

成果与方法

山东黄河下游区域生态地球化学评价方法技术探讨

庞绪贵¹, 王君亭², 战金成¹, 卫政润¹, 王增辉¹, 代杰瑞¹

(1. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013; 2. 莱州市地质矿产勘查有限公司, 山东 莱州 261400)

摘要:山东黄河下游区域生态地球化学评价是以多目标区域地球化学调查资料为基础, 在 5.3 万 km² 范围内按一定的采样密度采集大气干湿沉降、化肥、大宗农作物(小麦、玉米的籽实、茎叶和根系土)样品, 分析 As、Cd 等重金属元素和 N、B 等有益营养元素含量, 研究元素在农业生态系统中的输入、输出通量, 进行农业生态系统评价。采集济南、济宁 2 城市冶金尘、燃煤尘、建筑尘、汽车尾气尘等不同端元组分样品和大气干湿沉降、城市降尘、城市表层土壤样品, 进行 As、Cd 等重金属元素含量及降尘铅同位素组成、粒径和物相分析, 研究 2 城市各类污染物对城市大气和土壤排放量、排放比例和污染程度, 评价其对城市生态环境影响。采集黄河、徒骇河、小清河等入海河流的悬浮物、水体、底泥及河流入海口处 2 m 深柱状样品, 分析 As、Cd 等重金属元素含量, 对典型柱状样进行²¹⁰Pb 和¹³⁷Cs 定年, 研究重金属元素随时间的变化规律, 获取底积物年沉积速率, 分析陆源物质对浅海沉积环境变迁的影响, 对浅海生态环境安全性进行预警。

关键词:区域生态地球化学评价; 生态效应; 预警; 山东; 黄河下游

中图分类号: P632⁺.4 **文献标识码:** A

0 引言

《山东省黄河下游流域生态地球化学调查》是山东省人民政府与国土资源部中国地质调查局合作开展的基础性、应用性地质调查项目。调查范围包括山东省西部、北部平原区, 涉及 10 个市的 59 个县(市、区), 总面积为 5.3 万 km²。目的是运用新机制、新理论、新技术查明区内土壤中 N、P、K、B、Mo、Mn、Ca、Mg、F、Zn、As、Cd、Hg、Pb 等 54 种元素及部分有机污染物, 浅层地下水中氯化物、氟化物、高锰酸钾指数、亚硝酸盐等 21 项指标的含量分布及特征, 开展土壤及浅层地下水质量评价, 建立有毒有害元素污染预警系统, 提出改善生态环境质量和污染防治对策及建议。具体包括山东省黄河下游流域多目标区域地球化学调查、区域生态地球化学评价、局部生态地球化学评价、总体综合评价 4 部分内容。项目周期为 2003—2006 年。其中山东省黄河下游

流域区域生态地球化学评价工作从 2004 年开始实施。

1 地质背景

调查区位于华北板块的东南部, 包括华北拗陷山东部分和鲁西隆起 2 个二级构造单元。自中生代末期(特别是新生代喜马拉雅运动)以来, 以沉降为主的地壳运动, 使区域内的新太古代—中生代地层之上, 接受了巨厚的古近纪—新近纪沉积。并广泛为厚度不等的第四纪沉积物所覆盖。在调查区的南部及东部边缘地区不连续地分布有古生代和中生代地层。区内第四系沉积物以黄河冲积物为主, 沉积厚度多在 180~340 m 间, 沉积物来源除南部和西部边缘部分地带与山前基岩有一定联系外, 大部分地区第四纪沉积物物源复杂, 与其下的基岩没有成因联系。

区内土壤为黄河冲积母质发育而成, 与其他地

收稿日期: 2005-07-29; 修订日期: 2005-08-15; 编辑: 张天祯

作者简介: 庞绪贵(1962-), 男, 山东五莲人, 研究员, 从事地球物理地球化学勘查与研究。

区相比,土壤类型较简单,主要有潮土、脱潮土、盐化潮土、砂姜黑土、滨海盐土、水稻土、褐土、潮褐土、草甸盐土、冲积土等 10 个亚类^[1]。

2 区域生态地球化学评价的基本内容

区域生态地球化学评价是针对流域或区带(面积范围为 106 ~ 102 km²)内可能引起生态效应的元素及化合物异常,通过对元素及化合物的来源示踪及迁移途径研究,评价它们对生态系统各组成要素的影响,预测其未来变化趋势。区域评价主要研究元素区域组成特征和循环转化过程,及其对生态环境产生的影响。评价工作主要针对影响社会经济发展的、由复杂因素形成的、呈区域性分布的宏观生态地球化学问题,以区域地球化学分布为基础和出发点,针对大的流域或地域,研究区域空间环境中元素在系统各部分之间流动、迁移和相互作用关系,从整体上进行农业、城市、水生等生态系统的地球化学评价,为调控和改善生态环境提供地球化学依据^[2]。

