

贵阳市表层土壤中汞的环境地球化学基线及污染研究

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:以土壤环境地球化学研究为主线,在贵州省贵阳市 8 046 km² 研究区域中,将土壤重金属元素汞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,选用合适的判别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,对 487 个样品的汞含量进行了统计分析。结果表明,贵阳市表层土壤中重金属元素汞的基线值为 0.045 mg·kg⁻¹,样品中汞元素含量大于 0.530 mg·kg⁻¹ 的样品可能遭受人为污染的影响。地质累积指数分析结果显示,贵阳市 12% 的表层土壤未受汞的污染,37% 的表层土壤在无污染到中度污染之间,36% 的中度污染,11% 的表层土壤介于中度污染到强污染之间,2% 的强污染,1% 的介于强污染到极强污染之间。污染程度指数分析显示,贵阳市 56.1% 的表层土壤未受到汞的污染,汞的污染程度最大为 45.87,总污染程度大于 0(即受到污染)。

关键词:汞; 基线; 污染; 贵阳; 土壤

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2007)04-1417-05

Geogenic Distribution and Baseline Concentrations of Mercury in Surficial Soil of Guiyang, China

WANG Ji¹, WANG Shi-jie², OUYANG Zi-yuan²

(1. Geography & Biology Science College, Guizhou Normal University, Guiyang 550002, China; 2. The State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The characteristics of environmental geochemistry of heavy metal pollutant mercury (Hg) in the surface soils of Guiyang, Guizhou, China were studied. The baseline concentration of Hg in soil and the geochemistry norms was established to distinguish the influence of natural or artificial process on the environment. The statistical analysis indicated that the baseline of Hg in Guiyang was 0.045 mg·kg⁻¹. Geoaccumulation index analysis indicated that the unpolluted surface soils accounted for 12%, 37% of the soil was between nonpollution to mid-pollution, 36% was mid-pollution, 11% between mid-pollution to severe pollution, 2% for severe pollution, and 1% between severe pollution to super severe pollution. The maximal of Hg contamination degree (CD) was 45.87, the unpolluted surface soils accounts for 56.1%, with the total CD over zero, so surficial soil in Guiyang suffered Hg pollution.

Keywords: Hg; baseline; pollution; Guiyang; soil

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]。

本文选择汞(Hg)作为研究对象。汞是我国土壤环境质量标准中规定含量的 8 种重金属元素之一,自从 20 世纪 50 年代日本发生了水俣病,汞的环境污染开始引起人们的关注。汞是不可降解的有毒物质,汞污染具有持久性、易迁移性和高度生物蓄积性^[4]。国内对区域汞污染研究较少,仅有天津^[5]、山西太原^[6]、广西

收稿日期:2006-09-27

基金项目:贵州省自然科学基金(黔教科 2004111)

作者简介:王 济(1975—),男,贵州贵阳人,博士,副教授,从事土壤中重金属污染研究。E-mail:wangji@gznu.edu.cn

桂林^[7]、湖北黄石^[8]、江苏东海^[9]等地对汞的分布及污染开展了研究。贵州省作为我国西部的生态屏障,贵阳市作为我国首个循环经济生态环保城市,重金属污染的研究有重要意义。掌握贵阳市土壤环境中主要污染元素的背景状况,是环境科学的一项基础工作,它不仅可以了解其含量、分布特征,为环境污染作出评价,而且可以对环境状况进行预测预报,同时趋利避害,利用市场等经济手段引导重金属超标地块进行花卉、绿化苗木、草坪等不进入食物链产品的生产,或退耕还林,用作生态、环境用地。

1 研究区域概况

研究区域选择贵阳市。贵阳市位于贵州省中部云贵高原东斜坡地带,地处东经 106°07'~107°17',北纬 26°11'~27°22'之间,属东部平原向西部高原过渡地带,地形地貌多样,海拔高,纬度低,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,年日照约 1 278 h,年相对湿度 76.9%,无霜期约 270 d。

