

三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究

刘意章^{1,2}, 肖唐付^{1*}, 宁增平¹, 贾彦龙^{1,2}, 黎华军³, 杨菲¹, 姜涛^{1,2}, 孙旻^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 重庆巫山县卫生局, 重庆 404700)

摘要: 位于三峡库区的巫山建坪地区存在明显土壤高镉(Cd)异常,但对其土壤镉分布特征及来源缺乏深入认识。通过对岩石及土壤样品中镉等重金属元素的总量、土壤理化性质、典型土壤剖面Cd含量、Cd赋存形态进行分析测试,并结合相关性分析和主成分分析等统计方法,以及不同类型土壤间的对比分析,研究了巫山县建坪地区土壤中镉等重金属的含量分布特征及其来源。结果表明,岩石(包括煤及煤矸石等)中Cd含量范围为0.22~101 mg·kg⁻¹,表层耕作土壤中Cd含量范围为0.42~42 mg·kg⁻¹,自然土壤中Cd含量范围为0.12~8.5 mg·kg⁻¹;除Cd外,V、Cr、Ni、Zn同样存在富集现象。土壤中弱酸提取态镉占其总量的17%~35%。研究表明,巫山建坪研究区土壤存在严重镉污染问题,土壤中高镉与研究区岩石中镉含量具有很好的地球化学继承性,且表现出表层富集的特征。研究区土壤中镉等重金属主要为自然地质源,其历史上的煤矿开采加剧了土壤镉的富集过程。土壤中镉的生物有效态高,通过食物链富集而影响人群健康的环境危害大。

关键词: 镉; 土壤; 主成分分析; 自然源; 三峡库区

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2390-09

Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition

LIU Yi-zhang^{1,2}, XIAO Tang-fu¹, NING Zeng-ping¹, JIA Yan-long^{1,2}, LI Hua-jun³, YANG Fei¹, JIANG Tao^{1,2}, SUN Min^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Bureau of Public Health of Wushan County, Chongqing 404700, China)

Abstract: Abnormally high cadmium (Cd) concentrations were existed in soils of Jianping area in the Three Gorges region, but little information is available about the geochemical distribution of Cd and source identification. In the present paper, total contents of Cd and other selected heavy metal elements, the characteristics of soil, the contents of Cd in typical soil profiles, and chemical forms of Cd in selected soils were studied. The correlation analysis, the principal component analysis, and the comparison between different soil types were conducted. The concentration distribution of Cd and selected elements in local soils was investigated and their sources were identified. The results showed that Cd in local rocks, coal and coal wastes ranged from 0.22-101 mg·kg⁻¹, 0.42-42 mg·kg⁻¹ in the arable topsoil, and 0.12-8.5 mg·kg⁻¹ in natural soils. The soils were also rich in other elements such as V, Cr, Ni and Zn. The weak acid fraction of Cd accounted for 17%-35% of total contents. This study demonstrated that soils from the Jianping area of Wushan County had a serious Cd pollution, and both local rocks and soils display a significant geochemical interrelation. Cd particularly accumulates in the topsoil, and it is mainly derived from the geogenic source. Human such as the historical coal mining may overload Cd in the soils. The local soils had a high portion of bioavailable Cd, through which Cd may easily transfer to and accumulate in the local crops growing in the Cd-rich soils and cause potential health risk to local residents.

Key words: cadmium; soil; principal component analysis; natural sources; the Three Gorges region

镉(cadmium, Cd)是典型的有毒有害、人体非必需的微量元素,是优先控制的人类致癌物和食品污染物^[1],也是全球性污染物之一^[2],其环境问题是国内外学者研究的热点之一。以往国内外关于镉的环境问题研究,多集中在工业排放而产生的土壤、沉积物、水体和植物(食品)的镉污染影响、镉污染修复及镉毒理学等方面,而针对源于自然过程的镉表生地球化学过程及迁移富集机制的研究较为

薄弱。

值得关注的是,近年来我国开展的多目标地球化学调查发现整个长江流域存在流域性高镉异

收稿日期: 2012-09-03; 修订日期: 2012-10-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973082, 41173028); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-135)

作者简介: 刘意章(1986~),男,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn

常^[3-5]，尤其是长江源头存在一个以自然地质背景为主的高镉异常区^[3]。开展长江流域镉异常追踪与溯源成为众多学者关注和研究的热点，但目前相关工作还较缺乏。有意义的是，课题组前期在三峡库区开展的地方病地质地球化学调查与评价研究工作中发现，位于三峡库区的巫山县建坪地区也存在明显的地带性高镉地质背景区^[6]。巫山县建坪地区处长江流域上游，研究其地质体中镉的表生释放迁移过程与富集机制，对研究长江流域沿江镉异常形成机制具有十分重要的意义。前期研究表明，建坪地区土壤存在明显的镉等重金属污染问题，并初步判断土壤高镉主要来源为自然地质过程所致^[6,7]，但没有对土壤中镉等重金属的来源识别做深入分析。本文以巫山县建坪地区为研究区，通过采集分析研究区不同类型岩石和土壤中镉及其他元素含量分布特征，并结合典型土壤剖面中镉的含量分析、镉赋存形态分析、相关分析和主成分分析等方法，对研究区土壤中高镉来源进行解析，深化对镉的表生迁移富集机制的认识，以期为三峡库区重金属污染防控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

