

重庆紫色母岩及土壤As、Hg环境地球化学基线研究*

李艳¹ 张薇薇² 程永毅¹ 李忠意¹ 谢德体^{1†}

(1 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

(2 重庆市合川区农业技术推广站, 重庆 401519)

摘要 为了掌握紫色土类中As和Hg在不同发育阶段土壤中元素含量的理论值(基线值), 在重庆市合川区系统采集侏罗系沙溪庙组(J_{2s})紫色母岩及其不同发育程度的各土种样品, 利用土壤“钛值”法测定和验证土壤发育程度; 通过对土壤全量As、Hg的测定, 采用标准化方法, 建立紫色土类中灰棕紫泥土属As、Hg的环境地球化学基线模型。结果表明: 侏罗系沙溪庙组(J_{2s})紫色母岩发育的土壤As、Hg的环境地球化学基线均表现为随土壤发育加深而轻度累积, As基线值大小顺序为母岩 < 石骨子土 < 半沙半泥土 < 大眼泥 < 紫黄泥, 而Hg的基线值大小顺序为母岩 < 石骨子土 < 半沙半泥土 < 紫黄泥 < 大眼泥; Hg在土壤发育过程中的富集程度约大于As; 深度发育土中As和Hg的化学基线值分别为5.94 mg kg⁻¹、29.0 μg kg⁻¹, 可作为重庆地区中性紫色土亚类、灰棕紫泥土属土壤污染评价的参考。

关键词 母岩; 紫色土; As; Hg; 环境地球化学基线

中图分类号 X142 **文献标识码** A

地球化学背景值指在不受或很少受人类活动影响的情况下, 自然物质的化学组成或元素的原始浓度^[1-2]; 而环境地球化学基线则是指在特定环境条件下, 地球表层化学物质(元素)浓度的自然变化规律^[3-5]。相对于背景值, 元素的地球化学基线值与土壤的自然发育过程相联系, 能够一定程度体现出人为或自然带来的环境扰动。因而, 地球化学基线作为对比和判别自然或人为活动造成的环境扰动的标准, 对评价人类开发前后化学物质浓度的变化及环境的演变有重要意义^[6]。

近年来, 众多研究者引入地球化学基线对土壤重金属进行研究, Glennon等^[7]将城区表层土壤与农村土壤重金属化学基线进行对比分析, 指出人类活动对土壤中重金属含量变化有极大影响。Efstratios等^[8]采用地球化学基线研究了成土母岩风化前后, 不同种类矿物中Ni和Cr的含量变化。赵新儒等^[9]采用标准化方法对伊犁河流域黑钙土、栗钙土、灰钙土和盐碱土中重金属环境地球化学基

线进行了研究, 并采用基线因子污染指数评价法对流域土壤重金属进行了污染评价。从已取得的大量研究成果来看, 目前国内外针对土壤重金属元素化学基线的研究均是基于表层土壤, 忽略了土壤与成土母岩的关系。成土母岩的化学成分与物理特性不仅影响土壤的性状, 也影响土壤中元素的含量。同时, 土壤的成土过程和发育过程也改变着土壤中的元素含量, 通过对岩石土壤的系统研究, 可进一步确定土壤中重金属的来源及自然演化过程。

As和Hg均是毒性很强的元素, 具有致畸、致突变和致癌的作用。土壤中的As和Hg最初主要来源于成土母岩^[10], 其次, 大气沉降、冶金工业、肥料及农药的不合理使用等均会导致土壤中As和Hg含量的增加^[11], 随着工农业生产的发展, 土壤中金属元素的含量有增无减。紫色土类(*Purplidic Cambosols*)成土时间较短, 土壤理化性质与母质关系较为密切, 因此, 本文拟以中性紫色土亚类为研究对象, 根据土壤发生学分类, 系统采集重

* 国家自然科学基金项目(41671291)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.41671291)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xdt@swu.edu.cn

作者简介: 李艳(1993—), 女, 云南曲靖人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学及矿物研究。E-mail: 1353380592@qq.com

收稿日期: 2017-02-17; 收到修改稿日期: 2017-04-15; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2017-05-04

庆市合川区侏罗系沙溪庙组 (J_2s) 母岩及其不同发育程度的各土种样品, 结合土壤“钛值”与土壤风化发育规律的关系, 采用标准化方法, 建立中性紫色土中As和Hg的环境地球化学基线, 探讨土壤中重金属元素的自然演化规律, 改变仅以背景值衡量某一元素在某地区是否超标的局限, 以期建立更为科学、客观的土壤重金属环境污染评价体系。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

