

黄河下游山东段沿岸土壤中重金属元素异常的成因

孙彬彬^{1,2,3}, 周国华^{1,2}, 刘占元^{1,2}, 庞绪贵⁴, 代杰瑞⁴

SUN Bin-bin^{1,2,3}, ZHOU Guo-hua^{1,2}, LIU Zhan-yuan^{1,2}, PANG Xu-gui⁴, DAI Jie-rui⁴

1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

2. 中国地质科学院应用地球化学开放实验室, 河北 廊坊 065000;

3. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083;

4. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013

1. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China;*

2. *Laboratory for Applied Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China;*

3. *School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;*

4. *Shandong Institute of Geological Survey, Jinan 250013, Shandong, China*

摘要:山东省多目标区域地球化学调查发现,沿黄河两岸分布有As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn、Ni等重金属元素异常,这类异常衬度不大,并多沿河呈不连续分布。研究表明,异常区土壤重金属元素的含量与SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等常量组分间具有显著的相关性,多数微量重金属元素随SiO₂含量的增加而降低,随Al₂O₃、Fe₂O₃含量的增加而增加。根据常量组分与土壤质地的密切关系可以推断,土壤质地对重金属元素异常的形成具有明显的控制作用。

关键词:常量元素;土壤质地;重金属元素异常;山东

中图分类号:S151.9+3

文献标志码:A

文章编号:1671-2552(2008)02-0265-06

Sun B B, Zhou G H, Liu Z Y, Pang X G, Dai J R. Origin of heavy metal anomalies in soils along the Shandong reach of the lower Yellow River, China. *Geological Bulletin of China*, 2008, 27(2):265-270

Abstract: Anomalies of heavy metal elements such as As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn and Ni have been found along both banks of the Yellow River during multi-target regional geochemical investigations in Shandong. These anomalies have low contrasts and are discontinuous along the river. Study indicates that the contents of heavy metals in soils of the anomaly area show significant correlation with major constituents such as SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃. The contents of most trace heavy metal elements content decrease with increasing SiO₂ content and increase with increasing Al₂O₃ and Fe₂O₃ contents. It may be inferred according to the close relation between the major components and soil texture that the soil texture has marked controlling effect on the formation of heavy metal element anomalies.

Key words: major elements; soil texture; heavy metal anomaly; Shandong

目标区域地球化学调查发现,山东省黄河沿岸分布有As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn、Ni等重金属元素异常。这类异常一般衬度较小,沿河呈不连续条带状分布。为进一步掌握异常的分布特征、查明异常的成因和评价异常的生态效应,部署了综合剖面调查和采样分析工作。

1 样品采集与分析

选择山东省境内黄河两岸3个典型的重金属元素异常,即鄄城县As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni等多元素异常,平阴县As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni等多元素异常和利津县As、Cu、Zn、Ni元素异常,各布设了1条走向大致

收稿日期:2007-06-13;修订日期:2007-11-18

地调项目:中国地质调查局项目《山东省黄河下游流域生态地球化学调查》(编号:200314200023)资助。

作者简介:孙彬彬(1982-),男,在读硕士,助理工程师,从事环境、勘查地球化学研究工作。E-mail:sun82320831@163.com

垂直于黄河的剖面。每条剖面长十余千米,切穿异常分布范围。沿剖面的采样点距为:距黄河2 km以内点距为200 m,距黄河2 km之后点距为500 m,在每个样点上采集表层(0~20 cm)土壤样。沿每条剖面按大致均匀的间隔布设6条纵向土壤剖面,剖面深度为2 m,从地表向下每20 cm连续采取1个土壤样。

所有土壤样由湖北省地质实验研究所按照《多目标区域地球化学调查规范》测定27项全量指标:As、B、Cd、Co、Cr、Cu、F、Hg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、V、Zn、Se、N、S、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、pH和Org.C,其检出限、报出率、合格率等均能满足研究工作的需要。

