

甘肃省张掖—永昌地区土壤重金属元素地球化学特征

刘 文 辉

(甘肃省地质调查院,甘肃 兰州 730070)

摘 要:通过对甘肃省张掖—永昌地区土壤重金属元素富集与分布规律的研究表明,研究区土壤以 Cd、As、Cr、Ni 污染为主,工业废水、厂矿企业、人类活动及大气降尘是研究区土壤的主要污染源。从土壤污染程度综合评价图来看,全区土壤一级质量区占总面积的 1.87%,二级质量区占总面积的 87.13%,三级质量区占 9.92%,四级质量区占 1.09%。从土壤污染现状来看,重金属土壤以一、二级为主,说明研究区土壤总体质量较好。从土壤 Cd、As、Cr、Ni 相态分析结果看,各元素多以残渣态为主,但 Cd 的离子结合态和水溶态占总量的 5% 左右,是极其危险的,需要引起重视。

关键词:重金属元素;富集与分布规律;张掖—永昌地区

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2013)05-0883-06

作为人类生存环境主要组成部分的土壤圈,不仅提供了人类生存所需的各种营养物质,而且也接受来自大气的降水降尘、工业和生活废水、污泥与固体废物、化肥农药等所含的重金属物质。本次土壤污染地球化学特征研究,揭示了区域土壤重金属元素表生富集、农作物毒害性生态化学污染和总体潜在生态风险等土壤的表生地球化学特征与元素自然含量及各类污染物之间的关系,并总结出了污染物输入、迁移转化、集散形成污染等过程及规律。

1 研究区概况

张掖市位于甘肃省西北部,河西走廊中段,东靠武威、金昌,西至嘉峪关、酒泉,南与青海省接壤,北与内蒙古毗邻,海拔 1 200 ~ 5 565 m。市内河流众多,灌溉条件好,是全国商品粮、蔬菜瓜果基地之一。永昌县位于甘肃省河西走廊东部,祁连山北麓,阿拉善台地南缘,东连武威,南接肃南裕固族自治县的皇城区,西邻山丹、民乐县,北靠金昌市与内蒙古阿拉善右旗交界。研究区属大陆性温带干旱气候,测区南部祁连山属高寒半干旱气候,年平均降水 104 ~ 495 mm,且多集中在南部,是国家水源涵养林自然保护区,终年积雪,山间分布天然森林,高山草甸,植被覆盖率达 75%。中部系平坦狭长的平原绿洲,为主要农产区,张掖市以北主要为荒漠、半荒漠草场,其余北部区域多为基岩裸露区。该区地势高低差异大,地质构造及成土母质复杂,测区除第四系以外还

有寒武系、志留系、石炭系、侏罗系、白垩系、古近系、新近系地层及岩浆岩体分布等,这些古老地层主要分布在测区周围及山丹县以南。从总体分布来看,除山丹县以南、永昌县—马鞍山以北及研究区四周有少量基岩出露外,其他区域基本为农业区。调查区土壤 pH 值均大于 8,属于碱性土壤。

2 样品采集与分析

为揭示区内土壤元素分布特征,在充分考虑土壤类型、成土母质、地形地貌、土地利用现状等特征的基础上,系统采集了表层与深层土壤样品。表层土壤采样密度为 1 个点/km²,采样深度 0 ~ 20 cm,按 1 个样/4 km² 进行组合样品分析;深层土壤采样密度 1 个点/4 km²,采样深度 150 ~ 200 cm 之间,采集 50 cm 的土柱,按 1 个样/16 km² 进行组合样品分析。样品分析由国土资源部武汉矿产资源监督检测中心承担,分析严格按照《DD2005-1 多目标区域地球化学调查》和《DD2005-3 区域生态地球化学评价样品分析技术要求》进行,Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、Co、Cr 等全量及各形态测试均符合规范要求,数据质量可靠。

3 重金属元素分布特征

区域背景值与全国背景值相比(图 1),表层土壤中相对富集的元素有 As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、F、Mn、Ni、Sr、V、Sc、Cl、S、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、CaO、

