

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.09.004

丘陵山区多目标区域地球化学调查不同成因表层土壤代表性研究

——以浙江绍兴地区为例

吴超^{1,2}, 孙彬彬^{1,2*}, 成晓梦^{1,2}, 周国华^{1,2}, 贺灵^{1,2}, 曾道明^{1,2}, 梁倍源³

WU Chao^{1,2}, SUN Binbin^{1,2*}, CHENG Xiaomeng^{1,2}, ZHOU Guohua^{1,2}, HE Ling^{1,2},
ZENG Daoming^{1,2}, LIANG Beiyuan³

1. 自然资源部地球化学探测重点实验室/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;

2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000;

3. 浙江省第四地质大队, 浙江 绍兴 312000

1. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natural Resources/Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China;

2. UNESCO International Center on Global-scale Geochemistry, Langfang 065000, Hebei, China;

3. The Fourth Geological Brigade of Zhejiang, Shaoxing 312000, Zhejiang, China

摘要:当前,多目标区域地球化学调查工作已逐步进入丘陵山区,与平原区不同,丘陵山区地质背景更复杂,土壤成因类型和土地利用方式多变,土壤类型多样。如何布设土壤样点以客观真实地反映区域土壤地球化学分布特征是值得关注的问题。选择浙江绍兴市区以南40 km²的丘陵山区,按照多目标区域地球化学调查规范样品布设原则及采样要求,以4点/km²密度采集表层土壤样品,测定了38项元素指标含量。通过对比不同采样密度及不同成因土壤元素含量及其空间分布特征,开展丘陵山区表层土壤采样代表性研究。结果表明,多目标区域地球化学调查规范中的小格采样、大格组合分析方案能够很好地反映土壤元素区域地球化学分布模式;对于大多数元素指标而言,在丘陵山区以1点/km²密度采集能够代表采样单元格物质组成的冲积成因土壤,可更好地满足样品代表性要求。在评价As、Mn、Mo、Al₂O₃、MgO、K₂O等元素指标异常时,可倾向性地采集残坡积成因土壤。研究成果为丘陵山区多目标区域地球化学调查土壤样品采集方法的完善提供了理论依据。

关键词:多目标区域地球化学调查;表层土壤;代表性;丘陵山区;浙江绍兴

中图分类号:P59;X144 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2022)09-1539-11

Wu C, Sun B B, Cheng X M, Zhou G H, He L, Zeng D M, Liang B Y. Representative study of different genesis soils in hilly and mountain area multi-purpose regional geochemical survey: a case study of Shaoxing, Zhejiang Province. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(9): 1539-1549

Abstract: Currently, the multi-purpose regional geochemical survey has extended into hilly and mountain areas, which has a relatively complicated geological background, soil genetic type, land use type and soil type compared to plain areas. How to lay out surface soil samples, so as to objectively and truly reflect the soil region geochemical characteristics has become a key issue. We collected soil samples in the hilly and mountain area of 40 km² south of Shaoxing, Zhejiang Province. According to the sample layout principle and sampling requirements of multi-purpose regional geochemical survey, collecting surface soil samples by 4 point/km² density and measuring 38 components. We evaluate the representativeness of different genesis soils through comparing the elements content and their spatial

收稿日期:2019-12-02;修订日期:2021-10-15

资助项目:中国地质调查局项目《珠江下游及浙江基本农田土地质量地球化学调查与应用示范》(编号:DD20160320)和《资源环境地质调查数据集成与综合分析》(编号:DD20190428)

作者简介:吴超(1990-),男,硕士,工程师,从事生态地球化学调查与评价研究工作。E-mail:wuchao@mail.cgs.gov.cn

*通信作者:孙彬彬(1982-),男,博士,高级工程师,从事生态地球化学调查与评价研究工作。E-mail:sbinbin@mail.cgs.gov.cn

distribution. The results showed that, the mode of small lattice sampling and large lattice combination analysis could well reflect the element regional geochemical distribution; for most elements index, sampling alluvial soils which could represent the material composition of sample cell could better meet the requirements of representativeness. In the evaluation of As, Mn, Mo, Al_2O_3 , MgO and K_2O geochemical anomalies, the residual slope soil can be collected. This study can provide theoretical basis for the improvement of soil sample collection methods for multi-purpose region geochemical survey in hilly and mountain areas.

Key words: multi-purpose regional geochemical survey; surface soil; representativeness; hill and mountain area; Shaoxing, Zhejiang Province

