doi:10.3799/dqkx.2017.063

江汉平原沙湖地区浅层含水层第四纪沉积环境演化

王妍妍^{1,2},黄爽兵^{1,2*},赵 龙³,易 卿¹

中国地质科学院水文地质环境地质研究所,河北石家庄 050061
 河北省地下水污染机理与修复重点实验室,河北石家庄 050061
 北京市地质环境监测总站,北京 100195

摘要:地下含水介质是地球关键带的重要研究对象,为了拓展江汉平原地下水环境问题研究维度,综合应用¹⁴C测年、δ¹³C、铁 价态以及沉积物溶解态有机质(dissolved organic matter,DOM)的光谱信息等重要环境指标,对沙湖地区近 30 ka 的浅层含水 层第四纪沉积环境演化特征进行了概化分析.沉积物中 Zr/Rb、Rb/Sr 比值以及 δ¹³C 值表明,剖面在 5~7 m 和 16~18 m 范围 相对其他深度更显暖湿气候特征;Fe³⁺/Fe²⁺比值及沉积物颜色说明这两段暖湿期沉积物主要呈现还原环境.基于因子分析和 DOM 光谱信息可将沉积剖面的沉积环境演化概化为"近地表弱生物碎屑沉积单元"和"暖湿期强沉积单元"等 5 个单元.本沉 积剖面所记录的沉积环境演化信息可为该区的地下水环境等相关问题的深入研究提供重要的背景支撑. 关键词:江汉平原;沉积物;浅层含水层;沉积环境演化;水文地质.

中图分类号: P641.69 **文章编号:** 1000-2383(2017)05-0751-10 **收稿日期:** 2016-12-15

Evolution of Quaternary Sedimentary Environment in Shallow Aquifers, at Shahu Area, Jianghan Plain

Wang Yanyan^{1,2}, Huang Shuangbing^{1,2*}, Zhao Long³, Yi Qing¹

1.Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China
2.Hebei Key Laboratory of Groundwater Remediation, Shijiazhuang 050061, China
3.Beijing Institute of Geo-Environmental Monitoring, Beijing 100195, China

Abstract: Hydrate-bearing sediments are the fundamental elements for the study of Earth Critical Zone. To broaden the studying dimensions of groundwater environmental problems, ¹⁴C dating, δ^{13} C, iron valance and spectroscopic information of dissolved organic matter (DOM) in Shahu sediment profile were employed to characterize the evolution of sedimentary environment of 30 000 years in Jianghan plain. The values of Zr/Rb, Rb/Sr and δ^{13} C indicate that the climates are much warmer and wetter in the periods of sediments formation in 5 to 7 m and 16 to 18 m than others; the ratio of Fe³⁺/Fe²⁺ states that sediments in the two periods is mainly in reductive environment. The evolution of sedimentary environment is generalized into five units including unit of weak bioclastic deposition near-surface, unit of strong deposition in warm and wet period based on the factor analysis and spectroscopic information of DOM. Evolution of Quaternary sedimentary environment suggested by sediment profile at Shahu provides essential data for researches on the regional groundwater environmental problems. **Key words**: Jianghan plain; sediments; shallow aquifer; evolution of sedimentary environment; hydrogeology.

0 引言

地球关键带是地表生态圈(包括土壤)与地下含

水系统的统一,强调了垂向空间的物质与能量流动. 地下含水层是关键带的重要子区,其沉积演化规律 对应着不同深度的地下水环境变化,在地球关键带

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41302187);中国地质科学院基本科研业务费项目(Nos.YYWF201503,YYWF201726,YYWF201629). 作者简介:王妍妍(1987-),女,硕士研究生,从事地下水污染机理与修复研究.ORCID:0000-0003-4737-2410.E-mail: yanyanwang25@126.com * 通讯作者:黄爽兵,ORCID:0000-0001-5386-0352.E-mail:shuangbinghuang@126.com

引用格式:王妍妍,黄爽兵,赵龙,等,2017.江汉平原沙湖地区浅层含水层第四纪沉积环境演化.地球科学,42(5):751-760.

研究中具有特殊意义.

江汉盆地是长江切开三峡后第一个接受沉积的 大型卸载盆地,随着对长江形成与演化研究的深入 (杨作升和陈晓辉,2007;谢树成等,2015;张玉芬等, 2016),该区第四纪沉积物的形成演化以及物源判定 研究,受到地学界和环境领域科学家的重视(Li *et al.*,2014;Huang *et al.*,2015).尽管如此,传统的 研究侧重于区域地质背景,尚未从关键带系统角度 对含水层沉积演化开展研究.

自然背景条件(气候、地质等)的复杂性、地表水 和地下水强烈地相互作用以及长期的农业活动使得 江汉平原地下水研究面临新的问题和挑战(Gan et al.,2014),本文选择在具有前期工作基础的沙湖 地区开展研究,以元素地球化学分析为基础,分析江 汉平原的气候演变规律和对应的化学沉积环境的演 化,为该区域地下水环境等相关问题的深入研究提 供重要的背景支撑.

1 研究区概况

1.1 沙湖地区概况

选取了水文地质及地球化学背景认识较成熟的 仙桃市沙湖原种场为研究区,该区位于江汉平原东 部,汉江下游南岸,通顺河与东荆河之间,属亚热带 季风区.该区地形坦荡辽阔,河渠成网,湖泊发育,为 河湖共同作用区.沙湖地区年平均气温为16.6℃,全 区降水丰富,年平均降水量为1211.5 mm,主要集 中于 6~8月份(王晶等,2008).

1.2 区域水文地质条件

该区第四系含水层沉积物由全新统的冲积粉细 砂夹砾石、粉质黏土、湖相淤泥等组成.区内第四系 含水系统包括全新统孔隙潜水含水系统和上、中更 新统孔隙承压水含水系统(李红梅等,2015).