全市土地总面积 8 046 km²,其中:贵阳市城区面积 158 km²,占全市面积 1.97%(云岩、南明、小河);郊区面积 2 248 km²,占全市面积 27.99%(花溪、白云、乌当);清镇市面积 1 492 km²,占全市面积 18.58%;修文县面积 1 071 km²,占全市面积 13.33%;开阳县面积 2 026 km²,占全市面积 25.22%;息烽县面积 1 051 km²,占全市面积 12.91%。

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。取样点分布于贵阳市 75 个乡镇 487 个村,其中取样乡镇占全市乡镇比例的 90.36%,取样村占全市村的比例为 37.87%。共采集样品 487 个,采集点分布见图 1。2002 年 1 月 19 日~3 月 4 日,采集土壤样品 67 个;2002 年 7 月 11 日~10 月 11 日,采集土壤样品 420 个。样品中汞的浓度用冷原子吸收分光光度法测定^[10]。

3 结果与讨论

3.1 贵阳市表层土壤中汞的含量分布

贵阳市表层土壤中 487 个汞样品的平均含量为 0.222 mg·kg⁻¹,标准差为 0.531 mg·kg⁻¹,最大值为

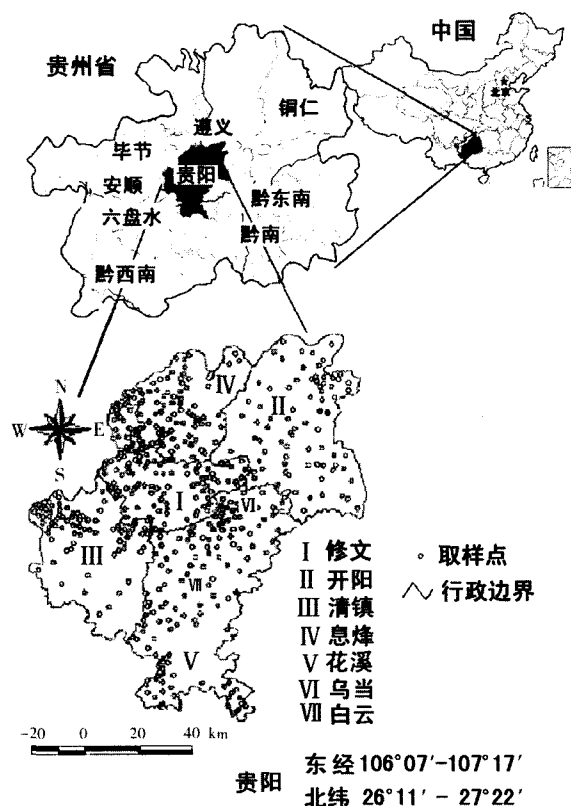


图 1 样品采集点分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites in Guiyang, Guizhou

7.030 mg·kg⁻¹,出现在修文县六广镇滨江村。98.2%的样品测量值 ≤ 1.000 mg·kg⁻¹。各县(市)、区的极值、均值及方差等差等统计数据见表 1。在贵阳市的表层土壤中,汞元素含量存在 3 片高含量区域:北部开阳双流片、西北部修文六广-大石片、筑中扎佐-牛场片,除西部清镇新店含量偏低外,其余区域含量主要位于 0.082~0.530 mg·kg⁻¹ 区间。

贵阳市表层土壤重金属元素汞含量情况见图 2,不同含量区间频数统计如图 3,频数最高区间处于 ≤ 0.25 mg·kg⁻¹ 段。贵阳市表层土壤中汞的平均含量为 0.222 mg·kg⁻¹,城区农村均值最大,为 0.348 mg·kg⁻¹,遥遥领先于其他地区。其余地区均小于 0.300 mg·kg⁻¹,清镇市最小,为 0.122 mg·kg⁻¹。汞在自然环境中是稀有的分散元素,它以微量广泛地分布在岩石、土壤、大气、水体和生物中。地球岩石圈内汞的浓度为 0.3 mg·kg⁻¹,汞在自然环境种的本底值不高,在森林土壤中约 0.029~0.100 mg·kg⁻¹,耕地中约 0.300~0.700 mg·kg⁻¹,粘土中约 0.030~0.034 mg·kg⁻¹。在贵阳市表层土壤取样点测定数据中,有 9 个点的数据大于 1.000 mg·kg⁻¹,虽有局部高含量地区,但贵阳市表层土壤汞含量

