拟刊于 V.67 No.2

湘江下游河床沉积物元素地球化学背景值估算

赵亚方[1,2],彭渤[1,2],方小红[1,3],邬思成[1,2],刘静[1,2],陈丹婷[1,2],戴亚南[1,2]

1)湖南师范大学资源与环境科学学院,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,长沙,410081;
3)衡阳师范学院城市与旅游学院,湖南衡阳,421000

内容提要:本研究对湘江下游河床沉积物进行了元素地球化学分析,在认识沉积物元素地球化学特征、甄别人为源与自然源重金属的基础上,估算了沉积物的元素地球化学背景值。结果表明:SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、K_2O 等主量元素及 V、Co、Cr、Ba、Sc、U、Sr、Ga、Ge、Rb、Nb、Y、REE 等微量元素在沉积物中含量变化相对稳定(C_v < 0.2),分布相对均匀,且富集不明显(EF < 2.0,Sr 明显亏损)。而 MnO、MgO、CaO、Na_2O、P_2O_5 等主量元素,及 Cd、Mn、Cu、Pb、Zn 等重金属在沉积物中含量变化大(C_v > 0.25),分布极不均匀,且沉积物中重金属明显富集(EF > 2.0)。主成分及 Pearson 线性相关性分析显示,沉积物中不明显富集的微量元素主要赋存于难溶硅酸盐矿物相中,为自然源元素。而沉积物中显著富集的重金属主要赋存于铁—锰氧化物等矿物相中,为有人为源叠加的元素。故针对不同来源特征的元素用不同的方法进行了背景值计算,求得沉积物中 47 个元素的背景值。再利用元素比值等方法对所得背景值进行检验。结果表明,本文得到的湘江沉积物元素背景值合理,可用作流域沉积物重金属污染评价参考。

关键词:自然源;人为源;元素背景值;河床沉积物;湘江

河流沉积物是重要的环境介质。河流沉积物元素组成既受自然过程(如源岩岩性、风化作用、水动力分选等)的控制,又受各种人为作用(如采矿、冶炼、农业施肥等)的影响(彭渤等,2011;Machado et al.,2016;Yan Yu et al.,2019)。研究人为作用背景下河流沉积物的元素地球化学背景值,对于沉积物重金属污染评价等,具有重要的理论意义和实际应用价值。

沉积物元素背景值的确定多采用地球化学法和统计分析进行(钱杏珍等,1988;Reimann et al.,2005;Bábek et al.,2015;Birch,2017)。地球化学法要取得未受人为活动影响的沉积物样品来分析并计算元素的背景值,然而在人为活动强度大、影响深刻的背景下,难以取得理想的样品,故此法不常用(Reimann et al.,1999,2005;Hernández-Crespo et al.,2015;Birch,2017;Yan Yu et al.,2019)。统计分析法则是用数理统计分析的方法处理元素地球化学分析结果,剔除元素含量的异常值,来计算元素的背景值(Zglobicki et al.,2011;Mali et al.,2015)。线性回归分析(Matschullat et al.,2000;Reimann et al.,2005;曹峰等,2010;Karim et al.,2015;Xu Gang et al.,2016)、2σ 迭代分析(李淑媛,1994;Esmaeili et al.,2014;成杭新等,2014)、局部富集因子计算(Tukey,1977;Reimann et al.,2005;Fernandes et al.,,2018;田嘉禹等,2019;韦彬等,2019)、CDF 曲线(Birch,2017;Yan Yu et al.,2019)、最大似然估计(Matschullat et al.,2000;Rodríguez et al.,2006)等是用于剔除元素异常值的常用方法。但不同的方法因为对样本的要求不一、处理方法不同而得到不同的结果(Esmaeili et al.,2015;Karim et al.,2015;Xu Gang et al.,2016)。因此,常对同一批数据采用多种方法来计算处理,在对各种方法所得结果进行相互验证基础上,求得较合理的、符合客观实际的元素背景值。

湘江是我国重金属污染最严重的河流之一(童霆,2005;彭渤等,2011)。已有研究对其沉积物重金

注:本文为湖南省一流学科(地理学)建设项目、湖南省高校科技创新团队支持计划项目(2014)和国家自然科学基金资助项目(编号:41073095)的成果。
收稿日期:2020-09-08;改回日期:2020-12-06;网络首发:2021-01-20;责任编辑:章雨旭。Doi:
作者简介:赵亚方,女,1995 年生,硕士研究生,自然地理学专业;通讯地址:410081,长沙市岳麓区麓山路 36 号;Email:zyf00326@163.com。
通讯作者:彭渤,男,1965 年生,教授,主要从事环境地球化学研究;Email:pengbo@hunnu.edu.cn。

属污染从污染程度评价(张立成等,1983;Mao Longjiang et al.,2013;匡晓亮等,2016;Chai Liyuan et al.,2016)、重金属活性(Han Chaonan et al.,2014;肖瑶等,2017)、污染源分析(彭渤等,2011;Liu Jinjun et al.,2016;Liu Hui et al.,2017;谢伟城等,2017;Fang Xiaohong et al.,2019)、元素地球化学分析(鲍志诚等,2012;杨霞等,2016)等很多方面进行了大量研究。但不同的研究对沉积物重金属污染特征得到不同的结果和认识。如对沉积物 Cd 污染的认识,因参照 0.1 μg/g(张立成等,1983)、0.6 μg/g(刘汉元等,1984)、0.23 μg/g(童霆,2005)、0.33 μg/g(彭渤等,2011;Fang Xiaohong et al., 2019)等不同的背景值进行评价,得到完全不同的评价结果(曾北危等,1982;彭渤等,2011;Mao Longjiang et al.,2013;Chai Liyuan et al.,2017;Fang Xiaohong et al.,2019)。虽然不同研究采集(如采取表层沉积物、水下淤泥等)的沉积物样品可能有岩性、结构等方面的差别,加上沉积物样品分析前的化学处理方法也不一致(如王水、HCl—HNO_3—HF、HCl—HNO_3—$HClO_4$—HF 等烧解法),还有采用不同的仪器分析法(如原子吸收、等离子质谱等)也可能导致分析结果的差别,故而得到不同的重金属污染特征。但所有影响的因素中,元素背景值的选取是影响评价结果最根本、最主要的因素。因此,确定符合实际的元素背景值,对合理评价沉积物重金属污染程度至关重要。本文试图以湘江下游河床沉积物的元素地球化学分析结果为基础,对其沉积物元素背景值进行分析和估算,以为流域沉积物重金属评价等提供科学参考。

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,2011)。流域出露的地层岩石主要包括:前寒武系浅变质砂板岩、下古生界寒武系黑色页岩、下古生界泥盆系砂岩、上古生界石炭系—二叠系碳酸盐岩、中—新生界白垩系和新近系红色碎屑岩建造。流域广泛分布印支期—燕山期花岗岩侵入体(图 1a)。且上述各种地层岩石中,古生界石炭系—二叠系的碳酸盐岩出露面积约占 60%的比例。总体看,可能影响河流沉积物元素组成的源岩岩性特征可总括为:碎屑沉积岩 + 碳酸盐岩 + 花岗岩的岩石组合。碳酸盐岩风化产物主要是呈溶解态被水体带走,难以对沉积物中的元素组成产生直接影响。砂岩和花岗岩是抗风化能力强的岩石,由砂岩和花岗岩风化形成的碎屑的化学组成可直接影响沉积物元素组成。而花岗岩和砂岩化学风化过程中释放的元素也可直接进入沉积物中,影响沉积物元素组成。

与上述地质背景相对应的是流域上游广泛分布 W、Sn、Nb、Ta、Cu、Pb、Zn 等有色金属,及稀土、稀有等多种金属矿床。湘江上游地区是世界著名的有色金属矿产集中区(彭建堂等,2008;Han Chaonan et al.,2014)。流域中下游衡阳、株洲、湘潭等地在 20 世纪建立了许多冶炼、金属加工等各种大型工矿企业。故湘江是典型的、受矿业活动影响严重的河流(彭渤等,2011;Chai Liyuan et al.,2017;Fang Xiaohong et al.,2018,2019)。但流域沉积物元素背景值至今少有报道。

2 样品与分析

2.1 样品

为获取能代表不同结构、岩性特征的沉积物样品,本次工作采用沉积柱钻探取样的方法获取沉积物样品。总体上,湘江下游河床沉积物可分上、下两层,上层为褐黄色粉砂质淤泥,颜色相对较浅;下层为褐黑色或者灰黑色粉砂质淤泥。不同沉积柱芯上、下层的厚度不同,一些沉积柱芯因采样深度而不显示上下层的分层特征。株洲段位于株洲冶炼厂附近的沉积柱芯样品(ZU1、ZU4、ZX)主要黄褐、灰黑、红黄、黄色等含泥砂、砂粒的粉砂质淤泥,颜色混杂。显示与其他河段沉积物明显不同的岩性和结构特征。沉积柱及沉积物样品的特征参见彭渤等(2011)和鲍志诚等(2012)。

沉积物岩性总体为粉砂质淤泥,局部为砂质或者含砂的淤泥,少见砾石。室内样品自然风干(约 40 d)后,剔除砾石、植物残枝,再于 40 ℃下将样品烘 24 h,再研磨、过筛得到粉末(200 目,< 75 μm)样品(彭渤等,2011)。

2.2 元素分析

沉积物主微量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国家重点实验室进行。利用 PW2404 型 X 射线荧光分析仪(XRF)分析主量元素,利用 Perkin-Elmer Elan 6000 型等离子质谱仪(ICP-MS)测定沉积物微量元素含量。样品化学处理、仪器工作条件、分析精度、误差,及标准样品等参见彭渤等(2011)和鲍志诚等(2012)。

3 结果

湘江自上游株洲段,经湘潭、长沙,到下游湘阴

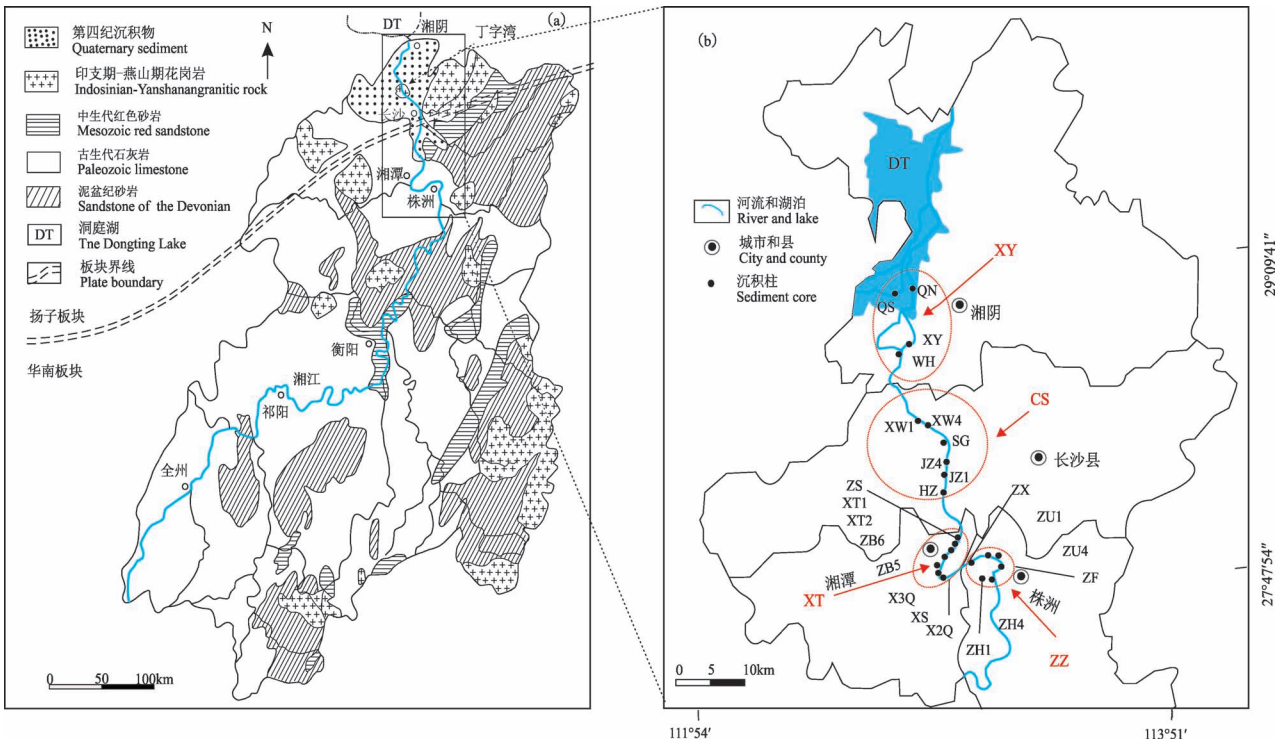


图 1 湘江流域地质简图(a)(据张立成等,1987 修改)和沉积柱样品分布图(b)(据 Fang Xiaohong et al. ,2019 修改)

Fig. 1 Map showing the general geology of the Xiangjiang River watershed (a) and the locations of sedimentary cores (b) for his study