2 异常成因分析

2.1 常量元素的含量特征

与山东省黄河下游地区多目标区域地球化学调查成果资料对比(表1)可见,3个异常区剖面的表层土壤中SiO₂含量比区域平均值低7.3%,Na₂O低0.44%,而Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、K₂O分别比区域平均值高0.98%、0.65%、0.67%、2.02%和0.15%。一般来说,土壤中SiO₂含量越高,Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO等组分越低,则土壤质地偏向于砂质、粉砂质,反之土壤质地偏向于粘土质;粘质组分比例越高、土壤质地越细,则土壤对重金属等微量元素的吸附滞留能力越强,富重金属的暗色矿物组成往往也较丰富,因此,SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等常量组分的含量及其所反映的土壤质地可能是引起微量元素异常的原因之一。

2.2 表层土壤微量元素与常量元素的关系

由表2可见,As、Co、Cr、Cu、F、Mn、Mo、Ni、Pb、V、Zn等微量元素与SiO₂、Al₂O₃拟合系数 r^2 均在0.8以上,Cd为0.7左右,说明这些元素与SiO₂、Al₂O₃具有十分密切的含量依存关系,微量元素分布明显受常量元素的制约^[1]。而从元素含量散点图(图1、图2)上来看,Cd的回归系数稍低是个别离群数据点的影响所致。

另一方面,B、Se的回归系数 r^2 均在0.4左右,表明其含量与SiO₂、Al₂O₃的含量具有一定的关系,但同时还受到其他因素的影响。Hg、P、N、S等元素的回归系数

r^2 较小,S元素甚至只有0.024,说明常量元素的含量不是影响这些元素的主导因素。不难理解,Hg、P、N、S等元素既是表生环境中典型的污染元素,同时P、N、S又是最典型的生命元素,在表生生物地球化学循环和环境污染的双重影响下,其分布分配已产生了巨大变化,这些元素与土壤常量组分的关系不密切也就十分正常了。

此外,由表2可以看出,用SiO₂和Al₂O₃作为自变量拟合微量元素的含量,线性回归方程的拟合度均较高。总体来讲,SiO₂拟合效果稍优于Al₂O₃,而SiO₂作为土壤中丰度最大的组分,其丰度不易受人为扰动与污染的影响,因而以下着重讨论基于SiO₂的拟合结果。

2.3 深层土壤微量元素与常量元素的关系

一般认为,在北方地区50 cm以下的土层受人为污染影响较小^[2-4]。以黄河沿岸3条长剖面中18条垂直剖面60 cm以下的土壤微量元素和SiO₂含量数据为依据,建立基于SiO₂含量的微量元素拟合回归方程及回归系数,表3列出了回归系数大于0.6,即与SiO₂显著相关的各种元素。

从表3可见,微量元素与SiO₂拟合回归系数 r^2 均大于同种元素的表层土壤,反映了深层土壤受人为影响较小,能更清晰地反映土壤的理化性质对微量元素含量的制约和影响。

表1 黄河沿岸剖面表层土壤常量组分与区域背景的对比

Table 1 Comparison between the major elements in topsoils and their regional background values

氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
剖面表层土壤平均含量/%	53.96	12.93	4.85	2.58	7.50	1.42	2.45
区域表层土壤平均含量/%	61.26	11.95	4.20	1.91	5.48	1.86	2.30
差值/%	-7.30	0.98	0.65	0.67	2.02	-0.44	0.15

表2 表层土壤微量元素与SiO₂、Al₂O₃线性拟合方程的回归系数

Table 2 Regression coefficient of the linear fitting equation between trace elements and SiO₂ and Al₂O₃ in topsoils

元素	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	F	Hg	Mn
SiO ₂ (r^2)	0.813	0.417	0.690	0.879	0.801	0.890	0.696	0.186	0.927
Al ₂ O ₃ (r^2)	0.837	0.383	0.673	0.823	0.805	0.834	0.747	0.110	0.914
元素	Mo	Ni	P	Pb	V	Zn	Se	N	S
SiO ₂ (r^2)	0.763	0.847	0.225	0.803	0.872	0.834	0.367	0.220	0.034
Al ₂ O ₃ (r^2)	0.699	0.794	0.173	0.695	0.897	0.785	0.380	0.228	0.024

