

文章编号: 0254- 5357(2010) 03- 0245- 05

上海崇明岛表层土壤重金属元素分布特征与环境地球化学基线值研究

刘久臣, 刘晓端*, 徐 清, 汤奇峰
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 对上海崇明岛地区表层土壤中重金属元素的分布特征进行了研究, 结果表明崇明岛表层土壤未受人为污染。运用标准化方法计算了崇明岛地区表层土壤中重金属元素镉、铬、铜、铅、锌、砷的环境地球化学基线值, 建立了元素镉、铬、铜、铅、锌、砷的环境地球化学基线模型, 确定其环境地球化学基线值分别为 0. 19、71. 97、31. 32、24. 79、86. 43、8. 34 $\mu\text{g/g}$ 。与上海市土壤背景值进行了对比检验, 结果显示, 标准化方法能有效计算土壤中元素的环境地球化学基线, 获得的基线符合其定义和实际意义, 为区域经济发展规划和环境评价提供了实用的基础地球化学信息。

关键词: 环境地球化学基线; 分布特征; 重金属; 土壤; 崇明岛

中图分类号: P59; X53 **文献标识码:** A

Distribution Characteristics of Heavy Metals and Their Environmental Geochemical Baselines in Top Soils from Chongming Island of Shanghai City

LIU Jiu-chen, LIU Xiao-duan*, XU Qing, TANG Qi-feng

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The distribution characteristics of heavy metals in surface soils of Chongming Island were studied. The results showed that the surface soils in Chongming did not suffer from anthropogenic pollution. The environmental geochemical baseline values for heavy metal elements of Cd, Cr, Cu, Pb, Zn and As in the surface soils of the Chongming Island were calculated using normalization procedure and the environmental geochemical baseline values for these heavy metal elements are 0. 19, 71. 97, 31. 32, 24. 79, 86. 43, 8. 34 $\mu\text{g/g}$ respectively, which consistent with Shanghai soil background values. The results also showed that normalization procedure can effectively calculate the soil environmental geochemical baseline values of heavy metal elements and can provide basic geochemical information for the regional economic planning and the environment evaluation.

Key words: environmental geochemical baseline; distributional characteristics; heavy metal; soil; Chongming Island

环境地球化学基线值研究是探索环境介质中元素的现状水平, 为未来自然的或人为的环境扰动

提供对比标准或尺度。环境地球化学基线旨在确定矿物及化学元素的自然变化, 以便与人类活动诱

收稿日期: 2010-02-11; 修订日期: 2010-03-26

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助 (1212010660406); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助 (200607CSJ19)

作者简介: 刘久臣 (1978 -), 男, 河北唐山人, 实习研究员, 从事环境地球化学研究。Email: jiuchenliu@sohu.com。

通讯作者: 刘晓端 (1951 -), 女, 北京人, 研究员, 从事环境地球化学研究。Email: liuxiaoduan@sina.com。

发的影响进行对比^[1-2]。环境地球化学基线不同于背景值,它探寻的是环境的目前状态,表示在人类活动扰动地区即时测量的元素浓度,而背景值所研究的则是不包括人类活动影响的自然环境本身的元素浓度^[3]。由于人类活动影响范围广大,所以背景值通常比基线更难确定。目前地球化学工作者希望将基线值作为背景值和异常值的界限,即低于基线的部分作为地球化学背景,高于基线的部分作为地球化学异常^[4]。随着人们对第一环境(自然环境)和第二环境(被扰动的自然环境)认识的逐步深入,环境地球化学基线作为对比和判别人类或者自然事件造成的环境扰动的标准,对评价人类开发前后化学物质浓度的变化及环境的演变具有十分重要的意义^[5]。同时,开展土壤地球化学基线研究,确定化学元素自然分布的空间变化,也是了解地表环境污染及恶化程度、预测和监测全球变化效应与环境变化的基础。

1996年国际地球科学联合会成立了全球地球化学基线工作组,负责协调和组织相关的科学活动。从此,地球化学基线研究在各国受到普遍重视,开展了一系列研究。较有代表性的是欧洲的环境地球化学基线填图。经过十余年的探索,环境地球化学基线的理论研究及实际应用均取得了重要进展^[6-10]。但是,对于土壤元素环境地球化学基线的识别及判别方法、基线值的影响因素、不同地质背景和地理景观区的地球化学基线等仍需深入研究^[11]。