浅层孔隙潜水的含水介质主要为亚砂土、砂、淤 泥质黏土及淤泥等,透水性差,水位埋深为 0.5~ 2.0 m,一般厚度为 3~10 m,局部与地表水直接相 通,地下水位动态季节性变化明显.

上、中更新统孔隙承压水含水层介质为粉砂、砂、 砂砾石,普遍含有淤泥,局部夹有厚4~5m的粉质黏 土、黏土透镜体.上覆有一层较稳定的隔水层,隔水层 的岩性为黏土、粉质黏土、淤泥质粉质黏土、淤泥质黏 土,局部为淤泥.含水层厚度在沙湖地区约30m,水位 埋深一般为0.6~5.0m,水量丰富,易于开采,是区内 地下水的主要利用层位(赵德君,2005).

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

2014年6月,在湖北省仙桃市沙湖原种场南洪 村三组选择钻探点进行钻探取样(取样点坐标:113° 40′39.28″E,30°09′23.66″N).沉积物样品采用直接推 进钻机(PowerProbe 9500-VTR,美国)采集,钻孔深 度为23m.钻机内部钻杆连接取样器(特制 PVC 取 样管,每根长1.2m),取出的原状沉积物根据岩性 变化每隔1~2m截取1段长15cm的样品,样品管 两端用聚四氟乙烯盖子盖紧后,先用石蜡密封,然后 装入真空袋抽真空,取好的沉积物样品均放入冷藏 箱内于4℃下保存.

2.2 样品分析

从所采集的沉积物样品中,选择深度上岩性变化 显著的具有代表性层位的 8 件样品进行常量及微量 元素、有机碳同位素(∂¹³ C)、沉积物铁价态、DOM 光 谱信息等分析.样品分析前在 60 ℃下干燥 24 h,研磨 过 100 目筛.沉积物主要化学组分采用 X 射线荧光光 谱分析仪(XRF-1800)测定.铁的价态分析采用 X 射线 光电子能谱分析仪(XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi)测定,该仪器可以定量分析沉积物表面 Fe 原 子价态的相对含量.以上测试工作在北京中科百测技 术服务有限公司完成,分析误差均优于 5%.

为了获得沉积地层较精确可靠的年代学资料, 在剖面中选取不同层位不同岩性的 7 个代表性样品 (表 1),在西安加速器质谱中心(Xi'an-AMS)对沉 积物进行测年分析.样品的测年材料为沉积物中的 有机碳,原样用 1 mol/L HCl 与土样反应除去无机 碳酸盐,在 800 ℃下燃烧并用低温冷阱方法进行提 纯,之后在石墨靶制备真空系统中采用 Zn/Fe 法还 原制备成石墨,压制成测量所需靶样来进行加速器 质谱(AMS)测量.

DOM 光谱分析在中国地质科学院水文地质环 境地质研究所完成,DOM 的提取采用水土振荡提 取法,水土比为 5:1,提取完成的 DOM 溶液利用 紫外荧光-可见分光光度计(UV8500)进行光谱扫 描.吸收光谱具体扫描步骤为:以超纯水作空白,用 石英比色皿(光程 0.01 m)在 200~700 nm 波长范 围内进行吸收扫描.

沉积物样品的各项指标的准确度和精密度均符合质量要求,误差小于5%,平行样相对误差在10%以内.

2.3 数据处理

有关研究表明254 nm处的吸光度(SUVA254)

表 1 沉积物样品¹⁴C年龄数据

Table 1¹⁴C age data of sediment samples

| 样品编号 | 实验室编号 | 取样深度(m) | ¹⁴ C年龄(a BP) | 日历年龄(cal a BP) | 平均日历年龄(cal a BP) |
|--------|---------|------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| SH3-3 | XA15932 | 3.2~3.5 | $4\ 490 \pm 30$ | 5 298~5 040 | 5 170 |
| SH3-5 | XA15933 | 5.3~5.6 | $5\ 690 \pm 30$ | $6554 \sim 6406$ | 6 480 |
| SH3-8 | XA15935 | 8.8~9.1 | $8\ 865 \pm 40$ | $10\ 770 \sim 9\ 781$ | 10 280 |
| SH3-10 | XA15936 | $11.1 \sim 11.4$ | 9480 ± 40 | $10\ 805\!\sim\!10\ 587$ | 10 700 |
| SH3-14 | XA15939 | $16.3 \sim 16.6$ | $16\ 810\pm 60$ | $20\ 486 \sim 20\ 066$ | 20 280 |
| SH3-16 | XA15940 | $18.6 \sim 18.9$ | $25\ 270 \pm 95$ | $29\ 613\!\sim\!29\ 012$ | 29 320 |
| SH3-18 | XA15941 | $21.5 \sim 21.8$ | $29\ 930 \pm 130$ | $34\ 286\!\sim\!33\ 746$ | 34 020 |

与 DOM 中芳香性组分有显著相关性,可初步描述 DOM 中芳香度大小(Weishaar et al.,2003; Jaffrain et al.,2007).其计算公式为:

 $SUVA_{254} = 100 \times A_{254}/b/DOM$,

式中:A₂₅₄为 254 nm 处的吸光度值;b 为比色皿光 路长度(cm);DOM 为样品 DOM 浓度(mg/L).

275~295 nm 吸光区间光谱斜率计算公式为:

 $\alpha(\lambda) = \alpha(\lambda) \exp[S_{275-295}(\lambda_0 - \lambda)],$

式中: λ 是测定波长(nm); λ_0 是参照波长(nm); $\alpha(\lambda)$ 为波长 λ 时吸收系数(m⁻¹); $S_{275-295}$ 是 DOM 吸 收光谱模型中的重要参数,为 275~295 nm 波段光 谱斜率,能提供 DOM 组成特征信息(Fichot and Benner,2012).

3 结果与讨论

通过对沉积剖面岩性概化、测年研究、元素地球 化学及¹³C同位素特征研究,对沉积剖面的成岩演 化特征进了详细分析.

