

doi: 10.11720/wtyht.2016.4.12

刘银飞,孙彬彬,贺灵,等.福建龙海土壤垂向剖面元素分布特征[J].物探与化探,2016,40(4):713-721.http://doi.org/10.11720/wtyht.2016.4.12
Liu Y F, Sun B B, He L, et al. Vertical distribution of elements in soil profiles in Longhai, Fujian Province[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2016, 40(4): 713-721. http://doi.org/10.11720/wtyht.2016.4.12

福建龙海土壤垂向剖面元素分布特征

刘银飞^{1,2,3}, 孙彬彬^{1,2,3}, 贺灵^{2,3}, 曾道明^{2,3}, 刘占元^{2,3}, 周国华^{2,3}

(1.中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京 100083; 2.中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,河北廊坊 065000; 3.国土资源部地球化学勘查技术重点实验室,河北廊坊 065000)

摘要:基于福建省龙海市4类典型成土母质的垂向土壤剖面样品分析数据,研究了常量组分和微量元素含量及剖面分布特征。结果表明:研究区在温暖湿润气候条件下,化学风化作用强烈,Ca、Mg、Na、Si、K淋失贫化,含量明显低于全国均值,Al、Fe则相对富集,风化淋溶系数(*ba*)和硅铝铁率(*Saf*)值远低于全国土壤,土壤风化程度达到脱硅富铝铁阶段,花岗岩类成土母岩区风化作用尤为强烈;剖面土壤环境质量总体较好,微量元素含量与成土母质密切相关,九龙江口冲海积成因(剖面1)土壤重金属含量明显高于其他3个剖面;多数微量元素垂向分布受常量组分的控制,As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn与土壤中Fe等组分具有显著正相关性。因表层土壤中细粒黏质组分随地表径流淋失或下渗迁移,导致表层土壤低Fe、Al和重金属元素;在生物地球化学循环和人为污染的影响下,Hg、Cd、Pb、Zn等在表层土壤呈富集特征;多数重金属元素的相对富集系数小于1.0,且表层土壤无明显富集特征,认为除Hg、Pb等少数重金属元素外,其他元素受人为污染影响较小。

关键词:土壤剖面;常量和微量元素;风化程度;富集系数;福建龙海

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2016)04-0713-09

土壤是陆地生态系统的重要组成要素^[1],是由各种岩石风化产物、松散沉积物等成土母质经过成土过程发育形成的近地表自然介质。土壤中常量元素、微量元素组成是成土母质类型、成土作用过程、土壤类型及其理化性质、人类活动等综合作用的结果。因此,研究土壤元素的垂向剖面分布特征可以揭示成土作用过程及人为作用特点,反映特定气候景观条件下成土过程中元素表生地球化学行为及其迁移分配规律^[2],识别人为污染影响程度,从而为土壤元素来源判别及异常成因解释提供重要依据,提升区域土壤地球化学调查成果资料的解释水平。

东南沿海是亚热带热带农林作物的重要产区,具有得天独厚的自然条件,但该区域长期以来是酸雨沉降区,加上诸多人为因素,隐伏着土壤酸化、养分贫化、重金属活化等生态风险。笔者以福建省龙海市为研究区,选择地质背景、土壤类型和土地利用方式具有一定代表性的9个地段,开挖土坑,分层采集了土壤样品,测定了土壤中常量和微量元素含量,

据此研究元素垂向分布特征与富集贫化规律,总结区域景观条件下元素的表生地球化学行为。

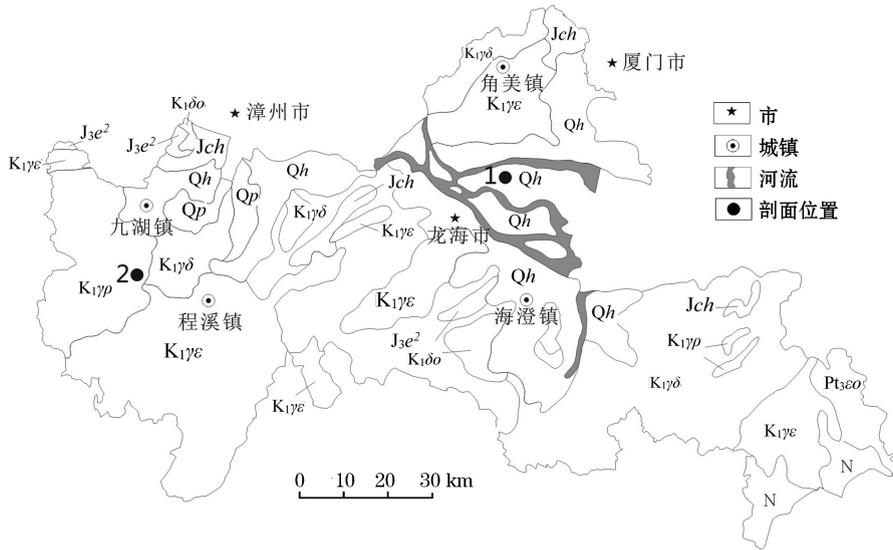
1 研究区概况

1.1 区域自然地理及环境特征

研究区位于福建漳州龙海市,地处漳州市东部,九龙江出海口,西、北、南三面群山环抱,多为中低、低山陡坡地貌,东南濒临东海。研究区广泛出露燕山中—晚期(早白垩世)钾长花岗岩、二长花岗岩体、花岗闪长岩,局部分布上侏罗统凝灰质砂砾岩、粉砂岩、页岩及中—酸性火山碎屑岩夹凝灰岩,东南局部有新近系玄武岩分布。山地丘陵区广泛分布红壤类土壤,以赤红壤为主,土地利用以林地、果园为主;沿着九龙江北溪、西溪及各支流广泛分布第四系冲积物,发育水稻土、潮土,多为潴育型水稻土;九龙江口及沿海平原为第四系冲海积成因,土壤类型主要为脱潜型水稻土,见有潮土、滨海潮滩盐土等分布,土地利用以农用地为主,主要种植水稻、蔬菜、花