随着中国地质调查局多目标区域地球化学调查工作的深入开展,一批区域性、流域性的地球化学调查数据正在形成,这批数据既能直接服务于当前区域经济社会发展,又具有长远的多学科基础研究意义。利用多目标区域地球化学调查数据,开展土壤地球化学基线值研究,无疑是基础性的工作之一。

本文通过标准化方法研究崇明岛地区土壤中重金属元素的环境地球化学基线,以土壤环境地球化学研究为主线,将土壤重金属元素的空间分布规律与环境地球化学机理研究相结合,建立区域土壤环境地球化学基线,判别由长江冲积物形成的崇明岛在自然作用和人类活动共同作用下对土壤环境的影响。

1 研究区概况

崇明岛位于上海市东北部的长江入海口,是全世界最大的河口冲积岛。全岛三面环江,一面临海,总面积 1267 km²,东西长 80 km,南北宽 13~18 km,中心

位于东经 121°56′,北纬 31°55′,是一个由近代长江冲积物发育而成的狭长冲积岛。气候属北亚热带海洋性气候区,夏秋季受台风影响较大。全岛地势低平,河网密集,岛内水资源主要受到长江径流和潮汐影响,水质偏咸。每年长江携带巨量泥沙沉积在此区域,平均造陆速率为 13.3 km²/a,发育了广阔的河口湿地。土壤类型分布:北沿为滨海盐碱土,中轴偏北为半水成土,南部为淋溶土。

2 材料与方法

2.1 样品采集与分析

由于受地球偏向力影响,长江北支以下滩涂淤涨延伸已趋衰亡,崇明岛东岸滩涂淤涨迅速,沉积历史较短,故选择崇明岛东南部为研究区,开展基线值研究工作。工作方式为沿长江主河道泥沙沉积方向,布设了 185 km²的网格区(图 1)。按 4 个样/km²的密度采集表层土壤样品,1 个组合样/km²为分析单元,共采集表层土壤 780 件,组合成 232 个分析单元测定其中的矿物元素和重金属元素。样品经自然风干,粉碎过 0.074 mm (200 目)筛,用 ICP-AES 和 ICP-MS 分析测定其中的主、痕量元素,分析过程严格按国标规定的土壤检测方法进行,保证了样品分析质量的可靠性。

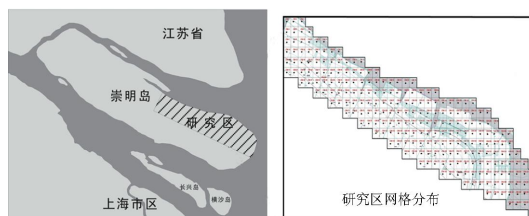


图 1 研究区采样点分布图

Fig 1 Sampling sites in Chongming Island

2.2 研究方法

土壤地球化学基线值的确定方法主要有:标准化方法、统计学方法和地球化学对比法^[12]。

本文采用标准化方法作为研究方法。标准化方法的基本思想是将地球化学过程中的惰性元素作为标准,根据活性元素(污染元素)与惰性元素的相关性,建立二者之间的线性回归方程,即基线模型:

$$C_m = aC_n + b$$

式中, C_m —样品中活性元素(污染元素)的测量浓度; C_n —样品中惰性元素(标准元素)的测量浓度;

a 、 b —回归常数。

将上式通过 95% 统计检验,落在 95% 置信度以内的样品代表基线的范围,即没有受到人为污染;落在 95% 置信度以外的样品表明受到了人为污染。将受到人为污染的样品剔除,通过统计分析 & 数据处理可获得回归常数 a 、 b 值。

根据研究区土壤惰性元素的平均含量,求得活性元素的平均预测值——基线值 B ,即:

$$B_m = aC_N + b$$

式中, B_m —活性元素的基线值; C_N —标准元素的平均值。

在确定化学基线的过程中,要考虑样品粒度和其他因素对研究元素的影响。标准化方法由于选择了恰当的标准因子(元素),可以降低或消除上述因素的影响。所以,标准因子的选择是使用标准化方法确定地球化学基线值核心的问题。选择标准因子必须要根据研究区的地质特征、人类活动影响状况以及研究环境问题的特点来进行。在用标准化方法确定地球化学基线前,还有必要了解研究区的基本地质条件和地质环境。