图(b)中 ZH(ZH4、ZH1)、ZF、ZU(ZU1、ZU4)和 ZX 分别为在株洲段的体育馆、玻璃厂、石峰桥、霞湾港采得的沉积柱芯;X2Q、XS、X3Q、ZB(ZB5、ZB6)、XT(XT1、XT2)和 ZS 分别为在湘潭段的湘潭 2 桥、下摄司、湘潭 3 桥、竹埠港、公路桥、昭山采得的沉积柱芯;HZ、JZ(JZ1、JZ4)、SG 和 XW(XW1、XW4)分别为在长沙段猴子石、橘子洲、三叉矶和霞凝采得的沉积柱芯;WH、XY、QS、QN 分别为在湘阴段的湾河、湘阴、青山和屈原农场采得的沉积柱芯。ZZ 代表株洲段、XT 代表湘潭段、CS 代表长沙段、XY 代表湘阴段、DT 代表洞庭湖

In Fig. (b), the ZH (ZH4, ZH1), ZF, ZU (ZU1, ZU4), and ZX are sedimentary cores collected in river channels through the Gymnasium, Shifeng Bridge, Metallurgy Plant and Xiawan at the Zhuzhou City, respectively; the X2Q, XS, X3Q, ZB (ZB5, ZB6) and XT (XT1, XT2) in river channels through the Xiangtan Bridge-2, Xiashesi, Xiangtan Bridge-3, Zhubugang, and Highway Bridge at the Xiangtan City, respectively; the HZ, JZ (JZ1, JZ4), SG, and XW (XW1, XW4) in river channels through the Houzishi Bridge, Juzizhou Bridge, Sanchaji Bridge and Xianing at the Changsha City, respectively; and the WH, XY, QS, and QN in river channels through the Wanhe Town, Xiangyin County, Qingshan Town and Quyuan Town at the Xiangyin County, respectively. The ZZ, XT, CS, XY, and DT represent river section at the Zhuzhou, Xiangtan, Changsha, Xiangyin cities and the Dongting Lake, respectively

段等 4 河段(图 1b)357 件沉积物样品的主量和微量元素分析结果统计如表 1。沉积物元素地球化学特征总结如下。

3.1　元素分布特征

3.1.1　主量元素

总体看,株洲段沉积物与其他河段沉积物有明显不同的主量元素组成。湘潭至湘阴段沉积物,其 SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、K_2O 等组分的含量变化相对稳定($C_v < 0.2$),而 MnO、MgO、CaO、Na_2O、P_2O_5 等的含量变化较大($C_v > 0.2$)。且自湘潭至湘阴,沉积物中 MgO、CaO、K_2O 等组分含量趋于增高,而 Na_2O 趋于降低。如含量变化大的 MnO 的变化范围依次为 0.06% ~ 0.80%、0.11% ~ 0.61%、0.07% ~ 0.69%,平均值依次为 0.28%、0.31%、0.23%。此外,沉积物中 TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MnO、MgO、P_2O_5 等主量组分含量与 SiO_2 呈明显线性负相关关系($r^2 > 0.1$, $P < 0.01$),而与 K_2O 则呈明显线性正相关关系($r^2 > 0.1$, $P < 0.01$)。显示沉积物中主量元素的含量有明显的粒度效应。

株洲段沉积物所有主量元素的含量变化大($C_v > 0.2$),分布极不均匀。且其 SiO_2、Al_2O_3 等的含量明显偏低,而 TiO_2、Fe_2O_3、CaO、Na_2O 等组分的含量

明显偏高(表 1)。这一特征与沉积物位于冶炼厂等工矿企业排污口的空间分布特征相对应,沉积物的岩性、颜色、矿物组成受排污影响等而与其余河段沉积物明显不同(谢伟城等,2017)。且株洲段沉积物主量元素含量不显示明显的粒度效应特征。

3.1.2 微量元素

由表 1 可见,湘潭至湘阴段沉积物微量元素组成与株洲段沉积物也有明显不同的特征。湘潭至湘阴段沉积物中,Cd、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 等重金属含量变化均大(C_v > 0.3),分布不均匀,且自上游湘潭至下游湘阴段含量趋于逐渐降低(表 1)。如 Cd 自上游湘潭至下游湘阴段含量平均值(变化范围)分别为 72.19 μg/g(11.35 ~ 297.29 μg/g)、49.95 μg/g(3.09 ~ 139.17μg/g)、15.64 μg/g(0.93 ~ 73.29μg/g)。而重金属 V、Cr、Co 等则不然,其在沉积物中的含量变化相对较小(C_v < 0.29),分布相对均匀。如 Co 含量平均值(变化范围)依次分别为 20.12 μg/g(8.92 ~ 28.06 μg/g)、19.59 μg/g(7.40 ~ 45.67μg/g)、20.59 μg/g(6.55 ~ 32.13μg/g)。

表 1 湘江下游河床沉积物主量元素(%)和微量元素(μg/g)分析结果统计

Table 1 Statistics results of concentrations of major (%) and trace element (μg/g) in bed sediments from lower reaches of the Xiangjiang River

	株洲(n = 56)				湘潭(n = 120)				长沙(n = 95)				湘阴(n = 86)			
	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	最小值	最大值	平均值	C_v
主量元素																
SiO_2	26.98	77.99	59.07	0.21	56.03	79.18	64.85	0.07	55.78	80.05	65.00	0.08	52.17	83.87	63.60	0.12
TiO_2	0.69	5.87	1.26	0.82	0.78	1.18	0.91	0.07	0.62	1.00	0.87	0.08	0.41	1.22	0.88	0.19
Al_2O_3	8.34	18.61	13.97	0.19	8.02	19.15	14.35	0.16	8.26	18.40	14.67	0.16	7.55	20.53	15.14	0.21
Fe_2O_3	4.39	44.05	10.04	0.96	4.64	9.79	6.86	0.16	3.91	9.25	6.75	0.16	2.12	8.88	6.38	0.24
MnO	0.07	0.60	0.24	0.45	0.06	0.80	0.28	0.55	0.11	0.61	0.31	0.37	0.07	0.69	0.23	0.56
MgO	0.76	1.29	1.04	0.34	0.57	1.43	1.02	0.17	0.65	1.49	1.07	0.14	0.39	3.41	1.39	0.51
CaO	0.44	12.53	1.89	0.97	0.29	1.76	0.77	0.34	0.49	2.40	0.79	0.32	0.20	5.87	1.16	1.22
K_2O	0.68	3.94	2.10	0.31	1.14	4.11	2.26	0.12	1.69	2.64	2.34	0.07	2.14	3.09	2.60	0.07
Na_2O	0.28	1.83	0.68	0.50	0.24	2.43	0.57	0.55	0.27	1.23	0.46	0.40	0.28	1.02	0.48	0.44
P_2O_5	0.10	0.70	0.21	0.31	0.09	0.46	0.19	0.37	0.11	0.28	0.21	0.18	0.06	0.29	0.18	0.38
Ti/Al	0.12	0.45	0.13	6.09	0.14	0.09	0.09	0.62	0.11	0.08	0.08	0.71	0.08	0.08	0.08	1.28
重金属																
Cd	5.07	440.8	101.6	1.11	11.35	297.3	72.19	0.87	3.09	139.2	49.95	0.67	0.93	73.29	15.64	1.27
V	32.70	373.0	126.4	0.45	56.32	204.4	105.7	0.24	39.13	277.9	105.8	0.30	34.56	200.5	116.9	0.30
Cr	15.08	300.2	97.32	0.52	56.91	186.7	92.10	0.26	35.91	212.7	94.56	0.31	35.74	178.0	105.2	0.29
Mn	670.5	5112	2041	0.48	539.2	6736	2355	0.57	809.4	5251	2448	0.41	618.3	6391	2006	0.58
Co	11.39	94.72	26.33	0.44	8.92	28.06	20.12	0.21	7.40	45.67	19.59	0.28	6.55	32.13	20.59	0.28
Ni	28.66	521.2	65.07	1.00	20.87	1423	60.23	2.10	17.80	93.45	48.63	0.29	8.36	145.0	54.52	0.51
Cu	35.73	751.8	161.2	1.22	39.57	394.6	96.34	0.57	24.91	205.2	72.92	0.33	13.89	132.4	67.75	0.38
Zn	233.0	8172	1444	1.28	167.7	1169	550.4	0.37	109.0	1121	461.2	0.37	118.5	1165	460.5	0.63
Pb	76.85	7186	866.8	1.72	71.71	401.6	178.6	0.34	9.78	306.1	138.4	0.38	52.64	394.2	155.2	0.55
V/Cr	2.17	1.24	1.30	0.87	0.99	1.09	1.15	0.92	1.09	1.31	1.12	0.97	0.97	1.13	1.11	1.03
Co/Ni	0.40	0.18	0.40	0.44	0.43	0.02	0.33	0.10	0.42	0.49	0.40	0.97	0.78	0.22	0.38	0.55
亲石和高强场元素																
Ba	221.2	691.3	497.4	0.22	368.4	872.8	514.8	0.19	181.0	929.8	507.6	0.27	287.4	643.0	523.6	0.15
Sc	8.52	33.98	15.25	0.27	9.56	19.73	13.62	0.16	8.56	35.43	14.03	0.23	3.93	21.22	15.06	0.30
Th	16.91	78.39	28.43	0.45	18.80	89.09	29.16	0.32	2.22	65.27	25.12	0.31	10.18	93.11	23.53	0.41
U	5.32	22.01	8.65	0.37	4.49	19.76	7.48	0.25	0.51	18.08	6.67	0.32	3.05	9.60	5.99	0.30
Cs	5.34	23.53	16.80	0.28	8.62	25.36	17.29	0.20	1.03	29.55	17.63	0.25	7.84	26.16	17.62	0.32
Ga	12.43	49.13	22.28	0.25	13.61	31.65	20.85	0.17	6.96	29.11	19.54	0.20	8.82	31.10	21.93	0.25
Ge	0.18	10.00	3.01	0.56	0.31	5.14	2.79	0.27	0.68	4.79	2.98	0.21	1.20	2.48	1.87	0.16
Rb	34.09	215.4	147.0	0.31	110.8	267.1	162.5	0.15	20.97	251.8	157.1	0.20	127.1	253.5	177.5	0.16
Sr	42.21	183.6	78.93	0.40	38.18	131.0	59.62	0.20	33.33	196.1	56.41	0.31	29.68	149.9	68.33	0.41
Y	36.11	117.3	48.09	0.38	18.56	76.65	43.24	0.19	19.12	70.66	38.88	0.23	10.98	52.26	33.84	0.21

	株洲(n = 56)				湘潭(n = 120)				长沙(n = 95)				湘阴(n = 86)			
	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	最小值	最大值	平均值	C_v
Zr	229.6	1850	518.6	0.61	76.27	2818	593.3	0.71	95.89	1544	398.5	0.69	144.0	956.4	272.4	0.41
Hf	6.23	51.48	14.31	0.60	2.56	78.66	16.12	0.70	2.84	45.96	11.52	0.67	4.17	26.65	8.02	0.39
Nb	16.73	67.41	23.38	0.43	3.79	43.43	19.73	0.18	5.84	33.14	17.99	0.21	10.19	22.44	18.02	0.15
Ta	1.57	7.89	2.81	0.49	0.28	14.01	2.51	0.58	0.53	7.03	2.20	0.38	1.25	8.40	2.06	0.38
Th/U	3.18	3.56	3.29	1.22	4.19	4.51	3.90	1.28	4.35	3.61	3.77	0.97	3.34	9.70	3.93	1.37
Zr/Hf	33.95	39.96	36.1	0.05	29.78	39.86	36.4	0.04	30.04	37.01	34.31	0.04	30.85	37.5	33.93	0.04
Nb/Ta	3.67	13.26	8.57	0.26	2.34	13.77	8.47	0.17	3.74	13.06	8.5	0.13	2.32	13.04	9.12	0.2
稀土元素																
La	40.74	113.5	62.90	0.21	41.81	149.5	60.64	0.23	11.25	115.6	53.89	0.27	20.01	75.94	51.00	0.19
Ce	78.45	238.1	125.2	0.22	82.93	305.4	122.4	0.25	23.89	244.4	109.0	0.28	40.38	152.7	103.0	0.17
Pr	9.72	27.46	14.57	0.22	9.58	34.06	14.02	0.23	3.37	28.04	12.63	0.28	4.62	18.05	11.84	0.18
Nd	36.84	97.79	53.42	0.22	34.57	124.6	51.62	0.23	14.59	102.0	46.06	0.28	17.52	69.02	44.86	0.18
Sm	6.62	18.15	9.99	0.22	6.31	23.38	9.49	0.23	3.58	18.37	8.62	0.28	2.99	12.50	8.09	0.19
Eu	1.09	2.92	1.51	0.20	1.01	2.34	1.43	0.13	0.74	1.77	1.37	0.19	0.53	2.12	1.41	0.21
Gd	6.66	16.89	9.07	0.23	5.36	17.72	8.29	0.20	3.57	14.81	7.54	0.26	2.54	11.31	7.33	0.19
Tb	1.08	2.92	1.47	0.26	0.76	2.74	1.35	0.21	0.59	2.34	1.21	0.26	0.38	1.74	1.14	0.19
Dy	6.41	18.81	8.74	0.32	4.00	14.73	7.94	0.20	3.48	12.98	6.99	0.25	2.24	9.97	6.56	0.20
Ho	1.34	4.27	1.83	0.36	0.74	2.91	1.63	0.20	0.69	2.67	1.43	0.25	0.45	2.01	1.32	0.20
Er	3.78	12.96	5.19	0.39	2.03	8.66	4.63	0.21	1.91	7.40	4.00	0.25	1.31	5.64	3.72	0.20
Tm	0.56	1.92	0.78	0.39	0.29	1.40	0.70	0.24	0.28	1.15	0.60	0.27	0.21	0.84	0.55	0.19
Yb	3.55	12.22	5.10	0.37	1.94	9.96	4.64	0.25	1.86	8.12	3.98	0.28	1.47	5.37	3.62	0.19
Lu	0.54	1.85	0.78	0.36	0.29	1.69	0.72	0.28	0.29	1.30	0.61	0.29	0.25	0.80	0.57	0.18
∑REE	199.0	540.6	300.5	0.22	196.1	698.1	289.5	0.23	72.40	560.3	257.95	0.27	94.90	356.0	245.0	0.18
$(La/Yb)_n$	3.36	9.92	7.68	0.21	5.75	13.84	7.88	0.13	3.10	12.59	8.11	0.13	6.02	13.73	8.42	0.12
$(La/Gd)_n$	4.99	7.68	6.76	0.08	6.25	8.17	7.08	0.06	3.01	8.20	6.92	0.08	6.00	7.66	6.75	0.06
Eu/Eu^*	0.29	0.67	0.55	0.17	0.23	0.69	0.56	0.15	0.29	1.11	0.60	0.16	0.38	0.76	0.63	0.12
Ce/Ce^*	0.87	0.99	0.93	0.03	0.82	1.03	0.94	0.03	0.60	1.00	0.95	0.05	0.84	1.02	0.94	0.03
Nd/Sm	5.56	5.39	5.35	1.00	5.48	5.33	5.44	1.00	4.08	5.55	5.34	1.00	5.86	5.52	5.55	0.95
La/Cr	2.70	0.38	0.65	0.40	0.73	0.80	0.66	0.88	0.31	0.54	0.57	0.87	0.56	0.43	0.48	0.66
La/Zr	0.18	0.06	0.12	0.34	0.55	0.05	0.10	0.32	0.12	0.07	0.14	0.39	0.14	0.08	0.19	0.46
La/Ba	0.18	0.16	0.13	0.95	0.11	0.17	0.12	1.21	0.06	0.12	0.11	1.00	0.07	0.12	0.10	1.27
Y/Ho	26.95	27.47	26.28	1.06	25.08	26.34	26.53	0.95	27.71	26.46	27.19	0.92	24.40	26.00	25.64	1.05