收稿日期: 2015-10-26

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费项目“典型地质环境区红壤化过程地球化学特征研究”(201411091-2)



Qh—第四系全新统海积物; Qp—第四系更新统黏土质砾卵石、黏土、海积砂、风积砂; N—新近系玄武岩; Jch—赤水组下段英安岩、英安质凝灰熔岩、熔结凝灰岩; J_{3e}²—鹅宅组上段流纹岩、流纹质凝灰熔岩、凝灰岩、页岩; K_{17p}—下白垩统碱长花岗岩; K_{17e}—下白垩统钾长花岗岩; K_{17d}—下白垩统花岗闪长岩; K_{17o}—下白垩统石英闪长岩; Pt_{3eo}—上古生界二云片岩、细砂岩、粉砂岩, 局部为混合岩

图1 研究区地质背景与剖面位置

卉苗木等。本次研究的4个土壤剖面位置见图1。

2010年多目标区域地球化学调查(1:25万)在龙海地区采集表层土壤样品共计342件,统计其重金属元素含量的平均值,并与全国土壤重金属含量平均值进行对比,同时采用《GB15618—1995土壤环境质量标准》二级限量标准对其进行质量评价,统计重金属超标率(表1)。从表中可以看出:该区

域重金属Hg、Pb含量远高于全国土壤平均值;与《GB15618—1995土壤环境质量》中重金属土壤限值二级标准相比,Hg、Pb的超标率分别达到11.2%及5.0%。因此,针对不同地质背景、土壤类型及地形地貌条件,研究龙海地区土壤元素垂向变化规律,对该区域重金属元素污染来源进行判别及异常成因解释等具有重要意义。

表1 龙海地区重金属含量平均值及超标率

参数	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
含量均值	4.67	0.091	28.04	17.01	0.15	43.88	70.28
全国均值 ^[3]	10	0.09	65	24	0.04	23	68
土壤环境质量二级标准值 ^[4]	40	0.30	150	50	0.30	250	200
超标率/%	1.1	1.7	1.8	2.6	11.2	5.0	1.0

注:元素含量单位 10^{-6} ;土壤环境质量二级标准限值为pH<6.5水田及其他土壤限值标准中高值标准

1.2 采样点环境特征

研究区域主要以侵蚀剥蚀地貌为主,平原次之。侵蚀剥蚀地貌主要以中低山、丘陵为主,广泛发育花岗闪长岩、正长花岗岩风化形成的红壤及凝灰岩风化形成的黄壤;平原主要由冲海积和冲洪积形成。适当考虑地形地貌、土壤类型等因素,土柱剖面控制前述4种主要地质背景各1~3条,其中花岗闪长岩3条、正长花岗岩3条、凝灰岩1条、水稻土2条。通过对比发现,相同成土母岩土柱剖面往往具有非常相似的元素分布特征,因此选择4条典型的未受明显人为搬运等因素影响的土壤剖面,开展元素分

布对比研究。

所选择的4个土柱剖面地形地貌、成土母岩、土壤类型与土地利用等环境特征细述如下:

1号剖面位于龙海市紫泥镇,地处九龙江入海口的江心洲,成土母质为九龙江冲积物和海积物,土地利用以水田为主,见有蔬菜地,地势低洼,潜水面浅,经长期的人为耕作发育形成水稻土,耕层土壤(0~15 cm)为灰黑色含少量砂粒黏土,往深部(15~90 cm)渐变为青灰色黏土。

2号剖面位于龙海市程溪镇,地处半山腰坡地,成土母岩为正长花岗岩残坡积风化物,土地利用为

表 2 龙海地区 9 个土壤剖面点环境特征

点号	采样位置	地貌	成因	成土母质	土地利用	土壤类型	备注
1	龙海市紫泥镇	平原	冲海积	第四系	水田	水稻土	土质黏闭,水稻与蔬菜间作
2	龙海市程溪镇	山地	残坡积	正长花岗岩	桉树林	赤红壤	缓坡地
3	龙海市榜山镇	山地	残坡积	凝灰岩	竹林地	黄壤	坡地,土质密实
4	龙海市浮宫镇	低山丘陵	残坡积	花岗闪长岩	杨梅园	赤红壤	浮宫杨梅主产地
5	龙海市港尾镇	低山丘陵	残坡积	花岗闪长岩	果林地	红壤	小规模杨梅种植区
6	龙海市角美镇	山地	残坡积	正长花岗岩	果林地	红壤	大片龙眼果园
7	龙海市九湖镇	平原	冲洪积	第四系	水田	水稻土	水稻与水仙间作
8	龙海市程溪镇	山地	残坡积	花岗闪长岩	竹林地	红壤	大片林地
9	龙海市白水镇	低山丘陵	残坡积	正长花岗岩	果林地	红壤	缓坡地,种植果树

桉树林。土壤类型为黄壤,表层 0~5 cm 土壤为灰黑色富含有机质砂砾质黏土,向下过渡为红色黏土。表浅层(0~45 cm)土壤较为松散,45 cm 以深土质密实。

3 号剖面位于龙海市榜山镇,成土母岩为火山凝灰岩,土地利用为林地。土壤类型为赤红壤,0~10 cm 表层土壤为灰黑色富含有机质砂质黏土,向下过渡为灰黄色含风化岩屑残留体黏土。45 cm 以深土壤风化岩屑组分逐渐增加。