3.1 沉积剖面岩性及年龄

沉积剖面岩性结合野外现场判断和颗粒分析结 果定名.钻探剖面整体上岩性变化从粉质黏土到中 细砂,颗粒由细到粗,颜色上以灰黄色和青灰色互层 为主,指示了较复杂的多旋回或河流一湖泊沉积交 互的沉积环境.中间偶见植物碎屑和黑色腐殖质,有 机质含量较高.沉积剖面根据岩性特点,除去浅表受 周边环境影响显著的一层深灰色黏土外,在钻探揭 露范围内分为10层,具体描述见图1.

¹⁴C年代结果根据半衰期(所用的¹⁴C半衰期为 5568 a)计算得出,采用OxCal 4.2程序、选取Intcal 13模式(Ramsey,2009)进行树轮校正后得到了校 正后的年龄,如表1、图1所示.据此笔者推测该剖面 13m处年龄为11.8 ka BP 左右,为全新世的开始 (金伯欣等,1992).

| 深度 (m) | 岩性 | 样品编号 | 日历年龄 (cal a BP) | 岩性描述 | | |
|--------------------------------|----------|------------------|--------------------|---------------------------|--|--|
| 0.0 | | | | ①黄色粉质粘土,上部有铁锈浸染 | | |
| 2.5 | | SH3-2 SH3-3 | 5 1 7 0 | ②灰色、青灰色粉质粘土 | | |
| 5.0 | | SH3-5 SH3-6 | 6 480 | ③青灰色粘土,下段有机质含量较高 | | |
| 7.5 | | SH3-8 | 10 280 | ④深灰色粉土到粉细砂含粘土, 中间夹植物碎屑 | | |
| 10.0 | | | | ⑤灰色粘质细砂,粘性较重,饱水 | | |
| 12.5 | | SH3-10 | 10 700 | ⑥灰色粉质粘土 | | |
| 15.0 | | SH3-13 SH3-14 | 20 280 | ⑦灰色粉质粘土含粉砂 | | |
| 17.5 | | | | ⑧青灰色粘土,密实断面灰绿色 | | |
| | . | SH3-16 | 29 320 | ⑨灰色细砂,含少量粉土 | | |
| 20.0 22.5 | • | SH3-18 | 34 020 | ⑩黄色中细砂 | | |
| | | | · | | | |
| 灰色粉质粘土 灰色砂质粘土 灰色粘土 灰色细砂 | | | | | | |
| | | | | | | |
| 样品点位置 黄色中砂 | | | | | | |
| 图 1 岩性柱状图 | | | | | | |
| Fig 1 Lithology column profile | | | | | | |

3.2 沉积单元 DOM 活性及组成(或分子)特征

对沉积剖面中的各沉积单元进行 DOM 水溶液 提取并扫描紫外光谱,得到波长 254 nm 处的吸光 度与水中 DOM 的比值 SUVA₂₅₄,波长 275 ~ 295 nm范围的光谱斜率 S₂₇₅₋₂₉₅ 及波长在 253 nm 和 220 nm 处的吸光度比 A₂₅₃/A₂₂₀ (表 2).SUVA₂₅₄ 代 表芳香度大小,SUVA₂₅₄ 大则说明有机分子具有较 多的芳香结构.光谱斜率 S₂₇₅₋₂₉₅ 与分子量大小分布 大体上呈相反关系,可以视 1/S₂₇₅₋₂₉₅ 与分子量大小分布 大体上呈相反关系,可以视 1/S₂₇₅₋₂₉₅ 与分子量大小 是正相关关系.A₂₅₃/A₂₂₀ 可以指示芳香环的取代基 种类和芳香环化合物结构稳定性,A₂₅₃/A₂₂₀ 大,说 明有机物相对更稳定,结构/成分更复杂,反之则有 机物分子结构简单,芳香环上不可取代结构较多,稳 定性差(Marta *et al.*,2006).

| kk | _ | +++++ |
|----|---|-------|
| 弔 | 5 | 刐 |

表 2 特征性光谱学参数 Table 2 Parameter of characteristic spectroscopy

| 样品编号 | 提取 DOM(mg・L ⁻¹) | SUVA ₂₅₄ | $1/S_{275-295}$ | A_{253}/A_{220} |
|--------|-----------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| SH3-3 | 3.32 | 2.22 | 68.03 | 0.323 1 |
| SH3-5 | 3.55 | 1.17 | 120.48 | 0.403 0 |
| SH3-6 | 3.92 | 1.55 | 120.48 | 0.4267 |
| SH3-8 | 3.48 | 1.75 | 166.67 | 0.3333 |
| SH3-13 | 2.51 | 1.52 | 120.48 | 0.205 9 |
| SH3-14 | 2.88 | 1.53 | 105.26 | 0.277 8 |
| SH3-16 | 2.75 | 1.66 | 87.72 | 0.295 5 |
| SH3-18 | 2.19 | 1.78 | 117.65 | 0.340 9 |

总体上 DOM 由浅部至深部含水层浓度降低, 反映可提取 DOM 随沉积年龄增大有所降低,DOM 总体处于降解消耗过程;芳香度 SUVA₂₅₄在近地表 为高值,然后由低值往下至含水层 20 m 左右,微微 增高;光谱斜率 1/S₂₇₅₋₂₉₅由浅部往深部至含水层先 增大后减小,表明分子量由浅至深先增大后减小,大 分子量有机物主要分布在中深层.

3.3 基于元素地球化学的气候演变特征

研究区常量元素化合物的平均含量由高到低依 次为: SiO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > K₂O > CaO > MgO>Na₂O>TiO₂>P₂O₅.除SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 排序稳定外,其余元素在不同样品中的含量排序会 有所变化,所有样品中SiO₂含量最高,其次为 Al₂O₃,二者均值之和占77.19%.

