

文章编号: 1000-2642(2007)03-0115-06

贵阳市表层土壤中镍的基线及污染研究^①王 济¹, 王世杰², 欧阳自远²

1. 贵州师范大学 地理与生物科学学院, 贵州 贵阳 550001;

2. 中国科学院 地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550001

摘要: 以贵州省贵阳市 8 046 km² 为研究区域, 将土壤中镍的空间分布规律与环境地球化学机理研究相结合, 建立镍的区域土壤环境地球化学基线, 并进行污染分析。通过对 332 个样品的分析, 得到以下结论: 贵阳市表层土壤中镍的基线值为 17.0 mg/kg, 大于 57.0 mg/kg 的样品可能遭受人为污染。地质累积指数分析结果显示贵阳市 19.2% 的表层土壤未受镍的污染, 63.7% 的表层土壤在无污染到中度污染之间, 16.8% 的中度污染, 只有 0.3% 的表层土壤介于中度污染到强污染之间。污染程度指数分析则显示贵阳市 64% 的表层土壤未受到镍的污染, 镍的污染程度最大为 1.56, 总污染程度小于 0, 即总体未受到污染。

关键词: 镍; 基线; 污染; 贵阳; 土壤**中图分类号:** X142**文献标识码:** A

环境地球化学基线(Environmental geochemical baseline)一词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项目(IGCP360)中, 在国际地球化学填图计划中, 环境地球化学基线的定义为地球表层物质中化学物质(元素)浓度的自然变化^[1]。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: 地球化学基线是某一地区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极限^[2]。基线与取样时间、取样地点、取样方法、测试方法、分析技术等有关^[3]。地球化学基线研究在各国受到了普遍重视, 并开展了一系列研究^[4], 较有代表性的是欧洲的环境地球化学基线填图。为配合全球地球化学研究, 我国于 1992 年启动了“中国环境地球化学监控网络和全国动态地球化学填图”项目, 此后, 在国土资源大调查中开展了“成都平原多目标地球化学调查”项目^[5]。

本文选择镍(Ni)作为研究对象。镍是某些高等植物的必须营养元素, 但是在过量的情况下, 镍也是一种有毒的化学物质。土壤中镍的浓度及其空间变化主要是受成土母质的影响^[6-8]。土壤中的镍污染来源于工业污染和矿山开采^[9]。本文以贵州省贵阳市为研究区域, 将土壤中镍的空间分布规律与环境地球化学机理研究相结合, 建立区域土壤环境地球化学基线, 选用合适的指标判识自然作用过程与人类活动过程对土壤环境的影响。

1 研究区域概况

研究区域选择位于云贵高原东斜坡地带的贵阳市, 地处东经 106°07′至 107°17′, 北纬 26°11′至 27°22′之间, 属东部平原向西部高原过渡地带, 地形地貌多样, 平均海拔 1 240 m, 具有亚热带湿润温和型气候的特点。冬无严寒、夏无酷暑、雨量充沛、无霜期长。年均气温 15℃, 年均降水量 1 197 mm, 年日照 1 278 h 左右, 年相对湿度 76.9%, 无霜期 270 d 左右。

全市土地总面积 8 046 km², 按行政区划分为城区(云岩、南明、小河)(158 km², 占 1.97%)、郊区(花

① 收稿日期: 2006-09-20

基金项目: 贵州省自然科学基金资助项目(黔教科 2004111)。

作者简介: 王 济(1975-), 男, 贵州贵阳人, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 主要从事土壤重金属污染、喀斯特环境的研究。

溪、白云、乌当)(2 248 km², 占 27.99%)、清镇市(1 492 km², 占 18.58%)、修文县(1 071 km², 占 13.33%)、开阳县(2 026 km², 占 25.22%)、息烽县(1 051 km², 占 12.91%); 按土地利用类型则分为耕地(2 890 km², 占 35.91%)、林地(2 663 km², 占 33.09%)、牧草地(289 km², 占 3.59%)、水面(152 km², 占 1.89%)、园地(56 km², 占 0.70%)、建设用地(482 km², 占 6.00%)、未利用地(1 514 km², 占 18.82%)。