注:① C_v 为变异系数。② 株洲段、湘潭段、长沙段 Cd 的数据来自李军(2008),关小敏(2011),Mao Longjiang et al.(2013),Chai Liyuan et al.(2016),Liu Jinjun et al.(2016),Liu Hui et al.(2017)。③ $Eu/Eu^* = \frac{Eu_n}{\sqrt{Sm_n \cdot Gd_n}}$; $Ce/Ce^* = 2\frac{Ce}{La_n + Nd_n}$,n 代表球粒陨石标准化。

沉积物中亲石和高强场元素如 Ba、Sc、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Y 等,总体含量变化相对稳定(C_v < 0.25),分布相对均匀。如湘潭、长沙、湘阴段沉积物中 Nb 的含量平均值(变化范围)依次分别为 19.73μg/g(3.79 ~ 43.43 μg/g)、17.99 μg/g(5.84 ~ 33.14 μg/g)、18.02 μg/g(10.19 ~ 22.44 μg/g)。但高强场元素 Zr、Hf、Ta 等的含量变化大(C_v > 0.3),分布相对不均一。且自上游湘潭到下游湘阴段沉积物,Zr、Hf、Ta 等在沉积物中的含量有趋于降低的变化特征,如 Zr 的含量平均值(变化范围)依次分别为 593.3 μg/g(76.27 ~ 2818 μg/g)、398.5 μg/g(95.89 ~ 1544 μg/g)、272.4 μg/g(144.00 ~ 956.4 μg/g)。

稀土元素在湘潭至湘阴段沉积物中含量变化也相对稳定(C_v < 0.25),如从湘潭到湘阴段沉积物,Eu 的含量平均值依次为 1.43 μg/g、1.37 μg/g、1.41 μg/g、∑REE 依次分别为 289.5 μg/g、258.0 μg/g、245.0 μg/g,且稀土元素特征参数如 $(La/Yb)_n$、$(Gd/Yb)_n$、$(La/Gd)_n$、Ce/Ce^*、Eu/Eu^* 等值高度一致,如 Ce/Ce^* 依次分别为 0.03、0.05、0.03。表明各河段稀土元素的配分模式基本相同。

此外,沉积物中 Cd、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Pb 等重金属,及 Ba、Sc、Cs、Ga、Ge、Rb、Cs、Rb、Sr、Nb、REE 等亲石和高强场元素及等的含量多与 Al_2O_3/

SiO_2 比值呈明显线性正相关关系($r^2 > 0.1$, $P < 0.01$),显示沉积物中大部分微量元素含量也有明显的粒度效应。

但株洲段沉积物微量元素的特征则不然。首先,沉积物重金属含量平均值及变化范围明显较其他河段大(表 1),如 Cd、Cu、Zn、Pb 等重金属在株洲段沉积物中含量变化依次为 5.07 ~ 440.8 μg/g、35.73 ~ 751.8 μg/g、233.0 ~ 8172 μg/g、76.85 ~ 7186 μg/g,平均值依次为 101.6 μg/g、161 μg/g、1444 μg/g、866 μg/g,明显大于、高于其余河段沉积物相应值。除 Y、Zr、Hf、Nb 等外其他微量元素与其他河段基本一致,如 Ba 在株洲、湘潭、长沙和湘阴河段的含量区间为 221.2 ~ 691.3 μg/g、368.4 ~ 872.8 μg/g、181.0 ~ 929.8 μg/g、287.4 ~ 643.0 μg/g。

综上,湘江下游沉积物中主量元素 SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、K_2O 等,及微量元素 V、Cr、Co、Ba、Sc、U、Cs、Ga、Rb、Sr、Nb、Y、REE 等在沉积物中分布相对均匀($C_v < 0.2$)。而 MnO、MgO、CaO、Na_2O、P_2O_5,及 Cd、Mn、Cu、Pb、Zn、Zr、Hf、Ta 等在沉积物中分布极不均匀($C_v > 0.25$)。因此,依据沉积物中元素的分布特征,要采用不同合适的方法进行背景值估算。

3.2 元素富集特征

上述分析表明,湘江下游河床沉积物中大多主量和微量元素在沉积物中的含量有粒度效应。为消除沉积物元素分布的粒度效应,表征元素在沉积物中的富集、亏缺特征,这里用参照元素 X 对沉积物样品中的元素含量进行双标准化,计算元素的富集系数 EF 值,来分析元素的富集/亏损特征。EF 值的计算公式如下:

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

$(C_i/X)_{\text{sample}}$ 为某元素 C_i 与参照元素 X 在样品中含量的比值,$(C_i/X)_{\text{background}}$ 为某元素 C_i 与参照元素 X 在参考体中含量的比值。这里选取沉积物中含量分布符合正态分布的主量元素 Al_2O_3(算换为 Al 计算得到的结果基本一致)作为方程(1)中的参照元素,因为(1)Al_2O_3 在各河段沉积物中分布相对均一,含量变化较小($C_v < 0.2$);(2)Al 在表生风化和沉积作用过程中,是化学性质稳定的元素,在搬运等表生过程中不易被淋滤释出;(3)沉积物中 Al 为自然来源,没有人为带入。故元素 Al 可作为参照元素用于方程(1)的计算。

因为湘江沉积物元素组成普遍高出中国东部上地壳平均值(高山等,1999),故以中国东部上地壳为参照体计算元素的 EF 值,无法较好地表征沉积物元素富集特征。因而代表上地壳元素平均组成的平均页岩如 NASC(Gromet et al., 1984)、PAAS(Taylor et al.,1995; Condie, 1993)被用作参照体来评价沉积物元素富集特征(Bayon et al., 2015; Bábek et al.,2015)。本文选择北美页岩(NASC)(Gromet et al., 1984)计算元素的 EF 值,主要因为 Gromet et al. (1984)的 NASC 元素组成有系统的主量和微量元素数据,且参照 NASC(Gromet et al., 1984)与参照 PAAS(Taylor et al., 1995; Condie, 1993)计算得到的而结果无明显差别(Peng Bo et al., 2014)。同时,还参照 Sutherland(2000)的富集程度评判标准($EF \geqslant 2$、$0.5 < EF < 2$、$EF \leqslant 0.5$ 的元素分别为富集、不富集也不亏缺、亏缺的元素)来评价元素的富集/亏损特征。

湘江下游 4 河段沉积物元素 EF 值的计算结果统计如箱型图(图 2),可见,主量元素 SiO_2、TiO_2、Fe_2O_3、MgO、CaO、K_2O、P_2O_5 等,亲石和高场强元素 Ba、Sc、Ga、Ge、Rb、Nb、Y、REE 等,及重金属中 V、Cr、Co、Ni 等在沉积物中富集/亏损不明显($0.5 < EF < 2$)。但重金属 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb 等,高强元素 Zr、Hf、Ta($EF \geqslant 2$),及亲石元素 Cs 等在沉积物中明显富集($EF \geqslant 2$)。沉积物中的 Na_2O 和 Sr 则明显亏损($EF \leqslant 0.5$)。

且从株洲到湘阴河段,富集元素(重金属 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb、Th、U 等,及 Zr、Hf、Ta、Cs 等)的富集程度趋于逐渐降低。如 Cu 的 EF 值自株洲、湘潭、长沙、湘阴依次分别为 8.05、4.17、3.01、2.64。且富集元素种类趋于减少,如株洲段富集 Th、U、Cs、Ge、Zr、Hf、Ta 等元素,湘潭段富集 Th、U、Cs、Zr、Hf、Ta 等元素,长沙段富集 U、Cs、Zr、Hf 等元素,而湘阴段则只 Cs 富集。

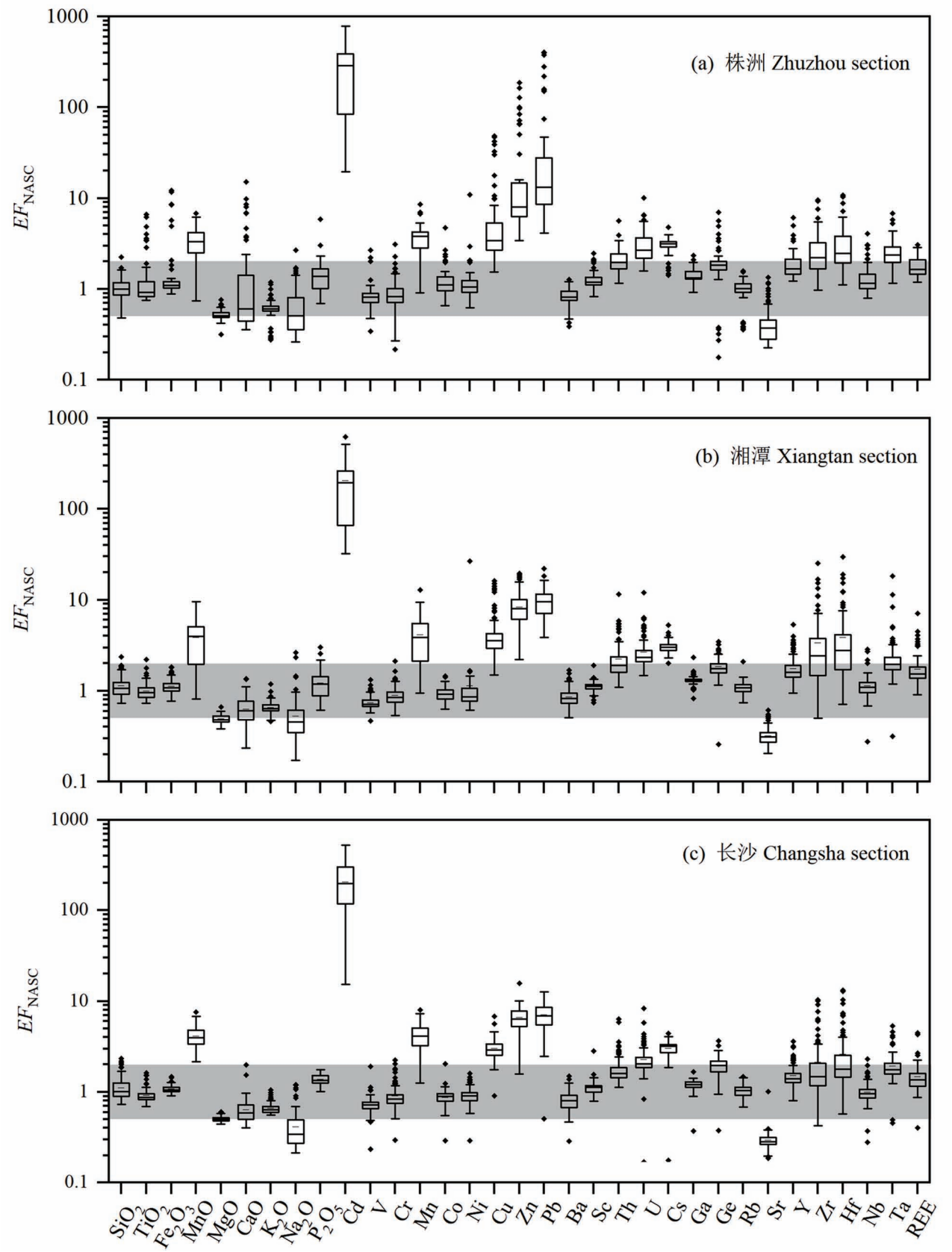
此外,沉积物中明显富集的元素在沉积物中含量变化大,分布不均匀;而沉积物中富集/亏损特征不明显的元素在沉积物中含量变化相对稳定(表 1)。表明沉积物中具不同分布特征的元素应采取不同的方法计算其背景值。

