

# 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

彭渤<sup>1,2)</sup>, 唐晓燕<sup>1)</sup>, 余昌训<sup>1)</sup>, 谭长银<sup>1)</sup>, 涂湘林<sup>3)</sup>, 刘茜<sup>1)</sup>, 杨克苏<sup>1)</sup>, 肖敏<sup>1)</sup>, 徐婧喆<sup>1)</sup>

1) 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙, 410081;

2) School of Earth and Environment, The University of Western Australia, WA6009, Perth, Australia;

3) 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640

**内容提要:**湘江是我国重金属污染最严重的河流之一。本次工作利用等离子质谱(ICP-MS)和多接收同位素质谱(MG-ICP-MS)等技术,对湘江入湖河段沉积物进行了系统的重金属微量元素和Pb同位素分析。结果表明,湘江河床沉积物明显富集Bi、Sc、V、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd、Sn、Sb等多种重金属微量元素,而湖盆沉积物重金属微量元素的富集程度明显降低。地累积指数( $I_{geo}$ )评价显示,河床沉积物存在Cd、Sb、Bi、Sn、Pb、Zn、U、Tl、Th、Mn、Cu等重金属污染,其中Cd达严重污染程度,Sb、Bi、Sn、Pb等达到中度至重度污染程度,而Zn、U、Tl、Th、Mn、Cu等达中度或轻度污染程度。湖盆沉积物除存在中度的Cd、Sb污染外,其余多数重金属未达到污染水平。铅同位素示踪分析表明,河床沉积物的铅是来自流域上游花岗岩风化的自然源Pb,和流域上游Pb-Zn矿床的矿石铅与燃煤烟尘带入的铅等人为源Pb组成的多元混合铅。且河床沉积物中人为源Pb占80%的比例。湖盆沉积物中的铅则以人为源Pb为主,受上游岩石风化影响较小,为来自流域Pb-Zn矿床的矿石铅和燃煤烟尘带入的铅组成的二元混合铅。河床沉积物存在的Sc、Cd、Bi、Cu、Zn、Sn、Sb等重金属污染与Pb一样,为自然来源和人为来源重金属组成的多元混合重金属污染。

**关键词:**重金属污染; 铅同位素; 人为源Pb; 自然源Pb; 沉积物; 湘江

湘江是我国重金属污染最严重的河流之一(童霆, 2005),对其沉积物重金属污染的研究一直备受关注(张立成等, 1983; 翟鹏济, 1986; 郭朝辉等, 2008)。自上世纪60年代在湘江河水中检测出Cr、Pb、Zn、Mn、As等重金属以来,对湘江河流沉积物重金属污染的研究一直没有间断。已有研究对沉积物中重金属的分布特征(翟鹏济, 1986; Zhang and Zhao, 1996; Qian et al., 2005)、污染程度(曾北危, 1982; Qian et al., 2005; 姚志刚等, 2006; 郭朝辉等, 2008)、赋存状态(张立成等, 1983; 毛美洲等, 1983; 陈喜宝和章申, 1986)等进行了深入分析,探讨了沉积物中重金属的来源等重要问题(张立成等, 1981, 1983; Zhang and Zhao, 1996)。大多研究认为,流域上游有色金属矿床的开采等工业活动是沉积物重金属的主要来源(曾北危, 1982; 张立成等, 1983; 翟鹏济, 1985; Zhang and Zhao, 1996; 姚志刚

等, 2006)。另一方面,一些研究基于流域内元素背景值的分析,认为沉积物重金属污染与这些元素(如Cd、Pb、Zn、Hg、As等)在流域环境介质(如花岗岩)中的高背景值有关(刘汉元, 1981; 刘汉元和李远鄂, 1984; 李健等, 1986; 钱杏珍和李霞, 1988; 童霆, 2005)。究竟沉积物存在哪些元素种类的重金属污染? 污染程度如何? 重金属污染是人为作用所致还是流域自然过程的结果? 这些问题至今尚不十分清楚。沉积物重金属污染源的厘定不但是阐明重金属污染形成机制的关键,而且是进行重金属污染防治的基础。本研究在对沉积物进行系统的重金属微量元素和铅同位素分析的基础上,重新认识沉积物中微量元素的富集特征,评价重金属污染程度,并示踪分析重金属的来源。为流域重金属污染防治等提供科学参考。

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 41073095, 40572172)、湖南省教育厅重点项目(编号 07A039)和环境地球化学国家重点实验室开放课题(编号 SKLE6031)资助成果。

收稿日期: 2010-02-08; 改回日期: 2010-12-10; 责任编辑: 周健。

作者简介: 彭渤, 男, 1965年生。博士、教授, 从事矿床地质及环境地球化学教学和科研工作。通讯地址: 410081, 湖南长沙麓山路36号, 湖南师范大学资源与环境科学学院; Email: pengbo@hunnu.edu.cn。

# 1 地质地理概况

湘江在地质构造上, 发源于位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(彭渤等, 2006)。流域内地层出露齐全, 包括前寒武系变质砂板岩系、古生代碳酸盐岩建造、中生代红色碎屑岩系、及第四系沉积物等地层岩石单元(图 1a)。流域上游印支期—燕山期花岗岩广泛出露, Pb-Zn 等有色金属矿床密布(刘汉元和李远鄂, 1984; 童霆, 2005)。

流域发育丘陵地貌, 地势南东高、北东低, 整体向北倾呈 U 形盆地。流域地处亚热带季风气候区。降水充沛, 年降水量为 1200~1700 mm, 其中 4~6 月的降水占年降水量的 60~70% (曾北危, 1982)。年均气温 16~25 °C, 年均积温为 5000~9000 °C(Qian et al., 2005)。地表岩石风化作用发育, 淋溶强烈(张立成等, 1983; 郭朝辉等, 2008)。流域上游有色金属矿床密集分布(刘汉元和李远鄂, 1984; 童霆, 2005), 采矿等工业活动频繁; 中下游

分布有衡阳、株洲、湘潭、长沙等重要工业城市, 是本省重要的工业经济区(郭朝辉等, 2008)。

# 2 材料与方法

## 2.1 样品采集

本次工作选择湘江入湖河段湾河、湘阴、屈原农场, 和位于洞庭湖的青山等地进行沉积物采样。湘江河床沉积水动力条件复杂, 株洲至入湖河段的平均沉积速率为 4.2 cm/a(王东坡等, 1987)。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取样。野外在湾河、湘阴、屈原农场、青山等地依次采得 WH、XY、QN、QS 等沉积柱样品(图 1b)。沉积柱样长度依次分别为 84 cm、78 cm、40 cm、45 cm。由于本文不进行随年代变化的重金属特征分析, 取得的不同长度、不同岩性的沉积柱样品适合用于沉积物重金属微量元素特征的研究。又由于湘江水质偏碱性(pH 介于 7.5~8.9 之间)、溶解氧饱和(李健等, 1986; 张立成等,

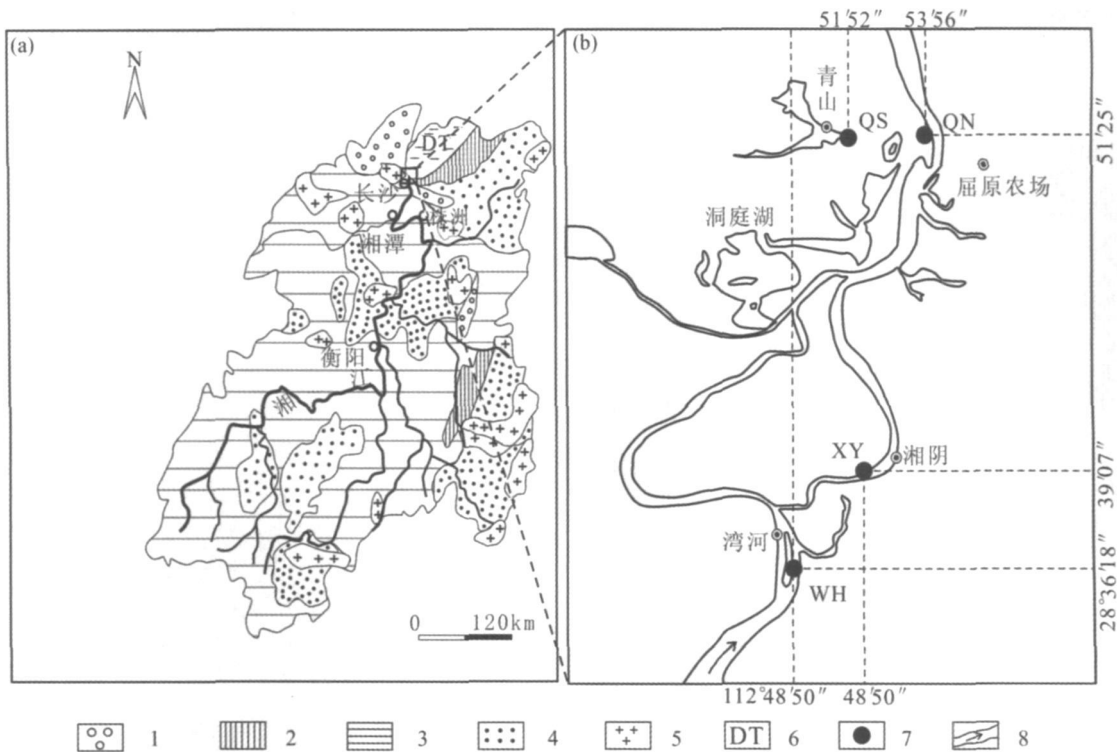


图 1 湘江流域地质简图(a) (据张立成等, 1987) 及沉积柱采样点分布图(b)

Fig. 1 Geological map (a) of the Xiangjiang watershed (after Zhang et al., 1987) and location (b) of sediment cores for sampling

- 1—第四系沉积物; 2—中生代紫红色页岩、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

- 1—Sediments of the Quaternary; 2—red purple shales and sandstones of the Mesozoic and Cenozoic; 3—carbonates of the Paleozoic;
- 4—sandstones and slates of the Pre-Cambrian; 5—granites of the Indosinian—Yanshanian Period;
- 6—the Dongting Lake; 7—sediment core; 8—channel of the Xiangjiang River

1987), 浅(表)层沉积物处于偏碱性氧化环境。故按常规地球化学方法采集沉积物样品(Roussiez et al., 2005)。现场对沉积柱进行描述记录后, 按 2 cm 的间距进行分样, 得到沉积物样品 87 件。样品直接装入封口塑料袋带回实验室。采样工作于 2007 年 11~12 月(枯水季节)完成。

## 2.2 样品描述

沉积物样品自然风干后, 在双目镜下进行矿物成分的鉴定。根据颜色和矿物成分特征, 将河床 WH、XY 沉积柱分成上(U)、下(L)两层, 分层线自上而下依次在 42 cm、46 cm 处(图 2)。上层为黄褐色或褐黄色, 含粉砂、粘土矿物和云母碎片(间夹植物残片/枝, 表层偶见粒径大于 2 mm 的砾石)的浅黄褐色粉砂质淤泥层; 下层为褐黑色、灰黑色, 明显少含或不含粉砂和云母碎片, 富集有机质和粘土矿物的深黑色淤泥层。QN、QS 两沉积柱沉积物颜色、矿物组成相对均匀, 分层不明显, 且其颜色、矿物组成基本与 WH、XY 两沉积柱的下层(L)的深黑色淤泥层相同。

## 2.3 样品分析

样品在 40℃条件下烘干后, 过 60 目筛。再称取 5.0 g 样品用玛瑙研钵研磨, 过 200 目筛(< 75 μm), 得到粉末样品备各项分析之用。主量和微量重金属

元素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学重点实验室 Perkin Elmer Elan6000 型等离子质谱仪上进行。40.0 mg 粉末样品置 Teflon 密封容器中, 加 1 mL 浓 HF 和 0.3 mL HNO<sub>3</sub>(1:1) 超声波震荡后于电热板上蒸干, 然后再加 1 mL 浓 HF 和 0.3 mL HNO<sub>3</sub>(1:1) 密封加热(100℃) 7 d。样品蒸干后再加 2 mL HNO<sub>3</sub>(1:1) 恒温 24 h 后再蒸干, 加 2 mL 1:1 的 HNO<sub>3</sub> 溶解盐类, 然后用 1% 的 HNO<sub>3</sub> 将样品转移到 50 mL 的容量瓶中, 加入 Rh 内标溶液, 以 1% HNO<sub>3</sub> 稀释至 40 g 备测。对所有沉积物样品都进行主量(另文报道, 本文只报道 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分析结果)和微量元素分析。微量元素分析数据均是 7 次平行分析的平均值, 检测极限达 10×10<sup>-9</sup>, 分析精度好于 5%(刘英等, 1996)。

Pb 同位素分析选择河床 XY 和湖盆 QS 两沉积柱的沉积物样品进行。分析(包括样品化学处理)在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 Nu Plasma 型多接收等离子质谱仪(MG-ICP-MS)上进行。50.0 mg 粉末样品于 Teflon 烧杯中用 HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 混合酸溶解, 再用 2% 的高纯 HNO<sub>3</sub> 稀释, 得到 Pb 浓度约为 2 ng/ml 的溶液。加入 <sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl = 2.3875(同位素质量偏差校正)的 Tl 标定液。用 Dowex-1X8 型阴离子交换柱

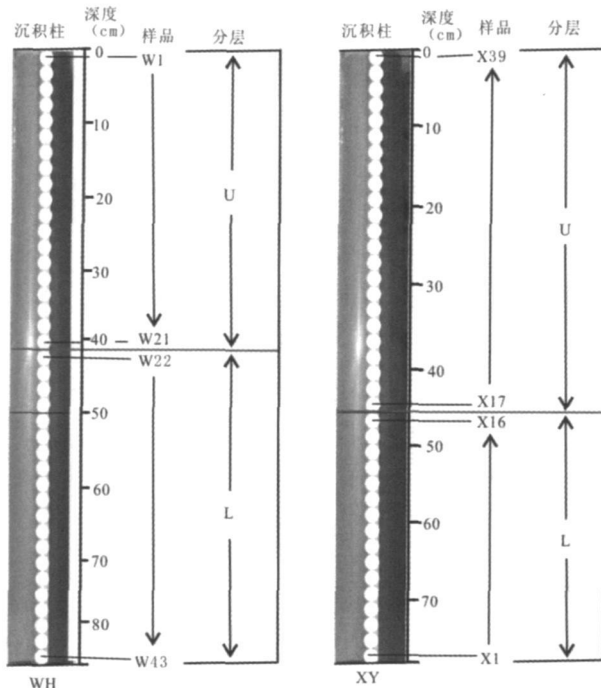


图 2 湾河、湘阴沉积柱柱状图及样品分布图

Fig. 2 Photos of WH and XY sediment cores and subsample locations

U—上部浅色粉砂质淤泥层; L—下部黑色淤泥层

U and L represent the upper and lower layers of the WH and XY sediment cores, respectively

分离纯化 Pb。再用 5 mL 1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 溶解经分离纯化的 Pb, 再上仪器进行 Pb 同位素分析。Pb 同位素分析除测定放射对非放射 Pb 同位素比值 (<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb) 外, 还测定放射 Pb 同位素比值(<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 及<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb), 因为放射 Pb 同位素比值测定的精度高, 而且不同源区的放射 Pb 同位素比值变化较大 (Monna et al., 2000; Schettler and Romer, 2006)。分析精度用标准样品 NIST-981 检测, 标准样品的<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 及<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 等比值 (推荐值) 依次为 36.6927、15.4892、16.9364、2.16650 及 0.914554, 实测值依次为 36.7219、15.4963、16.9405、2.16771 及 0.914750 ( $n = 20$ )。沉积物样品 Pb 同位素比值分析精度(2SD) 依次为 0.2%、0.06%、0.07%、0.005% 及 0.001%。

