

开封古城不同朝代文化层重金属积累与污染分析

陈彦芳¹, 马建华^{1,2}, 刘德新¹, 谷 蕾¹

(1. 河南大学资源与环境研究所, 开封 475004;

2. 黄河文明河南省协同创新中心暨河南大学黄河文明与可持续发展研究中心, 开封 475001)

摘要: 开封古城黄泛沉积形成的“城摞城”奇观为文化层重金属积累与污染分析提供难得的材料。在开封市城区(师专钻孔和医专钻孔)和郊区(金明钻孔)分别获取25 m连续岩芯,大部分按10 cm间隔分样,共获得657个沉积物样品。用ICP-MS和AFS方法测定样品Pb、Cd、Cu、Zn、Hg、As、Ni、Cr和Co含量。结合地层¹⁴C年代数据、考古发掘及历史文献记载,建立不同朝代文化层年代框架,开展文化层重金属积累与污染分析。结果表明:师专、医专和金明钻孔均存在战国、宋金、明早期、明中期、明晚期和清代6个文化层。文化层大部分重金属发生不同程度富集,以Hg富集最为明显,城区钻孔明早期以前文化层达到强富集至极强富集水平。绝大多数文化层发生了重金属轻度至中度污染,中度污染发生在城区钻孔的宋金文化层。城区钻孔的最主要污染重金属是Hg,其次是Cu、Pb和Zn;郊区钻孔的主要污染重金属是Cd、Cr、Hg和Pb。不同朝代文化层重金属污染程度与其人口密度呈正相关。明早、中、晚期文化层污染程度逐渐减轻的现象可能与明朝开封城复兴与频繁的黄河泛滥有关。

关键词: 开封古城;文化层;重金属;富集系数;污染评价

DOI: 10.11821/dlxb201705010

1 引言

文化层是古代人类生活和生产过程中产生的残留物、遗迹和有机物等所形成的堆积层。通过对文化层理化性质的研究,可以了解历史时期的物质迁移转化、人类活动强度和范围、社会历史发展乃至朝代更替及文明变迁等^[1-4]。研究表明^[3, 5-8],文化层重金属含量与作物收割、动物饲养与屠宰、垃圾堆放、燃料燃烧、祭祀、冶金和火药制造等古代人类活动密切相关。近些年来,国内外学者对文化层重金属含量、分布及其环境意义等开展了研究,取得了一些重要成果^[3, 5-7, 9]。

开封距今已有4000多年的建城史,先后有夏、战国魏、后梁、后晋、后汉、后周、北宋和金在此或附近(传说夏都老丘东距开封市区约15 km,但至今尚未探明其确切位置)建都,故有“八朝古都”之称。开封城曾经历过多次黄河泛滥沉积,使得多个朝代的城池被淤埋于地下,形成“城摞城”奇观^[10],故而现今开封城地下垂直叠压着多个朝

收稿日期: 2016-09-26; 修订日期: 2017-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171409); 教育部人文社会科学重点研究基地重大项目(12JJD790023); 教育部和河南省共建河南大学项目(SBGJ090101) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41171409; Major Project of the Key Research Base of Human Science, National Educational Ministry of China, No.12JJD790023; Joint Project of the Ministry of Education of China and Henan Province for Developing Henan University, No.SBGJ090101]

作者简介: 陈彦芳(1990-), 女, 河南新郑人, 博士生, 主要从事土壤环境污染与防治研究。E-mail: yfchen0428@163.com

通讯作者: 马建华(1958-), 男, 河南清丰人, 教授, 博士生导师, 中国地理学会会员(S110000227M), 主要从事土壤环境污染防治、自然地理综合研究。E-mail: mjh@henu.edu.cn

代的文化层。据研究^[11], 战国大梁城在地下 10~15 m 之间, 北宋东京城在地下 8~10 m 之间, 明代开封城在地下 4~8 m 之间, 清代开封城在地下 0~4 m 之间。中国古都学会原会长朱士光先生认为^[12]: “像开封这样地下古城叠压的层次之多、规模之大, 在中国 5000 年文明史上是绝无仅有的, 在世界都城史上也是独一无二的。” 开封“城摞城”景观, 为本文开展不同朝代文化层重金属积累与污染研究提供了十分难得的场所和材料。马建华课题组曾在开封市不同位置布设 4 个钻孔, 分别采集 25 m 连续岩芯样品, 应用粒度、黑碳和地球化学元素等代用指标开展了黄泛地层沉积综合旋回划分, 并对黄河水患与开封城市衰落关系进行过深入研究^[11, 13-15]。本文将在上述研究的基础上, 选择其中 3 个代表性钻孔, 借用其岩芯样品的定年数据以及黄泛地层综合旋回划分结果, 构建文化层年代框架, 测定各个文化层主要重金属含量, 开展开封古城不同朝代文化层重金属积累、污染及其与人类活动关系分析。本文有助于深入理解城市人类活动强度与环境的关系, 对现代城市管理也具有一定的借鉴意义。

2 材料与方法

2.1 钻孔布设与样品采集

钻孔位置的代表性是影响文化层数量及厚度的重要因素。本文钻孔布设原则和依据如下: ① 自战国时期魏国迁都大梁后, 开始较多的生产生活活动, 形成开封沉积地层中最早的文化层。本文布设的岩芯需能够反映开封“城摞城”的地层全貌, 并囊括战国以来各个历史朝代的文化层。② 黄泛洪水受城墙阻挡, 导致入城洪水相对较少, 城墙内外沉积地层有所不同, 故而在城墙内外沿洪水流路(自西北向东南)布设钻孔。③ 不同区域人类活动方式和强度存在差异, 对文化层重金属富集与污染的影响也不相同。鉴于此, 本文在城区布设 2 个钻孔, 郊区布设 1 个钻孔(图 1)。师专钻孔(ZKsz)位于战国大梁城和唐代汴州城内, 北宋东京城和金代汴京城的内城和皇城之间, 明代周王府南门(午门)西南约 200 m。该钻孔位置一直处于各朝代的政治、经济和文化中心, 人类活动非常强烈。医专钻孔(ZKyz)在师专钻孔西北约 1000 m, 位于战国大梁城、唐代汴州城宣武军节度使衙署、北宋东京城和金汴京城的皇城以及明代周王府内, 是各朝代政治权力中心, 人类活动强度小于师专钻孔。金明钻孔(ZKjm)是多次黄泛洪水入城前的途经之地, 位于战国大梁城西侧、北宋东京外城西墙的堠子门外, 其他朝代一直远离城区, 人类扰动相对较弱。

2012 年 4 月, 采用 DPP-100 型岩芯钻机, 在 3 个钻孔位置分别采集 25 m 连续岩芯样品。样品分样间隔大多为 10 cm, 少部分在 20~30 cm 之间, 师专、医专和金明钻孔分别获得样品 213 个、223 个和 221 个, 共计 657 个岩芯样品。

2.2 重金属含量测定方法

将样品在室内自然风干, 充分混合后随机多点(约 30 点)取样约 25 g, 用玛瑙球磨机反复研磨使之全部通过 100 目(孔径 0.149 mm)尼龙筛, 备用。

