# 湘江竹埠港段河床沉积物元素地球化学特征

吴雅霁,彭 渤,杨 霞,张 坤,匡晓亮,吴蓓娟,詹 婷 (湖南师范大学资源与环境科学学院,长沙41008)

摘 要: 湘江是我国重金属污染最严重的河流之一。本次工作利用X射线荧光(XRF)和电感耦合等离子质谱(ICP-MS) 分析技术,对湘江竹埠港沉积物进行主量和微量元素分析。结果表明沉积物主量元素含量变化相对稳定,富集MnO、 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,亏损CaO、Na<sub>2</sub>O。微量元素含量变化较大,亏损Ba、Sc、Mn、Sr而富集其他微量元素。对主量元素和稀 土元素进行了分析,表明沉积物物源主要是由上游花岗岩风化所提供。对沉积物进行因子分析和相关性分析,表明 沉积物源主要以陆源碎屑为主,并有磷灰石和软锰矿等自生副矿物,Ni、Pb、Cu可能来自人为污染源。地累积指数表 明Ba为清洁无污染,重金属V、Cr、Co、Ni、Th、U为轻度污染,重金属Cu、Pb、Zn为偏中度污染,Mn为中度污染,Sc为偏重 度污染。其中重金属Cr、Ni、Cu、Pb、Zn、Mn、Sc污染应引起关注。

**关键字:**元素地球化学特征;物源判别;重金属污染;沉积物 中图分类号: P595 文献标识码: A

文章编号:1672-4135(2014)04-0274-09

人为作用背景下的河流沉积物不但忠实地记录 了源区岩石化学组成、源区岩石风化特征及其与之 相关的气候变化特征等<sup>[1-3]</sup>,而且还刻下了流域内各 种人为作用的印记<sup>[1-6]</sup>。对于存在重金属污染的河流 沉积物,其重金属的来源既有上游岩石风化等表生 过程带入的自然源,又有工业排放带入的各种人为 源<sup>[5]</sup>。如何甄别沉积物中重金属的人为源,是认识沉 积物重金属污染机理、进行污染评价和污染效应分 析等的关键<sup>[7,8]</sup>。理论上,不同来源的重金属具有不同 的矿物赋存特征。因此,分析沉积物的矿物组成,认 识重金属的矿物赋存特征,对于判别重金属的来源 等具有重要意义。

湘江是我国重金属污染最严重的河流之一<sup>[9]</sup>。近 年来,研究者们主要利用X光衍射<sup>[10]</sup>和续级分离法<sup>[11]</sup> 等分析了该河流沉积物的矿物组成。但对沉积物中 重金属的赋存特征尚缺乏系统的认识。本文试图在 前人研究的基础上,利用河流下游沉积物的元素地 球化学分析结果,探讨沉积物的矿物组成及其对重 金属赋存的控制,进而对沉积物重金属污染源进行 地球化学判析。

# 1自然地理概况

湘江在地质构造上,发源于华南板块的南岭构造带,向北汇入属于扬子板块的洞庭湖<sup>[5,6]</sup>。流域内地层

出露齐全,主要有前寒武系变质砂板岩系、古生代碳酸盐岩建造、中新生代红色碎屑岩系、及第四系沉积物地层岩石单元(图1a)。本次研究对株洲 – 湘潭段沉积物进行了实地采样、踏勘和地质测量。根据野外资料,结合卫星图片解译,以湖南省1:50万的区域地质图(湖南省地质局,1977)为底图,绘制株洲 – 湘潭段沉积物采样点地质图(图1b)。湘潭段较株洲段地层简单,湘潭主要广泛覆盖第四系和白垩系地层,株洲出露二叠纪、泥盆纪、白垩纪及第四纪地层。

湘江流域地处亚热带季风气候区。降水充沛且集 中,年降水量为1200~1700 mm,其中4~6月的降水占年 降水量的60%~70%<sup>[12]</sup>,年均积温为5000~9000℃<sup>[13]</sup>。 地表岩石风化作用发育,淋溶强烈<sup>[14]</sup>流域呈U形谷 地,地势南东高、北东低,整体向北倾注。流域上游分 布着密集的有色金属矿床<sup>[9,15]</sup>,采矿等人为地表作用 活动频繁。在株洲 – 湘潭段分布着较多机械工厂、 电工厂和化工厂(图1b)。

# 2样品和分析方法

本次工作选择对湘江下游湘潭竹埠港河床沉积 物进行采样。为取得不同岩性的沉积物样品,本次工 作用内直径为65 mm的有机玻璃管进行沉积柱分层 取样。野外在竹埠港等地依次采得ZB6等沉积柱样

收稿日期: 2014-07-01

基金项目:国家自然科学基金(41073095);湖南省教育厅重点项目(07A039);2014年湖南省研究生科研创新项目(CX2014B225) 作者简介:吴雅霁(1988-),男,硕士,从事环境地球化学研究,E-mail:296717088@qq.com;通讯作者:彭渤(1965-),男,教授, 博士生导师,从事矿床地质及环境地球化学教学和科研工作。

品,其中ZB6共有8个样品。带回室内的样品风干后 再在40℃条件下烘干、捣碎、剔除动植物残肢和砾石 碎块,过60目筛。再称取5.0g样品研磨,过200目筛 (<75 um)得到粉末样品。沉积物元素地球化学分析 在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学 国家重点实验室进行。其中主元素在PW2404型X 射线荧光分析仪(XRF)上进行,测得8个样品数据。 微量元素分析在Perkin-Elmer Elan 6000型等离子质 谱仪(ICP-MS)上进行,测得7个样品数据。样品分析 前的化学处理、仪器工作条件、分析精度、误差、标准 样品等参见有关文献<sup>[5]</sup>。