4 元素背景值的计算

4.1 自然源与人为源元素甄别

沉积物中元素来源判别是背景值计算的基础,即不同来源的元素应选取不同的方法计算背景值(Albanese et al.,2007; Matys Grygar et al.,2014; Xu

Gang et al. ,2016)。为此,本文用元素 Al 为参照元素,对沉积物样品(n = 357)微量元素含量进行标准化,消除粒度效应后进行主成分分析,进一步判定沉积物中微量元素的分布特征。主成分计算 KMO 测度值为 0.777,Bartlett 球度检验相伴概率为 0,适合做主成分分析(Shama et al. ,2000)。且第一主成



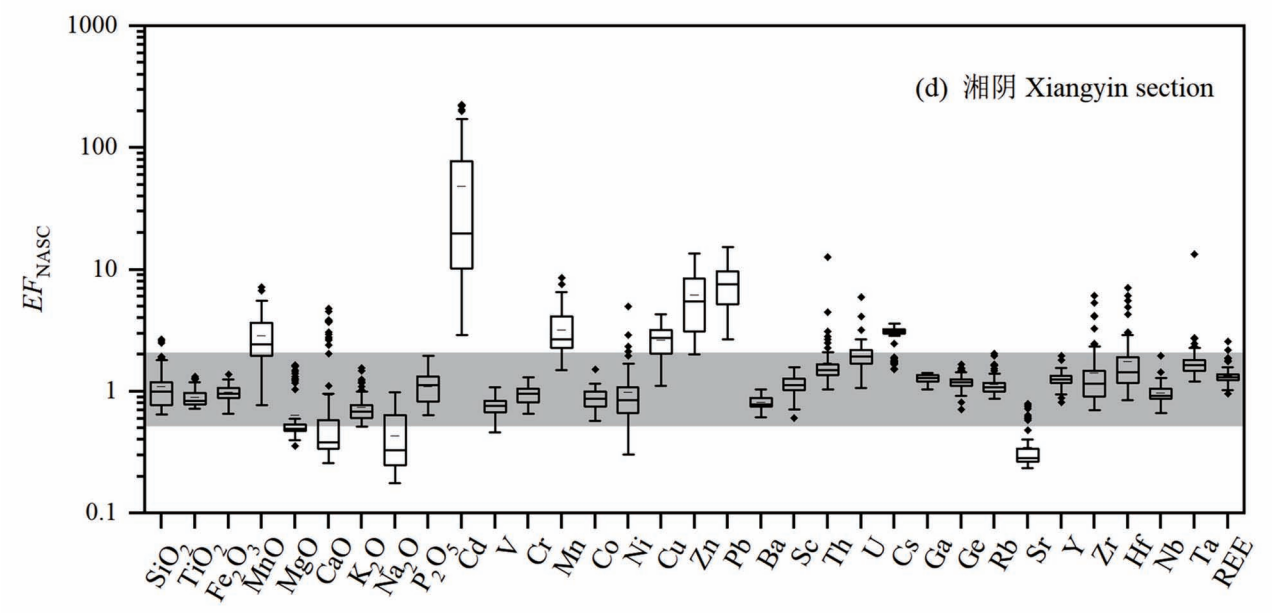


图 2 湘江沉积物主量与微量元素富集系数 *EF* 计算结果箱型图

Fig. 2 Box-plot of the*EF* values for major and trace elements in sediments from lower reaches of the Xiangjiang River

富集系数计算见文中说明,其中株洲段、湘潭段、长沙段沉积物 Cd 的含量依李军(2008)、关小敏(2011)、Mao Longjiang et al. (2013)、Chai Liyuan et al. (2016)、Liu Jinjun et al. (2016)、Liu Hui et al. (2017)综合整理

For EF calculation see equation (1) in the text. Data for Cd concentration in sediments from the Zhuzhou, Xiangtan and Changsha sections are cited from Li Jun (2008), Guan Xiaomin (2011&), Mao Longjiang et al. (2013), Chai Liyuan et al. (2016), Liu Jinjun et al. (2016), and Liu Hui et al., (2017)

分 PC_1、第二主成分分 PC_2 和第三主成分 PC_3 这三个主成分可反应全部信息的 60.76%(方差贡献率之和为:30.33% + 21.91% + 8.52% = 60.76%),且可有效解释 15 个变量(特征值:6.36、4.67、3.06)。故主成分 PC_1、PC_2、PC_3 上的载荷值能反映沉积物元素分布特征。

元素主成分载荷 PC_1—PC_2—PC_3 投影图(图 3)显示微量元素明显聚集于四个载荷区,即微量元素可大致分成如下 4 类:

第Ⅰ类:为第 2 主成分 PC_2 上有较高的正载荷($PC_2 > 0.5$)的微量元素。包括 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb 等重金属。这些重金属在沉积物中的分布极不均匀($C_v > 0.3$),且多显著或高度富集($EF > 2.0$)。其与主量元素的 Pearson 相关性分析结果(表 2)显示:这些元素与 Fe_2O_3、TiO_2、MnO、Al_2O_3 等主量元素明显线性正相关,如与 Fe_2O_3 线性正相关很明显($r > 0.65$, $p < 0.01$)。暗示沉积物中这些重金属主要赋存于 Fe—Mn 氧化物矿物、黏土矿物等细粒矿物相中。其在沉积物中高度富集的特征,暗示这些元素可能有人为源的带入。

第Ⅱ类:为第 3 主成分上载荷大于 0、第 2 主成分上载荷介于 0~0.5 之间的元素($PC_3 > 0$, $0 < PC_2 < 0.5$)。包括 Ba、Co、Cr、Ga、Ge、Nb、Ta、V、U、Sc、Sr、Y、REE 等亲石元素。这些元素在沉积物中含量相对稳定,除 Sr 明显亏损外($EF \leqslant 0.5$),其余元素既不明显富集,也不明显亏损($0.5 < EF < 2.0$)。其 Pearson 相关性分析(表 2)显示:这些元素含量多与主量元素 Al_2O_3 呈正相关关系($r > 0.32$, $p < 0.01$)。暗示这些元素主要赋存于黏土矿物等硅铝酸盐矿物中。其在沉积物中不明显富集/亏损的特征($0.5 < EF < 2.0$),暗示这些微量元素可能主要为自然源元素。

第Ⅲ类:为第 1 主成分上载荷大于 0.5、第 2 主成分上载荷介于 -0.4 ~ -0.8 的元素($PC_1 > 0.5$, $-0.4 < PC_2 < -0.8$)。包括 Th、Zr、Hf 等高强场元素。这些元素在沉积物中分布也多不均匀($C_v > 0.2$),富集明显($EF > 2.0$),与主量元素 SiO_2 显示明显的正相关关系($r > 0.37$, $p < 0.01$)。暗示这些元素

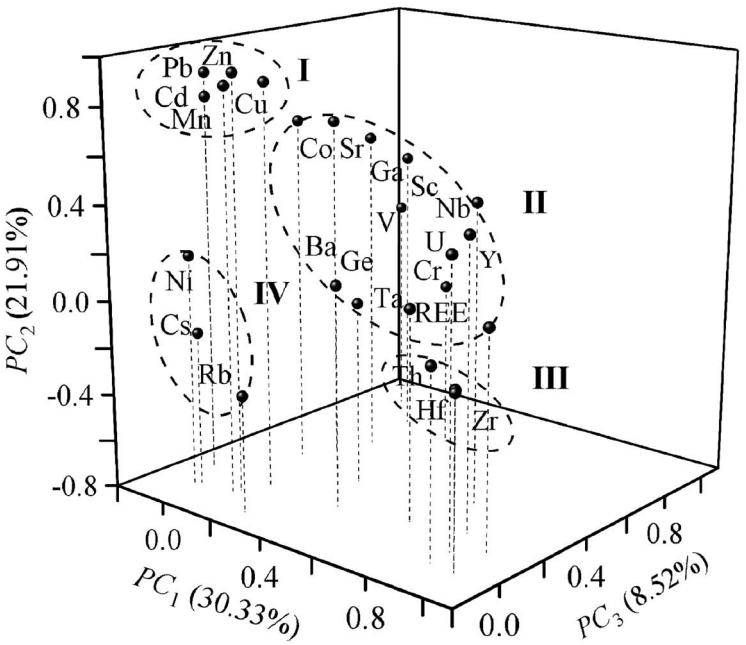


图 3 湘江下游沉积物微量元素主成分 PC_1 对 PC_2 对 PC_3 投影图

Fig. 3 Plots of principal componentsPC_1 vs. PC_2 vs. PC_3, showing four groups of trace elements in sediments from lower reaches of the Xiangjiang River

图中 Cd 和 Mn 经相关性分析和富集因子分析后添加

Information for metal Cd and Mn in theplot were added after results of the Pearson′s correlation analyses and enrichment factor calculation

在沉积物中的分布可能受水动力分选影响较大,也主要为自然源元素。

第Ⅳ类:为第 1 主成分上载荷小于 0、第 2 主成分上载荷小于 0.2、第 3 主成分上载荷小于 0.5($PC_1 < 0$、$PC_2 < 0.2$、$PC_3 < 0.5$)的元素。包括 Ni、Cs、Rb 等微量元素。这些元素在沉积物中富集不明显,且与 Al_2O_3 含量呈明显线性正相关关系($r > 0.60$, $p < 0.01$)。暗示这些元素也主要赋存于黏土矿物等

表 2 湘江下游沉积物主量元素与微量元素 Pearson 相关性分析结果

Table 2 Pearson correlation analysing for correlations between major and trace elements in sediments from lower reaches of the Xiangjiang River

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
Cd	−0.376#	0.253$	0.319#	0.614#	0.502#	0.226	0.274$	−0.123	−0.211	0.799#
V	−0.595#	0.473#	0.605#	0.177#	0.358#	0.349#	0.156#	0.039	−0.011	0.465#
Cr	−0.371#	0.349#	0.480#	0.072	0.309#	0.182#	−0.027	0.031	−0.082	0.301#
Mn	−0.292#	−0.091	0.491#	0.054	0.940#	0.1	−0.117$	0.202#	−0.191#	0.415#
Co	−0.0614#	0.374#	0.411#	0.405#	0.341#	0.222#	0.217#	−0.107$	0.113$	0.395#
Ni	−0.109$	0.026	0.113$	0.037	0.09	0.057	0.042	0.003	0.033	0.057
Cu	−0.680#	0.788#	−0.078	0.869#	−0.05	−0.088	0.423#	−0.606#	0.336#	0.034
Zn	−0.646#	0.619#	−0.119$	0.782#	0.001	−0.110$	0.592#	−0.562#	0.467#	0.171#
Pb	−0.546#	0.545#	−0.113$	0.657#	−0.056	−0.087	0.521#	−0.487#	0.446#	0.061
Ba	−0.193#	−0.160#	0.422#	−0.141#	0.365#	0.305#	0.031	0.259#	0.007	0.225#
Sc	−0.666#	0.415#	0.677#	0.236#	0.267#	0.453#	0.196#	0.055	−0.04	0.427#
Th	0.188#	0.057	−0.174#	−0.057	0.064	−0.284#	−0.191#	−0.06	0.026	−0.143#
U	−0.274#	0.517#	−0.072	0.431#	0.181#	−0.288#	0.02	−0.355#	0.126$	0.002
Cs	−0.249#	−0.229#	0.755#	−0.159#	0.535#	0.013	−0.333#	0.382#	−0.342#	0.402#
Ga	−0.642#	0.301#	0.769#	0.178#	0.343#	0.311#	0.048	0.113$	−0.055	0.375#
Ge	−0.181#	0.149#	0.270#	−0.03	0.282#	−0.06	0.043	−0.094	−0.002	0.353#
Rb	0.011	−0.419#	0.600#	−0.381#	0.416#	0.151#	−0.384#	0.645#	−0.335#	0.223#
Sr	−0.624#	0.542#	0.101	0.417#	−0.101	0.523#	0.751#	−0.309#	0.413#	0.169#
Y	−0.378#	0.631#	0	0.467#	0.198#	−0.120$	0.09	−0.417#	0.195#	0.016
Zr	0.371#	0.028	−0.462#	−0.101	−0.124$	−0.304#	−0.126$	−0.193#	0.163#	−0.321#
Hf	0.380#	0.018	−0.465#	−0.104	−0.120$	−0.307#	−0.135$	−0.175#	0.148#	−0.317#
Nb	−0.487#	0.770#	0.078	0.474#	0.007	0.019	0.206#	−0.372#	0.235#	0.021
Ta	−0.011	0.229#	−0.084	0.085	0.077	−0.161#	−0.051	−0.117$	0.075	−0.03
REE	−0.063	0.274#	−0.012	0.096	0.132$	−0.140#	−0.095	−0.151#	0.082	−0.042

注:$ 代表 $p < 0.05$;# 代表 $p < 0.01$

硅铝酸盐矿物中,为自然源元素。

综上,沉积物中微量元素可分为有人为源带入的元素和自然源元素两大类,前者包括 Cu、Pb、Zn、Mn、Cd 等重金属。后者包括 V、Cr、Co、Ni、Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Sr、Zr、Hf、Nb、Ta 、Y、REE 等亲石和高场强元素。

