沉积物微量金属元素在重建水体环境变化中的意义

于字^{1,2)},宋金明¹⁾,李学刚¹⁾,袁华茂¹⁾,李宁¹⁾

1) 中国科学院海洋研究所生态与环境科学重点实验室,山东青岛, 266071;

2) 中国科学院研究生院,北京,100049

内容提要:沉积物所记录的微量金属含量与形态的变化是指示人类活动影响下水体环境变化的有效指标,主要 用于指示沉积物重金属污染、水体初级生产力变化和氧化还原条件等方面的水体环境状况。总体而言,沉积物中微 量金属含量在近一个世纪以来显著上升,反映了采矿、冶金、污水排放、化肥使用、煤炭和石油燃烧等各种人类活动 造成水体和沉积物重金属污染的记录。作为浮游植物微量营养元素,Cu、Zn、Ni、Ba、Cd等在沉积物中的记录可以指 示水体初级生产力水平。U、Mo、V、Cu、Cd、Mn等氧化还原敏感元素在沉积物中的富集或贫化,及其比值(如 Re/Mo、 Cd/U、Th/U 和 V/Sc)的变化,是指示水体和沉积物氧化还原环境的有效指标。但需要指出的是,在受人类活动影响 的水体中,这些生产力和氧化还原指标很少能指示水体生产力或氧化还原状况,可能主要与人类活动同时造成这些 金属元素大量污染输入而掩盖了其自生来源和内在变化的沉积记录有关。所以,对沉积物中微量金属元素来源的 判别(陆源碎屑输入、人为输入和水体自生来源)是重建水体环境变化的重要前提。本文总结了多种化学和统计学 方法(包括同位素示踪法、化学提取法、富集因子法和主成分分析法等)在沉积物金属来源判别中的应用。另外,成 岩作用等多种因素会干扰沉积物金属记录对环境变化的指示作用,所以构建多元素指标来综合判断沉积物记录所 反映的环境信息是今后的研究所必须关注的。

关键词:微量金属元素;沉积物;水体环境;人类活动

20世纪以来,受经济发展、人口剧增、城市化扩 张等人类活动影响,大量工农业、生活产生的废水、 废物被倾倒至近岸水体。含大量金属元素的废弃物 对周围水体的生态环境造成了严重的影响(Martins et al., 2010)。除了金属的点源污染,填埋废物渗 出液、地表径流以及大气沉降都会将金属物质输入 近岸水体,影响水体环境(Buckley et al., 1995)。 直到20世纪末期,许多国家在认识到水体环境恶化 后和重金属污染对生态环境的威胁后,引入废水处 理系统,并逐渐减少了部分易造成重金属污染物质 的使用,使得排放到水体中的重金属污染物有所减 少(Siver and Wizniak, 2001; Schottler and Engstrom, 2006; Hosono et al., 2010)。而在中国,随着改革开 放以来经济的快速发展,水体的重金属污染一直在 加重(Zhang Hong and Shan Baoqin, 2008; Liu Ming and Fan Dejiang, 2011)。这些金属污染物被输入水 体后,部分会随颗粒物进入沉积物被保存下来。因 此沉积物中金属元素的含量及分布记录了金属的输 入、埋藏过程,是反映水体环境变化以及人类活动历 史的有效指标。

一般来讲,水体中金属元素的沉积和分布受生物过程、化学过程和物理过程三种机制控制(Nameroff et al., 2002; Tribovillard et al., 2006)。 Ba、Ni、Cu、Co、Zn、Cd等元素是浮游植物生长的必需元素,它们会被浮游植物吸收并随浮游植物碎屑的沉降而进入沉积物。这些元素在沉积物中的含量与有机质及初级生产力密切相关。化学过程造成的金属沉积一般涉及金属元素的氧化还原过程以及随后形态氧化物、硫化物和有机质络合物以及进入硫铁矿等化学过程。物理过程主要为吸附共沉淀过程,吸附载体通常为有机质或铁、锰的氢氧化物。沉积物中微量金属元素与有机质和氧化还原环境的密切关系,使微量元素同样可以反映水体初级生产力水平和氧化还原状况。

沉积物中金属元素的含量、分布在指示人为活动影响下水体重金属污染,以及水体初级生产力和

本文为国家自然科学基金创新群体项目(编号 41121064)以及国家重点基础研究发展计划 973 项目课题 (编号 2011CB403602)的成果。 收稿日期:2012-02-14;改回日期:2012-07-19;责任编辑:章雨旭。

作者简介:于宇,女,1986年生。博士研究生。主要从事海洋环境生物地球化学过程研究。通讯地址:266071,青岛中国科学院海洋研究 所;Email: yuyu86@ foxmail.com。通讯作者:宋金明,研究员;Email:jmsong@ ms.qdio.ac.cn。

氧化还原环境等方面已得到了广泛应用,是重建水 体环境变化和人为活动历史的有效指标(Buckley et al., 1995; Morford et al., 2001; Backstrom et al., 2006; Dean, 2007)。本文主要从水体重金属污染、 生产力和氧化还原状态三方面环境变化,综述了沉 积物中微量金属元素在重建水体环境和人类活动历 史中的应用及其限制,同时总结了判别沉积物中微 量金属元素来源的方法以及沉积物记录指示环境变 化的干扰因素。

- 1 沉积物微量金属对人类活动及水体 环境变化的指示作用
- 1.1 沉积物微量金属指示重金属污染历史

受各种人类活动的影响,大量的金属元素被输入水体进入沉积物,使沉积物中金属埋藏通量增高。 金属污染物输入的途径概括为三种(Siver and Wizniak, 2001; Lambert et al., 2004; Houhou et al., 2009):废水、废物的点源排放;地表径流、垃圾填埋场和矿区的地表渗出液;大气输入,包括降雨、粉尘等。造成水体重金属污染的人类活动主要有采矿、冶金、工业生产、城市生活、船舶运输、农药与化肥施用、煤炭和石油燃烧等(表1)。不同人类活动产生的金属污染物种类、形态以及污染程度各有不 同。结合人类活动历史资料,沉积物金属记录可以 有效地反映金属元素的来源及输入历史,是重建人 类活动污染历史的有效指标。

采矿和冶金活动是造成周围水体重金属污染的 重要来源。其产生的废水、废物造成大量溶解或颗 粒态的金属直接进入水体(Audry et al., 2006)。另 外,径流水体酸化是造成矿区径流金属污染的重要 过程。矿区中硫化物氧化造成地表径流酸性增强, 使得颗粒态金属被溶解后进入径流(Lambert et al., 2004)。这一酸化过程可能造成 As、Cu、Ni、Cr、Pb、 Tl和 Zn 等元素的污染 (Lambert et al., 2004; Backstrom et al., 2006)。采矿活动同时产生大量粉 尘,这些粉尘通过大气将金属元素输入水体(Bindler et al., 2009)。人类很早就从事了冶金活动,在古 希腊和古罗马时代冶炼铅就曾达到过一个顶盛时 期。瑞士中部湖区沉积记录显示 (Bindler et al., 2009),采矿活动对水体中金属的影响早在10世纪 就显现出来,在16~18世纪达到顶峰。其污染途径 主要是河流输入,污染程度甚至比近代的工业污染 更为严重。

沉积物金属记录显示,人类活动开始对水体环 境产生大规模的影响主要发生于20世纪工业革命 以后。20世纪以来,随着城市扩张、工业发展、人口

表1常见重金属污染元素的主要来源及其在典型被污染水域沉积物中的浓度 Table 1 Anthropogenic sources of several commonly polluting heavy metals and the concentrations of these elements in sediment from several typical contaminated waters

