

doi: 10.12029/gc20160501

王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质, 2016, 43(5): 1469–1480.

Wanf Xueqiu, Zhou Jian, Xu Shanfa, et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. Geology in China, 2016, 43(5): 1469–1480(in Chinese with English abstract).

全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征

王学求^{1,2} 周建^{1,2} 徐善法^{1,2} 迟清华^{1,2} 聂兰仕^{1,2} 张必敏^{1,2} 姚文生^{1,2} 王玮^{1,2}
刘汉粮^{1,2} 刘东盛^{1,2} 韩志轩^{1,2} 柳青青^{1,2}

(1. 国土资源部地球化学探测技术重点实验室, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,
2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北廊坊, 065000)

摘要: 全球一致性和权威性地球化学观测数据是资源与环境评价的定量标尺。中国实施的“全国地球化学基准计划”作为“全球地球化学基准计划”的一部分, 于2008—2014年实施, 建立了覆盖全国的地球化学基准网。按照1:20万图幅为网格单元, 在全国1600个网格单元中, 共部署3382个汇水域采样基准点, 每个基准点同时采集了表层和深层土壤样品, 共计采集6617件样品, 使用高精度分析技术和严格的质量控制, 分析了81个地球化学指标。本文首次给出了全国土壤81个指标地球化学基准值数据, 初步阐释了地球化学基准值数据和空间分布特征与地质背景、成矿作用、表生作用以及人类活动的关系。

关键词: 中国; 地球化学; 基准网; 基准值; 76种元素

中图分类号: P632 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2016)05-1469-12

China soil geochemical baselines networks: Data characteristics

WANG Xue-qiu^{1,2}, ZHOU Jian^{1,2}, XU Shan-fa^{1,2}, CHI Qing-hua^{1,2},
NIE Lan-shi^{1,2}, ZHANG Bi-min^{1,2}, YAO Wen-sheng^{1,2}, WANG Wei^{1,2},
LIU Han-liang^{1,2}, LIU Dong-sheng^{1,2}, HAN Zhi-xuan^{1,2}, LIU Qing-qing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Geochemical Exploration, MLR, Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS; 2. UNESCO International Center on Global-scale Geochemistry, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: World-recognized harmonious geochemical baselines data are used to quantify environmental changes and mineral resources. The China Geochemical Baselines (CGB) project, as a part of Global Geochemical Baselines, was implemented from 2008–2014. The China Geochemical Baselines Networks with approximately 1600 reference grids cover the whole China. 6617 soil samples from 3382 drainage catchments were collected across China's whole mainland. 81 geochemical parameters including 78 chemical elements plus other 5 indicators were determined. China geochemical baselines data and maps were produced across the whole China. The baselines data and maps of 76 elements have correlation with geology, mineral resources, climate and human

收稿日期: 2016-08-22; 改回日期: 2016-09-12

基金项目: 中国地质调查项目(DD20160116, 12120115067301)、行业基金项目(SinoProbe-04; 201011053)联合资助。

作者简介: 王学求, 男, 1963年生, 博士, 研究员, 从事勘查地球化学与全球尺度地球化学研究; E-mail: wangxueqiu@igge.cn。

activities.

Key words: China; geochemistry; networks; baselines; 76 elements

About the first author: WANG Xue-qiu, born in 1963, senior researcher, majors in exploration geochemistry and global-scale geochemistry; E-mail: wangxueqiu@igge.cn.

Fund support: Supported by Science and Technology Foundation of MLR (SinoProbe-04; 201011053) and China Geological Survey Program (DD20160116, 12120115067301).

1 前 言

人类面临全球环境变化和资源短缺的严峻挑战,为了迎接这一挑战,国际原子能机构、联合国教科文组织、国际地质科学联合会和国际地球化学家协会等国际科学组织和科学家一致认为需要全球一致性和持续性的权威地球化学观测数据作为衡量资源与环境评价的定量标尺。1984年,国际原子能机构(IAEA)在瑞典召开工作会议,第一次提出了“一张世界地球化学图(a world geochemical map)”的概念,指出要用统一的标准方法建立3种放射性元素(U、Th、K)的全球地球化学图^[1]。1986年4月,切尔诺贝利核电站爆炸,大量放射性物质外泄,并随风扩散,使欧洲许多国家遭受污染。同年5月,Bjorn Bölviken 博士召集欧洲地球化学家在挪威针对该事件展开讨论,意识到:没有可靠的全欧洲地球化学数据,无法对这次核事故的影响作出评估^[2]。科学家经过反思,认为:欧洲大陆因为过去没有U、Th、K的基准数据,无法计算自然界放射性元素含量与分布的基准水平,也就无法判断切尔诺贝利核事故注入到自然界的量有多大。最后科学家达成共识:要使用统一的地球化学填图手段,为自然界所有元素建立全球地球化学基准。联合国教科文组织、国际地质科学联合会和国际地球化学家协会为了获得全球一致性和权威性地球化学观测数据,共同设立了国际地球化学填图计划(IGCP259)(1988—1993年)和全球地球化学基准计划(IGCP360)(1994—1997年)^[3]。这两个国际计划的最终报告以联合国教科文组织第19号出版物出版,因其封面为蓝色,又称“蓝皮书”^[3]。蓝皮书对全球地球化学基准网的建立提出了指导性原则和要求。为了持续推进这一计划,国际地科联(IUGS)和国际地球化学家学会(IAGC)共同成立了全球地球化学基准委员会,联合国教科文组织专门批准成立了全

球尺度地球化学国际研究中心。在各国政府的支持下,欧洲26个国家^[4, 5, 6]、北美3个国家^[7, 8, 9]、澳大利亚^[10]、中国^[11, 12, 13, 14]、印度^[15]、哥伦比亚^[16]等30余个国家开展了全球尺度地球化学研究计划,覆盖面积近3200万km²,约占全球陆地面积的22%。

中国地球化学基准计划(CGB),作为深部探测专项之一^[17],于2008年启动,2014年完成采样工作^[14]。该计划目的是建立覆盖全国的地球化学基准网,发展并改进采样方法和实验室分析方法,提供涵盖地壳所有元素的高精度和高质量的地球化学基准数据。本文给出土壤81个指标地球化学基准值数据,并简要讨论了地球化学基准与地质背景、成矿作用、土壤类型、气候和降雨量以及人类活动之间的关系。

2 地球化学基准网建立方法

2.1 采样理论与方法

人类活动、全球气候变化、某些地质过程(如火山、地震、海啸等)能快速引起地表化学元素含量与空间分布的变化,要监控这些变化,就要先建立全球地球化学基准网。地球化学基准网作为监测环境变化的定量标尺,并为成矿物质背景和资源总量估算提供科学数据。采集的样品要求,既要能代表元素的自然背景,又能反映人类活动导致的环境变化,需要解决的难题是:①采样点能够代表整个网格的背景值,即整个汇水域自然混匀作用的元素平均含量值;②采样点和采样介质要能反映短周期(以10年为周期)环境变化;③世界上不同的自然地理景观存在很大差异,采样介质种类要覆盖多种地貌景观。