4 号剖面位于龙海市浮宫镇,成土母岩为花岗闪长岩,土地利用为杨梅种植园。土壤类型为赤红壤,0~30 cm 表层土壤呈灰黄色含岩屑黏土,向下过渡为红色黏土。

2 样品采集与分析

在拟定的地质背景区,选择微地貌特征具有典型性的地点,开挖长、宽、深分别为 120 cm×60 cm×100 cm 的土坑,选择朝阳面,自土坑底部 10 cm 处向上每 15 cm 采集一件样品,每个剖面采集 6 件样品。样品质量约 3 kg,装入布样袋,风干后用木棒敲碎,过 10 目筛。混匀后取 100 g 样品研磨至 200 目,送

实验室测定元素含量。

土壤样品由河南省岩石矿物测试中心测试分析,其中, SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、Corg、Cr、Mn、P、Ti、Zr 采用射线荧光光谱仪测定, As、Hg、Se 采用原子荧光光度法测定, Cd、Cu、Mo、Ni、Pb、Th、U、Zn 采用电感耦合等离子体质谱法测定。分析测试过程插入标准样、密码样监控分析质量。经检验,各元素报出率达到 100%,分析准确度、精密度合格率均达 100%,分析质量符合《DD/T0258-2014 多目标区域地球化学调查规范》要求,能够满足本项研究的需要。

3 结果与讨论

3.1 常量元素含量与分布特征

3.1.1 常量元素含量特征

4 个剖面 24 件土壤样品元素含量平均值见表 3。由表 3 可见, SiO₂ 平均值为 54.4%,远低于中国土壤 SiO₂ 丰度 65%^[3]; Al₂O₃ 均值为 24.5%,远高于中国土壤 Al₂O₃ 丰度 12.6%^[3]; Fe₂O₃ 含量平均值为 4.72%,略高于中国土壤丰度 4.7%^[3]; 土壤中 Na₂O、MgO、CaO 等表生强活动性化学组分含量均低于

表 3 龙海地区土壤剖面元素含量平均值

剖面	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Corg	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
1	53.4	22.2	6.3	0.87	0.32	0.35	2.65	1.10	14	245	51	21	106	20.4	60
2	49.9	30.2	3.8	0.07	0.05	0.05	0.04	0.83	4.5	107	17	14	52	3.95	11
3	61.3	20.8	4.1	0.46	0.07	0.09	3.83	0.48	9.3	95.3	9.5	5.9	35	0.93	18
4	53.1	24.6	4.7	0.33	0.09	0.11	2.30	0.43	3.1	33.0	51	6.6	46	11.93	17
均值	54.4	24.5	4.7	0.43	0.13	0.15	2.21	0.71	7.7	120	32	12	60	9.30	27
全国均值 ^[3]	66.0	12.6	4.7	1.8	3.2	1.6	2.50	0.35	10	90	65	24	40	26.9	23
剖面	Zn	B	F	Mn	Mo	N	P	S	Se	Th	Ti	Y	Zr	ba	Saf
1	121	36	604	970	2.1	729	608	206	0.38	29	4629	41	202	0.23	3.50
2	43	2.6	224	226	4.6	381	201	269	0.60	41	3507	3.8	258	0.01	2.61
3	41	5.2	748	143	1.1	381	186	136	0.23	18	2426	37	243	0.24	4.46
4	42	4.6	303	96	0.8	348	91	246	0.64	22	2491	33	166	0.13	3.42
均值	62	12	479	359	2.2	460	272	214	0.46	28	3263	29	217	0.12	3.90
全国均值 ^[3]	68	40	480	600	0.8	640	520	150	0.20	12.5	4300	23	250	0.95	8.53

注: SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、Corg 含量单位为 10⁻², Cd、Hg 为 10⁻⁹, 其余为 10⁻⁶

1%, K_2O 含量略高, 均值为 2.21%。

剖面土壤样品常量元素的这种组成特征, 与王海荣^[5]、吴宏伟^[6]等在中国南方地区的研究结果相似, 也反映出龙海市的地理位置对土壤元素的影响。龙海市地处我国东南沿海地区, 属于南亚热带海洋性季风气候区, 气候温暖湿润, 雨量丰沛, 年均降雨量达 1 500 mm, 植被发育, 物理、化学、生物风化作用强烈, 土壤成熟度高, 成土过程中 Ca、Mg、Na 离子淋失强烈, K、Si 组分也已发生一定程度的淋失贫化, 而表生活动性弱的 Al、Fe 则相对富集, 风化程度已达到脱硅富铝铁阶段, 处于强淋溶硅铝质铁铝型土壤分布区^[3]。

长期以来, 盐基离子的表生地球化学行为是土壤化学基础研究的重要关注内容。研究认为 K 离子半径大于 Na 离子 (K 为 1.33 Å、Na 为 0.97 Å), 极化率高, 因此 K 离子易被土壤胶体所吸附, 土壤 K 的迁移能力比 Na 弱, 风化成土过程中 K 在土壤上的残留量比 Na 多^[7-10]; 同时, K 与 Ba、Pb 的离子半径相近 (Ba 为 1.34 Å、Pb 为 1.20 Å), K 容易与土壤矿物中 Ba、Pb 发生类质同象。因此, K 相对于 Na 迁移能力弱, 淋失贫化程度轻, 推断这是研究区土壤剖面 K 含量较高的可能原因。

3.1.2 土壤风化程度

通常采用土壤风化淋溶系数 (ba) 来表征土壤风化程度, 计算式为:

$$ba = \frac{N(K_2O) + N(Na_2O) + N(CaO) + N(MgO)}{N(Al_2O_3)}$$

ba 值是钾、钠、钙、镁氧化物分子数之和与氧化铝分子数的比值。 ba 值越小, 表示土壤风化程度越高^[10]。

同时, 也常采用硅铝铁率 (Saf) 来衡量脱硅富铁铝程度, 计算式为:

$$Saf = \frac{N(SiO_2)}{N(Al_2O_3) + N(Fe_2O_3)}$$

式中, N 指分子数。 Saf 值越小, 说明脱硅富铝化程度越强。

计算结果表明, 龙海市 4 个土柱剖面的 ba 平均值均小于 0.5, 分别为 0.23、0.01、0.24、0.13, 而 Saf 平均值均小于 5.0, 分别为 3.50、2.61、4.46、3.42, ba 值和 Saf 值均远低于全国土壤平均值, 说明土壤经历了强烈的风化淋滤作用过程, 盐基离子淋失程度大, 脱硅富铝铁程度较为明显。

