

·学术讨论·

地球化学背景与地球化学基准

张秀芝^{1,2}, 杨志宏², 马忠社², 唐俊红³

ZHANG Xiu-zhi^{1,2}, YANG Zhi-hong²,

MA Zhong-she², TANG Jun-hong³

1. 中国地质大学, 湖北 武汉 430074;

2. 河北省地质调查院, 河北 石家庄 050081;

3. 杭州电子科技大学环境工程与环境科学系, 浙江 杭州 310018

1. *Geoscience University of China, Wuhan, 430074, Hubei, China;*

2. *Hebei Institute of Geology Survey, Shijiazhuang 050081, Hebei, China;*

3. *Department of Environmental Engineering and Science, Hangzhou University of Electronics Science and Technology, Hangzhou 310018, Zhejiang, China*

摘要:探讨了地球化学背景和地球化学基准的概念、含义和确定方法。认为随着地球化学的发展,地球化学背景的概念和含义都发生了很大的变化,由初期的注重其“量”到目前的关注其“质”,研究的目的不同,背景值的确定途径也不同。无论是地球化学背景还是地球化学基准,共同之处在于它们独特的参考功能,正是这种参照性质使地球化学背景和地球化学基准的研究在进行环境质量评价和环境立法时具有重要的理论意义和实用价值。

关键词:地球化学背景;地球化学基准;环境地球化学

中图分类号:P59

文献标识码:A

文章编号:1671-2552(2006)05-0626-04

Zhang X Z, Yang Z H, Ma Z S, Tang J H. Geochemical background and geochemical baseline. *Geological Bulletin of China*, 2006, 25(5): 626-629

Abstract: The article discusses the concepts, connotations and determining method of geochemical background and geochemical baseline. With the development of geochemistry, great changes have taken place in the concept and connotation of geochemical background. In the early days, attention was paid to the “quantity” of the geochemical background, while at present the “nature” is the focal point. The method of determining geochemical background values varies with different research purposes. The common point of geochemical background and geochemical baseline lies in their special reference function. It is this reference function that makes the research on geochemical background and geochemical baseline have great theoretical and practical value in environmental quality evaluation and environmental legislation.

Key words: geochemical background; geochemical baseline; environmental geochemistry.

地球化学背景和地球化学基准是地球化学领域最基本、最重要的问题,勘查地球化学通过确定背景、突出异常来圈定找矿靶区。随着勘查地球化学方法应用于环境科学研究,地球化学背景的概念也相应地引入到环境科学范畴,它不仅是污染评价的重要参照指标,更是建立环境质量标准和环境立法的重要依据。因此,“地球化学背景”一词被环境调查研

究人员大量引用。但是,无论是从概念上还是含义上,文献中所出现的“地球化学背景”一词既不统一又不规范,有人甚至将背景作为“阈值”应用。因此,深入分析背景值不仅是理论上的需要,更是实践工作的需要。本文旨在系统地论述地球化学背景,包括概念上的变化、含义、确定方法及应用中应该注意的具体问题。

收稿日期:2005-08-22;修订日期:2006-02-22

地质项目:中国地质调查局地质调查项目(200414200007)资助。

作者简介:张秀芝(1967-),女,在读博士,高级经济师,从事地球化学勘查与环境地球化学评价工作。E-mail: zhangxiuahi@163.com

1 地球化学背景的含义及其发展

“地球化学背景”一词是勘查地球化学家为了鉴别某一地质体中是否出现元素(或化合物)的富集和正异常而提出的概念。按照勘查地球化学的观点,背景是为了反衬矿致和矿化异常的,是与异常相对的概念。因此,背景的含义是指在非异常区域内元素的自然含量,背景即意味着没有发生异常。如Hawkes^[1]于1958年将背景定义为元素或自然存在的化学物质在非异常区域内的丰度。阮天健等^[2]定义为不受矿化作用的影响或没有矿石碎屑混入的地区中,化学元素的一般含量或一般变动幅度。勘查地球化学家明确地将是否受矿或矿化影响作为划分背景和异常的标准。

