

松花江沉积物金属元素含量、污染及地球化学特征

林春野, 何孟常, 李艳霞, 刘瑞民, 杨志峰

(北京师范大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100875)

摘要:研究了松花江沉积物常量和微量金属元素地球化学行为. 从松花江采集 39 个沉积物样品, 分析了沉积物中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Zn、Ni、Pb、Sb、Sc、V、Mn、Ti、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K 的总量, 目的是阐明松花江吉林市至哈尔滨市河段沉积物金属元素含量和分布特征, 考察元素之间的地球化学关系, 探讨微量金属污染区域基线用于定量分析沉积物微量金属元素的污染. 松花江沉积物中有毒微量金属的浓度如: As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Zn、Ni、Pb、V 分别为 2.7~11.5、0.05~1.38、4.8~14.7、15.9~78.9、2.4~75.4、0.01~1.27、21.8~403.1、6.2~35.8、12.6~124.4、22.1~108.0 mg/kg. 由于人为干扰(污染), 沉积物中 Cd、Cu、Hg、Zn、Pb 的时空分异高于常量元素, 而且这些金属元素与其赋存矿物元素, 如 Fe、Mg、Sc 之间的相关性降低了. 本研究建立了沉积物中常见污染污染物 As、Cd、Co、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、V 的环境基线浓度, 为定量估算松花江沉积物污染提供了理论依据. 松花江沉积物中微量金属污染程度低于珠江和长江, 与黄河近似.

关键词: 沉积物; 金属; 地球化学; 污染; 基线浓度

中图分类号: X142; X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2123-08

Contents, Contamination and Geochemical Characteristics of Metals in the Sediment from Songhua River

LIN Chun-ye, HE Meng-chang, LI Yan-xia, LIU Rui-min, YANG Zhi-feng

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Geochemical behavior of major and trace elements in the sediment of the Songhua River was studied. 39 bottom sediment samples were collected from the Songhua River and total contents of As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Zn, Ni, Pb, Sb, Sc, V, Mn, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na and K in these samples were measured. The objectives of this study were to identify the contents and spatial variations of these metals in the sediment, investigate geochemical relationships among the elements, and develop baseline relationships between 9 trace metals and conservative reference element Sc to quantify the contamination of these 9 elements. Results indicated that the concentrations of toxic trace metals, such as As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Zn, Ni, Pb, and V in the sediment, were 2.7-11.5, 0.05-1.38, 4.8-14.7, 15.9-78.9, 2.4-75.4, 0.01-1.27, 21.8-403.1, 6.2-35.8, 12.6-124.4, and 22.1-108.0 mg/kg, respectively. Due to the input of anthropogenic sources, temporal and spatial variation of Cd, Cu, Hg, Zn, and Pb contents in the sediment was higher than that of major elements. In addition, correlations between these metals and their mineral matrix elements such as Fe, Mg, and Sc were decreased. The baseline relationships between general metal contaminants and Sc were developed, with high correlation coefficients for Co, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, and V and relatively low correlation coefficients for As and Cd. These baseline relationships provide a way to quantitatively evaluate the sediment contamination by these metals. Generally, sediment contamination of the Songhua River by trace metals was less than that of the Zhujiang River and the Changjiang River, and similar to that of the Huanghe River.

Key words: sediment; metal; geochemistry; contamination; baseline

河流沉积物主要是陆地表层岩石风化产生的原生和次生矿物颗粒经水气搬运沉积于河底的产物. 因此河流沉积物元素含量和特征在一定程度上反映了其流域土壤元素的含量水平和分布特点. 此外, 作为污染物的汇和源, 沉积物能够反映河流的污染现状和历史. 因此, 研究河流沉积物元素的含量和地球化学特征, 对于了解流域土壤元素地球化学特征, 识别水体污染具有重要价值. 已有研究报道了长江、黄河、珠江沉积物金属元素含量和特征^[1~3]. 陈静生^[4]在其专著中报道了包括松花江在内的中国东部 14 条河流颗粒物的元素组成, 然而每条河流的样本量

为 1~7 个, 松花江的样本量为 5 个. 国内许多研究报道和评价了河流沉积物微量重金属元素污染^[5~7], 而对河流或流域沉积物中其它元素的地球化学特征的研究相对缺乏.

对松花江尤其是第二松花江, 针对包括沉积物在内的水体汞污染做了大量研究^[8~11], 然而有关沉积物中其它元素的含量和分布特征研究未见报道.

收稿日期: 2007-08-24; 修订日期: 2007-10-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418502); 国家自然科学基金项目(40671002)

作者简介: 林春野(1963~), 男, 教授, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: c.lin@bnu.edu.cn

本研究主要目标是阐明松花江吉林市至哈尔滨市河段沉积物金属元素含量和分布特征,考察元素之间的地球化学关系,建立微量金属污染物区域基线用于定量分析沉积物微量金属元素的污染,比较松花江与珠江、长江和黄河沉积物元素组成特点与污染.

