

Preliminary Study on Environmental Geochemistry in the Paleo-sediment of the Yellow River of Wuzhi, Jiaozuo, Henan Province

Tao WANG, Shunlin TANG, Zhongwei HUANG, Junmiao XU, Qiaoli LIU

Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

Email: wangtao5327@163.com

Abstract: This work studied trace elements in the paleo-sediment of the Yellow River of Wuzhi, Jiaozuo, Henan Province, using the flame atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence spectrometry analyzed the concentration of trace elements (Cu, Ni, Mn, Zn, Pb, Cr, Fe). The concentrations of the eight trace elements in the paleo-sediment of the Yellow River ranged between 6.42 and 28.35 mg/kg (mean 15.09 mg/kg), 13.69 and 39.24 mg/kg (21.31 mg/kg), 158.8 and 338.65 mg/kg (219.56 mg/kg), 178.25 and 309.75 mg/kg (239.49 mg/kg), 14.16 and 27.19 mg/kg (20.22 mg/kg), 27.25 and 67.71 mg/kg (37.84 mg/kg), 17830 and 34080 mg/kg (25942 mg/kg), respectively. The results showed that the impact of human activities is one of the main factors, especially the destruction of natural vegetation of the middle reaches of Loess Plateau from the Qin and Han Dynasties and the development of industry and agriculture.

Keywords: paleo-sediment of the Yellow River; trace elements; ecological damage; human activity

河南省焦作市武陟县黄河古道沉积物中微量元素的环境地球化学特征初步探讨

王 涛, 汤顺林, 黄中伟, 许军苗, 刘巧利

河南理工大学资源环境学院, 焦作, 中国, 454000

Email: wangtao5327@163.com

摘 要: 本文采用火焰原子吸收法和原子荧光光谱法研究了河南省焦作市武陟县内的黄河古道中沉积物中 Cu、Ni、Mn、Zn、Pb、Cr、Fe 的含量。结果显示, 七种元素的平均含量分别为 15.09 mg/kg, 21.31 mg/kg, 219.56 mg/kg, 239.49 mg/kg, 20.22 mg/kg, 37.84 mg/kg, 25942 mg/kg, 141.71 mg/kg, 变化范围分别为 (6.42 ~ 28.35) mg/kg, (13.69 ~ 39.24) mg/kg, (158.8 ~ 338.65) mg/kg, (178.25 ~ 309.75) mg/kg, (14.16 ~ 27.19) mg/kg, (27.25 ~ 67.71) mg/kg, (17830 ~ 34080) mg/kg。结果表明, 沉积物中各元素含量主要受人类活动的影响, 尤其是从秦汉时期开始人类活动对黄河中游自然植被的破坏以及流域内工农业发展的影响。

关键词: 黄河古道沉积物; 微量元素; 生态破坏; 人类活动

1 引言

黄河是中国的第二长河, 是中华民族的母亲河, 是华夏文明的摇篮。黄河流域早在一万年以前就有人类生息的活动, 远在四千年前有大禹治洪水、疏九河、平息水患的传说。在历史的长河中, 黄河下游河道历经迁徙游荡, 发展成为今天的格局, 称之为黄河古道。据黄委会统计, 自夏禹至 1946 年的三四千年中, 黄河在华北平原上南北滚动, 决溢泛滥达 1593 次, 较大改道为 26 次, 重大改道为 9 次, 每一次重大改道都反映

了黄河中上游地区黄土高原植被的破坏情况。近年来, 不少学者根据 Rare Earth Element 相对稳定的化学性质对现代黄河沉积物进行大量研究, 提出黄河沉积物 REE 组成与世界其他大河流的一致性以及对示踪上陆壳或陆源入海物质的意义^[1-3]。然而, 对于黄河古道的研究还是仅仅停留在吴忱^[4]等人的阶段, 没有更深入的探讨。本文通过研究河南省焦作市武陟县境内黄河古道沉积物中微量元素的种类、含量以及分布特征, 以期环境污染监测、评价和环境基准的建立提供基础数据, 也为今后科研和生产提供准

