

深圳市土壤微量元素含量成因分析*

陶 澍 曹 军 李本纲 徐福留 陈伟元

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

(深圳市环保局)

摘 要 对深圳地区 9 种母质和 6 种土类构成的 16 个母质—土类单元共 83 个土壤样品中 12 种微量元素的含量进行测定。在此基础上分析了微量元素含量分布的成因。研究表明, 成土母质是影响土壤微量元素含量和分布的首要因素, 相同母质上的不同类型土壤中的微量元素含量大多无明显差异。土壤中微量元素的共生组合关系表现出明显的母质继承性特征, 由于微量元素主要以同晶替代方式分散在硅酸盐矿物中, 其分布与离子半径关系密切。第四周期过渡元素具有相似分布格局, 而 Pb、Zn、Cd 等另成一类。

关键词 土壤, 微量元素, 母质, 分布特征

中图分类号 S152.6⁺¹

土壤微量元素含量分布反映了特定地区环境状况的一个重要侧面, 对研究土壤环境质量演变及人为活动对土壤质量的影响以及合理开发和利用土地资源具有重要意义。成土母质是土壤中微量元素的主要来源, 是决定土壤微量元素含量与分布特征的最主要因素之一^[1]。在土壤形成过程中, 化学风化和各种成土作用造成微量元素的不断迁移、淋失和富集, 导致它们在土壤中含量或它们沿剖面分布形式的进一步改变^[2]。这种表生地球化学作用的影响可能反映在土壤微量元素含量的地带性分异上, 残积、坡积、洪积和冲积母质上发育的土壤之间的不同上, 或者地带性土壤与非地带性土壤之间的差别上^[3]。在水热条件相似地区, 相同母质上发育的土壤中微量元素含量与土壤的理化性质有关。pH 条件除直接影响微量元素在土壤中的活性以及微量元素在土壤剖面的纵向移动能力之外, 还会影响微量元素的存在形态, 从而间接改变其迁移活性^[4]。粘粒则可以富集微量元素并阻止它们的淋失^[5]。土壤有机质既能作为易溶络合剂促进微量元素的淋溶, 又能固定微量元素, 甚至包括生物小循环过程中被植物根系从土壤深处带至表层的元素^[6]。

本研究目的在于探讨 Cu、Cd、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、Hg、As、V、Mn、F 等微量元素在深圳市土壤中的含量与母质、土类的关系, 在此基础上分析该地区土壤微量元素含量的形成原因。

1 研究方法

土壤样品采自深圳市区, 研究区域面积约 1865 km²。根据主要成土母质与土壤类型和各自的分布面

* 国家杰出青年基金资助(49525102)

收稿日期: 1999-09-07; 收到修改稿日期: 2000-03-05

积, 兼顾地形、植被、样点空间分布和交通条件等因素, 共布设 83 个样点, 分属 9 种成土母质 (花岗岩残、坡积、砂页岩残、坡积、变质岩残、坡积, 火山岩残、坡积, 花岗岩—冲积, 砂页岩—冲积, 冲积—海积, 海积砂, 海积粘土) 和 6 个土类 (赤红壤, 红壤, 黄壤, 水稻土, 滨海沙土, 滨海粘土), 其中 43 个样点采集 A、B、C (对水稻土而言为 A、P、W) 三层剖面样品, 其余样点仅采集 A 层表土样品。采样位置如图 1 所示。