研究区微量元素的平均含量由高到低依次为: ZrO₂>Cr₂O₃>SrO>Rb₂O>ZnO,除 ZrO₂外,不 同样品中含量变化很大,排序也不稳定(表 3).

影响 Rb、Zr、Sr 含量差异变化的过程主要有物 源区地表物质遭受风化和淋溶、物质短途搬运和沉 积过程以及沉积后上覆沉积掩埋前可能遭受的风化 过程3方面原因,这些过程中引起Rb、Zr、Sr含量 的变化都同气候的暖湿程度相关.因此,Zr/Rb以及 Rb/Sr可用于指示沉积时期的气候条件 (Wronkiewicz and Condie,1987;史辰羲等,2009).

当构造稳定、环境适宜(气温较高,降水较多)、 化学风化较强时,湖泊沉积物中细颗粒含量较多, Rb含量相对较高,Zr/Rb值较低,反映的是较温暖 湿润的环境;当构造活跃或环境恶劣(气温低、干旱 等)、化学风化相对较弱时,入湖沉积物中粗颗粒相 对较多,Zr含量相对高,Zr/Rb比值也高,高Zr/Rb 比反映了较干冷的气候环境(Dypvik and Harris, 2001).Zr/Rb值从大到小为SH3-2>SH3-8> SH3-16>SH3-13>SH3-18>SH3-5>SH3-8> SH3-14(图2),基于以上规律,SH3-2、SH3-8、 SH3-16、SH3-13代表的层位反映了较干旱寒冷的 气候环境;SH3-5、SH3-6、SH3-14样品代表的层位 则反映了温暖湿润气候.

Rb 易被粘土矿物吸附而保留在原地或近距离 迁移,Sr 的活动性比 Rb 强,并且不容易被吸附,因 此在暖湿环境下,Sr 元素易于以游离态形式被地表 水或地下水带走.Rb/Sr 低比值指示冬季风占优势 的寒冷干旱期,反之则指示夏季风占优势的温暖湿 润期.由图 2 可知,SH3-5、SH3-6 和 SH3-14 样品所 在深度的沉积环境对应的为温暖湿润期,而其他层 位对应的则为寒冷干旱期.

本钻孔剖面有机碳同位素 δ^{13} C 的变化幅度不大(图 2),最低值为-28.65‰,最高值为-25.69‰, 平均值为-27.42‰,剖面大约在深度5~7m

表 3 沙湖沉积元素含量统计

| | | Table 3 | Oxide content of elements in the profile of Shahu | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|---------|---|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 元素 | SH3-2 | SH3-5 | SH3-6 | SH3-8 | SH3-13 | SH3-14 | SH3-16 | SH3-18 | 均值 |
| SiO_2 | 62.42 | 59.02 | 57.42 | 55.92 | 64.25 | 58.17 | 63.31 | 64.29 | 60.60 |
| Al_2O_3 | 14.47 | 18.89 | 19.92 | 13.90 | 16.52 | 21.03 | 16.17 | 11.86 | 16.59 |
| Fe_2O_3 | 4.73 | 7.16 | 7.73 | 5.37 | 5.65 | 8.75 | 5.36 | 3.64 | 6.05 |
| $\mathrm{K}_2\mathrm{O}$ | 2.30 | 2.88 | 2.99 | 2.18 | 2.48 | 3.30 | 2.65 | 2.15 | 2.62 |
| CaO | 3.30 | 1.75 | 1.88 | 7.73 | 1.02 | 0.89 | 1.11 | 1.86 | 2.44 |
| MgO | 2.08 | 2.38 | 2.34 | 2.75 | 1.95 | 2.44 | 1.98 | 1.37 | 2.16 |
| Na_2O | 1.85 | 1.03 | 0.88 | 1.37 | 1.59 | 0.85 | 1.66 | 2.06 | 1.41 |
| ${\rm TiO}_2$ | 0.72 | 0.87 | 0.78 | 0.73 | 0.76 | 0.83 | 0.81 | 0.73 | 0.78 |
| P_2O_5 | 0.20 | 0.19 | 0.21 | 0.18 | 0.20 | 0.20 | 0.26 | 0.24 | 0.21 |
| ZrO_2 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| Cr_2O_3 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| SrO | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| $\operatorname{Rb}_2\operatorname{O}$ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| ZnO | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |



图 2 沉积剖面 Zr、Rb、Zr/Rb 和 Rb/Sr 分布 Fig.2 Vertical distribution of Zr, Rb, Zr/Rb and Rb/Sr in sedimentary profile

(SH3-5,SH3-6)和 16~18 m(SH3-14)处,其 δ^{13} C 值处在高值区间.从δ¹³C的变化范围看,本钻孔δ¹³C 值与陆地 C3 类植物、湖泊的漂浮植物和挺水植物 相当,说明这些组分对钻孔沉积物中有机碳同位素 的贡献较大.沉积时期当气温较高时,湖泊生产力 高,湖泊水生植物(主要是挺水植物和浮游植物)大 量繁盛,由地表径流携带入湖的陆源植物(C3 植物) 也较多,本区的沉积物有机碳同位素总体偏负较大, 与 C3 植物 δ¹³ C 接近 (C3 类植物的 δ¹³ C 值为 -26%左右,而 C4 类植物的 δ^{13} C 值大约为 -13%) (林瑞芬和卫克勤, 2000),可能指示了该区域沉积 过程中植被由 C3 类主导、总体上暖湿气候相对较 多等有利土壤有机质δ¹³C贫化的特征.吴敬禄等 (1996)指出,我国平原地区湖泊沉积物中有机质 δ¹³C组成随气温升高而富集重碳同位素,因此图 2 中的高δ¹³C值也指示了上述两段更显暖湿的气候 特征.以上分析一致指示了剖面大约在深度 5~7 m (SH3-5、SH3-6)和16~18m(SH3-14)处,相对于其 他深度更显暖湿气候沉积环境特征,与已报道的"江 陵地区全新世时期 9.00~6.07 ka BP 为高温阶段, 6.07~4.60 ka BP 为冷干期"的结果基本吻合(谢远 云等,2007,2008).