1 材料与方法

2005 年 8 月,在松花江吉林市至哈尔滨市河段(包括嫩江汇入松花江前的河段)采集 39 个沉积样品,包括 11 个表层样品和 28 个剖面样品(2 个沉积物剖面,图 1). 表层样用荷兰生产的抓泥斗(Eijkelpkamp 公司)采集.剖面样品用柱状采样器(国

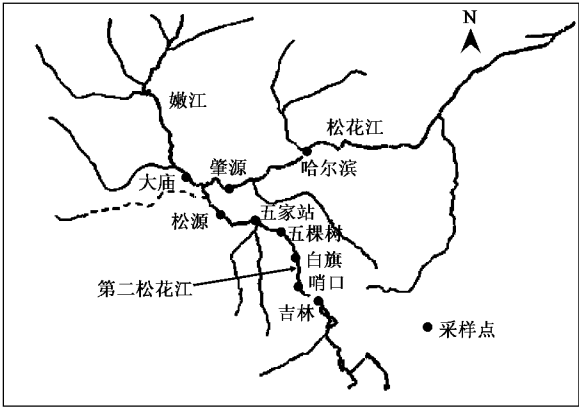


图 1 松花江沉积物采样点分布示意(在五棵树和大庙采样点采集了不同深度的沉积物剖面样品)

Fig.1 Schematic graph of sampling sites of sediment in the Songhua River

家海洋局第二海洋研究所试制)采集,然后每隔 2 cm (10 cm 以上)和 3 cm (10 cm 以下)切分沉积物柱获得.样品装入塑料袋,带回室内风干,轻轻破碎,过 100 目尼龙筛,放入 1 L 的广口瓶中保存.

采用硝酸-氢氟酸-高氯酸高温溶解 0.25 g 沉积物样品^[12],用 ICP-OES (IRIS Instrepid II 型,美国热电公司)测定溶液中 Co、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Mn、Ti、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K 的含量,用 ICP-MS (X Series II 型,美国热电公司)测定溶液中 Cd、Pb、Sc 的含量.采用王水溶解 0.25 g 沉积物样品^[12],用氢化物-原子荧光光谱法测定溶液中 As、Sb 的含量(XGY-1011A,中国地质科学院物化探所实验工厂),用冷蒸气-原子荧光光谱法测定溶液中 Hg 的含量.对 12 个样品进行了样品溶解和测定的平行分析.同时,本研究采用完全相同的样品溶解和分析程序分析了 4 个基准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供)中上述元素的含量.

2 结果与讨论

2.1 沉积物样品分解和仪器分析过程的精确度和准确度

为检验和保证元素含量测定的可靠性,采用平行样品和基准物质检验样品分解和仪器分析过程的精确度和准确度.元素分析的检测限、样品平行分解和仪器测定的变异系数、基准物质的相对误差结果列于表 1 中.

表 1 元素的检测和基准物质和并行分析的基本统计参数

Table 1 Detection limits of elements and basic statistical parameters for replica analysis and reference material measurement

元素及氧化物	检出限	并行分析的变异系数/%			基准物质分析的误差/%		
		平均值 ¹⁾	最大值	最小值	平均值 ²⁾	最大值	最小值
As	1 μg/g	4.5	9.9	1.4	-1.01	1.45	-2.62
Cd	30 ng/g	5.8	18.6	0.2	3.20	9.28	-7.83
Co	1 μg/g	5.4	10.6	2.0	1.24	10.44	-5.02
Cr	5 μg/g	5.4	12.5	0.1	3.70	13.85	-4.38
Cu	1 μg/g	3.3	6.0	0.8	-0.13	5.15	-3.70
Hg	2 ng/g	6.5	18.4	0.0	2.64	7.74	-4.93
Mn	10 μg/g	3.3	6.3	0.1	0.65	5.46	-2.98
Ni	2 μg/g	5.4	14.8	0.4	-0.98	3.18	-6.20
Pb	2 μg/g	5.8	14.4	0.1	1.67	8.03	-2.72
Sb	0.1 μg/g	7.2	22.6	0.0	3.00	24.33	-6.10
Sc	1 μg/g	3.1	5.5	1.5	-0.94	2.10	-7.00
Ti	10 μg/g	3.6	8.4	0.4	-0.05	4.63	-3.25
Zn	2 μg/g	3.9	7.1	0.6	1.40	5.83	-2.89
V	5 μg/g	3.1	6.8	0.3	0.08	2.43	-0.78
Al ₂ O ₃	0.2%	3.5	5.5	0.9	1.57	5.29	-4.94
Fe ₂ O ₃	0.05%	2.4	6.9	0.5	0.22	5.43	-2.88
MgO	0.05%	2.6	5.8	0.9	-0.40	1.79	-2.06
CaO	0.05%	4.8	10.3	1.3	1.62	5.31	-0.89
Na ₂ O	0.05%	2.3	5.9	0.3	-1.02	0.86	-2.47
K ₂ O	0.05%	1.6	4.8	0.3	-0.62	-0.07	-1.30

1) n = 12; 2) n = 4

Hg 和 Cd 的检测限(质量分数)分别为 2×10^{-9} 和 30×10^{-9} , 其它微量金属的检测限通常小于 2×10^{-6} , 主要金属元素氧化物的检测限一般为 0.05%, 而铝氧化物的检测限为 0.2%。12 个样品平行分解和仪器测定的平均变异系数为 1.6% ~ 7.2%。Sb、Cd、Hg 分析的最大变异系数分别为 22.6%、18.6% 和 18.4%。最大变异系数一般产生于元素含量低的样品。变异系数表明 Sb、Cd、Hg 和 Pb 分析的精确度低于其它元素。4 个基准物质平行分析相对误差的平均值为 -1.0% ~ 3.7%。但是, Sb、Cr、Co 的最大相对误差分别为 24.3%、13.8%、10.4%。大部分元素分析的相对误差 < 5%, 因此, 本研究分析方法基本确保元素分析结果的精确度和准确性。