	-					
	主要污染来源①	地壳背景 值 ^② (×10 ⁻⁶)	典型区域受污染沉积物浓度(×10 ⁻⁶)			
污染元素			瑞士 Vättern 湖 ^④	澳大利亚 北部 Southport Broadwater ^⑤	中国长江— 淮河流域 ^⑥	澳大利亚 Snowy Mountain ^⑦
As	磷肥、杀虫剂;生活、工业废弃物;煤炭燃烧	1.5				3.3/2.7
Pb	煤炭、汽油燃烧;生活、工业废弃物;采矿;造船工业	17	5700	$< 0.2 \sim 166.0$	2.81~113	69/31
Hg	煤炭、石油燃烧;造船工业;医辽、研究机构	0.056^{3}				
\mathbf{Cd}	采矿、冶金;磷肥;工业生活废弃物;煤炭燃烧	0.098	40	< 0.1 ~ 0.8	$0.05 \sim 0.33$	0.48/0.20
Zn	工业、生活污水;造船工业;磷肥;煤炭燃烧	71	15000	1.4~595.8	31.7~83.1	87.8/69.6
Cu	工业、生活废弃物;造船工业;采矿;农业	25	108		21.1~54.6	43.7/18.8
Mo	采矿、冶金	1.5				8.9/2.5
Ni	采矿、冶金;工业、生活污水;磷肥;煤炭燃烧	44		< 0.1 ~ 23.5	14.0 ~54.6	59.9/21.3
\mathbf{Cr}	采矿、冶金;工业、生活污水;磷肥;煤炭燃烧	85		< 0.1 ~ 34.2	48.5 ~73.7	98.0/33.2
Tl	采矿、冶金;煤炭燃烧	0.75	0.53			0.54/0.27
Sn	造船工业;采矿、冶金;煤炭燃烧	5.5		$< 0.05 \sim 29.89$		3.5/14.4
Ag	采矿、冶金	0.05	12			0.16/0.14

① Buckley et al., 1995; Backstrom et al., 2006; Engstrom et al., 2006; Lambert et al., 2007; Lorenzo, 2007; Houhou et al., 2009; Marx et al., 2010; ② Taylor and McLennan, 1985; McLennan, 2001; ③ Wedepohl, 1991; ④ 1877~1881 期间受含硫矿渣倾倒污染(Backstrom et al., 2006); ⑤ 主要受船舶防污涂料和城市污水影响(Burton et al., 2005); ⑥ 主要受磷肥施用影响(Zhang Hong and Shan Baoqin, 2008); ⑦ 受采矿、冶金、煤炭燃烧和化肥使用等污染影响,数据为两根柱状沉积物的表层浓度(Marx et al., 2010)。

急剧增长,工业和生活污水、废物成为水体重金属污染的重要来源,造成沉积物中 Zn、Cu、Pb、Hg、Sn、Ni、Cr 等含量的显著上升(Burton et al., 2005; Houhou et al., 2009)。大部分金属元素均有其工业价值,因此工业产生的金属污染物种类很多。而特定的工业类型也会产生相应的金属污染物。船舶上因大量使用含 Pb、Cu、Zn、Sn 等元素的防腐、防污涂料,造成造船厂、涂料厂附近以及港口、航道等水域的沉积物中这些金属元素的富集(Buckley et al., 1995; Burton et al., 2005)。人类生活产生的重金属大多数来自于浴室、厨房和卫生间,源于生活中使用的食物、洗涤剂和个人护理产品等(Li Xiangdong et al., 2000; Houhou et al., 2009)。另外,医院、学校或研究机构排放的污水也是重金属污染的一个来源(Buckley et al., 1995; Nozaki et al., 2000)。

20世纪中叶后,化肥、土壤改良剂、农药、杀虫 剂和除草剂等被普遍应用于农田中。这些化学试剂 的过多使用造成了土壤中微量金属元素的富集 (Lambert et al., 2007)。对土壤和水体环境危害最 大的是磷肥的使用。磷肥是农业中最常见的化学肥 料,常含有 Cd、Hg、Pb、Zn、Cr、U、As 等元素 (Zielinski et al., 2000; Schottler and Engstrom, 2006)。尤其是由磷矿制造的磷肥,含有大量矿物 中原有的微量元素。许多关于湖泊或近岸水域沉积 物的研究发现,流域内磷肥施用导致水体沉积物中 Cd、U、As 等微量金属元素的富集(Lambert et al., 2007; Xia Peng et al., 2011)。在佛罗里达州 Okeechobee 湖 (Schottler and Engstrom, 2006) 沉积 物中U含量在1940~1950年代间显著升高,反映了 流域内随着农业快速发展,化肥被大量施用的历史。 1970年代后含 U 化肥使用量降低, 沉积物中 U 含量 才有所下降。长江流域是中国农业经济较为发达的 区域,有着数百年的种植历史。1960年代后中国开 始广泛施用化肥。在随后的几十年中化肥使用量迅 速增长。在长江流域的湖泊中,沉积物记录显示了 20世纪80年代后由于磷肥施用造成沉积物中Pb、 Zn、As、Cd的富集,并且富集程度随磷肥使用量的增 加而迅速上升 (Zhang Hong and Shan Baoqin, $2008)_{\circ}$

大气是重金属污染物输入水体中的一个重要途径。采矿、冶金、煤炭和汽油燃烧、城市道路和建筑 以及垃圾燃烧等活动,均会造成大量含有 Pb、Cd、 Zn、Cu、Tl、In、Ag、As、Cr、V 等多种元素的粉尘(Siver and Wizniak, 2001; Kamenov et al., 2009; Marx et al., 2010)。这些粉尘随大气远距离扩散,会对更 广区域内的水体造成金属污染。在澳大利亚的 Snowy Mountain 的泥炭沼泽土壤中,发现 Pb、Ag、 Cu、Zn、Mo、As、Cd、Sb、In、Cr、Ni、Tl 和 V 等多种金 属富集(Marx et al., 2010)。这些重金属污染与附 近采矿和金属冶炼产生的粉尘污染密切相关。原油 中含有 Hg、Cd、Cu、Zn 等金属元素,这些元素随着原 油的精炼进入到各级石油产品中,随着石油产品的 燃烧被释放到大气中。20世纪以来沉积物中 Pb 含 量显著上升即是由含铅汽油的广泛使用造成。Pb 在沉积物中性质稳定,其沉积物记录很好地反映了 随着含铅汽油的使用水体中 Pb 的污染历史(图1)。 沉积物显示,自1920年代起,随着含铅汽油的逐渐 使用,沉积物中 Pb 含量开始高于背景值,并随着汽 车工业的发展 Pb 含量呈现快速增长的趋势,在 1970年代左右达到峰值。1970年代西方国家逐渐 减少并在1990年代最终停止了含铅汽油的使用, 此后沉积物中 Pb 含量才有所下降 (Siver and Wizniak, 2001)



图 1 20 世纪沉积物中铅含量随着含铅汽油 使用历史的变化模型

Fig. 1 Hypothetical profile of lead in sediments under the influence of using and phasing down leaded gasoline in the 20th century

