洞庭湖水系沉积物的地球化学背景值

钱杏珍　　李岫霞

（中国科学院高能物理研究所，北京）

洞庭湖水系主要有湘江、资水、沅江和澧水组成，位于东经 107°—114°，北纬 24°—30°之间．流域面积为 27000km² 主要在湖南省内，约有 92% 的流域地区是由沉积岩组成，其余 8% 的地区以火成岩为主．本水系属于中亚热带季风气候区，热量丰富，冷热明显；雨量充沛，分布不匀．研究沉积物的地球化学背景值可为研究水系的元素分布和分配以及迁移转化提供重要的依据，也为判断水系水体遭受污染程度及评价水环境质量提供科学依据．

一、样品采集与分析

1. 样品采集　根据洞庭湖水系湘江、资水、沅江和澧水的平均流量、流域面积、岩性及人类活动情况，选择 42 个样点（见图 1），采集表层沉积物．



图 1　采样点位示意图

2. 中子活化分析　20 mg 沉积物样品与标准同时放入反应堆中照射 15h，中子通量为 6×10^{13} 中子/$cm^2 \cdot s$，照射后隔 7 和 20 天分别用 SCORPIO 3000 γ 程控 Ge(Li) 谱仪测量其放射性，并用 PDP11/04 计算机进行能谱分析和数据处理，获取元素含量．同时还分析 NBS 的标准参考物 SRM 1643a 和 SRM 1632a，用以控制分析质量．

二、元素背景值

1. 背景值　表 1 列出了湘江、资水、沅江和澧水沉积物中 29 种元素背景值，由表 1 可见，湘江和资水中约有半数元素的变异系数小于 0.50，其余小于 0.70；沅江和澧水半数元素

本文 1987 年 2 月 4 日收到．

表 1　洞庭湖水系沉积物中元素背景值（ppm）

元素		湘江 ($n=11$)	资水 ($n=10$)	沅江 ($n=14$)	澧水 ($n=6$)	洞庭湖水系 ($n=42$)
造岩元素	Na	$(2.8\pm1.8)\times10^3$	$(5.0\pm2.3)\times10^3$	$(6.4\pm3.8)\times10^3$	$(3.2\pm1.3)\times10^3$	$(4.8\pm2.9)\times10^3$
	K	$(2.5\pm1.0)\times10^4$			$(2.1\pm0.6)\times10^4$	$(2.4\pm0.9)\times10^4$
铁族元素	Cr	40±24	39±20	45±24	65±21	50±23
	Fe	$(3.0\pm1.7)\times10^4$	$(1.9\pm0.67)\times10^4$	$(2.7\pm0.5)\times10^4$	$(3.2\pm1.2)\times10^4$	$(2.8\pm1.1)\times10^4$
	Co	10±5.6	7.4±3.8	9.0±2.1	12±4.9	9.8±4.1
稀有元素	Rb	260±160	200±88	94±22	143±27	160±87
	Cs	10±4.7	16±8.7	5.9±1.6	4.9±2.0	9.5±6.4
	Ta	2.1±2.6			0.9±0.3	1.5±0.87
	Zr	537±520			390±95	500±283
	Hf	10.9±10.8	7.7±14.0	6.6±2.0	7.4±2.3	8.0±4.5
	Sc	7.6±3.6	8.2±2.8	11.5±2.8	8.8±3.2	9.3±3.0
稀土元素	La	45±21	46±25	36±13	44±19	41.5±18.9
	Ce	79±46	51±32	57±19	75±36	66±33
	Nd	44±21	39±20	36±7.6	41±16	40±16
	Sm	4.6±3	4.6±3.2	6.1±1.2	5.6±2	5.4±2.4
	Eu	1.1±0.45	0.72±0.27	1.05±0.27	1.22±0.43	1.1±0.4
	Tb	0.86±0.37	0.61±0.28	0.77±0.20	0.74±0.25	0.73±0.27
	Yb	3.2±1.3	1.9±0.88	2.5±0.7	2.4±0.7	2.3±0.83
	Lu	0.52±0.21	0.32±0.16	0.41±0.11	0.37±0.09	0.42±0.17
放射性元素	u	4.4±4.1	5.3±3.8	3.8±0.8	2.6±0.5	4.1±2.4
	Th	23.5±13.9	11.3±11.4	9.2±1.7	14.0±4.5	13±7.5
亲铜元素	Zn	76±46	61±32	88±18	75±27	71±24.1
	Au	$(5.8\pm3.8)\times10^{-3}$	$(6.1\pm3.0)\times10^{-3}$	$(2.8\pm1.2)\times10^{-3}$	$(2.6\pm2.2)\times10^{-3}$	$(4.0\pm2.6)\times10^{-3}$
	As	20±12	17.4±7.4	9.4±1.8	14±5.2	15±7.6
	Sb	1.8±2.2	3.1±3.6	1.6±0.8	1.1±0.4	1.8±1.5
分散元素和钨	Sr		50±34	127±50		94±54
	Ba	540±280	530±200	620±150	540±230	580±210
	Se		1.7±0.85	2.0±0.8		1.9±0.8
	W	5.6±3.9			1.8±0.7	3.0±1.7