表 1 贵阳市表层土壤汞含量统计分析结果
Table 1 Statistic data of Hg in the surface soil of Guiyang, Guizhou

	样本数/个	最小值/mg · kg ⁻¹	最大值/mg · kg ⁻¹	均值/mg · kg ⁻¹	方差	标准差	变异系数
贵阳市	487	0.010	7.030	0.222	0.282	0.531	2.39
城区农村*	10	0.090	1.190	0.348	0.079	0.281	0.81
花溪区	53	0.070	0.395	0.144	0.006	0.080	0.56
乌当区	45	0.059	1.820	0.255	0.081	0.284	1.11
白云区	25	0.010	1.500	0.253	0.079	0.280	1.11
开阳县	78	0.029	7.000	0.296	0.603	0.776	2.62
息烽县	75	0.020	1.200	0.156	0.025	0.160	1.02
修文县	122	0.010	7.030	0.286	0.646	0.804	2.81
清镇市	79	0.010	0.880	0.122	0.017	0.129	1.06

注:城区农村包括南明区、云岩区和小河区。

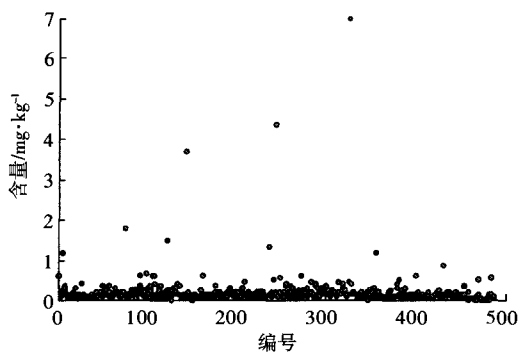


图 2 贵阳市表层土壤重金属元素汞的含量

Figure 2 Contents of Hg in the surface soil of Guiyang

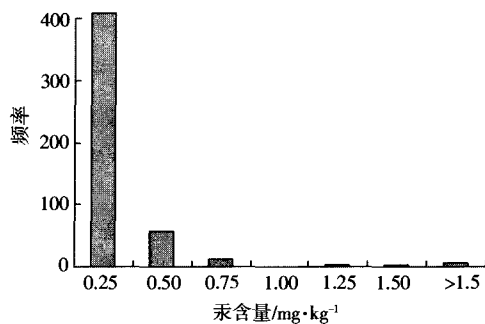


图 3 贵阳市表层土壤汞含量分布频率直方图

Figure 3 Frequency distribution of Hg in the surface soil of Guiyang

的均值还是处于正常水平的范围。

3.2 贵阳市表层土壤中汞的基线的确定

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^[12]。

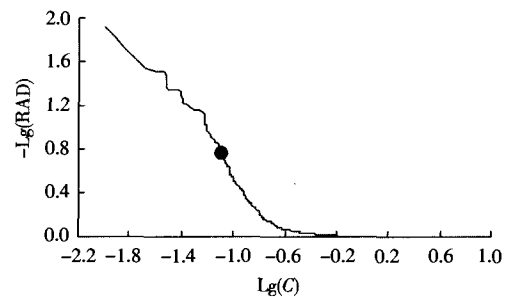


图 4 贵阳市土壤汞浓度与相对累积密度的双对数分布曲线

Figure 4 Logarithm of the concentrations of Hg and the logarithmic curve of relatively accumulative Density (RAD) in surface soil of Guiyang

贵阳市土壤汞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 0.082 mg · kg⁻¹,那么汞元素背景与异常的分界值就为 0.082 mg · kg⁻¹。在小于分界点的元素浓度数据的平均值 0.053 mg · kg⁻¹ 加 2 倍标准差 0.022 mg · kg⁻¹ 的控制线,0.031~0.075 mg · kg⁻¹ 是贵阳市表层土壤中汞元素的基线值范围。

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则有两个拐点: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)。这二者之间的部分可能与人类活动有关,也可能无关^[13-16]。

贵阳市表层土壤汞元素浓度与相对累积密度分布曲线存在两个拐点,拐点 1 为 0.072 mg · kg⁻¹、拐点 2 为 0.530 mg · kg⁻¹(图 5)。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 0.045 mg · kg⁻¹ 或中值 0.050 mg ·