注:样品数n=88; r^2 为拟合系数

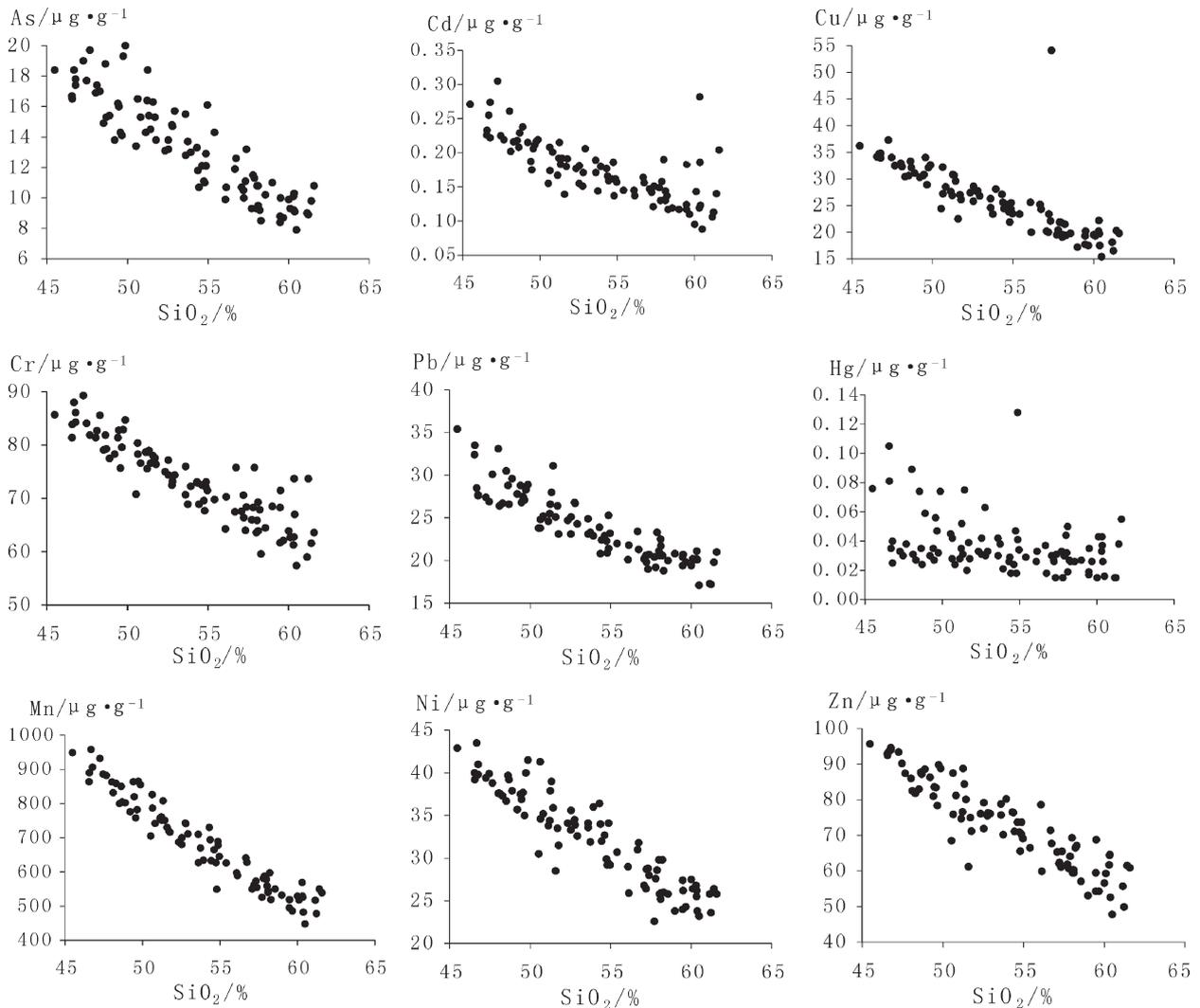


图1 异常区表层土壤中各微量元素含量与SiO₂含量的关系

Fig. 1 Scattergram showing the relation between trace elements and SiO₂ content in topsoils of the anomaly area

