赵庆令,安茂国,陈洪年,等.济南市某废弃化工厂区域土壤地球化学特征研究[J]. 岩矿测试,2018,37(2):201-208. ZHAO Qing-ling, AN Mao-guo, CHEN Hong-nian, et al. Research on Geochemical Characteristics of Soil in a Chemical Industrial Factory Site in Jinan City[J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(2):201-208.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201708240135]

济南市某废弃化工厂区域土壤地球化学特征研究

赵庆令,安茂国,陈洪年*,吴晓华,李清彩,王彩 (山东省鲁南地质工程勘察院,山东 兖州 272100)

摘要:随着我国城市产业布局升级,高污染、高能耗的化工企业被关停或搬离,研究这些企业遗留地块土壤的地球化学特征对污染场地风险管控具有重要的现实意义。本文在济南市某废弃化工厂原厂区采集了100件土壤样品,测试SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、As、Ba、Br、Ce、Cl、Co、Cu、Ga、Hf、La、Mn、Nb、Nd、Ni、P、Pb、Rb、S、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、Cr、Cr(VI)、铬形态、pH值、有机质等42项指标,研究厂区土壤中元素的地球化学特征。结果表明:研究区土壤中的总铬量在1025~2450 mg/kg,Cr(VI)含量在557.0~ 996.5 mg/kg,Cr(VI)含量占总铬量的46.77%。在0~80 cm 深度内,总铬、Cr(VI)含量随深度的变化并不明显。随着深度增加,离子交换态铬占总铬的比例有逐渐降低的趋势,而残渣态铬占总铬的比例增大。土壤的总铬含量与 pH 值呈线性负相关,相关系数为-0.8470,而 Cr(VI)与有机质、pH 值相关性均不显著。聚类分析发现 Cr 元素的来源单独成为一类,主要为化工厂长期堆放大量铬渣引起的人为污染所致,其他组分与全国土壤、黄淮海平原土壤则有着相似的自然源。

关键词:地球化学特征;总铬;Cr(Ⅵ);土壤;聚类分析;化工厂

要点:

(1)查明了采样区土壤中总铬、Cr(Ⅵ)在平面及垂向上的分布特征。

(2)探讨了土壤中铬的赋存形态,发现离子交换态铬与 Cr(VI)含量基本持平。

(3)分析了理化指标对总铬及 Cr(Ⅵ)的影响,土壤 pH 对总铬的影响较为明显。

(4) 聚类分析表明铬的富集是人为污染所致。

中图分类号: X825; 0614.242 文献标识码: A

土地是人类赖以生存的自然环境和农业生产的 重要资源,随着国民经济的迅速发展,土地的主体土 壤污染越来越突出。有毒重金属是典型的土壤污染 物,具有隐蔽性、难降解、移动性差和易被富集等特 点,可影响生态系统的结构与功能^[1-2],土壤重金属 污染问题已经引起了全世界的高度重视和深入研 究^[3-5]。21世纪初期,我国城市产业布局开始实施 了"退二进三"政策,即退出重污染、高耗能的第二 产业,进入商业、服务业等第三产业,关停、破产、改 造、搬迁大量的化工企业。在这些化工企业遗留地 块的土壤进行环境地球化学特征研究,可为推动污染场地环境风险管控工作奠定基础。任文会等^[6] 采用地累积指数法和潜在生态危害指数法对化工厂 遗留场地土壤重金属潜在生态风险进行了定量评 价,研究表明:厂区土壤环境 Pb、Cu、Zn、Cr 和 As 等 重金属元素含量普遍高于土壤背景值;重金属在厂 区不同功能用地土壤中的分布存在较大差异,表现 在生产功能区土壤显著富集;在土壤垂直剖面上 (20、35、50、65、80 cm),重金属的质量比随深度增 加呈下降趋势,并在土壤深度 20 cm 处显著富集;不

收稿日期: 2017-08-24; 修回日期: 2017-12-12; 接受日期: 2018-03-21

基金项目:山东省地质勘查项目"铬污染土壤化学还原法修复机理及效果研究"(鲁地字〔2016〕082号)

