

山东省小清河沿岸土壤重金属污染 分布及迁移规律

王存龙¹ 夏学齐² 赵西强¹ 郑伟军¹ 周国华³ 胡雪平¹ 季顺乐¹

(1. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013; 2. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083;
3. 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:通过对山东省小清河流域土壤重金属污染现状的调查研究,查明土壤重金属污染状况,元素来源和分布迁移规律,从而为该区土壤重金属污染的科学治理提供有效依据。研究发现,小清河沿岸地区的重金属污染主要表现为 As、Cd、Cr、Ni 等元素的污染;依据内梅罗污染指数评价方法发现研究区存在重金属污染的土壤总面积为 880.5 km²,未受到重金属污染的土壤面积为 1 822.1 km²,分别占全区总土壤面积的 32.58%和 67.42%,其中上游的济南市城区北园镇至华山区区域的小清河两岸是重污染区。对小清河流域土壤重金属来源的探析表明,大气干湿沉降是土壤重金属污染的主要来源;土壤重金属的生物有效性评价显示重金属元素 Cd 的活动态比例高达 56.17%,活化迁移能力强,是该区对生态环境危害性最大的污染因子。此外,As、Cd、Cr、Pb 等重金属元素的活动态含量明显受 pH 值和 Corg 含量的制约,在低 pH 值、高 Corg 含量的土壤区应高度重视 As 和 Cd 的污染问题。

关键词:半岛蓝色经济区;小清河流域;土壤污染;重金属;迁移规律

中图分类号:P66 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2012)02-0530-09

随着城镇化和工业化的快速发展,人类以前所未有的规模和强度开发资源,使地壳中有毒有害元素大量进入环境;此外,工业“三废”排放量增加,农业生产过程中过量使用农药、化肥、除草剂、农膜等农用化学品也是重要的环境污染源,导致环境污染已成为全球问题^[1]。土壤作为地球表层系统重要的环境要素,既是元素的汇集场所,也是水、植物、动物中有害物质的重要来源^[2-3]。土壤一旦受到有毒有害元素的污染,治理修复难度极大,土壤污染已成为当前和今后面临的重大环境问题。

长期以来人们对于土壤中有毒有害元素污染累积及其危害性不够重视,通常将土壤作为处理和贮藏污染物的理想场所。随着西方发达国家一系列环境公害事件的爆发^[4]、特别是过去 20~30 年间“化学定时炸弹”的发生^[5],土壤环境变化及其污染危害已

经成为环境研究领域的重要问题。

本文旨在通过对小清河流域土壤重金属污染现状的调查研究,了解土壤重金属元素的污染程度和活化迁移规律,查明土壤重金属污染的地球化学特征与土壤环境质量级别,从而为科学地治理该区土壤重金属污染、促进该区土壤环境的改善提供依据。

1 研究区概况

研究区西起济南市,东至莱州湾,沿途有工业重镇淄博市、生态农业示范区滨州、新兴工业城市东营市和中国最大的蔬菜基地潍坊市寿光。区内煤、铁、石油、地热等矿产资源丰富,乡镇企业星罗棋布,农作物种类繁多,大宗作物有小麦、玉米、大豆等^[6]。研究区位于华北板块南部,以小清河为界,北部是黄河冲积平原,南部是泰沂山脉山前坡麓和山前平原,第

收稿日期:2011-07-02;改回日期:2012-02-10

基金项目:中国地质调查局和山东省人民政府合作项目山东省黄河下游流域生态地球化学调查(1212010511206)资助。

作者简介:王存龙,男,1962 年出生,高级工程师,主要从事地球化学勘查及生态地球化学调查与评价工作;E-mail:wcl598@163.com。

四系发育,局部可见早古生代灰岩地层和中生代火山岩系。

2 研究方法

2.1 样品采集

选择小清河南北两岸各 5 km,两岸合计总宽度约 10 km 的范围为工作区,面积 2 702.6km²,表层土壤样品(采样深度 0~20 cm)采用网格法布点,样品采集和分析密度均为 1 件/km²,横穿河流在小清河上、中、下游布设了 3 条近南北水平剖面,总长度为 30 km,采集表层土壤样品 150 件。同时在水平剖面布设 30 条纵向剖面,每条剖面采样深度为 2 m,共获取分层土壤样品 240 件^①。按照 DD2005-02《区域生态地球化学评价技术要求(试行)》要求,在济南市不同功能区 2 m 以上高度的建筑物上放置了 81 个 70 cm×50 cm×45 cm 长方形塑料桶,接收周期为 1 年,回收、分析大气干湿沉降物 78 件。采集各种肥料样品 159 件,分析肥料样品 168 件^②。在重金属污染严重的小清河上游济南段部设了垂直于河流的 1 条长 10.1 km 综合研究剖面 XA,按 200 m 间隔采集表层土壤样品,在水平剖面上部署了 5 个 0~2 m 深层土壤柱,每个土壤柱以 20 cm 间隔采集 10 件土壤样品,共采集了 50 件样品^③。

