

任少芳, 郑祥民, 周立旻, 等. 2009 潮滩沉积物重金属污染的色度反演方法初探[J]. 环境科学学报, 29(12): 2606– 2615

Ren S F, Zheng X M, Zhou L M, *et al*. 2009. A new assessment method of heavy metal pollution in tidal flat sediments using color indexes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(12): 2606– 2615

潮滩沉积物重金属污染的色度反演方法初探

任少芳, 郑祥民^{*}, 周立旻, 朱立峰, 宋连环, 王永杰, 黄东锋

华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200062

收稿日期: 2009-03-18 修回日期: 2009-06-09 录用日期: 2009-09-10

摘要: 为了探求快速评估土壤重金属污染的方法, 以崇明岛东滩低、中、高潮滩沉积物为研究对象, 用色度仪测量其色度参数(明度 L^* 、红度 a^* 、黄度 b^*), 并对照化学分析数据, 初步探讨了潮滩沉积物的色度特征与重金属元素(Cu, Cr, Pb, Zn, Mn, Fe)含量之间的相关关系. 同时, 运用回归分析分别建立了重金属元素含量与色度参数(明度 L^* 、红度 a^* 、黄度 b^*)之间的定量关系模型, 并对模型进行验证. 结果表明, 在崇明岛低、中、高潮滩的沉积物中, Cu, Pb, Zn与 L^* 之间负相关, 相关系数最高可达 $r_{Cu} = -0.97$, $r_{Pb} = -0.88$, $r_{Zn} = -0.98$. Cu, Pb, Zn与 a^* 之间正相关; 而 Cr与 a^* 之间负相关. 在河口水体中重金属含量稳定的条件下, 色度信息可以定量地反演潮滩沉积物重金属元素的含量, 为大范围的潮滩重金属污染研究提供了一项实用有效的辅助手段.

关键词: 色度测量; 重金属污染; 潮滩; 沉积环境

文章编号: 0253-2468(2009)12-2606-10 中图分类号: X144 文献标识码: A

A new assessment method of heavy metal pollution in tidal flat sediments using color indexes

REN Shaofang, ZHENG Xiangmin^{*}, ZHOU Limin, ZHU Lifeng, SONG Lianhuan, WANG Yongjie, HUANG Dongfeng

Key Laboratory of Geo-information Science of the Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062

Received 18 March 2009 received in revised form 9 June 2009 accepted 10 September 2009

Abstract Environmental monitoring methods for environmental protection of tidal flats is an important topic in wetland research. To search for a rapid assessment method of soil heavy metal contamination, in this work a color index system (L^* , a^* , b^*) was designed to evaluate the concentration of heavy metals (Cu, Cr, Pb, Zn, Mn, Fe) in the sediments of Chongming Dongtan. The results indicated a strong correlation between the color indexes and heavy metal contents in sediments, which implies that the content of heavy metals in sediments can potentially be quantitatively deduced from the sediment color indexes. Regression models between the color indexes and the heavy metal concentrations were established and tested. In the low, middle and high beach sediments of Chongming Dongtan, there were significant negative correlations between Cu, Pb, Zn and L^* , with the highest correlation coefficient of Cu being -0.97 , of Pb being -0.88 and of Zn being -0.98 . There were significant positive correlations between Cu, Pb, Zn and a^* , but there were significant negative correlations between Cr and a^* . This work shows that when the heavy metal content in the estuary is stable, the color indexes can be rapid, efficient and useful proxies for detailed, large-scaled surveys or monitoring of heavy metal pollution in tidal flat sediments.

Keywords color indexes measurement; heavy metal pollution; tidal flat; sedimentary environment

1 引言 (Introduction)

探索土壤颜色定量化及其与致色矿物、环境条件之间的定量关系始于 20 世纪 60 年代, 并主要集中在探索土壤中最常见的致色矿物赤铁矿、针铁矿

及有机质与土壤颜色的关系上. 研究发现, 土壤彩度与游离铁氧化物含量成正比, 土壤有机质是导致土壤颜色变暗的最主要因素, 而这些成分的变化又依赖于一定气候条件下的化学风化和生物风化作用 (Scheffer *et al*, 1958; Torrent *et al*, 1983; Singh

基金项目: 上海市科委“优秀学科带头人计划”项目 (No. 07XD14010); 上海市科委重大项目 (No. 07DZ12038-5)

Supported by the “Outstanding Academic Leaders Plan” Foundation of Shanghai Science and Technology Commission (No. 07XD14010) and the Major Projects of Shanghai Science and Technology Commission (No. 07DZ12038-5)

作者简介: 任少芳 (1984—), 女, E-mail: sfr168@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: xzheng@re.ecnu.edu.cn

Biography: REN Shaofang (1984—), female, E-mail: sfr168@126.com; * **Corresponding author:** E-mail: xzheng@re.ecnu.edu.cn

etal, 1992; 陈一萌等, 2006). 因此, 这些研究认为, 可通过研究土壤 (如黄土) 剖面颜色的变化, 来探讨风化成土作用过程, 了解古气候环境的波动状况. 还有研究表明, 可利用反射光谱测定土壤、沉积物中的水分和全氮 (Dahl *et al*, 1986)、有机质 (Dalal *et al*, 1986; Filencio *et al*, 2002; Reeves *et al*, 2002)、黏土矿物 (Oi *et al*, 1997)、碳酸盐 (Ben - Dor *et al*, 1990) 以及酸碱度 (Shepherd *et al*, 2002)等. 自 20 世纪 80 年代以来, 已经陆续创造出各种土壤颜色测量方法和便携式程控土色仪 (Soileau *et al*, 1967; Melville *et al*, 1985; Fernandez *et al*, 1987; Deaton *et al*, 1991; Ewing *et al*, 1999).

反射光谱对土壤和沉积物中的铁氧化物矿物十分敏感, 已被认为是一种识别和估计土壤、沉积物中的铁氧化物矿物的重要方法 (Deaton *et al*, 1991; Malengreau *et al*, 1994; Comell *et al*, 1996; Madeira *et al*, 1997; Scheinost *et al*, 1998; Ji *et al*, 2002; Shen *et al*, 2006; Ji *et al*, 2006; 周玮等, 2007). 由于铁锰氧化物是控制重金属元素地化学循环的重要因子, 近年来兴起了利用反射光谱预测土壤、沉积物中重金属含量的研究, 并主要集中在河流沉积物 (Kooistra *et al*, 2001; Kooistra *et al*, 2004; Xia *et al*, 2007)、矿区土壤 (Kemper *et al*, 2002; Grzegorz *et al*, 2004; 解宪丽等, 2007)、郊区或农田土壤 (Wu *et al*, 2005a; 2005b; 李巨宝等, 2005)等. 而对于河口湿地沉积物土壤色度与重金属污染之间关系以及定量转换函数的研究却相对较少.