小于 0.30，其余小于 0.50。洞庭湖水系沉积物的元素背景值也列于表 1，大部分元素的变异系数小于 0.60，说明本水系沉积物中元素含量差异不太大。

2. 区域背景特征　由表 1 可见，除湘江、资水的 Rb 和 Cs 及湘江的 Zr，Hf 和 Th 含量稍高外，其余元素在四条江沉积物中含量差异不明显，说明本水系沉积物中大部分元素来源是均匀的，岩石和自然条件的影响不显著。在河水中 Rb 和 Cs 的浓度也是湘江和资水大于沅江和澧水[1]，这由于湘江和资水上游的岩性以页岩、泥灰岩为主，在泥页岩中 Rb 和 Cs 的含量较高。湘江和资水流域有某些高背景区，如：桂东沤江沉积物中 Hf 含量比全水系背景值高 5 倍；嘉禾（钟水）的 Sb 高 4 倍；林部江江口的 U 和 Ta 高 4—5 倍；桃江 Sb 高 30 倍；梅溪 Hf 高 6 倍、Th 高 4 倍。这些高背景区存在是和湘江、资水流域南部地区有丰富的有色金属和放射性矿有关。

3. 与其他地区沉积物比较　本水系沉积物中大多数元素含量与其他地区沉积物没明显

差异。个别元素的差异主要有：(1) 铁族元素 Fe, Cr, 和 Co 的含量稍低于 Bewen 1979 年提出的世界沉积物[2]、东海大陆架沉积物[3]和冲绳海槽沉积物[4]的平均含量，而比较接近密执安湖[5]和松花江水系沉积物的平均含量. 看来陆地河、湖沉积物中铁族元素含量要比海洋沉积物低. (2) 稀有元素 Rb, Cs, Zr 和 Hf 的含量比上述各地区的沉积物均高，Rb 和 Cs 为 1.5—2.0 倍，Zr 和 Hf 为 2—3 倍. (3) 放射性元素 U 和 Th 含量也是本水系比上述地区高，约为 1.5 倍.

三、元素地球化学特征

1. 富集系数 洞庭湖水系沉积物与地壳、土壤中元素平均含量比较，可得到沉积物中元素富集系数 K_i.

$$K_i = \frac{i\text{ 元素在水系沉积物中平均含量}}{i\text{ 元素在参考物质中平均含量}}$$ (参考物质——地球的地壳和土壤).

表 2 元素富集系数和相对累积系数

元 素	富集系数 k_i		相对累积系数 k_i[3]
	地壳[1]	土壤[2]	
Na	2.0	0.76*	3.7
K	1.1	1.76	0.77
Cr	0.5	0.33	4.5
Fe	0.44	0.74*	1.6
Co	0.39	0.44	14.0
Rb	1.8	2.7*	3.1
Cs	2.5	1.9*	19.0
Zr	2.9	2.5	25.0
Hf	2.7	2.1	2.7
Sc	0.42	0.99	9.3
La	1.4	1.1	4.1
Ce	1.1	1.3*	3.3
Nd	1.4		4.4
Sm	0.90	1.02	2.6
Eu	0.92	1.1	2.8
Tb	0.80	0.73	1.7
Yb	0.76	1.1	1.4
Lu	0.84	2.1	2.6
U	1.5	1.4	1.9
Th	1.4	1.1	7.7
Zn	1.0	0.89	3.6
Au	1.0		2.0
As	8.3	2.3	15.0
Sb	9.0	1.8	6.0
Sr	0.25	0.31*	0.15
Ba	1.36	1.2*	6.4
W	2.0		3.0

1) 1964 年泰勒提出的地壳平均含量.
2) 1959 年维诺格拉多夫提出的土壤平均含量，* 为 1954 年数据.
3) 1979 年 H. J. M. Bewen 提出的石灰岩平均含量.

计算洞庭湖水系沉积物中元素对地壳和土壤的富集系数，结果列于表 2，由表 2 中可见，大多数元素的富集系数小于 1.5，说明元素的分布是均匀的，不受自然条件及人类活动影响. Rb, Cs, Zr, Hf, As 和 Sb 较富集于地壳和土壤，可能是被富集的元素，也可能是实验测定值(包括地壳、土壤的元素平均含量)的偏差引起的. 铁族元素 Fe, Cr, Co 以及 Sr 比地壳和土壤的平均含量稍低.