多目标区域地球化学调查是中国地质调查局牵头实施的一项以表、深层土壤地球化学调查为主要技术手段的区域性、基础性资源与环境地球化学调查工作。自1999年启动以来,已累计完成调查面积 $254.96 \times 10^4 \text{ km}^2$,调查成果已广泛服务于国土资源规划与利用、土地质量与生态科学管护、农业经济区划和种植结构调整、生态环境保护、地方病防治等领域,产生了巨大的经济和社会效益^[1-11]。随着多目标区域地球化学调查工作的持续开展,第四系发育的主要平原、盆地、滩涂、近岸海域、湖泊等地貌区域已基本覆盖,丘陵山地等地貌区已成为当前及今后工作的重要区域。众所周知,以土壤元素的空间分布特征与分异规律为理论依据,采集具有代表性的样品是区域地球化学调查最基本的要求^[12-13]。许多研究者^[14-21]在不同地球化学景观区开展了多目标区域地球化学调查采样方法研究,并支撑了相应规范的制定。如朱立新等^[17]在浙江杭嘉湖平原区开展农业地球化学调查和研究,建议在第四系冲积平原区表层土壤采样深度 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 。深层土壤 $60 \sim 80 \text{ cm}$,低山丘陵区 $40 \sim 60 \text{ cm}$,城市可加深至 $80 \sim 120 \text{ cm}$ 。加工粒级小于20目,低山丘陵区小于40目筛即可保证样品代表性。周国华等^[18]在典型三角洲平原区开展的采样方法对比试验表明,平原区应选择地形开阔平整、具有广泛代表性的地点采集土壤样品,绝大多数情况下 4 km^2 的分析单元内,以4个子样(均为 $2 \sim 3$ 坑采集)组成的分析样可基本保证样品的代表性。个别污染元素需采集较多的子样才能保证样品的代表性。崔玉军等^[19]通过松嫩平原沼泽湿地区的采样方法试验得出最佳采样介质为表层的腐殖泥;为配合江淮流域生态地球化学调查评价,刘德鹏等^[20]选择合肥市浅覆盖区开展多目标地球化学调查方法技术试验,确定该区第二环境样品采样深度以 -50 cm 以上为宜,第一环境样品采样深度以 -150 cm 以下为宜,样品加工粒度以 -20 目和 -40 目为佳。鄢新华等^[21]通过对潘阳湖周边地区多目标区域地球化学调查评价“三度

一追踪”的方法技术试验,总结出区内合理的采样密度为 $1 \text{ 点}/\text{km}^2$,最佳的样品筛分粒级为 -20 目混合粒级,可靠的第一环境深度为 -150 cm 以下,并指出异常查证时采取“T”字形追踪法快速有效,为区内多目标区域地球化学调查提供了宝贵的参考技术方法。与平原区相比,丘陵山区具有地质背景复杂,土壤成因类型(残坡积、冲洪积等)和土地利用方式多变,以及土壤类型多样等特点,其土壤中元素空间变异性显著大于平原区。

《DZ/T 0258—2014 多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》^[22]要求,采样点布设在土壤分布具有代表性部位,丘陵山区布置在土壤易于汇集的平缓坡地、山间平坝等部位。平缓坡地汇集土壤的成因类型主要为残坡积物,而山间平坝可能主要为冲、洪积物。受元素地球化学行为影响,同一采样单元格内不同成因的土壤样品,其元素含量可能存在较大差异,如表生环境下的易活动或不易活动元素。当前,针对丘陵山区多目标区域地球化学调查土壤采样方法的研究报道较少,开展相关研究具有重要的现实意义。本文选择浙江省绍兴市南部的丘陵山区开展不同成因类型土壤样品代表性对比试验,为丘陵山区多目标区域地球化学调查土壤样品采集方法的完善提供参考依据。

1 试验区概况

试验区位于浙江省绍兴市越城区鉴湖镇周边丘陵山区,地处绍兴市南部,东临会稽山,南屏秦望山脉,西连印山越国王陵保护区、兰亭国家森林公园。研究区属于亚热带季风气候,气候温和多雨。区内交通便利,绍兴市主干道解放南路、绍诸高速(S24),32省道(S32)交叉贯穿鉴湖镇。试验区出露的地层有第四系全新统湖海积物(Q_4^{ml}),岩性为粉砂、淤泥质亚粘土;下白垩统朝川组a段(K_1c^1),岩性为砂岩、砂砾岩、角砾凝灰岩;中侏罗统同山组b段(J_2t^b),岩性为粉细砂岩、含砾砂岩;上奥陶统长坞组(O_3c),岩性为泥岩、泥、砂质夹复理石韵律层;

下寒武统荷塘组 ($\epsilon_1 h$), 岩性为含炭硅质岩、炭质页岩、石煤层、钼镍层、磷块岩; 上震旦统西峰寺组 ($Z_3 x$), 岩性为白云岩、白云质灰岩、含钾粉砂岩; 上震旦统雷公坞组 ($Z_3 l$), 岩性为含砾砂质泥岩; 中震旦统志棠组 ($Z_2 z$), 岩性为层凝灰岩、凝灰质粉砂岩、紫红色砂岩、砾岩; 古元古界双溪坞群 ($Pt_1 sh$), 岩性为中基性—酸性火山岩(图 1)。土地利用方式以林地、水田、旱地等为主, 土壤类型主要包括红壤及水稻土。

2 研究方法

2.1 样品采集

成土母质和土壤类型是决定土壤地球化学特征的重要因素, 同时地形地貌、土地利用、水文、气候、植被等成土环境因素也对土壤地球化学特征具有重要影响。本次研究主要围绕土壤成因类型, 即成土母质类型评价土壤样品的代表性, 综合考虑地质背景、土壤类型、土地利用方式、地形地貌等成土因素之间的相互作用和影响。样品采集方案如下。

以 4 点/ km^2 的密度采集试验区内表层土壤样品, 即将每个 1 km^2 采样单元格划分为 $500 \text{ m} \times 500 \text{ m}$ 的 4 个采样小格, 每个小格采集 1 件表层土壤样品。按照《DZ/T 0258—2014 多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》^[22] 要求, 采样点布置在土壤易于汇聚的平缓坡地、山间平坝等部位, 所有表层土壤样品都符合规范要求的代表性原则, 同时尽

量保证每个 1 km^2 采样单元格内最少各有 1 件残坡积和冲(洪)积成因的土壤样品(图 2)。表层土壤样品采集方法与规范要求严格一致, 样品采取 3~5 处多点组合, 采样时去除表面枯枝落叶等杂物, 垂直采集地表至 20 cm 深土壤, 保证上下均匀采集, 去除动植物残留体、砾石、肥料团块等, 土壤样品原始重量大于 1000 g。在试验区共采集表层土壤样品 160 件(个别点位受地形、道路、土地利用方式等条件所限, 相聚较近), 其中残坡积成因土壤样品 79 件, 冲积成因土壤样品(包括冲积、冲洪积及坡冲积成因)81 件。

