J. Lake Sci.(湖泊科学), 2008, **20**(4): 486-491
http://www.jlakes.org. E-mail: jlakes@niglas.ac.cn
©2008 by *Journal of Lake Sciences*

云南属都湖沉积物金属元素地球化学*

姚　远[1,2], 张恩楼[1], 沈　吉[1], 蒋庆丰[1]
(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)
(2: 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘　要: 通过对属都湖短岩芯 Esdr1 重金属元素的分析, 结合沉积物粒度、流域降水和人类活动资料, 讨论属都湖沉积物金属元素地球化学变化特征. 结果表明, 沉积物中 Al、Mg、Co、Zn、Cr、Ti、V、Cu、Ni 等元素含量变化与粘土含量、夏季降水量显著相关, 降水导致的流域侵蚀强弱变化是影响元素含量变化的主要因素. 元素 Pb 含量从岩芯底部到顶部总体呈上升趋势, 25–17.5cm 沉积物中 Pb 含量较稳定主要为自然侵蚀过程控制; 17.5–10.5cm 沉积物中 Pb 含量迅速增加后逐渐降低推测为 20 世纪 50 年代湖区附近矿山开采产生的粉尘沉降的影响; 10.5–0cm Pb 含量逐渐增加, 80 年代以后大气中 Pb 含量上升, Pb 在流域的干湿沉降应是岩芯上部 Pb 含量升高的原因. 在氧化还原作用下沉积物中 Fe、Mn 易在沉积物—水界面发生再迁移, 25–7.5cm 沉积物中的 Fe、Mn 含量变化特征为沉积后再迁移作用的结果; 7.5–0cm Fe 和 Mn 含量明显上升, 夏季降水量增加导致流域侵蚀增强和土壤的潜育化可能是岩芯上部 Fe、Mn 含量显著上升的原因.
关键词: 金属元素; 聚类分析; 湖泊沉积; 流域侵蚀; 大气铅污染; 属都湖

Metals geochemistry of the sediments of Lake Shudu, Yunnan Province

YAO Yuan[1,2], ZHANG Enlou[1], SHEN Ji[1] & JIANG Qingfeng[1]
(1: *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008, *P.R.China*)
(2: *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *P.R.China*)

Abstract: Metal profiles of short sediment cores were drilled from Lake Shudu located in Xianggelila County, northwestern Yunnan Province. Core samples were dated by measuring anthropogenic ^{137}Cs. Cluster analysis showed that metals in the core sediments were divided into two groups. The first group of metals (Al, Mg, Co, Zn, Cr, Ti, V, Cu, Ni) has similar concentration profiles to that of clay concentration. Metal concentrations are low at 25–10.25cm and increase towards the surface. The first group metal concentrations are mainly influenced by summer precipitation. The second group metal has different features: at the bottom of the core Pb concentration is low and increase upwards. Pb concentration at 17.5–10cm quickly increased and gradually reduced due to mining activities nearby the lake in the 1950s. High Pb concentration at 10–0cm can be interpreted as air pollution produced by coal and oil combustion after 1986. Concentrations of Fe and Mn at 25–7.5cm are likely caused by remobilization at the sediment-water interface after sedimentation. Fe and Mn concentration at 7.5–0cm significantly increased. Increasing precipitation between 1986 and 2005 resulted in strong erosion and soil gleying within the catchment which maybe the reason of high concentrations of Mn and Fe at the top of the core.
Keywords: Metal elements; cluster analysis; lake sediment; catchments erosion; air pollution; Lake Shudu

湖泊为流域物质迁移归宿地, 其沉积物记录了流域自然环境、人类活动、湖泊演化等丰富的信息, 通过对湖泊沉积物物理、化学和生物等指标的研究, 可以重建流域侵蚀、人类活动历史及其湖泊演化过程[1].

* 国家自然科学基金项目(40402015)、国家自然科学重点基金项目(40331003)和国家杰出青年基金项目(40625007)联合资助. 2007–05–18收稿; 2007–06–21收修改稿. 姚远, 男, 1977年生, 博士研究生; E-mail: yyao@niglas.ac.cn.