山东黄河下游区域生态地球化学评价是在 1 25 万多目标区域地球化学调查基础上,以研究区重金属、有毒有机物和有益元素的来源成因—迁移转化—生态效应—预测预警为研究主线,以农业生态系统、城市生态系统、水生生态系统等不同生态系统作为基本单元,主要查明这些物质的分布、分配、成因及来源,研究它们在土壤圈、大气圈、水圈及生物圈等表层各大层圈中的迁移途径、影响因素、输入输出总量和速率,评价异常元素及有机污染物输入输出对生态系统各要素可能产生的生态效应;以黄河三角洲的现代沉积及古黄河决口扇沉积为特色研究单元,查明黄河下游流域有毒有害物质迁移的时空变化规律,应用地球化学和生态学的基本原理和方法对异常元素及有机污染物的变化趋势进行预测,对异常元素和化合物的危害趋势进行预警,对污染的生态系统提出治理、修复建议^[3]。山东黄河下游区域生态地球化学评价的基本内容包括:农田、城市、水生生态系统地球化学异常源追踪及迁移转化途径研究、地球化学生态效应评价和地球化学安全性预警 3 方面的内容。

3 区域生态地球化学评价方法与技术

3.1 地球化学异常源追踪及迁移转化途径

3.1.1 黄河等河流冲积物元素异常追踪及迁移途径

在 1 25 万多目标区域地球化学调查圈定的有毒有害元素异常区,布置一定密度的土壤水平和垂向剖面,进行样品采集,分析 As, Cd, Hg, Pb, F 等异常元素含量,确定异常的存在、影响范围和程度,通过对异常区地质地球化学特征和人类活动的对比研究,初步判定元素异常的成因。

在黄河、徒骇河、小清河等河流的上、中、下游布置采样点,分枯水期和丰水期分别采集悬浮物、水体和水系沉积物,分析 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, F 等重金属元素含量;结合所研究水系的水流量、汇流域土壤剥蚀量,计算不同支流带入主干河流的 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, F 等元素的年通量;计算重金属元素在水体—悬浮物—水系沉积物中的分配系数,研究水体 pH、水体温度、悬浮物矿物种类、悬浮物粒径及元素地球化学行为对分配系数影响,查明重金属元素迁移的主要途径和控制因素;研究河流不同地段和城市上、下游流域中元素的含量变化情况,查明人类活动对重金属元素等污染物迁移的影响程度。

3.1.2 农田区异常元素来源及迁移途径研究

(1) 大气干湿沉降:在调查评价区按 1 件/700 km²的采样密度布设大气干湿沉降样品 83 件,周期为 1 年,分析 N, P, K, B, Mo, Mn, Ca, Mg, F, Zn, As, Cd, Hg, Pb 等元素含量,计算年沉降速率和由此带入农田的元素量。

(2) 化肥:在调查评价区按 1 件/700 km²的采样密度采集化肥样品,调查并记录每年每亩化肥施用种类和数量,分析化肥样品的 N, P, K, B, Mo, Mn, Ca, Mg, F, Zn, As, Cd, Hg, Pb 等元素含量,计算每年每亩农田由施肥带入的元素量。

(3) 灌溉水:实地调查研究区农业生产灌溉水类型、每亩每年用水量等。采集代表研究区农田灌溉水样品,分析 N, P, K, B, Mo, Mn, Ca, Mg, F, Zn, As, Cd, Hg, Pb 等元素含量,计算每年每亩由地表水灌溉输入农田中的元素量。

中国地质调查局地质调查技术标准(DD2005 - XX)《区域生态地球化学评价指南》(送审稿);山东省地质调查院,《山东省黄河下游流域区域生态地球化学评价设计书》,2004 年。