作者简介:赵庆令,高级工程师,从事地质实验测试及水工环地质工作。E-mail: zqlzb@126.com。

通信作者:陈洪年,研究员,从事水工环地质工作。E-mail: 13864171123@126.com。

同监测点土壤重金属的潜在生态危害呈现明显的差 异性,这与工厂不同功能用地有密切关联:As 的土 壤污染贡献率高达74%,明显高于其他重金属,在 土壤治理和修复过程中应优先治理。孙贤斌等[7] 通过对淮南大通煤矿废弃地土壤重金属含量采样分 析,利用 GIS 技术分析其空间分布与变异特征,研究 显示:煤矸石释放的重金属在土壤底层富集,化工厂 废水使表层土含量较高;多数重金属元素之间正相 关关系显著,具有同源性;Hg和Cd与营养物质呈显 著正相关,Cr和Pb与营养物质呈显著负相关。重 金属污染受自然因素影响存在显著的较大结构性变 异,空间变异均是微小尺度,空间变异特征与复杂的 地物和人为干扰有关。这些研究详细地探讨了土壤 中重金属在横向或垂向空间的分布特征,但没有涉 及重金属的形态分布特征,因此,也难以为污染修复 研究提供充分的依据。

本文研究的废弃化工厂位于济南市天桥区,该 厂自20世纪中期开始生产铬盐产品,产品包括工业 铬酸酐、工业重铬酸钾及碱式硫酸铬等。因我国早 期整体生产工艺简单且环保意识相对薄弱,该化工 厂区内经过长达半个世纪的铬盐生产、铬渣堆放及 产品原料运输等活动,使得旧厂区及其周边的土壤 可能受到了不同程度的铬污染。查清厂区及周围地 区土壤环境质量状况,可为该区铬污染修复及风险 管控提供数据支撑。

1 研究区概况

济南市某废弃化工厂原厂区位于济南市天桥区 清河北路北侧,南邻小清河仅50m,北距黄河2km, 顺河高架从厂区穿过,如图1所示。该厂自1958年 开始生产铬盐产品,主导产品是铬酸酐,2009年从 天桥区清河北路整体搬迁至交通便捷、承载能力强 的济南化工产业园区,原厂不再生产铬盐,并且 2012年原厂区内多年来堆积的铬渣已基本处理完 毕。研究区内第四系松散沉积物分布广泛,由南向 北厚度由薄变厚。沉积物特点以山前冲洪积层和黄 河多次改道形成的多层细颗粒冲积层为主^[8]。该 区位于济南泉域的排泄区和黄河侧向补给区的交汇 地带。主要含水层为第四系松散岩类孔隙含水岩 组,由于工作区第四系主要由黏性土组成,无良好的 含水层。厂内地下水位埋深 0.01~5.68 m,水位标 高 23.05~23.27 m,地下水主要补给来源为大气降 水、黄河侧向补给和上游地下水的径流补给。地下 水的流向以小清河为界,小清河以北地下水向南径 流,小清河以南地下水向北径流。下渗补给下伏岩 浆岩裂隙水、地下径流、蒸发为其主要排泄途径。

2 实验部分

2.1 土壤样品的布设与样品采集

针对该污染场地的生产特点和车间分布情况, 参照 HJ 25.2—2014《场地环境监测技术指导》和



图 1 采样点位置及布设图

Fig. 1 Location and layout of sampling sites

HJ/T 25—1999《工业企业土壤环境质量风险评价基 准》等相关要求,在铬污染重点区域选取 1600 m²空 地,按照 10 m×10 m 网格状布设 25 个试验点,布点 示图如图 1 所示。考虑到表层土壤和深层土壤在性 质、类型、特征等方面存在的差异性,对表层和深层 土壤分别进行布点采样。每个试验点分层采集土壤 样品 4 件,地表以下 0~80 cm 深度每间隔 20 cm 取 样一件,共采集了 100 件土壤样品进行室内测试。