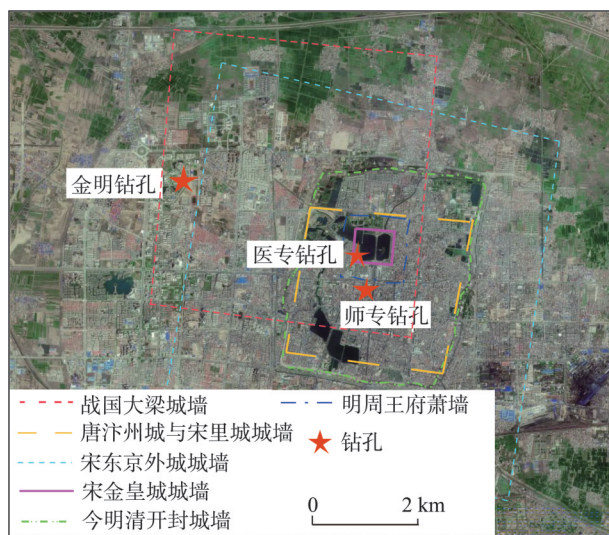


图1 钻孔位置图

Fig. 1 Location of the drilling cores

样品 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr、Co 和 Al 含量测定的预处理采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解体系, 用 XSeries-2 型电感耦合等离子体发射质谱仪 (ICP-MS, 美国 Thermofisher) 测定 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr、Co 含量, 用 6000 Series 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES, 美国 Thermofisher) 测定 Al 含量。样品 As、Hg 含量测定的预处理采用王水消解体系, 用 AFS-3100 型双道原子荧光光度计 (北京海光) 测定其含量。

在试验过程中, 采用平行试验、国家标准土壤样品 (ESS-2) 回收试验进行质量控制。平行试验相对误差在 1.27%~10.52% 之间, 标准样品回收率在 91.6%~108.2% 之间。

2.3 文化层定年方法

采用 ^{14}C 加速器质谱法 (AMS ^{14}C)、考古发掘资料和历史文献记载综合确定文化层年代。 ^{14}C 定年材料包括植物残体、种子、骨头、黏土等, 定年工作由北京大学科技考古与文物保护实验室采用 AMS ^{14}C 方法完成。

2.4 文化层重金属积累与污染评价方法

2.4.1 富集系数 用富集系数 (enrichment factor, EF) ^[16] 表征文化层各个重金属的富集程度, 计算公式为:

$$EF = \frac{c_n / c_{ref}}{B_n / B_{ref}} \quad (1)$$

式中: c_n 为待测样品重金属 n 的含量; B_n 为背景样品重金属 n 的含量; c_{ref} 、 B_{ref} 分别为待测样品和背景样品参考元素含量。本文选用 Al 作为参考元素进行 EF 计算^[17-19]。关于重金属背景值的选择, 一般选用地壳平均元素丰度^[18]。但是, 地壳岩石或土壤中的元素含量在不同地区变化很大, 地壳平均元素丰度并不适合计算某一局部地区的元素富集状况^[20], 故有学者选用某个国家或区域的元素背景值或少受人类活动影响的对照样含量计算 EF^[21-22]。战国文化层以下的地层受人类活动影响很小, 可近似代表自然沉积层, 故本文选用 3 个钻孔战国以前所有岩芯样品的各个重金属平均含量作为背景值计算 EF。3 个钻孔战国文化层以下的样品共 367 个, As、Hg、Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Co 和 Ni 平均含量分别为 7.68 mg/kg、0.25 mg/kg、14.81 mg/kg、219.44 mg/kg、0.17 mg/kg、124.15 mg/kg、32.38 mg/kg、6.72 mg/kg、17.29 mg/kg, Al 平均含量为 56.81 g/kg。根据 EF 大小可以开展文化层重金属富集程度评价^[23-24]: $EF < 1$, 无富集; $1 \leq EF < 2$, 轻富集; $2 \leq EF < 5$, 中富集; $5 \leq EF < 20$, 强富集; $20 \leq EF < 40$, 很强富集; $EF > 40$, 极强富集。

2.4.2 污染负荷指数 采用污染负荷指数 (pollution load index, PLI) ^[25] 评价文化层重金属污染状况, 计算公式如下:

$$CF_i = c_i / c_{bi} \quad (2)$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \cdots \times CF_n} \quad (3)$$

式中: CF_i 为沉积物重金属 i 的单项污染指数; c_i 为沉积物重金属 i 的实测含量; c_{bi} 为重金属 i 的背景值; PLI 为某样点多种重金属的污染负荷指数。根据 CF 和 PLI 可分别开展单个重金属和某样品多个重金属污染评价。CF 的污染分级标准为^[7, 26]: $CF \leq 1$, 无污染; $1 < CF \leq 2$, 轻污染; $2 < CF \leq 3$, 中污染; $3 < CF \leq 6$, 强污染; $CF > 6$, 极强污染。PLI 的污染分级标准为^[27-28]: $PLI \leq 1$, 无污染; $1 < PLI \leq 2$, 轻污染; $2 < PLI \leq 3$, 中污染; $PLI > 3$, 强污染。关于重金属背景值的选取, 很多学者选用全球页岩重金属含量均值^[26, 29], 也有些学者选取当地背景土壤或沉积物重金属平均含量^[30]。为使评价结果更充分地反映开封当地古代人类活动对文化层重金属的影响程度, 本文选取 3 个钻孔战国以前岩芯样品重金属平均含量计算 PLI。

3 结果分析

3.1 文化层划分及其年代框架

根据岩芯砂黏比、黑碳和地球化学元素含量,应用小波分析技术,笔者曾综合划分了各钻孔岩芯的沉积旋回^[1]。每个沉积旋回代表一次黄河泛滥。黄河泛滥间断期间,当地居民在新近沉积物上从事各种生产和生活活动,便形成文化层。虽然灾后城市重建以及“淘宝”等活动使沉积旋回的正常粒度层序(下粗上细)被强烈扰动,但文化层的有机碳含量必然高于下部地层,颜色也比下部地层要暗一些,这是识别文化层的显著标志。现以师专岩芯为例来说明各文化层与其下部地层的颜色、有机碳含量、质地类型和粒度的差异(表1)。由表1可见,由于城市重建等人类活动对地层混合作用的影响,各文化层与其下部地层的质地类型趋于一致,甚至出现了文化层的砂黏比高于其下部地层的现象。但是,各文化层的颜色和有机碳含量与下部地层仍然存在很大差别。

文化层定年的依据主要有以下4个方面:

(1) 岩芯¹⁴C年龄。师专钻孔有3个¹⁴C定年数据,分别在深度7.1 m (1370±20 AD, 明初)、8.5 m (1015±35 AD, 北宋初)、9.7 m (200±70 AD, 东汉至西晋初);医专钻孔仅有1个定年数据,在深度8.0 m (1270±20 AD, 金末元初);金明钻孔有4个定年数据,分别在深度7.8 m (1465±35 AD, 明初至明中)、9.7 m (1490±40 AD, 明中)、13.2 m (920±60 AD, 唐末至北宋初)、13.6 m (1095±65 AD, 北宋)。

(2) 考古发掘资料。自1978年至今,开封市考古工作者对战国大梁城、北宋东京城以及明代周王府等遗址开展了一系列发掘工作,其成果可为本文文化层定年提供有用线索(表2)。