合川区地处 $105^{\circ}58'37'' \sim 106^{\circ}40'37''E$ 、 $29^{\circ}51'02'' \sim 30^{\circ}22'24''N$, 海拔175~1407 m, 位于川中丘陵和川东平行岭谷的交接地带, 向斜轴部。其特征是东南边缘的华蓥山一带为平行岭谷区, 局部谷地分布在三江沿岸, 呈东北西南向平行排列。地质构造平缓, 岩层倾角小, 岩性简单, 地表绝大

部分为上沙溪庙组, 约占全区幅员面积的71%, 该区土壤以沙溪庙组母质发育形成的灰棕紫泥土和灰棕紫泥水稻土为主, 该土壤富含钙质, 呈微碱性, 化学性质好, 肥力高, 是合川区发展农业的主要土壤。

1.2 样品采集与分析

在合川区中生代侏罗系沙溪庙组 (J_2s) 紫色母岩的新鲜断面上采集不同岩性和不同颜色的母岩样品, 每种样本数不少于13个。样品敲碎后用瓷(或玛瑙)乳钵磨细过1 mm、0.25 mm尼龙筛备用。在采集紫色母岩样品的同时, 按沙溪庙组土壤的发育过程和程度, 分别采集石骨子土、半沙半泥土、大眼泥、紫黄泥; 采集地点选择受人为干扰较少的耕作区, 包括水稻土区、旱地土区及山体不同部位的土区。在每个样点区内用“蛇”形法对0~30 cm表层土壤进行多点采集, 总量不少于1kg, 用“四分法”制成混合样。样品采集情况见表1。

表1 土壤样品基本情况

Table 1 Basic information of the soil samples

名称 Type	采样地点(镇) Sampling point (town)	利用方式 Land use	样品数 Number of sample
砂岩 ^①		—	19
泥岩 ^②		—	14
石骨子土 ^③	云门、太和、肖家、龙市、涑滩、官渡、铜溪、大石、双凤、草街、钓鱼城、盐井、古楼、狮滩、隆兴	旱作	26
半沙半泥土 ^④		旱作	19
大眼泥 ^⑤		旱作、水田、水旱轮作	36
紫黄泥 ^⑥		旱作、水田、水旱轮作	29

注: 表中土种名称按发育程度排列 Note: The soil species are sequenced according to development degree ①Sandstone, ②Mudstone, ③Stony sub-soil, ④Half sand half mud, ⑤Bigeye mud, ⑥Purple yellow mud

全钛测定采用NaOH熔融—二胺替吡啶甲烷比色法, 无定型钛测定采用 $(NH_4)_2SO_4$ -浓 H_2SO_4 提取—二胺替吡啶甲烷比色法^[12]; 土壤中全铁采用微波消解(仪器: 意大利M-stone Ethos one-41型)—原子吸收分光光度法(仪器: 日立Z-5000型)测定, 土壤中全砷、全汞采用微波消解—共价氢化物原子荧光光度法^[13](仪器: 普析-PF6)测定。

1.3 土壤“钛值”的确定

对于紫色土壤的风化发育程度, 习惯上通过土壤胶体的硅铝铁率(SiO_2/R_2O_3)来衡量^[14]。该方

法程序复杂, 测定结果数值跨度大, 难以对土壤发育程度进行准确描述。杨剑虹等^[15]对四川盆地紫色母岩钛的研究发现, 紫色岩石中钛的存在形态与岩石的原始发育程度密切相关, 并将母岩或土壤中全钛与无定型钛的比值定义为“钛值”, 采用“钛值”衡量和描述紫色母岩的原始风化度和紫色土壤的风化发育程度。胡艳燕等^[16]研究表明, 随着土壤风化发育程度加深, 钛值显著降低, 与土壤硅铝铁率所描述的土壤风化发育程度结果相吻合。

1.4 环境地球化学基线的确定

标准化方法: 以地球化学过程中的相对惰性元

素为标准元素, 将标准元素含量与基线研究对象元素(活性元素)含量进行相关性对比分析, 并建立二者之间的线性回归方程, 即得活性元素的基线回归模型^[17]:

$$C_m = a C_n + b \quad (1)$$

式中, C_m 为样品中活性元素的测定浓度; C_n 为样品中惰性元素的测定浓度; a 、 b 为回归常数。

将式(1)通过95%置信水平的统计检验, 剔除置信度以外的样品, 通过统计分析及数据处理获得回归常数 a 、 b 值。根据研究区土壤惰性元素的平均含量, 求得活性元素的平均预测值, 即基线值:

$$B_M = a C_N + b \quad (2)$$

式中, B_M 为活性元素的基线值, C_N 为标准元素的平均值。

1.5 迁移富集系数的确定

成土母岩在形成土壤的自然演变过程中, 土壤中元素的分布特征受母岩成分、元素自身的迁移富集特征、人为活动等多种因素共同作用。李先琨和苏宗明^[18]采用元素迁移富集系数 Q 来描述这种综合反应的结果, Q 值表示母岩风化破碎在形成土壤的过程中, 经过各种地球化学作用及外界因素的影响, 元素从母岩到各时期土壤的相对迁移和富集特征, 可表示为:

$$Q_{ni} = C_{ni} / C_m \quad (3)$$

式中, Q_{ni} 为 n 层土壤 i 元素的迁移富集系数, C_{ni} 为 n 层土壤 i 元素的含量, C_m 为成土母岩 i 元素的含量。 $Q < 1$ 表示元素相对迁移淋出, $Q > 1$ 表示元素相对富集。

2 结果与讨论

2.1 土壤发育程度

由于土壤重金属污染的复杂性, 对土壤重金属环境地球化学基线的研究, 其重点和难点在于所研究样品是否具有代表性, 才能保证研究结果的可靠性。本研究通过野外田间观察, 以土壤发生学分类为依据, 采集沙溪庙组母岩及其不同发育程度的土种样品, 对于有些样品只是推测, 并无明确的证据, 因此, 本研究首先采用“钛值”对采集样品的发育程度进行验证。

由表2, 合川区沙溪庙组母岩全钛含量变化范围为4.26 ~ 7.87 g kg⁻¹, 其中泥岩、泥页岩中全钛含量明显高于砂岩, 原因在于泥岩中富含原生含钛矿物或次生白钛石型矿物较多, 而砂岩则以含钛量较低的含金红石浸入体的石英、长石为钛的主要来源, 这一结果与卢卡舍夫等^[19]对湖相沉积物的研究一致; 土壤中全钛含量变化范围为5.60 ~ 8.51 g kg⁻¹, 4种土壤中全钛含量大小顺序为: 石骨子土 < 半沙半泥土 < 大眼泥 < 紫黄泥。总体来看, 母岩与其发育的土壤中全钛含量相差较小, 说明紫色土作为岩性土, 土壤承袭了母岩的矿物属性, 土壤全钛含量的高低受土壤风化发育程度的影响不大。

母岩及不同土壤无定型钛含量变化于1.07 ~ 2.71 g kg⁻¹之间, 大小顺序为: 砂岩 < 石骨子土 < 半沙半泥土 < 泥岩 < 大眼泥 < 紫黄泥。结果表明, 无定型钛含量除与全钛水平有关, 还取决于

表2 岩石和土壤钛含量

Table 2 Ti contents in the parent rock and soils

名称 Type	样本数 Number of sample	全钛 Total Ti (g kg ⁻¹)		无定型钛 Amorphous Ti (g kg ⁻¹)		“钛值” “Titanium value”
		平均值 ± 标准差	变异系数	平均值 ± 标准差	变异系数 CV	
		Mean ± SD	CV (%)	Mean ± SD	(%)	
砂岩 ^①	19	5.69 ± 1.43	25.2	1.49 ± 0.42	28.1	3.83
泥岩、泥页岩 ^②	14	7.22 ± 0.65	9.01	1.60 ± 0.42	26.0	4.51
石骨子土 ^③	26	6.52 ± 0.92	14.1	1.53 ± 0.28	18.5	4.25
半沙半泥土 ^④	19	6.66 ± 0.77	11.5	1.58 ± 0.33	21.1	4.20
大眼泥 ^⑤	21	7.11 ± 0.42	5.87	1.98 ± 0.13	6.73	3.58
紫黄泥 ^⑥	21	7.76 ± 0.75	9.68	2.51 ± 0.20	7.99	3.10

母岩或土壤中次生含钛矿物的多少,即无定型钛水平越高,土壤风化发育程度越深。因此,杨剑虹等^[12]认为采用全钛与无定型钛的比值(钛值)更能准确反映无定型钛的含量,更重要的是衡量土壤的风化发育程度。由表2,钛值水平在母岩及4种土壤间变化较大,其中,泥岩和泥页岩钛值最高达4.51,胶体矿物的原始风化度浅,而砂岩中钛值偏低(为3.83);不同发育程度土壤间钛值差异明显,介于3.10~4.25之间,大小顺序为:石骨子土>半沙半泥土>大眼泥>紫黄泥。根据“钛值”的定义,钛值越大,母岩或土壤的风化发育程度越浅,反之,风化度越深。结果表明,紫色土发生学分类与实际研究结果相吻合,同时说明本研究采集的样品及其发育程度排列顺序符合研究要求,为后续土壤重金属化学基线的研究奠定了可靠的基础。

