

基于XRF分析的土壤中重金属元素调查

赵小刚, 樊新胜, 刘雅因

成都理工大学, 四川 成都
Email: 1746001334@qq.com

收稿日期: 2021年8月23日; 录用日期: 2021年9月17日; 发布日期: 2021年9月24日

摘要

本文调查湖南省慕阜山地区稀有金属矿勘查区内土壤重金属含量, 使用粉末压片法对收集到的土壤样品进行前处理, 使用能量色散X荧光分析仪对采集样品中的Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn等元素含量进行测定分析。采用土壤污染累积指数、内梅罗指数、潜在生态风险指数等方法对其土壤环境质量进行评价分析。

关键词

土壤重金属, 能量色散X荧光, 土壤环境质量评价

Investigation of Heavy Metal Elements in Soil Based on XRF Analysis

Xiaogang Zhao, Xinsheng Fan, Yaiman Liu

Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan
Email: 1746001334@qq.com

Received: Aug. 23rd, 2021; accepted: Sep. 17th, 2021; published: Sep. 24th, 2021

Abstract

The heavy metal content of soil in the rare metal ore exploration area of Mufushan, Hunan Province was investigated. The collected soil samples were pretreated by powder pressing method, and the contents of Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn and other elements in the collected samples were determined and analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence analyzer. Soil pollution accumula-

tion index, Nemer index and potential ecological risk index were used to evaluate and analyze the soil environmental quality.

Keywords

Soil Heavy Metals, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, Evaluation of Soil Environmental Quality

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

重金属元素存在难以降解, 毒性强等问题, 能够在自然环境中迁移。会对农田耕地产生不可逆的负面影响, 不仅对植物的生长有抑制作用, 而且还会通过食物链摄入人体, 对人体的器官和新陈代谢产生危害[1]; 也会导致大气和水环境恶化, 威胁人类生存环境, 因此开展土壤中重金属元素调查很有必要。

在土壤重金属检测方面, 我国学者早期用原子吸收火焰法测定土壤和食物中镉、铬、锰、镍等重金属元素[2]。滕彦国等用 CIT-3000 型能量色散 X 荧光分析仪分析了攀枝花地区土壤重金属含量, 并对其各区污染程度进行分析评价, 同时, 肯定了高灵敏度 EDXRF 分析仪在土壤重金属元素分析中的作用[3]。段慧敏等采集了浙江省永康市城市土壤样品, 并用波长色散型 X 荧光光谱仪进行重金属元素的含量分析, 分析了各区域各重金属元素富集的原因[4]。

曹发明对 XRF 分析技术在土壤重金属监测的应用中做出进一步完善, 分析最优化条件、利用理论 α 系数校正基体效应, 建立重金属元素的校正曲线[5]。江苏省环境监测中心站的陈素兰对 X 荧光光谱法测量重金属元素铅的不确定度展开研究分析, 分析了仪器、制样、标准物质、回归曲线等引入的不确定度的权重, 得出扩展不确定度, 为精确测量提供参考[6]。李小平、黄春长用 Philips PW2403 型 X 射线荧光光谱仪测定了一城市工业区周边的土壤环境中重金属元素的含量, 得到的结果反映了工业区的生产活动对该区域的土壤环境产生严重的污染和破坏[7]。土壤环境质量评价方面, 薛志斌等对比了内梅罗指数法和复合指数法在土壤重金属污染风险评价中的不同点, 分析得到内梅罗指数的侧重点为最严重的单项污染元素对整个区域的影响, 而复合指数法不会因为数据分布情况而对评价结果产生影响, 具有更普遍的适用性和适用范围, 其结果更为客观和完善[8]。

在国外的研究中, S. R. Znad 用 X 射线荧光分析技术分析了土壤深度为 0~15 cm 的铅、砷、镉、镍等 8 种重金属的含量, 发现该地区的镍、铬和砷元素含量已经超过了规定值, 造成了土壤重金属污染[9]。F. Khelifi 等选取突尼斯 Gafsa 采矿区收集了土壤和沉积物样品, 分析了其中的镉、铬、锌等潜在有害重金属元素[10]。Thermo Fisher Scientific 等用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对摩洛哥东北部一废弃铅矿区采集土样进行浓度分析, 用污染因子来进行该地区的土壤、沉积物和水的生态风险评价[11]。Roosbeh Ravansari 等对比了 XRF 法、电感耦合等离子体法和火焰原子吸收光谱法三者之间的优缺点, XRF 方法对比其他方法最大的优势是无损分析, 另外两种方法会对样品的完整性产生破坏[12]。

