐步降低,然后自层3到层4为含量升高的趋势; Ni、Zn 元素,表现出含量自层1到层3为逐步降低, 然后层4再逐步升高的规律。除 Cr 外,其他元素自 2m 以浅含量明显升高、变幅增大。自层1到层4, 平均含量增长幅度最快的元素为 Cd,其次为 As。 自层2 到层4,平均含量增长幅度最快的元素为 Hg,其次为 Cu、Pb。

(3)长江流域不少地区水系沉积物富集 Cd、 As、Hg 等元素,是 ZK6 孔沉积物 As、Cd 等指标持 续升高的主要原因之一,8 个重金属元素对长江流 域环境变化的响应敏感程度由高到低依次为 Cd> As>Hg>Cu>Pb>Zn>Ni>Cr。Cd、As、Hg 是 长江流域特别需要加强环境风险监控的指标。

(4)流域内气候变化、流域内水系沉积物重金 属元素的本底值以及形态组成特征是 ZK6 孔沉积 物重金属元素含量变化的首要影响因素。人类活动 引发的水土流失加剧、工农业污染等是第二影响因 素。1500 年以来长江口河势的变化,尤其是主泓的 摆动和变迁,是第三影响因素,同时也进一步加剧了 元素含量变化规律的复杂性。

目前 ZK6 孔重金属元素的平均含量还未达到 污染的程度,但是其潜在的含量变化趋势应引起高 度重视。长江流域全流域的水土流失整治、环境保 护治理等举措,不仅对长江流域意义重大,而且对长 江口地区沉积环境的保护也意义非凡。

参考文献(References)

- [1] 郑洪波,魏晓椿,王平,等.长江的前世今生[J].中国科学:地球 科学,2017,47(4):385-393.[ZHENG Hongbo,WEI Xiaochun, WANG Ping, et al. Geological evolution of the Yangtze River (in Chinese) [J]. Scientia Sinica Terrae, 2017, 47(4):385-393.]
- [2] 王岚,张桂玲,孙明爽,等.春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N₂O的分布和海-气交换通量[J].环境科学,2014,35(12): 4502-4510.[WANG Lan,ZHANG Guiling,SUN Mingshuang, et al.Distributions and air-sea fluxes of dissolved nitrous oxide in the Yangtze River estuary and its adjacent marine area in spring and summer[J]. Environmental Science,2014,35(12): 4502-4510.]
- [3] 方明,吴友军,刘红,等.长江口沉积物重金属的分布、来源及潜在生态风险评价[J].环境科学学报,2013,33(2):563-569.
 [FANG Ming, WU Youjun, LIU Hong, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of the Yangtze River estuary[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2013,33(2):563-569.]
- [4] 刘沛林.历史上人类活动对长江流域水灾的影响[J].北京大学 学报:哲学社会科学版,1998,35(6):144-151.[LIU Peilin. The impact of human activities on flood in the Yangtze River basin in history[J].Journal of Peking University(Humanities and Social Sciences),1998,35(6):144-151.]
- [5] 肖尚斌,李安春,蒋富清,等.近2ka来东海内陆架泥质沉积物 地球化学特征[J].地球化学,2005,34(6):595-604.[XIAO Shangbin,LI Anchun,JIANG Fuqing, et al.Geochemical characteristics of recent 2 ka mud on the inner shelf of the East China Sea[J].Geochimica, 2005,34(6):595-604.]
- [6] 何中发.上海市近岸海域表层沉积物类型与元素丰度相关关系特征[J].上海地质,2010,31(1):1-5.[HE Zhongfa. Characteristics of correlation. between the type of surface sediment and elemental abundance of inshore in Shanghai[J]. Shanghai Geology,2010,31(1):1-5.]
- [7] Liu R, Men C, Liu Y Y, et al. Spatial distribution and pollution evaluation of heavy metals in Yangtze estuary sediment
 [J].Marine Pollution Bulletin ,2016, (110) 564-571.
- [8] 蓝先洪,张志珣,郭兴伟,等. 东海陆架 SFK-1 孔微量元素地球 化学特征与物源意义[J].现代地质,2013,27(6):1323-1331. [LAN Xianhong, ZHANG Zhixun, GUO Xingwei, et al. Geochemical characteristics of trace elements of sediments from drill hole SFK-1 in the continental shelf of the East China Sea and the source implication[J].Geoscience,2013,27(6):1323-1331.]
- [9] 陈彬,范德江,郭志刚,等.长江口及邻近海域细颗粒沉积物中 重金属的空间分布及沉积通量[J].海洋学报,2014,36(11): 101-110.[CHEN Bin,FAN Dejiang,GUO Zhigang,et al.Heavy metals distribution patterns and sedimentary fluxes in finegrained sediments in the Changjiang Estuary and its adjacent areas[J].Acta Oceanologica Sinica(in Chinese),2014,16(11): 101-110.]