确可靠的信息。同时,黄河泥沙主要来自中游黄土高原的侵蚀^[5],而泥沙沉积物中的微量元素对恢复古地理环境又具有特殊的重要意义^[6]。因此,根据沉积物中微量元素的含量以及分布情况,间接推测几千年来中国各个朝代的文明发展状况以及各个时期黄土高原植被的破坏情况,为人类以后对黄河中游黄土高原的综合治理提供经验教训,意义十分重大。

2 样品采集与分析

2.1 采样点设置

据《尚书·禹贡》所载,传说在四千多年前的夏禹时代,疏浚了黄河河道,这条河道就是历史上的“禹河”,它所流经的地区为:“东过洛纳(今河南巩县洛水入黄处)至于大伾(一说在荥阳,一说在浚县),北过降水(今漳水)至于大陆(大陆泽),又北播九河,同为逆河入于海。”其大致流路为:今河南孟津、荥阳、武陟、原阳、滑县、浚县、内黄和河北省广宗至巨鹿北(所谓大陆泽)分播九河由今静海入于渤海^[7]。河道大体与现在的河道相同,见图1^[8]。据历史记载,1128年(南宋建炎二年),黄河在河南滑县以西决口,河分数股入淮,以河南武陟为顶点,河势渐由北向南发展,直至1194年(金章宗明昌五年)在阳武(今原阳)决口。若从人类有历史记载算起的话,黄河从武陟流经的时间至少有三千年,因此推断:武陟境内黄河古道沉积物的历史也应当有三千年之久。通过实地考察,将采样点定于河南省焦作市武陟县嘉应观乡杨庄村村东约500m处的耕作田内,并于2009年3月5号前去采样。该采样点位于古黄河滩地,利于古黄河泥沙的沉积,是理想的采样点,采样点位置见图2。采样点地理坐标为113°30'35"E, 35°2'38"N,为人工挖剖面,采用刻槽采样法,总厚度约为530cm(不包含耕作层)。根据土壤剖面颜色、结构、质地、松紧度、温度等野外剖面沉积特征,将剖面分为15层,见图3。并根据地层变化情况以10cm为间距,1~2cm为厚度连续采样,共采样48个。

2.2 分析方法

新鲜样品保存于样品袋内,带回实验室。经自然晾干、剔除杂物,在玛瑙研钵中研磨至100目以上,然后保存于250mL的塑料瓶内。称取样品0.5000g(± 0.0002 g),经HCl-HNO₃-HF-HClO₄^[9]消解后用火焰原子吸收分光光度计(德国耶拿分析仪器股份公司生产,型号:contrAA300)测定Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb、Cr。各指标的检出限分别为:Fe: 3mg/kg;

Mn: 1 mg/kg; Cu: 5 mg/kg; Zn: 1 mg/kg; Ni: 1 mg/kg; Pb: 5 mg/kg; Cr: 5 mg/kg。

在元素分析过程中分别进行了空白样分析、平行样分析和重复样分析,结果显示分析Pb、Mn、Cr的相对误差小于10%,Cu、Ni、Zn、Fe的相对误差小于40%。综合考虑采样误差、试验误差以及系统误差,实验数据基本可信,实验结果可靠。

