

文章编号: 0254-5357(2007)04-0281-06

冀东土壤地球化学基准值特征及研究意义

郭海全¹, 马忠社¹, 郝俊杰², 郜洪强¹, 王三民¹

(1. 河北省地质调查院, 河北 石家庄 050081;

2. 河北省地勘局第十一地质大队, 河北 邢台 054000)

摘要:通过系统的土壤深层(第I环境)取样调查,研究并给出了冀东土壤中元素系列地球化学基准值及其基本特征,包括全区及不同景观区、不同流域、不同类型土壤中元素的地球化学基准值,为区域经济发展规划和资源与环境评价提供了实用的基础地球化学信息。

关键词:元素;地球化学基准值;土壤;冀东

中图分类号: P596; S151.9 **文献标识码:** A

Characteristics and Significance of Reference Values of the Geochemical Elements in Soil Samples from Eastern Hebei Province

GUO Hai-quan¹, MA Zhong-she¹, HAO Jun-jie², GAO Hong-qiang¹, WANG San-min¹

(1. Hebei Institute of Geological Survey, Shijiazhuang 050081, China;

2. Eleventh Geological Team, Hebei Bureau of Geological Exploration, Xingtai 054000, China)

Abstract: Based on the systematic sampling and investigation on the deep layer of soil samples from the Eastern Hebei Province, a series of reference values of the geochemical elements in soil samples from different landscape spots, different valley and with different soil types were obtained and their basic characteristics were studied. The data obtained provide practical and basic geochemical information for the regional economic planning as well as the evaluation of natural resources and environment.

Key words: element; geochemical reference value; soil; Eastern Hebei Province

土壤既是人类生存发展最基本的、最重要的自然资源,也是与人类关系密切的自然环境要素。本文研究的土壤中元素地球化学基准值(以下简称基准值)是指第四纪地层未受人类作用的元素土壤地球化学含量值,代表第I环境(原生环境)特征的土壤中元素含量^[1]。第四纪地层包括不同的沉积时代、沉积相或物源类型,存在元素地球化学含量差别,基准值是反映这些差别的系列值。土壤中元素基准值研究是一项重要的基础工作,对资源、环境评价和国民经济可持续发展规划具有重要意义。

1 研究方法

由于人类生产活动已经历了相当长的时期,特别是现代工业的迅速发展,表层土壤已普遍遭受不同程度的污染。因此选择基本未受人类活动影响和现代工业污染的深层土壤为研究对象,通过系统的样品采集,采用高精度的分析测试技术,以统计学的方法研究土壤元素基准值。研究区位于河北省东部,包括唐山市和秦皇岛市,面积13808 km²(不含滩涂)。涉及山区(包括台地及丘陵)、平原区(包括冲积平原和滨海洼地)两个主体地貌单元。

收稿日期:2007-01-10;修订日期:2007-03-18

基金项目:国土资源地质大调查——河北省农业地质调查项目资助(200414200007)

作者简介:郭海全(1968-),男,河北石家庄市人,高级工程师,长期从事地球化学勘查及矿产普查工作。

E-mail: ghq0310@163.com.

1.1 样品采集

以每 4 km² 为一个采样单元(小格),每个采样单元采集一件样品。样品编号以 16 km² 为分析单元(大格)^[2]。根据该地区污染元素垂向分布(一般分布在地表下 0~150 cm)特征,150 cm 以下基本没有受到污染,因此样品取至地表下 150~200 cm 的深层土壤,共采集单点样 3286 件,重复样 68 件。每 16 km² 分析单元中的单点样组合成一件分析样品,共计 863 件,送化验室分析测试。

1.2 样品分析

样品分析以 X 荧光光谱法和等离子体光谱法为主,辅以原子吸收光谱法、发射光谱法、原子荧光光谱法、催化极谱法等方法体系,以国家一级土壤标准物质(GBW 系列)进行准确度和精密度监控,按比例随机检查和异常点抽查进行样品分析质量监控,以重复采样、重复分析来评定采样和分析误差是否对区域地球化学变化有显著影响。

1.3 土壤元素基准值的确定

深层土壤由于基本未受到人类活动影响,可以反映原生环境特征,其元素含量的平均值即代表该区域土壤元素的基准值。在数据处理过程中,首先计算研究区土壤深层样元素平均值 \bar{x}_1 、标准偏差 s_1 ,将研究区数据经 $\bar{x}_1 \pm 2s_1$ 反复剔除后再计算其平均值 \bar{x}_2 ,即为研究区土壤元素基准值。

1.4 相对丰度 K_1 、 K_2 、 K_3 值的确定

K_1 = 全区元素基准值/地壳元素丰度 C_1 ^[3],用来衡量研究区土壤元素含量相对于地壳元素丰度的相对丰度。

K_2 = 全区元素基准值/全国土壤元素背景值 C_2 ^[4],用来衡量研究区元素基准值相对于全国土壤元素含量背景值的相对丰度。

K_3 = 研究单元元素基准值/全区土壤元素基准值,用来衡量研究单元元素基准值相对于全区土壤元素基准值的相对丰度。

2 土壤元素基准值特征

2.1 全区土壤元素基准值特征

全区土壤按照多目标区域地球化学调查^[1]要求测定的 54 个指标(包括氧化物、pH)的基准值及其相对丰度值 K_1 和 K_2 见表 1。主要特征如下:

(1) 与地壳元素丰度 C_1 比较, $K_1 > 1.2$ 的元素有 15 个,这些元素的基准值明显高于其地壳丰度,其中 $K_1 \geq 1.5$ 的为 As、B、Ba、Be、Bi、C、Ce、I、N、Pb、Th、Zr 等 12 个元素,其基准值显著高于地壳

表 1 冀东土壤元素地球化学指标基准值特征^①
Table 1 Characteristics of reference values of the geochemical elements in soils from Eastern Hebei Province

指标	$w_B/10^{-6}$				CV ₁		$w_B/10^{-6}$		CV ₂		C_1	C_2	K_1	K_2	n
	\bar{x}_{1max}	\bar{x}_{1min}	\bar{x}_1	s_1	\bar{x}_2	s_2	\bar{x}_2	s_2							
Ag	0.25	0.032	0.065	0.02	0.31	0.06	0.013	0.22	0.08	0.077	0.75	0.78	764		
Al ₂ O ₃	21.37	5.21	12.93	2.4	0.19	14.01	0.99	0.07	15.7	12.6	0.89	1.11	587		
As	34	1.25	7.36	3.49	0.47	6.73	2.61	0.39	2.2	10	3.06	0.67	792		
Au	13.5	0.16	1.36	0.84	0.62	1.12	0.471	0.42	3.99	1.4	0.28	0.80	733		
B	95.4	6	35.9	14.5	0.40	35.1	13.6	0.39	13	40	2.70	0.88	840		
Ba	1501.8	442.7	600.1	81.6	0.14	583.8	49.1	0.08	390	499	1.50	1.17	743		
Be	5	0.83	1.98	0.53	0.27	2.00	0.47	0.24	1.30	1.80	1.54	1.11	815		
Bi	0.5	0.04	0.224	0.01	0.04	0.216	0.09	0.42	0.004	0.30	54.0	0.72	833		
Br	183.8	0.1	4.6	10.7	2.33	1.65	0.84	0.51	4.4	3.50	0.38	0.47	632		
C	2.4	0.02	0.66	0.35	0.53	0.60	0.28	0.47	0.28	0.23	2.14	2.61	804		
orgC	1.36	0.012	0.265	0.196	0.74	0.199	0.117	0.59					723		
CaO	9.19	0.35	1.585	1.07	0.68	1.09	0.36	0.33	7.28	3.19	0.15	0.34	619		
Cd	0.44	0.03	0.08	0.03	0.38	0.08	0.02	0.25	0.20	0.09	0.40	0.89	776		
Ce	202	12.4	56.1	21.3	0.38	66.9	8.1	0.12	43.0	71.9	1.56	0.93	526		
Cl	30077	14.1	728.3	2927	4.02	59.7	13.1	0.22	280	68.2	0.21	0.88	467		
Co	24	0.3	10.5	4.7	0.45	12.5	2.4	0.19	25.0	13.0	0.50	0.96	576		
Cr	168.8	10.7	61.3	23	0.38	66.0	11.6	0.18	110	65.0	0.60	1.02	637		
Cu	95.1	2.9	19.8	9.1	0.46	19.0	7.5	0.39	63.0	23.9	0.30	0.79	828		
F	4014	66	438	231	0.53	420	178	0.42	450	480	0.93	0.88	837		
Fe ₂ O ₃	7.88	0.49	4.0	1.6	0.40	4.76	0.78	0.16	8.38	3.39	0.57	1.42	552		
Ga	26.3	6.4	15.4	3.6	0.23	17.3	1.6	0.09	18.0	17.0	0.96	1.02	534		
Ge	2.18	0.4	1.30	1.19	0.92	1.28	0.12	0.09	1.40	1.30	0.91	0.98	736		
Hg	90	5	15	9	0.60	13	4	0.31	89	41	0.15	0.32	765		
I	20.8	0.024	2.159	2.57	1.19	1.26	0.737	0.59	0.6	0.59	2.10	2.12	707		
K ₂ O	4.29	1.87	2.69	0.28	0.10	37.02	0.205	0.08	2.4	2.51	1.13	1.08	758		
La	127	7.32	29.97	11.6	0.39	35.02	4.42	0.13	39.0	38.0	0.90	0.92	533		
Li	452	7.36	29.76	19.12	0.64	28.57	11.99	0.42	21.0	30.0	1.36	0.95	840		
MgO	4.49	0.18	1.505	0.44	0.29	1.48	0.47	0.32	4.67	1.80	0.32	0.82	708		
Mn	1378	58	523	222	0.42	530	177	0.33	1300	600	0.41	0.88	764		
Mo	15.8	0.2	0.46	0.55	1.20	0.41	0.12	0.25	1.30	0.80	0.31	0.50	783		
N	1193.9	139.3	641.0	177.3	0.28	666.2	96.8	0.15	18.0	640	37.011	0.04	663		
Na ₂ O	6.41	0.8	2.04	0.55	0.27	1.90	0.35	0.18	3.9	1.61	0.49	1.18	740		
Nb	29.2	3.2	12.2	3.8	0.31	14.2	1.7	0.12	19.0	16.0	0.75	0.89	556		
Ni	61.4	1.3	24.6	11.5	0.47	23.9	10.5	0.44	89.0	26.0	0.27	0.92	833		
P	1666	90	443	176	0.40	429	152	0.35	1200	520	0.36	0.83	830		
Pb	39.7	8.2	19.6	4.6	0.23	20.0	3.8	0.19	12.0	23.0	1.67	0.87	781		
Rb	175.9	63.1	100.8	16.2	0.16	97.3	11.3	0.12	78	99.5	1.25	0.98	735		
S	17340	50.5	197	637	3.24	104	25	0.24	400	150	0.26	0.69	644		
Sb	1.37	0.14	0.55	0.23	0.42	0.54	0.21	0.39	0.60	0.80	0.90	0.68	834		
Sc	21.6	1.28	9.1	3.8	0.42	9.3	3.6	0.39	18.0	11.0	0.52	0.85	834		
Se	0.24	0.017	0.088	0.045	0.51	0.080	0.036	0.45	0.08	0.14	1.00	0.57	791		
SiO ₂	82.58	55.55	67.59	4.83	0.07	65.57	1.97	0.03	62	65.0	1.06	1.01	540		
Sr	9.4	1.1	2.4	0.7	0.29	2.3	0.6	0.26	1.70	2.50	1.35	0.92	833		
Sn	559.9	86.7	190.3	56.9	0.30	174.0	34.7	0.20	480	170	0.36	1.02	744		
Th	30.8	2.4	9.4	3.5	0.37	9.2	3.1	0.34	5.8	12.5	1.59	0.74	842		
Ti	6480	590	3449	1086	0.31	4171	368	0.09	6400	4300	0.65	0.97	516		
Tl	0.9	0.33	0.57	0.08	0.14	0.57	0.04	0.07	0.48	0.60	1.19	0.95	660		
U	4.55	0.21	1.56	0.55	0.35	1.53	0.46	0.30	1.70	2.60	0.90	0.59	808		
V	129	8.3	69.3	24.6	0.35	80.2	11.7	0.15	140	82.2	0.57	0.98	563		
W	10.8	0.24	1.29	0.63	0.49	1.26	0.49	0.39	1.10	1.80	1.15	0.70	845		
Y	40.2	4.9	20.0	6.5	0.33	22.7	4.2	0.19	24.0	23.0	0.95	0.99	666		
Zn	104.5	9.5	52.8	21.5	0.41	52.2	20.6	0.39	94.0	68.0	0.56	0.77	844		
Zr	530.7	50.8	207.6	56.8	0.27	210.3	38.0	0.18	130	250	1.62	0.84	731		
pH	9.1	5.21	7.8	0.7	0.09	7.9	0.6	0.08					792		