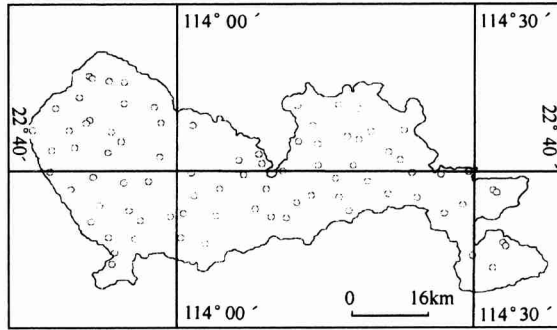


图1 采样点位图

Fig.1 Location of soil samples

土样在室内风干, 碾碎后过 20 目筛, 用作 pH 和粘粒含量分析。用于微量元素和有机质测定的样品再用玛瑙研钵碾至 100 目以下。除 Hg 测定采用亚硝酸钠—硝酸—硫酸, As 测定采用硝酸—硫酸—高氯酸, F 测定采用碱熔法外, 其余元素测定均采用硝酸—高氯酸—氢氟酸消解体系。元素 Cd、Pb 采用无火焰原子吸收, Hg 采用冷原子吸收, As 采用新银盐法, F 采用离子选择性电极法, 其它元素采用原子吸收分光光度法测定分析。土壤样品中微量元素含量及理化参数值见表 1。

表1 土壤样品中微量元素含量(均值/最小值~最大值)

Table 1 Trace element contents of soil samples (mean/minimum~maximum)

元素 Element	A层 Layer A	B层 Layer B	C层 Layer C
Cu(mg/kg)	10.8/2.1~61.5	10.3/2.3~40.00	12.2/2.3~40.4
Cd(mg/kg)	0.067/0.006~0.359	0.083/0.002~0.279	0.110/0.003~0.658
Pb(mg/kg)	38.9/3.4~193.0	36.4/2.7~82.6	47.3/5.0~158.0
Zn(mg/kg)	59.0/8.5~366.0	81.3/5.0~316.0	95.7/9.6~344.0
Ni(mg/kg)	10.6/2.1~47.9	10.4/2.1~44.6	13.4/3.0~44.2
Co(mg/kg)	6.39/1.10~30.80	6.07/0.80~18.10	7.41/1.80~30.80
Cr(mg/kg)	27.8/5.0~105.8	28.4/5.6~83.2	36.7/5.2~109.1
Hg(mg/kg)	0.104/0.017~0.632	0.083/0.011~0.260	0.070/0.014~0.305
As(mg/kg)	8.96/0.01~77.73	10.13/0.21~81.14	9.56/0.15~61.47
V(mg/kg)	46.6/3.4~151.6	50.8/3.3~146.5	58.9/5.3~140.3
Mn(mg/kg)	208/26~1241	190/22~1547	196/23~934
F(mg/kg)	444/166~697	477/176~699	402/150~697

2 结果与讨论

2.1 不同母质—土类单元间微量元素含量的差异

所研究的 9 种母质和 6 种土类构成 16 个母质—土类单元。由于成土母质与土类间的不完全组合, 无法直接用双因子方差分析对两者进行检验。为定量研究不同母质和土类土壤中微量元素含量的差异, 采用单因子方差及 SNK 多重比较分别考察 12 种元素在 16 个单元间差异的显著性, 继而综合分析母质和土类各自的影响。取 5% 显著性水平, 检验

表2 A层土壤微量元素含量SNK多重比较结果

Table 2 SNK multiple comparison analysis of element content (layer A)

单元	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1															
2															
3	**	Cr													
4	Cr, V	Cr													
5	Pb	Pb	Cu, Pb												
6	**	Cu, Cr	Cu	Cu, Pb											
7					Pb	Cu	Cu								
8				Zn, Cr	Cr	Pb, Zn	Pb, Zn	Cu, Cr	Zn						
9								Cu, Cr							
10								**	V						
11	**	Cr, F	Hg, F			**	Cu, Hg	Cr, F	Hg, F	Cr, F	Cr, V				
12	**	Hg	Hg			**	Cu, Hg	Hg	Hg	Hg	V	F			
13	**	Cu, Cr					Cu	Cr	Cr	Co, Cr	Cr, V	Hg, F	Hg		
14	Zn	Zn	V	**			**	V	Zn	Pb, Zn		Cr, V	V	**	
15			**	**	Pb, Zn		**	Cu, V				**	**	**	
16	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**

