

文章编号: 1009-3850(2018)03-0051-09

刘家峡水库表层沉积物微量元素地球化学特征

王建丰^{1,2,3}, 雷天柱¹, 张生银¹, 张喜龙^{1,2}, 陈文磊^{1,2}, 樊海龙^{1,2}

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 黑龙江省地震局, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 采用多元统计的方法对刘家峡水库表层沉积物中 25 种微量元素的含量、相关性、来源及控制因素进行了分析。结果显示: 研究区表层沉积物中 Sr、Zn、Zr 和 Ba 的含量平均值超过了 170 $\mu\text{g/g}$, Cd、Mo 和 Tl 的含量平均值都在 1 $\mu\text{g/g}$ 以下, 其它元素含量平均值则在 2.01 ~ 104.34 $\mu\text{g/g}$ 。元素 Cu、V、Co、Cr、Ni、Rb、Li、Cd、Be、Pb、Sc、As、Ga、Nb、Sn、Cs、Tl、Th 和 Al_2O_3 等存在较为明显的相关性, 且它们分布规律基本相似。因子分析表明, 水库中微量元素分为 3 个主要来源, 第一组分的元素分布受控于矿物岩石的自然风化剥蚀, 其贡献率为 63.20%; 第二组分的 Zr 和 Ba 主要受河流沉积物中元素的迁移和转化的影响, 其贡献率为 12.51%; 第三组分的 Sr 则主要受控于生物成因, 其贡献率为 9.76%。另外, 研究区重金属元素中, Zn 和 As 含量远超过了全球页岩平均值, 值得进一步的深入研究。

关键词: 微量元素; 含量; 因子分析; 表层沉积物; 刘家峡水库

中图分类号: P588

文献标识码: A

引言

水库是一种易受人类活动影响的介于河流和湖泊之间的半人工半自然生态系统, 具有污染来源广、自净能力差、种类复杂等特点^[1]。由于水库的入水口处剧烈的物理化学和生物作用及特殊的水文条件等, 入库水流从流域上会携带大量泥沙、黏土、化学元素、无机和有机颗粒物等, 随着流速减缓它们随粒径由大到小有规律地逐渐沉积^[2]。沉积物是水库的重要组成部分, 当温度、pH、溶解氧等条件改变时, 它不仅可作为源头将微量元素释放到水体中, 同时还能聚集水体中微量元素^[3], 使原有的水质发生变化, 甚至可能会产生重金属污染^[4]。因

此, 研究水库沉积物中微量元素的含量、分布及其来源, 不仅能更好地认识其元素地球化学特征及沉积规律, 还能了解水库中化学元素的迁移和转化机制, 为水库沉积物的生态建设与资源远景预测提供数据支撑^[5]。

刘家峡水库位于黄河上游干流河道上, 在甘肃临夏永靖县境内, 地理坐标为 $102^{\circ}44'10'' \sim 103^{\circ}38'40''\text{E}$, $35^{\circ}33'09'' \sim 36^{\circ}09'20''\text{N}$, 始建于 1958 年, 具有发电、防洪、养殖、航运、灌溉、旅游等多种功能, 总库容 57 亿立方米, 有效库容量 41.5 亿立方米, 水域面积达 130km^2 。水库呈东西走向, 东西长 54km, 南北最宽处 6km, 平均水深 26m, 水质系重碳酸盐钙组水。其淤泥主要分布于黄河与大夏河放湖口, 两河

收稿日期: 2017-02-28; 改回日期: 2017-06-25

作者简介: 王建丰(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机地球化学, E-mail: 972683386@qq.com

通信作者: 雷天柱(1974-), 男, 副研究员, 主要从事有机地球化学和有机无机相互作用研究, E-mail: leitianzhu@163.com

资助项目: 兰州油气中心“十三五”创新基金资助(1309RTSA041)、青年科学基金“银-额盆地早白垩世中晚期孢粉记录的早期被子植物和环境演变”(41602023)及刘家峡水库淤泥资源开发利用前景项目(Y728JJ1GJM)联合资助

交汇形成的特殊环流体系使得河流携带的大部分泥沙沉积于水库上游,淤泥分布面积达 18 km²,其淤泥具有常规细颗粒沉积物一般特征,富含黏土矿物、有机质与微量元素,而且黏土矿物具有较高剩余吸附空间,后续利用潜力巨大。目前,对黄河流域的微量元素特征分析已有学者进行了相关研究^[6-8],但对黄河上游中段的刘家峡水库的微量元素的相关研究未见报道。因此,为揭示其微量元素分布规律及控制因素,本文选取刘家峡水库及黄河主河道的 31 个站位的表层沉积物样品,通过对多种微量元素含量的测定,探讨元素之间的相关关系及变化规律,为之后的研究提供更科学、准确的实验数据。

1 区域地质背景、样品采集和分析方法

1.1 区域地质背景

甘肃省永靖县刘家峡位于兰州-民和盆地的南部,隶属祁连山褶皱带中祁连隆起的地背斜,构

造线呈现北西-南东的走向,地层属中祁连地层分区,该区广泛出露下白垩统河口群地层。而兰州-民和沉积盆地大地构造位置位于祁连造山带“中祁连隆起”东段,主要有由永登坳陷,皋南隆起,巴州坳陷和周家台低隆起 4 个构造单元组成^[9-11],基底为前寒武纪、奥陶纪、志留纪、泥盆纪的变质岩和加里东造山带中的花岗岩,早白垩世断陷盆地形成后发展形成了侏罗纪盆地。研究区位于兰州-民和盆地南部的周家台低隆起区域,区域内广泛出露的河口群是一套由砾岩、砂岩和泥岩组成的河湖相沉积^[12-13],区域上游的花岗岩及碎屑岩的化学风化作用可能为刘家峡水库沉积物的微量元素提供了一定的物源条件。

