典型城镇土壤重金属元素环境地球化学基线研究

——以合肥地区为例

袁峰),张颖慧1、2),周涛发1),李湘凌1),张鑫1),李晓晖1),

陈兴仁3),陈永宁3),陈富荣3),贾十军3)

1) 合肥工业大学资源与环境工程学院,合肥,230009;

2) 合肥市斯康环境科技咨询有限公司,合肥,230001;3) 安徽省地质调查院,合肥,230009

内容提要:环境地球化学基线提供了对比及判别人类或者自然事件造成的环境扰动的标准,其研究具有重要意 义和迫切需求。本文以合肥地区为例,研究典型城镇土壤中重金属元素的环境地球化学基线。采用标准化方法和 统计分析方法分别计算了合肥地区城镇表层土壤重金属元素的环境地球化学基线值,结果非常一致,显示两种方法 均可以很好地用于确定土壤元素环境地球化学基线,确定的基线值为:Cu(26.615μg/g)、Pb(25.818μg/g)、Zn (58.003μg/g)、Cd(0.152μg/g)。对比研究显示,获得的合肥地区城镇土壤重金属元素环境地球化学基线值均高于 其背景值,同时又低于其异常下限值,完全符合环境地球化学基线的定义及其实际意义,可以很好的用于土壤元素 环境地球化学评价。

关键词:土壤;环境地球化学基线;金属元素;合肥

环境地球化学基线(Environmental geochemical baseline)一词最早出现在国际地质对 比计划的国际地球化学填图项目(IGCP259)和全球 地球化学基线(IGCP360)项目中,在国际地球化学 填图计划中,环境地球化学基线被定义为地球表层 物质中化学物质(元素)浓度的自然变化(Salminen et al., 1997)。但随着人们对环境地球化学基线问 题研究的深入,环境地球化学基线的定义也不断明 确:地球化学基线是将某一地区或数据集合作为参 照时某一元素在特定物质中(土壤、沉积物、岩石)的 自然丰度,并可以表述为区分地球化学背景和异常 的单一的基线(Salminen et al., 2000)。

基线不同于背景值、丰度、容量及标准。地球化 学背景代表不包括人类活动影响在内的自然物质中 元素的浓度,与此相反,基线则代表在人类活动扰动 地区一些地点及时测量的元素浓度,通常并不是真 正的背景;由于人类活动影响范围广,所以背景通常 比基线更难确定;目前的倾向是将基线作为背景和 异常的界限,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(Siegel, 1995)。 元素丰度是化学元素在地球化学系统中的平均分布 量,不同的自然体系元素有不同的分布(中国科学院 地球化学研究所,1998),使用元素丰度作为地球化 学基线获得的元素富集(贫化)信息只是相对于该地 质体而言,往往不能揭示人类活动对该地质体元素 分布的扰动情况。对于土壤环境而言,基线与容量、 标准的区别十分明显,土壤环境容量是一定环境单 元,一定时限内遵循的环境质量标准,土壤环境质量 标准是依据法律手段规定的土壤中污染物的最高允 许浓度指标值及相应的监测方法(夏增禄,1986, 1988),均无法替代基线。

因此,环境地球化学基线提供了对比及判别人 类或者自然事件造成的环境扰动的标准,是人们对 第一环境(自然环境)和第二环境(被扰动的自然环 境)深刻认识的体现,其探索的是环境的目前状态, 并提供将来环境扰动(自然或人为)的对比标准或尺 度,对评价人类开发前后化学物质浓度的变化及环 境的演变具有重要意义又有迫切的需求

注:本文为安徽省科技攻关计划项目(编号 08010302200)、安徽省优秀青年科技基金项目(编号 08040106907,04045063)和中国地质调查 局项目(编号 2004—012)的成果。

收稿日期:2009-06-20;改回日期:2009-11-22;责任编辑:章雨旭。

作者简介:袁峰,男,1971年生。教授,博士。主要从事成岩成矿地球化学、环境地球化学研究和教学。Email: yf hfut@163.com。

(Chukwuma, 1996; Vivo et al., 1997; Fordyce et al., 1998)。经过十余年的探索,尤其是全球环境地球化学基线填图研究的开展,目前已在环境地球化学基线理论研究及实际应用中取得了重要进展(Darmley et al., 1998; Darmley, 1997; 成杭新等, 1998; Salminen et al., 2000; Salminen et al., 1997; Miko et al., 1999; Selinus et al., 1995; Covelli et al., 1997; 陈明等, 1999; Matschullat et al., 2000; Reimann et al., 2000; Davies, 1997; 滕彦国等, 2003a, 2003b)。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。本文以合肥地区为例,研究典型城镇土壤中重金属元素的环境地球化学基线。