全球地球化学基准网格(GRN)单元为160 km×160 km^[3]。中国的地球化学基准网格是将每个全球网格划分为4个子网格,每个网格大小为80 km×80 km(图1)。每个网格中选择2个汇水域部署采样点,



图1 中国地球化学基准网格和采样点位图

Fig.1 China Geochemical Baselines Networks with sampling locations

每个汇水域面积介于2000~5000 km²。汇水域沉积物(现在已是土壤)是最具有代表性的采样介质,既能代表整个流域的元素平均值,又能有效反应整个流域人为输入导致的环境变化。上游岩石的自然风化释放的化学元素将通过地表水的搬运,在汇水域开阔地带或低洼处的平原、三角洲、河漫滩、盆地沉积下来,搬运过程中经过混匀过程代表了流域内化学元素平均值。人为产生的工业、农业和城市排放污染物将通过地表水的搬运,在汇水域开阔地带或低洼处沉积下来。因为河水对污染物的搬运过程每时每刻或季节性地不断发生,因此可以用于监测环境变化和输入量(图2)。中国自然地理景观多样,针对这些景观特点,研发具有针对性的采样方法。平原区采集土壤或泛滥平原沉积物或三角洲沉积物,山区采集河漫滩沉积物,沙漠区采集汇水盆地沉积物,草原区采集季节性湖(淖)积物样品^[4]。

全国共完成3382个汇水域采样,所有点位同时采集表层样品和深层样品,表层样品用于反应人类活动的影响,深层样品用于代表自然地质背景。表层样品来自0~25 cm深度和深层样品来自100 cm深度以下,如果土壤剖面深度不足100 cm深,采集土壤C层样品。共采集样品6617件。在每个采样点位上采集3个子样进行组合,3个点位大致呈等边三角形,每两点相距50 m以内,每个组合样品的重量约为5 kg。为了与国际土壤学会规范的土壤环境评价标准相一致,使用样品粒度小于2 mm(-10目)。

2.2 分析指标与分析方法

联合国教科文组织蓝皮书^[5]规定分析71个化学元素与氧化物(Ag、Al₂O₃、As、Au、B、Ba、Be、Bi、CaO、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、F、Fe₂O₃、Hg、K₂O、La、Li、MgO、MnO、Mo、Na₂O、Nb、Ni、P₂O₅、Pb、Sb、SiO₂、Sn、Sr、Th、Ti、U、V、W、Y、Zn、Zr、Br、C、Ce、Cl、Ga、

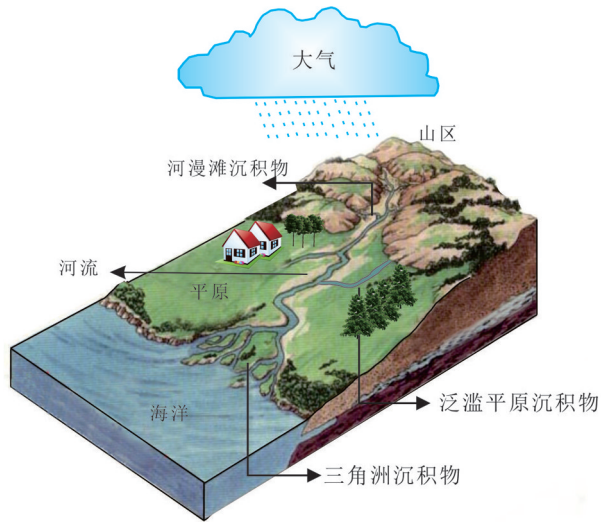


图2 汇水域泛滥平原、三角洲沉积物、河漫滩沉积物与岩石风化和人类活动之间的关系

Fig.2 Drainage catchment system showing relationship of weathering rocks, overbank and floodplain sediments and human activities

Ge, I, N, Rb, S, Sc, Se, Tl, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, In, Lu, Ta, Nd, Pr, Sm, Ta, Te, Tb, Tm, Yb, Pt, Pd)。但目前已经开展的计划, 均未达到规定要求, 如欧洲 FOREGS 计划分析了 54 个元素, 美国计划分析了 45 个元素, 澳大利亚计划分析了 59 个元素, 中国环境地球化学监控计划分析了 50 个元素。中国地球化学基准计划是目前唯一一个达到规定分析指标要求的计划, 分析了 76 个元素和 5 个其他指标(Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Ga, Ge, Hf, Hg, I, In, Ir, Li, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, SiO₂, Al₂O₃, T Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, Fe²⁺, C, Org C, CO₂, H₂O⁺ 和 pH)。针对 81 个指标分析, 发展了一套高质量分析配套方法(表 1)^[18]和质量控制措施(表 2), 包括: ①采用无污染样品加工流程; ②微量元素以四酸分解样品, 高分辨率等离子质谱仪(HR-ICP-MS)和等离子光谱仪(ICP-AES)为主干, 配合其他 20 种分析方法; ③主量元素以玻璃熔片法和粉末压饼法, X 射线荧光光谱仪(XRF)进行分析; ④分析检出限要求全部低于地壳克拉克值; ⑤质量控制除了使用国家一级标准物质、重复样和密码样控制以外, 还

要求 12 项硅酸岩分析加和控制 99.3%~100.7%。测试指标体现了目前世界上最先进水平和最严格的要求。

3 中国地球化学基准值总体特征

3.1 地球化学基准值确定方法

地球化学基准(Geochemical Baselines), 它的原意是系统记录地壳表层元素及其化合物的基准含量值和空间分布地球化学基线图, 用于量化未来人为或自然引起的全球化学变化。地球化学基准不同于地球化学背景。地球化学背景是相对于异常而言, 地球化学基准是相对于变化而言。地球化学背景只用数值来表示, 而地球化学基准不仅以数值的形式来表示, 而且还以基线图件的形式表述空间分布特征(distribution), 同时带有时间属性(表示采样年代的含量和分布)。这种刻画不仅能反应含量高低, 而且还能反应时间和空间分布范围。如 10 年以后再次采集样品, 就可以使用现在的数据量化这 10 年的含量高低变化和空间分布范围变化。

地球化学基准值不是一个值, 它是一组不同含量的基线数据。本计划采用分位数选取地球化学基线值。从统计学角度可以用分位数方法, 即把所有数值由小到大排列并分成 4 等份, 处于 3 个分割点位置(25%, 50%和 75%)的数值就是四分位数(图 3)。第一个四分位数(P25), 又称“较小四分位数”, 等于该样本中所有数值由小到大排列后第 25% 的数字, 是低值数据的中间值; 第二个四分位数(P50), 又称“中位数”, 等于该样本中所有数值由小到大排列后第 50% 的数字; 第三个四分位数(P75), 又称“较大四分位数”, 等于该样本中所有数值由小到大排列后第 75% 的数字。P50 是整个数据的中位数, P25 和 P75 分别是低值数据和高值数据的中位数。中位数是中间趋势的最稳健统计值^[6], 所以我们以 25%、50%和 75% 这 3 个分位数对应的基线值分别作为低背景、背景、高背景地球化学基准值。为了评价异常, 选取 85% 作为异常基准值。