1.2 样品采集

2016 年 11 月在刘家峡水库用箱式取样器进行了表层沉积物的采样,图 1 为采样站位分布情况。采样水深度为 1m 左右,共采集沉积物表层(0~20cm)样品 31 个,所采样品测试前均冷藏保存。

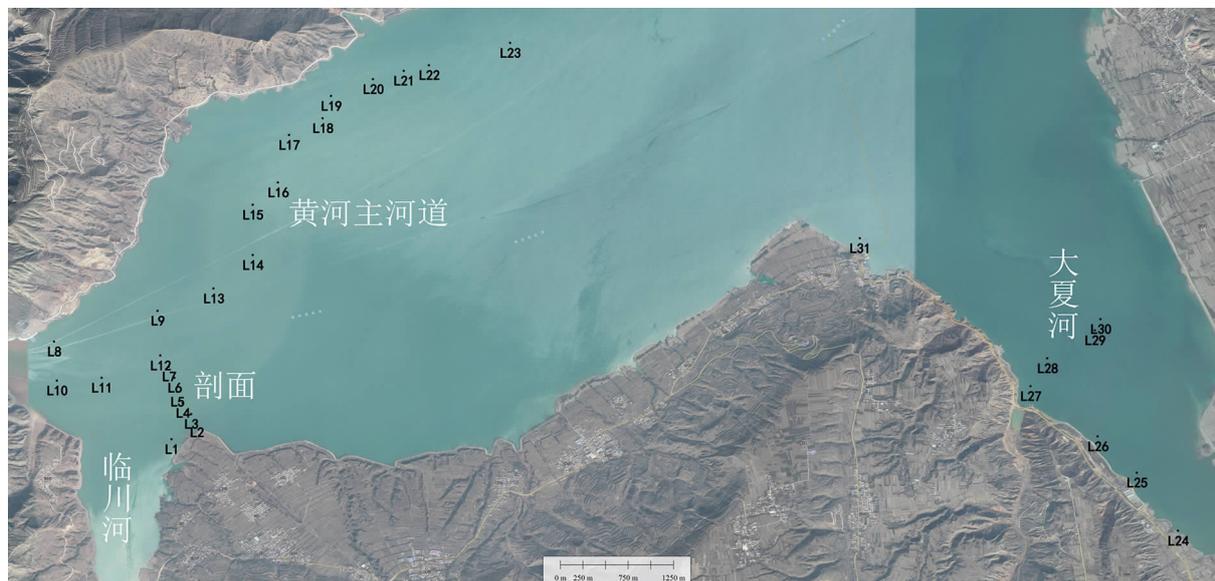


图 1 采样站位分布

Fig. 1 Distribution of the sampling sites

1.3 分析方法

将样品冻干干燥并粉碎后称取 0.02~0.03g,置于封闭溶样器内的 Teflon 容器中,加少量超纯水润湿,后加入 1mL HF, 1mL HNO₃ 超声 20min 放入不锈钢罐中拧紧后置于 190℃ 烘箱中消解 40h,取出后于 150℃ 在电热板上蒸至近干,再加入 1mL HNO₃ 蒸至近干去除多余的 HF 后加入 2mL HNO₃ 与

3mL 超纯水于烘箱中 150℃ 保温 40h,用超纯水定容至 40~50mL。元素在中国科学院青藏高原研究所环境变化与地表过程重点实验室通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测试完成的,为了保证测试的准确性,对其中的若干样品分别进行了重复样与标样的测试,结果显示测试的元素含量相对误差不

大于 10%,表明测试结果准确可靠,再对测试的数据采用 SPSS 等软件进行统计分析,并绘制相关图表。

2 结果与讨论

2.1 微量元素的含量特征

刘家峡水库沉积物的微量元素(除 Zr 外)的标准差系数都在 0.1~0.25 之间(表 1),其值相对不大,可认为水库沉积物中微量元素分散度较低,分布较均匀。但 Zr 元素标准差系数为 0.31,其值高于上述元素,表明 Zr 分布相对比较分散。沉积物中 Sr、Zr、Zn 和 Ba 的含量相对较高,平均值超过了 170 $\mu\text{g/g}$,其中 Ba 最高,平均值为 509.87 $\mu\text{g/g}$; Cd、Mo 和 Tl 的含量则相对较低,平均值都在 1 $\mu\text{g/g}$ 以下,其中 Cd 最低,为 0.15 $\mu\text{g/g}$; 其它元素含量平均值则在 2.01~104.34 $\mu\text{g/g}$ 之间。

表 1 刘家峡水库表层沉积物微量元素的含量

Table 1 Trace element contents in the surface sediments from the Liujiaxia Reservoir