2.2 样品加工与分析测试

土壤样品采集后, 装入布袋, 自然风干后用木槌敲碎, 充分过 20 目尼龙筛并混匀。取 30 g 样品装袋用于 pH 分析, 另取约 80 g 样品在 60°C 以下的烘干箱中烘干后, 用无污染的行星球磨机粉碎至 200 目以下, 剩余试样留作粗副样装原袋保存。样品分析测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所实验测试中心完成。本次选择多目标区域地球化学调查土壤样品必测的 54 项指标中的 38 项分析, 包括 Ag、As、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、F、Ge、Hg、La、Mn、Mo、N、Ni、P、Pb、S、Sb、Sc、Se、Sn、Ti、Tl、V、W、Zn、Zr、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、MgO、CaO、 Na_2O 、 K_2O 、Corg.、TC、pH。分析测试遵循《DZ/T 0258—2014 多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》中的相关规定, 进行实验室内部质量

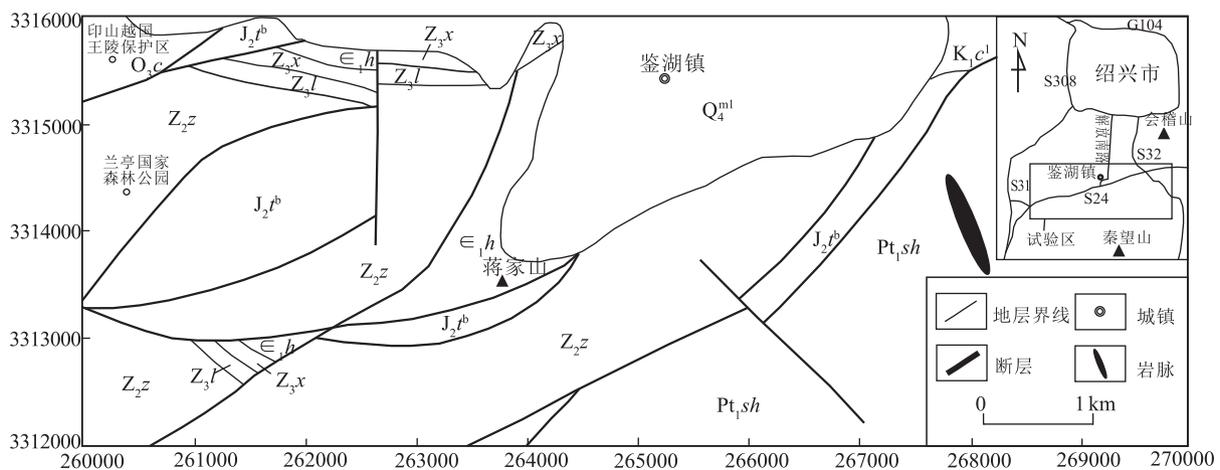


图 1 试验区地质简图(据参考文献①修改)

Fig. 1 Geological sketch map of the study area

Q_4^m —第四系全新统湖海积物; K_1c^1 —朝川组 a 段; J_2t^b —同山组 b 段; O_3c —长坞组; $\epsilon_1 h$ —荷塘组; $Z_3 x$ —西峰寺组; $Z_3 l$ —雷公坞组; $Z_2 z$ —志棠组; $Pt_1 sh$ —双溪坞群

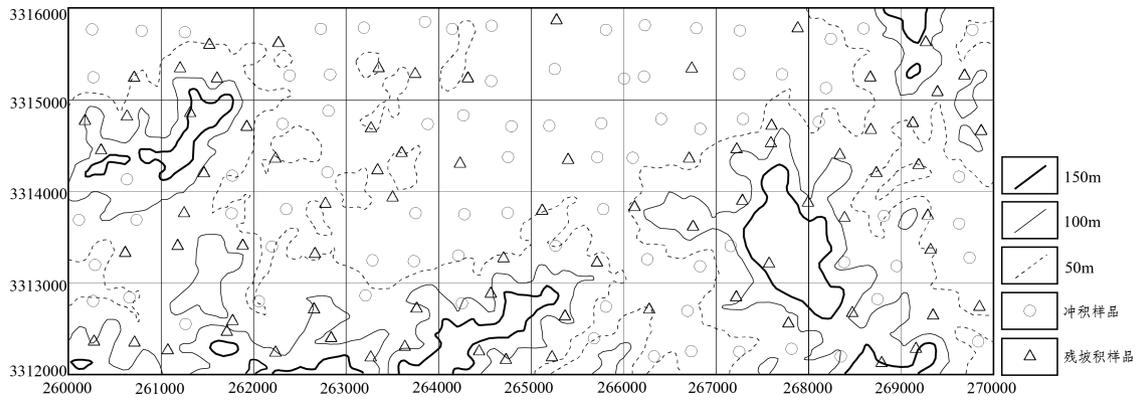


图2 研究区采样点位图

Fig. 2 Sampling sites of the study area

控制,各元素分析测试准确度及精密度指标均优于规范相关要求,分析测试方法、仪器型号、检出限等见表1。

Cr、Mn、P、Ti、V、Zr、SiO₂、TFe₂O₃、CaO、K₂O等指标采用X射线荧光光谱法(XRF)测定。粉末样品采用高压压片制样,用X射线荧光光谱仪测定。

S、Al₂O₃、MgO、Na₂O等指标采用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定。用氢氟酸、硝酸、高氯酸分解试料,王水溶解后,移至25 mL塑料试管中,定容,摇匀,用ICP-OES测定。