贵阳市自震旦纪到中三叠世, 长期处于海相环境, 连续沉积了上万米厚的沉积岩, 其中碳酸盐岩层累计厚度可达 8 500 m。晚三叠世中期以后, 燕山运动使贵阳全面隆升成陆, 从此结束了海相地层的发育历史。全市可统计的土壤总面积 80.30 万 hm², 有黄壤、黄棕壤、石灰土、石质土、粗骨土、紫色土、沼泽土、水稻土、山地草甸土 9 个土类。

2 试验方法

由于采样面积较大, 地势不平坦, 土壤不够均匀, 故对每一个采样点均采用蛇形采样布点法。采样土层为 5~15 cm 的表土层。样品除去石块、残根等杂物, 磨碎过筛备用。共取土样 332 个。取样点分布于贵阳市 50 个乡镇 332 个村, 其中取样乡镇占全市乡镇比例的 60.24%, 取样村占全市村的比例为 25.82%。样品采集点分布见图 1。样品中土壤中镍的测定用火焰原子吸收分光光度法^[10]。

3 结果与讨论

3.1 贵阳市表层土壤中镍含量的统计学分析

贵阳市表层土壤中镍含量值大小情况见图 2, 不同含量区间频数统计于图 3。各县(市)、区的极值、均值及方差等统计数据见表 1。贵阳市表层土壤中镍的平均含量为 38.3 mg/kg, 标准差为 14.9 mg/kg, 最大值为 102 mg/kg, 出现在修文县六广镇沙坡村。95.8% 的样品测量值 ≤ 70.0 mg/kg, 频数最高区间是 20~40 mg/kg 段, 为偏态分布。从地理分布来看, 除东北部(花梨—毛云)、南部(湖潮—党武—马林)、西北部(六广—九庄—一流长)和西部(新店)等地镍的含量处于贵阳市中等水平外, 其余区域含量均偏低。按行政区域则清镇市的均值最大, 为 46.5 mg/kg, 其余地区均小于 40.0 mg/kg, 乌当区最小, 为 28.0 mg/kg。世界正常土壤中的镍含量一般为 5~500 mg/kg^[8], 贵阳市表层土壤中镍含量处于偏低的水平。