Na₂O,即 Cd、As、Co、Cr、Cu 等多数重金属元素富集。

从图 2 背景值与基准值比值看出,Corg、C、N、P

等植物营养有益元素和 Cd、Cr、Hg 等重金属元素在表层土壤中的平均含量明显高于深层土壤。

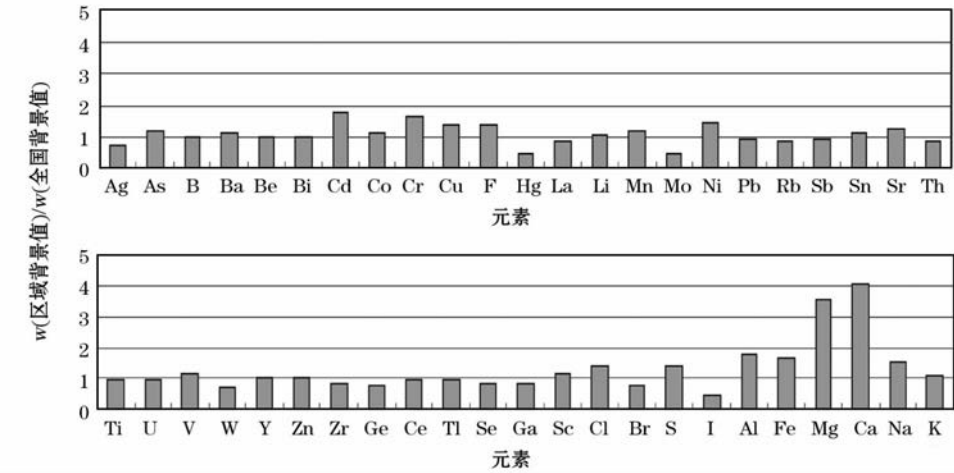


图 1 张掖—永昌地区表层土壤背景值与全国土壤背景值比值

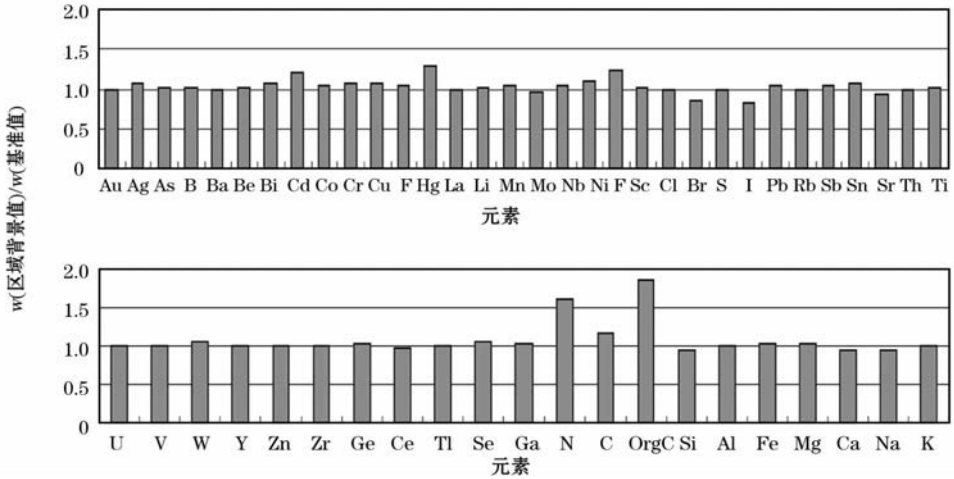


图 2 张掖—永昌地区土壤背景值与基准值比值

4 土壤环境质量

4.1 1: 5 万土壤生态地球化学特征

由表 1 可知,张掖市污染区 1: 5 万表层土壤元素中, Cd、Hg、Ni、Se 明显高出全区平均值,尤其是

Cd 高出全区 1.53 倍,且最高值达到 6.8×10^{-6} ,超过该元素土壤污染三级以上标准;Se 在异常区最高值达到 1.35×10^{-6} ,平均值达到 0.31×10^{-6} ,高点主要出现在张掖市火车站附近的农田区,说明该区存在富硒土壤。

表 1 张掖市区 1: 5 万表层土壤重金属异常特征值统计 (n = 428)

10⁻⁶

元素	最大值	最小值	平均值	离差	变异系数	全域平均值	K ₁
As	100.5	4.2	13.39	6.25	0.47	13.57	0.99
Bi	2.31	0.09	0.32	0.17	0.53	0.34	0.94
Cd	6.8	0.056	0.26	0.57	2.21	0.17	1.53
Cr	180	17	87.81	29.47	0.34	112.7	0.78
Cu	137	11.7	32.08	12.08	0.38	30.11	1.07
Hg	0.563	0.003	0.05	0.06	1.04	0.037	1.35
Ni	79.8	7.5	43.31	15.61	0.36	39.23	1.1
Pb	227.5	10.3	23.35	17.43	0.75	21.99	1.06
Se	1.35	0.08	0.31	0.15	0.48	0.26	1.19
Zn	431.1	15.7	66.63	33.17	0.5	68.98	0.97