土壤重金属的来源主要是土壤母质及成土过程中重金属元素的背景值、工业生产的污水排放与污水灌溉、大气中重金属的沉降、农药和化肥的使用、城市垃圾的增加等[13]。选择科学有效的重金属监测方法能够为土壤重金属污染提供可靠的监测依据。

2. 测量结果分析与土壤环境评价

2.1. 土壤样品中重金属元素含量分析

2.1.1. 各测线土壤重金属元素含量

汇总各条测线重金属含量测量均值见表 1。汇总所有测线中各元素测量值最小值、中位值、最大值和极差见表 2。

Table 1. Mean value of heavy metal content in each measurement line (mg/kg)

表 1. 各测线重金属含量均值(mg/kg)

测线编号	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
05	24	95	78	661	31	48	83
08	26	94	21	548	30	37	57
11	23	98	74	552	31	78	44
14	23	98	72	603	30	47	82
17	27	93	18	571	31	46	64
19	24	101	75	611	32	52	86

Table 2. Measured eigenvalues of each element in all survey lines (mg/kg)

表 2. 所有测线中各元素测量特征值(mg/kg)

元素	最小值	中位值	最大值	均值	标准偏差	变异系数
Co	10	24	51	24	6	0.26
Cr	65	96	146	96	11	0.11
Cu	11	70	96	56	27	0.48
Mn	282	538	1499	590	240	0.41
Ni	20	31	45	31	3	0.1
Pb	30	45	82	46	8	0.18
Zn	46	76	151	75	14	0.19

Table 3. Coefficient of variation and degree of variation classification

表 3. 变异系数及变异程度分级

变异系数(CV)	变异程度
CV < 0.1	弱变异
0.1 < CV < 1	中等程度变异
CV > 1	强变异

从表中数据来看, 6 条测线中 Co、Cr、Mn、Ni 元素含量平均值相差不大, 11 号测线 Pb 含量为六条测线平均值中最大值, 05、14、19 号测线 Zn 含量均值较高, 05、11、14、19 号测线 Cu 含量较高。各采样点所采集土壤样品的重金属元素含量总体比较离散, 尤其是 Cr、Mn、Cu、Zn 元素含量范围跨度较大。在湖南省岳阳市平江县慕阜山稀有金属矿勘察区采集土壤中 Co、Ni、Pb 的含量较少, 均值在 50 mg/kg 以下; Cu、Zn、Cr 的含量较高, 均值在 50~100 mg/kg 以内; Mn 含量非常高, 达到了 590 mg/kg。根据张敬雅等 2019 年给出的变异系数变异程度等级(表 3)可以得出: Ni 为弱变异, Co、Cr、Cu、Mn、Pb、Zn 为中等程度变异, 所测元素变异系数均在 0.75 以下, 说明所测元素受外源影响较小。