样品采集、分析测试及数据基本统 计分析

1.1 样品采集、分析测试

本文的研究区为合肥地区的典型城镇大兴镇和 义城镇(图 1)。大兴镇是合肥地区的工业城镇,区 内有安徽氯碱化工、造纸厂、水泥厂等主要企业,处 于南淝河的上游,1:25万多目标区域地球化学调 查^①显示大兴镇土壤中Cd、Hg、Pb、Zn、Cu、S等元 素呈异常分布。义城镇地区位于合肥地区最南端, 以农副产品加工、畜禽养殖、生态园林为主,区内已 形成了农田林网、公共绿地等布局有序的生态园林 格局,1:25万多目标区域地球化学调查^①显示义城 镇土壤中仅Cd元素有异常。

土壤样品为表层土壤(10~20cm),采用网格化 方法采集(图 1),1个点/km²。样品自然风干后过 20目筛重量大于 500g 待测。样品总数为 169 个, 其中大兴镇 78 个、义城镇 91 个。

土壤样品送国土资源部合肥矿产资源监督监测 中心分析。Cd元素含量的测定采用无火焰原子吸 收光谱法(AAN)测定,检出限为 30×10⁻⁹;Cu、Pb、 Zn元素含量采用等离子光谱法(ICP)测定,Cu 检出 限为 1×10⁻⁶、Pb 检出限为 2×10⁻⁶、Zn 检出限为 2 ×10⁻⁶,测试结果见表 1。

1.2 数据基本统计分析

大兴镇和义城镇土壤重金属元素含量统计特征 见表 2。可见,大兴镇土壤重金属元素的空间异质 性明显,土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的空间异质性极大,分 别从最低的 0.045、18.90、40.90、40.90μg/g,到最 高的 1.478、291.30、526.10、526.10μg/g,最高值分



图 1 研究区土壤采样点分布图 Fig. 1 Distribution of soil sample sites in study area

别是最低值的 32.8、15.4、12.8、9.4倍,平均值分别 为 0.226、39.572、33.869、105.8μg/g,其中,Cd、 Pb、Zn 的变异系数分别为 108.23%、88.51%、 89.19%,显示外来污染影响较大。义城镇土壤 Cd 的空间异质性明显(变异系数较高 51.85%),而 Pb、Cu、Zn 的空间异质性不明显(变异系数均较 低);土壤 Cd 含量最高值是最低值的 8倍,平均值 为 0.145;显示外来污染对 Cd 元素的影响较大。

2 元素环境地球化学基线

本文分别采用标准化方法、统计分析方法确定 合肥地区城镇土壤重金属元素的环境地球化学基 线。

2.1 标准化方法

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,用活性元素与惰性元素的相关 性来判断活性元素的富集情况,并消除粒度及其它 因素的影响。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(Covelli et al., 1997; Colizza et al., 1996;滕彦 国等,2003a;宣昊等, 2005):

 $C_{\rm m} = aC_{\rm N} + b$

其中,C_m表示样品中活性元素(污染元素)的测量浓度,C_N表示样品中惰性元素(标准元素)的测量 浓度,a、b为回归常数。将该式通过95%的统计检验,落在95%置信区间以内的样品代表基线的范

