

# 合肥地区土壤 Cu 元素缓变型地球化学灾害研究\*

袁 峰<sup>1</sup> 张颖慧<sup>1</sup> 白晓宇<sup>1</sup> 周涛发<sup>1</sup> 陈兴仁<sup>2</sup> 陈永宁<sup>2</sup> 陈富荣<sup>2</sup> 贾十军<sup>2</sup>

(1 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

(2 安徽省地质调查院, 合肥 230009)

**摘 要** 土壤元素的缓变型地球化学灾害具有重要危害。基于缓变型地球化学灾害数学模型, 分别研究了合肥大兴镇地区和义城镇地区土壤中 Cu 元素的缓变型地球化学灾害特征并进行了对比。研究结果显示, 大兴镇地区土壤中 Cu 元素有污染物可释放总量  $TRCP_{Cu}$  污染物有效量  $Cu_{E+C}$  释放转化的趋势, 其缓变型地球化学灾害模型为  $y = 0.0056x^3 - 0.4361x^2 + 11.28x - 90.803$  约 38% 面积的土壤具有爆发 Cu 缓变型地球化学灾害的可能性, 这与大兴镇是合肥的工业重镇有关。而义城镇地区土壤中 Cu 元素还不具有爆发缓变型地球化学灾害的可能性, 这与该区以农业和养殖业为主有关。同时, 土壤元素缓变型地球化学灾害的研究对土壤重金属污染预警具有重要的意义。

**关键词** 缓变型地球化学灾害; 污染物; Cu 元素; 土壤; 合肥

中图分类号 X 142 文献标识码 A

人类活动向自然界排放的大量化学物质正不断打破自然环境的各种化学平衡, 这种化学平衡条件的破坏加剧了岩石和土壤等自然介质的分解速率, 导致大量天然存在的化学物质由稳定状态转入活动状态并被释放至生态循环系统之中, 从而对环境造成了很大的危害<sup>[1~3]</sup>。Stigliani 1991 年提出了化学定时炸弹 (Chemical time bomb, 简称 CTB) 的概念<sup>[4~5]</sup>: “化学定时炸弹的概念涉及一连串事件, 导致在土壤及沉积物中储存的化学物质由于环境的缓慢改变而活动化, 从而引发滞后而突发的有害效应”; 众多学者开展了化学定时炸弹的相关研究<sup>[6~9]</sup>。之后, 缓变型地球化学灾害 (Delayed geochemical hazard, 简称 DGH) 的概念被提出<sup>[8~10]</sup>, 其内涵和外延均有了新的扩展, 更具科学性, 其定义为: 通过长期积累而存在于土壤或沉积物中的包括重金属和有机污染物在内的环境污染物因环境物理化学条件 (例如温度、pH、湿度、有机质含量等) 的改变减小了环境容量, 某种或某些形态的污染物大量地被重新活化和释放出来并进一步造成污染物的可释放总量 (Total releasable content of the pollutant, 简称 TRCP) 超过环境容量, 从而造成严重生态和环境损害的灾害。“缓变型地球化学灾害”可以比较完整地概括出土壤或沉积物系统的整个污染

过程, 包括系统开始接受污染物<sup>→</sup>系统内污染物的迁移和演化<sup>→</sup>污染物对生态环境的危害<sup>[10~11]</sup>。本文在缓变型地球化学灾害数学模型的基础上, 研究合肥地区土壤中 Cu 元素的缓变型地球化学灾害特征。