从19世纪60年代起,随着勘查地球化学的发展,背景的概念不仅仅指矿化背景,还与研究对象密切相关。此时背景常用的定义为以特定区域或数据集合作参照时,元素在特定介质(如土壤、沉积物、岩石)中的自然丰度^[3]。很显然,地球化学背景研究不再是孤立地研究单一区域,而含有比较的思想,其参考性质已成为地球化学背景的重要功能之一。

以找矿为前提的背景研究主要是研究元素在特定地质体内的自然差异,其主要目的在于突出异常,发现矿床,不太考虑人类活动对背景的影响。因此确定背景的关键是突出其“量”,关注的焦点是如何使异常和背景的衬值达到最大,以及在何种水平上确定背景值而不至于掩盖低缓异常,很少关注引起背景异常和异常分布模式的过程及其影响因素。

随着地球化学在环境领域内的应用,地球化学背景又有了新的含义。在环境调查中,为了对人类活动引起的污染状况进行评价,需要客观地确定不受人为干扰的自然含量。所以,与勘查找矿工作不同,环境调查更关注背景的“质”,即背景的组成性质,或是组成背景的物质来源。环境地球化学领域的背景是指“非污染环境中元素的自然含量”,如Matschullat等^[4]按照地球化学的观点将背景定义为地球化学背景是用以区分自然元素(或化合物)的含量与受人类活动影响的含量之间的一种度量。又如薛纪渝等^[5]定义为土壤环境中重金属元素背景值指一定区域内自然状态下未受人为污染影响的土壤中重金属元素的正常含量。这种区分的实质是界定不受人类活动影响的样品中分析物的特征和含量的范围。显然,在这样的定义中,将人类活动的影响视同于“异常”。因为一般情况下,由人类活动所造成的污染主要表现为污染元素的高含量值,从“污染”的角度看,这样的定义在环境领域的污染研究中具有重要意义。

但是,由于人类活动的痕迹无所不在,表生环境中的元素浓度是自然作用和人类活动综合作用的结果^[6],因此出现了地球化学基准(geochemical baseline)的概念。该词于1993年出现于联合国教科文组织支持下开展的全球地球化学基准项目中(IGCP360)^[7]。Salminen等^[8]认为,元素在土壤中的地球化学基准由自然地质背景和人为源含量两部分组成。地球

化学基准反映了在自然和人为作用下表生环境中元素的分布状况,未特别强调“未受人为污染”的条件。又如Tidball等^[9]将地球化学基准定义为“剔除2.5和97.5百分位数后的含量范围”。国际标准化组织(ISO)在对土壤质量的定义中,对“自然背景含量”和“背景含量”进行了区分。前者是指源于单一的自然作用,而后者“包含自然源和非自然源(如大气沉降等)”^[10]。这里的自然背景含量相当于上述的地球化学背景;而背景含量,笔者认为相当于地球化学基准。

在概念和应用上,地球化学背景与地球化学基准常被混淆,或是互相代替,忽略了二者之间的差异。地球化学背景是指在未受人类影响的区域中元素的自然分布,更注重“质”的一面;而地球化学基准主要是从“量”上进行界定,它并不排除人类活动的影响,旨在描述目前表生的环境状况,是一种用以衡量日后环境变化的基准资料,含有“起始标准”的含义,如根据某元素的土壤地球化学基准值和该元素的环境卫生标准,可以确定土壤容量。地球化学基准在环境监测方面具有更加突出的意义。

尽管有此差异,但从本质上说,无论是地球化学背景还是地球化学基准,都具有相同的重要性质,即它们的“参照”功能,正如Tania等^[10]将背景称为参考物质。相同或相似的地质环境中用同一方法确定的背景值具有全球性的参考意义,正是这种最基本的参考性质使地球化学背景和地球化学基准成为地球化学领域内最重要的基础问题,是在时间和空间尺度上研究元素地球化学行为的重要参数。