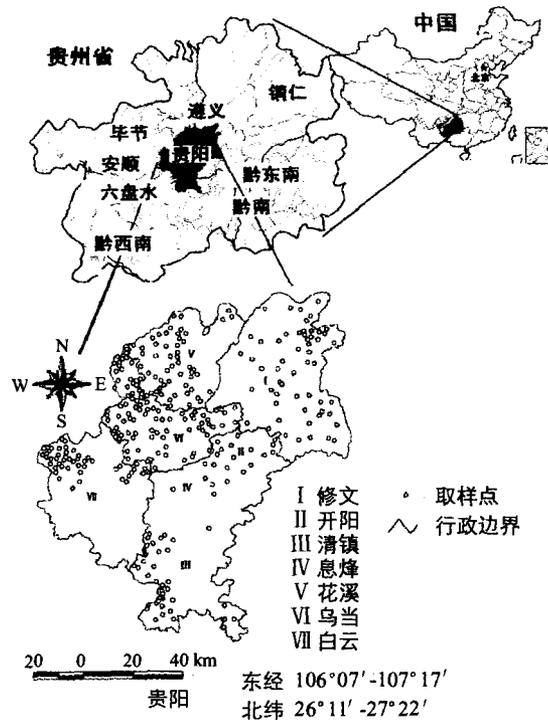


图 1 样品采集点分布图
Fig. 1 The Distribution of Sampling Sites in Guiyang, Guizhou

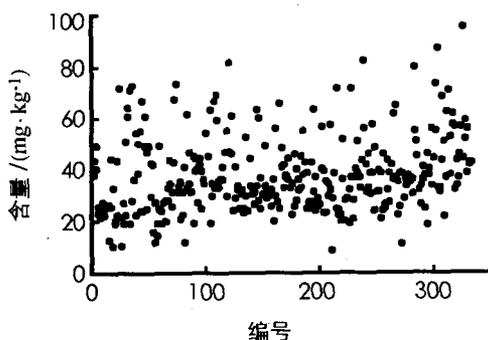


图 2 贵阳市表层土壤类金属元素镍的含量
Fig. 2 The Contents of Ni in the Surface soil of Guiyang

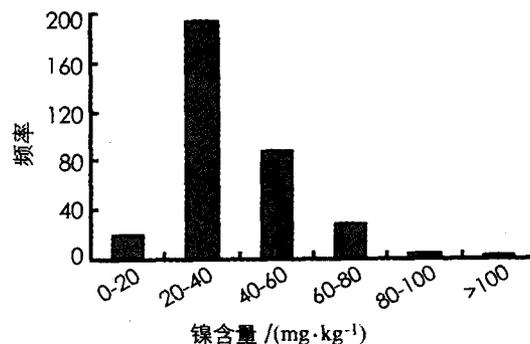


图 3 贵阳市表层土壤镍含量分布频率直方图
Fig. 3 The Frequency Distribution of Ni in the Surface Soil of Guiyang

表1 贵阳市表层土壤镍含量统计分析结果

Table 1 The Statistic Data of Ni in the Surface Soil of Guiyang, Guizhou

| | 样本数 /个 | 最小值 $\times 10^{-6}$ | 最大值 $\times 10^{-6}$ | 均 值 $\times 10^{-6}$ | 方差 | 标准差 | 变异系数 |
|-----|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|------|------|
| 贵阳市 | 332 | 9.2 | 102 | 38.3 | 222.3 | 14.9 | 0.39 |
| 花溪区 | 47 | 10.3 | 72.7 | 36.0 | 303.4 | 17.4 | 0.48 |
| 乌当区 | 17 | 12.5 | 49.4 | 28.0 | 133.5 | 11.6 | 0.41 |
| 白云区 | 5 | 26.0 | 43.5 | 33.3 | 45.1 | 6.7 | 0.20 |
| 开阳县 | 57 | 9.2 | 71.5 | 35.0 | 132.2 | 11.5 | 0.33 |
| 息烽县 | 60 | 11.2 | 82.0 | 38.3 | 183.3 | 13.5 | 0.35 |
| 修文县 | 96 | 12.2 | 102 | 39.3 | 224.8 | 15.0 | 0.38 |
| 清镇市 | 50 | 18.6 | 95.0 | 46.5 | 237.9 | 15.4 | 0.33 |

3.2 贵阳市表层土壤中镍基线的确定

3.2.1 用相对累积总量分析的方法确定基线值

元素的浓度值呈对数正态分布, 在相对累积密度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 倍标准差的控制线, 通常是元素的背景值范围^[11].

贵阳市土壤镍元素浓度与相对累积密度的双对数分布曲线见图 4. 图中拐点值(如图黑点所示)对应的元素浓度值为 27.6 mg/kg, 那么镍元素背景与异常的分界值就为 27.6 mg/kg. 在小于分界点的元素浓度数据的平均值 22.4 mg/kg 加 2 倍标准差 4.3 mg/kg 的控制线, 18.1~26.7 mg/kg 是贵阳市表层土壤中镍元素的基线值范围.

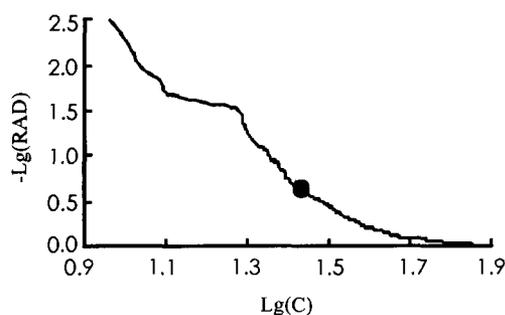


图4 贵阳市土壤镍元素浓度与相对累积密度的双对数分布曲线

Fig. 4 The Logarithm of the Concentrations of Ni and the Logarithmic Curve of Relatively

Accumulative Density(RAD) in Surface Soil of Guiyang

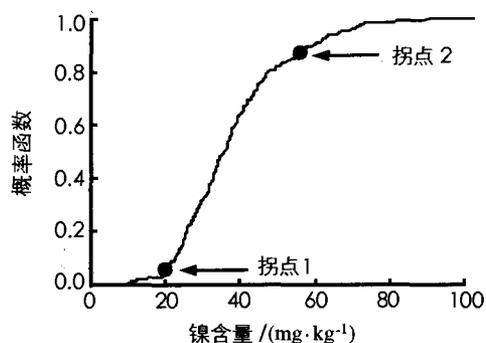


图5 贵阳市表层土壤镍元素含量概率函数

Fig. 5 The Probability Function of the Concentrations of Ni in Surface soil of Guiyang