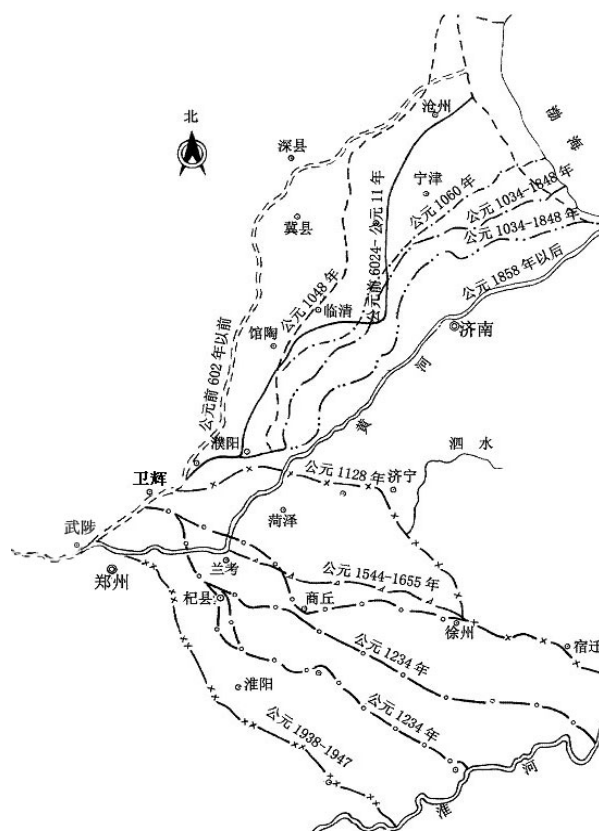


Figure 1. Changes of the lower Yellow River over the years

图1. 黄河下游历年来的河道变迁图



Figure 2. The location of sampling points

图2. 采样点位置

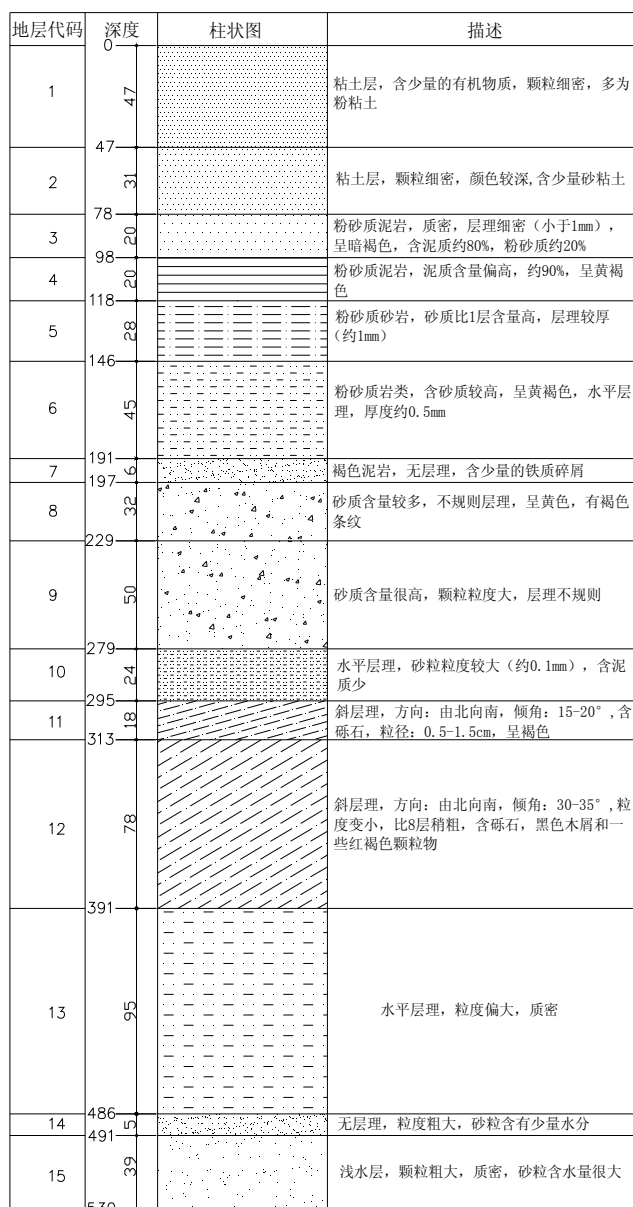


Figure 3. The histogram of the sampling profile

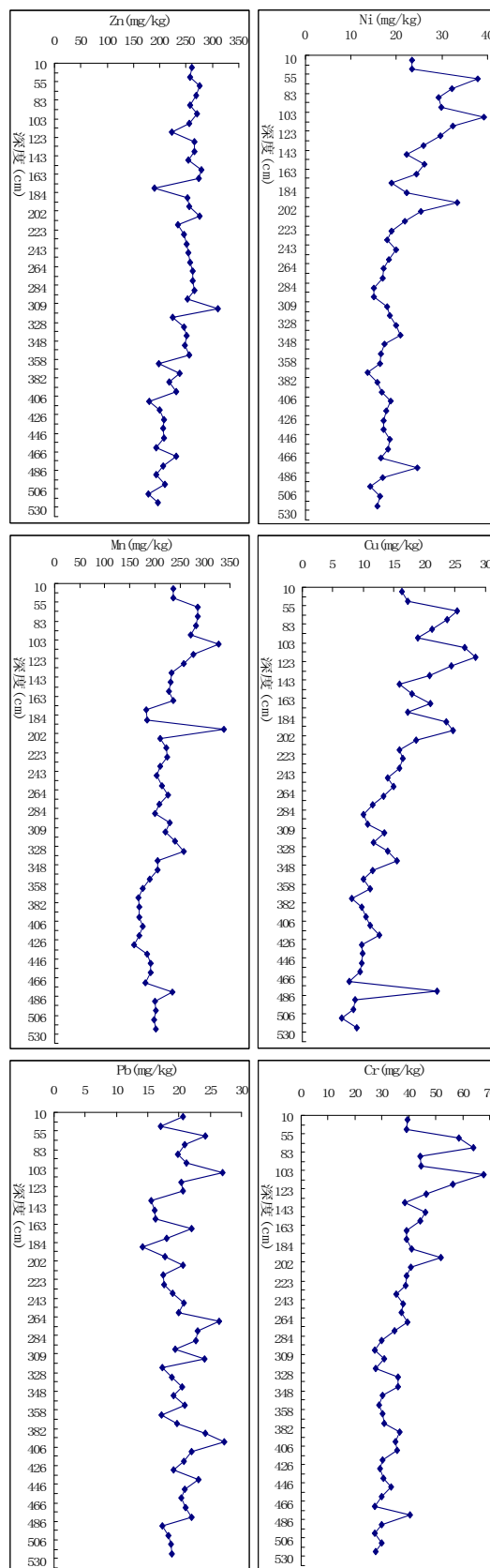
图3. 采样剖面柱状图

3 结果与讨论

3.1 微量元素含量及分布特征

武陟县黄河古道沉积物中各种微量元素的含量及变化趋势见图 4