元素	含量($\mu\text{g/g}$)	均值($\mu\text{g/g}$)	标准	标准差系数
Cu	17.06 ~ 44.66	32.41		0.23
V	55.58 ~ 114.73	88.95		0.18
Cr	47.07 ~ 99.27	77.78		0.16
Co	8.03 ~ 18.13	13.65		0.20
Ni	19.24 ~ 47.14	34.31		0.21
Zn	185.82 ~ 415.14	293.70		0.20
Li	29.41 ~ 67.76	49.70		0.21
Rb	79.08 ~ 127.05	104.34		0.14
Sr	207.04 ~ 315.49	253.02		0.08
Cd	0.09 ~ 0.19	0.15		0.17
Pb	15.94 ~ 29.75	23.41		0.16
Be	1.55 ~ 2.66	2.01		0.14
B	26.24 ~ 57.81	41.87		0.18
Sc	8.04 ~ 16.10	12.45		0.17
Ga	11.24 ~ 19.93	16.06		0.16
As	26.25 ~ 52.93	37.01		0.17
Zr	96.57 ~ 358.06	174.48		0.31
Nb	9.71 ~ 14.51	12.61		0.08
Mo	0.39 ~ 1.10	0.63		0.25
Sn	2.17 ~ 3.51	3.01		0.12
Cs	4.91 ~ 13.02	9.22		0.25
Ba	462.70 ~ 567.73	509.87		0.05
Tl	0.43 ~ 0.68	0.56		0.13
Th	8.04 ~ 14.48	12.00		0.13
U	2.15 ~ 3.57	2.93		0.11

2.2 微量元素的相关性分析和分布特征

在同一条河流中,微量元素的质量浓度并不相同,若微量元素之间相关性高,表明它们可能是相似的来源,若无一定的相关性,可能来源就不同^[14-17]。对 31 个样品的 25 个微量元素进行相关分析,Cu、Ni、Li、Rb、Cd、Pb、Be、Sc、V、Ga、As、Co、Cr、Nb、Sn、Cs、Tl、Th、U 和 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等之间呈显著正相关(表 2),某种程度上表明了这些元素在沉积物中以相似或相同的存在形式。Zn 除与 Sr、Zr 呈弱负相关,与其它元素正相关性并不明显。Ba 与 Sr 呈弱负相关外,与其它大部分元素正相关不显著。Sr 除与 Zr、Ba 呈弱负相关,与其它元素正相关较弱,而 Zr 与大部分元素都呈弱负相关。

鉴于以上相关性,因大部分微量元素如 Cu、V、Cr、Co、Ni、Li、Rb、Cd、Pb、Be、Sc、Ga、As、Nb、Sn、Cs、Tl、U 和 Th 等分布类似,而 Rb 的含量又最高,为此用 Rb 的分布规律来探讨该系列元素的分布规律;因 Zr、Sr、Ba 和 Zn 它们之间相关性不明显,且也未与其它元素表现出明显的相关性,为此需对它们进行单独分析。

在研究区沉积物中 Rb 元素整体表现为大夏河上游区域和黄河主河道上游区含量相对较高,最高值在研究区大夏河上游 L25 处,最低值出现在临川河近岸口 L1 处。同时,沿着大夏河水流方向,元素含量减少,沿着黄河主河道亦有减少趋势。

Zr 元素分布整体变化较复杂,表现为黄河主河道下游 L19-L21 区域含量略高,最高值在研究区黄河主河道 L21 处,最低值出现在大夏河下游 L31 处。同时,沿着河流水流方向变化复杂,没有表现出明显的规律性。

Sr 元素分布整体表现为大夏河上游区域含量略高于黄河主河道及黄河主河道上游的横剖面处,最高值在研究区大夏河上游 L25 处,最低值出现在临川河近岸口 L1 处。同时,沿着大夏河水流方向,含量有减少趋势,而沿着黄河主河道含量变化不大。

Zn 元素分布整体变化也比较复杂,表现为黄河主河道 L15-L19 区域高于黄河上游的横剖面处及大夏河区域,最高值在研究区黄河主河道的下游 L18 处,最低值出现在黄河上游的横剖面处 L5 处。同时,沿着大夏河水流方向,整体上有减少趋势,沿着黄河主河道整体上表现为先增加后减少。

Ba 元素分布整体表现为黄河上游的横剖面和黄

表 2 研究区表层沉积物元素相关系数矩阵
Table 2 Matrix of correlation coefficients of the elements in the surface sediments from the Lujiaxia Reservoir