(3) 历史文献记载。最早记载黄河泛滥淹没开封城的是《史记·魏世家》中秦王政二十年(225 BC)决鸿沟淹大梁城事件。之后一直到南宋建炎二年(1128年),黄河远离开封城,没有黄河泛滥淹没开封城的记载。自1128年到1855年,随着黄河下游河道逐渐南徙,开封城才多次遭受黄河水患的影响。综合历史文献记载,自战国以来黄泛洪水进入开封内城的事件共有6次,分别发生在225 BC、1387年、1399年、1461年、1642年和1841年;此外,还在1397年、1404年、1410年、1414年、1455年、1478年、1489年等年份发生黄泛洪水围城(洪水进入护城堤与内城之间)事件。

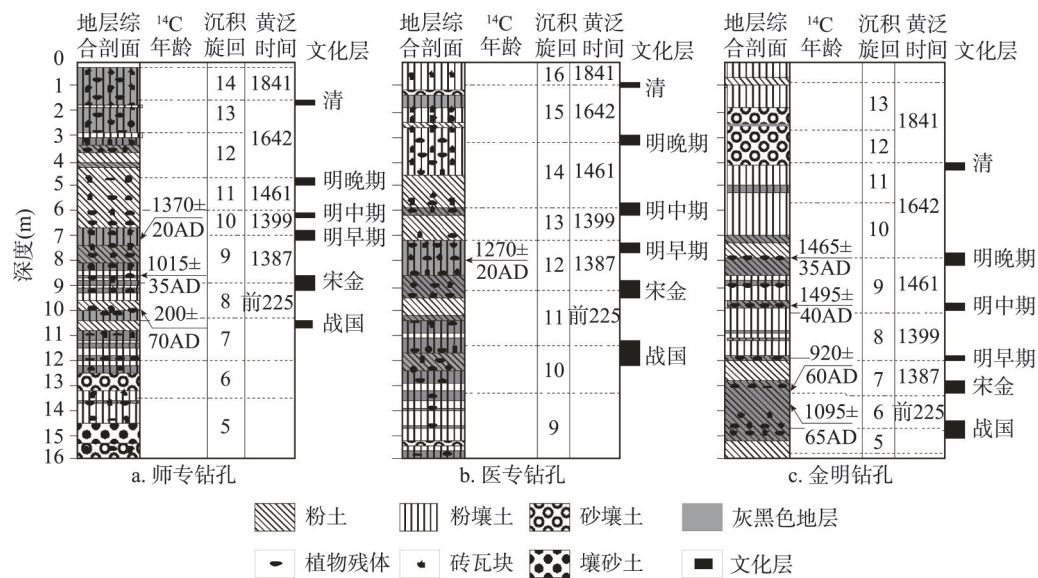
表1 师专岩芯各文化层及其下部地层的理化性状

Tab. 1 Physicochemical properties of each cultural layer and its lower sedimentary layer in ZKsz core						
旋回	地层	深度范围(m)	颜色	质地类型	有机碳(g/kg)	砂黏比
12~13	文化层	1.4~1.8	10YR3/4暗棕	粉壤土	6.46	18.37
	下部沉积层	1.8~4.5	10YR4/4棕	粉壤土	4.16	13.89
11	文化层	4.5~4.9	10YR4/4棕	粉土	2.79	3.45
	下部沉积层	4.9~6.0	10YR5/4浊黄棕	粉土	2.65	3.69
10	文化层	6.0~6.4	10YR4/6棕	粉土	4.00	3.72
	下部沉积层	6.4~6.7	7.5YR4/4棕	粉土	3.86	1.09
9	文化层	6.7~7.2	10YR4/1灰棕	粉壤土	7.74	20.60
	下部沉积层	7.2~8.5	10YR4/4棕	粉壤土	5.77	15.72
8	文化层	8.5~9.3	10YR3/2黑棕	粉壤土	4.73	13.97
	下部沉积层	9.3~10.4	10YR5/3浊黄棕	粉壤土	2.48	7.40
7	文化层	10.4~10.8	10YR4/3浊黄棕	粉壤土	2.55	12.89
	下部沉积层	10.8~11.9	10YR4/6棕	粉壤土	1.93	6.11

(4) 岩芯最下部文化层年代。据最早文字记载,在东周和春秋时期,现今开封城所在位置是一个叫仪邑的小镇。魏惠王六年(364 BC)魏国将都城从安邑迁到大梁,才开始了大规模的城市建设,商业繁荣,人口增加。大梁城直到225 BC才因鸿沟水患而衰落,前后历时140年,形成了开封沉积地层中最早的文化层(砖瓦层),这对于厘清各文化层的年代具有重要参考意义。

需要指出的是,1642年和1841年的黄河泛滥分别持续了5年和8个月,期间由于黄河来水量的变化以及古地貌的差异,师专和金明钻孔均出现了12和13两个旋回。根据各钻孔最早文化层出露深度,结合AMS¹⁴C年龄数据、考古资料、历史文献记载以及地层新老关系,可综合建立各文化层的年代框架(图2)。

从图2可见,3个钻孔自下而上都存在战国、宋金、明早期、明中期、明晚期和清等6个朝代的文化层。由于受不同时期古地貌、黄河泛滥入城位置以及抗洪能力等差异的影响,各钻孔同一文化层埋深存在一定差别。3个钻孔的战国文化层分别出现在地下10.4~10.8 m、11.1~12.2 m和14.4~15.1 m之间,宋金文化层分别在地下8.5~9.3 m、8.8~9.5 m和12.9~13.3 m之间,明早期文化层分别在地下6.7~7.2 m、7.1~7.6 m和11.9~12.0 m之间,明中期文化层分别在地下6.0~6.4 m、5.7~6.2 m和9.8~10.0 m之间,明晚期文化层分别在地下4.5~4.9 m、2.9~3.3 m和7.7~8.0 m之间,清文化层分别在地下1.4~1.8 m、0.7~1.0 m和4.0~4.2 m之间。



从3个钻孔不同朝代文化层9种重金属的 \overline{EF} (图4)可见,重金属富集状况有以下特点。①不同朝代文化层Cr、Co和Ni的 \overline{EF} 差别不大,且其含量与背景值接近。师专钻孔各朝代文化层上述3种元素的平均 \overline{EF} 分别为1.20、1.25和1.23,变异系数(CV)分别为5.62%、9.77%和8.04%,均属弱变异;医专钻孔3种元素的平均 \overline{EF} 分别为1.09、1.10和1.04,CV分别为9.05%、4.73%和5.91%,亦属弱变异;金明钻孔3种元素的平均 \overline{EF} 变异稍大,但均小于30%,属于中等变异。可见,不同朝代人类活动对其文化层中的Cr、Co和Ni含量影响不大,3种元素主要来自黄河冲积物,属于自然源重金属,这与以往的研究结论相一致^[36-38]。②除Cr、Co和Ni外,其他重金属的 \overline{EF} 随文化层从老到新呈现不同的变化趋势。第一,逐渐减小。3个钻孔的 \overline{EF}_{As} 以及金明钻孔的 \overline{EF}_{Cu} 随文化层从老到

