

基于 XRF 连续扫描的云南抚仙湖沉积物元素特征及环境意义

牛洁^{1,2}, 张文翔^{1,2*}, 张虎才^{1,2}, 段立曾^{1,2}, 武梦娟^{1,2}, 王黎明^{1,2}

1. 云南省高原地理过程与环境变化重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 高原湖泊生态与全球变化重点实验室, 云南师范大学, 云南 昆明 650500

摘要 X射线荧光光谱(X-ray fluorescence, XRF)岩芯扫描仪具有前处理简单、非破坏性、连续高效测量及高精度等优势,已被广泛的应用于海洋、浅水湖泊及黄土等高分辨率的气候与环境变化研究中。然而,深水湖泊的水动力过程、物质迁移转化等与浅水湖泊均存在显著差异,且对深水湖泊沉积物的XRF连续元素扫描研究还有待进一步开展。通过对我国西南地区滇中盆地抚仙湖沉积物XRF元素连续扫描,并与电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)和质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)元素分析方法对比,结合年代学与其他环境代用指标,探讨了滇中深水湖泊沉积物XRF连续扫描的元素特征所指示的环境意义。研究结果表明:(1)除P, Ge和Cr元素外,XRF元素连续扫描结果与ICP-OES/ICP-MS分析具有较好的相关性($p < 0.01$);其中K, Ca, Ti, Fe, Rb和Zr元素的相关系数大于0.85。(2)元素的主因子分析发现,主成份1和2的方差贡献分别为76.31%和10.37%,其成分1远大于成分2,且K, Fe, Ti, Zn, Rb和Zr等元素的公因子载荷大于0.9,指示了抚仙湖流域的侵蚀强度是主要影响抚仙湖沉积过程的控制要素,其对流域内气候环境变化及人类活动强度具有较好的指示意义。(3)结合抚仙湖其他环境代用指标(粒度、总有机质含量),重建了距今5200年以来的滇中环境变化与人类活动历史。在距今约2200年,人类活动(耕作农业、砍伐森林等)的显著加强使得流域内植被减少、土壤侵蚀加剧,进入湖盆中的外源碎屑物增加,沉积物中元素含量显著增高。研究结果将为XRF技术在深水湖泊中的应用,以及开展环境演变与人类活动影响的高分辨率研究提供有效的借鉴。

关键词 X射线荧光光谱岩芯扫描; 电感耦合等离子体发射光谱仪与质谱仪; 环境演化; 人类活动; 抚仙湖
中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2223-05

引言

相对于常规和传统的分析方法,X射线荧光光谱(XRF)岩芯扫描仪因其非破坏性及连续测量、高效等优势,被越来越多地应用于高分辨率的气候与环境变化研究中^[1]。通过对海洋沉积物中环境代用指标的高精度XRF连续扫描,重建了全球季风演化历史,并发现了一系列气候突变事件^[2]。近年来,随着该技术在湖泊沉积研究中的广泛应用,以估算沉积物有机质含量与古温度反演^[3];探讨湖泊流域水文特征与环境变化、示踪沉积物来源与输入模式^[4-5]、河流古洪水记录^[6]等。然而,由于湖泊沉积特征的非均一性,其扫描结果常受到湖泊岩芯表面平整程度、颗粒粗细、孔隙度、含水率

及矿物组成等影响^[7]。云南高原位于青藏高原东南缘,属低纬高海拔区域,气候受西南季风的影响显著;新生代以来,区域内因构造作用,发育了众多的断陷深水湖泊^[8]。相对于浅水湖泊,深水湖存在水体物理化学性质分层、受风生流和翻池现象影响较小、湖体内具有密度流等特征,影响着物质在水体中的迁移转化与沉积过程,从而使得湖泊物质分布特征发生相应的变化。因此,深水湖泊更为忠实地记录了流域内过去气候环境信息。目前,利用XRF技术研究深水湖泊沉积物中地球化学元素及其比值的环境指示意义,识别人类活动影响还有待进一步加强。

利用XRF岩芯连续扫描,通过对抚仙湖湖相沉积物元素含量分析,并与ICP-OES/ICP-MS元素分析方法对比,结合加速器质谱(acceliator mass spectrometry, AMS)测年、