## 1 缓变型地球化学灾害数学模型

典型缓变型地球化学灾害的演化过程是具有多重套合结构特性的非线性过程, 可以划分为 3 个演化阶段, 每个阶段之间各内蕴一个具有特定数学特征的临界点<sup>[10~11]</sup>。图 1 中, X 坐标表示环境系统的污染物可释放总量 (Total releasable content of the pollutant) —TRCP(C), Y 坐标表示环境系统中的活动性污染物总浓度 (Total concentration of active species) —TCAS(Q)<sup>[10]</sup>, 两条虚线分别表示一阶和二阶导数的图形。随着 TRCP 的增长, TCAS 的增长趋势发生变化, 当 TRCP 的增量为  $\Delta C$  时, TCAS 增长了  $\Delta Q_1$ , 随着污染物浓度的累积, 同样的  $\Delta C$  的增长, TCAS 增长了  $\Delta Q_2$ ,  $\Delta Q_2 \gg \Delta Q_1$ , 即 TCAS 与 TRCP 的关系是非线性的, 可以用多项式表示如下,

$$Q = a_0 + a_1C + a_2C^2 + a_3C^3 + \dots$$

在一个演化周期内, 该多项式的最高次数一般为 3

\* 安徽省科技攻关计划项目 (08010302200)、安徽省优秀青年科技基金项目 (08040106907 04045063) 资助

作者简介: 袁 峰 (1971~), 男, 广西桂林人, 教授, 博士, 研究方向为成岩成矿地球化学、环境地球化学。E-mail: yf\_hfu@163.com

收稿日期: 2007-03-06 收到修改稿日期: 2007-06-18

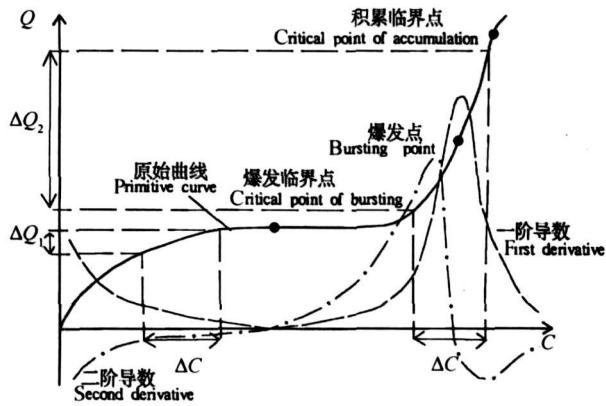


图 1 污染物缓变型地球化学灾害数学模型<sup>[10]</sup>

Fig. 1 The mathematical model of delayed geochemical hazard of pollutant

式中一阶、二阶导数为零处分别代表缓变型地球化学灾害爆发的临界点、爆发点。具有特定数学特征的临界点包括:

爆发临界点,  $Q' = Q'' = 0$  时, 曲线左侧向下凹右侧向上凹;

爆发点,  $Q' = \max, Q'' = 0$  时, 曲线向上凹;

积累临界点,  $Q'' = \min$  时, 曲线左侧向上凹右侧向下凹。

## 2 合肥地区土壤中 Cu 元素的缓变型地球化学灾害特征

### 2.1 研究区及土壤 Cu 元素含量概况

本文的研究区为合肥地区的大兴镇和义城镇两个地区。大兴镇地区是合肥东大门的工业重镇, 以工业为主, 区内有合肥钢铁公司、安徽氯碱化工、造纸厂、水泥厂等主要企业, 处于南淝河的上游, 1:25 万多目标区域地球化学调查<sup>(1)</sup>显示大兴镇土壤中 Cd、Hg、Pb、Zn、Cu、S 等元素呈异常分布。义城镇地区位于合肥市最南端, 以农副产品加工、畜禽养殖、生态园林为主, 区内已形成了农田林网、公共绿地等布局有序的生态园林格局, 1:25 万多目标区域地球化学调查<sup>(1)</sup>显示义城镇土壤中仅 Cd 元素有异常。本文将分别研究大兴镇地区和义城镇地区土壤中 Cu 元素的缓变型地球化学灾害特征并进行对比。

土壤样品为表层土壤, 样品 Cu 元素由国土资

源部合肥矿产资源监督检测中心分析测试, Cu 元素的形态按 Tessier 的可交换态 ( $M_E$ )、碳酸盐结合态 ( $M_C$ )、铁锰氧化物结合态 ( $M_F$ )、有机物结合态 ( $M_O$ ) 和残留态 ( $M_R$ ) 等 5 种形态<sup>[12]</sup> 进行测定, 具体测试方法见参考文献 [12]; 同时测定土壤样品的有机质含量和 pH。