### 3 分析结果

#### 3.1 重金属元素

4 个沉积柱 87 件沉积物样品的 18 种元素及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量分析结果见表 1, 其中 Ba 为碱金属元素, Sc、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Th 和 U 为过渡金属, Sn、Sb、Pb 和 Tl 等为 A 族金属元素。这些金属元素因为与人体健康关系密切, 常被纳入广义的重金属进行分析和环境评价 (Lee et al., 1998; 彭渤等, 2009)。对这些金属和其他微量元素 (表 2) 进行分析, 目的是全面认识沉积物重金属污染的特征。

由表 1 可见, 位于湘江入湖河段河床沉积柱 (WH、XY、QN) 沉积物的重金属含量变化较大, 含量平均值的标准偏差 RSD > 0.10 ( $n = 31, 28, 13$ ), 一些元素的 RSD 值甚至大于 0.90, 如 Cd 在 WH 沉积柱 U 层的平均值为 5.885 mg/kg ( $n = 15$ ), 其 RSD 值高达 0.92。即使是岩性较均一的底部淤泥层(L), 其重金属含量也变化较大 (RSD > 0.10)。但对于湖盆沉积柱 QS 而言, 沉积物重金属元素 (Mo、Sb 除外) 含量变化相对稳定 (RSD < 0.10)。Mo、Sb 二元素在 QS 沉积柱中的含量变化较大 (RSD 分别达 0.85、0.57, 表 1)。因此, 除 Mo、Sb 外, 大多数重金属在湖盆沉积物中趋于均一, 而在河床沉积物中变化不稳定。反映河床相对复杂的物源特征、矿物组成以及相对复杂的沉积水动力环境和物理化学条件。

除 Cd、Sn、Sb、Pb 在 XY 沉积柱是上层沉积物含量低于下层的外 (表 1), 其余重金属均表现为在上层

沉积物中的含量明显低于其在下层沉积物中的含量, 如 WH 沉积柱自上到下层, 重金属 Zn 的平均含量 ( $n = 31$ ) 由 227.2 mg/kg 升高为 739.7 mg/kg, 在 XY 沉积柱 ( $n = 28$ ) 则相应由 367.1 mg/kg 升高为 382.1 mg/kg。同时, 所有重金属元素在河床沉积物中的含量均表现为自上游到下游, 明显趋于升高的变化趋势, 如含量变化相对稳定 (RSD < 0.20) 的 Ba 和 Pb, 其在河床沉积柱中的平均含量自 WH → XY → QN ( $n = 31, 28, 13$ ) 依次变化为 498.1 mg/kg → 491.2 mg/kg → 596.6 mg/kg 和 149.6 mg/kg → 155.7 mg/kg → 248.4 mg/kg)。但自河床过渡到湖盆, 除 Ba 外, 所有重金属元素的含量明显趋于降低, 如 Pb 在 QS 沉积物中的平均含量 ( $n = 15$ ) 降低为 62.95 mg/kg, Zn 的平均含量 (表 1) 自 WH → XY → QN → QS ( $n = 31, 28, 13, 15$ ) 依次变化为 483.5 mg/kg → 374.7 mg/kg → 906.4 mg/kg → 170.3 mg/kg。显示重金属元素在入湖三角洲沉积物中明显富集, 而在湖盆沉积物中富集程度明显降低的变化特征。

沉积物微量元素含量与沉积物的粒度和人为作用等因素有关 (Choi et al., 2007; Zhang et al., 2008)。故仅依据沉积物中元素的浓度, 难于判定元素的富集特征, 也难于甄别重金属的来源 (Roussiez et al., 2005; Schettler and Romer, 2006)。但具有相同污染程度而碎屑颗粒粒度明显不同的沉积物, 其标准化的浓度值无明显区别 (Roussiez et al., 2005)。故研究者们多采用标准化的方法来衡量沉积物中元素的富集特征 (Peng et al., 2004; Roussiez et al., 2005; Zhang et al., 2008)。其计算公式如下:

$$EF = (X/Al)_{\text{sample}} / (X/Al)_{\text{background}} \quad (1)$$

式中  $(X/Al)_{\text{sample}}$  为样品中元素 X 对 Al 的比值,  $(X/Al)_{\text{background}}$  为自然背景中元素 X 对 Al 的比值。Al 的含量用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量百分数按公式:  $Al = Al_2O_3 (\%) \times [2m_{Al} / (2m_{Al} + 3m_o)]$  ( $m_{Al}$ 、 $m_o$  分别为 Al、O 的摩尔质量) 换算得到。

以往对流域沉积物元素背景值研究取得了很多分析结果 (张立成等, 1983; 刘汉元和李远鄂, 1984; 李健等, 1986; 钱杏珍和李霞, 1988)。但流域沉积物元素背景值的系统分析研究尚不多见。故本文以分析元素种类较全的元素背景值分析结果 (李健等, 1986) 为参照, 对比其他研究者得到的分析结果 (张立成等, 1983; 刘汉元和李远鄂, 1984; 钱杏珍和李霞, 1988; 董霆, 2005), 采取对同一元素的不同背景值取中间值的方法, 得到用于本研究的元素背景值

表1 湘江沉积物  $Al_2O_3$  (%) 及重金属元素含量 (mg/kg) 分析结果  
 Table 1 Concentrations of major element  $Al_2O_3$  (%) and heavy metals (mg/kg) of the sediments from the four sediment cores of the Xiangjiang River

样品	$Al_2O_3$	Ba	Bi	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb	Tl	Th	U
WH 沉积柱																			
W1	12.50	457.0	8.04	9.515	78.89	70.19	1602.7	15.95	29.30	41.72	296.4	1.577	8.085	25.23	25.06	137.7	1.265	23.32	5.917
W2	10.82	438.0	4.87	7.432	60.88	60.37	982.5	12.51	20.80	30.54	215.4	0.997	5.221	17.02	10.57	103.4	1.275	16.56	4.964
W3	12.39	455.4	3.80	10.06	73.85	62.34	1217.3	16.35	26.66	30.79	173.6	1.177	3.353	20.10	37.17	90.65	1.257	20.91	5.625
W4	15.65	518.5	2.61	13.85	102.8	91.22	1777.1	18.27	36.56	36.75	189.5	1.440	2.293	13.18	8.298	83.99	1.339	23.07	6.009
W5	15.51	526.4	3.45	12.93	102.2	84.91	1912.8	17.13	35.43	37.21	215.2	1.383	3.458	15.00	12.59	92.73	1.288	26.52	6.244
W6	11.2	423.2	2.53	9.042	70.33	61.89	890.6	16.09	21.55	47.67	152.0	1.077	2.607	13.41	6.585	81.32	1.121	17.85	4.906
W7	10.32	411.7	2.15	8.055	61.25	55.10	807.2	12.33	19.94	27.31	145.4	0.793	2.580	13.62	4.394	71.30	1.133	13.59	4.120
W9	9.68	402.2	4.42	6.459	51.41	49.47	748.4	11.79	16.88	27.54	133.9	0.847	1.952	17.27	5.678	69.10	1.145	15.17	3.476
W11	10.24	438.0	2.18	6.698	57.73	52.65	864.4	11.74	19.02	23.05	160.7	0.704	3.756	28.93	3.996	76.80	1.223	15.24	4.313
W13	12.52	460.8	3.15	11.07	85.56	74.06	1168.1	15.76	30.34	41.54	230.4	1.319	7.065	15.87	6.409	103.3	1.247	20.03	5.824
W14	12.95	452.8	2.80	11.36	87.70	76.15	1121.9	14.69	28.60	35.17	188.6	1.068	3.931	14.75	5.400	87.57	1.097	18.66	5.371
W16	14.25	494.5	3.08	12.93	95.59	80.39	1280.4	16.73	33.78	41.41	202.3	1.199	2.893	17.17	5.305	100.3	1.234	21.27	5.530
W18	15.58	473.0	4.03	12.86	109.4	93.05	1373.0	17.04	40.43	46.62	297.1	1.270	9.368	17.85	15.06	107.5	1.245	22.00	6.132
W19	14.71	435.0	3.65	11.53	99.47	91.74	1550.3	17.12	38.26	45.23	282.2	1.212	8.258	16.15	14.37	106.3	1.198	17.93	5.633
W20	13.36	452.5	4.83	12.03	110.7	95.34	2204.2	22.92	44.62	61.86	525.7	1.551	23.46	17.14	7.288	140.7	1.267	17.92	5.595
U 层 平均	12.78	455.9	3.71	10.39	83.18	73.26	1300.1	15.76	29.48	38.29	227.2	1.174	5.885	17.51	11.21	96.84	1.222	19.34	5.311
RSD <sup>①</sup>	0.16	0.08	0.40	0.23	0.24	0.22	0.33	0.19	0.29	0.26	0.43	0.22	0.92	0.25	0.81	0.22	0.06	0.18	0.15
W22	12.34	456.6	4.28	11.18	103.0	96.89	2075.1	21.85	36.53	55.02	497.4	1.434	19.93	25.74	6.136	134.3	1.189	17.87	5.546
W24	15.72	534.4	8.50	14.85	124.0	135.3	2527.1	25.15	54.98	83.64	939.2	1.719	69.99	25.66	11.06	192.5	1.433	21.66	6.304
W25	15.5	521.4	8.64	14.72	123.2	133.9	2314.0	23.17	53.91	83.49	831.6	1.587	67.35	26.22	9.055	199.4	1.442	22.96	6.603
W26	16.15	520.4	9.25	15.81	143.6	142.4	2657.8	24.20	59.71	88.21	862.2	1.773	71.25	26.62	9.421	202.0	1.443	21.35	5.993
W27	15.91	512.4	7.81	14.24	132.6	136.6	3019.4	27.59	56.55	75.19	805.8	1.649	64.43	24.97	11.18	182.3	1.360	19.92	5.885
W29	13.98	456.3	4.91	11.01	103.4	99.33	3396.4	32.13	41.79	51.85	547.2	1.279	35.33	15.39	8.504	139.8	1.031	16.16	5.161
W30	15.1	565.9	6.65	13.68	113.5	129.1	1913.5	23.42	46.80	77.40	679.9	1.361	37.78	21.73	11.02	187.1	1.406	22.14	6.246
W31	18.26	607.7	10.51	17.1	139.5	170.1	2109.7	27.12	69.78	88.48	723.7	1.842	41.83	29.09	16.39	222.6	1.666	26.40	7.291
W33	18.6	597.7	10.29	19.04	150.7	178.0	2404.3	25.33	72.53	88.59	731.6	1.926	40.06	28.24	9.394	215.2	1.758	26.22	7.758
W34	18.6	571.9	10.02	20.03	138.7	141.0	2468.0	25.80	76.47	92.47	742.8	2.163	39.28	36.77	8.583	215.6	1.738	25.77	6.903
W35	18.36	591.4	11.02	18.52	157.9	149.5	2727.1	25.54	76.75	85.49	742.1	2.044	29.75	28.56	13.76	223.5	1.533	25.61	7.161
W37	19.39	620.2	16.53	19.49	152.3	151.5	2598.0	26.93	73.79	110.8	933.1	1.962	27.01	37.65	12.65	301.1	1.528	31.7	8.490
W39	16.5	526.0	12.06	15.18	127.5	127.1	2583.4	24.69	57.50	94.78	818.2	1.536	24.08	31.88	9.530	254.4	1.438	27.63	6.772
W40	16.44	519.8	10.03	15.93	120.0	133.6	1812.5	22.90	49.23	80.60	741.5	1.245	20.23	24.79	9.077	221.8	1.335	26.94	6.251
W41	15.61	514.6	8.35	13.38	103.8	119.1	1712.2	20.30	45.22	73.05	676.2	1.287	18.45	22.51	7.093	195.6	1.380	22.73	5.512
W43	18.1	550.5	6.27	16.84	124.1	142.3	1806.5	22.22	53.85	82.33	562.7	1.882	16.68	24.28	7.147	151.2	1.419	24.89	6.626
L 层 平均	16.40	541.7	9.07	15.69	128.6	136.6	2382.8	24.90	57.84	81.96	739.7	1.668	38.96	26.88	10	202.4	1.444	23.75	6.531
RSD <sup>①</sup>	0.12	0.09	0.33	0.17	0.14	0.16	0.20	0.11	0.22	0.17	0.17	0.17	0.49	0.20	0.26	0.21	0.13	0.17	0.13
WH 平均	14.58	498.8	6.39	13.04	105.9	104.9	1841.4	20.33	43.66	60.13	483.46	1.421	22.42	22.2	10.61	149.6	1.333	21.54	5.921
RSD <sup>①</sup>	0.19	0.12	0.56	0.28	0.28	0.35	0.38	0.26	0.41	0.42	0.59	0.26	0.98	0.31	0.61	0.42	0.13	0.2	0.17
XY 沉积柱																			
X39	7.55	304.4	1.55	3.925	34.56	35.74	618.3	6.547	8.363	13.89	118.5	0.427	2.411	26.51	2.726	54.35	1.139	10.18	3.053
X38	9.73	392.1	2.72	6.997	56.40	52.95	1031.5	10.55	18.45	25.41	220.6	0.668	6.435	139.3	4.088	78.19	1.242	23.64	5.317
X37	7.92	317.7	1.91	5.139	44.44	45.45	774.0	8.96	14.29	16.83	166.5	0.624	5.094	13.34	8.305	65.50	1.201	23.65	4.053
X36	10.09	408.4	3.75	6.135	51.21	56.93	856.5	9.512	16.14	30.66	222.2	0.901	3.663	14.01	3.223	93.29	1.339	26.18	4.073
X35	14.88	502.7	9.30	14.09	99.41	87.96	1345.4	16.97	36.78	73.80	468.6	1.718	6.328	23.01	18.23	202.3	1.581	26.53	6.414
X34	15.38	531.8	9.67	14.73	111.0	116.9	1700.6	19.67	42.64	80.61	498.8	2.156	6.782	22.66	7.269	214.3	1.647	28.15	7.159
X32	13.79	465.5	8.07	12.88	97.25	92.04	1427.1	16.10	33.99	71.52	418.0	1.604	5.695	26.65	23.12	185.5	1.420	27.97	7.277
X31	11.32	412.1	6.37	9.383	72.28	76.01	1022.4	12.78	96.59	61.68	329.8	1.514	4.641	25.95	8.290	145.6	1.352	49.17	9.599
X30	10.73	419.3	6.51	8.741	69.31	91.96	941.5	11.92	21.76	56.44	308.2	1.194	4.301	18.13	7.489	132.7	1.366	29.39	6.986
X28	13.65	502.4	11.37	13.41	96.97	97.36	1488.3	17.07	34.69	90.53	490.9	1.786	5.511	24.16	7.172	218.4	1.609	30.05	6.591
X27	15.73	555.8	13.92	16.29	119.0	120.7	2069.7	21.16	45.14	108.8	616.0	2.177	6.059	27.16	9.039	245.3	1.706	25.46	6.366
X25	16.43	518.8	10.80	16	117.4	108.5	1548.7	20.40	44.79	77.35	466.6	2.368	6.546	29.95	8.355	237.0	1.926	27.05	7.628
X24	18.33	577.8	14.46	19.25	145.5	137.9	2999.3	23.22	58.57	91.13	537.9	3.504	6.032	52.99	12.91	305.9	2.102	26.92	7.276
X23	19.14	614.6	13.05	19.8	156.7	128.6	3762.4	23.01	57.63	84.67	526.2	3.203	6.046	53.76	13.28	311.2	1.962	28.73	7.087
X22	19.91	643.0	13.15	21.15	161.1	140.9	3303.0	21.79	60.99	89.27	516.2	3.181	5.772	56.39	12.86	354.7	2.167	26.63	6.938
X20	19.59	624.7	14.65	19.73	154.3	120.6	3240.9	21.51	56.49	91.39	525.3	3.423	6.394	55.22	15.68	394.2	2.372	28.02	7.789
X19	13.96	460.9	6.78	12.02	89.10	82.10	1619.8	14.19	32.96	52.04	321.2	1.729	3.290	22.14	9.336	145.4	1.436	20.81	5.419
X18	16.92	517.3	6.49	15.17	110.6	107.4	2073.7	18.49	40.94	59.33	34.90	1.665	3.967	15.61	4.829	132.0	1.434	23.26	6.353
X17	9.94	376.3	2.93	7.354	54.47	53.92	913.9	10.44	18.17	32.10	189.4	0.823	1.589	10.91	2.913	78.59	1.083	12.13	3.294