收稿日期: 2018-04-25, 修订日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41771238, 41661044), 云南省中青年学术技术带头人后备人才(2015HB029)和云南省科技领军人才培养计划项目(2015HA024)资助

作者简介: 牛洁,女,1979年生,云南师范大学旅游与地理科学学院实验师 e-mail: meclutch@163.com

* 通讯联系人 e-mail: wenxiangzhang@gmail.com

粒度与总有机质(total organic carbon, TOC)含量,运用元素因子分析研究湖相沉积物中地球化学元素特征与流域环境变化的关系,探讨 XRF 连续扫描的云南深水湖泊沉积物元素指示的环境意义,并重建滇中湖泊流域区域环境与识别人类活动影响。

1 实验部分

1.1 研究区域

抚仙湖位于我国西南部、滇中盆地内,属半封闭高原断陷湖泊[图 1(a)]。抚仙湖为半封闭的山间盆地型淡水湖,湖水主要依靠降水及地表径流补给,湖水通过东岸海口河排入南盘江;其东西向平均约 6.7 km,南北向 31.5 km,呈狭长型葫芦状,海拔 1 721 m;湖泊最深处达 158.5 m,平均水深约 90 m^[9]。抚仙湖属珠江流域南盘江水系,是中国第二大深水

湖和贫营养湖,其流域面积约 212 km²,储水量 190 × 10⁸ m³。流域内年平均气温 15.6℃,年均蒸发量 1 750 mm,由于该区域常年受西南季风的影响,使得区域内干湿季分明,80%以上降雨集中在 5 月—10 月^[10]。流域内土壤以红壤和棕壤为主,植被主要为华山松林、云南松林、半湿润常绿阔叶林及灌木丛等,由于近年来人类活动频繁,致使常绿阔叶林面积不断减少^[11]。

1.2 湖泊岩芯采集

2016 年 9 月,采用水上平台和活塞取样设备,在抚仙湖水深 100.5 m 处[102°52′59.5″E, 24°26′35.3″N, 图 1(b)]获得连续湖相沉积岩芯 153 cm。为保证岩芯具有较高的分辨率和良好的连续性,同时还钻取 2 个平行岩芯以保证其准确性。在实验室内利用 XRF 对其扫描分析后,将所有样品烘干,并按 2 cm 间隔获得样品 76 个,用以 ICP-OES 和 ICP-MS 元素含量分析。

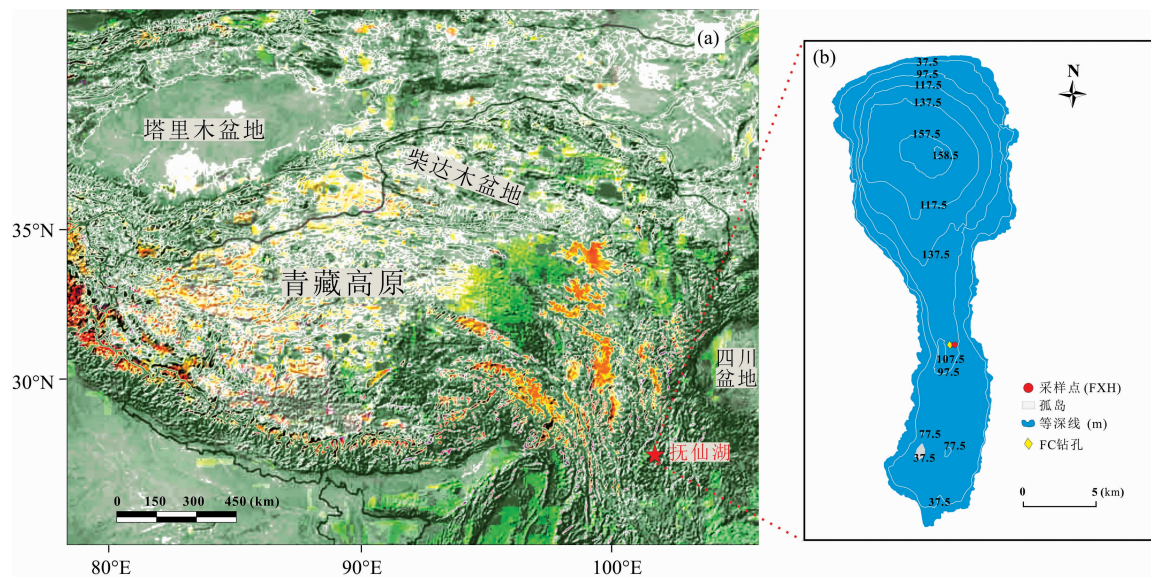


图 1 研究区位置图(a)和抚仙湖岩芯采集点(b)