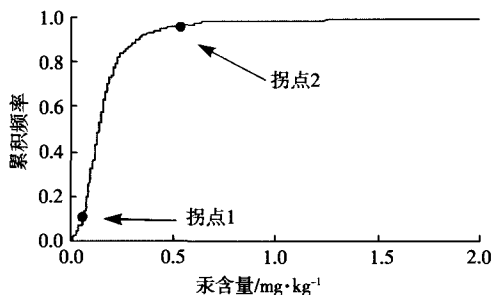


图 5 贵阳市表层土壤汞元素含量概率函数

Figure 5 The probability function of Hg in surface soil of Guiyang

kg⁻¹ 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)。

综合以上两种方法的计算结果,我们以 0.045 mg·kg⁻¹ 作为贵阳市表层土壤汞元素的基线值,背景与异常的分界值就为 0.082 mg·kg⁻¹,汞含量大于 0.530 mg·kg⁻¹ 的表层土壤可能与人类活动有关。

3.3 汞的地质累积指数分析

地质累积指数(Geoaccumulation Index, I_{geo})通常称为 Muller 指数^[17,18],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^[19],其表达式如下:

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

式中: C_n 表示样品中元素的浓度; 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 7 个级别,不同的级别分别代表不同的重金属污染程度^[17,19]。

贵阳市 12% 的表层土壤地质累积指数为 1 级(未受重金属元素汞的污染),37% 的表层土壤为 2 级(在无污染到中度污染之间),36% 的为 3 级(中度污染),有 11% 的为 4 级(介于中度污染到强污染之间),2% 的为 5 级(强污染),1% 的为 6 级(介于强污染与极强污染之间),1% 的为 7 级(极强污染)。按照无污染土壤所占比例的大小,城区农村、花溪区<开阳县<乌当区<修文县<白云区<息烽县<清镇市。具体分布情况见图 6。

3.4 表层土壤中汞的污染程度分析

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]:

$$CD = \frac{C_i}{C_A} - 1$$

式中: C_i 表示第 i 个样品的汞元素分析值(样品中汞的浓度); C_A 表示环境中汞元素浓度的允许上限,一

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 I_{geo}

I_{geo}	级别	表示的污染程度
<0	1	无污染
0~1	2	无污染到中度污染
1~2	3	中度污染
2~3	4	中度污染到强污染
3~4	5	强污染
4~5	6	强污染到极强污染
>5	7	极强污染

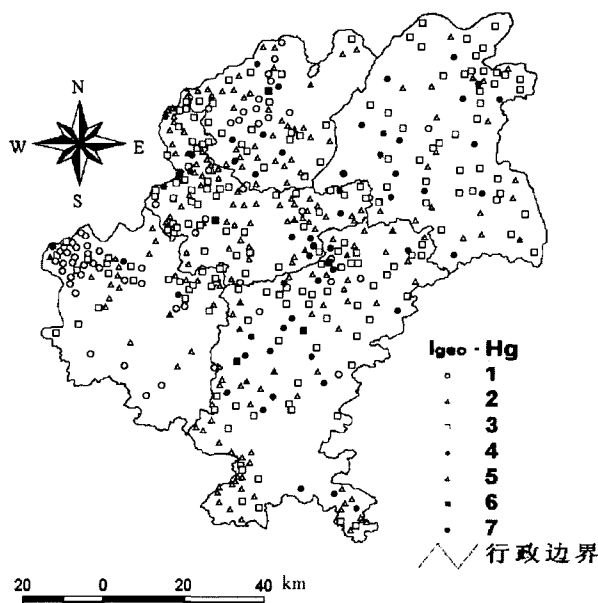


图 6 贵阳市表层土壤中汞的地质累积指数 I_{geo} 分布图

Figure 6 Distribution of I_{geo} for Hg in topsoil of Guiyang

般为土壤环境质量标准。本文在计算重金属 CD 时, C_A 值取的是国家土壤环境质量一级标准(自然背景) 0.15 mg·kg⁻¹^[22]。

贵阳市表层土壤中汞的污染程度计算结果见图 7,污染程度最大为 45.87,56.1% 的表层土壤未受到重金属元素汞的污染,38.8% 的表层土壤受到轻微污染。总污染程度大于 0,即受到污染。