① \bar{x}_{1max} 、 \bar{x}_{1min} 分别为原始数据剔除离散数据前的最大值和最小值, \bar{x}_1 、 s_1 、 CV_1 和 \bar{x}_2 、 s_2 、 CV_2 分别为迭代法剔除离散数据(小于 $\bar{x}_1 - 2s_1$, 大于 $\bar{x}_1 + 2s_1$)前后的平均值、标准偏差和变异系数 χ_1 为地壳元素丰度 χ_2 为全国土壤元素背景值 K_1 、 K_2 为相对丰度 n 为剔除离散数据后样品件数。背景中数据 μ (C、orgC、氧化物) % μ (Au、Hg) $\times 10^{-9}$ μ (其余元素) $\times 10^{-6}$ 。

丰度 C_1 。 $K_1 < 0.8$ 的元素或氧化物有 24 个, 其中, $K_1 \leq 0.5$ 的为 Au、Br、CaO、Cd、Cl、Co、Cu、Hg、MgO、Mn、Mo、Na₂O、Ni、P、S、Sr 等 16 个元素或氧化物, 其基准值显著低于地壳丰度 C_1 。

(2) 与全国土壤元素背景值 C_2 比较, $K_2 > 1.2$ 的有 C、Fe₂O₃、I, 其基准值高于全国土壤元素背景值, 相对富集。C、Fe₂O₃、I 为农作物营养组分, 表明原生环境可为农田提供相对充足养分, 但在微弱碱性 (pH 为 7~8) 的条件下, Fe₂O₃ 等营养组分有效性较低, 应适当降低土壤的 pH, 增加养分有效供给能力。《土壤环境质量标准》^[5] 中的 8 种有毒元素 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 的基准值均较低, 未达到土壤污染标准, 因此研究区域原生土壤地球化学环境相对洁净, 无明显区域自然污染。 $K_2 < 0.8$ 的有 Ag、As、Bi、Br、CaO、Cu、Hg、Mo、S、Sb、Se、Th、U、W、Zn 等 15 个元素或氧化物, 低于全国土壤元素背景值, 其中 Br、CaO、Hg 的 $K_2 < 0.5$, 显著低于全国土壤元素背景值。这些元素中绝大多数为农作物有害元素, 土壤原生环境有害元素相对较低。

2.2 不同地貌区土壤元素基准值特征

研究区主要地貌类型有台地、盆地、冲积平原、滨海洼地等 4 个景观区。各个景观区土壤元素基准值及其相对丰度值 K_3 列于表 2。从表 2 中可以看出:

(1) 滨海洼地土壤中各元素或氧化物的 K_3 值在 0.87~5.27。卤族元素的 K_3 值很高, 其中 Br 为最高 5.27; 另外 C、orgC、CaO、Hg、Li、MgO、S、P、Se、Zn 的 K_3 值也较高, pH 也是全区中最高的, 达 8.58。这主要是海水侵入及滨海生物活动造成这些元素及氧化物聚集。同时, 海水侵入也使土壤盐碱化。

(2) 盆地土壤中各元素或氧化物的 K_3 值在 0.86~1.18。其中 Ni 最高, B、Ce、La 最低。各指标的基准值与全区基准值接近, 没有明显的贫化和富集。