续表 1

样品	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba	Bi	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb	Tl	Th	U
U 层平均	13.95	481.3	8.29	12.75	96.89	92.31	1723.0	16.02	45.68	63.55	367.1	1.824	5.082	34.62	9.427	189.2	1.583	24.78	6.246
RSD <sup>①</sup>	0.28	0.21	0.54	0.42	0.41	0.35	0.55	0.33	0.68	0.45	0.46	0.53	0.29	0.85	0.58	0.53	0.23	0.39	0.27
X15	19.28	508.6	5.82	17.65	130.9	145.1	2051.0	20.91	43.06	64.95	311.5	1.484	2.553	16.84	3.410	98.02	1.371	21.53	5.656
X13	7.59	287.4	13.60	5.747	44.09	41.69	660.0	7.734	11.65	40.14	191.8	0.954	1.682	12.92	4.500	86.52	1.056	93.11	9.276
X11	16.42	508.6	8.42	15.35	122.4	118.1	1335.7	18.74	40.31	80.77	460.7	1.801	5.206	17.73	5.512	148.8	1.403	21.00	6.637
X10	15.79	488.9	6.51	15.06	109.7	116.5	1571	19.61	112.3	77.00	451.3	1.649	4.418	18.76	4.770	135.2	1.433	20.78	5.428
X8	14.72	473.1	6.65	13.37	103.1	96.95	1567.3	16.99	32.82	62.90	373.7	1.674	4.217	21.82	13.81	122.2	1.343	20.33	5.193
X6	19.2	546.1	9.49	18.35	136.6	139.3	2154.0	21.15	50.91	73.84	464.9	1.677	4.845	17.56	5.753	138.5	1.583	25.29	5.884
X4	20.53	593.0	8.36	20.33	143.9	157.2	2488.9	22.62	53.83	72.79	485.1	1.703	5.012	19.30	8.065	149.3	1.607	27.16	6.436
X2	19.25	544.1	5.48	18.38	131.2	123.6	1420.0	19.71	101.9	57.82	344.4	2.869	3.336	15.99	4.117	112.4	1.490	25.93	6.600
X1	17.75	559.1	5.43	18.47	136.0	123.3	1493.4	20.09	44.79	59.02	355.9	1.643	3.600	16.36	5.832	109.7	1.467	26.58	6.581
L 层平均	16.73	500.9	7.75	15.86	117.5	117.9	1637.9	18.62	54.62	65.47	382.1	1.72	3.87	17.48	6.20	122.3	1.420	31.30	6.41
RSD <sup>①</sup>	0.21	-0.16	-0.32	-0.25	-0.24	-0.25	-0.26	-0.22	-0.51	-0.18	-0.23	-0.17	-0.29	-0.13	-0.48	-0.16	-0.1	-0.74	-0.19
XY 平均	15.34	491.2	8.02	14.3	107.2	105.1	1680.5	17.32	50.15	64.51	374.6	1.771	4.478	26.05	7.812	155.7	1.50	28.65	6.328
RSD <sup>①</sup>	0.27	0.19	0.49	0.36	0.35	0.33	0.49	0.29	0.62	0.37	0.39	0.47	0.34	0.98	0.65	0.58	0.22	0.5	0.24
QN 沉积柱																			
Q1	19.01	611.4	15.60	20.46	146.6	97.95	3586.6	27.26	69.12	83.94	608.8	3.275	20.74	62.57	13.10	223.2	1.859	30.84	9.080
Q2	19.05	619.2	16.28	20.93	179.4	116.8	4906.2	28.34	101.9	96.54	637.2	4.061	20.35	50.89	35.81	227.2	1.850	31.24	9.559
Q3	18.82	617.3	19.46	20.44	200.5	134.5	6391.0	31.09	115.0	102.9	692.5	4.130	22.99	59.02	17.13	260.6	1.811	31.74	9.565
Q4	18.56	573.5	31.86	20.95	183.5	134.2	5582.5	28.80	97.63	132.4	917.6	4.875	29.66	87.37	23.03	357.9	1.917	29.35	9.390
Q6	18.16	597.8	27.10	20.05	151.6	119.9	4071.0	27.88	72.68	114.3	1041	3.302	36.62	82.95	22.27	353.1	1.873	29.46	8.819
Q8	18.79	597.6	16.20	18.56	138.9	107.4	3317.2	27.50	73.37	97.57	787.6	2.906	30.62	58.29	13.79	227.5	1.749	28.86	8.246
Q9	18.34	576.4	13.07	21.22	163.7	117.4	3941.0	29.73	77.98	111.9	927.6	3.045	36.71	65.96	16.29	251.6	1.827	27.32	8.372
Q11	18.25	602.9	17.18	19.63	135.2	125.9	3113.2	29.89	67.42	107.5	967.5	2.374	44.19	90.14	11.97	202.0	1.692	25.72	7.111
Q13	17.4	577.4	9.90	18.72	134.0	123.2	3473.1	27.70	66.67	90.43	965.2	2.257	44.48	46.45	14.31	183.2	1.611	24.87	6.878
Q14	17.89	558.8	10.57	20.68	163.6	138.8	4307.2	27.05	86.07	96.59	862.4	2.777	39.25	45.68	23.28	187.1	1.664	26.81	8.323
Q16	17.98	589.4	13.83	20.32	148.0	147.7	3388.7	27.75	69.90	104.4	1134.6	2.281	59.80	59.27	10.60	230.4	1.649	26.89	7.706
Q19	18.42	608.0	12.93	20.47	151.9	128.7	3679.9	27.10	83.69	108.8	1165.3	3.295	73.29	50.37	13.86	280.3	1.757	27.98	8.185
Q20	18.99	626.2	12.94	20.05	139.7	132.6	2603.0	27.78	101.4	101.5	1076	2.436	64.88	47.19	13.51	245.6	1.795	26.84	7.572
QN 平均	18.44	596.6	16.69	20.19	156.7	125.0	4027.7	28.30	83.29	103.8	906.4	3.15	40.28	62.01	17.61	248.4	1.770	28.3	8.37
RSD <sup>①</sup>	0.03	0.03	0.38	0.04	0.13	0.11	0.26	0.04	0.19	0.12	0.2	0.25	0.42	0.25	0.39	0.22	0.05	0.08	0.11
QS 沉积柱																			
QS1	14.03	512.2	0.91	14.76	112.5	112.2	1014.8	19.49	62.41	54.26	144.6	5.072	0.999	8.203	1.725	52.64	0.754	14.04	3.197
QS3	15.16	573.8	0.97	16.66	126.9	90.75	1073.6	20.38	49.51	55.87	155.8	0.856	1.046	9.728	8.128	60.66	0.875	15.33	3.329
QS4	16.18	587.6	0.95	17.64	124.8	90.01	961.1	19.74	48.22	51.19	152.1	0.864	0.927	9.294	2.043	56.88	0.921	17.00	3.733
QS5	14.41	591.2	0.92	18.19	134.9	98.59	1109.5	21.77	58.19	56.36	168.1	0.909	1.074	8.907	2.276	59.39	0.883	16.66	3.916
QS7	13.08	543.2	0.73	16.58	126.0	90.61	1087.3	21.89	53.29	61.51	172.1	0.880	1.204	7.206	1.509	60.89	0.697	14.42	3.241
QS9	14.6	612.6	0.84	19.72	149.6	106.4	1313.1	24.67	59.23	77.81	211.1	1.164	1.252	8.888	2.126	88.23	0.812	15.66	3.605
QS11	14.31	641.4	0.84	19.44	150.6	105.8	1301.0	24.60	60.78	75.01	209.7	1.088	1.217	8.565	4.300	86.82	0.783	14.93	3.462
QS13	13.81	604.0	1.08	18.65	141.7	102.2	1365.1	23.30	57.77	67.57	190.7	1.115	1.254	8.224	1.954	69.85	0.781	16.25	3.657
QS15	13.24	562.6	0.74	16.31	127.0	92.97	1218.3	20.84	103.0	57.41	171.6	0.916	1.191	7.462	2.322	63.21	0.743	13.85	3.249
QS17	13.31	554.3	0.85	16.66	127.9	93.93	1137.9	21.47	51.33	58.18	167.9	0.867	1.117	8.585	2.530	62.40	0.787	15.58	3.428
QS19	14.45	611.2	0.93	18.85	138.9	102.7	1307.7	22.60	56.86	60.99	178.6	1.019	1.171	9.052	2.481	63.25	0.865	16.63	3.652
QS20	14.19	580.6	0.88	17.62	127.5	98.47	1196.7	20.75	52.57	56.17	164.5	1.266	1.365	8.848	3.037	56.27	0.853	15.74	3.491
QS21	13.96	571.7	0.95	17.4	123.9	97.93	1251.9	21.02	51.15	54.55	163.6	0.914	1.496	9.581	4.940	55.59	0.843	16.00	3.606
QS22	13.66	575.6	1.00	16.25	115.1	87.81	1054.5	19.23	46.03	49.28	153.4	0.832	1.378	10.88	5.282	53.65	0.889	16.86	3.620
QS23	13.69	562.1	0.90	16.38	121.6	92.70	1159.0	20.16	45.0	51.84	150.6	0.935	1.374	9.357	2.661	54.45	0.893	16.82	3.611
QS 平均	14.14	578.9	0.90	17.41	129.9	97.54	1170.1	21.46	63.69	59.20	170.3	1.25	1.2	8.85	3.15	62.95	0.830	15.72	3.52
RSD <sup>①</sup>	0.06	0.05	0.10	0.08	0.09	0.07	0.10	0.08	0.40	0.14	0.12	0.85	0.13	0.10	0.57	0.17	0.08	0.07	0.06
背景值 <sup>②</sup>	12.28	554.1	0.30	0.8	42.00	44.00	450.0	10.30	21.2	20.0	76.0	16.5	0.33	2.50	1.10	22.0	0.60	14.8	3.6

注: ① 为各沉积柱平均值的相对标准偏差; ② 据张立成等(1983)、刘汉元和李远鄂(1984)、李健等(1986)、钱杏珍和李霞(1988), 对于同一元素的不同背景值, 这里取中间值。

(表 1)。该沉积物元素背景值(表 1)与中国土壤元素背景值(鄢明才等, 1997)可对比。故本文参照该背景值(表 1)来计算元素的 EF 值。EF 值计算结果统计如表 3。依 Sutherland (2000) 关于富集程度

的评价标准(表 3), 湘江入湖河段沉积物明显富集 (EF > 2) Bi、Sc、V、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd、Sn、Sb 等重金属元素, 其中 V、Mn、Ni、Cu 等重金属达中等富集(2 < EF < 5), Sc、Zn、Pb、Sn、Sb 等重金属为显

表2 湘江沉积物其他微量元素含量(mg/kg)及元素比值

Table 2 Concentrations (mg/kg) of other trace elements of sediments from the four sediment cores in the Xiangjiang River