2. 相对累积系数 将洞庭湖水系沉积物中元素含量与石灰岩中元素平均含量进行比较，可以得到沉积物中元素相对累积系数 k_i.

$$k_i = \frac{i\text{ 元素在沉积物中平均含量}}{i\text{ 元素在石灰岩中平均含量}}.$$

计算洞庭湖水系沉积物中元素的相对累积系数 k_i，结果列于表 2. 按 k_i 的大小将元素分为三类. 第一类元素 $k_i < 1.0$，有 Sr 和 K，它们易溶于水，在水中有强迁移能力；第二类元素 $1.0 < k_i < 5.0$，有 Na, U, Au, Yb, Tb, Lu, Sm, Eu, Ce, La, Nd, Hf, W, Rb, Fe, Zn 和 Cr，它们有中等迁移能力，沉积物中大部分元素属于这一类；第三类元素 $k_i > 5.0$，有 Cs, Ba, Co, As, Sb, Th, Sc 和 Zr，它们具有较弱迁移能力，在沉积物中相对累积得最多.

三、相 关 系 数

由表 3 可见，铁族元素 Fe, Cr 和 Co 之间有很好的相关性，Fe-Cr, Co-Fe 和 Cr-Co 的相关系数除湘江外都大于 0.80，铁族元素和 Zn 也有很好的相关性，Fe, Co 和 Zn 最外层都只有二个电子，很易失去电子，Fe^{+2}, Co^{+2} 和 Zn^{+2} 的离子半径接近，故它们的地球化学性质相似. Fe 与 Th, Sc, La, Eu 也存在正相关，可能由于这些元素的氢氧化物都易被 Fe(OH)$_3$ 吸附而沉积.

表 3 部分元素相关系数

元 素	湘 江	资 江	沅 江	澧 水
Fe-Cr	0.637	0.962	0.903	0.985
Co-Fe	0.749	0.953	0.822	0.886
Cr-Co	0.844	0.975	0.819	0.809
Fe-Zn	0.746	0.778	0.663	0.954
Co-Zn	0.882	0.739	0.744	0.903
Cr-Zn	0.878	0.673	0.637	0.928
Fe-Th	0.789	0.623	0.728	0.922
Fe-Sc	0.791	0.968	0.733	0.993
Fe-La	0.889	0.593	0.748	0.870
Fe-Eu	0.930	0.965	0.659	0.910
Rb-Cs	0.960	0.729	0.843	0.949
Zr-Hf	0.993	—	—	0.948
U-Th	0.803	0.916	0.510	0.922

— Zr 的浓度没有测定.

Rb 和 Cs 有很好的相关性，它们的相关系数除资水中为 0.73 外，其余三条江中都大于 0.84；Zr 和 Hf 相关性最好，它们的相关系数达 0.95 以上；U 和 Th 也有一定的相关性，U^{+4} 和 Th^{+4} 在高温和还原条件下有类质同象关系，除沅江外，其他三条江中 U 和 Th 的相关系数均在 0.80 以上. 相关性好的元素地球化学性质相似，并具有相近的富集和迁移转化规律.

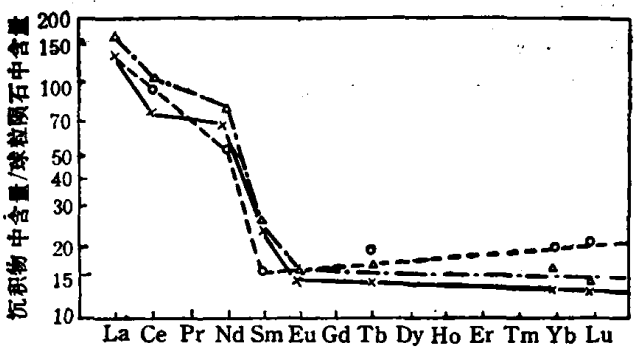


图 2　沉积物中稀土元素分布模式

×——全水系沉积物；　△——石灰岩沉积物；　○——世界沉积物平均含量

4. 稀土元素分布模式　图 2 是洞庭湖水系 42 个样点和 8 个石灰岩样点中稀土元素平均含量，相对于 9 个球粒陨石（由 L. A. Haskin 提出）的稀土元素平均含量，分别作分布曲线，这二种分布曲线很相似. 另作世界沉积物中稀土元素分布曲线，用作比较，结果差异不大，分布曲线都为 La-Eu 曲线段较徒，Eu-Lu 曲线段较平缓. 说明本水系的稀土元素沉积过程中行为较均一.

致谢：湖南省环境保护研究所李健同志提供样品，并大力协助工作，表示感谢.

参　考　文　献

[1] 钱杏珍等，地理科学(待发表).
[2] Bewen, H. J. M., *Envinomental Chemistry of Elements*, London, Academic, 1979, 16-20.
[3] 李岫霞等，海洋学报，8(1986)，5：566—572.
[4] 李培泉等，海洋与湖沼，16(1985)，6：461—474.
[5] 美国政府工作报告，PB81-234429; Illinois State Geological Survey Ciroulay, 1981, 517.