Fig. 1 The location of study area (a); coring site of Fuxian Lake (b)

1.3 实验与方法

抚仙湖沉积岩芯测试前,需对其表面进行预处理保证平整,并静置 12 h 以减小水分对扫描结果的影响。在岩芯表面覆盖薄膜后,利用 Avaatech 型岩芯 X 荧光扫描仪对岩芯按 0.5 cm 间隔元素连续扫描分析,扫描设置长度为 5 mm、宽度 10 mm,时长为 30 s。扫描结果获得 Al~U 间的 29 种元素相对含量。同时,将湖相沉积物样品研磨至 75 μm 以下,采用 HNO₃-H₂O₂ 微波消解法,利用 ICP-OES/ICP-MS 测定沉积物中 29 种元素含量。样品粒度与 TOC 含量分析采用 Mastersier 2000 激光粒度仪和 viaroTOC 分析仪测定。元素样品的 ICP-OES/ICP-MS 测试在中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室进行,湖泊岩芯 XRF 连续扫描及相关环境代用指标分析在云南省高原地理过程与环境变化重点实验室完成。湖泊岩芯中植物残留物(树枝、树叶等)的年代利用 AMS ¹⁴C 在 BETA 实验室测定。

2 结果与讨论

2.1 岩芯年代

通过对抚仙湖沉积物岩芯不同层位中植物残体的年代进行了 AMS ¹⁴C 测定,采用 Intcal13^[12] 对所获得的测年数据进行校正,然后利用 Bayesian 年代—深度模型拟合出整个剖面的年龄(图 2),并结合燕婷等^[13] 抚仙湖钻孔[FC 钻孔,图 1(b)]¹³⁷Cs 和 ²¹⁰Pb 年代学研究,表明碳库效应影响较小,获得的年代数据基本代表了样品的真实年龄。根据以上研究结果,建立了湖泊岩芯的沉积年代序列,其岩芯顶部约 8 cm 处为公元 1950 年,153 cm 处距今(calibrated years before the present, cal. a BP)约 5 200 年。

2.2 元素变化特征相关性分析

通过对同一样品中 Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Rh, Cu, Zn, Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb,