表 1 合肥地区土壤测试结果数据 Table 1 Soil test results data of Hefei area

		Cu	Pb	Zn	Cd		Cu	Pb	Zn	Cd
	样号	$(\mu g/g)$	(µg/g)	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	样号	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$
	084A1	29.80	28.50	69.50	0.14	113D1	63.30	96.70	400.10	0.68
	084B1	29.30	26.40	64.20	0.09	115A1	32.70	34.70	97.90	0.20
	084C1	51.30	63.10	435.20	0.74	115B1	28.40	30.30	70.90	0.14
	084D1	29.20	27.30	75.20	0.13	115C1	32.50	37.10	110.90	0.21
	086A1	67.80	28.20	122.00	0.44	115D1	30.50	28.10	62.40	0.15
	086B1	32.40	28.00	66.50	0.15	116A1	25.10	29.00	51.10	0.11
	086C1	30.50	27.10	62.40	0.10	116B1	24.90	22.80	51.30	0.10
	086D1	36.50	29.90	76.00	0.11	116C1	59.00	291.30	145.10	0.65
	087A1	29.80	24.90	69.30	0.08	116D1	27.00	25.20	54.40	0.12
	087B1	23.00	25.30	47.90	0.11	003A1	25.30	27.10	53.00	0.09
	087C1	30.60	39.60	101.00	0.13	003B1	29.40	28.40	75.20	0.15
	087D1	28.70	23.70	60.00	0.09	003C1	30.00	31.00	63.20	0.06
	099A1	34.80	42.00	76.00	0.11	003D1	29.40	27.90	67.50	0.23
	099B1	28.20	30.90	85.20	0.14	004A1	34.60	29.70	66.10	0.13
	099C1	23.50	25.30	57.70	0.07	004B1	27.30	22.20	56.70	0.12
	099D1	32.80	25.70	83.10	0.17	004C1	58.50	51.80	95.60	0.17
	100A1	45.10	42.60	192.10	0.28	004D1	28.60	28.10	75.10	0.13
	100B1	31.30	36.50	102.00	0.18	006A1	19.00	19.60	43.60	0.09
大	100C1	22.70	42.40	43.00	0.05	006B1	32.50	48.10	214.90	0.30
気镇	100D1	34.90	32.30	93.30	0.12	006C1	33.60	32.40	84.90	0.44
土	101A1	43.80	51.90	98.60	0.19	006D1	23.20	18.90	52.20	0.17
垠	101B1	52.50	66.10	280.50	0.33	007A1	40.90	92.10	265.30	0.47
	101C1	26.40	29.00	79.50	0.19	007B1	48.50	43.80	219.80	0.31
	101D1	35.10	36.40	61.30	0.18	007C1	30.40	37.30	102.20	0.22
	102C1	27.00	21.80	63.20	0.06	007D1	31.30	45.90	149.90	0.31
	102D1	25.90	21.50	60.20	0.11	008A1	31.70	41.00	115.80	0.19
	103C1	23.60	22.00	48.10	0.12	008B1	19.50	20.50	62.60	0.11
	103D1	22.20	24.50	40.90	0.11	008C1	25.80	27.70	66.50	0.17
	111A1	26.20	24.10	58.00	0.08	008D1	33.00	26.70	88.00	0.19
	111B1	46.00	74.60	182.00	0.44	016A1	24.10	23.60	50.40	0.05
	111C1	28.00	36.10	60.20	0.07	016B1	47.40	26.90	81.00	1.36
	111D1	37.70	53.60	115.20	0.13	017A1	24.80	27.20	50.50	0.12
	112A1	27.30	30.40	57.90	0.12	017B1	24.80	27.10	55.90	0.15
	112B1	36.70	39.60	121.50	0.14	018A1	22.80	25.30	51.40	0.13
	112C1	37.60	32.60	89.00	0.17	018B1	37.00	28.80	76.70	0.16
	112D1	28.70	28.10	73.10	0.15	019A1	30.50	29.90	78.40	0.19
	113A1	111.50	132.10	446.70	0.68	019B1	40.90	105.90	526.10	1.48
	113B1	34.70	31.90	75.40	0.16	021A1	29.50	27.30	58.80	0.40
	113C1	36.80	38.80	114.10	0.20	021B1	24.20	24.40	56.10	0.14
	058A1	18.70	21.00	37.70	0.07	077A1	30.80	22.10	64.10	0.15
	058B1	16.40	19.00	36.60	0.07	077B1	35.40	24.80	57.80	0.21
	058C1	20.20	23.00	42.00	0.11	077C1	18.00	17.40	40.60	0.32
	058D1	21.60	24.10	40.80	0.08	077D1	21.10	19.70	44.20	0.39
	059A1	24.50	27.50	69.50	0.21	078A1	23.00	23.10	51.40	0.14
义	059B1	29.10	17.10	55.10	0.12	078C1	20.90	19.40	42.60	0.12
城	059C1	26.40	21.40	58.90	0.07	084A1	22.60	22.70	49.30	0.12
惧 土	059D1	25.20	22.40	58.90	0.15	084B1	25.20	26.60	76.20	0.32
壤	060A1	27.60	26.80	116.20	0.15	084C1	29.60	23.70	54.30	0.12
	060B1	23.60	24.40	44.40	0.09	084D1	21.10	22.80	39.80	0.09
	060C1	23.70	24.70	44.30	0.09	086A1	20.00	20.40	43.40	0.13
	060D1	21.90	16.90	49.00	0.06	086B1	25.20	22.80	55.40	0.14
	062A1	25.40	24.80	69.30	0.15	086C1	23.30	23.90	43.60	0.14
	062B1	27.20	24.10	70.60	0.18	086D1	25.80	23.10	54.70	0.11

