

洞庭湖“四水”入湖河床沉积物重金属污染特征

方小红^{1,2}, 彭 渤^{1,2*}, 宋照亮³, 谭长银^{1,2}, 王大娟^{1,2},
王 欣^{1,2}, 颜川云^{1,2}, 谢依婷^{1,2}, 涂湘林⁴

(1. 湖南师范大学 资源与环境科学学院, 湖南 长沙 410081; 2. 湖南师范大学 环境重金属污染机理与生态修复实验室, 湖南 长沙 410081; 3. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072; 4. 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, 广东 广州 510640)

摘 要: 对洞庭湖湘、资、沅、澧“四水”入湖河床沉积物进行了沉积柱芯钻探取样, 利用等离子质谱仪(ICP-MS)对沉积物重金属等微量元素进行了地球化学分析。结果表明, “四水”入湖河床沉积物中, 重金属 Bi、Cd、Cr、Mn、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等含量变化大, 分布极不均匀, 而 Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Zr、Hf 和 Nb 等微量元素及稀土元素含量变化小, 分布相对均匀。微量元素富集系数($f_{E,C}$ 、 $f_{E,D}$ 值)和主成分分析结果表明, 沉积物中显著富集($f_{E,C} > 1.5$, $f_{E,D} > 1.5$)的重金属 Bi、Cd、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等既有自然源的带入, 又有人为源的贡献; 而 Ba、Cs、Sc、Th、U、Ga、Ge、Rb、Nb、Ta、Mo、Sr、Zr、Hf 和 REE + Y 等无明显富集特征的微量元素为自然源。地累积指数评价结果显示, 湘、资、沅、澧“四水”入湖沉积物依次存在 Cd-Bi-Pb-Zn-Mn-Cu-Tl、Cd-Bi、Cd 和 Cd-Mn-Cu-Ni-Cr 等元素组合的重金属污染。且以湘江入湖沉积物重金属污染的元素种类最多、污染程度最强, 澧水次之, 沅江沉积物重金属污染的元素种类最少、污染程度最弱。结合洞庭湖沉积物重金属污染空间变化特征的对比分析, 本研究得出结论: 湘江为洞庭湖沉积物重金属污染带入了 Cd、Pb、Zn、Cu、Hg、As、Bi、Cr 和 Ni 等重金属; 资江带入了 Cd、Pb、Zn、Hg、As 和 Bi 等重金属; 沅江带入了 Cd 和 Hg 等重金属; 澧水带入了 Cd、Pb、Cu、Hg、Cr 和 Ni 等重金属。洞庭湖重金属污染治理应密切关注重金属 Cd 的污染, 空间上应特别重视湘江和澧水引起的重金属污染。

关键词: 重金属污染; 微量元素; 人为源; 自然源; 入湖河床沉积物; 洞庭湖

中图分类号: P595; X52 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)04-0378-17
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.04.006

Heavy metal contamination in bed sediments from the four inlets of Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake, China

FANG Xiao-hong^{1,2}, PENG Bo^{1,2*}, SONG Zhao-liang³, TAN Chang-yin^{1,2}, WAN Da-juan^{1,2},
WANG Xin^{1,2}, YAN Chuan-yun^{1,2}, XIE Yi-ting^{1,2} and TU Xiang-lin⁴

1. Faculty of Resource and Environment Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;
2. Key Laboratory of Environmental Heavy-Metal Contamination and Ecological Remediation, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;
3. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
4. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: This paper reports the results of a study on heavy metal contamination developed in bed sediments from the four inlets of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake, China. Sediment samples were collected by drilling in the four river channels, and the concentrations of heavy metals and other trace elements in the sediments were analyzed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The

收稿日期(Received): 2018-11-09; 改回日期(Revised): 2019-03-13; 接受日期(Accepted): 2019-03-25

基金项目: 湖南省地理学一流学科建设项目; 湖南省高校科技创新团队支持计划项目(2014); 国家自然科学基金(41073095); 湖南省研究生科研创新项目(CX2018B297)

作者简介: 方小红(1990-), 女, 博士研究生, 从事环境地球化学研究。E-mail: 15116485728@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): PENG Bo, E-mail: pengbo@hunnu.edu.cn; Tel: +86-731-88872535

results show that the concentrations of the heavy metals Bi, Cd, Cr, Mn, Cu, Zn, Pb and Tl vary significantly. This may suggest that these heavy metals are heterogeneously distributed in sediments of the four river inlets. However, the concentrations of trace elements Ba, Sc, Th, U, Cs, Ga, Ge, Rb, Zr, Hf, Nb, and rare earth elements (REE) are significantly less variable, possibly indicating that these trace elements are relatively homogeneously distributed in the sediments. The enrichment factor calculations ($f_{E,C}$, $f_{E,D}$ value) and the principal component analysis (PCA) on Al-normalized concentrations of heavy metals and others trace elements show that the heavy metals Bi, Cd, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb and Tl are significantly enriched in the sediments, and these metals are believed to be contributed from both natural processes (rock weathering) and anthropogenic activities (mining, metal refining). The trace elements Ba, Cs, Sc, Th, U, Ga, Ge, Rb, Nb, Ta, Mo, Sr, Zr, Hf, Y, and REE are less significantly enriched in the sediment, and these trace elements may be contributed mostly from the natural processes occurring in the watershed. The assessment of heavy metal contamination using the geo-accumulation index (I_{geo}) suggests that the inlet sediments of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers are contaminated by heavy metals as Cd-Bi-Pb-Zn-Mn-Cu-Tl, Cd-Bi, Cd, and Cd-Mn-Cu-Ni-Cr assemblages, respectively. The inlet sediments of the Xiangjiang and Lishui rivers are most seriously contaminated by a suite of heavy metals, while those of the Zijiang and Yuanjiang rivers are slightly contaminated by heavy metal Cd and Bi. In accordance with the spatial variation of heavy metal contamination developed in the Dongting lake sediments, the present study suggests that the Xiangjiang River has contributed to the heavy metal contamination of the Dongting lake with the heavy metals Cd, Pb, Zn, Cu, Hg, As, Bi, Cr and Ni; the Zijiang River by with the heavy metals Cd, Pb, Zn, Hg, As and Bi, the Yuanjiang River by with the heavy metals Cd and Hg, and the Lishui River by with heavy metals Cd, Pb, Cu, Hg, Cr and Ni. Therefore, the strategy for protecting the lake watershed should pay a great attention to the contamination caused by heavy metal Cd in the inlet sediments of the four rivers, and to the heavy metal contamination developed in sediments of the Xiangjiang and Lishui river inlets to the lake.

Key words: heavy metal contamination; trace element; anthropogenic source; natural source; the bed sediments from the four river inlets; the Dongting Lake

0 引 言

湖泊沉积物是重要的环境介质^[1-2]。人为作用背景下, 湖泊沉积物重金属既有自然来源, 又有人为来源^[3-5]。重金属的溶解度低, 可以微细颗粒物的形式长距离搬运迁移, 并在河流下游入湖段河床和湖泊沉积物中聚集^[4-7]。河流入湖三角洲地带是河湖作用的重要节点^[2,8], 也是人为作用最集中的场所^[9-10]。入湖段河床沉积物直接影响湖泊沉积物的物质组成, 因而其重金属污染特征对湖泊沉积物重金属分布及重金属污染的空间变化产生最直接的影响^[11]。故分析河流入湖沉积物重金属污染特征, 对于阐明湖泊沉积物重金属污染空间变化规律及其形成机理等具有重要的科学意义^[12-14]。

洞庭湖汇纳湘江、资江、沅江、澧水(简称“四水”), 吞吐长江。区内物产丰富, 是我国重要的粮、

棉、油和渔业基地^[15]。但由于“四水”流域上游采矿、冶炼等各种人为活动的影响, 使得湖区重金属污染问题十分严重, 湖区生态环境受到影响^[5,10,16,17]。因而洞庭湖沉积物重金属污染的研究一直受到关注^[5,6,10,16-21]。以往研究对洞庭湖沉积物重金属分布特征^[10,15,16,22-24]、赋存形态^[4,25-27]、污染程度^[10,17,20,28]、生态风险^[10,21,29], 以及重金属的来源^[30-32]等进行了大量的分析研究, 取得了丰硕的研究成果^[4,17,18,20,30]。对洞庭湖沉积物重金属污染特征及其空间变化规律等取得了较明确的认识^[17,18,20,29,30]。但有关洞庭湖沉积物重金属污染空间变化规律的形成机理及其影响因素等一些基本问题, 目前还缺乏深入研究。虽然一些研究试图通过分析湘江^[3,5,30,31]、沅江^[5-6]、澧水^[31,33]等河流的入湖河床沉积物重金属污染特征, 来窥探湖区沉积物重金属污染形成的影响因素等, 但对洞庭湖“四水”入湖沉积物重金属污染的系统分析还很欠缺。有关“四水”河流对湖区沉积物重金属

分布的影响等问题,尚缺乏明确的认识。因此,本研究拟对洞庭湖“四水”入湖河床沉积物进行系统的微量元素地球化学分析,在进一步认识入湖沉积物元素地球化学组成特征的基础上,揭示入湖沉积物重金属污染特征,探讨“四水”河流对洞庭湖沉积物重金属污染的影响,为进一步阐明洞庭湖沉积物重金属污染的机理等提供科学参考。

1 地质地理概况

地质上,洞庭湖“四水”河流处于不同的地质背景之下。湘江发源于位于华南板块的南岭造山带,向北汇入位于扬子板块的洞庭湖^[30]。流域大面积分布古生代石炭-二叠系的碳酸盐岩建造和碎屑岩建造(主要为砂岩和粉砂岩,下同),次有中生代碎屑岩建造(主要为砾岩、砂岩和粉砂岩,下同),零星分布有前寒武系的板岩。流域上游出露有印支-燕山期花岗岩^[5,15,30]。资江流域总体位于华南板块与扬子板块的过渡带。出露的岩石主要为古生代碎屑岩建造和中-新生代红色碎屑岩建造,及分布于板块边界的印支-燕山期花岗岩^[15]。沅江流域分布在属于扬子板块的雪峰山构造带^[34]。区内出露地层主要为前寒武系浅变质岩系和零星分布的中-新生代红色碎屑岩建造^[5-6]。澧水流域位于属于扬子板块的武陵构造带^[33]。出露的主要为古生代碎屑岩建造和碳酸盐岩建造。与地质背景的明显差异相对应,“四水”流域分布的金属矿床类型也明显有别:湘江流域以发育有色金属矿床为主,产有一大批大型、超大型多金属矿床^[5,15,30];资江流域则广泛分布铁锰等黑色金属和有色金属矿床,单个矿床成矿元素相对单一,如锡矿山锑矿等^[15];沅江上游则以产于前寒武系变质岩系中的 Au-Sb(Hg)矿床等为特征,大小矿床星罗棋布^[5,6,34];澧江上游则发育 As、Pb、Zn 和 Mn 等金属矿床^[15,33]。“四水”入湖地带则主要为白垩系、第三系红色碎屑岩(主要为红色砂岩,次有泥岩,局部有砾岩),及覆盖其上的第四系沉积物和网纹红土(图 1)。

湖区位于亚热带季风气候区,年均温约 17℃,年降水量 1100~1400 mm,其中 4~6 月占年总降水量的 50%以上。“四水”流域的矿产资源开采利用的强度大,历史悠久。其中以湘江流域最盛。省内大型有色金属冶炼加工企业,主要分布在湘江中、下游衡阳、株洲和湘潭等城市。