潮滩湿地环境监测是潮滩生态系统循环和环境保护的一项重要内容. 由于河口湿地是河流重金属污染物主要的汇集场所 (许世远等, 1997), 同时又是河口生态水生生态系统的基础. 因此, 探索河口湿地重金属污染快速监测的方法一直是河口环境研究的重要方向 (张卫国, 2001). 鉴于此, 本文选用长江口典型湿地崇明东滩潮滩沉积物土壤重金属含量、颜色参数 (如亮度、红度、黄度) 数据与此剖面进行比较分析, 并对照仪器测量等资料, 来探索土壤色度测量方法在潮滩沉积物重金属污染监测中的应用, 并进一步探讨土壤颜色作为重金属污染代用指标的可行性, 以期为潮滩重金属污染监测研究提供快速、简便的测量方法.

2 土壤颜色的表色原理和测量 (Soil color theory and measurements)

2.1 门氏表色系统和 CIELAB 表色系统

门赛尔表色系统由 Munsell 于 1905 年首次提出 (Munsell 1905), 是为土壤学者所熟悉并广泛使用的一种土壤颜色描述系统. 土壤的颜色由色调 (hue)、亮度 (value) 和彩度 (chroma) 3 个参数所决定 (曹升赓, 1985), 分别用以描述决定颜色类别的主波长、亮度和饱和度或纯度, 记为“色调、亮度、彩度”.

CIELAB 表色系统 (CIE, 1978; Robertson 1977) 是当今最重要的颜色次序表达和测量系统之一, 它使用 L^* 、 a^* 、 b^* 3 个参量描述任何均匀连续的颜色空间. 其中, L^* 代表明度, 变化于黑 (0) 和白 (100) 之间, a^* 变化于红和绿之间, b^* 变化于黄和蓝之间. CIELAB 表色原理基于以下前提, 即颜色的刺激值 (stimulus for colors) 是照明光源能谱分布状况、物体反射光谱特征和颜色感应器 (测色仪) 光谱响应特征共同作用的结果. CIELAB 通过规定标准化的照明光源决定能谱分布状况和人类观察者对 3 种主要颜色 (红色、绿色、蓝色) 光谱响应特征的平均状况.

2.2 采样区域概况

崇明东滩位于上海市崇明岛的最东端 ($31^{\circ}25'N \sim 31^{\circ}38'N$, $121^{\circ}42'E \sim 122^{\circ}05'E$). 目前, 高程 $-5m$ 以上的滩涂面积约为 $7.33 \times 10^4 \text{ hm}^2$, 是长江口地区最大的一块保持原始自然状况的滩涂湿地, 已于 2001 年被列入“拉姆萨国际湿地保护公约”国际重要湿地名录. 同时, 崇明东滩也是长江径流中泥沙在该岛的主要沉降区域之一, 属于淤涨型潮滩, 目前正以约 $140\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ 的速度向外扩展.

崇明东滩被一级潮沟-白港分隔为南北两片, 北片称为东旺沙, 南片称为团结沙. 其中, 东旺沙潮滩最宽处达 13km , 自陆向海依次可分为低、中、高潮滩. 滩涂湿地自然植被分布及演替的一般趋势可归纳为: 中潮滩下缘和低潮滩为盐渍藻类带 (光滩), 其高程低于 2m , 潮水淹没时间较长, 且无高等植物分布; 中潮滩的上半部分和高潮滩下缘为海三棱藨草 (*Scirpus triquetra*) 或藨草 (*S. triquetra*) 带, 高程位于 $2.00 \sim 2.90\text{m}$ 之间; 高潮滩上半部分为芦苇 (*Phragmites australis*) 带, 高程一般在 2.80m 以上. 此外, 还散生着一些白茅 (*Imperata cylindrica*)、碱蓬 (*Suaeda glauca*)、糙叶苔草 (*Carex scabrifolia*) 和灯

芯草 (*Juncus setchuensis*) 等斑块状群落 (Gao *et al.*, 2006). 自 1995 年上海地区人工引种互花米草 (*Spartina alterniflora*) 以来, 互花米草逐渐在东滩定居、扩散, 并主要出现在芦苇带, 其分布下限可达到海三棱蔗草带. 本次研究的区域主要集中在长

江口湿地崇明东滩的东旺沙南部, 由于此区域采样断面的低、中、高潮滩发育完整, 因此, 在该采样断面分别设置了低潮滩、中潮滩、高潮滩 3 个采样点 (图 1).

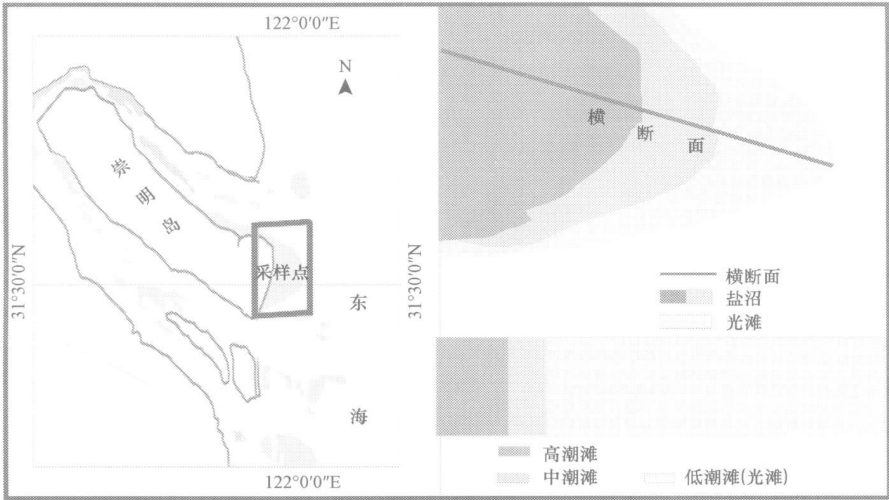


图 1 采样断面概况
Fig 1 Location of sampling sites

2 3 采样方法

2007年 7月, 对崇明东滩湿地东旺沙南部的 3 个取样点进行 GPS 野外定位, 并用直径为 7cm、长 40cm 的 PVC 管共采集了 9 个沉积物柱样. 其中, 低潮滩为光滩, 无植被生长, 在光滩上采集 3 个沉积物柱样; 中潮滩主要为海三棱蔗草带, 在植被根系附近采集 2 个沉积物柱样, 在无植被生长区采集 1 个沉积物柱样; 高潮滩主要为芦苇带, 在植被根系附近采集 2 个沉积物柱样, 在无植被生长区采集 1 个沉积物柱样. 所有沉积物柱样现场密封后立即带回实验室冷藏. 在实验室将已冷冻的柱状沉积物样品于室温下解冻, 并将沉积物柱样剖开, 以 2cm 间隔分样, 共获得样品 135 个.