117

										绥 太 Ⅰ
	44 H	Cu	Pb	Zn	Cd	1¥ E	Cu	Pb	Zn	Cd
	件亏	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	作亏	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$
	062C1	26.60	26.90	55.90	0.11	087A1	28.50	25.10	79.30	0.14
	062D1	22.50	21.60	50.40	0.11	087B1	27.50	24.10	54.60	0.12
	063A1	28.00	23.20	48.80	0.12	087C1	35.10	46.30	194.80	0.37
	063B1	27.60	26.20	54.70	0.14	087D1	18.20	19.50	45.70	0.05
	063C1	27.30	26.50	51.80	0.15	088A1	21.70	18.10	40.10	0.08
	063D1	29.00	35.10	106.10	0.23	088B1	23.10	20.70	38.70	0.07
	064A1	32.80	28.40	66.80	0.14	088C1	13.20	14.10	50.90	0.14
	064B1	35.50	28.10	73.40	0.19	088D1	10.80	15.10	30.10	0.09
	064C1	24.10	23.80	49.50	0.12	089A1	16.80	16.40	32.90	0.07
	064D1	30.40	25.40	67.40	0.33	089B1	27.60	24.30	73.20	0.21
	065A1	27.70	24.30	58.40	0.12	089C1	9.60	10.40	23.20	0.10
	065C1	37.80	27.90	64.00	0.13	089D1	10.80	12.00	22.00	0.06
	071A1	26.40	26.30	57.20	0.12	090A1	31.50	27.50	62.70	0.26
	071B1	26.30	24.80	58.60	0.12	090B1	24.60	22.90	61.10	0.15
义	071C1	21.80	21.10	45.00	0.11	090C1	25.80	23.60	60.20	0.14
城	071D1	21.60	19.50	36.70	0.10	090D1	22.10	19.80	50.50	0.11
惧 土	072A1	22.40	24.50	54.40	0.22	091A1	16.80	18.20	33.00	0.06
壤	072B1	27.60	23.90	50.80	0.13	091C1	28.10	30.70	52.70	0.14
	072C1	17.60	19.30	31.30	0.22	097A1	25.20	20.90	48.40	0.11
	072D1	29.90	25.00	69.30	0.09	097B1	22.30	21.80	59.30	0.18
	073A1	25.30	21.90	49.30	0.11	097C1	26.40	26.00	53.60	0.10
	073B1	33.20	22.20	88.10	0.15	097D1	24.90	23.70	53.30	0.09
	073C1	27.80	21.60	55.90	0.11	098A1	29.00	22.90	61.00	0.07
	073D1	26.80	22.40	54.70	0.17	102B1	13.90	13.50	36.90	0.34
	074A1	27.20	20.50	58.80	0.18	103A1	18.60	19.50	46.50	0.10
	074B1	23.80	23.90	42.70	0.43	103B1	16.10	16.60	35.50	0.11
	074C1	22.10	21.00	49.30	0.11	103C1	21.60	23.20	69.60	0.22
	074D1	26.90	27.70	49.60	0.10	103D1	10.30	12.10	20.80	0.09
	076A1	26.60	23.00	53.80	0.09	104A1	25.80	25.20	49.90	0.22
	076B1	35.30	30.80	66.80	0.15	104C1	14.70	15.50	30.50	0.10
	076C1	26.00	25.50	57.90	0.15	111A1	25.30	23.50	54.00	0.15
	076D1	31.20	27.00	64.50	0.15					

围,即没有受到人为污染;落在 95%置信线以外则 表明 受 到 了 人 为 污 染 (Windom et al., 1989; Loring, 1991; Rule, 1986; Schropp et al., 1990; Donoghue et al., 1998)。在确定地球化学基线时, 必须将受到人为污染的样品剔除。

还须将受到八为将来的样面刻除。
然后通过统计分析及数据处理可
获得回归参数的 a、b 的值,根据研究
区惰性元素的平均含量,就可以求得 _
活性元素的平均预测值 B,即: -

 $B_{\rm mN} = a\overline{C}_N + b$

其中, B_{mN} 表示元素 m 的基线, \overline{C}_N 表示研究区标准元素的平均含量。

标准化的核心问题之一就是标准 因子(元素)的选择,标准元素的选择 必须是一种或多种主要微量元素携带 者并且能够反映沉积物或其它环境样 品粒度的变化(滕彦国等,2003a)。能够代表粒度变 化的元素并不广泛,但主要取决于研究地区及与人 类活动有关的废弃物。选择标准元素的原则还要根 据研究区的地质特征和人类开发状况以及环境特点 (污染类型)来进行,因此,对研究区基本的地质调

表 2 土壤重金属元素含量数据统计特征

Table 2	Statistical	characteristics	of	heavy	metals	concentrations	in	soil	
---------	-------------	-----------------	----	-------	--------	----------------	----	------	--

					-		
城镇	元素	最小值	最大值	中位数	平均值	标准差	变异系数(%)
	Cu	19.00	111.50	30.45	33.87	13.26	39.16
<u>т</u> ж	\mathbf{Pb}	18.90	291.30	29.00	39.57	35.03	88.51
人兴	Zn	40.90	526.10	75.15	105.80	94.40	89.19
	Cd	0.045	1.478	0.146	0.226	0.245	108.23
	Cu	9.6	37.8	25.2	24.335	5.77	23.71
44.16	\mathbf{Pb}	10.4	46.3	23.1	22.771	4.909	21.56
义城	Zn	20.8	194.8	53.3	54.7	21.43	39.17
	Cd	0.054	0.432	0.122	0.145	0.075	51.85

注:元素含量单位均为 μg/g。



图 2 土壤元素与 Fe 的相关关系 Fig. 2 Correlations between soil heavy metals and Fe

查和环境调查是必要的(Covelli et al., 1997)。Al 是铝硅酸盐矿物最重要的组成之一,因此常被用于 代表粒度变化的标准(Bruland et al., 1974; Hirst, 1962; Din, 1992)。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,对于非 结晶岩而言,选用 Li 标准等于或略好于 Al 标准;在 人类活动引起的金属输入量较自然来源低时,Fe 也 常作为标准(Trefry et al., 1976; Sinex et al., 1981)。在评价 Cr 的人为污染时可以采用 Y 作 为标准化元素;其它元素如 Cs、Eu、Rb、Sc、Sm 和 Th 等也可以作为标准化因子(元素)(Prokisch et al., 2000)。