	Cu	V	Cr	Co	Ni	Zn	Li	Rb	Sr	Cd	Pb	Be	B	Sc	Ga	As	Zr	Nb	Mo	Sn	Cs	Ba	Tl	Th	U	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂				
Cu	1																																				
V	0.98	1																																			
Cr	0.94	0.94	1																																		
Co	0.98	1	0.93	1																																	
Ni	0.95	0.98	0.94	0.98	1																																
Zn	0.59	0.58	0.46	0.58	0.52	1																															
Li	0.90	0.94	0.83	0.94	0.91	0.56	1																														
Rb	0.89	0.95	0.82	0.95	0.92	0.53	0.98	1																													
Sr	0.12	0.15	0.08	0.17	0.08	-0.05	0.27	0.25	1																												
Cd	0.87	0.91	0.81	0.90	0.89	0.52	0.91	0.89	0.17	1																											
Pb	0.83	0.87	0.76	0.88	0.84	0.49	0.94	0.93	0.29	0.86	1																										
Be	0.78	0.87	0.72	0.86	0.85	0.52	0.94	0.95	0.27	0.84	0.86	1																									
B	0.65	0.67	0.60	0.66	0.67	0.39	0.70	0.67	0.11	0.67	0.61	0.67	1																								
Sc	0.96	0.98	0.93	0.98	0.97	0.58	0.93	0.93	0.11	0.89	0.86	0.86	0.66	1																							
Ga	0.93	0.98	0.86	0.98	0.95	0.57	0.98	0.99	0.24	0.91	0.93	0.93	0.67	0.96	1																						
As	0.68	0.69	0.61	0.71	0.64	0.44	0.83	0.77	0.57	0.76	0.85	0.72	0.48	0.67	0.77	1																					
Zr	-0.23	0.31	-0.11	-0.34	-0.36	-0.26	-0.42	-0.45	-0.33	-0.37	-0.36	-0.46	-0.28	-0.30	-0.42	-0.35	1																				
Nb	0.76	0.77	0.80	0.74	0.73	0.46	0.72	0.68	0.15	0.77	0.75	0.63	0.50	0.75	0.73	0.68	-0.03	1																			
Mo	0.58	0.63	0.60	0.62	0.65	0.38	0.71	0.68	0.21	0.72	0.70	0.69	0.46	0.64	0.67	0.66	-0.38	0.71	1																		
Sn	0.90	0.94	0.88	0.94	0.92	0.53	0.96	0.95	0.19	0.89	0.93	0.88	0.69	0.94	0.96	0.76	-0.29	0.81	0.72	1																	
Cs	0.94	0.97	0.88	0.98	0.96	0.53	0.98	0.98	0.21	0.91	0.94	0.91	0.67	0.96	0.99	0.77	-0.42	0.72	0.68	0.95	1																
Ba	0.34	0.34	0.37	0.31	0.24	0.15	0.30	0.34	-0.05	0.22	0.33	0.32	0.28	0.35	0.32	0.22	0.32	0.31	0.08	0.34	0.31	1															
Tl	0.87	0.93	0.80	0.93	0.91	0.51	0.97	0.99	0.18	0.88	0.92	0.94	0.69	0.92	0.98	0.71	-0.42	0.66	0.64	0.94	0.97	0.36	1														
Th	0.81	0.83	0.83	0.80	0.75	0.44	0.79	0.79	0.13	0.78	0.80	0.73	0.52	0.80	0.80	0.67	0.13	0.82	0.56	0.84	0.79	0.57	0.79	1													
U	0.76	0.76	0.82	0.73	0.71	0.32	0.66	0.66	0.00	0.66	0.67	0.60	0.49	0.74	0.69	0.48	0.28	0.79	0.43	0.73	0.70	0.55	0.68	0.92	1												
Al ₂ O ₃	0.93	0.98	0.86	0.98	0.95	0.56	0.98	0.99	0.24	0.90	0.92	0.92	0.69	0.97	1	0.76	-0.41	0.72	0.66	0.96	0.99	0.35	0.98	0.80	0.69	1											
Fe ₂ O ₃	0.97	0.99	0.92	0.99	0.97	0.58	0.96	0.97	0.18	0.90	0.90	0.89	0.67	0.98	0.99	0.73	-0.34	0.77	0.65	0.96	0.98	0.34	0.95	0.83	0.75	0.99	1										
MgO	0.92	0.95	0.90	0.94	0.97	0.54	0.84	0.87	-0.01	0.83	0.74	0.82	0.67	0.95	0.90	0.48	-0.36	0.65	0.57	0.85	0.90	0.25	0.86	0.69	0.68	0.90	0.93	1									
CaO	0.16	0.29	0.12	0.28	0.27	0.06	0.42	0.45	0.67	0.40	0.42	0.55	0.36	0.27	0.41	0.46	-0.55	0.17	0.42	0.36	0.36	0.07	0.42	0.18	0.03	0.41	0.32	0.22	1								
Na ₂ O	-0.75	-0.82	-0.70	-0.82	-0.80	-0.50	-0.90	-0.89	-0.15	-0.87	-0.90	-0.85	-0.55	-0.78	-0.88	-0.76	0.36	-0.67	-0.69	-0.87	-0.88	-0.26	-0.90	-0.77	-0.60	-0.86	-0.85	-0.69	-0.43	1							
K ₂ O	0.87	0.94	0.81	0.93	0.92	0.52	0.96	0.99	0.19	0.88	0.90	0.95	0.70	0.93	0.98	0.71	-0.43	0.65	0.66	0.93	0.97	0.38	0.99	0.78	0.67	0.98	0.96	0.88	0.46	-0.88	1						
MnO	0.96	0.97	0.93	0.97	0.93	0.57	0.92	0.92	0.19	0.85	0.88	0.81	0.62	0.95	0.94	0.73	-0.21	0.78	0.59	0.94	0.95	0.39	0.90	0.86	0.79	0.95	0.97	0.88	0.23	-0.79	0.90	1					
TiO ₂	0.80	0.78	0.84	0.76	0.76	0.44	0.70	0.66	0.09	0.76	0.71	0.59	0.52	0.77	0.71	0.62	0.07	0.97	0.63	0.79	0.71	0.31	0.64	0.82	0.83	0.72	0.78	0.68	0.10	-0.62	0.63	0.80	1				