用地质累积指数(I_{geo})和污染程度(CD)计算的贵阳市表层土壤中汞的污染情况,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。对比两种计算结果,可以看出对贵阳市表层土壤中汞的污染情况的判识大致相同,即近 50% 左右的表层土壤对于重金属元素汞来说,较为“洁净”,45% 的表层土壤受到重金属元素汞的影响,5% 的表层土

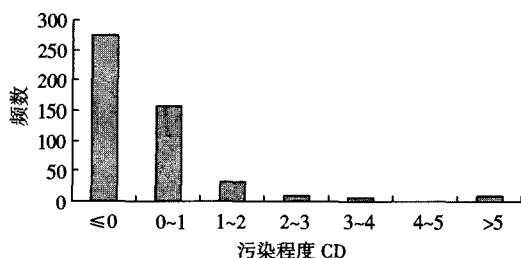


图7 贵阳市表层土壤中汞的污染程度频数统计

Figure 7 CD frequency of Hg in surface soil of Guiyang, Guizhou

壤受到汞的污染较为严重。

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]. *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] 沈英娃, 普小东. 论我国用汞总量的削减[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(3): 13-15, 24.
- [5] 徐尚平, 陶澎, 曹军, 等. 天津地区土壤中微量元素含量的纵向分异[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(3): 226-229.
- [6] 王应刚, 辛晓云, 郭翠花. 太原市土壤中汞污染及成因研究[J]. *生态学杂志*, 2003, 22(5): 40-42.
- [7] 钱建平, 张力, 刘辉利, 等. 桂林市及近郊土壤汞的分布和污染研究[J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 94-99.
- [8] 李小青, 蒋敬业, 叶荣. 黄石市城市大气和土壤中汞气污染研究[J]. *安全与环境工程*, 2005, 12(3): 21-23.
- [9] 孙皓, 杜永, 宋永斌, 等. 江苏省东海县部分耕地土壤重金属分布与评价[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(增刊): 41-44.
- [10] GB/T17136-1997. 土壤质量总汞的测定: 冷原子吸收分光光度法[S].
- [11] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- [12] Lepeltier C. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation[J]. *Environmental Geology*, 1969, 64: 538-550.
- [13] Bauer I, Bor J. Vertikale Bilanzierung von Schwermetallen in Boden - Kennzeichnung der Empfindlichkeit der boden gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung von lithogenem Grundgehalt, pedogener An- und Abreicherung some antheopogener Zusatzbelastung Teil 2 [M]. Berlin, Texte 56, Umweltbundesamt, 1993.
- [14] Bauer I, Bor J. Lithogene, geogene und anthropogene Schwermetallgehalte von Lobboden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg und Cd [J]. *Mainzer Geowiss Mitt*, 1995, 24: 47-70.
- [15] Bauer I, Spernger M, Bor J. Die Berechnung Lithogener und geogener Schwermetallgehalte von Lobboden am Beispielen von Cu, Zn und Pb [J]. *Mainzer Geowiss Mitt*, 1992, 21: 47-70.
- [16] Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C. Geochemical background-can we calculate it?[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(9): 990-1000.
- [17] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108-118.
- [18] Forstner U, Muller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact[J]. *Geojournal*, 1981, 5: 417-432.
- [19] Forstner U, Ahlf W, Calmano W, et al. Sediment criteria development-contributions from environmental geochemistry to water quality management[A]. In: Heling D, Rothe P, Forstner U, et al. *Sediments and environmental geochemistry: selected aspects and case histories* [C]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990, 311-338.
- [20] Rapant S, Vrana K, Bodis D. Geochemical Atlas of the Slovak Republic, Groundwater[R]. Geology Survey Slovak Republic, 1997, 127.
- [21] Rapant S, Raposova M, Bodis D, et al. Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic [J]. *J Geochemical Exploration*, 1999, 66(2): 151-158.
- [22] GB15618-1995. 土壤环境质量标准[S].