

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2022.03.026

西北地区重金属元素累积现状及典型地区成因分析

韩宝华¹,胡永浩²,段星星^{1,3,*},董越³,马玉³

(1. 石河子大学,新疆 石河子 830000;2. 长安大学,陕西 西安 710054;3. 中国地质调查局
乌鲁木齐自然资源综合调查中心,新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要:2004 年以来,西北地区累计完成 1:25 万土地质量地球化学调查面积为 29.07 万 km²。采用以 X 射线荧光光谱法(XRF)、原子荧光光谱法(AFS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS/AES)等测试方法,获得共计 66 006 件表层土壤中的 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 等 8 种重金属含量。笔者运用地累积指数、单项污染指数和内梅罗综合指数等方法,对西北地区表层土壤重金属含量及其累积现状进行综合分析;在此基础之上,讨论了白银、拉脊山等典型地区重金属累积的原因。结果表明:①西北地区土壤中 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的单项污染指数中无污染均在 99.26% 以上,表明区内土壤总体未受重金属污染,整体情况良好。②西北地区土壤重金属筛选值以上点位以地质累积为主,达到 52.7%,其中仅 4 个点位的 As 达到管制值,说明在自然条件下,土壤中的重金属含量较难达到管制值,生态风险低。由人为因素引起的筛选值以上点位主要分布在白银、潼关、西安等地区,大于管制值的点则集中分布在白银和潼关。③建议深入开展西北干旱区土壤重金属生物有效性研究,进一步优化重金属在不同背景下的管制值和筛选值。

关键词:西北地区;土壤重金属;累积特征;成因分析

中图分类号:P595 文献标志码:A 文章编号:1009-6248(2022)03-0318-08

Accumulation Status of Heavy Metals in Northwest China and Analysis of Causes in Typical Areas

HAN Baohua¹, HU Yonghao², DUAN Xingxing^{1,3,*}, DONG Yue³, MA Yu³

(1. Shihezi University, Shihezi 830000, Xinjiang, China; 2. Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China;
3. Center of Urumqi Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Urumqi 830000, Xinjiang, China)

Abstract: Since 2004, a total of 290 700 km² of 1:250 000 land quality geochemical survey has been completed in Northwest China. The contents of eight heavy metals elements such as cadmium, mercury, arsenic, lead, chromium, copper, nickel and zinc in 66006 topsoils have been obtained by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), atomic fluorescence spectrometry (AFS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS / AES). The content and accumulation of heavy metals in topsoil in Northwest China were analyzed by using the methods of Geo-accu-

收稿日期:2022-03-12;修回日期:2022-05-09;网络发表日期:2022-08-15;责任编辑:贾晓丹

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目“绿洲土壤无机碳碳汇及有效性定量分析”(2022D01A149)资助。

作者简介:韩宝华(1982-),女,在读研究生,主要从事生物地球化学。E-mail:360644721@qq.com。

* 通讯作者:段星星(1983-),男,硕士,高级工程师,主要从事勘查地球化学和矿床勘查。E-mail:duanxx@foxmail.com。

mulation index, single factor index and Nemerow multi-factor index. On this basis, the causes of heavy metal accumulation in typical areas such as Baiyin and Laji mountain are discussed. The results show that: ① the single pollution indexes of cadmium, mercury, arsenic, lead, chromium, copper, nickel and zinc in the soil are more than 99.26%, indicating that the soil in Northwest China is not polluted by heavy metals and they are as a whole in good condition. ② The sites above the screening value of soil heavy metals in Northwest China are up to 52.7% and dominated by geological accumulation, which only four sites reach the control value. It shows that, the content of heavy metals in soil is very difficult to reach the control value under natural conditions and pose low-risk threat to ecosystem health. The sites above the screening value caused by human factors are mainly distributed in Baiyin, Tongguan, Xi'an and other areas, and the points greater than the control value are concentrated in Baiyin and Tongguan. ③ It is recommended to carry out in-depth research, especially the bioavailability of soil heavy metals in the arid area of Northwest China, so as to further optimize the control value and screening value of heavy metals under different backgrounds.

