

# 中国东部平原土壤生态地球化学基准值

朱立新<sup>1</sup> 马生明<sup>2</sup> 王之峰<sup>2</sup>

(1. 中国地质科学院, 北京 100037; 2. 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)

**摘要:**土壤生态地球化学基准值是衡量和评价由人为扰动产生的微观地球化学效应的参比基准, 在区域生态地球化学调查、评价以及环境地球化学研究等工作中均具有重要意义。笔者以中国东部平原区的土壤为研究对象, 采用切实可行的试验研究方法, 提出了土壤生态地球化学基准值, 并提供了相应基准值的土壤物质组成信息。进一步研究结果表明, 土壤物质组成特性在宏观上控制了基准值的区域性分布特征。

**关键词:**东部平原; 土壤; 生态地球化学基准值; 土壤粒级和矿物组成

**中图分类号:** P591<sup>+</sup>.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-3657(2006)06-1400-06

土壤生态地球化学基准值是指在某个特定时期和特定地理地质景观条件下, 土壤化学成分的含量及其由土壤物质组成和人为因素控制的时空变化。这一概念既强调自然作用过程对土壤地球化学环境(元素含量)的决定作用, 又强调人为因素对土壤地球化学环境产生的不可回避的影响, 其目的是为衡量和评价由人为扰动产生的微观地球化学效应提供依据。

土壤生态系统是人类赖以生存和发展的物质基础之一。受自然和人类生产生活活动的综合影响, 该系统始终处在动态变化之中, 其结果导致系统组成要素量值的改变。当前, 人类活动对土壤系统的影响越来越大, 其中不同来源化学元素释放物的持续加入, 已经使土壤地球化学环境发生了可以检测到的改变, 典型例证之一就是城市及其周边土壤中重金属元素含量普遍增高, 形成许多土壤重金属元素异常<sup>[1-9]</sup>。但是, 这种变化通常是微观的, 不易被察觉, 达到一定程度之后才会引起土壤性状、质量乃至使用功能的改变, 给人类的生存和发展带来消极影响。在这种情况下, 确定土壤生态地球化学基准值就显得尤为重要, 可以为研究生态地球化学环境的现时状况、监测生态地球化学环境的演变速度和程度、预测生态地球化学环境的演变趋势提供科学依据, 并且为目前正在中国广泛开展的区域生态地球化学调查和评价工作提供系统的参比基准。

## 1 试验研究方法

### 1.1 研究区范围及采样点布置

试验研究集中在中国东部平原区进行, 工作区总面积约 85 万 km<sup>2</sup>。在整个研究区内, 以 1:50 万地质图为采样底图, 按 20'(纬度)×30'(经度)的密度布设采样点(约 1 点/1 600 km<sup>2</sup>)。在每个采样单元格内, 根据地层和土壤类型分布状况, 采样点原则上布置在能最大限度代表本采样单元格主体地层以及土壤类型的地段。按照上述采样点布置原则, 共采集土壤样品 517 件, 每件样品由相距约 100 m 的 2 个子样组合而成。

### 1.2 样品采集深度

有研究资料表明<sup>[7-10]</sup>, 表层土壤已经普遍受到人类活动的扰动, 表层土壤中化学元素的现实含量实际上包括了其自然含量和人为叠加量两个部分, 由此, 直接采集表层土壤样品不可能满足确定生态地球化学基准值的需要。已有相关研究表明, 采自深部土壤层的样品, 能有效避免或最大限度地降低人为活动对土壤地球化学环境的扰动, 重现土壤中元素的自然含量水平<sup>[10]</sup>。不过采样深度到底多大才既能有效避免人类活动的影响, 又能使确定的基准值与表层土壤基准值具有可比性, 尚需要通过试验研究来确定。

采样深度试验分别在长春、秦皇岛、天津、东营、南京、武

收稿日期: 2006-06-10; 改回日期: 2006-08-21

基金项目: 科技部科技基础性工作和社会公益研究专项项目(2002DIB20063)资助。

作者简介: 朱立新, 男, 1963 年生, 博士, 研究员, 从事环境、勘查地球化学研究工作; E-mail: lixinz@cags.net.cn。

① 周国华, 朱立新, 马生明, 等. 厚覆盖区地球化学调查和评价方法技术研究. 2001.