2.2 样品测试

SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、As、 Ba、Br、Ce、Cl、Co、Cu、Ga、Hf、La、Mn、Nb、Nd、Ni、P、 Pb、Rb、S、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr等共33项,依据 《岩石矿物分析》(第四版)中的"地球化学调查样品 分析 地球化学调查样品分析方法 X 射线荧光光谱 法测定34种主次痕量元素"。

有机质测试方法依据 NY/T 1121.6—2006《土 壤检测 第6部分:土壤有机质的测定》。pH 测试方 法依据 NY/T 1121.2—2006《土壤检测 第2部分: 土壤 pH 的测定》。

总铬的分析方法依据 HJ 749—2015《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》。Cr 形态 分析项目包括:离子交换态铬、碳酸盐结合态铬、铁 锰氧化物结合态铬、有机结合态铬、残渣态铬等共5 项,依据《岩石矿物分析》(第四版)中的"生态地球 化学评价分析 土壤形态分析 土壤(沉积物)的顺序 提取分析"。Cr(VI)的测试方法参考文献[9]、行业 标准 HJ 687—2014《固体废物 六价铬的测定 碱消 解火焰原子吸收分光光度法》和美国环保署标准 EPA 3060A 《 Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium》。

样品测试单位为山东省鲁南地质工程勘察院实 验测试中心,分析过程中采用了标准样、监控样、外 检比对等多种质量控制手段。总铬的测试误差介于 -4.57% ~3.80%, Cr(VI)的测试误差介于 -6.35% ~8.15%,铬形态分析的测试误差介于 -1.16% ~9.82%,常量组分的测试误差介于 ±5%,其他微量组分的测试误差介于±20%,基本 上能够满足 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测 试质量管理规范》对分析质量的要求。

3 研究区土壤地球化学特征

3.1 污染场地土壤中铬含量特征

分析研究区 100 件土样中总格和 Cr(Ⅵ) 的含 量及比例分布,结果如图 2 所示,采样点的总铬含量 在 1025~2450 mg/kg,算术平均值为 1639 mg/kg, 是全国和黄淮海平原土壤环境背景值的 25.22 倍和 24.89 倍;污染场地不同深度土壤总铬的分布如图 3 所示,就各层土壤总铬的平均值而言,20~40 cm> 40~60 cm>60~80 cm>0~20 cm,平均值分别为 1670、1661、1613、1601 mg/kg,说明在 0~80 cm 深 度范围内,总铬含量随深度的变化并不明显。表层 土壤的总铬含量低于其他层位土壤,说明 Cr 向下迁 移。Cr(VI)的趋势类似。在强氧化条件下,Cr(II) 可氧化成 Cr(VI)形成黄色的铬酸盐阴离子 CrO₄²⁻ 或橙色的重铬酸络阴离子 Cr₂O₇²⁻,这两种络阴离子 都易溶于水,因此,在土壤铬污染的地区,不能忽视 铬的垂向迁移,尤其是铬向地下水的迁移。

图 2 表明采样点的 Cr(VI) 含量在 557.0~ 996.5 mg/kg,算术平均值为766.6 mg/kg。Cr(VI) 量占土壤中总铬量的46.77%,说明污染场地土壤 中存在的 Cr(Ⅵ) 和 Cr(Ⅲ) 基本持平。如图 3 所 示,就各层土壤 Cr(Ⅵ)平均值而言,40~60 cm > 60~80 cm>20~40 cm>0~20 cm,平均值分别为 779.9、767.1、766.8、750.7 mg/kg,由此可见,在 0~80 cm深度范围内, Cr(VI)含量随深度的变化也 不明显,污染程度比较均匀,造成这种现象的原因可 能是采样区域比较集中,并且土壤层比较低洼,上覆 的建筑垃圾空隙中蓄积了不少雨水(裕兴化工厂区 紧邻小清河及居民生活区,调查区周边建立有严密 的相互联系的环绕型垂直防渗帷幕,杜绝污染的积 水向外围扩散),这些积水在局部区域内具有一定 程度的流动性、纳污性及渗透性,致使与建筑垃圾层 紧邻的表层土壤污染比较均匀。