2.2 土壤中As、Hg含量分布

由表3可知,合川区沙溪庙组紫色母岩中As的平均含量为 3.88 mg kg^{-1} ,标准差为 1.47 mg kg^{-1} ,且泥岩、泥页岩含量显著高于砂岩;土壤中含量范围为 $4.73 \sim 6.09 \text{ mg kg}^{-1}$,平均值为 5.43 mg kg^{-1} ;总的变化趋势表现为随着土壤风化发育程度加深,土壤中As含量逐渐增加,这主要与各土壤的风化程度和使用率有关,4种土壤的砷含量与使用率大小有同样的规律,使用率不同,受外界因素影响程度不同。4种土壤之间As含量的变异系数(18.7%~24.6%)相差较小,且变异系数随发育程度加深而减小,说明土壤发育程度影响As元素在土壤中的变化幅度。

由表4可知,合川区沙溪庙组紫色母岩中Hg的平均含量为 $18.4 \mu\text{g kg}^{-1}$,标准差为 $10.8 \mu\text{g kg}^{-1}$,泥

表3 岩石和土壤中As含量的基本统计特征

Table 3 Basic statistics of As contents in parent rock and soils

名称 Type	样本数 Number of Samples	最小值 Minimum (mg kg^{-1})	最大值 Maximum (mg kg^{-1})	平均值 Mean (mg kg^{-1})	标准差 SD (mg kg^{-1})	变异系数 CV (%)
砂岩	19	2.29	5.46	3.09	0.842	27.3
泥岩、泥页岩	14	2.94	6.32	4.65	1.02	21.9
石骨子土	26	3.20	8.08	4.73	1.16	24.6
半沙半泥土	19	2.59	6.79	5.01	1.08	21.6
大眼泥	36	3.51	7.54	5.61	1.10	19.6
紫黄泥	29	3.65	10.0	6.09	1.14	18.7

表4 岩石和土壤中Hg含量的基本统计特征

Table 4 Basic statistics of Hg contents in parent rock and soils

名称 Type	样本数 Number of Samples	最小值 Minimum ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	最大值 Maximum ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	平均值 Mean ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	标准差 SD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	变异系数 CV (%)
砂岩	19	4.61	23.1	12.9	4.85	37.7
泥岩、泥页岩	14	9.52	55.6	21.0	13.2	62.6
石骨子土	26	7.89	12.0	24.2	12.0	49.8
半沙半泥土	19	11.7	52.6	27.1	10.9	50.9
大眼泥	36	16.1	65.5	28.5	9.29	32.6
紫黄泥	29	12.1	55.8	29.2	12.2	41.7

岩、泥页岩中Hg含量显著高于砂岩; 土壤中含量范围为24.2 ~ 29.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 平均含量为27.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 标准差为13.4; 总的变化趋势与As元素一致。从变异系数来看, 变化于32.6% ~ 62.6%之间, 且均较大, 说明Hg在岩石和土壤中分布不稳定, 受土壤风化发育和人为影响较大。

2.3 As和Hg的环境地球化学基线模型

根据式(1), 采用标准化方法建立土壤重金属地球化学基线模型, 选择恰当的标准元素是关键。本研究选用Fe作为标准元素, 具有以下优点:

①母岩及土壤中含量丰富, 化学活性相对稳定, 受

外源影响小; ②属于地球迁移中等强弱元素; ③地球化学性质与土壤风化后的性质较为接近, 最能反映土壤的演化过程; ④易于测定。与Fe相比, 其他中微量元素在土壤中不稳定, 测定结果不准确, 而Al和Si等土壤大量元素, 虽稳定, 但不易测定。由图1看出, 合川区沙溪庙组母岩及各土种中Fe元素含量分布稳定, 受人为活动影响小。通过式(1)并进行95%置信度检验, 取得a、b常数后, 根据式(2)分别得到母岩及各土种As和Hg的环境地球化学基线模型。