2 样品与分析方法

2.1 样品采集

为获取不同岩性的沉积物样品,本次工作对洞庭湖“四水”入湖河床沉积物进行沉积柱钻探采样。其中,湘江河床沉积物利用有机玻璃管获取沉积柱芯样品,在湾河、湘阴和屈原农场依次获得 WH、XY 和 QN 沉积柱芯样品。样品、采样方法及相关分析结果见文献^[30]。资江、沅江和澧水入湖沉积物采样于 2014 年 11 月至 12 月利用自行设计的带不锈钢管的钻机进行,并依次获得 ZD、YN、YJ、YW、LJ、LW 和 LH 沉积柱芯样品。样品和采样方法见文献^[6]。入湖河床沉积柱芯样品分布如图 1,沉积柱芯特征及沉积物样品等总结见表 1。

2.2 样品分析

沉积物样品室内自然风干后,于 40℃条件下烘干,然后捣碎,剔除植物残枝和砾石等杂物。再过 60 目筛(样品粒径小于 0.25 mm)得到粉末样品备用。由于沉积柱岩性变化不大(表 1),分析时多选取编号为单数的样品进行分析。重金属等微量元素分析在中国科学院广州地球化学所同位素地球化学国家重点实验室 Perkin-Elmer Elan 6000 型等离子质谱仪(ICP-MS)上进行。称取 5.0 g 粉末样品于玛瑙研钵中研磨,过 200 目筛得到更细粒径(粒径小于 0.074 mm)的粉末样品。再称取 40.0 mg 粉末样品按 HNO₃-HClO₄-HF 消解法^[6,33]对样品进行化学处理。消解后的样品以 3% HNO₃ 稀释并移至 50 mL 的容量瓶。加入 Rh-Re 内标液,以 1% HNO₃ 稀释至 40.0 g 备 ICP-MS 分析。质谱仪工作条件:射频功率 1000~1100 W,雾化器流速 1.14 L/min,透镜电压为自动聚焦,扫描方式为跳峰,积分时间为 100 ms。样品分析用国家标准样 GSR-3、空白样(5 次平行测定)控制分析精度、误差。检测限达 10 μg/kg,分析精度优于 5%^[6]。

沉积物 Al₂O₃ 含量分析利用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)进行。样品处理、仪器工作条件和标准样品等见文献^[5]。

3 结果

3.1 “四水”入湖沉积物微量元素分布特征

3.1.1 重金属

“四水”入湖沉积物微量元素分析结果统计见表 2。

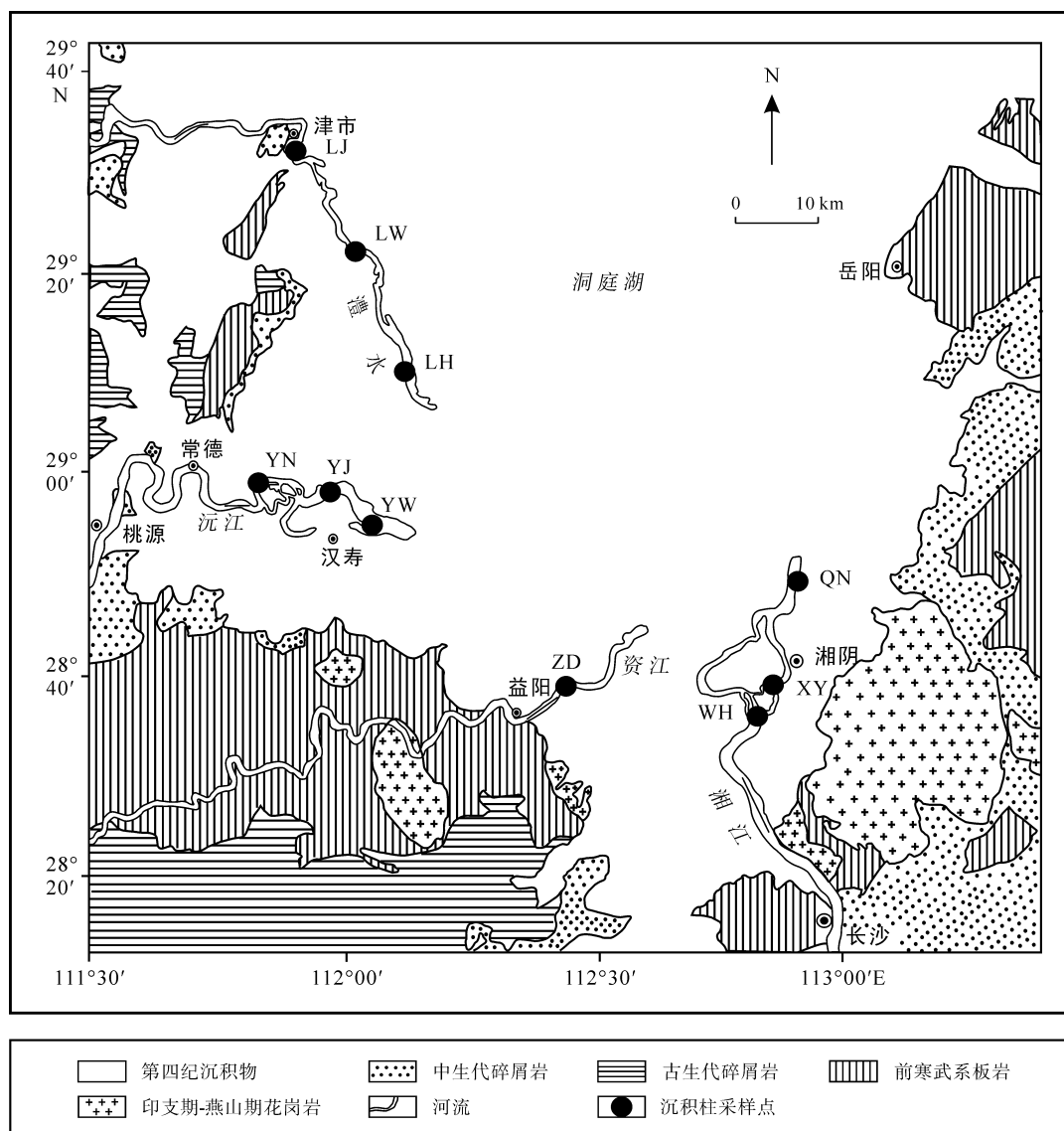


图 1 洞庭湖“四水”入湖段地质简图和沉积柱样品分布图(据文献[5]修改)

Fig.1 Map showing general geology of the inlet areas of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake and locations of sediment core samples collected for this study

WH、XY 和 QN 依次为湘江湾河、湘阴和屈原农场采得的沉积柱芯; ZD 为资江临资口采得的沉积柱芯; YN、YJ 和 YW 依次为沅江牛鼻滩、沅江大桥和岩汪湖采得的沉积柱芯样品; LJ、LW 和 LH 依次为澧水津市桥、伍家坪和蒿子港采得的沉积柱芯样品

Sediment core samples numbered as WH, XY and QN are collected at Wanhe town, Xiangyin county and Qu Yuan town of the Xingjiang River; ZD at Linzikou town of the Zijiang River; YN, LY and YW at Niubitan town, Yuanjiang bridge and Yanwanghu village of the Yuanjiang River; and LJ, LW and LH at Jinshi bridge, Wujiaping village and Haozigang village of the Lishui River

由表 2 可见, 重金属 Bi、Cd、Cr、Mn、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等在“四水”入湖沉积物中的含量变化较大, 其变异系数(C_v)大于 0.20 (资、沅和澧入湖沉积物的 Tl 除外)。且湘江入湖沉积物中这些重金属的含量明显高于其余河流入湖沉积物相应重金属含量。如湘江入湖沉积物 Bi 的平均含量高达 8.94 mg/kg ($n = 71$), 远高于上地壳和碎屑岩的丰度值及洞庭湖沉积物背景值(表 2)。而资、沅和澧入湖沉积物 Bi 的平均含量依次为 1.63 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.57 mg/kg, ($n = 15, 102, 76$), 虽然略高于其在上地壳和碎屑岩

的丰度值及洞庭湖沉积物背景值(表 2), 但远低于湘江的平均值。显示 Bi、Cd、Cr、Mn、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等重金属在湘江入湖沉积物中可能有异常高的含量。Mo、V、Co 和 Ni 等其余重金属在“四水”入湖沉积物中的含量变化也较大($C_v > 0.20$), 但这些重金属在各河流入湖沉积物中含量的平均值基本一致, 如 Mo 在湘、资、沅和澧入湖沉积物中的平均含量依次为 1.88 mg/kg、1.68 mg/kg、1.95 mg/kg 和 1.49 mg/kg。表明这些重金属在“四水”入湖沉积物中可能有相似分布特征。

表1 洞庭湖“四水”入湖河床沉积柱芯特征及沉积物样品
Table 1 Description of sediment samples and sediment cores collected in inlet areas of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake

入湖河流	采样点	沉积柱	经度	纬度	长度 (cm)	沉积物特征	沉积物样品 ⁽¹⁾
湘江 (n = 71)	湾河	WH	112°48'50"E	28°36'18"N	84	上层为黄褐色或褐黄色, 含粉砂、黏土矿物和云母碎片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, 富集有机质和黏土矿物的深黑色淤泥层	W1~W43
	湘阴	XY	112°51'18"E	28°39'07"N	78	上层为黄褐色或褐黄色, 含粉砂、黏土矿物和云母碎片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, 富集有机质和黏土矿物的深黑色淤泥层	XY1~XY39
	屈原农场	QN	112°53'56"E	28°51'25"N	40	褐黑色、灰黑色, 明显少含或不含粉砂和云母碎片, 富集有机质和黏土矿物的深黑色淤泥层	QN1~QN20
资江 (n = 15)	临资口	ZD	111°42'59"E	28°42'10"N	150	上层为灰黑色淤泥层; 下层为褐黄色或黄褐色的沉积淤泥	ZD1~ZD30
沅江 (n = 102)	牛鼻滩	YN	111°55'59"E	28°59'24"N	263	上层为黄褐或灰黑色含粉砂淤泥, 含白云母碎片和动物残体; 中层为褐黄色或深黑色淤泥含粉砂质淤泥; 下层为褐灰色或灰黑色、褐红色含粉砂淤泥, 含白云母碎片	YN1~YN65
	沅江大桥	YJ	111°57'25"E	28°59'45"N	286	上层为褐黄色淤泥或褐灰黑色粉砂质淤泥, 含白云母碎片; 中层为灰褐色粉砂质淤泥, 含植物根系; 下层为灰黑色带黄黑色淤泥	YJ1-1~YJ1-69
	岩旺湖	YW	112°5'38"E	28°53'19"N	276	上层为褐黄色淤泥, 含粉砂, 含白云母碎片和植物残枝; 中层为黄褐或灰黑色粉砂质淤泥, 无植物根系; 下层为黄褐或灰黑色粉砂质淤泥	YW1~YW68
澧水 (n = 71)	津市桥	LJ	111°53'39"E	29°37'32"N	216	上层为黄褐色、土黄色含粉砂的淤泥; 下层为灰黑色淤泥和黄褐色粉砂质淤泥赋存	LJ1~LJ41
	伍家坪	LW	111°57'10"E	29°29'51"N	180	灰褐色或褐黄色粉砂质淤泥	LW1~LW46
	蒿子港	LH	112°3'26"E	29°16'51"N	260	上层为黄褐色淤泥、无明显颜色变化, 局部灰褐色, 夹动植物残体; 中层为褐黄色带灰黑色淤泥或粉砂质淤泥, 颜色较均匀, 外部褐黄色; 下层为灰黑色或褐红色粉砂质淤泥	LH1~LH63

注: (1) 样品按沉积柱芯自上而下分样的顺序编号; 资江、沅江、澧水河流沉积物取样号为奇数的样品进行分析; 湘江沉积物分析样品见文献[30]

