

目次

2018~2020年北京市大气PM _{2.5} 污染特征及改善原因	刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明	(2409)
京津冀城市群冬季二次PM _{2.5} 的时空分布特征	姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹	(2421)
COVID-19管控前后不同污染阶段PM _{2.5} 中二次无机离子变化特征	姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹	(2430)
基于在线观测的太原市冬季PM _{2.5} 中金属元素污染水平及来源解析	崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明	(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源	王红磊, 刘思晗, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双	(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	虎晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小雅, 郭送军	(2461)
2021年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性	侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启	(2472)
台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅	(2481)
天津市空气污染的健康影响分析	华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂	(2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析	杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮	(2502)
1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析	王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞	(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应	钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军	(2528)
宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价	李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰	(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析	陆嘉玮, 徐晨辉, 胡纯, 刘树仁, 李方	(2551)
黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析	李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇	(2562)
三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险	张雪, 朱波	(2574)
霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价	刘海, 赵国红	(2583)
基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析	刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明	(2592)
河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥	(2601)
饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向	钟婷婷, 林涛, 刘威	(2613)
镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制	张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandiyar Shahab	(2622)
纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑	郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞	(2635)
富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷的吸附性能与机制	何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂	(2646)
富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制	欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 卞晓彤	(2661)
污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制	周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣	(2671)
森林生态系统对大气氮沉降降低的响应	谢丹妮, 仰东星, 段雷	(2681)
气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响	张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲	(2694)
西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析	徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春	(2704)
不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响	马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇	(2715)
氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响	刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波	(2724)
互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响	李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞	(2735)
黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征	姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼	(2746)
黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征	许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮	(2756)
短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响	简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉	(2767)
福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应	车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明	(2775)
中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议	赵晓峰, 雷梅, 陈同斌	(2786)
基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展	龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬	(2799)
河北省土壤化学元素的背景值与基准值	张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达	(2817)
非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析	邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华	(2829)
基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价	余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀	(2838)
长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险	李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元	(2849)
贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征	马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峰, 王惠艳, 彭敏, 张富贵	(2856)
贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估	马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇	(2868)
山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价	郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉	(2879)
P对小麦Cd和As吸收与转运的影响	王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅	(2889)
施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响	李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯	(2899)
广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析	马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚	(2908)
五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征	罗正明, 刘晋仙, 胡现秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰	(2918)
天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响	于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜琿璘, 王英成	(2928)
紫云英还田与化肥减量施肥对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响	张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭	(2936)
长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响	胡颖榕, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森	(2945)
高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响	张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进	(2955)
菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征	赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰	(2965)
中国碳排放及影响因素的市域尺度分析	吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘	(2974)
碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验	房琪, 李绍萍	(2983)
垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例	陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽	(2995)
1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量化分析	苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷依凡	(3003)
《环境科学》征订启事(2480)	《环境科学》征稿简则(2538)	信息(2766, 2798, 2927)

河北省土壤化学元素的背景值与基准值

张丽婷^{1,2,3}, 成杭新^{1*}, 谢伟明³, 齐全强³, 谢晓阳³, 于文龙³, 王俊达³

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 3. 河北省地质调查院, 石家庄 050081)

摘要: 地球化学背景值和基准值是了解土壤元素地球化学特征的重要参数, 而河北省土壤化学元素背景值和基准值的研究程度尚浅。基于此, 收集了河北省 2004 ~ 2018 年间的多目标区域地球化学调查和土地质量地球化学调查数据, 覆盖范围约占全省陆域面积的 71%。以表层和深层土壤数据为基础, 利用科学和稳健的中位值-绝对中位差法, 计算了河北全省及 11 个地级市土壤中 54 项指标[Ag、Al₂O₃、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Br、CaO、Cd、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、F、Fe₂O₃、Ga、Ge、Hg、I、K₂O、La、Li、MgO、Mn、Mo、N、Na₂O、Nb、Ni、P、Pb、pH、Rb、S、Sb、Sc、Se、SiO₂、Sn、Sr、Th、Ti、Tl、U、V、W、Y、Zn、Zr 和总碳(TC)、有机碳(C_{org})]的背景值、基准值和它们的变化区间, 同时还计算了每个指标的自然背景变化率。结果表明, 与全国相比, 河北省大多数土壤化学元素的背景值、基准值略低, Ba、Br、Cl、MgO、Na₂O、P、pH、S、Sr 和 TC 等略高, 以 CaO 高出程度最大; 与华北地区相比, 54 项指标的背景值、基准值差距不大, 比值分别在 0.83 ~ 1.17 和 0.79 ~ 1.19 之间。自然背景变化率计算结果显示, 河北省 C_{org}、Hg、N、P、S 和 Se 表现为自然背景显著-极显著的增加, 说明这些元素受人为因素影响较大, 初步分析认为燃煤排放和农用化学品的使用是两个非常重要的诱导因素。

关键词: 地球化学背景; 地球化学基准; 土壤化学元素; 诱因分析; 河北省

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2817-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202206205

Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province

ZHANG Li-ting^{1,2,3}, CHENG Hang-xin^{1*}, XIE Wei-ming³, QI Quan-qiang³, XIE Xiao-yang³, YU Wen-long³, WANG Jun-da³

(1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. Hebei Institute of Geological Survey, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract: Geochemical background and baseline values are important parameters for understanding the geochemical characteristics of soil elements, but the research degree of these two parameters is lacking in Hebei Province. Therefore, data from the multi-purpose regional geochemical survey and land quality geochemical assessment in Hebei Province from 2004 to 2018 were collected, covering approximately 71% of the land area of the whole province. Based on the data of surface soil and deep soil, scientific and robust methods including median value and median absolute deviation were used to calculate the geochemical background values, geochemical baseline values, as well as variation ranges of 54 indexes (Ag, Al₂O₃, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, CaO, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe₂O₃, Ga, Ge, Hg, I, K₂O, La, Li, MgO, Mn, Mo, N, Na₂O, Nb, Ni, P, Pb, pH, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO₂, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr, total carbon (TC), and organic carbon (C_{org})) in Hebei Province and 11 prefecture-level cities. The change rate in geochemical background for each index was also calculated. The results showed that the geochemical background and baseline values of most soil chemical elements in Hebei Province were lower than those nationwide, but the values of Ba, Br, Cl, MgO, Na₂O, P, pH, S, Sr, and TC were higher, with CaO being the highest. Compared with those in north China, there was no significant difference in the geochemical background and baseline values for the 54 indexes, with the ratios of 0.83-1.17 and 0.79-1.19, respectively. Significant changes in the geochemical background for C_{org}, Hg, N, P, S, and Se were observed in Hebei Province, indicating that these indexes were greatly influenced by human factors. Preliminary analysis suggests that coal burning emissions and agricultural chemical use were two very important inducing factors.

Key words: geochemical backgrounds; geochemical baselines; soil chemical elements; cause analysis; Hebei Province

地球化学背景(geochemical background)的概念源于勘查地球化学,最初是以地球化学找矿为目的提出的^[1],直到 21 世纪初才开始出现在环境科学中^[2]。与勘查地球化学中的传统意义不同,环境地球化学中的背景通常是指在未受污染影响的情况下,环境要素中化学元素的含量,反映了环境要素在自然界存在和发展过程中,本身原有的化学组成特征^[3]。地球化学基准值(geochemical baseline)一词最早是在国际地质对比计划(international geological correlation programme, IGCP) 259 和 360^[4,5]中引入的,不同学者对该术语的科学定义具有相似的表

达^[6~12],一般是指地球表层环境介质中特定时间点某个元素或化合物的实际含量。它既包括自然背景浓度,也包括人类活动成因导致的扩散浓度的贡献^[3]。

地球化学背景值与基准值是描述地球化学特征的重要参数,有助于记录 and 了解自然的变化,服务于

收稿日期: 2022-06-18; 修订日期: 2022-07-27

基金项目: 中国地质调查局基础调查项目(200414200007, 12120113000800, GZTR20080102, DD20160325-01); 河北省财政专项项目([2016]826)

作者简介: 张丽婷(1990~),女,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: liting8589@163.com

* 通信作者, E-mail: hangxin@vip.sina.com

土壤学、生态学、环境学、地学和农学等学科领域及国土、农业和环保等部门研究^[2,13~15]. 20 世纪 80 年代,中国曾开展了全国土壤背景值研究^[16]. 21 世纪以来,多目标区域地球化学调查、土地质量地球化学调查和农业地质环境调查等为土壤化学元素背景值和基准值的确定提供了数据基础,使地球化学背景值与基准值研究进入了一个新的历史时期. 最近 20 年的研究显示,地球化学元素背景值与基准值的研究程度不一. 在研究区范围上,有的为全省乃至全国^[3,17,18],有的则为某个省内区域或流域^[13,19,20];在研究问题上,有的只研究背景值和基准值其中的一项^[21~24],有的则对两个参数同时研究^[25,26];在研究的元素数量上,有的囊括了 50 多种元素^[27~29],有的则只针对一种或几种^[30~34];在研究领域上,有的还结合了多学科领域协同研究^[35~37]. 如此现状,一方面为科学研究工作提供了丰富的基础地球化学参数,但另一方面也体现了区域土壤元素背景值和基准值研究不够系统、全面,特别是在宏观尺度上缺乏统一认可的参数值,其本质问题是缺少基础数据支撑或对数据使用不够充分. 因此,应把握数据关键,最大程度的收集研究区内数据,并用相同的统计方法计算研究区及所辖范围内不同统计单元的背景值与基准值,充分利用数据资源,获得科学合理、切合实际、丰富可靠的地球化学参数.