2.2 测试元素与指标

面积性与水平剖面上的表层土壤样品主要分析了 N、P、K、Ca、Mg、S、Fe、Mn、Cu、Zn、B、Mo、Si、Na、Co、V、Al、As、Cd、F、Hg、Ni、Pb、Cr、Se。化肥样品分析元素为 As、B、Cd、Cr、Cu、F、Hg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Zn 等 13 种,其中有 8 件不同种类肥料样品增加分析了 N、P、K 3 种元素。济南市重污染区土壤剖面样品进行了水提取态、离子交换态、碳酸盐结合态及醋酸钠一次性提取等形态提取,测定了 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Zn、Se 等 11 种元素指标,水样测定了 Au、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cu、La、Li、Mn、Mo、Nd、Ni、Pb、Sb、Th、U、Zn、F 和 Hg 等元素^④。

面积性表层土壤样品分析采用了标准样、密码样、监控样等多种监控手段,保证了分析质量的可靠性。25 项元素的检出限均符合规范要求,报出率全部达到 100%,高于 90%质量控制标准;分析准确度平均为 0.01%~0.05%,最高为 0.1%,满足 ≤0.12% 质量控制标准;分析精密度平均为 0.01%~0.05%,最高为 0.15%,满足 ≤0.20% 质量控制标准;全部样品的

分析测试质量通过了中国地质调查局专家组的验收,定为优秀级,数据真实可靠。

2.3 数据处理及图件编制

采用中国地质调查局发展研究中心开发的 GeoMIDS 地球化学信息系统和 R-2.6.1 程序进行参数计算。土壤地球化学背景值的求取首先对数据频率分布形态进行正态检验。服从正态或对数正态分布的,分别用算术平均值和几何平均值代表背景值;不服从正态分布的,则按“算术平均值±3 倍标准离差”反复剔除,平均值或几何平均值代表背景值;剔除后仍不满足正态分布的,则以众值代表背景值。利用中国地质大学研制的 MapGIS 软件制作地球化学图以及综合评价图和解释图件。

3 结果与讨论

3.1 重金属元素分布特征

土壤是元素在岩石-土壤-水-植物循环的一个重要的中间环节,土壤中重金属元素的含量直接制约着土壤的质量和污染程度。表 1 给出了研究区^①、黄河下游(山东省黄河下游流域多目标地球化学调查背景值)、全省(1990 年国家环境保护局和中国环境监测总站测定的山东省土壤元素背景值(A 层均值)和全国土壤^②中 As、Cd、Cr、Cu、Hg 等 8 种重金属元素的背景值,进行了比较。

从区域分布(表 1)可以看出,除 Pb 和 Cu 以外,研究区内土壤中其他重金属元素的背景值均高于全省均值,其中 Cu 的背景值与全省均值相等;除 Cu、Zn、As、Hg 外,其他重金属元素,即 Cd、Cr、Ni、

表 1 小清河沿岸土壤重金属元素背景值(mg/kg)
Table 1 Background values of heavy metal elements along the Xiaoqing River (mg/kg)

元素名称	研究区	黄河下游	全省	全国 ^①
	(n=2702)	(n=13720)		
As	10.0	10.3	9.3	10
Cd	0.150	0.141	0.084	0.09
Cr	72.8	64.5	66.0	65
Cu	24.0	21.8	24.0	24
Hg	0.030	0.031	0.019	0.04
Ni	29.2	27.6	25.8	26
Pb	23.6	21.4	25.8	23
Zn	68.0	63.8	63.5	68

Pb 的背景值均高于全国均值,说明小清河沿岸土壤中可能存在某些地球化学机制,致使其土壤中重金属元素 Cd、Cr、Ni、Pb 含量在表生条件下,有相对升高的趋势。

对比小清河上游、中游和下游土壤元素背景值(图 1)可以发现:上游土壤元素中,F、Mn、Al₂O₃、S、MgO、K₂O 背景值低于中游和下游土壤背景值,SiO₂和 Na₂O 在上游土壤背景值中最高,而其他元素高于下游土壤元素背景值而低于中游土壤元素背景值。中游土壤中 As、B、Cu、Cd、Cr、Co、F、Hg、Mn、Ni、Pb、Zn、Se 等元素背景值均高于上、下游土壤元素背景值,其中 Cd、Hg、Se 分别为下游土壤背景值的 1.3、1.6 和 1.4 倍,而 SiO₂和 Na₂O 则低于上、下游土壤背景值。F、Mn、Al₂O₃、S、MgO、K₂O:中游>下游>上游;As、B、Cu、Cd、Cr、Co、Hg、Mo、Ni、P、Pb、V、Zn、Se、N、TFe₂O₃、CaO:中游>上游>下游;Na₂O、SiO₂:上游>下游>中游。

致使小清河上、中、下游元素背景值的差异性的原因,笔者通过分析研究小清河沿岸剖面土壤元素含量的水平和垂向分布特征和对剖面土壤元素含量的回归分析可以发现:小清河上游 T01(XA)、T02、T03 剖面表层土壤中多种微量元素与 SiO₂ 含量线性关系依次为差、中、好。在 XA 剖面中,剔除个别高值点后,As、V、Mn、Ni 和 Co 等元素与 SiO₂ 的线性关系较好,但多数微量元素与 SiO₂ 的线性关系仍不