3 结果与讨论

3.1 研究区表层土壤中重金属元素分布状况

研究区表层土壤中重金属元素空间分布见图 2,将研究区表层土壤数据与国家土壤环境质量标准^[13]比较,数据列于表 1。

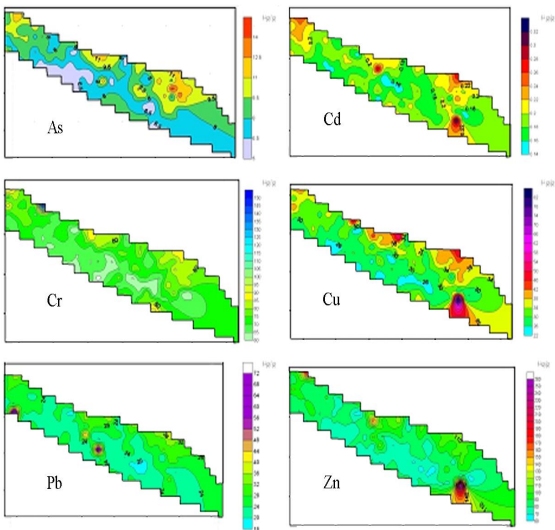


图 2 崇明岛研究区表层土壤重金属元素地球化学图

Fig 2 Geochemical maps of heavy metals in top soil from Chongming Island study area

表 1 研究区表层土壤重金属分布特征

Table 1 The distribution characteristics of heavy metals in top soils from study area

项目	$w_B / (\mu g \cdot g^{-1})$					
	Cd	Zn	Cu	Pb	Cr	As
一级标准	0.20	100	35	35	90	15
二级标准	0.30	250	100	300	300	25
研究区元素含量平均值	0.19	86.46	31.33	24.76	71.86	8.39
研究区元素含量最低值	0.14	62.46	20.51	17.41	56.33	4.19
研究区元素含量最高值	0.35	294.00	93.40	80.13	147.34	15.70

崇明岛研究区表层土壤中重金属元素的平均含量都低于土壤环境质量一级标准,基本没有污染,是清洁的。这与王军等^[14]对崇明岛蔬菜地土壤中重金属含量的分析结果相吻合。

以重金属元素 Cd 为例,表层土壤中含量在 0.14 ~ 0.35 $\mu g/g$,均值 0.19 $\mu g/g$ 。大部分点位, Cd 含量都低于国家土壤环境质量一级标准;邻近江边的四激港、六激港、七激港和引河入海口处及前哨农场场部东北部地区局部地区表层土壤中 Cd 含量略高,体现了岛内排污河水在入海口地区出现重金属元素 Cd 富集现象。

3.2 研究区表层土壤地球化学基线值

使用标准化方法确定地球化学基线值时,首先参考元素必须满足以下条件:具有较强的抗风化能力,其质量分数不易受氧化还原条件、吸附和解吸附作用、成土过程等各种自然作用的影响;具有较小的分布离散性,是一种比较稳定的元素或是一种惰性元素;参考元素主要来源于自然母质(地壳岩石),没有明显的人为源;参考元素的质量分数对人为源的输入非常敏感;参考元素与其他元素的质量分数在自然作用过程中共消长;在进行回归分析时,参考元素与污染元素间存在明显的相关性。

Al 是组成铝硅酸盐矿物最重要的组分之一,因此常被用于代表粒度变化的标准^[15]。而在研究结晶岩冰蚀沉积物金属元素含量的标准化时,选用 Li 较 Al 好。在人类活动引起的金属输入量较自然来源低时,可用 Fe 作为标准元素^[16],在评价 Cr 的人为污染时可以采用 Y 作为标准化元素^[17]。其他元素如 Cs、Rb、Sc、Sm 和 Th 等,也可以作为标准化因子。