3.2.2 用相对累积频率分析的方法确定基线值

这种方法采用正常的十进制坐标, 而累积频率——元素浓度的分布曲线可能有两个拐点, 值较低的点代表元素浓度的上限(基线范围), 小于样品元素浓度的平均值或中值即可以为基线值; 较高点则代表异常的下限(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. 若分布曲线近似呈直线, 则所测样品的浓度可能本身就代表了背景范围(基线)^[12-15].

如图 5, 贵阳市表层土壤镍元素浓度与相对累积密度分布曲线存在 2 个拐点, 拐点 1 为 27.8 mg/kg、拐点 2 为 57.0 mg/kg. 对照上段确定的基线值范围, 拐点 1 代表元素浓度的上限(基线范围), 小于样品元素浓度的平均值 17.0 mg/kg 或中值 19.5 mg/kg 可以为基线值; 拐点 2 可能代表异常的下限(人类活动影

响的部分)。

综合以上 2 种方法的计算结果,我们以 17.0 mg/kg 作为贵阳市表层土壤镍元素的基线值,背景与异常的分界值就为 27.6 mg/kg,镍含量大于 57.0 mg/kg 的表层土壤可能与人类活动有关。

3.3 镍的地质累积指数分析

地质累积指数(Geoaccumulation Index)通常称为 Muller 指数^[16,17],是 20 世纪 60 年代晚期在欧洲发展起来的广泛用于研究沉积物中重金属污染程度的定量指标^[17],其表达式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 \cdot BE_n} \right] \quad (1)$$

式中: C_n 表示样品中元素 n 的浓度, BE_n 表示基线浓度, 1.5 为修正指数,通常用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响。

地质累积指数可分为几个级别,如 Forstner 等分为 7 个级别^[18],而 Anon 则分为 5 个级别^[19],不同的级别分别代表不同的重金属污染程度。

表 2 地质累积指数不同级别代表的重金属污染程度

Table 2 The Pollution Degrees of Heavy Metals Indicated by Different Classes of Igeo

| I_{geo} | 级别 | 污染程度 | I_{geo} | 级别 | 污染程度 |
|-----------|----|------------------|-----------|----|------------|
| | | Forstner 等(1990) | | | Anon(1994) |
| <0 | 1 | 无污染 | <0 | 1 | 无污染或轻度污染 |
| 0-1 | 2 | 无污染到中度污染 | 0-1 | 2 | 中度污染 |
| 1-2 | 3 | 中度污染 | 1-3 | 3 | 中度污染或强污染 |
| 2-3 | 4 | 中度污染到强污染 | 3-5 | 4 | 强污染 |
| 3-4 | 5 | 强污染 | >5 | 5 | 极强污染 |
| 4-5 | 6 | 强污染到极强污染 | | | |
| >5 | 7 | 极强污染 | | | |

在贵阳市表层土壤中,按 F 分级 19.2% 的表层土壤未受重金属元素镍的污染,63.7% 的表层土壤在无污染到中度污染之间,16.8% 的中度污染,只有 0.3% 的表层土壤介于中度污染到强污染之间;按照无污染土壤所占比例的大小:白云区<清镇市<息烽县<修文县<开阳县<花溪区<乌当区。具体分布情况见图 6。

按 A 分级,贵阳市的表层土壤中重金属污染元素镍的污染情况为 19.2% 无污染或轻度污染,63.7% 的表层土壤中度污染,1.74% 的表层土壤介于中度污染到强污染之间。在本例中显然 A 分级没有 F 分级合理。

3.4 贵阳市表层土壤中镍的污染程度分析

污染程度(Contamination Degree, CD)是评价重金属污染最直观且常用的参数之一,该参数表示的是被检测重金属的超标情况,可表示如下^[20,21]:

$$CD = \frac{C_i}{C_A} - 1 \quad (2)$$

式中: C_i 表示的是镍元素第 i 个样品的分析值(样品中镍的浓度), C_A 表示环境中镍元素浓度的允许上限,一般为土壤环境质量标准。本文在计算重金属污染程度时, C_A 值取的是国家土壤环境质量一级标准(自然背景)40 mg/kg^[22]。计算结果见图 7。