对比不同剖面的 ba 值和 Saf 值可以看出, 正长花岗岩、花岗闪长岩成土母岩的风化淋滤系数 (ba

值) 明显低于冲海积物和凝灰岩成土母质, 同时 Saf 值也较低, 说明成土过程中花岗岩类的盐基淋失程度、脱硅富铝化程度较为严重, 亦即红壤化程度较高。

综上所述, 龙海市 4 条土壤剖面常量组分含量特征表明该地区成土作用强烈, 已达到脱硅富铝铁阶段, 尤其是山地丘陵区以花岗岩类为成土母质的残坡积土壤, 已达到赤红壤。

3.1.3 垂向分布特征

从化学组成垂向分布图 (图 2) 可见, 4 个剖面表层土壤有机碳均高于深层, 显示表层有机碳累积特征。野外采样发现山地丘陵区地表均有残株落叶, 并发育灰黑色腐殖土层, 且 1 号剖面 (水稻土) 的表层为灰黑色耕作层, 富含有机质。1 号剖面地处九龙江江心洲, 地势平坦, 成土母质为第四系冲海积物, 常量元素含量垂向变化程度较小, 而 2、3、4 号剖面位于山地丘陵区, 代表了不同成土母岩的自然风化特征, 土壤淋滤作用显著。从图 2 可见, 2、3、4 号剖面土壤表层 (0~30 cm) Al、Fe 含量相对深层贫化, 而 Si 则相反, 表层土壤含量高于深层。野外采样发现, 2、3、4 号剖面表层土壤较疏松, 含有少量砂质组分, 而深层土壤则为质地密实的黏质组分, 推测是由于研究区雨量丰沛, 且常为大雨和暴雨, 表层土壤中细粒粘土矿物 (相对富含铝铁组分) 随地表径流淋失或随雨水下渗迁移, 造成表层土壤富集抗风化的石英以及长石等粗粒级矿物组分。受此影响, 部分土壤剖面中 Mg 与 Al、Fe 分布特征相似。

3.2 微量元素含量与分布特征

3.2.1 总体含量特征

表 3 给出了各剖面微量元素含量平均值。与全国土壤元素背景值相比较, 4 个土壤剖面 Cd、Hg、Pb、S、Se、Th、Y 含量总体平均值均高于全国土壤平均值, 而 As、B、Cr、Cu、Mn、N、Ni、P、Ti、Zr 则低于全国均值^[3]。

不难发现, 4 个剖面之间各微量元素含量往往存在较大差异, 对比不同剖面土壤微量元素平均值可见, 地处九龙江江心洲、成土母质为冲海积成因的 1 号剖面多种元素含量明显高于其他 3 个剖面, 尤其是重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn、B、F、Mn、N、Ni、P、Ti、Y 等含量较高, 其中 Cd、Hg、Pb、Zn 含量达全国均值的两倍。而由凝灰岩风化形成的 3 号剖面中 F 含量最高, 由正长花岗岩、闪长花岗岩风化形成的 2、4 号剖面则以 Mo、S、Se 含量较高为特征。

