

王存龙, 曾宪东, 刘华峰, 等. 烟台市土壤环境质量现状及重金属元素分布迁移规律[J]. 中国地质, 2015, 42(1): 317–330.

Wang Cunlong, Zeng Xiandong, Liu Huafeng, et al. The present situation of soil environmental quality and the distribution and migration regularity of heavy metals in soil of Yantai [J]. *Geology in China*, 2015, 42(1): 317–330(in Chinese with English abstract).

烟台市土壤环境质量现状 及重金属元素分布迁移规律

王存龙¹ 曾宪东¹ 刘华峰¹ 杨丽原² 王红晋¹ 庞绪贵¹

(1. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013; 2. 济南大学 资源与环境学院, 山东 济南 250022)

摘要: 烟台市是山东半岛蓝色经济区核心城市之一。通过对山东省烟台市生态地球化学资料的系统整理, 发现土壤主要污染因子是 Cd、As、Hg、Cu、Pb、Zn 等重金属元素, 工矿三废排放是土壤重金属的主要来源; 过量施用化肥和工矿污染形成的酸雨使区内土壤明显酸化, 土壤根系土中镉等元素在酸性环境中活化迁移能力明显增强, 有毒重金属镉等通过土壤-水-植物活化迁移量大, 经食物链向人体中转移危险性增大。土壤重金属污染和土壤酸化成为烟台市域内两项重大的生态环境问题, 为土地污染防治提供了科学依据。

关键词: 烟台市; 土壤; 重金属元素; 污染; 迁移规律

中图分类号: X142 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2015)01-0317-14

The present situation of soil environmental quality and the distribution and migration regularity of heavy metals in soil of Yantai

WANG Cun-long¹, ZENG Xian-dong¹, LIU Hua-feng¹,
YANG Li-yuan², WANG Hong-jin¹, PANG Xu-gui¹

(1. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan 250013, Shandong, China; 2. College of Resources and Environment, Jinan University, Jinan 250022, Shandong, China)

Abstract: Yantai is one of the core cities of Shandong Peninsula Blue Economic Zone. Based on ecological geochemical data, the authors found that the main pollution factors of soil are Hg, Cd, As, Cu, Pb, Zn. Industrial waste emissions constitute the main sources of heavy metals in the soil. Soil acidification is caused by acid rain which comes from excessive application of chemical fertilizer and industrial pollution. The activation and migration capability of root-soil cadmium in acid environment is enhanced, the activation and migration of toxic heavy metal cadmium are realized through the soil water plant, and such toxic heavy cadmium is transferred to the human body through the food chain, which increases the risk. Soil heavy metal pollution and soil acidification are two major factors affecting urban ecological environment of Yantai. The results of this survey provide the scientific basis for local land pollution prevention and land management.

收稿日期: 2014-01-24; 改回日期: 2014-07-02

基金项目: 山东省国土资源厅大调查项目(2006135)资助。

作者简介: 王存龙, 男, 1962年生, 研究员, 主要从事勘查地球化学及生态地球化学研究工作; E-mail: WCL598@163.com。

Key words: Yantai; soil; heavy metal elements; pollution; migration regularity

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

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,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,既是元素等污染物的汇集场所,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。

20世纪中叶以前,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,很长时期内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。

生态地球化学是从全国多目标区域地球化学调查和应用实践中产生的科学理论,是一项以多目标区域地球化学调查为基础,以生态地球化学评价、生态地球化学评估、生态地球化学预警和生态地球化学修复为主体的系统工程。全国多目标区域地球化学调查是中国地质调查局自1999年开始实施的基础性、公益性地质工作,至2013年调查面积达到175万km²,覆盖中国31个省(区、直辖市)重要经济区带,获取土壤中各种元素指标的高精度数据,展现出自然界纷繁复杂的地球化学状态^[6]。在多目标区域地球化学调查中,区域生态地球化学评价工作具有重要的地位和意义^[7-19]。生态地球化学的基本理论是元素地球化学循环原理,生态地球化学研究的技术路线是以土壤圈为中心评价地球表层系统。土壤圈处于相互关联的地球系统之中,记录和保存了岩石圈、水圈、大气圈和生物圈的大量信息。生态地球化学依据元素地球化学循环原理,研究土壤圈元素分布特征、赋存状态及在地球表层系统中的迁移转化规律和生态环境之间的关系^[6]。本文通过系统整理烟台市农业生态地球化学调查项目所取得的多目标区域地球化学数据,研究重金

属元素分布分配特征,尤其是有害元素存在形式、影响途径与危害程度,为土壤污染防治提供科学依据,为山东半岛蓝色经济区国家战略的规划和发展提供依据,是生态地球化学研究在烟台地区的具体应用。

1 研究区概述

烟台市地处山东半岛中部,东连威海,西接潍坊,西南与青岛毗邻,北濒渤海、黄海,是山东半岛蓝色经济区核心城市之一。烟台地形为低山丘陵区,山丘起伏和缓,沟壑纵横交错。低山区位于市域中部,山体多由花岗岩组成,海拔在500 m以上,最高峰为昆嵛山,海拔922.8 m。丘陵区分布于低山区周围及其延伸部分,海拔100~300 m,起伏和缓,连绵逶迤,山坡平缓,沟谷浅宽,沟谷内冲洪积物发育,山间盆地和滨海平原广泛发育第四纪地层,土层较厚。土壤主要包括7个土类、24个亚类。7个土类分别为棕壤、褐土、潮土、盐土、石质土、粗骨土、山地草甸型风砂土,棕壤、潮土和褐土是烟台地区的地带性土壤。物产丰富,盛产烟台苹果、莱阳梨、大樱桃和葡萄。研究区位于华北地块东部,受断裂活动的影响和控制,形成了胶北隆起和莱阳拗陷相间的构造格局,断裂构造发育,岩浆活动强烈,金矿资源丰富、开采与保有储量全国第一^[20-22]。在矿业开发和工业快速发展的过程中重金属污染问题日益突出,土壤酸化导致重金属元素活化迁移,又进一步加剧了重金属污染的生态风险。

2 样品及分析方法

2.1 样品采集

中国多目标区域地球化学调查,采用双层网格化土壤测量方法,按照代表性、均匀性与合理性原则系统采集土壤样品,表层样品((0~0.2 m)和深层样品(厚覆盖区1.5 m以下,丘陵山区和西部高原等由土壤平均厚度确定采样深度)。表层样品采样密度为1~2个点/km²,按1个点/4 km²组合分析,深层样品采样密度为1个点/4 km²,按1个点/16 km²组合分析,主要测试54项元素指标^[6]。