2 4 分析方法

有机质的测定采用国家标准 GB 7857-87 所提供的重铬酸钾氧化-外加热法. 样品色度参数通过中国标准土壤色卡比色完成, 每个样品取 5g 左右, 在自然条件下风干后磨至 240 目, 于 15MPa 的压力下, 分别放入直径 4cm 的塑质圆环内压片待测. 将所有压片分别放在标准白瓷比色板上, 并与标准土壤色卡比色, 记录每个样品对应的门赛尔 (Munsell) 颜色参数 L^* 、 a^* 、 b^* 值. 测试使用的白色参照物为

国际 GSBA67002-86 陶瓷标准比色板, 测试环境温度为 12℃, 测试仪器为日本柯尼卡美能达公司生产的 CR-10 色度仪. 样品重金属元素含量采用 X 射线荧光光谱法测定, 测量仪器为日本岛津 XRF-1800 测定每一个沉积物样品中 6 种重金属元素 Cu、Cr、Pb、Zn、Fe、Mn 的含量. 校准样品应与待分析样品要在矿样组成、粒度和化学组成方面相似, 且校准样品中各元素的含量要有足够宽的范围和梯度. 同时, 选用国家一级标准物质 (水系沉积 GSD-9) 对测试进行质量控制. GSD-9 标样测试 3 次并计算各元素的回收率, 元素 Cu、Zn、Fe 的回收率在 94% ~ 103%, Pb 为 91%, Cr 为 79%, Mn 为 120%. 用于有机质含量测定、色度研究和元素含量分析的样品为同一样品.

3 结果 (Results)

3 1 潮滩沉积物样品色度参数的分布特征

把崇明东滩低、中、高潮滩沉积物样品分为两组, 其中一组 90 个, 用于特征分析、相关性分析和建立模型; 另一组 45 个, 用来验证模型, 以检验其稳定性.

表 1 列出了研究区域 90 个样品的 L^* 、 a^* 、 b^*

最大值、最小值、平均值和标准差. 由表 1 可以看出, 在本区潮滩中, 低潮滩 L^* 参数的平均值、最大值、最小值均高于中、高潮滩, 而低潮滩 a^* 和 b^* 参数平均值、最大值、最小值却都低于中、高潮滩. 这表明中、高潮滩沉积物中含有较多的有机质, 而且 FeMn 氧化物的含量较多, 对重金属元素的吸附作用也较强.

表 1 潮滩沉积物的色度参数统计特征 ($n=90$)
Table 1 Statistical characteristics of the color indexes in tidal flat sediments ($n=90$)

岸段	色度参数	最大值	最小值	算术 平均值	标准差
低潮滩	L^*	70.05	61.35	66.52	2.61
	a^*	0.10	-0.95	-0.62	0.38
	b^*	7.80	5.75	6.68	0.66
中潮滩	L^*	65.25	60.15	62.69	2.08
	a^*	1.35	-0.50	0.30	0.48
	b^*	9.50	6.55	7.76	0.73
高潮滩	L^*	66.75	60.55	63.10	1.96
	a^*	1.05	-0.35	0.39	0.45
	b^*	8.80	7.10	7.96	0.47

3.2 潮滩沉积物重金属含量统计特征

化学分析结果显示, 潮滩重金属污染元素主要为 Cu、Cr、Pb、Zn. 表 2 为潮滩重金属含量的统计特征及其背景值, 由表 2 可知, 本次测试的重金属污染元素含量的最大值和最小值之间存在显著差异, 元素含量的最大值基本都是最小值的 3 倍左右. 除 Pb 平均含量低于本区潮滩沉积物背景值外, Cu、Cr 和

Zn 的平均含量均高于本区潮滩各元素的背景值, 分别是背景值的 1.41、3.01 和 1.40 倍. 这一结果表明, 由于受上海城市工业和生活污水沿岸直接排放的影响, 本区潮滩沉积物中 Cu、Cr、Zn 的污染较严重, Pb 受人类活动影响也比较大. 因此, 本文主要探讨潮滩沉积物中的 Cu、Cr、Pb 和 Zn 含量与色度参数之间的相关联系.

表 2 潮滩重金属含量的统计特征及其背景值 ($n=90$)
Table 2 Statistical characteristics of heavy metal contents and their background contents in tidal flat sediments ($n=90$)

元素	含量 / ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	最大值	最小值	算术平均值	标准差	背景值
Cu	45.15	10.15	24.51	6.99	17.43
Cr	152.19	51.60	85.06	26.62	28.27
Pb	35.29	5.81	18.60	6.06	20.14
Zn	114.50	41.73	67.98	14.91	48.79

注: 背景值参考文献 (许世远等, 1997).

3.3 色度参数与重金属元素含量的相关关系

潮滩沉积物样品的色度参数 L^* 、 a^* 、 b^* 与 Cu、Cr、Pb 和 Zn 的相关分析结果见表 3. 由表 3 可知, L^* 与 Cu、Pb、Zn、Fe、Mn 含量之间显著负相关, 与 Cr 显著正相关. a^* 、 b^* 与 Cu、Pb、Zn、Fe、Mn 之间显著正相关, 与 Cr 显著负相关. 整体而言, L^* 、 a^* 、 b^* 与有机质的相关系数明显低于色度参数与重金属的相关系数.