1.2 沉积物微量金属指示水体生产力变化

Cu、Zn、Ni、Ba等金属元素是浮游植物所需微量 营养元素,低浓度的微量元素促进植物生长。这些 金属元素被吸收进入浮游植物体,随着植物有机质 沉降进入沉积物中(Nameroff et al., 2002)。Ni、 Cu、Zn同样可以吸附于有机质上或形成有机络合物 而沉积(Nameroff et al., 2004; Tribovillard et al., 2006)。因此这些金属元素在沉积物中的含量与有 机质密切相关,可以指示水体有机质通量和初级生 产力。并且因形成硫化物(CuS、CuS, ZnS、NiS)、晶 体(BaSO₄)或进入硫铁矿,这些元素的原始沉积记 录能得到较好的保存(Nameroff et al., 2004)。在阿 拉伯海西北部的沉积物中(Shimmield and Mowbray, 1991), Ba、Cu、Ni、Zn 和 U 的分布有效地指示了水 体初级生产力在冰期和间冰期内的交替变化。在几 种金属元素中,沉积物总钡(Ba)和硫酸钡性质稳 定,是应用最为广泛的古生产力指标之一(Martinez-Ruiz et al., 2000; Cardinal et al., 2005). 另外,存在于底栖有孔虫碳酸钙壳体中的 Cd、Ba 等 元素,因其与水体中元素浓度和生物生长密切相关 而保存了许多古水体的环境信息。并且壳质有效地 保护了这些化学元素不被溶解或发生成岩作用,使 它们成为可靠的初级生产力指标(Boyle, 1988; Sen Gupta and Lea, 2003)

化肥施用、污水排放等人类活动造成输入湖泊 和近岸水体的氮、磷营养盐大幅增加,促进水体初级 生产力发展(Cooper et al., 2004; Xue Bin et al., 2010)。虽然 Cu、Zn、Ni、Ba 等金属指标有效地指示 了气候、水动力等影响下的水体生产力变化过程 (Dean et al., 1997; Nameroff et al., 2004),但将其 应用于指示人类活动造成的水域生产力变化的研究 却并不多见。在为数不多的研究中,发现南非的 Zeekoevlei 湖沉积物中 Al、As、Ba、Cr、Fe、Mn、Mo、Ni 与有机碳(TOC)有良好的相关性,具有相似的变化 趋势(Das et al., 2008)。这些微量金属元素在沉积 物中的富集反映了20世纪以来,城市化、旅游业、农 业发展等造成湖泊富营养化及生产力增高的历史。 20世纪中期后沉积物金属含量有所降低,指示了由 于旅游业需要促使湖泊环境改善、生产力有所下降 的环境变化。但在大多数的水域中,沉积物 Cu、Zn、 Ni、Cd 等金属指标似乎并不能直接反映近百年来水 体的初级生产力变化(Rubio et al., 2010; Xia Peng et al., 2011)。其中一个原因可能是这些金属的沉 积记录随着有机质的分解或其它成岩作用而没有被 保存下来(Rubio et al., 2010)。但主要原因很可能 是受人类活动同时输入大量金属污染物的影响,这 些微量金属元素的人为来源远高于其水体自生来 源,从而掩盖了其与有机质和生产力的联系。人类 活动几乎总是伴随着金属污染物的产生,因此在人 为造成水体富营养化、初级生产力升高的水域中,想 单纯地分离金属的自生来源或人为输入就变得非常 困难。南非 Zeekoevlei 湖沉积物中微量元素之所以 可以反映湖泊初级生产力的变化,主要原因可能是 当地没有大量重金属的直接输入。值得注意的是, 对于 U、V 和 As 等受磷肥施用影响的元素,其在沉 积物中的富集与流域内磷肥使用和水体磷增加相对 应(Engstrom et al., 2006)。因此沉积物中 U、V、As 元素可以间接地反映水体的富营养化和生产力升 高。

1.3 沉积物金属指示水体氧化还原状况

水体或沉积物的氧化还原环境通常分为四类: 氧化环境 $V(O_2) > 2 \text{ mL/L}$ 、次氧化环境[2 mL/L]> 0, > 0.2 mL/L]、缺氧环境[0.2 mL/L > 0, < 0 mL/L]以及硫化环境[H,S > 0 mL/L](Gooday et al., 2009)。氧化还原环境是影响沉积物中金属元 素分布的重要因素,尤其对于氧化还原敏感元素如 Fe、Mn、Cd、U、Mo、V 和 Re 等更是如此。这些元素 随着氧化还原条件的变化其溶解度发生变化。Fe、 Mn 在氧化条件下形成氧化物或氢氧化物沉积,而在 还原条件下从沉积物中迁移出去(宋金明,1997)。 在意大利中部 Bonarelli 的沉积物中, Mn 相对于页 岩平均值严重缺失,则与水体的缺氧环境有关 (Turgeon and Brumsack, 2006)。除Fe和Mn外其 它大部分氧化还原敏感元素,通常在氧化环境中以 可溶的离子状态存在,而在还原环境中被还原后形 成氧化物、硫化物或有机络合物等进入沉积物 (McManus et al., 2006)(表2)。在这些元素中,U、 Mo、V 是指示水体氧化还原环境的理想指标,具有 作为氧化还原指标的理想条件:具有多种价态,对氧 化还原环境变化非常敏感;以自生来源为主;受成岩 作用影响小等(Tribovillard et al., 2006)。

一些氧化还原敏感元素的比值,如 Re/Mo,Cd/ U,Th/U,V/Sc 等,同样可以指示水体氧化还原状况 (Nameroff et al., 2002; Turgeon and Brumsack, 2006)。两种元素对氧化还原条件变化的响应差异 造成二者的分馏,使得其比值同样对环境的氧化还 原条件非常敏感。例如,Re 和 Mo 在还原环境中强 烈富集于沉积物中,但二者的还原电势并不相同。 Mo 在氧化环境中被锰的氧化物吸附进入沉积物,在 次氧化环境中由于锰的还原而被释放。而 Re 在氧 化环境中不会富集,在次氧化环境中则强烈富集于 沉积物中。因此在氧化环境中 Re/Mo 比值很低,在 次氧化环境中比值很高;而在缺氧环境中,二者被等 比例从水体转移进入沉积物,Re/Mo 比值接近二

表 2 氧化还原敏感元素在不同环境下的存在形态及控制因素

(Nameroff et al., 2002; Tribovillard et al., 2006)

Table 2 Existing forms and governing factors of redox sensitive elements in different redox conditions (Nameroff et al., 2002; Tribovillard et al., 2006)