Keywords: Northwest China; heavy metals in soil; cumulative characteristics; influence factors

土壤是地壳中岩石长年累月风化而来,作为地球陆地生态系统的重要组成部分,是人类赖以生存和发展的物质基础。土壤是生物圈的基础,其形成过程漫长,形成速度缓慢,一般每形成1cm土壤需要上百万年。土壤环境遭到破坏或者受到污染无疑会对土壤的生态功能带来影响,甚至可能使土壤系统崩溃,很难在短时间内恢复(刘燕玲等,2011)。随着经济不断发展,土壤环境污染问题越来越严峻,而在诸多问题中,土壤重金属因其污染范围广、危害性强而受到关注。环境科学研究主要关注生态毒性較大的重金属,包括Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn等8种(梁学峰,2015)。此8种重金属作为一类持久性潜在有毒污染物,一旦进入土壤,将不能被生物降解,从而长期存在于土壤中并不断累积(陈风,2017)。土壤重金属污染是指由于人类活动或成土过程使重金属在土壤中的累积量明显高于土壤环境背景值或者土壤环境质量标准,致使土壤环境质量下降,农田生态环境恶化的现象(郑国璋,2008)。土壤重金属含量超过一定限值时,一方面会对农产品的产量和品质造成显著影响(周启星,2005);另一方面土壤重金属通过食物链在生物体内聚集,从而对食品安全及人体健康造成威胁(胡春华等,2012;Kifayatullah Khan et al., 2013)。土壤中重金属累积与自然高背景区成土母岩和人为活动关系密切(郑武,1993),成土母质本身含有重金属,不同成土母质所形成土壤重金属含量差异很大;相关人类活动包

括矿产开采、金属冶炼、化工、煤炭燃烧及汽车尾气排放等(黄益宗等,2013)。2018年颁布的《农用地土壤污染风险管控标准 GB15618—2018》,规定土壤中重金属含量达到或超过农用地土壤污染风险筛选值后就会导致农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境存在风险。土壤中重金属含量达到或超过农用地土壤污染风险管制后,原则上应当采取严格管控措施。自2004年以来,在中国地质调查局统一部署下,西北地区按照统一的技术标准和技术方法,累计完成1:25万土地质量地球化学调查面积为29.07万km²,累计获得数据66 006组。在此基础上,分析研究西北地区重金属累积现状,剖析典型地区累积原因,对于土壤污染防治具有一定的意义。

1 样品分析与方法

1.1 样品的采集

1:25万土地质量地球化学调查工作采用双层网格化采样布局,野外按照每4 km²采集1个表层样。表层土壤样品要求在采样点周围100 m范围内使用铁锹分别采集3~5处0~20 cm的土壤样品的组合,单处样品土柱规格为3 cm×3 cm×20 cm。2004以来,西北五省区按照统一技术标准和技术方法,累计完成1:25万土地质量地球化学调查面积为29.07万km²,累计获得数据66 006组。

1.2 样品分析方法

样品分析工作中,分析测定精度首先要满足实验结果的要求,其次对样品分析方法的特点和分析质量同样有一定要求。因此,本次分析测试采用以 X 射线荧光光谱法(XRF)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS/AES)和离子选择性电极法(ISE)为主的测试方法(表 1)。该方案充分考虑了实验要求的精度及各类仪器的优势,以及其他外在因素,使得实验数据可靠准确,可以运用。

表 1 土壤样品分析方法表

Tab. 1 Supporting scheme of soil sample analysis method

序号	分析方法	测定元素
1	等离子体质谱法(ICP-MS/AES)	Ni,Cu,Cd
2	X 射线荧光光谱法(XRF)	Zn,Pb,Cr
3	原子荧光光谱法(AFS)	As,Hg
4	电位法(ISE)	pH

(1) X 射线荧光光谱法(XRF)测定 Zn、Pb、Cr。取土样 5.0 g, 在 105℃ 恒温干燥箱内烘 2 h 后冷却;将冷却后的样品倒入塑料压片环中;在 35 t 压力下用压力机压成平整光滑的圆片;直接用 X 荧光光谱仪测定元素含量。