好;值得注意的是,除 Cd 等少数元素外,XA 剖面深层土壤微量元素与 SiO₂ 的线性关系也很差,甚至差于表层土壤。推断深层土壤中微量元素与 SiO₂ 含量之间的异常关系,一方面可能与引用小清河污染水灌溉后,污染元素由地表淋渗至深层土壤有关;另一方面,小清河污水也可能通过侧渗等方式而影响河流两侧的浅层地下水质量及深层土壤元素含量。综上所述,小清河上、中、下游背景值的差异性主要是受到人为叠加因素影响的强弱引起的。

通过对小清河南、北两岸土壤元素背景值统计(图 2),有如下规律,南岸土壤中 Hg、P、Pb、N、SiO₂和 Na₂O 背景值略高于北岸土壤元素背景值,其中 Hg 是北岸土壤背景值的 1.2 倍;As、B、Cd、Cr、F、Mn、Ni、Pb、Zn、Se 等元素及氧化物均低于北岸土壤元素背景值,其中 As、S、CaO 分别为北岸土壤背景值的 0.86、0.88 和 0.81 倍。

3.2 土壤重金属元素环境质量评价

3.2.1 评价标准与方法

全国多目标区域地球化学调查在分析的各类元素指标中,有害元素的广泛分布引起各方的极大关注。对土壤污染含量和强度进行分级,制定系统的土壤污染等级标准,进而建立国家土壤环境保护标准体系,全面评估土壤污染及其对生态环境可能产生的影响,采取有效措施进行监控和防治是当务之急^[7]。本文拟在多目标区域地球化学调查基础上制定小流域土

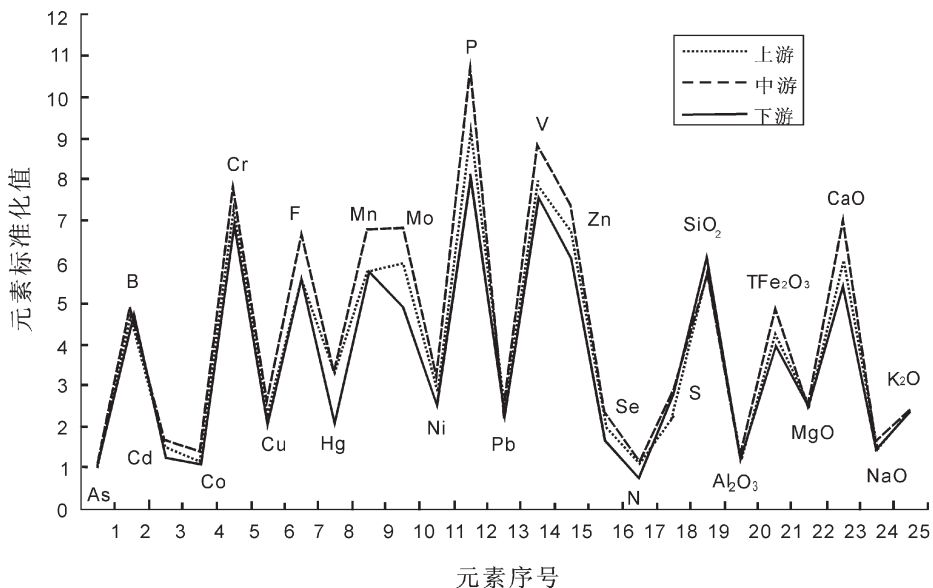


图 1 小清河上、中、下游土壤元素背景值

Fig.1 Background values of soil elements of the upstream, midstream and downstream parts of the Xiaoqing River