元素	氧化水 体中 价态	氧化水体中 存在形态	氧化水体中 主要控制因素	还原水 体中 价态	还原水体中 存在形态	沉积物中的 主要控制因素
Cd	Cd ² +	CdCl + (aq)	营养盐循环	Cd ^{2 +}	CdS(s)	有机质分解时被释放;与二硫化物强烈络合
Cu	Co ² +	CuCl ⁺ (aq)	营养盐循环;被清除	Cu ²⁺ , Cu ⁺	CuS(s), Cu ₂ S	有机质分解时被释放;参与浸染状硫化物形成
Мо	Mo ^{6 +}	MoO_4^2 (aq)	不被生物富集;被 Mn 的氧化物吸附从水体 清除;	Mo ^{5 +} , Mo ^{4 +}	$MoO^{2+}(aq)$, $MoS_{2}(s)$	由沉积物一水界面扩散至沉积深度;随 Mn 的还 原被释放;在缺氧硫化沉积物中富集,富集过程中 H ₂ S 起重要作用;
Re	Re ⁷⁺	ReO ₄ ⁻ (aq)	行为保守	Re ⁴⁺	${ m ReO}_{2}(s)?,$ ${ m ReS}_{2}(s)?,$ ${ m Re}_{2}{ m S}_{7}(s)$	由沉积物一水界面扩散至沉积深度;清除机制尚 不明确
U	U ^{6 +}	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (aq)	行为保守	U ^{4 +}	UO ₂ (s)	由沉积物一水界面扩散至沉积深度;清除机制由 动力学控制;富集发生在沉积物中,与H ₂ S、Fe和 Mn 的氧化还原无关
V	V ^{5 +}	$HVO_{4}^{2-}(aq)$, $H_{2}VO_{4-}(aq)$	几乎保守,可能参与 营养盐循环	V ^{4 +} , V ^{3 +} ?	VO ²⁺ (aq), VO(OH) ₃ ⁻ (aq), V(OH) ₃ (s)	在沉积物一水界面 Mn 还原时被释放;由沉积物一水界面扩散至沉积深度后在缺氧环境中沉积;四价 V 被强烈清除

者在水体中的比值(Nameroff et al., 2002)(图 2)。 因此沉积物中 Re/Mo 比值可以有效地区分环境的 氧化、次氧化以及缺氧状况。另外,一些氧化还原敏 感元素的同位素组分,如⁹⁸Mo/⁹⁵Mo,⁹⁷Mo/⁹⁵Mo,也是 指示氧化还原环境的有效指标(Song and Pedersen, 2005; Duan et al., 2010)。Mo 在缺氧硫化的环境 中被还原,并吸附于含硫有机物、铁锰氧化物或硫化 铁上沉积下来。这一吸附过程造成⁹⁸Mo、⁹⁷Mo 和 ⁹⁵Mo的分馏,使⁹⁸Mo/⁹⁵Mo、⁹⁷Mo/⁹⁵Mo比值在硫化环 境中增高($\delta^{98/95}$ Mo和 $\delta^{97/95}$ Mo在缺氧环境中分别为 2.3%o和 1.02%o ~ 1.52%o,而在氧化环境中分别为 -0.7%o和 - 0.47%o)(Arnold et al., 2004; Song and Pedersen, 2005; Duan et al., 2010)。

沉积物水界面氧化还原环境主要由有机质沉降 通量和氧化剂从上层水体的提供状况决定。很多情 况下,水体的缺氧环境是由大量有机质分解消耗氧 气而造成。因此水体的缺氧环境常常与高生产力相 联系(Boning et al., 2004; Brumsack, 2006)。一方 面,二者的密切关系对古环境研究有利,因为当沉积



图 2 氧化还原敏感元素 Re、Mo、Cd 和 U 对 不同氧化还原环境的响应

Fig. 2 Schematic behavior of Re, Mo, Cd and U as a function of the redox status of the depositional environment

物指标指示水体缺氧状态时,往往可以推测初级生产力水平可能较高,反之亦然。如在波罗的海 Kiel 海湾,沉积物中微量金属元素的分布指示了底层水 体缺氧状况的发生,间接反映了近一百年来工业污染造成水体初级生产力升高的环境变化(Lapp and Balzer, 1993)。另一方面,有机质沉降同样会向沉积物输入氧化还原敏感元素,可能干扰其对于氧化还原环境的指示作用。因为此时微量元素的富集是由有机质输入还是对还原条件的响应并不确定。因此在指示氧化还原环境时,需要排除有机质输入的影响(Nameroff et al., 2002)。

与生产力指标的应用局限相似,在人类活动造成水体富营养化、缺氧状况发生的水体中,沉积物氧化还原指标指示水体—沉积物氧化还原环境的研究并不多见(许淑梅等,2007)。采矿、冶金、磷肥使用等人为活动会向水体输入大量的 Cd、U、V 和 Mo 等金属元素(Backstrom et al., 2006; Engstrom et al., 2006),掩盖了这些氧化还原敏感元素的水体自生记录,从而干扰其对于氧化还原环境的指示作用。

3 沉积物中微量金属元素来源的判别——人为输入或自然输入

沉积物中金属元素的来源包括自然碎屑来源、 水体自生和人为输入。自然碎屑来源的金属元素主 要由流域内岩石风化产生,元素组成与母岩成分相 同;水体自生包括生源物质输入和成岩作用造成的 金属元素再迁移;人为输入来源主要是人类活动造 成的各种金属污染物的输入。在应用沉积物中微量 金属指标反映人类活动产生的重金属污染或生产 力、氧化还原环境等环境变化时,正确评估沉积物中 金属元素的来源,是反映水体环境变化和人类活动 影响的前提条件。对于沉积物中金属来源的判别, 已有多种方法被广泛应用。这些方法总体可以概括 为化学方法和数理统计法。化学方法主要包括同位 素示踪法和化学提取法,数理统计法包括富集因子 法和主成分分析法等。不同方法对于指示金属来源 的作用并不相同,其反映的信息也各有差异。因此 这些方法的综合使用,有利于全面评估沉积物中微 量金属元素的来源及输入状况。

3.1 化学方法

3.1.1 同位素示踪法

同位素的示踪特性使得其成为区分金属来源的 有效指标。不同来源的金属元素的稳定同位素组分 各有其特征范围,因此将沉积物中同位素组分与可 能来源颗粒中同位素组分相比较,可以判断沉积物 中金属的来源。通常来讲,人为活动产生的金属稳 定同位素组分要低于自然背景值(Esser and

Turekian, 1993; Kamenov et al., 2009)。另外,稳定 同位素组分不易受到物理化学等过程的影响而发生 改变,是指示物质来源的可靠指标(Komarek et al., 2008)。²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb是重金属污染的示踪研究中应 用最广泛的同位素指标(Backstrom et al., 2006)。 未受污染的土壤中n(²⁰⁶Pb)/n(²⁰⁷Pb)比值通常在 1.3~1.6之间,欧洲汽油中n(²⁰⁶Pb)/n(²⁰⁷Pb)比值 为 1.10~1.1, 废物燃烧产生粉尘中 n(²⁰⁶Pb)/ n(²⁰⁷Pb)比值在 1.15~1.16 之间, 而硫矿中 *n*(²⁰⁶Pb)/*n*(²⁰⁷Pb)比值低至 1.02(Backstrom et al., 2006;Komarek et al. , 2008) 。 $n(^{206}Pb)/n(^{207}Pb)$ 比 值在不同来源颗粒中的差异使其可跟踪沉积物中 Pb 和其它重金属污染的来源。众多水体沉积物中 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb记录显示,在1920~1980年代期间沉积 物中 Pb 含量的增高主要来源于含铅汽油燃烧产生 的含 Pb 粉尘(Backstrom et al., 2006)。

其它金属元素如 U、Os、Sr 和 Nd 的同位素也可 用于指示金属来源,尤其是人类活动造成的金属输 入。在佛罗里达洲的 Everglades 北部泥炭柱中 U 含 量增高而²³⁴U/²³⁸U 低于自然水平(Zielinski et al., 2000)。通过将沉积物中 U 的同位素组分²³⁴U/²³⁸U 与磷肥中组分比较,发现大量具有低²³⁴U/²³⁸U组分 的 U 主要来源于流域内使用的磷肥。水体 Os 的过 量输入主要由污水排放造成,可能与医疗、皮革鞣制 和汽车催化剂有关。这些污水中¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os组分显 著低于自然值,造成沉积物中 Os 同位素组分降低 (Esser and Turekian, 1993; Rauch et al., 2004)。 佛罗里达 Blue Cypress 沼泽泥炭柱中的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr组 分在上层减小,表明该地区受到附近采石场产生的 含 Sr 粉尘输入的影响(Kamenov et al., 2009)。