巫山县建坪地区位于巫山县城南约 15 km 处的

长江右岸，区域内地形为南高北低的山坡地，海拔 440 ~ 800 m。属于亚热带季风性湿润气候（年均气温 18.0℃），雨量充沛（年均降雨量 1 052 mm）。该地区为历史上典型的燃煤型氟中毒最严重的地区之一^[8]。近期研究表明，该地区还存在土壤高镉异常现象，并认为镉也可能是诱发当地居民环境健康问题的一个重要因素^[6]。

研究区位于大巴山弧形构造带和川东褶皱带以及川鄂湘黔隆起带的结合部位。区内断裂构造较为发育。区内地层从志留系至三叠系均有出露，地层走向与构造形迹方向大体一致。区内出露的岩石主要为一套二叠系的块状灰岩、硅质灰岩、泥岩、页岩夹煤系地层，以及零星分布的第四系冲积层。研究区内有多个层位出露有煤层和黑色碳质页岩或黑色碳质泥岩的组合。研究区内煤矿因含氟量高，煤矿开采已全部关闭。研究区为乡村居民区和旱地农业种植区，主要土壤类型为石灰土和黄壤，无工业排放污染源。

1.2 样品采集与分析

研究区位置如图 1 所示。本研究采集了岩石样品 38 件，包括出露沉积岩、居民用煤（从巫山其他乡镇煤矿购进）、石煤、煤矸石等。所有土壤样品均用不锈钢铲采集，共采集各类土壤样品 49 件，包括旱地表层耕作土壤（0 ~ 20 cm）33 件，自然土壤（包

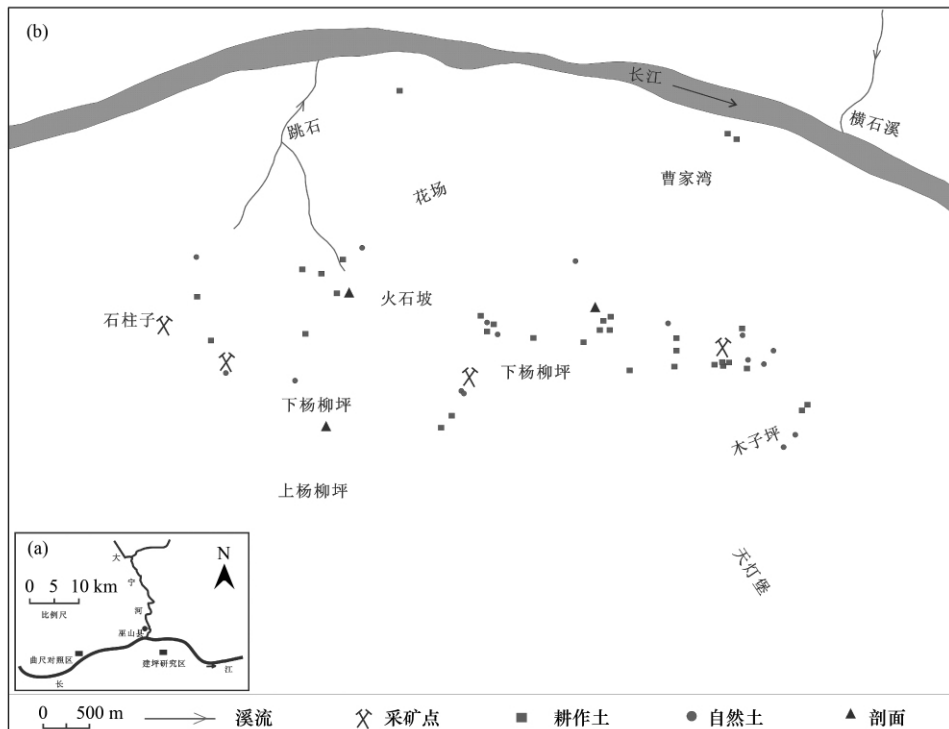


图 1 研究区及采样点位示意

Fig. 1 Location of study area and sampling sites

括森林土壤、斜坡冲刷物、未受扰动的自然风化土壤) 16 件. 此外, 还采集了 3 个耕作地土壤剖面, 基岩均为泥质岩.

样品在室温下自然风干, 经分选粉碎过筛至 ≤ 200 目密封保存. 土壤样品中重金属总量分析采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 高温高压密闭消解法, 并在中国科学院地球化学研究所进行 ICP-MS (ELAN DRC ~ e, PerkinElmer) 测试. 土壤中 Ca、Al、Fe、Mn 等常量元素含量采用 ICP-OES (Vista MPX, Varian, USA) 测试. 样品的测试采用重复样、空白样和标样的质量控制方式, 分析结果误差在 95% 置信水平上均控制在 10% 以内. 此外, 还另选取了 10 个耕作土样品, 采用在 Zemberyova 等^[9] 提出的方法基础上改进的 BCR 连续提取法(水溶态为加入 30 mL 去离子水常温下振荡 2 h, 残渣态采用与总量分析相同的 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 高温高压密闭消解法), 对土壤中 Cd 的赋存形态进行了分析. pH 值测试为 1:2.5 (土:水) 溶液, 土壤有机质 (OM) 含量测试采用重铬酸钾-硫酸法.