- 1 花岗岩残、坡积 赤红壤
- 2 花岗岩残、坡积 红壤
- 3 砂页岩残、坡积 赤红壤
- 4 砂页岩残、坡积 红壤
- 5 砂页岩残、坡积 黄壤
- 6 变质岩残、坡积 赤红壤
- 7 火山岩残、坡积 赤红壤
- 8 火山岩残、坡积 红壤
- 9 火山岩残、坡积 黄壤
- 10 花岗岩冲积 水稻土
- 11 砂页岩冲积 水稻土
- 12 冲积-海积 水稻土
- 13 冲积-海积 滨海粘士
- 14 海积砂 水稻土
- 15 海积砂 滨海沙士
- 16 海积粘士 滨海粘士

结果以 A 层为例在表 2 中给出。

表 2 中给出 A 层两两单元之间存在显著含量差异的微量元素, * * 表示这样的元素在 3 个以上。例如, 单元 1, 2 之间所有元素均无差异, 单元 2, 3 之间仅 Cr 有显著差异。B、C 两层的检验结果与之类似。从检验结果可以看出, 有些单元之间任何元素均无明显的差别(如单元 1、2、10 之间, 单元 8、9 之间); 有些单元之间除个别元素例外, 其他元素亦无明显的差别(如单元 3、4 之间, 单元 12、13 之间, 单元 14、15 之间等)。综合三个层次多重比较的结果, 将所有微量元素含量相似的单元合并, 可重新划分为表 3 中列举的 8 个单元。

表3 深圳地区微量元素含量有明显差异的单元

Table 3 Units with significant difference in element contents

单元	母质及土类
Unit	Parent material and soil group
U1	花岗岩及花岗岩地区冲积母质上的赤红壤、红壤和水稻土
U2	砂页岩母质上发育的赤红壤、红壤和黄壤
U3	变质岩母质上发育的赤红壤
U4	火山岩母质上发育的赤红壤、红壤和黄壤
U5	砂页岩地区冲积母质上发育的水稻土
U6	冲积-海积母质上发育的水稻土和滨海沼泽土
U7	海积砂母质上发育的水稻土和滨海砂土
U8	海积粘土母质上发育的滨海粘土

从表 3 中可以清楚地看出, 深圳地区土壤微量元素含量的差异主要表现在不同母质上发育的土壤之间, 而不同土类间微量元素含量表现出相似的特征。一般认为, 决定土壤微量元素含量与分布特征的主要因素包括母质种类和成土作用。前者与土壤微量元素的来源有关。关于不同成土母质上发育的土壤中微量元素含量有明显差异早有定论^[1]。这种差异正是微量元素含量对母质继承性的直接体现。从理论上说, 成土过程中发生的风化、淋溶、粘化、腐殖化和富铝化等一系列过程又不断改变着微量元素的含量与分布^[2]。但深圳地区影响表生条件下土壤微量元素淋失、积累和重新分布的风化、淋溶和各类成土过程的强度在水热差别很小的地理跨度内不可能发生显著变化, 因此原生作用对土壤中微量元素分布的影响远甚于表生环境中的地球化学作用。

2.2 不同土壤微量元素间的相互关系

许多微量元素具有相似的地球化学性质。对深圳土壤中各微量元素进行的二元相关分析结果表明, 作为惟一性质活泼的矿化剂, F 不与任何元素相关, 表现出特殊的地球化学性质^[7]。其他元素中 Cu 的地位比较特殊, 它与大多数元素有显著相关关系, 这是因为 Cu 一方面与 Cr、V、Ni、Co 等铁族元素同属第四周期过渡元素, 它们的离子半径十分接近, 因此在硅酸盐矿物中发生同晶置换时的性质相似。另一方面, 按照戈尔德施密特的分类, 它与 Zn、Cd、Pb 等同属亲硫元素, 在原生环境中都易生成硫化物矿物^[8]。上述土壤中微量元素的共生组合关系在聚类分析结果中表现得更为清晰。图 2 即为以夹角余弦为度量对深圳表土中元素含量及理化参数值作 R-型聚类得到的结果。

