

土壤中铜、铅、锌相对浓度比稳定性的研究*

翁焕新 邹乐君 沈晓华 张兴茂 董成松 徐波

(浙江大学环境与生物地球化学研究所, 杭州 310027)

Bob J. Presley

(Department of Oceanography, Texas A&M University, College Station, TX77843, USA)

STUDY ON STABILITY OF RELATIVE CONCENTRATION RATIOS OF Cu, Pb, Zn IN SOIL

Weng Huan-xin Zou Le-jun Shen Xiao-hua Zhang Xing-mao Dong Cheng-song Xu Bo

(Institute of Environment & Biogeochemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Bob J. Presley

(Department of Oceanography, Texas A&M University, College Station, TX77843 USA)

关键词 铜、铅、锌、相对浓度比, 稳定性, 地球化学自组织

中图分类号 X142

铜、铅、锌均与硫元素有较强的亲和力, 从而使它们具有相似的地球化学性质, 并在环境自然体中紧密共生。人们已经认识了铜和锌是人体必需的微量元素, 而铅是有害的元素, 它们的环境与生物地球化学行为, 直接影响到人体的健康。因此, 表生环境中的铜、铅、锌始终是研究的热点。

土壤中的铜、铅、锌历来倍受关注^[1]。因为, 它们的含量水平、存在形态和迁移转化对环境质量和生物效应都产生重要的影响。但是, 以往的研究多侧重于元素本身的环境行为, 而对它们之间的相互依存关系还缺乏足够的认识。本文采用相对浓度比的方法, 通过研究土壤中铜、铅、锌的共生组合关系, 并对比它们在陨石、岩石和沉积物中的含量分布特征, 来揭示这三个元素在土壤中的相互依存关系, 进而讨论其中所隐含的科学意义。

1 样品与方法

本项研究所涉及的中国土壤样品的采集与数据分析, 由中国土壤元素背景值调查研究项目(75-60-01-01)协作组共同完成。

* 国家七五重点科技项目(75-60-01-01)和美国 NOAA[Status Trend]项目资助

收稿日期: 2000-12-25; 收到修改稿日期: 2001-06-30

根据中国东、中、西三个地带经济发展现状的差异, 分别以三种不同的采样密度, 即东部地区每 30 30 km², 中部地区每 50 50 km² 和西部地区每 80 80 km² 取 1 个土壤剖面, 在 960 余万 km² 的面积内共采取了 4 095 个土壤剖面。为了深入了解不同地质年代形成的土壤中铜、铅、锌的变化, 在中国东南平原布设了深度为 6~12 m 的 6 个钻孔, 并按一定的深度间隔取样。土壤样品自然风干后, 用木棒压碎, 剔除砾石和动植物残体, 并用玛瑙研磨机研细, 过 150 目筛, 供分析测试用。土壤中的铜、锌用原子吸收法、铅用石墨炉原子吸收测定。

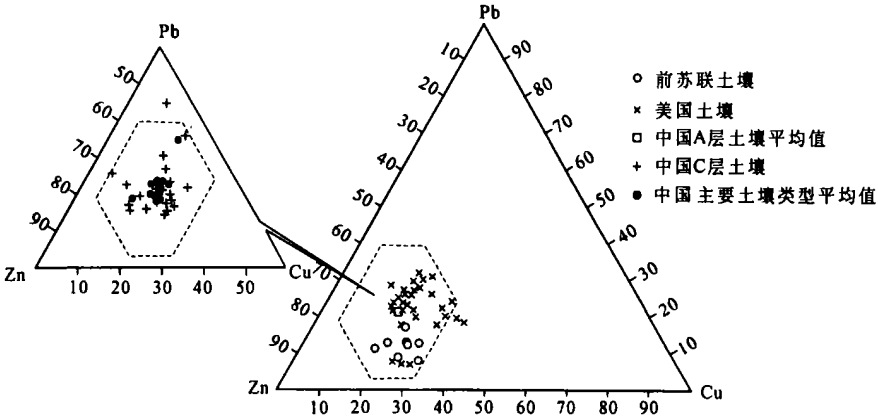
在美国墨西哥湾 51 个采样点^[2], 采得现代沉积物样品 153 个, 它们取自沉积物顶部 1 cm 部分。样品中的锌用原子吸收光谱(AAS)分析; 铜和铅用石墨炉 AAS 分析。同时做空白和标准参照样品分析。