图3为60 cm以深土壤中 Hg、Se、N、S、B与SiO₂含量关系散点图。由图3可见,剔除个别点的影响之后,深层土壤中Hg与SiO₂的含量具有较明显的线性关系;深层土壤中Se、N与SiO₂也具有较为明显的线性关系;S、B与SiO₂亦具有某种非线性关系,两者间的相关性显著优于表层土壤。

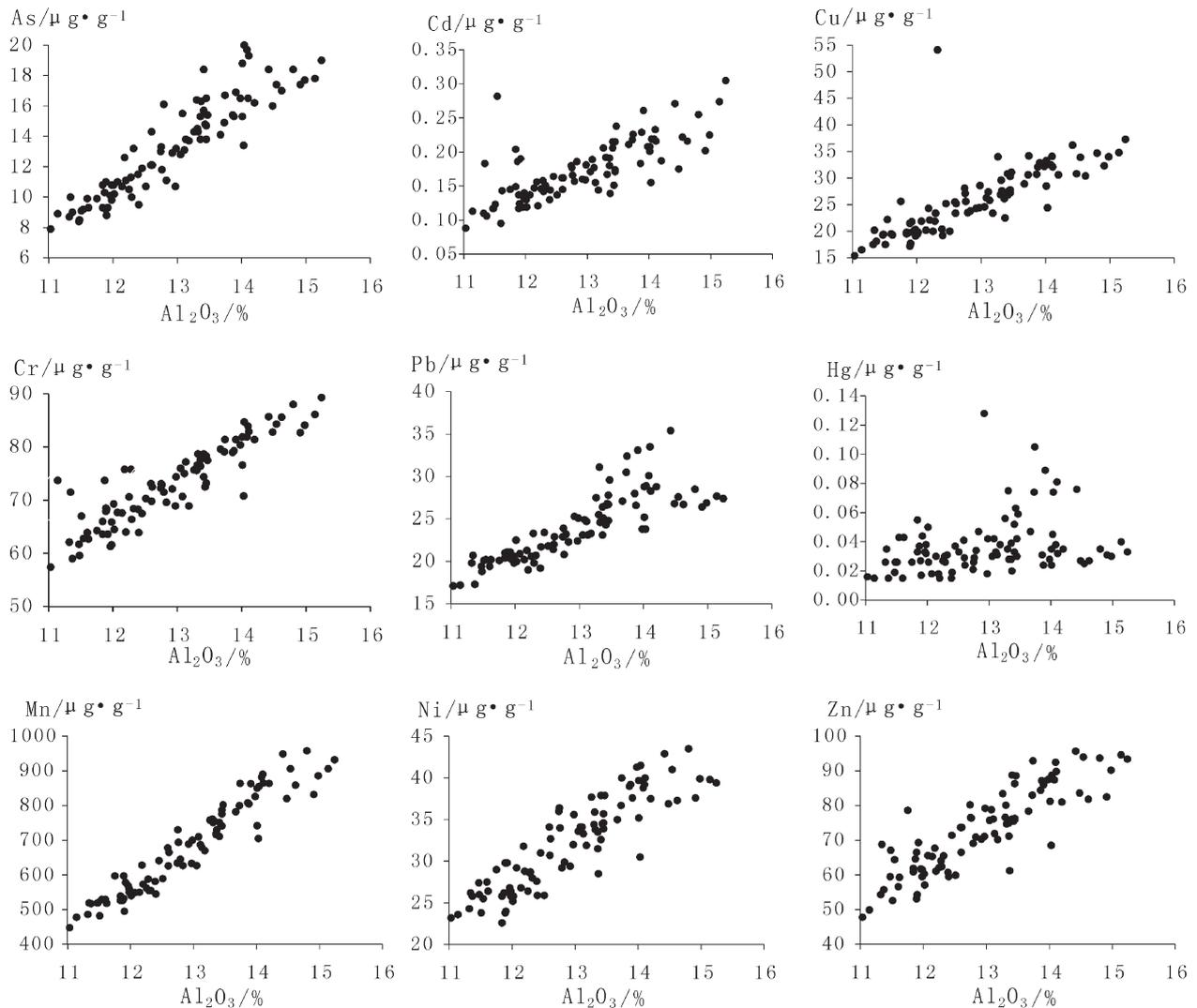
2.4 表层土壤微量元素含量的回归拟合

表4是以表层土壤实测的SiO₂含量为依据,应用表3的拟合方程计算所得的表层土壤微量元素的含量,即理论上的预测值,及其与实测含量平均值的对比。由表4可见,表层土壤中As、Cd、Co、Cr、Cu、F、Mn、Mo、Ni、Pb、V、Zn等微量有害和营养元素的实

测平均含量与回归方程拟合值非常接近,再一次证明黄河沿岸表层土壤中多数微量元素异常与土壤常量组分(及由此决定的土壤质地^[5])间存在着密切的因果联系,亦说明表层土壤中这些微量元素的含量主要来自于成土母质,即异常属于地质背景成因。

3 结论与建议

通过对上述剖面的研究,可以得出山东省境内黄河沿岸As、Cr、Co、Cr、Cu、F、Mn、Mo、Ni、Pb、V、Zn等微量元素异常衬度较小,主要受土壤中常量元素组分即土壤质地的控制的结论。由此推断,这些