制作地球化学基准图(图 4)要划分成不同的基线。以累积频率为基础划分的 18 个量级基线(图 5), 并使用累积频率 25%、50%、75%和 85% 分别作为低背景、背景、高背景和异常基线。①累积频率 < 25% 的数值区间作为低值区, 25% 累积频率所对应

表1 全国地球化学基准网分析指标及分析方法

序号	分析指标*	指标数/个	分析方法
1	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TFe ₂ O ₃ , CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , MnO, TiO ₂	10	FU-XRF(熔融制片-X射线荧光光谱法)
2	(SiO ₂), (Al ₂ O ₃), (TFe ₂ O ₃), (CaO), (MgO), (Na ₂ O), (K ₂ O), As, Ba, Br, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Ga, La, (Mn), Nb, Ni, (P), Pb, Rb, S, Sr, Th, (Ti), V, Y, Zn, Zr	31	XRF(粉末压片-X射线荧光光谱法)
3	Bi, Cd, (Co), Cs, (Ga), Hf, In, Li, Mo, (Nb), (Ni), (Pb), (Rb), Sb, Se, Ta, (Th), Tl, U, W, (Zn)	21	ICP-MS(等离子体质谱法)
4	(Y), (La), (Ce), Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, (Sc), (Tl)	17	ICP-MS(等离子体质谱法)
5	Te	1	ICP-MS(等离子体质谱法)
6	Re	1	ICP-MS(等离子体质谱法)
7	Pt, Pd	2	ICP-MS(等离子体质谱法)
8	(Ba), Be, (Cr), (Cu), (Li), (Mn), (P), (Sr), (Ti), (V), (Zn), (Al ₂ O ₃), (CaO), (K ₂ O), (MgO), (Na ₂ O)	16	ICP-OES(等离子体发射光谱法)
9	(As), (Sb)	2	HG-AFS(氢化物-原子荧光光谱法)
10	Hg	1	CV-AFS(冷蒸气-原子荧光光谱法)
11	Se	1	HG-AFS(氢化物-原子荧光光谱法)
12	Ge	1	HG-AFS(氢化物-原子荧光光谱法)
13	Ag, B, (Mo), (Pb), Sn	5	ES(发射光谱法)
14	Au	1	AAS(原子吸收光谱法)
15	Os, Ru	2	COL(分光光度法)
16	Ir	1	COL(分光光度法)
17	I	1	COL(分光光度法)
18	Rh	1	POL(极谱法)
19	F	1	ISE(离子选择性电极法)
20	N, C	2	GC(氧化燃烧气相色谱法)
21	Org. C	1	POT(氧化燃烧电位法)
22	FeO	1	VOL(容量法)
23	H ₂ O ⁺	1	GR(重量法)
24	pH	1	POT(电位法)
25	CO ₂	1	数学计算

注: *—带括号的元素为采用两种以上方法进行对检的元素。

的含量值作为低背景基准值,也是背景的下限值,用深蓝色表示,对地质或找矿而言表示某元素强烈亏损或负异常区,对环境评价而言,表示某种元素强烈缺乏;②25%~75%数据区间都是背景区,用50%累积频率所对应的含量值作为背景基准值可以进一步划分为25%~50%低背景区和50%~75%的高背景区。25%~50%低背景区用淡蓝色表示,50%~75%的高背景区用绿色到黄色表示。位于这一区间表明元素含量分布在总体背景起伏范围内,但在25%~50%表示某种元素轻微亏损或缺乏,在50%~75%表示某种元素轻微富集;③75%~85%累积频率区间作为高值区,用橙色表示。元素含量达到这一区间表明元素明显富集,无论对找矿而言,还是对环境评价而言,都需要引起注意,也可以称作警示区;④>85%为异常区,85%对应的含量值就是异常下限基准值,这一区间用红色—深红色表示。元素含量达到这一区间,表明元素含量显著高于正常值,被称为异常,对找矿而言就是值得关注的异常

靶区,对环境评价而言,就是环境风险区,需要引起高度关注,进入预警区。我们可以比较两次采样背景基线值变化,也可以比较两次采样低背景的变化,也可以比较高背景的变化,也可以比较异常的变化等。比如累积频率<25%的低背景区,可以用于评价某些元素的缺乏。>85%为异常区,可以用于评价矿产资源,也可以用于环境污染情况评价。对研究变化而言,所有数值区间都是有意义的。

3.2 中国地球化学基准值的总体特征

表3给出了中国76个元素及5个指标地球化学基准值,并列出了中国东部地壳克拉克值^[19]和地壳克拉克值^[20]。从基准值和空间分布地球化学基准图可以初步得出如下结论:

(1) 主量元素(SiO₂、Al₂O₃、CaO、K₂O、Na₂O、MgO、TFe₂O₃、MnO):含量和分布受地质背景和表生作用双重控制,其中SiO₂、Fe₂O₃、MgO背景基准值与地壳克拉克值相一致,表明这些元素从基岩风化形成土壤,没有发生显著富集或贫化作用;Al₂O₃背景