② 朱立新, 马生明, 等. 沿海经济区生态环境地球化学调查方法技术研究. 2002.



图 1 中国东部平原土壤基准值研究试验区及采样点示意图  
1—三江平原;2—松辽平原;3—黄淮海平原;4—长江三角洲平原;  
5—江汉平原;6—鄱阳湖平原;7—南阳盆地;8—珠江三角洲平原

Fig.1 Sampling region and sites of soils in the plains  
of the eastern China

- 1—Sanjiang Plain;2—Songliao Plain;3—Huang-Huai-Hai Plain;  
4—Changjiang Delta Plain;5—Jiangnan Plain;6—Poyang Lake Plain;  
7—Nanyang Basin;8—Zhujiang Delta Plain

汉、漳州、广州等试验区进行(图 1)。试验研究以元素相关关系法为基础,其理论依据是化学元素含量与土壤物质组成之间内在的相关性。系统的试验结果表明,由人类活动叠加到土壤中的化学组分的影响深度,因地因元素而异。通常情况下北方地区影响深度比较小,南方地区比较大。在所有重金属元素中,Hg 的影响深度最大,北方地区一般在 60 cm 以内,南方地区一般是 60~120 cm,极个别情况影响深度可达到 200 cm 甚至更深。不过在绝大多数情况下,当采样深度达到 120 cm 以下深度时,土壤中化学元素的含量就基本上只受土壤物质组成的控制,与人类活动叠加组分无关或影响很小。据此,在综合考虑不同地区人为叠加组分影响深度的地域性

差异基础上,确定了生态地球化学基准值研究中统一的采样深度为 150~175 cm。

需要指出,采自这一深度上的土壤样品,只能说基本上未受人为活动的扰动或扰动很小,因为已经有研究结果显示,南方地区个别元素(Hg)的影响深度可能达到了 200 cm。不过这也恰好符合本文中对基准值涵义的理解,即土壤生态地球化学基准值,是指在某个特定时期和特定地理地质景观条件下,土壤中化学组分的含量及其由土壤物质组成和人为因素综合控制的含量的时空变化,也就是说,在局部地区,即使采自 150~175 cm 深度上的样品,由人为活动释放的化学元素对土壤生态地球化学基准值的影响也可能客观存在,只是影响程度变得很局限和微弱。

### 1.3 样品分析及质量监控

试验研究过程中,根据分析指标的不同将样品分送到具备相关资质的单位进行分析测试(表 1),每件样品分析测试 88 项指标,其中化学元素(包括氧化物)指标 76 项,土壤粒级组成指标 3 项,常见矿物组成指标(每件样品中均检测出的矿物,不包括仅在部分地区或部分样品中出现的矿物)5 项,以及 pH 值、电导率(EC)、 $H_2O^+$ 、Org·C(有机碳)。样品分析过程中采用标准样、重复样等手段对分析数据的准确度、精确度进行监控,结果表明全部指标分析测试质量合格,能够满足确定生态地球化学基准值的要求。

### 1.4 基准值的确定

采自地表以下 150~175 cm 土壤层上的样品,化学元素含量基本上受采样点处土壤物质组成的控制,因此其含量值就代表了该采样点处土壤生态地球化学基准值,可以作为确定相应统计单元内土壤生态地球化学基准值的基础。原始分析数据统计结果也显示,经过平均值加减 2 倍标准离差(S)剔除后得到的平均值与未做剔除处理的数据的平均值差异很小。据此,土壤生态地球化学基准值的确定直接使用样品的原始分析数据。