(2) 电感耦合等离子体质光谱法(ICP-AES)测定 Ni、Cu、Cd 元素。称取 0.2 g 样品置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中;吹入少量水润湿样品;加入 5 mL HCl、3 mL HNO₃、7 mL HF、0.25 mL HClO₄;将坩埚置于电热板上分阶段从 130℃ 升到 200℃, 加热 3 h 左右, 待体积变小后取下用水吹洗坩埚盖及内壁;揭盖后继续加热至白烟冒尽;用水冲洗内壁后滴加 1 滴 HClO₄, 继续加热至 HClO₄ 白烟冒尽;取下坩埚后用水吹洗内壁;加入 20% 王水 10 mL, 加盖;加热至微沸后取下冷却, 于带刻度的塑料管中用水定容至 25 mL, 摆匀;电感耦合等离子体光谱法测定 Ni、Cu 的含量;电感耦合等离子体质谱法测定 Ni、Cd 的含量。

(3) 原子荧光光谱法(AFS)测定 As 和 Hg。称取 0.5 g 样品置于 50 mL 烧杯中;加新鲜配制的 1+1 王水 10 mL, 置于电热板上加热;分阶段从 130℃ 升到 280℃ 溶样 2 小时;冷却后用水稀释至刻度上限摇匀;澄清后溶液由硼氢化钾还原, 原子荧光

法测定 Hg;溶液由还原掩蔽剂(硫脲-抗坏血酸)预还原,再由硼氢化钾还原,原子荧光法测定 As。

(4) 点位法(ISE)测定 pH。称取 10 g 通过 2 mm 筛的样品置于 100 mL 玻璃小烧杯中;加入 100 mL 去除二氧化碳的水, 放在磁力搅拌器上搅拌 3 min, 使试样分散;将已经校准和定位好的 pH 玻璃电极插入搅拌好的试液中, 静置 1 min, 记下读数。

1.3 数据处理与分析

原始数据用 Excel 2016 和化探数据一体化处理系统(GeochemStudio)软件进行数据处理分析。文中提到的筛选值和管制值采用《农用地土壤污染风险管控标准(GB15618—2018)》。

1.3.1 土壤地球化学背景值

土壤地球化学背景值是表层样中元素含量算术平均值 \bar{X}_1 经 $\bar{X}_1 \pm 3S_1$ 反复剔除异常值后的平均值 \bar{X}_2 。

1.3.2 土壤重金属累积情况分析

采用地质累积指数研究重金属累积情况。地质累积指数(I_{geo})也称为 Muller 指数。这一指数能够综合反映土壤重金属含量分布的自然变化特征和人为活动对环境造成的影响, 较好地衡量土壤重金属富集程度, 是一个用于衡量区分人为活动影响的重要指数。其表达公式如下。

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 B_n} \right) \quad (1)$$

式中: C_n 为样品中元素 n 的浓度; B_n 为区域元素背景值; 1.5 为用于表征沉积特征、演示地质及其他影响的修正指标(Xiao Qing et al., 2015; Liu Dexin et al., 2016)。计算结果见表 2。

表 2 地质累积指数法分级标准表

Tab. 2 Classification standard of geo-accumulation index method

等级	I_{geo} (无量纲)
无累积(I)	$I_{geo} < 0$
轻微累积(II)	$0 \leqslant I_{geo} < 1$
较弱累积(III)	$1 \leqslant I_{geo} < 2$
中等累积(IV)	$2 \leqslant I_{geo} < 3$
较强累积(V)	$3 \leqslant I_{geo} < 4$
强累积(VI)	$4 \leqslant I_{geo} < 5$
极强累积(VII)	$5 \leqslant I_{geo}$