结合合肥地区的实际情况来看,大兴镇是工 业城镇,但主要是化工、造纸、水泥等企业,同时其 排放也以南淝河为主;而义城镇以农副产品加工、 畜禽养殖、生态园林为主;可见合肥地区的表层土 壤应很少有外源 Fe 的输入。因此,本文的标准化 元素选择 Fe 元素。根据合肥地区城镇表层土壤各 元素与 Fe 的相关关系(图 2),将 95%置信区间以外 的样品剔除,利用剩余样品(95%置信线以内的样 品)作为基线样品,Cd、Pb、Cu、Zn 的基线样品数分 别为 134、151、150、148。根据基线模型即可以确定 出土壤中有关元素的环境地球化学基线(表 3)。

表 3 土壤元素环境地球化学基线标准化模型 及各元素基线(μg/g)

Table 3	Enviro	nmental	l geoch	iemical	baseline	standard	ized
models	of soil	heavy r	netals	and the	eir baseli	nes(µg/g)

元素	基线值	预测值	回归方程	R	\mathbb{R}^2
Cu	26.630	28.736	Cu=6.529+5.068Fe	0.616	0.379
Pb	25.830	30.525	Pb=3.220+6.232Fe	0.328	0.108
Zn	59.719	78.296	Zn = -50.889 + 29.483Fe	0.559	0.312
Cd	0.171	0.183	Cd=0.008+0.040Fe	0.298	0.089



图 3 土壤元素浓度与相对累积频率关系 Fig. 3 Correlations between concentrations of soil heavy metals and relative cumulative frequencies

2.2 统计分析方法

本文采用相对累积频率分析的统计分析方法来 确定合肥地区城镇土壤元素的环境地球化学基线。 Lepeltier 提出了相对累积总量分析(Bauer et al., 1995),其基本观点是元素的浓度值呈对数正态分 布,在相对累积频率与元素浓度的双对数分布图中, 分布曲线的拐点处元素的浓度值通常就是该元素背 景与异常的分界线,在小于分界点的元素浓度数据 的平均值加2倍标准方差的控制线,通常就是元素 的背景值范围。Bauer 等(1995)提出了相对累积频 率分析方法,该方法与 Lepeltier 不同的是采用了正 常的十进制坐标,而累积频率一元素浓度的分布曲 线可能有两个拐点,值较低的点可能代表了元素浓 度的上限(基线范围),其中值即可以作为基线值;值 较高的点可能代表了异常的下限(人类活动影响的 部分);而二者之间的部分可能与人类活动有关,也可能无关(Matschullat et al., 2000)。

合肥地区城镇土壤中 Cu、Pb、Zn、Cd 元素的相 对累积频率曲线散点图见图 3,采用相对累积频率 方法确定的元素环境地球化学基线值见表 4。这 4 种元素的相对累积频率可以分为三部分,一是相对 累积频率小于 75%的部分,该部分代表了样品的基 表4 基于相对累积频率的土壤元素环境

地球化学基线(μg/g)

Table 4 Environmental geochemical baselines $(\mu g/g)$ of soil heavy metals based on relative cumulative frequency

	-					
元素	第一	拐点	第二	拐点	基线值	平均值
Cu	40.90	92.90	59.00	98.22	26.600	30.363
Pb	42.60	91.12	66.10	96.45	25.805	34.447
Zn	89.00	83.43	122.00	92.31	56.286	87.965
Cd	0.282	86.98	0.471	96.45	0.133	0.215



图 4 合肥地区土壤中重金属元素含量与等值线面积关系 Fig. 4 Correlations between soil heavy metals concentrations and isoline proportions in Hefei area

线浓度范围,取其中值作为基线值;二是相对累积频 率大于 75%而小于 90%的部分,该部分既可能遭到 人为污染,也可能没有人为污染;另一部分是相对累 积频率大于 90%的部分,该部分代表的是受到人为 扰动的元素的浓度。

2.3 元素基线值

采用 2 种方法确定的合肥地区城镇土壤重金属 的环境地球化学基线见表 5。可见,标准化方法和 统计分析方法确定的 Cu、Pb、Zn、Cd 元素环境地球 化学基线值非常一致,同时反映出这 2 种方法用于 确定土壤元素环境地球化学基线均是可行的。本文 取 2 种方法的均值为合肥地区城镇土壤重金属的环 境地球化学基线,即 Cu26.615(μ g/g)、Pb25.818 (μ g/g)、Zn58.003(μ g/g)、Cd0.152(μ g/g)。

表 5 合肥地区城镇土壤重金属元素环境 地球化学基线值(μg/g)

Table 5 Environmental geochemical baseline values(µg/g) of soil heavy metals in Hefei area

	Cu	$Pb(\mu g/g)$	$Zn(\mu g/g)$	$Cd(\mu g/g)$
标准化方法	26.630	25.830	59.719	0.171
统计分析方法	26.600	25.805	56.286	0.133
基线值(均值)	26.615	25.818	58.003	0.152