考虑到流域地质背景、成壤母质特性对土壤物质组成、化学成分等的决定性影响,研究中还将中国东部平原以流域为基础划分出 8 个次一级统计单元,即三江平原、松辽平原、黄淮海平原、长江三角洲平原、江汉平原、鄱阳湖平原、南阳盆地和珠江三角洲。在每个统计单元内,将样品各项分析测试指标的分析数据进行算术平均,获得了各统计单元内土壤粒度组成特征(表 2)和土壤生态地球化学基准值(表 3)。

## 2 土壤生态地球化学基准值区域性特征

土壤生态地球化学基准值的区域性特征,是指由流域地质背景和土壤物质组成特性决定的化学元素基准值间的区域性差异。流域地质背景对生态地球化学基准值的影响,可以从某些统计单元内部分特征元素的含量上体现出来,例如黄淮海平原的 CaO,珠江三角洲的 W、Sn、Mo、U、Th、Nb、Ta 等的高含量,均与各自流域的区域地质背景有关。

相对流域地质背景而言,土壤物质组成特性对基准值区

表 1 分析方法及分析指标

Table 1 Analytical methods and indexes

分 析 方 法	分 析 指 标
等离子体质谱法 (ICP-MS)	Bi, Cd, Co, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Sc, Ta, Th, Tl, U, W, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb
X-射线荧光光谱法 (XRF)	Ba, Br, Cl, Cr, Cu, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sr, Ti, V, Zn, Zr, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> , TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
原子荧光光谱法 (AFS)	As, Ge, Hg, Sb, Se
无火焰原子吸收光谱法 (AAN)	Au
化学光谱法	Pt, Pd
比色法 (COL)	I
电位法	C, CO <sub>2</sub> , Org.C
发射光谱法 (ES)	Ag, B, Sn
离子选择性电极法 (ISE)	F
凯氏法	N
等离子体光谱法 (ICP-OES)	Be, Li
容量法	FeO
重量法	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
pH 计	pH 值
电导率仪	电导率 (EC)
激光粒度仪	粒级组成 (粘粒、粉砂粒、砂粒)
X-射线衍射法	常见矿物组成 (蒙脱石、水云母、高岭石、石英、长石)

注:样品中:Pt、Pd由国土资源部郑州矿产资源监督检测中心分析;粒级组成由石油工业油田化学剂质量监督检验中心分析;矿物组成由国家建筑材料工业地质工程勘察研究院测试中心分析;其他各项指标由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室分析。

表 2 中国东部平原区土壤粒级和土壤矿物组成特征(%)

Table 2 Soil granularity in plains of eastern China(%)

粒 级	东部平原 N=517	三江平原 N=33	松辽平原 N=138	黄淮海平原 N=219	长江三角洲 N=57	江汉平原 N=38	鄱阳湖平原 N=10	南阳盆地 N=12	珠江三角洲 N=10
粘粒	13	17	11	12	15	17	21	18	11
粉砂粒	55	68	54	50	58	62	67	74	54
砂粒	32	15	35	38	27	21	12	8	35
蒙脱石	20	25	21	19	18	20	20	24	18
水云母	23	23	19	24	24	25	31	29	23
高岭石	7.6	6.0	5.7	8.0	7.8	9.4	12	7.6	18
石英	24	20	22	23	29	26	28	24	30
长石	21	25	28	19	18	14	7.3	15	8.5

域性特征的影响似乎更加直接。与整个中国东部平原土壤物质组成相比,原生矿物(石英、长石)含量较高、砂粒所占比例较大的统计单元内,例如松辽平原、黄淮海平原,大多数化学

元素的基准值低于东部平原基准值,次生粘土矿物(蒙脱石、水云母、高岭石)含量较高、粘粒和粉砂粒所占比例比较大的统计单元内,例如三江平原、长江三角洲平原、江汉平原等,