### 3结果

竹埠港河床沉积物样品分析结果见表1、表2。主量元素含量变化都相对稳定,除了MnO的CV为0.5之外其它主量元素都小于0.3,可能与当地富含锰矿物有关。与上地壳(UCC)和长江沉积物(YZ)相比,竹埠港(ZB)沉积物主量元素SiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、L.O.I富集;都有MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O的亏损。L.O.I、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>有明显的富集,MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O有



and location of sediment cores for sampling(b)

1.第四系沉积物;2.中新生代紫红色页岩、砂岩;3.古生代碳酸盐岩;4.前寒武系砂岩、板岩;5.印支期-燕山期花岗岩;6.洞 庭湖;7.沉积柱采样点;8.湘江河道;9.工厂(1牵引电机厂;2机械设备制造厂;3电机电中厂;4冶炼厂;5合金工厂;6玻璃 厂;7汽车工厂;8化工厂;9化工厂;车辆厂);10.第四系;11.泥盆系;12.元古界;13.白垩系;14.燕山期;15.印支期;16.断层

表1 湘江竹埠港河床沉积物主量元素含量(wt.%)分析结果

Table 1 Concentration of the major elements	(wt. %) from the Zhubugang of Xiangjinag Rive
---	---

样号	$Al_2O_3$	CaO	$Fe_2O_3$	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	$P_2O_5$	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	L.O.I	Total
ZB 6-1	13.00	0.94	6.22	2.22	1.01	0.26	0.53	0.18	67.23	0.83	7.34	99.77
ZB 6-2	11.50	0.81	5.55	2.07	0.94	0.29	0.72	0.15	71.58	0.82	5.78	100.20
ZB 6-3	13.96	0.72	6.52	2.24	1.04	0.32	0.66	0.19	65.57	0.87	7.82	99.90
ZB 6-4	15.25	0.67	6.64	2.33	1.08	0.37	0.42	0.18	63.84	0.91	8.25	99.94
ZB 6-5	9.62	0.62	5.87	1.81	0.76	0.41	0.41	0.12	74.82	1.13	4.08	99.65
ZB 6-6	10.84	0.66	6.54	2.09	0.86	0.40	0.66	0.16	71.52	0.89	5.08	99.69
ZB 6-7	14.54	0.97	7.66	2.33	1.11	0.40	0.52	0.26	62.11	0.85	9.24	100.01
ZB 6-8	13.23	0.69	6.18	2.55	1.07	0.64	0.59	0.19	67.58	0.78	6.27	99.76
平均	13.92	0.59	6.22	2.25	0.95	0.33	0.59	2.25	0.54	0.16	7.19	99.87
CV	0.08	0.07	0.18	0.13	0.50	0.15	0.21	0.06	0.29	0.27	0.26	0.00
UCC	13.65	3.31	5.35	2.58	2.52	0.1	2.78	0.15	65.46	0.65	3.28	99.87

注:测试单位为中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室

	Tabl	e 2 Co	oncen	tration c	of trace	eleme	nts(10	)⁻°) of s	sedim	ents f	rom th	ne Zhi	ubuga	ang of	Xiang	jinag l	River	
样号	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	Hf	Nb	Cs	Ва
ZB6-1	11.90	92.65	73.74	2199	18.74	61.18	74.03	431.60	19.08	2.597	161.40	54.11	40.54	524.6	13.16	17.92	17.12	412.2
ZB6-2	10.27	79.03	73.89	2267	15.69	44.71	57.72	356.40	16.22	2.344	145.10	48.86	36.62	629.7	16.65	17.80	14.18	385.2
ZB6-3	12.59	99.90	79.46	2768	20.32	56.96	70.17	430.60	20.31	2.516	164.20	52.15	39.51	463.8	12.09	18.20	17.61	444.4
ZB6-4	14.06	112.60	82.26	3115	21.80	58.09	72.38	403.30	22.35	2.579	171.20	55.05	38.60	631.8	16.44	19.21	18.74	476.4
ZB6-5	10.09	71.38	78.88	3179	14.05	30.81	45.16	242.60	14.91	2.446	113.20	42.90	68.48	2039.0	54.76	32.81	10.09	407.7
ZB6-6	10.48	77.77	69.24	3217	16.41	57.73	52.97	361.70	15.91	2.478	138.80	48.67	55.54	1308.0	33.46	18.63	13.00	450.3
ZB6-7	13.01	102.50	78.67	3170	23.52	72.19	68.19	624.40	19.51	2.444	160.30	56.61	37.75	359.2	9.887	16.83	18.65	495.5
平均	13.11	101.96	103.97	2705	18.67	80.28	79.25	485.89	20.74	2.680	162.22	53.90	47.02	823.4	22.08	20.51	17.05	556.0
CV	0.17	0.31	0.28	0.50	0.22	2.56	0.31	0.36	0.19	0.120	0.16	0.17	0.22	0.7	0.69	0.22	0.22	0.2
UCC	15	98	80	1096631	5 17	38	32	70	18	1.340	82.00	266.00	17.40	188.0	5.12	12.00	3.55	678.0
样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Та	Pb	Th	U
ZB6-1	52.32	103.90	12.03	44.70	8.361	1.335	7.194	1.246	7.441	1.546	4.387	0.671	4.420	0.684	2.494	122.9	24.46	6.470
ZB6-2	50.33	98.14	11.55	42.52	7.862	1.125	6.746	1.155	6.801	1.379	3.923	0.606	4.062	0.630	2.216	100.1	25.03	6.535
ZB6-3	50.13	99.31	11.54	42.92	7.993	1.311	7.115	1.216	7.325	1.503	4.262	0.643	4.140	0.634	2.266	130.6	26.94	6.702
ZB6-4	62.34	126.30	14.40	53.02	9.432	1.454	7.838	1.264	7.245	1.469	4.178	0.637	4.290	0.682	2.215	126.4	28.38	7.352
ZB6-5	96.16	211.70	22.81	83.45	14.980	1.272	12.270	2.093	12.470	2.646	7.866	1.273	8.735	1.427	14.010	71.71	50.14	12.500
ZB6-6	60.92	126.20	14.54	53.39	10.140	1.383	9.442	1.633	10.030	2.131	6.155	0.952	6.293	0.992	2.150	103.9	36.05	8.682
ZB6-7	52.45	102.10	12.00	44.51	8.188	1.379	7.047	1.194	6.999	1.406	3.941	0.596	3.857	0.593	1.853	147.5	24.40	6.390
平均	68.77	139.84	15.85	58.37	10.620	1.430	9.060	1.490	8.720	1.790	5.120	0.790	5.260	0.830	2.920	197.2	35.29	8.490
CV	0.27	0.29	0.27	0.27	0.280	0.150	0.250	0.230	0.220	0.220	0.230	0.250	0.270	0.300	0.770	0.4	0.35	0.290
UCC	30.00	64.00	7.10	26.00	4.500	0.880	3.800	0.640	3.500	0.800	2.300	0.330	2.200	0.320	0.740	18.0	8.95	1.550