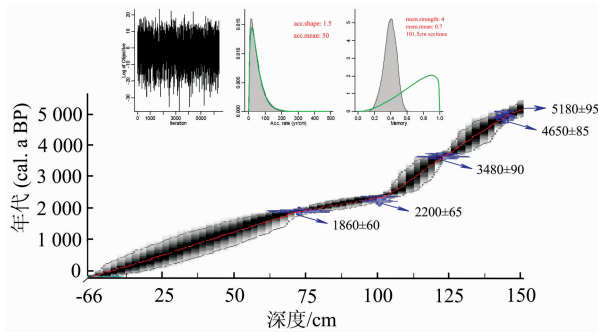
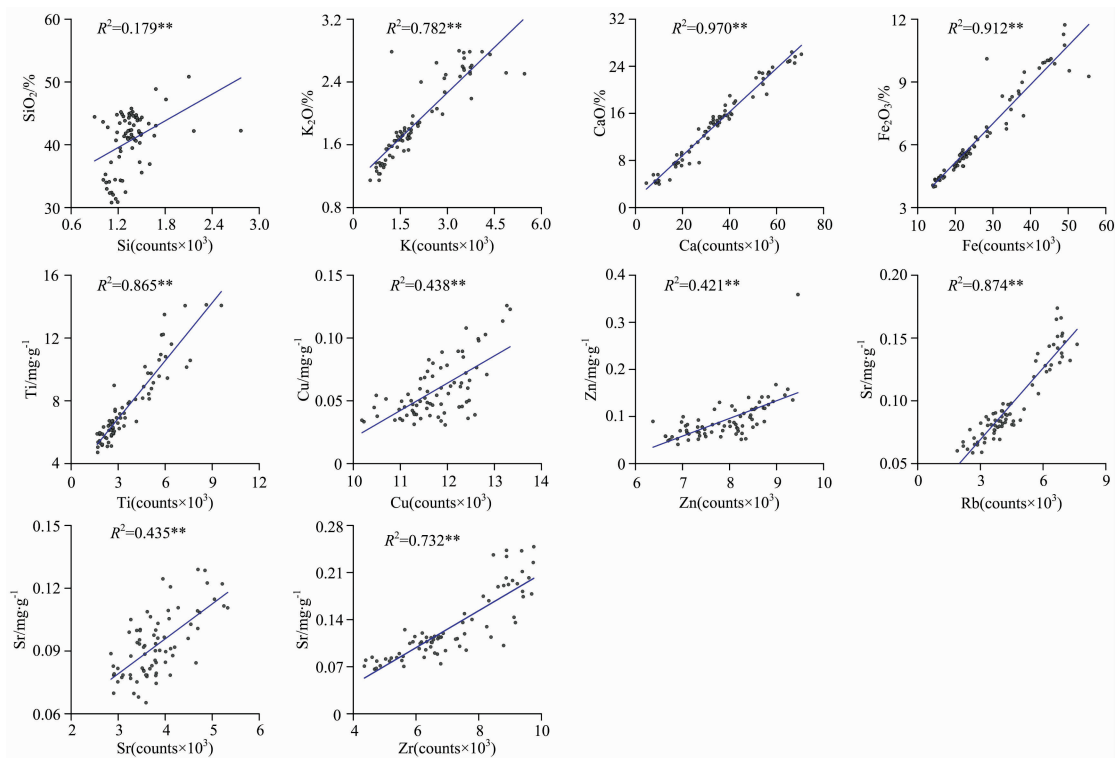


图 2 抚仙湖岩芯年代—深度模型

Fig. 2 The Bayesian age-depth model of Fuxian Lake

图 3 抚仙湖岩芯 XRF 扫描元素与 ICP-OES/ICP-MS 对比分析 (* * $p < 0.01$)Fig. 3 Elements comparison of XRF core scanning and ICP-OES/ICP-MS in Fuxian Lake (* * $p < 0.01$)

2.3 元素因子分析

湖泊沉积物中, 元素含量的变化常与气候环境、陆源输入等相关。通过对抚仙湖沉积岩芯中 Si, K, Ca, Fe, Ti, Cu, Zn, Rb, Sr 和 Zr 元素的主成分分析, 识别出控制抚仙湖沉积元素组成的两个主要因子(表 1)。

通过对抚仙湖沉积物 XRF 扫描主要元素的主成分分析表明, 成分 1 与 2 的方差贡献分别为 76.31% 和 10.37%, 其成份 1 的方差贡献远大于成分 2, 说明成分 1 因子是抚仙湖沉积元素组成的主要影响要素。其中, 公因子载荷大于 0.9 的元素主要包括 K, Fe, Ti, Zn, Rb 和 Zr 等赋存于外源碎屑矿物中的元素; 而元素 Ca 和 Sr 的公因子载荷值为明显的负数(< -0.6)。湖泊沉积物的来源主要为流域侵蚀的外源输入, 以及湖泊由于物理、化学与生物作用产生的内源沉降。

Bi, Ag, Cd, Sn, Te, Ba 等 29 种元素的 XRF 连续扫描与 ICP-OES/ICP-MS 测试对比分析发现, 不同方法所测的元素含量大部分呈正相关, 相关系数 R^2 值为 0.08~0.97(图 3), 除 P, Ge 和 Cr 元素外, 其余元素均通过了显著性水平检验 ($p < 0.01$), 其中 K, Ca, Ti, Fe, Rb 和 Zr 元素的相关系数 r 超过了 0.85。研究表明, 尽管不同元素的 XRF 扫描强度在一定程度上受到含水量、矿物组成等因素的影响, 但众多的元素扫描结果仍较好地反映了湖泊岩芯元素的实际含量, 很好地指示了湖泊流域环境变化。因此, 选择在不同分析方法对比中, 相关系数较高($r > 0.4$, $p < 0.01$)、点位平均强度相对较大(> 1000 counts)的 10 种元素进行分析, 将可以较好的重建滇中环境演化历史。