武陟县黄河古道区沉积物中 Cu、Ni、Mn、Zn、Pb、Cr、Fe 平均含量依次为 15.09 mg/kg, 21.31 mg/kg, 219.56 mg/kg, 239.49 mg/kg, 20.22 mg/kg, 37.84 mg/kg, 25942 mg/kg, 变化范围分别在 (6.42~28.35) mg/kg, (13.69~39.24) mg/kg,



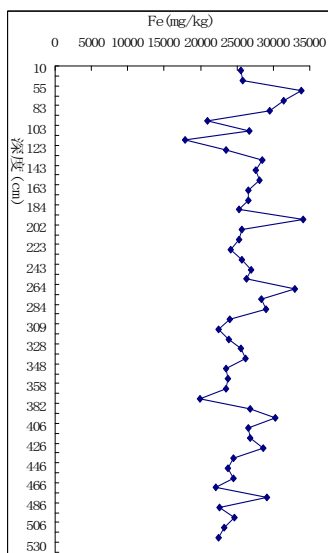


Figure 4. Concentrations and trends of trace elements
图 4. 各种微量元素的含量及变化趋势图

(158.8~338.65) mg/kg, (178.25~309.75) mg/kg,
(14.16~27.19) mg/kg, (27.25~67.71) mg/kg,
(17830~34080) mg/kg.