河北省土壤化学元素背景值与基准值的研究相对薄弱. 尽管有一些学者已作出了很大贡献^[25,38~40],但仍存在研究区覆盖范围小、研究的元素种类单一、没有详细的统计单元划分等问题,说明在土壤化学元素背景值与基准值研究上,河北省仍存在很大的上升空间. 本文收集了河北省自 2004

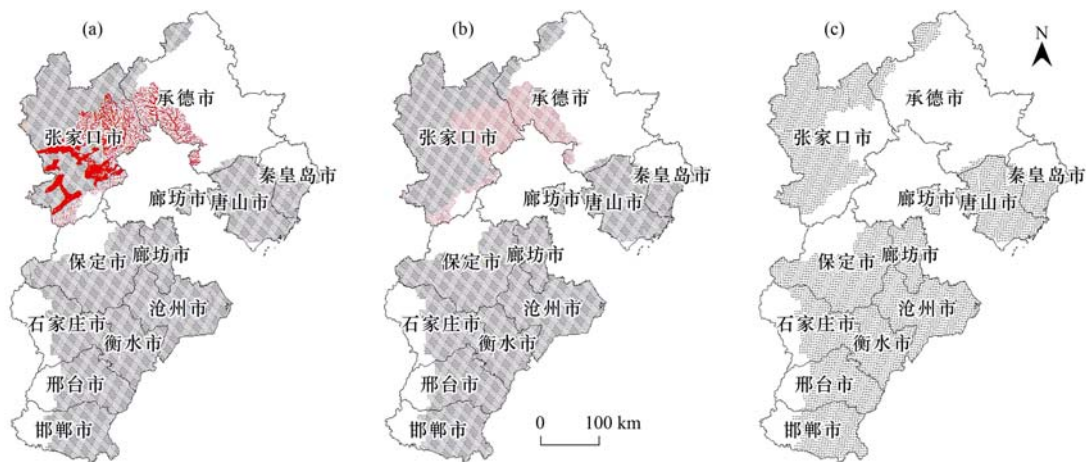
年以来的多目标区域地球化学调查数据和土地质量地球化学调查数据,计算了全省范围及 11 个地级市土壤中 54 项指标[Ag、Al₂O₃、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Br、CaO、Cd、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、F、Fe₂O₃、Ga、Ge、Hg、I、K₂O、La、Li、MgO、Mn、Mo、N、Na₂O、Nb、Ni、P、Pb、pH、Rb、S、Sb、Sc、Se、SiO₂、Sn、Sr、Th、Ti、Tl、U、V、W、Y、Zn、Zr 和总碳(TC)、有机碳(C_{org})]的背景值和基准值,以期为进一步科学认识河北省土壤化学元素环境质量提供数据基础,同时也服务于农业生产、环境保护、地方病研究等领域.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

河北省位于华北平原北部,东临渤海湾,西倚太行山脉,北部为燕山山脉,南面与河南省接壤,环抱首都北京. 属温带大陆性季风气候,大部分地区四季分明;地势西北高、东南低,地貌复杂多样,主要有坝上高原、燕山和太行山山地、河北平原三大地貌单元;土壤类型多样,其中分布较广、面积较大的主要有褐土、潮土、棕壤、栗钙土、栗褐土和粗骨土等^[41];矿产资源丰富,截至 2019 年底,河北省已发现矿产 130 种,具有查明资源储量的矿产 104 种.

自 2004~2018 年,河北省完成了多项多目标区域地球化学调查及 1:250 000 和 1:50 000 土地质量地球化学调查工作. 获得 50 724 件表层(0~20 cm)土壤样品,覆盖范围 133 959 km²,约占全省陆域面积的 71% (图 1). 其中 29 291 件样品的测试指标为 54 项,21 433 件样品的测试指标为 22 项(As、B、Ca、Cd、Cr、Cu、C_{org}、Fe₂O₃、Hg、K₂O、MgO、Mn、



(a) 表层土壤样品原始点位分布情况, (b) 表层土壤样品点位均匀化后的分布情况,
(c) 深层土壤样品点位分布情况; (a) 和 (b) 中红色部分测试指标为 22 项, (a) ~ (c) 中黑色部分测试指标为 54 项

图 1 河北省土壤样品点位分布

Fig. 1 Distribution of soil sample sites in Hebei Province

Mo、N、Ni、P、Pb、pH、Se、SiO₂、Sr 和 Zn), 累计数据2 053 240个[图 1(a)]. 获得7 367件深层土壤样品(采样深度根据实际情况而定, 见 1.2 节), 覆盖范围118 381 km², 约占全省陆域面积的 63%. 所有样品的测试指标均为 54 项, 累计数据397 818个[图 1(c)].

1.2 样品采集与分析测试

依据多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)(DD 2005-01; DZ/T 0258-2014)和土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295-2016)(以下简称规范), 表层土壤样品采样深度为 0~20 cm, 深层土壤样品采样深度在平原区为 150 cm 以上, 在丘陵和山地区采样深度分别为 120 cm 和 100 cm 以上, 在土壤厚度难以达到时依据土壤平均厚度确定采样深度. 多目标区域地球化学调查和1:250 000土地质量地球化学调查的采样密度总体上为表层 1 个点·km⁻²和 1

个组合样品·(4 km²)⁻¹, 深层 1 个点·(4 km²)⁻¹和 1 个组合样品·(16 km²)⁻¹; 1:50 000土地质量地球化学调查仅采集了表层土壤样品, 采样密度为 4 个点·km⁻²和 1 个组合样品·km⁻². 采样介质为工区内各类成熟土壤, 采样时避开明显的点状污染地块、新近堆积土和田埂等, 并距离主干道路和村庄等 100 m 以外, 每个样品的重量均在1 000 g以上. 样品自然晾干、敲碎后过 20 目尼龙筛, 将 200 g 组合样品放入专用样品袋送实验室进行化学分析.

土壤样品测试 54 项指标, 分析方法以 X 射线荧光光谱法(XRF)、等离子光谱法(ICP-AES)和等离子质谱法(ICP-MS)为主, 以原子荧光光谱法(AFS)、电弧发射光谱法(ES)等为辅(见表 1). 各分析方法的检出限均满足规范要求, 所有指标报出率均在 95% 以上, 总报出率在 99% 以上, 符合规范要求.

表 1 表、深层土壤样品 54 项指标测试方法
Table 1 Test methods for 54 indexes of surface and deep soil samples

指标	测试方法
Al ₂ O ₃ 、Ba、Br、CaO、Cl、Cr、Cu、Fe ₂ O ₃ 、Ga、K ₂ O、Mn、Ni、P、Pb、Rb、SiO ₂ 、Sr、Ti、V、Y、Nb、Zn 和 Zr	X 射线荧光光谱法(XRF)
Be、Ce、La、Li、MgO、Na ₂ O、S 和 Sc	等离子光谱法(ICP-AES)
Bi、Cd、Co、Mo、Sb、Th、Tl、U 和 W	等离子质谱法(ICP-MS)
Ag、B 和 Sn	电弧发射光谱法(ES)
As、Hg、Ge 和 Se	原子荧光光谱法(AFS)
F	离子选择电极法(ISE)
N	凯氏定氮法
I	催化比色法(COL)
Au	石墨炉原子吸收光谱法(AAN)和泡塑吸附分离质谱法
C _{org}	容量法(VOL)
TC	红外吸收光谱法(IR)
pH	pH 计电极法(ISE)

用国家一级标准物质(GBW)[GBW 07401(GSS-1)~GBW 07408(GSS-8)、GBW 07423(GSS-9)~GBW 07430(GSS-16)、GBW 07446(GSS-17)~GBW 07457(GSS-28)]控制分析方法的准确度和精密度, 每 500 件样品密码插入 12 个 GBW 标准物质以控制准确度, 每 50 件样品密码插入 4 个 GBW 标准物质以控制精密度, 结果显示分析质量合格率为 100%. 样品重复性检验和异常点重复性检验的合格率分别高于 90% 和 85%, 符合规范要求.

1.3 原始数据处理

由于部分区域进行的是1:50 000土地质量地球化学调查工作, 存在局部表层土壤样品点位密度大、数量多的情况[图 1(a)], 使得数据空间分布不均匀, 影响化学元素基准值的计算(见 1.4.1 节). 因此, 需要对表层土壤样品点位做均匀化处理. 依据多目标区域地球化学调查的采样密度, 在全省范围内

划分 2 km×2 km 的网格, 计算每个网格中所有样点不同元素含量的平均值, 以此来代表每个网格的元素含量水平[图 1(b)], 既保证了数据的真实性, 又实现了数据分布的均匀性. 处理后的样品量为 33 067 件, 其中 29 275 件样品的测试指标为 54 项, 3 792 件样品的测试指标为 22 项, 累计数据 1 664 274 个, 以此为数据基础计算土壤化学元素基准值.

1.4 背景值、基准值及自然背景变化率的计算

表层土壤样品不但继承了成土母质中化学元素的含量, 还接受了人类活动带来的外源输入, 因此表层土壤化学元素含量水平代表的是土壤地球化学基准; 而深层土壤样品受人类活动影响较小, 化学元素组成与成土母质相近, 其化学元素含量水平反映的是土壤地球化学背景^[3,11,12].

成杭新等^[3]对土壤化学元素背景值和基准值

的确定进行了深入系统的总结探讨,提出了一套科学、稳健的统计方法,同时还提出了化学元素自然背景变化率的计算方法.本文将依照此方法进行计算,具体如下.

1.4.1 背景值、基准值的计算方法

用表、深层土壤化学元素含量的中位值(Me)来分别表示地球化学基准值和背景值,用中位值与绝对中位值差(median absolute deviation, MAD)来表示其变化范围,即 $Me \pm 2MAD$. 其中 Me 和 MAD 的计算为:

$$X_{Me} = x_{(n+1)/2}, \quad (n \text{ 为奇数})$$

$$X_{Me} = \frac{1}{2}(x_{n/2} + x_{(n/2)+1}), \quad (n \text{ 为偶数})$$

$$X_{MAD} = \text{median}(|x_i - X_{Me}|)$$

式中, X_{Me} 、 X_{MAD} 、 x_i 和 n 分别为数据集 X 的中位值、绝对中位差值、数据元素和数据量.