土壤中铜、铅、锌的相对浓度比是从它们平均含量中得到的。根据中国土壤元素背景值^[3], 土壤中铜、铅、锌的平均含量分别为 22.6 mg kg⁻¹、26.0 mg kg⁻¹ 和 74.2 mg kg⁻¹, 用 $R_i = C_i / C_T$ 求得中国土壤中铜、铅、锌的平均相对浓度比(式中 R_i 为 Cu、Pb、Zn 相对浓度比; C_i 为 Cu、Pb、Zn 平均含量; C_T 为 Cu、Pb、Zn 的平均含量之和)。

其他环境自然体中铜、铅、锌的相对浓度比, 用相同的方法求得。陨石和岩石中铜、铅、锌的含量数据来自参考文献[4, 5]。

2 土壤中铜、铅、锌的相对浓度比

计算得到的中国 A 层土壤中铜、铅、锌平均相对浓度比 $W_{Cu} : W_{Pb} : W_{Zn} = 18 : 40 : 21 : 18 : 60 : 42$, 由此进一步求得中国土壤中铜、铅、锌相对百分浓度的标准离差 (S_i) 分别为 3.85%, 6.08% 和 4.79%。在土壤元素背景值研究中, 一般以平均值加减 3 倍的标准离差来确定正常数值变化范围的上下限值^[3]。根据中国土壤中铜、铅、锌的平均相对浓度比加减 3 倍的标准离差, 即 $R_i \pm 3S_i$, 在 Cu、Pb、Zn 三角相图中可以确定一个正常值的变化范围(图 1)。从图 1 中可以看到, 中国土壤中铜、铅、锌相对浓度比正常变化范围较小, 在变化幅度上 $Pb > Zn > Cu$ 。我们将已公布的美国^[6] 和前苏联^[7] 土壤中铜、铅、锌的平均含量换算为相对浓度比并投入到三角相图中, 结果发现, 几乎所有来自世界范围的土壤样品都落



虚线框为中国 A 层土壤中 Cu、Pb、Zn 相对浓度比正常值变化范围

图 1 土壤中 Cu、Pb、Zn 三角相图

在这个变化范围内(图1)。

为了了解土壤中铜、铅、锌相对浓度比在垂直方向上的变化,将中国按34个行政省市为统计单元的土壤剖面C层中铜、铅、锌的相对浓度比投入三角相图,除一个统计单元例外,其余全部落在正常变化范围内(图1)。从布设在中国东南平原钻孔所揭示的结果表明,母质为湖相沉积的土壤中铜、铅、锌的平均含量随深度有明显的变化,这说明了随着地质时间的演进而导致的沉积环境的变化,直接影响铜、铅、锌在土壤中的积累。但是,进一步的研究发现,土壤中铜、铅、锌平均含量曲线在垂直方向上的变化是相似的(图2),不同深度土壤中铜、铅、锌的相对浓度比,不仅都集中在三角相图中正常值的变化范围内,而且最大和最小值的极差均小于10%。