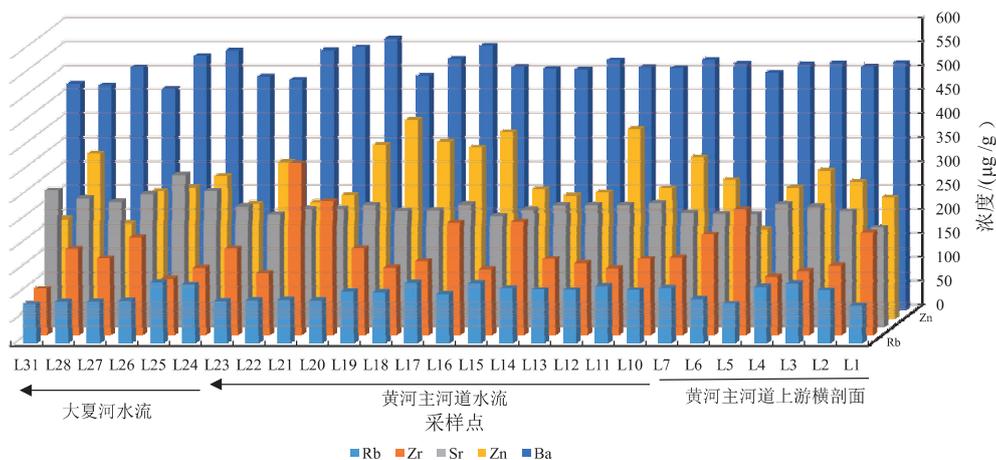


图2 各站位微量元素含量变化

注: L1-L7 为黄河主河道上游横剖面, L10-L23 为沿着黄河主河道水流的采样点, L24-L28 及 L31 为沿着大夏河水流的采样点(L8-L9 与 L10-L12、L29-L30 与 L28 位置、含量相近, 未在图中表示)。

Fig. 2 Changes in the trace element contents in individual sampling sites

河主河道区域相对高于大夏河区域; 在主河道下游 L19-L21 区域表现较高, 最高值在研究区黄河主河道的下游 L20 处, 最低值出现在黄河主河道的 L18 处。同时, 沿着大夏河水流方向没有表现出明显的规律性; 沿着黄河主河道及在黄河上游的横剖面处变化都不大。

2.3 元素分布的控制因素

因子分析方法已经被许多研究证实能够在分析沉积物元素的来源和影响元素富集的主要因素方面提供明确的信息^[18], 它是把一些具有错综复杂关系的变量归结为少数几个综合因子的一种多变量统计分析方法。在尽可能减少原始数据信息损失的前提下, 通过几个公因子代表原始的多组变量, 对原始变量进行分类, 从而反映它们之间的内在关系, 甚至还能找出某些隐藏变量^[19-21]。根据本研究因子分析前的 KMO (Kaiser-Meyer-Olkin 检验) = 0.751, Bartlett 球度检验结果显示($df = 325$, $Sig. < 0.001$), 样品数据适用于因子分析^[21]。对 31 个站位中的 25 个微量元素进行因子分析(表 3), 使用 SPSS 软件, 采用方差极大旋转的方法, 主成分提取方法, 共提取出初始特征值大于 0.6 的 3 个公因子, 代表了原始数据全部信息的 85.47% (表 4), 其中因子 1 所解释的比重最大, 达到方差的 63.20%; 公因子 2、3 分别解释了方差的 12.51% 和 9.76%, 说明在沉积物中因子 1 对各研究变量的影响占据主导地位。表 4 为经过最大方差法处理后的因子载荷结果, 说明分析结果较为理想, 足够说明所有样品的情况。

表 3 微量元素矩阵主因子载荷值

Table 3 Main factor loadings in the matrix of trace elements

元素	因子 1	因子 2	因子 3
Cu	0.95	0.11	-0.13
V	0.98	0.04	-0.11
Cr	0.91	0.23	-0.07
Co	0.98	0.00	-0.12
Ni	0.95	-0.01	-0.20
Zn	0.57	-0.05	-0.35
Li	0.98	-0.13	0.02
Rb	0.97	-0.12	-0.01
Sr	0.21	-0.49	0.76
Cd	0.93	-0.08	-0.04
Pb	0.93	-0.09	0.15
Be	0.91	-0.17	0.01
B	0.70	-0.04	-0.13
Sc	0.97	0.06	-0.14
Ga	0.99	-0.09	-0.04
As	0.79	-0.25	0.43
Zr	-0.33	0.87	0.20
Nb	0.81	0.23	0.19
Mo	0.72	-0.22	0.12
Sn	0.97	0.01	0.01
Cs	0.98	-0.08	-0.05
Ba	0.36	0.61	0.23
Tl	0.96	-0.08	-0.06
Th	0.86	0.41	0.21
U	0.76	0.57	0.13

研究区微量元素分布主要受因子 1 控制,其累计方差贡献占 63.20% (表 4)。该因子中 Cu、Cr、V、Co、Ni、Ga、Nb、Rb、Hg、Se、Pb、Be、Sc、Li、Mo、Cs、Sn、Tl、Th 与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等都呈明显正相关性(表 2),而一般认为沉积物中 Al、Fe 等常量元素为流域自然来源为主^[22]。因此,这些微量元素最主要的来源为其自身的沉积物,最开始的来源可能是黄河沿岸和临近陆地矿物岩石的自然风化剥蚀,它控制着该组元素的分布。因子 1 元素组合高值区主要分布在研究区大夏河上游区域和黄河主河道上游处(图 2),它们沉积物分别来源于黄河和大夏河的细颗粒沉积物,其元素含量沿着大夏河河流以及黄河主河道流向总体上呈现减少趋势,可能与沉积物携带微量元素运移的过程有关。黄河是世界上含沙量最大的一条河流,多年平均含沙量 $37.6\text{kg}/\text{m}^3$,年输沙量平均 16 亿吨,其径流量约为 658 亿立方米。刘家峡水库位于黄河上游,其总落差达 1300m,水库总库容量 57 亿立方米。水库河段多年平均流量 $877\text{m}^3/\text{s}$,水、沙来源不同,其入库水量主要来自干流贵德站以上与洮河李家村站以上,来水量约占入库总水量的 90%^[23]。因此,黄河水携带的巨量沙泥是刘家峡水库沉积物中微量元素最重要的来源。