由计算结果可知,贵阳市表层土壤中重金属镍的污染程度最大为 1.56,64% 的表层土壤未受到重金属元素

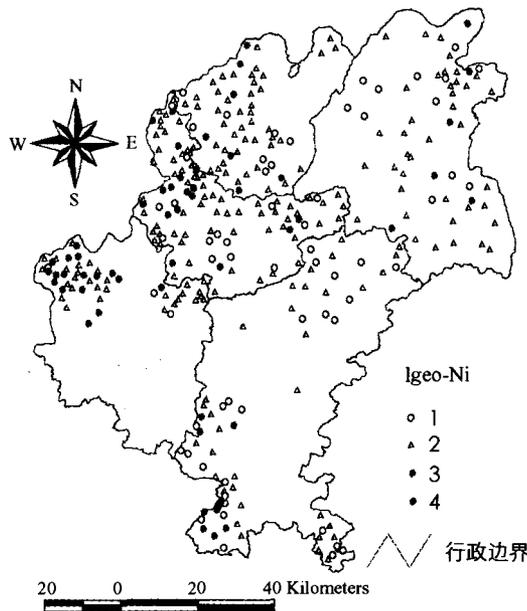


图 6 贵阳市表层土壤中镍的地质累积指数 I_{geo} 分布图
Fig. 6 The Distribution of I_{geo} for Ni in Topsoil of Guiyang

镍的污染, 26.4%的表层土壤受到轻微污染. 总污染程度小于0, 即未受到污染.

地质累积指数是用本文所得的基线值计算得出, 而污染程度则是按照国家颁布的自然土壤的环境背景值计算而得, 故二者相对独立. 对比2种方法, 可以看出对贵阳市表层土壤中镍的污染情况大致相同. 即大约60%左右的表层土壤对于类金属元素镍来说, 甚为“洁净”, 30%左右的表层土壤受到人为影响, 但尚未形成污染, 10%左右的表层土壤受到镍的污染.

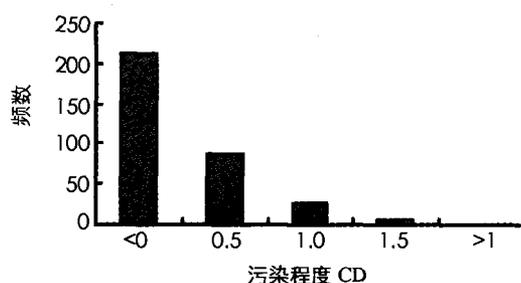


图7 贵阳市表层土壤中镍的污染程度频数统计

Fig. 7 The CD Frequency on Ni in Surface Soil of Guiyang, Guizhou

参考文献:

- [1] Salminen R, Tarvainen T. The Problem of Defining Geochemical Baseline. A Case Study of Selected Elements and Geological Materials in Finland [J]. *Geochemical Exploration*, 1997, 60(1): 91-98.
- [2] Salminen R, Gregorauskiene V. Consideration 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.
- [3] Salminen R. Recent Large-Scale Geochemical Mappings in Europe. 27th Nordic Geological Winter Meeting. January 9-12, 2006. Oulu, Finland. <http://en.gtk.fi/Research/meetings/nordic>.
- [4] Siegel F R. Environmental Geochemistry in Development Planning: an Example from the Nile Delta, Egypt. *J Geochemical Exploration*, 1995, 55(2): 265-173.
- [5] 赵琦. 西部大开发成都平原多目标地球化学调查正式启动 [J]. *四川地质学报*, 2000, 3. 20(1): 28.
- [6] Zupan M, Einax J W, Kraft J, et al. Chemometric Characterization of Soil and Plant Pollution. Part I: Multivariate Data Analysis and Geostatistical Determination of Relationship and Spatial Structure of Inorganic Contaminants in Soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2000, 7(2): 89-96.
- [7] Baize D. Total Levels of "heavy metals" in French Soils: General Results of the ASPITET Programme [J] *Courrier de l'Environnement de l'INRA*. 2000, 39: 39-54.
- [8] Sutherland R A. Bed Sediment-Associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6): 611-627.
- [9] 方晓航, 仇荣亮. 有机螯合剂在镍污染土壤植物修复中的研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(10): 10-14.
- [10] 土壤质量镍的测定: 火焰原子吸收分光光度法(GB/T17139-1997) [S]. 国家环境保护局、国家技术监督局发布, 北京: 中国环境科学出版社. 1998.
- [11] Lepeltier C. A Simplified Treatment of Geochemical Data by Graphical Representation [J]. *Environmental Geology*, 1969, 64: 538-550.
- [12] Bauer I, Bor J. Vertikale Bilanzierung von Schwermetallen in Boden-Kennzeichnung der Empfindlichkeit der boden Gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung von lithogenem Grundgehalt, Pedogener Anund Abreicherung Some Anthropogener Zusatzbelastung, Teil 2. Texte56, Umweltbundesam, Berlin. 1993.
- [13] Bauer I, Bor J. Lithogene, Geogene and Anthropogene Schwermetallgehalte Von Lobboden an Den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg and Cd [J]. *Mainzer Geowiss Mitt*, 1995, 24: 47-70.
- [14] Bauer I, Spernger M, Bor J. Die Berechnung Lithogener und Geogener Schwermetallgehalte Von Lobboden am Beispielen von Cu, Zn and Pb [J]. *Mainzer Geowiss Mitt*, 1992, 21: 47-70.
- [15] Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C. Geochemical Background-Can we Calculate it [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(9): 990-1000.
- [16] Muller G. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River [J]. *Geojournal*. 1969. 2: 108-118.

- [17] Forstner U, Muller G. Concentrations of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hycarbons in River Sediments; Geochemical Background, Man's Influence and Environmental Impact [J]. *Geojournal*, 1981, 5: 417 – 432.
- [18] Forstner U, Ahlf W, Calmano W, et al. Sediment Criteria Development-Contributions from Environmental Geochemistry to Water Quality Management. In: Heling D, Rothe P, Forstner U, et al (eds) *Sediments and Environmental Geochemistry: Selected Aspects and Case Histories*. Springer-Verlag, 1990. Berlin Heidelberg, 311 – 338.
- [19] Anon, Die Lahn. Ein Fliessgewasserokosystem [M]. Regierungsprasidium Giessen, Niedernhausen. 1994. 87.
- [20] Rapant S, Vrana K, Bodis D. Geochemical Atlas of the Slovak Republic, Groundwater [J]. *Geology Survey Slovak Republic*, 1997. 127.
- [21] Rapant S, Raposova M, Bodis D, et al. Enviromental-Geochemical Mapping Program in the Slovak Republic [J]. *Geochemical Exploration*, 1999, 66(2): 151 – 158.
- [22] 土壤环境质量标准(GB15618 – 1995) [S]. 1995 国家环境保护局、国家技术监督局发布, 北京. 中国环境科学出版社.

Geogenic Distribution and Baseline Concentrations of Ni in Surface Soil of Guiyang, China

WANG Ji¹, WANG Shi-jie², OU-YANG Zi-yuan²

1. *Geography & Biology Science College, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;*

2. *The State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550001, China*

Abstract: The baseline concentration of Ni in the surface soil of Guiyang, Guizhou has been established. Analyses of Ni contamination were done. By statistical analysis, we have established that the baseline of Ni in the surface soil of Guiyang is 17.0 mg/kg and that the soil with Ni content over 57.0 mg/kg may suffer contamination caused by human activities. Geoaccumulation Index analysis of 332 soil samples indicated that 19.2% of the soil has not suffered from Ni contamination, 63.7% is in the category between non-pollution and mid-pollution, 16.8% falls into the category of mid-pollution, and only 0.3% suffers from mid-pollution to severe pollution. The maximal of Ni contamination degree (CD) is 1.56. CD analysis indicated that the surface soil without Ni pollution accounts for 64% of the total. The total CD is below zero. It is, therefore, concluded that on the whole soil in Guiyang is Ni pollution free.

Key words: Ni; baseline; pollution; Guiyang; soil

责任编辑 陈绍兰