1.4.2 化学元素自然背景变化率的计算方法

化学元素自然背景的变化率(ΔRC_i)可以用来评价元素自然背景的变化状态和变化程度,公式为:

$$\Delta RC_i = \left(\frac{GBL_i - GBG_i}{GBG_i} \right) \times 100\%$$

式中, ΔRC_i 为元素 i 的自然背景变化率, GBL_i 为 i 元素的地球化学基准值, GBG_i 为 i 元素的地球化学背景值.

$\Delta RC_i > 0$ 表示 i 元素的地球化学背景增加, $\Delta RC_i < 0$ 表示 i 元素的地球化学背景下降, $\Delta RC_i = 0$

则表示 i 元素的地球化学背景未发生变化. 当 $|\Delta RC_i| \geq 100$ 时,表示 i 元素为极显著地增加或降低状态;当 $50 \leq |\Delta RC_i| < 100$ 时,表示 i 元素处于显著的增加或降低状态;当 $0 \leq |\Delta RC_i| < 50$ 时,表示 i 元素处于增加或降低状态.

2 结果与讨论

2.1 地球化学背景值特征

图1显示,土壤样品并未覆盖河北省和11个地级市全域,但为表述方便,本文中均以行政区划名称代替.河北省土壤中54项指标的背景值及变化范围列于表2.与全国深层土壤元素含量中位值对比^[42](图2),全省Ba、Br、CaO、Cl、MgO、N、Na₂O、P、pH、S、Sr和TC的背景值较高,以CaO最高,是全国水平的3.31倍,说明河北省存在CaO的自然高背景区.其余42项指标均低于全国水平,以Hg最低,比值为0.65.与华北地区(包括内蒙古、北京、天津、河北和山西)深层土壤元素含量中位值对比^[42](图2),全省54项指标的起伏变化很小,比值在0.83~1.17之间,以TC最低、N最高.河北省土壤CaO的高背景与成土母岩和气候因素有关.钙主要存在于灰岩和白云岩中,而河北省西部、西北部和北部广泛分布碳酸盐岩,这为土壤中富集CaO提供了物质基础,另外,河北省属半干旱区,降雨量相对较低,淋滤程度也相对较低,使含钙矿物可以更多地保留在土壤中^[43,44].

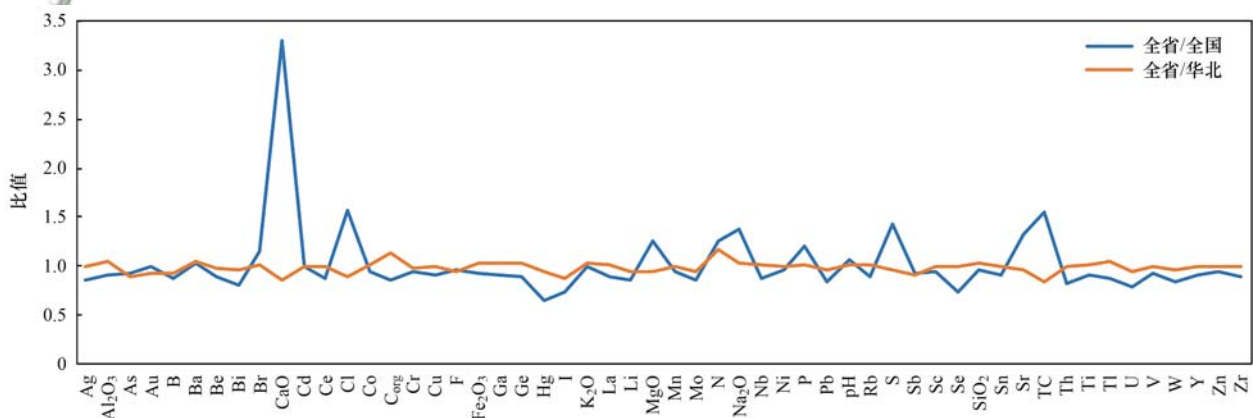


图2 河北省土壤元素地球化学背景值与区域背景值对比

Fig. 2 Comparison of geochemical background values of soil elements in Hebei Province and region

除承德以外,全省10个地级市的土壤元素背景值基本都在全省背景值变化范围之内,仅沧州和衡水的Cl、秦皇岛和唐山的K₂O及秦皇岛的Al₂O₃高于全省背景值上限,秦皇岛的CaO、MgO、P、pH和唐山的CaO、pH要略低于全省背景值下限.承德市幅员辽阔,但样品总量很低[图1(c)],仅240件,且主要

分布在西北边缘位置,所以表2中计算结果仅代表局部土壤元素背景值,而非承德全域.与全省相比,承德西北部仅Ag、Ba、Br、Cl、Hg、I、Mo、N、Na₂O、Pb、Rb、S、Se、Sr、TC、Ti和Zr共17项指标在全省背景值变化范围内,C_{org}、K₂O和SiO₂高于全省背景值上限,其余34项指标均低于全省背景值下限.

表 2 河北省土壤化学元素地球化学背景值¹⁾

Table 2 Geochemical background values of soil chemical elements in Hebei Province

指标	全省	全省变化范围	保定	沧州	承德	邯郸	衡水	廊坊	秦皇岛	石家庄	唐山	邢台	张家口
Ag	0.06	0.04 ~ 0.08	0.07	0.06	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.07	0.06	0.06
Al ₂ O ₃ *	12.52	10.72 ~ 14.32	13.12	12.57	10.42	12.35	12.21	12.65	14.55	12.92	13.67	12.34	11.93
As	9.02	4.86 ~ 13.18	8.82	11.40	3.74	9.31	10.40	9.59	7.24	8.35	7.30	9.36	8.17
Au**	1.39	0.55 ~ 2.23	1.54	1.67	0.46	1.48	1.65	1.43	1.28	1.39	1.39	1.42	1.12
B	42.50	21.70 ~ 63.30	42.30	52.50	16.90	52.80	52.10	43.20	33.30	41.20	37.00	49.60	30.50
Ba	526.50	438.70 ~ 614.30	523.55	491.05	586.70	495.70	485.80	528.10	601.30	508.40	595.65	498.40	586.10
Be	1.86	1.50 ~ 2.22	1.90	1.96	1.37	1.87	1.89	1.92	2.19	1.85	1.96	1.83	1.73
Bi	0.24	0.14 ~ 0.34	0.25	0.28	0.13	0.24	0.25	0.25	0.23	0.23	0.23	0.23	0.21
Br	2.53	0.99 ~ 4.07	2.39	3.50	1.94	2.19	2.73	2.70	1.70	2.05	2.60	2.05	2.73
CaO*	5.33	1.95 ~ 8.71	4.20	6.59	0.89	5.30	6.25	5.96	1.07	5.02	1.50	5.90	5.70
Cd	0.10	0.06 ~ 0.14	0.10	0.12	0.04	0.10	0.11	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
Ce	62.10	51.30 ~ 72.90	63.40	64.20	30.10	64.90	63.50	62.60	62.50	62.80	60.45	62.70	56.00
Cl	102.30	18.90 ~ 185.70	95.20	383.35	53.50	127.30	218.30	123.20	65.00	92.70	75.25	132.50	67.25
Co	11.80	8.20 ~ 15.40	13.20	11.80	4.69	11.70	11.90	11.90	11.60	12.20	12.75	11.70	10.90
C _{org} *	0.25	0.07 ~ 0.43	0.24	0.26	0.49	0.18	0.23	0.27	0.18	0.19	0.29	0.17	0.33
Cr	63.00	47.80 ~ 78.20	66.70	64.40	26.30	60.05	62.00	66.00	60.80	62.50	68.60	61.70	58.85
Cu	20.90	13.30 ~ 28.50	23.70	22.15	9.68	19.85	20.80	22.70	20.90	20.10	22.80	19.70	18.90
F	500.00	366.00 ~ 634.00	520.00	544.00	218.50	493.00	518.00	515.00	385.00	490.00	502.00	489.00	485.00
Fe ₂ O ₃ *	4.36	3.18 ~ 5.54	4.77	4.47	1.98	4.18	4.29	4.44	4.34	4.48	4.72	4.32	4.04
Ga	15.40	12.60 ~ 18.20	16.50	15.30	11.05	15.00	15.00	15.50	17.30	15.90	16.50	15.10	14.70
Ge	1.24	1.08 ~ 1.40	1.30	1.26	1.03	1.27	1.26	1.26	1.32	1.25	1.30	1.29	1.13
Hg**	15.00	7.00 ~ 23.00	16.00	17.00	9.40	14.00	17.00	16.00	13.00	15.00	15.00	14.00	13.00
I	1.41	0.45 ~ 2.37	1.26	2.12	0.81	1.24	1.35	1.99	1.36	1.10	1.56	1.29	1.36
K ₂ O*	2.37	2.05 ~ 2.49	2.35	2.33	2.61	2.32	2.26	2.34	2.60	2.35	2.67	2.26	2.44
La	33.20	27.60 ~ 38.80	33.70	34.60	16.80	34.60	34.00	33.50	31.80	33.60	32.00	33.50	30.30
Li	30.00	20.00 ~ 40.00	31.60	34.65	14.55	30.45	32.30	31.30	28.50	29.20	31.50	30.10	25.10
MgO*	1.97	1.43 ~ 2.51	2.27	2.13	0.53	1.90	2.05	2.01	1.23	1.99	1.66	1.96	1.68
Mn	575.00	413.00 ~ 737.00	634.60	598.00	295.55	554.00	561.00	611.00	530.10	562.00	621.40	545.00	540.00
Mo	0.56	0.36 ~ 0.76	0.58	0.59	0.38	0.53	0.60	0.59	0.49	0.50	0.46	0.55	0.62
N	538.60	349.80 ~ 727.40	568.80	559.40	472.50	575.80	553.80	576.70	689.70	534.10	613.65	554.00	356.00
Na ₂ O*	1.88	1.50 ~ 2.26	2.02	1.84	1.64	1.85	1.85	1.93	1.98	1.96	1.81	1.93	1.85
Nb	13.20	11.00 ~ 15.40	13.20	13.60	7.28	13.70	13.90	13.00	13.50	12.80	13.10	13.70	11.90
Ni	28.00	19.40 ~ 36.60	30.60	29.90	13.20	26.45	28.40	28.20	24.70	28.40	29.90	27.40	25.60
P	579.30	462.70 ~ 695.90	597.55	599.95	344.95	562.30	599.50	598.20	397.70	561.70	501.15	583.20	554.75
Pb	19.20	15.20 ~ 23.20	20.20	20.20	15.75	18.50	19.40	21.10	20.60	17.90	20.05	18.80	18.80
pH	8.52	8.24 ~ 8.80	8.48	8.56	7.14	8.55	8.54	8.64	7.21	8.51	8.03	8.56	8.58
Rb	92.00	78.00 ~ 106.00	95.20	95.30	85.85	89.50	91.50	94.90	104.30	92.80	96.65	90.10	89.50
S	181.20	59.00 ~ 303.40	132.80	272.00	109.50	232.70	296.40	203.90	105.90	152.30	119.45	204.50	190.30
Sb	0.73	0.43 ~ 1.03	0.72	0.88	0.40	0.79	0.82	0.76	0.57	0.68	0.56	0.78	0.65
Sc	10.60	7.80 ~ 13.40	11.60	11.10	4.56	10.40	10.70	10.60	9.51	10.90	10.80	10.50	9.49
Se	0.08	0.04 ~ 0.12	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.06	0.10	0.07	0.08
SiO ₂ *	60.95	55.23 ~ 66.67	60.56	58.32	73.39	61.24	59.24	59.72	66.51	60.63	65.38	61.29	60.54
Sn	2.70	1.90 ~ 3.50	2.70	3.20	1.40	3.00	2.90	2.90	2.40	3.00	2.40	2.90	2.30
Sr	202.75	152.05 ~ 253.45	219.95	205.10	158.77	178.85	194.80	237.70	174.90	191.60	186.90	195.10	252.25
TC*	1.10	0.40 ~ 1.80	1.08	1.41	0.60	1.03	1.23	1.53	0.52	0.92	0.63	1.09	1.12
Th	10.10	7.30 ~ 12.90	10.60	11.10	4.78	10.90	10.60	9.90	10.70	9.90	9.20	10.60	8.20
Ti	3 817.40	3 392.80 ~ 4 242.00	3 948.65	3 755.65	2 318.58	3 936.00	3 867.40	3 787.60	3 690.00	3 807.90	4 082.20	3 877.30	3 654.00
Tl	0.52	0.44 ~ 0.60	0.52	0.51	0.55	0.52	0.52	0.52	0.59	0.48	0.56	0.52	0.54
U	1.90	1.44 ~ 2.36	1.85	2.01	1.10	2.08	2.06	1.93	1.82	1.85	1.58	2.02	1.73
V	76.10	57.90 ~ 94.30	82.80	77.90	34.30	74.10	74.70	78.50	75.20	75.50	80.80	73.90	70.55
W	1.51	1.03 ~ 1.99	1.53	1.72	0.69	1.64	1.68	1.53	1.37	1.44	1.36	1.62	1.15
Y	22.80	18.80 ~ 26.80	22.90	23.90	12.58	23.80	23.70	22.50	21.60	22.90	22.00	23.40	20.30
Zn	60.30	43.10 ~ 77.50	65.30	64.70	25.00	58.05	61.50	62.80	53.80	58.50	61.90	59.10	55.35
Zr	224.20	165.20 ~ 283.20	231.35	212.05	171.15	248.60	227.10	223.00	223.40	244.70	212.25	232.80	214.50