因子 2 的特征元素为 Zr 和 Ba,因子 2 方差贡献占总方差贡献的 12.51%(表 4)。Zr 元素高值区主要位于黄河主河道下游区域(L19-L21),可能是由于 Zr 元素赋存于重矿物中并以碎屑态搬运,且常以锆石($ZrSO_4$)形式存在,且在粗粒级中质量分数要高于黏土粒级中^[24],因此,高值区的原因可能与下游沉积物中残留砂的锆石的含量相对较高有关^[25-26]。

表 4 沉积物主因子代表的元素组合及总方差解释

Table 4 Representative element associations of main factors and the interpretation of the total variances in the surface sediments

因子	载荷值 >0.6 的元素	方差贡献 (%)	累积贡献 (%)
因子 1	Cu、V、Cr、Ni、 Co、Ga、Rb、Cd、B、 Nb、Pb、Se、Be、Li、Sc、 Mo、Sn、Cs、Tl、U	63.20	63.20
因子 2	Zr、Ba	12.51	75.71
因子 3	Sr	9.76	85.47

沉积物中元素 Ba 主要有陆源碎屑成因和生物成因两类^[27],而 Ba 含量在黄河上游的横剖面 and 黄河主河道区域都较高,除了生物成因 Ba 外,陆源碎屑岩 Ba 可能由于河口混合作用中,以 $BaSO_4$ 的形式沉淀,被近岸水解产物吸附^[14,28],故控制研究区沉积物中 Ba 含量的最关键的因素可能是其自生沉淀的作用。而 Zr、Ba 与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等流域自然来源物质并没有明显的相关性(表 2),因此,认为该组分元素的控制因素可能与沉积物中元素的迁移和转化有关。

因子 3 方差贡献占总方差贡献的 9.76% (表 4),它的特征元素为 Sr,是因子载荷中唯一的离群元素。结合表 2 中的 Sr 与绝大多数元素正相关极弱,反映了其来源或存在形式与其它元素完全不同。Sr 高值区主要在研究区大夏河上游区域(图 2),这可能与其在在大夏河上游区域沉积物粒度较粗、且含有较多的生物碎屑有关。尽管 Sr 也会在岩石风化过程中产生,但由于其在搬运过程中主要以重碳酸盐的形式进入水溶液中^[14],与 Ca 离子类似,它们都是第 II 主族,自然界中常以正 2 价离子存在,离子半径 Sr^{2+} (1.18A) 与 Ca^{2+} (1.02A) 比较接近,在河水中易被水体生物吸收,后转变为生物的骨骼或介壳,且它常能赋存在 Ca 的矿物中,经生物作用在河底沉降^[5]。因此,研究区沉积物中的 Sr 可能主要受控于生物作用。

2.4 沉积物的矿物组成分析

对常量元素的氧化物进行因子分析,其显著性水平小于 0.005,故适用于因子分析。公因子 1 和公因子 2 累积贡献率达 90.06%,所以能反映全部数据的主要信息。在主成分投影图 3 中,常量元素可分成 3 类:第一类(I)是在公因子 1 上具高正载荷的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、MgO、 K_2O 、MnO、 TiO_2 等;一般沉积物中 Al_2O_3 的含量与微细粒的黏土矿物的含量呈明显正相关^[29,30],故 Al_2O_3 可表征沉积物中黏土矿物的含量^[30]。因此,I 类组分是沉积物可能代表蒙脱石、伊利石、高岭石等黏土矿物。同时, Al_2O_3 与 Fe_2O_3 、 K_2O 、MnO 等具有很好的正相关关系(表 2),故 I 类组分可能还是铁锰氧化物、钾长石等矿物成分的象征。第二类(II)是在公因子 1 上具高负载荷的 Na_2O ,且与所有 I 类组分呈明显负相关(表 2),一般认为其与沉积物粗粒级有关^[31,32],因此,II 类组分 Na_2O 可能代表粒度较粗的斜长石、岩屑等粗碎屑

矿物;第三类(III)是在公因子2上具有高正载荷的CaO(图3),由于黄河沉积物碳酸盐含量较高^[33],因此,它可能代表方解石、文石等碳酸盐矿物。

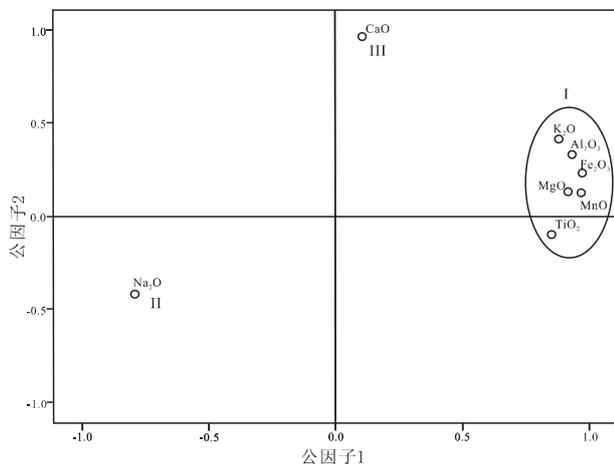


图3 刘家峡水库沉积物主量元素主成分投影图

Fig. 3 Projection map of the principal component analysis on major elements in the surface sediments from the Liujiaxia Reservoir