Bi、Cd、Co、Cu、Mo、Ni、Pb、Sb、Sc、W、Zn等指标采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。用氢氟酸、硝酸、高氯酸分解试料,王水溶解后,移至塑料试管中,定容,摇匀。分取澄清溶液,用3%硝酸溶液稀释至1000倍(指试料总稀释系数为1000),用ICP-MS测定。

La和Tl采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。用氢氟酸、硝酸、硫酸分解试料,并赶尽硫酸,用王水溶解后,移至塑料试管中,定容,摇匀。分取澄清溶液,用3%硝酸溶液稀释至1000倍后,用ICP-MS测定。

Ge采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

表1 元素分析测试方法及检出限

Table 1 Analysis methods and detection limits of different elements

分析项目	分析方法	仪器型号	检出限	单位
Cr、Mn、P、Ti、V、Zr	X射线荧光光谱法(XRF)	PW4400/40	5(Cr、V), 10(Mn、P、Ti), 2(Zr)	10 ⁻⁶
SiO ₂ 、TFe ₂ O ₃ 、CaO、K ₂ O	X射线荧光光谱法(XRF)	PW4400/40	0.1(SiO ₂ 、TFe ₂ O ₃), 0.05(CaO、K ₂ O)	%
S	等离子体光谱法(ICP-OES)	IRIS Intrepid II XSP	50	10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃ 、MgO、Na ₂ O	等离子体光谱法(ICP-OES)	IRIS Intrepid II XSP	0.1(Al ₂ O ₃), 0.05(MgO、Na ₂ O)	%
Bi、Co、Cu、Ge、La、Mo、Ni、Pb、Sb、Sc、Tl、W、Zn	等离子体质谱法(ICP-MS)	I cap Qc	0.05(Bi、Sb), 0.1(Ge、Tl), 0.2(Mo、W), 1(Co、Cu、La、Sc), 2(Ni、Pb、Zn)	10 ⁻⁶
Cd	等离子体质谱法(ICP-MS)	I cap Qc	20	10 ⁻⁹
As、Se	氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)	XGY-1011A	1(As), 0.01(Se)	10 ⁻⁶
Hg	冷蒸气-原子荧光光谱法(CV-AFS)	XGY-1011A	2	10 ⁻⁹
Ag	发射光谱法(ES)	WP-1	20	10 ⁻⁹
Sn	发射光谱法(ES)	WP-1	1	10 ⁻⁶
F	离子选择性电极(ISE)	PXSJ-226	100	10 ⁻⁶
N	氧化燃烧-气相色谱法(GC)	EA3000	20	10 ⁻⁶
TC	氧化燃烧-气相色谱法(GC)	EA3000	0.1	%
Corg.	氧化热解-电位法(POT)	YZYT-4	0.1	%
pH	电位法(POT)	雷磁 PHB-4	无量纲	无量纲

测定。用氢氟酸、硝酸、硫酸分解试料,并赶尽硫酸,用硝酸溶解后,移至塑料试管中,定容,摇匀。分取澄清溶液,用 3% 硝酸溶液稀释至 500 倍后,用 ICP-MS 测定。

As 采用氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定。用王水分解试料,加入高锰酸钾溶液进行氧化处理,用草酸溶液稀释,经硫脲-抗坏血酸预还原,以硼氢化钾为还原剂,用 HG-AFS 测定。

Se 采用氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定。用氢氟酸、硝酸、高氯酸分解试料,在盐酸(3+7)溶液中,用硼氢化钾作为还原剂,用 HG-AFS 测定。

Hg 采用冷蒸气-原子荧光光谱法(CV-AFS)测定,用王水分解试料,加入高锰酸钾溶液进行氧化处理,用草酸溶液稀释,以 SnCl_2 作为还原剂,用 CV-AFS 测定。

Ag 和 Sn 采用发射光谱法(ES)测定。试料以氟化钠、焦硫酸钾、三氧化二铝、碳粉、二氧化锆混合物为缓冲剂,锆为内标,交流电弧为激发光源,采用垂直电极发射光谱法进行 2 次平行测定,以平行 2 次分析结果的平均值作为结果。

F 采用离子选择性电极法(ISE)测定。样品经 NaOH 碱熔,用水提取,在 pH 6~8 的柠檬酸钠介质中,以氟离子选择性电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,在离子计上测量溶液的电位差,计算 F 含量。

N 和 TC 采用氧化燃烧-气相色谱法(GC)测定。直接固体进样,试料在富氧条件下,于 900℃ 燃烧分解,碳的化合物分解形成 CO_2 ,通过铜的还原将氮氧化物还原成 N_2 , N_2 和 CO_2 通过色谱柱分离后,由热导检测器进行检测。

Corg. 采用氧化热解-电位法(POT)测定。用稀盐酸预先分解样品中的碳酸盐,再测定样品中的碳含量。在富氧条件下,样品在 750℃ 下分解燃烧,有机质生产二氧化碳,将二氧化碳导入氢氧化钠溶液吸收池中吸收,同时测定吸收池溶液的电位变化,用标准曲线法计算出样品中有机碳的含量。

pH 采用电位法(POT)测定。称取 10 g 试样,加无二氧化碳的去离子水浸溶,用 pH 计测定。

2.3 研究方法

通过统计各元素指标的平均值、中位数、标准离差、变异系数等,对比不同成因土壤的元素含量

特征及其富集贫化规律。

应用 GS+7.0 软件计算各元素指标的半变异函数模型。以相同色阶制作 4 类地球化学图件:① 4 点/ km^2 的各元素指标地球化学图;② 1 点/ km^2 (1 km^2 单元格内 4 个样点元素含量平均值)的各元素指标地球化学图;③ 每个 1 km^2 单元格随机抽取 1 件残坡积成因土壤样品数据的各元素指标地球化学图;④ 每个 1 km^2 单元格随机抽取 1 件冲积成因土壤样品数据的各元素指标地球化学图。本文中的地球化学图由地球化学勘查数据一体化处理系统(Geochem Studio 3.5.9)制作。