云贵地区湖泊多为构造断陷成因, 通常具有流域和湖区面积较小、高山深湖等特点, 是研究区域自然环境演化和人类活动历史的良好场所. 属都湖为典型构造断陷湖, 位于云南香格里拉县东北部, 海拔3705m, 面积1.1km^2, 最大水深为8m, 汇水面积为10km^2, 主要补给来自湖区西北角和东南角的两条河流, 湖区多年平均降水量 970mm. 湖区周围山地主要的土壤类型为暗棕壤, 地表出露的基岩多为云母片岩夹杂结晶灰岩. 主要的植被类型为乔木(高山柳、冷杉等)、灌木和草地[2].

1 采样与分析

2006年5月, 在湖区最深处(8m)采用重力采样器采集岩芯Esdr1, 长度为25cm, 沉积柱界面清晰, 未受扰动, 野外以0.5cm间隔分样, 将样品置于密封塑料袋中, 带回实验室进行分析测试. 属都湖地理位置及钻孔位置见图1.

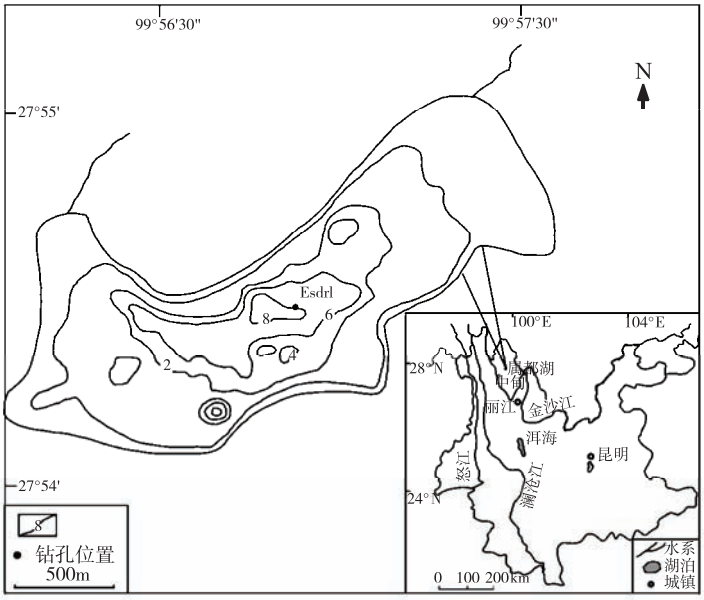


图1 属都湖地理位置及钻孔位置

Fig.1 The location of Lake Shudu and core site

沉积物定年的^{137}Cs采用美国EG & G Ortec公司生产的高纯锗井型γ谱仪测定. 金属元素含量采用ICP-AES测定. 粒度分析采用英国MALVERN公司生产的Mastersizer2000激光粒度仪完成. 实验均在中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊沉积与环境开放实验室完成.

2 结果与讨论

2.1 年代标尺建立

^{137}Cs 是人类核试验释放的放射性物质, 通过干湿沉降返回地表, 在降水作用下最终汇聚到水体中, ^{137}Cs被粘土吸附沉积后相对固定, 沉积物中^{137}Cs峰值对应于特定的核试验时间因而具有时标意义[3].

在我国湖泊沉积岩芯的^{137}Cs剖面一般可以给出三个显著的年代标志, 即1952年、1963年和1986年. 云贵地区的部分湖泊沉积物还可识别出 1975 年的辅助时标[4-5]. 而来源于切尔诺贝利事故产生的峰值, 即1986年时标, 在我国北部明显较南方易辨别[6-9].

最底部开始出现^{137}Cs蓄积的18.25cm应为核试验开始的1952年; 而在深度为15.5cm左右, 由于沉积后的核素迁移, ^{137}Cs表现为宽峰, 选取比活度最高的15.25cm对应1963年的核试验高峰期; 12.75cm对

应1975年核试验; 10.25cm的峰值对应1986年的切尔诺贝利核泄漏事件(图2). 沉积年代采用内插外推法, 岩芯底部对应于20世纪20年代末. 1952–1986年, 沉积速率比较稳定, 1986 年以后湖泊沉积速率明显加快(图 2). 器测资料显示 80 年代后期中甸地区年降水量增加, 加之人类活动增强, 流域植被遭破坏, 更多的泥沙被带入湖泊; 同时出口处修建的水坝使得湖泊中更多的悬浮物在湖泊中沉积下来, 这应是 80 年代后期湖泊沉积速率明显加快的原因.