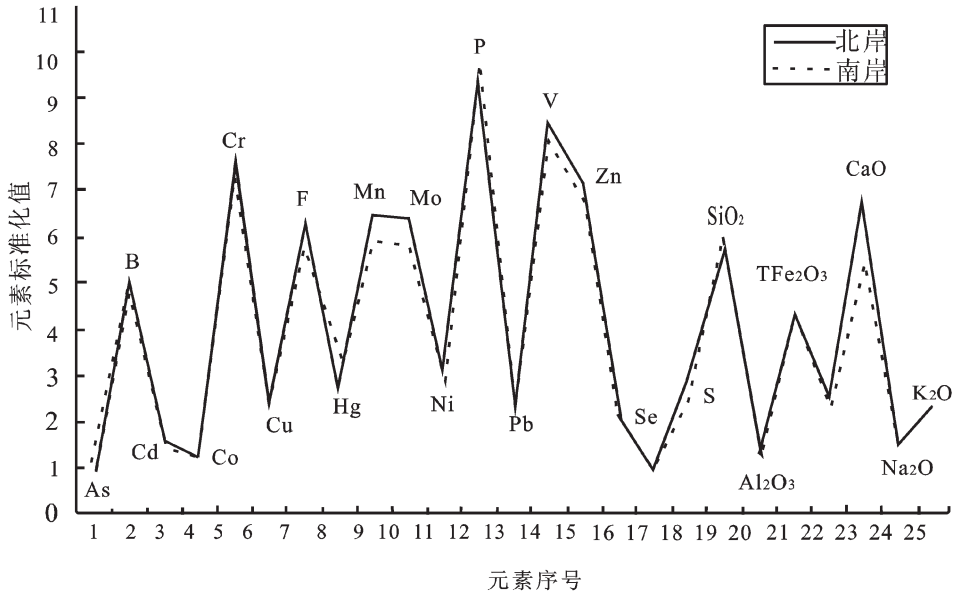


图 2 小清河南岸、北岸土壤元素背景值

Fig.2 Background values of soil elements of the south and north bank of the Xiaoqing River

壤污染地球化学标准及污染等级, 根据土壤中重金属元素的背景值和标准差作为确定土壤环境质量的地球化学标准。

利用表层(0~20 cm)土壤中 As、Cd、Cr、Hg、Ni、Cu、Pb、Zn 的分析数据, 用统计法剔除异常值, 经正态检验, 分别求出背景平均值 \bar{x} 与标准离差 s , 计算出 $\bar{x} + s$ 、 $\bar{x} + 2s$ 的值。评价标准根据背景值, 参照奚小环(2006)^[11]和陈国光(2011)^[12]等研究资料, 将各污染因子的污染程度分为 5 级。以元素含量 $C_i \leq \bar{x}$ 、 $\leq \bar{x} + s$ 、 $\leq \bar{x} + 2s$ 、 $\leq \bar{x} + 3s$ 、 $\leq \bar{x} + 4s$ 划分清洁区(安全区)、基本清洁区(相对安全区)、一级污染区(轻度污染区)、二级污染区(中度污染区)和三级污染区(重度污染区)(表 2)。

3.2.2 单元素指标评价结果

从表 3 可见, 小清河沿岸土壤三级污染区中, 重金属元素 Hg 的污染面积最大, 达到 428.3 km², Ni 的污染面积最小, 但也达到了 40.9 km²。各元素土壤二级污染区面积从大到小的排列顺序是: Hg > As > Cr > Pb > Zn > Cu > Cd > Ni。二级污染区面积最大的是 As, 有 212.3 km²; 最小的是 Ni, 为 155.4 km², 说明小清河沿岸土壤重金属污染比较严重。

3.2.3 内梅罗指数评价

土壤中的重金属污染, 往往表现为多元素复合污染, 应用多因子综合指数法进行污染评价, 可以获得综合性的信息, 为进一步研究土壤环境问题提供了区域性资料。综合指数法的计算, 一般是在求解单因子的污染分指权的基础上, 运用不同的数学模型

表 2 小清河近岸流域土壤环境质量评价地球化学标准 ($\mu\text{g/g}$)

Table 2 Soil environment quality evaluation geochemical standard of the near-shore area of the Xiaoqing River ($\mu\text{g/g}$)

分级标准	污染因子							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
清洁	10	0.15	72.8	24	0.03	29.2	23.57	68
基本清洁区	11.9	0.186	80.9	28.7	0.040	34.0	26.83	79.1
一级污染区	13.8	0.222	89	33.4	0.05	38.8	30.09	90.2
二级污染区	15.7	0.258	97.1	38.1	0.06	43.6	33.35	101.3
三级污染区	17.6	0.294	105.2	42.8	0.07	48.4	36.61	112.4

表 3 小清河近岸土壤重金属环境质量面积统计 (km²)Table 3 Statistics of soil heavy metal environment quality square of the near-shore area of the Xiaoqing River (km²)

污染等级	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
清洁区	1162.9	1264.8	1253.4	1350	963.2	1230.6	1167.5	1226.9
基本清洁区	741.5	833.3	715.8	713.9	688.2	842.9	826.2	787.1
一级污染区	403.7	371.7	384.8	395	422.2	432.8	404.5	428.7
二级污染区	212.3	159.7	181.5	161.7	200.7	155.4	159.7	164.4
三级污染区	182.3	73.2	167.2	81.9	428.3	40.9	144.8	95.6

进行计算的。综合指数法的计算有多种模型,现选用的是内梅罗指数法,其数学模型为:

$$P = \sqrt{\frac{\max(I_i)^2 + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_i)^2\right)}{2}}$$

其中, P 为综合污染指数, $I_i = C_i/S_i$ (实测值/背景值), 背景值为小清河沿岸土壤中该元素的背景值。

应用该数学模型, 进行综合指数 P 的计算, 并逐一投影于对应评价单元。为了给这些定量的数据赋予质量状况的含义, 必须对土壤污染分级, 并进一步对污染程度进行分区。依据 P 值的大小、各评价元素的土壤地球化学含量分布、研究区的自然特点以及产业布局特点, 综合污染评价指数按表 4 所给的尺度进行了分区。