表2 湘江竹埠港河床沉积物微量元素(×10<sup>-6</sup>)分析结果 Table 2 Concentration of trace elements(10<sup>-6</sup>) of sediments from the Zhubugang of Xiangijnag Biver

注:(1)CV为各沉积柱平均值的相对标准偏差;(2)ZB为竹埠港沉积物;(3)UCC为上地壳。 测试单位为中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室

明显的亏损(图2a)。SiO<sub>2</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、K<sub>2</sub>O、MnO、L.O.I都有明显的负相关关系(表3),表明沉积物有明显的粒度效应。在A-CN-K图(图3)中发现研究区竹埠港沉积物投影点较为集中,竹埠港沉积物投影点表现出沿A-K线向K端分布的趋势,表明沉积物中钾长石已初步风化,有脱钾富铝的趋势。此外,与中国土壤、上地壳、花岗岩、湖南砂岩等参考地质体相比沉积物中有去Ca、Na、K,而富Fe、Mg的化学特征(图3中A-CNK-M图)。

在沉积柱重金属元素和高场强元素含量中,除 了 Sc、V、Co、Cs、Ga、Rb、Sr之外其他微量元素的 CV 皆大于0.2,反映沉积柱微量元素含量变化比较大。 微量元素相比湘江沉积物(XJR)表现为 Ni、Th、U、 Zr、Hf、Ta、∑REE 为富集,相比上地壳表现为 Mn、Sr 亏损,Ni、Cu、Zn、Pb、Th、U、Cs、Ge、Rb、Y、Zr、Hf、Nb、 Ta、∑REE 为富集,相比长江沉积物(YZ)则表现为除 了 Ba、Sr、Nb外其他微量元素都富集(图 2b)。