大兴镇地区土壤样品数为 32 个, Cu 元素总量范围在  $15.5 \sim 39 \text{ mg kg}^{-1}$  之间, 有效态范围在  $1.18 \sim 21 \text{ mg kg}^{-1}$  之间, 土壤有机质的含量范围在  $2.38 \sim 47.17 \text{ g kg}^{-1}$  之间, pH 平均为 7.49。义城镇地区土壤样品数为 32 个, Cu 元素总量范围在  $17.8 \sim 29.3 \text{ mg kg}^{-1}$  之间, 有效态范围在  $3.89 \sim 9.02 \text{ mg kg}^{-1}$  之间, 土壤有机质的含量范围在  $1.90 \sim 36.54 \text{ g kg}^{-1}$ , pH 平均为 6.43。可见, 大兴镇地区土壤呈弱碱性, 义城镇地区土壤呈弱酸性; 大兴镇地区和义城镇地区土壤的 Cu 元素总量、有效态含量值范围均较大, 且大兴镇地区土壤的 Cu 元素总量、有效态含量均高于义城镇地区土壤, 尤其是大兴镇地区土壤的有效态含量存在高值。同时, 根据合肥地区土壤中 Cu 元素的背景值 ( $25 \text{ mg kg}^{-1}$ )<sup>(1)</sup>, 大兴地区土壤中 Cu 元素超出背景值的样品有 16 个, 占有所有样品的 50%, 义城地区土壤中 Cu 元素超出背景值的样品有 11 个, 占有所有样品的 34%。显示, 大兴地区土壤中 Cu 元素的异常要高于义城地区土壤。

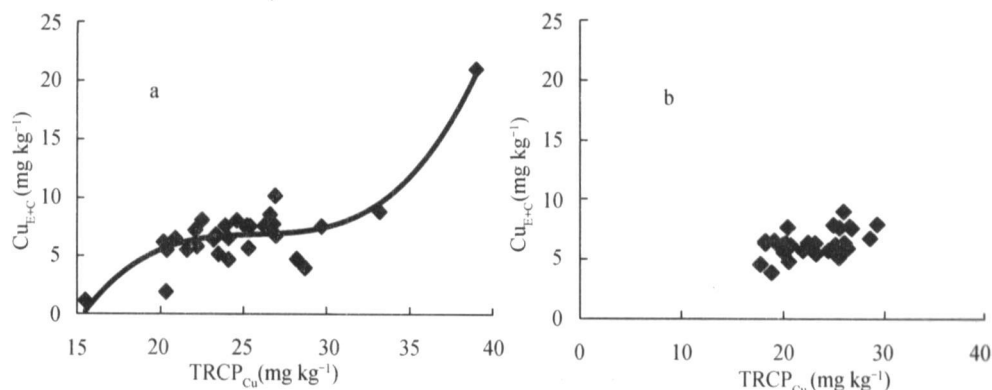
### 2.2 土壤中 Cu 元素缓变型地球化学灾害特征

由 Cu 元素有效量 ( $Cu_{E+C}$ ) 与总量 ( $TRCP_{Cu}$  或  $Cu_{E+C+O+F+R}$ ) 的关系 (图 2) 可见, 在大兴镇地区土壤中 Cu 元素的  $Cu_{E+C}$  与  $TRCP_{Cu}$  之间具有缓变型地球化学灾害的特征 (图 2a); 而在义城镇地区未见这一特征 (图 2b)。大兴镇地区土壤中 Cu 元素的  $Cu_{E+C}$  与  $TRCP_{Cu}$  之间关系的拟合方程为:

$$y = 0.0056x^3 - 0.4361x^2 + 11.28x - 90.803$$

求其二阶导数  $y''$  并使得  $y'' = 0$  可得  $TRCP_{Cu} = 26.0 \text{ mg kg}^{-1}$  和  $Cu_{E+C} = 6.10 \text{ mg kg}^{-1}$ 。在  $TRCP_{Cu} = 26.0 \text{ mg kg}^{-1}$  时, 曲线左侧向下凹, 右侧向上凹, 说明  $TRCP_{Cu}$  释放向  $Cu_{E+C}$  转化的速度加速, 该点为缓变型地球化学灾害的爆发临界点。当  $TRCP_{Cu}$  的浓度在  $20 \sim 26.0 \text{ mg kg}^{-1}$  时, 方程的斜率几乎为零, 也就是说,  $TRCP_{Cu}$  浓度的增加不会导致“有效态的” Cu 的增加。当  $TRCP_{Cu}$  浓度在  $30 \sim 40 \text{ mg kg}^{-1}$  时, 曲线

(1) 安徽省地质调查院. 合肥市江淮分水岭地区区域生态地球化学评价报告 (内部资料). 2007



a. 大兴镇地区 Daxing Town b. 义城镇地区 Yicheng Town

图 2 合肥大兴镇和义城镇地区土壤中  $Cu_{E+C}$  与  $TRCP_{Cu}$  关系图

Fig 2 Relationship between  $Cu_{E+C}$  and  $TRCP_{Cu}$  in the soil of Daxing Town and Yicheng Town in Hefei

向上凹, 在  $TRCP_{Cu} = 39 \text{ mg kg}^{-1}$  时方程的  $y' = \max$ , 也就是达到了缓变型地球化学灾害的爆发点, 此时环境地球化学灾害爆发达到最剧烈的阶段。统计显示, 在大兴镇地区有 38% 的样品  $TRCP_{Cu}$  超过缓变型地球化学灾害的临界点 ( $26.0 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 具有爆发缓变型地球化学灾害的可能性, 这些样品控制了大兴镇地区约 38% 的土壤面积; 同时在钢铁厂附近已出现  $TRCP_{Cu} > 39 \text{ mg kg}^{-1}$  的样点, 显示大兴镇地区土壤在个别点上已发生 Cu 的缓变型地球化学灾害。

### 3 结果与讨论

合肥地区土壤中 Cu 元素缓变型地球化学灾害特征可见, 在大兴镇地区土壤中 Cu 元素有  $TRCP_{Cu} \rightarrow Cu_{E+C}$  释放转化的趋势, 约 38% 面积的土壤具有爆发 Cu 缓变型地球化学灾害的可能性, 这与大兴镇是合肥的工业重镇有关, 超过土壤中 Cu 元素缓变型地球化学灾害临界点的样点附近均分布有重工业企业, 这些企业的污染排放导致了重金属元素在土壤中的积累, 使得土壤中 Cu 元素有由稳定态向不稳定态转变的趋势和可能。而在义城镇地区, 土壤中 Cu 元素还不具有爆发缓变型地球化学灾害的可能性, 这与该区以农业和养殖业为主有关, 在区内已形成了农田林网、公共绿地等布局有序的生态园林格局。同时可见, 土壤元素缓变型地球化学灾害的研究对土壤重金属污染的预测评价提供了定量依据, 对土壤重金属污染预警有重要的意义。