图 2 中所列变量明显分为三组。第一组包括所有理化参数和 F。理化参数与多数微

量元素在聚类中截然分开说明它们对土壤微量元素含量的影响相对较小。多数微量元素聚集在另两类中。按查瓦里茨基分类,它们分属铁族元素和亲硫元素。这两组元素的地化性质有较大差异,在原生及表生环境中的行为多不相同^[9]。Cu 在聚类树中与铁族元素分为一组,可能由于在非地球化学异常区,土壤中的 Cu 及其他微量元素主要以同晶替代方式分散存在于硅酸盐矿物晶格中,而以独立的或混合硫化物矿物形式存在的微量元素或者只占次要地位,或者在表生条件下已被大量淋失。

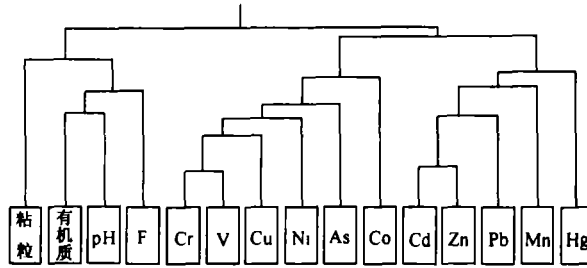


图2 表土微量元素含量及理化参数值的R型聚类图

Fig.2 R-cluster analysis diagram of element contents and physico-chemical parameters

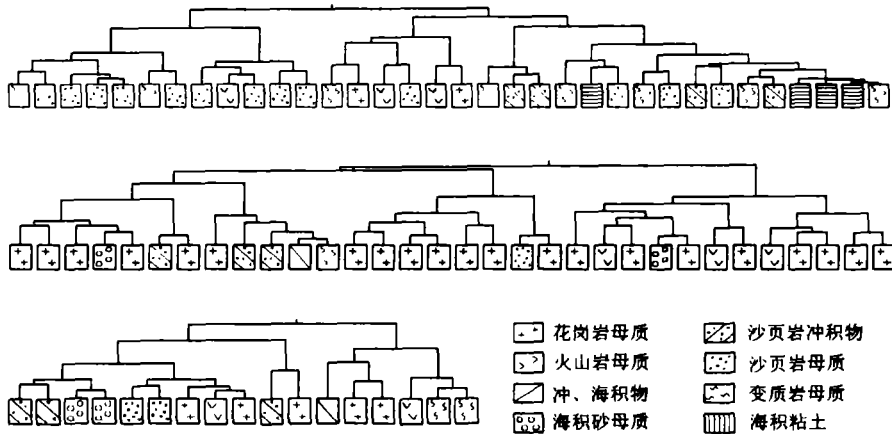


图3 C层微量元素含量Q-型聚类图

Fig.3 Q-cluster analysis diagram of element contents (Layer C)

研究中涉及的微量元素在原生及表生环境中的行为有众多相似之处。在每一样点,这样的相似性表现为同类元素含量按某种规律共同消长。譬如,在中、基性火成岩母质上发育的土壤中,Cr、Ni、V 等离子半径与 Fe、Mn 相似的元素含量都比较高,而发育在酸性火山岩母质上的土壤富含 Pb 等离子半径较大的元素^[8]。此外,滨海粘土中富集各种微量元素则是表生地球化学行为相似性的体现。以夹角余弦为度量的 Q-型聚类能从多元素含量关系的角度得到各样点地球化学特征的亲疏关系,以 A 层样点聚类结果为例(图 3),第一组基本由花岗岩和海积砂母质上发育的土壤构成,这类剖面中多数元素含量偏低而 Pb 含量较高。第三组中多半是砂页岩上发育的土壤和海积粘土。发育在砂页岩上的土壤与发育在火成岩上的土壤不同,其中微量元素含量特征与母质质地密切相关^[10]。该组中海