2 地球化学背景的确定方法

理论上,确定真实的背景值几乎是不可能的^[4],但地球化学背景和地球化学基准特殊的参照功能,使它们的确定又非常重要。Matschullat等^[4]认为可以确定具有实用意义的“准背景值”。但是,目前在背景的确定方法上国内外尚无统一的标准。背景的确定与研究的目的密切相关。

2.1 以勘查找矿为目的时地球化学背景的确定方法

因为研究的目的是为了发现异常,所以背景的确定是为了突出其“量”。一般情况下,粗粒组分中由于长石和石英的稀释作用,微量元素的含量会降低^[11]。Reimann等^[12]调查发现,元素在小于0.063 mm样品中的含量均大于在小于2 mm样品中的含量。Cobelo-Garc等^[13]也推荐用小于65 μm 组分中的含量确定背景值。因此,在以勘查找矿为目的的土壤测量中,在无风成沙干扰的地区,为了突显异常,通常分析小于0.063 mm的样品,它含有较高的微量元素^[3],可以使异常与背景的衬值达到最大,不但可以强化异常,还能发现低缓异常。

2.2 环境调查中突出人为污染时背景的确定方法

在环境污染评价中,地球化学背景更关注其“质”,关键是确定不受人为干扰的自然含量,要尽可能用未受污染的样品确定未受人为影响的自然含量,在此前提下才能反衬出人类活动对环境的影响程度。因此背景的确定要突出其“源”。如Meybeck等^[14]在法国的塞纳河盆地研究重金属元素的污染

指标时,为了避免人为因素的影响,利用样品矿物中的元素含量计算自然背景值。

背景值的确定通常有2种方法,一是地球化学法;二是多元统计法。

2.2.1 地球化学法

该方法是基于研究的目的,选择能代表自然水平的样品或剖面来确定目标区域的背景值,如全球海相页岩标准值、上地壳平均值就利用了地球化学方法。地球化学方法不考虑元素的分布形态,以一个固定值(如平均值或中位数)来代表假定的背景值。在环境科学的研究中,也有人倾向于地球化学方法,其中常见的有下列2种方法。

(1)用剖面深部的含量作为背景值:人类活动输入的污染元素,大部分被表层的有机质和粘土矿物吸附,不易向下迁移,因此,在表生环境的污染调查中,用深部B层土壤样品计算背景值^[10,15]。欧洲的地球化学调查中,用河漫滩剖面的深部样品代表自然背景,中国的多目标地球化学调查用深层样确定背景值,它们均具有一定的地球化学意义。

(2)用工业化前的含量作为背景含量:有证据表明,大量的污染出现在工业化以后,工业化以前沉积物中的含量可以代表自然含量^[16]。在沉积柱样品中,通过同位素定年,用工业化以前形成的沉积层位中的含量计算背景值。

2.2.2 多元统计方法

与地球化学方法不同,多元统计方法必须考虑元素的分布形态。在正态分布的情况下,用均值加减2倍的标准偏差($M \pm 2\sigma$)表示背景值。但在有人类活动影响的情况下,样本一般偏离正态分布^[17],并且由人类活动产生的污染元素叠加在了自然背景上而导致正异常或正偏。因此,应用统计学方法剔除偏离正态的离群值,根据地球化学背景的定义,消除人类活动影响后样本的($M \pm 2\sigma$)可以代表背景值(置信度为95%)。剔除离群样品通常有以下几种方法。

(1)2 σ 法:首先按($M \pm 2\sigma$)的标准反复剔除离群样品,直至样本服从正态分布,然后用最终剩余样品的($M \pm 2\sigma$)代表背景值^[18]。这一方法的理论基础是,在正态总体中有95%的样品含量在($M \pm 2\sigma$)之内。

(2)参考元素回归法:有些元素的性质比较稳定,有很强的抗风化能力,在土壤的历史演化中表现出很强的惰性,如Zr、Sc、Ti、Nb、Al等常被选作参考元素,对污染元素的含量进行标准化。在参考元素和微量元素间作线性回归分析,在双元素散点图上,落在95%置信区间内的样品代表未受人类污染的样品,之外的样品作为离群值予以剔除^[13,19]。