3 背景值、基线值、异常下限值对比

为分析并检验计算得到的环境地球化学基线 值,本文将基线值与背景值、异常下限值进行对比。

合肥地区土壤重金属元素背景值直接采用安徽 省地质调查院的工作成果[●],数据见表 6。

表 6 合肥地区环境地球化学基线值、背景值及异常下限值

Table 6 Environmental geochemical baseline values, background values and threshold

values of soil heavy metals in Hefei area

	$Cu(\mu g/g)$	$Pb(\mu g/g)$	$Zn(\mu g/g)$	$Cd(\mu g/g)$
基线值	26.615	25.818	58.003	0.152
背景值	25	25	52	0.090
异常下限值	29	88	250	0.445
含量—面积 分段拟合 方程	y = -0.9202x + 3.0849 y = -4.7492x + 8.684	y = -2.9992x + 6.0231 y = -14.443x + 28.191	y = -1.6386x + 4.6555 y = -6.9413x + 17.244	y = -1.3117x + 0.3916 y = -4.205x - 0.6347

对于元素地球化学异常下限值的确定,传统方 法一般是以平均值与2倍标准离差之和作为元素的 地球化学异常下限值(施俊法等,2000;李建东等, 2006),但是该方法严格要求地球化学数据具正态分 布,同时其地球化学意义不明确。已有研究显示(谢 和平等,1997;Herzfeld,1993;成秋明,2000),地球 化学数据或景观很可能是一个具有低维吸引子的混 沌系统,元素的地球化学背景值和异常具有各自独 立的幂指数关系,导致了一种多重分形分布,因而可 以利用元素的分形分布求其异常下限值。分形分布 的特点要求,大于等于某一尺度的数目或和数与物 体大小之间存在幂函数关系(於崇文,1994; Bolviken et al.,1992; Allegre et al.,1995),即:

 $N(r) = Cr^{-D}r > 0$

式中,r 表示特征尺度;C>0,为比例常数;D>0,为 分维数;N(r)=N(>=r)表示尺度大于等于r的数 目或和数。为了求出分形模型中的分维数 D,将观 测数据[$(N(r1), (N(r2), ..., (N(r_n))和(r_1, r_2, ... r_n,)$]绘制在双对数坐标系上,如果其散点大致 分布在一条直线上,其分维数 D便可以利用直线的 斜率求出,即 D 为该直线的斜率。如果其散点大致 分布在两条直线上,则采用分段拟合的方法,在两个 区间用最小二乘法进行回归并用最优化方法确定分 界点。

具体方法是:找出合适的分界点 r_{ai},使各区间 的直线与原始数据之间的剩余平方和 E_i(i=1,2) 在两个区间的总和

 $E = E_1 + E_2 = \sum_{i=1}^{a^i} [\lg N(r_i) + D_1 \lg r_i - \lg C_1]^2 + \sum_{i=a^i+1}^{a} [\lg N(r_i) + D_2 \lg r_i - \lg C_2]^2$

为最小,其中 r_{ai}是分界点,D₁和 D₂分别为相应区间 的斜率,即分维数。所获得的分界点的地球化学意 义可以看成是元素含量在空间上至少存在两个层次 的分布,即小于分界点 r_{ai}对应的值为元素含量的背 景分布,大于分界点 r_{ai}对应的值为元素含量的异常 分布,rai对应的值为元素含量分布的异常下限值。

本文采用的是地球化学异常的含量一面积分形 分布算法(Chen et al., 1994; 李随民等, 2005),重 金属元素含量与等值线面积关系见图 4,确定的 Cu、Pb、Zn、Cd元素的分段拟合方程及异常下限值 见表 6。对比可见,合肥地区城镇土壤重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cd的环境地球化学基线值均高于其背 景值,同时又低于其异常下限值,完全符合环境地球 化学基线值的定义及其实际意义。

4 结论

(1)采用标准化方法和统计分析方法计算了合 肥地区城镇表层土壤重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cd 的 环境地球化学基线值,两种方法的结果非常一致,均 可以很好地用于确定土壤元素环境地球化学基线, 其中标准化方法需要注意标准因子(元素)的选择。

(2)对比显示,获得的合肥地区城镇土壤重金属 元素 Cu、Pb、Zn、Cd 的环境地球化学基线值均高于 其背景值,同时又低于其异常下限值,完全符合环境 地球化学基线值的定义及其实际意义,可以很好地 用于土壤元素环境地球化学评价。

(3)本文确定的合肥地区城镇表层土壤重金属 元素 Cu、Pb、Zn、Cd 的环境地球化学基线值分别
为: Cu (26.615µg/g)、Pb (25.818µg/g)、Zn
(58.003µg/g)、Cd(0.152µg/g)。

致谢:本文的研究得到了安徽省地质矿产勘查 局徐小磊教授、安徽省地质调查院赵和苍教授的大 力支持,在此表示衷心的感谢。

注释 / Note

●安徽省地质调查院.2007.合肥市江淮分水岭地区区域生态地球化 学评价报告.内部资料.

参考文献 / References

陈明,李金春.2007.化探背景与异常识别的问题与对策.地质与勘 探,35(2):25~29.