结合以上选择参考元素的条件和崇明岛的地质条件以及特殊的沉积环境,选择 Al、Li、Be、Cs、

Sc、Y 作为待选择参考元素,分别与 Cd、Cr、Cu、Pb、As、Zn 作相关分析,确定相关性最好的元素作为最终参考元素,分析结果见表 2。重金属元素与待选择参考元素相关分析的结果表明,重金属与元素 Cs 的相关系数最高,说明在崇明岛这种特殊的沉积环境中,在黏土矿物和长石结构中存在的 Cs 可以用来示踪富集微量元素的黏土矿物。

表 2 表层土壤重金属元素与待选参考元素相关分析
Table 2 Correlation analysis of heavy metal elements and selected reference elements in top soils

重金属 元素	相关系数					
	Li	Be	Sc	Y	Cs	Al
Cd	0.433	0.365	0.401	0.209	0.449	0.332
Cr	0.585	0.535	0.534	0.341	0.608	0.546
Cu	0.391	0.333	0.379	0.191	0.428	0.294
Pb	0.659	0.550	0.595	0.392	0.661	0.473
As	0.717	0.681	0.639	0.314	0.595	0.710
Zn	0.533	0.473	0.509	0.289	0.581	0.437

以 Cs 作为参考元素,按标准方法建立基线模型,计算崇明岛表层土壤重金属元素的基线值,结果见表 3。

表 3 采用标准化方法计算重金属元素地球化学基线值
Table 3 Geochemical baseline values of heavy metal elements calculated by the normalized procedure

重金属 元素	基线模型	$w_B / (\mu g \cdot g^{-1})$	
		Cs 平均值	元素基线值
Cd	$B_{Cd} = 0.016C_N + 0.050$	7.08	0.19
Cr	$B_{Cr} = 4.643C_N + 35.34$	7.13	71.97
Cu	$B_{Cu} = 4.019C_N + 0.608$	7.10	31.32
Pb	$B_{Pb} = 2.416C_N + 5.421$	7.12	24.79
As	$B_{Zn} = 1.162C_N + 0.129$	7.08	8.34
Zn	$B_{As} = 7.908C_N + 24.65$	7.10	86.43

Cs 平均值经过 95% 置信区间检验。 B_m —活性元素的基线值; C_N —标准元素的平均值。

用计算得出的重金属元素基线值与崇明岛表层土壤的实测值 ($n = 232$) 进行对比,表 4 结果显示,元素基线值与其在表层土壤中的平均含量相差并不大,表层土壤中超过基线值的样品数量都在 50% 以内。表明崇明岛表层土壤较为清洁,未存在重金属元素的污染。但是通过土壤基线值的计算和统计分析,表明人为活动对土壤环境的影响依然存在。

将计算得出的重金属元素基线值与上海市土

壤环境背景值^[18]进行对比,表 5 结果表明,Cd、Zn 和 Cu 的基线值高于背景值。当地无规模化的工业生产,以农业蔬菜种植为主,参照陈林华等^[19]对常用肥料重金属含量调查,肥料中重金属元素 Cd、Zn、Cu 的超标率分别为 24.1%、17.2%、13.8%。本文认为崇明岛土壤中重金属 Cd、Zn、Cu 的主要来源是肥料。Pb、Cr、As 基线值略低于背景值,说明该地区这几种元素的人为来源相对较少,没有对环境造成影响。

表 4 表层土壤中重金属元素含量与基线值对比
Table 4 Comparison of heavy metal contents in top soils with geochemical baseline values

重金属 元素	$w_B / (\mu g \cdot g^{-1})$				超过基线值样品数 ($n = 232$)
	基线值	平均值	最高值	最低值	
As	8.34	8.39	15.70	4.19	103
Cd	0.19	0.19	0.35	0.14	108
Cr	71.97	71.86	96.78	56.33	19
Cu	31.32	31.33	93.40	20.51	97
Pb	24.79	24.76	80.13	17.41	82
Zn	86.43	86.46	294.0	62.46	83

表 5 表层土壤中重金属元素环境背景值与基线值比较
Table 5 Comparison of environmental background values of heavy metal elements in top soils with their geochemical baseline values