2.2 松花江沉积物金属元素的含量

表层沉积物样品中元素含量能够反映沉积物元素含量的空间变化, 而不同深度的沉积物样品中元素含量反映了河流沉积以及污染历史。表 2 汇总了松花江沉积物元素含量和基本的统计参数。总体而言, 变异系数表明沉积物元素含量表现出较高的时空变化。作为原生和次生硅铝酸盐矿物主要基质成分, Al 的变异系数最低, 为 9.3%; 其次为构成原生长石类矿物的 K、Na 和构成表生碳酸盐矿物的 Ca 元素, 分别 16.1%、16.7% 和 9.9%; 再次为次生粘土矿物主要成分 Fe 和 Mg, 以及某些微量金属, 它们的变异系数一般在 20% ~ 40% 之间。大部分过渡金属或微量金属一般以同晶置换的方式存在于次生粘土矿物中, 因此, 这些元素的变异系数应当与 Fe、Mg 的变异系数相似。某些微量金属, 如表层沉积物和五棵树采样点不同深度沉积物中 Cd、Cu、Hg、Zn、Pb 含量的变异系数在 66.0% ~ 113.8% 之间, 远高于相应的 Fe 和 Mg 含量的变异系数。这反映了该沉积物中这些元素的含量受到人为活动的干扰。长江、黄河干流在 $1 \sim 2 \times 10^3$ km 的流程内, 10 ~ 11 个表层沉积物样中元素含量的变异系数一般低于 20%^[1]。但是, 珠江广州江段 8 个表层沉积物样品中 Cr、Cu、Zn 的变异系数均在 50%, 而其它元素的变异系数一般低于 40%^[2]。笔者把珠江表层沉积物中 Cr、Cu、Zn 含量的高度空间变异归因于沉积物的不同来源和人为污染。

另一方面, 五棵树沉积物剖面 Sc 浓度的变异系数为 20.4%, 远低于该剖面 Cd、Cu、Hg、Zn、Pb 浓度的变异系数。大庙渡口沉积物剖面 Sc 浓度的变异系数为 38.4%, 与该剖面其它微量金属的变异系数相近。因此, 大庙渡口沉积物剖面微量金属含量的变化

可归因于自然的沉积过程, 而五棵树沉积物剖面某些微量金属含量的变化是由于自然沉积过程和人为污染综合作用的结果。

受到广泛关注的微量元素, 如 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Zn、Ni、Pb、V, 在松花江沉积物中的含量范围分别为 2.7 ~ 11.5、0.05 ~ 1.38、4.8 ~ 14.7、15.9 ~ 78.9、2.4 ~ 75.4、0.01 ~ 1.27、21.8 ~ 403.1、6.2 ~ 35.8、12.6 ~ 124.4、22.1 ~ 108.0 mg/kg。某些微量金属, 如 Zn、Pb、Hg、Cd 等, 在五棵树沉积物剖面 30 ~ 45 cm 深处浓度较高, 这可能与 20 世纪五、六十年代吉林市化工等企业排放大量废水有关。

2.3 沉积物元素含量的相关分析

沉积物中元素的浓度主要受控于沉积物母质(自然源), 同时人为活动(人为源)也会影响沉积物中元素的浓度。其影响程度取决于人为干扰的强度, 也就是人为输入水体的污染物的数量。相关矩阵(表 3)表明 Co、Cr、Ni、Sb、Sc、V、Ti、Fe、Mg 之间在 0.01 水平下显著相关, 某种程度上表明了这些元素在沉积物中相似或相同的存在形式, 也就是次生的粘土矿物。Na 和 K 与其它元素呈负相关, 表明了与其它元素不同的矿物来源或存在形式。作为表生矿物碳酸盐的主要成分, Ca 与大部分元素的相关系数均较低。Al 既是原生矿物的主要成分, 又是次生粘土矿物的主要成分, 因此 Al 与其它元素的相关系数相对较低。对于 Cd、Cu、Hg、Zn、Pb, 由于受污染的影响, 它们与其它元素的相关系数也较低, 虽然它们之间相关性可能较高。

虽然相关分析和其它统计参数能够在某种程度上表明水体是否被有毒微量元素污染, 然而却无法定量估算污染程度或无法定量区分自然源和人为源。许多研究采用上陆壳元素含量, 全球土壤中元素平均含量, 或区域土壤元素背景含量界定土壤/沉积物污染和估算污染程度^[13-15]。但该方法存在明显弊端: 由于土壤/沉积物本身具有高度的空间分异, 采用同一基准评价某一区域污染必定会产生偏差^[12]。本研究建立了保守元素 Sc 与某些微量元素的基线关系(图 2)。文献[12]报道了松花江表层沉积物中保守元素 Sc 与 Hg 的基线关系。采用未被污染样点数据拟合得到图 2 中的回归线和方程, 也可称之为元素的环境基线和基线方程。运用此基线可定量区分元素的自然源和人为源。曾有研究采用 Fe 作为基准元素建立了海洋沉积物中 Fe 与微量元素元素之间的环境基线^[16]。我国在 20 世纪 80 年代开展过全国土壤背景值研究^[17], 图 2 展示了吉林省($n = 112$)和黑龙江

表 2 松花江沉积物元素含量及其基本统计参数
Table 2 Concentrations of elements in the sediment of the Songhua River and their basic statistical parameters