表 3 中国东部平原土壤生态地球化学基准值

Table 3 Soil eco-geochemical baseline in alluvial plains of eastern China

指 标	东部平原	三江平原	松辽平原	黄淮海平原	长江三角洲	江汉平原	鄱阳湖平原	南阳盆地	珠江三角洲
	N=517	N=33	N=138	N=219	N=57	N=38	N=10	N=12	N=10
SiO <sub>2</sub>	66.00	64.68	67.62	64.87	68.75	63.83	66.41	63.37	68.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.51	15.69	13.33	12.84	13.49	14.65	16.22	15.78	13.78
MgO	1.57	1.25	1.23	1.88	1.45	1.80	0.84	1.53	1.01
CaO	2.91	1.21	2.76	4.10	1.34	2.23	0.20	1.32	0.68
Na <sub>2</sub> O	1.63	1.82	2.07	1.70	1.26	0.93	0.35	0.99	0.37
K <sub>2</sub> O	2.47	2.70	2.80	2.34	2.28	2.33	2.11	2.16	2.29
Ti	4176	4508	3598	3844	5078	5563	6053	4887	5159
TiO <sub>2</sub>	0.72	0.77	0.63	0.67	0.84	0.93	0.98	0.81	0.84
V	87	95	72	82	102	121	124	117	106
Cr	65	70	50	66	75	85	85	89	69
Mn	705	570	625	705	730	885	605	1403	673
MnO	0.09	0.07	0.08	0.09	0.09	0.11	0.08	0.19	0.08
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.71	5.33	3.86	4.64	5.01	6.01	6.03	6.55	5.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.89	4.77	3.30	3.71	4.12	4.99	5.43	6.20	3.10
FeO	0.74	0.51	0.51	0.83	0.80	0.92	0.54	0.32	2.20
Co	13	13	11	12	13	16	14	21	14
Ni	30	28	24	32	32	39	35	44	28
Cu	23	24	18	23	24	33	28	31	28
Pb	23	25	22	22	23	27	34	31	36
Zn	64	72	54	62	67	83	85	69	95
Au	1.6	1.7	1.5	1.7	1.5	1.7	1.9	2.3	1.4
Ag	0.072	0.077	0.069	0.068	0.065	0.084	0.089	0.093	0.118
As	10	11	9.0	11	8.0	12	13	17	13
Sb	0.79	0.67	0.63	0.85	0.60	1.02	1.1	1.3	1.3
Hg	25	35	15	20	29	48	75	25	87
W	1.7	1.9	1.5	1.6	1.8	2.0	3.1	2.2	3.3
Sn	3.1	3.6	2.6	2.8	3.5	3.6	5.4	3.8	8.8
Mo	0.57	0.73	0.61	0.52	0.37	0.78	0.85	0.48	0.74
Bi	0.31	0.32	0.27	0.29	0.31	0.35	0.52	0.41	0.71
Pt	0.48	0.34	0.34	0.48	0.60	0.78	0.52	0.75	0.49
Pd	0.52	0.52	0.46	0.47	0.57	0.77	0.66	0.80	0.62
U	2.3	2.7	2.1	2.1	2.5	2.9	3.8	3.0	4.2
Th	12	13	10	11	14	14	16	15	18
La	37	41	34	35	41	39	42	43	48
Ce	58	64	51	55	69	68	75	74	83
Pr	7.0	8.0	6.4	6.6	8.1	7.9	8.3	8.1	9.3
Nd	27	31	25	26	29	29	29	31	33
Sm	5.2	5.9	4.7	5.0	5.9	5.6	5.7	5.9	6.7
Eu	1.12	1.19	1.03	1.12	1.25	1.19	1.13	1.22	1.29
Gd	4.5	4.8	4.0	4.3	5.0	4.9	4.9	5.3	5.9
Tb	0.73	0.82	0.64	0.72	0.81	0.78	0.80	0.83	0.99
Dy	3.9	4.7	3.7	3.7	4.0	4.0	4.1	4.7	5.0
Ho	0.92	0.97	0.81	0.88	1.1	1.0	1.1	0.98	1.3
Er	2.4	2.6	2.1	2.3	2.9	2.4	2.8	2.6	3.5