1) pH 无量纲, * 单位为%, ** 为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其它为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

2.2 地球化学基准值特征

河北省土壤中 54 项指标的基准值及变化范围列于表 3. 与全国表层土壤元素含量中位值相比^[42] (图 3), 河北省 CaO 基准值显著高于全国, 比值为 2.63, 这主要与河北省 CaO 自然高背景有关, 此外, Ba、Br、Cl、F、K₂O、MgO、Mn、Na₂O、Ni、P、pH、S、Sr、TC 和 Zn 的基准值也较高, 但比值均在 1.0 ~ 1.5 之间, 其余 38 项指标数据稍低于全国水平, 以 Hg 最低, 比值为 0.71. 与华北地区表层土壤元素含量中位值相比^[42] (图 3), 全省 54 项指标的变化幅度总体较小, 比值在 0.79 ~ 1.19 之间, 以 CaO 最低、N 最高。

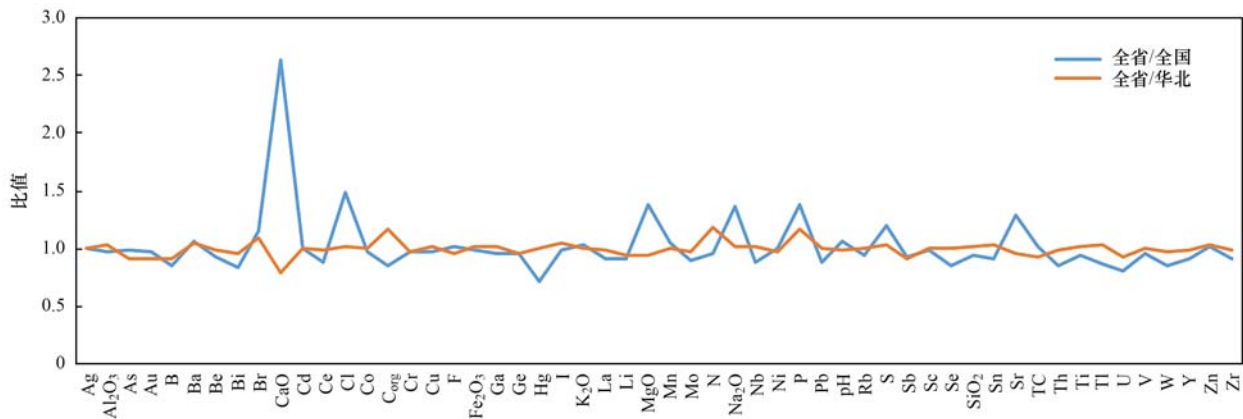


图3 河北省土壤元素地球化学基准值与区域基准值对比

Fig. 3 Comparison of geochemical information of soil elements between Hebei Province and regional baseline values

2.3 化学元素自然背景变化率特征

河北省土壤化学元素自然背景的变化状态和程度示于表 4. 全省及不同城市土壤 C_{org}、Hg 和 Se 的 ΔRC 基本都大于 100%, 仅 Hg 在沧州和张家口的变化率小于 100%, 总体表现为极显著增加的状态. N、P 和 S 的 ΔRC 也较为显著, 基本在 50% ~ 100% 之间, 在个别城市甚至表现为极显著增加, 如保定、石家庄、张家口. Br、Cd、I 和 TC 在多个城市也表现为自然背景显著-极显著增加, 但全省综合水平 ΔRC 小于 50%, 只代表自然背景有增加的趋势. 其余 42 项指标在全省和不同城市的 |ΔRC| 均在 50% 以下, 存在增加或降低的趋势, 但其变化程度并不显著。

由于承德市表、深层土壤样品空间覆盖范围存在很大差距, 且样品总量很少[图 1(b) 和 1(c)], 所以无法给出土壤元素的自然背景变化率. 张家口虽然也存在表、深层样品空间位置不能完全匹配的情况, 但程度较低, 同时样品覆盖范围也较广, 所以其土壤元素自然背景变化率的计算结果有一定的参考价值。

除承德以外的 10 个地级市的土壤元素基准值基本都在全省基准值变化范围之内, 仅沧州的 Cl、邯郸的 I 和秦皇岛的 SiO₂ 高于全省基准值上限, 秦皇岛的 CaO、F、MgO、pH、Ti 和唐山的 pH 低于全省基准值下限. 承德市表层土壤样品主要分布在市域西部边缘, 覆盖范围不及市域总面积的 1/3[图 1(b)], 只能代表局部土壤元素含量特征. 根据表 3 计算结果, 承德西部 Ag、Au、Be、Bi、Ce、Co、F、Ga、Ge、La、Li、MgO、Nb、pH、Sc、Sn、Th、Ti、U、V、W、Y 和 Zr 共 23 项指标的基准值低于全省基准值下限, 其余 31 项指标均在全省基准值变化范围内。

2.4 地球化学背景增加的诱因浅析

化学元素自然背景变化率实际上代表的是表层土壤元素含量相对深层发生变化的趋势和程度. 表层和深层土壤来源于相同的成土母质, 其元素组成和含量特征本应相近, 但是在漫长的成土过程中, 表层土壤除了受成土母质的控制以外, 还会受到许多人为因素的干扰, 致使元素的地球化学特征可能会发生很大的变化, 而深层土壤受外界影响较小, 其组成和含量特征更加接近成土母质, 由此导致某些元素在表、深层土壤中的含量存在较大差距^[19]。