通常状况下, 湖泊沉积物中的 Ti 和 Zr 等元素主要来源于外源碎屑沉积, 由河流搬运至湖盆中; Ca 和 Sr 元素易迁移, 在风化过程中受淋滤后易进入溶液中^[14]。因此, 抚仙湖沉积物 XRF 扫描中主要元素的主成分 1 指示了抚仙湖流域的侵蚀强度(图 4)。

2.4 区域环境演化及人类活动

湖泊沉积物中元素及其比值与 TOC 含量、粒度(年际、十年际)的变化特征, 综合反映湖泊流域植被覆盖度与生产力水平、水动力与沉积环境, 并与人类活动方式、强度相关, 常被用来指示湖泊流域环境变化和人类活动^[10]。因此, 利用抚仙湖湖相沉积物中元素变化特征, 结合粒度与 TOC 含量等环境代用指标, 可以重建滇中流域环境演化历史, 并对人类活动及其强度进行识别。

表 1 抚仙湖岩芯 XRF 扫描元素主成分分析

Table 1 Principal component analysis on XRF scanning elements in Fuxian Lake

元素	成分	
	1	2
Si	0.519	0.790
K	0.919	0.298
Ca	-0.937	0.190
Fe	0.973	0.129
Ti	0.947	-0.033
Cu	0.844	-0.237
Zn	0.913	-0.060
Rb	0.969	-0.005
Sr	-0.609	0.454
Zr	0.970	-0.066
方差贡献/%	76.31	10.37
累积方差贡献/%	76.31	86.68

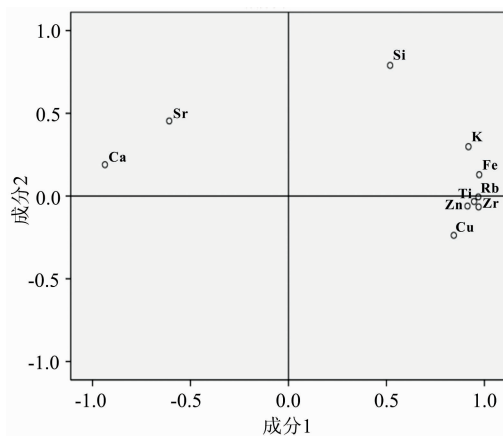


图 4 抚仙湖沉积物 XRF 扫描元素主因子负荷图

Fig. 4 The loading plots of main factor of XRF core scanning in Fuxian Lake

已有研究表明,元素 Ti 和 Zr 等含量与进入湖盆的外源碎屑物相关,而热带(亚热带)湖泊沉积物中 Rb/Sr 主要受控于区域温度与降水。从图 5 中可看出,在 5 200~3 800 cal. a BP. 期间,抚仙湖沉积物中较低的元素含量与 Rb/Sr,以及流域内相对较高的 TOC 值、较粗的颗粒粒径,说明流域气候较温暖,对映于西南季风区的“全新世大暖期”^[10]。约 3 800~2 200 cal. a BP. 间,由于全新世中期西南季风持续减弱,滇中高原盆地降水减少、区域内侵蚀作用相对较弱^[12],指示流域侵蚀强度的元素 Ti 和 Zr 在抚仙湖沉积岩芯中含量相对较少;而持续降低的 TOC 含量反映了流域内植被盖度降低、植物生产力下降(见图 5);同时,中值粒径的变化与元素含量、TOC 变化趋势基本一致,记录了此时滇中高原盆地温干的气候特征。自战国后期(约距今 2 200 年),随着庄蹻入滇、秦国在云南设郡等,中原文化及其生产技术传入滇中地区,促进了滇中耕作农业的发展,导致流域侵蚀增强。湖泊沉积物中元素及相关环境代用指标特征与该阶段区域冷湿气候记录的不一致,反映了人类活动对滇中湖泊流域