3.1.2 化学提取法

化学提取法指用溶剂多级或单步提取沉积物中 金属元素具体存在形态的方法,从而实现研究金属 各形态的含量与分布。常用的分级浸取方法有 Tessier 的五步提取法和欧洲标准物质局提出的三步 提取法(BCR法)(Tessier et al., 1979; Zemberyova et al., 2006)。Tessier 法将沉积物中金属分为五个 形态,分别是可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物 结合态、有机质或硫结合态和残渣态。通常来讲,金 属的活性形态(可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化 物结合态和有机结合态)与人为输入有关,而残渣 态主要源于碎屑输入(Zhang Jing et al., 1990; 翁焕 新等, 2002; Wang Guoping et al., 2004)。

Backstrom et al. (2004) 通过对瑞士南部道路

旁边土壤和灰尘中微量金属元素的分级浸取发现, Pb 主要以活性态存在,表现为人为输入来源。而残 渣态中的 Pb 和 Rb 含量显著相关(Rb 主要为碎屑 来源),并且含量变化不大,表明残渣态 Pb 主要为 自然来源。W 以有机结合态为主,表现出明显的人 为污染输入。研究发现台湾近岸沉积物中可交换态 和碳酸盐结合态 Cu 和 Zn 的含量高于海洋沉积物 中这两种形态含量,表明台湾近岸受到人类污染排 放的影响(Hung Tsuchang et al., 1993)。另有研究 表明用 H_2O_2/HNO_3 单步提取沉积物中 Cu 的含量也 可以指示 Cu 的污染程度(Mesuere et al., 1991)。

但值得注意的是,化学提取法对金属形态的定 义只是操作上的定义,其实际的存在形态以及来源 复杂多变。沉积物中某一形态的金属可能来源于其 它形态的转变或间隙水中溶解金属的再沉积等自生 作用;同时也可能在一定的条件下转变为其它形态 或从沉积物中释放(Spencer et al., 2003; Whiteley and Pearce, 2003);其它早期成岩过程也可能改变 金属各形态的沉积记录。此时金属的活性形态与人 为输入并不一定具有对应关系。在利用金属形态判 断其受人为输入影响程度时,需要考虑金属元素的 自生来源和成岩作用的影响。

3.2 数理统计法

3.2.1 富集因子法

通过自然风化产生的金属元素,在颗粒中的组 成应当与地壳或风化母岩中的成分相近。因此通过 将沉积物中金属元素的含量与地壳或母岩中对应的 金属含量相比较,含量高于碎屑来源的部分即可认 为是自生来源或人类输入。另外,以沉积物和地壳 中元素浓度的比值表示的富集因子(*EF*: enrichment factor)也是判定沉积物中元素是否受到污染的常用 指标。当富集因子在 0.5~1.5之间时,表明沉积物 中金属元素主要来源于碎屑输入;而当富集因子高 于 1.5 时,表明金属元素可能受到人为输入的影响 (Zhang Hong and Shan Baoqin, 2008)。沉积物中非 碎屑来源的金属含量(M_{ex})以及元素富集因子(*EF*) 计算公式分别如下(Boning et al., 2005; N' guessan et al., 2009):

$$M_{ex} = M_{\vec{\mu} \neq \vec{h}} - \frac{M_{\vec{h} \neq \vec{h}}}{R_{\vec{h} \neq \vec{h}}} \cdot R_{\vec{\mu} \neq \vec{h}}$$
$$EF = \frac{\frac{M_{\vec{\mu} \neq \vec{h}}}{R_{\vec{\mu} \neq \vec{h}}}}{\frac{M_{\vec{h} \neq \vec{h}}}{R_{\vec{h} \neq \vec{h}}}}$$

公式中,M_{#品}和 M_{#壳}表示样品和地壳或母岩中金属 元素的浓度,R_{#品}和 R_{地壳}表示样品和地壳或母岩中 标准化元素的浓度。差值或比值这两种方法原理基 本相同,本文统称为富集因子法。但是显然比值法 比差值法更有优势,因为差值法可能因元素在沉积 物中的贫化而产生负值,并且其仅给出了沉积物元 素富集的绝对浓度;相比之下,比值法则有助于评价 沉积物元素相对于背景值的富集程度。富集因子法 是一种归一化的方法,通过将金属元素与归一化元 素相比来去除岩石岩性、风化过程、输入条件和粒度 效应等因素对金属元素分布的影响。归一化元素通 常要求具备以下条件(Loring and Rantala, 1992):与 被研究元素的自然输入部分线性相关;性质保守,不 受氧化还原、吸附和成岩作用的影响;主要为自然陆 源输入。常用的归一化元素有 Al、Li、Fe、Mn 和 Sc 等,应用时需视研究区域的具体条件而定(N' guessan et al., 2009)。另外,元素背景值浓度同样 是影响 M_{er}和 EF 计算的重要因素。在早期的研究 中,背景值通常选取地壳或页岩的平均浓度。但这 一背景值的选取有局限性,其忽略了区域地质的多 样性,可能会对元素的富集程度产生不恰当的估计。 因此之后的许多研究采取当地深层泥土、未被人类 污染的沉积物中元素的浓度作为背景值(Abrahim and Parker, 2008; N' guessan et al., 2009; Ra et al., 2011)。这种方法使得样品浓度和背景值在相 似的岩性、风化环境等条件下进行比较,在评价元素 的富集时更加合理。

917

3.2.2 主成分分析法

主成分分析法是沉积物微量金属的研究中应用 最为广泛的方法之一(Li Xiangdong et al., 2000; Cooke et al., 2009)。主成分分析极大地简化了众 多数据的分析过程,有助于揭示沉积物微量元素及 其形态的来源和主要控制因素。另外,通过各因子 得分在沉积物中的垂直变化,可以反映控制金属分 布的主要因素的演替过程,从而指示水域的污染历 史和环境变化。在秘鲁安地斯山脉附近的湖泊中 (Cooke et al., 2009),通过对沉积物中微量金属元 素的主成分分析,提取出的第一主成分是影响沉积 物微量金属元素的主要因素。Hg、Pb、Sb、As 和 Zn 在第一主成分中有明显的正因子载荷,主要来源于 采矿产生的污染输入;Ti、Sr、Al、Sc 和 Na 在第一主 成分中为负因子载荷,主要为自然输入。第一主成 分的因子得分逐渐增大,表明金属的污染输入增加。 除主成分分析之外,相关性分析、聚类分析等统 计方法同样也被应用于判断沉积物中金属元素的来源(Miguel et al., 1997; Cooke et al., 2009)。例如,通过相关性分析,如果沉积物中金属元素与 Al、Ti 和 Fe 等陆源元素具有很好的相关性,则表明其主要为陆源碎屑输入(Cooke et al., 2009)。Miguel et al. (1997)通过聚类分析和主成分分析,将城市灰尘中金属元素分为三类:受人类活动影响的 Ba、Cd、Co、Cu、Mg、Pb、Sb、Ti 和 Zn;自然来源的 Al、Ga、La、Mn、Na、Sr 和 Th;混合来源或已被改造过的 Ca、Cs、Fe、Mo、Ni、Rb、Sr 和 U。