(4) 大宗农作物:在调查区按 1 件/256 km²的采样密度采集小麦、玉米的籽实、茎叶,分析 N, P, K, B, Mo, Mn, Ca, Mg, F, Zn, As, Cd, Hg, Pb 等元素含量,计算每年每亩由大宗农作物带出农田中的元素量。

实地调研评价区单位面积土壤中化肥年施用量、灌溉水年灌溉量、干湿沉降年沉降量及大宗农作物产量,结合不同样品元素等成分分析,可定量计算由施肥、灌溉和大气干湿沉降带入及大宗农作物带出土壤中的有害元素、有益元素的年通量。进一步研究有害元素和有益元素在土壤圈、水圈、生物圈中的迁移途径和分布分配特征,为研究区人为污染的治理提出建议^[4]。

3.1.3 城市区异常元素来源及迁移途经研究

城市土壤中元素的区域性异常除了与成土母质有关外,人类生活和工业废气排放是主要因素。由于城市类型不同,所存在的生态地球化学问题各有差异,通过选取济南(综合型城市)和济宁(工业型城市)2 城市,进行重点解剖,实现对整个黄河下游流域城市生态地球化学评价。

(1) 不同污染端元尘样品元素含量特征研究:详细调查城市工业、交通、建筑等分布状况,每市布设 6 个采样点,对冶金尘、燃煤尘、建筑尘、汽车尾气尘等不同端元组分样品进行采集,分析 As, Hg, Cd, Cr, Pb, Ni, F, Ca, Si, Mg, Se 等元素和多氯联苯、多环芳烃等有机污染物含量,总结不同污染源的元素和特征有机污染物种类,结合粒径和 X 衍射物相分析,查明不同来源大气降尘的空间分布特征及对人体和土壤的生态影响。

(2) 大气干湿沉降异常元素空间分布特征研究:对济南、济宁市按照 1 件/4 km²的采样密度进行大气干湿沉降布设,周期为 1 年。分析干湿沉降样品中的 As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn 等重金属元素和有机污染物含量,结合各污染源的元素组合,查明不同异常元素的来源和途经。通过城市干湿沉降通量、沉降样品的重金属元素含量分析,确定大气沉降对地表水和土壤的污染速率,对城市污染治理提出建议。

(3) 降尘和土壤样品元素特征研究:按照 1 5 万采集密度,布置大气降尘和相应点位上的土壤样品采样点,分析 As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn 等元素含量;对比降尘和土壤中重金属含量分布特征,评

价降尘对土壤重金属含量影响的程度。

通过对上述不同来源降尘进行特征元素、铅同位素组成、粒径和物相分析研究,查明每类降尘的化学和物理特征;结合面积性的降尘分析结果,查明不同来源降尘的空间分布规律、主要污染元素种类及颗粒物粒径分布范围及对人体的影响等。通过不同类型污染物元素含量和排放量研究,查明济南、济宁市每类污染物对城市大气和土壤排放量及比例,并评价其污染影响程度。

3.1.4 浅海沉积物元素异常来源研究

浅海沉积物物源依据入海水系大小而略有差异,徒骇河、小清河等水系的流域面积较小,所形成的三角洲平原物源相对单一,多数沉积物为近源搬运沉积。而黄河的流域面积大,物源较为复杂,多为远源沿途携带的陆源物质。

河流入海口是陆-海相互作用区域,陆源物质的输入影响着该地区沉积物的元素和有机污染物种类和含量范围。通过系统采集黄河、徒骇河、小清河入海河流的悬浮物、水体、底泥样品,分析 As, Cd, Hg, Pb, Zn, K, Ca, Si, Al, pH 等指标和有机污染物,定量研究每年陆地向海洋输入沉积物的速率及途经。

在黄河、小清河入海口的浅海地区各布设 2m 深的柱状样,系统采集并分析沉积物中的 As, Cd, Hg, Pb, Zn, K, Na, Ca, Si, Al 等元素和有机污染物含量,对典型柱状样进行²¹⁰Pb 和¹³⁷Cs 定年,研究近百年来,陆源物质对浅海沉积环境的影响,结合陆地工农业发展、城市化进程及人文特点,探讨人为活动对浅海环境变迁的影响。

3.2 生态效应地球化学评价

3.2.1 农田生态系统污染程度评价及适宜性评估

(1) 污染程度评价:依据基础调查结果,考虑地质背景、土壤类型、土地利用方式和重金属污染程度及土壤理化性质差异,按 1 件/256 km²采集小麦、玉米籽实、茎叶和根系土。籽实、茎叶进行 As, Cd, Hg, Pb, Cu, Cr 等指标分析,少量进行有机氯类农药分析。根系土样品进行 As, Cd, Hg, Pb, Cu, Cr 等指标全量和形态分析,同时测定 pH, CEC, TOC 等指标。