As化学基线模型: 经95%置信度检验, 剔除部

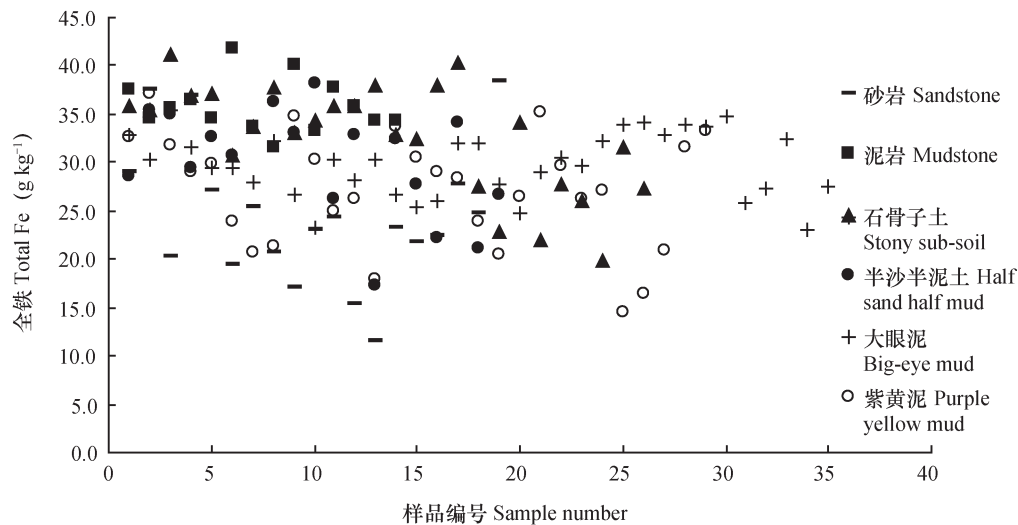


图1 母岩和土壤中Fe元素含量

Fig. 1 Fe contents in parent rock and soils

分异常值后, 因砂岩和泥岩样本数较少, 变异程度大, 未分别建立起As的化学基线模型, 将二者合并建立成土母岩的地球化学基线模型。由表5看出, 母岩及其发育的不同土壤中As元素的环境地球化学基线模型 r 值经检验均达到了极显著相关。母岩中As基线值为3.76 mg kg^{-1} , 土壤As基线值变化于4.74 ~ 6.01 mg kg^{-1} , 大小顺序为: 母岩 < 石骨子土 < 半沙半泥土 < 大眼泥 < 紫黄泥, 表现为随土壤发育程度加深, 含量逐渐升高。表明来源于成土母岩的As元素, 在自然环境条件和人类活动的影响下, 随着土壤风化发育, 表现出一定的积累现象。

Hg化学基线模型: 由表6看出, 母岩及其发育的不同土壤中Hg元素的环境地球化学基线模型 r 值经检验均达到了极显著相关。母岩中Hg基线值为17.3

$\mu\text{g kg}^{-1}$, 土壤Hg基线值变化于18.7 ~ 28.3 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 大小顺序为: 母岩 < 石骨子土 < 半沙半泥土 < 紫黄泥 < 大眼泥。母岩中Hg基线值较高, 且与石骨子土相差较小, 说明土壤中Hg本底值较高, 在自然环境条件和人类活动的影响下, 随土壤发育表现出一定的积累现象。在土壤发育后期, 受人为活动或自然环境影响降低了紫黄泥中Hg的基线值。

为了研究土壤发育过程中重金属元素的自然变化规律, 将采集样品细化到各个土种, 基于Fe为标准元素确定了母岩及各土种中元素的化学基线值, 结果表明土壤中重金属元素的含量并不是稳定的, 不同发育阶段含量不同, 因而采用单一背景值衡量某地区土壤污染状况存在局限。由于实际工作中并不能准确辨别采集样品的土种类型, 也就不能

表5 As元素基线模型及相关参数

Table 5 Geochemical baseline model and related parameters of As

名称 Type	基线模型 Baseline model	C_{Fe} ($g\ kg^{-1}$)	r	样本数 Number of Samples	基线值 Baseline value ($mg\ kg^{-1}$)
母岩 Parent rock	$B_{As}=0.098C_{Fe}+0.941$	28.8	0.616**	31	3.76
石骨子土 Stony sub-soil	$B_{As}=0.091C_{Fe}+1.775$	32.6	0.483**	26	4.74
半沙半泥土 Half sand half mud	$B_{As}=0.107C_{Fe}+1.825$	30.6	0.619**	17	5.09
大眼泥 Big-eye mud	$B_{As}=0.131C_{Fe}+1.959$	29.5	0.498**	29	5.83
紫黄泥 Purple yellow mud	$B_{As}=0.0616C_{Fe}+4.356$	26.8	0.508**	27	6.01

注: 1) B_{As} 为As的基线值, C_{Fe} 为标准元素Fe的平均值 2) **指相关分析为极显著相关. 下同 Note: 1) B_{As} stands for baseline value of As, C_{Fe} stands for mean of the standard element of Fe; 2) ** means extremely significant correlation. The same as below