表2 质量控制结果

Table 2 The result of quality control

测试指标	样品处理方法	分析方法	单位	检出限	报出率/%	合格率/%		
						标准物质合格率	密码样合格率	重复样合格率
Au	王水溶解	GF/Flame-AAS	ng/g	0.2	99.4	100	96.2	95.8
Ag	粉末电极	ES	ng/g	20	99.8	99.2	98.9	95.8
As	王水溶解	HG-AFS	ng/g	1	99.7	99.8	98.5	94.9
B	粉末电极	ES	ng/g	2	100	99.7	98.2	94.9
Ba	粉末压片	XRF	ng/g	5	100	100	100	99.5
Be	酸溶 ¹	ICP-OES	ng/g	0.2	100	100	100	99.5
Bi	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.05	99.8	100	99.5	96.7
Br	粉末压片	XRF	ng/g	1.5	65.2	95.8	90.9	90.2
C	粉末氧化热解	ICP-MS	%	0.1	99.6	99.5	96.2	89.3
Cd	酸溶 ¹	GC	ng/g	20	99.9	99.7	100	95.3
Cl	粉末压片	XRF	ng/g	20	99.2	99.7	95.3	86
Co	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	1	99.9	100	100	99.1
Cr	粉末压片	XRF	ng/g	5	99.8	99.7	98.6	95.8
Cs	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	1	99.8	100	100	99.1
Cu	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	1	100	100	99.7	98.1
F	碱熔 ¹	ISE	ng/g	100	99.6	100	98.5	97.2
Ga	粉末压片	XRF	ng/g	2	100	100	100	100
Ge	酸溶 ²	HG-AFS	ng/g	0.1	100	99.8	99.4	99.1
Hf	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.2	100	100	98.8	98.1
Hg	王水溶解	CV-AFS	ng/g	2	100	99	96.2	88.8
I	碱熔 ¹	COL	ng/g	0.5	87.7	99	93.5	91.1
In	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.02	93.8	99.4	100	98.1
Li	酸溶 ¹	ICP-OES	ng/g	1	100	100	100	98.6
Mn	粉末压片	XRF	ng/g	10	100	100	100	97.7
Mo	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.2	99.2	99.5	99.9	97.7
N	粉末氧化热解	GC	ng/g	20	99.9	99.8	94.6	86.9
Nb	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	2	100	99.5	99.8	98.6
Ni	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	2	99.9	100	99.7	97.7
P	粉末压片	XRF	ng/g	10	100	100	100	98.1
Pb	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	2	100	100	99.9	99.5
Rb	粉末压片	XRF	ng/g	5	100	100	99.9	99.1
S	粉末压片	XRF	ng/g	50	97.8	99.8	94.4	93
Sb	王水溶解	HG-AFS	ng/g	0.05	100	99.8	99.5	98.1
Sc	酸溶 ³	ICP-MS	ng/g	1	99.9	100	100	99.1
Se	酸溶 ³	HG-AFS	ng/g	0.01	100	99.4	98.9	96.7
Sn	粉末电极	ES	ng/g	1	98.7	98.9	97.6	95.3
Sr	酸溶 ¹	ICP-OES	ng/g	5	99.8	100	99.9	98.1
Ta	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	99.7	99.1	97.7
Tc	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.01	99.9	98.1	98.8	99.1
Th	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	1	100	100	100	98.6
Ti	粉末压片	XRF	ng/g	10	100	100	100	99.1
Tl	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	98.6
U	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.2	100	100	100	98.1
V	粉末压片	XRF	ng/g	5	100	100	99.8	99.1
W	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.2	100	100	99.4	98.6
Zn	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	2	100	99.8	100	98.1
Zr	粉末压片	XRF	ng/g	2	100	100	99.4	98.1
Y	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	1	100	100	100	98.1
La	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	1	100	100	100	99.1
Ce	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	1	100	100	100	99.1
Pr	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	99.1
Nd	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	99.1
Sm	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	99.1
Eu	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	99.5
Gd	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	98.1
Tb	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	98.6
Dy	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	98.1
Ho	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	98.6
Er	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	98.1
Tm	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	99.8	100	100	98.6
Yb	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	100	100	100	98.1
Lu	酸溶 ¹	ICP-MS	ng/g	0.1	99.8	100	100	98.6
Ir	铀铯试金	ICP-MS	ng/g	0.01	98.7	100	93.7	95.3
Os	碱熔	COL	ng/g	0.01	98.9	100	91.7	96.7
Pd	铀铯试金	ICP-MS	ng/g	0.1	99.4	100	94.8	98.6
Pt	铀铯试金	ICP-MS	ng/g	0.05	99.9	100	94.6	98.6
Rh	铀铯试金	ICP-MS	ng/g	0.01	97.5	100	92	98.1
Ru	碱熔	COL	ng/g	0.01	99.8	100	92.6	97.7
Al ₂ O ₃	玻璃熔片	XRF	%	0.1	100	100	100	100
CaO	玻璃熔片	XRF	%	0.05	99.9	100	100	98.1
Fe ₂ O ₃	—	计算法	%	0.1	99.9	100	100	98.1
FeO	酸溶 ⁴	VOL	%	0.1	99.7	99.7	98.9	93.5
TF ₂ O ₃	粉末压片	XRF	%	0.1	100	100	100	99.1
K ₂ O	玻璃熔片	XRF	%	0.05	100	100	100	100
MgO	酸溶 ¹	ICP-OES	%	0.05	100	100	99.7	99.1
MnO	玻璃熔片	XRF	%	0.005	79.1	100	100	98.1
Na ₂ O	酸溶 ¹	ICP-OES	%	0.05	99.7	100	100	99.1
P ₂ O ₅	玻璃熔片	XRF	%	0.05	95.9	100	100	98.1
SiO ₂	玻璃熔片	XRF	%	0.1	100	100	100	100
TiO ₂	玻璃熔片	XRF	%	0.05	100	100	99.9	99.1
H ₂ O ⁺	—	重量法	%	0.1	100	99.7	98.6	98.1
Org. C	粉末氧化热解	电位法	%	0.1	88.9	97	94.4	88.8
CO ₂	—	计算法	%	0.1	95.6	99.5	83.9	64.5
pH	1:2.5(土:水)	电位法	精度	0.1	—	100	98.8	100

注: 酸溶¹: HF, HNO₃, HClO₄, 王水; 酸溶²: HF, HNO₃, H₂SO₄; 酸溶³: HF, HNO₃, HClO₄, HCl; 酸溶⁴: HF, H₂SO₄; Org. C: 有机碳; COL: 催化分光光度法; CV-AFS: 冷蒸汽-原子荧光光谱法; ES: 发射光谱法; GF/Flame-AAS: 石墨炉/火焰原子吸收光谱法; HG-AFS: 氢化物-原子荧光光谱法; ICP-MS: 等离子体质谱法; ICP-OES: 等离子体光谱法; ISE: 离子选择性电极; XRF: X射线荧光光谱法。

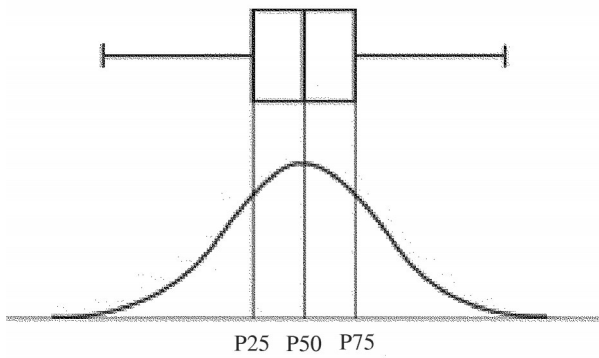


图3 箱状图和正态分布的25%、50%和75%分位数图
 Fig.3 The locations of 25% percentile, 50% percentile (median) and 75% percentile in the boxplot and normal distribution curve

基准值显著高于地壳克拉克值, 铝是一种不易淋失的元素, 表明从岩石到土壤发生了显著富集; CaO和Na₂O显著低于地壳克拉克值, Ca和Na都是易淋失的元素, 从岩石到土壤发生了显著贫化。CaO的分布与土壤酸碱性的分布密切相关, 西北碱性土壤由于蒸发作用形成碳酸钙, 而南方酸性土壤碳酸钙

大量淋失。

(2)贱金属元素: 亲硫元素(Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、Sb等)。除铜以外, 其他元素显著高于地壳克拉克值, 空间分布主要与有色金属矿床和低温矿床分布密切相关。这些元素除了与岩性和成矿作用有关外, 还与人类活动密切相关。高含量铅分布既与有色金属成矿省密切相关, 又与人类活动密切相关(图4)。Hg在表层土壤中明显富集, 富集达1.4倍, Cd富集1.25倍; 钨钼族成矿元素(W、Sn、Mo、Bi), 除Mo外, W、Sn、Bi显著高于地壳克拉克值, 这也反应了中国大陆W、Sn的强烈富集, 高含量空间分布主要与华南花岗岩分布和钨锡矿的分布高度一致, Mo还与斑岩型矿床和盆地砂岩型铀矿分布一致。