注: K₁ = 平均值/全域平均值

4.2 单元素土壤污染评价

选择 Cd、Hg、As、Pb、Zn、Cr、Ni、Cu 共 8 种元素作为土壤污染评价因子。各元素土壤污染评价标准值以国家环境保护局 1995 年颁发的《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)为依据(表 2)。

表 2 土壤环境质量标准值		10 ⁻⁶			
项目	分级标准				
	一级	二级	三级	四级	
Cd	≤0.2	0.2~0.6	0.6~1.0	>1.0	
Hg	≤0.15	0.15~1	1~1.5	>1.5	
As(旱地)	≤15	15~25	25~30	>30	
Cu(农田)	≤35	35~100	100~400	>400	
Pb	≤35	35~350	350~500	>500	
Cr(旱地)	≤90	90~250	250~300	>300	
Zn	≤100	100~300	300~500	>500	
Ni	≤40	40~60	60~200	>200	

从表 3 及图 3~5 可以看出,Hg、Pb、Cu、Zn 未出现三、四级土壤,Ni 未见四级土壤;Cd、As、Cr、Ni 二级土壤面积分别占总面积的 11.76%、18.14%、76.49%、37.22%;Hg、Pb、Cu、Zn 一级土壤面积超过 95%,Cd 一级土壤面积达 87.98%。用内梅罗指数法对 Hg、Cd、As、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 求取综合环境质量指数,全区一级质量区占 160.91 km²,为总面积的 1.87%;二级质量区 7492.86 km²,为总面积的 87.13%;三级质量区 852.91 km²,占 9.92%;四级质量区 93.32 km²,占 1.09%。可以看出,研究区土壤多数未污染,而 Cd、As、Cr、Ni 出现三、四级土壤,也就是说研究区存在 Cd、As、Cr、Ni 轻度和重度污染区,但分布面积较少,主要分布在张掖市的东园镇,另外张掖市东、马鞍山北西等地也有零星出现。通过查证认为,除张掖及其以北富集组分主要与工业生产和人类活动密切相关外,其他区域出现的四级土壤质量区多与其周围的基岩分布有关,三级质量分布区更说明这一点,山丹军马场以南的大面积三级质量区就是由母质层引起,在该区采集的基岩样品中 Cd、Hg、As、Cr、Ni、Fe、Mn、Mo 等含量较高。