采样地点	元素/mg·kg ⁻¹														氧化物/%							
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Zn	Ni	Pb	P	Sb	Se	V	Mn	Ti	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
表层																						
吉林市	7.60	0.24	11.05	64.6	75.4	1.273	138.7	21.4	26.8	792.2	0.81	9.58	67.2	514.2	4 356	15.75	4.31	0.97	1.60	2.30	2.81	
哨口	7.38	0.31	12.11	69.6	37.7	0.435	139.9	24.4	33.6	897.4	0.57	8.76	67.8	769.1	4 351	14.50	4.57	1.04	1.84	3.16	2.93	
白旗	8.96	0.45	13.52	69.4	33.3	0.379	150.5	27.6	37.0	865.5	0.57	10.81	76.1	861.1	4 651	14.17	4.70	1.29	1.47	2.37	2.75	
五棵树	6.28	0.27	12.68	57.4	23.7	0.283	127.1	22.7	27.4	717.1	0.52	9.73	66.8	807.4	4 509	14.13	4.20	1.05	1.61	2.66	2.97	
五家站	6.49	0.15	11.41	54.5	15.4	0.089	79.8	21.8	18.7	594.2	0.43	8.12	63.4	582.4	4 220	13.49	3.86	0.98	1.74	2.89	2.93	
松源	6.49	0.63	10.28	46.7	18.1	0.238	93.4	19.6	28.4	607.0	0.47	7.68	56.2	545.4	3 980	13.46	3.69	0.95	1.90	3.30	3.10	
肇源	3.33	0.06	5.17	18.5	3.0	0.010	25.4	7.2	13.5	296.2	0.23	2.68	22.1	255.8	1 409	11.74	1.70	0.29	1.15	3.04	3.44	
肇源	5.84	0.17	10.45	49.0	13.1	0.067	75.3	16.6	20.6	571.9	0.36	7.40	55.9	619.7	4 140	13.90	3.63	0.86	1.62	3.35	3.27	
哈尔滨	2.92	0.05	5.14	25.5	2.4	0.018	21.8	11.3	14.2	261.3	0.18	3.48	24.0	227.1	1 954	12.27	1.64	0.32	1.36	3.09	3.45	
哈尔滨	2.72	0.08	8.38	38.6	3.3	0.012	36.2	12.8	14.2	413.1	0.20	5.54	42.9	407.8	4 210	12.89	2.66	0.55	1.69	3.31	3.40	
大庙渡口	3.13	0.05	4.88	15.9	2.9	0.012	26.7	6.2	14.7	215.3	0.20	3.27	22.8	229.2	1 898	12.26	1.42	0.26	0.97	3.34	3.60	
平均值	5.56	0.22	9.55	46.3	20.7	0.256	83.1	17.4	22.7	566.5	0.41	7.00	51.4	529.0	3 607	13.51	3.31	0.78	1.54	2.98	3.15	
变异系数	39.1	83.5	33.3	42.0	105.8	145.4	60.7	41.0	37.2	42.8	48.5	40.6	39.2	43.4	33.6	8.6	37.3	46.1	18.5	12.8	9.3	
五棵树剖面																						
0 ~ 2 cm	8.27	1.38	12.59	66.2	25.8	0.289	135.0	23.6	46.6	696.7	0.81	9.65	67.8	807.7	4 520	14.30	4.22	1.03	1.53	2.41	2.79	
2 ~ 4 cm	11.54	0.50	13.44	68.5	25.1	0.226	117.3	25.7	32.8	711.9	0.63	11.07	78.3	870.9	4 727	15.04	4.65	1.19	1.48	2.33	2.76	
4 ~ 6 cm	7.15	0.29	10.86	53.8	19.6	0.280	117.7	19.7	25.1	597.3	0.57	7.81	55.6	622.1	3 891	14.19	3.76	0.88	1.59	3.23	3.10	
6 ~ 8 cm	7.82	0.45	12.80	66.9	27.6	0.437	155.9	23.6	31.5	744.3	0.70	9.07	66.0	763.7	4 433	14.61	4.33	1.03	1.65	2.63	2.92	
8 ~ 10 cm	6.71	0.38	12.44	60.9	25.4	0.397	161.4	23.3	32.4	724.1	0.47	8.39	62.1	734.1	4 084	15.04	4.26	0.97	1.73	2.87	3.18	
10 ~ 13 cm	5.41	0.19	10.42	45.9	15.1	0.268	115.8	18.2	20.3	552.7	0.43	6.02	47.4	556.4	3 365	14.51	3.55	0.76	1.81	3.70	3.34	
13 ~ 16 cm	8.73	0.20	9.91	45.4	11.5	0.218	102.2	17.0	21.0	485.6	0.38	6.31	45.9	504.4	3 365	14.74	3.41	0.72	1.88	3.24	3.31	
16 ~ 19 cm	5.63	0.17	9.76	45.4	12.7	0.167	98.3	17.0	16.1	488.7	0.34	5.53	46.2	476.3	3 346	13.95	3.37	0.72	1.86	3.26	3.30	
19 ~ 22 cm	5.73	0.27	10.95	48.7	17.6	0.260	128.0	19.3	23.9	584.4	0.57	7.15	53.0	567.1	3 670	14.24	3.81	0.82	1.76	3.22	3.30	
22 ~ 25 cm	3.74	0.24	10.65	50.6	14.2	0.149	109.6	18.1	22.8	534.1	0.41	6.69	49.0	527.6	3 612	15.57	3.62	0.77	2.01	3.47	3.56	
25 ~ 28 cm	4.99	0.30	12.39	61.4	19.0	0.236	129.0	20.9	24.8	614.8	0.50	7.77	59.3	632.5	4 447	15.08	4.17	0.92	1.98	3.11	3.29	
28 ~ 31 cm	5.20	0.32	12.62	59.3	21.0	0.292	132.6	23.1	32.2	638.5	0.57	9.60	66.1	686.4	4 399	14.50	4.29	1.02	1.76	2.68	3.00	