3.4 铁形态变化的氧化还原指示

Fe 是组成沉积物氧化还原体系最重要的元素 之一,沉积物中全铁的含量与沉积物氧化还原环境 的关系不大,但 Fe³⁺/Fe²⁺值大小反映了沉积物氧 化还原环境,根据其值的大小可以指示沉积过程的 氧化还原环境的相对强弱(Calvert and Pedersen, 1993; Aller, 1998).

利用 XPS 对沉积物铁氧化还原价态进行了分 析,图 3 是沉积物样品的 XPS 扫描图,图中为SH3-14 和 SH3-16 样品 Fe 2p1/2 轨道和 Fe 2p3/2 轨道分别 在结合能 723.6~734.0 eV 和 710.1~720.4 eV处的出 峰,Fe 2p1/2 轨道处的 4 个分峰表明沉积物表面的 Fe 以 Fe(II)(726.0±0.1 eV 和734.0±0.1 eV)和 Fe(II)(723.7±0.1 eV 和729.0±0.1 eV)两种价态存 在,通过两峰峰面积计算得到,SH3-14 样品中 Fe(III) 和 Fe(II)两种铁价态的百分含量分别为 43.4%和 56.6%,而 SH3-16 样品Fe(III)和 Fe(III)的百分含量为 58.5%和 41.5%.

由 XPS 结果分析可知, 剖面沉积物样品 Fe³⁺/ Fe²⁺比值从大到小依次为: SH3-16>SH3-18> SH3-13>SH3-2>SH3-5>SH3-6>SH3-8> SH3-14, 由此可判断深度 5~9 m(SH3-5、SH3-6、 SH3-8)和 16~18 m(SH3-14)为相对还原环境.

此外,沉积物的颜色可以直观地反映沉积物氧化 还原属性.0.5~1.8 m(SH3-2)的黄色粉质黏土代表了 一种弱氧化性;5~7 m(SH3-5 和 SH3-6)和16~18 m (SH3-14)的青灰色反映为还原或强还原环境;其余部 分的灰色细砂和灰色粉质黏土反映了弱氧化一弱还 原的环境.颜色判断结果与上述 Fe³⁺/Fe²⁺指示的氧 化还原强弱特征的结果是基本一致的.

3.5 基于因子分析的沉积环境演化分析

为进一步分析该沉积剖面的沉积环境演化规



图 3 代表性沉积物的 XPS 扫描 Fig.3 XPS scanning graph of representative sediment a.SH3-14;b.SH3-16

律,本文对上述元素进行了 R 型因子分析.使用主成 分分析法进行因子提取,并使用具有 Kaiser 标准化 的正交旋转法,在 7 次迭代后收敛.把 16 项指标综 合为 3 个因子, F_1 、 F_2 和 F_3 三个主因子的方差贡 献分别为 52.51%、26.83%和 9.26%,累积总方差为 88.60%,用这 3 个主因子就能表征原有指标所提供 的绝大部分信息.各元素氧化物的因子载荷见表 4.

 F_1 中元素组合有 K_2O 、 Al_2O_3 、 Rb_2O 、SrO、 Fe₂O₃、ZnO、TiO₂、Na₂O、Cr₂O₃. 沉积物中惰性元 素 Ti 的化学性质是比较稳定的,在风化后不易形成 可溶性化合物,因此可以把 Ti 作为陆源碎屑组分的 重要指标(Murray et al., 2000; Wei et al., 2003).Al 富集在细颗粒沉积物中,在粗颗粒物中含量较低,是 粘土组分的特征元素.Rb 一般富集在细颗粒中,Cr 一般和陆地沉积物中的陆源碎屑相结合,易被粘土 吸附而沉淀下来,故分布也受到了沉积物粒径的影 响(宋永刚等, 2016).因此 F₁因子表示陆源碎屑和 粘土组分来源.该因子是影响该区元素分布最重要 的地质元素,它贡献全部方差的52.51%.F1中负载 荷主要元素组合为 SrO 和 Na₂O.湖泊沉积物中自 生矿物(如碳酸盐)和陆源碎屑矿物中 Sr 的粒度分 布是不同的.当 Sr 以自生矿物为主要赋存矿物时, Sr 主要分布在细粒沉积物中;当 Sr 以陆源碎屑矿 物为主要赋存矿物时,Sr 主要分布在粗粒沉积物中 (曾艳等,2011).本研究区沉积物 SrO 与 Al₂O₃ 等 细颗粒沉积物成反比关系,说明 SrO 主要分布在粗 粒沉积物中,进一步说明了 Sr 在研究区以陆源碎屑 矿物为主要赋存矿物,自生作用和生物作用对它们 影响不大.Na 有水存在的情况下容易以溶解态形式 迁移,钠含量取决于水的循环,因此F1得分的负值

因子载荷 氧化物 F_1 F_2 F_3 K_2O 0.987 -0.057-0.068 Al_2O_3 0.972 -0.1860.031 0.957 Rb_2O -0.151-0.142SrO 0.953 0.157 -0.237 Fe_2O_3 0.925 -0.359-0.076ZnO 0.894 -0.205-0.030TiO₂ 0.832 0.064 -0.016

氧化物的因子载荷

Factor loadings of oxides

表 4

Table 4

| Na_2O | -0.823 | 0.536 | 0.148 |
|------------------|--------|--------|--------|
| Cr_2O_3 | 0.696 | 0.293 | 0.430 |
| SiO_2 | -0.327 | 0.903 | 0.182 |
| MgO | 0.370 | -0.885 | 0.229 |
| P_2O_5 | -0.080 | 0.830 | -0.054 |
| CaO | -0.597 | -0.773 | 0.055 |
| $\rm ZrO_2$ | -0.077 | -0.104 | 0.948 |
| ~ 团由- | | | 老姐人式去去 |

注:图中方框分别标注因子 F₁、F₂、F₃的元素组合对应的 因子载荷.