积粘土的地位十分突出,几乎完全集中在右端,与海积粘土中各种元素含量都显著高出其他单元有关。第二组显然是过渡组。即便在该组中,属于不同母质-土类单元的样点也表现出向两侧分异的一般趋势。发育在侏罗纪火山岩上的几个土样在聚类中明显分异,分落在第一和第三组。对这些样点逐个考察可以发现,它们的母岩分别属于高基坪群上亚群和下亚群,前者分布在梧桐山,主要是流纹斑岩。而后者采自七娘山和笔架山,以流纹岩为主^[11]。相比之下,前者 Zn 含量较高而 Cu、Ni、Cr、V 等含量较低,与该地区广泛分布的黑云母花岗岩的微量元素含量特征十分相似。

对另两个层次进行 Q-型聚类分析的结果与图 3 十分相似,这种一致性证实了土壤微量元素含量分布对母质的继承性。另一方面,从 C 层到 A 层,母质-土类单元的分异有逐渐模糊的倾向,反映了风化和成土过程对母质微量元素分布的改造。这样的分组方式与上文中讨论的母质-土类单元有着密切的内在联系。可见相对而言,研究地区母质作用比表生地球化学过程的影响更为深刻。

2.3 土壤微量元素的主要关联及成因分析

为进一步探讨深圳土壤微量元素含量及分布成因,分别对各层微量元素含量与土壤理化参数作主成份分析,通过元素之间的关联探讨该地区土壤微量元素含量的相互关系。测定误差较大的 Cd、As 以及地球化学性质特殊的 F 未包括在内。计算经最大方差旋转的因子载荷,各主因子的关联列于表 4。

表4 深圳地区土壤微量元素的主要关联

Table 4 Primary incidence of soil trace element

主因子	A层	B层	C层
Principal component	Layer A	Layer B	Layer C
F1	{Cr, V, Ni, Cu}	{Cr, Ni, Cu, V}	{Cu, Cr, V, Ni}
F2	{Zn, Pb, Mn, 有机质}	{粘粒, Zn}	{Co, Mn}
F3	{粘粒}	{Mn, Pb, Zn}	{Zn, Pb}
F4	{Co, Cu, -有机质}	{Co, Cu}	{粘粒}
F5	{pH, -Mn}	{Hg, 有机质}	{Hg, 有机质}
F6	{Hg}	{pH, Zn}	{pH}

对所有三个层次,第一主因子所代表的最重要关联均包括 Cr、V、Ni、Cu 四个元素,对应于元素聚类分析中的第二类。在深圳地区,这几个元素的最重要特征就是在花岗岩母质上发育的土壤中含量低,而在砂页岩上发育的土壤中含量高。深圳地区砂页岩出露面积最大的包括白垩纪含火山碎屑的陆相湖盆砂泥质碎屑沉积、泥盆纪的浅海砂泥质碎屑沉积和石炭纪海陆交互泥砂质为主的碎屑沉积,其中大多数微量元素含量比火成岩高。离子半径较小的第四周期过渡元素更是如此。另一组重要关联是亲硫元素族的代表性元素 Zn 和 Pb。在 A、B 两层中,该关联还包括 Mn 和土壤有机质。由于该地区广泛分布的黑云母花岗岩的含 Zn 量较一般花岗岩高,致使 Zn 在所有三层分析结果中都与 Pb 相关。A、B 两层中 Mn 和有机质的加入或许与成土过程对各种母质的作用程度不同有关^[12]。此外,土壤中的 Zn 和 Pb 还很容易与 Mn 氧化物在次生矿物中生成共沉淀^[13]。上述两个关联代表的主因子在各层中都占据了方差贡献的 50% 左右,尤其是第一主因子的地位最为突出。

由此可见,母质-土类单元的划分在很大程度上说明了微量元素在该地区土壤中的分布原因。其中又以分布面积最大的花岗岩(U1)和砂页岩(U2)最为重要。

2.4 深圳土壤微量元素含量分布与元素性质

无论在相关分析、聚类分析还是在主成份分析中,Cu都表现出与铁族元素而不是与亲硫元素更相似的表生地球化学性质。尽管有些研究者认为Cu和其他亲硫元素常以硫化物形式存在于土壤中^[13],但从深圳地区土壤微量元素含量的分布情况看,本研究所涉及的微量元素主要还是分布在硅酸盐晶格中。这样的同晶置换与微量元素的离子电位有着密切的关系^[8]。正因为如此,各微量元素在主因子F1和F2载荷向量图(图4)中的顺序与它们离子电位大小的总体一致趋势显然不是偶然的。