续表 2

采样地点	元素/mg·kg ⁻¹											氧化物/%									
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Zn	Ni	Pb	P	Sb	Se	V	Mn	Ti	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
31 ~ 34 cm	9.65	0.39	14.26	72.7	30.9	0.474	194.4	28.0	48.3	828.3	0.66	10.01	75.3	844.0	4 747	14.62	4.83	1.16	1.65	2.33	2.77
34 ~ 37 cm	8.96	0.51	13.92	71.0	30.6	0.541	232.1	25.4	61.9	859.7	0.63	9.51	68.8	923.8	4 543	15.18	4.79	1.07	1.84	2.71	2.99
37 ~ 40 cm	8.96	0.67	14.73	78.9	39.8	0.678	325.9	27.8	85.3	1 081.9	0.66	10.63	75.4	1 112.2	4 839	15.21	5.04	1.15	1.80	2.51	2.88
40 ~ 43 cm	9.65	0.90	14.72	76.2	45.0	0.801	403.1	29.0	124.4	1 228.4	0.66	10.68	77.6	1 423.0	4 753	15.28	5.18	1.17	1.79	2.34	2.79
43 ~ 46 cm	7.15	0.51	13.93	65.4	29.6	0.513	252.8	25.4	61.4	889.4	0.47	9.34	67.9	1 116.5	4 490	15.82	4.80	1.06	1.92	2.87	3.11
平均值	7.37	0.45	12.38	61.0	24.2	0.366	171.2	22.6	41.8	721.2	0.56	8.55	62.4	774.6	4 190	14.82	4.24	0.97	1.77	2.88	3.08
变异系数	28.2	67.6	13.5	18.1	38.5	50.2	50.2	17.4	67.5	28.4	23.0	20.4	18.0	33.2	12.8	3.5	13.7	16.8	8.5	15.0	7.9
大庙渡口剖面																					
0 ~ 2 cm	6.71	0.11	8.88	54.9	14.7	0.016	50.1	23.3	19.3	390.7	0.47	8.36	59.3	465.0	3 689	12.77	3.30	0.84	1.35	2.38	2.76
2 ~ 4 cm	4.36	0.07	7.01	33.4	10.4	0.013	36.6	12.6	16.0	273.3	0.34	5.97	47.8	359.1	3 196	12.28	2.57	0.60	1.29	2.73	3.08
4 ~ 6 cm	7.82	0.12	11.32	51.6	19.0	0.017	53.0	23.2	25.8	291.7	0.50	9.21	74.7	801.6	3 735	13.93	3.72	0.91	1.47	2.65	2.94
6 ~ 8 cm	6.93	0.07	13.52	65.1	19.9	0.018	59.4	29.2	25.9	284.5	0.77	10.19	89.9	810.6	4 016	14.99	4.38	1.07	1.96	2.09	2.66
8 ~ 10 cm	8.96	0.12	11.61	54.9	20.5	0.018	57.2	25.5	22.7	263.1	0.59	9.74	81.3	629.2	3 763	14.52	3.95	1.02	1.54	2.18	2.65
10 ~ 13 cm	4.78	0.06	8.31	35.5	9.8	0.014	36.6	13.0	16.4	272.9	0.47	6.00	51.3	477.4	3 585	12.55	2.76	0.60	1.34	2.78	3.18
13 ~ 16 cm	4.78	0.10	6.87	32.1	9.6	0.014	33.5	12.2	16.7	241.1	0.47	5.62	45.6	368.4	3 094	12.19	2.50	0.54	1.24	2.70	3.23
16 ~ 19 cm	4.67	0.06	6.98	32.9	10.1	0.013	35.4	12.5	14.6	249.4	0.49	5.93	47.3	334.8	3 073	12.65	2.59	0.58	1.25	2.90	3.20
19 ~ 22 cm	3.74	0.05	5.89	23.5	6.4	0.013	28.1	9.0	12.6	223.3	0.41	4.35	36.3	255.4	2 803	10.48	2.04	0.44	1.10	2.80	3.20
22 ~ 25 cm	7.38	0.08	12.49	65.7	26.8	0.020	71.0	30.5	26.8	244.5	0.63	13.01	96.8	531.3	4 362	15.70	4.92	1.36	1.63	1.84	2.39
25 ~ 28 cm	7.38	0.28 ¹⁾	14.05	74.7	33.6	0.023	85.0	35.8	33.7	247.7	0.79	14.41	108.0	590.7	4 595	16.22	5.40	1.50	1.70	1.69	2.29
平均值	6.14	0.08	9.72	47.7	16.4	0.016	49.6	20.6	20.9	271.1	0.54	8.44	67.1	511.2	3 628	13.48	3.47	0.86	1.44	2.43	2.87
变异系数	28.0	30.1	30.4	35.6	51.1	20.0	35.6	44.3	31.1	16.5	26.3	38.4	35.9	36.0	15.4	12.9	31.7	40.7	17.2	17.3	11.9
平均值	6.51	0.29	10.83	53.1	21.0	0.236	112.1	20.6	30.5	550.6	0.51	8.08	60.6	631.1	3 867	14.07	3.76	0.88	1.61	2.78	3.04
标准差	2.12	0.27	2.84	16.6	13.9	0.269	82.4	6.8	21.6	263.5	0.16	2.58	18.8	258.7	820	1.31	1.02	0.29	0.26	0.46	0.30
变异系数	32.5	94.6	26.2	31.3	66.0	113.8	73.5	33.2	70.7	47.8	32.0	31.9	30.9	41.0	21.2	9.3	27.2	32.7	16.1	16.7	9.9
最大值	11.54	1.38	14.73	78.9	75.4	1.273	403.1	35.8	124.4	1 228.4	0.81	14.41	108.0	1 423.0	4 839	16.22	5.40	1.50	2.01	3.70	3.60
最小值	2.72	0.05	4.88	15.9	2.4	0.010	21.8	6.2	12.6	215.3	0.18	2.68	22.1	227.1	1 409	10.48	1.42	0.26	0.97	1.69	2.29