为探究各元素在区域内的极大值的位置情况, 根据采样点经纬度坐标和 Co、Cr、Mn、Ni、Pb、Zn 含量值绘制等值图如图 1 至图 6 所示。

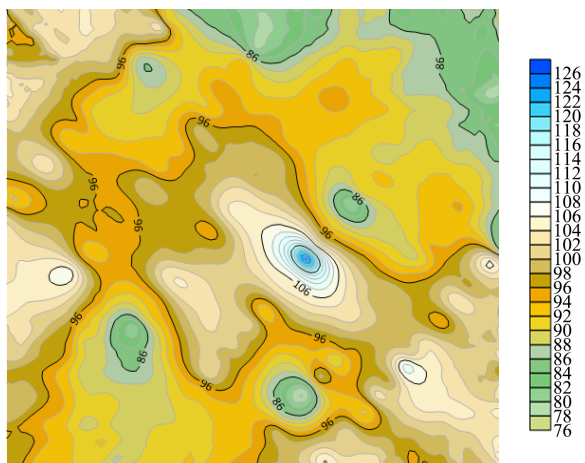


Figure 1. Equivalent map of Co content
图 1. Co 含量等值图

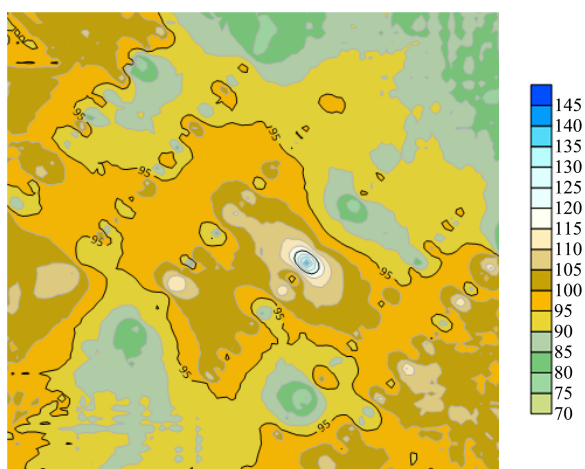


Figure 2. Equivalent map of Cr content
图 2. Cr 含量等值图

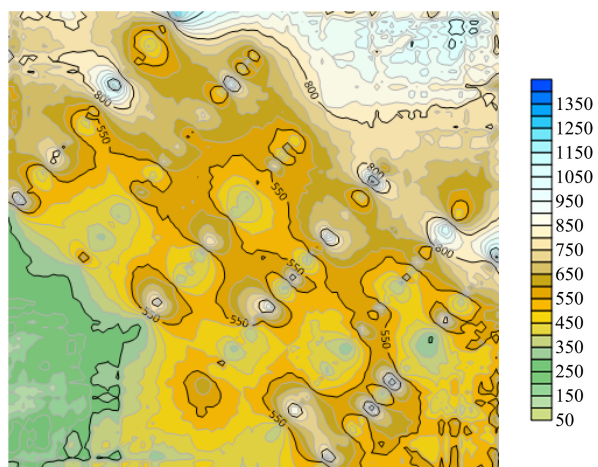


Figure 3. Equivalent map of Mn content
图 3. Mn 含量等值图

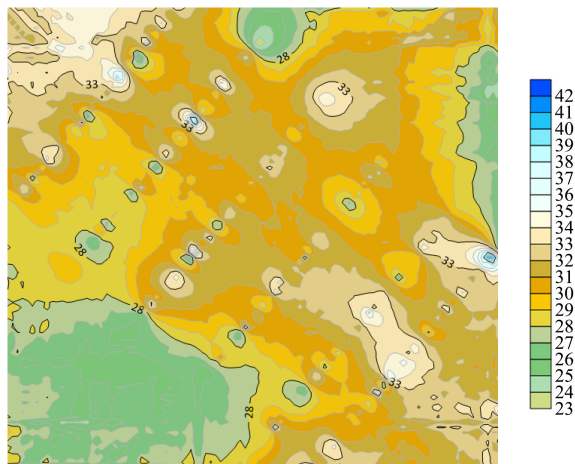


Figure 4. Equivalent map of Ni content
图 4. Ni 含量等值图

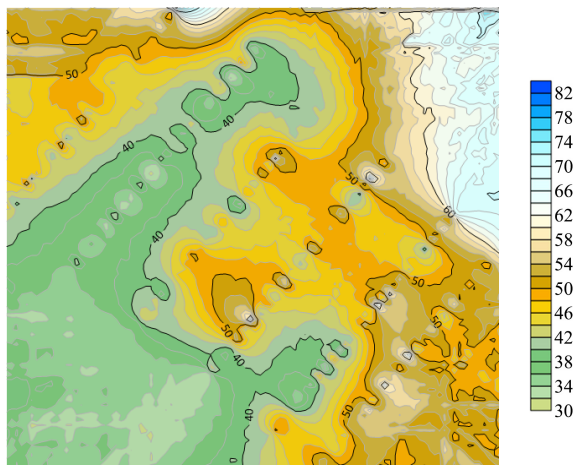


Figure 5. Equivalent map of Pb content
图 5. Pb 含量等值图

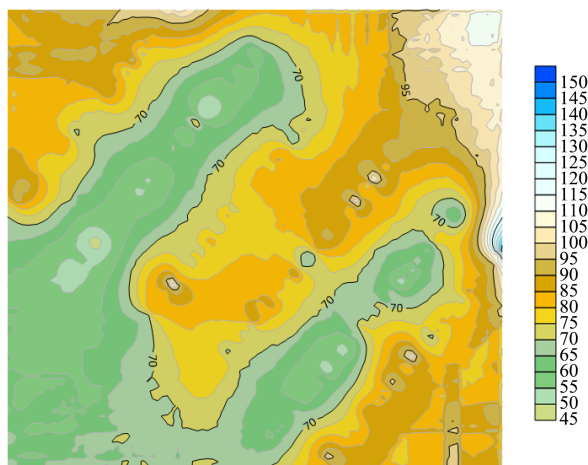


Figure 6. Equivalent map of Zn content
图 6. Zn 含量等值图