(3) 冲积平原区土壤中各元素或氧化物的 K_3 值在 0.73~1.08。其中 Cl 最高; 除 orgC(有机碳)、Ce、Co、Fe₂O₃ 相对较低 ($K_3 < 0.8$) 外, 其他各指标的基准值与全区基准值接近, 没有明显的贫化和富集。

(4) 台地土壤中各元素或氧化物的 K_3 值在 0.81~1.48。其中 Sb 为最高, Sr 为最低; $K_3 > 1.2$ 的有 As、Au、B、Bi、Br、Cu、I、Mo、Ni、Sb、Sc、Th、U、W、Zr 等 15 种元素, 相对富集明显。这些元素的富集与本区的地质构造环境有关, 区内的地质背景是正变质岩和花岗岩及花岗斑岩, 从找矿来说是寻找金矿、变质铁矿和斑岩型铜钼矿的有利地区, 但 As、Br、Cu、Ni、Th、U、W 等对农作物是有毒元素, 应注意调查其局部富集特征和迁移转化规律。

表 2 冀东不同地貌区土壤元素地球化学基准值特征^①
Table 2 Characteristics of reference values of the geochemical elements in soils from different physiognomic areas in Eastern Hebei Province

指标	全区		滨海洼地 (n=98)		盆地 (n=117)		冲积平原 (n=543)		台地 (n=105)	
	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3
Ag	0.060		0.074	1.23	0.064	1.07	0.057	0.95	0.063	1.05
Al ₂ O ₃	14.01		13.78	0.98	14.60	1.04	13.51	0.96	14.78	1.05
As	6.734		7.43	1.10	6.03	0.90	6.47	0.96	9.17	1.36
Au	1.12		1.02	0.91	1.24	1.11	1.06	0.95	1.42	1.27
B	35.1		51.9	1.48	30.2	0.86	31.3	0.89	42.5	1.21
Ba	583.8		515	0.88	600	1.03	594	1.02	569	0.98
Be	2.00		2.29	1.15	2.00	1.00	1.85	0.93	2.33	1.17
Bi	0.216		0.305	1.41	0.21	0.97	0.19	0.88	0.29	1.34
Br	1.65		8.7	5.27	1.80	1.09	1.6	0.97	2.0	1.21
C	0.60		0.95	1.58	0.56	0.93	0.56	0.93	0.59	0.98
orgC	0.199		0.351	1.76	0.18	0.90	0.147	0.74	0.212	1.07
CaO	1.09		2.6	2.39	1.16	1.06	1.18	1.08	0.95	0.87
Cd	0.081		0.09	1.11	0.093	1.15	0.07	0.86	0.079	0.98
Ce	66.9		70.5	1.05	57.3	0.86	50.9	0.76	69.9	1.04
Cl	59.7		259.5	4.35	55.8	0.93	64.3	1.08	57.3	0.96
Co	12.5		13.61	1.09	12.7	1.02	9.2	0.74	13.8	1.10
Cr	66.0		68.9	1.04	64.5	0.98	57.5	0.87	72.5	1.10
Cu	19.0		24.2	1.27	20.1	1.06	17.2	0.91	24.0	1.26
F	420		617	1.47	468	1.11	359	0.85	491	1.17
Fe ₂ O ₃	4.76		5.09	1.06	4.47	0.93	3.50	0.73	4.91	1.02
Ga	17.3		17.3	1.00	17.7	1.02	14.7	0.85	17.7	1.02
Ge	1.28		1.31	1.02	1.31	1.02	1.24	0.97	1.40	1.09
Hg	13		23	1.77	14	1.08	12	0.92	14	1.08
I	1.26		6	4.77	1.24	0.98	1.04	0.83	1.61	1.28
K ₂ O	2.72		2.93	1.08	2.57	0.94	2.71	1.00	2.53	0.93
La	35.0		38.2	1.09	30.0	0.86	27.0	0.77	35.5	1.01
Li	28.6		41.2	1.44	25.7	0.90	24.2	0.85	34.1	1.19
MgO	1.48		2.53	1.71	1.71	1.16	1.28	0.86	1.62	1.09
Mn	530.2		699.6	1.32	553	1.04	454	0.86	639	1.20
Mo	0.41		0.50	1.22	0.46	1.12	0.35	0.85	0.51	1.24
N	666.2		596	0.89	688	1.03	663	1.00	725	1.09
Na ₂ O	1.90		1.96	1.03	1.91	1.01	1.94	1.02	1.65	0.87
Nb	14.2		14.7	1.04	12.3	0.87	11.4	0.80	16.0	1.12
Ni	23.9		31	1.30	28.3	1.18	21.2	0.89	31.9	1.33
P	429		642	1.50	460	1.07	389	0.91	395	0.92
Pb	20.0		23.1	1.16	19.3	0.97	18.7	0.94	21.9	1.10
Rb	97.3		114.5	1.18	93.7	0.96	93.6	0.96	105.5	1.08
S	103.5		171.5	1.66	101	0.97	103	1.00	97.4	0.94
Sb	0.54		0.53	0.98	0.47	0.87	0.51	0.94	0.80	1.48
Sc	9.3		11.9	1.28	10.22	1.10	8.03	0.86	11.77	1.27
Se	0.080		0.112	1.40	0.078	0.98	0.074	0.93	0.077	0.96
SiO ₂	65.6		62.8	0.96	65.5	1.00	66.5	1.01	66.1	1.01
Sn	2.3		2.6	1.13	2.16	0.94	2.2	0.96	2.7	1.17
Sr	174.0		208.5	1.20	199.2	1.14	168.5	0.97	141.1	0.81
Th	9.2		11.4	1.24	8.33	0.91	8.6	0.93	12.6	1.37
Ti	4171		4148	0.99	3761	0.90	3861	0.93	4524	1.08
Tl	0.57		0.58	1.02	0.551	0.97	0.57	1.00	0.60	1.05
U	1.53		1.7	1.11	1.41	0.92	1.42	0.93	2.01	1.31
V	80.2		77.8	0.97	81.3	1.01	64.5	0.80	87.4	1.09
W	1.26		1.16	0.92	1.26	1.00	1.14	0.90	1.80	1.43
Y	22.7		24.4	1.07	19.6	0.87	18.7	0.82	25.4	1.12
Zn	52.2		74.7	1.43	54.3	1.04	45.3	0.87	60.9	1.17
Zr	210.3		182.5	0.87	211	1.00	206	0.98	267	1.27
pH	7.9		8.58	1.09	7.19	0.91	8.32	1.05	7.08	0.90