4.2 元素的背景值计算

湘江沉积物受采矿、冶炼等人为活动影响强烈。故在沉积物元素背景值计算时,应依据上述元素分布特征,将自然源元素与有人为叠加的元素区分开来,选择不同的方法剔除元素异常值(Birch,2017)。因沉积柱长度短,没有取得未受人为活动影响的沉积物样品,故沉积柱剖面元素地球化学分析法不适合用于元素背景值的计算。

用统计分析方法进行元素背景值的计算时,回归分析、局部富集因子分析这两种方法与 2σ 迭代、最大似然估计等不同,前者不需要元素满足正态分布就可以有效识别元素异常值(Matschullat et al. ,2000;Fernandes et al. ,2018;Yan Yu et al. ,2019)。故对上述自然源元素,本文直接用回归分析、局部富集因子这两方法进行背景值计算。而对有人为源叠加 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb 等重金属元素的背景值计算,根据元素分布特征,先将人为影响明显的株洲段沉积物样品剔除,再绘制元素的累计频率分布曲线(CDF 曲线)(Xu Gang et al. ,2016),进一步剔除受人为影响的异常沉积物样品,然后再用回归分析和局部富集因子分析计算元素的背景值。

4.2.1 回归分析法

回归分析法是将主、微量元素含量分析结果分别与参照元素进行线性回归分析,剔除 95%置信区间外的样品,剩余样品被作为反映自然背景的沉积物,从而求得背景值(Karim et al. ,2015;Xu Gang et al. ,2016)。

选取参照元素是回归分析法的关键。常用的参照元素包括 Al_2O_3、TiO_2、Fe_2O_3、Sc、稀土元素等(Gałuszka et al. ,2011)。依据前文得分析,这里仍选择 Al_2O_3 作为参照元素,进行回归分析计算。

若某元素含量与 Al_2O_3 呈正相关关系,则该元素主要赋存于铝硅酸盐矿物中(Xu Gang et al. ,2016)。那么该元素的背景浓度可以通过其与 Al_2O_3 的回归分析而求出。计算时,剔除污染样品后,所求元素含量与 Al_2O_3 的相关性明显提高,说明剔除效果理想(Xu Gang et al. ,2016)。剔除后剩余样品经 Kolmogorov—Smirnov(K—S)检验,若满足正态分布(双侧检验值 $p > 0.05$),则剔除后余下样品的元素分析结果取平均值,可作为背景值,用背景值 $\pm 2\sigma$ 表示背景值的范围。若不满足正态分布,则用中位数±2 绝对中位差(*MAD*),来求得并表示元素的背景值范围(成航新等,2014;Fernandes et al. ,2018;Yan Yu et al. ,2019)。其中绝对中位差表示绝对偏差的中位数。这是非参数的表示方法,不依赖于数据集的分布(Esmaeili et al. ,2015;)。

自然源元素包括除 MnO 外的主量元素,及 V、Cr、Co、Ni、Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Sr、Zr、Hf、Nb、Ta 、Y、REE 等微量元素。因其在沉积物中含量变化相对稳定,分布相对均匀,其背景值计算方法相同。直接将落在 95%置信区间(阴影区)的样品视为代表自然背景值的沉积物样品,置信区间外(阴影外)的样品则作为异常样品剔除。如元素 V、Cr、Co、Ba、Sc 等的回归分析见图 4a、d、g、j、m,其剔除异常样品后的含量与 Al_2O_3 散点图依次如图 4b、e、h、k、n。这些元素剔除异常后的含量频率分布图依次如图 4c、f、i、l、o,为正态分布。

对于有人为源叠加的重金属 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb 等,在计算前根据其分布特征,先将株洲段沉积物样品剔除,绘制元素的 CDF 曲线(累计频率分布曲线)(图 5),对满足对数分布的可将含量取对数以增加曲线右偏性。将拐点(偏度最小值点)之后的样品作为相对污染子群,再次剔除。如重金属 Cu(图 5c),将其含量大于 43.2 μg/g 的样品剔除,然后依照自然源元素的计算方法进行线性回归分析,将 95%置信区间外的污染样品剔除。

最终元素含量与 Al_2O_3 的线性相关性明显提高。如图 4b、e、h、k、n 所示,V 与 Al_2O_3 的相关性由 $r = 0.61$($p < 0.01$)提升为 $r = 0.86$($p < 0.01$)。且经 K—S 检验,其中除了 P_2O_5、LOI 属于偏态分布外,其他均符合正态分布或对数正态分布。这样每个元素的剔除量及其背景值计算结果见表 3 中的背景值-1。

4.2.2 局部富集因子

局部富集因子(Matys Grygar et al. ,2014)计算公式如下:

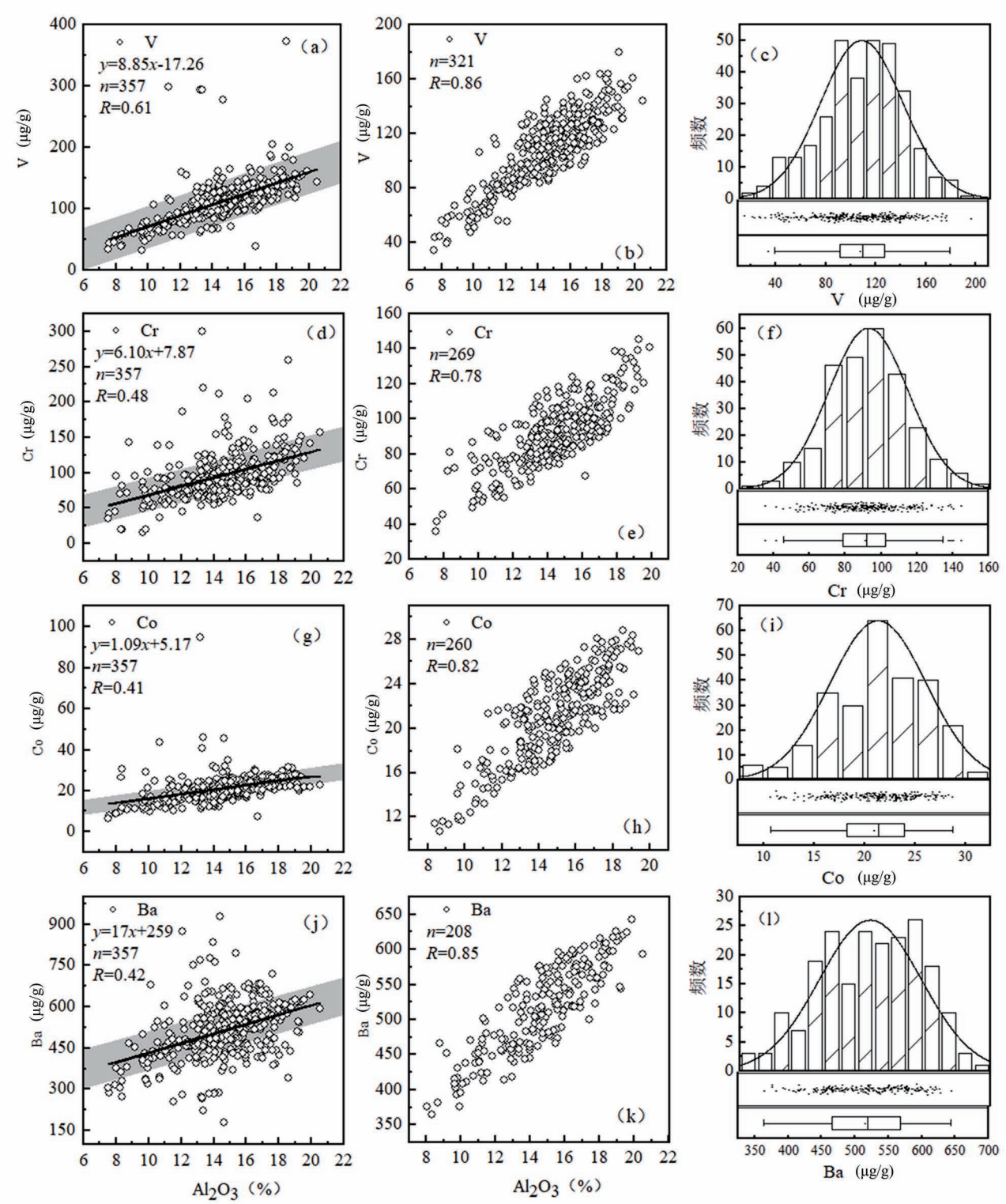
$$F_{LE} = \frac{M}{M_{GB}} \tag{2}$$

F_{LE} 代表局部富集因子,M 为元素含量实测值,M_{GB} 为元素含量背景值预测值(即 4.2.1 中第一次线性回归分析的拟合值)。以此计算结果画出每个元素局部富集因子所对应的 Tukey 箱型图(图 6),确定

元素含量分布的上下边界,并不断剔除上边界外的异常值(即人为源的影响部分),直到没有异常值。而后将剩余样品进行 K—S 检验。满足正态分布(双侧检验值 $p > 0.05$),则取平均值±2σ 作为背景值。

若不满足正态分布,则用中位数±2 绝对中位差(*MAD*),来求得并表示元素的背景值(Fernandes et al.,2018)。这一方法因不受元素分布的影响,且相对于元素含量箱型图能更进一步识别异常值,而被广泛使用(Fernandes et al.,2018;韦彬等,2019)。

主量元素(除 MnO 外),及 V、Cr、Co、Ni、Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Sr、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、REE 等自



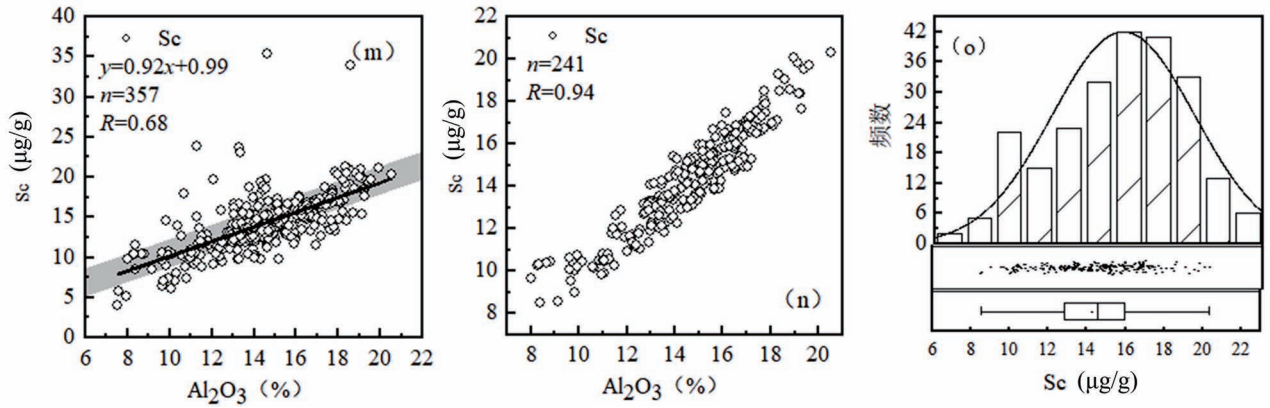


图 4 湘江沉积物微量元素与 Al_2O_3(%)的线性回归散点图及剔除后(无异常)样品分布图

Fig. 4 The linear regression scatter plot of concentrations of trace elements againstAl_2O_3(%) and content distribution diagram (after eliminating that of outliers) of trace metals in sediments from lower reaches of the Xiangjiang River

图 4a、d、g、j、m 为 V、Cr、Co、Ba、Sc 等的线性回归分析过程,灰色条带表示 95%置信区间。图 4b、e、h、k、n;c、f、i、l、o 表示经回归分析剔除后样品回归分析图和含量分布图

Fig. 4a, d, g,j ,and m represent the linear regression analysis process of V, Cr, Co, Ba, Sc, and the gray strip represents the 95% confidence interval. Figure 4 b, e, h, k, n; c, f, i , l represent the liner regression models and content distribution diagram of the samples after eliminating that of outliers by regression analysis