1.3.3 土壤重金属污染单因子分析

单项污染指数法是指将污染物的实测浓度与污染物的评价标准浓度(背景值)进行比值分析以确定土壤污染状态的方法。具体来说,它是将某种研究因子的实际测试监测数据与评价指标标准数值进行对比,得到一个无量纲的比值,然后根据这个比值大小对土壤环境质量污染程度进行评判分级评价。具体公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (2)$$

式中: P_i 为土壤中重金属*i*的单项污染指数; C_i 为土壤中重金属*i*的实测含量; S_i 为重金属*i*的评价标准含量值(采用《农用地土壤污染风险管控标准GB15618—2018》中的“农用地土壤污染风险筛选值”中的“其他”用地筛选值),数据处理过程中,依据每个样品的pH值(区内土壤pH介于4.87~9.86),分别选择表3中对应的数值筛选值。单因子评价指数分级标准见表4。

表3 农用地土壤污染风险筛选值表

Tab. 3 Screening value of soil pollution risk of agricultural land

序号	污染物项目	风险筛选值				
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5	
1	Cd	300	300	300	600	
2	Hg	1300	1800	2400	3400	
3	As	40	40	30	25	
4	Pb	70	90	120	170	
5	Cr	150	150	200	250	
6	Cu	50	50	100	100	
7	Ni	60	70	100	190	
8	Zn	200	200	250	300	

注:Cd、Hg含量 10^{-6} ,其他元素含量 10^{-3} 。

表4 土壤重金属含量单因子评价指数分级标准表

Tab. 4 Classification standard for single factor index method of soil heavy metal content

污染等级	单因子指数 P_i	评价等级
1	$P_i \leqslant 1.0$	无污染
2	$1.0 < P_i \leqslant 2.0$	轻微污染
3	$2.0 < P_i \leqslant 3.0$	轻度污染
4	$3.0 < P_i \leqslant 4.0$	中度污染
5	$P_i > 5.0$	重度污染

1.3.4 土壤重金属综合污染分析

在各个单项指数评价结果的基础上,采用内梅罗(Nemorow)综合指数法评价土壤重金属综合污染情况(表5)。其具体的公式如下。

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(P_{i\max})^2 + (\bar{P}_i)^2}{2}} \quad (3)$$

式中: $P_{\text{综}}$ 为某件样品的土壤综合评价指数; $P_{i\max}$ 为某件样品重金属单项污染指数最大值; \bar{P}_i 为某件样品各重金属元素单项污染指数平均值, \bar{P}_i 的计算方法如下。

$$\bar{P}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i \quad (4)$$

表5 土壤重金属含量内梅罗综合指数法评价分级标准表

Tab. 5 Classification standard for nemerow multi-factor index method of soil heavy metal content

等级	综合指数 $P_{\text{综}}$	评价等级
1	$P_{\text{综}} \leqslant 0.7$	安全
2	$0.7 < P_{\text{综}} \leqslant 1.0$	警戒值
3	$1.0 < P_{\text{综}} \leqslant 2.0$	轻度污染
4	$2.0 < P_{\text{综}} \leqslant 3.0$	中度污染
5	$P_{\text{综}} > 3.0$	重污染

2 结果与分析

2.1 土壤重金属地球化学背景值

土壤地球化学背景值是土壤地球化学背景的量值,反映在一定范围内表层土壤地球化学特征,可作为衡量今后环境质量变化的参照系。计算求得西北地区重金属元素背景值见表6。

表6 西北地区土壤重金属元素背景值表

Tab. 6 Background values of heavy metals in Northwest China

元素	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
背景值	169	23	12.2	21.1	67.7	23.8	29.1	67.4

注:Cd、Hg含量 10^{-6} ,其他元素含量单位 10^{-3} 。

2.2 重金属累积现状

由表7可知,研究区内重金属总体均呈现无累积,占比达90%以上,Hg除外,无累积76.5%,其中轻微累积达到18.4%;中等累积及以上占比很低,除Hg达到1.18%外,其他均小于0.2%。

表 7 西北地区土壤重金属地质累积指数法样品数统计表(%)

Tab. 7 Statistics of samples of soil heavy metals by geo-accumulation index method in northwest China (%)