总体上, 河北省土壤中 C_{org}、Hg、N、P、S 和 Se 表现为自然背景显著-极显著地增加, 而 Al₂O₃、As、K₂O、Na₂O 和 Nb 等多个指标的自然背景变化微乎其微, 说明表层土壤中这两类元素受人为因素影响程度不同. 从图 4 可以更加直观地看出表、深层土壤中不同元素含量的相关关系, K₂O 和 Na₂O 受人为活动干扰较小, 呈现显著的正相关关系, 相关系数大于 0.5, 散点分布集中且近似“纺锤”形; 而 C_{org}、Hg、N、P、S 和 Se 的相关性很弱, 散点分布也较为分散. 这进一步反映了人为因素对 C_{org}、Hg、N、P、

表 3 河北省土壤化学元素地球化学基准值¹⁾

Table 3 Geochemical baseline values of soil chemical elements in Hebei Province

指标	全省	全省变化范围	保定	沧州	承德	邯郸	衡水	廊坊	秦皇岛	石家庄	唐山	邢台	张家口
Ag	0.07	0.05 ~ 0.09	0.08	0.07	0.05	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.06	0.07
Al ₂ O ₃ *	12.57	11.15 ~ 13.99	13.09	12.49	11.21	12.82	12.34	12.52	13.73	12.84	13.46	12.50	11.95
As	9.16	5.68 ~ 12.64	9.01	11.20	7.63	10.10	10.50	9.99	6.34	8.37	7.03	9.50	8.46
Au**	1.47	0.67 ~ 2.27	1.61	1.69	0.56	1.60	1.68	1.49	1.39	1.48	1.68	1.49	1.09
B	41.90	23.30 ~ 60.50	42.70	51.90	31.40	51.95	53.10	45.30	30.60	45.00	35.00	50.80	33.80
Ba	537.40	454.00 ~ 620.80	539.10	498.40	595.00	512.15	497.10	536.20	598.50	539.20	596.20	504.95	590.80
Be	1.87	1.57 ~ 2.17	1.90	1.93	1.42	1.98	1.89	1.91	1.97	1.89	1.90	1.85	1.73
Bi	0.27	0.17 ~ 0.37	0.29	0.32	0.16	0.30	0.29	0.28	0.24	0.27	0.26	0.27	0.22
Br	3.70	1.50 ~ 5.90	3.20	5.50	3.02	4.62	4.47	3.90	2.60	3.80	3.30	4.09	2.72
CaO*	4.31	1.27 ~ 7.35	3.83	5.39	1.75	4.98	5.59	5.45	1.21	4.02	1.57	5.27	3.68
Cd	0.14	0.10 ~ 0.18	0.16	0.16	0.13	0.15	0.16	0.15	0.11	0.15	0.13	0.14	0.12
Ce	63.00	53.40 ~ 72.60	64.40	64.00	34.70	66.35	64.30	62.20	56.90	65.60	59.90	63.30	57.70
Cl	108.80	31.40 ~ 186.20	111.10	205.75	67.30	106.20	153.20	121.30	70.10	120.20	77.70	150.00	68.30
Co	11.80	8.60 ~ 15.00	13.00	11.70	6.01	12.20	11.60	11.60	10.60	12.50	12.10	11.80	10.60
C _{org} *	0.86	0.50 ~ 1.22	0.91	0.76	1.20	0.87	0.79	0.78	0.76	0.96	0.78	0.78	0.95
Cr	63.90	50.50 ~ 77.30	68.10	64.10	56.51	64.30	63.20	66.30	56.70	67.60	65.70	63.10	59.50
Cu	22.30	15.30 ~ 29.30	25.20	23.20	20.10	23.10	22.10	22.90	21.40	23.30	23.70	21.60	19.80
F	522.00	388.00 ~ 656.00	547.00	560.00	248.00	552.00	558.00	527.00	375.00	520.00	514.00	527.00	452.00
Fe ₂ O ₃ *	4.38	3.42 ~ 5.33	4.68	4.40	4.18	4.53	4.32	4.27	3.81	4.50	4.63	4.34	4.14
Ga	15.40	12.80 ~ 18.00	16.30	15.30	12.30	15.80	15.10	15.50	16.30	15.80	16.30	15.30	14.50
Ge	1.24	1.10 ~ 1.38	1.24	1.27	1.03	1.32	1.27	1.26	1.29	1.24	1.32	1.26	1.15
Hg**	32.10	11.70 ~ 52.50	40.00	33.00	26.00	39.00	37.00	35.00	31.00	45.00	31.00	39.00	23.27
I	1.77	0.85 ~ 2.69	1.58	2.16	1.40	2.95	2.14	2.20	1.49	1.71	1.68	1.99	1.53
K ₂ O*	2.43	2.11 ~ 2.75	2.36	2.38	2.68	2.41	2.33	2.36	2.67	2.34	2.60	2.33	2.60
La	33.70	28.70 ~ 38.70	34.50	34.40	18.50	35.60	34.40	33.00	30.20	35.00	31.70	34.00	30.70
Li	30.20	21.60 ~ 38.80	31.70	33.20	17.20	33.80	32.10	30.40	25.70	30.40	29.30	30.90	23.80
MgO*	1.98	1.38 ~ 2.58	2.29	2.17	1.37	2.00	2.08	2.06	1.10	2.01	1.66	1.99	1.67
Mn	591.00	457.00 ~ 725.00	627.35	593.00	655.00	589.00	573.00	593.40	475.60	580.40	588.60	560.00	585.00
Mo	0.58	0.38 ~ 0.78	0.58	0.54	0.65	0.63	0.60	0.55	0.54	0.56	0.49	0.55	0.64
N	1043.00	744.20 ~ 1341.80	1119.05	979.25	1200.00	1097.85	956.00	1022.00	1116.30	1113.45	1039.60	1051.40	994.65
Na ₂ O*	1.86	1.54 ~ 2.18	1.99	1.85	1.60	1.70	1.84	1.92	2.13	1.89	1.75	1.87	1.87
Nb	13.20	11.40 ~ 15.00	13.50	13.60	8.10	13.90	13.60	13.20	12.40	13.30	12.30	13.40	11.90
Ni	27.20	20.00 ~ 34.40	29.70	28.50	22.55	27.80	27.40	27.20	21.50	27.80	28.30	27.20	24.80
P	923.10	512.70 ~ 1333.50	1088.20	1020.50	747.33	1028.85	1122.50	1027.20	644.70	1159.10	698.50	1104.30	724.60
Pb	22.00	17.40 ~ 26.60	23.40	22.90	22.24	22.50	21.50	23.70	23.00	21.40	22.90	21.20	20.70
pH	8.18	7.74 ~ 8.62	8.17	8.22	7.12	8.19	8.13	8.33	6.64	8.01	7.36	8.14	8.45
Rb	92.90	81.10 ~ 104.70	96.20	95.75	88.30	93.60	91.00	94.40	99.50	93.40	94.90	90.10	89.00
S	305.00	139.00 ~ 471.00	284.00	364.80	190.00	370.60	378.60	324.70	197.30	379.05	211.40	365.20	256.00
Sb	0.76	0.48 ~ 1.04	0.75	0.87	0.48	0.86	0.86	0.77	0.53	0.75	0.57	0.81	0.62
Sc	10.60	8.20 ~ 13.00	11.30	11.00	5.39	11.00	10.80	10.40	8.54	11.10	10.60	10.70	9.16
Se	0.18	0.10 ~ 0.26	0.21	0.18	0.15	0.20	0.19	0.18	0.19	0.23	0.21	0.20	0.15
SiO ₂ *	61.08	55.78 ~ 66.38	60.35	59.00	65.60	60.59	59.32	59.89	67.51	60.70	65.56	60.65	62.89
Sn	2.90	1.90 ~ 3.90	2.90	3.30	1.40	3.50	3.40	3.00	2.60	2.90	2.40	3.30	2.40
Sr	199.40	152.20 ~ 246.60	217.30	196.70	186.25	181.80	189.80	230.90	190.90	199.00	178.40	190.90	233.50
TC*	1.55	1.03 ~ 2.07	1.62	1.65	1.55	1.56	1.61	1.81	1.16	1.68	1.13	1.45	1.52
Th	10.20	7.60 ~ 12.80	11.00	10.90	5.41	11.20	10.60	10.00	9.80	10.55	9.10	10.50	8.10
Ti	3905.70	3509.70 ~ 4301.70	4035.30	3937.65	2837.90	3997.85	3914.60	3865.20	3401.60	3862.55	4112.20	3912.90	3697.70
Tl	0.52	0.44 ~ 0.60	0.53	0.51	0.56	0.52	0.50	0.52	0.54	0.48	0.55	0.51	0.55
U	1.95	1.49 ~ 2.41	1.88	2.13	1.19	2.14	2.12	1.91	1.79	1.93	1.66	2.06	1.63
V	76.40	60.80 ~ 92.00	82.90	76.80	47.90	77.60	74.90	77.20	66.20	78.20	80.00	74.40	68.70
W	1.53	1.09 ~ 1.97	1.56	1.72	0.82	1.67	1.68	1.55	1.29	1.48	1.35	1.59	1.12
Y	22.90	19.10 ~ 26.70	23.20	24.20	14.10	24.80	23.90	22.60	19.60	23.30	20.40	23.60	19.70
Zn	68.00	50.60 ~ 85.40	74.40	71.70	68.00	69.50	68.50	69.10	57.20	69.60	69.10	65.80	61.70
Zr	239.00	192.60 ~ 285.40	242.80	234.00	171.80	252.10	242.40	237.90	240.70	262.95	219.80	251.70	230.00

1) pH 无量纲, * 单位为%, ** 为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其它为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

表4 河北省土壤化学元素自然背景变化率/%

Table 4 Change rates of geochemical background for soil chemical elements in Hebei Province/%