环境影响的加强与复杂性。同时,该时期湖泊沉积记录的人类活动也得到了李家山出土文物图案的印证。距今约 500 年以来,滇中地区人口数量的快速增加(据江川县志),使得流域内植被被大量砍伐、土壤表层结构遭到破坏,环境代用指标剧烈波动,指示了研究区频繁的人类活动及其对环境的影响。

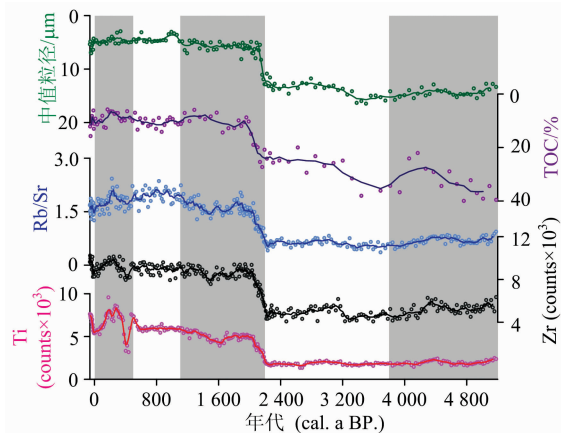


图 5 抚仙湖岩芯 XRF 扫描元素及环境指标变化特征

图中曲线为 5 点滑动平均

Fig. 5 Variation characteristics of XRF core scanning and environmental proxies in Fuxian Lake

The line represents the running averaged values

3 结 论

通过对抚仙湖 XRF 岩芯连续元素扫描及 ICP-OES/ICP-MS 元素含量分析,利用因子分析研究了抚仙湖沉积物中元素变化特征,探讨了元素及其比值指示的环境意义,并识别了人类活动的影响。研究结果为 XRF 技术在深水湖泊中开展高分辨率环境演变与人类活动、环境考古学研究提供有效的借鉴。获得的主要研究结果:

(1) 利用 XRF 岩芯元素连续扫描与 ICP-OES/ICP-MS 分析对比表明,除 P, Ge 和 Cr 元素外,元素均通过了显著性水平检验($p < 0.01$),其中 K, Ca, Ti, Fe, Rb 和 Zr 元素的相关系数大于 0.85,说明深水湖泊中更多的 XRF 岩芯扫描元素反映了湖泊岩芯元素的实际含量。

(2) 在因子分析中主成分 1 方差贡献为 76.31%,远大于成分 2。其中 K, Fe, Ti, Zn, Rb 和 Zr 等赋存于外源碎屑矿物中元素的公因子载荷大于 0.9,指示了抚仙湖流域的侵蚀强度是影响抚仙湖沉积过程的控制要素。因此,XRF 岩芯扫描元素中 K, Fe, Ti, Zn, Rb 和 Zr 等对流域内气候环境变化及人类活动强度具有较好的指示意义。

(3) 通过利用 XRF 岩芯扫描元素变化特征,识别了滇中地区人类活动记录。在距今约 2 200 年,人类活动(耕作农业、砍伐森林等)显著加强,使得流域内植被破坏,加速了土壤侵蚀,导致进入湖泊中的外源碎屑物增加,沉积物中元素含量显著增高。

致谢: 感谢吴枫副研究员和常凤琴副教授等提出的宝贵意见,感谢李华勇、林永静、王艳飞等在样品采集与分析中给予的帮助!