续表 3

指 标	东部平原	三江平原	松辽平原	黄淮海平原	长江三角洲	江汉平原	鄱阳湖平原	南阳盆地	珠江三角洲
	N=517	N=33	N=138	N=219	N=57	N=38	N=10	N=12	N=10
Tm	0.42	0.47	0.37	0.41	0.48	0.46	0.51	0.46	0.55
Yb	2.4	2.8	2.3	2.3	2.6	2.6	2.9	2.8	3.2
Lu	0.39	0.43	0.37	0.39	0.40	0.41	0.44	0.44	0.51
Y	26	28	23	26	31	29	33	31	35
Li	36	37	28	36	41	46	53	50	44
Be	2.3	2.6	2.3	2.1	2.3	2.4	2.7	2.8	3.0
Nb	15.5	16.4	13.5	14.8	18.1	18.9	22.1	18.2	19.9
Ta	1.17	1.24	1.13	1.08	1.25	1.36	1.63	1.32	1.75
Zr	251	240	274	230	277	252	297	242	267
Hf	8.5	7.7	8.7	7.7	9.6	9.8	11	9.1	9.5
Sc	11	11	9.0	10	13	12	12	13	12
Rb	107	123	107	100	109	115	132	118	133
Cs	7.5	8.4	6.4	7.0	8.0	9.2	12	11	11
Sr	173	171	231	177	117	108	53	103	58
Ba	565	631	608	537	538	584	525	643	413
Cd	118	91	99	113	115	185	141	99	350
Ga	15.7	19.1	15.3	14.8	15.2	17.8	19.7	18.7	15.2
In	0.054	0.063	0.050	0.051	0.056	0.065	0.073	0.068	0.078
Tl	0.66	0.70	0.69	0.62	0.60	0.69	0.78	0.77	0.81
Ge	1.42	1.48	1.31	1.40	1.48	1.56	1.81	1.67	1.70
Se	0.10	0.16	0.076	0.072	0.15	0.16	0.25	0.079	0.42
B	48	35	31	52	66	59	70	55	64
C	0.86	0.59	0.76	1.03	0.64	0.85	0.51	0.48	1.34
CO <sub>2</sub>	2.0	0.4	1.6	3.0	1.0	1.9	0.5	0.6	1.6
OrgC	0.34	0.50	0.35	0.26	0.38	0.36	0.39	0.34	0.94
N	442	612	430	381	478	499	621	382	873
P	475	578	390	517	496	489	349	347	490
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.13	0.08	0.11	0.12	0.12	0.09	0.08	0.11
S	159	87	125	142	160	114	99	84	1541
F	511	539	461	529	491	565	509	600	541
Cl	136	44	75	217	112	51	66	44	147
Br	2.6	1.6	2.5	3.0	2.3	2.0	2.0	2.3	3.8
I	2.2	1.3	2.3	2.1	2.9	1.8	2.7	2.5	1.2
pH 值	8.13	6.75	8.27	8.61	7.69	7.74	5.74	7.79	6.88
电导率 (EC)	0.135	0.031	0.108	0.192	0.096	0.076	0.029	0.076	0.235
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3.9	5.7	3.6	3.4	3.8	5.1	6.0	6.2	4.4

注:氧化物、C、Org·C、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>含量单位:%;Au、Cd、Hg、Pt、Pd 含量单位:10<sup>-9</sup>;其他元素含量单位:10<sup>-6</sup>;电导率单位:mS/cm。

大多数化学元素的基准值高于东部平原基准值,从宏观上反映出土壤生态地球化学基准值受土壤物质组成控制的内在规律。实际上,土壤物质组成对生态地球化学基准值的控制不仅表现在区域上,在各统计单元内表现得更为明显。

笔者从环境地球化学研究的实际需要出发,采用切实

可行的试验研究方法,提出了中国东部平原土壤生态地球化学基准值,这一成果将在环境地球化学研究中发挥积极作用。基准值研究过程中,始终围绕土壤物质组成对基准值的决定作用这一主线,在具体研究思路和试验方法上,既注重对基准值的研究,又注重对土壤物质组成特性的研究,在提