样品	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Cs	Zn/Pb	Zn/Cd	V/Cr	Th/U	Ga/Ge	Rb/Sr	Zr/Hf	Nb/Ta	Th/Sc	Zr/Sc
WH 沉积柱																				
W1	17.53	1.74	172.1	45.67	31.82	352.5	10.69	14.43	1.81	15.97	2.15	36.7	1.12	3.94	10.1	3.77	33.0	7.99	2.45	37.0
W2	14.66	1.58	175.2	41.05	30.05	301.4	9.11	12.75	1.52	14.16	2.08	41.3	1.01	3.34	9.30	4.27	33.1	8.42	2.23	40.6
W3	16.81	1.58	166.6	43.45	30.58	314.0	9.55	15.44	2.23	15.46	1.92	51.8	1.18	3.72	10.6	3.83	32.9	6.92	2.08	31.2
W4	21.88	1.99	180.0	53.46	34.83	273.4	8.34	17.48	2.07	19.35	2.26	82.6	1.13	3.84	11.0	3.37	32.8	8.46	1.67	19.7
W5	21.03	1.92	175.2	50.87	33.81	244.0	7.40	17.59	1.95	18.57	2.32	62.2	1.20	4.25	11.0	3.44	33.0	9.04	2.05	18.9
W6	15.36	1.60	165.4	39.71	26.21	328.7	9.32	14.43	1.64	14.45	1.87	58.3	1.14	3.64	9.60	4.17	35.3	8.82	1.97	36.4
W7	13.94	1.51	161.2	40.47	23.97	335.4	9.92	13.98	1.92	13.74	2.04	56.4	1.11	3.30	9.30	3.98	33.8	7.28	1.69	41.6
W9	12.67	1.51	168.5	38.08	19.61	266.4	7.66	12.62	1.55	13.75	1.94	68.6	1.04	4.36	8.40	4.42	34.8	8.15	2.35	41.2
W11	13.11	1.53	177.9	38.76	25.02	216.6	6.89	12.37	1.45	13.80	2.09	42.8	1.10	3.53	8.60	4.59	31.4	8.55	2.28	32.3
W13	17.24	1.78	171.8	46.60	30.43	305.0	9.52	16.74	1.90	16.67	2.23	32.6	1.16	3.44	9.70	3.69	32.1	8.82	1.81	27.6
W14	17.69	1.72	161.8	45.98	35.33	332.1	9.52	17.80	1.88	15.36	2.15	48.0	1.15	3.47	10.3	3.52	34.9	9.45	1.64	29.2
W16	20.74	1.97	173.0	48.53	36.48	308.5	9.10	19.70	2.15	17.19	2.02	69.9	1.19	3.85	10.5	3.56	33.9	9.17	1.65	23.9
W18	21.01	1.84	168.6	50.01	36.28	267.2	7.95	18.12	2.11	17.69	2.76	31.7	1.18	3.59	11.4	3.37	33.6	8.59	1.71	20.8
W19	19.60	1.86	164.0	47.23	33.46	264.1	7.94	16.65	1.87	17.39	2.65	34.2	1.08	3.18	10.5	3.47	33.3	8.92	1.56	22.9
W20	19.11	1.56	165.4	50.83	30.34	217.4	6.70	15.36	1.89	16.12	3.74	22.4	1.16	3.20	12.2	3.25	32.4	8.14	1.49	18.1
U 层平均	17.49	1.710	169.8	45.38	30.55	288.5	8.640	15.70	1.860	15.98	2.35	38.6	1.14	3.64	10.2	3.78	33.3	8.45	1.91	29.4
RSD <sup>①</sup>	0.17	0.10	0.03	0.11	0.16	0.15	0.14	0.14	0.13	0.11	1.97	0.47	1.11	0.09	0.10	0.11	0.03	0.08	0.16	0.29
W22	17.39	1.72	153.1	49.98	29.30	221.4	6.52	12.75	1.53	14.77	3.70	25.0	1.06	3.22	10.1	3.06	34.0	8.33	1.60	19.8
W24	22.77	1.99	172.4	58.25	34.84	243.0	7.12	17.25	2.10	19.54	4.88	13.4	0.92	3.44	11.4	2.96	34.1	8.23	1.46	16.4
W25	21.92	2.10	173.1	58.28	35.83	256.6	7.98	17.98	2.46	19.46	4.17	12.3	0.92	3.48	10.4	2.97	32.1	7.31	1.56	17.4
W26	22.70	2.14	174.7	58.93	35.49	230.2	6.76	17.91	2.12	19.81	4.27	12.1	1.01	3.56	10.6	2.96	34.1	8.46	1.35	14.6
W27	21.65	1.96	168.4	55.13	34.10	205.5	6.05	16.46	2.02	18.34	4.42	12.5	0.97	3.38	11.0	3.05	34.0	8.14	1.40	14.4
W29	16.90	1.20	141.4	45.32	27.88	175.3	5.22	11.73	1.43	13.72	3.91	15.5	1.04	3.13	14.1	3.12	33.6	8.18	1.47	15.9
W30	21.65	1.81	171.0	53.54	31.27	213.0	6.27	16.24	1.95	18.77	3.63	18.0	0.88	3.54	12.0	3.19	33.9	8.33	1.62	15.6
W31	26.45	2.12	190.8	61.16	38.75	255.9	7.61	19.93	2.31	23.57	3.25	17.3	0.82	3.62	12.5	3.12	33.6	8.61	1.54	15.0
W33	27.65	2.19	194.9	62.94	38.73	253.3	7.37	19.91	2.39	23.62	3.40	18.3	0.85	3.38	12.6	3.10	34.4	8.35	1.38	13.3
W34	27.95	2.25	208.8	61.26	39.73	252.2	7.62	19.77	2.16	23.16	3.45	18.9	0.98	3.73	12.4	3.41	33.1	9.14	1.29	12.6
W35	27.57	2.23	198.2	63.15	39.30	221.3	6.37	19.44	2.18	23.15	3.32	24.9	1.06	3.58	12.4	3.14	34.8	8.91	1.38	11.9
W37	28.65	2.28	202.4	61.42	38.25	236.2	6.86	20.96	2.43	25.88	3.10	34.5	1.01	3.73	12.6	3.30	34.4	8.62	1.63	12.1
W39	24.50	2.03	185.8	58.23	36.54	220.3	6.70	18.07	2.13	20.82	3.22	34.0	1.00	4.08	12.1	3.19	32.9	8.49	1.82	14.5
W40	22.74	1.89	172.8	54.05	33.33	259.5	7.83	18.35	2.26	19.85	3.34	36.7	0.90	4.31	12.0	3.20	33.2	8.13	1.69	16.3
W41	21.76	2.03	179.0	55.00	32.16	223.0	6.73	17.29	2.04	19.02	3.46	36.7	0.87	4.12	10.7	3.25	33.1	8.46	1.70	16.7
W43	25.46	2.24	193.6	60.97	31.79	202.2	6.03	18.73	2.07	21.71	3.72	33.7	0.87	3.76	11.4	3.18	33.5	9.05	1.48	12.0
L 层平均	23.61	2.01	180.0	57.35	34.83	229.3	6.81	17.67	2.10	20.32	3.65	19.0	0.94	3.64	11.8	3.14	33.7	8.42	1.52	14.9
RSD <sup>①</sup>	0.15	0.13	0.10	0.09	0.11	0.10	0.11	0.14	0.13	0.16	0.84	0.35	0.88	0.09	0.09	0.04	0.02	0.05	0.09	0.15
XY 沉积																				
X39	8.82	1.25	156.5	29.68	10.98	343.5	10.67	10.19	1.37	9.05	2.18	49.1	0.97	3.33	7.1	5.27	32.2	7.44	2.59	87.5
X38	12.37	1.47	167.8	37.61	26.94	723.3	19.65	14.31	2.11	11.10	2.82	34.3	1.07	4.45	8.4	4.46	36.8	6.79	3.38	103.4
X37	10.29	1.39	170.2	32.36	15.71	267.6	7.94	19.51	8.40	10.46	2.54	32.7	0.98	5.84	7.4	5.26	33.7	2.32	4.60	52.1
X36	12.68	1.44	177.1	38.00	18.73	229.9	7.19	10.38	1.60	12.36	2.38	60.7	0.90	6.43	8.8	4.66	32.0	6.49	4.27	37.5
X35	19.99	1.76	168.7	58.76	25.05	144.0	4.17	16.72	2.23	17.81	2.32	74.1	1.13	4.14	11.3	2.87	34.5	7.50	1.88	10.2
X34	22.00	1.97	179.3	63.20	34.43	316.1	10.09	18.14	2.27	18.84	2.33	73.5	0.95	3.93	11.2	2.84	31.3	8.00	1.91	21.5
X32	18.50	1.74	167.7	56.57	34.16	469.3	13.89	17.52	2.03	16.46	2.25	73.4	1.06	3.84	10.6	2.96	33.8	8.62	2.17	36.4
X31	14.50	1.43	152.3	50.94	36.44	956.4	26.65	18.28	2.20	12.79	2.27	71.1	0.95	5.12	10.2	2.99	35.9	8.29	5.24	101.9
X30	14.05	1.69	167.0	52.54	29.20	619.6	17.56	15.03	1.86	12.65	2.32	71.7	0.75	4.21	8.30	3.18	35.3	8.10	3.36	70.9
X28	18.77	1.86	166.4	72.37	29.99	312.8	9.51	16.82	1.99	16.37	2.25	89.1	1.00	4.56	10.1	2.30	32.9	8.44	2.24	23.3
X27	24.31	2.08	185.6	77.05	36.60	276.3	8.05	19.98	2.16	19.22	2.51	101.7	0.99	4.00	11.7	2.41	34.3	9.25	1.56	17.0
X25	23.73	2.01	192.8	58.76	36.61	301.4	8.99	18.92	2.12	20.71	1.97	71.3	1.08	3.55	11.8	3.28	33.5	8.92	1.69	18.8
X24	28.36	1.99	226.7	63.57	40.66	256.2	7.52	20.46	2.26	23.27	1.76	89.2	1.06	3.70	14.2	3.57	34.1	9.05	1.40	13.3
X23	29.45	1.43	235.4	63.67	40.00	221.2	6.50	20.72	2.15	25.00	1.69	87.0	1.22	4.05	20.6	3.70	34.1	9.65	1.45	11.2
X22	30.71	2.48	249.4	62.25	41.49	197.1	5.81	20.96	2.22	25.48	1.46	89.4	1.14	3.84	12.4	4.01	33.9	9.43	1.26	9.30
X20	30.16	1.93	253.5	60.44	41.66	209.4	5.98	20.83	2.19	26.16	1.33	82.2	1.28	3.60	15.6	4.19	35.0	9.50	1.42	10.6
X19	19.56	1.71	182.7	50.14	29.75	238.6	7.05	15.98	2.34	17.21	2.21	97.6	1.09	3.84	11.4	3.64	33.8	6.84	1.73	19.6
X18	23.35	1.68	185.2	56.22	30.89	244.5	7.37	17.82	1.98	20.74	0.26	8.80	1.03	0.02	13.9	3.29	33.2	9.01	0.01	16.1
X17	12.55	1.42	156.0	34.77	20.32	157.9	4.52	11.31	1.25	11.82	2.41	11								

续表 2

样品	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Cs	Zn/Pb	Zn/Cd	V/Cr	Th/U	Ga/Ge	Rb/Sr	Zr/Hf	Nb/Ta	Th/Sc	Zr/Sc
U 层平均	19.69	1.72	186.3	53.63	30.51	341.3	9.95	17.05	2.35	17.24	1.94	72.2	1.05	3.97	11.3	3.65	34.0	8.04	2.31	35.9
RSD <sup>①</sup>	0.35	0.18	0.17	0.25	0.30	0.62	0.58	0.20	0.63	0.31	0.86	1.56	1.18	0.31	0.28	0.24	0.03	0.21	0.56	0.88
X15	28.22	2.29	191.7	63.85	30.27	228.5	6.360	19.00	1.99	25.26	3.18	122.0	0.90	3.81	12.3	3.00	35.9	9.55	1.22	12.9
X13	10.16	1.24	129.5	35.60	26.46	432.8	14.03	13.63	1.66	9.200	2.22	114.0	1.06	10.0	8.20	3.64	30.8	8.23	16.2	75.3
X11	21.70	1.85	157.9	92.36	33.58	321.2	9.230	18.75	1.93	18.18	3.10	88.5	1.04	3.16	11.7	1.71	34.8	9.69	1.37	20.9
X10	23.21	1.93	175.3	70.84	33.60	302.4	8.070	19.08	1.95	18.78	3.34	102.2	0.94	3.83	12.1	2.47	37.5	9.78	1.38	20.1
X8	21.20	1.91	177.6	59.42	32.79	365.4	10.52	18.16	1.91	18.18	3.06	88.6	1.06	3.91	11.1	2.99	34.7	9.50	1.52	27.3
X6	28.51	2.24	193.9	70.08	35.49	227.8	6.590	19.96	2.08	23.08	3.36	96.0	0.98	4.30	12.7	2.77	34.6	9.62	1.38	12.4
X4	31.10	2.29	204.2	72.57	37.79	220.3	6.130	21.30	2.23	26.10	3.25	96.8	0.92	4.22	13.6	2.81	35.9	9.53	1.34	10.8
X2	27.38	1.95	193.7	66.68	34.54	222.7	6.290	19.82	2.14	22.67	3.06	103.2	1.06	3.93	14.1	2.90	35.4	9.25	1.41	12.1
X1	28.17	2.06	195.3	67.18	33.67	213.3	6.200	20.34	2.18	23.50	3.24	98.9	1.10	4.04	13.6	2.91	34.4	9.31	1.44	11.5
L 层平均	24.41	1.97	179.9	66.51	33.13	281.6	8.160	18.89	2.01	20.55	3.12	98.6	1.00	4.88	12.2	2.80	34.9	9.39	3.03	22.6
RSD <sup>①</sup>	0.23	0.15	0.12	0.22	0.08	0.26	0.31	0.11	0.07	0.23	1.39	0.79	0.94	0.45	0.12	0.18	0.05	0.04	1.60	0.87
QN 沉积柱																				
Q1	30.05	1.97	230.8	66.27	45.84	228.3	6.950	21.2	2.46	24.59	2.73	29.4	1.50	3.40	15.3	3.48	32.9	8.61	1.51	11.2
Q2	29.25	1.86	224.1	71.55	48.50	223.8	7.110	21.4	2.47	24.19	2.80	31.3	1.54	3.27	15.8	3.13	31.5	8.66	1.49	10.7
Q3	28.66	2.14	213.0	77.72	52.26	229.8	7.320	22.4	2.57	24.38	2.66	30.1	1.49	3.32	13.4	2.74	31.4	8.72	1.55	11.2
Q4	28.01	2.19	220.9	71.78	48.22	216.9	6.880	21.8	2.70	25.17	2.56	30.9	1.37	3.13	12.8	3.08	31.5	8.05	1.40	10.4
Q6	27.74	2.33	222.8	65.30	43.58	221.3	7.040	21.0	2.57	25.35	2.95	28.4	1.26	3.34	11.9	3.41	31.4	8.20	1.47	11.0
Q8	27.92	2.22	219.3	65.30	43.90	217.4	6.690	21.3	2.45	25.28	3.46	25.7	1.29	3.50	12.6	3.36	32.5	8.68	1.55	11.7
Q9	27.68	2.41	211.3	64.07	40.47	217.0	6.530	19.4	2.36	24.16	3.69	25.3	1.39	3.26	11.5	3.30	33.2	8.20	1.29	10.2
Q11	27.99	2.33	215.5	66.86	43.21	224.0	6.920	20.5	2.58	26.13	4.79	21.9	1.07	3.62	12.0	3.22	32.4	7.96	1.31	11.4
Q13	25.66	2.23	197.3	63.19	38.87	240.7	7.520	19.7	2.43	21.83	5.27	21.7	1.09	3.62	11.5	3.12	32.0	8.11	1.33	12.9
Q14	28.03	2.35	204.0	72.18	45.17	246.5	7.370	20.34	2.37	22.42	4.61	22.0	1.18	3.22	11.9	2.83	33.5	8.57	1.30	11.9
Q16	27.17	2.36	196.3	65.50	40.53	250.9	7.910	20.25	2.42	22.96	4.92	19.0	1.00	3.49	11.5	3.00	31.7	8.36	1.32	12.3
Q19	26.85	2.09	201.5	68.63	42.36	224.5	7.070	19.85	2.40	24.21	4.16	15.9	1.18	3.42	12.8	2.94	31.8	8.28	1.37	11.0
Q20	29.15	2.39	216.5	69.69	42.17	246.4	7.490	19.95	2.38	24.30	4.38	16.6	1.05	3.54	12.2	3.11	32.9	8.39	1.34	12.3
QN 平均	28.01	2.221	213.3	68.31	44.24	229.8	7.137	20.70	2.474	24.23	3.65	22.5	1.25	3.38	12.7	3.13	32.2	8.37	1.40	11.4
RSD <sup>①</sup>	0.04	0.08	0.05	0.06	0.08	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.91	0.48	1.22	0.05	0.10	0.07	0.02	0.03	0.07	0.07
QS 沉积柱																				
QS1	18.46	1.56	129.5	114.7	29.78	245.3	6.79	18.55	1.48	8.53	2.75	144.7	1.00	4.39	11.8	1.13	36.1	12.56	0.95	16.6
QS3	20.64	1.73	148.5	116.4	31.75	232.8	6.63	18.85	1.58	10.27	2.57	148.9	1.40	4.60	11.9	1.28	35.1	11.89	0.92	14.0
QS4	21.86	1.82	152.5	102.3	32.44	243.4	7.05	18.34	1.54	10.85	2.67	164.1	1.39	4.55	12.0	1.49	34.5	11.85	0.96	13.8
QS5	21.80	1.80	147.7	115.5	36.62	244.5	7.03	19.69	1.58	10.21	2.83	156.5	1.37	4.25	12.1	1.28	34.8	12.45	0.92	13.4
QS7	20.33	1.65	127.1	137.0	31.63	251.1	6.98	19.70	1.53	7.84	2.83	142.9	1.39	4.45	12.4	0.93	36.0	12.91	0.87	15.1
QS9	22.86	1.89	144.8	148.7	34.12	225.9	6.23	21.34	1.63	9.95	2.39	168.6	1.41	4.34	12.1	0.97	36.3	13.04	0.79	11.5
QS11	21.89	1.77	140.1	149.9	32.05	218.4	5.98	20.22	1.55	9.45	2.42	172.3	1.42	4.31	12.3	0.93	36.5	13.01	0.77	11.2
QS13	21.72	1.71	138.7	132.5	33.16	253.7	7.16	20.33	1.58	9.92	2.73	152.1	1.39	4.44	12.7	1.05	35.4	12.86	0.87	13.6
QS15	20.00	1.66	132.8	130.9	31.86	254.6	6.87	18.75	1.45	8.70	2.71	144.1	1.37	4.26	12.0	1.01	37.1	12.89	0.85	15.6
QS17	20.34	1.57	136.1	127.5	31.44	259.7	7.32	18.77	1.58	9.16	2.69	150.3	1.36	4.54	12.9	1.07	35.5	11.87	0.94	15.6
QS19	22.27	1.83	147.5	121.8	32.38	241.7	6.85	19.09	1.53	10.9	2.82	152.5	1.35	4.55	12.1	1.21	35.3	12.46	0.88	12.8
QS20	21.33	1.77	142.1	113.8	30.83	244.3	6.87	18.91	1.52	9.88	2.92	120.5	1.29	4.51	12.1	1.25	35.6	12.46	0.89	13.9
QS21	21.37	1.89	141.9	109.7	30.84	244.7	6.85	18.90	1.57	9.84	2.94	109.4	1.27	4.44	11.3	1.29	35.7	12.11	0.92	14.1
QS22	21.02	1.51	145.1	107.2	32.48	264.5	7.42	18.72	1.61	10.2	2.86	111.3	1.31	4.66	13.9	1.35	35.7	11.63	1.04	16.3
QS23	19.64	1.74	139.5	105.8	30.62	252.3	7.26	18.34	1.53	10.1	2.77	109.6	1.31	4.66	11.3	1.32	34.8	12.02	1.03	15.4
QS 平均	21.04	1.73	140.9	122.3	32.13	245.1	6.880	19.26	1.550	9.730	2.710	141.4	1.330	4.470	12.20	1.170	35.60	12.40	0.910	14.20
RSD <sup>①</sup>	0.05	0.06	0.05	0.12	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.09	0.68	0.91	1.17	0.03	0.05	0.15	0.02	0.03	0.08	0.11