指标	全省	保定	沧州	邯郸	衡水	廊坊	秦皇岛	石家庄	唐山	邢台	张家口
Ag	16.69	17.65	16.69	16.69	16.69	16.69	16.69	20.00	8.57	0.02	4.84
Al ₂ O ₃	0.40	-0.23	-0.60	3.81	1.06	-1.03	-5.64	-0.62	-1.50	1.26	0.17
As	1.55	2.21	-1.75	8.49	0.96	4.17	-12.43	0.24	-3.70	1.50	3.53
Au	5.76	4.55	1.20	8.11	1.82	4.20	8.59	6.47	20.86	4.93	-2.68
B	-1.41	0.95	-1.14	-1.61	1.92	4.86	-8.11	9.22	-5.41	2.42	10.82
Ba	2.07	2.97	1.50	3.32	2.33	1.53	-0.47	6.06	0.09	1.31	0.80
Be	0.54	0.00	-1.53	5.88	0.00	-0.52	-10.05	2.16	-3.06	1.09	0.00
Bi	12.50	16.00	14.29	25.01	16.00	12.00	4.35	17.39	13.04	17.39	4.76
Br	46.25	34.17	57.14	110.96	63.74	44.44	52.94	85.37	26.92	99.51	-0.37
CaO	-19.14	-8.70	-18.21	-5.95	-10.56	-8.56	13.08	-20.02	4.67	-10.68	-35.38
Cd	41.41	60.00	33.34	50.00	45.47	50.00	37.52	72.41	44.44	55.56	37.93
Ce	1.45	1.58	-0.31	2.23	1.26	-0.64	-8.96	4.46	-0.91	0.96	3.04
Cl	6.35	16.70	-46.33	-16.58	-29.82	-1.54	7.85	29.67	3.26	13.21	1.56
Co	0.00	-1.52	-0.85	4.27	-2.52	-2.52	-8.62	2.46	-5.10	0.85	-2.75
C _{org}	244.00	279.18	192.32	383.33	243.48	188.89	322.22	405.29	168.97	358.82	187.88
Cr	1.43	2.10	-0.47	7.08	1.94	0.45	-6.74	8.16	-4.23	2.27	1.10
Cu	6.70	6.33	4.74	16.37	6.25	0.88	2.39	15.92	3.95	9.64	4.76
F	4.40	5.19	2.94	11.97	7.72	2.33	-2.60	6.12	2.39	7.77	-6.80
Fe ₂ O ₃	0.37	-1.89	-1.46	8.25	0.70	-3.83	-12.21	0.45	-1.80	0.46	2.48
Ga	0.00	-1.21	0.00	5.33	0.67	0.00	-5.78	-0.63	-1.21	1.32	-1.36
Ge	0.00	-4.62	0.79	3.94	0.79	0.00	-2.27	-0.80	1.54	-2.33	1.77
Hg	114.00	150.00	94.12	178.57	117.65	118.75	138.46	200.00	106.67	178.57	78.97
I	25.53	25.40	1.89	138.87	58.52	10.55	9.56	55.45	7.52	54.26	12.50
K ₂ O	2.53	0.43	2.15	3.88	3.10	0.85	2.69	-0.43	-2.44	3.10	6.56
La	1.51	2.37	-0.58	2.89	1.18	-1.49	-5.03	4.17	-0.94	1.49	1.32
Li	0.67	0.32	-4.18	11.00	-0.62	-2.88	-9.82	4.11	-6.98	2.66	-5.18
MgO	0.51	0.88	1.88	5.26	1.46	2.49	-10.57	1.01	0.00	1.53	-0.74
Mn	2.78	-1.14	-0.84	6.32	2.14	-2.88	-10.28	3.27	-5.28	2.75	8.33
Mo	3.57	0.00	-8.47	18.87	0.00	-6.78	10.20	12.00	6.52	0.00	3.23
N	93.65	96.74	75.05	90.67	72.63	77.22	61.85	108.47	69.41	89.78	179.40
Na ₂ O	-1.06	-1.49	0.54	-8.11	-0.54	-0.52	7.58	-3.57	-3.31	-3.11	1.08
Nb	0.00	2.27	0.00	1.46	-2.16	1.54	-8.15	3.91	-6.11	-2.19	0.00
Ni	-2.86	-2.94	-4.68	5.10	-3.52	-3.55	-12.96	-2.11	-5.35	-0.73	-3.13
P	59.35	82.11	70.10	82.97	87.24	71.72	62.11	106.36	39.38	89.35	30.62
Pb	14.58	15.84	13.37	21.62	10.82	12.32	11.65	19.55	14.21	12.77	10.11
pH	-3.99	-3.66	-3.97	-4.21	-4.80	-3.59	-7.91	-5.88	-8.34	-4.91	-1.55
Rb	0.98	1.05	0.47	4.58	-0.55	-0.53	-4.60	0.65	-1.81	0.00	-0.56
S	68.32	113.86	34.12	59.26	27.73	59.24	86.31	148.88	76.98	78.58	34.52
Sb	4.11	4.17	-1.14	8.86	4.88	1.32	-7.02	10.29	1.79	3.85	-4.62
Se	0.00	-2.59	-0.90	5.77	0.93	-1.89	-10.20	1.83	-1.85	1.90	-3.48
Se	125.03	200.00	125.03	185.71	137.53	125.03	137.53	283.40	110.00	185.71	80.72
SiO ₂	0.21	-0.35	1.17	-1.06	0.14	0.28	1.50	0.11	0.27	-1.04	3.89
Sn	7.41	7.41	3.12	16.67	17.24	3.45	8.33	-3.33	0.00	13.79	4.35
Sr	-1.65	-1.20	-4.10	1.65	-2.57	-2.86	9.15	3.86	-4.55	-2.15	-7.43
TC	40.91	50.70	17.02	51.46	30.89	18.30	123.08	82.61	79.37	33.03	35.71
Th	0.99	3.77	-1.80	2.75	0.00	1.01	-8.41	6.57	-1.09	-0.94	-1.22
Ti	2.31	2.19	4.85	1.57	1.22	2.05	-7.82	1.44	0.73	0.92	1.20
Tl	0.00	1.93	0.00	0.00	-3.84	0.00	-8.47	0.00	-1.79	-1.92	1.85
U	2.63	1.62	5.97	2.88	2.91	-1.04	-1.65	4.32	5.06	1.98	-5.78
V	0.39	0.12	-1.41	4.72	0.27	-1.66	-11.97	3.58	-0.99	0.68	-2.62
W	1.32	1.96	0.00	1.83	0.00	1.31	-5.84	2.78	-0.74	-1.85	-2.61
Y	0.44	1.31	1.26	4.20	0.84	0.44	-9.26	1.75	-7.27	0.85	-2.96
Zn	12.77	13.94	10.82	19.72	11.38	10.03	6.32	18.97	11.63	11.34	11.47
Zr	6.60	4.95	10.35	1.41	6.74	6.68	7.74	7.46	3.56	8.12	7.23

S 和 Se 在表层土壤中富集的促进作用。

能源消费是引起土壤中化学元素含量发生变化的一个重要因素。在我国的能源消费结构中,煤炭占据主要地位。煤的燃烧会产生大量的硫氧化物、氮氧化物、碳氧化物、颗粒物及其伴随的重金属等^[45~48],这些污染物会通过大气沉降进入土壤中,进而改变土壤中化学元素的含量^[49,50]。根据河北省统计局公布的数据,1980 年全省的煤炭消费总量为 2 652.43 万 t,随着经济的发展,煤炭消费不断上升,进入 21 世纪时,消费量为 10 181.38 万 t,增加了一个数量级,到 2019 年,这一数据已经上升到了 26 674.23 万 t。大量的煤炭消耗促进了 C_{org} 、Hg、S 和 Se 等化学元素在表层土壤中的累积,致使地球化

学背景发生显著-极显著地增加。

农用化学品的使用也是人类改变土壤中化学元素含量的一种重要方式。中国化肥使用量约占全球总用量的 1/3,而河北省是我国主要的用肥大省之一^[51]。河北省统计局数据显示,1980 年全省化肥施用折纯量为 74.74 万 t,到 2000 年为 270.62 万 t,增加了两倍之多,至 2014 年达到峰值为 335.61 万 t,之后在国家管控下缓慢下降,到 2019 年降为 297.27 万 t,但仍处于一个很高的水平。然而,化肥的养分并不能被农作物全部利用,过量的化肥使用会造成 N 和 P 等养分的大量流失^[51,52]。河北省每年因使用化肥造成的总氮流失量为 45.82 万 t,总磷流失量为 9.64 万 t^[52],这使得 N 和 P 在土壤中过度累积。