4讨论

### 4.1 主量元素揭示的沉积物物源

由源岩经风化、侵蚀、搬运、沉积等表生过程发育而来的河床沉积物,伴随着活泼元素例如K、Na、



Ta Pb Th U ZREE																													1	-0.17 1	0.49 -0.27 1	0.51 -0.27 0.95 1	0.57 -0.25 0.96 0.97 1
Hf																												-	0.49	-0.45	1 0.89	2 0.91	5 0.89
Ba																												0.31	9 0.05	0.77	20.02	5 -0.12	1 -0.06
Cs																										1	7 0.48	) -0.8(	5 -0.19	7 0.53	4 -0.5	5 -0.50	-0.5
NP R																									1	1 -0.0	1 0.17	9 0.50	9 0.86	5 -0.0	8 0.62	0.65	8 0.71
																								1	1 0.50	0 -0.8	2 -0.3	5 0.95	1 0.49	1 -0.4	3 0.88	5 0.90	5 0.88
uga Y																							2	5 0.7	7 0.7	0 -0.4	4 0.0	4 0.7	8 0.6	7 -0.2	7 0.7	3 0.8	0.8
																						4	0.0 61	55 -0.5	2 0.2	3 0.8	3 0.6	54 -0.5	0.0	6 0.5	35 -0.2	38 -0.2	32 -0.2
e Rt																					5 1	7 0.8	9 -0.1	16 -0.6	5 0.2	0.0	5 0.5	15 -0.6	5 -0.0	5 0.4	5 -0.3	6 -0.3	3 -0.3
a C																				9 1	3 0.7	80 0.7	26 0.2	70 -0.	3 0.6	7 0.6	8 0.4	69 -0.	0.3 0.3	9 0.3	43 0.1	43 0.1	36 0.2
																			56 1	18 0.6	6 0.9	31 0.8	12 -0.2	54 -0.7	02 0.1	52 0.9	70 0.4	53 -0.0	12 -0.0	74 0.4	32 -0.4	28 -0.4	26 -0.3
n Zi																		7 1	58 0.5	19 0.4	50 0.5	72 0.8	20 -0.	54 -0.1	05 -0.0	50 0.6	55 0.7	53 -0.2	14 -0.	74 0.7	37 -0.3	31 -0.2	31 -0.2
																	51 1	0.7	0.5	1 0.4	0.5	33 0.7	20 -0.	15 -0.	0- 60	0.6	33 0.5	14 -0.	07 -0.	0.2	12 -0.	15 -0.	16 -0.
																1	57 0.5	79 0.(	35 0.0	57 0.1	32 0.0	87 0.0	24 -0.	72 -0.	)2 -0.	39 0.0	58 0.0	72 -0.	11 -0.	51 0.0	48 -0.	46 -0.	42 -0.
															56 ]	0.0	59 0.0	70 0.	58 0.8	71 0.5	55 <u>0.</u> 8	80 0.8	18 -0.	32 -0.	30 0.0	52 0.8	54 0.5	30 -0.	0- 80	55 0.5	04 -0.	02 -0.	0- 10
														76 1	85 0.0	32 (	55 0. <u>'</u>	70 0.	85 0.0	<u>55 0.'</u>	76 0.0	87 0.8	07 0.	60 -0.	11 0.3	82 0.0	35 0.1	59 -0.	06 0.0	43 0.5	40 -0.	29 0.0	27 0.0
													06	72 0.	87 0.3	0.0	52 0.0	52 0.7	97 0.3	71 0.0	91 0.	85 0.3	15 -0.	64 -0.	19 0.	93 0.8	49 0.	63 -0.	04 -0.	50 0.4	38 -0.	34 -0.	29 -0.
S I.C												1 62	77 0.	49 0.	82 0.	06 0.	56 0.	62 0.	82 0.	26 0.	67 0.	61 0.	58 -0.	87 -0.	36 0.	87 0.	31 0.	87 -0.	42 -0.	49 0.	74 -0.	70 -0.	67 -0.
O <sub>5</sub> L.(											71	56 0.	74 0.	56 0.4	77 0.3	06 0.	52 0.	77 0.	50 0.	25 0.3	46 0.	67 0.	18 -0.	56 -0.	17 -0.	59 0.	28 0.	55 -0.	22 -0.	39 0.	45 -0.	34 -0.	37 -0.
20P2						-				12	17 0.	22 0.	20 0.	44 0.	27 0.	04 -0.	17 0.	31 0.	.0 61	52 0.	42 0. <sup>.</sup>	52 0.	40 -0.	0- 10	54 -0.	18 0.	37 0.	0- 10	36 -0.	.0 60	31 -0.	26 -0.	27 -0.
0 Na									14	44 0.	76 -0.	58 0.2	52 0.2	31 0.4	55 0.2	10 -0.	39 0.	40 0.2	74 0.	18 0.0	59 0.4	43 0.:	61 0.4	81 0.0	41 0.3	81 0.	36 0.	81 0.0	55 0.7	42 0.0	62 0.	69 0.2	64 0.7
O K <sup>2</sup>								7	<u>.0-</u> 0.	72 0.4	34 0.7	20 0.0	88 0.5	11 0.3	50 0.0	04 0.	0.0	t1 0.∠	6 0.	)5 0.	25 0.0	t1 0. <sup>2</sup>	14 -0.	39 -0.	13 -0.	31 0.8	04 0	39 -0.	04 -0.	04 0.4	41 -0.	31 -0.	36 -0.
50 Ca							1	32 0.1	14 0.2	2 0.7	0.3	6 0.2	4 0.3	7 0.	32 0.5	)5 -0.	0.0	5 0.4	7 0.]	1 0.0	8 0.2	-0 6 <u>5</u>	54 -0.	87 -0.	35 -0.	85 0.3	.0- 93	87 -0.	38 -0.	-0.	-0- 77	72 -0.	71 -0.
OMg						1	5 0.5	4 0.8	5 -0.	7 0.7	6 0.5	5 0.7	0.7	4 0.3	8 0.8	<u>)2 0.0</u>	8 0.4	1 0.5	7 0.7	7 0.2	9.0 6	1 0.5	8 -0.	33 -0.8	)3 -0.2	3.0 6:	9 0.2	32 -0.8	)2 -0.3	4 0.3	26 -0.7	13 -0.	15 -0.
J₃Mn		_			3 1	9 0.5	6 0.5	1 0.2	6 0.1	2 0.7	6 0.4	9 0.4	1 0.7	3 0.5	3 0.6	0 -0.(	0 0.4	6 0.7	4 0.3	5 0.2	6 0.2	1 0.6	0.0 6	5 -0.5	15 -0.(	6 0.3	8 0.2	4 -0.5	3 -0.(	5 0.2	1 -0.2	[.0- 6]	6 -0.1
$\frac{1}{3}$ Al <sub>2</sub> C				1	7 0.3.	0.8	3 0.1	0.8	8 -0.2	3 0.5.	0.0	5 0.7	1 0.7	1 0.4.	3 0.7.	5 0.1	1 0.5	9.4	0.8	0.2	7 0.6	3 0.5	5 -0.5	9 -0.8	7 -0.3	5 0.8	0.2	8 -0.8	7 -0.4	0.4	5 -0.7	0 -0.6	3 -0.6
<sup>2</sup> Fe <sub>2</sub> C			9 1	7 0.74	5 0.57	1 0.81	5 0.48	5 0.5(	5 -0.1	0.73	2 0.81	3 0.65	4 0.74	0.34	3 0.75	7 0.15	7 0.64	5 0.62	5 0.61	0.2]	3 0.47	5 0.58	-0.3	9.0-	1 -0.2	2 0.66	5 0.21	-0.6	0.2	3 0.41	-0.6	-0.5	-0.5
TiO		-	50.0- 5	7 -0.17	-0.06	1-0.31	3 -0.36	7 -0.45	-0.26	3 -0.2	9 -0.22	30.0-	70°0- €	3 0.02	3 -0.28	0.15	3 -0.27	9 -0.26	3 -0.15	3 0.04	3 -0.35	-0.2(	0.57	0.59	0.44	3 -0.32	-0.25	0.61	0.39	3 -0.23	0.57	0.68	0.67
$SiO_2$	-	0.20	-0.85	-0.97	-0.45	-0.94	-0.33	-0.77	0.18	-0.68	-0.95	-0.81	-0.75	-0.48	-0.83	-0.05	-0.58	-0.55	-0.83	-0.28	-0.68	-0.61	0.54	0.86	0.34	-0.85	-0.31	0.86	0.40	-0.48	0.73	0.68	3 0.66
	$SiO_2$	${\rm TiO}_2$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	$K_2O$	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.J	Sc	>	C	Co	Ž	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Υ	Zr	Nb	$\mathbf{Cs}$	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	D	REF