图2 异常区表层土壤中各微量元素含量与 Al_2O_3 含量的关系Fig. 2 Scattergram showing the relation between trace elements and Al_2O_3 content in topsoils of the anomaly area

异常的形成主要与不同时间及空间条件下沉积物的组成特征(砂质与粘质组成的比例)有密切关系,砂质成分高、粘质成分低的地域或土壤层位,微量元素含量相对较低,反之微量元素含量呈高背景或异常分布。

与其他微量元素相比,Hg、N、Se、S、B、Ni等元素与土壤质地的关系不如其他微量元素明显,表现出某种特异性,但这些元素在黄河沿岸3条剖面上均未形成大规模、高强度的异常,多为单点异常或低衬度异常。推断其原因有:①表层土壤中Hg、N、Se等元素与 SiO_2 、 Al_2O_3 的相关性不明显,线性回归系数较小,反映了土壤质地对这些元素的影响较小。但深层土

壤剔除个别异常点之后,Hg、N、Se等元素与 SiO_2 、 Al_2O_3 的线性关系明显改善。由此推断表层土壤中这些元素受到了较为明显的人为作用的影响,或者与这些元素活跃的表生地球化学活动性有关。②深层中S、B与土壤质地有某种非线性关系,但表层土壤中S、B与土壤质地的关系变得错综复杂,推断与这2种元素具有强烈的表生地球化学活动性(均为重要生命元素)和强烈的人为扰动有关。③无论是表层还是深层土壤,土壤P含量与土壤质地均无关,反映了P元素独特的地球化学性质。