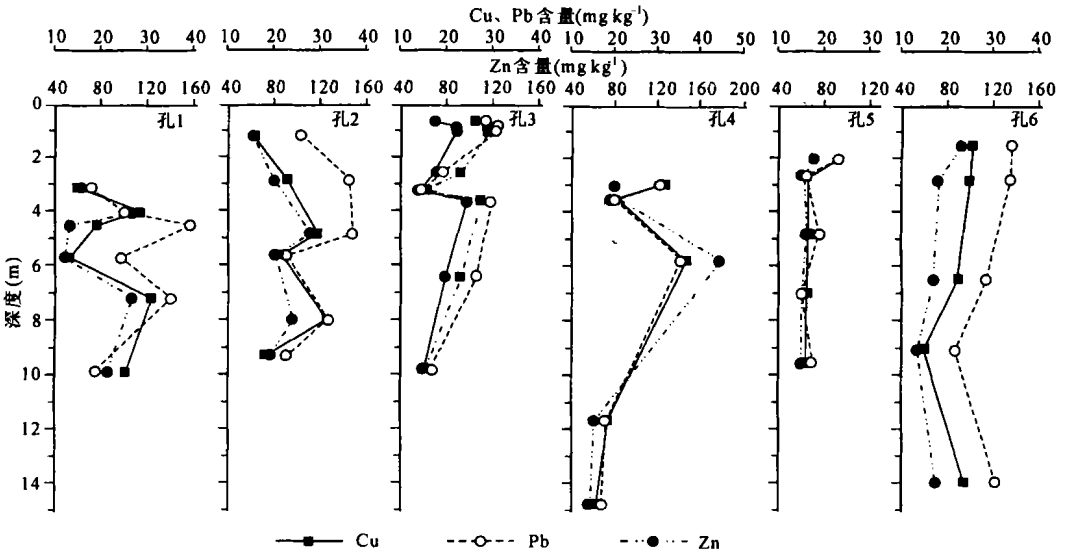


图2 钻孔中Cu、Pb、Zn含量随深度的变化

一般而言,土壤中的铜、铅、锌与其他微量元素一样,它们的含量水平除了与物质来源和成土过程密切相关,还受到土壤质地和环境的影响。因此,由于各个不同地域的成土母质和成壤条件千差万别,或者在同一地区,由于不同地质时代的环境变迁,造成土壤中铜、铅、锌背景含量的巨大波动,变化幅度可以达到 $n \cdot 10^{-1} \sim n \cdot 10^2 \text{ mg kg}^{-1}$,而本文的研究则表明,无论是在不同地域还是不同时代所分布和形成的土壤中,铜、铅、锌的相对浓度比仍是接近的。这一特征在不同土壤类型中表显得更为明显(表1、图1)。如果以美国和前苏联土壤中铜、铅、锌的 $R_1:3S_i$,在Cu、Pb、Zn三角相图中确定正常值的范围,采自中国和其他地区的土壤样品同样都落在这个变化范围内,这表明了土壤中铜、铅、锌的相对浓度比存在着稳定性。

3 陨石、岩石、沉积物中铜、铅、锌的含量特征

铜、铅、锌相对浓度比的这种稳定性是否同样在其他环境地质体中存在? 本文分别对

表 1 中国主要土壤类型中 Cu、Pb、Zn 的平均含量和相对浓度比¹⁾

土类	样点数	平均含量 (mg kg^{-1})			相对浓度比		
		Cu	Pb	Zn	W_{Cu}	W_{Pb}	W_{Zn}
潮土	265	24.1(15) ²⁾	21.9(8)	71.1(10)	20.6	18.7	60.7
水稻土	382	25.3(20)	34.4(7)	85.4(16)	17.4	23.7	58.9
红壤	528	24.4(2)	29.1(19)	80.1(11)	18.2	21.8	60.0
黄棕壤	162	23.4(4)	29.2(2)	71.8(3)	18.8	23.5	57.7
棕壤	265	22.4(6)	25.1(5)	68.5(4)	19.3	21.6	59.1
褐土	242	24.3(6)	21.3(6)	74.1(8)	20.3	17.8	61.9
暗棕壤	139	17.8(5)	23.9(1)	86.0(1)	13.9	18.7	67.4
赤红壤	223	17.1(0)	35.0(4)	49.0(1)	16.9	34.6	48.5
黄壤	209	21.4(0)	29.4(4)	79.2(4)	16.5	22.6	60.9
栗钙土	150	18.9(0)	21.2(6)	66.9(1)	17.7	19.8	62.5
草甸土	172	19.8(6)	22.4(3)	70.0(5)	17.6	20.0	62.4
盐土	115	23.3(5)	23.0(6)	74.4(4)	19.3	19.1	61.6

1) 主要土壤类型指采样数大于 115 个的土类; Cu、Pb、Zn 的平均含量来自参考文献 [3]

2) 括号内数字为剔除的异常样品数

陨石、岩石和现代沉积物中铜、铅、锌的相对浓度比进行了对比研究。结果表明, 陨石中铜、铅、锌相对浓度比在不同的陨石中, 除了共同反映出铅的相地浓度很低外, 铜和锌的相对浓度因陨石的类型不同而变化较大(图 3)。在各类岩石中铜、铅、锌的相对浓度比表现出离散性大的特征(图 3), 这与不同岩石类型富集的元素存在明显差异有关^[8]。与陨石相比, 岩石中铅的相对百分含量有了明显的增加, 土壤中铅的相对百分含量增加幅度更为明显, 岩石和土壤中锌的相对百分含量也有增加的趋势。陨石中元素的丰度, 普遍被认为是反映原始地球物质基本组成的可靠