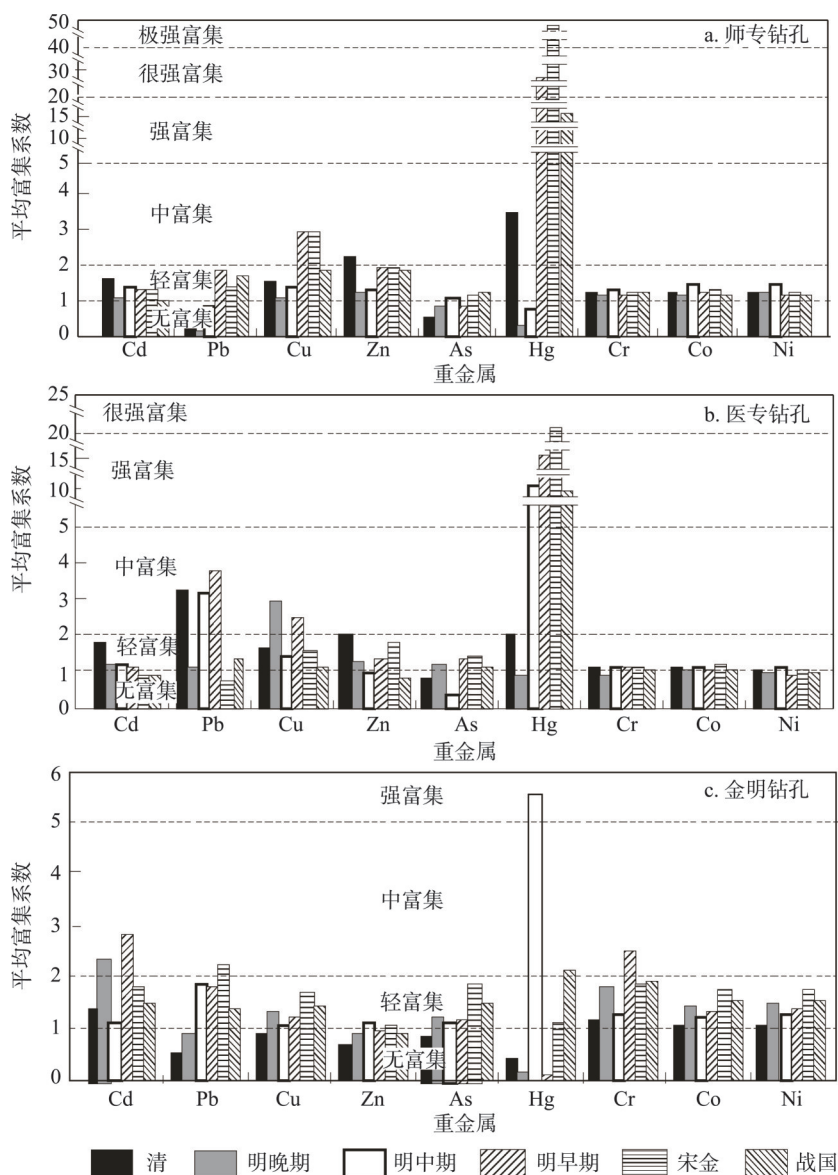


图4 各钻孔不同朝代文化层重金属平均富集系数

Fig. 4 \overline{EF} values of heavy metal for six cultural layers in drilling cores

新大致呈逐渐减小趋势。第二, 逐渐增大。城区钻孔的 \overline{EF}_{Cd} 随文化层从老到新大致呈逐渐增大趋势。第三, 双峰型。城区钻孔的 \overline{EF}_{Hg} 、 \overline{EF}_{Cu} 、 \overline{EF}_{Zn} 和 \overline{EF}_{Pb} 随文化层从老到新递变, 先增大到第一峰值, 然后减小至谷值, 再增大到第二峰值。除医专钻孔 \overline{EF}_{Cu} 外, 第二峰值都出现在清文化层。第一峰值和谷值所在文化层存在一定差别, 但仍有规律可循。师专钻孔的 \overline{EF}_{Hg} 和 \overline{EF}_{Zn} 以及医专钻孔的 \overline{EF}_{Cu} , 第一峰值出现在宋金文化层; 其他重金属的第一峰值都出现在明早期文化层; 除医专钻孔的 \overline{EF}_{Cu} 和 \overline{EF}_{Zn} 的谷值出现在明中期文化层以外, 其他重金属的谷值都出现在明晚期文化层。郊区金明钻孔的 \overline{EF}_{Hg} 呈现出另一种双峰型变化, 即先减小, 后增大, 再减小, 峰值先后出现在战国和明中期文化层。第四, 单峰型。这种趋势仅出现在金明钻孔 \overline{EF}_{Zn} 、 \overline{EF}_{Pb} 和 \overline{EF}_{Cd} 的变化上, 峰值分别位于宋金、明中期和明早期文化层。上述文化层重金属 \overline{EF} 的各种变化趋势可能与钻孔位置、不同历史时期特殊的人类活动强度和性质有关。③ 城区钻孔明中期或明早期以前文化层的 Hg 富集强烈。师专钻孔战国、宋金和明早期文化层的 \overline{EF}_{Hg} 分别为 15.12、47.20 和 27.54, 分别达到强富集、极强富集和很强富集水平; 医专钻孔战国、宋金、明早期和明中期文化层的 \overline{EF}_{Hg} 分别为 8.46、20.42、16.94 和 11.26, 也达到强富集或很强富集水平。而郊区金明钻孔除明中期文化层的 \overline{EF}_{Hg} 为 5.53, 刚达到强富集水平外, 多数为无富集或轻富集水平。

3.3 文化层重金属污染分析

3.3.1 文化层重金属综合污染评价 各钻孔不同文化层重金属平均 PLI (\overline{PLI}) (图 5), 除金明钻孔的清文化层和师专钻孔的明晚期文化层的 $\overline{PLI} < 1$, 没有发生污染外, 其他文化层均发生不同程度的污染。师专钻孔的宋金文化层发生中污染, 明早期、战国、明中期和清文化层都发生轻污染。医专钻孔的宋金文化层发生中污染, 其他文化层均发生轻污染。金明钻孔除清文化层没有发生污染外, 其余文化层都发生了轻污染。

从 3 个钻孔不同朝代文化层的重金属平均污染状况来看 (图 6), 各文化层均发生了轻度污染, 但明中期以前文化层的 \overline{PLI} 基本上都高于明晚期和清代, 其中宋金文化层的 \overline{PLI} 最大, 其次是明早期、战国和明中期文化层。明晚期文化层的 \overline{PLI} 最小, 清文化层略大于明晚期。

对比城区和郊区文化层重金属污染状况可以发现, 除战国和明晚期文化层外, 其他文化层的重金属污染程度均表现出城区钻孔高于郊区钻孔的特点。就 3 个钻孔各文化层的平均 \overline{PLI} 来看, 城区师专和医专钻孔的平均 \overline{PLI} 都是 1.63, 也高于郊区金明钻孔 ($\overline{PLI} = 1.30$), 这无疑与历史时期人类活动强度的地域差别有关。