通过对比①和②两类地球化学图的元素空间分布特征,以及异常位置、形态、面积、强度等,检验多目标区域地球化学调查小格采样大格组合分析方案反映土壤元素区域分布模式的效果。对比③和④两类地球化学图与①类地球化学图的元素空间分布特征及其相似性,结合各元素指标的半变异函数模型拟合结果,评价丘陵山区不同成因表层土壤的代表性。

3 结果与讨论

3.1 不同成因土壤元素含量特征

不同成因类型土壤中各元素指标平均值、中位数、标准离差、变异系数等统计参数见表 2。考虑到平均值易受个别极大值或极小值影响,使用中位数/全国土壤元素平均值^[23]评价研究区土壤元素贫化富集程度(表 2;图 3)。

(1) 试验区表层土壤中 Ag、Cd、Hg、N、Pb、S、Sb、Se、Sn、Corg. 等元素指标含量远高于全国土壤平均值,MgO、CaO、 Na_2O 等指标含量远低于全国土壤平均值。统计试验区内岩石样品元素含量的平均值,并与中国东部大陆地壳化学元素丰度^[23]对比(表 3),发现土壤中这些元素的富集与贫化可能受地质背景控制。

(2) 对比不同成因土壤元素含量特征发现,冲积成因土壤中的 Ag、Bi、Cd、Cr、Cu、Hg、La、N、Ni、P、Pb、S、Sn、W、Zn、Zr、 SiO_2 、CaO、 Na_2O 、Corg.、TC、pH 等元素指标含量高于残坡积成因土壤样品,其中 Cd、Hg、N、P、S、Sn、Corg. 等元素指标尤为显著,表明这些元素指标可能在冲积土壤中发生了较强烈的富集。它们都是在表生条件下较易活动的元素,在土壤风化淋滤过程中,易从残坡积物中溶

表2 不同成因表层土壤元素含量特征

Table 2 Elements concentration of different genesis soils

分析指标	残坡积样品($n=79$)					冲积样品($n=81$)					全国均值
	均值	中位数	标准差	变异系数	中位数/ 全国均值	均值	中位数	标准差	变异系数	中位数/ 全国均值	
Ag	203	146	212	1.1	1.8	381	194	1174	3.1	2.4	80
As	20.3	12.0	22.1	1.1	1.2	12.7	11.1	10.8	0.86	1.1	10
Bi	0.48	0.42	0.34	0.70	1.38	0.45	0.43	0.15	0.34	1.43	0.3
Cd	180	99	239	1.3	1.1	385	272	397	1.03	3.0	90
Co	14.7	12.3	9.6	0.65	0.95	12.2	11.5	4.4	0.36	0.89	13
Cr	56.8	47.5	33.5	0.59	0.7	66.6	61.4	40.5	0.61	0.9	65
Cu	48.8	26.1	47.3	0.97	1.1	41.3	35.4	26.2	0.63	1.5	24
F	466	443	197	0.42	0.9	406	402	90	0.22	0.8	480
Ge	1.56	1.54	0.22	0.14	1.2	1.45	1.46	0.15	0.10	1.1	1.3
Hg	140	101	134	0.96	2.5	353	221	343	0.97	5.5	40
La	32.7	33.5	14.1	0.43	0.9	35.7	37.4	7.8	0.22	1.0	38
Mn	786	620	663	0.84	1.0	573	494	283	0.49	0.8	600
Mo	2.09	1.25	3.34	1.6	1.6	1.43	1.13	0.88	0.61	1.4	0.8
N	1406	1300	700	0.50	2.0	2186	2295	978	0.45	3.6	640
Ni	21.7	18.6	13.6	0.63	0.7	21.5	19.7	5.8	0.27	0.8	26
P	539	465	355	0.66	0.9	761	649	407	0.54	1.2	520
Pb	52.8	40.2	56.3	1.1	1.7	62.6	52.2	34.4	0.55	2.3	23
S	267	253	99	0.37	1.7	330	326	136	0.41	2.2	150
Sb	2.55	2.07	2.12	0.83	2.6	2.23	1.97	2.31	1.03	2.5	0.8
Sc	15.1	11.9	8.8	0.58	1.08	12.6	11.8	5.0	0.39	1.07	11
Se	0.88	0.87	0.39	0.45	4.3	0.66	0.65	0.22	0.33	3.3	0.2
Sn	18.0	8.8	39.7	2.2	3.5	31.2	23.7	32.2	1.03	9.5	2.5
Ti	5297	5096	1538	0.29	1.19	5189	5075	643	0.12	1.18	4300
Tl	0.66	0.63	0.31	0.47	1.05	0.56	0.58	0.18	0.32	0.96	0.6
V	129	100	78	0.60	1.21	105	96	39	0.38	1.17	82
W	2.30	2.00	1.30	0.56	1.67	2.03	2.05	0.48	0.24	1.71	1.2
Zn	95.5	84.1	67.1	0.70	1.2	124.6	93.1	79.7	0.64	1.4	68
Zr	260	285	85.2	0.33	1.1	289	293	59.5	0.21	1.2	250
SiO ₂	63.6	64.4	8.3	0.13	0.99	67.6	67.1	5.1	0.08	1.03	65
Al ₂ O ₃	14.15	13.65	3.20	0.23	1.1	12.10	11.76	1.98	0.16	0.9	12.6
TFe ₂ O ₃	5.91	4.93	2.75	0.47	1.0	4.37	4.36	1.48	0.34	0.9	4.7
MgO	0.98	0.80	0.56	0.57	0.44	0.78	0.72	0.25	0.32	0.40	1.8
CaO	0.46	0.21	0.57	1.3	0.1	0.55	0.51	0.39	0.71	0.2	3.2
Na ₂ O	0.52	0.29	0.54	1.0	0.2	0.56	0.54	0.28	0.51	0.3	1.6
K ₂ O	1.92	1.88	0.75	0.39	0.8	1.77	1.79	0.37	0.21	0.7	2.5
Corg.	1.67	1.50	0.96	0.57	4.3	2.08	2.05	0.94	0.45	5.9	0.35
TC	1.71	1.58	1.00	0.59	\	2.11	2.11	0.95	0.45	\	\
pH	4.92	4.69	0.73	0.15	\	5.16	4.99	0.68	0.13	\	\