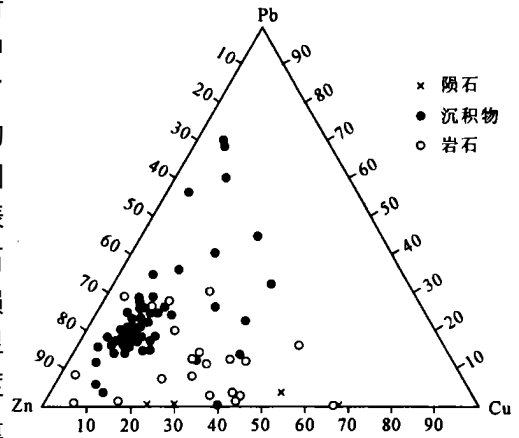


图 3 陨石、岩石和沉积物中 Cu、Pb、Zn 三角相图

依据, 岩石和土壤中铅相对百分含量增加, 表明了自原始地球物质形成地球以来, 漫长的地质作用过程使铅在自然体中有了明显的积累。另外, 不能忽视人类活动也加剧了地表环境中铅相对浓度的增长, 这在冰芯记录中得到了证实^[9]。

采自墨西哥湾的沿海现代沉积物中部分样品铅相对含量的显著增加, 说明了人为因素带来的影响。从图 3 中可以看到, 大部分沉积物样品都集中在一个较小的变化范围内, 反映出与土壤中铜、铅、锌类似的相对浓度比, 但是, 有部分样品中铅和铜的相对浓度明显增加, 而且变化幅度很大, 这与人为过量的排放有关^[10]。

随着地质时代铅的不断积累, 岩石、土壤和现代沉积物中铅相对浓度的增加, 必然导致铜和锌相对浓度的减少。但是, 由于一方面地球物质中锌的丰度大于铜, 另一方面尽管在表生带氧化环境中锌的迁移强度大于铜^[11], 然而, 在土壤中锌因受吸附作用的影

响^[12],以及在沿海沉积的还原环境下,锌的迁移能力很弱。因此,在不同自然体中锌仍呈现出积累的趋势。

4 结 论

土壤中铜、铅、锌的相对浓度比具有稳定性。这种稳定性是在岩石风化成为母质,进而发育成土壤的过程中形成的,它不仅反映出土壤中铜、铅、锌以相对固定的含量比例存在,而且也表明了成壤过程中发生了元素的地球化学自组织^[13]。根据耗散结构理论^[14],当外界的物质和能量交换达到一个阈值,系统不再通过原来的无序结构来耗散外界传送的能量和物质,自组织可以改变系统的结构和状态而形成耗散结构。因此,土壤中铜、铅、锌相对浓度比的稳定性,从表面上看,它体现了土壤中铜、铅、锌之间的相互依存关系,而实际上它是土壤元素地球化学自组织的最终表现。

参 考 文 献

- 1 张乃明. 土壤-植物系统重金属污染研究现状与展望. 环境科学进展, 1999, 7(4): 30~ 33
- 2 Weng Huanxin, Presley B J, Amstronng D. Distribution of sedimentary phosphorus in Gulf of Mexico estuaries. Marine Environmental Research, 1994, 37(4): 375~ 392
- 3 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 14
- 4 中国科学院贵阳地球化学研究所. 简明地球化学手册. 北京: 科学出版社, 1981. 58~ 60, 62~ 64, 69~ 80
- 5 欧阳自远. 天体化学. 北京: 科学出版社, 1988. 13
- 6 J. J. 康纳, H. T. 沙克兰特著. 王景华, 张立诚, 邹其陶等译. 美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景值. 北京: 科学出版社, 1980. 59~ 60, 76~ 78, 140~ 141
- 7 A. A. 别乌斯, . . . 格拉波夫斯卡娅, H. B. 季霍诺瓦著. 朱颜明等译. 环境地球化学. 北京: 科学出版社, 1982. 186~ 187
- 8 赵伦山, 张本仁. 地球化学. 北京: 地质出版社, 1988. 39~ 45
- 9 霍文冕, 姚檀栋, 李月芳. 7000 m 处冰芯中 Pb 记录的人类活动污染. 科学通报, 1999, 44(9): 978~ 981
- 10 Presley B J, Taylor R J, Boothe P N. Trace metals in Gulf of Mexico oysters. The Sciences of the Total Environment, B 1990, 97/98: 551~ 593
- 11 戎秋涛, 翁焕新. 环境地球化学. 北京: 地质出版社, 1990. 55~ 57
- 12 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984. 309~ 310
- 13 Ortoleva P J. Geochemical Self-Organization. Oxford: Clarendon Press, 1994. 3~ 18
- 14 沈小峰等. 耗散结构论. 上海: 上海人民出版社, 1987