2.2 测试元素(指标)与质量控制

依据《多目标区域地球化学调查规范(1:25万)》^①要求,土壤样品全量分析N、P、K、Mn、Ag、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、F、Ga、Hg、I、La、Li、Mn、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sn、Sr、Th、Ti、Tl、U、V、W、Y、Zn、Zr、SiO₂、Al₂O₃、TF₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、TC、Corg、pH共54项指标^②。采用X射线荧光光谱仪、等离子体质谱仪和等离子发射光谱仪等现代大型精密仪器为主体测试样品中54项元素指标,分析元素检出限接近或低于地壳元素丰度值。准确度($\Delta \lg C$)控制在0.01~0.04,远严于0.10~0.12的质量要求。精密度(RSD)控制在1%~6%,远严于10%~20%质量要求。报出率达到99.9%,满足大于98.0%以上要求。实验室分析质量监控,内部采用国家一级标准物质控制,外部采用密码标准控制样和虚拟地球化学图检验方法进行全国质量监控,使元素空间分布最大限度逼近自然分布状态,保证地区间、省区间和流域间地球化学图的无缝拼接。全国多目标区域地球化学调查为生态地球化学理论研究和应用提供了极为丰富的数据资料^③,本文所引用的分析数据经过了国家地质调查局专家组的验收,质量优秀、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GeoMdis地球化学信息系统和R-2.6.1程序进行参数计算。土壤地球化学基准值(Soil geochemical baseline)和背景值是土壤地球化学调查研究最基础的特征参数,分别代表了不同环境土壤中元素含量水平和变化规律。其中,土壤地球化学基准值是指未受人类影响的土壤原始沉积环境地球化学元素含量。在地球化学元素满足正态分布的情况下,统计单元的土壤地球化学基准值可以用本单元的地球化学元素背景均值表示。在地球化学元素不能满足正态分布的情况下,要求分析研究确定。本次多目标区域地球化学调查的深层土壤样品可作为未受人类影响的土壤进行统计。土壤背景值指的是成土母质在表生环境条件下,经过人类活动与自然改造所形成的表层土壤元素地球化学平均含量。土壤地球化学基准值和背景值之间有着密切的内在联系,但由于表生条件下土壤元素易发生迁

移,或淋失减少或富集增加,两者之间往往具有一定的差别。

本文是参照中国地质调查局《多目标区域地球化学调查规范(1:25万)》^④统计全区及各统计单元的基准值和背景值^[7-10]。

以上是针对统计样品数不少于30个而言。当单元统计样品数较少(不足30个)时,则用中位数值(X_{me})代表基准值,算术平均值加减2倍算术标准偏差($(X_{me} \pm 2S)$)代表基准值变化范围。背景值的求取方法与基准值相同。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 区域地球化学特征

土壤是元素在地理环境中循环的一个重要的中间介质,土壤中重金属元素的含量直接制约着研究区的土壤质量和污染程度^[11-19,22,23]。土壤重金属元素地球化学含量特征区见表1。从表可知研究区土壤元素含量有以下特点:

3.1.1 土壤中重金属元素的含量特征

从表1可见,区内土壤中重元素除Ni外的背景区均高于基准值,说明重金属元素在表生条件下有相对富集的趋势,Hg、Cd 2元素在表生条件下为强富集,Cu、Pb、Zn、As 4元素表现为弱富集,Hg、Cd 2元素受人类活动影响最大,Cu、Pb、Zn、As次之,Cr、Ni最弱。Hg、Cd 2元素是区内土壤污染的主要因子,Cu、Pb、Zn、As是次要因子;与全国土壤基准值和背景值对比,研究区内Cd、Cr、Ni、Pb 4元素的基准值相对富集,Cd、Cr、Pb、Cu、Ni等5元素的背景值相对较高。

3.1.2 土壤中重金属元素区域分布特征

砷(As)的地球化学特征以正常背景分布为主,高背景主要分布在西部的招掖金矿集中分布区、龙口、蓬莱、福山金铜矿区和东部牟平—乳山金矿带及其附近。低背景区主要分布在中部,基本呈东西向分布,即招远夏甸—栖霞寺口—唐家泊一带、莱山南部院格庄附近、牟平南部和北部、海阳北等地;镉(Cd)的地球化学分布以高背景为主,总的趋势是中北部高,东、南、西部低,招掖金矿集中分布区所在地广泛分布着正异常,莱州的西南部和北部也有

①中国地质调查局.多目标区域地球化学调查规范(1:250000).DD2005-01.

表 1 研究区土壤元素地球化学基准值和背景值(mg/kg)
Table 1 Soil element geochemical reference values and background values of the study area (mg/kg)

指标	研究区 背景值	全国 背景值	全省 背景值	研究区/全国	研究区/全省	研究区 基准值	全国 基准值	全省 基准值	研究区/全国	研究区/全省	背景值/基准值
As	6.30	9.20	8.90	0.68	0.71	5.80	9.20	8.40	0.63	0.69	1.09
Cd	0.12	0.07	0.08	1.57	1.55	0.06	0.06	0.07	1.03	0.91	1.84
Cr	55.8	53.9	64.3	1.04	0.87	55.3	52.8	68.8	1.05	0.80	1.01
Cu	24.5	20.0	22.3	1.23	1.10	18.0	19.8	22.0	0.91	0.82	1.36
Hg	0.04	0.04	0.02	0.88	2.19	0.01	0.03	0.01	0.54	1.17	2.50
Ni	23.8	23.4	24.4	1.02	0.98	25.4	24.3	26.5	1.05	0.96	0.94
Pb	27.2	23.6	24.5	1.15	1.11	23.7	22.3	23.6	1.06	1.00	1.15
Zn	60.4	74.2	63.5	0.81	0.95	54.7	71.1	71.4	0.77	0.77	1.10
pH	5.91	6.50	7.70	0.91	0.77	7.60	—	—	—	—	0.78

注: 中国土壤元素背景值、基准值和山东省土壤元素背景值、基准值由 1990 年国家环境保护局、中国环境监测总站测定; “—”表示无数据, 下同。

多处局部正异常分布, 负异常主要分布在调查区的西部沿海一带; 铬(Cr)的地球化学分布特征是: 高背景区主要分布在中部, 以莱阳和海阳两市的交界处的万第一行村一带分布面积较大, 而且强度比较高。低背景区主要分布在西部沿海一带; 铬与镍相关性最大(相关系数为 0.79), 2 元素的地球化学分布特征基本一致; 铜(Cu)的地球化学高背景广泛分布于调查区的中北部福山金铜矿区。高背景区外围为正常背景分布区; 西部、南部、东部均为大面积分布的低背景区, 尤其是沿海一带, 均出现大面积的负异常, 而且越靠近海边, 铜的含量越低; 铜与锌的相关性较大, 这些元素的地球化学分布特征基本相似; 汞(Hg)的地球化学高背景区主要分布在调查区的北半部, 即招远、蓬莱、栖霞、烟台、牟平的金矿开采区, 莱州市驻地、莱阳中部、海阳中部也有局部分布, 在市区、乡镇驻地附近, 汞的含量明显增高, 出现多个强度较大的局部正异常; 调查区的南半部则以低背景区和正常背景分布为主, 西部沿海也有局部的低背景区。铅(Pb)的地球化学高背景区主要分布在蓬莱、招远、栖霞北部、福山中部、芝罘北部、莱山中部、牟平、海阳、莱阳北部等地。低背景区主要分布在中南部, 即招远南部、栖霞南部、莱阳东部及南部等地, 莱州西南部也有分布。