表 3 色度参数与重金属元素和有机质间的相关系数 ($n=90$)
Table 3 Correlation coefficients of the color indexes and heavy metal contents, organic matter ($n=90$)

岸段	色度参数	Cu	Cr	Pb	Zn	Mn	Fe	有机质
低潮滩	L^*	-0.96**	0.81**	-0.87**	-0.98**	-0.86**	-0.88**	-0.73*
	a^*	0.95**	-0.76**	0.90**	0.96**	0.79**	0.81**	0.70*
	b^*	0.92**	-0.75**	0.83**	0.94**	0.72**	0.73**	0.78*
中潮滩	L^*	-0.85**	0.91**	-0.84**	-0.85**	-0.87**	-0.84**	-0.54
	a^*	0.93**	-0.76**	0.94**	0.93**	0.95**	0.94**	0.52
	b^*	0.75**	-0.56	0.86**	0.78**	0.82**	0.80**	0.34
高潮滩	L^*	-0.97**	0.81**	-0.88**	-0.98**	-0.97**	-0.99**	-0.26
	a^*	0.94**	-0.82**	0.91**	0.96**	0.96**	0.95**	0.28
	b^*	0.79**	-0.83**	0.84**	0.80**	0.85**	0.80**	0.48

注: ** $p < 0.01$, * $p < 0.05$

4 讨论 (Discussion)

4.1 明度与红度、黄度的关系

色度指标中, 明度是指土壤的明暗程度. 若土壤成壤强度高, 则富含有机质, 在剖面上表现为深色 (暗); 若土壤成壤强度弱或没有成壤现象, 则表现为浅色 (亮). 而红度和黄度则是指过量的水、热

和较高的相对湿度使磁性矿物或氧化成低磁性赤铁矿而使土壤呈现红色 (气候比较干燥, 氧化作用比较强), 或还原成低磁性的针铁矿、纤铁矿、沼铁矿而使土壤呈现黄色 (气候条件适中, 且排水良好的土壤中) (Fernandez *et al.*, 1988; 陈一萌等, 2006).

颜色是沉积物最直观的特征之一, 它主要取决

于沉积物的矿物组成和有机质含量,并能反映出沉积物形成时的沉积环境及当时环境下的氧化-还原程度. 20世纪 90年代以后,在 ODP(大洋钻探计划)对大西洋海洋沉积物的研究中,引入了 CIELAB 表色系,用于研究千年尺度的气候环境变化 (Seiya *et al*, 1992 Jan *et al*, 2002),并建立了色度指标与海洋沉积物碳酸盐含量之间的定量关系 (William *et al*, 1991). 在 CIELAB表色系中, L^* 表示亮度,主要受控于沉积物的碳酸盐和有机质含量; a^* 为红-绿彩度,主要受控于碳酸镁含量及二价、三价铁矿物的组成; b^* 为黄-蓝彩度,主要受控于不同价态铁氢氧化物的含量 (Seiya *et al*, 1992).

对 2007 年 7 月份采集的崇明岛东滩湿地低、中、高潮滩样品色度分析结果表明 (图 2), 明度

(L^*)与红度 (a^*)、黄度 (b^*)之间呈线性关系,其回归方程分别如式 (1)和式 (2)所示.

$$y = 64.19 - 4.17x \tag{1}$$

$$y = 85.55 - 2.87x \tag{2}$$

式中, y 为明度 (L^*), x_1 为红度 (a^*), x_2 为黄度 (b^*), 其可决系数 R^2 分别为 0.87 和 0.74. 当潮滩沉积物中有机质含量较低时, 沉积物颜色为浅色 (亮), 样品明度就高, 此时氧化作用较弱, Fe/Mn 氧化物中 Fe 的质量分数较小, 样品的黄度、红度较低; 当沉积物中富含有机质时, 沉积物颜色为深色 (暗), 样品明度就低, 氧化作用增强, Fe/Mn 氧化物中 Fe 的质量分数增大, 相应的样品的黄度、红度值亦较高.

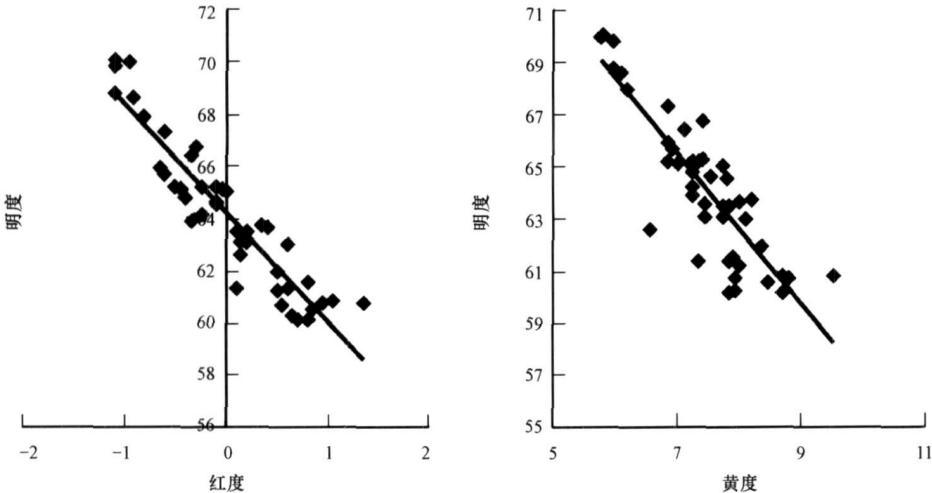


图 2 沉积物明度与红度、黄度的关系

Fig. 2 Relationship between redness, yellowness and brightness (y-axis) of sediments

4.2 色度参数与土壤重金属含量之间的关系

为了找出土壤色度参数与重金属元素含量之间的关系,选取低、中、高潮滩 6 个柱状沉积物样品,运用回归分析方法分别建立了反映崇明岛潮滩沉积物重金属元素 Cu、Cr、Pb 和 Zn 含量与色度参数之间的定量关系,结果如表 4 所示. 由表 4 可知,所有回归方程均具有显著意义,且拟合程度较好. 用低、中、高潮滩其余 3 个柱状沉积物样品所测得的色度参数的算术平均值对表 4 中建立的回归模型方程进行检验,结果如表 5 所示. 由表 5 可知,计算值与测量值基本一致. 因此,可以应用这些定量模型,通过沉积物的色度参数值来定量评估区域内滩地重金属污染情况.