注: ①RSD 为标准偏差。

著富集( $5 < EF < 20$ ), 而 Bi 和 Cd 等则达显著和极度富集程度( $EF$  甚至大于 100)。Ba、Mo、Cr、Co、Tl、Th、U(V) 等重金属在河床沉积物(WH、XY、QN) 中的富集不明显( $EF < 2$ )。湖盆沉积物中所有重金属元素的富集程度明显降低, 即使是河床沉积物中极度

富集的 Cd, 在湖盆沉积物中也变为中等富集。

### 3.2 其他微量元素

沉积物中其他微量元素含量分析结果见表 2。与重金属元素相比, 高场元素 Ga、Ge、Zr、Hf、Nb、Ta, 及大离子亲石元素 Rb、Sr、Y、Cs 等在河床沉积



表3 湘江沉积物重金属元素相对于Al的富集系数EF统计结果

Table 3 Enrichment factors (EF) of heavy metals relative to index element Al of the sediments from the four sediment cores in the Xiangjiang River

沉积柱	元素	Ba	Bi	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Mo	Cd	Sn	Sb	Tl	Th	U
WH 之 U 层 (n=15)	最小值	0.66	8.54	10.0	1.55	1.40	2.11	1.30	1.01	1.44	1.96	3.90	0.05	5.45	4.13	4.16	1.63	1.01	1.22
	最大值	0.95	26.3	13.8	2.42	1.99	4.50	2.04	1.93	2.61	6.36	8.01	0.09	65.3	13.9	22.4	2.45	1.55	1.62
	平均值	0.79	11.9	12.5	1.90	1.60	2.78	1.47	1.34	1.84	2.87	4.23	0.07	17.1	6.73	9.80	1.96	1.26	1.42
WH 之 L 层 (n=16)	最小值	0.67	14.2	12.1	1.94	1.98	2.99	1.46	1.68	2.28	5.02	4.66	0.05	34.3	5.41	4.41	1.51	0.96	1.20
	最大值	0.83	29.2	16.6	2.60	2.67	6.63	2.74	2.39	3.53	9.66	7.18	0.08	165	10.2	10.0	1.97	1.39	1.53
	平均值	0.76	22.6	14.7	2.29	2.33	3.96	1.81	2.04	3.07	7.29	6.89	0.07	88.4	8.05	6.81	1.80	1.20	1.36
XY 之 U 层 (n=19)	最小值	0.67	8.30	7.98	1.34	1.32	2.23	1.03	0.64	1.13	0.33	4.01	0.04	5.95	4.53	3.56	1.73	1.01	1.13
	最大值	0.89	36.2	16.3	2.39	2.39	5.37	1.60	10.5	4.25	6.33	9.94	0.14	24.6	17.2	18.7	2.61	3.60	2.89
	平均值	0.76	24.3	14.0	2.03	1.85	3.37	1.37	1.90	2.80	4.25	7.57	0.10	13.6	12.2	7.55	2.32	1.55	1.53
XY 之 L 层 (n=9)	最小值	0.58	11.7	11.6	1.70	1.53	2.37	1.21	0.88	1.80	2.61	2.84	0.05	4.93	4.29	1.97	1.45	0.93	1.00
	最大值	0.84	73.4	15.2	2.24	2.14	3.31	1.48	4.12	3.25	4.62	6.37	0.11	11.8	8.37	6.62	2.85	10.2	1.38
	平均值	0.66	21.4	14.3	2.05	1.97	2.99	1.33	1.89	2.40	3.95	4.08	0.09	10.9	8.34	5.69	1.73	1.55	1.31
QN (n=13)	最小值	0.68	23.3	15.2	2.15	1.44	3.74	1.71	2.11	2.71	5.18	5.84	0.09	39.8	13.1	7.32	1.88	1.17	1.33
	最大值	0.73	70.3	17.3	3.89	2.29	9.27	1.97	3.53	4.38	10.2	10.9	0.19	148	24.3	21.0	2.11	1.40	1.73
	平均值	0.72	37.0	16.8	2.48	1.89	5.96	1.83	2.62	3.46	7.90	7.52	0.13	81.3	16.5	10.7	1.97	1.27	1.55
QS (n=18)	最小值	0.81	2.30	16.1	2.25	1.55	1.93	1.45	1.73	1.94	1.66	1.96	0.03	2.13	2.87	1.37	1.10	0.83	0.73
	最大值	0.99	3.19	20.9	3.08	2.23	2.69	2.01	4.51	2.68	2.37	3.39	0.26	3.99	3.91	5.98	1.25	1.02	0.93
	平均值	0.91	2.60	18.9	2.69	1.93	2.26	1.81	2.61	2.57	1.95	2.49	0.07	3.17	3.08	2.49	1.19	0.92	0.85

注: 据 Sutherland (2000),  $EF < 2$ , 为无明显富集;  $2 < EF < 5$ , 为中等富集;  $5 < EF < 20$ , 为显著富集;  $20 < EF < 40$ , 为高度富集;  $EF > 40$ , 为极度富集。

柱 WH、QN、QS 的沉积物中的含量相对稳定, 其平均值的 RSD 依次小于 0.15、0.08、0.09 ( $n = 31$ 、28、13, 表 2)。但这些元素在 XY 沉积柱中的含量变化仍较大 (RSD 值可高达 0.60,  $n = 28$ )。微量元素 EF 值计算结果 (略) 表明, 除 Ga 在沉积物中 ( $EF$  值介于 1.3~3.9 之间, 平均 3.20,  $n = 87$ ) 有轻度富集之外, 其余微量元素在所有沉积柱沉积物中均不明显富集 ( $EF < 2.0$ )。

对一些元素比值而言, 与河床沉积物 (WH、XY、QN) 中重金属元素的比值变化大 (如 Zn/Pb、Zn/Cd、V/Cr 等比值依次变化在 0.26~4.92、12.1~122、0.75~1.54 之间, 其相应平均值的 RSD > 0.35) 相比, Th/U、Ga/Ge、Rb/Sr、Zr/Hf、Nb/Ta、Th/Sc、Zr/Sc 等比值相对稳定, 如 WH 沉积柱沉积物的 Th/U 值变化在 3.2~4.4 之间 (RSD < 0.09)。虽然 XY 沉积柱上、下层这些元素的比值变化较大 (RSD > 0.12), 但 Ga/Ge、Zr/Hf、Nb/Ta 等比值仍明显相对稳定, 各沉积柱的平均值依次变化在 10.2~12.7、32.2~34.9、8.04~9.4 ( $n = 87$ ) 之间, 相对偏差 RSD < 0.10 (表 2)。

湖盆沉积物 (QS) 重金属元素比值变化也不稳定, 如 Zn/Pb、Zn/Cd、V/Cr 等比值之平均值 ( $n = 15$ , 下同) 的 RSD > 0.68。但 Th/U、Ga/Ge、Zr/Hf、Nb/Ta、Th/Sc 等比值变化则明显相对稳定, 其相应

平均值的 RSD < 0.05 (表 2)。且 Th/U、Ga/Ge 平均值 (4.47、12.2) 与河床沉积物的相应值可对比, 但 Zr/Hf、Nb/Ta 平均值 (35.6、12.4) 明显高于河床沉积物的相应值, 而 Th/Sc 值 (平均 0.91) 明显低于河床沉积物。湖盆沉积物的 Rb/Sr、Zr/Sc 比值变化明显 (RSD > 0.11), 且平均值 (1.17、14.2) 明显小于河床沉积物相应比值。这些微量元素比值变化特征, 暗示河床与湖盆沉积物在物源和沉积环境等方面的明显差别。值得进一步研究。

根据上述重金属微量元素在沉积物中的富集及元素比值变化特征 (表 2、3), 似可将这些重金属微量元素分成两类: ①受人为作用影响的重金属元素, 包括 Bi、Sc、Cd、V、Ni、Cu、Zn、Pb、Sn、Sb 等, 这些元素在沉积物中明显富集 ( $EF > 2$ ), 且元素比值变化大; ②自然来源重金属微量元素, 包括 Ba、Cr、Co、Mo、Tl、Th、U、Ga、Ge、Zr、Hf、Nb、Ta、Rb、Sr、Y、Cs 等, 这些元素在沉积物中不富集 ( $EF < 2$ ), 元素比值变化相对较小。

### 3.3 铅同位素

XY、QS 两沉积柱沉积物样品的 Pb 同位素分析结果见表 4。XY 柱 U 层沉积物的 Pb 同位素比值  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  依次变化在 18.509~18.680、15.700~15.728、38.811~38.939、0.8418~

0.8482、2.085~2.097 之间, 平均依次为 18.587、15.715、38.881、0.8453、2.0918 ( $n=19$ ), RSD 值依次为 0.05、0.06、0.04、0.26、0.16。L 层沉积物 Pb 同位素比值依次变化在 18.503~18.680、15.687~15.714、38.774~38.953、0.8412~0.8478、2.0852~2.0956 之间, 平均依次为 18.580、15.703、38.863、0.8451、2.0916 ( $n=11$ ), RSD 值依次为 0.003、0.001、0.01、0.002、0.002)。可见, XY 柱上层沉积物 Pb 同位素组成变化较下层大, 且下层沉积物的<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 等比值明显低于上层。显示明显的分层特征, 进而支持肉眼观察的分层结果。但上、下层沉积物的<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb 值(上层平均值依次为: 0.8455、2.0918, 下层: 0.8451、2.0916)近相等。

湖盆 QS 柱沉积物的 Pb 同位素组成(<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb)变化更小(RSD 值依次为 0.003、0.0003、0.001、0.002、0.001)。Pb 同位素比值之平均值(依次为 18.572、15.685、38.778、0.8446、2.0881,  $n=15$ )明显低于河床 XY 柱上、下层沉积物的相应比值(表 4)。河床(XY)及湖盆(QS)沉积物 Pb 同位素组成及其变化特征, 说明 Pb 同位素能用于沉积物物源示踪分析。

在<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb 投影图(图 3)上, 沉积物投影点均位于 Stacey-Kramers 地壳增长线(Stacey and Kramers, 1975)上方, 显示 U、L 层及 QS 沉积物有基本一致的 Pb 同位素组成。且 XY、QS 沉积物与长江河流沉积物(YZ)的 Pb 同位素组成(Millot et al., 2004; Choi et al., 2007; Zhang et al., 2008)基本一致, 但与海洋沉积物(OS, Kramers and Tolstikhin, 1997)明显不同。表明湘江与长江河床沉积物一样, 铅同位素组成为明显富放射成因 Pb。且湘江下游河段河床沉积物与湖盆沉积物可能有相似的 Pb 来源。

## 4 讨论

### 4.1 沉积物重金属污染

对沉积物重金属污染程度的评价, 最常见的是求地累积指数(Muller, 1969)来进行。地累积指数计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (K (B_i))] \quad (2)$$

(2)式中,  $I_{geo}$  为地累积指数,  $C_i$  为评价元素  $i$  在沉积物中的浓度,  $B_i$  为该评价元素  $i$  的环境背景值,  $K$  为考虑成岩作用引起背景值的变动, 一般取 1.5。

河床沉积物重金属含量变化大, 故沉积物重金

属污染程度地累积指数( $I_{geo}$ )评价结果用箱型图来表示(图 4)。根据地累积指数对沉积物重金属污染的评价标准(Muller, 1969), 由图 4 可知, 河床沉积物(WH、XY、QN)存在 Cd、Sb、Bi、Sn、Pb、Zn、U、Tl、Th、Mn 等重金属污染。其中 Cd 达严重污染程度( $I_{geo} > 5$ ), Sb、Bi、Sn、Pb 等重金属达重度至中度污染程度( $2 < I_{geo} < 5$ ), 而 Zn、U、Tl、Th、Mn、Cu 等重金属为中度污染程度( $1 < I_{geo} < 2$ )。其余重金属 Cr、Co、Ni、V、Sc、Ba 等均未达到污染水平( $I_{geo} < 1$ )。湖盆沉积物除 Cd、Sb 达中度污染程度( $2 < I_{geo} < 4$ )外, 其余重金属均未达到污染水平。

这一结果与已有评价结果(Qian et al., 2005; 姚志刚等, 2006; 郭朝晖等, 2008)有明显差别, 主要原因可能是选取的环境背景值不同所致。尽管本次工作选取的背景值(表 1)是否合理尚需进一步检验, 但所选背景值(表 1)与中国土壤背景值(鄢明才等, 1997)的对比特征, 笔者认为本文选取的背景值(表 1)有一定的合理性。

另外, 本研究还表明, 湖盆沉积物重金属污染的元素种类减少, 污染程度明显降低。似乎洞庭湖沉积物重金属污染主要存在于入湖三角洲沉积物中, 而湖盆内的重金属污染则不明显。这与一些研究(姚志刚等, 2006)也不一致。由于本文仅得到一个沉积柱 15 个样品的分析结果, 故究竟洞庭湖湖盆沉积物重金属污染怎样? 还值得进一步研究。

### 4.2 重金属污染源

#### 4.2.1 Pb 浓度粒度效应的启示

与长江下游沉积物 Pb 含量(平均  $35.0 \pm 8.5$  mg/kg, Zhang, 1999)、长江河口潮间带沉积物 Pb 含量(平均  $27.3 \pm 5.6$  mg/kg, Zhang et al., 2008)及长江三角洲悬浮物的 Pb 含量( $35.5$  mg/kg, Feng et al., 2004)等相比, 湘江入湖河段沉积物 Pb 的富集十分明显, 含量明显是长江沉积物 Pb 含量的 2 倍以上(表 1)。因此, 尽管湘江沉积物与长江沉积物具有相似的 Pb 同位素组成, 但湘江沉积物中铅的明显富集特征, 预示其 Pb 来源可能明显不同。

大量研究表明, 河流沉积物  $Al_2O_3$  的含量是其粘土矿物含量的指标, 沉积物  $Al_2O_3$  含量越高, 其颗粒粒径越小, 故沉积物  $Al_2O_3$  含量被用于表征沉积物的粒度特征(Zhang et al., 2008; Singh, 2009)。XY 柱 U、L 层, 及 QS 柱沉积物  $Al_2O_3$  含量依次变化在 7.55%~19.9%、7.59%~20.5% 及 13.2%~16.2% 之间, 平均依次为 13.9% ( $n=19$ )、15.7% ( $n=11$ ) 及 14.1% ( $n=15$ ), 即沉积物中  $Al_2O_3$  的含