3.1.3 土壤酸碱性的区域变化特征

在空间上, 本地区表层土壤酸碱性总的趋势是由沿海向内陆碱性逐渐减弱酸性逐渐加强, 即越靠近沿海碱性越强, 向内陆酸性逐渐加强。从地貌类

上看从沿海平地—山间平原—丘陵—低山—高山有酸性逐渐加强的趋势。本文利用多目标地球化学数据, 统计结果显示, 表层酸性土壤是深层的 16.75 倍, 土壤酸性弱酸性土壤由占土壤总面积的 16.04%, 扩大到 55.29%, 说明有 1174.8 万亩表层土壤为酸性或弱酸性土壤, 土壤酸化趋势是明显的。为了更直观地说明本区土壤酸化问题, 据烟台农技推广中心等农技部门的资料。近年来, 烟台农技推广中心对各县市果园 1338 个土样进行土壤测试, 测试数据显示有 66.9% 以上的土壤产生了不同程度的酸化。招远土肥站近 3 年测试 736 个果园土样, 酸化土壤达到 63%。烟台新华测土配肥有限公司 10 年来通过对胶东半岛 35246 处用户土地进行土壤测试, 发现有 68.08% 的土壤偏酸性, 酸化产生严重伤害的面积达到 33.4%^[20]。土壤酸化是指土壤中盐基离子被淋失而氢离子增加、酸度增高的过程。土壤酸化有 2 种原因, 自然酸化和人为酸化: ①土壤逐步酸化受成土母岩的影响, 加之雨水淋溶冲刷, 使盐基离子 Ca²⁺流失。土壤微生物活动分解有机质生成有机酸和 CO₂ 的自然因素影响, 钙、镁等盐基离子被固定; 植物根系吸收养分的同时可分泌酸性物质; 土壤微生物的代谢活动可产生有机酸等原因致使土壤自然酸化。②盲目施用生理酸性肥料、化学酸性肥料、过量的施用肥料致使土壤酸化, 这种人为致使土壤酸化, 是现阶段土壤加剧酸化的主要原因^[14]。相关调研表明, 胶东地区(主要是指烟台市)酸性土壤(pH≤6.5)占种植土壤的 68.08%, 强酸土壤

(pH≤5.5)占27.94%。随着土地不断耕作,土壤也在不断地酸化。20年来,pH≤6.5的土壤面积比例由20世纪80年代(二次土壤普查,下同)的19.4%上升至2007年的92.5%;pH≤5.5的土壤则从20世纪80年代的1%上升至2007年的66.2%。平均每年种植土壤酸化面积约以3.1%的速度在增长。随着耕作年代的增加土壤也在逐年酸化,20年间土壤酸化表层pH值下降2,酸化的速度表层土壤比深层土壤(>100 cm)快3~4倍,这足以说明烟台地区土壤酸化主要是人为因素造成的^[20]。

3.2 土壤环境质量评价

3.2.1 评价标准与方法

烟台地区区域土壤环境质量评价以4 km²为评价一个单元,参照GB15618—1995《土壤环境质量标准》^①,根据土壤中pH、Cd、Hg、Cu、As、Pb、Cr、Zn、Ni等评价指标的实测资料,确定单因子环境质量分级,分级时考虑土壤环境pH等条件;然后在单因子指数的基础上利用内梅罗综合指数法计算综合评价结果,确定各评价单元土壤环境质量级别及其应用功能。

3.2.2 评价结果综述

烟台地区重金属元素单因子环境质量评价结果见表2。汞、砷、镉、铅、锌、铜、铬、镍等单因子土壤环境质量评价结果表明:调查区符合一级、二级土壤环境质量标准的土壤面积占92%以上,其中,砷、锌、铅达到一级、二级土壤环境质量标准的面积占99.0%以上,镉、铬、汞达到一级、二级土壤环境质量标准的面积占95.0%以上,铜、镍元素达到一级、

二级土壤环境质量标准的面积占92.0%以上。

据烟台地区主要农业种植区不同环境功能类别分布面积统计,环境功能类型属于Ⅰ类、Ⅱ类和Ⅲ类的总面积约13000 km²。由于某一元素含量超过三级土壤标准,不再适宜于耕地或其它农用土地的劣(超)Ⅲ类土壤分布面积为:砷超Ⅲ类土壤面积为88 km²,占0.621%;镉超Ⅲ类土壤面积为88 km²,占0.988%;铬超Ⅲ类土壤面积为32 km²,占0.226%;镍超Ⅲ类土壤面积为12 km²,占0.085%;汞超Ⅲ类土壤面积为28 km²,占0.200%;铅超Ⅲ类土壤面积为12 km²,占0.085%。铜、锌元素含量无超Ⅲ类土壤存在。

综上所述,烟台地区农业种植区土壤重金属元素单因子评价结果反映出,研究区内土地环境质量总体状况良好,绝大多数土地的环境质量达到Ⅰ类、Ⅱ类标准,完全能满足农业耕作土壤的环境质量要求。

3.2.3 综合指数评价

烟台地区表层土壤中综合环境功能类型以Ⅰ类、Ⅱ类土壤为主(表3、图1),占整个调查区的97.99%,土地质量优良,其中Ⅰ类土壤占68.85%,分布极为广泛;Ⅱ类土壤次之,占整个调查区的29.14%;Ⅲ类土壤和超Ⅲ类土壤分别占整个调查区的1.69%和0.31%,以孤点状分布在福山区、蓬莱市东南部、栖霞市东部和莱州市三山岛部等地段,经实地调查为点源式工矿企业污染引起。

3.3 污染源分析

土壤中的重金属污染主要有Hg、Cd、Pb、Cr及类金属As等生物毒性显著的元素,以及有一定毒性

表2 烟台地区土壤单因子评价环境质量统计
Table 2 Statistics of soil single factor environmental quality evaluations of Yantai area

指标	样本数/件	Ⅰ类土壤		Ⅱ类土壤		Ⅲ类土壤		劣Ⅲ类土壤	
		样本数/件	百分率/%	样本数/件	百分率/%	样本数/件	百分率/%	样本数/件	百分率/%
砷(As)	3541	3434	96.88	72.00	2.030	13.00	0.3700	22.00	0.6200
镉(Cd)	3541	3147	88.87	283.0	7.990	100.0	2.820	11.00	0.9900
铬(Cr)	3541	3146	88.85	346.0	9.770	41.00	1.160	8.000	0.2300
铜(Cu)	3541	2638	74.50	651.0	18.39	252.0	7.120	0.0000	0.0000
汞(Hg)	3541	3350	94.61	131.0	3.700	53.00	1.500	7.000	0.2000
镍(Ni)	3541	3170	89.52	92.00	2.600	277.0	7.820	3.000	0.0900
铅(Pb)	3541	2998	84.67	540.0	15.25	2.000	0.060	3.000	0.0900
锌(Zn)	3541	3377	95.37	155.0	4.380	9.000	0.2500	0.0000	0.0000

①土壤环境质量标准. GB15618—1995. 1995.

表4 研究区土壤污染区水体地球化学指标
Table 4 Water geochemical indices in soil pollution district of the study area

分析项目	金矿区地表水						化工厂排水			
	LS-01	LS-03	LS-05	LS-07	LS-09	LS-10	LS-24	LS-25	LS-26	LS-27
pH	8.00	7.61	7.80	7.94	8.07	3.39	6.85	6.99	3.70	2.27
As	0.30	0.70	0.40	0.50	0.20	0.60	6.80	0.20	0.80	18.7
Cr	0.60	2.00	0.70	2.50	0.70	16.2	4.60	1.90	16.0	31.4
Cd	5.00	195	38.0	4.00	2.00	44.0	1.00	0.00	25.0	19.0
Cu	0.15	14.61	0.62	0.10	0.04	1.10	0.04	0.01	1.86	1.40
Hg	0.10	827	16.2	2.50	1.40	1.10	0.30	0.40	0.50	0.60
Ni	18.0	62.0	20.0	7.00	6.00	76.0	11.0	6.00	103	74.0
Pb	2.00	41.0	10.0	70.0	13.0	59.0	8.00	2.00	28.0	259
Zn	0.37	0.72	0.55	0.12	0.07	3.72	0.06	0.02	1.68	1.25