代表水流影响.

 F_2 中有 SiO₂、MgO、P₂O₅、CaO,均为常量元 素.元素 P有两种来源,一种是来源于含磷的陆源碎 屑输入,另一种是由死亡的海洋生物提供(包括生物 介壳、骨骼、牙齿和粪便等),由于 P在 F_1 上载荷只 有一0.080,基本可以排除含磷陆源碎屑的输入,主 要为生物来源,其分布与钙质生物含量高低有一定 的关系(陈弘等,2007),主要与生物化学和自生沉 积作用有关.MgO、CaO 组成的白云石是长江沉积 物的特征矿物(孙白云,1990).因此 F_2 因子表示碳 酸盐型的生物碎屑和石英组分来源,二者呈明显的 负相关关系,两种组分互为消长,正载荷代表石英组 分来源,负载荷代表碳酸盐型的生物碎屑.

F₃为ZrO₂.Zr元素在表生环境下一般以锆石





(ZrSiO₄)形式稳定存在,而锆石多产生在酸性火成 岩中,在风化搬运过程中主要赋存于碎屑重矿物中 并以碎屑态搬运,因此笔者推断 Zr 主要是来源于陆 源的酸性火成岩碎屑物质.

根据上述因子分析结果计算各氧化物及沉积物 样品的因子得分,如图 4 所示,沉积物样品与氧化物 表现出明显的分类聚集.沿 F₁ 得分正方向为陆源碎 屑和粘土组分来源、负方向为水流影响;沿 F₂ 得分 正方向为碳酸盐型生物碎屑、负方向为石英组分来 源.SH3-5、SH3-6 和 SH3-14 样品,这 3 个样品位于 得分图中的第2象限,说明样品同时接受了陆源碎 屑和生物碎屑沉积,最终沉积物以粘土组分为主,这 与上述暖湿气候相吻合.SH3-2、SH3-8和 SH3-18 的 F₁得分为负值,说明受到了水流作用的影响.段 艳华等(2014)指出,沙湖地区地下水水位埋深较浅, 9月份测得的地下水水位埋深为 0.65~2.96 m,据 此推测 SH3-2和 SH3-8 所在位置可能为浅层含水 层,而 SH3-18 在得分图中位于第4象限,为受水流 影响最明显的砂层.

3.6 沙湖沉积剖面沉积环境演化模式区划

由因子分析结果(图 4)和样品特征性光谱学参数(表 2)综合分析,可以看出:

(1)近地表有机质具有较高的可提 DOM,分子 量最小(表 2,1/S₂₇₅₋₂₉₅),结构较复杂(表 2, A_{253} / A_{220}),接近现代陆源植被/生物沉积物的成土作用. 由图 4 可以看出,SH3-2 位于第 3 象限, F_1 为负值, F_2 为较小负值,说明此时仅有少量的生物碎屑风 化,结合 DOM 光谱参数信息,此处可能为近期动植 物残体的腐败所致,并受水流作用的部分影响.

(2)在 5~7 m 深度的青灰色黏土一深灰色粉质 黏土含有最高浓度的可提 DOM,分子量(1/S₂₇₅₋₂₉₅) 的增大和 A₂₅₃/A₂₂₀的极大值说明分子量增大和分 子结构复杂稳定性高的特点.该深度范围正好对应 前文讨论的暖湿气候特征沉积环境,上述 DOM 光 谱特征可能反映了这一暖湿气候时期丰富的生物碎 屑沉积.此时样品 SH3-5 和 SH3-6 位于第 2 象限,



图 5 机积制曲机积冲境碘化模式 概化单元 Fig.5 Generalized model of sedimentary environment evolution in the core *F*¹为正值,*F*²为负值,说明陆源碎屑和生物碎屑均 有较大程度的沉积,并以粘土组分为主.

(3)往深部可提 DOM 浓度总体呈降低趋势,在 约 16~18 m 灰、青灰色粉质黏土一青灰色淤泥一黏 土层位含有一定高浓度的 DOM (可有局部极高 值),该处出现分子量(或 $1/S_{275-295}$)的减小和 A_{253}/A_{220} 的增大,说明该层 DOM 具有分子量减小但分 子结构复杂、稳定性高的特点.该深度范围正好对应 前文讨论的另一暖湿气候特征沉积环境.5~7 m 和 16~18 m 这两段相比,两段的 DOM 都较高,但是 下段 Fe^{3+}/Fe^{2+} 降低更显著,可能反映前者生物降 解作用相对较弱,后者降解作用更强,因此分子量相 比较小.该层样品 SH3-14 位于第 2 象限, F_1 为正 值, F_2 为负值,说明陆源碎屑和生物碎屑均有较大 程度的沉积,并以粘土组分为主.

(4)在深度(18 m 以下)DOM 浓度总体呈降低 趋势,并在 22 m 处出现 DOM 的最小值.该处分子 量(或 1/S₂₇₅₋₂₉₅)和 A₂₅₃/A₂₂₀的增大说明该层 DOM 分子量较大、且结构复杂稳定.该深度范围样品 SH3-18位于第4象限,F₁为负值,F₂为正值,主要 为石英组分,并且由于受到含水层明显的水流作用 带走易变的小分子而使得该层位主要为分子量较大 和整体性质比较稳定的 DOM.

(5)根据上述参数对各深度范围变化特征的指示意义,可将沉积剖面的沉积演化动态概化为5个单元:近地表弱生物碎屑沉积单元、暖湿期强沉积单元、沉积过渡单元、暖湿期强沉积强降解单元和弱沉积一水流影响单元.具体概化情况见图5.