研究 As, Cd, Hg, Pb, Cu, Cr 等元素在作物籽实、茎叶、土壤中含量与元素不同形态含量、土壤理化性质的关系,查明制约元素进入农作物的主要因

素,建立籽实中元素含量与土壤全量、pH、CEC、TOC 的关系方程,利用基础调查结果进行整个研究区的 As、Cd、Hg、Pb、Cu、Cr 污染程度评价。

最后参照国家绿色食品卫生标准划分绿色食品、安全食品和不安全食品及绿色土壤、安全土壤和不安全土壤。

(2) 农作物适宜性评估:在重金属等元素污染区系统采集代表性的大宗农作物、蔬菜和对应的根系土,分析可食部位中 As、Cd、Hg、Pb、Cu、Cr 等元素及有机污染物含量,计算生物富集系数,研究控制重金属元素进入农作物的主要因素,依据不同作物对重金属的富集系数、阈值和区域调查结果,筛选出适合研究区土壤污染程度和土壤理化性质的种植作物种类,就调查区农业结构调整、污染治理和生物修复提出建议。

(3) 土壤地球化学质量综合评估:在对研究区进行重金属生态效应评价的基础上,将重金属污染程度评价有污染地区定为土壤质量最差区域;对重金属无污染的地区,根据实测土壤 N、P、K、B、Mo、Mn 等营养元素有效态数据,综合考虑土壤 pH、CEC、容重、有机质等指标,依据土壤植物营养元素分级标准,对土壤质量进行单指标和综合指标地球化学评价,最终给出研究区土壤质量综合评价图^[5]。

3.2.2 城市异常元素生态效应评价

异常元素对城市生态系统的影响不同于农业生态系统,土壤中有毒有害元素对人体的影响不是通过食物链进入人体,而是在输入土壤过程中对人体产生影响,如 20 世纪八大公害的四日事件(哮喘病)、马斯河谷烟雾事件、多诺拉烟雾事件和伦敦烟雾事件均是由于空气中有毒重金属微粒及 SO₂ 吸入肺部引起的。因此,城市生态地球化学效应评价重点是大气可吸入颗粒物中重金属元素和有机污染物对人体健康的影响。

通过对济南、济宁市采集样品的不同粒径与重金属元素含量之间关系的研究,统计可吸入颗粒物中重金属元素、有机污染物含量及大气中 SO₂ 含量对人体健康影响,特别是与居民呼吸道疾病的关系,评价大气颗粒物中有毒有害物质对城市人体健康的影响;分析研究济南、济宁市降尘中有机污染物的分布种类和含量,结合 2 城市不同功能区的空间展布特征,查明不同来源降尘中有机污染物的污染特征及对城市生态环境的影响^[6]。

3.2.3 浅海滩涂污染程度评价

在多目标地球化学调查基础上,依据重金属元素和有机污染物污染程度布置样点,系统采集样本,研究不同水产品中重金属元素和有机污染物的含量,依据《海洋生物质量》标准进行水产品的安全性评价。

研究水产品中重金属元素含量与水体或沉积物中重金属元素含量、不同形态重金属元素含量、沉积物类型、陆地物质输入等之间的关系,研究控制重金属元素进入水产品的主要因素,依据不同水产品重金属元素的富集系数、阈值,根据区域多目标地球化学调查资料,对滩涂和浅海水产养殖业结构调整、污染治理提出建议。

3.3 生态系统安全性地球化学预警

3.3.1 农业生态系统安全性预警

(1) 输入输出通量研究:系统采集代表农田生态系统物质输入途经的大气干湿沉降、污灌、施肥等样品和物质输出途经的农作物离地部分、耕层淋溶和蒸发等样品,分析 As、Cr、Cd、Cu、Hg、Pb 等元素及有机污染物的含量,计算每年单位面积土壤中重金属元素的输入净增量,预测研究区 10 年、20 年、100 年后土壤中重金属元素含量;以土壤中重金属元素容量值、中度污染值和重度污染值为依据,计算污染年限,进行土壤重金属元素污染趋势的预警研究。