注: 含量单位: Cu和Zn为mg/L, 其余为 $\mu\text{g/L}$; pH为无量纲。

表5 金矿冶炼厂沉积物元素含量统计
Table 5 Concentrations of elements in gold smelter sediments

指标	平均值	离差	变异系数
As	480.4	478.9	0.9900
Cd	17.97	20.36	1.130
Cr	46.45	15.20	0.3300
Cu	662.6	663.4	1.000
Ni	28.05	15.60	0.5600
Hg	5.920	5.790	0.9800
Pb	866.2	1047	1.210
Zn	2025	2310	1.140

积物中元素的含量不断减小, 在离冶炼厂最近的JS-21、JS-22元素含量呈现出极大的含量值, 是距

离最远的JS-25、JS26含量值的上百倍, 说明冶炼厂的污染物排放, 在其附近水域中的沉积积累达到一定量值。在雨季洪水作用下, 沉积物中重金属元素会短时间的沉渣泛起, 随洪水一起迁移, 势必对流经的水体和土壤等造成一定影响^[21]。

在冶炼厂附近采集降尘样品5件, 其元素含量参数统计见表6, 由表可见, As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn含量变化较大, 与山东东部土壤平均值相比, Cr、Ni 2元素含量显著偏小, As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn等这些元素含量显著偏高, 呈现出不同程度的富集, 富集程度 $\text{Hg}>\text{Cd}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Cu}>\text{Zn}$, 即使富集程度较低的Zn, 其平均含量也达到山东省东部土壤平均值的2.28倍, 表明这些元素显著大于山东省土壤平均值, 冶炼厂附近降尘已经对土壤环境造成影响, 是土壤

表6 降尘地球化学元素含量统计
Table 6 Statistics of dustfall geochemical element content

指标	含量范围	平均值	离差	标准差	变异系数	山东东部 土壤均值	C层土壤均值	
							全省	全国
As	0.4~95.20	16.75	881.9	29.70	1.770	6.251	9.300	11.50
Cd	0.032~1.179	0.4009	0.1800	0.4200	1.050	0.0648	0.0830	0.084
Cr	0.5~58.80	13.33	298.9	17.29	1.300	55.43	70.00	60.80
Cu	4.8~163.4	41.62	2250	47.44	1.147	17.04	24.50	23.10
Hg	0.009~0.768	0.2537	0.099	0.310	1.230	0.0129	0.015	0.044
Ni	1~26.30	5.800	57.69	7.600	1.310	24.08	29.40	28.60
Pb	46~212.7	93.82	3157	56.19	0.600	22.55	25.30	24.70
Zn	14.1~313.2	115.4	10243	101.2	0.880	50.69	74.10	71.10

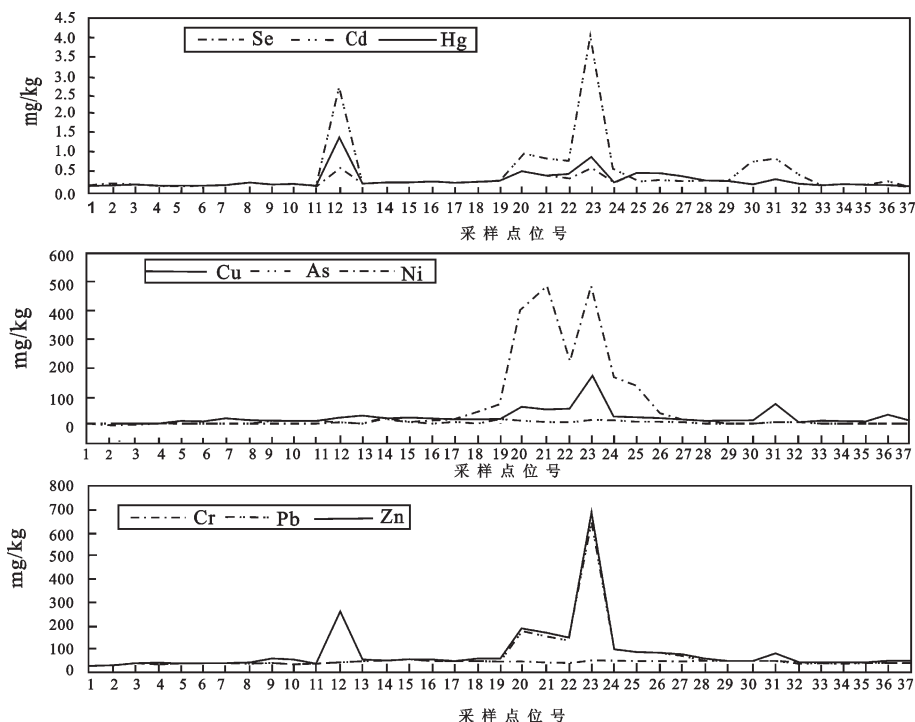


图2 污染区土壤横剖面重金属元素分布图
Fig.2 Heavy metal distribution along a soil profile

重金属污染来源之一。

3.4 玉米对重金属吸收富集及影响因素分析

3.4.1 农产品重金属元素富集特征

利用研究区31件玉米籽实样品及其对应根系土元素含量数据,计算植物对土壤中元素的富集作用,称富集系数。富集系数大小揭示金矿开发影响下元素在土壤-植物间迁移富集能力,其中富集系数 K 的定义为:

$$K = (C_i \text{植物} / C_i \text{根系土}) \times 100\%$$

其中, i 植物表示植物中元素 i 的含量, C_i 根系土指植物 i 对应根系土中元素 i 的含量。

统计表明,研究区玉米对重金属元素、金矿伴生元素富集能力较低。如图3所示,玉米籽实对Mo、Zn的富集能力相对最强,但 K 值未超过45%;对As、Pb、Ni、Hg等有毒有害元素富集能力相对很低,对Cd、Cu的富集能力相对较低。

对1号冶炼厂($n=10$)、1号金矿区($n=10$)和2号金矿区($n=11$)的玉米富集系数进行比较发现,3个区域玉米对同种元素富集系数差别不大,表明了金矿区不同区域玉米籽实对土壤元素富集能力的一致性,体现出单一植物对土壤中元素吸收主要与植

物自身种类或品种有关。

由金矿区玉米籽实元素总体富集系数相对较低可以得出,金矿区元素在土壤-植物系统迁移能力较低,Mo、Zn是迁移相对较强的元素。对植物来说,重金属元素迁移能力较差对植物果实可食性是有利的。Mo、Zn是植物生长必需元素,Mo影响植物生长多种生理功能,如植株发育、促进对磷的吸收利用、维生素C和碳水化合物的合成、运转合成

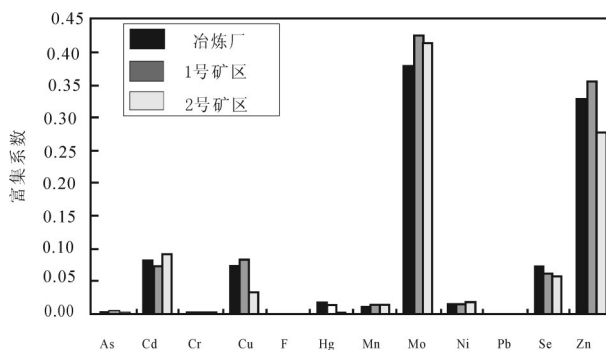


图3 典型金矿区不同位置玉米籽实对土壤中元素富集系数
Fig.3 Enrichment coefficients of trace elements in corn at typical gold mining area