表6 Hg元素基线模型及相关参数

Table 6 Geochemical baseline model and related parameters of Hg

名称 Type	基线模型 Baseline model	C_{Fe} ($g\ kg^{-1}$)	r	样本数 Number of Samples	基线值 Baseline value ($\mu g\ kg^{-1}$)
母岩 Parent rock	$B_{Hg}=0.669C_{Fe}-1.809$	28.6	0.480**	29	17.3
石骨子土 Stony sub-soil	$B_{Hg}=-1.262C_{Fe}+60.014$	32.8	0.621**	22	18.7
半沙半泥土 Half sand half mud	$B_{Hg}=-1.198C_{Fe}+61.948$	30.2	0.629**	17	25.1
大眼泥 Big-eye mud	$B_{Hg}=-1.164C_{Fe}+62.304$	29.1	0.650**	33	28.3
紫黄泥 Purple yellow mud	$B_{Hg}=0.964C_{Fe}-1.237$	27.9	0.602**	21	25.7

正确采用其基线值进行土壤污染评价。因而笔者将土种类型模糊化, 进一步将石骨子土和半沙半泥土合并为浅度发育土, 大泥土和紫黄泥合并为深度发育土, 即成土后期富铁铝化明显, 熟化度较高的土壤, 建立母岩—浅度发育土—深度发育土3个发育阶段As和Hg的环境地球化学基线模型, 并确定基线值, 使研究结果更具针对性和实际意义。并在此基础上, 对As、Hg在土壤发育过程中的富集程度进行比较, 为今后的深入研究提供可靠的依据。

2.4 迁移富集系数

本研究以化学基线值代替元素的平均含量, 根据式(3), 分别计算两种元素的Q值。根据表7~表8, 浅度发育土和深度发育土中As和Hg的Q值均大于1, 说明两种元素在成土初期和后期均出现富集, 这与唐将^[20]的研究结果一致。其中成土初期二者富集系数一致, 成土后期出现差异, Hg的富集系数大于As, 一方面反应了成土作用过程中, 受土壤腐殖质层、有机质、pH等的影响, 重

表7 As富集系数

Table 7 Enrichment coefficient of As

名称 Type	背景值 Background level	C_{Fe} ($g\ kg^{-1}$)	As ($mg\ kg^{-1}$)			富集系数 Enrichment coefficient
			基线模型 Baseline model	r	基线值 Baseline value	
母岩 Parent rock	4.62	28.7	$B_{As}=0.098C_{Fe}+0.941$	0.616**	3.76	—
浅度发育土 Shallow development soil	5.18	31.1	$B_{As}=0.0818C_{Fe}+2.401$	0.441**	4.95	1.32
深度发育土 Depth development soil		28.3	$B_{As}=0.0667C_{Fe}+4.0558$	0.419**	5.94	1.58

注：背景值参照1986年西农科技，土壤背景值研究专辑—灰棕紫泥土属.下同 Note: The background values were cited from the monograph of soil background values—gray brown purple soil genus in the West China Agricultural Science and Technology of 1986. The same as below

表8 Hg富集系数

Table 8 Enrichment coefficient of Hg

名称 Type	背景值 Background level	C_{Fe} ($g\ kg^{-1}$)	Hg ($\mu g\ kg^{-1}$)			富集系数 Enrichment coefficient
			基线模型 Baseline model	r	基线值 Baseline value	
母岩 Parent rock	23.0	28.7	$B_{Hg}=0.669C_{Fe}-1.809$	0.480**	17.3	—
浅度发育土 Shallow development soil	73.0	31.1	$B_{Hg}=-0.7461C_{Fe}+45.963$	0.426**	22.8	1.32
深度发育土 Depth development soil		27.9	$B_{Hg}=0.5872C_{Fe}+12.601$	0.393**	29.0	1.67

金属元素在土壤表层富集；另一方面，反映出人为活动对土壤表层重金属元素富集的影响，差别在于各个元素的富集程度不同。

在普通风化作用下，随着土壤发育程度加深， K^+ 、 Na^+ 等部分碱金属元素在水的作用下迁移至土壤深层或从地表流失，Hg等易被土壤黏粒吸附的元素只有少部分能随土壤水分向下运动，从而在一些表层土壤出现轻微富集现象。总体而言，浅度发育土基本为旱地土，深度发育土中的紫黄泥大多为水稻土，考虑水耕条件具有富集As、Hg的作用。综上所述，成土母岩中的Ag、Hg元素，在土壤风化发育过程中，二者均表现出一定的富集现象，随发育程度加深，Hg的富集程度大于As，至于土壤发育过程中元素的迁移富集机制，目前的研究数据仍显不足，有待进一步研究。

各成土阶段化学基线值与重庆灰棕紫泥成土

母岩及土壤背景值对比发现：合川区沙溪庙组母岩、浅度发育土及深度发育土As基线值分别为背景值的0.8、1.0、1.1倍，随发育程度加深有轻度积累；Hg基线值分别为背景值的0.8、0.3、0.4，合川区沙溪庙组土壤Hg基线值低于重庆该土属含量水平，表现为同一成土母质在不同地区发育条件下形成的差异。从两种金属元素化学基线值与背景值的对比中可看出，用某金属元素的背景值评价该地区该元素的污染状况，与实际情况存在一定的差距。

