

天津地区土壤中若干金属元素间的相关性*

戴昭华 黄衍初

(中国科学院环境化学研究所)

土壤中的元素主要来源于成土母质^[1],但在风化成土过程中,元素的迁移与富集能力各不相同。为了寻求土壤中元素间的内在联系,判断元素的含量和分布状况,元素间的相关分析法是良好的方法之一。例如, Ure 等^[2]测定了苏格兰不同母质的土壤中多种微量元素含量,并讨论了各元素间的相互关系。Pilote 等^[3]用相关性分析法对河口地区沉积物中元素含量进行判断,浅见辉男等^[4]用元素相关性描述了沉积物中元素分布,梁伟^[5]用元素相关性对土壤背景值进行判断等。本文根据天津地区土壤表土中16个元素之间的相关系数,探讨元素的地球化学性质对元素间的相关性的影响。

一、样品的采集及测定方法

天津地区位于华北平原东部,北接燕山,东临渤海。全区为第四纪沉积物所覆盖。土壤主要由冲积物、洪积物和湖沼沉积物等母质发育,并有滨海相沉积物和少数石灰岩、砂岩、花岗岩等母质发育的土壤。主要土类为潮土,盐化潮土和褐土等。该区基本上为偏碱性土壤,地下水位较高,这是影响土壤元素迁移和富集的重要因素。

根据土壤母质、土壤类型以及尽可能远离污染源的原则,采集了发育于冲积物、洪积物和湖沼沉积物母质的潮土67个,沼泽化潮土5个,盐化程度不同的盐化潮土19个;发育于花岗岩、石灰岩、砂岩以及第三纪红色粘土母质的褐土(包括淋溶褐土)10个;还在潮间带采了2个样品,共采103个样品。

土壤样品中的Co、Ni、Li、Cd、Mn、Cu、Cr、Pb等元素用原子吸收法测定;Fe、Zn、Sr、Zr、Ti和Ca用X射线荧光光谱法测定;As用银盐比色法测定;Hg用冷蒸气原子吸收法测定。

二、结 果

天津地区表土中16个元素间的相关系数列表1。由表1可以看出,天津地区表土中元素间相关系数差异很大。如取 α 为0.01,则元素间相关系数的临界值为0.254。为便于讨论,将相关系数按绝对值划分为四个区间:即相关性显著($|R| \geq 0.75$),相关性较好($0.50 \leq |R| < 0.75$),有一定相关性($0.25 \leq |R| < 0.50$),没有相关性($|R| < 0.25$)。根据此划分,可以得到14个元素对具有显著性相关。48个元素对有较好相关性,其中18个元素对为负相关。18个元素对有一定相关性,其中4个元素对为负相关。40个元素对没有相关性。

* 本文根据天津地区土壤背景值协作组的资料写成。感谢南京土壤所唐涌六,杨国治、杨学义等同志对本文提出宝贵的指导和修改意见。

表 1 表土中 16 个元素间的相关系数

Table 1 Correlation coefficients for each pair of elements in surface soil

	Zn	Sr	Zr	Fe	Ti	Ca	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Li	As	Hg	Mn	Cu
Zn		-0.426	-0.593	0.888	0.694	0.121	0.606	0.153	0.733	0.794	0.682	0.795	0.512	0.018	0.629	0.750
Sr			0.493	-0.575	-0.583	0.145	-0.501	0.051	-0.542	-0.594	-0.512	-0.704	-0.527	0.139	-0.247	-0.296
Zr				-0.744	-0.598	-0.255	-0.523	-0.115	-0.718	-0.715	-0.626	-0.717	-0.505	0.171	-0.452	-0.548
Fe					0.848	0.214	0.630	0.052	0.862	0.874	0.784	0.837	0.563	-0.044	0.554	0.684
Ti						0.238	0.564	-0.060	0.800	0.775	0.630	0.522	0.483	0.055	0.185	0.517
Ca							0.201	-0.084	0.259	0.220	-0.003	0.114	0.411	0.139	0.299	0.211
Pb								-0.030	0.500	0.661	0.447	0.640	0.559	0.146	0.399	0.484
Cd									0.029	-0.054	-0.017	0.039	-0.055	-0.053	0.028	0.073
Co										0.827	0.717	0.736	0.442	-0.117	0.460	0.576
Ni											0.778	0.789	0.579	-0.068	0.579	0.698
Cr												0.677	0.350	-0.079	0.368	0.554
Li													0.561	-0.029	0.563	0.693
As														0.099	0.456	0.484
Hg															-0.068	-0.042
Mn																0.744
Cu																

+, -, 0.25 ≤ |R| < 0.50; ++, --, 0.50 ≤ |R| < 0.75; +++, ---, |R| ≥ 0.75.