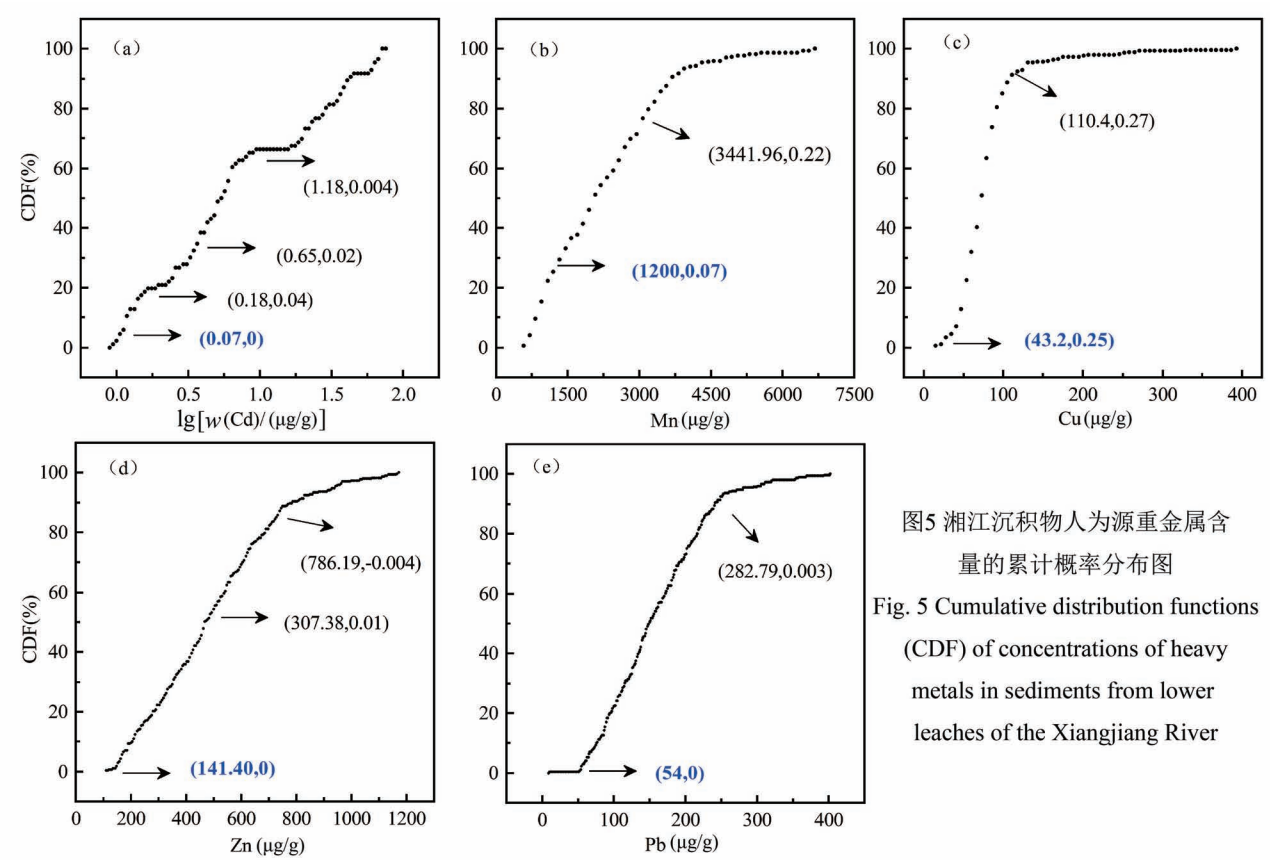


图5 湘江沉积物人为源重金属含量的累计概率分布图

Fig. 5 Cumulative distribution functions (CDF) of concentrations of heavy metals in sediments from lower leaches of the Xiangjiang River

箭头表示可能的断点或拐点;括号内的值是与每个拐点分离的子种群相关的含量和偏态系数,最小值用加粗字体表示;(a)、(b)、(c)、(d)、(e)依次为Cd、Mn、Cu、Zn、Pb等重金属的CDF曲线

Arrows indicate possible break or inflection points; values are the skewness coefficients and element contents associated with the subpopulations separated by each inflection point, values in bold are the minimum values .Figure (a), (b), (c), (d) and (e) are CDF curves of heavy metals Cd, Mn, Cu, Zn and Pb

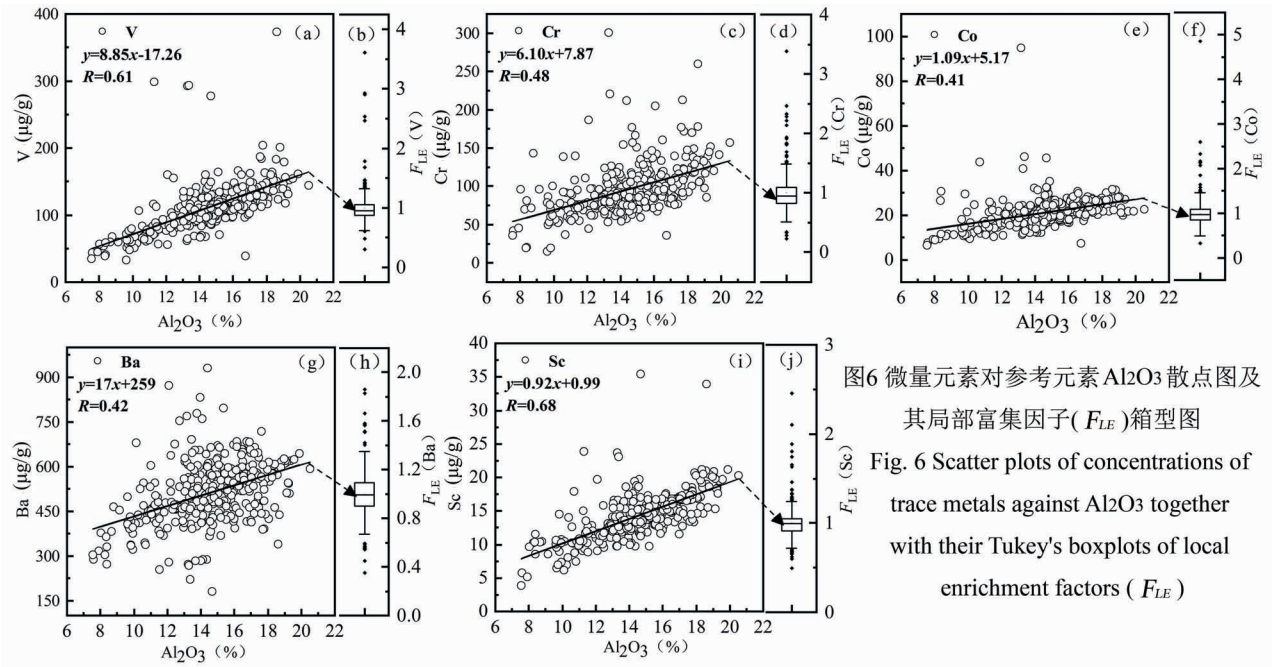


图6 微量元素对参考元素Al2O3散点图及其局部富集因子(F_{LE})箱型图

Fig. 6 Scatter plots of concentrations of trace metals against Al2O3 together with their Tukey's boxplots of local enrichment factors (F_{LE})

然源元素直接用公式(2)进行计算,而后绘制局部富集因子的 Tukey 箱型图(图 6)。如对 V、Cr、Co、Ba、Sc 等微量元素(图 6b、d、f、h、j),剔除其箱型图上边界外的异常值。

而对有人为源叠加元素 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb 等,计算前与回归分析相同,先将人为影响明显而强烈的株洲段沉积物样品剔除,再绘制元素的 CDF 曲线(图 5)剔除受人为影响的异常沉积物样品。再用公式(2)按自然源元素方法,绘制局部富集因子箱型图,剔除其箱型图上边界外的异常值。

然后,将所有元素剔除异常值后的样品进行 K—S 检验。结果表明除 TiO_2、MnO、P_2O_5、U、Nb、Ta、Eu、Ho 等外,其他元素均符合正态分布。继而求得元素的背景值。元素背景值和剔除异常值数量结果见表 3 中的背景值-2。

4.3 河床沉积物元素背景值合理性检验

4.3.1 两种方法的对比

上述元素背景值的计算结果表明,除 Ba、Sr、Zr 三元素外,其余元素用两种计算得到的背景值-1 与背景值-2 十分吻合。Ba、Sr、Zr 三元素的两种背景值在误差范围内也相差不大(表 3)。说明两种方法剔除沉积物元素异常值取得相同的效果,得到的背景值可相互验证。

此外,进一步对比回归分析和局部富集因子所得湘江沉积物元素背景值的结果可见,在剔除异常值数量上(表 3),基本满足回归分析 > 局部富集因子的特点。如回归分析和局部富集因子对 Cr 的剔除异常值的数量分别为 88 和 25,对 Ni 的剔除量分别为 140 和 21 等。表明回归分析法对于异常值的识别更为稳定。

对比两种方法所得主、微量元素背景值的平均值(或中位数)和 σ(或 *MAD*)可见,两种方法所得主、微量元素背景值的平均值(或中位数)基本一致。而且两种方法所得重金属的背景值与沉积柱沉积物相应重金属含量的最小值对应(表 3),且大部分元素回归分析所得 σ(*MAD*)略小于局部富集因子。如回归分析和局部富集因子所得 K_2O 的背景值结果分别为 2.35% ± 0.36、2.29% ± 0.62,Cu 的背景值分别为 31.34μg/g ± 5.07、31.51μg/g ± 5.55,V 的背景值分别为 107.71μg/g ± 52.74、106μg/g ± 55.34。证明本文所得沉积物背景值的合理性。由于回归分析法所得元素的背景值范围更小,故建议选取回归分析所得背景值-1 作为湘江河床沉积物中元素的背景值。

4.3.2 元素比值检验

为进一步验证本文所得湘江沉积物元素背景值的合理性,这里选择 Ti/Al、Co/Ni、V/Cr、Zr/Hf、Sm/Nd、Th/U、La/Cr、La/Zr、La/U、Y/Ho 等化学性质稳定的元素对计算背景值的相应比值(Mclennan,2001),并将这些元素比值与中国东部上地壳(UCC)(高山等,1999)、中国平均土壤(ACS)(鄢明才等,1997)、长江沉积物(YZ)(鄢明才等,1997)等

表 3 湘江沉积物元素背景值计算结果及其对比

Table 3 Background values of elements in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River, and their relative comparison

	背景值-1	①	背景值-2	②	UCC	ACS	YZ	HGR $n=171$	HST $n=22$		背景值-1	①	背景值-2	②	UCC	ACS	YZ	HGR $n=171$	HST $n=22$
SiO_2	63.55 ± 7.3	28	63.77±7.32	2	65.46	65	61.6	71.62	73.84	Rb	164.08 ± 44.76	62	160.98±64.68	15	82	100	100	261.30	109.90
TiO_2	0.89 ± 0.1	8	0.88±0.08	40	0.65	0.72	0.918	0.33	0.63	Sr	64.56 ± 5.92	287	57.29±12.7	35	266	170	150	118.70	27.75
Al_2O_3	14.85 ± 10.0	73	14.60±7.3	40	13.65	12.6	12.3	13.37	11.96	Y	39.42 ± 11.00	54	39.39±9.02	16	17.4	23	28	41.70	27.66
Fe_2O_3	7.17 ± 0.14	336	6.69±2.42	7	5.35	4.6	5.5	0.88	5.55	Zr	279.34 ± 96.72	98	315.2±170.3	27	188	250	246	164.50	210.70
MnO	0.17 ± 0.01	314	0.16±0.05	179	0.1	0.08	0.105	0.08	0.06	Hf	8.2 ± 2.6	98	9.23±4.42	26	5.12	7.4	8.1	5.44	5.61
MgO	1.06 ± 0.36	31	1.04±0.36	21	2.52	1.8	2.2	0.61	1.59	Nb	19.22 ± 2.52	21	19.12±2.64	12	12	16	19	26.37	12.00
CaO	0.81 ± 0.34	212	0.69±0.42	45	3.31	3.2	4	1.55	0.45	Ta	2.26 ± 0.42	28	2.16±0.42	28	0.74	1.1	0.3	5.01	0.76
K_2O	2.35 ± 0.363	92	2.29±0.62	29	2.58	2.5	2.2	4.61	2.82	La	56.55 ± 7.34	203	55.12±20.52	15	34.8	38	38	51.97	43.65
Na_2O	0.46 ± 0.24	173	0.44±0.24	59	2.75	1.6	1.2	3.04	0.78	Ce	114.15 ± 13.92	203	110.38±39.92	17	66.4	72	72	96.81	75.80
P_2O_5	0.21 ± 0.06	121	0.19±0.1	5	0.15	0.12	0.149	0.14	0.12	Pr	13.16 ± 1.78	191	12.77±4.76	16	7.1	8.2	8.2	11.27	10.62
Cd	(0.93) 1.04 ± 0.1	82	1.03±0.1	80	0.08	0.09	0.25	0.10	0.08	Nd	48.49 ± 6.64	186	47.09±17.1	18	30.4	32	32	38.68	37.18
										Sm	8.95 ± 1.34	188	8.7±3.3	17	5.09	5.8	5.8	7.81	7.63
V	107.7 ± 52.74	31	106±55.34	29	98	82	97	30.51	84.64	Eu	1.43 ± 0.14	204	1.44±0.28	3	1.21	1.2	1.2	0.74	1.49
Cr	90.14 ± 22.34	88	91.35±47.62	25	80	65	82	16.10	76.45	Gd	7.9 ± 1.46	141	7.77±3.02	15	3.8	5.1	5.1	7.18	6.35
Mn	(539) 578.75 ± 55.93	216	578.75±55.93	211	774.5	600	810	648.40	440.00	Tb	1.28 ± 0.3	120	1.26±0.28	15	0.82	0.8	0.8	1.22	1.00
										Dy	7.34 ± 1.62	107	7.38±1.52	13	3.5	4.7	4.7	7.33	5.57
Co	18.75 ± 6.38	213	20.3±9.72	16	17	13	17	5.44	11.87	Ho	1.5 ± 0.4	78	1.51±0.34	12	0.8	1	1	1.47	1.15
Ni	52.94 ± 22.78	140	48.5±28.16	21	38	26	33	8.98	36.18	Er	4.2 ± 1.2	73	4.22±0.92	19	2.3	2.8	2.8	4.16	3.08
Cu	(39.57) 31.34 ± 5.07	283	31.51±5.55	280	32	24	35	58.40	15.00	Tm	0.63 ± 0.18	85	0.63±0.14	20	0.33	0.42	0.42	0.67	0.49
										Yb	4.16 ± 1.04	101	4.11±0.9	24	2.26	2.6	2.6	4.38	2.96
Zn	(109) 113.75 ± 13.44	299	113.75±13.44	299	70	68	78	63.81	78.46	Lu	0.64 ± 0.14	107	0.63±0.12	34	0.35	0.4	0.4	0.65	0.46
										Ti/Al	0.08	–	0.09	–	0.07	0.08	0.11	0.01	0.02
Pb	(52.64) 38.69 ± 25.04	299	38.69±25.04	299	18	23	27	45.84	18.00	V/Cr	1.19	–	1.16	–	1.23	1.26	1.18	1.90	1.11
										Co/Ni	0.35	–	0.42	–	0.45	0.50	0.52	0.61	0.33
Ba	516.1 ± 122.34	149	503.89±191.34	11	678	500	512	267.40	569.40	Th/U	3.74	–	3.75	–	5.77	4.63	4.77	2.51	6.81
Sc	13.63 ± 4.22	230	13.98±6	24	15	11	13	5.07	8.30	Zr/Hf	34.06	–	34.17	–	36.72	33.78	30.37	30.24	37.56
Th	25.9 ± 2.18	234	25.2±11.72	16	8.95	12.5	12.4	31.58	14.30	Nd/Sm	5.42	–	5.41	–	5.97	5.52	5.52	4.95	4.87
U	6.92 ± 2.52	81	6.72±1.52	31	1.55	2.7	2.6	12.60	2.10	La/Cr	0.63	–	0.60	–	0.44	0.58	0.46	3.23	0.57
Cs	17.75 ± 8.12	30	17.27±8.88	7	3.55	7	7.3	21.87	11.27	La/Zr	0.20	–	0.17	–	0.19	0.15	0.15	0.32	0.21
Ga	20.92 ± 8.14	21	20.72±8.44	19	18	17	16	19.00	13.60	La/Ba	0.11	–	0.11	–	0.05	0.08	0.07	0.19	0.08
Ge	2.63 ± 0.56	185	2.53±1.42	13	1.34	1.3	1.3	1.20	1.43	Y/Ho	26.34	–	26.17	–	21.75	23.00	28.00	28.37	24.05