图 2 污染场地土壤总铬和 Cr(VI)的数据箱图 Fig. 2 Box plot of total Cr and Cr(VI) in polluted soil

对采集的10件污染场地土壤样品进行铬形态 分析,表1中的数据显示,各形态铬的数据变异系数 大小依次为:离子交换态 <碳酸盐结合态 <残渣态



图 3 不同深度土壤的总铬和 Cr(VI) 分布图

Fig. 3 Total Cr and Cr(VI) concentration distribution at different soil depth

<铁锰氧化物结合态 < 有机结合态,变异系数分别 为:6.74%、13.98%、25.46%、26.31%、33.63%,说 明采样区域土壤中离子交换态铬和碳酸盐结合态铬 的分布特征较为均匀,反映了这两种形态的铬具有 较强的迁移能力和溶解能力,那么,离子交换态和碳 酸盐结合态的铬极有可能以 Cr(VI)为主。各形态 铬的含量大小依次为:残渣态 > 离子交换态 > 有机 结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态,其含 量平均值分别为:605.6、590.5、150.1、125.5、53.24 mg/kg,离子交换态和碳酸盐结合态两种形态含量 之和占总铬量的 42.21%,与 100 个采样点土壤中 Cr(VI)含量占总铬量的比例(46.77%)基本吻合。

表 1 污染场地土壤铬形态分析数据统计

Table 1 Concentrations of different forms of Cr in polluted soil

	Cr 含量(mg/kg)							
采样编号	离子 交换态	碳酸盐 结合态	铁锰氧化物 结合态	有机结合态	残渣态			
A1	606.5	39.72	88.72	97.28	465.0			
B1	651.8	49.52	96.76	99.80	443.6			
C1	557.8	47.80	99.92	112.8	480.8			
D1	559.5	63.72	160.6	206.4	726.8			
A2	538.5	48.08	117.1	128.4	546.0			
B2	561.2	55.72	139.8	164.3	644.6			
C2	590.5	52.64	122.3	154.6	638.1			
D2	658.5	61.88	176.9	237.0	893.9			
A3	586.0	52.72	89.04	101.2	453.0			
В3	595.0	60.6	164.2	199.4	764.0			
最大值	658.5	63.72	176.9	237.0	893.9			
最小值	538.5	39.72	88.72	97.28	443.6			
平均值	590.5	53.24	125.5	150.1	605.6			
变异系数(%)	6.74	13.98	26.31	33.63	25.46			

注:采样编号中的1、2、3代表采样点1、采样点2、采样点3;A 是0~20 cm 土壤 层,B 是20~40 cm 土壤层,C 是40~60 cm 土壤层,D 是60~80 cm 土壤层。

-204 -

由图 4 可知,离子交换态铬和残渣态铬所占总 铬量的比例均较高;而碳酸盐结合态铬、铁锰氧化物 结合态铬、有机结合态铬占总铬量的比例均较低,三 者之和仅约为总铬量的 1/5。在 0~80 cm 深度范 围内,随深度的增加,离子交换态铬占总铬量的比例 有逐渐降低的趋势,而残渣态铬残占总铬量的比例 随之增大;碳酸盐结合态铬、铁锰氧化物结合态铬、 有机结合态铬在 0~80 cm 范围内,其含量占总铬量 的比例随深度的变化趋势不甚明显。造成这种现象 的原因是,离子交换态铬和碳酸盐结合态铬的化学 价态以 Cr(Ⅵ) 为主,自然状态下活性高、毒性强,在 由浅至深渗流的过程中,在表层土壤的有机质、铁锰 化合物等的作用下,会促使 Cr(Ⅵ) 向 Cr(Ⅲ) 的转 化,使得更多的铬被截留而固定下来^[10-11]。