2010 年

- 成杭新,沈夏初,严光生.1998.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.见:王艳君.主编.第30届国 际地质大会论文集——地球化学.北京:地质出版社,57~75.
- 成秋明.2000.多重分形理论与地球化学元素分布规律.地球科学,25 (3):311~318.
- 李建东,龚庆杰,窦金龙,李晓剑.2006.分形理论在勘查地球化学中 的应用.中国矿业,15(11):91~94..
- 李随民,姚书振.2005.基于 MAPGIS 的分形方法确定化探异常.地 球学报,26(2):187~190.
- 施俊法,向运川,王春宁.2000.区域地球化学异常空间分形结构及其 意义.矿物学报,20(1):68~72.
- 滕彦国,倪师军,庹先国,张成江. 2003a. 应用标准化方法评价攀枝 花地区表层土壤的重金属污染.土壤学报,40(3):374~379.
- 滕彦国,度先国,倪师军,张成江,马玉孝. 2003b. 地球化学基线的 确定方法研究——以攀枝花地区为例. 成都理工大学学报(自 然科学版),30(4):422~428.
- 王艳君.1998.第30届国际地质大会论文集——地球化学.北京:地 质出版社,55~56.
- 夏增禄.1998.土壤环境容量及其应用.北京:气象出版社,1~188.
- 夏增禄.1986.土壤环境容量研究.北京:气象出版社,1~217.
- 谢和平,王金安.1997.岩石节理(断裂)表面多重分形性质,非线性科 学的理论、方法和应用.北京:科学出版社.
- 宣昊,滕彦国,倪师军,王金生,张成江. 2005. 基于地球化学基线的 土壤重金属污染潜在生态风险评价. 矿物岩石,23(4):69~ 72.
- 於崇文.1994.地球化学系统复杂性的探索.地球科学,19(3):283~286.
- 中国科学院地球化学研究所.1998.高等地球化学.北京:科学出版 社,16~50.
- Allegre C J, Lewin E. 1995. Scaling laws and geochemical distribution. Earth and Planetary Science Letter, 13(2): 1~ 13.
- Bauer I, Bor J. 1995. Lithogene, geonene and anthropogene Schwermetallg-ehalte von Lobboden an den Beispielen Von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg and Cd. Main. Geo. Mit. .24(1): 47~70.
- Bolviken B, Stoke P R, Feder J, Jossang T. 1992. The fractal nature geochemical landscapes. Geochemical Exporation, 43: $91 \sim 109$.
- Bruland K W, Bertine K, Koide M. 1974. History of metal pollution in Southern California coastal zone. Environ. Sci. Technol., 8: 425~ 432.
- Cheng Qiuming, Afterberg F P, Ballantyne S B. 1994. The separation of geochemical anomalies from background by fractal methods. Journal of Geochemical Exploration, 5(1): $109 \sim 130$.
- Chukwuma C S. 1996. Evaluating baseline data for trace elements, pH, organic matter content, and density in agriculture soils in Nigeria. Water Air and Soil Pollution, 86: $13 \sim 34$.
- Colizza E, Fontolan G, Brambati A. 1996. Impact of a coastal disposal site for inert wastes on the physical marine environment, Barcola-Bovedo, Trieste, Italy. Environmental Geology, 27(2): 270~ 285.
- Covelli S, Fontolan G. 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. Environmental Geology, 30(1~2): 34~ 45.
- Darmley A G, Plant J A. 1997. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. J. Geochemical Exploration, 60 (1): $1 \sim 5$.

- Davies B E. 1997. Heavy metal contaminated soils in an old industrial area of Wales, Great Britain: source identification through statistical data interpretation. Water Air and Soil pollution, $94(1\sim2)$: $85\sim$ 98.
- Din T B. 1992. Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine a coastal sediments of Straits of Melake. Mar. Pollut. Bull., 24(4): 484~ 491.
- Donoghue J F, Ragland P C, Chen Z Q. 1998. Standardization of metal concentrations in sediments using regression residuals: an example from a large lake in Florida, USA. Environmental Geology, 36(1/2): 65~76.
- Herzfeld U C. 1993. A method for seafloor classification using directional variogram, demonstrated for data from the western flank of the Mid-Atlantic Ridge. Mathematical Geology, 25 (7): 901~ 924.
- Hirst D M. 1962. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria-Ⅱ. Geochim. Cosmochim. Acta, 23(1): 1147~ 1187.
- Loring D H. 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. ICES J. Mar. Sci. , 48(3): $101 \sim 115$.
- Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C. 2000. Geochemical background ——can we calculate it. Environmental Geology, 39(9): 990~ 1000.
- Miko S, Durn G, Prohic E. 1999. Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions. J. Geochemical Exploration, 66(2): 173~ 182.
- Prokisch J, Kovacs B, Palencsav A J. 2000. Yttium Normalization: a new tool for detection of chromium contamination in soil samples. Environmental Geochemistry and Health, 22(4): 317 ~ 323.
- Reimann C, Filzmoser P. 2000. Normal and Lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Environmental Geology, 39(9): 1001~ 1014.
- Rule J P. 1986. Assessment of trace element geochemistry of Hampotn Roads Harbor and lower Chespeake Bay area scdiments. Environ. Geol. Water Sci., 8(4): 209~ 219.
- Salminen R, Tarvainen T. 1997. The problem of defining geochemical baselines: A case study of selected elements and geological materials in Finland. J. Geochemical Exploration, 60 (1): 91~98.
- Salminen R, Gregorauskiene V. 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surfical materials in areas differing in basic geology. Applied Geochemistry, 15(3): 647~ 653.
- Schropp S J, Lewis F G, Windom H L. 1990. Interpretation of metal concentrations is estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. Estuarine, 13(6): $227 \sim 235$.
- Selinus O S, Esbensen K. 1995. Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. Geochemical Expolration, 55(1): 55~ 66.
- Siegel F R. 1995. Environmental geochemistry in development planning:an example from the nile dalta, Egypt. Geochemical Exploration, 55(2): 265~ 173.
- Sinex S A, Wright D A. 1981. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chespeake Bay. Mar. Pollut. Bull., 19