注：①—剔除量-1。②—剔除量-2。③ 背景值-1 和背景值-2 分别为回归分析和局部富集因子法求得的元素背景值；UCC 为中国东部上地壳平均值(高山等,1999)；ACS 为中国平均土壤(鄢明才等,1997)；YZ 为长江沉积物(鄢明才等,1997)；HGR 为湖南花岗岩(方小红,2020)；HST 为湖南砂岩(柏道远等,2007)；剔除量为剔除异常样品的数量。④ —括号内数值表示沉积柱芯的中重金属的最小值,与回归分析和局部富集因子所得背景值相近。

参照体相应比值进行对比(表 3)。可见,本文回归分析和局部富集因子法计算得到的沉积物元素背景值之相应元素比值与上述参照体相应元素比值十分一致,对元素比值进行对比分析,结果表明:本文两种背景值计算方法所得背景值对应元素比值十分吻合,且与参考体的比值结果基本一致。如回归分析和局部富集因子法得到沉积物背景值之 Zr/Hf 的比值分别为 34.06、34.17,而 UCC(高山等,1999)、ACS(鄢明才等,1997)、YZ(鄢明才等,1997)等参考体的 Zr/Hf 比值依次分别为 36.72、33.78、30.37;再如本文回归分析和局部富集因子法所得元素背景值之 Ti/Al 比值分别为 0.08、0.09,而 UCC(高山等,1999)、ACS(鄢明才等,1997)、YZ(鄢明才等,1997)等参考体的 Ti/Al 比值依次分别为 0.07、0.08、0.11。显示湘江沉积物中化学性质稳定的元素与上地壳、中国平均土壤、长江沉积物相应元素及其比值可对比。从一个侧面说明本文得到的湘江沉积物元素背景值的可靠性。

但本文所得沉积物元素背景值之稳定性元素比值与湖南花岗岩(方小红,2020)和湖南砂岩相应元素比值(柏道远等,2007)明显不同(见表 3)。如沉积物背景值的 Ti/Al 比值为 0.08、0.09,而湖南花岗岩、湖南砂岩则依次分别为 0.01、0.02(表 3)。说明上述沉积物元素背景值不是单个地质体的反映,而是流域不同源岩混合的综合反映(Matys Grygar et al., 2014)。也从一个侧面说明其合理性。

特别是,回归分析和局部富集因子法得到的背景值之 Ti/Al、Co/Ni、V/Cr、Zr/Hf、Sm/Nd、Th/U、La/Cr、La/Zr、La/U、Y/Ho 等元素比值与前文各河段元素含量平均值中对应比值(见表 1)也十分一致。如从上游株洲到下游湘阴沉积物元素平均含量之 Co/Ni 的比值依次为 0.40、0.33、0.40、0.38,而回归分析和局部富集因子所得元素背景值之 Co/Ni 比值为 0.35、0.42。二者十分吻合,也说明本文所得沉积物元素背景值的合理性。

4.3.3　与参照体的对比

将湘江河床沉积物背景值(即回归分析所得结果)与 UCC(高山等,1999)、ACS(鄢明才等,1997)、YZ(鄢明才等,1997)进行对比,发现湘江沉积物的 MgO、CaO、Na_2O、Sr 等较参考体小,而其他元素,特别是重金属 Cd、Mn、Cu、Zn、Pb 等均较参考体高。这与流域岩石地球化学组成有重要关系。湖南花岗岩(HGR,$n=171$)和湖南砂岩(HST,$n=22$)较 UCC(高山等,1999)富集 K_2O、Cd、Zn、Pb、Th、U、Cs、Rb、Hf、Ta、Y 和 REE 等元素。其中砂岩是抗风化能力强的岩石,其化学组成可直接影响沉积物元素组成。而花岗岩的抗风化能力低,其化学风化可引起 MgO、CaO、Na_2O、Sr 等组分淋滤释出,引起沉积物中这些元素相对亏缺。此外,湘江流域三分之二的地区分布古生代碳酸盐岩,沉积物中 Cd、Zn、Pb 等重金属大多数以碳酸盐态存在,碳酸岩的溶解和沉积对于沉积物重金属的分布可产生一定的影响(张立成,1983),使得沉积物重金属含量偏高,因此沉积物重金属的背景值也趋于偏高。

5　结论

本文通过对湘江下游沉积物主量和微量进行研究,得到以下结论:

(1)主量元素 SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、K_2O 等,及微量元素 V、Cr、Co、Ba、Sc、U、Cs、Ga、Rb、Sr、Nb、Y、REE 等在沉积物中含量变化小,分布相对均匀。而 MnO、MgO、CaO、Na_2O、P_2O_5,及 Cd、Mn、Cu、Pb、Zn、Zr、Hf、Ta 等在沉积物中含量变化大,分布极不均匀。

(2)主成分及 Pearson 线性相关性分析显示 V、Cr、Co、Ni 等重金属,Ba、Sc、Th、U、Cs、Ga、Ge、Rb、Sr、Zr、Hf、Nb、Ta 、Y、REE 等亲石和高场元素为自然源元素;而 Cd、Pb、Zn、Cu、Mn 等重金属为有人为源带入的元素。

(3)对沉积物中有不同来源特征的元素应采取不同的异常值剔除方法,计算元素的背景值。

(4)回归分析法与局部富集因子法得到的元素背景值基本一致,但回归分析法得到的背景值变化相对较小,建议取回归分析法求得的沉积物中 47 个元素的背景值为湘江河床沉积物的元素背景值。

致谢:湖南师范大学资源与环境科学学院研究生鲍志诚、徐婧喆、肖敏、全美杰、张坤、王腾飞、王一志参加野外工作,特此致谢。

参　考　文　献　/　References

(The literature whose publishing year followed by a "**&**" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "**#**" is in Chinese without English abstract)

鲍志诚,彭渤,徐婧喆,谭长银,全美杰. 2012. 湘江入湖河段沉积物主元素组成对重金属污染的指示. 地球化学,41(06):545 ~ 558.

柏道远,周亮,王先辉,张晓阳,马铁球. 2007. 湘东南南华系—寒武系砂岩地球化学特征及对华南新元古代—早古生代构造背景的制约. 地质学报, 81(06): 755~771.

曹峰,李瑞敏,王轶,马忠社,郭海全,赵更新,曹淑萍,李文伟. 2010. 海河平原北部地区土壤地球化学基准值与环境背景值. 地质通

报,29(08):1215~1219.
成杭新,李括,李敏,杨柯,刘飞,成晓梦. 2014. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值. 地学前缘,21(03):265~306.
方小红. 2020. 洞庭湖“四水”入湖沉积物重金属污染的地球化学研究. 导师:谭长银. 湖南:湖南师范大学博士学位论文:1~177
高山,骆庭川,张本仁,张宏飞,韩吟文,赵志丹. 1999. 中国东部地壳的结构和组成. 中国科学,29(3):204~213.
关小敏. 2011. 湘江长株潭段水体重金属污染特征及污染源解析. 导师:曾光明. 湖南:湖南大学硕士学位论文:1~66.
匡晓亮,彭渤,张坤,吴蓓娟,曾等志,方小红. 2016. 湘江下游沉积物重金属污染模糊评价. 环境化学,35(4):800~809.
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.
李淑媛,刘国贤,苗丰民. 1994. 渤海沉积物中重金属分布及环境背景值. 中国环境科学,14(5):370~376.
李军. 2008. 湘江长株潭段底泥重金属污染分析与评价. 导师:刘云国,徐中坚. 湖南:湖南大学硕士学位论文:1~78.
彭渤,唐晓燕,余昌训,谭长银,涂湘林,刘茜,杨克苏,肖敏,徐婧喆. 2011. 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. 地质学报,85(2):282~299.
彭建堂,胡瑞忠,袁顺达,毕献武,沈能平. 2008. 湘南中生代花岗质岩石成岩成矿的时限. 地质论评,54(5):617~625.
钱杏珍,李岫霞. 1988. 洞庭湖水系沉积物的地球化学背景值. 科学通报,33(6): 458~462.
田嘉禹,刘俐,汪群慧,黎宁,邓超冰. 2019. 中美土壤元素背景值调查研究中数理统计方法运用及影响. 环境科学研究,33(3):1~13.
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.
韦彬,侯青叶,唐志敏,宗庆霞,闫帅,何海云. 2019. 珠江水系沉积物重金属元素背景值估算及污染特征分析. 现代地质,33(2):293~304.
肖瑶,彭渤,杨梓璇,谢伟城,方小红,曾等志. 2017. 湘江下游重污染段河床沉积物重金属赋存特征. 环境化学,36(9):1977~1986.
谢伟城,彭渤,匡晓亮,肖瑶,杨梓璇,方小红,曾等志,吴蓓娟,涂湘林,王欣,谭长银. 2017. 湘江长潭株段河床沉积物重金属污染源的铅同位素地球化学示踪. 地球化学,46(4):380~394.
鄢明才,迟清华,顾铁新,王春书. 1997. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究. 物探与化探,21(6):451~459.
杨霞,彭渤,吴雅霁,张坤,匡晓亮,吴蓓娟,谭长银,涂湘林. 2016. 湘江湘潭段河岸沉积物重金属污染地球化学分析. 地球化学,45(1):62~76.
曾北危,潘佑民,黄璋. 1982. 湘江沉积物污染初步评价. 环境化学,1(5):352~358.
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):55~64.
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.
Albanese S, De Vivo B, Lima A , Cicchella D. 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). Journal of Geochemical Exploration,93(1):21~34.
Bábek O, Matys Grygar T, Faměra M, Hron K, Nováková T, Sedlá ek J. 2015. Geochemical background in polluted river sediments: How to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? Catena,135:240~253.
Bai Daoyuan, Zhou Liang, Zhang Xiaoyang, Ma Tieqiu. 2007&. Geochemistry of Nanhuan— Cambrian Sandstones in Southeastern Hunan, and Its Constraints on Neoproterozoic— Early Paleozoic Tectonic Setting of South China. Acta Geologica Sinica,81(6): 755~771.
Bao Zhicheng, Peng Bo, Xu Jingzhe, Tan Changyin, Quan Meijie. 2012&. Geochemical study on the relation of chemical compositions to heavy metal contamination of sediments from the lowermost Xiangjiang River, Hunan Province, China. Geochimica, 41(6):545~558.
Bayon G, Toucanne S, Skonieczny C, Andre L, Bermell S, Cheron S, Dennielou B, Etoubleau J, Freslon N, Gauchery T, Germain Y, Jorry S J, Ménot G, Monin L, Ponzevera E, Rouget M L, Tachikawa K., Barrat J A.. 2015. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. Geochim. Cosmochim. Acta,170:17~38.
Birch G F. 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments——A criticalreview . Science of the Total Environment,580:813~831.
Cao Feng, Li Ruimin, Wang Yi, Ma Zhongshe, Guo Haiquan, Zhao Gengxin, Cao Shuping, Li Wenwei. 2010&. Soil geochemical baseline and environmental background values in northern Haihe plain, China. Geological Bulletin of China, 29(8):1215~1219.
ChaiLiyuan, Li Huan, Yang Zhihui, Min Xiaobo, Liao Qi, Liu Yi, Men Shuhui, Yang Zhihui, Xu Jixin. 2016. Heavy metals and metalloids in the surface sediments of the Xiangjiang River, Hunan, China: distribution, contamination, and ecological risk assessment. Environmental Science and Pollution Research, 24, 874~885.
Cheng Hangxin, Li Tian, Li Min, Yang Ke, Liu Fei, Cheng Xiaomeng. 2014. Geochemical background ground and base line value of chemical elements in urban soil in China. Earth Science Frontiers, 21(3):265~206
Condie K C. 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. Chem Geol, 104: 1~37.
Esmaeili A, Moore F, Keshavarzi B, Jaafarzadeh N, Kermani M. 2014. A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. Catena, 121:88~98.
Fang Xiaohong, Peng Bo, Zeng Dengzhi, Zhang Kun, Kuang Xiaoliang, Wu Beijuan, Tan Changyin, Tu Xianglin, Xiao Yao, Yang Zixuan, Xie Weicheng. 2018. Chemical indices for identifying heavy-metal contamination developed in river sediments: A case study on elemental geochemistry of river sediments from inlet areas of the Yuanjiang and Xiangjiang River to the Dongting Lake, China. Environment Earth Science, 77(2):1~6.
Fang Xiaohong, Peng Bo, Wang Xin, Song Zhaoliang, Zhou Dongxiao, Wang Qin, Qin Zhilian, Tan Changyin. 2019. Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan province, China. Science of the Total Environment, 689:557~570.
Fang Xiaohong. 2020&. Geochemical study on heavy-metal contamination in sediments from the Four River inlets of Dongting Lake, China. Hunan: Dissertation submitted to Hunan University for doctor degree:1~177.
Fernandes A R, Souza E S de, de Souza Braz A M, Birani S M, Alleoni L R F. 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. Journal of Geochemical Exploration, 190: 453~463.
Gałuszka A, Migaszewski Z. 2011. Geochemical background—— an environmental perspective. Mineralogia, 42(1):7~17.