表7 典型金矿区植物籽实元素富集系数相关性系数值

Table 7 Correlation coefficient values of plant seeds element enrichment coefficients in a typical gold ore district

指标	As	Cd	Cr	Cu	F	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
As	1											
Cd	-0.27	1										
Cr	0.27	0.02	1									
Cu	0.41	0.09	0.42	1								
F	0.1	0.02	0.3	0.2	1							
Hg	0.28	-0.11	-0.17	0.36	0.2	1						
Mn	-0.04	0.18	0.3	-0.17	0.33	-0.27	1					
Mo	0.05	0.08	-0.14	-0.02	-0.01	-0.22	-0.02	1				
Ni	-0.02	0.15	0.4	0.03	0.34	-0.24	0.67	-0.1	1			
Pb	0.42	-0.11	0.18	0.71	0.21	0.59	-0.18	-0.04	-0.31	1		
Se	0.29	-0.29	0.38	0.29	0.47	0.17	-0.21	-0.1	0.11	0.22	1	
Zn	0.27	-0.03	0.32	0.72	-0.05	0.28	-0.17	0.21	-0.03	0.6	0.3	1

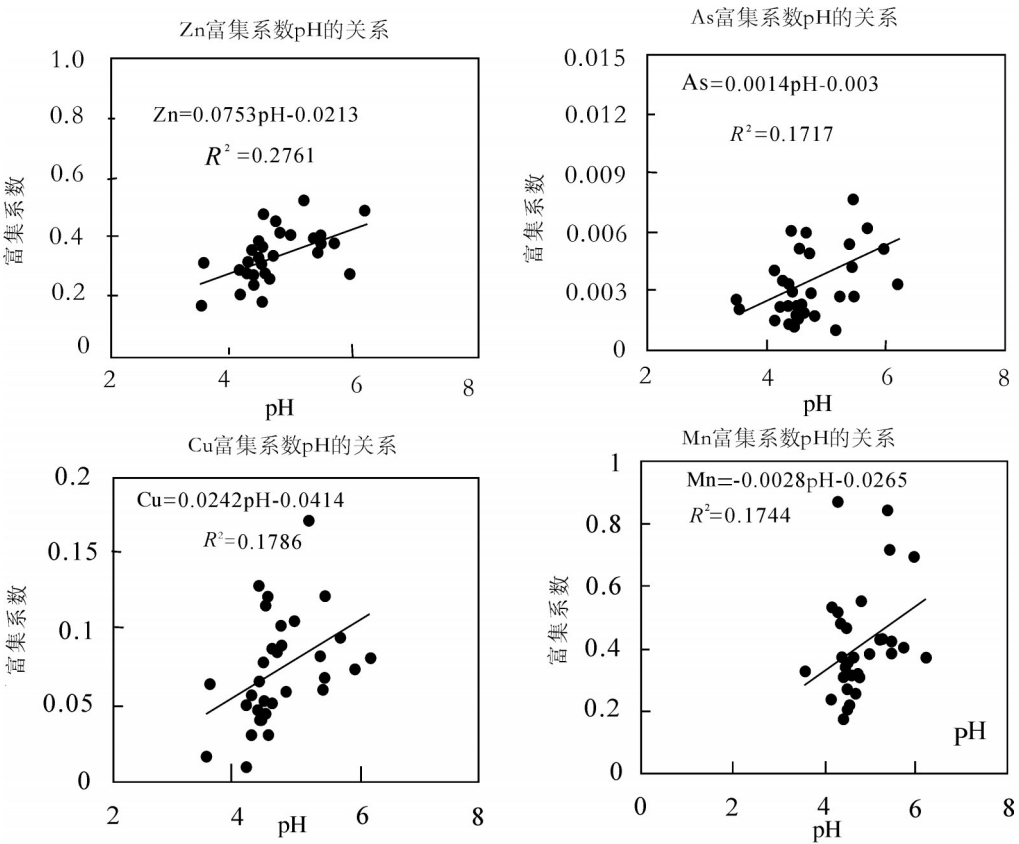


图4 典型金矿区元素富集系数与根系土pH散点图

Fig.4 Element enrichment coefficients and root soil pH scattergram of a typical gold ore district

等, Zn对植物生长和果实发育影响, Mo、Zn较强的迁移能力, 有利于维持植物正常的生长。

对31件玉米籽实样品对元素的富集系数进行相关性分析见表7, 相关系数大小表明, 除Pb和Cu、Hg、Zn、Mn和Ni富集系数具有较强的相关性外, 其他元素之间的富集能力相关性较弱。表明了Pb和Cu、Hg、Zn、Mn和Ni在土壤-植物系统迁移过程中有明显的相互协同吸收的作用关系。

3.4.2 土壤-植物系统元素迁移的影响因素分析

(1) 土壤-植物系统元素迁移能力与pH的关系

酸性物质进入土壤引起土壤内部一系列的化学变化, 包括粘土矿物表面吸附的阳离子与氢离子交换、元素淋溶、粘土矿物风化、土壤酸化等, 结果导致土壤耕作层可给性营养元素(钾、钠、钙、镁)的损失及某些毒性元素(铝、镉等)的释出和活化^[19]。根据31件玉米籽实元素富集系数和相应根系土pH相关性分析, As、Cu、Zn、Mn的富集系数与根系土pH有较显著相关性, 其他8种元素富集系数与根系土pH相关性较差。As、Cu、Zn、Mn 4元素富集系数与根系土pH的相关系数依次为0.41、0.42、0.53、-0.42。即除了Mn外, 其他几种元素, 尤其是典型重金属元素Cu、Zn随碱性增加, 富集系数增加。Mn是亲石元素, 与氧亲和力强, 自然界主要以硅酸盐或其他含氧盐和氧化物集中于岩石圈中, 易溶于水, 在酸性环境下活动性增强。As、Cu、Zn是亲硫元素, 自然界主要以硫化物形式存在, 研究区金矿中多富集金属硫化物, 由于复杂土壤理化环境, 造成典型重金属元素Cu、Zn活动性随碱性增加, 富集系数增加。其地球化学基理有待进一步深入研究。由此可见, 土壤pH对金矿区As、Cu、Zn、Mn元素在土壤-植物系统迁移影响相对显著, 而对其他8种元素在土壤-植物系统迁移能力影响甚微, 如图4所示。

(2) 土壤-植物系统元素迁移能力与土壤粘粒含量的关系

土壤中最活跃的部分为粘粒, 这是由其颗粒细、表面积大及某些矿物的结构特征决定的, 大多数土壤仅含有少部分有机质, 但含有大量的粘粒, 粘粒在土壤结构中起着重要的作用。研究表明, 粘粒表面有一层胶膜, 具有巨大的表面积和较高的有机质含量易吸附重金属元素, 降低了重金属元素的活性, 影响其土壤-植物系统迁移能力。

对1号金矿和2号金矿区植物19件根系土进行粒度分析, 结果表明土壤质地基本为粘土质粉砂土, 粘度变化不大, 粘粒含量基本保持在在10%~25%。进行相关系数分析表明, 植物对土壤中元素的富集系数大小与土壤粘粒含量相关性较差, 如图5所示。土壤粘粒含量与As、Zn、Se、Pb、Mo、Hg、F富集系数呈弱的负相关, 与Cr、Cd、Cu、Mn、Ni富集系数呈弱的正相关。以土壤粘粒含量与元素富集系数进行回归分析, $Cd=0.027 \times \text{粘粒} - 0.336$, ($n=19$, $R^2=0.201$)。总体表明, 金矿区土壤本身的粘粒含量对元素在土壤-植物系统迁移能力影响关系不大。