3.1.2 其他微量元素和稀土元素

Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Zr、Hf 和 Nb 等其他微量元素及稀土元素在“四水”入湖沉积物中的含量及变化特征十分相似。如 Ba 在湘、资、沅、澧入湖沉积物中的含量依次变化在 287~643 mg/kg、520~855 mg/kg、394~991 mg/kg 和 331~613 mg/kg 之间, 平均含量依次为 512 mg/kg、614 mg/kg、710 mg/kg 和 471 mg/kg (表 2)。此外, 湘、资、沅和澧“四水”入湖沉积物中一些不活泼元素对, 如 Zr/Hf (平均值依次为 33.5、34.4、35.7 和 36.0)、Nb/Ta (平均值依次为 8.43、13.0、12.7 和 13.0)、Nd/Sm (平均值依次为 5.54、5.40、5.44 和 5.32) 等的比值十分一致。而且, “四水”入湖沉积物具有十分相似的稀土元素组成和稀土元素分布模式。除湘江沉积物的稀土元素含量变化大(稀土总量 Σ REE 变化在 94.9~356 mg/kg 之间, 表 2)、稀土元素分布模式较分散(图 2a)外, 其余入湖河流沉积物的稀土含量变化小(Σ REE

总体变化在 166~271 mg/kg 之间, 表 2)、稀土元素分布模式紧密汇聚(图 2b~2d)。稀土元素分布模式均呈右倾富轻稀土元素、弱 Eu 负异常、重稀土元素平坦的页岩型稀土元素分布模式(图 2)。与之对应的是, 各河流入湖沉积物的 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Gd)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 、 Ce/Ce^* 和 Eu/Eu^* 等稀土元素特征参数值高度一致, 如 $(La/Yb)_N$ 的平均值依次为 8.46、8.88、8.09 和 8.83(表 2)等。

与中国东部上地壳元素丰度^[35]相比, “四水”沉积物除相对富集 Th、U、Rb 及稀土元素, 而明显亏损 Sr 外, 其余微量元素的含量及变化均与上地壳相应丰度值接近(表 2), 表明 Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Zr、Hf 和 Nb 等微量元素及稀土元素在“四水”入湖沉积物中有相似分布特征。这与上述重金属 Bi、Cd、Cr、Mn、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等在“四水”沉积物中的分布有明显不同的特征。

表 2 洞庭湖“四水”入湖沉积物微量元素(mg/kg, 质量分数)和 Al₂O₃(%, 质量分数)分析结果统计
 Table 2 Statistical results of concentrations of heavy metals and other trace elements (mg/kg, mass fraction) and Al₂O₃ (% mass fraction) in the bed sediments from the four inlets of Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake

项目	湘江(n = 71)					资江(n = 15)					沱水(n = 76)					参照体		
	最小值	最大值	平均值	C _v	DT ⁽³⁾	最小值	最大值	平均值	C _v	DT ⁽³⁾	最小值	最大值	平均值	C _v	DT ⁽³⁾	UCC ⁽¹⁾	CSR ⁽²⁾	DT ⁽³⁾
重金属元素																		
Cd	1.59	73.3	18.7	1.10	0.68	0.60	13.3	2.15	1.17	0.35	1.57	0.96	0.29	0.079	0.088	0.33		
Bi	1.55	31.9	8.94	0.64	0.25	0.28	1.85	0.50	0.40	0.29	1.12	0.57	0.36	0.23	0.24	0.3		
Pb	54.4	394	175	0.46	0.16	22.7	68.7	37.8	0.25	23.1	82.5	39.0	0.29	18	18	23.3		
Zn	119	1165	522	0.55	0.20	77.4	270	124	0.32	66.4	162	113	0.22	70	62	83.3		
Mn	6188	6391	2183	0.55	0.34	335	2375	984	0.43	561	1203	887	0.18	774.5	471.0	450.0		
Cu	13.9	132	69.6	0.40	0.18	23.0	50.3	31.5	0.15	20.8	82.0	47.5	0.36	32	19	20		
Ni	8.36	143	52.6	0.53	0.11	21.5	178	36.6	0.42	25.2	73.8	45.1	0.21	38	22	21.2		
Cr	35.7	178	107	0.32	0.12	50.5	215	75.2	0.24	56.4	118	86.6	0.20	80	47	44		
Co	6.55	32.1	20.4	0.31	0.09	11.0	19.1	15.2	0.11	13.0	26.4	18.8	0.18	17	8.7	10.3		
Tl	1.03	2.37	1.49	0.19	0.12	0.48	1.04	0.69	0.12	0.40	1.02	0.63	0.19	0.75	0.46	0.6		
Mo	0.43	4.88	1.88	0.49	0.26	1.08	30.8	1.95	1.49	0.94	4.86	1.49	0.43	0.78	0.71	1.65		
V	34.6	201	114	0.33	0.14	66.3	144	97.8	0.13	67.1	171	117	0.23	98	82	97		
其他微量元素																		
Ba	287	643	512	0.16	0.17	394	991	710	0.13	331	613	471	0.12	678	467.1	554.1		
Sc	3.93	21.2	14.6	0.33	0.09	9.66	16.7	13.1	0.11	9.53	19.0	14.1	0.18	15	9.3	6.8		
Th	10.2	93.1	25.2	0.39	0.13	11.3	25.6	15.3	0.12	12.5	17.8	15.0	0.08	8.95	10	14.8		
U	3.05	9.60	6.51	0.23	0.14	2.86	5.55	4.05	0.11	2.87	5.18	3.79	0.12	1.55	2.5	3.6		
Cs	9.05	26.2	19.3	0.24	0.18	5.24	16.7	8.33	0.18	4.38	10.8	7.37	0.18	3.55	6.6	7		
Ga	8.82	31.1	22.1	0.27	0.09	14.2	24.0	19.0	0.11	12.6	23.6	17.9	0.15	18	15	17		
Ge	1.20	2.48	1.90	0.17	0.07	2.13	3.25	2.71	0.08	2.08	3.19	2.68	0.10	1.34	1.35	1.3		
Rb	130	254	185	0.13	0.12	84.1	177	123	0.14	84.0	152	116	0.13	82	98	100		
Sr	29.7	92.4	56.9	0.22	0.04	51.8	75.0	62.9	0.07	58.1	173	131	0.24	266	186	170		
Zr	144	956	278	0.44	0.18	138	672	305	0.23	122	658	304	0.36	188	170	270		
Hf	4.17	26.7	8.26	0.41	0.17	3.89	17.6	8.52	0.21	3.41	18.0	8.41	0.36	5.12	4.9	7.1		
Nb	10.2	22.4	17.8	0.17	0.24	7.49	20.6	16.5	0.09	14.1	24.2	18.8	0.15	12	13	19		
Ta	1.25	8.40	2.17	0.37	0.28	0.46	1.91	1.31	0.10	1.13	2.36	1.45	0.14	0.74	0.86	0.9		
Y	11.0	52.3	34.2	0.22	0.11	24.3	37.8	31.1	0.08	21.6	36.3	29.7	0.11	17.4	20	23		
Ga/Ge	7.08	20.6	11.5	0.19	0.04	6.02	8.82	7.03	0.07	5.61	7.77	6.67	0.07	13.43	11.11	13.08		

(续表 2)

项目	湘江(n=71)			资江(n=15)			沅江(n=102)			澧水(n=76)			参照体						
	最小值	最大值	平均值	C _v	最小值	最大值	平均值	C _v	最小值	最大值	平均值	C _v	UCC ⁽¹⁾	CSR ⁽²⁾	DT ⁽³⁾				
其他微量元素																			
Zr/Hf	30.9	37.5	33.5	0.04	32.0	35.5	34.4	0.02	32.4	38.2	35.7	0.02	33.0	37.4	36.0	0.03	36.72	34.69	38.03
Nb/Ta	2.32	9.78	8.43	0.12	10.4	42.4	13.0	0.63	10.8	16.3	12.7	0.04	9.31	14.0	13.0	0.06	16.22	15.12	21.11
Rb/Sr	1.71	5.27	3.36	0.19	1.78	3.71	3.34	0.15	1.38	3.41	1.97	0.16	0.51	1.93	0.94	0.26	0.31	0.53	0.59
稀土元素																			
La	20.0	75.9	52.1	0.19	44.4	58.6	54.0	0.06	37.0	53.2	44.5	0.06	34.9	49.8	43.0	0.07	34.8	34	46.2
Ce	40.4	153	105	0.18	86.8	116	108	0.07	70.0	109	90.5	0.07	70.6	106	89.2	0.08	66.4	63	100.8
Pr	4.62	18.1	12.0	0.20	9.86	12.9	12.0	0.07	8.20	12.0	10.2	0.07	7.89	11.8	10.2	0.09	7.1	6.9	8.5
Nd	17.5	69.0	45.5	0.19	36.6	47.2	44.0	0.06	30.1	45.0	37.5	0.07	29.34	44.1	37.7	0.09	30.4	28	31.4
Sm	2.99	12.5	8.20	0.20	6.61	8.75	8.16	0.07	5.39	8.18	6.90	0.08	5.29	8.44	7.08	0.10	5.09	5	5.3
Eu	0.53	2.12	1.39	0.23	1.21	1.57	1.47	0.06	1.01	1.54	1.30	0.08	0.98	1.82	1.41	0.16	1.21	1.05	1
Gd	2.54	11.3	7.43	0.20	5.43	7.82	7.23	0.08	4.88	7.31	6.15	0.07	4.71	7.36	6.16	0.10	3.8	4.5	4.8
Tb	0.38	1.74	1.16	0.21	0.79	1.24	1.13	0.10	0.76	1.13	0.96	0.07	0.73	1.15	0.95	0.10	0.82	0.72	0.9
Dy	2.24	9.97	6.66	0.21	4.51	7.40	6.66	0.10	4.50	6.69	5.71	0.07	4.27	6.74	5.50	0.10	3.5	3.9	4.7
Ho	0.45	2.01	1.34	0.21	0.89	1.53	1.36	0.11	0.94	1.80	1.20	0.09	0.85	1.38	1.13	0.10	0.8	0.77	1
Er	1.31	5.64	3.79	0.21	2.46	4.24	3.78	0.11	2.63	3.99	3.34	0.07	2.25	3.70	3.10	0.10	2.3	2.2	3.1
Tm	0.21	0.85	0.56	0.20	0.37	0.63	0.57	0.11	0.40	0.60	0.50	0.07	0.33	0.53	0.46	0.09	0.33	0.35	0.4
Yb	1.47	5.37	3.69	0.20	2.33	4.05	3.64	0.11	2.57	3.90	3.27	0.07	2.08	3.32	2.91	0.08	2.26	2.1	3.1
Lu	0.25	0.80	0.58	0.18	0.35	0.62	0.55	0.11	0.42	0.64	0.514	0.07	0.32	0.53	0.46	0.09	0.35	0.33	0.5
ΣREE	94.9	356	250	0.19	203	271	252	0.07	170	253	213	0.06	166	243	209	0.08	159	153	212
Nd/Sm	5.32	6.03	5.55	0.03	5.23	5.54	5.40	0.01	5.21	5.68	5.44	0.02	5.16	5.65	5.33	0.02	5.97	5.6	5.93
(La/Yb) _N	6.02	13.7	8.46	0.13	8.45	11.3	8.88	0.08	6.60	10.1	8.09	0.06	7.27	11.3	8.83	0.09	9.14	9.61	8.85
(La/Gd) _N	6.01	7.66	6.81	0.06	7.05	7.92	7.25	0.03	6.38	7.56	7.03	0.04	6.24	7.54	6.79	0.05	8.87	7.32	9.32
(Gd/Yb) _N	0.97	1.96	1.24	0.11	1.19	1.43	1.22	0.05	1.00	1.35	1.15	0.05	1.06	1.62	1.30	0.10	1.03	1.31	0.95
Ce/Ce*	0.79	0.96	0.88	0.03	0.86	0.90	0.88	0.01	0.84	0.93	0.89	0.02	0.87	0.93	0.89	0.02	0.88	0.86	1.06
Eu/Eu*	0.38	0.70	0.61	0.11	0.64	0.69	0.65	0.02	0.64	0.73	0.68	0.02	0.63	0.80	0.73	0.07	0.94	0.76	0.68
Al ₂ O ₃	7.55	20.5	15.4	0.22	16.6	18.2	17.3	0.03	10.1	16.4	13.5	0.09	9.28	17.0	12.5	0.12	14.15	11.09	12.28