2.5 重金属元素含量与其它区域的比较

由表5可见,刘家峡水库表层沉积物中的重金属元素含量与珠江沉积物对比,相对非常富集的是Zn,含量达到珠江沉积物的3.5倍,相对较富集的是As和Cd,其含量是珠江沉积物的2.2倍和1.7倍,Ni与珠江的沉积物中含量相近,而其它重金属元素相对较亏损。

相对南海北部浅海而言,研究区Zn和As相对比较富集,分别是前者的4.8和5.1倍,Cd和Cu较富集,为前者的3倍和2.5倍。Ni、Cr、Pb、Co等相对略微富集,为前者的1.1~1.8倍。

与长江口外海域相比,Zn和As仍然相对比较富集,分别是前者的4.4和5.2倍,其余元素与研究区的比较,其富集规律和珠江沉积物的相似。通过

对比发现,研究区的Zn和As含量都相对比较高,表明它们可能对刘家峡水库造成污染,而其它元素的含量都略高于或与上述地区相当,说明人类活动给刘家峡水库带来的环境压力还是相当有限的。

与黄河口的相比,除Co外,Pb、Ni、Cu比研究区高出60%以上。主要原因可能是黄河两岸碎屑及陆地岩石风化后的产物会携带元素随水流运移,在河流入海时,变宽的河道、变慢的流速及淡咸水间所产生的物理化学过程等使大量微量元素沉积到河口的沉积物中,从而造成其微量元素的相对富集^[5]。

研究区微量元素中涉及有多种有害的重金属元素,而判断现代沉积物是否污染常和全球页岩中元素含量均值进行对比^[5],因此,通过简单的对比发现(表5),研究区的Zn和As的含量都超出页岩均值的两倍左右,Pb也超出了17%,其余元素则小于页岩均值,这说明刘家峡水库的Zn和As可能造成了重金属的污染,希望引起重视并进行进一步的研究。

3 结论

(1) 研究区表层沉积物中Sr、Zn、Zr和Ba的含量平均值超过了170 μg/g,Cd、Mo和Tl的含量平均值都在1 μg/g以下,其它元素含量平均值则在2.01~104.34 μg/g之间。

(2) 微量元素的来源可由3个主成分来反映,其贡献率分别为63.20%、12.51%和9.76%。其中Cu、V、Ni、Cr、Co、Rb、Ga、Nb、Hg、Pb、Se、Be、Sc、Li、Mo、Sn、Cs、Tl、Th和U主要受第一主成分控制,即矿物岩石的自然风化剥蚀释放;Zr和Ba主要受第二主成分控制,即河流沉积物中元素的迁移和转化;Sr主要受第三主成分控制,即生物成因。

表5 刘家峡水库沉积物重金属和其他区域含量的对比

Table 5 Comparison of heavy metallic element contents in the sediments from the Liujiaxia Reservoir and other places

	Co	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn	As	Cd
本研究均值	13.65	32.41	34.31	23.41	77.78	293.7	37.01	0.15
珠江沉积物 ^[34]	18	38	35	30	86	85	17	0.09
南海北部浅海 ^[34]	9	13	20	19	53	61	7.2	0.05
长江口外海域 ^[14]	13.5	15.1	28.6	22.5	66.8	67.4	7.08	0.07
黄河口 ^[35]	9.84	53.45	58.53	40.72	-	-	-	-
全球页岩均值 ^[36]	19	45	68	20	90	95	13	0.3

(3) 刘家峡水库沉积物中 Zn 和 As 都在不同程度上较珠江沉积物、南海北部浅海沉积物和长江口外海域更富集。而且,其含量远超过了全球页岩平均值,需引起重视并进行进一步重金属元素的深入研究。

参考文献:

- [1] 胡国成,许振成,赵学敏,等.高州水库表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价[J].环境科学研究,2011,08:949-957.
- [2] 余杨,王雨春,周怀东,等.三峡库区蓄水初期大宁河鱼类重金属污染特征[J].生态学报,2013,32(7):1870-1876.
- [3] 杜臣昌,刘恩峰,羊向东,等.巢湖沉积物重金属富集特征与人为污染评价[J].湖泊科学,2012,24(1):59-66.
- [4] 林秋奇,韩博平.水库生态系统特征研究及其在水库水质管理中的应用[J].生态学报,2001,21(6):1034-1040.
- [5] 甘华阳,梁开,郑志昌.珠江口表层沉积物中微量元素地球化学[J].海洋地质与第四纪地质,2010,04:131-139.
- [6] 高冰,于秋颖,贾彦彬,等.2009-2011年黄河包头段水中微量元素调查[J].环境与健康杂志,2012,29(4):347-349.
- [7] 杨守业,李从先.长江与黄河沉积物元素组成及地质背景[J].海洋地质与第四纪地质,1999,19(2):19-26.
- [8] 刘明,范德江.长江、黄河入海沉积物中元素组成的对比[J].海洋科学进展,2009,27(1):42-50.
- [9] 陈启林,李相博,汤桦.民和盆地侏罗系沉积演化特征及勘探潜力[J].甘肃地质学报,2005,14(1):65-70.
- [10] 李麒麟,颌贵琴,周玲琦,等.兰州-民和盆地河口群层序地层格架特征及盆地演化[J].沉积与特提斯地质,2002,22(4):73-78.
- [11] 叶留生.甘青间民和盆地的河口群[J].地层学杂志,1980,4(2):96-105.
- [12] 张海峰,林启祥,张智勇,等.兰州-民和盆地地下白垩统河口群沉积序列及沉积相研究[J].地质科技情报,2003,22(4):21-26.
- [13] 陈军,柳永清,旷红伟,等.兰州-民和盆地地下白垩统河口群沉积特征及盆地分析[J].地质通报,2013,32(2):488-501.
- [14] 蓝先洪,张志殉,李日辉,等.长江口外海域表层沉积物微量元素地球化学特征[J].现代地质,2011,25(6):1066-1076.
- [15] 朱伟,边博,阮爱东.镇江城市道路沉积物中重金属污染的来源分析[J].环境科学,2007,28(7):1584-1589.
- [16] Robertson D J, Taylor K G, Hoon S R. Geochemical and mineral magnetic characterisation of urban sediment particulates, Manchester, UK [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(2): 269-282.
- [17] 林春野,何孟常,李艳霞,等.松花江沉积物金属元素含量、污染及地球化学特征[J].环境科学,2008,29(8):2123-2130.
- [18] Hu B Q, Cui R Y, Li J, et al. Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 76(1-2): 400-405.
- [19] Tripathi V S. Factor analysis in geochemical exploration [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1979, 11(3): 263-275.
- [20] Gramowska H, Krzyzaniak I, Baralkiewicz D, et al. Environmental applications of ICP-MS for simultaneous determination of trace elements and statistical data analysis [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 160(1/2/3/4): 479-490.
- [21] 张文彤. SPSS 统计分析高级教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 218-220.
- [22] 杜臣昌, 刘恩峰, 羊向东, 等. 巢湖沉积物重金属富集特征与人为污染评价 [J]. 湖泊科学, 2012, 24(1): 59-66.
- [23] 郭家麟. 刘家峡水库泥沙淤积形态分析 [J]. 人民黄河, 2011, 33(1): 20-21.
- [24] 杨守业, 李从先. 元素地球化学特征的多元统计方法研究—长江与黄河沉积物元素地球化学研究 [J]. 矿物岩石, 1999, (1): 63-67.
- [25] 陈绍谋, 梁美桃, 吴必豪, 等. 南海表层沉积物的地球化学研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, (1): 17-19.
- [26] 杨子庚. 海洋地质学 [M]. 济南: 山东教育出版社, 2004. 1-469.
- [27] 蔡志强, 邱燕, 彭学超, 等. 南海西南海域表层沉积物中微量元素 Ba 的地球化学特征 [J]. 现代地质, 2010, 24(3): 560-569.
- [28] 南京大学地质系. 地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1979. 1-514.
- [29] 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 等. 湘江入湖河段沉积物重金属污染及其 Pb 同位素地球化学示踪 [J]. 地质学报, 2011, 85(2): 282-299.
- [30] Sensarma S, Rajamani V, Tripathi J K. Petrography and geochemical characteristics of the sediments of the small River Hemavati, Southern India: Implications for provenance and weathering processes [J]. Sedimentary Geology, 2008, 205(3/4): 111-125.
- [31] 鲍志诚, 彭渤, 徐婧喆, 等. 湘江入湖河段沉积物主元素组成对重金属污染的指示 [J]. 地球化学, 2012, 41(6): 545-558.
- [32] 何梦颖, 郑洪波, 黄湘通, 等. 长江流域沉积物黏土矿物组合特征及物源指示意义 [J]. 沉积学报, 2011, 29(3): 544-551.
- [33] 韩桂荣, 刘玉海. 黄河口海区沉积物柱样中碳酸盐组分 [J]. 海洋与湖沼, 1993, 24(5): 456-466.
- [34] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [35] 赵其渊, 李家丰, 丁红, 等. 黄河口沉积物微量元素的多元统计分析 [J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 1985, (1): 169-178.
- [36] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust [J]. Geological Society of America Bulletin, 1961, 72(2): 175-192.

Trace element geochemistry of the surface sediments in the Liujiaxia Reservoir, Gansu

WANG Jian-feng^{1,2,3}, LEI Tian-zhu¹, ZHANG Sheng-yin¹, ZHANG Xi-long^{1,2}, CHEN Wen-lei^{1,2}, FAN Hai-long

(1. *Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 3. *Earthquake Administration of Heilongjiang Province, Harbin 150090, Heilongjiang, China*)

Abstract: The concentration, correlation, spatial distribution, controlling factor and source of 25 trace elements in the surface sediments from the Liujiaxia Reservoir, Gansu are analyzed by using the multivariate statistical method. The mean contents of the elements Sr, Zn, Zr and Ba are higher than 170 $\mu\text{g/g}$, while the values of the elements Cd, Mo and Tl are lower than 1 $\mu\text{g/g}$ in the surface sediments from the Liujiaxia Reservoir. The values of other analyzed elements lie within the range of 2.01-104.34 $\mu\text{g/g}$. Evident correlation and similar distribution exist among the elements Cu, V, Co, Cr, Ni, Rb, Li, Cd, Be, Pb, Sc, As, Ga, Nb, Sn, Cs, Tl, Th and Al_2O_3 . Factor analysis shows that the trace elements in the Liujiaxia Reservoir are divided into three main sources in the following. The distribution of the first component elements is controlled by the weathering and erosion of the natural minerals and rocks, and their contribution rate is 63.20%. The Zr and Ba distribution of the second component elements are mainly affected by the migration and transformation of the elements in the fluvial sediments, and their contribution rate is 12.51%. The Sr distribution of the third component elements is mainly controlled by the biogenic origin, and their contribution rate is 9.76%. In addition, the contents of the elements Zn and As in the heavy metallic elements in the study area are much higher than the average values of the global shales, which is worth further study in the future.

Key words: trace element; content; factor analysis; surface sediments; Liujiaxia Reservoir