综合黄河沿岸3条剖面微量元素异常的特征不难得出下述结论,黄河沿岸土壤微量元素异常与土

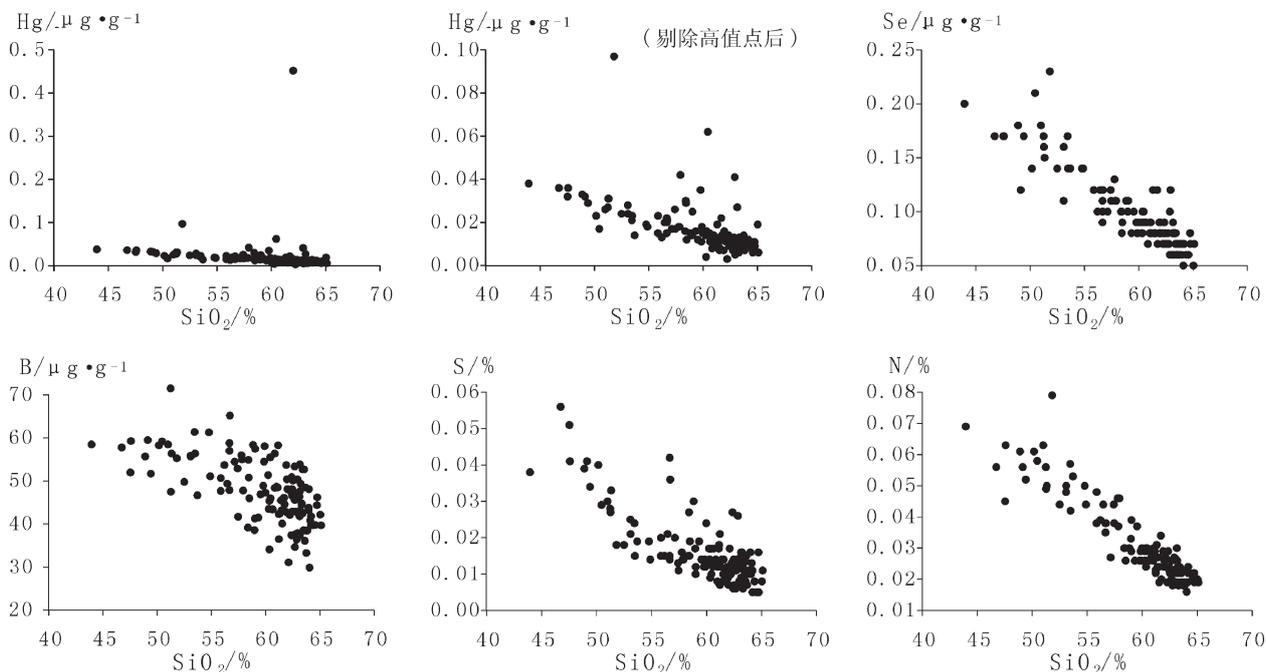


图3 深层土壤中部分微量元素与SiO₂含量的关系

Fig. 3 Scattergram showing the relation between some trace elements and SiO₂ content in deep soils of the anomaly area

表3 异常区深层土壤微量元素与SiO₂回归方程参数

Table 3 Parameters of the regression equation between trace elements and SiO₂ in deep soils of the anomaly area

元素	r ² (矫正后)	X ₀	X ₀ 偏差	k	k 偏差	回归方程
As	0.887	55.066	1.417	-0.746	0.024	Y=55.066-0.746X
Cd	0.809	0.587	0.021	-0.00802	0.00035	Y=0.587-0.00802X
Co	0.896	49.380	1.163	-0.637	0.019	Y=49.380-0.637X
Cr	0.857	179.246	4.208	-1.933	0.071	Y=179.246-1.933X
Cu	0.930	101.597	2.005	-1.367	0.034	Y=101.597-1.367X
F	0.863	1747.19	42.26	-19.86	0.708	Y=1747.19-19.86X
Mn	0.946	2566.13	42.66	-33.576	0.715	Y=2566.13-33.576X
Mo	0.871	2.755	0.075	-0.0366	0.00126	Y=2.755-0.0366X
Ni	0.899	118.388	2.707	-1.512	0.045	Y=118.388-1.512X
Pb	0.894	67.793	1.487	-0.811	0.025	Y=67.793-0.811X
V	0.914	254.624	4.891	-2.980	0.082	Y=254.624-2.980X
Zn	0.887	246.873	6.011	-3.155	0.101	Y=246.873-3.155X