2 结果与讨论

2.1 岩石样品中镉等重金属元素含量特征

由表 1 可知, 与世界页岩和碳酸盐岩中 Cd 的平

均含量^[10] 相比, Cd 在研究区沉积岩中存在不同程度的富集, 表现出明显的高镉地球化学异常, 同时也表现出明显的异质性, 不仅不同岩石类型中 Cd 的含量差异大, 而且采自不同层位的同一类型岩石中 Cd 含量变化范围也很大. 其中, 以石煤、黏土岩和碳质泥页岩中的镉富集较为显著. 在本地产出的石煤中, Cd 含量可高达 $101 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但在居民燃煤煤渣及煤矿矸石等煤矿废物中, Cd 的含量相对较低. Cd 富集现象同样存在于碳酸盐岩中, 可能与此类岩石中泥质的含量有关. 除 Cd 以外, 与世界页岩中元素平均含量相比, 研究区岩石中 V、Cr、Ni、Zn、Cu 等元素同样存在不同程度的富集, 主要富集岩石为碳质泥页岩、黏土岩, 部分碳酸盐岩中也存在明显的重金属富集现象; 在本地开采的石煤中, 部分样品也表现出富集现象, 而在居民使用的外地燃煤中, 重金属富集现象并不明显, 部分甚至呈现出亏损的现象. 因此, 研究区岩石中 Cd 等重金属元素的富集, 一方面可能与黑色页岩中易于富集此类金属元素有关^[11, 12], 另一方面可能与该区域与煤矿相关的自然矿化作用有关. 然而, 与世界页岩及中国东部泥(页)岩中 Pb 的平均含量^[13] 相比, 研究区岩石样品中 Pb 并未表现出富集的现象.

表 1 岩石和煤中相关元素含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Concentrations of selected elements in rocks and coal/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

样品	项目	Cd	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
碳质泥页岩 ($n=13$) ¹⁾	范围	0.27 ~ 7.1	19 ~ 5 960	28 ~ 1 944	11 ~ 454	1.0 ~ 271	29 ~ 310	3.0 ~ 32
	平均值 ²⁾	2	1 071	409	108	65	112	17
	SD ³⁾	2.4	1 965	625	137	75	75	9.1
碳酸盐岩 ($n=5$)	范围	0.22 ~ 3.6	6 ~ 1 717	7 ~ 863	8 ~ 80	1.0 ~ 211	58 ~ 173	9.9 ~ 17
	平均值	1.7	410	207	34	55	112	14
	SD	1.6	740	369	32	89	43	2.9
黏土岩 ($n=4$)	范围	19 ~ 42	283 ~ 1 817	295 ~ 2 870	89 ~ 391	45 ~ 110	101 ~ 473	3.0 ~ 35
	平均值	29	746	1 001	191	73	269	16
	SD	11	721	1 248	142	27	153	15
居民用煤 ($n=3$)	范围	0.54 ~ 3.5	131 ~ 360	63 ~ 108	33 ~ 78	75 ~ 188	62 ~ 172	20 ~ 26
	平均值	1.6	211	82	49	113	108	23
	SD	1.7	129	23	25	65	57	3.1
本地产煤 ($n=7$)	范围	0.52 ~ 101	23 ~ 748	14 ~ 835	12 ~ 227	5 ~ 247	86 ~ 230	6.7 ~ 31
	平均值	25	397	256	92	123	147	16
	SD	37	237	288	69	99	61	8.8
煤矿废弃物 ($n=6$)	范围	0.29 ~ 3.0	23 ~ 420	16 ~ 435	7.0 ~ 114	8.0 ~ 200	33 ~ 232	3.0 ~ 25
	平均值	1.4	234	157	51	105	143	16
	SD	1	155	149	38	92	68	9.3
世界页岩 ^[10]	平均值	0.3	130	90	68	45	95	20
世界碳酸盐岩 ^[10]	平均值	0.035	20	11	20	4	20	9

1) n 样品数; 2) 算术平均值; 3) 标准偏差, 下同

2.2 土壤参数和元素含量的分布特征

从表 2 可以看出,研究区土壤 pH 值跨度较大(3.9~7.7),这可能是由不同基岩的风化、植物的作用以及矿化作用等共同导致,其中最低值和最高值均出现在表层耕作土壤中,而两种类型土壤中 pH 值的变化并不明显。表层耕作土壤中有有机质含量较高,可能与耕作活动和农作物种植有关;而自然土

壤未表现出高有机质含量特征,可能是由于研究区以喀斯特地貌为主,植被覆盖率低等因素造成。

相对于中国土壤环境背景值^[14],研究区土壤中 Al 的含量相对较高,Ca 的含量变化较大,但均值较低,可能与研究区不均匀的碳酸盐岩分布有关;其他元素含量相差不大。相对于自然土壤,表层耕作土壤 Al 含量略高。

表 2 土壤中 4 种主要元素含量和理化参数分析结果

Table 2 Analysis results of selected elements and physicochemical parameters

样品	项目	Al/%	Ca/%	Fe/%	Mn/%	pH	OM/%
表层耕作土(n=33)	范围	4.0~9.9	0.02~4.28	1.5~5.1	0.02~0.20	3.9~7.7	0.95~6.2
	平均值	7.0	0.89	2.7	0.07	6.1	2.3
自然土壤(n=16)	范围	3.9~9.7	0.01~4.8	1.3~5.3	0.01~0.15	4.5~7.5	0.33~4.9
	平均值	6.4	0.82	2.8	0.06	6.1	1.5
中国土壤背景值 ^[14]	平均值	6.6	1.5	2.9	0.06	—	—