结果显示, Co、Cr 元素在 14 号测线中部出现测量最大值, Mn、Ni 元素高含量点位基本一致, 各测量元素高值无聚集情况。

分析各测量元素测量结果异常值个数及数据分布情况, 绘制其含量箱型图如图 7、图 8 所示。

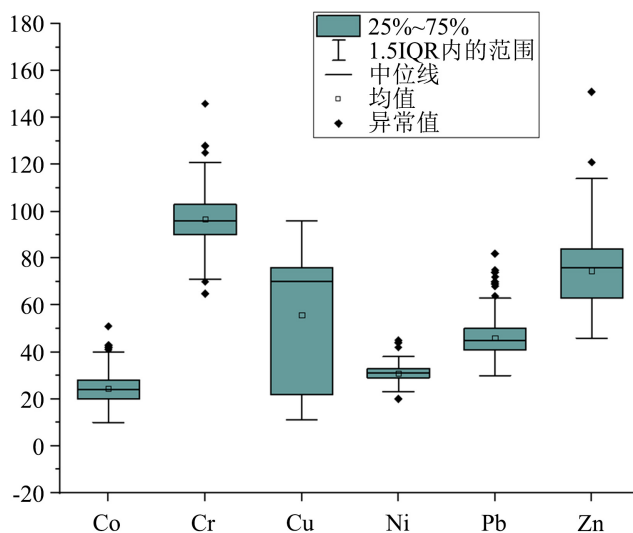


Figure 7. Box diagram of each element content

图 7. 各元素含量箱型图

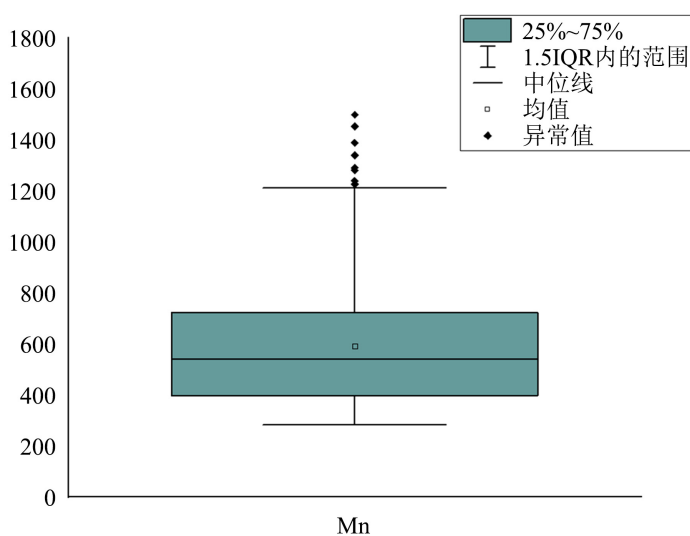


Figure 8. Box diagram of Mn content

图 8. Mn 元素含量箱型图

从各元素含量箱型图来看, Co、Cr、Ni、Pb、Zn 的数值比较集中, Cu 无极端异常值出现, 但其含量范围跨度较大, Co 和 Zn 的有个别极端异常值, Cr、Mn、Ni、Pb 的极端异常值较多, 各采样点之间含量差异较大。

2.1.2. 重金属元素含量与土壤元素背景值对比

本文测量数据对比了全国土壤背景值[14]和湖南省土壤元素背景值[15], 如表 4 所示。

Table 4. Comparison of the measured data with the background values of soil elements in Hunan Province and China
表 4. 测量数据与湖南省和全国土壤元素背景值对比