致谢 本文的研究得到了安徽省地质调查院徐小

磊教授、赵和苍教授的大力支持, 在此表示衷心的感谢。

### 参考文献

- [1] 朱荫滔, 周启星. 土壤污染与我国农业环境保护的现状、理论和展望. 土壤通报, 1999, 30(3): 132~136. Zhu Y T, Zhou Q X. Actuality, theory and expectation of soil pollution and environment protective of agriculture in China (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science 1999, 30(3): 132~136
- [2] 林玉锁, 李波, 张孝飞. 我国土壤环境安全面临的突出问题. 环境保护, 2004(10): 15~17. Lin Y S, Li B, Zhang X F. Problems of soil environmental security in China (In Chinese). Environmental Protection 2004(10): 15~17
- [3] 钟晓兰, 周生路, 赵其国. 城乡结合部土壤污染及其生态环境效应. 土壤, 2006 38(2): 122~129. Zhong X L, Zhou S L, Zhao Q G. Soil contamination and its eco-environmental impacts in the urban-rural marginal area (In Chinese). Soils 2006 38(2): 122~129
- [4] Stigliani W M, Doelman P, Sakmons W. Chemical time bombs: Predicting the unpredictable. Environment 1991, 33 4~9 26~30
- [5] Stigliani W M. Chemical Time Bombs: Definition, Concepts and Examples. Laxenburg Austria 1991. 1~23
- [6] 施俊法. 化学定时炸弹的克星: 植物修复技术. 国土资源情报, 2001(4): 39~42. Shi J F. Nemesis of chemical time bomb: Phytoremediation technology (In Chinese). Land and Resources Information 2001(4): 39~42
- [7] 龚子同, 黄标. 关于土壤中“化学定时炸弹”及其触爆因素的探讨. 地球科学进展, 1998, 13(2): 184~191. Gong Z T, Huang B. Discuss about chemical time bomb in soil and the factor of explosives (In Chinese). Advances in Earth Science 1998, 13(2): 184~191
- [8] 谢学锦. 化学定时炸弹与可持续发展. 科学中国人, 1997(5): 13~16. Xie X J. Chemical time bomb and sustainable development (In Chinese). Scientific Chinese 1997(5): 13~16
- [9] 严光生, 谢学锦. “化学定时炸弹”与可持续发展. 中国地质, 2001, 28(1): 13~18. Yan G S, Xie X J. “Chemical time

- bomb" and sustainable development (In Chinese). Chinese Geology, 2001, 28(1): 13~ 18
- [10] 陈明, 冯流, Yvon J. 缓变型地球化学灾害: 概念、模型及案例研究. 中国科学 D 辑, 2005, 35(增刊 I): 261~ 266. Chen M, Feng L, Yvon J. The delayed geochemical hazard: Conception, model and case research (In Chinese). Science in China (Series D), 2005, 35(Suppl I): 261~ 266
- [11] Chen M, Feng L, Yvon J. Accumulation and release of typical heavy metals in soil and chemical mining bombs. International Conference on Environmental and Public Health Management. Hongkong Baptist University, 2004
- [12] Tessier A, Campbell PC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytica Chimica Acta 1979, 51: 844~ 850

## DELAYED GEOCHEMICAL HAZARD (DGH) OF Cu ELEMENT IN SOIL IN HEFEI AREA

Yuan Feng<sup>1</sup> Zhang Yinghu<sup>1</sup> Bai Xiaoyu<sup>1</sup> Zhou Taofa<sup>1</sup> Chen Xingren<sup>2</sup> Chen Yongning<sup>2</sup>  
Chen Furong<sup>2</sup> Jia Shijun<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(<sup>2</sup> Anhui Institute of Geological Survey, Hefei 230009, China)

**Abstract** Delayed geochemical hazard (DGH) of soil elements in soil will do serious harm to the environment. Base on the mathematical model of DGH, DGH characteristics of Cu element in the soils of Daxing Town and Yicheng Town of Hefei were studied and compared. Results show that Cu element in the soil of Daxing Town tends to shift from release of  $TRCP_{Cu}$  (total releasable content of Cu element) to that of  $Cu_{ex-c}$  (effective content of Cu element), and its DGH model was  $y = 0.0056x^3 - 0.4361x^2 + 11.28x - 90.803$ . In the soil of about 38% of the land area of Daxing Town, DGH of Cu element is very likely to break out because Daxing Town is an important industrial town of Hefei. But the Cu element in the soil of Yicheng Town is not likely to break into DGH, because the town is dominated with agriculture and livestock breeding. The study of DGH is of great significance to early warning of soil heavy metal pollution.

**Key words** Delayed geochemical hazard; Pollutant; Cu element; Soil; Hefei