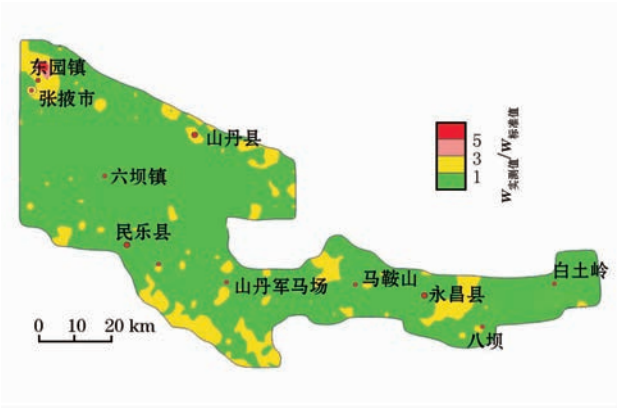


图 3 张掖—永昌地区土壤 Cd 污染分级

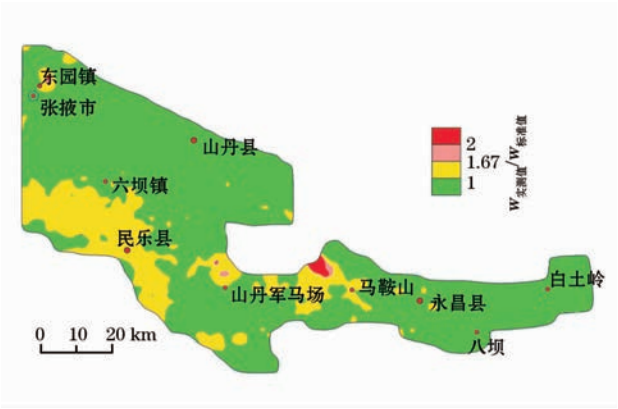


图 4 张掖—永昌地区土壤 As 污染分级

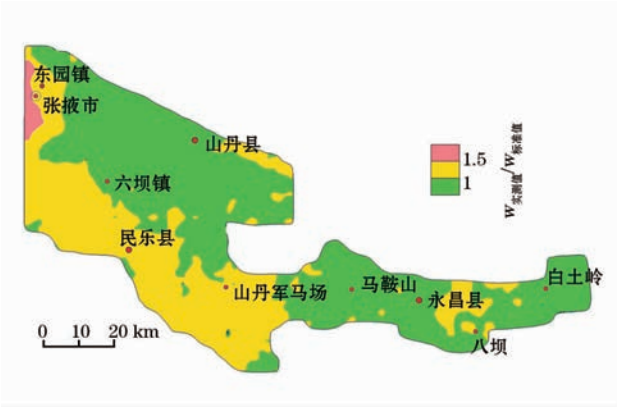


图 5 张掖—永昌地区土壤 Ni 污染分级

表 3 张掖—永昌地区土壤重金属元素含量分级

元素	一级		二级		三级		四级	
	面积/km ²	所占比例/%	面积/km ²	所占比例/%	面积/km ²	所占比例/%	面积/km ²	所占比例/%
Cd	7565.91	87.98	1010.98	11.76	14.67	0.17	8.44	0.1
Hg	8585.17	99.78	18.83	0.22	0	0	0	0
As	6989.79	81.28	1560.32	18.14	21.77	0.25	28.12	0.33
Pb	8557.81	99.51	42.29	0.49	0	0	0	0
Cu	8243.19	95.85	95.85	4.15	0	0	0	0
Zn	8587.78	99.86	12.22	0.14	0	0	0	0
Cr	1985.48	23.09	6577.91	76.49	27.41	0.32	9.2	0.11
Ni	5297.27	61.6	3200.87	37.22	101.86	1.18	0	0

5 土壤重金属元素来源

5.1 工业区附近土壤特征

5.1.1 水泥厂附近元素变化特征

土壤样品采集从水泥厂开始,距离分别为 10、100、200 m,其后依次按 200 m 间距采样,终点为距离水泥厂北 1 600 m,样品均采自农田地,农作物有玉米、小麦。从图 6、图 7 可以看出,在水泥厂附近土壤中 Cu、Zn、Cd、Sb、F、Se 含量都偏高,且有超标元素存在,至 200 m 处各元素含量趋于稳定,说明该水泥厂对表层土壤的富集主要集中在 200 m 以内。