应用数学统计方法对土壤污染程度的评价, 是一种具相对意义的评估, 评价成果可以客观地反映土壤环境现状, 也可以起到一定的预警作用。

小清河沿岸土壤重金属污染程度综合分析结果(表 5)显示, 未受到重金属污染的土壤面积为 1 822.1 km², 占全区总土壤面积的 67.42%, 其中 I 类土壤环境即清洁(安全)区土壤面积为 398.5 km², 占全区总

面积的 14.75%; II 类土壤环境面积达 1 423.6 km², 占全区总土壤面积的 52.67%, 属基本清洁区清洁区。存在重金属污染的土壤总面积为 880.5 km², 占全区总面积的 32.58%, 其中一级轻度污染的土壤面积为 742.1 km², 占全区土壤面积的 27.46%; 二级中度污染的土壤面积为 58.7 km², 占全区土壤面积的 2.17%; 三级重污染的土壤面积为 79.7 km², 占全区土壤面积的 2.95%; 其土壤环境级别分别为 III 类、IV 类和 V 类。

小清河沿岸土壤重金属的综合污染分布, 三级重污染区主要集中在上游的济南市城区北园镇至华山镇区域的小清河两岸, 二级中度污染区主要分布在泺口、寨郝镇等部分乡镇驻地, 一级轻污染区主要集中在小清河中游的高城镇—博兴县城等地, 下游河段等局部地区也受到重金属轻微污染(图 3)。

3.3 土壤重金属元素的来源探析

土壤中的重金属污染主要有 Hg、Cd、Pb、Cr 等元素和类金属 As 等生物毒性显著的元素, 以及有一定毒性的 Zn、Cu、Ni 等元素, 农田中过量的重金属是作物生长和人类健康的严重威胁。土壤中的重金属含量除受其成土母质影响外, 大气干湿沉降、化肥、灌溉水等都可能造成土壤重金属元素的表层富

表 4 土壤内梅罗污染指数评价标准

Table 4 Soil Nemerow pollution index evaluation standard

等级	内梅罗污染指数	污染等级
I	$P \leq 0.7$	清洁(安全)
II	$0.7 < P \leq 1.0$	基本清洁(较安全)
III	$1.0 < P \leq 2.0$	一级污染(轻度污)
IV	$2.0 < P \leq 3.0$	二级污染(中度污)
V	$P > 3.0$	三级污染(重污染)

表 5 小清河近岸流域土壤重金属内梅罗污染指数评价结果
Table 5 Soil heavy Nemerow metal pollution index evaluation result of the near-shore area of the Xiaoqing River

土壤环境级别	污染等级	面积/km ²	所占面积百分比/%
I 类	清洁(安全)	398.5	14.75
II 类	基本清洁(较安全)	1423.6	52.67
III 类	一级污染(轻度污染)	742.1	27.46
IV 类	二级污染(中度污染)	58.7	2.17
V 类	三级污染(重污染)	79.7	2.95

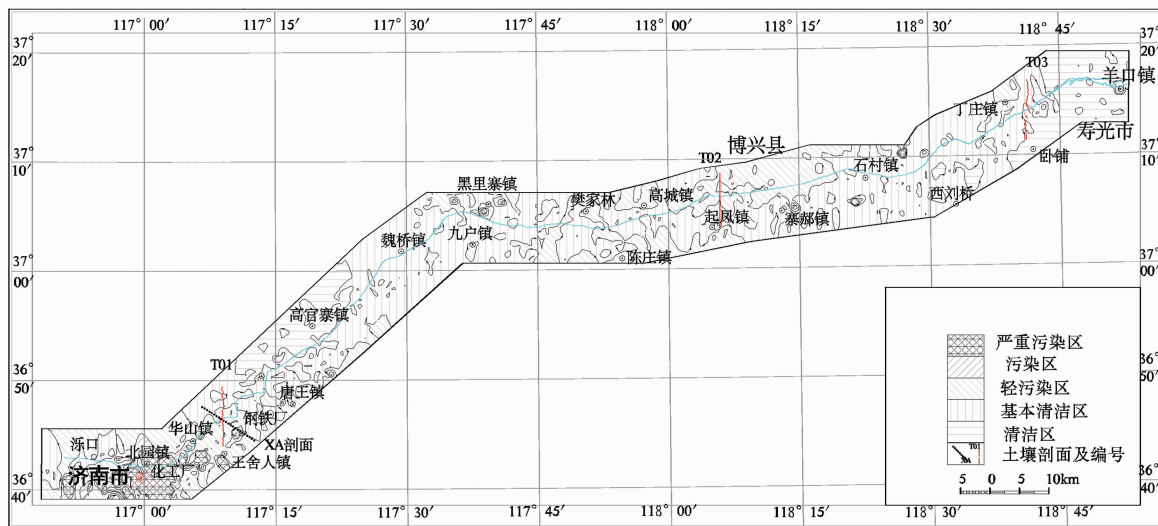


图 3 山东省小清河流域表层土壤中重金属污染综合评价图

Fig.3 Heavy metal element pollution comprehensive evaluation diagram for surface soil in Xiaoqing River basin