References

- [1] Liang L, Sun Y, Yao Z, et al. *Catena*, 2012, 92(18): 75.
- [2] Löwemark L, Chen H F, Yang T N, et al. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 40: 1250.
- [3] Ziegler M, Jilbert T, de Lange G J, et al. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9: Q05009.
- [4] Haug G, Hughen K, Sigman D, et al. *Science*, 2001, 293(5533): 1304.
- [5] Nakamura A, Yokoyama Y, Maemoku H, et al. *Quaternary International*, 2016, 397: 349.
- [6] Jones A F, Macklin M G, Brewer P A. *Geomorphology*, 2012, 179(1): 89.
- [7] LEI Guo-liang, ZHANG Hu-cai, CHANG Feng-qin, et al(雷国良, 张虎才, 常凤琴, 等). *Journal of Lake Sciences(湖泊科学)*, 2011, 23(2): 287.
- [8] Zhang W X, Niu J, Ming Q Z, et al. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 156: 90.
- [9] LU Hui-bin, CHEN Guang-jie, CHEN Xiao-lin, et al(卢慧斌, 陈光杰, 陈小林, 等). *Journal of Lake Sciences(湖泊科学)*, 2015, 27(1): 67.
- [10] Zhang W X, Ming Q Z, Shi Z T, et al. *Plos One*, 2014, 9(7): e102167.
- [11] LIU Ying, SUN Hui-ling, ZHOU Xiao-juan, et al(刘颖, 孙惠玲, 周晓娟, 等). *Journal of Lake Sciences(湖泊科学)*, 2017, 29(3): 722.
- [12] Reimer P J, Bard E, Bayliss A, et al. *Radiocarbon*, 2013, 55: 1869.
- [13] YAN Ting, LIU En-feng, ZHANG En-lou, et al(燕婷, 刘恩峰, 张恩楼, 等). *Journal of Lake Sciences(湖泊科学)*, 2016, 28(1): 50.
- [14] MA Xue-yang, CHEN Dou, YANG Ya-ping, et al(马雪洋, 陈豆, 阳亚平, 等). *Journal of Salt Lake Research(盐湖研究)*, 2014, 22(4): 1.

The Characteristics of Geochemical Elements in Fuxian Lake Sediments and Its Environmental Significance Based on XRF Core Scanning

NIU Jie^{1,2}, ZHANG Wen-xiang^{1,2*}, ZHANG Hu-cai^{1,2}, DUAN Li-zeng^{1,2}, WU Meng-juan^{1,2}, WANG Li-ming^{1,2}

1. Yunnan Key Laboratory of Plateau Geographic Processes and Environment Change, Kunming 650500, China

2. Key Laboratory of Plateau Lake Ecology and Global Change, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China

Abstract X-ray fluorescence (XRF) core scanning has the advantages of simple pre-processing, non-destructive and high precision, and it has been widely used in the high-resolution environmental change studies of oceans, shallow lakes and loess. However, the hydrodynamic processes and the material translocation and transformation of deep lakes are apparently different from shallow lakes, and the research of XRF continuous scanning in deep lake is still relatively few. Based on the analysis of XRF elements continuous scanning of Fuxian Lake sediments, located in the central Yunnan plateau basin, the characteristics of geochemical elements and its environmental significance have been discussed, combined with comparative analysis of XRF core scanning and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and mass spectrometry (ICP-MS) method, chronology and other environmental proxies. The results obtained are as follows: (1) There is a close correlation of geochemical elements between XRF core scanning and the ICP-OES/ICP-MS methods ($p < 0.01$), except for the element P, Ge and Cr. The correlative coefficient of K, Ca, Ti, Fe, Rb and Zr is more than 0.85. (2) The result of principal factor analysis shows that the variance contribution rates of principal component 1 and 2 are 76.31% and 10.37%, respectively. The principal component 1 is much greater than component 2. The factor loading of K, Fe, Ti, Zn, Rb and Zr exceed 0.9. It indicates that the erosion intensity of Fuxian Lake catchment is the main control factor of the deposition process, and the exogenous detrital elements have a better indicative implications for regional environment change and human activity intensity. (3) Based on the geochemical element analysis by using XRF core scanning and other climate proxies of the lacustrine sediments, the environmental changes and human activities of the central Yunnan plateau basin have been reconstructed since 5 200 cal. a BP. The intensified human activity (e. g. agricultural farming, extensive deforestation) caused a heavy loss of soil of the lake catchment since 2 200 cal. a BP., and the significant increased element contents (e. g. Ti, Rb, Zr) indicated that a large amount of exogenous detritus had been carried into the lake basin. The results of this study can provide references and experience for the application of XRF technology in deep lake, and it will be helpful for the study of high-resolution environmental change and human activities in the Asian southwest monsoon.

Keywords X-ray fluorescence core scanning; Inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry; Environmental change; Human activity; Fuxian lake

* Corresponding author

(Received Apr. 25, 2018; accepted Oct. 9, 2018)