表3 竹埠港沉积物元素Pearson相关性分析 arson correlation cofficients of the sediment from Zhubu

第4期

### 吴雅霁等:湘江竹埠港段河床沉积物元素地球化学特征

277





A.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C\*+N.Ca O\*+ Na<sub>2</sub>O,其中CaO\*为硅酸盐中CaO的含量,当CaO < Na<sub>2</sub>O时,CaO\*即为CaO的含量,当CaO>Na<sub>2</sub>O时,CaO\*用Na<sub>2</sub>O的含量替代进行计算;K.K<sub>2</sub>O;ZX.震湾沉积物;ZB.竹埠港沉积物;YZ.长江沉积物;HS.湖南紫色土;CS.中国平均 土壤;UCC.上地壳;GR.花岗岩;PL.石灰岩

Ca的淋失和较稳定的元素例如Fe、Al的富集。在这些风化产物中主量元素Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对这一风化过程敏感,它的摩尔分数会随着风化强度的变化而变化<sup>[16]</sup>。据此,目前常用化学蚀变指数—CIA(chemical index of alteration)来判断沉积物源区岩石风化程度<sup>[17,18]</sup>。其公式如下:

 $CIA=(Al_2O_3)/[(Al_2O_3)+(CaO^*)+(Na_2O)+(K_2O)]\times 100$ 

其中CaO\*为硅酸盐矿物的CaO成分。依据文 献<sup>[19]</sup>的方法修正,当CaO≤Na<sub>2</sub>O时,CaO\*即为CaO的 含量,当CaO>Na<sub>2</sub>O时,CaO\*用Na<sub>2</sub>O的含量代替。

已有研究认为气候是控制沉积物的化学风化程 度主要外在因素[20,21],不同的气候类型对应着不同的 CIA值。比如:CIA值介于50~65,反映寒冷、干燥气 候条件下的初等化学风化程度;65~85,反映温暖、 湿润气候条件下的中等化学风化程度:85~100,反 映炎热、潮湿气候条件下的强烈化学风化程度16。湘 江流域内各种岩石地层出露齐全,经地表过程而形 成了现代的河流沉积物。因此可用CIA(化学风化指 数)来判断源区岩石风化程度。计算结果显示ZB的 CIA的值分别是80.45,反映研究区域是温暖、湿润气 候条件下的中等化学风化程度。与当地的气候相吻 合,与白云母、伊利石、蒙脱石等矿物的CIA值十分 接近。A-CN-K(即 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO\* + Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O)三角 模型图,并与CIA 值相结合得到如图3 所示图解,能 够有效地指示沉积物矿物化学风化过程中主成分和 矿物改变趋势。

在主量元素中竹埠港沉积物 Log SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 值介于0.3~1.0,Log Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O的值介于0~0.75,投 影点主要分布在石质砂屑砂岩、杂砂岩及页岩区域 内(图4)。这些原岩是典型的花岗岩风化而形成 的。可以推断竹埠港的沉积物物源比较简单,是由 上游的花岗岩风化而形成的。

#### 4.2稀土元素元素揭示的沉积物物源

稀土元素在地表过程中地球化学性质十分稳定,源岩风化后,稀土元素不易淋失,随碎屑沉积物 一起搬运,能在很大程度上还原源区源岩,故成为一 种重要的沉积物示踪元素<sup>[22,23]</sup>。

利用沉积物中稀土元素或元素比值的变化规律 既可有效地揭示沉积物的物源特征、沉积环境,亦可 指示沉积物矿物组成特征。稀土元素 La/Yb 与∑ REE图解(图5)中,竹埠港沉积物样品投影点都落在 花岗岩区,暗示着沉积物可能主要是由上游花岗岩 风化搬运沉积而形成的。

竹埠港沉积物样品分析结果(表1)表明稀土元 素总量∑REE,ZB6在479.33×10<sup>6</sup>~236.37×10<sup>6</sup>之间, 平均为293.04×10<sup>6</sup>,明显高于湘江沉积物平均值 208.46×10<sup>6</sup>,上地壳146.37×10<sup>6</sup>,长江沉积物175.02× 10<sup>6</sup>。采用Herrmann(1971)提出的22个球粒陨石平 均值<sup>[24,25]</sup>对竹埠港沉积物样品进行标准化处理,其稀 土元素配分模式表现出与GR花岗岩高度拟合平行, 暗示着稀土主要是上游花岗岩风化而沉积下来的, 与图5得到的结论吻合。在图6稀土元素配分模式