Cu、Ni、Zn、Cr 在垂直剖面上的含量大致随深度的增加而呈现递减的趋势，与土壤粒度呈现一定的相关性，即：含量随着颗粒粒度的增大而降低。Ni、Cr 的几处峰值总体上出现在 0~202cm 之间；Cu 的大部分峰值出现在 0~202cm 之间，另外一处峰值出现在 466~486cm 之间。Mn 和 Fe 在垂直剖面上的含量总体上比较稳定，最大峰值分别出现 184~202cm 之间和 184~202cm 之间。Pb 在垂直剖面上的含量不稳定，随着深度的增加，在均值附近范围内上下波动，最大峰值出现在 382~406cm 之间。

3.2 元素分布状况与中国文明发展史的关系

通过各种微量元素在剖面上的分布状况以及剖面的沉积特征，将剖面深度所代表的年代大体上分为四个阶段加以讨论。

第一阶段（400cm—530cm）：沉积物中各种微量元素含量较低，各元素在 476cm 附近均出现了一个较大的波峰。Cu、Ni、Mn、Zn、Pb、Cr、Fe 元素的平均含量依次为 10.39 mg/kg, 17.67 mg/kg, 190.81 mg/kg, 200.90 mg/kg, 20.23 mg/kg, 30.95 mg/kg, 24906.50 mg/kg。该段剖面颗粒物质地紧密，粒径较大，伴有水平层理。根据钱宁^[10]等人的研究，水平层理是在比较稳定的水动力条件下由悬浮颗粒物不断沉降而成，间接反应出黄河当时处于比较稳定的状态。同

时，汛期泥沙比较细，非汛期泥沙比较粗，这也说明当时黄河比较稳定，侧面反映了黄土高原植被完整，水土不易流失。根据竺可桢^[11]的研究，距今 5000 年至 3000 年的这段时间，黄土高原气候湿润，植被茂密，黄河流域处于“仰韶温暖期”，虽然多雨，但是黄河几乎无汛期。当时由于人口少，生产力水平低下，对黄土高原植被的破坏力度影响甚小，黄河的含沙量较今天而言，甚是轻微。在 476cm 附近的剖面处各种元素均出现了一个较大的波峰，并且 Cu 的变化最明显。据史书记载，青铜器时代在西周时期比较成熟，达到鼎盛。青铜中含有少量的铅、铁等元素，青铜器的冶炼残渣和碎屑则导致泥沙中微量元素含量的增高，特别是 Cu。因此推测该剖面的历史年代大致为夏朝至西周末期。

第二阶段（295cm—400cm）：沉积物中各种元素含量在平均值附近上下波动，Zn、Pb 和 Fe、Pb 分别在 309cm 和 396cm 附近出现一个较大峰值，其他元素的总体趋势较稳定。Cu、Ni、Mn、Zn、Pb、Cr、Fe 元素的平均含量依次为 11.47 mg/kg, 17.17 mg/kg, 202.75 mg/kg, 242.95 mg/kg, 20.77 mg/kg, 31.84 mg/kg, 24549.36 mg/kg。除 Ni 和 Fe 外，其他元素含量均高于第一阶段。该段剖面由角度不同的斜层理构成，上段角度较小，下段角度较大。斜层理反应了较强的水文作用，并随着波纹角度的减小而增强^[10]。这些沉积特征反映了当时黄河下游河道的不稳定性，河患日益严重，也不利于元素的富集，造成 Pb、Zn 和 Fe 波动幅度较大，出现较大的波峰。从图 3 得知，在第 12 层的剖面中发现了一些黑色木屑和红褐色颗粒物，经分析这些红褐色颗粒物为 Fe_2O_3 ，而历史上大规模地进行木炭炼铁的时间为春秋战国时期，故推测第 12 层的历史年代大概为春秋战国时期。第 11 层的斜层理角度较小，波长较长而波高相对较小，黄河的流速比 12 层较大。据统计，黄河在秦汉时期的 200 年间溢了 4 次，决了 7 次，改道 2 次，共发生河患 13 次，这一变化与秦汉王朝在黄土高原移民屯垦导致水土流失有着莫大的关系。因此推测该剖面的历史年代大致为东周至西汉时期。