Gao Shan, Luo Tingchuan, Zhang Benren, Zhang Hongfei, Han Yingwen, Zhao Zhidan, Hartmut Kern. 1999#. Structure and chemical compositions of East China upper continent crust. Science China, 29(3): 204~213

Guan Xiaomin. 2011&. The characteristics and source apptionment of Heavy metals contamination in "Changsha—Zhuzhou—Xiangtan" section of Xiangjiang River . Hunan: Dissertation submitted to Hunan University for master degree, 1~66.

Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, Dymek R F. 1984. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. Geochim. Cosmochim. Acta. . , 48: 2469~2482.

Han Chaonan, Qin Yanwen, Zheng Binghui, Ma Yingqun, Zhang Lei, Cao Wei. 2014. Sediment quality assessment for heavy metal pollution in the Xiangjiang River (China) with the equilibrium partitioning approach. Environmental Earth Sciences, 72: 5007~5018.

Hernández-Crespo C, Martín M. 2015. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon . Catena, 133:206~214.

Karim Z, Qureshi B A, Mumtaz M. 2015. Geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Karachi, Pakistan. Ecological Indicators, 48:358~364.

Kuang Xiaoliang, Peng Bo, Zhang Kun, Wu Beijuan, Zeng Dengzhi, Fang Xiaohong. 2016&. Assessment of heavy metal pollution using the fuzzy function normalization method for sediments of the lowermost Xiangjiang River . Environmental Chemistry, 35(4): 800~809 .

Li Shuyuan, Liu Guoxian, Miao Fengmin. 1994#. Distribution and environmental background value of heavy metals in sediments of bohai sea. China Environmental Science, 14(05): 370~376.

Li Jun. 2008&. Analysis and investigation of heavy metal pollution in sediment of Xiangjiang River section flowing through Changsha, Zhuzhou and Xinagtan . Hunan: Dissertation submitted to Hunan University for master degree. 1~78.

Liu Hanyuan, Li Yuane. 1984&. Background values of some metals in rocks, soil and water in Xiangjiang basin. Acta Scientiae Circumstantiae, 4(1):17~32.

LiuHui, Zhang Kejing, Chai Liyuan, Yang Zhihui, Yang Weichuan, Liao Qi, Li Huan, Liu Yi. 2017. A comparative evaluation of different sediment quality guidelines for metal and metalloid pollution in the Xiangjiang River, Hunan, China. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 73 (4):593~606.

Liu Jinjun, Xu Youze, Cheng Y, Zhao Yingxiang, Pan Yannan, Fu Guangyi, Dai Youzhi. 2016. Occurrence and risk assessment of heavy metals in sediments of the Xiangjiang River, China. Environmental Science and Pollution Research. 24 (3): 2711~2723.

Machado A A, Spencer K, Kloas W, Toffolon M, Zarfl C. 2016. Meal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity . Science of the Total Environment, 541:268~281.

Mali M, Dell'Anna M M, Mastrorilli P, Damiani L, Ungaro N, Belviso C, Fiore S. 2015. Are conventional statistical techniques exhaustive for defining metal background concentrations in harbour sediments? A case study: The Coastal Area of Bari (Southeast Italy). Chemosphere, 138:708~717.

Mao Longjiang, Mo Duowen, Guo Yuanyuan, Fu Qiang, Yang Jinghong, Jia Yaofeng. 2013. Multivariate analysis of heavy metals in surface sediments from lower reaches of the Xiangjiang River, southern China. Environment Earth Science, 63(9):765~771.

Matschullat J, Ottenstein R, R eimann C. 2000. Geochemical background——Can we calculate it?. Environmental Geology, 39(9):990~1000.

Matys Grygar T, Elznicová J, Bábek O, Hošek M, Engel Z, Kiss T. 2014. Obtaining isochrones from pollution signals in a fluvial sediment record: A case study in a uranium-polluted floodplain of the Plou nice River, Czech Republic. Applied Geochemistry, 48:1~15.

Mclennan S M. 2001. Relationship between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2(4):203~236.

Peng Bo, Tang Xiaoyan, Yu Changxun, Tan Changyin, Tu Xianglin, Liu Qian, Yang Kesu, Xiao Min, Xu Jingzhe. 2011&. Heavy metal contamination of inlet sediments of the Xiangjiang River and Pb isotopic geochemical implication . Acta Geologica Sinica, 85(2): 282~299.

Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Yuan Shunda, Bi Xianwu, Shen Nengping. 2008&. The time Range of Granitoid Emplacement and related nonferrous metallic mineralization in southern Hunan. Geological Review, 54(5):617~625.

Qian Xingzhen, Li Youxia. 1988#. Geochemical background values of sediments in dongting lake drainage system. Chinese science bulletin, 23(06): 458~462.

Reimann C, Filzmoser P. 1999. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Environmental Geology, 39(9):1001~1014.

Reimann C, Garrett R G. 2005. Geochemical background—concept and reality. Science of the Total Environment, 350:12~27.

Rodríguez J, Tueros I. , Borja A, Belzunce M, Franco J, Solaun O, Valencia V, Zuazo A. 2006. Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the european water framework directive. Science of the Total Environment, 370:278~293

Shama A, Rajamani V. 2000. Major element, REE and other trace element behavior in amphibolite weathering under semiarid conditions in Southern India. Geology, 108:487~496.

Sutherland R A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environmental Geology, 39(6):611~627.

Taylor SR , Mclennan S M . . 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Reviews of Geophysics, 33(2):241~265.

Tian Jiayu, Liu Li, Wang Qunhui, Li Ning, Deng Chaobing. 2019&. Application and Impact of Statistic Methods on the Soil Background Values in China and the United States. Research of Environmental Sciences, 33(3):1~13.

Tong Ting. 2005&. 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 . Quatern Sci. , 25(3):298~305 .

Tukey J W. 1977. Exploratory Data Analysis. Boston: AddisonWesley Publishing Company: 39~56.

Wei Bin, Hou Qingye, Tang Zhimin, Zong Qingxia, Yan Shuai, He Haiyun. 2019&. Estimation of Background Values and Contamination Characteristics of Heavy Metals in Sediments of the

Pearl River, China. Geoscience., 33(2): 293~304.

Xiao Yao, Peng Bo, Yang Zixuan, Xie Weicheng. 2017&. Speciation of heavy metals in riverbed sediments of heavy pollution section of the lowermost of the Xiangjiang River. Environmental Chemistry, 36(9):1977~1986.

Xie Weicheng, Peng Bo, Kuang Xiaoliang, Xiao Yao, Yang Zixuan, Fang Xiaohong, Zeng Dengzhi, Wu Beijuan, Tu Xianglin, Wang Xin, Tan Changyin. 2017&. Lead isotopic tracing for heavy metal contamination sources developed in riverbed sediments of the Changsha, Xiangtan and Zhuzhou sections of the Xiangjiang River, China. Geochimica, 46(4):380~394.

Xu Gang, Liu Jian, Pei Shaofeng, Hu Gang, Kong Xianghuai. 2016. Sources and geochemical background of potentially toxic metals in surface sediments from the Zhejiang coastal mud area of the East China Sea. Journal of Geochemical Exploration, 168:26~35.

Yan Mingcai, Chi Qinghua. 1997&. Chemical Compositions of Crust and Rocks in the Eastern Part of China. Geophysical Geochemical exploration. 21(6):126~127.

Yan Yu, Han Lu, Yu Ruilian, Hu Gongren, Zhang Weifang, Cui Jianyong, Huang Huabin. 2019. Background determination, pollution assessment and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China. Catena, 133:104~322.

Yang Xia, Peng Bo, Wu Yaji, Zhang Kun, Kuang Xiaoliang, Wu Beijuan, Tan Changyin, Tu Xianglin. 2016&. Geochemical study on heavy-metal contamination developed in river-bank sediments at the Xiangtan section of the Xiangjiang River, Hunan Province, China. Geochimica, 45(1): 62~76.

Zeng Beiwei, Pan Youmin, Huang Zhang. 1982&. Evaluation of heavy metal pollution in sediments of the Xiangjiang River. Environmental Chemistry, 1(5):352~358.

Zglobicki W, Lata L, Plak A, Reszka M. 2011. Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland). Environmental Earth Sciences, 62(2):347~355.

Zhang Licheng, Dong Wenjiang, Zheng Jianxun, Zhao Guijiu. 1983&. Occurrence of heavy metals in bed sediments of the Xiangjiang River and their concentrating processes. Acta. Geographica Sinica, 38(1):55~64.

Zhang, Licheng, Zhao Guijiu, Dong Wenjiang, Li Jian, Zeng Beiwei, 1987&. Geochemical features of water oftheXiangjiang River. Acta Geograph. Sin, 42 (3): 243~251.

Geochemical background of elements in bed sediments from lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan Province, China

ZHAO Yafang[1,2], PENG Bo[1,2], FANG Xiaohong[1,3], WU Sicheng[1,2], LIU Jing[1,2], CHEN Danting[1,2], DAI Yanan[1,2]

1) *Faculty of Resource and Environment Sciences, Hunan Normal University, Changsha*, 410081;

2) *Key Laboratory of Environmental Heavy-Metal Contamination and Ecological Remediation, Hunan Normal University, Changsha*, 410081;

3) *College of City and Tourism, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan*, 421000

Objectives: The objective of this study is to establish the background values of major and trace elements in sediments of the Xiangjiang River by understanding the element composition of the sediments, and discriminating between the natural and anthropogenic sources of heavy metals in the sediments. Thus, the geochemical background values of elements with different sources in the sediments were calculated by using different estimating methods.

Methods: Samples for this study were collected from sedimentary cores obtained by drilling into the bed sediments of the river, then the major and trace elements were analysed using XRF and ICP-MS techniques, respectively. Principal component analysis (PCA) and enrichment factor (*EF*) values were used to identify element sources. For elements from natural sources, this study used reference element (Al_2O_3) regression analysis, Tukey's boxplots of local *EF* etc., to eliminate outlier values and calculate the background values of elements. For elements with input of anthropogenic sources, the cumulative distribution function (CDF) curve was used after the calculations of regression analysis and Tukey's boxplots of local EF to eliminate the samples that were polluted by human activities.

Results: The results suggest that major elements SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, and K_2O, and trace elements V, Co, Cr, Ba, Sc, Th, U, Sr, Ga, Ge, Rb, Nb, Y, and REE relatively have less variation ($C_v < 0.20$) of concentrations in the sediments, and they are believed to be homogeneously distributed in the sediments. These elements do not show significant enrichment or depletion features in the sediments ($EF < 2.0$, except the depletion

of Sr). While, major elements MnO, MgO, CaO, Na_2O, and P_2O_5, and heavy metals Cd, Mn, Cu, Pb, and Zn generally have considerably high variation ($C_v > 0.25$) of concentrations in the sediments, and they were distributed very heterogeneously in the sediments, among which the heavy metals are significantly higher enriched ($EF > 2.0$) if compared to that of the NASC.

Conclusions: The principal component analysis (PCA) and Pearson´s correlation analyses suggest that the elements with *EF* value around 1.0 are hosted mostly within the silicate minerals, and they are of natural sources. While those heavy metals that are significantly enriched in the sediments ($EF > 2.0$) reside mostly within the Fe—Mn oxide minerals, and they may include the proportions that were contributed from the anthropogenic sources. Thus, different estimation methods were applied to calculating of the background values of the elements that have different source features as above. Then the background values of 47 elements in the bed sediments of the Xiangjiang River were established in this study, and the reliability of this background was testified by this study.

Key words: natural sources; anthropogenic sources; geochemical background of elements; bed sediment; Xiangjiang River

Acknowledgements: This study was supported by the Hunan Provincial First-class Discipline (Geography) Construction Project, The Hunan Provincial University Science and Technology Innovation Team Support Project (2014) and the National Science Foundation of China (41073095)

First Author: Zhao Yafang, female, master student, Email: zyf00326@163.com

Corresponding author: Peng Bo, male, professor, main working in the field of environmental geochemistry, Email: pengbo@hunnu.edu.cn

Manuscript received on: 2020-09-08; Accepted on: 2020-12-06; Network published on: 2021-01-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2021.**; Edited by: ZHANG Yuxu