表4 湘江沉积物Pb同位素比值、Pb的富集系数及其人为源比例计算结果  
 Table 4 Pb isotopic ratios, EF values of lead, and calculated proportions of anthropogenic Pb in sediments from the XY and QS sediment cores in the Xiangjiang River

样品	分层	深度(cm)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	EF	$\text{Pb}_{\text{anth-1}}(\%)$	$\text{Pb}_{\text{anth-2}}(\%)$	
XY39	XY 柱上层	1~ 2	18.6802	15.7253	38.959	0.84179	2.08558	4.02	58.63	59.18	
XY38		2~ 4	18.6469	15.7176	38.928	0.84292	2.08765	4.48	70.80	71.40	
XY37		4~ 6	18.6562	15.7218	38.902	0.84269	2.08514	4.62	65.46	65.93	
XY36		6~ 8	18.5550	15.7083	38.848	0.84659	2.09367	5.16	75.67	76.16	
XY35		8~ 10	18.5147	15.7005	38.818	0.84798	2.09660	7.59	88.23	88.79	
XY34		10~ 12	18.5094	15.7001	38.811	0.84822	2.09687	7.78	88.85	89.40	
XY32		12~ 14	18.5415	15.7045	38.837	0.84700	2.09454	7.51	87.15	87.72	
XY31		16~ 18	18.5991	15.7106	38.866	0.84471	2.08967	7.18	83.71	84.30	
XY30		18~ 20	18.6172	15.7145	38.890	0.84408	2.08893	6.90	82.21	82.82	
XY28		22~ 24	18.5172	15.7057	38.833	0.84814	2.09713	8.93	89.03	89.60	
XY27		24~ 26	18.5183	15.7066	38.845	0.84817	2.09766	8.71	90.11	90.71	
XY25		28~ 30	18.5952	15.7216	38.905	0.84542	2.09202	8.05	89.48	90.14	
XY24		30~ 32	18.6034	15.7218	38.905	0.84510	2.09130	9.32	91.48	92.16	
XY23		32~ 34	18.6110	15.7254	38.915	0.84493	2.09094	9.08	91.58	92.26	
XY21		36~ 38	18.6246	15.7279	38.926	0.84448	2.09003	9.94	92.37	93.07	
XY20		38~ 40	18.6216	15.7254	38.914	0.84447	2.08975	11.2	92.98	93.67	
XY19		40~ 42	18.6060	15.7184	38.900	0.84483	2.09073	5.81	83.71	84.33	
XY18	42~ 44	18.5558	15.7092	38.863	0.84658	2.09435	4.35	82.41	82.99		
XY17	44~ 46	18.5844	15.7151	38.869	0.84559	2.09148	4.42	71.25	71.73		
平均			18.5872	15.7148	38.881	0.84546	2.09179	7.57	82.90	83.49	
RSD			(0.06)	(0.06)	(0.04)	(0.26)	(0.16)	(0.09)	(0.03)	(0.03)	
XY15	XY 柱下层	50~ 52	18.5633	15.6926	38.834	0.84537	2.09198	2.84	76.64	77.20	
XY14		52~ 54	18.6090	15.7058	38.868	0.84400	2.08867	6.37	73.57	74.11	
XY13		56~ 58	18.6198	15.7141	38.882	0.84395	2.08821	5.06	73.56	74.09	
XY11		58~ 60	18.5028	15.6865	38.774	0.84781	2.09557	4.78	84.39	84.90	
XY10		60~ 62	18.5422	15.7000	38.836	0.84672	2.09450	4.63	82.81	83.39	
XY9		62~ 64	18.5489	15.7026	38.848	0.84653	2.09435	4.03	81.98	82.56	
XY8		66~ 68	18.5710	15.7080	38.877	0.84582	2.09347	4.06	81.02	81.64	
XY6		70~ 72	18.5550	15.6988	38.847	0.84606	2.09359	3.26	83.12	83.72	
XY4		76~ 78	18.5738	15.7031	38.868	0.84543	2.09266	3.45	84.16	84.81	
XY2		78~ 80	18.6206	15.7089	38.905	0.84363	2.08940	4.08	79.23	79.90	
XY1		50~ 52	18.6801	15.7141	38.953	0.84122	2.08521	2.84	78.48	79.23	
平均				18.5806	15.70	38.863	0.84514	2.09160	6.37	79.91	80.50
RSD				(0.003)	(0.001)	(0.001)	(0.002)	(0.002)	(0.26)	(0.05)	(0.05)
QS1	QS 柱	0~ 2	18.6247	15.6882	38.814	0.84233	2.08401	2.09			
QS3		4~ 6	18.5972	15.6872	38.802	0.84352	2.08645	2.23			
QS4		6~ 8	18.6044	15.6844	38.814	0.84305	2.08626	1.96			
QS5		8~ 10	18.5868	15.6846	38.798	0.84385	2.08741	2.30			
QS7		12~ 14	18.5583	15.6834	38.764	0.84509	2.08879	2.60			
QS9		18~ 20	18.5107	15.6788	38.707	0.84701	2.09104	3.37			
QS11		20~ 22	18.4572	15.6742	38.671	0.84921	2.09513	3.39			
QS13		24~ 26	18.5206	15.6815	38.732	0.84671	2.09127	2.82			
QS15		28~ 30	18.5252	15.6815	38.737	0.84650	2.09108	2.66			
QS17		32~ 34	18.5476	15.6833	38.764	0.84556	2.08995	2.62			
QS19		36~ 38	18.5747	15.6841	38.779	0.84438	2.08773	2.44			
QS20		38~ 40	18.5986	15.6871	38.804	0.84346	2.08642	2.21			
QS21		40~ 42	18.6076	15.6877	38.812	0.84307	2.08582	2.22			
QS22		42~ 44	18.6455	15.6915	38.852	0.84159	2.08374	2.19			
QS23		44~ 46	18.6141	15.6894	38.823	0.84288	2.08566	2.22			
平均			18.5715	15.6845	38.778	0.84455	2.08805	2.49			
RSD			(0.003)	(0.0002)	(0.001)	(0.002)	(0.001)	(0.17)			

注: RSD 为相对标准方差; EF 为 Pb 的富集系数, 计算公式见文中方程(1);  $\text{Pb}_{\text{anth-1}}$  和  $\text{Pb}_{\text{anth-2}}$  分别为根据文中方程(3)和(4)计算得到的人为源铅的百分比。

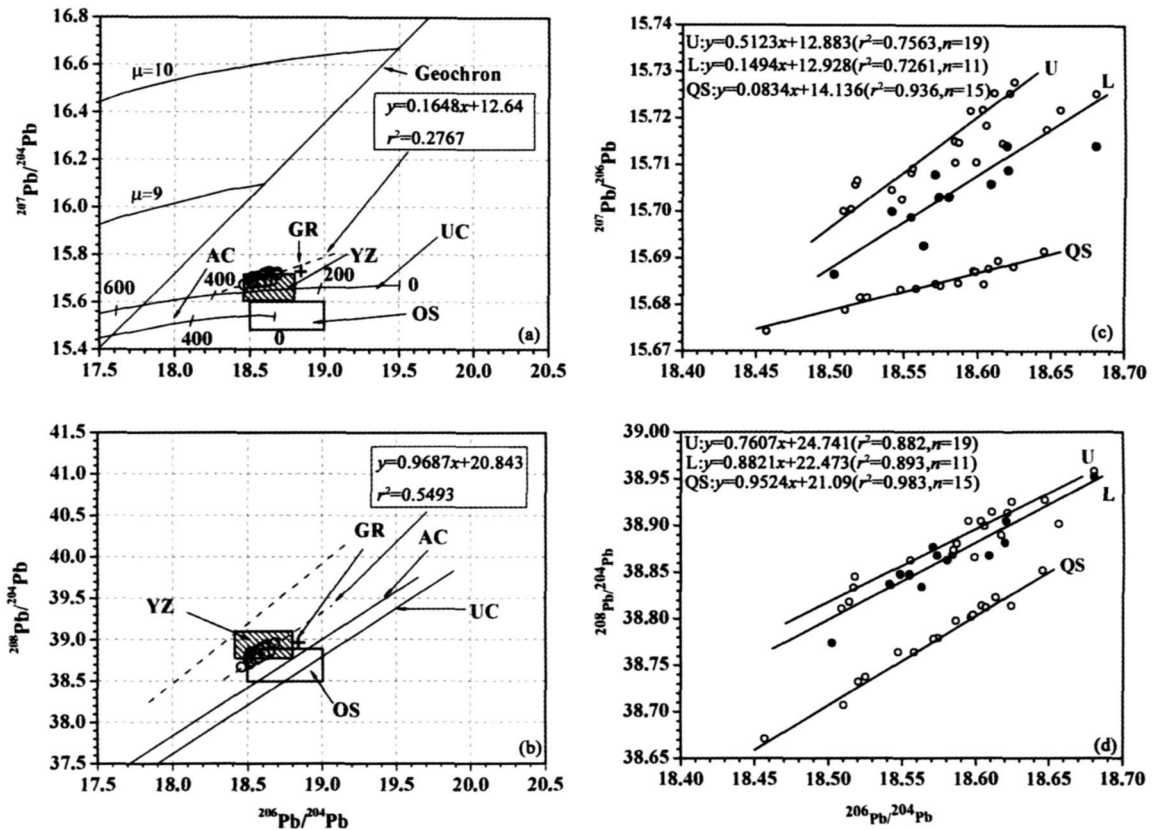


图 3 铅同位素比值<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 投影图

Fig. 3 Plots of lead isotopic ratios <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb to <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb and <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb to <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb

Geochron—地幔单阶段演化线(据 Bodet and Schärer, 2001), UC—上陆壳演化线(据 Zartman and Haines, 1988); AC—平均地壳(据 Stacey and Kramers, 1975); YZ—长江沉积物(据 Millot et al., 2004; Choi et al., 2007; Zhang et al., 2008); GR—湖南花岗岩(据 Zhu, 1995); OS—海洋沉积物(据 Kramers and Tolstikhin, 1997);其他见文中

Geochron—A single-stage evolution of the earth mantle (after Bodet and Schärer, 2001); UC—the evolution of upper continental crust (after Zartman and Haines, 1988); AC—average continental crust (after Stacey and Kramers, 1975); YZ—bed sediments of the Yangtze river (after Millot et al., 2004; Choi et al., 2007; Zhang et al., 2008); GR—granites in southern Hunan Province, upper river of the Xiangjiang River (after Zhu, 1995); OS—sediment of the ocean (after Kramers and Tolstikhin, 1997); for detail see the text

量变化相对较小(RSD 值依次为 0.06、0.28 及 0.05),总体基本一致(表 1)。河床(XY 柱)沉积物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Pb 含量明显线性正相关,L、U 层沉积物的线性相关系数 r<sup>2</sup> 依次为 0.849、0.40(图 5a)。但湖盆(QS 柱)沉积物的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Pb 含量之间明显非线性相关(r<sup>2</sup> = 0.008, 图 5b)。即河床沉积物 Pb 含量有明显的粒度效应,而湖盆(QS 柱)沉积物则不然。河床沉积物 Pb 含量明显的粒度效应表明其中的铅有来自上游岩石风化(自然过程)贡献的 Pb。

#### 4.2.2 Pb 同位素示踪分析

在<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 投影图上,XY、QS 柱沉积物的投影点总体不明显的线性关系(图 3a、b)。但将 XY 柱 U、L 层及 QS 柱等不同层位沉积物分别投影作图,则不同

层位沉积物的<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 投影点明显线性相关(图 3c、d)。XY 柱 U、L 层及 QS 柱沉积物<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 对<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 的线性相关系数(r<sup>2</sup>)依次分别为 0.76 (n = 19)、0.73 (n = 11)及 0.94 (n = 15),<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 对<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 的依次分别为 0.88、0.89 及 0.98。这与长江河口沉积物 Pb 同位素比值非线性相关的特征(Millot et al., 2004; Choi et al., 2005; Zhang et al., 2008)明显不同。而在<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 的投影图上,所有沉积物的投影点构成一条相关系数 r<sup>2</sup> = 0.89 (n = 45)的直线(图 6a)。表明湘江沉积物中的 Pb 总体为二元混合铅,即为来自两个具不同铅同位素组成特征的源区 Pb 的混合。

如前述,湘江沉积物 Pb 的富集较强,人为来源

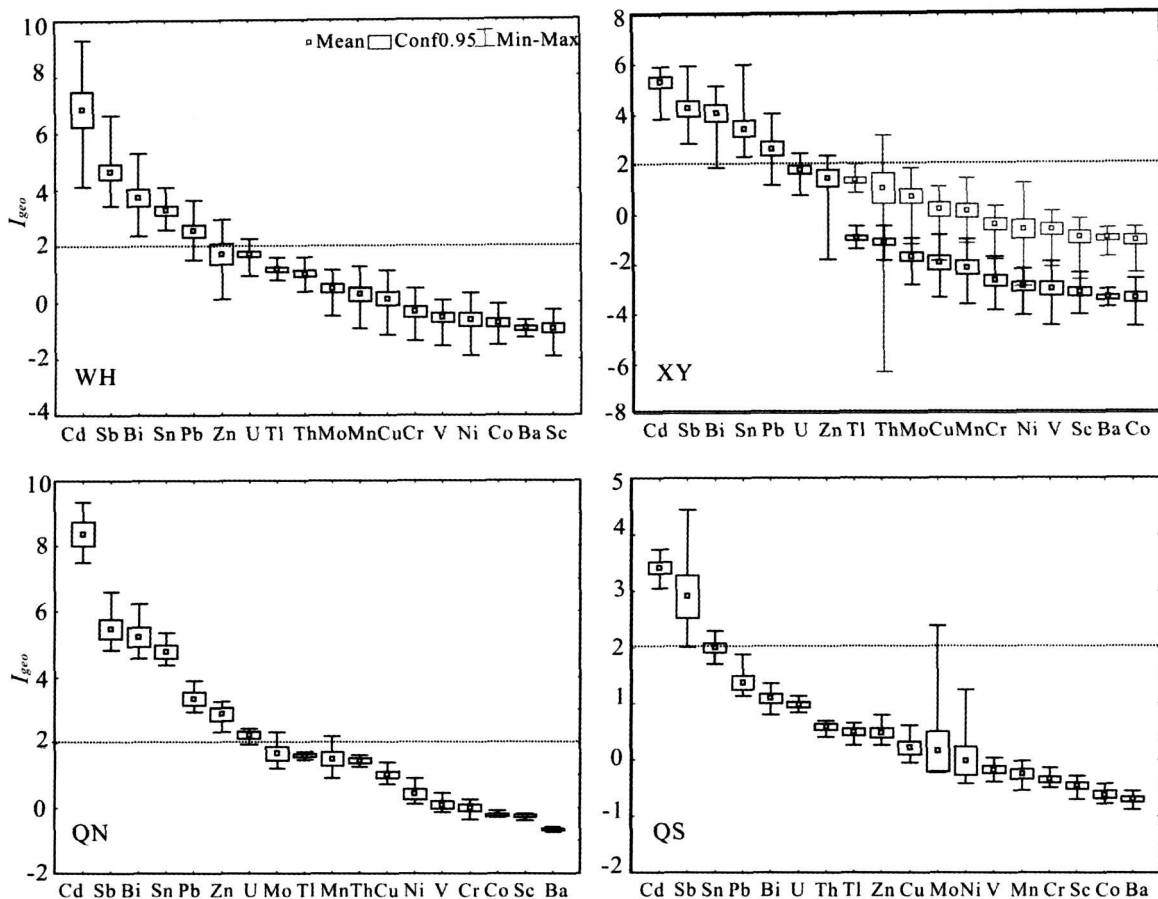


图 4 湘江沉积物重金属污染地累积指数 ( $I_{geo}$ ) 评价结果箱型图解

Fig. 4 Box-plots of  $I_{geo}$  for evaluation of heavy metal contamination of sediments from the four sediment cores in the Xiangjiang River