壤中 Cd 等重金属元素含量的分析结果见表 3。在建坪研究区,所有土壤样品中 Cd 含量值均高于我国土壤背景值,除极少数样品外,Cd 含量基本超出我国土壤环境质量(GB 15618-1995)二类标准(0.30 mg·kg⁻¹),也均明显高于唐将等^[15]提出的三峡库区土壤重金属 Cd 含量背景值(0.134 mg·kg⁻¹),表现出明显的高镉地球化学背景。总体而言,Cd 含量平均值表现为表层耕作土壤>自然土壤的趋势;且在表层耕作土壤中具有更高的标准偏差,这可能反映了土壤的异质性和/或部分土壤样品受到人为扰动(污染)。在自然土壤中,Cd 含量为 0.12~8.5 mg·kg⁻¹,其中采自远离煤矿开采点且海拔较高的天灯堡树林的土壤中,Cd 含量亦高达 3.2 mg·kg⁻¹。以上分析结果表明,研究区具有高 Cd 地球化学背景,而个别森林土壤样品也可能受到了人类活动的干扰。在表层耕作土壤中,存在严重的

Cd 富集现象,最高达 42 mg·kg⁻¹,相对于我国土壤环境质量(GB 15618-1995)二类标准值(0.30 mg·kg⁻¹)的富集倍数高达 140 倍;而 Cd、V、Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 的含量平均值相对于我国土壤背景值^[14]的富集倍数分别为 73、4.9、4.9、3.5、2.2、3.1、1.4;自然土壤中这一值分别为:21、2.4、3.2、2.2、1.5、2.1、1.0。由此可见,研究区土壤存在显著的镉富集现象。除 Cd 外,其他重金属元素也显示出一定的富集特征,但不如 Cd 富集显著,其中 Cu 和 Pb 的富集程度相对较低,因此本研究主要的讨论对象为镉。结合岩石样品的数据,可发现研究区土壤中 Cd 等重金属元素的含量分布特征与研究区岩石表现出很好的地球化学继承性,如岩石中 Cd 的平均含量相对世界页岩及我国东部泥(页)岩^[13]显著富集,而 Cu 和 Pb 的富集现象不明显。

表 3 研究区土壤中相关元素含量统计值/mg·kg⁻¹

Table 3 Summary statistics for several elements concentration of soils in the study area/mg·kg⁻¹

样品	项目	Cd	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
表层耕作土壤(n=33)	范围	0.42~42	100~1549	73~884	28~252	23~96	82~644	23~53
	平均值	7.1	400	300	95	50	230	36
	SD	9.4	308	230	54	19	124	8.6
自然土壤(n=16)	范围	0.12~8.5	80~545	69~1022	23~179	18~74	61~374	20~36
	平均值	2.0	197	194	59	34	157	27
	SD	2.4	124	236	40	15	91	5.4
中国土壤背景值	平均值 ^[14]	0.097	82	61	27	23	74	26
	安全阈值 ^[16]	0.3	—	200	50	200	250	300

2.3 镉的剖面分布特征

为讨论镉在土壤中的纵向分布特征,对镉在耕作土壤剖面的含量分布特征进行了分析,并选用地

球化学活动性较低的 Nb 元素作为参比元素^[17]来进行对比分析,反映镉元素的分布和迁移特征。土壤剖面的分析结果见图 2。所有剖面中,基岩均表现出

较高的 Cd 含量 (P1: $3.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, P2: $0.69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, P3: $2.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). 剖面 P1 中, 总体来说 Cd 的含量随土壤深度的增加而降低, 但在 20 ~ 40 cm 处有一个跃迁; 剖面 P2 中, 样品中 Cd 含量随土壤深度的增加而降低; 而这两个剖面中基岩的 Cd 含量均较最底层土壤高. 在剖面 P1 和 P2 中, 不同深度土壤中 Nb 含量几乎一致 (P1: $16 \sim 18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; P2: $18 \sim 19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 但相对于基岩 (P1: $2.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; P2: $0.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 明显富集, 可能是由于其低活动性而在风化土层中富集. 因此, 可以

认为剖面 P1 和 P2 中土壤高 Cd 主要来自于基岩的风化成土过程, 其表层富集的原因可能与植物根际富集作用^[18] 以及表层耕作土壤中较高的 Al 及 OM 含量 (表 2) 有关, 而剖面 P2 中存在的深层 Cd 含量跃迁, 可能是由于 Cd 从表层淋滤至深层并再次沉淀的结果. 在剖面 P3 中, Cd、Nb 各自的含量变化均无明显规律, 但从图 2 可知, Cd 与 Nb 具有一定的反向相关关系, 可能与岩石风化有关. 据此推断, 剖面 P3 中存在的土壤高镉现象可能是基岩风化、重力流迁移堆积、人为扰动共同作用的结果.