(3) 土壤-植物系统元素迁移能力与土壤磁化率的关系

土壤理化性质对重金属污染物的富集有显著影响, 而土壤磁学特征也受到土壤理化性质影响, 包括矿物成分、粒度分级等, 所以土壤磁学特征与重金属富集变化有一定的相关性。对31件金矿区根系土磁化率和元素富集系数进行相关性分析, 结果表明大部分元素富集系数与磁化率呈弱相关。相关性相对较大的元素为Mo, 相关性大小为0.38, 二者回归关系为 $Mo=0.0001 \text{ 磁化率}$ ($n=31$, $R^2=-1.594$), 如图6所示, 与磁化率密切相关的Ni元素, 其在植物富集系数与土壤磁化率相关性也不大, 二者的回归方程为 $Ni=0.0002 \text{ 磁化率}$, ($n=31$, $R^2=-1.594$), 体现出金矿区土壤磁化率对元素在土壤-植物系统迁移能力影响能力甚微。土壤磁化率变化与Mo、Ni元素的富集变化有较好的相关性, 这可能是由于土壤磁化率主要受铁磁性矿物影响, 而Mo、Ni均为亲铁性元素, 其富集变化具有正相关。Mo在研究区土壤中富足、Ni在在研究区土壤中缺乏, 二者向植物中迁移转化的能力的差异就表现出来了, 是二者在植物富集系数与土壤磁化率相关性不同的主要原因。

综上, 比较3种土壤因子对元素从土壤-植物系统迁移的影响能力, pH值相对影响能力较强, 而土壤质地(粘粒含量)和磁化率对元素在此系统的迁移影响甚微。元素在土壤-植物系统间各个阶段的迁移行为及其影响因素, 需要进一步研究。

(4) 土壤根系土重金属元素相态分布特征

重金属污染物毒性取决于形态。重金属污染物相态分布特征决定了活性程度和毒性大小, 重金

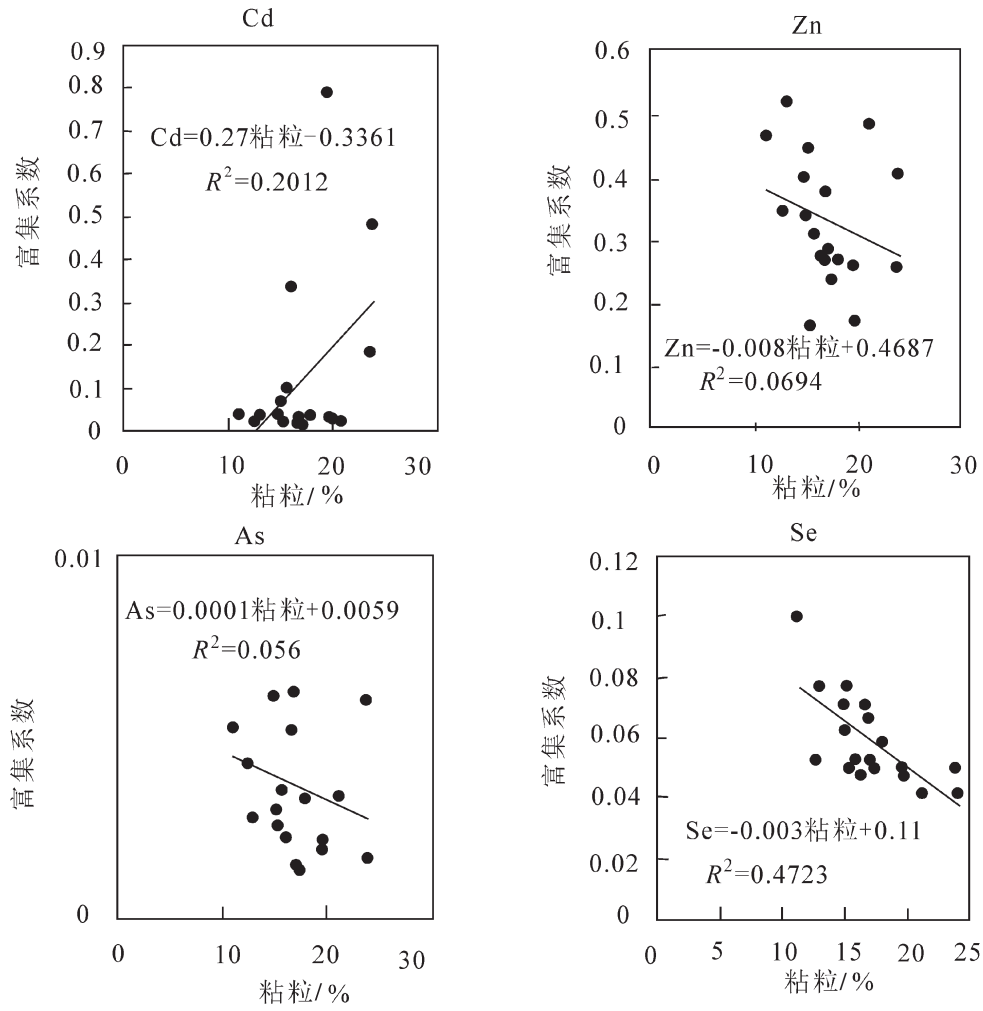


图5 典型金矿区元素富集系数与根系土粘粒含量散点图

Fig.5 Element enrichment coefficients and root soil scattergram of viscous grain content in a typical gold ore district

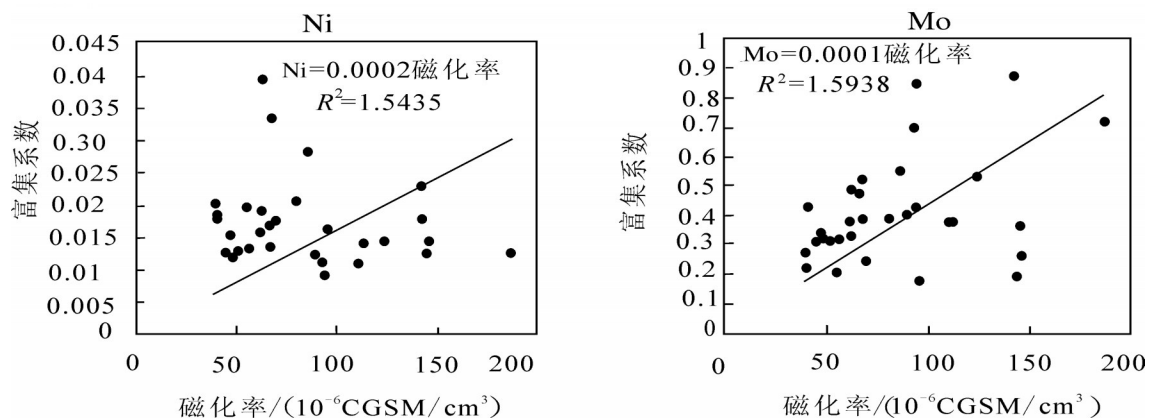


图6 典型金矿区元素富集系数与根系土磁化率散点图

Fig.6 Element enrichment coefficients and root soil magnetism scatterplot of a typical gold ore district