注: (1) UCC 为中国东部上地壳元素丰度值^[5]; (2) CSR 为扬子板块边缘碎屑沉积岩元素丰度值^[5]; (3) DT 为洞庭湖流域沉积物的背景值^[3,30]; C_v 为变异系数; (4) ΣREE 为稀土元素总量, Eu/Eu* = Eu_N/((Sm_N·Gd_N)^{1/2}), Ce/Ce* = Ce_N/((La_N·Pr_N)^{1/2}), N 表示球粒陨石标准化

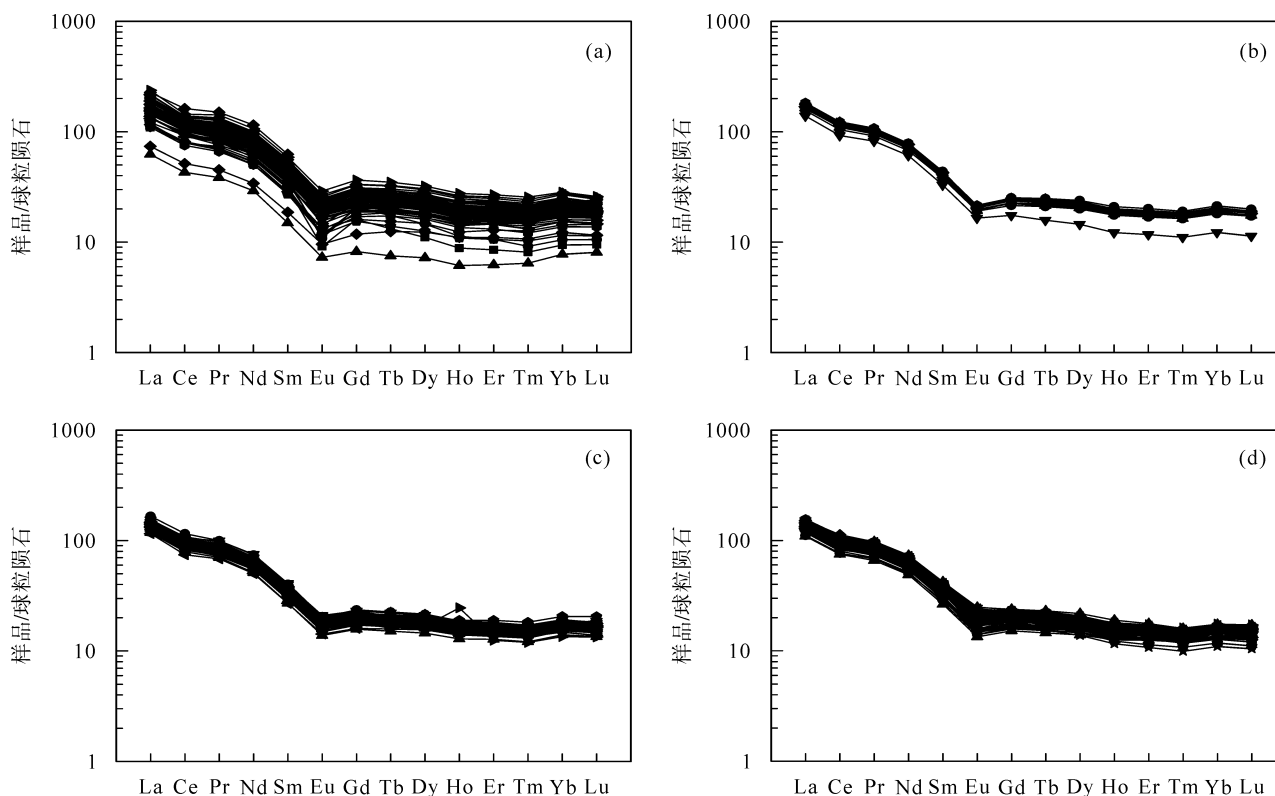


图2 洞庭湖“四水”入湖沉积物球粒陨石标准化稀土元素分布模式

Fig.2 Chondrite-normalized rare earth element distribution patterns for bed sediment from the inlets of the Xiangjiang (a), Zijiang (b), Yuanjiang (c), and Lishui (d) rivers to Dongting Lake
(a)、(b)、(c)和(d)依次为湘江、资江、沅江和澧水入湖沉积物

3.2 入湖沉积物微量元素富集特征

上述分析表明, 重金属 Bi、Cd、Cr、Mn、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等与其他微量元素、稀土元素在“四水”入湖沉积物中有不同的富集和分布特征。为定量表征沉积物中微量元素的富集特征, 这里利用公式(1)计算元素的富集系数(f_E)^[36]。

$$f_E = (X/M)_s / (X/M)_{bg} \quad (1)$$

式中: f_E 为元素的富集系数; $(X/M)_s$ 为样品中计算元素 X 与参照元素 M 的含量比值; $(X/M)_{bg}$ 为计算元素 X 的背景值与参考元素 M 的背景值比值。由式(1)可见, 决定 f_E 值大小的因素在于参照元素 M 的选取和背景值的确定。由于沉积物中元素的含量有明显的粒度效应^[5,6,37], 为便于对比并考虑到参照元素的选择标准^[6,30], 这里选择不活泼元素 Al 作为参照元素, 来消除粒度效应, 计算 f_E 值。

由于“四水”流域发育于不同的地质背景(见前文), 故参考中国东部上地壳(UCC)元素丰度^[35], 计算元素的 $f_{E,U}$ 值来表征入湖沉积物相对上地壳的富集特征。但“四水”流域上游主要分布的岩石为碎屑沉积岩, 这些碎屑沉积岩可能提供了入湖沉积物的

主要物源。故又参考扬子地台南缘的碎屑沉积岩(CSR)元素丰度^[35]计算沉积物的 $f_{E,C}$ 值, 来考察元素的富集特征。另外, 本文还参考洞庭湖沉积物(DT)的环境背景值^[3,30], 计算入湖沉积物的 $f_{E,D}$ 值, 来判定入湖沉积物元素的富集特征。中国东部上地壳、扬子地台南缘碎屑岩元素丰度值及洞庭湖沉积物元素背景值等列于表 2。入湖沉积物元素的 $f_{E,U}$ 、 $f_{E,C}$ 和 $f_{E,D}$ 值计算结果总结于箱型图(图 3 和图 4)中。参考以往依据 f_E 值对元素富集/亏缺特征的判断标准^[6,30,36], 这里将 $f_E \geq 1.5$ 、 $0.5 < f_E < 1.5$ 、 $f_E \leq 0.5$ 的元素依次确定为富集、不富集也不亏缺、亏缺的元素。这样, 入湖沉积物微量元素富集亏缺特征总结如下。

参照中国东部上地壳^[35]得到的入湖沉积物微量元素 $f_{E,U}$ 值(图 3a~3d), “四水”入湖沉积物均相对富集 Cd、Bi、Pb、Zn、Mn、Cu、Mo、Th、U、Cs、Ge、Rb、Zr、Hf 和 REE + Y 等微量元素(平均 $f_{E,U} > 1.5$), 富集程度以湘江入湖沉积物中最强(平均 $f_{E,U} > 2$, 图 3a)。Sr 在“四水”入湖沉积物中均明显亏缺。而 Ni、Cr、Co、Tl、Sc、Ba、Ga 和 Nb 等微量元素

则均不明显的富集/亏缺特征(图 3a~3d)。上述入湖沉积物中明显富集的微量元素与洞庭湖沉积物中具有高背景值的元素(表 2 中 DT 值)相对应。暗示洞庭湖流域沉积物本身存在 Cd、Bi、Pb、Zn、Mn、Cu、Mo、Th、U、Cs、Ge、Rb、Zr、Hf 和 REE + Y 等微量元素的高背景值。

与代表沉积物主要物源的扬子板块碎屑岩^[35]相比,“四水”入湖沉积物表现出不同的微量元素富集特征。湘、澧入湖沉积物明显富集 Cd、Bi、Pb、Zn、Mn、Cu、Ni、Cr、Co、Mo、(Cs)和 Ta 等微量元素,

而 V、Sc、Th、U、Ba、Ga、Ge、Rb、Zr、Hf、Nb 和 REE + Y 等则富集/亏缺不明显(图 3e, 3h);资、沅入湖沉积物富集 Cd、Bi、Pb、Zn、Mo、(Cs)和 Ge 等微量元素,而 Mn、Cu、Ni、Cr、Co、Tl、V、Sc、Th、U、Ba、Ga、Rb、Zr、Hf、Nb、Ta 和 REE + Y 等大多微量元素则富集/亏缺不明显(图 3f, 3g)。此外,所有入湖沉积物中 Cd 和 Bi 都达显著($f_{E,C} > 5$)或极度($f_{E,C} > 8$)富集程度;且总体上,湘江入湖沉积物微量元素富集程度明显偏高,如 Pb、Zn 和 Cu 等重金属的 $f_{E,C}$ 平均值多在 2.5 以上。