4 结论

(1)沉积物中 Zr/Rb、Rb/Sr 比值以及 δ¹³C 值 表明,剖面在 5~7 m 和 16~18 m 范围相对其他深 度更显暖湿气候特征;Fe³⁺/Fe²⁺比值及沉积物颜 色说明这两段暖湿期沉积物主要呈现还原环境.

(2)综合因子分析和 DOM 光谱信息可将沉积 剖面的沉积演化动态概化为 5 个单元:近地表弱生 物碎屑沉积单元、暖湿期强沉积单元、沉积过渡单 元、暖湿期强沉积强降解单元和弱沉积一水流影响 单元.

研究揭示的沉积剖面气候演变规律与已有研究 基本吻合.通过整合应用多环境参数尤其是沉积物 DOM 的环境信息,概化的 5 个沉积演化单元对不 同深度沉积物的生物地球化学具有重要指示意义, 为该区的地下水环境等相关问题的深入研究提供重要支撑.本研究也是对江汉平原地球关键带研究方法的有益探索.

References

- Aller, R.C., 1998. Mobile Deltaic and Continental Shelf Muds as Suboxic, Fluidized Bed Reactors. Marine Chemistry, 61(3-4): 143-155. doi: 10.1016/s0304-4203(98) 00024-3
- Calvert, S. E., Pedersen, T. F., 1993. Geochemistry of Recent Oxic and Anoxic Marine Sediments: Implications for the Geological Record. *Marine Geology*, 113(1-2):67-88. doi:10.1016/0025-3227(93)90150-t
- Chen, H., Liu, J., Wang, H.B., 2007. Geochemical Characteristics and Geological Significance of Major Elements in Surface Sediments in Qiongdongnan Area. *Marine Geology* & *Quaternary Geology*, 27(6):39-45(in Chinese with English abstract).
- Duan, Y. H., Gan, Y. Q., Guo, X. X., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater in the Monitoring Field, Jianghan Plain. Geological Science and Technology Information, 33(2):140-147 (in Chinese with English abstract).
- Dypvik, H., Harris, N.B., 2001. Geochemical Facies Analysis of Fine-Grained Siliciclastics Using Th/U, Zr/Rb and (Zr+Rb)/Sr Ratios. *Chemical Geology*, 181(1-4): 131-146.doi:10.1016/s0009-2541(01)00278-9
- Fichot, C.G., Benner, R., 2012. The Spectral Slope Coefficient of Chromophoric Dissolved Organic Matter (S₂₇₅₋₂₉₅) as a Tracer of Terrigenous Dissolved Organic Carbon in River-Influenced Ocean Margins. *Limnology and Oceanography*, 57(5):1453-1466. doi:10.4319/lo.2012.57. 5.1453
- Gan, Y.Q., Wang, Y.X., Duan, Y.H., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater in the Jianghan Plain, Central China. Journal of Geochemical Exploration, 138:81-93. doi:10.1016/j.gexplo.2013.12.013
- Huang, S. B., Wang, Y. X., Ma, T., et al., 2015. Linking Groundwater Dissolved Organic Matter to Sedimentary Organic Matter from a Fluvio-Lacustrine Aquifer at Jianghan Plain, China by EEM-PARAFAC and Hydrochemical Analyses. Science of the Total Environment, 529:131-139.doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.051
- Jaffrain, J., Gérard, F., Meyer, M., et al., 2007. Assessing the Quality of Dissolved Organic Matter in Forest Soils Using Ultraviolet Absorption Spectrophotometry. Soil Science Society of America Journal, 71(6):1851.doi:

10.2136/sssaj2006.0202

- Jin,B.X., Deng,Z.R., Li,X.M., 1992. Comprehensive Study of Jianghan Lakes Area. Hubei Science and Technology Publishing House, Wuhan (in Chinese).
- Li, F., Zhu, C., Wu, L., et al., 2014. Environmental Humidity Changes Inferred from Multi-Indicators in the Jianghan Plain, Central China during the last 12 700 Years. Quaternary International, 349: 68 - 78. doi: 10.1016/j. quaint.2013.09.040
- Li, H.M., Deng, Y.M., Luo, L. M., et al., 2015. Geochemistry of High Arsenic Shallow Aquifers Sediment of the Jianghan Plain. *Geological Science and Technology Information*, 34 (3):178-184(in Chinese with English abstract).
- Lin, R.F., Wei, K.Q., 2000. A δ^{13} C Record of the Organic Matter in Lacustrine Sediments of the Core ZHJ from Lake Caohai and Its Palaeoclimate Implications. *Geochimica*, 29 (4): 290–296 (in Chinese with English abstract).
- Marta, F., Gustavo, G.G., José, M.G.M., 2006. The Usefulness of UV-Visible and Fluorescence Spectroscopies to Study the Chemical Nature of Humic Substances from Soils and Composts. Organic Geochemistry, 37:1949-1959.
- Murray, R.W., Knowlton, C., Leinen, M., et al., 2000. Export Production and Terrigenous Matter in the Central Equatorial Pacific Ocean during Interglacial Oxygen Isotope Stage 11. Global and Planetary Change, 24(1): 59-78. doi:10.1016/s0921-8181(99)00066-1
- Ramsey, C.B., 2009. Bayesian Analysis of Radiocarbon Dates. *Radiocarbon*, 51 (1): 337 — 360. doi: 10. 1017/ s0033822200033865
- Shi, C.X., Mo, D.W., Mao, L.J., et al., 2009. The Impact of Middle to Late Holocene Environmental Changes on Human Activities in the Qujialing Region, Jingshan, Hubei Province. Earth Science Frontiers, 16(6):120-128(in Chinese with English abstract).
- Song, Y.G., Yu, C.F., Zhang, Y.F., et al., 2016. Geochemical Characteristic of Trace Metals in Sediments of Liaodong Bay Based on Multivariate Statistical Analysis.*Research* of Environmental Sciences, 29(5):692-699 (in Chinese with English abstract).
- Sun, B.Y., 1990. Detrital Mineral Assemblages in the Huanghe, Changjiang and Zhujiang River Delta Sediments. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 10(3):23-34 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J., Luo, Z. K., Wu, F. Q., 2008. Analysis on Structure and Diversity of Summer Bird Community of Shahu Wetland Nature Reserve in Xiantao of Hubei. Forest Inventory and Planning, 33(6):18-21(in Chinese with English abstract).