第三阶段（295cm—270cm）：沉积物中各种元素含量比较稳定，变化幅度不大。Cu、Ni、Mn、Zn、Pb、Cr、Fe 元素的平均含量依次为 10.77 mg/kg, 16.00 mg/kg, 204.70 mg/kg, 264.25 mg/kg, 22.86 mg/kg, 32.24 mg/kg, 28656 mg/kg，除 Cu 和 Ni 外，各元素含量均高于第二阶段。该段剖面再次出现水平层理，表

明黄河下游水势减缓,处于比较稳定的状态。据史书记载,东汉至南北朝的近 500 年间,由于黄土高原以游牧业占据主导地位,自然植被得到一定程度的恢复,这段时期仅淤了 7 次,改道 1 次,河患大为减轻,这才有了黄河下游的安流局面^[12]。这一局面的形成与陕北及黄土高原其他部分回复到以游牧为主的状况中,植被有所恢复,水土流失得到一定控制有很大的关系。因此推测该剖面的历史年代大致为东汉至南北朝。

第四阶段(270cm—0cm):沉积物中各种元素含量变化幅度较大,很不稳定,距离地面较近处,元素含量一般较高。除 Pb 和 Zn 外,各个元素的最大峰值均分布在该段剖面中。Cu、Ni、Mn、Zn、Pb、Cr、Fe 元素的平均含量依次为 19.65 mg/kg, 25.65 mg/kg, 243.89 mg/kg, 255.82 mg/kg, 19.73 mg/kg, 44.79 mg/kg, 26912.48 mg/kg, 除 Zn、Pb 和 Fe 外,其他元素含量均高于第三阶段。总的来说,该段剖面层理不规则,颗粒物粒度随深度增加而增大。通过元素剧烈的变化程度和剖面沉积特征,不难得出:黄河在这段时期处于很不稳定的状态,河患不断,并且有愈演愈烈的趋势。唐朝之后,历代统治着加强了对黄土高原的控制,随着人口的增加与社会生产力的发展,黄土高原的天然植被不断受到人类生产活动的影响,再加上战争的破坏,导致了大量的水土流失,黄河下游河患不断,溢流和决口时有发生。同时,黄河在武陟该处的断流时间大概在南宋时期,因此推测该剖面的历史年代大致为唐朝至南宋时期。

4 结论

(1) 武陟县黄河故道区沉积物中 Cu、Ni、Mn、Zn、Pb、Cr、Fe 平均含量依次为 15.09 mg/kg, 21.31 mg/kg, 219.56 mg/kg, 239.49 mg/kg, 20.22 mg/kg, 37.84 mg/kg, 25942 mg/kg, 141.71 mg/kg, 变化范围分别在(6.42~28.35)mg/kg, (13.69~39.24)mg/kg, (158.8~338.65) mg/kg, (178.25~309.75) mg/kg, (14.16~27.19) mg/kg, (27.25~67.71) mg/kg, (17830~34080) mg/kg。

(2) 在垂直剖面上, Fe、Cu、Ni、Cr 的含量大致随深度的增加而呈现递减的趋势,与土壤粒度呈现一定的相关性; Mn、Zn、Pb 的含量变化幅度不大,总体上比较稳定。