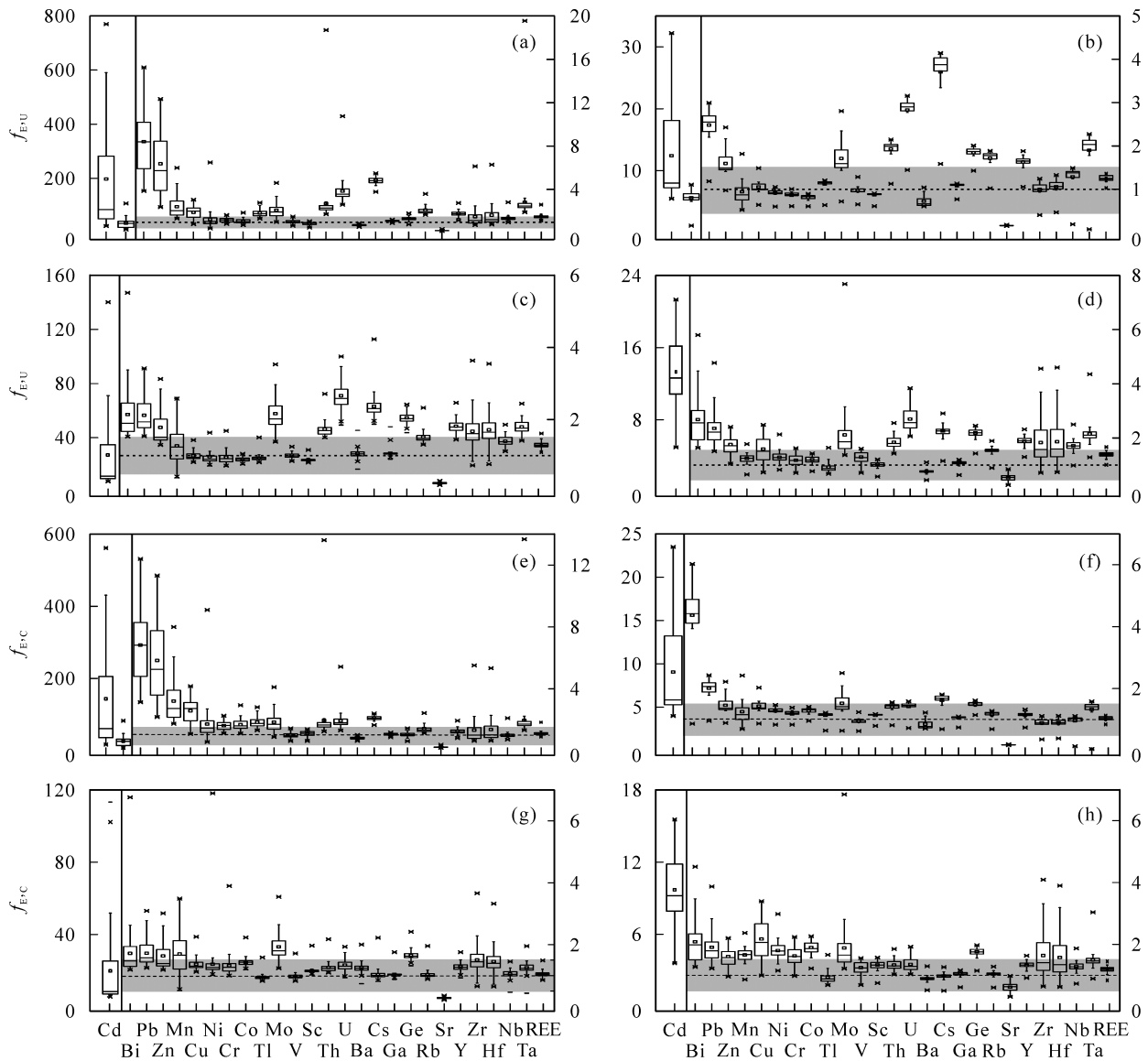


图 3 以中国东部上地壳^[35]、碎屑岩^[35]为参照的“四水”入湖沉积物微量元素富集系数 $f_{E,U}$ 、 $f_{E,C}$ 值箱形图

Fig. 3 Box-plot of $f_{E,U}$ and $f_{E,C}$ values of trace elements in sediments from the inlets of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake

(a), (e), (b), (f), (c), (g)及(d), (h)依次为湘江, 资江, 沅江及澧水的 $f_{E,U}$ 、 $f_{E,C}$ 值

(a) and (e), (b) and (f), (c) and (g), and (d) and (h) represent the $f_{E,U}$ and $f_{E,C}$ values of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui River, respectively

(a), (b), (e) 左侧纵坐标表示 Cd 和 Bi 的富集系数值, 右侧纵坐标表示其余微量元素的富集系数值; (c), (d), (f), (g), (h) 左侧纵坐标表示 Cd 的富集系数值, 右侧纵坐标表示其余微量元素的富集系数值

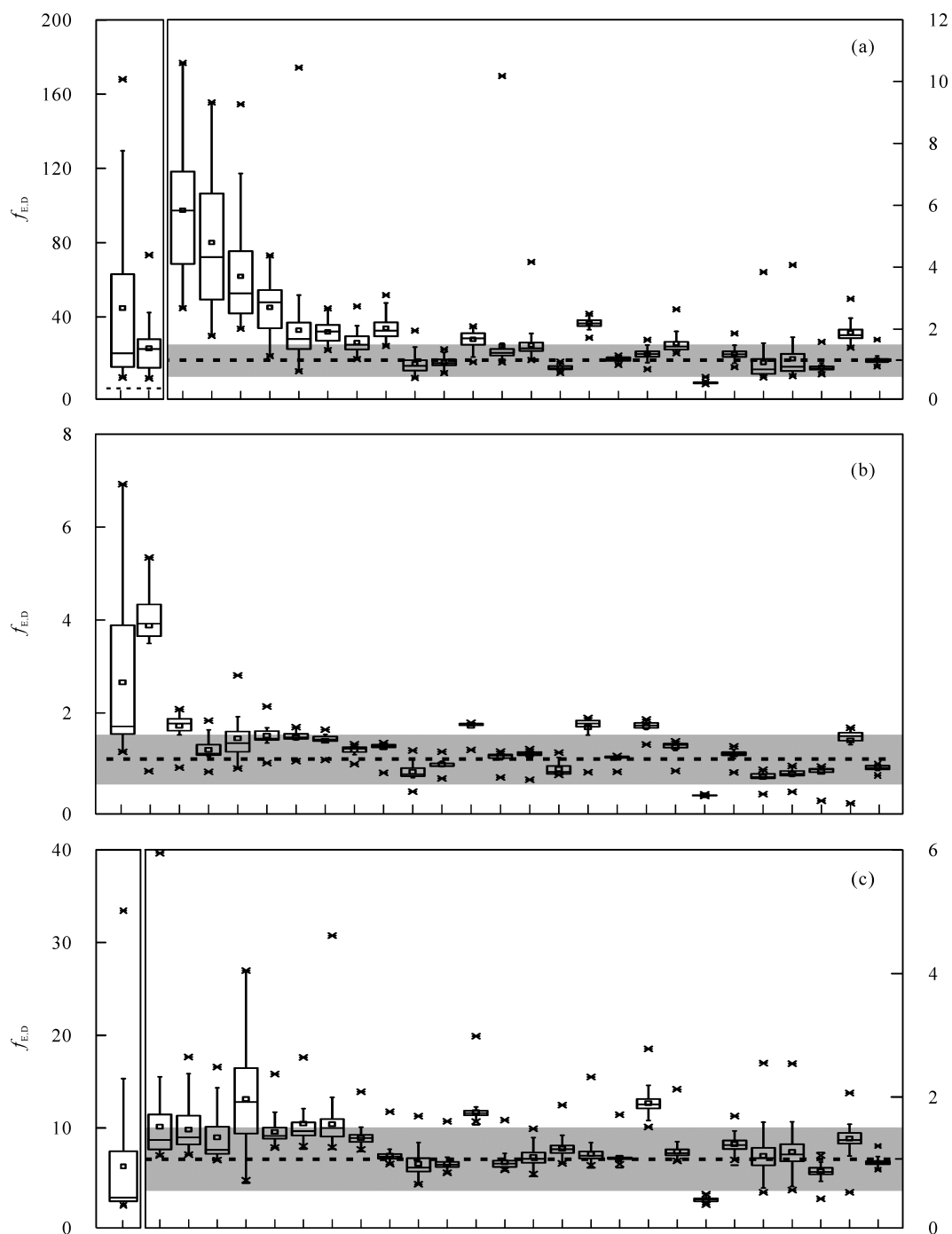
参照洞庭湖沉积物元素背景值^[30]得到的入湖沉积物微量元素 $f_{E,D}$ 值显示, 湘、澧入湖沉积物富集 Cd、Bi、Pb、Zn、Cu、Mn、Ni、Cr、Co、Sc 和 Ta 等微量元素, 而 Mo、V、Th、U、Ba、Ga、Ge、Rb、Zr、Hf、Nb 和 REE + Y 等元素在沉积物中无明显的富集/亏缺特征(图 4a, 4d)。资、沅入湖沉积物则依次分别富集 Cd-Bi-Pb 和 Cd-Mn 等重金属, 其余微量元素(Sr 除外)均不显示明显的富集或亏缺特征(图 4b, 4c)。总体看, $f_{E,D}$ 与 $f_{E,C}$ 值均显示湘江与澧水、资江

和沅江入湖沉积物有相似的微量元素富集特征, 但 $f_{E,D}$ 值显示的元素富集程度明显低于 $f_{E,C}$ 值显示的相应元素富集程度(图 3e~3h 和图 4)。

4 讨 论

4.1 人为源与自然源微量元素

沉积物中微量元素的分布特征与元素的来源(如人为源和自然源等)、元素化学性质等因素有关^[38]。



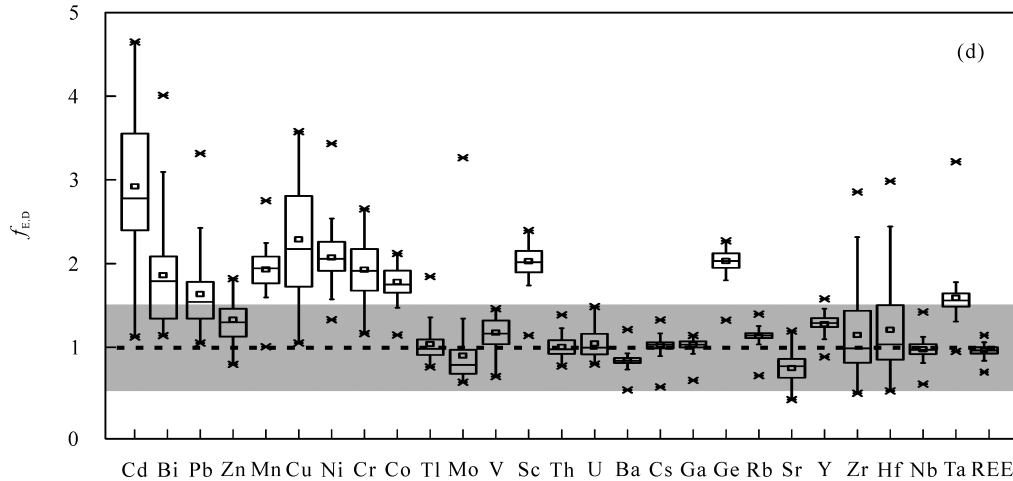


图4 以洞庭湖沉积物为参照“四水”入湖沉积物微量元素富集系数 $f_{E,D}$ 值箱形图

Fig.4 Box-plot of $f_{E,D}$ values of trace elements in sediments from the four river inlets to Dongting Lake

(a)、(b)、(c)、(d) 依次为湘江、资江、沅江、澧水

(a), (b), (c), and (d) represent the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and, Lishui River, respectively

(a) 左侧纵坐标表示 Cd 和 Bi 的富集系数值, 右侧纵坐标表示其余微量元素的富集系数值; (c) 左侧纵坐标表示 Cd 的富集系数值, 右侧纵坐标表示其余微量元素的富集系数值

一般相同来源和相同性质的元素有相似的分布特征^[39]。为借助沉积物中微量元素富集特征来分析其来源特征, 这里对“四水”入湖沉积物微量元素含量用元素 Al 进行标准化, 以消除粒度效应产生的影响, 然后将标准化的结果进行主成分分析(PCA)。所有样品($n = 264$) 40 个微量元素主成分分析计算的 Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 测度值为 0.929, 且 Bartlett 球度检验相伴概率为 0。故所得标准化结果适合用于主成分分析^[40]。结果显示主成分 F_1 和 F_2 可反映全部信息的(61.38% + 11.65%, 贡献率) 73.03%, 并可有效解释(24.6 + 4.66, 特征值) 29 个变量, 有较高的代表水平。故主成分 F_1 、 F_2 可用于微量元素分布特征的分类分析。

微量元素在主成分 F_1 对 F_2 的投影图(图 5)上, 明显聚集于三个载荷区: 在 F_1 上有较高正载荷(> 0.5)的 I 区; 在 F_1 上有较低正载荷(< 0.5), 且在 F_2 上有较高正载荷(> 0.4)的 II 区; 及在 F_1 上有较低正载荷(< 0.2), 且在 F_2 上也有较低载荷(< 0.2)的 III 区。

I 区包括的元素有 Ba、Cs、Sc、U、Ga、Ge、Rb、Nb、Y 和 REE 等。这些元素的 $f_{E,C}$ 、 $f_{E,D}$ 平均值(下同)多介于 0.5~1.5 之间(图 4 和图 5)。其在“四水”入湖沉积物中均不明显富集, 含量及其变化与扬子地台南缘碎屑沉积岩^[35]相应元素的丰度值及洞庭湖沉积物相应元素的背景值^[30]十分接近。故这些微量元素应为自然源。