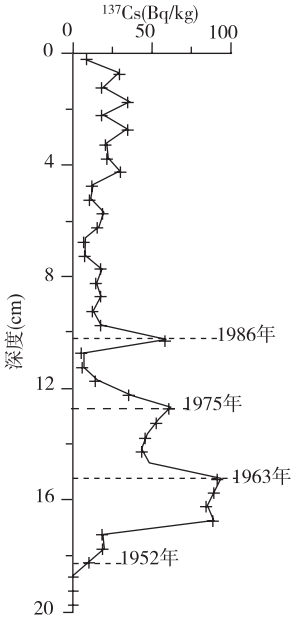


图 2 属都湖岩芯 Esdr1 ^{137}Cs 垂直分布

Fig.2 ^{137}Cs activity in the sediments of core Esdr1

2.2 金属元素分析

流域基岩、土壤在经历风化、侵蚀和搬运等作用后进入湖区沉积, 沉积物元素特征一般受控于母岩类型、气候和沉积环境等诸多因素, 同时随着人类活动影响的范围和强度不断增加, 沉积物元素变化特征为自然过程叠加人类活动影响的结果. 本文分析的12种金属元素, 其中主要的造岩矿物元素有Al、Mg、Fe、Ti等; 微量元素有Co、Zn、Cr、V、Cu、Ni、Mn、Pb. 影响元素迁移能力的主要因素: 元素自身的原子和离子特征; 含该元素的矿物抗风化能力; 介质的pH和Eh; 生物及气候条件等. 在表生地球过程中, 通常Mg的迁移能力较强; Fe、Al迁移弱; 而Co、Zn、Cr、V、Cu、Ni、Mn、Pb、Ti迁移能力居中. 聚类分析是按照对象的定性或定量特征将其分组归类的一种现代统计方法, 在研究沉积物物源、湖泊重金属污染等方面得到广泛应用[10-11]. 对Esdr1沉积物重金属元素分析结果做聚类分析, 将金属元素分为两类(图3).

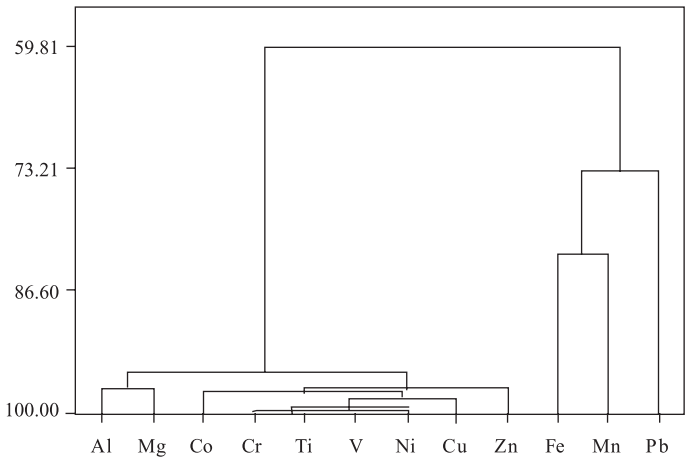


图3 沉积柱金属元素聚类分析

Fig.3 Cluster analysis of the metal elements in the sediment core

第一类元素(Co、Zn、Cr、Ti、V、Cu、Ni、Al、Mg)含量在沉积柱状剖面上变化特征相似, 有较好的一致性(图 4). 岩芯剖面 25–17.5cm, 元素含量均为剖面最高值; 17.5cm, 曲线出现拐点, 元素含量快速下降, 17.5–10.5cm 含量缓慢下降至剖面最低; 10.5–4.5cm, 元素含量逐渐上升; 4.5–0cm, 元素含量较稳定, 保持在相对高值.