(3)贵金属元素(Au、Ag、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)。金(Au)的背景基准值与地壳克拉克值惊人的一致, 空间分布主要与金成矿省分布密切相关; 银(Ag)的背景基准值显著高于地壳克拉克值, 低背景基准值与地壳克拉克值一致, 空间分布主要与多金属成矿省分布密切相关; 铂族元素(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)背景基准值与地壳克拉克值基本一致, 高含量空间分

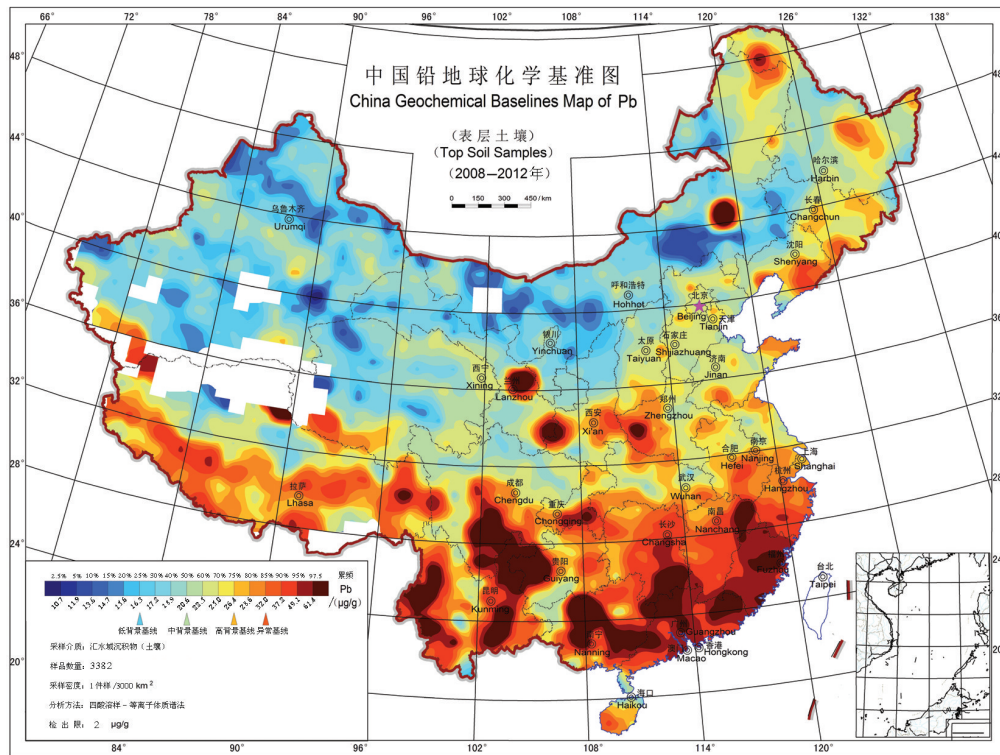


图4 全国表层土壤铅地球化学基准图
 Fig.4 China Geochemical Baselines Map of Lead in Surface Soils

表3 全国土壤地球化学基准值
Fig.3 Soil geochemical baseline values of China

测试指标	含量单位	检出限	采样层位		低背景基准值	背景基准值	高背景基准值	异常下限基准值	中国东部地壳 克拉克值 ^[19]	地壳 克拉克值 ^[20]
			表层(0~25 cm)	深层(>100 cm)						
			样品数	25%	50%	75%	85%			
Ag	ng/g	20	表层	3381	59	77	102	121	55	56
			深层	3380	55	70	90	107		
As	μg/g	1	表层	3382	6	9	14	17	2.4	2.5
			深层	3380	6	9	13	17		
Au	ng/g	0.2	表层	3382	0.8	1.3	2	2.6	0.9	1.3
			深层	3380	0.7	1.1	1.8	2.3		
B	μg/g	2	表层	3380	30	43	61	75	11	11
			深层	3380	26	41	59	71		
Ba	μg/g	5	表层	3382	427	512	610	669	620	456
			深层	3380	431	522	628	689		
Be	μg/g	0.2	表层	3381	1.7	2	2.4	2.7	1.4	1.9
			深层	3380	1.6	2	2.5	2.8		
Bi	μg/g	0.05	表层	3382	0.21	0.3	0.4	0.51	0.15	0.18
			深层	3380	0.19	0.27	0.37	0.46		
Br	μg/g	1.5	表层	3382	<1.5	2.2	3.5	4.5	0.25	0.88
			深层	3380	<1.5	1.8	2.8	3.6		
Cd	ng/g	20	表层	3382	96	137	197	261	82	80
			深层	3380	79	110	159	205		
Cl	μg/g	20	表层	3382	55	78	171	538	112	244
			深层	3380	48	72	164	425		
Co	μg/g	1	表层	3382	8	11	14	16	19	27
			深层	3380	7	11	14	16		
Cr	μg/g	5	表层	3382	37	53	68	79	76	135
			深层	3380	33	50	68	79		
Cs	μg/g	1	表层	3382	4	6	9	11	2.0	2.0
			深层	3380	4	6	9	11		
Cu	μg/g	1	表层	3382	14	20	27	33	26	27
			深层	3380	13	19	26	31		
F	μg/g	100	表层	3382	372	488	591	657	540	553
			深层	3380	343	456	575	648		
Ga	μg/g	2	表层	3382	12	15	18	19	19	16
			深层	3380	12	15	18	19		
Ge	μg/g	0.1	表层	3382	1.1	1.3	1.5	1.6	1.2	1.3
			深层	3380	1.1	1.3	1.5	1.6		
Hf	μg/g	0.2	表层	3382	4.9	6.5	8.1	9.1	4.5	3.7
			深层	3380	4.5	6.1	7.8	8.9		
Hg	ng/g	2	表层	3382	13	26	56	87	7	30
			深层	3380	11	18	36	55		
I	μg/g	0.5	表层	3381	0.7	1.1	1.8	2.3	0.07	0.7
			深层	3380	0.6	1	1.7	2.4		
In	μg/g	0.02	表层	3382	0.03	0.05	0.06	0.06	0.045	0.052
			深层	3380	0.03	0.04	0.06	0.06		
Li	μg/g	1	表层	3381	23	30	38	43	17	16
			深层	3380	21	29	37	43		
Mn	μg/g	10	表层	3382	425	569	725	825	810	774
			深层	3380	423	562	728	842		
Mo	μg/g	0.2	表层	3382	0.5	0.7	1.1	1.4	0.5	0.8
			深层	3380	0.5	0.7	1	1.3		
N	μg/g	20	表层	3382	343	707	1169	1540	60	56
			深层	3380	217	399	683	888		
Nb	μg/g	2	表层	3382	10	13	16	18	10	8
			深层	3380	9	12	16	19		
Ni	μg/g	2	表层	3382	16	24	31	36	31	59
			深层	3380	15	22	31	36		
P	μg/g	10	表层	3382	411	570	748	869	750	436
			深层	3380	341	488	635	724		
Pb	μg/g	2	表层	3382	18	22	28	34	15	11
			深层	3380	16	21	26	32		
Rb	μg/g	5	表层	3382	80	96	115	130	70	49
			深层	3380	78	96	117	134		