注:Ag、Cd、Hg 含量单位为 10^{-9} ,其他微量元素含量单位为 10^{-6} ,主量元素、Corg.和 TC 含量单位为%

表3 试验区岩石样品元素含量特征

Table 3 Elements concentration of rock samples in study area

分析指标	Ag	Cd	Hg	N	Pb	S	Sb	Se	Sn	MgO	CaO	Na ₂ O
岩石样品($n=6$)	120	112	11.6	192	14	83	4.41	0.08	1.52	2.18	2.38	1.26
中国东部大陆地壳 ^[23]	55	82	7	60	15	250	0.18	0.07	1.40	3.17	5.38	3.44

注:Ag、Cd、Hg 含量单位为 10^{-9} ,其他微量元素含量单位为 10^{-6} ,主量元素含量单位为%

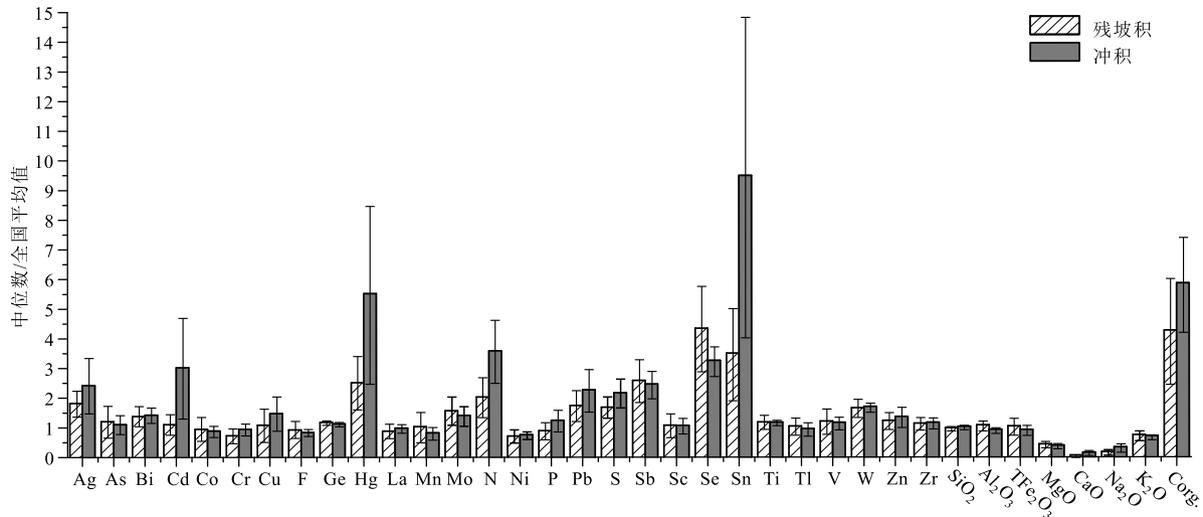


图 3 不同成因土壤元素富集系数直方图

Fig. 3 Histogram of elements enrichment coefficient of different genesis soils

出迁移到冲积物中沉淀富集^[24-25]。此外,人类活动也很大程度上改变了元素的空间分布特征,冲积成因土壤相较于残坡积成因土壤处地势平缓,人类活动更频繁,工业废物、施肥灌溉在一定程度上造成了外源输入。

(3) 残坡积成因土壤样品中的 As、Co、F、Ge、Mn、Mo、Sb、Sc、Se、Ti、Tl、V、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、K₂O 等元素指标含量高于冲积成因土壤样品,其中 Se 元素更显著,说明 Se 在残坡积物中发生了较强烈的富集,可能主要是由于 Se 在南方湿热气候条件下,风化淋滤过程中易被富含铁铝的粘土矿物吸附,不易迁移所引起^[26]。大量调查结果也表明,南方红壤中 Se 元素含量普遍较高^[27-29]。

3.2 元素区域地球化学分布模式对比

元素含量统计结果可以揭示其不同成因类型土壤中的富集特征,但无法反映元素空间分布特征,以及异常位置、形态、面积等重要信息,而地球化学图可以直观、准确地表达出这些信息。半变异函数是地统计学中的重要工具,可以同时描述区域化变量的随机性和结构性,也可以很好地表征变量的空间特征^[30-33]。按前述 2.3 节所述原则,对比了 38 项元素指标的 4 类地球化学图和半变异函数模型拟合结果(图 4、图 5;表 4),并分元素指标对代表性情况进行了评价(表 5)。