- [10] 陈彬,刘健,范德江,等.中国东部海域底质沉积物中重金属研究现状[J].海洋地质与第四纪地质,2016,36(1):43-56.
 [CHEN Bin,LIU Jian,FAN Dejiang, et al. Study of heavy metals in bottom sediments of the East China Seas(Bohai, Huanghai and the East China Sea):A review of current status [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2016,36(1): 43-56.]
- [11] 尹肃,冯成洪,李扬飏,等. 长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征[J].环境科学,2016,37(3):917-724.[YIN Su, FENG Chenghong, LI Yangyang, et al. Speciation and risk characteristics of heavy metals in the sediments of the Yangtze Estuary[J]. Environmental Science, 2016,37(3):917-724.]
- [12] 张振,刘健,陈彬,等.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[J],海洋地质与第 四纪地质,2016,36(3):23-33.[ZHANG Zhen, LIU Jian, CHEN Bin, et al. Depositional records of heavy meatals for the last 140 years in the ZheJiang coastal muddy area of the Yangtze River basin and their responses to human activities [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2016,36(3): 23-33.]
- [13] Feng C H, Guo X Y, Yin S, et al. Heavy metal partitioning of suspended particulate matterewater and sedimentewater in the Yangtze Estuary[J]. Chemosphere, 2017, 185:717-725.
- [14] Han D M, Cheng J P, Hu X F, et al. Spatial distribution, risk assessment and source identification of heavy metals in sediments of the Yangtze River Estuary, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, (115) :141-148.
- [15] 何中发,方正,温晓华,等.长江口海域表层沉积物重金属元素 赋存形态特征[J].上海国土资源,2012,33(2):69-73.[HE Zhongfa,FANG Zheng, WEN Xiaohua, et al. Characteristics of geochemical forms of heavy metal in surface sediments in the Yangtze River Estuary[J]. Shanghai Land & Resources, 2012,33(2):69-73.]
- [16] 蓝先洪,张志珣,李日辉,等.长江口外海域沉积物常量元素 分布特征及控制因素[J].海洋地质前沿,2011,27(7):1-12.
 [LAN Xianhong, ZHANG Zhixun, LI Rihui, et al. Distribution of major elements in the sediments of the Yangtze Estuary and adjacent offshore areas and its controlling factors[J].
 Marine Geology Frontiers, 2011,27(7):1-12.]
- [17] 蓝先洪,张志珣,李日辉,等.长江口外海域表层沉积物微量元 素地球化学特征[J].现代地质,2011,25(6):1065-1076.
 [LAN Xianhong,ZHANG Zhixun,LI Rihui, et al.Geochemical characteristics of trace elements in the marine surface sediments outer Yangtze River Estuary[J]. Geoscience,2011,25 (6):1065-1076.]
- [18] 蓝先洪,张志珣,田振兴,等.长江口外海域表层沉积物稀土元素的含量分布与物质来源分析[J].应用海洋学学报,2013,32
 (1):13-19.[LAN Xianhong, ZHANG Zhixun, TIAN Zhenxing, et al. Content distributions and source analysis of rare earth elementsin surface sediment off Changjiang River Estu-

ary [J]. Journal of Applied Oceanography, 2013, 32(1):13-19.]

- [19] 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 & Quaternary Geology, 2013,33(6):47-54.]
- [20] 密蓓蓓,蓝先洪,张志珣,等. 长江口海域表层沉积物常量元 素地球化学及其地质意义[J].海洋学研究,2014,32(1):82-89.[MI Beibei,LAN Xianhong,ZHANG Zhixun, et al. Geochemical characteristics and geological significance of major elements of surface sediments from Changjiang and River Estuary[J].Journal of Marine Sciences,2014,32(1):82-89.]
- [21] 杨守业,李从先.长江与黄河现代表层沉积物元素组成及其示 踪作用[J].自然科学进展,1999,10(9):930-937.[YANG Shouye,LI Congxian.The composition and its tracing meaning of the surficial sediments from the Changjiang and Huanghe River[J]. Advances of Natural Sciences, 1999, 10(9):930-937.]
- [22] 杨守业,李从先,赵泉鸿,等.长江口冰后期沉积物的元素组成 特征[J].同济大学学报,2000,28(5):532-536.[YANG Shouye,LICongxian,ZHAO Quanhong, et al. Characteristics of element composition of Postglacial sediment in the Changjiang Estuary[J].Journal of Tongji University, 2000, 28(5):532-536.]
- [23] 陈吉余,悍才兴,徐海根,等.两千年来长江河口发育的模式 [J].海洋学报,1979,1(1):103-111.[CHEN Jiyu,YUN Caixing, XU Haigen, et al. The developmental model of Changjiang River Estuary during last 2000 years[J]. Acta Oceanologia Sinica,1979,1(1):103-111.]
- [24] 张军宏,孟翊.长江口北支的形成和变迁[J].人民长江,2009, 40(7):14-17.[ZHANG Junhong, MENG Yi. Formation and channel evolution of north branch of Yangtze Estuarine[J]. Yangtze River,2009,40(7):17-17.]
- [25] 陈家其,施雅风、长江三角洲千年冬温序列与古里雅冰心比较 [J].冰川冻土,2002,24(1);32-38.[CHEN Jiaqi,SHI Yafeng. Comparison of the winter temperature in the Yangtze delta in the last 1000a with the record in Guliya ice core[J]. Journal of Glaciology and Geocryology,2002,24(1);32-39.]
- [26] 朱诚,郑平建,史威,等.长江三角洲及其附近地区两千年来 水灾的研究[J].自然灾害学报,2001,10(4):8-14.[ZHU Cheng,ZHENG Pingjian,SHI Wei, et al.Research on flood hazard in the Yangtze Delta and its nearby area since the early Anno Domini[J].Journal of Natural Disasters,2001,10(4):8-14.]
- [27] 史长义,梁萌,冯斌.中国水系沉积物 39 种元素系列背景值
 [J].地球科学,2016,41(2):234-251.[SHI Changyi,LIANG Meng,FENG Bin. Average background values of 39 chemical elements in stream sediments of China[J]. Earth Science, 2016,41(2):234-251.]