(3)计算分布函数法:人类活动的影响使元素在环境子系统内趋于富集,导致分布曲线正偏。则低含量范围区间可视为免受人类活动干扰的含量范围,即最小值到中位数的含量范围(低含量区间)代表自然背景。在这种前提下,可通过计算得到自然分布函数,其方法是,将这一区间的每一个含量值与中位数的差值加上中位数,从而得到一个新的分布函数,用这一分布函数的($M \pm 2\sigma$)代表背景值^[16]。

2.3 地球化学基准值的确定方法

由于基准值并不排除人类活动的干扰,因此基准值关注的也是“量”值。通常用多元统计方法确定基准值,用样品中元素围绕均值的含量范围,即均值加减2倍的标准偏差来表示基准值。

3 分析讨论

3.1 全球平均值与区域背景值

目前仍有许多研究人员使用全球平均值作为背景值。但是,由于不同地质体中的元素含量明显不同,微量元素在不同岩石中的含量可以达到不同的数量级,如Cd在火成岩中的含量是砂岩中的4倍,Pb在酸性岩与超基性岩中的含量相差20倍,因此,在特殊的地质环境中,用全球平均值代替地区背景值往往会产生很大的偏差。如Rubio等^[20]在西班牙北部的Ria de Vigo地区进行表层沉积物的污染评价时,分别采用全球页岩平均值和地区背景值计算地质积累指数,结果在污染元素种类、污染程度和污染范围等方面都存在明显差异。Hernandez等^[21]在法国的森林土壤中用地壳平均值和区域背景值计算富集因子,结果主要污染元素Cd和Pb的富集因子前者比后者大2~11倍。所以目前大多数研究人员倾向于使用区域背景值,它们能够代表特定区域内元素的空间分布特征。

3.2 背景值的影响因素

背景值的确定受许多因素的影响,如区域地质特征、成壤作用、人类活动、表层物质组成、粒度、分析方法等^[3,22]。在使用全球平均值时,掩盖了所有这些区域上的特殊性。有些因素对背景值的确定会产生显著的影响。如元素在细粒组分($<0.063\text{ mm}$)的含量系统地高于粗粒组分($<2\text{ mm}$)^[12]。同时,元素在不同地质体中的分布非常不均匀,即使在同一环境中,元素在不同介质中的分布也存在着较大差异。有些元素的浓度依赖于表层物质的岩石组成,即在地质作用过程中,这些元素保持在矿物晶格中,包括Zi、Ti、Nb、Yb、Y,它们的丰度不依赖于土壤的机械组成,在富含有机质的土壤中其丰度相对较低,而其他元素如Ni、Zn、Co、V、Li一部分从矿物中淋滤,形成胶体颗粒,或是被矿物表面吸附,或是与有机质结合,在壤土和有机土壤中的含量比砂土中高出近2倍。因此,背景值受地质条件、样品特征、分析方法等多种因素的影响。背景值的确定应该密切结合研究目的和调查区域内特殊的物理化学条件。

3.3 背景的参考性质

在相似的气候、地质、成土作用中,不同质的背景值在全球内具有可比性。而在区域规模上,区域背景值是计算污染指数和地质积累指标的重要参照标准^[14]。因此确定背景的目的在于建立一定的参考标准。虽然用全球平均值代替区域背景值并不十分妥当,但全球平均值仍被广泛应用,这正是因为它在全球范围内的参照性质。特别是在环境法规及限定重金属在与人类健康有关的环境介质中的最大允许浓度上,迫切需要有效的、权威性的地球化学背景资料。Kabata-Pendias