属污染物活动态的量越大,越容易通过水—土—植物及食物链向人体内转移,给人类健康造成危害^[11-12, 24-29]。为研究污染土壤中Cd、Hg、Pb等重金属元素在根系土相态分布特征,对区内土壤污染区根系土重金属元素进行相态分析,结果如图7,从中可以看出:镉元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的60%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为40%。水溶态金属极容易被植物吸收而高效利用,与健康的关系最为密切,研究中9中重金属除Cd的水溶态含量高达32%外,其余水溶态比例都很低,几乎可以忽略不计。Cd水溶态含量高是农作物(玉米)Cd超标的主要原因。锰元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的76%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为24%。铜元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的81%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为19%。锌元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的89%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为11%。镍元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的90%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为10%。铬元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的98%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为2%。砷元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的92%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为8%。汞元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的97%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为3%。铅元素相态以铁锰结合态和残渣态等稳定态占其总量的92%,其活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态平均为8%。

稳定态为主,活动态含量平均小于8%,汞、铬二元素相对稳定,活动态含量平均小于3%,对环境危害程度相对较小;土壤酸化所引起的镉等重金属活化是危害农产品安全的主要因素^[17, 20, 30]。镉进入土壤溶液后通常以可溶态或悬浮态存在,其在溶液中的迁移转化及生物可利用性均直接与污染物存在形态相关。对镉则主要取决于游离 Cd^{2+} 浓度,对铜则取决于游离 Cu^{2+} 及其氢氧化物。而大部分稳定配合物及其与胶体颗粒结合的形态则是低毒的。有益元素锰活动态的水溶态、离子交换态和碳酸结合态最高达36%,平均达30%,可见其在表生环境中活化迁移能力较强,从矿区和冶炼厂的近处向远处有增高的趋势,与镉呈负相关,其相互作用机制不明,有待进一步研究后确定。

4 结 论

研究区土壤污染的主要因子是重金属元素Cd、As、Hg、Cu、Pb、Zn,金矿开采与冶炼所产生的工业三废排放物是土壤重金属污染的主要来源。

土壤酸化结果是导致土壤耕作层可给性营养元素(钾、钠、钙、镁)的损失及某些毒性元素(铝、镉等)的释出和活化,根系土中Cd等活动态含量高是

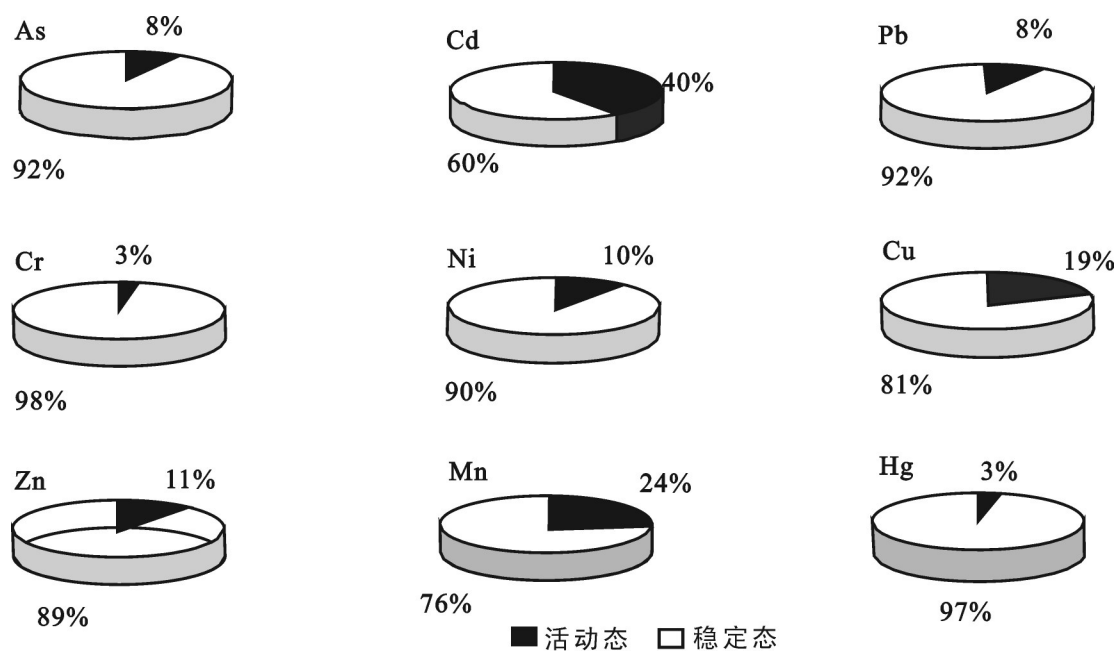


图7 土壤污染区玉米根系土重金属元素相态分布图

Fig.7 Heavy metal phase state distribution of maize root soil in a soil pollution area

农作物(玉米)超标的主要原因。

比较3种土壤理化性质对元素从土壤-植物系统迁移的影响能力, pH值相对影响能力较强, 而土壤质地(粘粒含量)和磁化率对元素在此系统的迁移影响甚微。

工矿业引起的重金属污染和表层土壤明显酸化的趋势是烟台地区两大生态环境问题。治理措施: 一是施用富硒、碱性的有机肥料, 改变土壤中的酸性环境, 降低镉等重金属元素的活性; 二是对杜绝使用污水灌溉, 减少重金属毒性元素输入; 三是禁止在有镉污染的土地上种植玉米等易富集镉的食用植物, 避免有毒害元素通过食物链伤害人体健康。

致谢: 审稿专家及责任编辑杨艳老师对论文提出了宝贵修改意见, 在此一并致以诚挚的谢意!

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: Science and Technology Publishing House, 2002, 127-212.
- [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 Guohua; Dong Yanxang; Liu Zhanyin, et al. Temporal-spatial variation of elements in soils in the Hangjiahua area[J]. Chinese Geology, 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 Zhongfang, Zhu Lixin, Chen Yuelong. Modern Environmental Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999. 12-14.
- [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] 奚小环. 生态地球化学: 从调查实践到应用理论的系统工程[J]. 地质前缘, 2008, 15(5): 1-8
Xi Xiaohuan. Ecological geochemistry: from a geochemical survey to an applied theory [J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5): 1-8 (in Chinese with English abstract).
- [7] 陈兴仁, 陈富荣, 贾十军, 等. 安徽省江淮流域土壤地球化学基准值与背景值研究[J]. 中国地质, 2012, 39(2): 302-310.
Chen Xingren, Chen Furong, Jia Shijun, et al. Soil geochemical baseline and background in Yangtze River-Huaihe River basin of Anhui Province[J]. Geology in China, 2012, 39(2): 302-310(in Chinese with English abstract).
- [8] 奚小环, 李敏. 中国区域化探若干基本问题研究: 1999—2009[J]. 中国地质, 2012, 39(2): 267-282.
Xi Xiaohuan, Li min. Regional geochemical exploration in China: from 1999 to 2009[J]. Geology in China, 2012, 39(2): 267-282(in Chinese with English abstract).
- [9] 廖启林, 刘聪, 许艳, 等. 江苏省土壤元素地球化学基准值[J]. 中国地质, 2011, 38(5): 1363-1378.
Liao Qilin, Liu Cong, Xu Yan, et al. Geochemical baseline values of elements in soil of Jiangsu Province[J]. Geology in China, 2011, 38(5): 1363-1378(in Chinese with English abstract).
- [10] 代杰瑞, 庞绪贵, 喻超, 等. 山东省东部地区土壤地球化学特征及污染评价[J]. 中国地质, 2011, 38(5): 1387-1395.
Dai Jierui, Pang Xugui, Yu Chao, et al. Geochemical features and contamination assessment of soil elements in east Shandong Province[J]. Geology in China, 2011, 38(5): 1387-1395(in Chinese with English abstract).
- [11] 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 Guohua, Xie Xuejin, Liu Zhanyin, et al. Potential ecological risk assessment of heavy metal in soils in the Zhujiang River delta: Heavy metal activation in soil[J]. Regional Geology of China, 2004, 23(1): 1088-1092(in Chinese with English abstract).
- [12] 王存龙, 夏学齐, 赵西强, 等. 山东省小清河沿岸土壤重金属污染分布及迁移规律[J]. 中国地质, 2012, 39(2): 530-538.
Wang Cunlong, Xia Xueqi, Zhao Xiqiang, et al. Distribution and migration regularity of soil heavy metal pollution along the Xiaoqing watershed, Shandong Province[J]. Geology in China, 2012, 39(2): 530-538(in Chinese with English abstract).
- [13] 王存龙, 董志成, 夏学齐, 等. 济南市土壤重金属污染现状及其土壤生物学表征[J]. 中国地质, 2012, 39(3): 818-826.
Wang Cunlong, Dong Zhicheng, Xia Xueqi, et al. Soil contamination by heavy metals in Ji'nan City and its biological characteristics[J]. Geology in China, 2012, 39(3): 818-826(in Chinese with English abstract).
- [14] 管后春, 李运怀, 彭苗枝, 等. 黄山城市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 中国地质, 2013, 40(6): 1949-1958.
Guan Houchun, Li Yunhuai, Peng Miaozi, et al. The evaluation of heavy metal pollution and its potential ecological risk of urban topsoil in Huangshan City[J]. Geology in China, 2013, 40(6): 1949-1958(in Chinese with English abstract).
- [15] 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 Guoguang, Liang Xiaohong, Zhou Guohua, 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).