图中□为平均值,方箱为95%的置信区间,“工”型为最大值、最小值变化范围,其他说明见文中

□ represents average  $I_{geo}$  value; square farm represents credible  $I_{geo}$  values above 95%; 工 represents variation ranges of max and min  $I_{geo}$  values; for details see the text

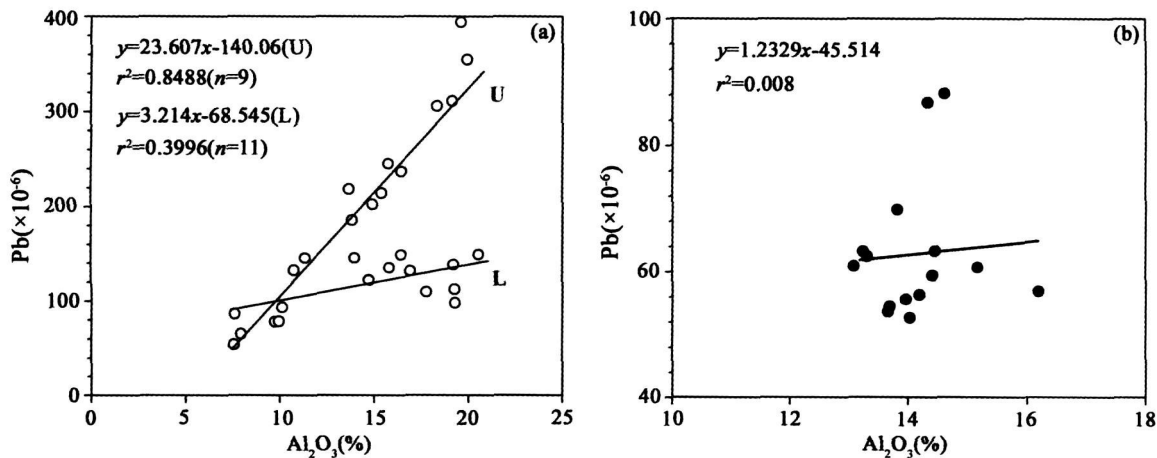


图 5 XY 柱(a)和 QS 柱(b)沉积物 Pb、 $Al_2O_3$  含量的线性相关图解

Fig. 5 Plots of concentrations of  $Al_2O_3$  to Pb in sediments of the XY (a) and QS (b) cores

Pb 所占比例较高。故用  $^{207}Pb/^{206}Pb$  对  $1/[Pb]$  作图 来判别铅源特征 (Hansmann and Koppel, 2000;

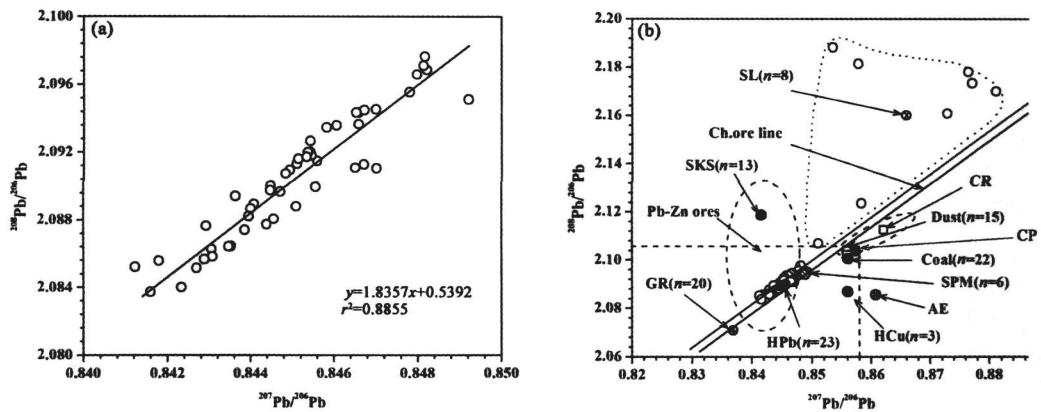


图 6 沉积物<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 投影(a)及其与潜在源 Pb 同位素对比(b)图

Fig. 6 Plots of <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb (a) and Pb isotopic comparison (b) for potential Pb sources

SL—元古宇板岩(据刘海臣和朱炳泉, 1994); GR—花岗岩(据 Zhu, 1995); CR—古生界碳酸盐岩(据陶琰等, 2001)、SKS—水口山铅锌矿矿石(据陈毓蔚等, 1980); HPb—湘南铅锌矿矿石平均(据 Zhu, 1995); HCu—湘南某铜铅锌矿矿石(据 Zhu, 1995); Dust—燃煤烟尘(据 Chen et al., 2005; Zhang et al., 2008), Coal—华南煤(据 Mukai et al., 2001; Diaz Somoano et al., 2009); SPM—长江河流悬浮物(据 Zhang et al., 2008); AE—珠三角交通排放(据 Zhu et al., 2001); CP—计算得到的人为源铅同位素比值; Ch. ore line—中国矿石铅(据 Choi et al., 2007)

SL—slates of the Proterozoic (after Liu and Zhu, 1994); GR—granite in southern Hunan Province (after Zhu, 1995); CR—carbonates of the Palaeozoic (after Tao et al., 2001); SKS—Pb-Zn ores from Shuikuoshan deposit (after Chen et al., 1980); HPb—average Pb isotopic ratios of Pb-Zn ores from southern Hunan Province (after Zhu, 1995); HCu—ores from a Cu-Pb-Zn deposit in southern Hunan (after Zhu, 1995); Dust—dust from coal combustion (after Chen et al., 2005; Zhang et al., 2008); Coal—coal from South China area (after Mukai et al., 2001; Diaz Somoano et al., 2009); SPM—suspended particle materials of the Yangtze River (after Zhang et al., 2008); AE—automobile exhausts distributed in the Pearl River Delta (after Zhu et al., 2001); CP—anthropogenic Pb isotopic ratios by calculation; Ch. ore line—China ore Pb isotopic line (after Choi et al., 2007)

Nguessan et al., 2009)。在<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-1/[Pb]图上, XY 柱沉积物与长江河口沉积物(Zhang et al., 2008)一样, 投影点非线性相关, 其中 U、L 层沉积物的相关系数  $r^2$  分别为 0.33 ( $n=19$ )、0.35 ( $n=11$ )。表明 XY 柱沉积物中的铅除有人为来源的 Pb 之外, 还应有其他来源的 Pb。结合沉积物 Pb 粒度效应分析结果, 这种其他来源的铅即为岩石风化(自然)带来的 Pb。故河床(XY 柱)沉积物中的铅为岩石铅(自然来源)与人为来源的铅组成的多元混合铅。

湖盆 QS 柱沉积物的<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-1/[Pb]投影点则明显线性相关(图 7a), 相关系数  $r^2$  为 0.81 ( $n=15$ )。表明湖盆沉积物中的 Pb 主要为人为来源的 Pb(Zhang et al., 2008; Nguessan et al., 2009), 而受上游岩石风化的影响较小。这与前述铅富集特征及铅含量粒度效应(图 5b)等分析结果相对应。虽然河床 XY 柱与湖盆 QS 柱沉积物中 Pb 富集特征不同, 但二者的 Pb 同位素组成相似(见前述)。在人为来源 Pb 占主导作用的前提下, 河床和湖盆沉积物中人为来源部分的 Pb 可能为相同来源的铅。故借助 QS 柱沉积物 Pb 同位素比值与 1/[Pb]的线

性关系可厘定人为来源 Pb 的同位素组成特征。若  $1/[Pb]=0$ , 则<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb=0.8580(图 7a)。该值即代表 QS 柱沉积物中人为来源 Pb 的<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比值。同样, 根据<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-1/[Pb]的线性关系可得到人为来源 Pb 的<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比值为 2.1077(图 7b)。故河床和湖盆沉积物中人为来源的 Pb 可能为来自铅同位素比值<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb=0.8580、<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb=2.1077 的源区。

湘江流域上游分布有前震旦系砂岩板岩、古生界碳酸盐岩、中生界砂岩、印支期—燕山期花岗岩和第四系沉积物等地层岩石(图 1)。这些岩石的风化产物是河床沉积物主要的物源, 也是沉积物中自然来源 Pb 的主要贡献者。而流域有色金属矿床的开采、汽车尾气排放、燃煤烟尘、农业施肥等工业活动则可能构成沉积物中人为来源 Pb。由于湘江流域沉积物 Pb 同位素分析研究程度较低, 这里参考邻近省区相关环境介质、流域基岩及典型 Pb-Zn 矿床矿石等的相关 Pb 同位素资料来进行对比分析。将沉积物、花岗岩(Zhu, 1995)、古生界碳酸盐岩(陶琰等, 2001)、元古宇板岩(刘海臣和朱炳泉,

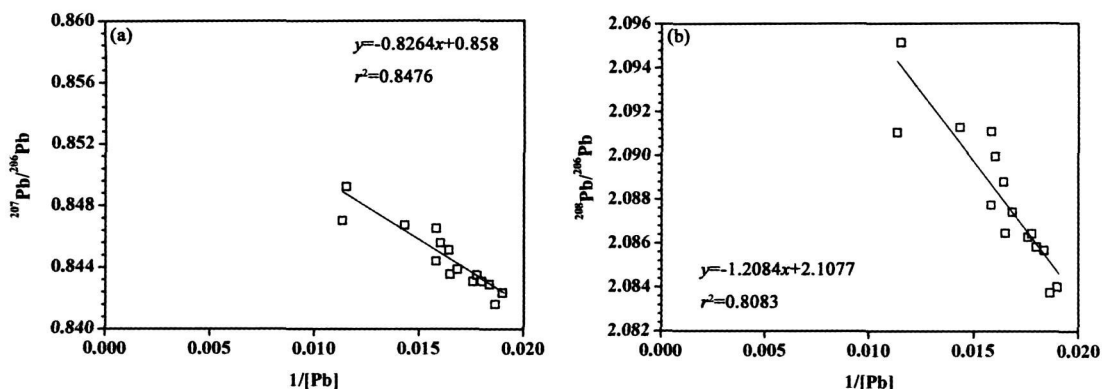


图7 湖盆(QS)沉积物 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $1/[\text{Pb}]$  (a)和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $1/[\text{Pb}]$  (b)投影图

Fig. 7 Plots of  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  to  $1/[\text{Pb}]$  (a) and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  to  $1/[\text{Pb}]$  (b) for QS core sediments

1994)、长江河流悬浮物(Zhang et al., 2008)以及典型Pb-Zn矿矿石(陈毓蔚等, 1980; Zhu, 1995)、华南煤(Mukai et al., 2001; Chen et al., 2005; Diaz-Somoano et al., 2009)、华南燃煤烟尘(Mukai et al., 2001; Chen et al., 2005; Diaz-Somoano et al., 2009)、交通排放(Zhu et al., 2001; Chen et al., 2005)等的Pb同位素比值作 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 投影图(图6b)。可见, ①河床XY与湖盆QS沉积物的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 投影点线性相关地位于中国矿石铅线(Choi et al., 2007)左上方, 反映沉积物相对富Th-Pb的特征。且沉积物与长江河流悬浮物(Choi et al., 2007)、湖南Pb-Zn矿床矿石(Zhu, 1995)的Pb同位素组成基本相同。由于湘江沉积物与长江沉积物的Pb同位素组成相同(图3a, b), 故推断湘江河流悬浮物与长江河流悬浮物的Pb同位素组成也可能相同。因此, 与长江一样, 湘江河流沉积物是现今流域上游各种自然和人为作用的反映。沉积物与Pb-Zn矿床矿石(陈毓蔚等, 1980; Zhu, 1995)具有十分一致的Pb同位素组成, 说明流域上游Pb-Zn矿床的开采对沉积物中Pb的贡献可能起决定性作用。②古生界碳酸盐岩(陶琰等, 2001)、元古宇板岩(刘海臣和朱炳泉, 1994)等自然Pb源及交通排放(Zhu et al., 2001; Chen et al., 2005)等人为源的铅同位素投影点明显远离沉积物, 且远离沉积物相关性直线。表明这些潜在的铅源对沉积物铅的贡献较少。③花岗岩(Zhu, 1995)、华南燃煤烟尘(Mukai et al., 2001; Chen et al., 2005; Diaz-Somoano et al., 2009)、华南煤(Mukai et al., 2001; Iuoue and Tanimizu, 2008; Diaz-Somoano et al., 2009)等潜在Pb源的投影点位于矿石铅线之上, 且与沉积物投影点及其

相关性直线明显靠近。特别是, 计算得到的人为Pb源的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (0.8580)、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (2.1077)值(图7)与华南煤及其烟尘等的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (依次为0.8559及0.8560)、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (2.1009、2.1040)值(Mukai et al., 2001; Chen et al., 2005; Iuoue and Tanimizu, 2008; Diaz-Somoano et al., 2009)十分接近。表明沉积物中的铅与花岗岩、华南燃煤烟尘等潜在铅源有关。故推断流域上游花岗岩风化可能成为沉积物中自然来源Pb的主要贡献者。④沉积物Pb同位素组成与湖南区域Pb-Zn矿床矿石的Pb同位素组成平均值十分一致, 而与单个矿床如水口山Pb-Zn矿(陈毓蔚等, 1980)、某Cu-Pb-Zn矿床(Zhu et al., 2001)的矿石Pb同位素组成相差很大。说明沉积物中人为来源的Pb是来自多个金属矿床矿石Pb的混合铅。

综上, 河床沉积物的铅主要来自花岗岩风化(自然源Pb)、流域上游Pb-Zn矿床矿石(人为源Pb)和燃煤烟尘(人为源Pb)。是一个自然源Pb和两个人为源Pb组成的多元混合铅。而湖盆沉积物中的Pb则主要来自流域上游Pb-Zn矿床矿石和燃煤烟尘, 是两个人为源Pb构成的二元混合铅。

#### 4.2.3 重金属污染源

沉积物重金属污染源分析是认识重金属污染机理和进行重金属污染防治的关键(Monna et al., 2000; Zhang et al., 2008; Borrk et al., 2009)。重金属微量元素Al标准化值的相关性分析显示, 沉积物中自然(岩石)来源的微量元素Ba、Cr、Co、Mo、Th、U、Ga、Ge、Zr、Hf、Nb、Ta、Rb、Sr、Y、Cs等与Pb含量非线性相关, 而人为来源的重金属Sc、Cd、Bi、V、Ni、Cu、Zn、Pb、Sn、Sb、Tl等与Pb含量则明显线性相关, 如Cd、Bi、Cu、Zn、Sn、Sb等与Pb的相

关性十分明显。因此, 河床沉积物中 Sc、Cd、Bi、Cu、Zn、Sn、Sb 等人为来源的重金属与 Pb 一样, 为多元混合重金属, 即来自自然过程和人为作用。自然过程主要为流域上游花岗岩风化释放的重金属, 人为来源主要包括来自上游 Pb-Zn 矿床的重金属和燃煤释放的重金属。湖盆沉积物重金属则主要为人为来源, 受花岗岩风化的影响较小。主要为来自 Pb-Zn 矿床矿石和燃煤烟尘构成的二元混合重金属。