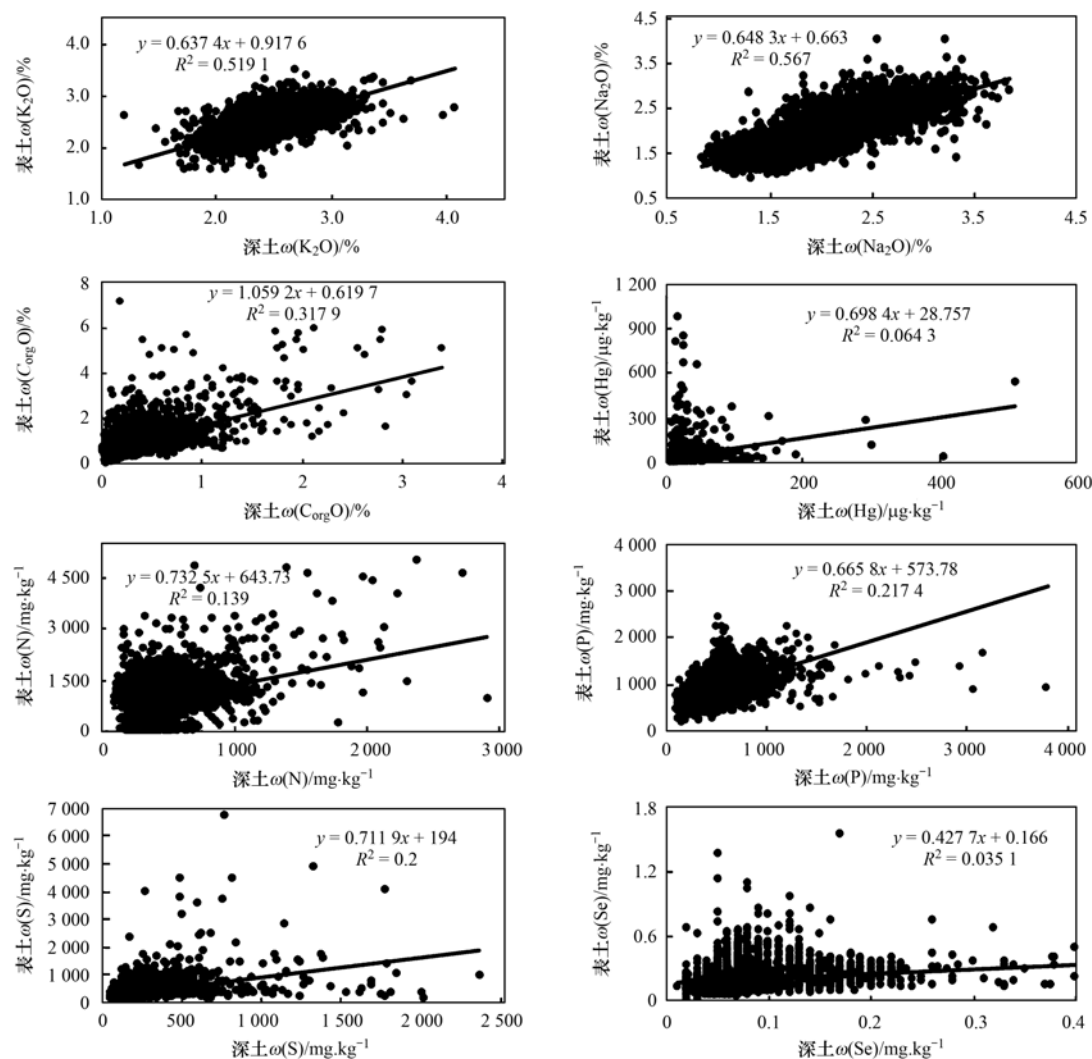


图4 河北省表层与深层土壤元素相关性散点图

Fig. 4 Correlation scatter diagrams of soil elements between surface and deep soils in Hebei Province

3 结论

(1) 土壤化学元素的背景值和基准值是重要的地球化学参数,通过统计计算和数据对比,河北省多数土壤元素的背景值和基准值低于全国数据水平,

但也存在 Ba、Br、CaO、Cl、MgO、Na₂O、P、pH、S、Sr 和 TC 等指标的背景值和基准值高于全国,以 CaO 最为显著。而与华北地区相比,河北省土壤元素的背景值和基准值的起伏变化很小。全省 C_{org} 、Hg、N、P、S 和 Se 的自然背景变化率表现为显著-极显

著地增加,说明这些指标受人为活动影响较大,经初步分析,燃煤排放和农用化学品的使用是两个非常重要的诱导因素。

(2)河北省土壤元素背景值和基准值研究成果可为多个领域提供数据支持。在环境保护方面,为土壤环境质量评价、质量控制及政府监管措施的制定提供依据;在农业生产方面,为种植结构调整、优化农艺措施、发展特色农业等提供依据;在地方病研究方面,为确定地方病病因及制定防治措施提供依据。此外,在了解土壤形成过程及元素迁移转化规律、利用局部地球化学异常寻找矿产资源、合理调整土地利用方式等方面也都具有一定的参考价值。

(3)本文所使用的数据覆盖全省约 71% 的陆地面积,较之前文献中的研究区范围有了很大提升,同时计算了全省及 11 个地级市的土壤元素背景值和基准值,一定程度上丰富了河北省土壤化学元素背景值和基准值研究成果。但尽管如此,河北省还是存在很多的空白区域,特别是承德市,因此,若想获得全省更加贴近实际的地球化学参数,还需进行更加广泛的调查研究工作。

致谢:本研究以多个项目的成果数据为基础,作者感谢所有项目参与人员;感谢张利博士和李高峰博士在本文撰写过程中提供的指导和帮助。

参考文献:

- [1] Hawkes H E, Webb J S. Geochemistry in mineral exploration [M]. New York: Harper & Row, 1962.
- [2] Gahuszka A, Migaszewski Z. Geochemical background-an environmental perspective [J]. Mineralogia, 2011, **42**(1): 7-17.
- [3] 成杭新,李括,李敏,等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. 地学前缘, 2014, **21**(3): 265-306.
Cheng H X, Li K, Li M, *et al.* Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China [J]. Earth Science Frontiers, 2014, **21**(3): 265-306.
- [4] Darnley A G, Björklund A, Bölviken B, *et al.* A global geochemical database for environmental and resource management [R]. Paris: UNESCO, 1995.
- [5] Salminen R, Gregorauskiens V. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology [J]. Applied Geochemistry, 2000, **15**(5): 647-653.
- [6] Johnson C C, Ander E L. Urban geochemical mapping studies: how and why we do them [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2008, **30**(6): 511-530.
- [7] Tarvainen T, Kallio E. Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(8): 975-980.
- [8] Cicchella D, De Vivo B, Lima A. Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial areas of Napoli (Italy) [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2005, **5**(1): 29-40.
- [9] Albanese S, De Vivo B, Lima A, *et al.* Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, **93**(1): 21-34.
- [10] Frattini P, De Vivo B, Lima A, *et al.* Elemental and gamma-ray surveys in the volcanic soils of Ischia Island, Italy [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2006, **6**(4): 325-339.
- [11] 胡树起,马生明,朱立新,等. 土壤生态地球化学基准值及其确定方法[J]. 物探与化探, 2006, **30**(2): 95-99.
Hu S Q, Ma S M, Zhu L X, *et al.* The soil eco-geochemical reference value and its defining method [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2006, **30**(2): 95-99.
- [12] 朱立新,马生明,王之峰. 土壤生态地球化学基准值及其研究方法探讨[J]. 地质与勘探, 2003, **39**(6): 58-60.
Zhu L X, Ma S M, Wang Z F. Methodology for soil eco-geochemical reference value [J]. Geology and Prospecting, 2003, **39**(6): 58-60.
- [13] 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 X R, Chen F R, Jia S J, *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.
- [14] Matschullat J, Höfle S, Da Silva J, *et al.* A soil geochemical background for northeastern Brazil [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2012, **12**(3): 197-209.
- [15] 奚小环,侯青叶,杨忠芳,等. 基于大数据的中国土壤背景值与基准值及其变化特征研究——写在《中国土壤地球化学参数》出版之际[J]. 物探与化探, 2021, **45**(5): 1095-1108.
Xi X H, Hou Q Y, Yang Z F, *et al.* Big data based studies of the variation features of Chinese soil's background value versus reference value: a paper written on the occasion of Soil Geochemical Parameters of China's publication [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2021, **45**(5): 1095-1108.
- [16] Chen J S, Wei F S, Zheng C J, *et al.* Background concentrations of elements in soils of China [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, doi: 10.1007/bf00282934.
- [17] 汪庆华,董岩翔,周国华,等. 浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. 生态与农村环境学报, 2007, **23**(2): 81-88.
Wang Q H, Dong Y X, Zhou G H, *et al.* Soil geochemical baseline and environmental background values of agricultural regions in Zhejiang province [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2007, **23**(2): 81-88.
- [18] 汪庆华,董岩翔,郑文,等. 浙江土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. 地质通报, 2007, **26**(5): 590-597.
Wang Q H, Dong Y X, Zheng W, *et al.* Soil geochemical baseline values and environmental background values in Zhejiang, China [J]. Geological Bulletin of China, 2007, **26**(5): 590-597.
- [19] 代杰瑞,庞绪贵,喻超,等. 山东省东部地区土壤地球化学基准值与背景值及元素富集特征研究[J]. 地球化学, 2011, **40**(6): 577-587.
Dai J R, Pang X G, Yu C, *et al.* Geochemical baselines and background values and element enrichment characteristics in soils in eastern Shandong province [J]. Geochimica, 2011, **40**(6): 577-587.
- [20] 盛奇,王恒旭,胡永华,等. 黄河流域河南段土壤背景值与基准值研究[J]. 安徽农业科学, 2009, **37**(18): 8647-8650, 8668.
Sheng Q, Wang H X, Hu Y H, *et al.* Study on soil background