注:r²为拟合系数,X₀代表回归方程的截距,k代表方程的斜率;样品数n=126

壤常量元素有较为密切的关系,而土壤中常量元素的含量在很大程度上反映了土壤质地^[5-6]的制约作用,粘质含量高、砂质含量低的土壤有利于微量元素

的富集,从而形成了黄河沿岸的土壤重金属元素异常,反之则导致微量元素的匮乏。

通过本项研究,笔者认为在评价微量元素的人

表4 以SiO₂的平均含量拟合的黄河沿岸表层土壤中微量元素含量的结果

Table 4 Content of trace elements in topsoils along the banks of the Yellow River fitted by the average SiO₂ content

元素	As	Cd	Co	Cr	Cu	F
表层平均含量	13.33	0.174	13.68	73.38	25.68	656.8
回归含量	14.89±2.71	0.155±0.04	15.08±2.19	75.15±8.03	27.98±3.84	677.7±80.4
元素	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
表层平均含量	683.9	0.721	32.33	24.01	86.26	73.14
回归含量	758.1±81.2	0.784±0.143	36.97±5.13	24.12±2.83	94.15±9.31	76.98±11.45

注:回归含量为应用表3的回归方程计算所得的含量,所用的X值为SiO₂的平均含量,值为53.85%;微量元素含量μg/g

为影响及历史变化等工作时,忽略土壤质地等因素的影响,仅仅以微量元素的绝对量作为单一的评价指标,可能会导致评价工作结果的重大偏差。

参考文献:

[1]廖昭懋,杨文礼.概率论与数理统计[M].北京:北京师范大学出版社,1990.
 [2]曹淑萍.重金属污染元素在天津土壤剖面中的纵向分布[J].地质找

矿论从,2004,19(4):270-274.
 [3]沈明洁,胡守云,U.Blaha,等.北京东郊722土壤垂向剖面重金属污染的磁学响应及其统计意义[J].地球科学,2006,31(3):399-404.
 [4]杨忠芳,朱立,陈岳龙,等.现代环境地球化学[M].北京:地质出版社,1999.
 [5]郑顺安,常庆瑞,齐雁冰.黄土高原不同林龄土壤质地和矿质元素差异研究[J].干旱地区农业研究,2006,24(6):94-97.
 [6]刘广虎,李军,陈道华,等.台西南海域表层沉积物元素地球化学特征及其物源指示意义[J].海洋地质与第四纪地质,2006,26(5):61-68.

《地质通报》第 27 卷第 3 期要目预告

川滇陆相侏罗系—白垩系界线划分 李佩贤等
 地文期及其在新生代黄土和古地理研究中的意义 袁宝印等
 从郯庐断裂带两侧的“盆”“山”耦合演化看前白垩纪“郯庐断裂带”的性质 吴根耀等
 冀北滦平盆地大北沟组叶肢介生物地层特征与大北沟阶单位层型的建立 牛绍武
 川北九寨沟地区隆康熔结凝灰岩锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄
 ——勉略古缝合带西延的证据 秦江锋等
 西藏羌塘盆地中部发现中高级变质岩 谭富文等
 藏南羌塘陆块北缘毕洛错地区古近纪纳丁错组火山岩的特征及构造环境 谢元和等
 辽西凌源地区义县组火山岩锆石U-Pb年代学和地球化学特征 孟凡雪等
 川东华蓥山二叠系/三叠系界线附近粘土层中粘土矿物的类型及成因 胡作维等
 川北江油—广元一带二叠系—三叠系界线粘土岩稀土元素地球化学特征
 及其地质意义 甘媛等
 北京北部地区深层热水开发对浅层冷水的影响 吕金波等
 鲁北平原地下水的劣变特征与可持续利用的对策 杨丽芝等
 甘肃省张掖市甘州城区和外围地下水位上升的原因及其诱发地质灾害的防治对策 张荷生等
 世界地质公园的发展近况和东南亚地质遗迹的保护现状 赵汀等