II 区包括的元素有 Bi、Cd、Cr、Mn、Ni、Cu、

Zn、Pb、Tl、Th 和 Ta 等。其中 Th、Ta 依次分别与 U、Nb 具相似的地球化学性质和共生特征^[3]; 且总体上, 这两个元素在“四水”入湖沉积物中的 $f_{E,D}$ 值介于 0.5~1.5 之间。故这两个元素在分类上可归为 I 区类的元素。其余 Bi、Cd、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等重金属的 $f_{E,C}$ 、 $f_{E,D}$ 值多大于 1.5, 为沉积物中明显相对富集的元素。依据 f_E 值对微量元素来源特征的判别^[41-42], 这些元素除有自然来源外, 还应有人为源的加入。

III 区包括的元素有 Mo、Sr、Zr 和 Hf 等。其中, Sr 是沉积物中明显亏缺($f_{E,C}$ 、 $f_{E,D} < 0.5$)的元素; Mo、Zr 和 Hf 等元素的 $f_{E,C}$ 、 $f_{E,D}$ 值多介于 0.5~1.5 之间, 在入湖沉积物中富集不明显。且沉积物中 Mo 与 Cs 相似, 主要赋存在黏土矿物相中, 而高强度元素 Zr、Hf 与 Th、REE 具相似的地球化学性质, 主要赋存在重矿物相中, 故这些分在 III 区的元素也可归为 I 区元素之列。

上述主成分分析结果和元素富集特征($f_{E,C}$ 、 $f_{E,D}$ 值)显示, 入湖沉积物微量元素可分成两大类: 沉积物中明显富集的元素和沉积物中无明显富集特征的元素。前者包括 Bi、Cd、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等重金属, 后者包括 Ba、Cs、Sc、Th、U、Ga、Ge、Rb、Nb、Ta、Mo、Sr、Zr、Hf、Y 和 REE 等。沉积物中明显富集的元素既有自然源, 又有人为源; 而沉积物中无明显富集特征的元素则为自然源元素。

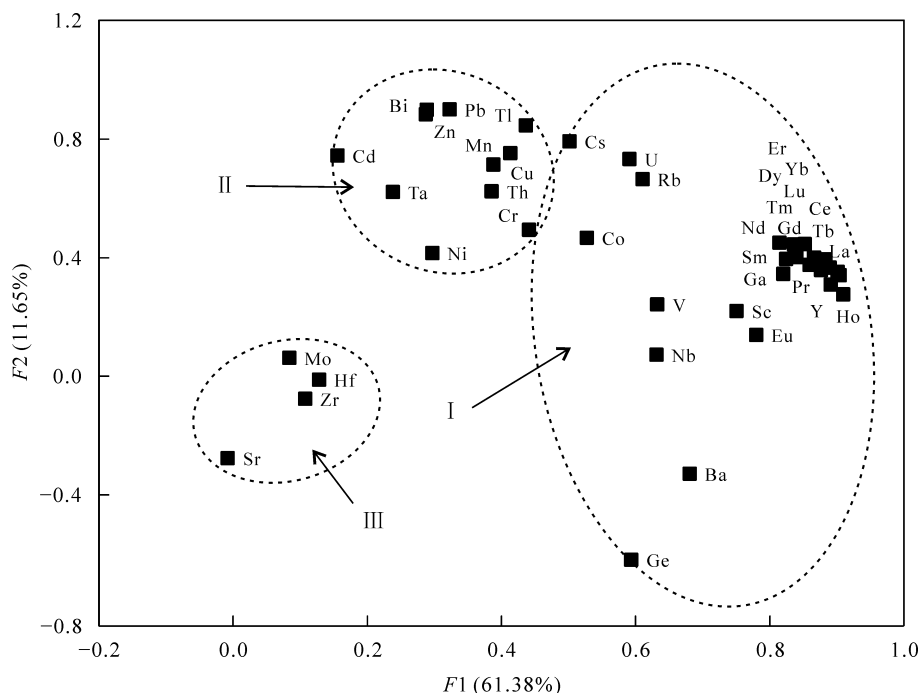


图 5 “四水”入湖沉积物样品微量元素 PCA 分析主成分 F_1 对 F_2 的投影图

Fig. 5 Plot of principal component F_1 vs. F_2 of the principal component analysis conducted on Al-normalized concentrations of trace elements in sediments from four inlets of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake

4.2 沉积物重金属污染评价

4.2.1 地累积指数法(I_{geo})

上述分析表明,入湖沉积物中 Bi、Cd、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等重金属是自然源和人为源的混合。这些重金属在“四水”入湖沉积物中有不同的富集特征,因而不同入湖沉积物可能有不同的重金属污染。本次工作沉积物全岩样品 3 酸消解(见前述)分析得到的重金属含量,故在评价沉积物重金属污染程度时,有必要撇除自然源份额的影响。为此,以下用两种方法来评价入湖沉积物重金属污染程度,揭示入湖沉积物重金属污染特征。

地累积指数(I_{geo})是 Muller 在 1969 年提出的用于评价沉积物重金属污染程度的方法^[41]。该法通过设计变异系数来消除地质因素的影响,评价重金属污染程度^[41]。其计算公式见方程(2):

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

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_i 是样品中被评重金属 i 的含量; B_i 为被评价重金属的环境背景值; K 为校正系数。可见,样品中重金属的 I_{geo} 值与 K 值的确定和背景值的选取直接相关。本文参照文献[42]用沉积物 Al_2O_3 含量与其背景值之比值来确定 K 值,并参考洞庭湖沉积物元素背景值(表 2 中的 DT 值)来计算样品的 I_{geo} 值。

计算结果统计于表 3。由表 3 可见,总体上(依 I_{geo} 平均值)湘江、资江、沅江和澧水等入湖沉积物依次存在 Cd-Bi-Pb-Zn-Mn-Cu-Tl、Cd-Bi、Cd 和 Cd-Mn-Cu-Ni-Cr 等元素组合的重金属污染。其中,湘江沉积物重金属污染的元素种类最多、污染程度(如 Cd 和 Bi 的 I_{geo} 平均值大于 5.0,达重度污染水平)最强,澧水次之,沅江最小、最弱(表 3)。这一结果与 $f_{E,C}$ 值反映的重金属富集特征相吻合,但与以往对沅江和澧水入湖沉积物重金属污染地累积指数评价所得结果^[6,33]相比,污染程度降低,污染元素组合减少。

4.2.2 人为源重金属比例估算

人为作用背景下,沉积物中重金属既有自然来源,又有人为来源^[3-5]。重金属的自然源含量一般难以确定^[43-44],在没有进行续级分离实验的情况下,还可选择参照元素对元素地球化学分析结果进行人为源重金属比例估算。这里按方程(3)计算沉积物人为源重金属的比例($X_{人为}$)^[45],来进一步厘定沉积物重金属污染特征,同时可检验上述 K 值选取计算地累积指数评价沉积物重金属污染程度的合理性。

$$X_{人为} (\%) = 100 \times (1 - (M_s \times (X/M)_{bg}) / X_s) \quad (3)$$

$$C_{人为} = X_{人为} \times C_{重金属全岩} \quad (4)$$

表3 “四水”入湖沉积物重金属地累积指数(I_{geo})统计结果
Table 3 Statistical results of the assessment of heavy metal contamination using the I_{geo} values of heavy metals in sediments from the inlets of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake

入湖河流	项目	Cd	Bi	Pb	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Tl
湘江 ($n = 71$)	最小值	2.38	2.85	1.50	0.91	1.09	0.25	-0.56	0.48	0.62
	最大值	7.45	6.27	3.48	3.30	3.29	2.21	3.46	1.49	1.71
	平均值	4.74	4.40	2.54	2.20	1.87	1.44	0.89	0.99	1.08
资江 ($n = 15$)	最小值	0.31	-0.30	-0.21	-0.37	-0.24	-0.05	0.02	0.06	-0.41
	最大值	2.87	2.49	1.13	0.95	1.57	1.17	0.84	0.79	0.51
	平均值	1.25	1.94	0.84	0.32	0.55	0.65	0.62	0.55	0.39
沅江 ($n = 102$)	最小值	0.76	0.13	0.17	0.03	-0.64	0.31	0.29	0.29	-0.06
	最大值	5.14	2.66	1.48	1.39	2.09	1.32	3.06	2.28	0.89
	平均值	2.04	0.61	0.60	0.46	0.94	0.59	0.68	0.69	0.14
澧水 ($n = 71$)	最小值	0.17	0.25	0.15	-0.25	0.09	0.15	0.49	0.29	-0.31
	最大值	2.28	2.08	1.81	0.94	1.54	1.92	1.86	1.48	0.96
	平均值	1.53	0.90	0.75	0.46	1.01	1.21	1.11	1.01	0.11

注: $I_{geo} \leq 0$, 为无污染; $0 < I_{geo} \leq 1$, 轻度污染; $1 < I_{geo} \leq 2$, 偏中度污染; $2 < I_{geo} \leq 3$, 中度污染; $3 < I_{geo} \leq 4$, 偏重污染; $4 < I_{geo} \leq 5$, 重污染; $I_{geo} \geq 5$, 严重污染^[41]

式(3)中: X_s 为重金属 X 在沉积物中的含量; M_s 为参照元素 M 在沉积物中的含量; $(X/M)_{bg}$ 为目标重金属与参照元素 M 的背景值之比。这里仍选取元素 Al 作为参照元素、洞庭湖沉积物背景值(表 2)作为背景值来计算沉积物中人为源重金属的比例 $X_{人为}$ 。然后, 依公式(4)计算得到沉积物中人为源重金属的份额, 即人为源重金属的含量 $C_{人为}$ 。 $C_{人为}$ 的计算结果统计见表 4。由表 4 可见, 与沉积物环境效应临界浓度(TEL 和 PEL, 分别为低污染下的效应临界浓度和高污染下的效应临界浓度)^[46]相比, 湘江入湖沉积物中 Cd、Pb 和 Zn 等的 $C_{人为}$ 值均高于其相应的 PEL 值, 尤其是 Cd 的 $C_{人为}$ 值, 为其 PEL 值的 5 倍之多, 表明沉积物中这些重金属对生物会产生不利影响, 危害极大; 而 Cu、Ni 和 Cr 等重金属的 $C_{人为}$ 值则位于其相应的 TEL 与 PEL 值之间, 表明这些重金属也可能对生物产生不利影响。资江、沅江和澧水入湖沉积物中, Cd 的 $C_{人为}$ 值均位于其 TEL 与 PEL 值之间, Pb、Zn、Cu、Ni 和 Cr 等重金属的 $C_{人为}$ 值则均低于其相应的 TEL 值(Ni 和 Cr 在澧水除外)。与 TEL 和 PEL 值对比, “四水”入湖沉积物重金属的 $C_{人为}$ 值(表 4)也显示, 湘、资、沅和澧等入湖沉积物依次存在 Cd-Pb-Zn-Cu-Ni-Cr、Cd、Cd 和 Cd-Ni-Cr 等元素组合的重金属污染。其中, 湘江沉积物重金属污染的元素种类也是最多、污染程度最强($C_{人为}$ 值最高)。澧水次之, 沅江最小、最弱。与上述地累积指数的评价结果基本吻合。说明前述地累积指数评价选择的 K 值和沉积物背景值^[30]合理。