项目	$w_B / (\mu g \cdot g^{-1})$					
	Cd	Zn	Cu	Pb	Cr	As
背景值	0.12	83.68	28.37	25.35	74.88	8.76
基线值	0.19	86.43	31.32	24.79	71.97	8.34

4 结 语

本文以上海崇明岛表层土壤为研究对象,应用标准化方法,计算出表层土壤地球化学基线值,主要得到以下结论。

- (1) 崇明岛表层土壤重金属水平处于国家土壤环境质量标准的 1~2 级,是清洁的。引河入海口呈现个别高值点,是由于人工引河口是岛内生活排污的“汇”,从而造成局部土壤重金属含量偏高。
- (2) 结合崇明岛的地质背景和特殊的沉积环境,以 Cs 作为参考元素,可以较好地指示重金属元素在土壤环境中的变化。
- (3) 由崇明岛表层土壤环境地球化学基线值的计算结果可得出,该地区土壤中的重金属含量水平主要受地质背景和沉积环境控制,人为污染源的影响较少。

当前,崇明岛面临巨大发展机遇,但也给生态环境保护带来新的考验。崇明岛要实现建设现代化生态岛的战略目标要求,必须合理规范建设行为,有效把握建设进程。依据本研究所提供基线值数据,亦可对崇明岛发展过程中土壤环境的变化进行检验。

5 参考文献

- [1] Damley A G A global geochemical reference network: The foundation for geochemical baselines [J]. *Geochemical Exploration*, 1997, 60(1): 1 - 5.
- [2] Damley A G, Plant J A. 环境监测及全球变化:对系统性地球化学本底的需求 [C]. 第 30 届国际地质大会论文集——地球化学. 北京:地质出版社, 1998: 55 - 56.
- [3] Saminen R, Gregorauskiene V. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15: 647 - 653.
- [4] Siegel F R. Environmental geochemistry in development planning: An example from the Nile Delta, Egypt [J]. *Geochemical Exploration*, 1995, 55(2): 265 - 173.
- [5] Chukwuma C S. Evaluating baseline data for trace elements, pH, organic matter content and density in agriculture soils in Nigeria [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 86(1/4): 13 - 34.
- [6] 成杭新,沈夏初,严光生. 中国超低密度泛滥平原沉积物测量:国际地球化学填图的试点研究 [C]. 第 30 届国际地质大会论文集——地球化学. 北京:地质出版社, 1998: 57 - 75.
- [7] Miko S, Dum G, Prohic E. Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions [J]. *Geochemical Exploration*, 1999, 66(2): 173 - 182.
- [8] Covelli S, Fontolan G. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines [J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(1/2): 34 - 45.
- [9] 胡树起,马生明,朱立新,刘崇民,王之峰. 土壤生态地球化学基准值及其确定方法 [J]. 物探与化探, 2006, 30(2): 96 - 99.
- [10] 朱立新,马生明,王之峰. 中国东部平原土壤生态地球化学基准值 [J]. 中国地质, 2006, 33(6): 1400 - 1405.
- [11] 滕彦国,倪师军,张成江. 环境地球化学基线研究简介 [J]. 物探化探计算技术, 2001, 23(2): 1 - 4.
- [12] 滕彦国,倪师军. 地球化学基线的理论与实践 [M]. 北京:化学工业出版社, 2007: 33 - 53.
- [13] GB 15618—1995, 土壤环境质量标准 [S].
- [14] 王军,陈振楼,王初. 上海崇明岛蔬菜地土壤重金属含量与生态风险预警评估 [J]. 环境科学, 2007, 28(3): 647 - 651.
- [15] Din T B. Use of aluminium to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1992, 24: 484 - 491.
- [16] Rule J P. Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Chesapeake Bay area sediments [J]. *Environmental Geology and Water Science*, 1986, 8: 209 - 219.
- [17] Prokisch J, Kovacs B, Palencsav A J. Yttrium Normalization: A new tool for detection of chromium contamination in soil samples [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2000, 22(4): 317 - 323.
- [18] 王云,汪雅谷,罗海林. 上海市土壤环境背景值 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992: 37 - 57.
- [19] 陈林华,倪吾钟,李雪莲,孙建兵. 常用肥料重金属含量的调查分析 [J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(2): 223 - 227.