4 影响沉积物微量金属指示环境 变化的因素

沉积物在埋藏过程中发生的早期成岩作用会使 微量金属元素含量发生变化,从而干扰沉积物记录 对金属来源和水体环境变化的反映。铁锰氧化物和 有机质是金属元素沉降及埋藏的重要载体,金属元 素在沉积物中发生的早期成岩作用也与这两种物质 的迁移转化密切相关。吸附于铁锰氧化物上的金属 元素,如Co、Cu、Sb和Mo等,在低氧环境下会因铁、 锰的还原而被释放到间隙水中;与有机质结合的金 属元素,如Ni、Cu和Co等,可能会在水体通气良好 的情况下,因有机质氧化分解而被释放进入间隙水 (宋金明, 1991; Boning et al., 2009; Rubio et al., 2010)。以上两种成岩过程是控制沉积物中金属分 布、埋藏的主要的因素,其中氧化还原条件发挥着重 要的作用。金属从被释放进入间隙水后,随着浓度 梯度向上或向下迁移。溶解态金属向上迁移从沉积 物中释放,或在上层被氧化后重新与有机质结合或 被铁锰氧化物结合而在沉积物表层富集;向下迁移, 在深层还原环境中可能被硫铁矿吸收或形成硫化物 等稳定固体而表现出深层富集(Spencer et al., 2003; Whiteley and Pearce, 2003)。这种由成岩作 用导致的沉积物中金属元素的贫化或富集会干扰金 属的沉积记录对人为输入影响的评价。各金属元素 的性质和主要的受控因素并不相同,其对环境的响 应和可能经历的成岩作用也各有不同。因此综合分 析多元素的沉积记录,有助于判断成岩作用的发生 和金属元素的输入变化。例如,在强还原环境中 Mn 先于 Fe 被还原而从沉积物释放,导致沉积物中 Fe/ Mn 比值增大。因此 Fe/Mn 的比值变化可能指示了 Fe 和 Mn 在还原环境下成岩作用的发生(Foster and Lees, 1999).

另外,氧的再渗透可能改变沉积物中金属元素

的分布。在还原环境中与无定形硫化铁结合的 Fe、 Cd 和 Cu 等金属元素,当有氧气渗入时会随着硫化 物被氧化而被释放(Whiteley and Pearce, 2003)。 这种重新氧化作用对沉积物中 U 的影响最大,导致 U 被氧化为可溶态从富集区域迁出;而氧的渗透对 V、Mo、Cd 的影响则要小得多(Morford et al., 2001)。生物扰动同样是干扰沉积物金属记录的重 要因素。其造成表层沉积物的混合,从而改变金属 元素在沉积物中的分布或加速成岩作用的进行 (Boning et al., 2009)。

沉积物金属记录在指示水体古环境变化时,需 要充分考虑成岩作用的影响,辨别沉积物微量金属 的含量及分布是其原始记录还是经过改造的结果。 微量金属元素的形态研究是揭示早期成岩作用发生 的有效途径(Spencer et al., 2003; Whiteley and Pearce, 2003; Rubio et al., 2010)。在西班牙西北 部近岸的沉积物中,以Cu和Co为代表的金属元素 的可氧化态(有机结合态和硫结合态)含量自表层 向下呈减小趋势,而在氧化还原带下部又有所增加。 表明在氧化还原带上部有机物的矿化分解造成金属 有机结合态含量降低,而在深层还原环境下金属与 硫结合再沉积从而使这一形态含量增高(Rubio et al., 2010)。沉积物中可还原态 Fe 随深度减小,而 相应地酸可浸取态和可氧化态含量增高。表明 Fe 在埋藏过程中发生了由可还原态向碳酸盐结合态和 硫化物的转变过程(Whiteley and Pearce, 2003)。 金属形态还可用于沉积物中氧化还原带深度的判 断。铁锰氧化物在氧化还原带底部被还原释放 Mn²⁺离子, Mn 离子向上迁移在氧化还原带上层被 重新氧化沉积,从而形成可还原态 Mn 在氧化还原 带上部富集。因此可还原态 Mn 浓度最高的沉积 层,可能对应着氧化还原带的位置(Rubio et al., $2010)_{\circ}$

5 结论

沉积物是水体中溶解和颗粒态金属元素的最终 埋藏场所,记录了当时水体中金属元素的含量水平 及输入变化。除了有资料记载的水体物理化学环 境,沉积物记录是反映水体环境变化的唯一途径。 沉积物中微量金属元素的含量与形态变化可以指示 水体和沉积物中金属元素的输入、埋藏状况,从而在 重建金属污染输入、水体初级生产力和氧化还原状 况等水体环境变化中发挥了重要的作用。

重金属污染是人为活动对水体生态环境造成最

为严重的威胁之一。沉积物中微量金属元素的埋藏 通量记录了采矿、冶金、污水排放、煤炭燃烧等各种 人为活动造成金属污染物过量输入的历史。Cu、 Zn、Ni、Ba 等作为浮游植物微量营养元素,其沉降通 量以及在沉积物中含量反映了水体生产力变化。尤 其是总 Ba、硫酸钡晶体以及有孔虫壳体中的 Ba 和 Cd 等元素,是反映水体初级生产力的有效指标。氧 化还原敏感元素,包括 Fe、Mn、Cd、U、Mo、V、Re 等 元素,随着环境氧化还原条件的变化而在沉积物中 富集或贫化。这些金属元素在沉积物中含量的变 化,以及它们的比值变化(如 Re/Mo, Cd/U, Th/U, V/Sc 等),可以有效地指示水体—沉积物的氧化还 原环境。值得注意的是,在应用沉积物微量元素反 映水体生产力或氧化还原环境时,要充分考虑人为 输入对其自生输入和变化记录的干扰。确定沉积物 中金属元素的来源(陆源碎屑输入、海洋自生以及 人为输入来源),是应用沉积物微量金属元素指示 水体环境变化的前提条件。常用的确定沉积物中金 属元素来源的方法总体分为化学方法和数理统计 法,主要包括同位素示踪法、化学提取法、富集因子 法和主成分分析法等。不同的方法的应用范围及其 反映的信息各不相同,多种方法的综合使用可以有 效地指示沉积物中金属的来源及输入状况。

在应用沉积物微量金属记录指示水体环境变化 时,同时要注意成岩作用等多种因素对沉积物记录 的干扰作用。有机质矿化分解消耗氧气,造成沉积 物中氧化还原环境改变,是沉积物金属元素成岩作 用进行的推动力;Fe、Mn 氧化物在氧化还原环境发 生变化时的循环,引起与其吸附的金属元素的溶解 或沉积,是金属成岩作用进行的主要控制因素。另 外,氧的渗透造成金属元素的再氧化流失,以及生物 扰动造成表层沉积物混合,均是干扰沉积物金属记 录的因素。微量元素的形态分析是揭示成岩作用发 生的有效途径。在应用沉积物金属指标重建水体环 境变化及人类活动历史时,需排除成岩作用和其它 干扰因素的影响。建立多元素指标体系来综合判断 沉积物记录所反映的环境信息是今后研究关注的重 点。

参考文献 / References

- 宋金明. 1991. 元素早期成岩作用的数学模式. 海洋通报, 10: 101 ~110.
- 宋金明. 1997. 中国近海沉积物一海水界面化学. 北京:海洋出版 社, 69~75.
- 翁焕新, 沈忠悦, 陈建裕, 张兴茂, 钟国林. 2002. 沿海表层沉积物

中重金属的有效结合态. 地质科学, 37(2): 243~252.