4.3 “四水”河流对洞庭湖沉积物重金属污染的影响

洞庭湖沉积物重金属污染问题一直受到关注。上述地累积指数和人为源重金属比例估算的评价结果显示, 湘、资、沅、澧等入湖沉积物存在不同程度的 Cd、Pb、Zn、Cu、Ni 和 Cr 等重金属污染。已有大量研究表明, 洞庭湖沉积物存在 Cd、Pb、Zn、Cu、Hg、As、Bi、Cr、Ni 和 Sb 等重金属污染^[10,16,18,21,24,28,29,47], 且重金属污染的元素组合和污染程度在空间上有明显的变化规律: 湘江注入的南洞庭沉积物存在高强度的 Cd、Pb、Zn、Cu、Hg、As、Bi、Cr 和 Ni 等元素组合的重金属污染^[16,18,28,29]; 澧水注入的西洞庭沉积物存在高强度的 Cd 污染, 及轻度的 Pb、Hg、Cu、As、Cr 和 Ni 等元素组合的重金属污染^[16,18,28,29]; 资江注入的西南洞庭沉积物存在偏重度的 Cd 污染, 中等强度的 Hg 污染及轻度的 Pb、Zn、Cu、As、Cr、Ni 等元素组合的重金属污染^[16,18,28,29]; 沅江注入的西洞庭沉积物存在偏中度的 Cd 污染, 及轻度的 Hg、Pb、Cu、Cr 和 Ni 等元素组合的重金属污染^[16,18,28,29]。总体上, 洞庭湖沉积物重金属 Cd 污染十分严重, 且分布广泛^[16,18,28,29]。

另一方面, 洞庭湖沉积物重金属污染源的示踪分析表明, 沉积物重金属有自然源和人为源, 其中人为源重金属主要来自流域上游矿石冶炼加工等工业活动, 也有部分来自燃煤烟尘和汽车尾气排放等大气沉降的输入^[3,22,30-32]。但河流沉积物的带入是洞庭湖沉积物重金属的最主要输入途径^[22,30]。因此,

表 4 洞庭湖“四水”入湖沉积物人为源重金属含量 $C_{\text{人为}}$ (mg/kg) 计算结果统计
 Table 4 Concentrations (mg/kg) of heavy metals of the anthropogenic proportion (C_{anthr}) calculated using equations (3) and (4) for sediments from the inlets of the Xiangjiang, Zijiang, Yuanjiang, and Lishui rivers to Dongting Lake

入湖河流	项目	Cd	Bi	Pb	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Tl
湘江 ($n = 71$)	最小值	1.49	1.46	44.0	88.2	428	8.22	3.23	16.5	0.51
	最大值	68.8	30.0	319	867	4429	78.4	55.2	82.1	1.17
	平均值	17.6	8.43	141	388	1513	41.2	20.3	49.3	0.74
资江 ($n = 15$)	最小值	0.27	0.22	10.5	11.5	126	8.09	8.76	17.2	0.11
	最大值	1.58	1.51	26.0	27.8	466	18.2	14.9	26.6	0.21
	平均值	0.62	1.11	22.1	19.0	233	13.4	13.5	23.6	0.12
沅江 ($n = 102$)	最小值	0.40	0.08	6.61	16.2	133	6.75	7.11	17.0	0.020
	最大值	8.89	0.53	20.0	56.7	941	14.7	58.7	72.5	0.043
	平均值	1.45	0.14	11.0	26.0	390	9.23	12.1	25.4	0.028
澧水 ($n = 73$)	最小值	0.22	0.12	8.23	14.9	265	10.9	12.8	26.4	0.003
	最大值	0.96	0.46	29.5	36.5	569	42.9	37.3	55.4	0.008
	平均值	0.59	0.24	13.9	25.5	419	24.8	22.8	40.5	0.005
TEL		0.596		35	123		35.7	18	37.3	
PEL		3.53		91.3	315		197	36	90	

注: TEL 为低污染下的效应临界浓度; PEL 为高污染下的高概率效应临界浓度^[46-47]。当重金属浓度小于 TEL 时, 表示该重金属不会对生物产生严重的影响; 当重金属浓度在 TEL 和 PEL 之间时, 表示该重金属偶尔会对生物产生严重的影响; 当重金属浓度大于 PEL 时, 表示该重金属经常会对生物产生严重的影响。TEL 和 PEL 值选自文献[46]中的淡水沉积物质量评估值

揭示“四水”入湖沉积物重金属污染特征, 有助于探讨“四水”河流对洞庭湖沉积物重金属污染及其空间变化规律的影响, 为进一步阐明洞庭湖沉积物重金属污染机理提供科学参考。

上述洞庭湖沉积物重金属污染的空间变化特征与“四水”入湖沉积物重金属污染特征具有明显的空间对应关系。基于这种关系, 可以推断, 湘江为洞庭湖沉积物带入了 Cd、Pb、Zn、Cu、Hg、As、Bi、Cr 和 Ni 等重金属; 资江带入了 Cd、Pb、Zn、Hg、As 和 Bi 等重金属; 沅江带入了 Cd 和 Hg 等重金属; 澧水带入了 Cd、Pb、Cu、Hg、Cr 和 Ni 等重金属。总之, “四水”入湖沉积物中的重金属含量对湖盆沉积物中重金属的富集和污染起决定作用。洞庭湖流域重金属污染治理应以其“四水”入湖河流为主。从重金属种类来看, 应密切关注 Cd 的污染; 从空间分布来看, 应特别重视湘江和澧水引起的重金属污染。

5 结 论

(1) 洞庭湖“四水”入湖沉积物中重金属 Bi、Cd、Cr、Mn、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等含量变化大, 分布极不均匀, 而 Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Zr、Hf 和 Nb 等微量元素及稀土元素含量变化小, 分布相对均匀。

(2) 湘江和澧水入湖沉积物明显富集 Cd、Bi、Pb、Zn、Mn、Cu、Ni、Cr、Co 和 Mo 等重金属, 资江和沅江入湖沉积物则富集 Cd、Bi、Pb、Zn 和 Mo 等重金属。除这些重金属外的其他微量元素和稀土元素在“四水”入湖沉积物中富集不明显, 而 Sr 则明显亏缺。

(3) 总体上“四水”入湖沉积物中明显富集的重金属 Bi、Cd、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等, 既有自然源带入, 又有人为源的贡献; 而沉积物中无明显富集特征的微量元素 Ba、Cs、Sc、Th、U、Ga、Ge、Rb、Nb、Ta、Mo、Sr、Zr、Hf、Y 和 REE 等则为自然源元素。

(4) 湘江、资江、沅江、澧水等入湖沉积物依次存在 Cd-Bi-Pb-Zn-Mn-Cu-Tl、Cd-Bi、Cd 和 Cd-Mn-Cu-Ni-Cr 等元素组合的重金属污染, 且湘江入湖沉积物污染的重金属种类最多、污染程度最强, 澧水次之, 沅江最小、最弱。

(5) 洞庭湖沉积物重金属污染主要为“四水”河流带入引起, 湘江为洞庭湖沉积物带入了 Cd、Pb、Zn、Cu、Hg、As、Bi、Cr 和 Ni 等重金属; 资江带入了 Cd、Pb、Zn、Hg、As 和 Bi 等重金属; 沅江带入了 Cd 和 Hg 等重金属; 澧水带入了 Cd、Pb、Cu、Hg、Cr 和 Ni 等重金属。不同河流重金属的带入引起不同元素组合的重金属污染。洞庭湖流域重金属

污染防治应密切关注重金属Cd的污染,空间上应以湘江和澧水引起的重金属污染为重点。

湖南师范大学资源与环境科学学院研究生张坤、曾等志、匡晓亮、吴蓓娟、王腾飞和王一志参加了野外工作,特此致谢!感谢三位匿名审稿专家和编辑老师对本文提出的宝贵修改建议。

参考文献(References):

- [1] Fok L, Peart M R, Chen J. The influence of geology and land use on the geochemical baselines of the East River basin, China [J]. *Catena*, 2013, 101: 212–225.
- [2] Machado A A S, Spencer K, Kloas W, Toffolon M, Zarfl C. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 541: 268–281.
- [3] Peng B, Tang X Y, Yu C X, Tan C Y, Yin C Y, Yang G, Liu Q, Yang K S, Tu X L. Geochemistry of trace metals and Pb isotopes of sediments from the lowermost Xiangjiang River, Hunan Province (P. R. China): Implications on sources of trace metals [J]. *Environ Earth Sci*, 2011, 64(5): 1455–1473.
- [4] Li F, Huang J H, Zeng G M, Yuan X Z, Li X D, Liang J, Wang X Y, Tang X J, Bai B. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China [J]. *J Geochem Explor*, 2013, 132: 75–83.
- [5] 方小红, 彭渤, 张坤, 杨梓璇, 肖瑶, 谢伟城, 颜川云, 谢依婷, 谭长银, 王大娟, 王欣. 沅江入湖河床沉积物重金属污染演化地球化学分析[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(7): 2586–2598.
Fang Xiao-hong, Peng Bo, Zhang Kun, Yang Zi-xuan, Xiao Yao, Xie Wei-cheng, Yan Chuan-yun, Xie Yi-ting, Tan Chang-yin, Wan Da-juan, Wang Xin. Geochemical study on evolution of heavy-metal contamination developed in bed sediments from the Yuanjiang River inlet to Dongting Lake, China [J]. *Acta Sci Circum*, 2018, 38(7): 2586–2598 (in Chinese with English abstract).
- [6] 方小红, 彭渤, 张坤, 曾等志, 匡晓亮, 吴蓓娟, 谭长银, 王欣. 沅江下游入湖段河床沉积物重金属污染特征[J]. *地理研究*, 2016, 35(10): 1887–1898.
Fang Xiao-hong, Peng Bo, Zhang Kun, Zeng Deng-zhi, Kuang Xiao-liang, Wu Bei-juan, Tan Chang-yin, Wang Xin. Heavy metal contamination of bed sediments in inlet area of the lowermost Yuanjiang River, Hunan Province of China [J]. *Geogr Res*, 2016, 35(10): 1887–1898 (in Chinese with English abstract).
- [7] Singh P. Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: Influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Chem Geol*, 2009, 266: 242–255.
- [8] Du Y, Cai S, Zhang X Y, Zhao Y. Interpretation of the environmental change of Dongting Lake, middle reach of Yangtze River, China, by ^{210}Pb measurement and satellite image analysis [J]. *Geomorphology*, 2001, 41: 171–181.
- [9] Förstner U. Traceability of sediment analysis [J]. *Trac Trend Anal Chem*, 2004, 23: 217–236.
- [10] Qian Y, Zheng M H, Gao L, Zhang B, Liu W, Jiao W, Zhao X, Xiao K. Heavy metal contamination and its environmental risk assessment in surface sediments from Lake Dongting, People's Republic of China [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2005, 75(1): 204–210.
- [11] Tylmann W, Golebiewski R, Wozniak P P, Czarnecka K. Heavy metals in sediments as evidence for recent pollution and quasi-estuarine processes: An example from Lake Druzno, Poland [J]. *Environ Geol*, 2007, 53(1): 35–46.
- [12] Hansen A M. Lake sediment cores as indicators of historical metal(loid) accumulation – A case study in Mexico [J]. *Appl Geochem*, 2012, 27: 1745–1752.
- [13] Bertand S, Hughen K A, Sepulveda J, Pantoja S. Geochemistry of surface sediments from the fjords of Northern Chilean Patagonia (44–47°S): Spatial variability and implications for paleoclimate reconstructions [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 76: 125–146.
- [14] Garon M, Chauvel C, Chapron E, Faïn X. Silver and lead in high-altitude lake sediments: Proxies for climate changes and human activities [J]. *Appl Geochem*, 2012, 27: 760–773.
- [15] 童霆. 河流三角洲元素含量与矿产资源: 以湘资沅澧为例[J]. *第四纪研究*, 2005, 25(3): 298–305.
Tong Ting. Element concentrations in river delta sediments and mineral resources potential in the brainage basin: A case study in the Xiangjiang, Zishui, Yuanjiang, and Lishui river basins [J]. *Quatern Sci*, 2005, 25(3): 298–305 (in Chinese with English abstract).
- [16] 祝云龙, 姜加虎, 孙占东, 黄群, 王红娟, 周云凯. 洞庭湖沉积物中重金属污染特征与评价[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(4): 477–485.
Zhu Yun-long, Jiang Jia-hu, Sun Zhan-dong, Huang Qun, Wang Hong-juan, Zhou Yun-kai. Character and assessment of heavy metals in the sediments from Lake Dongting [J]. *J Lake Sci*, 2008, 20(4): 477–485 (in Chinese with English abstract).
- [17] 祝云龙, 姜加虎, 黄群, 孙占东, 王红娟. 大通湖及东洞庭湖区生物体重金属的水平及其生态评价[J]. *湖泊科学*, 2007, 19(6): 690–697.
Zhu Yun-long, Jiang Jia-hu, Huang Qun, Sun Zhan-dong, Wang Hong-juan. The heavy metal content in organisms at Lake Dongting and its ecological assessment [J]. *J Lake Sci*, 2007, 19(6): 690–697 (in Chinese with English abstract).
- [18] 姚志刚, 鲍征宇, 高璞. 洞庭湖沉积物重金属环境地球化学[J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 629–638.
Yao Zhi-gang, Bao Zheng-yu, Gao Pu. The environmental geochemical characterization of heavy metals in sediment of Dongting Lake, Hunan [J]. *Geochimica*, 2006, 35(6): 629–638 (in Chinese with English abstract).
- [19] 申锐莉, 鲍征宇, 周旻, 乔胜英, 谢淑云. 洞庭湖湖区水质时空演化(1983–2004)[J]. *湖泊科学*, 2007, 19(6): 677–682.
Shen Rui-li, Bao Zheng-yu, Zhou Min, Qiao Sheng-ying, Xie Shu-yun. Temporal-spatial evaluation of water quality of the Dongting Lake, China [J]. *J Lake Sci*, 2007, 19(6): 677–682 (in Chinese with English abstract).