续表3

测试指标	含量单位	检出限	采样层位		低背景 基准值	背景 基准值	高背景 基准值	异常下限 基准值	中国东部地壳 克拉克值 ^[19]	地壳 克拉克值 ^[20]
			表层(0~25 cm)	样品数						
			深层(>100 cm)							
S	μg/g	50	表层	3382	156	245	430	757	250	404
			深层	3380	97	166	329	578		
Sb	μg/g	0.05	表层	3382	0.47	0.73	1.08	1.38	0.18	0.2
			深层	3380	0.43	0.67	1.03	1.31		
Sc	μg/g	1	表层	3382	7	10	12	13	17	22
			深层	3380	7	9	12	13		
Se	μg/g	0.01	表层	3382	0.11	0.17	0.27	0.35	0.07	0.13
			深层	3380	0.08	0.13	0.21	0.27		
Sn	μg/g	1	表层	3381	2	3	4	5	1.4	1.7
			深层	3380	2	3	3	4		
Sr	μg/g	5	表层	3382	117	197	261	301	350	320
			深层	3380	116	197	264	310		
Ta	μg/g	0.1	表层	3382	0.8	1	1.2	1.4	0.65	0.7
			深层	3380	0.7	1	1.2	1.5		
Tc	μg/g	0.01	表层	3382	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	-
			深层	3380	0.03	0.04	0.05	0.06		
Th	μg/g	1	表层	3382	8	11	13	15	6	5.6
			深层	3380	8	10	13	15		
Ti	μg/g	10	表层	3382	2763	3498	4171	4611	4000	4200
			深层	3380	2582	3406	4191	4662		
Tl	μg/g	0.1	表层	3382	0.5	0.6	0.7	0.8	0.42	0.5
			深层	3380	0.5	0.6	0.8	0.9		
U	μg/g	0.2	表层	3382	2	2.5	3.2	3.8	1.3	1.3
			深层	3380	1.8	2.4	3.1	3.7		
V	μg/g	5	表层	3382	51	70	88	100	112	138
			深层	3380	48	67	88	100		
W	μg/g	0.2	表层	3382	1.2	1.6	2	2.5	0.6	1.0
			深层	3380	1.1	1.5	2	2.5		
Zn	μg/g	2	表层	3382	48	66	84	95	76	72
			深层	3380	43	60	79	90		
Zr	μg/g	2	表层	3382	170	230	288	321	160	132
			深层	3380	157	215	279	315		
Y	μg/g	1	表层	3382	19	24	28	30	17	19
			深层	3380	18	23	27	30		
La	μg/g	1	表层	3382	25	33	40	44	29	20
			深层	3380	23	32	39	44		
Ce	μg/g	1	表层	3382	50	64	77	86	57	43
			深层	3380	46	62	77	86		
Pr	μg/g	0.1	表层	3382	6.1	7.6	9	9.9	6.5	4.9
			深层	3380	5.6	7.4	9	9.9		
Nd	μg/g	0.1	表层	3382	22.8	28.2	33.5	36.7	26	20
			深层	3380	20.9	27.4	33.4	36.9		
Sm	μg/g	0.1	表层	3382	4.3	5.3	6.2	6.8	4.9	3.9
			深层	3380	3.9	5.1	6.2	6.8		
Eu	μg/g	0.1	表层	3382	0.9	1.1	1.3	1.4	1.3	1.1
			深层	3380	0.9	1.1	1.3	1.4		
Gd	μg/g	0.1	表层	3382	3.7	4.6	5.4	5.9	4.3	3.7
			深层	3380	3.4	4.5	5.4	5.9		
Tb	μg/g	0.1	表层	3382	0.6	0.8	0.9	1	0.69	0.6
			深层	3380	0.6	0.7	0.9	1		
Dy	μg/g	0.1	表层	3382	3.6	4.5	5.1	5.5	3.7	3.6
			深层	3380	3.4	4.3	5.1	5.6		
Ho	μg/g	0.1	表层	3382	0.7	0.9	1	1.1	0.77	0.77
			深层	3380	0.6	0.8	1	1.1		
Er	μg/g	0.1	表层	3382	2	2.5	2.9	3.1	2.2	2.1
			深层	3380	1.9	2.4	2.8	3.1		
Tm	μg/g	0.1	表层	3382	0.3	0.4	0.5	0.5	0.34	0.28
			深层	3380	0.3	0.4	0.5	0.5		
Yb	μg/g	0.1	表层	3382	2.1	2.6	3	3.2	2.1	1.9
			深层	3380	2	2.5	3	3.2		
Lu	μg/g	0.1	表层	3382	0.3	0.4	0.5	0.5	0.33	0.3
			深层	3380	0.3	0.4	0.5	0.5		
Ir	ng/g	0.02	表层	3377	0.02	0.03	0.04	0.05	0.02	0.037
			深层	3378	0.02	0.03	0.04	0.05		
Os	ng/g	0.02	表层	3377	0.02	0.03	0.05	0.06	0.04	0.041
			深层	3376	0.02	0.03	0.05	0.06		
Pd	ng/g	0.1	表层	3377	0.4	0.5	0.7	0.8	0.75	1.5
			深层	3378	0.3	0.5	0.7	0.8		