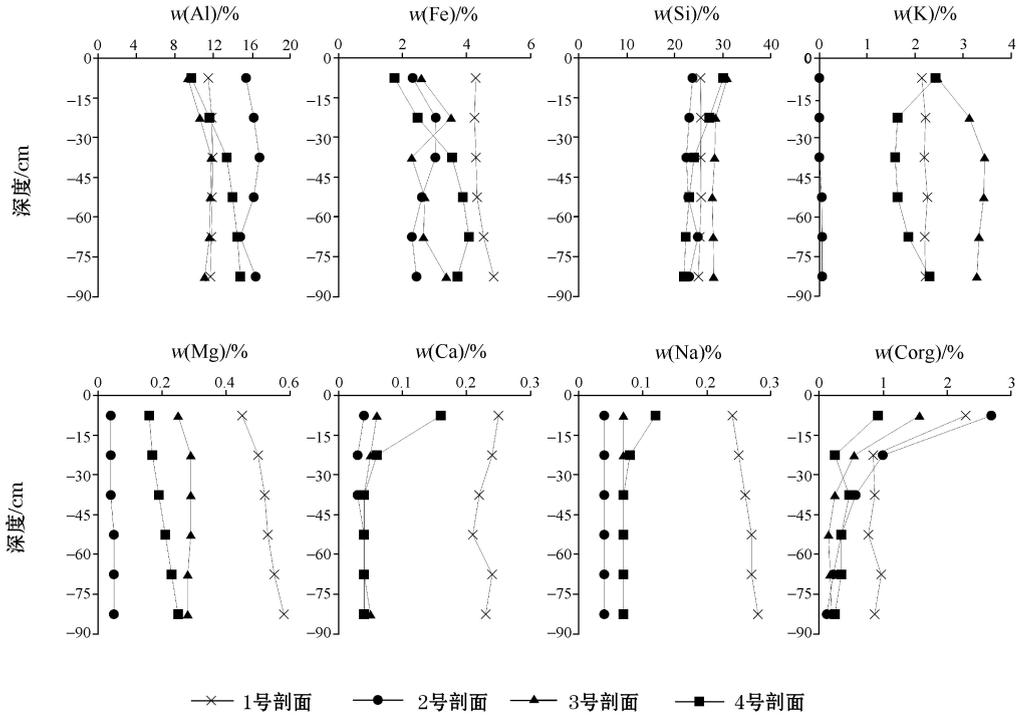


图 2 龙海地区 4 个剖面常量元素垂向分布特征

3.2.2 土壤重金属污染程度

根据土地利用类型及土壤 pH 值,选择《GB15618—1995 土壤环境质量标准》中二级标准限值,计算土壤污染指数 P_i ,进而评价土壤重金属污染程度。

$$P_i = C_i/S_i$$

其中, C_i 为土壤中元素 i 的实测值, S_i 为元素 i 的二级标准值。 $P_i \leq 0.7$ 时土壤等级为一级,清洁; $0.7 < P_i \leq 1$ 为二级,尚清洁; $1 < P_i \leq 2$ 为三级,轻度污染; $2 < P_i \leq 4$ 为四级,中度污染; $P_i > 4$ 为五级,重度污染。

计算得到,1 号剖面中 $P_{As} = 0.47$ 、 $P_{Cr} = 0.20$ 、 $P_{Cu} = 0.42$ 、 $P_{Hg} = 0.35$ 、 $P_{Zn} = 0.61$,均为一级,而 $P_{Cd} = 0.82$ 、 $P_{Pb} = 0.75$ 达到二级。评价结果表明,龙海地区土壤重金属污染并不严重,但 Cd、Pb 污染程度已达二级,与多

目标区域地球化学调查所发现的龙海冲洪积平原区重金属元素污染特征一致,需适当关注。

3.2.3 垂向分布特征

王海蓉等对广东花岗岩土柱剖面的研究发现,微量元素的地球化学行为受常量元素的控制^[11-12], As、Pb、Cd、Zn 含量与 Fe 的含量呈现很好的相关性^[6]。本次 4 个土柱剖面重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 与 Fe 的相关系数见表 4(样本数为 24,置信度为 5%时,显著相关临界值为 0.404)。由此可见,除 Cr 外, As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 含量与 Fe 含量具有显著正相关性,说明这些重金属元素的含量及其剖面分布主要受常量组分 Fe 的控制, Cd、Cu、Pb、Zn 与 Fe 的剖面变化具有很好偶合性。从元素剖面分布图(图 3)可见, As、Cu、Cr、Cd、Pb、Zn 与

表 4 龙海地区土壤元素相关系数 ($n=24$)

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	Fe
As	1.00							
Cd	0.44	1.00						
Cr	0.14	0.18	1.00					
Cu	0.51	0.55	0.35	1.00				
Hg	0.46	0.40	0.55	0.83	1.00			
Pb	0.66	0.54	0.58	0.76	0.88	1.00		
Zn	0.63	0.53	0.56	0.83	0.89	0.98	1.00	
Fe	0.49	0.70	0.39	0.56	0.66	0.82	0.81	1.00
Corg	0.21	0.12	0.06	0.48	0.58	0.35	0.38	0.10

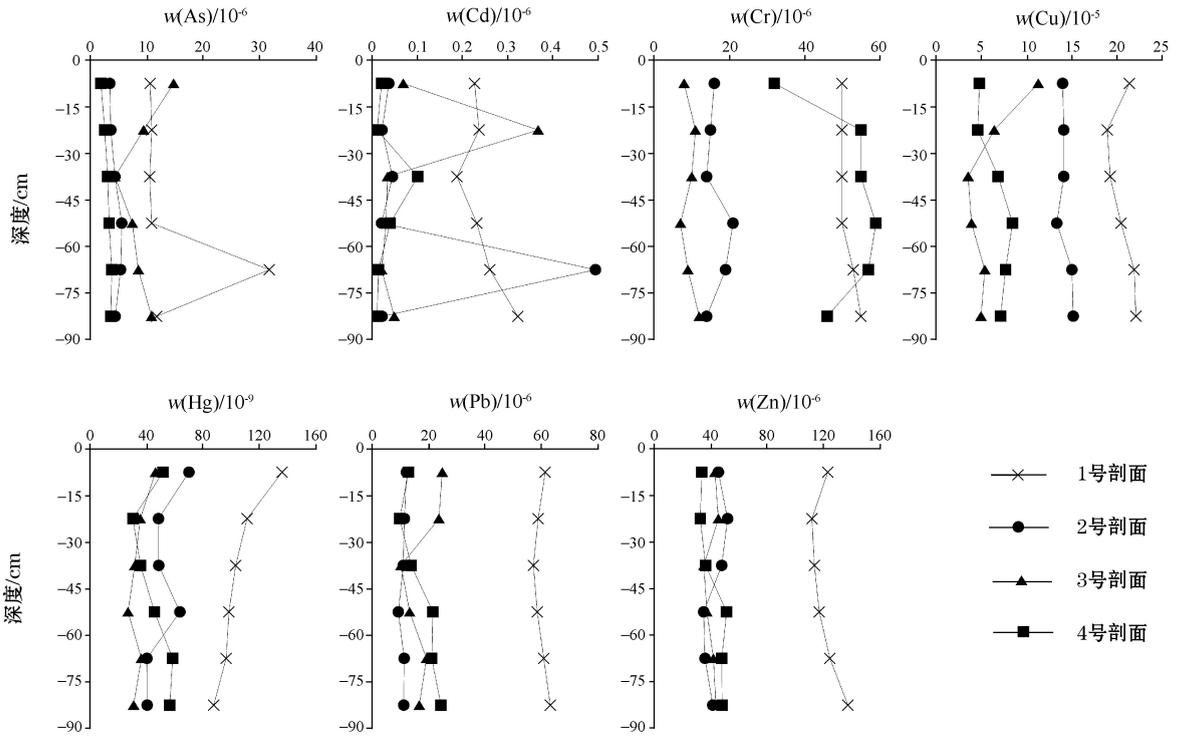


图3 四个剖面微量元素垂向分布特征

Fe、Al、Mg 的垂向分布特征相似,表现为在深层土壤中富集;而在生物地球化学循环作用(表现出与有机碳有一定关系)以及人为污染影响下,Hg、Pb、Zn、(Cu)等则在表浅层土壤中富集,同时淋滤作用下又出现深层富集的现象。