- 许淑梅, 翟世奎, 张爱滨, 张怀静, 卢海建. 2007. 长江口外缺氧区 沉积物中元素分布的氧化还原环境效应. 海洋地质与第四纪地 质, 27(3):1~8.
- Abrahim G M S, Parker R J. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. Environmental Monitoring and Assessment, 136: 227 ~ 238.
- Audry S, Blanc G, Schafer J. 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. Science of The Total Environment, 363: 216 ~ 236.
- Arnold G L, Anbar A D, Barling J, Lyons T W. 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. Science, 304: 87 ~ 90.
- Backstrom M., Bohlin H, Karlsson S, Holm N G, 2006. Element (Ag, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl and Zn), element ratio and lead isotope profiles in a sediment affected by a mining operation episode during the late 19th century. Water Air and Soil Pollution, 177: 285 ~ 311.
- Backstrom M, Karlsson S, Allard B. 2004. Metal leachability and anthropogenic signal in roadside soils estimated from sequential extraction and stable lead isotopes. Environmental Monitoring and Assessment, 90: 135 ~ 160.
- Bindler R, Renberg I, Rydberg J, Andren T. 2009. Widespread waterborne pollution in central Swedish lakes and the Baltic Sea from pre-industrial mining and metallurgy. Environmental Pollution, 157: 2132 ~ 2141.
- Boning P, Brumsack H J, Bottcher M E, Schnetger B, Kriete C, Kallmeyer J, Borchers S L. 2004. Geochemistry of Peruvian nearsurface sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68: 4429 ~ 4451.
- Boning P, Brumsack H J, Schnetger B, Grunwald M. 2009. Trace element signatures of Chilean upwelling sediments at similar to 36 degrees S. Marine Geology, 259: 112 ~ 121.
- Boning P, Cuypers S, Grunwald M, Schnetger B, Brumsack H J. 2005. Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at similar to 36 degrees S. Marine Geology, 220: 1 ~ 21.
- Boyle E A. 1988. Cadmium: chemical tracer of deep water paleoceanography. Paleoceanography, 3: 471 ~ 489.
- Brumsack H J. 2006. The trace metal content of recent organic carbonrich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. Palaeogeogr Palaeocl, 232: 344 ~ 361.
- Buckley D E, Smith J N, Winters G V. 1995. Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. Applied Geochemistry, 10: 175 ~ 195.
- Burton E D, Phillips I R, Hawker D W. 2005. Trace metal distribution and enrichment in benthic, estuarine sediments: Southport Broadwater, Australia. Environmental Geochemistry and Health, 27: 369 ~ 383.
- Cardinal D, Savoye N, Trull T W, Andre L, Kopczynska E E, Dehairs F. 2005. Variations of carbon remineralisation in the Southern Ocean illustrated by the Ba-xs proxy. Deep-Sea Research Part I—— Oceanographic Research Papers, 52: 2193 ~2194.
- Cooke C A, Wolfe A P, Hobbs W O. 2009. Lake—sediment geochemistry reveals 1400 years of evolving extractive metallurgy at Cerro de Pasco, Peruvian Andes. Geology, 37: 1019 ~1022.

- Cooper S R, McGlothlin S K, Madritch M, Jones D L. 2004. Paleoecological evidence of human impacts on the Neuse and Pamlico Estuaries of North Carolina, USA. Estuaries, 27: 617 ~ 633.
- Das S K, Routh J, Roychoudhury A N, Klump J V. 2008. Major and trace element geochemistry in Zeekoevlei, South Africa: A lacustrine record of present and past processes. Applied Geochemistry, 23: 2496 ~ 2511.
- Dean W E. 2007. Sediment geochemical records of productivity and oxygen depletion along the margin of western North America during the past 60,000 years: teleconnections with Greenland Ice and the Cariaco Basin. Quaternary Science Reviews, 26: 98 ~114.
- Dean W E, Gardner J V, Piper D Z, 1997. Inorganic geochemical indicators of glacial—interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61: 4507 ~4518.
- Duan Y, Anbar A D, Arnold G L, Lyons T W, Gordon G W, Kendall B. 2010. Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74: 6655 ~ 6668.
- Engstrom D R, Schottler S P, Leavitt P R, Havens K E. 2006. A reevaluation of the cultural eutrophication of Lake Okeechobee using multiproxy sediment records. Ecol Appl, 16: 1194 ~ 1206.
- Esser B K, Turekian K K. 1993. Anthropogenic Osmium in Coastal Deposits. Environmental Science & Technology, 27: 2719 ~ 2724.
- Foster I D L, Lees J A. 1999. Changes in the physical and geochemical properties of suspended sediment delivered to the headwaters of LOIS river basins over the last 100 years: a preliminary analysis of lake and reservoir bottom sediments. Hydrological Processes, 13: 1067 ~1086.
- Gooday A J, Jorissen F, Levin L A, Middelburg J J, Naqvi S W A, Rabalais N N, Scranton M, Zhang Jing. 2009. Historical records of coastal eutrophication-induced hypoxia. Biogeosciences, 6: 1707 ~ 1745.
- Hosono T, Su C C, Siringan F, Amano A, Onodera S i. 2010. Effects of environmental regulations on heavy metal pollution decline in core sediments from Manila Bay. Marine Pollution Bulletin, 60: 780 ~ 785.
- Houhou J, Lartiges B S, MontargesPelletier E, Sieliechi J, Ghanbaja J, Kohler A. 2009. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. Science of The Total Environment, 407: 6052~6062.
- Hung Tsuchang, Meng Peijie, Wu Shujen. 1993. Species of Copper and Zinc in Sediments Collected from the Antarctic Ocean and the Taiwan Erhjin-Chi Coastal Area. Environmental Pollution, 80: 223 ~230.
- Kamenov G D, Brenner M, Tucker J L. 2009. Anthropogenic versus natural control on trace element and Sr—Nd—Pb isotope stratigraphy in peat sediments of southeast Florida (USA), similar to 1500 AD to present. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73: 3549 ~ 3567.
- Komarek M, Ettler V, Chrastny V, Mihaljevic M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. Environment International, 34: 562 ~ 577.
- Lambert D C, McDonough K M, Dzombak D A. 2004. Long-term changes in quality of discharge water from abandoned underground coal mines in Uniontown Syncline, Fayette County, PA, USA. Water Research, 38: 277 ~ 288.