图 4 不同深度土壤的铬形态分析



3.2 污染场地土壤的常量和微量组分特征

此次污染场地土壤的常量、微量组分调查,针对 10件土壤样品进行了33项指标测试(表2)。就污

表 2 污染场地土壤的常量、微量组分数据统计分析

Table 2 Statistical analysis of constant and trace components in polluted soil

组分	含量(mg/kg)		亦已至粉	背景值	超背景	祖公	含量(mg/kg)			亦已至粉	背景值	超背景	
	最大值	最小值	平均值	一文开杀奴	(mg/kg)	值倍数	纽刀	最大值	最小值	平均值	文开厼奴	(mg/kg)	值倍数
SiO_2	51.52	49.05	50.34	1.59	64.87	0.78	Co	18.4	15.3	17.18	5.85	12	1.43
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	13.06	12.74	12.89	0.79	12.84	1	Cr	1975	1350	1642.5	15.22	66	24.89
CaO	7.35	6.91	7.09	2.1	4.1	1.73	Cu	33.7	30.3	32.12	2.81	23	1.4
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	5.48	5.18	5.33	1.59	4.64	1.15	Ga	15.1	10	11.69	16.29	14.8	0.79
K_2O	2.756	2.649	2.69	1.16	2.34	1.15	Hf	3.7	1.8	2.63	31.87	7.7	0.34
MgO	2.54	2.5	2.52	0.59	1.88	1.34	La	41.4	24.7	34.6	14.65	35	0.99
Na_2O	1.612	1.493	1.57	2.43	1.7	0.92	Mn	973.1	783.7	869.66	8.09	705	1.23
As	13	11.3	12.02	4.57	11	1.09	Nb	17.2	12.8	15.68	8.12	14.8	1.06
Ba	507.6	490.5	497.43	1.1	535	0.93	Nd	35	20.3	28.22	14.49	26	1.09
Br	4.3	2.9	3.7	14.13	3	1.23	Ni	34.2	22.2	26.26	15.43	32	0.82
Ce	84.4	80	82.45	1.75	1.4	58.89	Р	652.4	628.6	644.26	1.06	515	1.25
Cl	206.6	167.1	185.46	6.32	215	0.86	Pb	27.7	20.3	24.64	9.55	22	1.12
\mathbf{Rb}	94.1	56.4	68.87	20.45	100	0.69	V	84.3	81.5	82.99	1.09	82	1.01
S	687.6	336.5	477.3	25.93	140	3.41	Y	21.1	12.7	15.56	19.48	26	0.6
Sc	15.5	13.3	14.42	4.46	10	1.44	Zn	458.5	105.5	275.8	52.22	62	4.45
\mathbf{Sr}	168.1	151.1	156.6	3.56	175	0.9	Zr	133.7	115.4	122.18	4.59	230	0.53
Th	17.9	11.6	15.23	14.58	11	1.39	pН	8.40	7.86	8.12	2.28	/	/
Ti	3785	3722	3752	0.63	3845	0.98	有机质	9.29	7.28	8.06	7.54	13.4	0.6

注:有机质的背景值为山东省土壤背景值,数据来源于《山东省耕地质量提升——土壤改良修复实施方案(2016—2020年)》;其他指标的背景 值指黄淮海平原土壤背景值^[12]。SiO, Al,O₃,CaO、Fe,O₃,K,O、MgO、Na,O、有机质的单位是%。

染场地土壤中各组分的变异系数而言,Zn、Hf和S的变异系数分别为52.22、31.87、25.93,总铬的变异系数为15.22,说明污染场地土壤中这些元素分布极不均匀,局部产生污染;MgO组分的变异系数最低,仅为0.59,说明MgO在污染场地土壤中的分布较为均匀。