- [20] Zhong L Y, Liu L M, Yang J W. Characterization of heavy metal pollution in the paddy soils of Xiangyin County, Dongting lake drainage basin, central south China [J]. *Environ Earth Sci*, 2012, 67(8): 2261–2268.
- [21] 谢意南, 欧阳美凤, 黄代中, 欧伏平, 田琪, 张屹, 尹宇莹, 刘妍. 洞庭湖及其入湖口沉积物中重金属的污染特征、来源与生态风险[J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2253–2264. Xie Yi-nan, Ouyang Mei-feng, Huang Dai-zhong, Ou Fu-ping, Tian Qi, Zhang Yi, Yin Yu-ying, Liu Yan. Pollution characteristics, sources and ecological risk of heavy metals in sediments from dongting lake and its lake inlets [J]. *Environ Chem*, 2017, 36(10): 2253–2264 (in Chinese with English abstract).
- [22] Mao L J, Mo D W, Guo Y Y, Fu Q, Yang J H, Jia Y F. Multivariate analysis of heavy metals in surface sediments from lower reaches of the Xiangjiang River, southern China [J]. *Environ Earth Sci*, 2013, 69(3): 765–771.
- [23] 欧阳美凤, 谢意南, 李利强, 田琪, 张屹, 张光贵. 东洞庭湖及其入湖口水域表层沉积物中重金属的分布特征与生态风险[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(7): 1195–1201. Ouyang Mei-feng, Xie Yi-nan, Li Li-qiang, Tian Qi, Zhang Yi, Zhang Guang-gui. Distribution characteristics and ecological risk of heavy metals in surface sediment of east Dongting Lake and its lake inlet [J]. *Ecol Environ Sci*, 2016, 25(7): 1195–1201 (in Chinese with English abstract).
- [24] 田琪, 张光贵, 谢意南, 莫永涛. 洞庭湖主要入湖口表层沉积物重金属分布特征与生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(2): 191–200. Tian Qi, Zhang Guang-gui, Xie Yi-nan, Mo Yong-tao. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from main tributary entrances of Dongting Lake [J]. *Asian J Ecotox*, 2017, 12(2): 191–200 (in Chinese with English abstract).
- [25] 张立成, 董文江, 郑建勋, 赵桂久. 湘江河流沉积物重金属的形态类型及其形成因素[J]. *地理学报*, 1983, 38(1): 55–63. Zhang Li-cheng, Dong Wen-jiang, Zheng Jian-xun, Zhao Gui-jiu. Occurrence of heavy metals in sediments of the Xiangjiang River [J]. *Acta Geogr Sinica*, 1983, 38(1): 55–63 (in Chinese with English abstract).
- [26] 毛美洲, 刘子慧, 魏金玺. 湘江表层底泥中重金属化学形态的研究[J]. *环境科学*, 1981, 2(5): 35–41. Mao Mei-zhou, Liu Zi-hui, Wei Jin-xi. Speciation of heavy metals in the sediment of Xiangjiang River[J]. *Environ Sci*, 1981, 2(5): 35–41 (in Chinese with English abstract).
- [27] 王鸣宇, 张雷, 秦延文, 李发生, 贾静, 曹伟, 郑丙辉. 湘江表层沉积物重金属的赋存形态及其环境影响因子分析[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(11): 2447–2458. Wang Min-yu, Zhang Lei, Qin Yan-wen, Li Fa-sheng, Jia Jing, Cao Wei, Zheng Bing-hui. Speciation of heavy metals in sediments from Xiang River and analysis of their environmental factors [J]. *Acta Sci Circum*, 2011, 31(11): 2447–2458 (in Chinese with English abstract).
- [28] 郭晶, 李利强, 黄代中, 卢少勇, 黄艳芳, 王琦, 田琪. 洞庭湖表层水和底泥中重金属污染状况及其变化趋势[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(1): 44–51. Guo Jing, Li Li-qiang, Huang Dai-zhong, Lu Shao-yong, Huang Yan-fang, Wang Qi, Tian Qi. Assessment of heavy metal pollution in surface water and sediment of Dongting Lake [J]. *Res Environ Sci*, 2016, 29(1): 44–51 (in Chinese with English abstract).
- [29] 李芬芳, 李利强, 符哲, 尹宇莹, 刘妍. 洞庭湖水系入湖口表层沉积物中重金属的污染特征与生态风险[J]. *地球化学*, 2017, 46(6): 580–589. Li Fen-fang, Li Li qiang, Fu Zhe, Yin Yu-ying, Liu Yan. Pollution characteristics and ecological risk of heavy metals in the surface sediments of the inlets of Dongting Lake, China [J]. *Geochimica*, 2017, 46(6): 580–589 (in Chinese with English abstract).
- [30] 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 谭长银, 涂湘林, 刘茜, 杨克苏, 肖敏, 徐婧喆. 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. Peng Bo, Tang Xiao-yan, Yu Chang-xun, Tan Chang-yin, Tu Xiang-lin, Liu Qian, Yang Ke-su, Xiao Min, Xu Jing-zhe. Heavy metal contamination of inlet sediments of the Xiangjiang River and Pb isotopic geochemical implication [J]. *Acta Geol Sinica*, 2011, 85(2): 282–299 (in Chinese with English abstract).
- [31] Sun G X, Wang X J, Hu Q H. Using stable lead isotopes to trace heavy metal contamination sources in sediments of Xiangjiang and Lishui Rivers in China[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(12): 3406–3410.
- [32] Sun W L, Sang L X, Zhang B F. Trace metals in sediments and aquatic plants from the Xiangjiang River, China [J]. *J Soil Sediment*, 2012, 12: 1649–1657.
- [33] 曾等志, 彭渤, 张坤, 方小红, 谭长银, 匡晓亮, 吴蓓娟, 涂湘林. 澧水入湖河床沉积物重金属污染特征及评价[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(9): 3480–3488. Zeng Deng-zhi, Peng Bo, Zhang Kun, Fang Xiao-hong, Tan Chang-yin, Kuang Xiao-liang, Wu Bei-juan, Tu Xiang-lin. Characteristics and assessment of heavy metal contamination in bed sediments from inlet areas of the Lishui River to Dongting Lake [J]. *Acta Sci Circum*, 2017, 37(9): 3480–3488 (in Chinese with English abstract).
- [34] 彭渤, Frei R, 涂湘林. 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[J]. *地质学报*, 2006, 80(4): 561–570. Peng Bo, Frei R, Tu Xiang-lin. Nd-Sr-Pb isotopic geochemistry of scheelite from the Woxi W-Sb-Au deposit, western Hunan: Implications for sources and evolution of ore-forming fluids [J]. *Acta Geol Sinica*, 2006, 80(4): 561–570 (in Chinese with English abstract).
- [35] 鄢明才, 迟清华. 中国东部地壳与岩石的化学组成[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 1–292. Yan Ming-cai, Chi Qing-hua. The Chemical Compositions of the Continental Crust and Rocks in the Eastern Part of China [M]. Beijing: Science Press, 1997: 1–292 (in Chinese).
- [36] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environ Geol*, 2000, 39(6): 611–627.
- [37] Vystavna Y, Huneau F, Schäfer J, Motelica-Heino M, Blanc G,

- Larrose A, Vergeles Y, Diadin D, Le Coustumer P. Distribution of trace elements in waters and sediments of the Seversky Donets transboundary watershed (Kharkiv region, Eastern Ukraine) [J]. *Appl Geochem*, 2012, 27(10): 2077–2087.
- [38] Vital H, Stattegger K. Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River [J]. *Chem Geol*, 2000, 168(1): 151–168.
- [39] Zaharescu D G, Hooda P S, Soler A P, Fernandez J, Burghelca C I. Trace metals and their source in the catchment of the high altitude Lake Resposuso, Central Pyrenees [J]. *Sci Tot Environ*, 2009, 407(11): 3546–3553.
- [40] Tolosana-Delgado R, Mckinley J. Exploring the joint compositional variability of major components and trace elements in the Tellus soil geochemistry survey (Northern Ireland) [J]. *Appl Geochem*, 2016, 75: 263–276.
- [41] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. *Geo J*, 1969, 2(3): 108–118.
- [42] 匡晓亮, 彭渤, 张坤, 吴蓓娟, 曾等志, 方小红. 湘江下游沉积物重金属污染模糊评价[J]. *环境化学*, 2016, 35(4): 800–809. Kuang Xiao-liang, Peng Bo, Zhang Kun, Wu Bei-juan, Zeng Deng-zhi, Fang Xiao-hong. Assessment of heavy metal pollution using the fuzzy function normalization method for sediments of the lowermost Xiangjiang River [J]. *Environ Chem*, 2016, 35(4): 800–809 (in Chinese with English abstract).
- [43] N'Guessan Y M, Probst J L, Bur T, Probst A. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? [J]. *Sci Tot Environ*, 2009, 407(8): 2939–2952.
- [44] Hinrichs J, Dellwig O, Brumsack H J. Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: Natural versus anthropogenic origin [J]. *Appl Geochem*, 2002, 17(5): 621–632.
- [45] Roussiez V, Ludwig W, Probst J L, Monaco A. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements [J]. *Environ Pollut*, 2005, 138(1): 167–177.
- [46] Smith S L, Macdonald D D, Keenleyside K A, Ingersoll C G, Jay Field L. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems [J]. *J Great Lake Res*, 1996, 22(3): 624–638.
- [47] Xu J Y, Chen Y W, Zheng L L, Liu B G, Liu J F, Wang X L. Assessment of heavy metal pollution in the sediment of the main tributaries of Dongting Lake, China [J]. *Water*, 2018, 10(8): 1060.