除了 Cr、As、Cr、Cd 无相关关系外,其他重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 之间都具有较好的相关性,表现在这些元素的土柱剖面分布形态具有较好的相似性(图 3)。这与王存龙等对山东地区的研究结果类似^[13-15]。研究认为,Pb、Zn、Cd 具有相似的生表地球化学行为,易在酸性条件下以负二价离子态发生活化迁移,而在碱性条件下则比较稳定^[8,5];S、Cr 在生表条件下均易被氧化形成含氧酸根离子,从而发生迁移^[8]。因此,这些微量元素在表层土壤风化条件下具有相似分布特征。

3.3 重金属元素的剖面富集特征

在基岩或成土母质风化成土过程中,Ca、Mg、Na 等强活动性盐基离子大量淋失会造成微量元素的相对富集,从而掩盖对风化成土过程中元素活化迁移、富集贫化规律的认识以及对外来源(人为污染)叠加影响的识别^[16]。因此,仅凭元素含量的垂向变化有时并不能准确判断元素生表地球化学行为及污染影响。为消除成土过程中盐基离子淋失的影响,通

常以表生环境中活动迁移能力弱的高场强稳定元素作为参比元素,如 Th、Zr、Nb、Ta、Al 等,计算相对富集系数(q_r),据此来表征土壤微量元素的贫化富集程度,识别是否存在外来污染影响。相对富集系数(q_r)计算式为:

$$q_r = \frac{w_B/w_{Zr(\text{淋滤层})}}{w_B/w_{Zr(\text{母质层})}}$$

式中, $w_B/w_{Zr(\text{淋滤层})}$ 为测土层(淋滤层)中某微量元素含量与参比元素(例如 Zr)含量比值, $w_B/w_{Zr(\text{母质层})}$ 为母质层中该微量元素含量与参比元素含量比值。本次以土柱剖面最底层土壤样为母质层,当某深度土层中某元素的 $q_r > 1$ 时,表示该土层该元素相对于母质层呈富集趋势, q_r 值越大,富集程度越大。各剖面各种重金属元素 q_r 值分布见图 4。

由图 4 可见,多数重金属元素的相对富集系数小于 1.0,说明人为污染叠加作用不明显。

由表 3 可见,1 号剖面重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 平均值均远大于其他 3 个剖面,但这些元素(Hg 除外)并无明显的表层富集趋势(图 4),表明这些元素(Hg 除外)并无明显的人为污染叠加影响,其高含量主要与成土母质—黏土质细粒冲海积物有关。Hg 在表层有明显的富集趋势,可能与农田施用化肥和农药及大气沉降有关。As 在 60~75