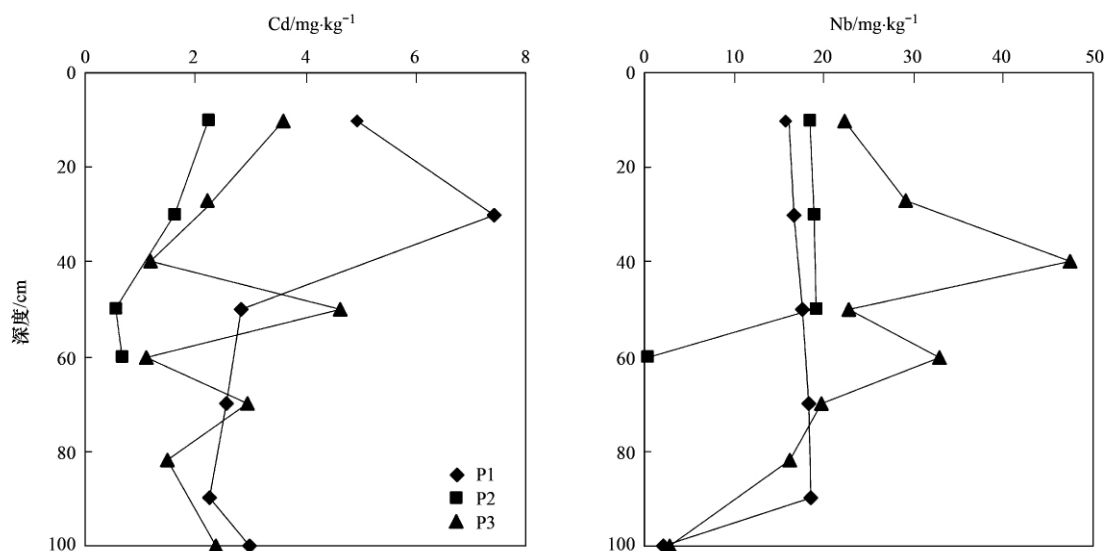


图 2 土壤剖面中 Cd 和 Nb 含量的分布

Fig. 2 Distribution of Cd and Nb concentrations in soil profiles

2.4 镉与其他重金属元素及土壤参数关系

在对土壤样品中 Cd 与其他重金属元素及理化参数进行了线性拟合, 结果如图 3 所示. 分析结果表明, Cd 与 V、Cr、Ni、Zn 具有较好的线性关系, 这可能说明 Cd 与这几种金属元素具有来源上的一致性; 与 Cu 的线性关系次之, 而与 Pb 的线性关系最弱, 这可能与研究区的自然地质背景有关. 由岩石数据可知, Cu 和 Pb 在研究区岩石中富集并不显著. 从图 3 可知, Cd 与土壤 pH 值并无明显关系, 土壤 pH 值多集中在 5 ~ 8 的范围之内, 这可能说明研究区 Cd 在很大程度上受地质来源控制. Cd 与土壤有机质具有较弱的对数相关性, 可能表明有机物的吸附/络合作用对土壤 Cd 的富集起到了一定作用.

2.5 镉赋存形态分布特征

研究区土壤 Cd 的赋存形态分析结果见图 4. 分析结果表明, 土壤中 Cd 主要以残渣态的形式存在, 占总含量比例的平均值为 45% (26% ~ 68%), 显著高于土法炼锌区污染土壤中镉在残渣态中的平

均比例 16.5%^[19]. 这可能揭示土壤中的 Cd 很大程度来自岩石风化的结果^[20, 21]. 可还原态 Cd 的含量较高, 平均所占比例为 23% (11% ~ 41%), 这一数值要显著高于其他研究区, 如铅锌矿区 (7.93%)^[22]、铁矿区 (9.33%) 和金矿区 (18.17%)^[23], 且这一结果与表层土壤中相对较高的 Fe、Mn 含量一致, 这可能与土壤中铁锰氧化物 (氢氧化物) 的富集有关. 可氧化态所占质量分数很低, 平均值仅为 4.3% (2.6% ~ 7.6%), 说明只有少量的镉以有机结合态或硫化物的形式存在, 而这与土壤中较低的有机质含量相一致, 可能是由于该地区气候温暖潮湿, 有机质分解较快, 及表层土壤中硫化物被氧化有关. 水溶态仅占总量的 0.12% ~ 2.3%, 而弱酸可溶态所占比例较高, 平均为 27% (17% ~ 35%). 一般而言, 土壤中水溶态与弱酸提取态 (即生物有效态) 指示着土壤中元素的生物可利用性大小, 而以生物有效态赋存的 Cd, 在表生环境中极易释放出来, 并易被农作物吸收和富集, 因此