(2): 425∼ 431.

- Trefry J H, Presley B J. 1976. Heavy metals in sediments from San Antonio Bay and the northwest Gulf of Mexico. Environmental Geology, 1(2): 282~ 294.
- Vivo B D, Boni M, Marcello A. 1997. Baseline geochemical mapping of Sardinia (Italy). J. Geochemical Exploration, 60

(1): 77∼ 90.

Windom H L, Schropp S J, Calder F D. 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. Environ. Sci. Technol., 23(3): $314 \sim 320$.

Environmental Geochemical Baseline of Soil Metallic Elements in Typical Towns: A Case of Hefei Area

YUAN Feng¹⁾, ZHANG Yinghui^{1,2)}, ZHOU Taofa¹⁾, LI Xiangling¹⁾, ZHANG Xin¹⁾,

LI Xiaohui¹⁾, CHEN Xingren³⁾, CHEN Yongning³⁾, CHEN Furong³⁾, JIA Shijun³⁾

1) School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009;

2) Hefei Sikang Environmental Scientific and Technological Consulting Company Ltd., Hefei, 230001;

3) Anhui Institute of Geological Survey, Hefei, 230009

Abstract: It is of great significance to study the environmental geochemical baseline which supplies a standard to compare and distinguish the environmental disturbance caused by human events or natural events. This paper studied the environmental geochemical baselines of soil metal elements in the typical towns in Hefei area. The results by standard method are similar to those by statistic method, indicating that these two methods can also be used to determine the environmental geochemical baselines of soil metallic elements. The baseline values are Cu 26. $615\mu g/g$, Pb 5. $818\mu g/g$, Zn 58. $003\mu g/g$ and Cd 0. $152\mu g/g$. The baseline values of soil metal elements in Hefei area are higher than the background values, and lower than the lower limit values of abnormity. The baseline values suit the definition of environmental geochemical baseline, and can be used for the soil environmental geochemical evaluation.

Key words: soil; environmental geochemical baseline; metal element; Hefei

内蒙古达茂旗黑脑包腮林忽洞群中发现宏体化石

章雨旭1),柳建勇2)

1) 中国地质科学院地质研究所,北京,100037;2) 包钢集团公司白云鄂博铁矿,内蒙古包头,014080

2009年9月7日,笔者等一行5人(另三位为朱祥坤研 究员、房楠硕士和孙剑硕士)在内蒙古达尔罕茂明安联合旗 黑脑包腮林忽洞露头区(白云鄂博矿区南东约25km)进行野 外地质调查时获得化石标本一块,上有两个宏体化石,经古 生物学专家——中国地质科学院地质研究所田树刚研究员、 王思恩研究员、尹崇玉研究员、高林志研究员和中国地质调 查局天津地质矿产研究所牛绍武研究员——初步辨认,可能 一为腹足类,另一为海绵(图版1),时代应当不早于晚寒武 世。

这一发现具有相当重要的地层学意义。

腮林忽洞群,原称腮林忽洞组,由内蒙古地质矿产局第 一区域地质调查队 1971 年建立,在1:20 万区域地质图● 上标为什那干群,时代定为震旦系(当时的震旦纪从 18 亿年 直至 6 亿年),与之相接的白云鄂博群则定为寒武系至奥陶 系。但两套地层一直缺少宏体化石,时代存在多种认识,较 多的学者据在白云鄂博矿床取得的同位素年龄认为白云鄂 博群是中元古代。

乔秀夫等(1997)将腮林忽洞组更名为腮林忽洞群,并将 之细分为腮一组、腮二组、……、腮五组,并认为其与白云鄂 博群的下部相当。

乔秀夫等(1997)在腮林忽洞群中发现若干微古植物化 石,与孙淑芬等(1992)在白云鄂博群尖山组中发现的微古植 物相当,并在岩石薄片中发现三叶虫碎片,认为腮林忽洞群 和白云鄂博群均是寒武系一奥陶系。

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号 49772093、40272049))和包钢(集团)公司合作开发项目的成果。