1)此值被认为异常值,没有参与统计计算

省($n = 242$)A 层土壤元素的平均含量和标准偏差,表明元素背景值基本与本研究的环境基线一致.

表 3 松花江沉积物元素含量的相关矩阵($n = 39$)¹⁾

Table 3 Correlation matrix of element concentration in the sediment of the Songhua River ($n = 39$)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Zn	Ni	Pb	Sb	Sc	V	Mn	Ti	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
As	1.00	0.56	0.79	0.81	0.66	0.50	0.60	0.78	0.60	0.72	0.77	0.74	0.75	0.70	0.64	0.79	0.79	<u>0.34</u>	-0.55	-0.71
Cd		1.00	0.59	0.60	0.48	0.53	0.70	0.47	0.71	0.54	0.45	<u>0.35</u>	0.69	0.56	0.43	0.56	0.50	<u>0.34</u>	-0.20	-0.30
Co			1.00	0.97	0.69	0.54	0.73	0.93	0.66	0.76	0.88	0.85	0.88	0.91	0.86	0.98	0.94	0.70	-0.46	-0.65
Cr				1.00	0.78	0.59	0.72	0.94	0.66	0.81	0.91	0.86	0.84	0.92	0.85	0.98	0.94	0.64	-0.54	-0.72
Cu					1.00	0.88	0.66	0.68	0.59	0.77	0.70	0.64	0.63	0.68	0.70	0.76	0.70	<u>0.37</u>	-0.50	-0.60
Hg						1.00	0.78	<u>0.40</u>	0.64	0.52	<u>0.37</u>	0.28	0.59	0.52	0.55	0.56	0.42	<u>0.39</u>	-0.14	-0.21
Zn							1.00	0.57	0.94	0.47	0.50	0.41	0.88	0.63	0.62	0.71	0.57	0.53	-0.17	-0.26
Ni								1.00	0.57	0.79	0.96	0.95	0.75	0.83	0.82	0.95	0.97	0.58	-0.67	-0.84
Pb									1.00	0.48	0.52	0.46	0.87	0.56	0.51	0.64	0.54	<u>0.37</u>	<u>-0.33</u>	<u>-0.37</u>
Sb										1.00	0.83	0.82	0.60	0.72	0.65	0.80	0.80	<u>0.34</u>	-0.70	-0.79
Sc											1.00	0.98	0.69	0.85	0.78	0.93	0.98	0.44	-0.74	-0.89
V												1.00	0.66	0.81	0.74	0.89	0.95	0.44	-0.77	-0.91
Mn													1.00	0.77	0.68	0.83	0.74	0.54	<u>-0.35</u>	-0.48
Ti														1.00	0.73	0.91	0.89	0.62	-0.44	-0.64
Al ₂ O ₃															1.00	0.88	0.81	0.76	<u>-0.33</u>	-0.49
Fe																1.00	0.97	0.68	-0.52	-0.72
Mg																	1.00	0.56	-0.63	-0.83
Ca																		1.00	0.10	-0.15
Na																			1.00	0.90
K																				1.00

1) 黑体数字代表在 $\alpha = 0.05$ 水平下不显著,下划线代表在 $\alpha = 0.05$ 水平下显著,其余代表在 $\alpha = 0.01$ 水平下显著