将各指标的平均值与黄淮海平原土壤背景 值^[12]相比较,超背景值倍数大于50的元素包括 Ce,超背景值倍数达到了 58.89, Ce 在 15 个稀土元 素中是比较特殊的一个,它有 Ce3+和 Ce4+两种存在 价态,其中 Ce³⁺易溶于水,迁移性较强,而 Ce⁴⁺则极 易水解沉淀,迁移能力极弱[13],与黄淮海平原土壤 Ce 背景值相比, Ce 在研究区土壤中出现强烈富集 现象,体现了该区土壤环境氧化能力相对强些,并且 pH 值偏碱性条件。超背景值倍数大于 10 且小于 50 的元素包括 Cr, 超背景值倍数达到了 24.89,体 现了较高程度的 Cr 富集。超背景值倍数大于1 且 小于10的元素包括Zn、S、CaO、Sc、Co、Cu、Th、MgO、 P、Mn、Br、Fe₂O₃、K₂O、Pb、As、Nd、Nb、V、Al₂O₃,其超 背景值倍数分别为 4.45、3.41、1.73、1.44、1.43、 1.40,1.39,1.34,1.25,1.23,1.23,1.15,1.15, 1.12、1.09、1.09、1.06、1.01、1.00。其他组分的超

背景值倍数均低于1.0,其中 Hf 元素的超背景值倍数最低,仅为0.34,Zr 元素的超背景值倍数略高于 Hf,为0.53。Hf 和 Zr 均属典型的亲陆性元素,性质 稳定,以机械迁移为主,常被用作指示物源区远近的 指标,若距离物源区越近,则沉积物中的 Hf、Zr 含量 越高^[14]。例如,由于海水涨落潮的剥蚀作用,Hf 和 Zr 氧化物通常与钛铁矿共同沉积于海岸线附近地 区^[15-16]。在调查区域出现的较为明显的 Hf、Zr 负 异常,说明研究区距离沉积物的物源区较远,充分印 证了此区域土壤层的成因是以黄河多次改道形成的 多层细颗粒冲积层为主。

将污染场地土壤常量、微量组分的测试数据与 中国土壤背景值^[12]、黄淮海平原土壤背景值^[12]相 结合,进行聚类分析(图5),并选取类距离大于5进 行切割,污染场地土壤中SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、 K₂O、MgO、Na₂O、As、Ba、Br、Ce、Cl、Co、Cu、Ga、Hf、 La、Mn、Nb、Nd、Ni、P、Pb、Rb、S、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、 Zn、Zr等指标共属一类,说明了污染场地土壤的这些 组分与全国土壤、黄淮海平原土壤有着相似的自然 源;Cr元素单独成为一类,反映了Cr在调查场地较全 国土壤及黄淮海平原土壤有着极大的富集,是化工厂 长期的大量的铬渣堆放引起的人为污染所致。



图 5 污染场地土壤的全分析数据聚类分析 Fig. 5 Cluster analysis of total data of pullted soil

3.3 土壤理化性质与铬相关性分析

此次污染场地土壤的理化特性调查,主要测定 了 10 件采集土样的 pH、有机质含量指标。由表 2 可知,10 个采样点土壤的 pH 在 7.86~8.40,说明 该场地土壤呈弱碱性,应是 Cr(Π)的主要赋存形态 CrO₄⁻、HCrO₄⁻、Cr₂O₇⁻等离子部分发生水解,消耗了 H⁺,所以显弱碱性;有机质含量在 7.28% ~ 9.29%,平均值为8.06%,变异系数为7.54%,污染 场地土壤的有机质水平仅为山东省土壤背景值的 0.60 倍。

分别分析 pH、有机质对总铬及 Cr(\I)的影响, 结果如图 6 所示。pH 对总铬的影响较为明显,线性 相关系数为 -0.8470,反映了在弱碱性条件下,随着 pH 值的增加,总铬量随之降低,这种现象应该是土 壤中的部分 Cr(\I)被铁锰氧化物或被有机质还原 为 Cr(Ⅲ)后,Cr(Ⅲ)与 OH⁻形成 Cr(OH)₃沉淀固 定下来,因此,在弱碱性条件下,总铬与 pH 呈负相 关关系。pH 值对 Cr(\I)的影响不甚明显,线性相 关系数处于极低的水平。有机质对总铬及 Cr(\I) 的影响也不甚明显,线性相关系数均低于 0.10,处 于极低的线性水平。