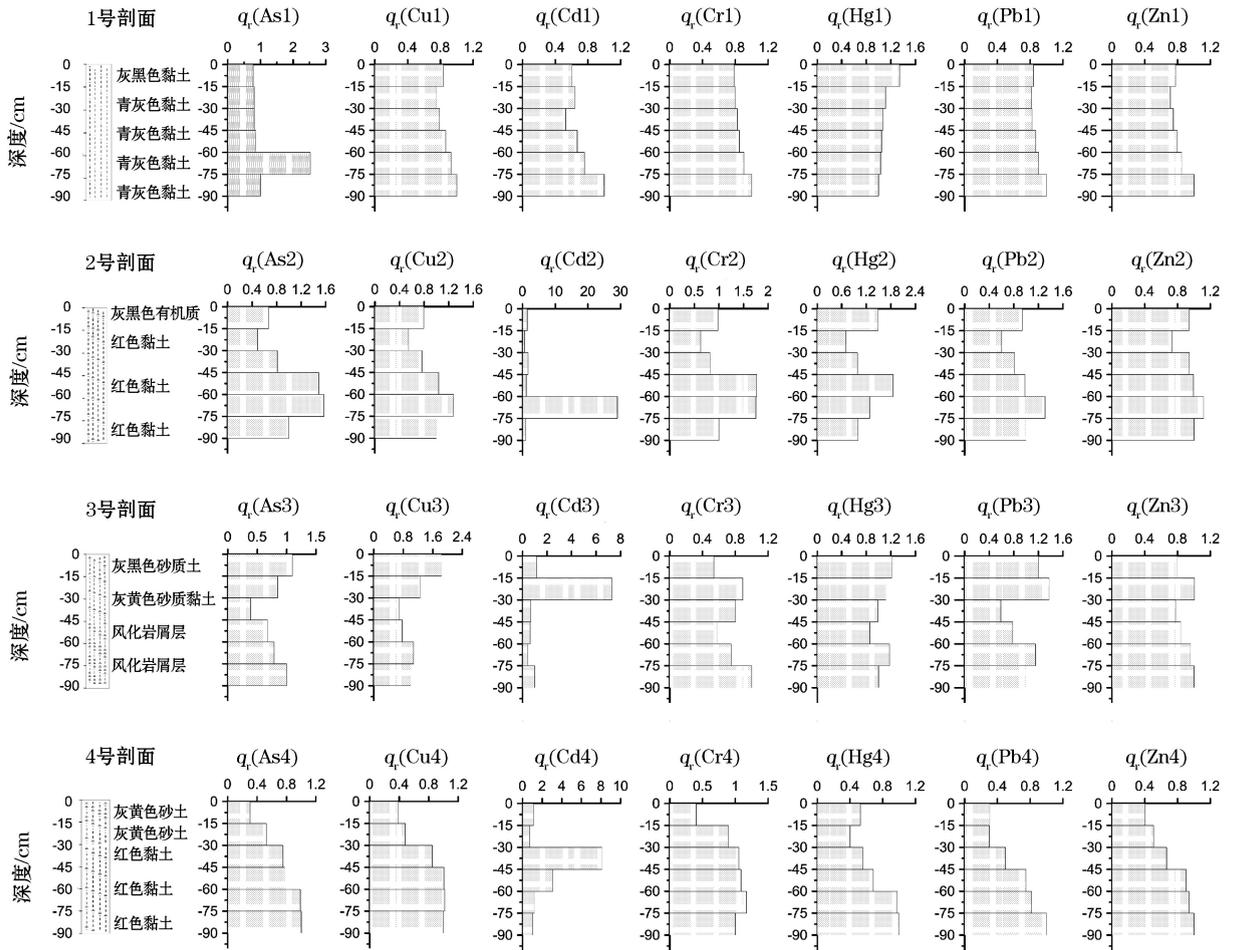


图4 龙海地区土柱剖面重金属元素富集系数分布

cm 处出现明显富集层位,而 Cu、Cd、Cr、Pb、Zn 也有微弱的深部(60 cm 以深)富集趋势,推断可能与这些元素溶于稻田灌溉水并下渗迁移至较深部位,当到达潜水面附近时氧化还原条件发生变化而发生沉淀或被土壤胶体吸附所致有关。

2、3、4 号剖面样品来自山坡,重金属元素 Cd 分别在 60~75 cm、15~30 cm、30~45 cm 层位显示有较明显的富集趋势。山坡林地人为施肥和农药污染的可能性不大,除了来自成土母质外,工业废气排放并经大气干湿沉降可能是土壤 Cd 的主要来源^[17-18]。环境监测资料表明,漳州和龙海地区的大气降水 pH 值为 3.5~8.15,以弱酸性(pH=5.5)居多^[19]。调查表明,研究区山地土壤多呈酸性、弱酸性,认为 pH<5 时 Cd 化学性质较活泼^[8],因此,在酸性土壤和酸雨的综合作用下,土壤 Cd 可从表层土壤(来自大气沉降)向深层土壤迁移,并在较深土层中得到富集。刘英俊等认为 Cd 同 Zn 有着相似的地球化学性质,但 Cd 的表生地球化学行为相对稳定,能较快地发

生沉淀^[8]。因此,随水体向下渗滤过程中,Cd 在淀积层中优先被土壤吸附,与 Zn 相比在较浅土层中富集。剖面 3、4 中 Cd 富集层位较 Zn 浅,验证了 Cd 较 Zn 易沉淀的表生地球化学特性。

As、Cu、Cr、Cd 在 1、2、4 号剖面显示有较强活动性,在深层土壤富集。而 Hg、Pb、Zn 等是典型的人为污染元素,加上生物循环作用结果,多在表层土壤富集。同时,Hg、Zn 又具有一定表生活动性,经淋滤迁移而在深部有一定程度的富集。3 号剖面 ba 值最大,风化程度最弱,As、Cr、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 均呈表层富集,其中 As、Cu、Hg、Pb、Zn 还呈现一定程度的深部富集趋势,这可能与该剖面土壤呈酸化,在酸性条件下这些元素活动性较强^[19],由浅表层向深部迁移所致。

此外,4 条剖面中表层土壤(0~15 cm)除了 1 号剖面的 Hg,2 号剖面的 Cd、Hg,3 号剖面的 Cd、Hg、Cu、Pb,4 号剖面的 Cd 的 q_r 值大于 1 之外,其余均小于 1,表层富集不明显,说明受人为活动影响较

小。而 Hg、Cd 普遍出现表层富集趋势,说明其可能存在一定程度的人为污染叠加影响。

4 结论

1) 研究区位于福建省龙海市,处于南亚热带海洋性季风气候区,风化作用强烈,4个剖面土壤常量组分 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 SiO_2 含量低于全国均值, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 含量高于全国均值,风化淋溶系数(*ba*)和硅铝铁率(*Saf*)值很小,远低于全国土壤,表明土壤成熟度高,已经历了去 Na、Mg、Ca 风化成土过程,进入到脱 Si 富 Fe、Al 的阶段。其中,花岗岩类地区的风化程度最高,土壤类型为赤红壤。推断表层土壤高 Si、低 Fe、Al 是因细粒黏质组分随地表径流淋失或随雨水下渗迁移所致。

2) 土柱剖面微量元素含量与成土母质类型密切相关,且其垂向分布受常量组分的控制。As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 等的垂向分布规律与 Fe、Al 基本一致。表层土壤中重金属含量往往低于较深层土壤,推断这是由于表层土壤中细粒黏质组分随地表径流淋失或下渗迁移,导致土壤多为石英及长石等粗粒残留矿物,这类矿物重金属含量低,且对微量元素的吸附持留能力弱。在生物地球化学循环和人为污染影响下,Hg、Cd、Pb、Zn 等具有一定的表层富集趋势。山地土柱淀积层中 Cd 富集明显,富集层位较 Zn 浅,与表生环境中 Cd、Zn 地球化学行为有关。

3) 依据土壤环境质量评价标准,4个土壤剖面重金属含量总体较低,环境质量较好,仅 Cd、Pb 出现二级(尚清洁)。对比发现,地处九龙江江心洲的1号剖面,重金属含量远高于其他3个剖面,其中 Cd、Hg、Pb、Zn 含量达全国均值两倍。但1号剖面微量元素含量垂向变化小,在表层土壤中的富集不明显,推断其高含量主要与成土母质有关。

4) 多数重金属元素 $q_i < 1.0$ 。除剖面1、2的 Hg,剖面3的 Hg、Cd、Pb、As 外,其他剖面表层土壤重金属的相对富集系数均较低,且无明显表层富集特征。As、Cu、Cd、Cr、Pb、Zn 等在剖面较深部位的富集是下渗迁移的结果。据此推断,除 Hg、Pb 等少数元素外,其他重金属元素人为污染影响较小。

致谢:本文为国土资源部公益性行业科研专项课题“典型地质环境区红壤化过程地球化学特征研究”的成果资料。项目实施过程得到国土资源部科技司有关领导的关心支持,福建省地质调查研究院提供了相关的基础地质等资料,河南省岩石矿物测试中心承担了样品分析测试工作,在此表示诚挚的

感谢!