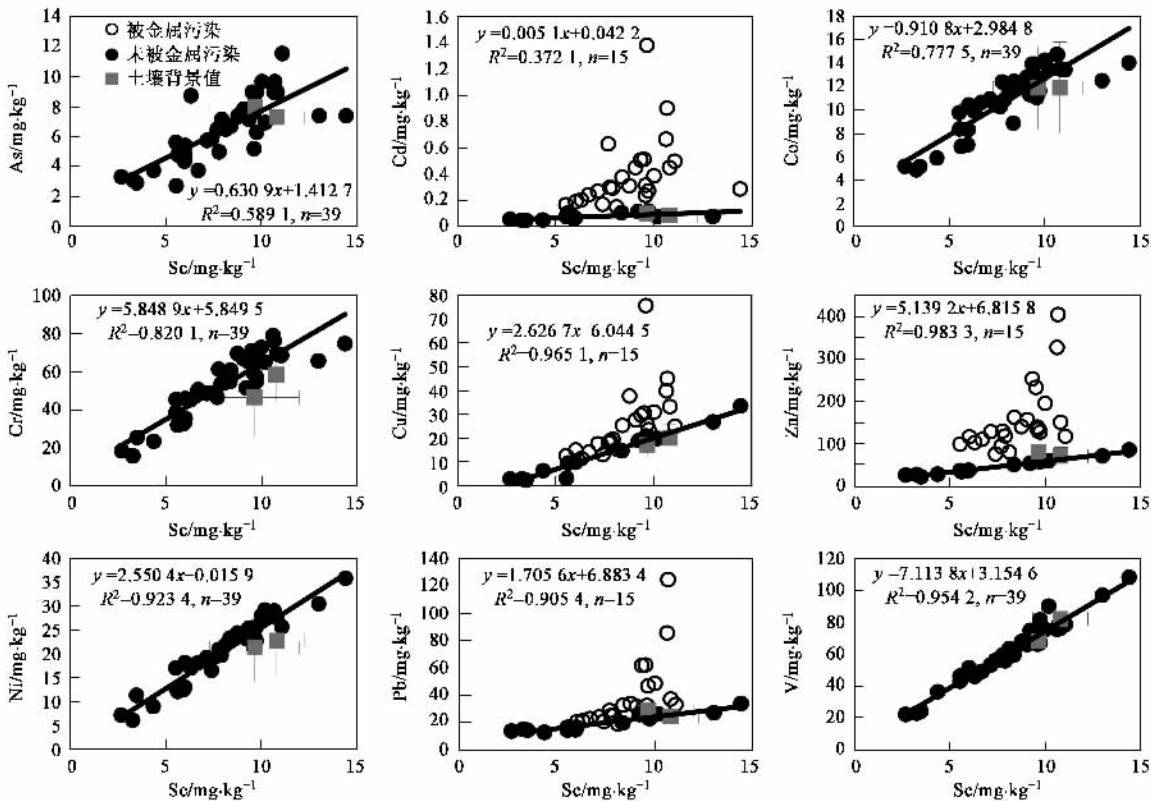


图 2 金属与钪的关系以及用钪为基准元素建立的金属的环境基线和基线方程
Fig.2 Metal-scandium plots with element's baselines and baseline equations

2.4 与珠江、长江、黄河沉积物元素组成比较

对比松花江与珠江、长江、黄河沉积物元素组成,可以揭示不同地理环境下元素的地球化学分异规律,同时也能阐明人为活动对沉积物的影响(污染)相对程度.图 3 展示了松花江与珠江、长江、黄河沉积物元素含量间的关系.珠江、长江、黄河沉积物元素含量参见文献[1,2].

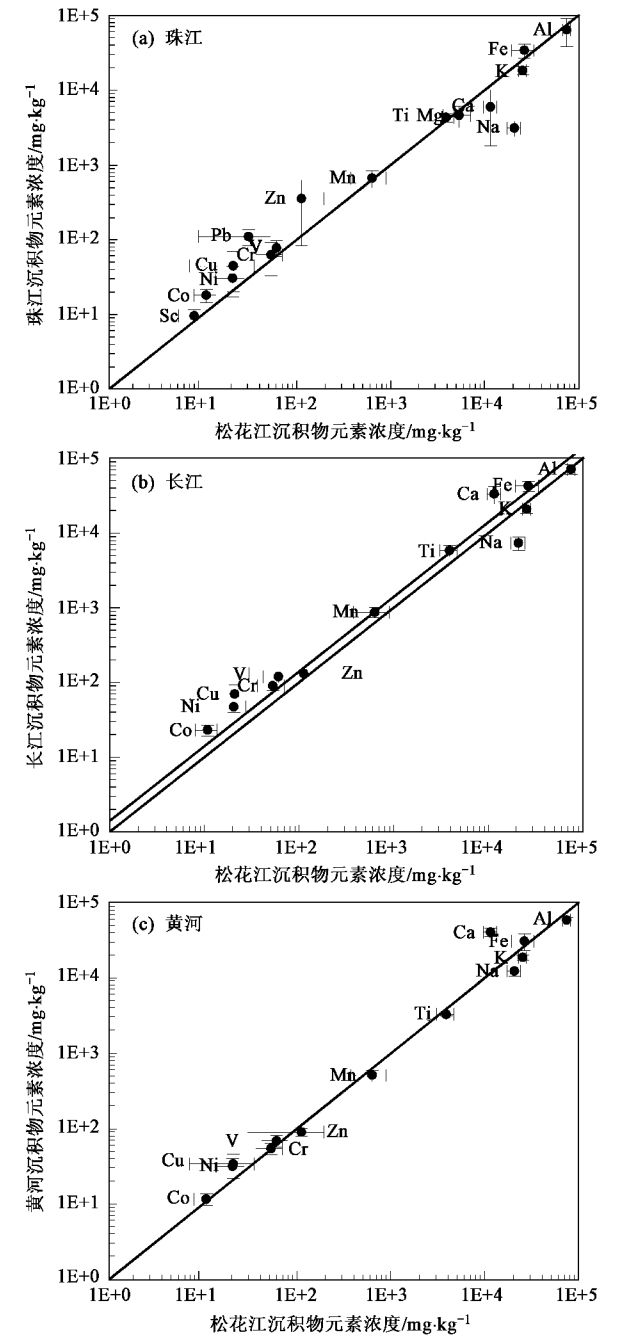


图 3 松花江沉积物元素浓度与珠江、长江、黄河沉积物元素浓度的对比

Fig.3 Comparison of element concentrations in the sediment of the Songhua River with those in the sediments of Zhujiang River, Changjiang River and Huanghe River

结果表明,松花江沉积物中 Sc、Cr、V、Mn、Mg、Fe、Al 含量与珠江广州段沉积物非常相近,Ca、Na 的含量比珠江沉积物高,Co、Ni、Cu 的含量略低于珠江沉积物,Pb、Zn 的含量比珠江沉积低很多.亚热带地区强烈风化和酸性的环境条件可能为珠江沉积物 Ca 和 Na 含量低于松花江沉积物的主要原因,而珠江沉积物中较高的 Pb 和 Zn 含量可能与当地 Pb、Zn 矿开采、冶炼等人为污染源有关.