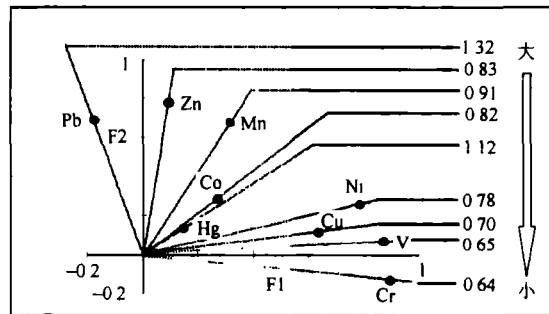


图4 F1、F2载荷向量与元素离子电位的关系

Fig.4 Relationship between load vector and ionic radius

3 结 论

成土母质是影响深圳地区土壤微量元素含量和分布的首要因素,而发育在相同母质上的不同土壤中的微量元素含量大多无明显差异;土壤中微量元素的含量分布与共生组合关系表现出明显的继承性特征;由于微量元素主要以同晶替代方式分散在硅酸盐矿物中,其分布与离子半径关系密切。第四周期过渡元素具有相似的分佈格局,而Pb、Zn、Cd等另成一类。

参 考 文 献

1. Cannon H L et al. Rocks: the geologic source of most trace elements. *Geochem. Environ.*, 1978, 3:17~31
2. Lucas R E, Knezek B D. In Mortvedt J J. ed. *Micronutrients in Agriculture*. SSSA, Madison, 1972. 265~288
3. Albert H, Pinta M. In *Developments in Soil Sci.* Amsterdam, Elsevier, 1977. 395
4. Stevenson F J, Fitch A. In Lonegran ed. *Copper in Soil and Plants*. New York: Academic Press, 1981. 69~95
5. Korte N E, et al. Trace element movement in soils. *Soil Sci.*, 1976, 122:350~359
6. Perrott K W, Smith B F L. The reaction of fluoride with soils and soil minerals. *J. Soil Sci.*, 1976, 27:58
7. McBride M B, Blasiak J J. Division S-2—Soil Chemistry. *SSSA J.*, 1979, 43:866~870

8. Krauskopf K B. *Int. Geochem.*, McGrawHill, NY, 1979. 464~487
9. 贵阳地化所. 简明地球化学手册. 北京: 科学出版社, 1981. 50~91
10. Fyffe W S. *Geochem.* Oxford: Clarendon Press, 1974
11. 广州地理所. 深圳市自然资源与经济开发图集. 北京: 科学出版社, 1985. 42~43
12. Bowie S H U, Thornton I. *Environ. Geochem. and Health.* D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985 5~34
13. Sposito G. *Appl. Environ. Geochem.* London: Academic Press, 1983. 123~167

DISTRIBUTION PATTERN OF TRACE ELEMENTS IN SOIL FROM SHENZHEN AREA

Tao Shu Cao Jun Li Ben-gang Xu Fu-liu

(Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871 China)

Chen Wei-yuan

(Environmental Protection Bureau, Shenzhen)

Summary

83 samples collected from soils of six groups derived from nine parent material types were determined for 12 trace elements along with pH, organic matter, and clay content. The distribution pattern of the soil element was investigated. The results show significant difference in element contents among samples from different parent material types while there is no distinct differences among samples from various soil groups. In addition to the level of the trace elements, the paragenetic relationship of various elements demonstrates successive to their parent material as well. Because the trace elements primarily occur dispersedly in silicon minerals, the distribution patterns of the trace element correlate well with their ionic radius. In general, the distribution patterns of the elements from the fourth period of the periodical table fall into a similar pattern different from those of lead, zinc and cadmium.

Key words Soil, Trace element, Parent material. Distribution pattern