(1) 对比 1 点/km²(4 点平均值,相当于组合样分析)与 4 点/km²(单点成图)的元素空间分布特征,发现所有元素指标的空间分布特征高度一致,表明多目标区域地球化学调查样品组合分析方案能很好地反映土壤元素的区域分布模式。

(2) 根据多目标区域地球化学调查规范要求,在试验区按 1 点/km²采集代表性的残坡积或冲积成因土壤,Bi、Cd、Co、Cu、F、Hg、La、Ni、P、Pb、S、Sb、Sc、Se、Sn、Ti、Tl、V、Zr、SiO₂、TFe₂O₃、CaO、Na₂O、pH 24 项元素指标的空间分布特征差异不大,与 4 点/km²制作的地球化学图元素空间分布特征基本一致,且半变异函数模型参数相近。说明对于这些元素指标,在符合规范要求的采样点布设前提下,采集残坡积或冲积成因表层土壤均具有较好的代表性(图 4;表 4)。其中,冲积成因土壤中 Cd、Hg、S、Sn、Se、Zr、pH 7 项元素指标的分布特征与 4 点/km²的分布特征更一致,表明针对这些元素,冲积成因土壤可能更具有代表性(图 4-c、d)。

(3) 1 点/km²冲积成因土壤中 Ag、Cr、Ge、N、W、Zn、Corg、TC 8 项元素指标空间分布特征、半变异函数模型参数与 4 点/km²基本一致,而 1 点/km²残坡积成因土壤中这些元素的分布特征、半变异函数模型参数则与 4 点/km²有较大差异。可能表明对于这些指标,残坡积成因土壤样品不能较好地反映单元格内土壤元素含量的总体特征(图 5-a、b;表 4)。

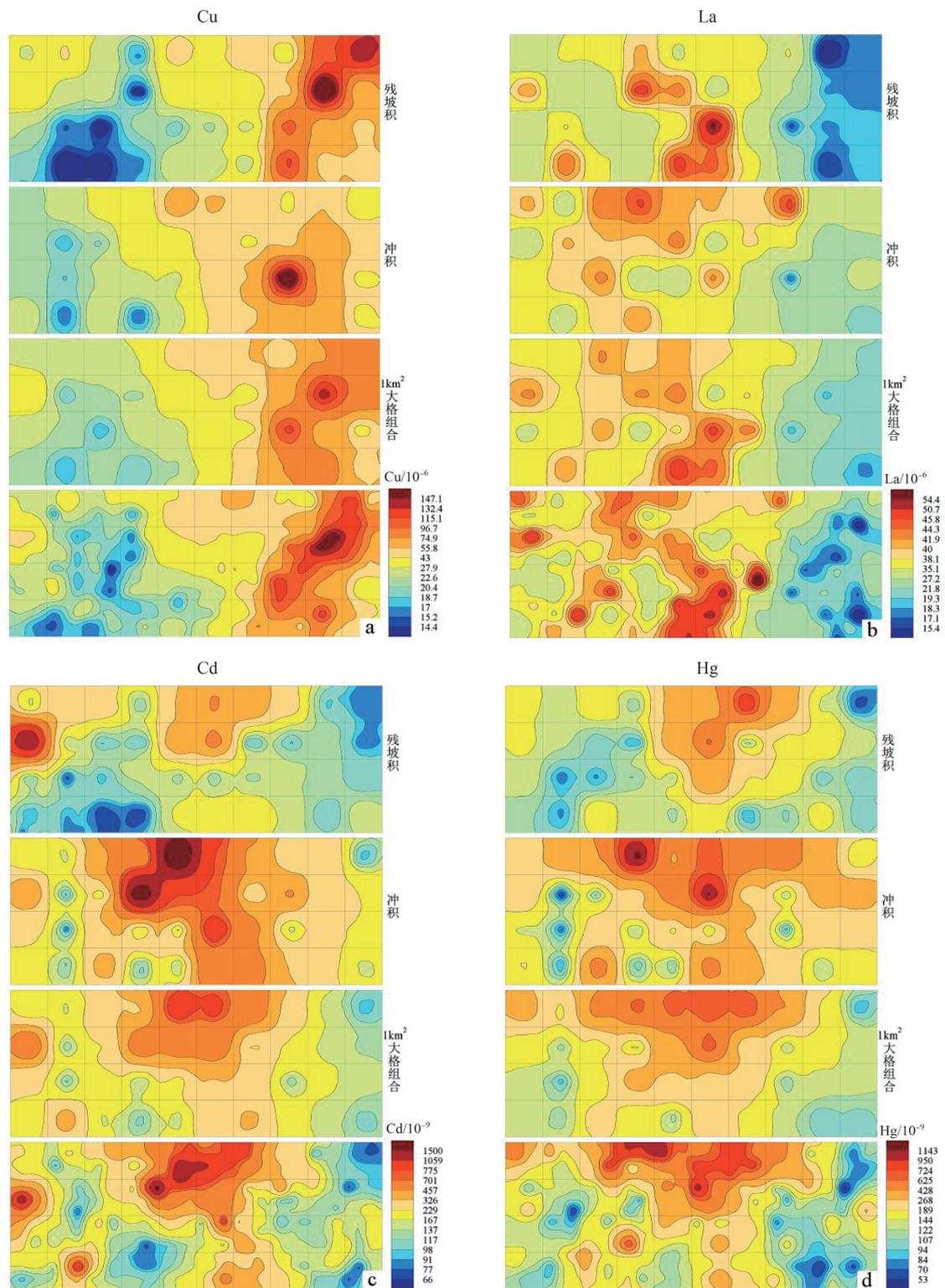


图 4 不同采样密度及土壤成因 Cu、La、Cd、Hg 元素地球化学图对比
(不同图中自下而上分别为 4 点/km²、4 点/km² 组合、1 点/km² 冲积土壤及 1 点/km² 残坡积土壤的地球化学图)