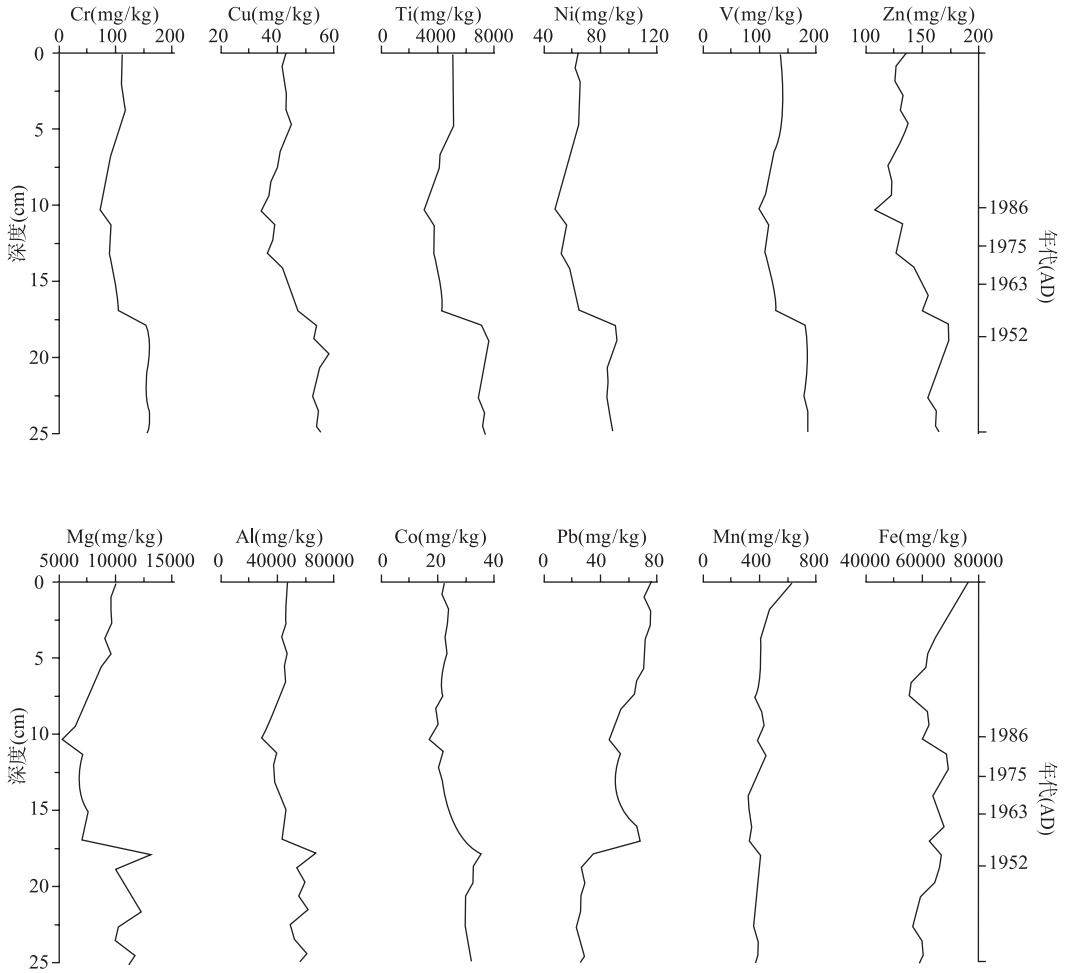


图 4　Esdr1 岩芯中金属含量变化

Fig.4　Metal concentrations in Core Esdr1

由于收集到的降水资料仅为 1958–2002 年, 因此元素、粒度及夏季降水量的对比选择在该时间段. 图 5 为沉积物中第一类元素中部分元素与粘土、砂含量及流域夏季降水量变化特征. 深度 17.5–10.5cm(1983–1958 年)降水量从相对丰沛到逐渐降低, 在 1983 年夏季降水仅为 334.4mm, 明显低于 1958–2002 年以来的夏季降水量平均值(515.4mm). 沉积物中的元素含量也有相似变化, 元素含量逐渐降低, 在降水达最低时期, 沉积物中元素和粘土含量也为剖面的最低值. 1983–2002 年夏季降水量逐渐增加, 沉积物中的粘土含量也略有增加, 元素含量上升. 第一类元素中典型元素与粘土含量(<2μm)、夏季降水量曲线变化特征相似, 相关性好.