(3) 沉积物中各种微量元素的分布特征从侧面反映了黄土高原几千年来植被的变化程度。在秦汉以前,人类对黄土高原的影响甚小,黄土高原植被茂盛,黄

河中下游河患很少。自秦汉开始,黄土高原植被不断遭到人类的破坏,黄河中下游河患不断,且愈演愈烈,决溢改道愈加频繁。这说明:黄土高原植被的破坏主要受人类活动的影响。

(4) 黄土高原植被的变化与农业、工业和牧业生产方式也即土地利用方式的变化有着直接的关系,即:工农业发展导致黄土高原上植被的破坏,林牧业可以促进植被的恢复。因此,今后我们在治理黄土高原时应以林牧业为主、适当发展农业。

References (参考文献)

- [1] YANG Shouye, LI Congxian, REE geochemistry and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River sediments [J], *Geochimica*, 1999, 28(4), P374-380 (Ch).
杨守业, 李从先, 长江与黄河沉积物 REE 地球化学及示踪作用[J], *地球化学*, 1999, 28(4), P374-380.
- [2] YANG Shouye, LI Congxian, et al. Recognition of REE restraint and tracing significance of the Yellow River sediments [J], *Advances in Natural Science*, 2003, 13(4), P365-371 (Ch).
杨守业, 李从先等, 黄河沉积物中 REE 制约与示踪意义再认识[J], *自然科学进展*, 2003, 13(4), P365-371.
- [3] YANG Weifeng, CHEN Min, LI Guangxue, et al, Relocation of the Yellow River as revealed by sedimentary isotopic and elemental signals in the East China Sea[J], *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(6), P923-927 (Ch).
- [4] WU Chen, et al. A study of ancient channels on north China plain [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 1991. 62-63.
吴忱等, 华北平原古河道研究[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1991. 62-63.
- [5] YE Qingchao. Study on environment evolution and operation rule of water and sediment in the Yellow River basin [M]. Jinan: Shandong Technology and Science Publishing House, 1994.
叶青超, 黄河流域环境演变与水沙运行规律研究[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1994.
- [6] CHEN Yunhua, Current situation and developing tendency of sedimentary Geochemistry[J], *inner mongolia petrochemical industry*, 2008(1), P12-14 (Ch).
陈云华, 沉积地球化学的研究现状和发展趋势[J], *内蒙古石油化工*, 2008(1), P12-14.
- [7] PAN Xiandi, LI Yong, ZHANG Xiaohua, et al. The fluvial process in the lower Yellow River after completion of Sanmenxia Reservoir [M]. Zhengzhou: Yellow River Conservancy Press, 2006. 84-85.
潘贤娣, 李勇, 张晓华等, 三门峡水库修建后黄河下游河床演变[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2006. 84-85.
- [8] CHEN Jianguo, ZHOU Wenhao, DENG Anjun, SUN Gaohu, Formation and evolution of the longitudinal profile of the Lower Yellow River in modern times[J], *Journal of Sediment Research*, 2006(1), P1-2 (Ch).
陈建国, 周文浩, 邓安军, 孙高虎, 黄河下游河道近代纵剖面的形成与发展[J], *泥沙研究*, 2006(1), P1-2.
- [9] XI Danli, SUN Yusheng, LIU Xiuying. Environmental monitoring (the third edition) [M]. Beijing: Academic Press, 2004. 279.
奚旦立, 孙裕生, 刘秀英, 环境监测(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 279.
- [10] QIAN Ning, ZHOU Wenhao. Riverbed evolution of the lower reaches of the Yellow River [M]. Beijing: Science Press, 1965. 23-42.
钱宁, 周文浩, 黄河下游河床演变[M]. 北京: 科学出版社,

1965. 23-42.
- [11] ZHU Kezhen, Preliminary study on the climatic changes over last 5000 years in China[J], 1972(1) (Ch).
竺可桢, 中国近五千年来气候变迁的初步研究[J], 考古学报, 1972(1).
- [12] ZHU Shi-guang. Environmental vicissitudes and management of the Loess Plateau area [M]. Zhengzhou: Yellow River Conservancy Press, 1999. 20-21.
朱士光, 黄土高原地区环境变迁及其治理[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 1999. 20-21.