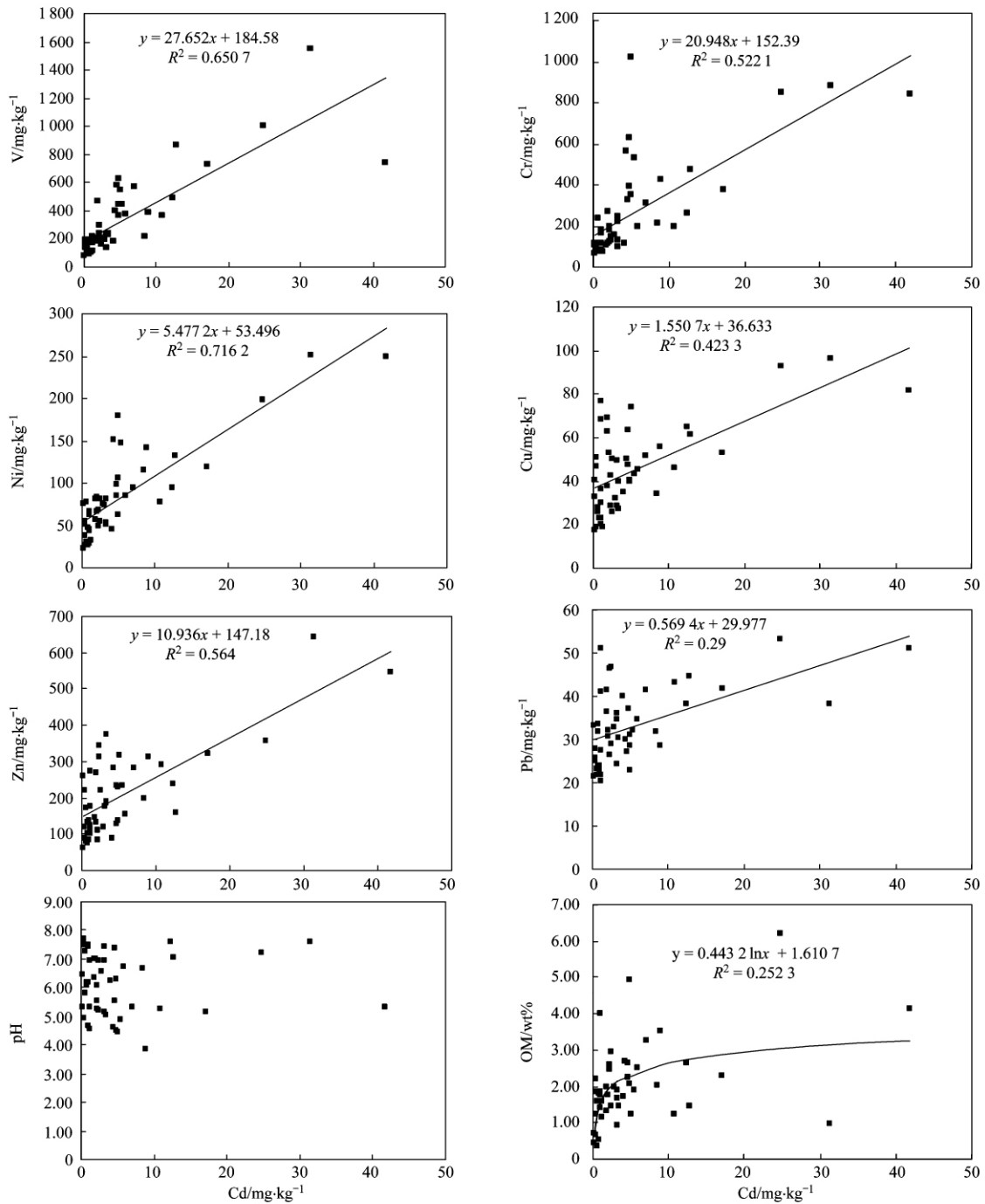


图3 镉与其他重金属元素及土壤参数的关系

Fig. 3 Relationship between Cd and selected heavy metals and soil characteristics

具有较高的环境健康危害风险,有可能产生氟-镉协同作用的人体健康危害^[6].

2.6 主成分分析

已有研究表明,主成分分析可对重金属的来源问题进行有效的解析^[24~28]. 本研究中对采自表层的49个土壤样品进行主成分分析,KMO检验值为0.853,并采用最大方差法进行旋转,将结果投影于图5. 分析结果表明前3个因子的贡献率可达到

90.5%,这3个主成分完全可以代表原始数据的绝大部分信息;其中第1主成分贡献率为40.7%,贡献率最高,说明该因子对研究区的重金属来源具有决定性的作用. 从图5可知,这些重金属元素大致可以分为4组: Ni、Cr、V在因子1(PC1)上具有较高的载荷; Zn和Cd在PC1和因子2(PC2)均有较大的载荷; Pb在因子3(PC3)上载荷最大; 而Cu在PC1和PC3也都有较大载荷. 结合赋存形态分析、