集^[13-14]。

表 6 为通过采样和计算所得各污染端元土壤重金属输入通量^[15]。从中可以看出,Cr、Zn、Pb 等元素大气干湿沉降通量都比较大,另外,从空间分布角度,As、Cd、Hg、Pb 和 Zn 等重金属元素通量峰值区主要分布在小清河上游的济南市区钢铁总厂和化工厂等工业污染源附近^[8];农业施肥的重金属输入通量中,以元素 Zn 和 As 的最高,其次是 Cu、Pb、Cr、Ni 等元素,元素 Cd、Hg 的最低;而灌溉水中 Zn、Ni 两种元素的年输入通量最高,分别达到 1.691 kg/km²·a 和 0.461 kg/km²·a。综合对比各输入途径,对表中所有元素,大气干湿沉降均是最主要的输入途径。因此,研究区土壤污染来源为大气干湿沉降,化肥、灌溉水等农业耕作因素带入土壤重金属污染贡献相对很低。这为研究区土壤污染防治提供了重要线索。

3.4 土壤重金属元素生物有效性含量的对比研究

在上述研究的基础上,选择土壤污染严重,对受

人为叠加影响较大的小清河济南剖面(XA 剖面)进行了土壤元素形态分析和土壤重金属生物有效性评价。

在元素的水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态等七个形态中,水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态是活动性相对较强、容易活化释放进入土壤溶液而被作物吸收的部分。研究中,为减少提取步骤、节省分析测试费用,采用了 1.0 mol/L 的醋酸铵溶液提取,其提取量相当于水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态三态之和^[9]。

3.4.1 表层土壤与深层土壤对比

从小清河济南段 XA 水平剖面表层土壤及 5 个深层柱状土壤样品元素形态分析结果(表 7)可见,水平剖面表层土壤中多数元素的活性组分含量较显著地高于深层土壤,XA 剖面表层土壤中多数元素活性组分占全量的百分比(即有效度)略高于深层土壤,说明剖面表层土壤环境更有利于多数元素的活

表 6 小清河流域表层土壤元素年输入通量特征 (单位: kg/km²·a)

Table 6 Year-input flux characteristics table of surface soil elements in Xiaoqing River basin (unit: kg / km² · a)

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
大气干湿尘降	4.53	0.86	57.8	26.40	0.09	12.47	43.30	57.00
农业灌溉水	0.04	0.02	0.11	0.16	0.00	0.46	0.02	1.69
农业施肥	0.33	0.01	0.14	0.15	0.00	0.10	0.14	0.49
总通量	4.90	0.89	58.05	26.71	0.085	13.03	43.46	59.18

表 7 剖面土壤中相对活动态元素含量及其与全量的百分比
Table 7 Content of relative active elements and Percentage of all elements in soil along the profile

元素	XA 表层(n=28)		XA 深层(n=35)	
	活性态	活/全/%	活性态	活/全/%
Cd	87.2	47.94	51.52	46.42
Co	0.244	1.85	0.33	2.72
Cr	0.525	0.61	0.37	0.57
Cu	1.30	3.84	0.62	2.97
Mn	125.7	20.46	112.1	19.40
Mo	0.028	3.18	0.03	4.66
Ni	1.07	3.33	1.00	3.34
Pb	1.46	5.79	1.06	5.29
Zn	1.22	1.69	0.26	0.44
As	25.0	0.21	8.6	0.08
Se	11.3	3.43	6.64	5.90

注:深层土壤为 60 cm 以下土壤样品;含量单位:
Cd、As、Se 为 ng/g,其他元素均为 $\mu\text{g/g}$ 。

化以及活动态组分的聚集。XA 剖面上 Cr、Cu、Pb、As、Se 等元素的相对活动态含量较高,且其占全量的比例也较高,虽然该地区上述元素异常程度并不高,但仍应注意异常元素的生态效应。

深层土壤分析结果表明,XA 剖面深层土壤中 Pb、Cu 等元素的相对活动态含量较高,对浅层地下

表 8 部分剖面 pH 与 Corg 含量(n=239)
Table 8 pH values and Corg content of some profiles (n=239)

指标	XA 剖面平均值	变化范围(总)
pH	8.39	7.89~9.16
表层 Corg /%	1.00	0.16~1.87
深层 Corg /%	0.36	0.13~1.61

注:土壤中 pH 数据不能直接平均。

水和农作物质量具有潜在威胁。

3.4.2 重金属元素活动态含量与 pH 和 Corg 的关系

研究区土壤 pH 值变化于 7.89~9.16,总体呈碱性;剖面表层有机碳含量变化于 0.16%~1.87%,剖面表层(0~20 cm)有机碳平均值高于深层土壤(表 8)。