图6 pH、有机质对总铬及 Cr(VI)的影响

Fig. 6 Effect of pH value and organic matter on total Cr and Cr($V\!I$)

4 结论

查明了采样区土壤总铬、Cr(VI)在平面及垂向 上的分布特征,着重剖析了铬元素的赋存形态,通过 多元统计技术方法分析探讨了铬污染场地的地球化 学特征。结果表明研究区总铬含量在1025~2450 mg/kg,Cr(VI)含量在557.0~996.5 mg/kg。离子 交换态和碳酸盐结合态两种形态含量总和占总铬含 量的42.21%,与100个采样点土壤中Cr(VI)含量 占总铬含量的比例(46.77%)基本吻合。在弱碱性 条件下,随着 pH 值的增加,总铬含量随之降低,并 且该影响趋势的线性相关系数较为显著。研究区土 壤出现的 Ce 正异常,体现了该区土壤环境氧化能 力相对更强,并且 pH 值偏碱性条件;出现的 Hf 和 Zr 负异常,则充分印证了此区域土壤层的成因是以 黄河多次改道形成的多层细颗粒冲积层为主。

通过聚类分析发现 Cr 元素单独成为一类,反映 了 Cr 在调查场地较全国土壤及黄淮海平原土壤有 着极大的富集,是化工厂长期大量的铬渣堆放引起 的人为污染所致,其他组分与全国土壤、黄淮海平原 土壤则有着相似的自然源。本研究成果为其他相关 污染场地的治理和预防提供了参考依据。

5 参考文献

- [1] 赵庆令,李清彩,谢江坤,等.应用富集系数法和地累积指数法研究济宁南部区域土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 岩矿测试,2015,34(1):129-137.
 Zhao Q L, Li Q C, Xie J K, et al. Characteristics of soil heavy metal pollution and its ecological risk assessment in South Jining district using methods of enrichment factor and index of geoaccumulation [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(1):129-137.
- [2] 唐发静,祖艳群. 土壤重金属空间变异的研究方法
 [J]. 云南农业大学学报,2008,23(4):558-561.
 Tang F J,Zu Y Q. Research methods of spatial variability of heavy metals in soil [J]. Journal of Yunnan Agricultural University,2008,23(4):558-561.
- [3] Li X D, Lee S L, Wong S C, et al. The study of metal contamination in urban soil of Hong Kong using a GISbased approach [J]. Environmental Pollution, 2004, 129: 113 – 124.
- [4] Zhang C S. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland [J]. Environmental Pollution, 2006, 142:501-511.
- [5] Ilg K, Wilcke W, Safronov G, et al. Heavy metal distribution in soil aggregates: A comparison of recent and archived aggregates from Russia [J]. Geoderma, 2004,123:153-162.
- [6] 任文会,吴文涛,陈玉,等. 某废弃化工厂场地土壤重 金属污染评价[J]. 合肥工业大学学报(自然科学 版),2017,40(4):533-538.
 Ren W H,Wu W T, Chen Y, et al. Assessment of heavy

Ren W H, Wu W T, Chen Y, et al. Assessment of heavy metal pollution in soil from an abandoned chemical plant [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2017, 40(4):533 – 538.

[7] 孙贤斌,李玉成.淮南大通煤矿废弃地土壤重金属空间分布及变异特征[J].地理科学,2013,33(10):
 1238-1244.

Sun X B, Li Y C. The spatial distribution of soil heavy metals and variation characteristics of Datong abandoned coal mine area in Huainan city[J]. Scientia Geographica Sinica,2013,33(10):1238 – 1244.

[8] 张增奇,陈军,付英,等.济南千佛山地区沉积地层特 征地质构造演化及古地理[J].山东国土资源,2014, 30(10):1-7.

> Zhang Z Q, Chen J, Fu Y, et al. Sedimentary characteristics geological tectonic evolution and paleogeography of Qianfoshan mountain area in Jinan city

[J]. Shandong Land and Resources ,2014 ,30(10) :1 –7.