- Wei,G.J.,Liu,Y.,Li,X.H., et al., 2003. High-Resolution Elemental Records from the South China Sea and their Paleoproductivity Implications. *Paleoceanography*, 18 (2):1054-1065.doi:10.1029/2002pa000826
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., et al., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*, 37 (20): 4702 - 4708. doi: 10. 1021/ es030360x
- Wronkiewicz, D. J., Condie, K. C., 1987. Geochemistry of Archean Shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-Area Weathering and Provenance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(9):2401-2416. doi:10.1016/0016-7037(87)90293-6
- Wu,J.L., Wang, S.M., Shen, J., 1996. Information of Climate and Environment Deduced from the Organic Matter δ^{13} C of Lacustrine Sediments. *Journal of Lake Sciences*, 8(2):112-118(in Chinese with English abstract).
- Xie,S.C., Hu, C. Y., Gu, Y.S., et al., 2015. Paleohydrological Variation since 13 ka BP in Middle Yangtze Region. *Earth Science*, 40(2):198-205(in Chinese with English abstract).
- Xie, Y.Y., Li, C.A., Wang, Q.L., et al., 2007. Grain-Size Characteristics and their Environmental Significance of Jiangling Lake Sediments in Jianghan Plain. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 37(3): 570-577 (in Chinese with English abstract).
- Xie, Y. Y., Li, C. A., Wang, Q. L., et al., 2008. Palynological Records of Early Human Activities in Holocene at Jiangling Area, Hubei Province. *Scientia Geographica Sini*ca, 28(2):276-281(in Chinese with English abstract).
- Yang, Z.S., Chen, X. H., 2007. Centurial High Resolution Records of Sediment Grain-Size Variation in the Mud Area off the Changjiang (Yangtze River) Estuary and Its Influential Factors. *Quaternary Sciences*, 27(5):690-699 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, Y., Chen, J.G., Zhu, Z.J., et al., 2011. Advance and Prospective of Rb/Sr Ratios in Lake Sediments as an Index of Paleoclimate/Paleoenvironment. Advances in Earth Sciences, 26(8):805-810(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y.F., Li, C.A., Sun, X.L., et al., 2016. Sediment Magnetism Characteristics and Its Climatic Environment Significance of Northeast Margin of Jianghan Plain. *Earth Science*, 41(7): 1225 - 1230 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, D. J., 2005. The Three-Dimensional Numerical Simulation for Groundwater System in Jianghan Plain(Disser-

tation).China University of Geosciences, Wuhan, 8-12 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曾艳,陈敬安,朱正杰,等,2011.湖泊沉积物 Rb/Sr 比值在古 气候/古环境研究中的应用与展望.地球科学进展,26 (8):805-810.
- 陈弘,刘坚,王宏斌,2007.琼东南海域表层沉积物常量元素 地球化学及其地质意义.海洋地质与第四纪地质,27 (6):39-45.
- 段拖华,甘义群,郭欣欣,等.2014.江汉平原高砷地下水监测 场水化学特征及砷富集影响因素分析.地质科技情报, 33(2):140-147.
- 金伯欣,邓兆仁,李新民,1992.江汉湖群综合研究.武汉:湖北 科学技术出版社.
- 李红梅,邓娅敏,罗莉威,等,2015.江汉平原高砷含水层沉积 物地球化学特征.地质科技情报,34(3):178-184.
- 林瑞芬,卫克勤,2000. 草海 ZHJ 柱样沉积物有机质的 δ¹³ C 记录及其古气候信息. 地球科学,29(4):390-396.
- 史辰羲,莫多闻,毛龙江,等,2009.京山屈家岭地区全新世中 晚期环境变化及其对人类活动的影响.地学前缘,16 (6):120-128.
- 宋永刚,于彩芬,张玉凤,等,2016.基于多元统计分析的辽东

湾沉积物痕量金属地球化学特征.环境科学研究,29 (5):692-699.

- 孙白云,1990.黄河、长江和珠江三角洲沉积物中碎屑矿物的 组合特征.海洋地质与第四纪地质,10(3):23-34.
- 王晶,罗祖奎,吴法清,2008.湖北仙桃沙湖湿地自然保护区 夏季鸟类群落结构及多样性分析.林业调查规划,33 (6):18-21.
- 吴敬禄,王苏民,沈吉,1996.湖泊沉积物有机质 δ¹³C 所揭示 的环境气候信息.湖泊科学,8(2):112-118.
- 谢树成,胡超涌,顾延生,等,2015.最近13 ka 以来长江中游 古水文变化.地球科学,40(2):198-205.
- 谢远云,李长安,王秋良,等,2007.江汉平原江陵湖泊沉积物 粒度特征及气候环境意义.吉林大学学报:地球科学 版,37(3):570-577.
- 谢远云,李长安,王秋良,等,2008.江陵地区全新世早期人类 活动的孢粉记录.地理科学,28(2):276-281.
- 杨作升,陈晓辉,2007.百年来长江口泥质区高分辨率沉积粒 度变化及影响因素探讨.第四纪研究,27(5):690-699.
- 张玉芬,李长安,孙习林,等,2016.江汉平原东北缘麻城剖面 磁化率特征及气候环境意义.地球科学,41(7):1225-1230.
- 赵德君,2005.江汉平原地下水系统三维数值模拟(硕士学位 论文).武汉:中国地质大学,8-12.