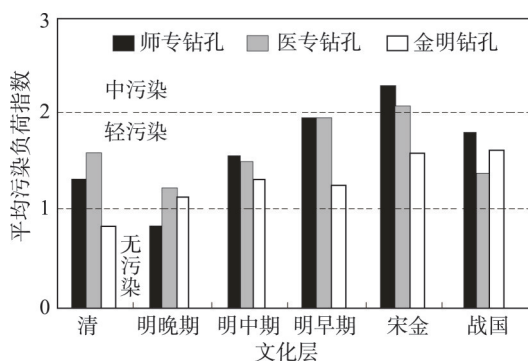


图5 各钻孔文化层重金属污染评价

Fig. 5 Heavy metal pollution assessment of cultural layers in drilling cores

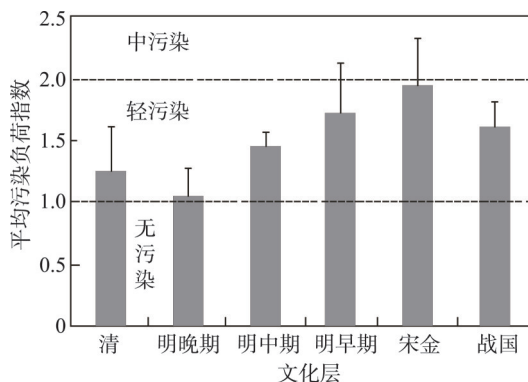


图6 各文化层重金属平均 \overline{PLI}

Fig. 6 \overline{PLI} values of six cultural layers

3.3.2 文化层主要污染重金属 从3个钻孔不同文化层各个重金属单项污染指数(表3)的大小可以判别其主要污染重金属。师专钻孔战国、宋金和明早期文化层最主要污染元素是Hg, 都达到了极强污染水平, 尤其是宋金文化层的 CF_{Hg} 高达52.00, 是极强污染下限的8.67倍; 其次是Cu和Zn, 多在中污染或强污染水平。明中期文化层主要污染元素是Co, 达到中污染水平; 其次是Cu、Ni和Cd。清文化层主要污染重金属是Hg, 达到强污染水平; 其次是Zn, 达到中污染水平。

医专钻孔战国、宋金、明早期和明中期文化层最主要的污染元素也是Hg, 都达到了极强污染水平, 尤其是宋金文化层的 CF_{Hg} 达到极强污染水平下限的4.45倍; 宋金文化层的Cu和Zn处于中等污染水平; 明早期和中期文化层的Pb处于强污染水平。明晚期文化层主要污染元素是Cu, 达到强污染水平。清文化层主要污染元素是Pb, 达到强污染水平; 其次是Cd、Zn和Hg, 达到中污染水平。

金明钻孔战国文化层主要污染元素是Hg和Cr, 宋金文化层是Pb、Cd和As, 都处于中等污染水平。明早期文化层是Cd和Cr, 分别在强污染和中等污染水平。明中期文化层主要污染元素是Hg, 达到极强污染水平; 其次是Pb, 在中污染水平。明晚期文化层主要污染元素是Cd和Cr, 处于中污染水平。

表3 各钻孔文化层重金属单项污染指数
Tab. 3 Heavy metal CFs of cultural layers in drilling cores

钻孔	文化层	单项污染指数								
		Pb	Cd	Cu	Zn	Hg	As	Cr	Co	Ni
师专	清	0.72	1.63	1.56	2.24	3.60	0.56	1.25	1.24	1.24
	明晚期	0.10	1.29	1.31	1.46	0.38	0.96	1.35	1.38	1.46
	明中期	1.10	1.89	1.92	1.74	1.05	1.43	1.78	2.01	1.95
	明早期	1.94	1.39	3.02	2.09	28.04	0.94	1.24	1.30	1.27
	宋金	1.60	1.46	3.27	2.17	52.00	1.32	1.41	1.51	1.43
	战国	1.94	1.13	2.03	1.99	17.25	1.39	1.32	1.31	1.29
	平均	1.23	1.47	2.19	1.95	17.05	1.10	1.39	1.46	1.44
医专	清	3.52	2.01	1.80	2.27	2.25	0.96	1.29	1.25	1.19
	明晚期	1.26	1.36	3.26	1.42	1.05	1.36	1.01	1.19	1.16
	明中期	3.99	1.45	1.68	1.18	13.36	0.44	1.39	1.40	1.35
	明早期	4.17	1.31	2.78	1.54	19.27	1.50	1.26	1.17	1.06
	宋金	1.03	1.20	2.09	2.42	26.70	1.90	1.50	1.54	1.43
	战国	1.70	1.14	1.42	1.07	10.64	1.46	1.39	1.39	1.32
	平均	2.61	1.41	2.17	1.65	12.21	1.27	1.31	1.32	1.25
金明	清	0.51	1.36	0.88	0.66	0.41	0.81	1.12	0.99	1.00
	明晚期	0.89	2.73	1.67	1.09	0.18	1.51	2.12	1.80	1.86
	明中期	2.06	1.21	1.16	1.18	6.36	1.24	1.35	1.27	1.34
	明早期	2.00	3.21	1.40	1.08	0.12	1.32	2.82	1.54	1.58
	宋金	2.43	2.03	1.75	1.14	1.16	2.01	1.98	1.79	1.80
	战国	1.63	1.78	1.69	1.04	2.53	1.75	2.35	1.82	1.80
	平均	1.59	2.05	1.43	1.03	1.79	1.44	1.96	1.54	1.56

4 讨论

4.1 文化层 Hg 来源分析

如前所述, 师专钻孔的战国、宋金和明早期文化层, 医专钻孔的战国、宋金、明早期和明中期文化层, 以及金明钻孔的明中期文化层的主要污染元素是Hg, 其富集系数都

在强富集水平以上, 污染程度都达到了极强污染水平。开封古城地下文化层 Hg 的来源可能与历史时期朱砂 (主要成分 HgS) 的广泛使用有关。开封是历史文化名城, 历史上庙宇和宫观众多。尤其是在北宋时期, 道教之风盛行, 东京城内的宫观和神庙有 70 余座, 与佛教寺院数量相差无几^[39-40]。师专钻孔位置就是北宋大内宣德门外御街西侧的景灵西宫所在地。景灵西宫规模宏大, 有殿、阁、楼、斋、院等 2320 区^[39]。庙宇和宫观长时间的祭祀和道教信徒的炼丹活动可排放大量 Hg^[8, 41]。在古代朱砂常被用作装饰或者举行仪式时的大红颜料, 且在明朝以前医学家认为朱砂无毒, 常将其用作安神定惊的良药而大量制作和使用, 也加重了文化层 Hg 的富集和污染。另外, 开封作为八朝古都, 宫女、妃嫔及青楼女子众多, 其化妆品的使用也会向环境排放 Hg^[42-43]。

4.2 不同朝代文化层重金属污染与人口密度的关系

开封古城不同朝代文化层重金属污染程度的差异与不同朝代国民经济发展水平有关。限于历史时期国民经济资料的制约, 仅根据《开封县志》^[44]和《开封市志》^[45]中不甚完整的人口数据, 讨论不同朝代文化层重金属污染程度与人口密度的关系。