一般情况下,pH 与重金属元素的活动态含量为负相关关系,与非金属元素 As、Se 为正相关关系。即 Se 和 As 在碱性条件下是活动的,而酸性条件下是稳定的;大多数元素的活动态与有机质都是呈现正相关关系的。由表 9 可以看出,各元素活动态含量总体上与 pH 值呈负相关关系,其中,Cd、Co、Cr、Pb、Zn 等元素与 pH 值达显著负相关关系,相关系数分别为 -0.357、-0.414、-0.292、-0.419、-0.329;Cd、Co、Cr、Cu、Zn、As 等元素与 Corg 呈现显著正相关关系,相关系数分别达 0.593、0.284、0.341、0.347、0.436、0.602、0.645;pH 值与 Corg 相关系数达到 -0.676(根据 $n=100$ 时,99%置信度,相关系数达

表 9 土壤 pH 值、Corg 与元素活性含量的相关系数(n=157)
Table 9 Correlation coefficients of pH, Corg and content of element activities (n=157)

	pH	Corg	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	As	Se
pH	1.000												
Corg	-0.676	1.000											
Cd	-0.357	0.593	1.000										
Co	0.414	-0.284	-0.173	1.000									
Cr	-0.292	0.341	0.302	-0.020	1.000								
Cu	-0.209	0.347	0.076	-0.078	0.041	1.000							
Mn	-0.006	0.163	0.558	0.442	0.154	-0.040	1.000						
Mo	0.245	-0.007	0.490	0.386	0.102	-0.073	0.493	1.000					
Ni	-0.095	0.243	0.749	0.280	0.347	-0.007	0.728	0.679	1.000				
Pb	-0.419	0.436	0.476	0.103	0.256	0.073	0.641	0.052	0.351	1.000			
Zn	-0.329	0.602	0.354	-0.131	0.197	0.501	0.136	0.017	0.073	0.267	1.000		
As	-0.390	0.645	0.270	-0.202	0.194	0.127	0.132	-0.170	-0.109	0.438	0.593	1.000	
Se	-0.119	0.172	0.067	-0.055	0.196	0.092	-0.035	-0.106	-0.044	0.123	0.224	0.253	1.000

到 0.254 即显著相关)。由此可见,As、Cd、Cr、Pb 等重金属元素的活性含量明显受 pH 值和 Corg 的制约,特别是 As 和 Cd,应该高度重视低 pH 值、高 Corg 土壤区的这类元素异常;同时,有机质对土壤 pH 值的有较大影响,土壤有机质含量越高,土壤 pH 值就越低(偏于酸性),反映了土壤腐殖酸对酸碱度的影响。另外,研究区出现了 pH 与 As、Se 为负相关关系,其原因有待查明。

4 结 论

(1)小清河沿岸的主要污染因子是重金属元素 Cd、Hg、Cr、Pb、Zn,大气干湿沉降是土壤重金属污染的主要来源。

(2)重金属元素 Cd 在小清河上游河段土壤污染中贡献最大,且活动态比例高达 56.17%,活化迁移的能力强,对农作物和环境危害大。

(3)As、Cd、Cr、Pb 等重金属元素的活动态含量明显受 pH 值和 Corg 的制约,应该高度重视低 pH 值、高 Corg 土壤区中的 As 和 Cd 元素污染问题。

参考文献(References):

- [1] Siegel F R. Environmental Geochemist of Potentially Toxic Metals [M]. Berlin:Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002, 15-42.
- [2] 孙铁珩,周启星,李培军. 污染生态学[M]. 北京:科学技术出版社, 2002:127-212.
Sun Tieheng, Zhou Qixing, Li Peijun. Pollution Ecology [M]. Beijing: Beijing Science and Technology Publishing House, 2002: 127-212(in Chinese).
- [3] 周国华,董岩翔,刘占元,等. 杭嘉湖地区土壤元素时空变化研究[J]. 中国地质, 2004, 31:72-79.
Zhou Gouhua, Dong Yanxiang, Liu Zhanyuan, et al. Temporal-spatial variation of elements in soils in the Hangjiahu area [J]. Geology in China, 2004, 31:72-79 (in Chinese with English abstract).
- [4] 杨忠芳,朱立新,陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1999:12-14.
Yang Zongfang, Zhu Lixin, Chen Yuelong. Modern Environmental Geochemistry [M]. Beijing:Geological Publish House, 1999:12-14 (in Chinese).
- [5] Anonymous. Chemical time bombs newsletter II, March 1993 [J]. Special edition on European state-of-the-art-conference on chemical time bombs. Veldhoven, September 1992:1-9.
- [6] 庞绪贵,陈长峰,李秀章,等. 鲁北小清河流域土壤中元素分布特征及环境质量评价[J]. 地质通报, 2005, 2:160-164.
Pang Xugui, Chen Changfeng, Li Xiuzhang, et al. Element distribution characteristics and environmental quality assessment of