表 4 潮滩重金属含量与色度参数的回归模型统计值 (n = 90)

Table 4 Statistics regression models of the color indexes and heavy metal contents in tidal flat sediments (n = 90)

岸段	拟合方程	R^2	F
低潮滩	$C_{Cu} = 156.84 - 2.07L^*$	0.9270	166.02
	$C_{Cr} = -467.19 + 8.57L^*$	0.6240	24.24
	$C_{Pb} = 21.68 + 11.87a^*$	0.8070	54.23
	$C_{Zn} = 334.33 - 4.18L^*$	0.9610	319.73
中潮滩	$C_{Cu} = 24.26 + 13.29a^*$	0.8630	81.73
	$C_{Cr} = -488.42 + 8.94L^*$	0.8200	59.15
	$C_{Pb} = 16.58 + 12.62a^*$	0.8870	102.40
	$C_{Zn} = 67.30 + 29.74a^*$	0.8680	85.34
高潮滩	$C_{Cu} = 165.74 - 2.21L^*$	0.9450	205.29
	$C_{Cr} = 384.23 - 38.25b^*$	0.6850	26.11
	$C_{Pb} = 17.78 + 8.88a^*$	0.8250	56.69
	$C_{Zn} = 380.38 - 4.89L^*$	0.9660	342.01

注: $a = 0.05$, $F(1, 15) = 4.54$, $F(2, 14) = 3.74$

表 5 潮滩重金属含量回归模型统计值及测量值对比

Table 5 Comparison of regression model statistics and measured values based on heavy metal contents in tidal flat sediments

岸段	L^*	a^*	b^*	Cu/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		Cr/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		Pb/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		Zn/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
				计算值	测量值	计算值	测量值	计算值	测量值	计算值	测量值
低潮滩	65.75	-0.45	6.74	20.47	18.87	96.13	102.75	16.34	14.37	59.34	56.16
中潮滩	61.98	0.33	7.52	28.60	28.29	65.87	72.23	20.71	20.41	77.03	76.32
高潮滩	62.49	0.44	8.25	27.83	26.51	68.59	79.87	21.72	21.21	74.68	71.71

4.3 沉积物色度参数与重金属含量之间的相关性机理

本研究中 Cu、Cr、Pb和 Zn含量与色度参数之

间相关性的差异主要是由于这 4种重金属元素在沉积过程和沉积物早期成岩过程中赋存形态(如铁锰结合态含量)存在的差别造成. 如图 3所示, 在低、

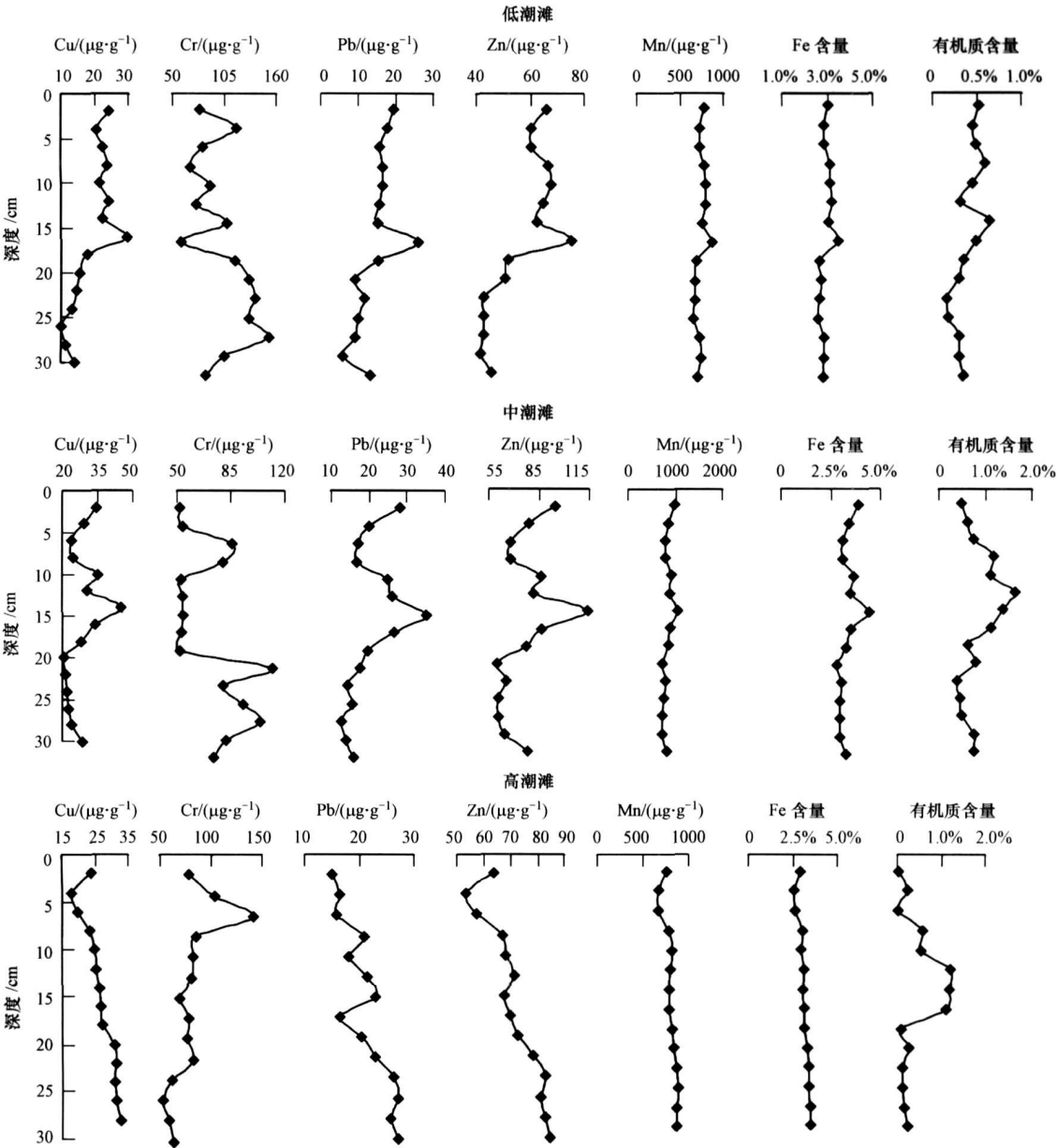


图 3 低、中、高潮滩金属元素和有机质的垂向变化

Fig. 3 Vertical distributions of heavy metals and organic matter in cores from high, middle and low parts of the tidal flat

中、高潮滩的垂向分布上, Cu、Pb、Zn 呈现极为相似的变化趋势, 且与 Fe、Mn 呈同步垂向变化, 这表明它们具有共同的来源或相似的地球化学行为. 潮滩沉积物中 Cu、Pb、Zn 均主要赋存于细颗粒沉积物中, 而 Cr 主要以残渣态存在于粗颗粒沉积物中, 与其他元素的赋存行为相反, 故长江河口非排污口沉积物中 Cr 含量与 Fe、Mn 含量及沉积物粒度之间呈负相关(毕春娟, 2004), 本研究中, 崇明东滩沉积物

中重金属赋存状态很好地再现了这一特征.