据文献[44]记载, 战国大梁城、隋唐汴州城、五代汴州城、北宋东京城、金汴京城、明开封城的城市人口密度分别为 13600 人/km²、2100 人/km²、15000 人/km²、35552 人/km²、1000 人/km²和 10277 人/km²。宋金文化层是多个朝代 (秦汉一元初) 的混合地面, 但因缺少秦汉、三国、两晋等历史时期的人口数据, 故应用隋唐汴州城、五代汴州城、北宋东京城、金汴京城人口密度数据, 按照相应朝代历时长短进行加权计算得到宋金文化层对应的人口密度, 为 14330 人/km²。由于缺乏开封明朝不同历史时期的人口密度数据, 故将明早、中、晚期文化层对应的人口密度均定为 10277 人/km²。文献[44]和[45]记载, 开封城区在清朝初年、康熙三十年 (1691 年)、康熙五十年 (1711 年) 和乾隆十六年 (1751 年) 的人口密度分别为 1134 人/km²、2268 人/km²、2835 人/km²和 3402 人/km²。自 1751 年至 1841 年黄河泛滥之前的 90 年间, 目前没有查到人口数据。考虑到清文化层是从 1642 年黄泛后至 1841 年黄泛前形成的, 因此本文将清朝初期至 1841 年间的人口密度数据按照历时长短进行加权计算得到清文化层对应的人口密度, 为 2616 人/km²。

从 3 个钻孔各个文化层 \overline{PLI} 及其对应的人口密度关系图 (图 7) 可见, 金明钻孔文化层 \overline{PLI} 与人口密度之间呈极显著正相关 ($P < 0.01$, $r = 0.9595$); 师专钻孔文化层 \overline{PLI} 与人口密度之间相关性不显著 ($P > 0.05$, $r = 0.5288$), 但如果去掉明晚期文化层, 则呈显著正相关 ($P < 0.05$, $r = 0.8277$); 医专钻孔文化层 \overline{PLI} 与人口密度之间不存在明显的正相关关系, 其原因可能与该钻孔特殊的地理位置有关。医专钻孔长期位于各朝代行政中心区域 (唐汴州城宣武军节度使衙署, 后梁、后晋、后汉、后周、北宋、金的皇宫, 明

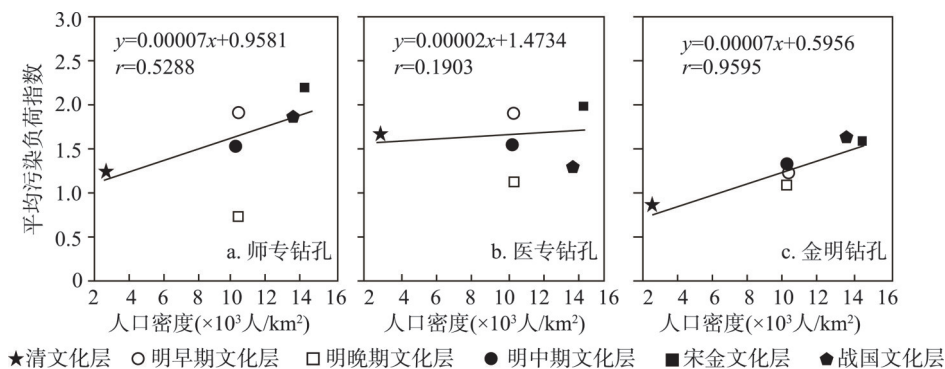


图7 各钻孔文化层重金属污染与人口密度的关系

Fig. 7 The linear correlation between \overline{PLI} and population density of cultural layers

周王府)^[10], 环境优美、人口密度相对较小, 文化层重金属积累差别不太大, 故而 \overline{PLI} 与人口密度之间的正相关关系不显著。但从总体上看, 不同朝代文化层 \overline{PLI} 与人口密度之间存在一定的正相关关系, 表明文化层重金属污染与人类活动强度有关。

4.3 明早、中、晚期文化层重金属污染差别原因分析

各钻孔明早、中、晚期文化层的 \overline{PLI} 都呈逐渐减小趋势 (图 5、图 6), 这可能与明朝开封城复兴和频繁的黄河泛滥有关。明洪武十一年 (1378 年), 朱元璋第五子朱橚被封为周王, 在宋金皇宫的基础上修建规模宏大的周王府, 促进了商业和手工业发展, 使得当时的开封城“满城街市, 不可计数, 势若两京”。城市经济快速发展, 人口急剧增加, 重金属排放亦随之增加, 导致明早期文化层重金属污染加剧。但是, 明朝中后期, 黄河濒临开封, 泛滥频仍, 使一度繁荣的开封城再次走向萧条。在明朝 276 年间, 共有 4 次黄泛洪水灌入开封内城, 对城市造成了巨大破坏。《河南通志》记载: 洪武二十年 (1387 年) “河溢开封城, 自安远门入, 淹没官民廨宇甚多。城内入釜底, 中原财赋聚集之地一扫而尽, 非常之异变也。”《汴京遗迹志》记载: 明建文元年 (1399 年) “水从封丘门流入里城, 官廨民庐淹没倾圯, 而城内之水久积不涸。”《明史·河渠志》记载: 天顺五年 (1461 年) “城中水丈余, 坏官民舍过半。”崇祯十五年 (1642 年) 的黄河泛滥最为严重, 使开封城遭到灭顶之灾。《汴围湿襟录》记载: “举目汪洋, 抬头触浪。……宫殿、衙门、民舍、高楼略露屋脊。……除少数丁壮生存下来外, 数十万居民, 绝大部分尽葬鱼腹。”除此之外, 还于 1397 年、1404 年、1410 年、1414 年、1455 年、1478 年、1482 年、1615 年和 1641 年等年份发生了黄泛洪水围开封城事件^[11]。明朝期间多次黄河泛滥使开封城内房倒屋塌、淤积严重、积水难排, 城市四周沙丘遍布、荒凉破败, 工商业萧条, 人口大幅度下降, 从而导致中、晚期文化层重金属污染程度逐渐下降。

5 结论

(1) 现今开封城下存在战国、宋金、明早期、明中期、明晚期和清代等 6 个朝代的文化层。

(2) 城区钻孔 (师专和医专钻孔) 岩芯的重金属平均富集系数大于郊区钻孔 (金明钻孔), 且师专钻孔 (2.04, 中富集) > 医专钻孔 (1.57, 轻富集) > 金明钻孔 (1.05, 轻富集)。文化层中的大部分重金属含量高于其上部和下部的黄泛地层, 富集明显。富集元素主要是 Hg、Cu、Zn、Pb、Cd 和 As, 其中以 Hg 富集最为明显, 城区钻孔明早期以前文化层的 Hg 达到强富集至极强富集水平, 而 Cr、Co 和 Ni 富集不明显。

(3) 宋金文化层重金属污染最为严重, 其他依次是明早期、战国、明中期、清和明晚期文化层。除金明钻孔的清文化层和师专钻孔的明晚期文化层没有发生污染外, 其他文化层都发生了轻度至中度污染, 中度污染出现在师专和医专钻孔的宋金文化层。城区钻孔各文化层平均污染程度大于郊区钻孔。不同钻孔各朝代文化层的主要污染重金属存在一定差别, 城区钻孔的最主要污染重金属是 Hg, 其次是 Cu、Pb 和 Zn; 郊区钻孔的主要污染重金属是 Cd、Cr、Hg 和 Pb。文化层中的 Hg 与历史时期人们对朱砂的广泛使用有关。

(4) 不同朝代文化层重金属积累和污染程度的差别主要受历史时期人类活动强度 (如人口密度) 影响, 明早、中、晚期文化层的污染程度逐渐减弱还与明朝开封城复兴与频繁的黄河泛滥密切相关。