续表3

测试指标	含量单位	检出限	采样层位		低背景 基准值	背景 基准值	高背景 基准值	异常下限 基准值	中国东部地壳 克拉克值 ^[19]	地壳 克拉克值 ^[20]
			表层(0~25 cm)	深层(>100 cm)						
Pt	ng/g	0.1	表层	3377	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.5
			深层	3378	0.2	0.3	0.5	0.6		
Rh	ng/g	0.02	表层	3377	0.02	0.03	0.04	0.04	0.035	-
			深层	3378	0.02	0.03	0.04	0.04		
Ru	ng/g	0.02	表层	3377	0.04	0.06	0.07	0.09	0.04	0.6
			深层	3376	0.04	0.05	0.07	0.09		
Al ₂ O ₃	%	0.1	表层	3382	10.3	11.9	13.3	14.1	14.83	15.88
			深层	3380	10.1	11.9	13.4	14.2		
CaO	%	0.05	表层	3382	1.12	2.74	6.08	7.79	5.37	6.39
			深层	3380	1.02	2.57	5.87	7.61		
Fe ₂ O ₃	%	0.1	表层	3382	1.9	2.8	3.7	4.3	-	-
			深层	3380	1.9	2.8	3.9	4.6		
FeO	%	0.1	表层	3382	0.7	1.1	1.6	1.9	-	-
			深层	3380	0.5	1	1.4	1.7		
TFe ₂ O ₃	%	0.1	表层	3382	3.2	4.2	5.3	5.9	6.48	7.59
			深层	3380	3	4.1	5.2	5.8		
K ₂ O	%	0.05	表层	3382	2.03	2.36	2.74	2.97	2.31	1.79
			深层	3380	2.03	2.36	2.79	3.06		
MgO	%	0.05	表层	3382	0.9	1.43	2.2	2.65	3.17	4.72
			深层	3380	0.86	1.36	2.05	2.47		
MnO	%	0.05	表层	3382	0.05	0.07	0.09	0.1	-	-
			深层	3380	0.05	0.07	0.09	0.11		
Na ₂ O	%	0.05	表层	3382	1.06	1.75	2.29	2.64	3.43	3.1
			深层	3380	1.05	1.81	2.38	2.76		
P ₂ O ₅	%	0.05	表层	3382	0.1	0.13	0.17	0.2	-	-
			深层	3380	0.08	0.11	0.14	0.16		
SiO ₂	%	0.1	表层	3382	61.2	66.7	72	75.1	60.72	60.65
			深层	3380	62.5	67.9	72.9	75.7		
TiO ₂	%	0.05	表层	3382	0.48	0.62	0.73	0.82	-	-
			深层	3380	0.44	0.6	0.72	0.81		
TC	%	0.1	表层	3382	0.8	1.3	2	2.5	0.38	-
			深层	3380	0.4	0.9	1.7	2.1		
CO ₂	%	0.1	表层	3382	0.2	1.3	4.3	5.8	-	-
			深层	3380	0.2	1.1	4.1	5.8		
Org. C	%	0.1	表层	3382	0.3	0.6	1.1	1.5	-	-
			深层	3380	0.2	0.3	0.5	0.8		
H ₂ O ⁺	%	0.1	表层	3382	2.3	3.2	4.4	5.1	-	-
			深层	3380	2	3	4.2	5		
pH	0.1(精度)		表层	3382	7	8	8.3	8.4	-	-
			深层	3380	7.4	8.1	8.4	8.5		

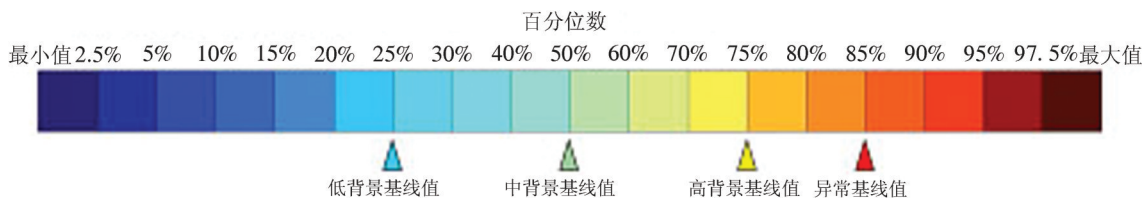


图5 地球化学基准图基线量级划分

Fig.5 Color zone for geochemical baselines based on cumulative frequency

布主要与玄武岩和蛇绿岩分布有关。

(4)铁族元素(Cr、Ni、Co、Mn、Fe、Ti、V)。除Fe以外,这族元素背景基准值普遍低于地壳克拉克值,高背景分布主要与基性岩分布密切相关,特别是玄武质岩石的分布,同时又与板块边界缝合带的蛇绿岩带分布密切相关;

(5)稀土和稀有分散元素。稀土元素(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)基准

值与地壳克拉克值一致,空间分布与花岗岩和大型稀土矿分布密切相关;稀有元素(Li、Be、Nb、Ta、Zr、Hf、Rb、Sr、Cs)的低背景基准值与地壳克拉克值一致,背景基准值高于地壳克拉克值,表明中国大陆富集稀有分散元素,高含量分布主要与花岗岩和伟晶岩分布密切相关;分散元素(Ga、Ge、In、Tl、Se、Te)背景基准值与地壳克拉克值一致,空间分布具有多样性,高含量分布主要与铝土矿、铅锌矿、煤矿、明

矾石矿以及与碱性岩浆岩有关的磷灰石-霞石矿等有关。

(6)挥发性与卤素元素。挥发性元素(B、C、N、P、S)的基准值与地壳克拉克值没有一致性,C高含量分布与东北富含有机质的土壤、含炭质黑色页岩分布区以及西北部碱性土壤分布一致;主要受表生作用影响,在土壤中的背景值是岩石中地壳克拉克值的10倍左右,同时,N与有机碳的分布密切相关,在东北和川西富含有机质的土壤中含含量高,还分布于南方黑色页岩区和准噶尔盆地周缘;S主要分布于北方和西北干旱盆地之中,与干旱蒸发作用形成的石膏等次生硫酸盐矿物有关;P主要分布于西南低温成矿域、华北克拉通、东北以及准噶尔盆地周缘,与成矿作用和表生作用有关;B主要分布于西南—三江造山带、松潘—甘孜造山带、扬子克拉通以及华南造山带中西部;卤素元素(F、Cl、Br、I)的高F带沿滇东—黔西—六盘水—鄂西—黄土高原—太行山—大兴安岭东坡呈北东向分布,基本与中国地形的第二与第三阶梯界限一致,Cl主要分布于北方、西北干旱盆地和沿海滩涂,Br分布于华北平原和东北,I主要分布于天山—兴蒙造山带、华北克拉通、华南造山带、扬子克拉通南缘以及青海东部。

(7)放射性元素(U、Th)。背景基准值显著高于地壳克拉克值,高背景空间分布主要与花岗岩分布有关,部分与砂岩型铀矿有关。

(8)重金属元素(Cd、Hg、As、Sb、Pb、Cr、Cu、Zn)。地球化学基准的最主要目的是作为监测环境变化的定量标尺,我们最为关注的重金属元素环境状况,王学求等^[2]专门对汞进行了讨论,本文对镉进行简要讨论。重金属的变化可以用两个指标来衡量,一是含量值变化,二是分布面积变化。本项目取得的重金属数据与1993—1996年实施的“中国环境地球化学监控网络计划”^[10]的数据进行对比分析。这两个计划在中国东部使用的都是泛滥平原沉积物样品,采样点位基本相同,重金属镉使用同一方法进行分析,同一监控样进行控制,因此数据具有可比性。2008—2013年采样与1994—1996年采样相比,重金属元素Cd的含量发生了明显变化,监测点超标比例明显增加。根据“土壤环境质量标准(GB15618-1995)”,超过三级土壤标准的点位占比从0.4%增加到2.1%,超过二级土壤标准的点位,

占比从4.3%增加到12.3%,反映了这20年人为注入的污染加强,值得高度关注。

4 结论与讨论

全国地球化学基准网的建立,提供了全国76个化学元素和5个指标地球化学基准值和基准图,为监测环境变化奠定了基础。主要取得如下成果:

(1)建立了覆盖全国的地球化学基准网,提出了汇水域沉积物作为监测环境变化的有效采样介质,针对不同地理地貌景观采集不同类型汇水域沉积物,特别是填补了全球地球化学基准计划的干旱沙漠区和半干旱草原区汇水盆地采样方法的空白。

(2)中国地球化学基准计划是世界上第一个达到全球地球化学基准计划分析71个指标要求的国家,分析的元素达到76种,建立了81个指标全国土壤地球化学基准值,制作了地球化学基准图。

(3)通过对中国地球化学基准值与地壳克拉克值的对比研究,提出了中国大陆土壤圈不同元素与地质背景、成矿作用、次生作用和人类工农业生产活动的关系。

(4)建立了全国土壤8个有毒重金属元素(Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn)、放射性元素(U、Th、K)和卤素元素(F、Cl、Br、I)地球化学基准值,填补了全国性土壤环境地球化学基准值空白,为环境评价和持续监测未来环境变化奠定了基础。

(5)发现一批过去区域化探扫面计划没有分析的稀土、稀有分散元素等异常区,为该类矿床的寻找指明了方向。

全球一致性和权威性地球化学观测数据是资源与环境评价的定量标尺,地球化学基准值也是环境风险评估的最主要参考数据,本文仅简要介绍了全国土壤地球化学基准值的总体特征,对每个元素的详细特征将会在以后的文章中陆续阐述。今后随着研究的深入和监测计划的持续进行,将会提供与基础地质、矿产资源、环境监测、土地利用、元素循环等专门成果。

致谢:感谢财政部、国土资源部、中国地质调查局对本项目(Sinoprobe-04-01, DD20160116)的大力支持和资助。感谢参与野外采样工作的河南地质调查院、河北区域地质矿产研究所和石家庄经济学院,感谢参与实验室分析的中国地质科学院地球物

理地球化学中心实验室和河南岩石矿物测试中心。

参考文献(References):

- [1] Darnley A G. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. *Journal of Geochemical Exploration* [J]. 1997, 60: 1–5.
- [2] Bølviken B, Demetriades A, Hindel A, et al. (eds.). *Geochemical Mapping of Western Europe towards the Year 2000—Project Proposal*[R]. Western European Geological Surveys (WEGS), Geological Survey of Norway, Trondheim, NGU Report 90. 1990, 106. http://www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/1990/90_106.pdf (last access 5 March 2014).
- [3] Darnley AG, Björklund A, Bølviken B, et al. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management: Final Report of IGCP Project 259, Earth Sciences, 19[R]. UNESCO Publishing, Paris, 1995, 122. http://www.globalgeochemicalbaselines.eu/wp-content/uploads/2012/07/BlueBook_GGD-IGCP259.pdf (last access 5 March 2014).
- [4] Plant J A, Klaver G, Locutura J, et al. The Forum of European Geological Surveys Geochemistry Task Group inventory 1994–1996[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 59: 123–146.
- [5] Salminen R (Chief Editor), Batista M J, Bidovec M, et al. FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1 – Background Information, Methodology and Maps[R]. Geological Survey of Finland, Espoo, 2005, 526. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (last access 5 March 2014).
- [6] Reimann C, Demetriades A, Eggen O A, et al. EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group, 2011. The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils Project (GEMAS)—Evaluation of Quality Control Results of Total C and S, Total Organic Carbon (TOC), Cation Exchange Capacity (CEC), XRF, pH, and Particle Size Distribution (PSD) Analyses [R]. NGU Report 2011, 43, 90. http://www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/2011/2011_043.pdf (last access 5 March 2014).
- [7] Smith D B. Preface: Geochemical studies of North American soils: Results from the pilot study phase of the North American Soil Geochemical Landscapes Project[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24: 1355–1356.
- [8] Smith D B, Cannon W F, Woodruff L G, et al. History and progress of the North American Soil Geochemical Landscapes Project, 2001–2010[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19: 19–32.
- [9] Friske P W B, Rencz A N, Ford K L, et al. Overview of the Canadian component of the North American Soil Geochemical Landscapes Project with recommendations for acquiring soil geochemical data for environmental and human health risk assessments [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2013, 13: 267–283.
- [10] Caritat P de, Cooper M. National Geochemical Survey of Australia: The Geochemical Atlas of Australia[R]. Geoscience Australia, Record, 2011, 20(2): 557. <http://www.ga.gov.au/energy/projects/national-geochemical-survey/atlas.html> (last access 5 March 2014).
- [11] Xie X, Cheng H. The suitability of floodplain sediment as global sampling medium: evidence from China [J]. In: Taylor G F. and Davy R(eds.). *Geochemical Exploration 1995*. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 58: 51–62.
- [12] 王学求, 谢学锦, 张本仁, 等. 地壳全元素探测——构建“化学地球”[J]. *地质学报*, 2010, 84(6): 854–864.
Wang Xuqiu, Xie Xuejing, Zhang Benren, et al. China Geochemical Probe: Making “Geochemical Earth” [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(6): 854–864 (in Chinese with English abstract).
- [13] 王学求. 全球地球化学基准: 了解过去, 预测未来[J]. *地学前缘*, 2012, 19(3): 7–18.
Wang Xueqiu. Global Geochemical Baselines: Understanding the past and predicting the future [J]. *Earth Science Frontier*, 2012, 19(3): 7–18 (in Chinese with English abstract).
- [14] Wang Xueqiu, The CGB Sampling Team. China Geochemical Baselines: Sampling Methodology [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 148: 25–39.
- [15] Govil P K, Krishna A K, Mohan K R, et al. Geochemical baseline mapping in India using top and bottom soil samples for environmental management [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 148.
- [16] Prieto G. Geochemical Atlas of Colombia, exploring the Colombian territory[J]. *Global Geochemical Mapping Symposium, Abstracts*, China Geological Survey, 2009, 13–14.
- [17] 董树文, 李挺栋. SinoProbe—中国深部探测实验[J]. *地质学报*, 2009, 83: 895–909.
Dong Shuwen, Li Tingdong. SinoProbe: the Exploration of the Deep Interior beneath the Chinese Continent[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83: 895–909 (in Chinese with English abstract).
- [18] Zhang Q, Bai J, Wang Y. Analytical scheme and quality monitoring system for China Geochemical Baselines. *Earth Science Frontiers* [J]. 2012, 19(3): 33–42 (in Chinese with English abstract).
- [19] Chi Qinghua, Yan Mingcai. Handbook of elemental abundance for applied geochemistry[M]. Geological Publishing House, Beijing, China, 2007, 148.
- [20] Rudnick R L, Gao S. The composition of the Continental Crust[C]//Holland H D, Condie K (eds.). *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier Pergamon, 1–64.
- [21] Wang X, Liu X, Han Z et al. Concentration and distribution of mercury in drainage catchment sediment and alluvial soil of China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 154: 32–48.