图 4 为 Cu、Cr、Pb、Zn 重金属元素与有机质、Fe、Mn 的回归分析结果. 由图 4 可知, 这 4 种重金属元素与 Fe 和 Mn 含量之间呈现良好的线性关系, Zn 与 Fe、Mn 之间的 R^2 分别高达 0.91 和 0.90 此外, 重金属元素与有机质之间的线性关系不明显, 由此可见, 有机质在重金属元素的地化学循环过程中不是主要的影响因素.

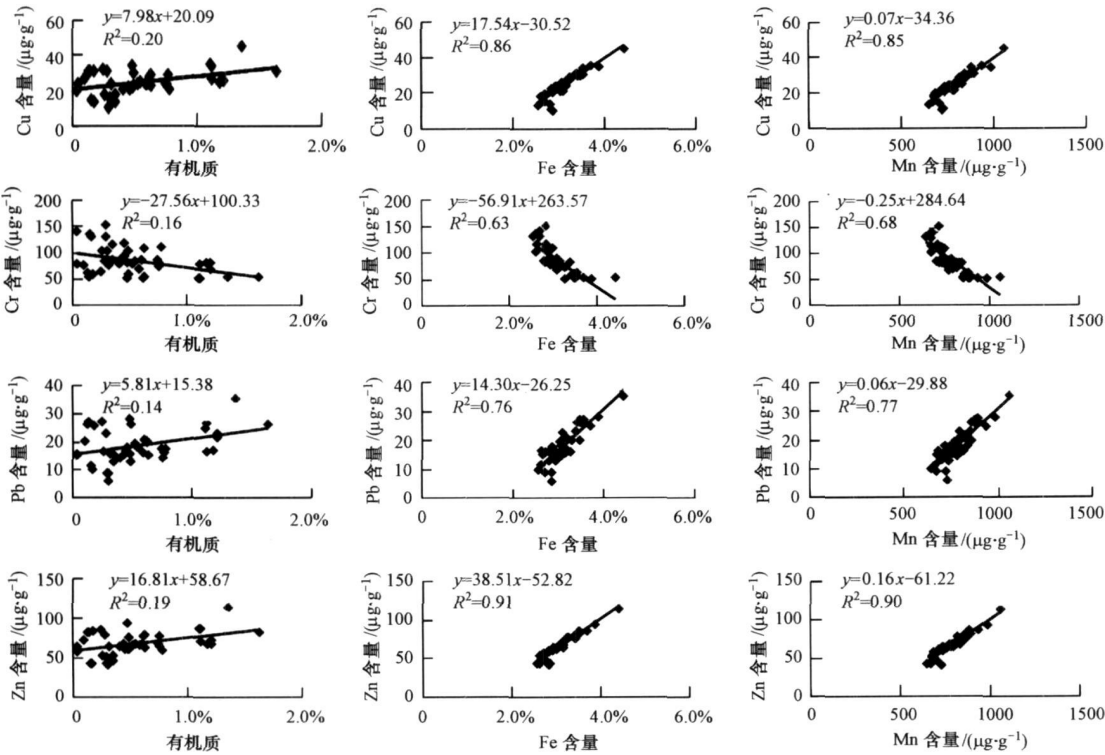


图 4 重金属元素与有机质、Fe、Mn 的关系

Fig 4 The relationship between heavy metals and organic matter, Fe, Mn

研究表明, 长江口区土壤中重金属 Cu、Cr、Pb、Zn、Fe、Mn 以残渣态所占比例最大, 一般达 40% 以上, 非残渣态以铁锰结合态为主, 其次为有机硫化物态和碳酸盐相, 可交换态比例很小(张卫国, 2001; 毕春娟, 2004). 对于长江口残渣态重金属, Cu、Pb、Zn、Fe、Mn 均具有极其相似的富集行为, 即趋于向粘土级细颗粒富集. Cr 与 Cu、Pb、Zn、Fe、Mn 的赋存行为相反, 主要以残渣态形式存在于粗颗粒沉积物中, 且 Cr 在崇明东滩沉积物中残渣态含量在 90% 以上, 是 Cr 的主导赋存形态(毕春娟, 2004). 此外, 沉积物中的重金属与氧化铁关系较为密切, 可通过吸附、沉淀或共沉淀等形式与氧化铁结合(Burdige, 1993). 研究表明, 长江口湿地沉积物中铁

锰结合态是非残渣态重金属主要的赋存形态(吴瑜瑞, 1978; 陈松等, 1984; 邵秘华等, 1992), 东滩湿地沉积物中铁锰结合态重金属 Cu、Pb、Zn 约占重金属总量的 25% 左右, 而 Cr 约占 5% 左右(张卫国, 2001).

基于 Cu、Pb、Zn 的主导形态与铁矿物之间存在的正相关关系以及与 Cr 元素存在的负相关关系, 在河口水体中重金属含量稳定的条件下, 通过对铁矿物含量检测和相应的转换函数研究就能建立重金属定量反演方程, 从而发展出一种有效的重金属快速“诊断”手段. 由于铁的外层电子分布特征导致了铁矿物形态和含量有诸多测量方法, 如环境磁学测量、光谱法、穆斯堡尔谱、X 衍射、激光拉曼光谱等测

量方法, 其中, 环境磁学和光谱法是铁矿物快速测量方法. 自上世纪 70 年代以来, 应用环境磁学测量方法进行重金属含量快速“诊断”的方法已取得长足的发展 (Schoullous *et al.*, 1979; Plater *et al.*, 1986; 俞立中等, 1993; 张卫国, 2001), 近年来, 光谱测量方法也开始被引入河流沉积物重金属含量测量中, 并取得了初步的成果 (Xia *et al.*, 2007). 本文则更进一步聚焦于对铁氧化物敏感的红度系数与重金属含量间定量反演的研究中, 表明这一方法是对河口湿地重金属污染快速“诊断”中极有潜力的方法之一.

5 结论 (Conclusions)

1) 在崇明岛低、中、高潮滩的沉积物中, Cu、Pb、Zn 与 L^* 之间负相关, 相关系数最高可达 $r_{Cu} = -0.97$, $r_{Pb} = -0.88$, $r_{Zn} = -0.98$; Cu、Pb、Zn 与 a^* 之间正相关; 而 Cr 与 a^* 负相关.