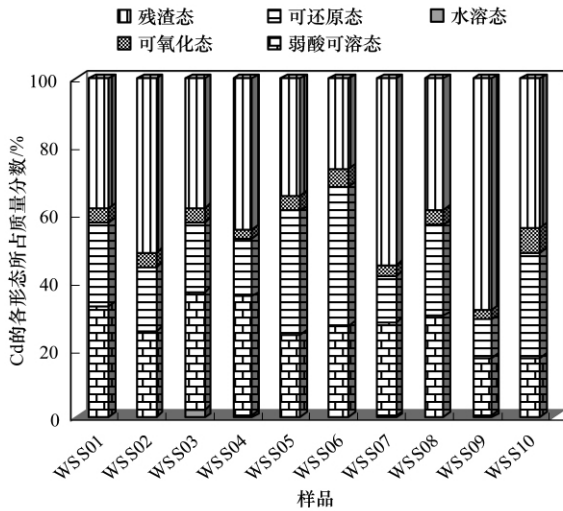


图 4 镉的赋存形态分布特征
Fig. 4 Distribution of Cd in different fractions

相关关系分析等数据, PC1 可以解释为自然源, 即源自于当地富重金属岩石的风化成土作用的贡献, 且 Ni、Cr、V 这 3 种元素具有相同的来源, 主要来自于母岩风化. Zn 和 Cd 具有相似的地球化学行为, 因此在没有其他外源污染输入的情况下, 它们的来源也几乎相近. 结合已有资料, 可以认为这两种元素的来源可能受到自然源与人为源的叠加作用影响, 因此可推断 PC2 可能为人为源, 如来自于化肥和农家肥的施用以及煤矿废弃物的不合理堆存等过程. Pb 和 Cu 均作为单独一组, 由岩石样品的数据分析可以发现, 研究区岩石中 Pb 含量相对其他元素明显亏损, 而 Cu 的平均含量与世界页岩平均值相比, 富集也不显著; 此外, 土壤中 Pb 和 Cu 的富集倍数较其他元素低, 且 Pb 和 Cu 与 Cd 之间的线性关系也较弱. 因此, PC3 可能反映了研究区的自然地质背景差异.

3 重金属来源讨论

研究区内地层从志留系至三叠系均有出露, 岩石主要为二叠系的块状灰岩、硅质灰岩、泥岩及页岩夹煤系地层, 以及零星分布的一些冲积物, 其中多个层位出露有煤层和黑色碳质页岩或碳质泥岩的组合. 其中, 主要开采过的煤矿共有 4 个, 开采时间为 20 世纪 60 ~ 70 年代, 后因该地区煤中氟含量极高, 导致了燃煤型地氟病的加剧, 现已全部关闭. 已有的研究表明, 黑色页岩中富含有机质及金属硫化物等, 且在地表环境下极易风化^[12-29]. 由于研究区为典型的山坡地形, 地形落差大, 气候温暖潮湿, 导致碳质泥页岩等沉积岩易风化, 因此 Cd 等重金

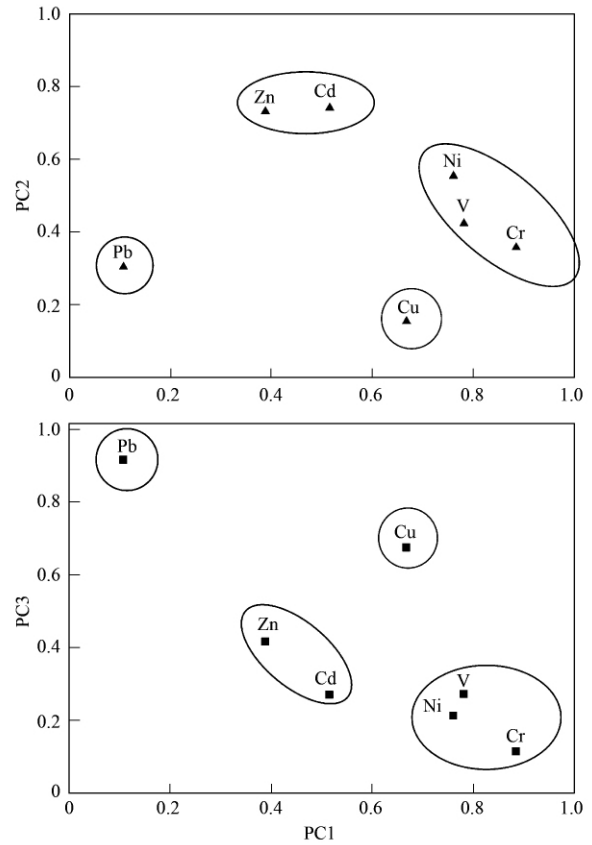


图 5 主成分分析因子载荷图

Fig. 5 Factor loading distribution of the principal component analysis

属元素易随重力流向下方坡地迁移. 而土壤中重金属元素的分布特征与当地岩石中各元素的分布特征具有很好的地球化学继承性, 结合岩石分析数据、Cd 与其他元素的相关关系分析、Cd 的化学形态数据和主成分分析结果, 推断自然地质源为研究区土壤中 Cd 等重金属元素的主要来源.

值得注意的是, 二叠系地层为三峡库区周边出露的一个重要地层, 该地层出露的黑色岩系(如本研究区)可能具有较高的重金属元素含量, 而此地质体的自然风化释放, 极有可能是三峡库区镉异常乃至整个长江流域沿江镉异常^[3]的一个重要自然源.

其次, 历史上发生的人为煤矿开采活动, 同样遗留下一定的环境问题. 煤矿的开采导致大量富 Cd 等重金属元素的岩石暴露于表生环境中, 煤矿的生产过程中也产生了大量经过破碎和分选的煤矸石及选煤后的粉砂状颗粒物, 这些过程一方面加速了富 Cd 岩石的风化, 另一方面固体废物的不合理堆存, 导致重金属元素通过淋滤等作用进入表生环境. 而在富 Cd 煤的燃烧过程中, 一部分 Cd 以烟气的形式进入大气, 可通过大气沉降回到地面, 另外一部分残

留在煤渣中,被零散倾倒后重新释放进入环境中。此外,当地居民习惯于将煤渣作为肥料施用,且习惯将煤矸石等固体废物铺设在泥泞的乡村公路上,这些习惯都会导致重金属元素进入当地表生环境中。