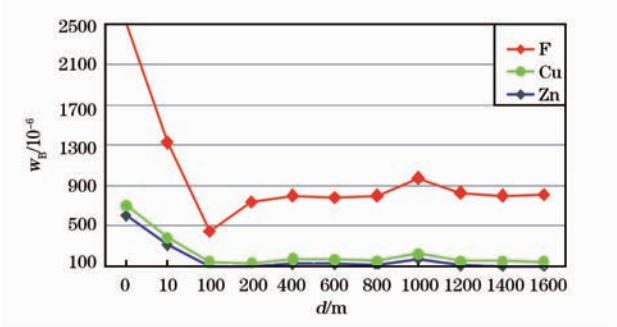


图 6 张掖—永昌地区水泥厂附近 F、Cu、Zn 含量变化曲线

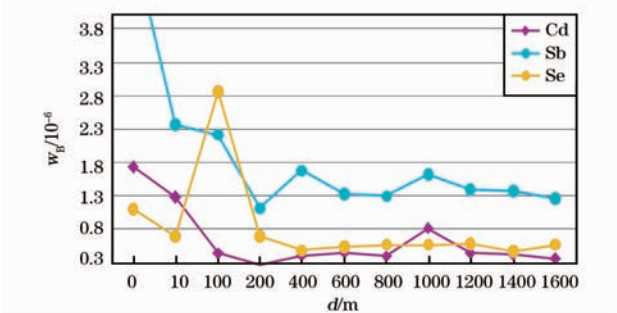


图 7 张掖—永昌地区水泥厂附近 Cd、Sb、Se 含量变化曲线

5.1.2 其他厂矿企业附近元素变化特征

在其他厂矿企业附近采集土壤样品,其中 1~5 号样品采自硫酸厂,6 号样品采自农药厂,13~14 号样品采自纸厂,17~18 号样品采自冶炼厂,21~24 号样品采自硫酸厂,其余样品均采自农田、荒草地。由图 8、图 9 可以看出,Cu、Zn、Pb、Sb、Se、Cd、Ag、Bi 等含量折线图在各企业处均出现不同程度的峰值,如硫酸厂(1~5 号)、农药厂(6 号)、造纸厂(13~14 号)、冶炼厂(17~18 号)、硫酸厂(21~24 号),说明这些企业均对附近的表层土壤产生了明显的影响。

5.2 大气扫尘特征

大气扫尘元素含量特征显示,各元素的极值分布地点分别为:F 分布在冶炼厂、水泥厂,Cr 分布在冶炼厂,Ni 分布在冶炼厂,Cu 分布在硫酸厂,Zn 分

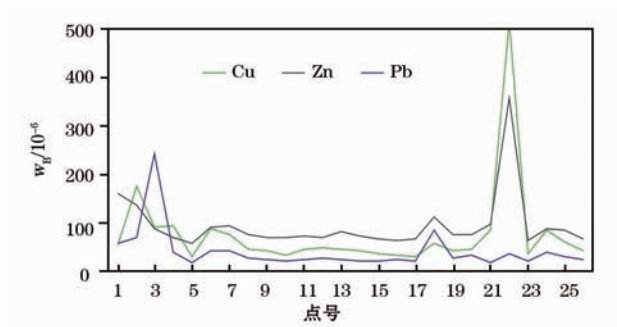


图 8 张掖—永昌地区厂矿企业 Cu、Pb、Zn 含量变化曲线

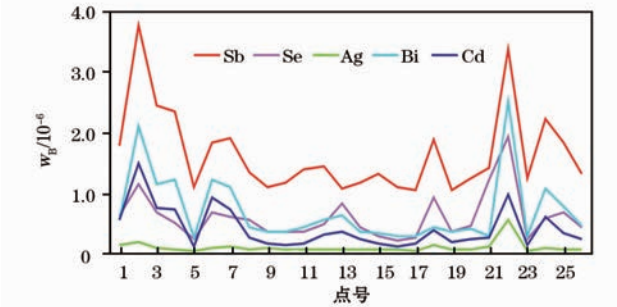


图 9 张掖—永昌地区厂矿企业 Se、Ag、Cd 含量变化曲线

布在硫酸厂、冶炼厂,Cd 分布在水泥厂、冶炼厂、硫酸厂,Pb 分布在造纸厂(废弃)、冶炼厂,As 分布在硫酸厂。可以看出,冶炼厂和硫酸厂是各元素高值的集中区,主要富集 Cd、Zn、Cu、As 等具有强烈污染性的重金属元素。废弃的造纸厂 Pb 含量最高,制药厂 Hg 含量最高,这些都与其所在厂矿生产的产品性质有关。而校区、车站和一些轻污染型的企事业单位(如食品厂、急救中心等)则出现重金属元素轻度污染。在生活区出现 Hg、F 的高含量点。

5.3 地表灌溉水潜在污染分析

灌溉水是农田土壤物质输入的重要途径之一,灌溉水质差或利用污水灌溉会严重污染农田土壤,导致重金属超标,从而污染农作物,最后致使重金属富集于人体内,导致重金属中毒。

从表 4 看出,研究区地表灌溉水超标样品为 S4、S5 和 S7 三件样品,其中 S4、S5 均是 As 和化学需氧量(COD)超标,而 S7 是 pH 超标,总共超标数为 5,超标率为 2.02%。As 超标 8%,COD 分别超标 4.35% 和 2.48%,pH 也仅是略大于 8.5,超标项均为轻微超标,超标幅度不大。可以看出异常区内灌溉水有超标现象,为区内重金属元素异常的部分来源。

5.4 农产品重金属元素富集特征

从水泥厂采集的玉米样品来看,Se 含量分别达到 0.75×10^{-6} 、 0.57×10^{-6} ,超过标准(粮食限量标准为 0.3×10^{-6})2.5 和 1.9 倍,超标原因为水泥厂