元素	极强累积	强累积	较强累积	中等累积	较弱累积	轻微累积	无累积
Cd	0.031	0.015	0.039	0.118	0.345	5.248	94.202
Hg	0.115	0.083	0.218	0.759	3.901	18.401	76.522
As	0	0	0.005	0.033	0.136	1.457	98.368
Pb	0.012	0.011	0.030	0.071	0.142	1.439	98.294
Cr	0	0	0.008	0.035	0.208	2.224	97.481
Cu	0	0.009	0.014	0.021	0.954	1.990	97.870
Ni	0	0	0.006	0.033	0.924	1.631	98.233
Zn	0.001	0.006	0.009	0.024	0.058	0.814	99.080

(1) Hg:Hg 以无累积为主,占 76.5% 的已调查面积,轻微累积次之,占 18.4%。其中轻微累积区主要位于关中盆地—临夏—西宁盆地—祁连山及河西走廊一带,阿克苏流域两侧、拜城县及乌鲁木齐市周边局部达到轻微累积;较弱累积与县级以上城市对应较好,其中尤以关中平原县级及以上城市累积程度高;中等累积及以上则主要分布在白银、西安市、潼关等地。

(2) Zn:Zn 以无累积为主,占 99.1% 的已调查面积。其中轻微累积区主要位于西安市周边、白银地区、永靖县—榆中县—乌鲁木齐市周边;较弱累积及以上集中分布在白银地区。

(3) Cd:Cd 以无累积为主,占 94.2% 的已调查面积。其中轻微累积区主要分为 3 个区域:①呈零星分布于伊犁盆地、关中盆地、银川盆地;②呈条带状分布于拉脊山、西倾山前及永靖县—榆中县—;③呈面状分布于白银地区、乌鲁木齐市周边;较弱累积及以上集中分布在白银地区。

(4) As:As 以无累积为主,占 98.4% 的已调查面积。其中轻微累积位于青海拉脊山一带、甘肃白银、陕西武功—周至县南部靠近秦岭山前一带、西安市周边、潼关一带;较强累积则主要呈点状分布在中等累积区内,其中以甘肃白银和陕西潼关最高。

(5) Pb:Pb 以无累积为主,占 98.3% 的调查面积。轻微累积主要分布在秦岭山前太白县—户县—蓝田县—潼关县—白银地区、永靖县—榆中县—

带,另在青海地区有一些零星的分布;轻弱累积主要分布在白银和潼关地区;中等累积及以上则集中分布在白银和潼关地区。

(6) Cr:Cr 以无累积为主,占 97.5% 的调查面积。其中轻微累积区主要位于拉脊山及河西走廊永昌—临泽一带;较弱累积及以上主要分布在拉脊山、河西走廊的民乐县南部靠近祁连山一带和山丹县。

(7) Ni:Ni 以无累积为主,占 97.5% 的调查面积。其中轻微累积位于青海拉脊山一带、陕西武功—周至县及蓝田县南部靠近秦岭山前一带、门源北部、河西走廊民乐—临泽县一带;较强累积则主要呈点状分布在中等累积区内,其中以甘肃白银和陕西潼关最高。

(8) Cu:Cu 以无累积为主,占 97.9% 的调查面积。轻微累积集中分布在白银地区、西安市、华县—潼关一带,另在秦岭山前个别市县如乌鲁木齐、永靖县等有零星分布,其他地区均呈现无累积状态。

2.3 重金属污染现状

8 种土壤重金属单项污染指数等级评价结果显示(表 8),土壤中 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 的单项污染指数中无污染分别为 99.26%、99.96%、99.59%、99.91%、99.84%、99.92%、99.94% 和 99.94%。土壤综合指数评价结果表明(表 9),土壤中 98.3% 为安全,说明西北地区土壤重金属污染总体情况良好。