① n 为样本数; K_3 为相对丰度。各组分 \bar{x}_2 的质量分数同表 1。

2.3 不同流域土壤元素基准值特征

表3列出了研究区内不同流域(陡河、还乡河、滦河下游)土壤中54个指标的基准值及其相对丰度值 K_3 ,主要特征如下:

(1) 陡河流域土壤中各元素或氧化物的 K_3 值在0.85~1.65。其中最低为Zr,最高为CaO,相对富集($K_3 > 1.2$)的有B、C、orgC、CaO、Li、Se、Th、W等;其余的 K_3 值在0.8~1.2,基准值与全区接近。相对富集的元素主要反映了物源区特征和元素的迁移能力,C、orgC、CaO的富集与物源区的碳酸盐岩地层有关。

(2) 还乡河流域土壤中各元素或氧化物的 K_3 值在0.78~1.78。其中最高为Au;仅有 Na_2O 相对贫乏,为最低;As、Au、B、Bi、Br、orgC、Cd、Cu、F、Hg、I、Li、MgO、Ni、Sb、Se、Th、U、W、Zn等这些元素或氧化物相对富集($K_3 > 1.2$)。虽然有毒元素Cd、Cu、Hg基准值偏高,但均低于一级土壤环境质量标准,因此可以认为还乡河流域的土壤原生地球化学环境是洁净的。

(3) 滦河下游流域土壤中各元素或氧化物的 K_3 值在0.72~1.22。其中Bi为最低,Sr为最高; $K_3 < 0.80$ 的有As、B、Bi、orgC、Co、 Fe_2O_3 、I、Li、Sb、Se、Th;其他大多数元素或氧化物的 K_3 值在0.8~1.2,基准值与全区接近,仅有CaO和Sr的 K_3 值 > 1.2 。CaO的相对富集反映了碳酸盐岩物源区特征,流域内土壤原生环境无有毒有害元素富集。

2.4 不同土壤类型元素基准值特征

表4列出了研究区内4种不同土壤类型(棕壤土、褐土、潮土和滨海盐土)54个指标的基准值及其相对丰度值 K_3 ,主要特征如下:

(1) 棕壤土中As、Au、Be、Bi、Br、I、Mo、Sb、Se、Sn、Th、U、W、Zr的 K_3 值 > 1.2 ,说明有富集现象;其他指标的基准值与全区相近。

(2) 褐土中绝大多数指标的 K_3 值介于0.8~1.2,其基准值与全区接近;只有CaO、Ce、La的 K_3 值较低,且均为0.77,说明它们的含量比较贫乏。

(3) 潮土中各指标的 K_3 值在0.65~1.22。其中Au为最低,CaO为最高; $K_3 < 0.8$ 的有Au、B、Bi、Ce、Co、Cu、 Fe_2O_3 、Ga、I、La、Li、Nb、Ni、Sb、Sc、Th、Ti、V、W、Y,说明这些元素或氧化物较贫乏; $K_3 > 1.2$ 的仅有CaO。

(4) 滨海盐土的 K_3 值在0.86~5.79。B、Bi、Br、C、orgC、CaO、Cl、F、Hg、I、Li、MgO、Mn、Mo、 Na_2O 、Ni、P、S、Sc、Se、Sr、W、Zn明显富集,其中Br、Cl、I、S是全区基准值的两倍以上;虽然Hg、Ni、Zn也属富集,但三元素的基准值均低于一级土壤环境质量标准。因此可以认为,滨海盐土的土壤原生地球化学环境是洁净的。

表3 冀东不同流域土壤元素地球化学基准值特征^①

Table 3 Characteristics of reference values of the geochemical elements in soils from different valleys in Eastern Hebei Province