通常降水的波动导致湖泊水动力条件的改变, 进而影响湖泊沉积物粒度特征. 中甸地区气候主要受西南季风和南支西风急流的交替控制. 11 月–次年 5 月, 受干暖的南支西风急流控制, 降水量仅占全年降水量的 20%, 形成干季; 6–10 月, 受西南暖湿气流影响, 阴雨天气多, 雨量占全年雨量的 80%, 形成湿季[2]. 因此可以认为该地区降水主要集中在夏季, 降水量大、频率高, 径流发育, 流域物质被冲蚀入湖沉积的时间应主要集中在该段时期. 通常降水量增加, 湖泊面积扩张, 泥沙需要搬运更远的距离, 湖心沉积物粒度变细, 反之, 粒度变粗. 因此夏季降水与沉积物中粘土含量变化一致. 研究表明自然状态下沉积物中金属元素含量与沉积物中粘土或粉砂含量呈正相关[12-13]. 天然水体中悬浮粘土颗粒具有很大的比表面积

和很强的亲和力, 能与金属离子发生吸附、络合、螯合等作用, 聚集成大的颗粒后沉降, 沉积物粒径越小, 比表面积越大, 与水接触面积大, 结合力越强, 因此很多金属元素易在细颗粒沉积物中富集[14-15].

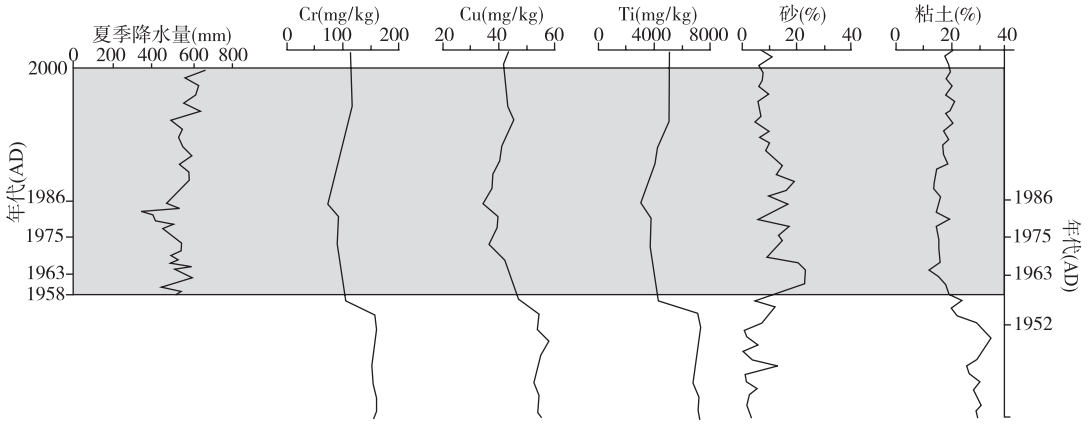


图 5 岩芯沉积物粒度、重金属元素与流域夏季降水量对比

Fig.5 Grain-size, metal concentrations in Core Esdr1 and summer precipitations in Shudu region

总体而言, 第一类元素主要受控于流域的地表侵蚀作用过程. 降水导致的流域侵蚀强弱变化是影响沉积物元素含量高低的主要因素.

第二类元素(Fe, Mn, Pb)的曲线变化特征与第一类元素明显不同(图 4). 从剖面的底部至顶部, 元素含量波动变化, 但总体呈明显的上升趋势.