筛选值以上的点位共 848 个点位,占西北调查区 1.28%,其中 52.7% 的点位应属地质累计,呈带状分布在无人山区(祁连拉脊山地区)。848 个达到筛选值的点位中,Cd 点位为 402 个,占比 47.41%;As 点位为 226 个,占比 26.65%;Cr 点位为 55 个,占比 6.49%;Cr-Ni 点位为 30 个,占比 3.54%。

管制值以上的点位共 43 个点位,占西北调查区 0.07%。43 个达到筛选值的点位中,其中,Cd 点位为 19 个,占比 44.19%;As 点位为 7 个,占比 16.28%;Cd-As 点位为 6 个,占比 13.95%。

筛选值以上 Cd 主要分布在白银市和西安市周边、祁连山南麓、拉脊山、西倾山一带;管制值以上 Cd 主要分布于在白银地区。

筛选值以上 As 主要在西倾山前和拉脊山一带;管制值以上 As 主要分布于在拉脊山。

表8 土壤重金属含量单项污染等级评价结果表(%)

Tab. 8 Evaluation results of single pollution grade evaluation of soil heavy metal content(%)

污染程度	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
重污染($5 < P_i$)	0.064	0.006	0.006	0.014	0	0.012	0	0.008
中等污染($3 < P_i \leq 5$)	0.030	0.003	0.029	0.010	0.012	0.008	0.006	0.005
轻度污染($2 < P_i \leq 3$)	0.087 9	0.002	0.036	0.010	0.017	0.014	0.011	0.017
轻微污染($1 < P_i \leq 2$)	0.554	0.027	0.336	0.053	0.127	0.047	0.042	0.033
无污染($P_i \leq 1$)	99.264	99.962	99.592	99.912	99.844	99.920	99.940	99.938

表9 土壤重金属含量综合指数评价结果表(%)

Tab. 9 Evaluation results of comprehensive index evaluation of soil heavy metal content(%)

重污染($3 < P_{综}$)	中度污染($2 < P_{综} \leq 3$)	轻度污染($1 < P_{综} \leq 2$)	警戒限($0.7 < P_{综} \leq 1$)	安全($P_{综} \leq 0.7$)	合计
0.098	0.062	0.459	1.061	98.320	100

3 典型地区成因

3.1 白银地区

白银地区筛选值以上的点位 151 个,占整个西北地区的 17.8%,主要表现为 Cd 单元素和多元素复合型污染。其中,Cd 点位为 118 个、Cd - As - Pb - Cu - Zn 点位为 14 个、Cd - Cu 点位为 4 个、Cd - Zn 点位为 3 个、Cd - As 点位为 3 个、Cd - Cu - Zn 点位为 2 个、Cd - As - Pb - Cu 点位为 2 个、Cd - Hg - As - Pb - Cu - Zn 点位为 2 个、Pb 点位为 1 个、Cd - As - Zn 点位为 1 个、Cd - As - Pb - Cr - Cu - Zn 点位为 1 个,且主要分布在白银的南南西方向。管制值以上的点位 20 个,占整个西北地区的 44.4%。其中 Cd 点位为 10 个、Cd - As 点位为 6 个、Cd - Pb 点位为 2 个、Cd - As - Pb 点位为 1 个、Cd - Hg - As - Pb 点位为 1 个,全部分布在东大沟排污渠两侧的土壤中。分析其成因:①白银是中国最大的赋存于火山岩中块状硫化物矿床集中地之一,矿石类型主要为含铜黄铁矿矿石和含铅锌铜黄铁矿矿石(黄玉春,1991)。②矿山开采和冶炼过程中产生的废石和尾矿中原始矿石矿物在氧化作用和溶解作用下释放的元素以离子等形式进入水体,进而影响和污染地下水和地表水(刘瑞平等,2019)。③冶炼活动、露天堆积的采矿弃渣尾矿渣经大气搬运、自然沉降和降水进入土壤(张江华等,2020)。④历史上人类不合理用水致使工矿业废水中的重金属进入土壤。