指标	全区		陡河 (n=129)		还乡河 (n=155)		滦河下游 (n=204)	
	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3
Ag	0.06	0.064	1.07	0.069	1.15	0.058	0.97	
Al ₂ O ₃	14.01	14.04	1.00	14.39	1.03	12.88	0.92	
As	6.73	8.01	1.19	9.28	1.38	5.30	0.79	
Au	1.12	1.32	1.18	1.99	1.78	0.98	0.88	
B	35.1	44.0	1.25	45.6	1.30	27.9	0.79	
Ba	583.8	533.5	0.91	577.4	0.99	631.7	1.08	
Be	2.00	2.14	1.07	2.3	1.15	1.78	0.89	
Bi	0.216	0.23	1.06	0.307	1.42	0.155	0.72	
Br	1.65	1.84	1.12	2.12	1.28	1.34	0.81	
C	0.6	0.75	1.25	0.68	1.13	0.55	0.92	
orgC	0.199	0.24	1.21	0.302	1.52	0.155	0.78	
CaO	1.09	1.8	1.65	1.17	1.07	1.32	1.21	
Cd	0.081	0.073	0.9	0.103	1.27	0.08	0.99	
Ce	66.9	63.0	0.94	67.6	1.01	53.7	0.80	
Cl	59.7	57.9	0.97	67.1	1.12	51.8	0.87	
Co	12.5	12.3	0.98	13.6	1.09	9.5	0.76	
Cr	66.0	72.3	1.1	78.2	1.18	56.8	0.86	
Cu	19.0	22.6	1.19	25.4	1.34	15.9	0.84	
F	420.5	501.4	1.19	610.5	1.45	356.9	0.85	
Fe ₂ O ₃	4.76	4.54	0.95	5.26	1.11	3.52	0.74	
Ga	17.3	16.3	0.94	17.7	1.02	14.8	0.86	
Ge	1.28	1.26	0.98	1.37	1.07	1.26	0.98	
Hg	13	14	1.08	16	1.23	12	0.92	
I	1.26	1.2	0.95	1.79	1.42	0.95	0.75	
K ₂ O	2.72	2.68	0.99	2.47	0.91	2.71	1.00	
La	35.02	35.89	1.02	35.61	1.02	28.6	0.82	
Li	28.57	37.63	1.32	41.15	1.44	21.06	0.74	
MgO	1.48	1.61	1.09	1.82	1.23	1.51	1.02	
Mn	530.2	530.3	1.00	636.5	1.20	488.1	0.92	
Mo	0.41	0.40	0.98	0.46	1.12	0.41	1.00	
N	666.2	661.0	0.99	682.4	1.02	658.1	0.99	
Na ₂ O	1.9	1.76	0.93	1.49	0.78	2.2	1.16	
Nb	14.2	15.0	1.06	15.0	1.06	11.3	0.80	
Ni	23.9	28.1	1.18	34.4	1.44	21.1	0.88	
P	429	405.9	0.95	489.1	1.14	452.5	1.05	
Pb	20	20.7	1.04	21.5	1.08	18.4	0.92	
Rb	97.3	105	1.08	100.7	1.03	92.3	0.95	
S	103.5	89	0.86	98.6	0.95	115.4	1.11	
Sb	0.54	0.65	1.20	0.78	1.44	0.41	0.76	
Sc	9.3	11.1	1.19	12.5	1.34	8.1	0.87	
Se	0.08	0.097	1.21	0.094	1.18	0.06	0.75	
SiO ₂	65.57	65.02	0.99	65.07	0.99	68.39	1.04	
Sn	2.3	2.7	1.17	2.71	1.18	1.99	0.87	
Sr	174	162	0.93	157.1	0.90	211.5	1.22	
Th	9.2	12.7	1.38	11.8	1.28	6.8	0.74	
Ti	4171	4183.6	1.00	4429.9	1.06	3420.6	0.82	
Tl	0.57	0.58	1.02	0.61	1.07	0.54	0.95	
U	1.53	1.79	1.17	1.86	1.22	1.29	0.84	
V	80.2	82.5	1.03	94.0	1.17	64.9	0.81	
W	1.26	1.72	1.37	1.73	1.37	1.02	0.81	
Y	22.7	25.7	1.13	26.2	1.15	18.5	0.81	
Zn	52.2	58.8	1.13	68.0	1.30	45.6	0.87	
Zr	210.3	178.7	0.85	214.6	1.02	219.6	1.04	
pH	7.93	8.2	1.03	7.93	1.00	7.72	0.97	

① n为样本数; K_3 为相对丰度。各组分的 \bar{x}_2 质量分数同表1。

表 4 冀东不同土壤类型地球化学指标基准值特征^①

Table 4 Characteristics of reference values of the geochemical elements in different type of soils from Eastern Hebei Province