3 结 论

合川区沙溪庙组紫色母岩发育的土壤中，As和Hg的化学基线模型均表现为随发育程度加深，基线值升高，通过富集系数 Q ，Hg元素富集程度约

大于As。说明在土壤风化发育过程中, 重金属元素的自然变化规律受自然条件和人类活动的影响, 其含量并不是一成不变的。而目前国内大部分土壤质量评价均是基于土壤背景值或土壤环境质量标准, 对土壤背景值差异较大的地区并没有针对具体情况给予区别对待。此外, 背景值是某元素在特定区域未经人类扰动的自然原始浓度, 是一个静态概念, 忽视了重金属元素在土壤中的自然迁移、淀积过程, 而元素的环境地球化学基线是以该元素环境地球化学活性强弱为基础, 以土壤特定发生学条件和过程为背景, 反映土壤在各发育阶段元素在土壤中相对迁移或累积的强度, 充分考虑了土壤的自然发育过程及土壤中金属元素的迁移特性, 根据研究区域的实际情况确定化学基线模型, 可以较好地表达金属元素的自然迁移特性。因此, 根据特定条件下的化学基线评价某地区土壤中某元素是否存在污染更具有现实指导意义。

参考文献

- [1] Tapia J, Audry S, Townley B, et al. Geochemical background, baseline and origin of contaminants from sediments in the mining-impacted Altiplano and Eastern Cordillera of Oruro, Bolivia. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 2012, 12 (1) : 3—20
- [2] Ballesta R J, Bueno P C, Rubi J A M. Geochemical background levels and influence of the geological setting on pedogeochemical baseline concentrations of trace elements in selected soils of Castellala Mancha (Spain). *Estudios Geológicos-Madrid*, 2010, 66 (1) : 123—130
- [3] Salminen R, Gregorauskiene V. Consideration regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry*, 2000, 15: 647—653
- [4] 陈虹, 邓睿, 特拉津. 那斯尔. 伊犁河流域土壤中As, Hg环境地球化学基线研究. *中国农学通报*, 2012, 28 (26) : 217—223
Chen H, Deng R, Telajin N. Environmental geochemical baseline and the present situation of As, Hg in soil from Ili river basin (In Chinese). *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28 (26) : 217—223
- [5] 腾彦国, 倪师军, 张成江, 等. 攀枝花地区土壤环境地球化学基线的影响因素研究. *矿物岩石*, 2002, 22 (2) : 38—42
Teng Y G, Ni S J, Zhang C J, et al. Factors affecting the environmental geochemical baselines of soil in Panzhihua region (In Chinese). *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2002, 22 (2) : 38—42
- [6] Galán E, Fernández-Caliani J C, González I, et al. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils, Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 98 (3) : 89—106
- [7] Glennon M M, Harris P, Ottesen R T. The Dublin SURGE Project: Geochemical baseline for heavy metals in topsoil and spatial correlation with historical industry in Dublin, Ireland. *Environmental Geochemical Health*, 2014, 36: 235—254
- [8] Efstratios K, Emmanouil G, Ioannis M. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoil of Thiva Valley (central Greece). *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 125: 56—68
- [9] 赵新儒, 特拉津. 那斯尔, 程永毅, 等. 伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价. *环境科学*, 2014, 35 (6) : 2392—2400
Zhao X R, Telajin N, Cheng Y Y, et al. Environmental geochemical baseline of heavy metals in soils of the Ili river basin and pollution evaluation (In Chinese). *Environment Science*, 2014, 35 (6) : 2392—2400
- [10] 戴前进, 冯新斌, 唐桂萍. 土壤汞的地球化学行为及其污染的防治对策. *地质地球化学*, 2002, 30 (4) : 75—78
Dai Q J, Feng X B, Tang G P. The geochemical behavior of mercury in soil and its pollution control (In Chinese). *Geology Geochemistry*, 2002, 30 (4) : 75—78
- [11] 王永, 徐仁扣. As (III) 在可变电荷土壤中的吸附与氧化的初步研究. *土壤学报*, 2005, 42 (4) : 609—613
Wang Y, Xu R K. Adsorption and oxidation of As (III) in variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42 (4) : 609—613
- [12] 杨剑虹. 紫色母岩和土壤中的钛. 重庆: 西南农业大学资源环境学院, 2005
Yang J H. The titanium in purple parent rocks and soils (In Chinese). Chongqing: College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University, 2005
- [13] 国家环境保护总局. 土壤环境质量标准 (HJ680—2013). 北京: 中国环境科学出版社, 2014
State Environmental Protection Administration. Environmental quality standard of soil (HJ680—2013) (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2014