(5) 本文仅以不甚完整的人口密度数据讨论了不同朝代人类活动与文化层重金属污染之间的关系, 研究结论只是初步的。实质上影响文化层重金属积累和污染的因素还有很多, 今后应进一步收集资料, 开展不同朝代各钻孔岩芯点位的土地利用方式与文化层

重金属积累和污染关系研究。

参考文献(References)

- [1] Hong S, Candelone J, Patterson C C. History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval Times recorded in Greenland ice. *Science*, 1996, 272(5259): 246-249.
- [2] Leyden B W, Brenner M, Dahlin B H. Cultural and climatic history of Coba', a lowland Maya City in Quintana Roo, Mexico. *Quaternary Research*, 1998, 49(49): 111-122.
- [3] Alexandrovskaya E I, Alexandrovskiy A L. History of the cultural layer in Moscow and accumulation of anthropogenic substances in it. *Catena*, 2000, 41(1-3): 249-259.
- [4] Wu Li, Wang Xinyuan, Mo Duowen, et al. Elemental geochemistry of the Lingjiatan site in Hanshan east Chaohu Basin. *Journal of Stratigraphy*, 2015, 39(4): 443-453. [吴立, 王心源, 莫多闻, 等. 巢湖东部含山凌家滩遗址地层元素地球化学特征研究. *地层学杂志*, 2015, 39(4): 443-453.]
- [5] Yang Fenggen, Zhang Ganlin, Gong Zitong, et al. Distribution of heavy metals in cultural layers of urban soils in Nanjing. *Quaternary Sciences*, 2004, 24(2): 203-212. [杨凤根, 张甘霖, 龚子同, 等. 南京市历史文化层中土壤重金属元素的分布规律初探. *第四纪研究*, 2004, 24(2): 203-212.]
- [6] Wilson C A, Davidson D A, Cresser M S. Multi-element soil analysis: An assessment of its potential as an aid to archaeological interpretation. *Journal of Archaeological Science*, 2008, 35(2): 412-424.
- [7] Tian Xiaosi, Zhu Cheng, Shui Tao, et al. An evaluation of heavy metal pollution within historic cultural strata at Liangwangcheng site in the north of Jiangsu Province. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(5): 1253-1258. [田晓四, 朱诚, 水涛, 等. 苏北梁王城遗址文化层重金属污染评价. *土壤通报*, 2013, 44(5): 1253-1258.]
- [8] Wu Kening, Wang Wenjing, Zha Lisi, et al. Review of paleosol and paleoenvironment in ancient cultural sites. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6): 1169-1182. [吴克宁, 王文静, 查理思, 等. 文化遗址区古土壤特性及古环境研究进展. *土壤学报*, 2014, 51(6): 1169-1182.]
- [9] Shu Qiang, Zhao Zhijun, Chen Ye, et al. Palaeoenvironmental significance of geochemistry elements and grain size of DS core sediments in Xinghua, Jiangsu Province. *Scientia Geographica Sinica*, 2009, 29(6): 923-928. [舒强, 赵志军, 陈晔, 等. 江苏兴化DS浅孔沉积物地球化学元素与粒度所揭示的古环境意义. *地理科学*, 2009, 29(6): 923-928.]
- [10] Liu Chunying. *Uncovering Ancient Cities Built in Different Dynasties under Kaifeng City*. Beijing: Science Press, 2009. [刘春迎. 揭秘开封城下城. 北京: 科学出版社, 2009.]
- [11] Ma Jianhua, Gu Lei, Wu Pengfei, et al. Flood Records in Alluvial Stratum by the Yellow River and Its Disaster Inversion in Kaifeng City. Beijing: Science Press, 2016. [马建华, 谷蕾, 吴朋飞, 等. 开封古城黄泛地层洪水记录及洪灾度反演. 北京: 科学出版社. 2016.]
- [12] Li Xuemei. Repeated flooding of Yellow River and the uncovering ancient cities built in different dynasties under Kaifeng City. *Chinese National Geography*, 2002(8): 36-47. [李雪梅. 黄河去复来, 开封“城摞城”. *中国国家地理*, 2002(8): 36-47.]
- [13] Ma Jianhua, Lu Jing, Gu Lei, et al. Black carbon as an indicator for dividing sedimentary cycle from the Yellow River flood sediments in Kaifeng. *Acta Geographica Sinica*, 2015, 70(5): 730-738. [马建华, 陆静, 谷蕾, 等. 黑碳在开封古城黄泛地层沉积旋回划分中的指示意义. *地理学报*, 2015, 70(5): 730-738.]
- [14] Liu Dexin, Ma Jianhua, Gu Lei, et al. The middle and late Holocene pollen record from the Yellow River flooding sedimentary sequence in the western suburbs of Kaifeng City, China. *Acta Geographica Sinica*, 2016, 71(5): 852-863. [刘德新, 马建华, 谷蕾, 等. 全新世中后期开封西郊黄泛沉积序列的孢粉记录. *地理学报*, 2016, 71(5): 852-863.]
- [15] Liu Dexin, Ma Jianhua, Xu Qinghai, et al. A study of the Chong Zhen drought event from pollen records in the western suburbs of Kaifeng City, China. *Geographical Research*, 2015, 34(11): 2133-2143. [刘德新, 马建华, 许清海, 等. 开封市西郊地层“崇祯大旱”事件的孢粉记录. *地理研究*, 2015, 34(11): 2133-2143.]
- [16] Loska K, Wiechula D, Barska B, et al. Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, 12(2): 187-192.
- [17] Bourennane H, Douay F, Sterckeman T, et al. Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from northern France using enrichment factors. *Geoderma*, 2010, 157(3-4): 165-174.
- [18] Cheng H G, Hao F H, Ouyang W, et al. Vertical distribution of rare earth elements in a wetland soil core from the Sanjiang Plain in China. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(7): 731-738.
- [19] Khalil A, Hanich L, Bannari A, et al. Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models.