参考文献:

- [1] 周国华.土壤重金属生物有效性研究进展[J].物探与化探,2014,38(6):1097-1106.
- [2] 赵志忠,毕华,唐少霞,等.海南岛西部地区砖红壤中常、微量元素的垂向分异研究[J].海南师范学院学报,2004,17(4):370-377.
- [3] 迟清华,嫣明才.应用地球化学元素丰度数据手册[M].北京:地质出版社,2007.
- [4] 国家环境保护局.GB15618—1995 土壤环境质量标准[S].北京:中国环境科学出版社,1995.
- [5] 李家熙,吴功建.中国生态环境地球化学图集[M].北京:地质出版社,1999:209.
- [6] 王海容,侯青叶,杨忠芳,等.广东省典型花岗岩成土剖面元素垂向分布特征[J].中国地质,2013,40(2):619-628.
- [7] 吴宏伟,尚彦军,曲永新,等.香港花岗岩风化分级化学指标体系与风化壳分带[J].工程地质学报,1999,7(2):125-134.
- [8] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984.
- [9] Middelburg J J, Cornelis H, Woittiez J R W, et al. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks[J]. Chemical Geology, 1988, 68: 253-273.
- [10] 王云,魏复盛.土壤环境元素化学[M].北京:中国环境科学出版社,1995:394.
- [11] Caillaud J, Proust D, Philippe S. Trace metals distribution from a serpentinite weathering at the scales of the weathering profiles and its related weathering microsystems and clay minerals[J]. Geoderma, 2009, 149: 199-208.
- [12] Zhang X P, Deng W, Yang X M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2002, 21: 167-174.
- [13] 王存龙,赵西强,蒋文惠,等.山东省乐陵-河口地区重金属污染现状与分布迁移规律[J].物探与化探,2012,36(3):435-440.
- [14] Bo P, Zhao L, Song X L, et al. Release of heavy metals during weathering of the lower cambrian Black Shales in western Hunan, China[J]. Environmental Geology, 2004, 45: 1137-1147.
- [15] 沈骁,姬丙艳,田兴元,等.青海东部地区土壤重金属污染评价[J].物探与化探,2014,38(6):1246-1251.
- [16] 朱丽东,周尚哲,李凤全,等.金衢盆地 TX 红土剖面元素迁移特征[J].海洋地质与第四纪地质,2007,27(1):117-123.
- [17] 张引娥.重金属元素在厦门—漳州土壤剖面中的分布特征及其环境意义[J].地球与环境,2013,41(1):13-19.
- [18] 李春亮,刘文辉.甘肃省白银市区土壤环境质量评价[J].物探与化探,2012,36(6):1014-1019.
- [19] 赵卫红.福建省酸雨变化及成因[J].福建地质,2004,19(4):1-10.
- [20] 毛大发,嫣新华,谢勇,等.鄱阳湖周边地区土壤垂向剖面地球化学特征及第 I 环境深度[J].物探与化探,2005,19(2):101-104.

Vertical distribution of elements in soil profiles in Longhai, Fujian Province

LIU Yin-Fei^{1,2,3}, SUN Bin-Bin^{1,2,3}, HE Ling^{2,3}, ZENG Dao-Ming^{2,3}, LIU Zhan-Yuan^{2,3}, ZHOU Guo-Hua^{2,3}

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, China; 3. Key Laboratory for Geochemical Exploration Technology, MLR, Langfang 065000, China)

Abstract: Based on geochemical data collected along four profiles at different types of geological setting and soil parent materials from Longhai, Fujian Province, the authors studied the concentrations and distribution patterns of major elements and trace elements. The results show that chemical weathering is intense. A lot of elements such as Ca, Mg, Na, Si and K have been seriously leached, but Fe and Al have been accumulated. The weathering-leaching index (ba value) and the ratio of Si to Fe and Al (Saf value) of the study area under the warm and humid subtropical condition are much lower than the average values of the whole country. The weathering degree has reached the stage of Si loss and Al-Fe enrichment, especially for the soils derived from granite rocks. Soil environmental quality is quite good due to its relative low concentration of heavy metals. It is found that the concentrations of trace elements including heavy metals are mainly controlled by the parent materials, and their vertical distribution along these profiles is mainly controlled by major components and organic carbon, indicating significant correlation between them. The concentrations of trace elements along profile 1 derived from alluvial and marine sediments are much higher than those of other three profiles. The relative low concentrations of Fe, Al as well as heavy metals may be attributed to the leaching of fine clay particles by surface runoff and infiltration. Several kinds of heavy metals such as Hg, Cd, Pb and Zn show accumulation in top soils under bio-geochemical cycle and human activities. The relative enrichment factors of most heavy metals are less than 1, which means that the anthropogenic influence are not serious except for Hg and P.

Key words: soil profiles; major and trace elements; weathering degree; enrichment factor; Longhai of Fujian Province

作者简介: 刘银飞(1989-), 硕士, 地质工程专业。E-mail: 416336373@qq.com

通讯作者: 周国华(1964-), 博士, 教授级高工, 应用地球化学专业, 主要从事环境地球化学调查与研究。E-mail: zhouguohua@igge.cn