- [14] 何毓蓉. 中国紫色土(下). 北京: 科学出版社, 2003: 59—129
He Y R. Purple soils in China (In Chinese). Vol. 2. Beijing: Science Press, 2003: 59—129
- [15] 杨剑虹, 胡艳艳, 卢扬, 等. 四川盆地紫色母岩中钛与母岩原始风化度关系的研究. 土壤学报, 2006, 43(4): 541—548
Yang J H, Hu Y Y, Lu Y, et al. Titanium in purple parent rock and weathering degree of the rock in Sichuan Basin (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(4): 541—548
- [16] 胡艳燕, 谢德体, 杨剑虹. 紫色土壤风化发育程度与“钛值”关系的研究. 土壤学报, 2009, 46(6): 973—981
Hu Y Y, Xie D T, Yang J H. Weathering degree of purple soil and “titanium value” (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(6): 973—981
- [17] Covelli S, Fontolan G. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. Environmental Geology, 1997, 30(1/2): 34—45
- [18] 李先馄, 苏宗明. 桂西南不同地层土壤的元素地球化学特征. 广西科学, 2001, 8(4): 301—307
Li X K, Su Z M. The geochemical characteristics of soil elements of strata in southwestern Guangxi (In Chinese). Guangxi Sciences, 2001, 8(4): 301—307
- [19] 卢卡舍夫 К И, 卢卡舍夫 В К. 曾志远译. 表生带地球化学. 北京: 科学技术文献出版社, 1992: 43—250
ЛУК АШЕВ КИ, ЛУК АШЕВ ВК. Zeng Z Y trans. Hypergene zone geochemistry (In Chinese). Beijing: Scientific and Technical Documentation Press, 1992: 43—250
- [20] 唐将. 三峡库区镉等重金属元素迁移富集及转化规律. 四川: 成都理工大学资源环境学院, 2005
Tang J. Study on the regularity of move, enrichment, and translation of cadmium and other heavy metals in the district of the Three Gorges Reservoir (In Chinese). Sichuan: College of Resources and Environment, Science and Engineering University of Chengdu, 2005

Environmental Geochemical Baseline of As and Hg in Purple Soil and Its Parent Rock in Chongqing

LI Yan¹ ZHANG Weiwei² CHENG Yongyi¹ LI Zhongyi¹ XIE Deti^{1†}

(1 College of Resources and Environments, Southwest University, Chongqing 400716, China)

(2 Agricultural Technology Extension Station in Hechuan of Chongqing, Chongqing 401519, China)

Abstract 【Objective】 This study is oriented to acquire theoretical values (or baseline value) of As and Hg in purple soils different in developmental stage, to understand migration and accumulation processes of the elements in the soils, and to provide an accurate and reliable basis for evaluation of heavy metal pollution of the soil. 【Method】 Samples of the purple parent rock of the Jurassic Shaximiao Formation (J_{2s}) and various soils species derived from the same parent rock, but different in developmental degree were collected according to the traditional nomenclature in Hechuan District of Chongqing, for analysis to determine and verify development degrees of the soil with the “titanium value” method of soil; To measure total As and total Hg in the soils, to build up environmental geochemical baseline models for As and Hg in the soils of the gray brown purple soil genus in the purple soil group, and to define the chemical baseline values for each soil along the developmental line. 【Result】 Results show that in terms “titanium value”, the soils followed an order of parent rock > stony sub-soil > half sand half mud > big-eye mud > purple yellow mud, which reflects that the sequence of the soils in development degree coincides with the traditional order of the soils along the soil development line and that the soil sampling complied with the requirements of the study; The environmental geochemical baselines of As and Hg in the soils were found both on the trend of slight accumulation with deepening soil development, in terms of baseline value of As, the soils followed an order of parent rock < stony sub-soil < half sand half mud < big-eye mud < purple yellow



mud, while in terms of baseline value of Hg, the soils followed another order: parent rock < stony sub-soil < half sand half mud < purple yellow mud < big-eye mud. According to enrichment coefficient Q , Hg is always higher than As in enrichment degree in the soils along the development line. 【Conclusion】 Due to the unique pedogenetic characteristics of the purple soil, the soils along the soil development line are supposed to have different element-specific environmental geochemical baselines. This article suggests that the baseline values of As (5.94 mg kg^{-1}) and Hg ($29.0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) in the deeply developed soil be used as the reference for evaluation of soil pollution in the soils of the gray brown purple soil genus of the neutral purple soil subgroup in Chongqing area.

Key words Parent rock; Purple soil; As; Hg; Environmental geochemical baseline

(责任编辑: 檀满枝)