元素	测量值		湖南省土壤元素背景值		全国土壤元素背景值	
	含量范围	测量均值	背景范围	背景值	背景范围	背景值
Co	10~51	24	3~33	15.5	0.01~93.9	12.7
Cr	65~146	96	8~519	71.4	2.2~1209	61
Cu	11~96	56	2.5~118.4	27.3	0.33~272	22.6
Mn	282~1499	590	48~5800	459	1~5888	583
Ni	20~45	31	12.7~264	31.9	0.06~627	26.9
Pb	30~82	46	6~234	29.7	0.68~1143	26
Zn	46~151	75	20.8~320	94.4	2.6~593	74.2

将所测土壤重金属元素含量与表中的土壤元素背景值对比, Co 元素有 10%的测点测量含量超过湖南省重金属元素背景值最大值, 其余测量元素各测点测量值均在湖南省和全国土壤重金属元素背景值区间内。Co、Cr、Cu、Mn、Pb 元素的测量均值均大于湖南省和全国土壤重金属元素的背景均值; Ni、Zn 元素测量均值大于全国土壤重金属元素背景均值, 小于湖南省土壤重金属元素背景均值。

2.1.3. 重金属元素含量与国家规范性标准对比

本文测量数据与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)中部分元素农用地土壤污染风险筛选值进行对比, 选用其中较为严格的风险筛选值做对比分析。其中有 66%采样点 Cu 元素含量高于其土壤污染风险筛选值(50 mg/kg)但低于其次级土壤污染风险筛选值(100 mg/kg); 有 1.6%的采样点 Pb 元素含量高于其土壤污染风险筛选值(70 mg/kg); 所有采样点的 Cr、Ni、Zn 含量均低于其土壤污染风险筛选值(150 mg/kg, 60 mg/kg, 200 mg/kg)。初步判断该地区土壤污染风险低, 对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的风险低, 适宜农业种植。

2.2. 土壤环境质量评价

2.2.1. 重金属元素富集评价

土壤重金属元素污染累积指数如表 5 所示。各元素污染累积指数均值排名为 Zn < Ni < Mn < Cr < Pb < Co < Cu, 数据表明 Ni 和 Zn 的土壤污染累积指数 P < 1, 没有存在明显的富集情况, Co、Cr、Cu、Mn 和 Pb 的土壤污染累积指数 P > 1, 最大值为 P = 2.05, 元素存在富集情况, 但总体富集程度较低。

Table 5. Accumulation index of heavy metal elements pollution

表 5. 重金属元素污染累积指数

元素	污染累积指数范围	污染指数均值
Co	0.64~3.29	1.58
Cr	0.91~2.04	1.35
Cu	0.4~3.51	2.05
Mn	0.61~3.26	1.29
Ni	0.63~1.41	0.97
Pb	1.01~2.76	1.54
Zn	0.49~1.6	0.79

2.2.2. 土壤重金属元素污染风险评价

以最严格的土壤污染风险筛选值作为标准值, 计算得到 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的内梅罗指数(表 6), 各元素内梅罗指数排名为 Zn < Ni < Cr < Pb < Cu, 以内梅罗指数法污染程度分级作为参考[6], 结果显示, 该地区 Ni 和 Zn 的内梅罗指数分别被 0.64 和 0.6, 重金属污染风险程度较低, Cr 和 Pb 的内梅罗指数分别为 0.82 和 0.95, 重金属污染程度达到警戒等级, Cu 的内梅罗指数为 1.57, 存在轻度重金属污染, 应通过相应措施进行该地区 Cu 元素的土壤污染治理。

Table 6. Nemerow index and pollution degree of heavy metals
表 6. 重金属元素内梅罗指数及污染程度

元素	内梅罗指数	污染程度
Cr	0.82	警戒
Cu	1.57	轻度污染
Ni	0.64	清洁
Pb	0.95	警戒
Zn	0.6	清洁

2.2.3. 土壤重金属元素潜在生态风险评价

根据单因子生态危险系数计算公式计算单一元素土壤重金属潜在生态危险系数 E_i^p 和多种重金属潜在生态危害指数 RI, Cu、Cr、Ni、Pb 和 Zn 的潜在生态危险系数分别为 10.25、2.7、4.85、7.7 和 0.79, 由于缺少 Hg、Cd、As 元素测量可用数据, 暂用湖南省土壤元素背景值代替, 计算总的潜在生态风险指数 RI 为 101.29。单因子污染生态危害程度和总的潜在生态风险程度均为低, 人类活动对生态系统中的生物可能构成的危害效应较小。