2) 在河口水体中重金属含量稳定的条件下, 运用回归分析分别建立的重金属元素含量与色度参数 L^* 、 a^* 、 b^* 之间的定量关系模型, 能通过测量色度参数数据来快速、简便地获取潮滩沉积物重金属污染的定量信息, 可作为潮滩重金属污染研究的有效辅助手段.

责任作者简介: 郑祥民 (1959—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事第四纪地质学、自然地理学、环境科学和沉积学等方面的研究.

参考文献 (References):

- Ben-Dor E., Banin A. 1990. Near-infrared reflectance analysis of carbonate concentration in soils [J]. *Appl Spectrosc* 44: 1064—1069
- 毕春娟. 2004. 长江口滨岸潮滩重金属环境生物地球化学研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 20—85
- Bi C. J. 2004. Environmental biogeochemistry of heavy metals in intertidal flat of the Yangtze estuary [D]. Shanghai: East China Normal University 20—85 (in Chinese)
- Burdige D. J. 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments [J]. *Earth-Sci Rev* 35: 249—284
- 曹升庚. 1985. 土壤颜色的测定和描述-门赛尔土壤比色卡的应用 [A] // 曹升庚. 土壤分类及土壤地理论文集 [C]. 北京: 科学出版社, 83—132
- Cao S. G. 1985. Determination and description of soil color-applications of Munsell soil color card [A] // Cao S. G. Soil Classification and Soil Geography Essays [C]. Beijing: Science Press 83—132 (in Chinese)
- 陈松, 廖文卓, 潘皆再. 1984. 长江口重金属元素的固液界面过程 [J]. *海洋学报*, 6(2): 180—185
- Chen S., Liao W. Z., Pan J. Z. 1984. The solid-liquid interface process of heavy metals in the Yangtze estuary [J]. *Acta Oceanologica Sinica* 6(2): 180—185 (in Chinese)
- 陈一萌, 陈兴盛, 宫辉力, 等. 2006. 土壤颜色——一个可靠的气候变化代用指标 [J]. *干旱区地理*, 29(3): 309—313
- Chen Y. M., Chen X. S., Gong H. L., *et al.* 2006. A new sensitive indicator for climatic change [J]. *Arid Land Geography*, 29(3): 309—313 (in Chinese)
- CIE. 1978. Recommendations on Uniform Color Spaces, Color-Difference Equations and Psychometric Color Terms [C]. Supplement No. 2 to Publication CIE No. 15(E-1, 31). Paris 152—179
- Comell R. M., Schwertmann U. 1996. The Iron Oxides: Structure Properties, Reactions, Occurrence and Uses [M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft 573
- Dahl R. C., Henry R. J. 1986. Simultaneous determination of moisture, organic carbon and total nitrogen by near-infrared reflectance spectrophotometry [J]. *Soil Sci Soc Am J* 50: 120—123
- Deaton B. C., Balsam W. L. 1991. Visible spectroscopy-A rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials [J]. *J Sediment Petro* 61: 628—632
- Ewing R. P., Horton R. 1999. Discriminating dyes in soil with color image analysis [J]. *Soil Sci Soc Am J* 63: 18—24
- Fernandez R. N., Schulze D. G. 1987. Calculation of soil color from reflectance spectra [J]. *Soil Sci Soc Am J* 51: 1277—1282
- Fernandez R. N., Schulze D. G. 1988. Color, matter and pesticide adsorption relationships in a soil landscape [J]. *Soil Science* 52: 1023—1026
- Filencio P. H., Poppi R. J., de Andrade J. C. 2002. Determination of organic matter in soils using radial basis function networks and near-infrared spectroscopy [J]. *Anal Chim Acta* 453: 125—134
- 高万一, 林本海, 孙东怀. 1993. 黄土反射光谱与气候波动 [A] // 刘东生. 黄土·第四纪地质·全球变化. (第 3 辑) [C]. 北京: 科学出版社, 92—100
- Gao W. Y., Lin B. H., Sun D. H. 1993. Systematic study on reflectance spectrum and climate fluctuations [A] // Liu D. S. Loess Quaternary-Global Change (Vol. 3) [C]. Beijing: Science Press 92—100 (in Chinese)
- 高占国, 张利权. 2006. 上海盐沼植被的多季相地面光谱测量与分析 [J]. *生态学报*, 26(3): 793—800
- Gao Z. G., Zhang L. Q. 2006. Measuring and analyzing of the multi-seasonal spectral characteristics for salt marsh vegetation in Shanghai [J]. *Acta Ecologica Sinica* 26(3): 793—800
- Grzegorz S., Gregory W. M., Tomasz I. S., *et al.* 2004. Near and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content [J]. *Journal of Environment Quality* 33: 2056—2069
- Jan P. H., Michael S., Henning A. B. 2002. Sediment-color record from the Northeast Atlantic reveals patterns of millennial-scale climate variability during the past 50000 years [J]. *Quaternary Research* 57: 49—57