中表现为轻稀土元素富集、重稀土元素亏损; La-Eu 段轻稀土元素配分曲线斜率较大,明显"右倾",说明 轻稀土元素分馏程度较高,而 Gd-Lu 段重稀土元素 配分曲线较平坦、斜率较小,说明重稀土元素分馏程 度较低,Eu 明显负异常。

### 4.3重金属赋存特征分析

在前人对湘江沉积物矿物组成研究基础上<sup>[10,11]</sup>, 笔者利用因子分析法对沉积物元素进行数理统计,结 合竹埠港元素 pearson 相关性分析(表3),从地球化学 的角度结合探究沉积物矿物组成及元素赋存状态, 通过对全岩元素进行因子分析,发现各元素之间的 相关性明显小于显著性水平0.005,KMO及Bartlett检 验值分别为0.685、3245,故此元素数据适合做因子分 析。前6个主成分方差累计贡献率已经达到91.207%, (特征值 > 8.5),所以全部信息可由6个主成分控制, 即前6个主成分能发映全部数据的大部分信息。

第一主成分解释总方差为50.082%,其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> K<sub>2</sub>O LOI MgO Sc V Cr Co Ga Ge Rb Sr Cs有较高的正载荷,SiO2、Zr、Hf、有较高的负载荷如 图7a。其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>代表着粘土矿物,K<sub>2</sub>O代表着钾长 石,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>代表着褐铁矿与磁铁矿。根据相关性分析 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与LOI有非常好的相关性为0.96,暗示着有机 质和粘土矿物有相互依存的关系,K,O、Al,O,、LOI之 间有较好的相关性,故主成分象征着细粒矿物。微 量元素 Sc、V、Cs、Co、Ga、Rb、Sr 与 K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LOI之 间有较好的相关性,暗示着这些微量元素可能赋存 在粘土矿物中。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与MgO之间有很好的 相关性,可能暗示着云母,橄榄石、辉石、角闪石等重 矿物,随着矿物的粒径变细而含量增多。SiO<sub>2</sub>、Zr、Hf 分别代表着石英和锆石,象征着粗粒径矿物,与细粒 径矿物有负相关关系。那么第一主成分可以代表成 熟度较高的原岩风化沉积物。

第二主成分解释总方差为19.505%,其中在SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Y、Zr、Nb、Hf、Ta、Th、U、∑REE有较高的正载荷,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、MgO、LOI有较高的负载荷如图7a。SiO<sub>2</sub>暗示着石英,TiO<sub>2</sub>暗示着金红石,Zr、Hf暗示着锆石,∑REE与重金属Th、U有很强的相关性,暗示着它们有共生的关系。Nb、Ta暗示着铌钽矿。第二主成分主要为高场强元素、稀土元素、重金属Th、U和SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>组合,化学性质稳定,不易受变质、蚀变等影响,那么主成分元素可代表原岩风化的碎屑物来源。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、MgO、LOI代表粘土等成熟度较高

细粒径矿物,故与碎屑物有很强的负相关关系。

第三主成分解释总方差为6.731%,其中CaO、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V、Co、Zn、Sr上有较高的正 载荷如图7(b)。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与MnO之间有很好的相关性, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>可能暗示着副磷灰石,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与MnO弱相关,暗 示着不仅存在一部分铁锰氧化物,还有一部分软锰 矿<sup>[6]</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与MgO有很好的相关性,可能暗示着云 母,橄榄石、辉石、角闪石等重矿物。CaO与其它元素 相关性较弱,结合湘江流域多石灰岩地质,CaO应该 代表着石灰岩。微量元素V、Co、Zn、Sr与MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 有很好的相关性,暗示着这几种微量元素可能赋存 在磷灰石、铁锰氧化物和软锰矿中。也可以代表陆 源碎屑物质,和自生矿物来源。

第四主成分解释总方差为5.987%,其中Cr、Cu、 Zn、Ba、Pb有较高的载荷如图7(b)。而且与主量元素 的相关性都较弱,暗示它们不是赋存在矿物晶格中, 那么可以推断为主要是人为带来的污染源,而不是 表生作用所带来的污染源。并且Cu与Zn;Ba与Pb 之间有很好的相关性,暗示着Cu与Zn;Ba与Pb具有 同源性,Cr与别的元素相关都不太好,并且不能独立 成矿,故暗示也主要是人为作用带来污染源。

第五主成分解释总方差为4.902%,其中Na<sub>2</sub>O有较高的正载荷,TiO<sub>2</sub>有较高的负载荷如图7(c)。Na<sub>2</sub>O与TiO<sub>2</sub>、与其他元素相关性都不太好暗示它们为独立成矿,Na<sub>2</sub>O暗示着钠长石,TiO<sub>2</sub>暗示着金红石。而且它们有很强的负相关关系。

第六主成分解释总方差为3.854%,其中Ni、Cu 有较高的载荷如图7(c)。Ni和各主量元素的相关性 都很弱,暗示着人为污染,Cu与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MnO、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LOI都有弱相关关系,暗示着Cu的物源比较 复杂。

### 4.4 地累积指数评价与活性分析

目前对于沉积物、土壤等重要环境介质的重金 属污染评价常用地累积指数法。地累积指数法(Index of geoaeeumulation)是一种定量评价水环境条件 下沉积物重金属污染程度的方法。该评价法为德国 海德堡大学沉积物研究所科学家 Muller等于1969 年首次提出,其计算公式如下所示:

 $I_{geo} = Log_2[C_i/K \times (B_i)]$ 

式中,I<sub>geo</sub>值为地累积指数,C<sub>i</sub>是实测元素i在沉 积物中的含量;B<sub>i</sub>为被评价元素的环境背景值(一般 为普通页岩的丰度);考虑到不同地域成岩作用的差





异导致的环境背景值的变动,一般将系数K取值为 1.5。根据地累积指数对沉积物重金属污染的评价标 准<sup>[26,27]</sup>,一般地将污染程度划分为七等级(表4)。

研究区各沉积柱地累积指数评价结果如箱型 图 8 所示,可见:在ZB中Ba( $I_{geo} < 0$ ),为清洁无污染, 重金属 V、Cr、Co、Ni、Th、U为轻度污染( $0 < I_{geo} \le 1$ ), 重金属 Cu、Pb、Zn为偏中度污染( $1 < I_{geo} \le 2$ ),Mn为 中度污染( $1 < I_{geo} \le 2$ ),Sc为偏重度污染。

重金属的富集与活性体现在重金属元素的有效

表4 沉积物重金属污染等级划分 Table 4 Sediment heavy metal pollution hierarchies

	Igeo≦0	$0 < Igeo \leq 1$	$1 \leq \text{Igeo} \leq 2$	$2 < Igeo \leq 3$	$3 < Igeo \leq 4$	$4 < \text{Igeo} \leq 5$	Igeo≧5
污染等级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	清洁	轻度污染	偏中度污染	中度污染	偏重污染	重污染	严重污染



图8 湘江沉积物重金属污染地累积指数评价结果箱型图解 Fig.8 Box-polt of Igeo for evalution of heavy metal contamination of sediments form the Xiangjiang River 图中方框上、中、下三条线分别依次代表某元素75%、50%、 25%以上的Igeo值,上下横线代表最大值和最小值,口代表平 均值,\*代表奇异值。

态和生物有效性,故沉积物中重金属污染不仅与重 金属的总量有关,而且与重金属的地球化学形态也 密切相关. 沉积物重金属赋存形态可分为:弱酸溶 解态、可还原态、可氧化态和残渣态<sup>[28]</sup>。其中残渣态 最为稳定,若重金属元素赋存在矿物晶格中,暗示着 重金属污染可能会大大减弱。

轻度污染的重金属元素中V、Co与K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 LOI之间有较好的相关性,暗示着它们可能赋存在粘 土矿物中,较容易被释放出来。Cr、Ni和各主量元素 的相关性都很弱,暗示着人为污染,应引起注意。Th、 U赋存在钛铁矿或者金红石中,重金属的活性会大大 减弱。偏中度污染重金素元素中Cu、Pb、Zn与各主量 元素相关性都比较弱,可能为人为源引起的的,应引 起注意。Mn为中度污染,可能与当地富集富含Mn的 矿物有关。Sc为偏重度污染,而且赋存在粘土矿物 中,比较容易被释放出来,值得引起关注。综上所述, 重金属Cr、Ni、Cu、Pb、Zn、Mn、Sc污染应引起关注。

## 5结论

(1)沉积柱主量元素含量变化都相对稳定,而微量元素含量变化比较大,与湘江沉积物、上地壳、长江沉积物相比,竹埠港(ZB)的沉积物主量元素 MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LOI富集;MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O亏损。

微量元素相比上地壳只有Ba、Sc、Mn、Sr是亏损,其他元素都表现为富集,相比长江沉积物只有Sr是亏损的,其他微量元素都表现为富集。

(2)Log Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O vs. Log SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>图和La/ Yb.vs.∑REE图与稀土元素配分模式表明,沉积物物 源主要由上游花岗岩风化所提供。

(3)通过数理统计分析,沉积物源主要以陆源碎 屑沉积物为主,并有磷灰石和软锰矿等副矿物。Ni、 Pb、Cu可能代表人为污染源。

(4)地累积指数表明Ba为清洁无污染,重金属 V、Cr、Co、Ni、Th、U为轻度污染,重金属Cu、Pb、Zn为 偏中度污染,Mn为中度污染,Sc为偏重度污染。其 中重金属Cr、Ni、Cu、Pb、Zn、Mn、Sc污染应引起关注。

#### 参考文献:

- Shao J,Yang S,Li C. Chemical indices (CIA and WIP) as proxies for integrated chemical weathering in China:Inferences from analysis of fluvial sediments[J].Sed Geol,2012, 265–266:110–120.
- [2] Monna F,Clauer N,Toulkeridis T,Lancelot JR. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments(southern France):origin and temporal evolution[J]. Appl Geochem,2000,15: 1291–1305.
- [3] 李建芬,王福,商志文,斐艳东,田立柱.天津市潮间带柱状 沉积物中重金属的污染历史及来源判别[J].地质调查与 研究,2010.33(1):55-62.
- [4] Cullers R L. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, from uplifted continental block in Colorado to platform sediment in Kansas, USA[J].Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58(22): 4955–4972.
- [5] 彭渤,唐晓燕,余昌训,等. 湘江入湖河段沉积物重金属污染及其 Pb 同位素地球化学示踪[J].地质学报, 2011, 85 (2): 282-299.
- [6] 鲍志诚,彭渤,徐婧喆,等.湘江入湖河段沉积物主量元素 组成对重金属污染指示[J].地球化学,2012,41(6): 545-558.
- [7] 邓必荣,毛大发,江俊杰,等.南昌市及周边地区Hg、Cd等 重金属异常分析[J].地质调查与研究,2007,30(4): 278-283.
- [8] 全美杰,彭渤,鲍志诚,等.湘江下游入湖河段河床沉积物人为源重金属比例的估算[J].东华理工大学(自然科学报),2013,36(2):152-160.
- [9] 童霆.河口三角洲元素含量与矿产资源:以湘资沅澧为例 [J].第四系研究,2005.,25(3): 298-305.