3. 结论

调查了湖南省岳阳市平江县慕阜山地区的一稀有金属矿勘察区中的土壤重金属元素的含量水平, 分别分析了其中 05、08、11、14、17、19 号共六条测线 302 组土壤样品。通过制备上述测线土壤样品, 对该地区地表土壤中 Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn 的含量进行分析, 通过与国家有关标准对比及土壤环境质量评价, 得出以下结论:

- 1) 慕阜山地区该稀有金属勘察区内所测量测线中 Co、Cr、Cu、Mn 和 Pb 在上述测线的土壤样品中存在富集, 富集情况较小。
- 2) 通过分析初步判断该地区存在土壤重金属污染。
- 3) 该地区存在 Cu 元素污染, 但总体所测元素的测量值均低于二级风险筛选值, 没有达到各元素的风险管控值, 判断该地区适合农业种植。
- 4) 利用土壤污染累积指数和内梅罗指数法对慕阜山稀有金属矿勘察区中土壤污染程度进行评价, 结果发现, Cr 和 Pb 的内梅罗指数达到污染程度等级中的警戒等级, 需要进行一定的检测和防治, Cu 污染风险程度较高, 达到轻度污染等级, 需要通过防治措施改善该地区土壤中 Cu 元素含量。
- 5) 该地区单因子污染物生态危害程度和总的潜在生态风险程度均为低, 表明该地区人类活动对生态系统中的生物可能构成的危害效应较低。

参考文献

- [1] 周明冬, 秦晓辉, 候洪, 苏海英. 农田土壤重金属的危害及防控措施[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39(2): 57-58.

-
- [2] 郑尚任, 诸满志, 黎明, 李平, 高柯夫. 镉等重金属及其在水、土壤、蔬菜、鱼中的测定[J]. 环境科学研究, 1979(Z1): 106-111.
- [3] 滕彦国, 倪师军, 庾先国, 张成江. 应用标准化方法评价攀枝花地区表层土壤的重金属污染[J]. 土壤学报, 2003, 40(3): 374-379.
- [4] 段慧敏, 朱丽东, 李凤全, 赵虎, 滕飞, 王海力, 等. 浙江省永康城市土壤重金属元素富集特征[J]. 土壤通报, 2012, 43(4): 956-961.
- [5] 曹发明. XRF 分析技术在土壤重金属检测中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- [6] 陈素兰, 池靖, 陈波, 蔡熹. X射线荧光光谱法测定土壤样品中铅的不确定度评定[J]. 中国环境监测, 2008, 24(6): 43-47.
- [7] 李小平, 黄春长. XRF 光谱法研究城市工业区的土壤环境污染[J]. 土壤, 2007, 39(4): 567-572.
- [8] 薛志斌, 李玲, 张少凯, 董晶. 内梅罗指数法和复合指数法在土壤重金属污染风险评估中的对比研究[J]. 中国水土保持科学, 2018, 16(2): 119-125.
- [9] Znad, S.R. and Fadhel, M.N. (2020) Environmental Impact Assessment of Soil Pollution in Industrial Zones. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, **8**, 193-201.
- [10] Khelifi, F., Melki, A., Hamed, Y., Adamo, P. and Caporale, A.G. (2020) Environmental and Human Health Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Soil, Sediments, and Ore-Processing Wastes from a Mining Area of Southwestern Tunisia. *Environmental Geochemistry and Health*, **42**, 4125-4139. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00434-z>
- [11] Nassiri, O., Rhoujjati, A. and Hachimi, M.E. (2021) Contamination, Sources and Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in Water, Sediment and Soil around an Abandoned Pb Mine Site in North East Morocco. *Environmental Earth Sciences*, **80**, Article No. 96. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09387-y>
- [12] Mohammad, S.A., Alamdari, P., Chahardoli, S. and Afshari, A. (2020) Quantification of Heavy Metal Pollution for Environmental Assessment of Soil Condition. *Environmental Monitoring and Assessment*, **192**, Article No. 162. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-8116-6>
- [13] 佚名. 《土壤环境监测分析方法》和《魏复盛文集》相继发布[J]. 中国环境监测, 2019(2): 69.
- [14] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 郑春江. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 12(4): 12-19.
- [15] 国家环境保护局, 主持, 中国环境监测总站, 主编. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.