沉积物中 Pb 含量变化特征: 25–17.5cm, 元素含量为剖面最低; 在 17.5cm 左右有突变, 含量显著上升, 从约 25mg/kg 快速增加到 60mg/kg; 17.5–0cm, 元素含量经历了缓慢下降而后逐渐上升的过程, Pb 含量相对较高. 在柱状剖面 17.5cm 左右, 沉积物中第一类元素含量显著下降, 应是流域水热条件变化影响流域侵蚀强度的结果. 在自然过程下, Pb 在地表作用过程中与其他金属元素性质相似, Pb 含量应为下降, 而实际上 Pb 含量显著上升意味着有其他因素的影响. 格咱铜矿位于属都湖北部约 4km(在属都湖流域之外), 铜矿储量约 24.7×10^4 t, 主要伴生金属 Mo、Au、Pb. 据中甸县志记载[2], 20 世纪 50 年代, 中甸县政府投资开办格咱铜矿, 建冶炼炉 6 座, 共生产粗铜 38.85t, 后由于资金和矿石品质等原因, 矿山亏损, 于 50 年代末停办. 在开采和冶炼矿石的过程中, 通常会有含金属元素的粉尘颗粒排放进入大气, 在风力作用下在一定范围内扩散沉降, 属都湖流域距离矿区近, 应有部分粉尘颗粒沉降到湖泊水体和流域土壤表面, 在径流作用下, 在湖泊中富集. Pb 为矿石中主要的伴生金属, 而且铅易被细小颗粒吸附随风扩散. 在 16.5cm(1960 年)沉积物中的 Pb 含量达到最高, 而后沉积物中的 Pb 含量降低, 与矿山开采和关闭的时间大致吻合, 推测沉积物中的 Pb 含量突变是 50 年代开采矿区引起含 Pb 的粉尘颗粒在流域沉降所致. 矿石的主要成分铜在冶炼过程中也应有部分进入粉尘中, 沉积物中 Cu 含量变化特征与 Pb 明显不同. 前人研究表明[16-17], 大气粉尘中金属类型、含量与悬浮的固体颗粒物大小密切相关, 颗粒物中 Pb 主要富含于 <2.5μm 的细颗粒中, 而 Cu 多在>2.5μm 的颗粒中富集, 粉尘颗粒小在风力作用下搬运的距离较远, 这可能是沉积物中 Cu 和 Pb 含量变化特征差异的原因之一. 而且在表生地球化学作用过程中, 铅的迁移活性强于铜. 更多的原因有待进一步研究.

17.5cm 至岩芯顶部, 沉积物中 Pb 含量先略有下降后上升, 但总体高于开始阶段的(25–17.5cm)Pb 含量. 矿石开采冶炼导致含 Pb 的粉尘在流域土壤的沉降, 在降水的作用下陆续被冲蚀带入湖区沉积, 土壤中的 Pb 含量逐渐减少, 这可能为 17.5–10cm 沉积物中 Pb 含量逐渐降低的原因. 10cm 至岩芯顶部沉积物中 Pb 含量逐渐升高, 可能为 20 世纪 80 年代以后大气中 Pb 含量上升所致. 众多研究表明, 20 世纪 80 年代以后随着经济发展, 工业和民用消费的汽油和煤的数量大幅增加, 大量含 Pb 的废气排放进入大气, 导致大

气中 Pb 含量显著升高[18-19]. 大气污染物的扩散范围较大, 随大气环流可扩散到较大的区域乃至全球. 大气中的 Pb 最终会以干湿沉降形式直接或间接(土壤侵蚀)进入水体, 导致现代沉积物中 Pb 含量升高.

锰和铁为氧化还原敏感元素, 铁锰氧化物都具有吸附性能, 还原产物都易溶解, 有类似的地球化学性质[20]. 通常浅水环境中, 氧气充足, Fe的主要存在形式为$Fe(OH)^{2+}$, 在缺氧或氧气不充足的深水条件下, 铁以Fe^{2+}形式为主. 氧化—还原界面是一个以氧化还原化学指标作判据的化学界面, 为湖泊环境系统中一个空间位置非稳定的界面. 有机质的生物氧化作用是一个决定性因素. 微生物参与的氧化作用控制着沉积物—水界面物质转换和循环, 影响着氧化—还原界面中的消化反消化作用和铁—锰循环过程的季节性变化. 流域土壤岩石中的铁锰元素, 在降水作用下, 粘土吸附或碎屑物形式带入湖区沉积. 在湖泊水深变化、有机质的生物氧化等复杂的作用下, 湖泊的氧化还原界面发生改变, 导致沉积物中的铁锰向水土界面迁移. 元素含量曲线图显示Fe和Mn含量底部至7.5cm变化特征与其他元素有较大差别, 应为沉积后在沉积物—水界面再迁移作用所致. 自7.5cm至岩芯顶部Fe和Mn含量明显上升, 特别是铁含量有显著升高. 对流域土壤样品分析表明, 相比其他元素流域土壤中Mn元素含量相对较高(平均为678mg/kg), 铁含量平均值则达40771mg/kg. 20世纪80年代以来夏季降水量增加, 流域径流发育侵蚀增加, 同时土壤层相对浸润, 土壤潜育化程度增强, 在缺氧状态, 由嫌气微生物进行分解有机质的同时, 高价铁和锰被部分还原为流动性强的低价铁、锰, 极易流失(图5). 流域土壤中Mn、Fe含量较高, 夏季降水量增加导致流域侵蚀增强和土壤的潜育化可能是岩芯上部Fe、Mn含量显著上升的原因.