指标	全区		棕壤土 (n=46)		褐土 (n=305)		潮土 (n=258)		滨海盐土 (n=98)	
	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3	\bar{x}_2	K_3
Ag	0.060	0.069	1.15	0.056	0.93	0.057	0.95	0.066	1.10	
Al ₂ O ₃	14.01	14.97	1.07	13.95	1.00	12.20	0.87	13.60	0.97	
As	6.73	8.27	1.23	6.94	1.03	5.70	0.85	6.49	0.96	
Au	1.12	1.47	1.31	1.23	1.10	0.73	0.65	0.96	0.86	
B	35.1	38.7	1.10	32.5	0.93	27.9	0.79	51.4	1.46	
Ba	583.8	575.9	0.99	587.6	1.01	629.8	1.08	538.7	0.92	
Be	2.00	2.43	1.22	1.86	0.93	1.69	0.85	2.22	1.11	
Bi	0.216	0.262	1.21	0.202	0.94	0.161	0.75	0.280	1.30	
Br	1.65	2.38	1.44	1.50	0.91	1.32	0.80	9.55	5.79	
C	0.60	0.54	0.90	0.53	0.88	0.59	0.98	0.92	1.53	
orgC	0.199	0.190	0.95	0.155	0.78	0.167	0.84	0.365	1.83	
CaO	1.09	1.09	1.00	0.84	0.77	1.33	1.22	2.15	1.97	
Cd	0.081	0.079	0.98	0.073	0.90	0.075	0.93	0.087	1.07	
Ce	66.9	68.1	1.02	51.4	0.77	47.1	0.70	70.0	1.05	
Cl	59.7	64.6	1.08	55.7	0.93	60.2	1.01	288.0	4.82	
Co	12.5	12.7	1.02	10.0	0.80	8.2	0.66	13.0	1.04	
Cr	66.0	67.9	1.03	57.7	0.87	54.1	0.82	65.8	1.00	
Cu	19.0	22.1	1.16	18.0	0.95	14.7	0.77	22.5	1.18	
F	420.5	423.4	1.01	391.9	0.93	336.2	0.80	596.4	1.42	
Fe ₂ O ₃	4.76	4.64	0.97	3.81	0.80	3.11	0.65	4.91	1.03	
Ga	17.3	18.4	1.06	14.9	0.86	13.7	0.79	17.1	0.99	
Ge	1.28	1.33	1.04	1.29	1.01	1.20	0.94	1.31	1.02	
Hg	13	14	1.08	12	0.92	11	0.85	22	1.69	
I	1.26	1.94	1.54	1.05	0.83	1.00	0.79	3.48	2.76	
K ₂ O	2.72	2.46	0.90	2.57	0.94	2.80	1.03	2.91	1.07	
La	35.02	35.24	1.01	26.84	0.77	25.36	0.72	37.41	1.07	
Li	28.57	33.15	1.16	25.32	0.89	21.80	0.76	39.53	1.38	
MgO	1.48	1.41	0.95	1.31	0.89	1.28	0.86	2.61	1.76	
Mn	530.2	587.5	1.11	478.7	0.90	442.9	0.84	692.5	1.31	
Mo	0.41	0.55	1.34	0.39	0.95	0.34	0.83	0.51	1.24	
N	666.2	758.3	1.14	676.5	1.02	618.0	0.93	582.4	0.87	
Na ₂ O	1.90	1.85	0.97	1.80	0.95	2.22	1.17	2.46	1.29	
Nb	14.2	16.3	1.15	11.6	0.82	10.6	0.75	14.5	1.02	
Ni	23.9	28.5	1.19	22.5	0.94	19.0	0.79	30.2	1.26	
P	429.0	398.1	0.93	352.2	0.82	425.9	0.99	654.3	1.53	
Pb	20.0	21.8	1.09	18.5	0.93	17.7	0.89	22.8	1.14	
Rb	97.3	109.3	1.12	94.5	0.97	91.4	0.94	107.9	1.11	
S	103.5	108.8	1.05	90.7	0.88	108.8	1.05	232.8	2.25	
Sb	0.54	0.69	1.28	0.57	1.06	0.38	0.70	0.50	0.93	
Sc	9.3	10.8	1.16	8.77	0.94	7.0	0.75	11.7	1.26	
Se	0.080	0.118	1.48	0.066	0.83	0.074	0.93	0.101	1.26	
SiO ₂	65.57	66.39	1.01	66.42	1.01	69.60	1.06	63.63	0.97	
Sn	2.30	2.88	1.25	2.19	0.95	1.90	0.83	2.39	1.04	
Sr	174.0	167.0	0.96	143.0	0.82	192.5	1.11	210.7	1.21	
Th	9.2	11.4	1.24	8.7	0.95	7.3	0.79	11.0	1.20	
Ti	4171	4112	0.99	3616	0.87	3072	0.74	4124	0.99	
Tl	0.57	0.61	1.07	0.56	0.98	0.54	0.95	0.58	1.02	
U	1.53	1.88	1.23	1.47	0.96	1.22	0.80	1.68	1.10	
V	80.2	80.7	1.01	69.7	0.87	58.0	0.72	77.2	0.96	
W	1.26	1.73	1.37	1.20	0.95	1.00	0.79	1.57	1.25	
Y	22.7	24.6	1.08	19.01	0.84	17.0	0.75	24.3	1.07	
Zn	52.2	59.1	1.13	47.2	0.90	42.6	0.82	71.2	1.36	
Zr	210.3	256.6	1.22	217.6	1.03	208.1	0.99	206.9	0.98	
pH	7.93	6.95	0.88	7.42	0.94	8.33	1.05	8.46	1.07	

① n 为样本数; K₃ 为相对丰度。各组分 \bar{x}_2 的质量分数同表 1。

2.5 全区土壤中农作物营养状况和重金属含量特征

表 5 为冀东土壤中农作物主要营养组分含量, 表中 $\bar{x}_{表}$ 为地表 0~20 cm 耕作层土壤中组分含量, 是全区表层分析样本(采样密度为 1 件/km², 每 4 km² 组合为 1 件分析样, 共为 3 378 个分析样本), 用迭代法剔除离散数据($\bar{x}_1 + 2s_1$)后的平均值。从表 5 中可以看出, 多数组分地表含量高于基准值, 主要与施肥和耕种技术有关, 也有人类其他活动的影响。其中 N、P、C、orgC、S、Se 含量显著高于基准值, 土壤养分较为丰富, 但要调查 S、Se 的来源, 防止过量; CaO、Mo 地表含量略高于基准值, 而 B、K₂O、Mn、Fe₂O₃ 略低于基准值, 为满足农作物养分需求, 可调节土壤 pH, 降低碱度, 提高养分有效性, 或适量施用微肥, 但要注意合理调节, 减少元素之间的拮抗作用。

表 5 冀东土壤中农作物主要营养组分含量^①

Table 5 The main nutrition component contents in crops in soils from Eastern Hebei Province