- [10] 何梦颖,郑洪波,黄湘通,等.长江流域沉积物黏土矿物组合特征及物源指示意义[J]. 沉积学报,2011,29(3): 544-551.
- [11] 王中波,杨守业,李萍,等.长江水系沉积物碎屑矿物组成及其示踪意义[J].沉积学报,2006,24(4):570-578.
- [12] 曾北危.湘江沉积物污染初步评价[J].环境化学,1982.1 (5): 62-68.
- [13] Qian Y, Zheng M H, Gao L, et al. Heavy metal contamination and its environmental risk assessment in surface sediments from Lake Dongting, People.s Republic of China[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2005. 75: 204–210.
- [14] 郭朝晖,肖细元,陈同斌,等.湘江下游农田土壤和蔬菜 的重金属污染[J].地理学报,2008.63(1): 3-11.
- [15] 刘汉元,李远鄂.湘江流域若干重金属元素在岩石、残坡 积物及水中的背景值研究.环境科学学报,1984,4(1): 17-32.
- [16] Nesbitt H W, Young GM. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermody– namic and kinetic considerations[J].Geochimica et Cosmo– chimica Acta,1984,48:1523–1534.
- [17] Nesbitt H W, Young G M. Early Proteozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lautites[J]. Nature, 1982, 299(2): 715–717.
- [18] Martin R, Jerome V, Stephane B. Controls in weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Am-

azonian sediments[J]. Chem Geol, 2006, 226(1): 31-65.

- [19] 李徐生,韩志勇,杨守业,等. 镇江下蜀土剖面的化学风化强度与元素迁移特征[J].地理学报,2007,61(11):1174–1184.
- [20] 王自强,尹崇玉,高林志,等. 宜昌三斗坪地区南华系化 学蚀变指数特征及南华系划分、对比的讨论[J]. 地质论 评, 2006,52(5): 577-585.
- [21] 刘兵,徐备,孟祥英,等.塔里木板块新元古代地层化学 蚀变指数及其意义[J].岩石学报,2007,23(7):1664-1670.
- [22] 蓝先洪,王红霞,张志珣,等.南黄海表层沉积物稀土元素分布与物源关系[J].中国稀土学报,2006,24(6): 745-749.
- [23] 史基安,郭雪莲,王琪,等.青海湖QH1孔晚全新世沉积 物稀土元素地球化学与气候环境关系探讨[J].湖泊科学, 2003,15(1):28-34.
- [24] 李杰,杨立新,李世勇,等.苏丹哈佳吉金矿床稀土元素 地球化学特征[J].地质调查与研究,2011,34(3):215-219.
- [25] 陆松年,李惠民,李怀坤,等.胶南新元古代花岗片麻岩中 淡色脉体的锆石年代学和稀土元素研究[J].地质调查与 研究,2011,34(3):215-219.
- [26] MullerG.Index of Geoaceumulation in Sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1969, 2:108–118.
- [27] ForstnerU.Contaminated sediments:Leetures on environmental aspects of particle-associated Ehemicals in aquatic systems.Leeture Notes in Earth Sciences(Vol.21)[M]. Berlin: Sp ringer-Verlag,1989107-109.
- [28] 秦延文,张雷,郑丙辉,等.太湖沉积物重金属元素赋存形态分析及污染特征[J].环境科学,2012,33(12):4291-4299.

## Geochemical Characteristics of Elements in the Sediments of Zhubugang Xiangjiang River

WU Ya-Ji, PENG Bo, YANG Xia, ZANG Kun, KUANG Xiao-Liang, WU Bei-Juan, ZHAN Ting (College of Resources and Environment Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: The Xiangjiang River is one of the most serious heavy metal pollution river in China.Concentration of major elements and tract elements in sediments from the Zhubugang Xiangjiang River in Hunan Province(China) were analyzed using the XRF and ICP-MS techniques. Results show that concentration of major elements in the sediments are relatively less variable, i.e. the chemical composition of the sediments is characterized by significant depletion of  $CaO_Na_2O_and$  by relative enrichment of  $MnO_P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , LOI. Concentration of trace elements in the sediments are widely variable, i.e. the chemical composition of the sediments is characterized by depletion of Ba, Sc, Mn, Sr and by enrichment of other rare elements. Major elements and REE were analyzed and the results show that the resource of the sediments are upstream weathering granite. By factor analysis, and correlation analysis method, the elements of sediments were analyzed and the results show that the source of sediments are included, and Ni\_Pb\_Cu may from the anthropogenic process. The Geo-accumulation Index indicate that Ba is no contamination; relatively the study area has been slightly contaminated by heavy metal  $V_{\circ}Cr_{\circ}Co_{\circ}Ni_{\circ}Th_{\circ}U$  with the degree of uncontaminated to moderately ; elements  $Cu_{\circ}Pb_{\circ}Zn_{\circ}Mn$  has the moderately contamination degree; besides, it has been moderately to heavily contaminated by Sc. So the heavy metal  $Cr_{\circ}Ni_{\circ}Cu_{\circ}Pb_{\circ}Zn_{\circ}Mn_{\circ}Sc$  polution should be payed more attention to.

Key words: geochemical characteristics of element; provenance discrimination; heavy mental contamination; sediment