#### 4.3 人为源重金属所占比例估算

估算沉积物中重金属自然源和人为源所占比例, 对于重金属污染防治等具有重要的实际意义, 也是当前环境重金属污染研究的热点(Choi et al., 2007; Bur et al., 2009; Nguessan et al., 2009)。对沉积物中人为来源重金属所占比例进行估算, 除了用微量元素方法(Bur et al., 2009; Nguessan et al., 2009)外, 还可利用 Pb 同位素比值来进行。因为沉积物中人为来源和自然来源的 Pb 存在如下平衡关系(Choi et al., 2007):

$$Pb_m \times ({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_m = Pb_{geo} \times ({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{geo} + Pb_{anth} \times ({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{anth} \quad (3)$$

$$Pb_m \times ({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_m = Pb_{geo} \times ({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{geo} + Pb_{anth} \times ({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{anth} \quad (4)$$

其中  $Pb_m$ 、 $Pb_{geo}$ 、 $Pb_{anth}$  分别代表混合铅(即沉积物样品中的 Pb)、地质(自然)来源铅、人为来源铅。计算时, 地质来源铅的浓度取 Pb 的背景值 22.0 mg/kg (表 1),  $({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{geo}$ 、 $({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{geo}$  比值取花岗岩的值, 依次为 0.83678、2.07084 (Zhu, 1995);  $({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{anth}$  和  $({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{anth}$  比值取计算值(图 7b)。利用方程(2)、(3), 分别计算河床沉积物中人为来源铅所占比例  $Pb_{anth-1}$ 、 $Pb_{anth-2}$ , 结果列于表 4。可见, 两方程计算结果基本相同。河床 XY 柱上层沉积物人为来源铅所占比例平均为 82.9% 或 83.5% (RSD= 0.03), 下层沉积物平均为 79.9% 或 80.5% (RSD= 0.05)。即河流沉积物中有 80% 的铅为人为来源的铅。据此并根据 Pb 与重金属元素的相关关系, 推断河床沉积物中 80% 的重金属为人为来源的, 即河床沉积物中 80% 的重金属来自流域上游 Pb-Zn 矿床的开采和燃煤排放等人为作用过程。

## 5 结论

(1) 湘江入湖河段沉积物明显富集 Bi、Sc、V、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd、Sn、Sb 等多种重金属元素, 其中 V、Mn、Ni、Cu 等达中等富集, Sc、Zn、Pb、Sn、

Sb 等重金属为显著富集, 而 Bi 和 Cd 等则达显著和极度富集程度。而 Ba、Mo、Cr、Co、Tl、Th、U(V) 等其他重金属在河床沉积物中富集不明显。所有在河床沉积物中富集的重金属在湖盆沉积物中的富集程度明显降低。

(2) 沉积物中的重金属微量元素可分成人为来源和自然来源两类。人为来源的重金属微量元素包括 Bi、Sc、Cd、V、Ni、Cu、Zn、Pb、Sn、Sb 等, 自然来源的包括 Ba、Cr、Co、Mo、Tl、Th、U、Ga、Ge、Zr、Hf、Nb、Ta、Rb、Sr、Y、Cs 等。

(3) 湘江入湖河段河床沉积物存在 Cd、Sb、Bi、Sn、Pb、Zn、U、Tl、Th、Mn、Cu 等多种元素的重金属污染, 其中 Cd 达严重污染程度, Sb、Bi、Sn、Pb 等达到中度至重度污染程度, Zn、U、Tl、Th、Mn、Cu 等达中度或轻度污染程度, 而 Cr、Co、Ni、V、Sc、Ba 等重金属污染不明显。湖盆沉积物除存在中度污染程度的 Cd、Sb 污染外, 其余元素种类的重金属污染不明显。

(4) 河床沉积物的铅为流域花岗岩风化带入的自然源 Pb、流域上游 Pb-Zn 矿床的矿石 Pb(人为源 Pb)和燃煤烟尘带入的 Pb(人为源 Pb)组合成的多元混合铅。且河床沉积物中 80% 的 Pb 为人为源 Pb。湖盆沉积物中的 Pb 则以流域上游 Pb-Zn 矿床的矿石 Pb(人为源 Pb)和燃煤烟尘带入的 Pb(人为源 Pb)构成的人为源 Pb 为主, 受上游岩石风化影响较小。

(5) 河床沉积物存在的 Sc、Cd、Bi、Cu、Zn、Sn、Sb 等重金属污染与 Pb 一样, 为来自花岗岩风化带入的自然源重金属、流域上游 Pb-Zn 矿床和燃煤烟尘释放的人为源重金属。其中 80% 的重金属为人为来源, 值得引起重视。

致谢: 中国科学院地球化学研究所彭建华副研究员完成 Pb 同位素分析工作, 特此致谢。感谢两位匿名审稿人提出的建设性修改意见。

## 参 考 文 献

- 陈毓蔚, 毛存孝, 朱炳泉. 1980. 我国中生代金属矿床铅同位素组成特征及其成因探讨. 地球化学, 3: 215~229.
- 陈喜保, 章申. 1986. 湘江水体中重金属的化学形态及分布特征的研究. 环境科学学报, 6(2): 131~140.
- 陶瑛, 高振敏, 金景富, 曾令交. 2001. 湘中锡矿山式锡矿成矿物质来源探讨. 地质地球化学, 29(1): 14~20.
- 郭朝晖, 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 宋杰, 武斌. 2008. 湘江下游农田土壤和蔬菜的重金属污染. 地理学报, 63(1): 3~11.
- 刘海臣, 朱炳泉. 1994. 湘西板溪群及冷家溪群地层时代研究. 科学通报, 39(2): 148~150.



- 刘汉元. 1981. 地质矿产对湘江污染的探讨. 中南矿冶学院学报, 3: 97~ 105.
- 刘汉元, 李远鄂. 1984. 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, 4(1): 17~ 32.
- 刘英, 刘海臣, 李献华. 1996. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中 40 余种微量元素. 地球化学, 25(6): 552~ 556.
- 李健, 曾北危, 姚岳云. 1986. 洞庭湖水系水体环境背景值调查研究. 环境科学, 7(4): 62~ 68.
- 毛美洲, 刘子慧, 魏金玺. 1983. 湘江表层底泥中重金属化学形态的研究. 环境科学, 2(5): 35~ 41.
- 彭渤, Frei R, 涂湘林. 2006. 湘西沃溪 W-Sb-Au 矿床白钨矿 Nd-Sr-Pb 同位素对成矿流体的示踪. 地质学报, 80(4): 561~ 570.
- 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 许来生, 谢淑容, 杨广, 尹春燕, 涂湘林. 2009. 湘中 HJC 铀矿区土壤重金属污染的地球化学分析. 地质学报, 83(1): 89~ 106.
- 钱杏珍, 李霞. 1988. 洞庭湖水系沉积物的地球化学背景值. 科学通报, 6: 458~ 462.
- 童霆. 2005. 河口三角洲元素含量与矿产资源: 以湘资沅澧为例. 第四系研究, 25(3): 298~ 305.
- 王东坡, 陈宗团, 汪碧华. 1987. 湘江株洲至洞庭湖段现代沉积速率研究. 长春地质学院学报, 17(1): 29~ 34.
- 鄢明才, 顾铁新, 迟华清. 1997. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征. 物探与化探, 21(3): 161~ 167.
- 姚志刚, 鲍征宇, 高璞. 2006. 洞庭湖沉积物重金属环境地球化学. 地球化学, 35(6): 629~ 638.
- 翟鹏济. 1985. 湘江底床稀有元素的分布特征. 环境科学, 6(2): 49~ 55.
- 翟鹏济. 1986. 株洲霞湾港底沉积物柱样中微量元素的分布. 科学通报, 112: 932~ 935.
- 张立成, 董文江, 郑建勋, 赵桂久. 1983. 湘江河流沉积物重金属的形态类型及其形成因素. 地理学报, 38(1): 55~ 63.
- 张立成, 赵桂久, 董文江, 饶莉丽, 赵桂久. 1987. 湘江水系河水的地球化学特征. 地理学报, 42(3): 243~ 251.
- 曾北危. 1982. 湘江沉积物污染初步评价. 环境化学, 1(5): 62~ 68.
- Bodet F, Schärer U. 2001. Pb isotope systematics and time integrated Th/U of SE-Asian continental crust recorded by single K-feldspar grains in large rivers. Chem. Geol., 177: 265~ 285.
- Borrk D M, Wanty R B, Ridley W I. 2009. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. Appl. Geochem., 24: 1270~ 1277.
- Bur T, Probst J L, Nguessan M, Probst A. 2009. Distribution and original of lead in stream sediments from small agricultural catchment draining Miocene molassic deposits (SW France). Appl. Geochem., 24: 1324~ 1338.
- Chen J S, Tan M, Li Y, Lu W, Tong Y, Zhang G, Li Y. 2005. A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline. Atmospheric Environment, 39: 1245~ 1253.
- Choi M S, Yi H I, Yang S Y, Lee C B, Cha H J. 2007. Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios. Marine Chemistry, 107: 255~ 274.
- Diaz-Somoano M, Kylander M E, Lopez-Anton M A, Suarez-Ruiz I, Martinez-Tarazona M R, Ferrat M, Kober B, Weiss D J. 2009. Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing. Environ. Sci. Technol., 43: 1078~ 1085.
- Feng H, Han X F, Zhang W G, Yu L Z. 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. Marine Pollution Bulletin, 49: 910~ 915.
- Hansmann W, Koppel V. 2000. Lead isotopes as traces of pollutants in soils. Chem. Geol., 171: 123~ 144.
- Inoue M, Tanimizu M. 2008. Anthropogenic lead inputs to the western Pacific during the 20<sup>th</sup> century. Sci. Total Environ., 406: 123~ 130.
- Kramers J, Tolstikhin I. 1997. Two terrestrial lead paradoxes, forward transport modeling, core formation and the history of the continental crust. Chem. Geol., 139: 75~ 110.
- Lee J S, Chon H T, Kim J S, et al. 1998. Enrichment of potentially toxic elements in areas underlain by black shales and slates in Korea. Environ. Geochem. and Health, 20: 135~ 147.
- Millot R, Allegre C J, Gaillardet J, Roy S. 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. Chem. Geol., 203: 75~ 90.
- Monna F, Clauer N, Toulkeridis T. 2000. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. Appl. Geochem., 15: 1291~ 1305.
- Muller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. Geojournal, 2(3): 108~ 118.
- Mukai H, Tanaka A, Fujii T. 2001. Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites. Environ. Sci. Technol., 35: 1064~ 1071.
- Nguessan Y M, Probst J L, Bur T, Probst A. 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gasconne region, S-W France): where do they come from? Sci. Total Environ., 407: 2939~ 2952.
- Peng B, Song Z L, Tu X L, Lv H Z, Wu F C. 2004. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China. Environ. Geol., 45: 1137~ 1147.
- Qian Y, Zheng M H, Gao L, Zhang B, Liu W, Jiao W, Zhang X, Xiao K. 2005. Heavy metal contamination and its environmental risk assessment in surface sediments from Lake Dongting, People's Republic of China. Environmental Contamination and Toxicology, 75: 204~ 210.
- Roussiez V, Ludwig W, Probst J L, Monaco A. 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on <sup>133</sup>Cs normalized and lead isotope measurements. Environ. Pollution, 138: 167~ 177.
- Schettler G, Romer R L. 2006. Atmospheric Pb-pollution by pre-medieval mining detected in the sediments of the brackish karst lake An Loch Mor, western Island. Appl. Geochem., 21: 58~ 82.
- Singh P. 2009. Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: influence of province and sedimentary processes. Chem. Geol., 266: 251~ 264.
- Stacey J S, Kramers J D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. Earth Planet. Sci. Lett., 26: 207~ 221.
- Sutherland R A. 2000. Bed sediment-associated trace elements in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environ. Geol., 39: 330~ 341.
- Zartman R E, Haines S. 1988. The plumbotectonics model for

- Pbisotopic systematics among major terrestrial reservoirs—a case bi-directional transport. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1327~ 1339.
- Zhang L C, Zhao G J. 1996. The species and geochemical characteristics of heavy metals in the sediments of Kangjiayi River in the Shuikoushan mine area, China. *Appl. Geochem.*, 11: 217~ 222.
- Zhang J. 1999. Heavy metal compositions of suspended sediments in the Changjiang (Yangtze River) estuary: significance of verine transport to the ocean. *Continental Shelf Research*, 19: 1521~ 1243.
- Zhang W G, Feng H, Chang J N, Qu J, Yu L Z. 2008. Lead (Pb) isotopes as a tracer of Pb origin in Yangtze River intertidal zone. *Chem. Geol.*, 257: 257~ 263.
- Zhu B Q. 1995. The mapping of geochemical provinces in China based on Pb isotopes. *J. Geochem. Explor.*, 55: 171~ 181.
- Zhu B Q, Chen Y W, Peng J H. 2001. Lead isotope geochemistry of the urban environment in the Pearl river delta. *Appl. Geochem.*, 16: 409~ 417.

## Heavy Metal Contamination of Inlet Sediments of the Xiangjiang River and Pb Isotopic Geochemical Implication

PENG Bo<sup>1,2)</sup>, TANG Xiaoyan<sup>1)</sup>, YU Changxun<sup>1)</sup>, TAN Changyin<sup>1)</sup>,  
TU Xianglin<sup>3)</sup>, LIU Qian<sup>1)</sup>, YANG Kesu<sup>1)</sup>, XIAO Min<sup>1)</sup>, XU Jingzhe<sup>1)</sup>

1) Faculty of Resource and Environmental Science, Hunan Normal University, Changsha, 410081;

2) School of Earth and Environment, The University of Western Australia, WA 6009 Perth, Australia;

3) Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640

### Abstract

Xiangjiang River is one of the rivers that have been contaminated most seriously by heavy metals in China. The present study conducted a systematic analysis of concentrations of trace metals and Pb isotopic composition of the sediments using ICP-MS and MC-ICP-MS techniques. The results show that the river sediments are significantly concentrated and enriched with heavy metals Bi, Sc, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn and Sb. This metal enrichment may cause heavy metal contamination to the sediments. Evaluation by using the geo-accumulation index ( $I_{geo}$ ) show that the river sediments were potentially contaminated by heavy metals Cd, Sb, Bi, Sn, Pb, Zn, U, Tl, Th, Mn and Cu, among which metal Cd arrives an extremely high degree of contamination, metals Sb, Bi, Sn and Pb strongly to moderately high degree of contamination, and metals Zn, U, Tl, Th, Mn and Cu moderately to slightly high degree of contamination. However, the lake sediments were not significantly contaminated by these metals except moderately high degree of contamination of metals Cd and Sb. Pb isotopic compositions of the sediments suggest that Pb in the river sediments is a mixture of multi-sources of Pb, which Pb contributed from both natural and anthropogenic processes. Pb of natural source may be the Pb contributed from weathering of granites distributed in upper river areas, and the anthropogenic Pb may mostly include Pb from different Pb-Zn ores distributed and exploited in the upper river areas and Pb from coal combustion in the lower river areas. The proportion of such anthropogenic Pb in the river sediments is about 80%. Pb in the lake sediments is mostly composed of anthropogenic Pb from Pb-Zn ores and coal combustion, and is less influenced by Pb from granite weathering taken place in upper river areas. It can be deduced that the heavy metals Sc, Cd, Bi, Cu, Zn, Sn and Sb also are mixtures of natural and anthropogenic processes, like metal Pb. Therefore, the protection of heavy metal contamination for the region should be stressed on various industrial activities of mineral application of Pb-Zn metal ores in the watershed.

**Key words:** heavy metal contamination; lead isotope; Pb of anthropogenic source; Pb of natural source; sediments; the Xiangjiang River