三、讨 论

(一) 元素的地球化学性质对元素间相关性的影响 各种元素的地球化学性质不同,即使在地球化学中属同类元素,它们的化学性质也不完全相同。因此,在风化和成土过程中,元素会产生分异现象。地球化学性质相近的元素,有相近的富集与迁移规律,因此在土壤中可能表现出有较好的相关性。一般来说,元素之间的性质差异较大的,元素间相关性不明显,迁移与富集规律也不同。还有一些元素,虽然不属同类元素,但在地质体中常以不同矿物相互共生,或发生置换而成为有相关性。

(二) 铁族元素间的相关性 天津地区表土中 Fe、Co、Ni、Ti、Cr、Mn 属于铁族元素^[2],除 Ti 与 Mn 之间没有相关性外,其余各元素间都有相关性。其中有 8 个元素对有显著性相关,如图 1 所示 Co 与 Ni 之间的相关性即为一例;四个元素对为较好相关性;两个元素对有一定相关性。Fe、Co、Ni 三个元素,三者的离子半径和电负性等都十分接近,在地质作用过程中,它们有相似的迁移与富集规律。因此在土壤中表现出三者之间有显著性相关是完全合理的。虽然 Ti 在地质体中有相当一部分是以稳定的氧化物形式存在,但是还有一部分 Ti 在铁镁硅酸盐矿物晶格中占去 Fe 的位置。另外,在表生作用下,当 Fe 以氢氧化物胶体状态搬运时,对 Ti 有较强的吸附能力,所以,在天津地区表土中 Fe 和 Ti 之间有显著性相关,如图 2 所示。由于 Fe、Co、Ni 三者性质相近而共生,因此,Co、Ni 和 Ti 之间也可以有显著性相关。

Cr 的性质接近于 Fe、Co、Ni,如 Cr^{3+} 的离子半径为 $0.63 \text{ \AA}$,而 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的离子半径分别为 0.64 、 0.63 、 $0.62 \text{ \AA}$,它们的电负性分别为 1.6 、 1.7 、 1.7 、 1.8 ,因而它们在地质作用过程中有较相似的运动规律。反映在天津地区表土中,Cr 与 Fe、Co、Ni 三个元素间相关系数分别为 0.78 、 0.72 、 0.78 。Cr 与 Ti 之间的性质相对来说,差异大些,Cr 与 Ti 之间的相关系数也就小些,其相关系数为 0.63 。

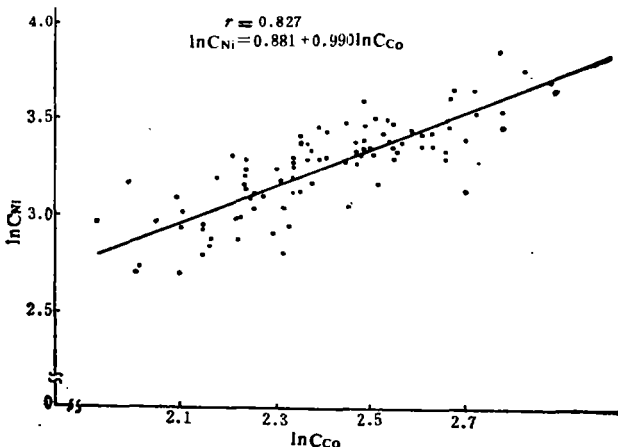


图 1 Co-Ni 间相关曲线

Fig. 1 Correlation between Co and Ni

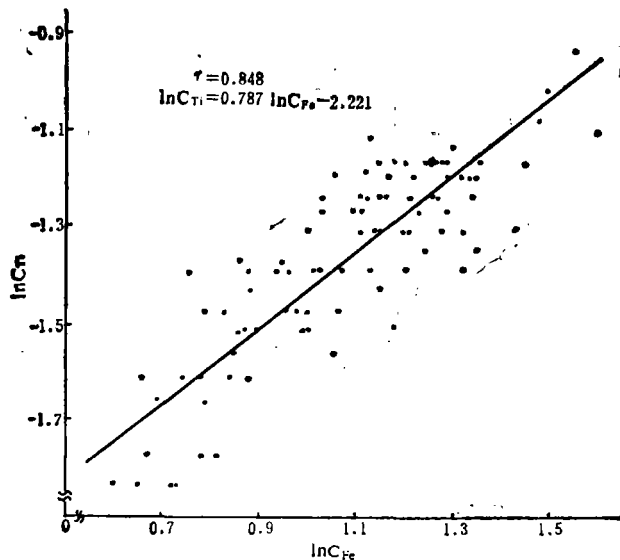


图 2 Fe-Ti 间相关曲线

Fig. 2 Correlation between Fe and Ti

Mn 和其它铁族元素的性质差异较大, 而且它的迁移与富集规律也不同。在表生作用下, Mn 常可以成为带负电性的氧化物胶体, 这种胶体在迁移与富集过程中, 常吸附 Zn、Cu、Co、Ni、Pb、Hg 等多种微量元素。因此, Mn 和其他铁族元素间相关性极差, 而 Mn 和 Cu、Pb、Zn、Co、Ni 等有一定的联系。

(三) 亲硫元素间的相关性 16 个元素中属亲硫元素有 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg, 它们的共性是常以硫化物存在于地质体中。虽然它们同属一类元素, 但它们的化学性质除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的电负性相同及 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径接近外, 其它的都有较明显的差别。另外, 在表生作用下, 由于它们的活泼性不同 ($Hg > Cd > Pb > Cu > Zn$), 它们的迁移能力也不同, 在成土过程中产生分异现象, 从而使得它们之间的相关性一般较差, 尤其是较活泼的元素 Hg 和 Cd 与其它元素间相关性更差。此外, 在土壤富含有机质的情况下, 有机物对汞有较强的络合作用, 常在表土中富集汞, 这也是汞和其它元素间不相关的重要原因之一。