- Lambert R, Grant C, Sauv S. 2007. Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. Science of The Total Environment, 378: 293 ~ 305.
- Lapp B, Balzer W. 1993. Early diagenesis of trace-metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 4639 ~ 4652.
- Lorenzo F, Alonso A, Pellicer M J, Pages J L, Perez-Arlucea M. 2007. Historical analysis of heavy metal pollution in three estuaries on the north coast of Galicia (NW Spain). Environmental Geology, 52: 789 ~ 802.
- Li Xiangdong, Wai O W H, Li Y S, Coles B J, Ramsey M H, Thornton I. 2000. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. Applied Geochemistry, 15: 567 ~ 581.
- Liu Ming, Fan Dejiang. 2011. Geochemical records in the subaqueous Yangtze River delta and their responses to human activities in the past 60 years. Chinese Science Bulletin, 56 (6): 552 ~ 561.
- Loring D H, Rantala R T T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Earth-Science Reviews, 32: 235 ~ 283.
- Martinez-Ruiz F, Kastner M, Paytan A, Ortega-Huertas M, Bernasconi S M. 2000. Geochemical evidence for enhanced productivity during S1 sapropel deposition in the eastern Mediterranean. Paleoceanography, 15: 200 ~ 209.
- Martins V, da Silva E F, Sequeira C, Rocha F, Duarte A C. 2010. Evaluation of the ecological effects of heavy metals on the assemblages of benthic foraminifera of the canals of Aveiro (Portugal). Estuarine Coastal and Shelf Science, 87: 293 ~ 304.
- Marx S K, Kamber B S, McGowan H A, Zawadzki A. 2010. Atmospheric pollutants in alpine peat bogs record a detailed chronology of industrial and agricultural development on the Australian continent. Environmental Pollution, 158: 1615~1628.
- McManus J, Berelson W M, Severmann S, Poulson R L, Hammond D E, Klinkhammer G P, Holm C. 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 4643 ~ 4662.
- McLennan S M, 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochemistry Geophysics Geosystems. 2, art. no. 2000GC000109.
- Mesuere K, Martin R E, Fish W. 1991. Identification of Copper Contamination in Sediments by a Microscale Partial Extraction Technique. Journal of Environmental Quality, 20: 114 ~ 118.
- Miguel E d, Llamas J F, Chac n E, Berg T, Larssen S, R yset O, Vadset M. 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead. Atmospheric Environment, 31: 2733 ~ 2740.
- Morford J L, Russell A D, Emerson S. 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. Marine Geology, 174: 355 ~ 369.
- Namerof T J, Balistrieri L S, Murray J W. 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66: 1139 ~ 1158.
- Nameroff T J, Calvert S E, Murray J W. 2004. Glacial—interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. Paleoceanography, 19, PA1010, doi:10.1029/2003PA000912.
- N' guessan Y M, Probst J L, Bur T, Probst A. 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne

region, S-W France): Where do they come from? Science of the Total Environment, 407: 2939 ~ 2952.

- Nozaki Y, Lerche D, Alibo D S, Tsutsumi M. 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64: 3975 ~ 3982.
- Ra K, Bang J H, Lee J M, Kim K T, Kim E S. 2011. The extent and historical trend of metal pollution recorded in core sediments from the artificial Lake Shihwa, Korea. Marine Pollution Bulletin, 62: 1814 ~ 1821.
- Rauch S, Hemond H F, Peucker-Ehrenbrink B. 2004. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. Environmental Science & Technology, 38: 396 ~402.
- Rubio B, Alvarez-Iglesias P, Vilas F. 2010. Diagenesis and anthropogenesis of metals in the recent Holocene sedimentary record of the Ria de Vigo (NW Spain). Marine Pollution Bulletin, 60: 1122 ~1129.
- Schottler S P, Engstrom D R. 2006. A chronological assessment of Lake Okeechobee (Florida) sediments using multiple dating markers. Journal of Paleolimnology, 36: 19 ~ 36.
- Sen Gupta B, Lea D. 2003. Trance elements in foraminiferal calcite Modern Foraminifera. Springer Netherlands, 259 ~ 277.
- Shimmield G B, Mowbray S R. 1991. The inorganic geochemical record of the northwest Arabian Sea: a history of productivity variation over the last 400 ky from Sites 722 and 724. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 117.
- Siver P A, Wizniak J A. 2001. Lead analysis of sediment cores from seven Connecticut lakes. Journal of Paleolimnology, 26: 1 ~10.
- Song J M, Pedersen T F. 2005. Application of transition metal isotope tracers in global change research. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 23: 218 ~ 225.
- Spencer K L, Cundy A B, Croudace I W. 2003. Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. Estuarine Coastal and Shelf Science, 57: 43 ~ 54.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. London: Blackwell,312.
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. Anal.

Chem. , $51:844 \sim 851$.

- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chemical Geology, 232: 12 ~ 32.
- Turgeon S, Brumsack H J. 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian—Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria—Marche Basin of central Italy. Chemical Geology, 234: 321 ~ 339.
- Wang Guoping, Liu Jingshuang, Tang Jie. 2004. Historical variation of heavy metals with respect to different chemical forms in recent sediments from Xianghai Wetlands, Northeast China. Wetlands, 24: 608 ~ 619.
- Wedepohl K H. 1991. Chemical composition and fractionation of the continental crust. Geologische Rundschau, 80: 207 ~ 223.
- Whiteley J D, Pearce N J G. 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. Applied Geochemistry, 18: 901 ~ 913.
- Xia Peng, Meng Xianwei, Yin Ping, Cao Zhimin, Wang Xiangqin. 2011. Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea. Environmental Pollution, 159: 92 ~99.
- Xue Bin, Yao Shuchun, Xia Weilan, Zhu Yuxin. 2010. Some sedimentgeochemical evidence for the recent environmental changes of the lakes from the middle and lower Yangtze River basin, China. Quaternary International, 226: 29 ~ 37.
- Zemberyova M, Bartekova J, Hagarova I. 2006. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. Talanta, 70: 973 ~ 978.
- Zhang Hong, Shan Baoqin. 2008. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze—Huaihe region, China. Science of The Total Environment 399: 113 ~ 120.
- Zhang Jing, Huang Weiwen, Wang Qi, 1990. Concentration and partitioning of particulate trace-metals in the Changjiang (Yangtze River). Water Air and Soil Pollution 52, 57 ~ 70.
- Zielinski R A, Simmons K R, Orem W H. 2000. Use of U-234 and U-238 isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades. Applied Geochemistry, 15: 369 ~ 383.

Significance of Sedimentary Trace Metals in Reconstructing the Aquatic Environmental Changes

YU Yu^{1,2)}, SONG Jinming¹⁾, LI Xuegang¹⁾, YUAN Huamao¹⁾, LI Ning¹⁾

1) Key Laboratory of Ecology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy

of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071;

2) Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

Abstract: Trace metals and their species in sediments are powerful proxies to indicate the human-induced environmental changes of waters including heavy metal contamination, primary productivity and redox conditions of depositional environment. Concentrations of heavy metals in sediments from many waters have substantially increased over the past century. This revealed the elevated loading of heavy metals caused by various human activities, such as mining, smelting, sewage discharge, application of fertilizer and the combustion of coal and oil, etc. Cu, Zn, Ni, Ba and Cd are micro-nutrients for phytoplankton, whose concentrations in sediments could

indicate the changes in primary productivity in water. Redox-sensitive elements including U, Mo, V, Cu, Cd and Mn and their ratios, such as Re/Mo, Cd/U, Th/U and V/Sc, were useful tracers for redox state of the depositional environment. It is worth noticing that these productivity and redox proxies could hardly reflect the productivity and redox conditions in waters which were strongly affected by human activities. This probably results from the anthropogenic input of these elements which might mask their authigenic and diagenetic records in sediment. Therefore, identification of the sources of trace metals is crucial in indicating past environmental changes. Several chemical and statistical methods for discriminating the sources of trace metals have been summarized, including isotopic tracer, chemical extraction, enrichment factor and principal factor analysis. Furthermore, digenesis might disturb the sediment records of trace metals and thus affect the reconstruction of environment changes of water by these metals. The application of multiple metal proxies is a promising way to properly read the sediment records and reconstruct the history of aquatic environmental changes.

Key words: trace metal; sediment; aquatic environment; human activity