- value and reference value in Henan section of Yellow river[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, **37**(18): 8647-8650, 8668.
- [21] 高红霞, 王喜宽, 张青, 等. 内蒙古河套地区土壤背景值特征[J]. *地质与资源*, 2007, **16**(3): 209-212.
- Gao H X, Wang X K, Zhang Q, *et al.* Characteristics of soil background value in Hetao area, inner Mongolia[J]. *Geology and Resources*, 2007, **16**(3): 209-212.
- [22] 刘江生, 王仁卿, 戴九兰, 等. 山东省黄河故道区域土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(6): 1699-1704.
- Liu J S, Wang R Q, Dai J L, *et al.* Soil environmental background concentrations in old course of the Yellow River in Shandong province[J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(6): 1699-1704.
- [23] 陈国光, 奚小环, 梁晓红, 等. 长江三角洲地区土壤地球化学基准值及其应用探讨[J]. *现代地质*, 2008, **22**(6): 1041-1048.
- Chen G G, Xi X H, Liang X H, *et al.* Soil geochemical baselines of the Yangtze river delta and their significances[J]. *Geoscience*, 2008, **22**(6): 1041-1048.
- [24] 张金兰, 黄程亮, 陈克海, 等. 基于地统计学土壤重金属背景值研究及评价[J]. *环境科学与技术*, 2021, **44**(3): 218-225.
- Zhang J L, Huang C L, Chen K H, *et al.* The soil background values of heavy metals and ecological risk assessment based on the geo-statistical analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **44**(3): 218-225.
- [25] 曹峰, 李瑞敏, 王轶, 等. 海河平原北部地区土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. *地质通报*, 2010, **29**(8): 1215-1219.
- Cao F, Li R M, Wang Y, *et al.* Soil geochemical baseline and environmental background values in northern Haihe plain, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, **29**(8): 1215-1219.
- [26] 任蕊, 王会锋, 卢婷, 等. 关中平原土壤地球化学基准值与背景值研究[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2013, **43**(5): 742-748.
- Ren R, Wang H F, Lu T, *et al.* Study on the soil geochemical reference values and background values in Guanzhong Plain[J]. *Journal of Northwest University(Natural Science Edition)*, 2013, **43**(5): 742-748.
- [27] 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 Q L, Liu C, Xu Y, *et al.* Geochemical baseline values of elements in soil of Jiangsu province [J]. *Geology in China*, 2011, **38**(5): 1363-1378.
- [28] 王乔林, 宋云涛, 吕许朋, 等. 云南省西部地区土壤地球化学基准值特征及成因分析[J]. *现代地质*, 2021, **35**(2): 412-424.
- Wang Q L, Song Y T, Lü X P, *et al.* Characteristics and genesis of soil geochemical baselines in western Yunnan province [J]. *Geoscience*, 2021, **35**(2): 412-424.
- [29] 王乔林, 宋云涛, 王成文, 等. 滇西保山-临沧地区土壤元素背景值特征及成因分析[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2021, **46**(2): 37-50.
- Wang Q L, Song Y T, Wang C W, *et al.* Characteristics and genesis of soil element background Baoshan-Lincang area in western Yunnan province [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Sciences)*, 2021, **46**(2): 37-50.
- [30] 王甘露, 朱笑青. 贵州省土壤硒的背景值研究[J]. *环境科学研究*, 2003, **16**(1): 23-26.
- Wang G L, Zhu X Q. A study on the selenium background level in the soils in Guizhou [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, **16**(1): 23-26.
- [31] 王佛鹏, 宋波, 黄宇妃, 等. 广西西江流域土壤中铬空间分布与背景值再研究[J]. *土壤学报*, 2018, **55**(4): 889-899.
- Wang F P, Song B, Huang Y F, *et al.* Further study on spatial distribution and background value of chromium in soil in Xijiang river basin, Guangxi, China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, **55**(4): 889-899.
- [32] 蔡大为, 李龙波, 任明强, 等. 贵州省土壤硒含量背景值研究[J]. *地球与环境*, 2021, **49**(5): 504-509.
- Cai D W, Li L B, Ren M Q, *et al.* Study on the background value of soil Se content in Guizhou province [J]. *Earth and Environment*, 2021, **49**(5): 504-509.
- [33] 林挺, 赵述华, 郝秀平, 等. 深圳市不同土类的重金属环境背景值与理化性质特征[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3518-3526.
- Lin T, Zhao S H, Xi X P, *et al.* Environmental background values of heavy metals and physicochemical properties in different soils in Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3518-3526.
- [34] 张宗勤, 张鹏, 白佳, 等. 西安地区葡萄园土壤背景值分析[J]. *陕西农业科学*, 2020, **66**(10): 39-42.
- Zhang Z Q, Zhang P, Bai J, *et al.* Analysis of soil background values in vineyard of Xi'an [J]. *Shaanxi Journal of Agricultural Sciences*, 2020, **66**(10): 39-42.
- [35] 郑丽萍, 王国庆, 李勛之, 等. 基于保护生态的土壤基准值制订关键技术研究——以美国和澳大利亚为例[J]. *生态毒理学报*, 2021, **16**(1): 165-176.
- Zheng L P, Wang G Q, Li X Z, *et al.* Research on key techniques for the formulation of soil environmental benchmarks based on ecologically protection-The case of the United States and Australia [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, **16**(1): 165-176.
- [36] 杨彦, 李晓芳, 王琼, 等. 基于人体健康模型(IEUBK、ALM)的温岭地区土壤环境铅基准值研究[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(7): 1808-1817.
- Yang Y, Li X F, Wang Q, *et al.* Lead benchmarks for soil based on human health model (IEUBK and ALM) in Wenling region [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(7): 1808-1817.
- [37] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤微量金属元素的管理目标值和整治行动值[J]. *地学前缘*, 2015, **22**(5): 215-225.
- Cheng H X, Li K, Li M, *et al.* Management target value(MTV) and rectification action value(RAV) of trace metals in urban soil in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, **22**(5): 215-225.
- [38] 李振宇. 河北省平原区土壤中硒异常源追踪及生态效应评价[D]. 石家庄: 石家庄经济学院, 2010.
- Li Z N. The study on source tracking of Se anomaly and ecological appraisal in plain terrain of Hebei [D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang University of Economics, 2010.
- [39] 郭海全, 马忠社, 郝俊杰, 等. 冀东土壤地球化学基准值特征及研究意义[J]. *岩矿测试*, 2007, **26**(4): 281-286.
- Guo H Q, Ma Z S, Hao J J, *et al.* Characteristics and significance of reference values of the geochemical elements in soil samples from eastern Hebei province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, **26**(4): 281-286.
- [40] 刘杨, 孙志梅, 许靖, 等. 京东板栗主产区土壤元素背景值及其影响因素分析[J]. *水土保持学报*, 2010, **24**(5): 49-53, 73.
- Liu Y, Sun Z M, Xu J, *et al.* Analysis on background value of

- soil elements and affecting factors in main production area of Jingdong chestnut[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, **24**(5): 49-53, 73.
- [41] 丁鼎治. 河北土种志[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1992.
- [42] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020.
- [43] Wang X Q, Liu X M, Wang W. National-scale distribution and its influence factors of calcium concentrations in Chinese soils from the China Global Baselines project [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2022, **233**, doi: 10.1016/j.gexplo.2021.106907.
- [44] Wu S H, Yin Y H, Zheng D, *et al.* Aridity/humidity status of land surface in China during the last three decades[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2005, **48**(9): 1510-1518.
- [45] 周春瑶. 京津冀区域重点耗煤行业排放特征及其对灰霾的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- Zhou C Y. Emission characteristics of the main coal-consumption industries in Beijing-Tianjin-Hebei region and its impact on hazy [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [46] 李悦. 基于碳排放的电煤供应链系统优化研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2018.
- Li Y. System optimization of electric-coal supply chain based on carbon emission reduction[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2018.
- [47] 苏银皎. 煤中汞的赋存形态及其在超低排放机组中迁移转化与稳定化[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021.
- Su Y J. Mercury speciation in coal and transformation and stabilization in ultra-low emissions coal-fired units[D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2021.
- [48] 杨海宽. 微波热解对煤炭中汞脱除的实验研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2019.
- Yang H K. Experimental research on mercury removal from coal by microwave pyrolysis [D]. Baoding: North China Electric Power University, 2019.
- [49] 张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 等. 河北平原土壤硒异常成因及其生态效应[J]. *地球与环境*, 2012, **40**(4): 541-547.
- Zhang X Z, Ma Z S, Wang Y N, *et al.* The origin and ecological effects of selenium abnormality in soil in Hebei plain[J]. *Earth and Environment*, 2012, **40**(4): 541-547.
- [50] 赵燕, 栾文楼, 郭海全, 等. 河北省石家庄市藁城区富硒土壤特征、成因与生态环境健康评价[J]. *中国地质*, 2021, **48**(3): 764-776.
- Zhao Y, Luan W L, Guo H Q, *et al.* Characteristics, causes and ecological environment health evaluation of Selenium-enriched soil in Gaocheng district of Shijiazhuang city, Hebei province [J]. *Geology in China*, 2021, **48**(3): 764-776.
- [51] 崔元培, 魏子鲲, 王建忠, 等. “双减”背景下化肥、农药施用现状与发展路径[J]. *北方园艺*, 2021, (9): 164-173.
- Cui Y P, Wei Z K, Wang J Z, *et al.* Development status and path of application of chemical fertilizers and pesticides under the background of reduced[J]. *Northern Horticulture*, 2021, (9): 164-173.
- [52] 陈超, 李全有, 刘剑锋, 等. 大量施用化肥对环境影响分析及治理措施[J]. *南水北调与水利科技*, 2012, **10**(1): 102-104.
- Chen C, Li Q Y, Liu J F, *et al.* Analysis and control measures of the environmental impact by heavy fertilizer use[J]. *South-to-North Water Diversion and Water Science & Technology*, 2012, **10**(1): 102-104.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China: Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite/Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i>	(2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i>	(2635)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(2646)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i>	(2661)
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i>	(2671)
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i>	(2681)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i>	(2694)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i>	(2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2715)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i>	(2724)
Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i>	(2735)
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China	YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i>	(2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwuling Area of the Loess Plateau	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i>	(2756)
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation	JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>	(2767)
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i>	(2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i>	(2786)
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-chuan, <i>et al.</i>	(2799)
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i>	(2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i>	(2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale	YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i>	(2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i>	(2849)
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i>	(2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i>	(2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi	GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i>	(2879)
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i>	(2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i>	(2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong	MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i>	(2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i>	(2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community	YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i>	(2928)
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields	ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i>	(2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i>	(2945)
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community	ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i>	(2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHAO Zhi-rui, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i>	(2965)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i>	(2974)
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity: Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i>	(2983)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions: A Case Study of Qingdao City, China	CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i>	(2995)
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019	SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i>	(3003)