(四) 稀有元素 Zr 与其它元素间负相关的原因 从表 1 可以看出, Zr 和大多数元素之间都呈负相关性, 而且与很多元素之间有较高的负相关系数, 这可能是由于 Zr 在地质体中常以抗风化的硅酸盐和氧化物形式存在之缘故。岩石在风化成土过程中, 抗风化的矿物元素残留在原地或在近处富集, 而易风化的矿物元素却在外界条件控制下, 不断迁移和富集, 并随着风化程度而加深, 矿物元素的迁移距离变远。这样就形成了易风化元素和抗风化元素之间分离, 在地质体中表现为负相关。元素的迁移能力越大, 则和 Zr 的负相关性也就越显著。

(五) 其它因素对元素间相关性的影响 虽然某些元素不属同类元素, 但由于它们的某些化学性质相似, 在一定的地质条件下, 显示有一定的相关性。如铁族元素中的 Fe、Co、Ni 与亲硫元素特别是 Zn 和 Cu 在地质体中常以硫化物形式共存, 因此, 表现有一

定的相关性,又如, Zn^{2+} 可置换矿物晶格中的部分 Fe^{2+} , 因此, Zn 的浓度随着 Fe 的浓度增加而增加, 使 Fe 和 Zn 之间产生一定的联系。还有某些元素在一定的条件下会影响另一些元素的迁移, 如 Fe 在沉积作用过程中, 当 $\text{pH} > 3$ 时, 它可以氢氧化物胶体形式存在, 这种胶体在迁移与富集过程中, 常吸附 Li 、 Ti 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 As 、 Zn 和 Pb 等元素, 随着 Fe 的累积这些元素大量富集, 使得 Fe 有可能与这些元素之间有一定的相关性或有较好的相关性。

四、结 论

由元素间相关性分析, 说明天津地区土壤中元素间相关性程度与元素地球化学性质密切相关。性质相近的元素在地质体内共生或以类质同象替换而共存, 而且它们的迁移与富集规律相似, 使得它们之间有很好的相关性。元素的地球化学性质差异较大的, 则元素间可能没有相关性。元素的地球化学性质显著不同的, 它们的迁移与富集规律基本相反, 则元素间可能会出现负相关性。在成土过程中物理化学条件, 土壤有机质等都对元素的迁移和富集有影响, 对元素间的相关性也同样有一定的影响。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编, 1980: 中国土壤。科学出版社。
- [2] 南京大学地质系编, 1979: 地球化学。科学出版社。
- [3] 梁伟, 1980: 土壤本底值的可靠性判断——元素相关分析法。环境质量, 第2期, 21页。
- [4] 浅見輝男, 三瓶英敏, 1979: 霞ヶ浦および流入河川底質の重金属分布(第2报)。日本土壤肥科学雑誌, 50(2), 143—147。
- [5] Pilotte, J. O. et al, 1978: Detection of heavy metal pollution in estuarine sediments. Water, Air, & Soil Pollution, 9(3): 363—368。
- [6] Ure, A. M. et al, 1979: The total trace element content of some scottish soils by spark source mass spectrometry. Geoderma, 22(1): 1—23。

CORRELATION BETWEEN ELEMENTS IN SOILS OF TIANJIN AREA

Dai Zhaohua and Huang Yanchu

(Institute of Environmental Chemistry, Academia Sinica)

Summary

The correlation between elements in soils of Tianjin area was studied based on the analytical data of soil samples collected from this area including fluvo-aquic soil, salinized fluvo-aquic soil, boggy fluvo-aquic soil derived from alluvial deposits, lacustrine deposits and diluvial deposits, and cinnamon soils derived from granite, limestone, sandstone etc. The contents of Co, Ni, Li, Cd, Cu Cr and Pb were determined by AAS, those of Fe, Zn, Sr, Zr, Ti and Ca by XRF; that of As by Ag-DDTC spectrophotometry and that of Hg by cold vapour atomic absorption method.

Correlation coefficients were calculated by the aid of statistical method with natural logarithm of analytical data. Critical value of correlation coefficient was 0.254, which was calculated by the correlation detection method ($\alpha=0.01$, $n=103$). According to the data obtained, the correlation coefficients are divided into four levels i.e, significantly correlated ($|R|\geq 0.75$), better correlated ($0.75>|R|\geq 0.50$), correlated ($0.50>|R|\geq 0.25$), and incorrelated ($|R|<0.25$). The degree of correlation of elements is related to their geochemical characteristics. It is found that there is a positive correlation between the elements, if their geochemical characteristics are similar; while there is a negative correlation between them, if they are different in geochemical characteristics with different directions of their translocation and accumulation. In addition, in the soil forming process the organic matter, chemical and physical conditions, etc. can affect the translocation, accumulation and degree of correlation of elements in soil.