表 4 张掖—永昌地区灌溉水水质对比

样品	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	F ⁻	pH 值	Cr ⁶⁺	Se	COD
S1	0.014	0.044	<0.005	<0.001	0.006	<0.00005	0.28	8.19	0.016	—	3.84
S2	0.010	0.042	0.031	0.004	0.018	<0.00005	0.44	7.71	0.037	—	9.82
S3	0.058	0.110	<0.005	0.002	0.088	<0.00005	0.36	8.1	0.009	—	10.96
S4	0.024	0.029	0.108	0.001	0.019	0.0001	0.48	8.31	0.033	—	313.15
S5	0.011	0.022	0.108	0.001	0.007	0.00029	0.42	8.29	0.039	—	307.45
S6	<0.010	0.067	<0.005	<0.001	0.011	<0.00005	0.28	7.9	0.022	—	13.24
S7	<0.010	<0.010	<0.005	<0.001	<0.005	<0.00005	0.13	8.52	<0.005	<0.002	—
S8	<0.010	<0.010	<0.005	<0.001	<0.005	<0.00005	0.1	8.33	<0.005	<0.002	—
标准	1	2	0.1	0.01	0.1	0.001	3	5.5~8.5	0.1	0.02	300

注:“—”为未检测项目

降尘引起。这一点从苜蓿样品也能反映出来,在水泥厂附近采集的苜蓿样品中,Cd、Pb、As、Hg、Se 含量高出在无污染的农田中采集的苜蓿样品 5 倍。

总体来说,仅有水泥厂存在农作物超标现象,但 Se 能抑制 Hg 的毒性,Zn 能抑制 Cd 的毒性,这就是所为的拮抗作用,从污染区小麦中元素超标特征来看,As、Se 等在籽实中的含量普遍偏高,人们在食用这些农作物时,因拮抗作用可以降低 Cd、Pb、As、Hg、Se 等的毒性,进而缓解这些物质对人体健康的危害。

5.5 土壤重金属来源分析

通过土壤、大气、水质分析,土壤异常中 Cd、Pb、Zn、Cu、Hg、As、Se、Cr、F、Ni 等重金属、有色金属和非金属的来源比较复杂。首先,这与城市工业环境密切相关,浓集中心基本上以张掖市北部的东园镇为主,该区域是张掖市的主要工业区,工矿企业在生产过程中排放出大量的工业废气、废水、废渣,是土壤重金属污染的最主要来源;其次是民用燃煤产生大量的废气、废水以及生活拉圾,张掖市现在取暖多

以燃煤为主,同时居民及炊饮业使用的低矮炉灶,多属无组织低空排放废气,形成分散的面源污染,这种废气被自然风带得很远,形成了土壤镉等重金属的轻度污染;其三是交通运输产生大量的废气,各种机动车辆行驶过程中产生大量的含铅废气随机动车尾气排入空气中污染环境,在张掖汽车站采集的扫尘样 Pb、Cd 等重金属元素异常明显,另外铁路沿线,特别是货运列车站点附近,分布有明显的 Cd、As、Hg 等污染区;其四是生活污染,在生活区出现 Hg、F 的含量高点;最后,土壤重金属污染与异常区内地层、岩浆岩、断裂构造存在不同程度的相关性,因而形成山丹军马场以南等地异常,Bi、Pb、Cu、Cr、F、Ni 异常与岩体相关性较好,如岩体及蚀变带存在 W、Bi、Pb、Cu 异常,Hg、As 与岩体蚀变带及区域性断裂相关,Cd 虽然异常强度大,但与地层的关系不明显。