3.2 拉脊山地区

拉脊山地区筛选值以上的点位 229 个,占整个西北地区的 27.0%。其中,As 点位为 89 个、Cd 点位为 64 个、Cr - Ni 点位为 30 个、Cr 点位为 21 个、As - Cr 点位为 7 个、Cd - As 点位为 4 个、Cd - Cr 点位为 3 个、Cd - Cr - Ni 点位为 3 个、Cd - Zn 点位为 2 个、As - Cr - Ni 点位为 2 个、Cd - Cu 点位为 1 个、Cd - As - Cr 点位为 1 个、Cd - As - Cr - Ni 点位为 1 个、Hg - As - Cu 点位为 1 个。管制值以上的点仅 2 个,均为 As。分析其成因:①蛇绿岩中的地幔橄榄岩和基性-超基性岩风化为土壤,其成壤含丰富的 Ni 和 Cr。蛇绿岩中的地幔橄榄岩和基性-超基性侵入岩体总体抗风化能力弱,容易风化。尤其是地幔橄榄岩在就位过程中的富水环境下,更加速其发生水热蚀变,主要产物为蛇纹石、水镁石、滑石、磁铁矿等,为成壤提供大量的 Ni、Cr。土壤溶液中的 Ni、Cr 又容易被土壤胶体吸附、被土壤有机质还原,与土壤组分反应形成难溶物,使得土壤中 Ni、Cr 含量达到筛选值。②超基性岩和晚寒武纪六道沟组板岩等为土壤成壤提供了丰富的 As 等元素。Smedley 等(2002)指出地壳中的 As 主要通过取代矿物结构中的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 存在于一些造岩矿物中。Boyle 等(1973)认为细粒、富有机质的沉积岩及其变质岩具有较高的 As 含量。Hattori 等(2003)研究指出,蛇纹石富集 As,由橄榄石蚀变形成的蛇纹石中 As 含量为 $18.49 \times 10^{-6} \sim 54.92 \times 10^{-6}$;由辉石蚀变后形成的蛇纹石中 As

含量为 $4.34 \times 10^{-6} \sim 11.89 \times 10^{-6}$ (Deschamps et al., 2010)。Hattori 等(2005)指出地幔橄榄岩中 As 含量更高。此外,有机酸的还原作用可使许多高价态的变价金属元素(As(V))还原为更稳定的低价态(As(III))(郭华明等,2007; Kulkarni et al., 2018)。

4 结论及建议

(1) 西北地区土壤重金属污染总体情况良好,筛选值以上点位以地质累积为主,达到 52.7%,其中仅 4 个点位的 As 达到管制值;说明在自然条件下,西北地区土壤中的重金属含量较难达到管制值,生态风险低。由人为因素引起的筛选值以上点位主要分布在白银、潼关、西安等地区;大于管制值的点则集中分布在白银和潼关,当地政府应持续关注,尤其是加强生态风险监测工作。

(2) 有关研究显示,土壤中重金属元素含量与其生物生态风险不存在必然关系,而是由元素特征、土壤理化特征、农作物特征、孔隙水 pH 值及气候等多方面因素控制。因此,建议深入开展西北干旱区土壤重金属生物有效性研究,优化重金属在不同背景下的筛选值和管制值,对政府进一步制定针对性生态环境保护,落实人民至上、生命至上具有非常重要的现实意义。

参考文献(References):

- 陈凤,董泽琴,王程程,等. 锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价[J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4360-4369.
- CHEN Feng, DONG Zeqin, WANG Chengcheng, et al. Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter [J]. Environmental Science, 2017, 38 (10): 4360-4369.
- 郭华明,杨素珍,沈照理. 富砷地下水研究进展[J]. 地球科学进展,2007(11):1109-1117.
- GUO Huaming, YANG Suzhen, SHEN Zhaoli. High arsenic groundwater in the world: overview and research perspectives[J]. Advances in Earth Science, 2007(11): 1109-1117.

胡春华,蒋建华,周文斌. 环鄱阳湖区农家菜地土壤重金属风险评价及来源分析[J]. 地理科学, 2012, 32(06): 771-776.