- [9] 张杰芳,闫玉乐,夏承莉,等. 微波碱消解-电感耦合 等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬[J]. 岩矿 测试,2017,36(1):46-51.
 Zhang J F, Yan Y L, Xia C L, et al. Determination of Cr(VI) in coal ash by microwave alkaline digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(1):46-51.
- [10] Dhal B, Thatoi H N, Das N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250 - 251:272 - 291.
- [11] Kwaka S, Yooa J C, Moonb D H, et al. Role of clay minerals on reduction of Cr(VI)[J]. Geoderma, 2018, 312:1-5.
- [12] 迟清华,鄢明才.应用地球化学元素丰度数据手册
 [M].北京:地质出版社,2007:82-88.
 Chi Q H, Yan M C. Handbook of Elemental Abundance for Applied Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House,2007:82-88.
- [13] 林治家,陈多福,刘芊.海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J].矿物岩石地球化学通报,2008,27(1):72-80.
 Lin Z J, Chen D F, Liu Q. Geochemical indices for redox conditions of marine sediments [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(1):72-80.
 [14] 能小羅 肖加飞 海和环境的地球化学子院[J] 地球
- [14] 熊小辉,肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球 与环境,2011,39(3):405-414.
 Xiong X H, Xiao J F. Geochemical indicators of sedimentary environments: A summary [J]. Earth and Environment,2011,39(3):405-414.
- [15] 赵庆令,李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法测定错 钛砂矿中铪钛锆[J]. 岩矿测试,2013,32(6):883-886.
 Zhao Q L, Li Q C. Determination of Hf, Ti and Zr in zirconium-titanium placer by inductively coupled plasmaatomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(6):883-886.
- [16] 邓觉梅,尹玉静,于明光,等.山东省钛矿床的类型分布及其主要地质特征[J].山东国土资源,2016,32
 (3):36-38.

Deng J M, Yin Y J, Yu M G, et al. Types distribution and main geological characteristics of titanium deposit in Shandong Province [J]. Shandong Land and Resources, 2016,32(3):36-38.

Research on Geochemical Characteristics of Soil in a Chemical Industrial Factory Site in Jinan City

ZHAO Qing-ling, AN Mao-guo, CHEN Hong-nian^{*}, WU Xiao-hua, LI Qing-cai, WANG Cai (Lunan Geo-engineering Exploration Institute of Shandong Province, Yanzhou 272100, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The horizontal and vertical distribution characteristics of Cr(VI) and total Cr in sampled soil were illustrated.
- (2) The existing forms of Cr were investigated and the results show that the content of exchangeable Cr is roughly equivalent to Cr(M).
- (3) The impact of physical and chemical indexes on total Cr and Cr(VI) was studied. The effect of pH of soil on total Cr was obvious.
- (4) Cluster analysis indicated that the accumulation of Cr was caused by anthropogenic pollution.



ABSTRACT: With the upgrade of urban industrial distribution, high pollution and energy-intensive companies were closed and moved. It is of great importance to investigate the geochemical characteristics of these abandoned soils for risk control of polluted sites. 100 soil samples at the site of a former chemical industrial factory in Jinan were collected and 42 indices, including concentration of total Cr, Cr (VI) and pH were analyzed to understand the geochemical characteristics of the site. Results show that total Cr concentration of the collected samples was 1025 – 2450 mg/kg and Cr (VI) concentration was 557. 0 – 996. 5 mg/kg (46. 77% of the total Cr). At soil depth ranging from 0 to 80 cm, concentration change of total Cr and Cr (VI) was not significant. With the increase of soil depth, proportion of exchangeable Cr tended to decrease while residue Cr tended to increase. Total Cr concentration showed negative correlation with pH value while Cr (VI) did not show significant correlation with pH value. Cluster analysis demonstrated that the source of Cr in the site soil was different from that of other elements, which was mainly caused by the man-made pollution due to long-term heaps of chromium slag at the chemical plant. The other components had similar natural sources to the soil in the country and the Huang-Huai-Hai Plain.

KEY WORDS: geochemical characteristics; total Cr; Cr(VI); soil; cluster analysis; chemical industrial factory