(2) 最大结合容量研究:系统采集土壤溶液,分析 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb 等元素含量。以土壤溶液中有害物质的含量为横坐标,土壤中有毒物质的吸附量(离子交换态 + 碳酸盐结合态 + 弱有机结合态 + 铁锰氧化物结合态的总和)为纵坐标作图,当吸附量趋于恒定时,可以获得土壤吸附有害物质的最大吸附容量(阈值)。通过系统对比研究土壤中有毒物质吸附容量(土壤中污染物吸附量与土壤溶液中污染物含量比值)与最大吸附容量的差值,对研究区农产品、地表水、地下水的的天性进行预警。

(3) 营养元素生态效应预警:建立营养元素有效态与土壤理化性质的关系方程,在统计营养元素总量、有效量与农作物产量关系的基础上,对由土壤理化性质、表生地球化学作用变化对有效态含量的影响所引起的农业生态效应变化进行预警。

3.3.2 黄河入海口生态系统安全性预警

黄河三角洲是在莱州湾接受大量黄河泥沙沉积

形成,它是黄河污染物质迁移的终极场所,也是海陆交互作用最强烈的地区。已有黄河演变资料显示,在近百年黄河下游已成为地上悬河,下游地区河道之外的污染物基本不能进入黄河主河道,因此研究黄河三角洲的沉积史,可重建黄河流域重金属元素的迁移富集规律,记录莱州湾海底沉积物重金属累积历史,并反应黄河中上游地区污染物的来源。

对黄河入海口近岸海域的柱状样品和黄河三角洲不同时间形成土壤样品进行系统采集,分析 As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg 等重金属元素含量并对柱状样品进行²¹⁰Pb 和¹³⁷Cs 定年,研究重金属元素随时间的变化规律,获取底物年沉积速率,重建过去 100 年、50 年、20~25 年来土壤污染历史的地球化学记录,确定土壤污染的年增长速率,识别不同历史时期土壤污染与产业结构、经济发展模式间关系的地球化学标记,对未来 100 年内生态环境安全进行地球化学预警。

区域生态地球化学评价是一项地学范畴的评价研究工作,它以地学研究为主,融合了生态学、农业

学、土壤学、环境科学等多学科的研究思路和方法技术,地域性差别较大。山东黄河下游区域生态地球化学评价工作正在开展,随着区域评价工作的进展,将不断发展和完善该区域生态地球化学评价的方法技术。

参考文献:

- [1] 阎鹏,徐世良,曲克健,等. 山东土壤[M]. 北京:中国农业出版社,1994,67-320.
- [2] 庞绪贵,陈长峰,李秀章,等. 鲁北小清河流域土壤中元素分布特征及环境质量评价[J]. 地质通报,2005,24(2):160-164.
- [3] 奚小环. 生态地球化学与生态地球化学评价[J]. 物探与化探,2004,28(1):10-15.
- [4] 钱易,唐孝炎. 环境保护与可持续发展[M]. 北京:高等教育出版社,2000,50-85.
- [5] 庞绪贵,姜相洪,李建华,等. 济南-济阳地区土壤地球化学特征[J]. 物探与化探,2004,28(3):252-256.
- [6] 朱大奎,王颖,陈方. 环境地质学[M]. 北京:高等教育出版社,2000,305-327.

Study on Regional Ecological and Geochemical Evaluation Method in Lower Reach of the Yellow River

PANG Xu-gui¹, WANG Jun-ting², ZHAN Jin-cheng¹, WEI Zheng-run¹, WANG Zeng-hui¹, DAI Jie-rui¹

(1. Shandong Geological Survey Institute, Shandong Jinan 250013, China; 2. Laizhou Exploration Corporation of Geology and Mineral Resources, Shandong Laizhou 261400, China)

Abstract: On the basis of regional geochemical survey information, regional, ecological and geochemical evaluation in lower reach of the Yellow river is carried out. Within the scope of $5.3 \times 10^4 \text{ km}^2$, and according to certain sampling rate, atmospheric dry and humid sedimentation, fertilizer, agricultural produce samples are collected, contents of heavy metals, such as As and Cd, useful and nourish elements, such as N and B are analysed, input and output amounts of elements in agricultural ecological system are studied and agricultural and ecological system evaluation is carried out as well.

Key words: Regional ecological and geochemical evaluation; ecological efficacy; predication; Shandong province; lower reach of the Yellow river