因此,研究区土壤中重金属元素的富集,与该地区的地质背景具有很好的继承性,但是人为活动的影响可能加剧了这一现象。

4 结论

(1) 研究区土壤表现出 Cd、V、Cr、Ni 等重金属元素富集现象,其中 Cd 的富集现象最为显著。土壤中 Cd 等重金属元素的分布与在岩石中的分布具有很好的地球化学继承性。自然土壤分析结果表明,研究区土壤中 Cd 等重金属元素具有较高的地球化学背景值;剖面分析结果表明,Cd 元素显示出明显的表层富集特征。

(2) 结合各分析方法,结果表明自然地质来源为研究区土壤中 Cd 等重金属元素的主要来源,其中 Ni、Cr、V 主要为自然源,Cd 和 Zn 由人为源和自然源共同贡献,研究区富镉岩石的存在为土壤中镉的富集提供了丰富的物源。除自然地质来源外,人为的煤矿开采等活动也加剧了重金属元素的释放。

(3) 化学形态分析表明,土壤中 Cd 的生物有效态高,可能会通过食物链最终对人体健康产生影响。因此,在三峡库区燃煤型地氟病区开展地方病防治,也需重视 Cd 等重金属元素可能导致的环境健康问题。

参考文献:

- [1] World Health Organization (WHO). Trace elements in human nutrition and health [M]. Geneva: World Health Organization, 1996.
- [2] Satarug S, Baker J R, Urbenjapol S, *et al.* A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population [J]. *Toxicology Letters*, 2003, **137**(1-2): 65-83.
- [3] 成杭新,杨忠芳,奚小环,等. 长江流域沿江镉异常示踪与追源的战略与战术 [J]. *第四纪研究*, 2005, **25**(3): 285-291.
- [4] 杨忠芳,成杭新,奚小环,等. 区域生态地球化学评价思路及建议 [J]. *地质通报*, 2005, **24**(8): 689-696.
- [5] 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.
- [6] Tang J, Xiao T F, Wang S J, *et al.* High cadmium concentrations in areas with endemic fluorosis: A serious hidden toxin? [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(3): 300-305.
- [7] 龚媛媛,雷家立,张茂忠,等. 巫山建坪燃煤型氟中毒地区

- 土壤镉的来源及赋存状态研究 [J]. *地球与环境*, 2009, **37**(1): 37-41.
- [8] Zheng B S, Ding Z H, Huang R G, *et al.* Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, **40**(2-3): 119-132.
 - [9] Žemberyová M, Barteková J, Hagarová I. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins [J]. *Talanta*, 2006, **70**(5): 973-978.
 - [10] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1961, **72**(2): 172-192.
 - [11] Lee J S, Chon H T, Kim K W. Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, **65**(1): 61-78.
 - [12] Yu C X, Peng B, Peltola P, *et al.* Effect of weathering on abundance and release of potentially toxic elements in soils developed on Lower Cambrian black shales, P. R. China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, **34**(3): 375-390.
 - [13] 迟清华,鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2007. 45-55.
 - [14] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等. 中国土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1991, **12**(4): 12-19.
 - [15] 唐将,钟远平,王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究 [J]. *中国生态农业学报*, 2008, **16**(4): 848-852.
 - [16] GB 15618, 土壤环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
 - [17] Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A, *et al.* Refractory element mobility in volcanic soils [J]. *Geology*, 2000, **28**(8): 683-686.
 - [18] Borgegard S O, Rydin H. Biomass, root penetration and heavy metal uptake in birch in a soil cover over copper tailings [J]. *Journal of Applied Ecology*, 1989, **26**(2): 585-595.
 - [19] 林文杰,肖唐付,周晚春,等. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(7): 2065-2070.
 - [20] Borůvka L, Vacek O, Jehlička J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils [J]. *Geoderma*, 2005, **128**(3-4): 289-300.
 - [21] Naji A, Ismail A, Ismail A R. Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia [J]. *Microchemical Journal*, 2010, **95**(2): 285-292.
 - [22] Li J, Xie Z M, Zhu Y G, *et al.* Risk assessment of heavy metal contaminated soil in the vicinity of a lead/zinc mine [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, **17**(6): 881-885.
 - [23] 高彦鑫,冯金国,唐磊,等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1707-1717.

- [24] Manta D S , Angelone M , Bellanca A , *et al.* Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily) , Italy [J]. *Science of the Total Environment* , 2002 , **300**(1-3) : 229-243.
- [25] Franco-Uría A , López-Mateo C , Roca E , *et al.* Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2009 , **165**(1-3) : 1008-1015.
- [26] 章明奎,王浩,张慧敏. 浙东海积平原农田土壤重金属来源辨识[J]. *环境科学学报*, 2008 , **28**(10) : 1946-1954.
- [27] 赵阳,于瑞莲,胡恭任,等. 泉州市 324 国道泉州至塘头段路旁土壤中重金属来源分析[J]. *土壤通报*, 2011 , **42**(3) : 742-746.
- [28] 王岚,王亚平,许春雪,等. 长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价[J]. *环境科学*, 2012 , **33**(8) : 2599-2606.
- [29] Horan M F , Morgan J W , Grauch R L , *et al.* Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PEG-rich sulfide layers , Yukon Territory , Canada , and Hunan and Guizhou Province , China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1994 , **58**(1) : 257-265.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjcx.ac.cn>) . 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 目前本刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjcx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjcx.ac.cn