- [16] 王存龙, 蒋文惠, 赵西强, 等. 山东省乐陵—河口地区土壤质量评价与地力提升研究[J]. 山东国土资源, 2013, 29(12): 54–60.
Wang Cunlong, Jiang Wenhui, Zhao Xiqiang, et al. Soil quality evaluation and technology research on improving land capability in Laoling–Hekou Area in Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2013, 29(12): 54–60(in Chinese with English abstract).
- [17] 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 Zhongfang, 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.
- [18] Stigliani W VI. Global Perspectives and Risk Assessment[M]. Salomons W, Stigliani W M. Geodynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Berlin: Springer, 1995: 331–343.
- [19] 杨忠芳, 余涛, 侯青叶, 等. 农田生态系统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 Zhongfang, Yu Tao, Hou Qingye et al. Assessment of regional ecological geochemistry: Paradigms from farmland ecosystem: Taking Cd as example [J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5): 23–35 (in Chinese).
- [20] 王存龙, 郑伟军, 王红晋, 等. 山东烟台环境介质中重金属元素富集特征及与酸化土壤的关系[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 361–369.
Wang Cunlong, Zheng Weijun, Wang Hongjin, et al. The relationship between heavy metals enrichment characteristics and soil acidification for environmental media in Yantai of Shandong Province[J]. Rock Mineral Anal., 2012, 31(2): 361–369(in Chinese with English abstract).
- [21] 王存龙, 庞绪贵, 杨丽原, 等. 土壤重金属生态危害评价: 以典型金矿区为例[J]. 地球化学, 2013, 42(6): 557–566.
Wang Cunlong, Pang Xugui, Yang Liyuan, et al. Heavy metals ecological risk assessment of soil: A case study on typical gold fields [J]. Geochimica, 2013, 42(6): 557–566(in Chinese with English abstract).
- [22] 王存龙, 张殿成, 刘华峰, 等. 烟台市土壤有机氯农药分布及迁移规律[J]. 地球与环境, 2013, 42(6): 557–566.
Wang Cunlong, Zhang Diancheng, Liu Huafeng, et al. OCPs distribution in soil and their migration rules in Yantai City, Shandong[J]. Earth and Environment, 2012, 40(2): 171–178 (in Chinese with English abstract).
- [23] 王存龙, 庞绪贵, 胡圣虹, 等. 山东省烟台地区土壤重金属的生态效应——以砷为例[J]. 中国地质, 2011, 38(6): 1620–1630.
Wang Cunlong, Pang Xugui, Hu Shenghong, et al. The ecological effects of soil heavy metals in Yantai, Shandong Province: A case study of As[J]. Geology in China, 2011, 38(6): 1620–1630(in Chinese with English abstract).
- [24] 周国华, 孙彬彬, 曾道明, 等. 中国东部主要入海河流河口区地球化学特征: 理化指标与水溶态元素浓度[J]. 中国地质, 2012, 39(2): 283–294.
Zhou Guohua, Sun Binbin, Zeng Daoming, et al. Hydrogeochemical characteristics of major estuaries in eastern China: Physicochemical indicators and soluble element concentrations of river water[J]. Geology in China, 2012, 39(2): 283–294(in Chinese with English abstract).
- [25] 徐友宁, 张江华, 刘瑞平, 等. 金矿区农田土壤重金属污染的环境效应分析[J]. 中国地质, 2007, 34(4): 716–722.
Xu Youning, Zhang Jianghua, Liu Ruiping, et al. Environmental effects of heavy metal pollution of farmland soils in gold mining areas[J]. Geology in China, 2007, 34(4): 716–722(in Chinese with English abstract).
- [26] 廖启林, 黄顺生, 林仁漳, 等. 长江下游富镉土壤元素分布特征及其污染修复试验[J]. 中国地质, 2008, 35(3): 514–523.
Liao Qilin, Huang Shunsheng, Lin Renzhang, et al. Element distribution characteristics of Cd-rich soils and their pollution remediation test in the lower reaches of the Yangtze River[J]. Geology in China, 2008, 35(3): 514–523(in Chinese with English abstract).
- [27] 息朝庄, 戴塔根, 黄丹艳. 湖南株洲市土壤重金属分布特征及污染评价[J]. 中国地质, 2008, 35(3): 524–530.
Xi Chaozhuang, Dai Tagen, Huang Danyan. Distribution and pollution assessments of heavy metals in soils in Zhuzhou, Hunan[J]. Geology in China, 2008, 35(3): 524–530(in Chinese with English abstract).
- [28] 姚德, 孙梅, 杨富贵, 等. 青岛城区土壤重金属环境地球化学研究[J]. 中国地质, 2008, 35(3): 539–550.
Yao De, Sun Mei, Yang Fugui, et al. Environmental geochemistry of heavy metals in urban soils of Qingdao City[J]. Geology in China, 2008, 35(3): 539–550(in Chinese with English abstract).
- [29] 栾文楼, 温小亚, 崔那涛, 等. 石家庄污灌区表层土壤中重金属环境地球化学研究[J]. 中国地质, 2009, 36(2): 465–473.
Luan Wenlou, Wen Xiaoya, Cui Xingtao, et al. Environmental geochemistry of heavy metals in surface soils within sewage irrigation areas of Shijiazhuang City[J]. Geology in China, 2009, 36(2): 465–473(in Chinese with English abstract).
- [30] 王存龙, 王增辉, 郑伟军, 等. 章丘市富硒土壤环境对大葱品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, (27): 16577–16580.
Wang Cunlong, Wang Zenghui, Zheng Weijun, et al. The selenium-rich soil environmental quality of the influence of onion in Zhangqiu City[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, (27): 16577–16580.