3 参考文献

[1] 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.

[2] 段志诚. 中甸县志. 云南: 云南民族出版社, 1997: 80-85.

[3] 张　燕, 潘少明, 彭补拙等. 用^{137}Cs计年法确定湖泊沉积物沉积速率研究进展. 地球科学进展, 2005, **20**(6): 671-678.

[4] 徐经意, 万国江, 王长生等. 云南省泸沽湖、洱海现代沉积物中^{210}Pb、^{137}Cs的垂直分布及其计年. 湖泊科学, 1999, **11**(2): 110-116.

[5] 万国江. 现代沉积年分辨的^{137}Cs计年——以云南洱海和贵州红枫湖为例. 第四纪研究, 1999, (1): 73-80.

[6] Dominik J, Burrus D, Vernet JP. Transport of environmental radionuclides in an alpine watershed. *Earth Plan Sci Lett*, 1987, **84**: 165-180.

[7] Appleby PG. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: William ML, Smol JP eds. Tracking environmental change using lake sediments Volume 1: basin analysis, coring, and chronological techniques. Kluwer: Kluwer Academic Publishers, 2004: 171-203.

[8] 项　亮. ^{137}Cs湖泊沉积年代学方法应用的局限——以Crawford湖为例. 湖泊科学, 1995, **7**(4): 307-313.

[9] 项　亮, 吴瑞金, 吉　磊. ^{137}Cs和^{241}Am在滇池、剑湖沉积孔柱中的蓄积分布及时标意义. 湖泊科学, 1996, **8**(1): 27-34.

[10] 杨丽原, 沈　吉, 张祖陆等. 近四十年来山东南四湖环境演化的元素地球化学记录. 地球化学, 2003, **32**(5): 453-460.

[11] 盛继超, 刘建华, 祁士华等. 梁子湖近代沉积物重金属含量研究初探. 安全与环境工程, 2004, **11**(4): 9-13.

[12] 刘恩峰, 沈　吉, 朱育新. 西太湖沉积物污染的地球化学记录及对比研究. 地理科学, 2005, **25**(1): 102-107.

[13] Howari FM. Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg, and Pb in the Jordan and Yarmouk River sediment in relation to their physicochemical proper ties and sequential extraction characterization. *Water Air & Soil Pollution*, 2001, **132**: 43-59.

[14] 陈静生, 陶　澎, 邓宝山等. 水环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1987: 178-198.

[15] 闫百兴, 何　岩. 汉水沉积物中元素的地球化学特征. 地理科学, 1996, **16**(4): 312-316.

[16] 王淑兰, 柴发合, 杨天行. 北京市不同尺度大气颗粒物元素组成的特征分析. 环境科学研究, 2002, **15**(4): 10-12.

[17] 贺小春, 董发勤. 大气粉尘中的矿物及其环境健康效益研究进展. 岩石矿物学杂志, 2005, **24**(4): 349-354.

[18] Evans RD, Rigler FH. Calculation of the total anthropogenic lead in sediments of a rural on tario lake. *Environ Sci Techno*, 1980, **14**(1): 216-218.

[19] 雏昆利, 王斗虎, 谭建安等. 西安市燃煤中铅的排放量及其环境效应. 环境科学, 2002, **23**(1): 123-125.

[20] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵等. 湖泊沉积物中微量金属二次迁移过程中微生物作用的实验研究. 湖泊科学, 2006, **18**(1): 49-56.