- Xiaoqing River basin at the north of Shandong Province [J]. Geological Bulletin of China, 2005, 2:160-164 (in Chinese with English abstract).
- [7] 赵西强,王增辉,季顺乐,等. 小清河沿岸土壤环境质量研究[R]. 山东省地质调查院, 2009:10.
Zhao Xiqiang, Wang Zenghui, Ji Shunle, et al. Soil Environment Quality Research at the Xiaoqing River Bank [R]. Shandong Institute of Geological Survey, 2009:10.
- [8] 战金成,王存龙,季顺乐,等. 山东省黄河下游流域区域生态地球化学评价 [R]. 山东省地质调查院, 2010:2.
Zhan Jincheng, Wang Cunlong, Ji Shunle, et al. Regional Ecological Geochemistry Evaluation of the Yellow River Downstream Basin, Shandong Province [R]. Shandong Institute of Geological Survey, 2010:2.
- [9] 周国华,孙彬彬,刘占元,等. 山东省黄河下游流域主要河流水体元素迁移方式及其侧渗影响研究[R]. 山东省地质调查院, 2009.
Zhou Gouhua, Sun Binbin, Liu Zhanyuan, et al. Research of the Migration Way of the Main River Water Elements and the Influence to Side Leakage at the Yellow River, Shandong Province [R]. Shandong Institute of Geological Survey, 2009.
- [10] 迟清华,鄆明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京:地质出版社, 2007:12
Chi Qinghua, Yan Mingcai. Applied Geochemical Element Abundance Data Manual [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007:12(in Chinese).
- [11] 奚小环. 土壤污染地球化学标准及等级划分问题讨论[J]. 物探与化探, 2006, 30(6):471-474.
Xi Xiaohuan. A discussion on the geochemical standard and grade division of soil pollution [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2006, 30 (6):471-474 (in Chinese with English abstract).
- [12] 陈国光,梁晓红,周国华,等. 土壤元素污染等级划分方法及其应用[J]. 中国地质, 2011, 38(6):1631-1639.
Chen Gouguang, Liang Xiaohong, Zhou Gouhua, et al. Grade division method for soil geochemical contamination and its application [J]. Geology in China, 2011, 38 (6): 1631-1639 (in Chinese with English abstract).
- [13] 周国华,谢学锦,刘占元,等. 珠江三角洲潜在生态风险:土壤重金属活化[J]. 地质通报, 2004, 23(1):1088-1092
Zhou Gouhua, Xie Xuejing, Liu Zhanyuan, et al. Potential ecological risk assessment of heavy metal in soils in the Zhujiang River delta: Heavy metal activation in soil [J]. Geological Bulletin of China, 2004, 23 (1):1088-1092 (in Chinese with English abstract).
- [14] 余涛,杨忠芳,唐金荣,等. 湖南洞庭湖区土壤酸化及其对土壤质量的影响[J]. 地学前缘, 2006, 13(1):98-104.
Yu Tao, Yang Zongfang, Tang Jinrong, et al. Impact of acidification on soil quality in the Dongting Lake region in Hunan Province, South China [J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(1): 98-104(in Chinese with English abstract).

[15] 杨忠芳, 侯青叶, 余涛. 等. 农田生态系统区域生态地球化学评价的示范研究:以成都经济区土壤 Cd 为例[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 23-35.
Yang Zongfang, Hou Qingye, Yu Tao, et al. An example of eco-

geochemical assessment for agroecosystems: a study of Cd in Chengdu economic region [J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15 (5):23-35(in Chinese with English abstract).

Distribution and migration regularity of soil heavy metal pollution along the Xiaoqing watershed, Shandong Province

WANG Cun-long¹, XIA Xue-qi², ZHAO Xi-qiang¹,
ZHENG Wei-Jun¹, ZHOU Gou-hua³, HU Xue-ping¹, JI Shun-le¹

(1. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan 250013, Shandong, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: This paper aims to clarify the degree, pollution sources and the plant availability of the soil heavy metal pollution along the Xiaoqing River so as to provide the basis for the scientific management of the heavy metal pollution in this area. It is found that along the basin of the Xiaoqing River, the main heavy metal pollutants are As, Cd, Cr and Ni. According to the Nemerow pollution index evaluation, the area without heavy metal pollution in the study area is 1822.1 km², while the soil area contaminated by heavy metals has reached 880.5 km², accounting for 67.42% and 32.58% of the total area, respectively. The both sides of the Xiaoqing River from Beiyuan Town to Huashan Town of the Jinan City are heavily polluted areas. An analysis of sources of heavy metals in soil shows that that the dry and wet atmospheric deposition obviously from irrigation and fertilization are the main sources of heavy metal pollution. The bioavailability evaluation of the heavy metals was carried out by the method of sequential extraction, and the result shows that the active state of the heavy metal Cd is as high as 56.17%, with a strong capability of mobilization and migration, which constitutes the most harmful pollution factor affecting the ecological environment in this area. In addition, the contents of active state of As, Cd, Cr, Pb and other heavy metals are significantly constrained by pH and Corg content, and in areas with low pH and high Corg content, great importance should be attached to the pollution problem of As and Cd.

Key words: Xiaoqing River Basin; soil pollution; heavy metal; mobility

About the first author: WANG Cun-long, male, born in 1962, senior engineer, mainly engages in the study of geochemical exploration and eco-geochemical investigation and evaluation; E-mail: wcl598@163.com.