6 土壤重金属相态组成

从表 5 相态分析结果来看,重金属元素多以残渣态出现。由于 Cd、As、Cr、Ni 出现三、四级土壤,

表 5 张掖—永昌地区土壤相态分析结果

元素		水溶态	离子交换态	碳酸盐结合态	腐殖酸结合态	铁锰结合态	强有机结合态	残渣态	全量
Cd	含量/10 ⁻⁶	0.001	0.005	0.049	0.018	0.015	0.012	0.021	0.132
	百分比/%	0.99	3.99	37.19	14	11.35	9.14	15.99	100
Hg	含量/10 ⁻⁶	0.805	0.388	1.047	1.492	0.476	18.991	67.145	98.367
	百分比/%	0.82	0.39	1.06	1.52	0.48	19.31	68.26	100
As	含量/10 ⁻⁶	0.063	0.096	0.133	0.652	1.75	0.04	9.161	12.6
	百分比/%	0.5	0.76	1.06	5.17	13.89	0.32	72.71	100
Pb	含量/10 ⁻⁶	0.04	0.1	1.08	0.98	5.15	0.29	11.53	20.41
	百分比/%	0.21	0.48	5.27	4.8	25.23	1.41	56.51	100
Cu	含量/10 ⁻⁶	0.063	0.214	1.033	2.527	3.464	0.549	18.05	27.617
	百分比/%	0.23	0.78	3.74	9.15	12.54	1.99	65.36	100
Zn	含量/10 ⁻⁶	0.21	0.25	1.01	2.22	6.52	1.25	46.03	60.52
	百分比/%	0.35	0.41	1.67	3.67	10.78	2.06	76.06	100
Cr	含量/10 ⁻⁶	0.03	0.13	0.55	0.97	1.4	1.71	67.87	79.85
	百分比/%	0.03	0.17	0.68	1.22	1.75	2.14	85	100
Ni	含量/10 ⁻⁶	0.064	0.186	1.539	0.876	3.942	1.782	29.335	39.718
	百分比/%	0.16	0.47	3.88	2.21	9.92	4.49	73.86	100

就重点讨论这 4 个元素的相态组成。

离子交换态的 Cd 主要通过扩散作用和外层络合作用吸附土壤黏土矿物及其他成分上的 Cd 离子。该形态的存在对土壤环境变化最敏感,最易被作物所吸收,对作物危害最大,Cd 离子交换态和水溶态之和占总量的近 5%,是极其危险的。

对 As、Cr、Ni 来说,虽然存在三、四级土壤,但从相态组成来看,其残渣态分别占总量的 72.71%、85%、73.86%,而活性最强的水溶态、离子交换态仅占 1.26%、0.25%、0.63%,其他相态所占比例较少,所以测区不会引起 As、Cr、Ni 的生态效应。

7 结论

研究区以 Cd、As、Cr、Ni 污染为主,工业废水和工业企业生产、人类活动、大气降尘是研究区重金属元素富集的主要来源。从土壤分布现状来看,重金属土壤以一、二级为主,说明研究区总体土壤质量较

好。通过对 Cd、As、Cr、Ni 相态分析结果来看,Cd、As、Cr、Ni 多以残渣态为主,但 Cd 离子结合态、水溶态占总量的 5% 左右,是极其危险的,需要引起重视。农作物中存在重金属超标现象,但人们在食用这些农作物时,因拮抗作用可以降低 Cd、Pb、As、Hg、Se 等的毒性,进而缓解这些物质对人体健康的危害。

参考文献:

[1] 奚小环. 生态地球化学与生态地球化学评价[J]. 物探与化探, 2004,28(1):10-15.
[2] 张贞,魏朝富,高明,等. 土壤质量评价方法进展[J]. 土壤通报,2006,37(5):999-1006.
[3] 戎秋涛,温焕新. 环境地球化学[M]. 北京:地质出版社,1990: 234-243.
[4] 余涛,杨忠芳,钟坚,等. 土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究[J]. 地学前缘,2008,15(5):67-73.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOIL HEAVY METALS
IN ZHANGYE-YONGCHANG AREA, GANSU PROVINCE

LIU Wen-hui

(Gansu Institute of Geological Survey, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Spatial distribution characteristics of soil metals in Zhangye-Yongchang area of Gansu Province were studied in this paper. The results show that the study area is mainly characterized by the pollution of Cd, As, Cr and Ni. Industrial waste water and industrial enterprises, human activities and atmospheric dust constitute the major sources of soil pollution in the study area. Viewed from the comprehensive evaluation map of the degree of soil pollution, Grade one, Grade two, Grade three and Grade four quality areas possess 1.87%, 87.13%, 9.92% and 1.09% of the total area respectively. The current situation of soil pollution shows that heavy metals pollution in soil is mainly of Grade one and Grade two, which suggests the fairly good overall quality of the soil in the study area. Phase state analytical results of Cd, As, Cr and Ni show that Cd, As, Cr and Ni are mainly characterized by residual fraction. However, the Cd element is characterized by bound and soluble fractions, which account for about 5% of the total amount, and this situation is dangerous and deserves much attention.

Key words: heavy metal elements; enrichment distribution regularity; Zhangye-Yongchang area

作者简介: 刘文辉(1970-),男,高级工程师,主要从事化探、多目标区域地球化学调查等工作。