长江沉积物(从四川南溪-江苏马家港)大多数元素含量都比松花江沉积物高[图 3(b)],且矿物基质元素点基本位于 1.4:1 直线上.这可能是由于采集的长江沉积质地较细(粘、粉粒含量较高)导致的.另一方面,微量元素 Co、Ni、Cu、V 位于 1.4:1 直线的上方,表明长江沉积物与松花江沉积物相比,长江沉积物 Co、Ni、Cu、V 污染较为严重.

黄河沉积物(山西军渡-山东滨州)常量和微量元素的含量与松花江沉积物非常相近,只有 Ca 的含量明显高于松花江沉积物.黄河流经干旱和半干旱地区,土壤和沉积物中 Ca 的含量普遍较高.

3 结论

(1)沉积物中常量元素的变异系数低于某些微量金属元素.研究的沉积物样本中常量元素含量的变异系数 < 40%,而微量金属 Cd、Cu、Hg、Zn、Pb 的变异系数在 66% ~ 114% 之间.这些微量金属含量的高度空间分异是由于人为活动导致的沉积物污染.

(2)由于各种元素存在不同的沉积物矿物中,因而相互之间表现出不同的相关程度.此外,人为源的输入,如 Cd、Cu、Hg、Zn、Pb,降低了这些元素与其赋存矿物元素,如 Fe、Mg、Sc 之间的相关性.通过对 39 个沉积物样品元素间相关性分析,以 Sc 为保守的基准元素,建立了沉积物中常见污染污染物 As、Cd、Co、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、V 的环境基线浓度,为现在和将来定量估算松花江沉积物污染提供了理论依据.

(3)松花江吉林市至哈尔滨段沉积物微量金属含量一般低于或等于与珠江广州段沉积物、长江四川南溪至江苏马家港段沉积物、黄河陕西军渡至山东滨州段沉积物中微量金属的含量.应当指出,尽管珠江、长江、黄河沉积物的样本量较少,但是某些微量金属在珠江和长江沉积物中相对富集还是比较明显的.

致谢: 本研究在采样过程中,得到了中国科学院东北地理与农业生态研究所阎百兴课题组的帮助,

在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 张朝生,章申,王立军,等.长江与黄河沉积物金属元素地球化学特征及其比较[J].地理学报,1998,53(4):314-322.
- [2] 王立军,张朝生.珠江广州江段水体沉积物和悬浮物中 27 种元素的含量和形态分布特征[J].应用基础与工程科学学报,1999,17(1):12-20.
- [3] Qu C, Yan R. Chemical composition and factors controlling suspended matter in three major Chinese rivers[J]. Sci Total Environ, 1990,97/98:335-346.
- [4] 陈静生.河流水质原理及中国河流水质[M].北京:科学出版社,2006.222-223.
- [5] 何孟常,王子健,汤鸿霄.乐安江沉积物重金属污染及生态风险性评价[J].环境科学,1999,20(1):7-10.
- [6] 刘文新,栾兆坤,汤鸿霄.乐安江沉积物中金属污染的潜在生态风险评价[J].生态学报,1999,19(2):206-211.
- [7] 黄宏,郁亚娟,王晓栋,等.淮河沉积物中重金属污染及潜在生态危害评价[J].环境污染与防治,2004,26(3):207-208,231.
- [8] 张启先,杜恩纯,李忠民,等.第二松花江(吉林-扶余江段)江水和沉积物汞污染研究[J].环境与健康杂志,1994,11(5):193-195.
- [9] 于常荣,王炜,梁冬梅,等.松花江水体总汞与甲基汞污染特征的研究[J].长春地质学院学报,1994,24(1):102-109.
- [10] 刘永懋,翟平阳.总汞和甲基汞的环境背景值调查研究[J].水电站设计,1998,14(4):48-55.
- [11] 翟平阳.中国松花江甲基汞的生态污染防治二十年[J].北方环境,2004,29(2):33-35.
- [12] 林春野,周豫湘,呼丽娟,等.松花江水体沉积物汞污染及其生态风险[J].环境科学学报,2007,27(3):466-473.
- [13] 贾振邦,周华,张宝权,等.应用地累积指数法评价太子河沉积物中重金属污染[J].辽宁城乡环境科技,1997,17(4):41-44.
- [14] 周秀艳,王恩德,朱恩静.辽东湾河口底泥中重金属的污染评价[J].环境化学,2004,23(3):321-325.
- [15] 黄顺生,范迪富,陈宝,等.太湖北部沉积物重金属污染及其潜在生态危害评价[J].江苏地质,2005,29(1):43-45.
- [16] Schiff K C, Weisberg S B. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments[J]. Marine Environmental Research, 1999,48:161-176.
- [17] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.