- Ji J F, Balsam W L, Chen J *et al*. 2002 Rapid and quantitative measurement of hematite and goethite in the Chinese Loess-Paleosol sequence by diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Clays and Clay Minerals* 50(2): 208—216
- Ji J F, Zhao L, Balsam William, *et al*. 2006 Detecting chabrite in the Chinese loess sequence by diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Clays and Clay Minerals* 54(2): 266—273
- Kemper T, Sommer S. 2002 Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy [J]. *Environ Sci Technol* 36(12): 2742—2748
- Kooistra L, Wehrens R, Leuven R S E W, *et al*. 2001 Possibilities of visible-near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains [J]. *Analytica Chimica Acta* 446: 97—105
- Kooistra L, Salas E A L, Clevers J G P W, *et al*. 2004 Exploring field vegetation reflectance as an indicator of soil contamination in river floodplains [J]. *Environmental Pollution* 127: 281—290
- 李巨宝, 田庆久, 吴昀昭. 2005 滏阳河两岸农田土壤 Fe、Zn、Se 元素光谱响应研究 [J]. 遥感信息, 3: 10—13
- Li J B, Tian Q J, Wu Y Z. 2005 The study of spectral responses of agricultural soil for Fe, Zn and Se in the area of Fuyang riversides [J]. *Remote Sensing Information*, 3: 10—13 (in Chinese)
- Madeira J, Bedili A, Cervelle B *et al*. 1997 Visible spectrometric indices of hematite (Hm) and goethite (Gt) content in lateritic soils: the application of a Thematic Mapper (TM) image for soil mapping in Brasília, Brazil [J]. *Int J Remote Sens* 18: 2835—2852
- Malengreau N, Muller J P, Calas G. 1994 Fe-speciation in kaolins: A diffuse reflectance study [J]. *Clays and Clay Minerals* 42: 137—147
- Melville M D, Atkinson G A. 1985 Soil colour: its measurement and its designation in models of uniform colour space [J]. *J Soil Sci* 36: 495—512
- Munsell A H. 1905 A Color Notation [M]. Boston: Munsell Color Company, 25—135
- Oik, Fukusawa H, Iwata S *et al*. 1997. Last 2–4 Ma changes of monsoon and westerly activities in the East Asia detected by clay mineral composition in loess-paleosol sequences at the inland area of China and deep-sea sediments of the Japan Sea [J]. *J Geogr* 106: 249—259
- Plater N, Dobeneck T V, Vali H. 1986. Fossil bacteria magnetites in deep-sea sediments from the South Atlantic Ocean [J]. *Nature* 320: 611—614
- Reeves J B III, McCarty G W, Mimmot. 2002. The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils [J]. *Environ Pollut* 116: 277—284
- Robertson A R. 1977. The CIE 1976 color-difference formulae [J]. *Color Research and Application*, 2: 7—11
- Scheffer F, Weile E. 1958. Zur frageder eisenoxihydrate im boden [J]. *Chem Erde* 19: 51—64
- Scheinost A C, Chavesmas A, Barron V, *et al*. 1998 Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils [J]. *Clays and Clay Minerals* 46: 528—536
- Scoullus M, Oldfield F, Thompson R. 1979. Magnetic monitoring of marine particulate pollution in the Egeian Gulf, Greece [J]. *Marine Pollution Bulletin* 10: 287—291
- Seiya N, Satou N. 1992. The factors controlling vertical color variations of north Atlantic Margin Abyssal plain sediments [J]. *Marine Geology* 109(1–2): 83—94
- 邵秘华, 王正方. 1992. 长江口海域悬浮颗粒物中铜、铅、镉的化学形态及分布特征研究 [J]. *海洋与湖沼*, 23(2): 144—149
- Shao M H, Wang Z F. 1992. A study on the distributive characteristics of chemical form of Cu, Pb and Cd in suspended particulate in Changjiang river estuary [J]. *Oceanologia Et Limnologia Sinica* 23(2): 144—149 (in Chinese)
- Shen Z X, Cao J J, Zhang X Y, *et al*. 2006. Spectroscopic analysis of iron-oxide minerals in aerosol particles from northern China [J]. *Science of the Total Environment* 367(2–3): 899—907
- Shepherd K D, Walsh M G. 2002. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties [J]. *Soil Sci Soc Am J* 66: 988—998
- Singh B, Gilkes R J. 1992. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia [J]. *J Soil Sci* 43: 77—98
- Soileau J M, Macken R J. 1967. Free iron and coloration in certain well-drained coastal plain soils in relation to their other properties and classification [J]. *Soil Soc Am Proc* 31: 248—255
- Toment J, Schwertmann U. 1983. Quantitative relationships between soils color and hematite content [J]. *Soil Sci* 136: 354—358
- William L B, Bobby C D, John E D. 1991. Evaluating optical lightness as a proxy for carbonate content in marine sediment cores [J]. *Marine Geology* 161: 141—153
- 吴瑜端. 1978. 长江口海域有害重金属的转移机理 [J]. *海洋与湖沼*, 9(2): 168—181
- Wu Y D. 1978. On the mechanisms of the harmful heavy metal transport in Changjiang estuary [J]. *Oceanologia Et Limnologia Sinica* 9(2): 168—181 (in Chinese)
- Wu Y Z, Chen J, Ji J F, *et al*. 2005a. Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination [J]. *Environ Sci Technol* 39(3): 873—878
- Wu Y Z, Chen J, Wu X M, *et al*. 2005b. Possibilities of reflectance spectroscopy for the assessment of contaminant elements in suburban soils [J]. *Applied Geochemistry* 20: 1051—1059
- Xia X Q, Mao Y Q, Ji J F, *et al*. 2007. Reflectance spectroscopy study of Cd contamination in the sediments of the Changjiang river, China [J]. *Environ Sci Technol* 41(10): 3449—3454
- 夏应菲, 汪永进, 陈峻. 2000. 李家岗下蜀黄土剖面的反射光谱研究 [J]. *土壤学报*, 37(4): 443—448
- Xia Y F, Wang Y J, Chen J. 2000. Systematic study on reflectance spectrum of Xishu Loess in Lijiang, Nanjing [J]. *Acta Pedologica Sinica* 37(4): 443—448 (in Chinese)
- 解宪丽, 孙波, 郝锦涛. 2007. 土壤可见光-近红外反射光谱与重金属含量之间的相关性 [J]. *土壤学报*, 44(6): 982—993

Xie X L, Sun B, Hao H T. 2007. Relationship between visible-near infrared reflectance spectroscopy and heavy metal of soil concentration[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 44(6): 982—993 (in Chinese)

许世远, 陶静, 陈振楼, 等. 1997 上海潮滩沉积物重金属的动力学累积特征 [J]. *海洋与湖沼*, 28(5): 509—515

Xu SY, Tao J, Chen ZL, *et al*. 1997. Dynamic accumulation of heavy metals in tidal flat sediments of Shanghai[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 28(5): 509—515 (in Chinese)

俞立中, 张卫国. 1993 利用磁信息研究潮滩重金属污染的探讨 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 5 37—44

Yu L Z, Zhang W G. 1993. A preliminary study on tidal flat heavy metal pollution from magnetic measurements [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 5: 37—44 (in Chinese)

张卫国. 2001. 长江口潮滩沉积物环境磁学研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 28—93

Zhang W G. 2001. Environmental magnetic study in tidal flat sediments of the Yangtze estuary [D]. Shanghai East China Normal University, 28—93 (in Chinese)

周玮, 季峻峰, Balsam W 等. 2007. 利用漫反射光谱鉴定红粘土中针铁矿和赤铁矿 [J]. *高校地质学报*, 13(4): 730—736

Zhou W, Ji JF, Balsam W, *et al*. 2007. Determination of goethite and hematite in red clay by diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Geological Journal of China Universities*, 13(4): 730—736 (in Chinese)