指标	$w_B/10^{-6}$											
	N	P	K ₂ O	C	orgC	Mn	CaO	Fe ₂ O ₃	B	S	Mo	Se
$\bar{x}_{表}$	1088.4	641.8	2.66	1.16	0.743	488.5	1.28	3.95	33.6	206.2	0.46	0.188
$\bar{x}_{基}$	666.2	429.0	2.72	0.60	0.199	530.2	1.09	4.76	35.1	103.5	0.41	0.080
K	1.63	1.50	0.98	1.93	3.73	0.92	1.17	0.83	0.96	1.99	1.12	2.35

① $\bar{x}_{表}$ 为地表 0~20 cm 耕作层土壤中组分含量, $\bar{x}_{基}$ 为基准值, $K = \bar{x}_{表}/\bar{x}_{基}$; C、orgC、氧化物的质量分数为%。

表 6 为冀东土壤中重金属元素含量, 从表中可知, 地表土壤中 As、Ni 的含量略低于基准值, 其他重金属元素含量高于基准值, 表明地表土壤均存在不同程度的人为污染, 其中以 Hg、Cr、Cd 污染为主, Pb、Zn、Cu 污染较弱。

表 6 冀东土壤中重金属元素含量

Table 6 Heavy metal element contents in soils from Eastern Hebei Province

指标 ^①	$w_B/10^{-6}$							
	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	As	Ni	Cr
$\bar{x}_{表}$	27	0.016	22.5	20.7	59.7	6.61	22.7	2.56
$\bar{x}_{基}$	13	0.081	20.0	19.0	52.2	6.73	23.9	1.65
K	2.08	1.31	1.13	1.09	1.14	0.98	0.95	1.55

① $\bar{x}_{表}$ 为地表 0~20 cm 耕作层土壤中组分含量, $\bar{x}_{基}$ 为基准值, $K = \bar{x}_{表}/\bar{x}_{基}$ 。

3 土壤元素基准值研究意义

冀东地区以及不同景观区、不同流域、不同土壤类型的土壤基准值,基本反映了元素自然本底含量,是不同地质背景、物质来源、沉积环境的具体反映,体现了特定的地球化学环境,既具有重要的理论意义,更具有现实的应用价值,将在农业环境评价、生态环境评价、基础地质研究、矿产调查、地方病研究等方面得到广泛应用。

(1) 丰富地球化学理论研究。通过土壤中元素基准值研究,可了解土壤的化学组成以及不同条件土壤中元素基准值特征和元素组合分布与分配规律,并进一步了解元素成土过程的地球化学行为以及成土后元素的迁移和转化规律等。

(2) 为基础地质研究和地质找矿服务。以土壤基准值为背景,利用土壤元素丰缺分布及共生组合规律,可发现区域或局部地球化学异常。通过异常特征的研究,为土壤形成环境、沉积盆地演化、区域构造分布研究以及矿产资源潜力评价等提供依据。

(3) 为防治地方病提供依据。地方病的病因一般与微量元素的丰缺有关,通过区域土壤基准值研究,了解微量元素的丰缺对人体健康的影响,研究地方病的病因,并获得微量元素引起地方病的阈值。

(4) 为提升农业产业层次服务。土壤中元素基准值是了解地表耕作层土壤养分供给能力的重要依据,也是农业种植结构调整、发展特色农业和土壤环境保护的重要依据^[6]。

(5) 为环境保护及管理服务。土壤环境质量是人类生存环境质量的重要部分。土壤基准值,既是研究土壤原生环境的依据,又是研究土壤污染环境的标准,是土壤质量评价、质量控制和质量标准制定的重要依据,对于保护环境、控制污染有重要意义。

4 结语

(1) 冀东土壤中 C、Fe₂O₃、I 的基准值明显高于全国土壤的平均值。C、Fe₂O₃、I 为农作物营养

组分,原生环境可为农田提供相对充足养分;土壤环境质量标准中的 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 等 8 种有毒元素的基准值均低于一级土壤环境质量标准,未达土壤污染标准,因此区域原生土壤地球化学环境相对洁净,无明显的自然污染。

(2) 冀东土壤中 Ag、As、Bi、Br、CaO、Cu、Hg、Mo、S、Sb、Se、Th、U、W、Zn 等基准值明显低于全国土壤的平均值,这些元素或氧化物相对贫乏可能导致农田部分养分缺失。

(3) 冀东不同景观区、不同流域、不同土壤类型的土壤地球化学指标基准值特征反映了特定的地球化学环境。

(4) 冀东地表土壤重金属元素含量多数明显高于基准值,地表土壤存在不同程度的人为污染,以 Hg、Cr、Cd 污染为主,Pb、Zn、Cu 污染较弱。

致谢:本项工作原始数据来源于河北省农业地质调查项目(200414200007),项目组成员张秀芝、李建华、刘福山、史新民,国土资源部河北中心实验室(保定)的肖凡总工等对本项工作给予了帮助,在此表示感谢。

5 参考文献

- [1] 中国地质调查局. DD 2005—01,多目标区域地球化学调查规范[S].
- [2] 河北省地质调查院. 河北省多目标区域地球化学调查设计[R]. 2005 6.
- [3] 戚长谋,邹祖荣,李鹤年. 地球化学通论[M]. 北京:地质出版社,1987:12-13.
- [4] 鄢明才,顾铁新,迟清华,等. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征[J]. 物探与化探,1997,21(3):161-167.
- [5] GB 15618—95 土壤环境质量标准[S].
- [6] 唐文春,金立新,周雪梅. 成都市土壤中元素地球化学基准值研究及其意义[J]. 物探与化探,2005,29(1):71-83.