等^[23]也认为,虽然很难确定元素在环境中的背景值,但可以在自然介质中建立一个可靠的全球性的参考含量。因此,在全球范围内统一岩性、分析介质和分析方法,确定能在全范围内进行比较的背景值具有重大意义,而且会比克拉克值具有更大的参考价值。国外也有人建议建立地质参考值,以便于在同类研究中进行比较^[16]。Darnley等^[24]曾详细讨论过关于建立全球参考网络的问题,指出为了提高背景的权威性,应该制定合理的、一致的工作方法和程序,通过大范围的地貌和气候景观资料获取地球化学背景值,特别是在全球地球化学填图项目上,各国应该加强合作。如1996年国际地质科学协会正式成立了国际地球化学基准工作组,以协调和为科学活动提供便利。但遗憾的是,由于各国政府间的协调问题及地球化学背景确定中存在诸多不确定因素,地球化学背景确定的标准化问题并没有很好地得到解决。

参考文献:

- [1] Hawkes H E. Principle of geochemical prospecting[J]. US Geol. Surv., 1958, 1000: 225–353.
- [2] 阮天健, 朱有光. 地球化学找矿[M]. 北京: 地质出版社, 1985.
- [3] Salminen 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] Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C. Geochemical background—can we calculate it? [J]. Environmental Geology, 2000, 39(9): 990–1000.
- [5] 薛纪渝, 王华东. 环境学概论(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [6] Loska K, Wiechula D, Korus I. Metal contamination of farming soils affected by industry[J]. Environment International, 2004, 30: 159–165.
- [7] Xie Xuejing, Cheng Hangxin. Global geochemical mapping and its implementation in the Asia-Pacific region [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 1309–1321.
- [8] Tidball R R, Ebens R J. Regional geochemical baselines in soils of the Powder River Basin[A]. In: Geology and energy resources of the Powder River [M]. Wyoming Geological Association Guidebook, 1976.
- [9] Rawlins B G, Lister T R, Mackenzie A C. Trace-metal pollution of soils in northern England [J]. Environmental Geology, 2002, 42: 612–620.
- [10] Tania L, Micaela P, Malcolm C. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia[J]. Environment International, 2003, 29: 935–948.
- [11] Horowitz A J. A primer on sediment-trace element chemistry [M]. USA: Lewis Publishers, 1991.
- [12] Reimann C, Patrice de Caritat, Heikki Niskavaara, et al. Comparison of elemental contents in O- and C-horizon soils from the surroundings of Nikel, Kola Peninsula, using different grain size fractions and extractions[J]. Geoderma, 1998, 84: 65–87.
- [13] Cobelo-Garc A, Prego R. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): background values and recent contamination[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46: 1253–1262.
- [14] Meybeck M, Horowitz A J, Grosbois C. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index [J]. Science of the Total Environment, 2004, 328: 219–236.
- [15] Blaser P, Zimmermann S, Luster J, et al. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 249: 257–280.
- [16] Kwon Y T, Lee C W. Application of multiple ecological risk indices for the evaluation of heavy metal contamination in a coastal dredging area[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 214: 203–210.
- [17] Reimann C, Filzmoser P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data [J]. Environmental Geology, 2000, 39: 1001–1014.
- [18] Szefer P, Glasby G P, Pempkowiak J, et al. Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland[J]. Chem Geol., 1995, 120: 111–126.
- [19] Summers J K, Wade L T, Engle V D, et al. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico[J]. Estuaries, 1996, 19(3): 581–594.
- [20] Rubio B, Nombela M A, Vilas F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(11): 968–980.
- [21] Hernandez L, Probst A, Luc Probst J, et al. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 312: 195–219.
- [22] Salminen R, Tarvainen T. The problem of defining geochemical baseline: A case of selected elements and geological materials in Finland[J]. Journal of Exploration, 1997, 60: 91–98.
- [23] Kabata-Pendias A, Dudka S, Chlopecha A. Background levels and environmental influences on trace metals in soils of the temperate humid zone of Europe[M]. CRC Press, Boca Raton, 1992.
- [24] Darnley A G. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines [J]. Journal of Exploration, 1997, 60: 1–5.