出土壤生态地球化学基准值的同时,还提供了该基准值的土壤物质组成信息,使基准值不再是一个单纯的数值,从而极大地充实了基准值作为环境地球化学评价和监测参比基准的物质基础,不同统计单元间基准值的区域性差异,即是土壤物质组成对生态地球化学基准值决定作用的一个具体体现。

#### 参考文献(References):

- [1] 廖启林, 吴新民, 翁志华, 等. 南京地区多目标地球化学调查基本成果及其相关问题初探[J]. 中国地质, 2004,31(1):70~77.  
Liao Qilin, Wu Xinmin, Weng Zhihua, et al. Basic results of multi-target geochemical survey in the Nanjing area and its relevant problems[J]. Geology in China, 2004,31(1):70~77(in Chinese with English abstract).
- [2] 廖启林, 金洋, 吴新民, 等. 南京地区土壤元素的人为活动环境富集系数研究[J]. 中国地质, 2005,32(1):141~147.  
Liao Qilin, Jin Yang, Wu Xinmin. Artificial environmental concentration coefficients of elements in soils in the Nanjing area[J]. Geology in China, 2005,32(1):141~147(in Chinese with English abstract).
- [3] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. 土壤学报, 2003,40(6):921~928.  
Wu Xinmin, Pan Genxing. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influencing the pollution of heavy metals in urban soils in Nanjing city [J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6):921~928(in Chinese with English abstract).
- [4] 赖启宏, 杜海燕, 张进忠, 等. 珠江三角洲土壤汞高含量区的形成

- [J]. 环境化学, 2005,24(2):219~220.
- Lai Qihong, Du Haiyan, Zhang Jinzhong, et al. The cause of Hg enrichment in the area of Pearl River Delta [J]. Environmental Chemistry, 2005,24(2):219~220(in Chinese with English abstract).
- [5] 赵琦. 成都市多目标地球化学调查和双层采样效果[J]. 中国地质, 2002,29(2):186~191.  
Zhao Qi. Multi-target geochemical survey and results of double-layer sampling in Chengdu city [J]. Geology in China, 2002,29(2):186~191(in Chinese with English abstract).
- [6] 张德存, 张宏泰. 江汉平原多目标地球化学调查主要成果与意义[J]. 中国地质, 2001,28(12):1~4,21.  
Zhang Decun, Zhang Hongtai. Main results and significance of multi-purpose geochemical survey in the Jianghan plain[J]. Geology in China, 2001,28(12):1~4,21(in Chinese).
- [7] Lacerda L D. Global mercury emission from gold and silver mining [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1997,209~221.
- [8] Porcella D B, Ramel C, Jemelov A. Global mercury pollution and the role of gold mining;an overview [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1997,205~207.
- [9] Granato T C, Pietz R L, Gschwind J, et al. Mercury in Soils and crops from fields receiving high cumulative sewage sludge applications;validation of U. S. EPA's risk assessment for human ingestion [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995,1119~1127.
- [10] Wallschlaeger D, Desai M V M, Wilken R D. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1996, 90(3-4):507~520.

## Soil eco-geochemical baseline in alluvial plains of eastern China

ZHU Li-xin<sup>1</sup>, MA Sheng-ming<sup>2</sup>, WANG Zhi-feng<sup>2</sup>

(1. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China)

**Abstract:** The soil eco-geochemical baseline is a reference standard for evaluating the geochemical micro-effect induced by artificial disturbance. It has great significance in regional eco-geochemical survey and evaluation and environmental geochemical research. The paper presents the soil eco-geochemical baseline with the soils of alluvial plains in eastern China and by using practical methods of experimental study and provides the information of the soil granularity and material composition related to the baseline. Further study indicates that the features of the soil material composition macroscopically control the regional distribution characteristics of the soil eco-geochemical baseline.

**Key words:** eastern plains; soil; eco-geochemical baseline; soil granularity and mineral composition

**About the first author:** ZHU Li-xin, male, born in 1963, senior researcher, mainly engages in the study of environmental geochemistry and geochemical exploration; E-mail:lixinz@cags.net.cn.