- Journal of Geochemical Exploration, 2013, 125(3): 117-129.
- [20] Reimann C, de Caritat P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1-3): 91-107.
- [21] Odewande A A, Abimbola A F. Contamination indices and heavy metal concentrations in urban soil of Ibadan metropolis, southwestern Nigeria. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, 30(3): 243-254.
- [22] Lu X W, Wang L J, Lei K, et al. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in streetdust of Baoji, NW China. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3): 1058-1062.
- [23] Atiemo M S, Ofosu G F, Kuranchiemensah H, et al. Contamination assessment of heavy metals in road dust from selected roads in Accra, Ghana. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, 2011, 3(5): 473-480.
- [24] Jin Lu, Chu Fengyou, Zhao Jianru, et al. An evaluation on heavy metal contamination in the surface sediments of northwestern part of South China Sea. *Journal of Marine Sciences*, 2011, 29(2): 24-34. [金路, 初凤友, 赵建如, 等. 南海西北部浅海沉积物重金属污染的综合评价. *海洋学研究*, 2011, 29(2): 24-34.]
- [25] Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, et al. Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1980, 33(1-4): 566-575.
- [26] Addo M A, Darko E O, Gordon C, et al. Heavy metal concentrations in road deposited dust at Ketu-South District, Ghana. *International Journal of Science and Technology*, 2012, 2(1): 28-39.
- [27] Chen Yanfang, Ma Jianhua, Dong Yunwu, et al. Background values of As and Hg in surface dusts in the vicinity of Kaifeng City and their application. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 3052-3059. [陈彦芳, 马建华, 董运武, 等. 开封周边地区地表灰尘砷、汞背景值及其应用. *环境科学*, 2014, 35(8): 3052-3059.]
- [28] Liu D X, Ma J H, Sun Y L, et al. Spatial distribution of soil magnetic susceptibility and correlation with heavy metal pollution in Kaifeng City, China. *Catena*, 2016, 139: 53-60.
- [29] Ong M C, Menier D, Shazili N A M, et al. Geochemical characteristics of heavy metals concentration in sediments of Quiberon Bay waters, South Brittany, France. *Oriental Journal of Chemistry*, 2013, 29(1): 39-45.
- [30] Likuku A S, Mmolawa K B, Gaboutloeloe G K. Assessment of heavy metal enrichment and degree of contamination around the copper-nickel mine in the Selebi Phikwe Region, eastern Botswana. *Environment and Ecology Research*, 2013, 1(2): 32-40.
- [31] Li Hequn. History documents about double palace cities of Dongjing City in Song Dynasty. *Cultural Relics of Central China*, 1996(3): 158-163. [李合群. 北宋东京皇宮二城考略. *中原文物*, 1996(3): 158-163.]
- [32] Qiu Gang. Analysis of the loyal street ruins of Dongjing City in Song Dynasty. *Academic Journal of Zhongzhou*, 1999 (6): 155-157. [丘刚. 北宋东京城御街遗址探析. *中州学刊*, 1999(6): 155-157.]
- [33] Archaeological Team of Kaifeng. Exploration and excavation of the Forbidden City in Zhouwang Palace in Ming Dynasty. *Cultural Relics*, 1999(12): 66-73. [开封宋城考古队. 明周王府紫禁城的初步勘探与发掘. *文物*, 1999(12): 66-73.]
- [34] Cultural Relic Team of Kaifeng. Exploration and excavation of the Zhouwang Palace ruins in Ming Dynasty in Kaifeng, Henan. *Cultural Relics*, 2005(9): 47-58. [开封市文物工作队. 河南开封明周王府遗址的初步勘探与试掘. *文物*, 2005 (9): 47-58.]
- [35] Archaeological Team of Kaifeng. Exploration and excavation of the outer wall of Dongjing City in Song Dynasty. *Cultural Relics*, 1992(12): 52-61. [开封宋城考古队. 北宋东京外城的初步勘探与试掘. *文物*, 1992(12): 52-61.]
- [36] Kluge B, Wessolek G. Heavy metal pattern and solute concentration in soils along the oldest highway of the world: The AVUS Autobahn. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(11): 6469-6481.
- [37] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 387-397.
- [38] Chen Yi'nan, Ma Jianhua. Assessment of pollution and health risks of heavy metals in surface dusts from driving-schools in a city of Henan, China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(8): 3017-3026. [陈轶楠, 马建华. 河南省某市驾校地表灰尘重金属污染及健康风险评价. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 3017-3026.]
- [39] Zhou Baozhu, Xu Boyong. Ancient Capital of Kaifeng. Kaifeng: Henan University Press, 2011. [周宝珠, 徐伯勇. 古都开封. 开封: 河南大学出版社, 2011.]
- [40] Zhao Jiazhen. Ethnic and Religious Records of Kaifeng City. Hong Kong: Tianma Press, 2000. [赵家珍. 开封民族宗教志. 开封: 香港天马出版社, 2000.]
- [41] Parnell J J, Terry R E, Nelson Z. Soil chemical analysis applied as an interpretive tool for ancient human activities in Piedras Negras, Guatemala. *Journal of Archaeological Science*, 2002, 29(4): 379-404.
- [42] Gao Y, Shi Z, Zong Q, et al. Direct determination of mercury in cosmetic samples by isotope dilution inductively

coupled plasma mass spectrometry after dissolution with formic acid. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 812: 6-11.

- [43] Mcrill C, Boyer L V, Flood T J, et al. Mercury toxicity due to use of a cosmetic cream. *Journal of Occupational & Environmental Medicine*, 2000, 42(1): 4-7.
- [44] Compilation Committee of Kaifeng County Annals. *Kaifeng County Annals*. Zhengzhou: Zhongzhou Classics Press. 1992. [开封县志编纂委员会. 开封县志. 郑州: 中州古籍出版社, 1992.]
- [45] Compilation Committee of Local Chronicles of Kaifeng. *Kaifeng City Annals*. Zhengzhou: Zhongzhou Classics Press. 1995. [开封市地方志编纂委员会. 开封市志. 郑州: 中州古籍出版社. 1995.]

Heavy metal enrichment and pollution of historical cultural layers in Kaifeng City, Henan Province

CHEN Yanfang¹, MA Jianhua^{1,2}, LIU Dexin¹, GU Lei¹

(1. Institute of Natural Resources and Environment, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China;

2. Collaborative Innovation Center on Yellow River Civilization of Henan Province & Key Research Institute of Yellow River Civilization and Sustainable Development, Henan University, Kaifeng 475001, Henan, China)

Abstract: Several dynasty palaces in Kaifeng City were buried by flood sediments of the Yellow River, forming the unique spectacle of city overlapping city, which were taken as excellent and rare samples to assess heavy metal enrichment and pollution of historical cultural layers. Three sedimentary cores with a length of 25 m were drilled in April, 2012, of which two were located in the urban area of Kaifeng City (ZKsz and ZKyz), and the other one was located in the western suburbs of the city (ZKjm). Each core was split into 10 cm intervals mostly, for a total of 657 soil samples. Concentrations of Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr and Co in samples were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), while Hg and As were analyzed with Atomic Fluorescence Spectrometer (AFS). The dating frameworks of all the cultural layers in different dynasties were established according to AMS¹⁴C dates, archaeological explorations and historical documents. The results showed that six cultural layers were found in all the three sedimentary cores, including the Warring States, Song-Jin Dynasty, early Ming Dynasty, mid-Ming Dynasty, late Ming Dynasty and Qing Dynasty. Enrichment factors (EF) were calculated to assess the enrichment of heavy metals in cultural layers. Enrichment of most heavy metals occurred in the cultural layers, and Hg contributed to the highest enrichment level. Enrichment levels of Hg in the cultural layers of the two urban cores (ZKsz and ZKyz) before the early Ming Dynasty were from significant to extremely high. Pollution load index (PLI) was used to identify pollution levels of heavy metals in cultural layers. Most cultural layers showed slight to moderate pollution, while Song-Jin cultural layers of the two urban cores were considered as moderate pollution. Mercury was the main pollutant of the two urban cores while Cu, Pb and Zn had minor effects on the pollution, due to the wide use of cinnabar with high Hg contents in the history. As for the cultural layers of ZKjm core, Cd, Cr, Hg and Pb made more contributions to the pollution. The results also showed the positive linear relationships between metal PLI of cultural layers and their corresponding population densities. The decreasing PLI values from the early Ming to late Ming Dynasty were influenced probably by the frequent floods of the Yellow River.

Keywords: Kaifeng City; cultural layer; heavy metal; enrichment factor; pollution assessment