HU Chunhua, JIANG Jianhua, ZHOU Wenbin. Risk evaluation and sources analysis of heavy metals in vegetable field soil of rural area around poyang lake [J]. Scientia Geographica Sinica, 2012,32(06):771-776.

黄玉春. 白银厂及其小外围块状硫化物矿床产出特征[J]. 西北地质,1991(03):33-35.

黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报,2013(3):409-417.

HUANG Yizong, HAO Xiaowei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013(3):409-417.

梁学峰,韩君,徐应明,等. 海泡石及其复配原位修复镉污染稻田[J]. 环境工程学报,2015,9(9):4571-4577.

LIANG Xuefeng, HAN Jun, XU Yingming, et al. In-situ remediation of cd polluted paddy soil using sepiolite and combined amendments[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(9) : 4571-4577.

刘燕玲,刘树庆,薛占军,等. 保定市郊污灌区土壤重金属潜在生态风险评价[J]. 安徽农业科学, 2011, 39 (17): 10330-10332.

LIU Yanling, LIU Shuqing, XUE Zhanjun, et al. Assessment of potential ecological risk of soil heavy metals in sewage irrigated area of baoding suburban[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39 (17) : 10330-10332.

刘瑞平,徐友宁,张江华,等. 含重金属的尾矿渣场复垦还田种植农作物的安全技术[J]. 西北地质,2019,52(02): 236-246.

LIU Ruiping, XU Youning, ZHANG Jianghua, et al. Safe technology of crops in reclaimed farm land of heavy metals tail slag field[J]. Northwestern Geology, 2019, 52(02):236-246.

张江华,徐友宁,陈华清,等. 小秦岭金矿区土壤-小麦重金属累积效应对比研究 [J]. 西北地质, 2020, 53 (03): 284-294.

ZHANG Jianghua, XU Youning, CHEN Huaqing, et al. Comparative study of the accumulated effect of heavy metals on soil and wheat in xiaoqinling gold mining area [J]. Northwestern Geology,2020,53(03):284-294.

郑国璋. 关中娄土剖面中重金属元素的垂直分布规律研究

- [J]. 地球学报, 2008, 29(1):109-115.
- ZHENG Guozhang. The vertical distribution regularity of heavy metal elements in guanzhong tier soil profile[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2008, 29(1): 109-115.
- 郑武. 广西桂东北地区农业土壤环境若干重金属元素背景值的调查[J]. 农村生态环境, 1993, (4):39-42,63-64.
- ZHENG Wu. Study on background values of some heavy metal in agricultural soils of northeastguangxi province [J]. Rural Eco-environment, 1993, (4): 39-42, 63-64.
- 周启星. 老工矿区污染生态问题与今后研究展望[J]. 应用生态学报, 2005,16(6):1146-1150.
- ZHOU Qixing. Pollution-ecological problems of old industrial and mining areas and future research prospects[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, 16 (6): 1146-1150.
- Boyle R W, Jonasson I R. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting[J]. 1973, 2(3): 251-296.
- Deschamps F, Guillot S, Godard M, et al. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinitization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones[J]. Chemical Geology, 2010, 269(3-4): 262-277.
- Hattori K H, Guillot S. Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge[J]. Geology, 2003, 31(6): 525-528.
- Hattori K, Takahashi Y, Guillot S, et al. Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta: Journal of the Geochemical Society and the Meteoritical Society, 2005, 69 (23): 5585-5596.
- Kifayatullah Khan, Yonglong Lu, Hizbulah Khan, et al. Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in swat district, northern pakistan [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 58: 449-458.
- Kulkarni Harshad V, Mladenov N, McKnight M D, et al. Dissolved fulvic acids from ahigh arsenic aquifer shuttle electrons to enhance microbial iron reduction[J]. The Science of the Total Environment, 2018, 615: 1390-1395.
- Liu Dexin et al. Heavy metal pollution in urban soil from 1994 to 2012 in kaifeng city, China[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, 227(5): 1-10.
- P L Smedley, D G Kinniburgh. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 517-568.
- Xiao Qing, Zong Yutong, Lu Shenggao. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 120: 377-385.