Fig. 4 Comparison of geochemical map with different sampling density and different soil genesis

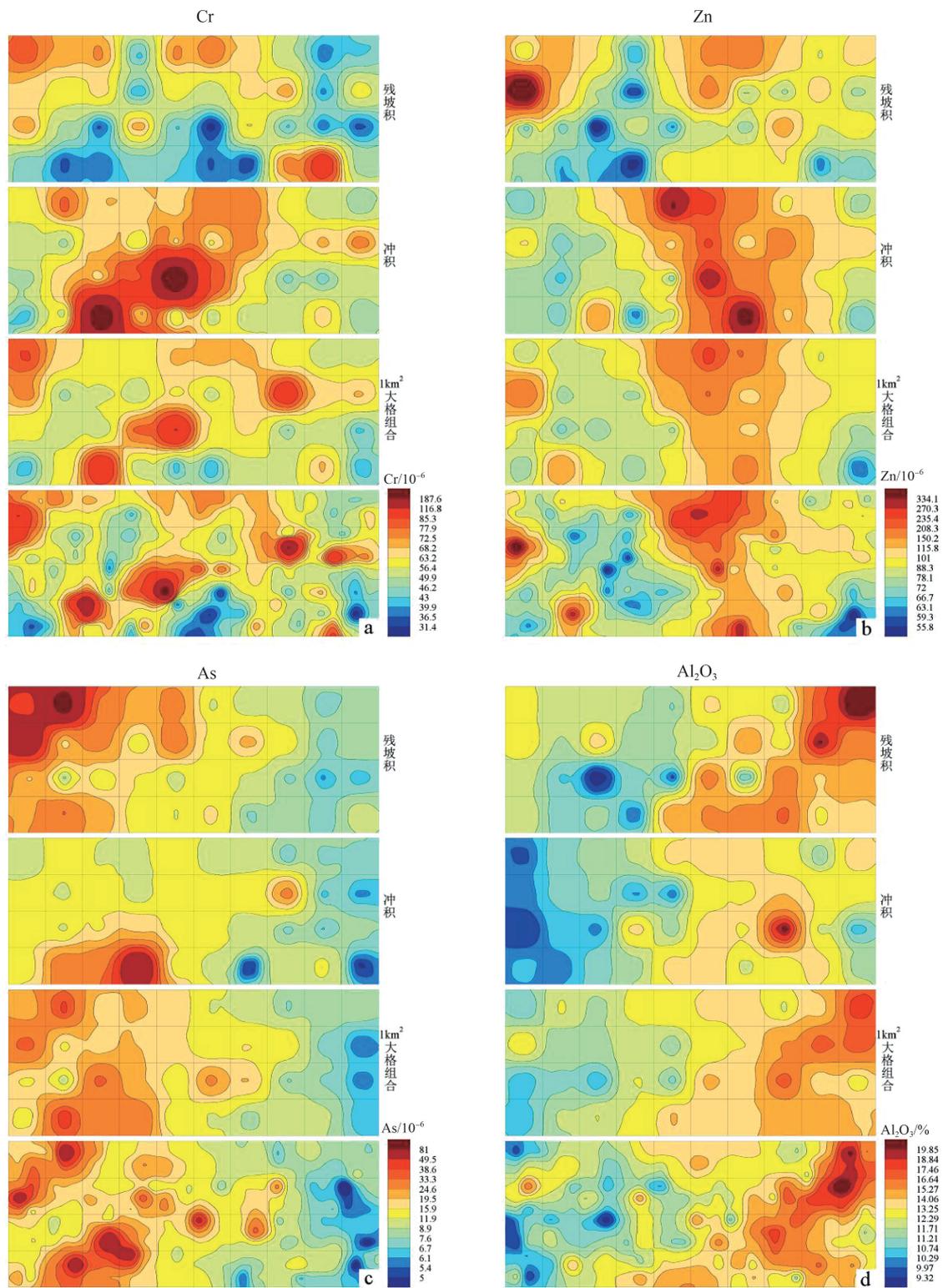


图 5 不同采样密度及土壤成因 Cr、Zn、As、Al₂O₃ 元素地球化学图对比

(不同图中自下而上分别为 4 点/km²、4 点/km²组合、1 点/km² 冲积土壤及 1 点/km² 残坡积土壤的地球化学图)

Fig.5 Comparison of geochemical map with different sampling density and different soil genesis

表4 不同元素半变异函数理论模型及其拟合参数

Table 4 Semivariogram model and fitting parameter of different elements

元素	样品密度	变换	理论模型	块金值	基台值	块基比	决定系数	变程/m
Cu	4点/km ²			0.04	0.18	0.20	0.92	10392
	1点/km ² (残坡积)	log	高斯模型	0.05	0.11	0.43	0.94	5679
	1点/km ² (冲积)			0.02	0.21	0.10	0.94	14561
La	4点/km ²			0.01	0.05	0.15	0.98	11130
	1点/km ² (残坡积)	log	球状模型	0.001	0.06	0.02	0.99	9940
	1点/km ² (冲积)			0.01	0.01	0.45	0.93	6108
Cd	4点/km ²			0.09	0.18	0.48	0.91	4560
	1点/km ² (残坡积)	log	球状模型	0.01	0.12	0.08	0.90	2322
	1点/km ² (冲积)			0.08	0.27	0.31	0.95	7794
Hg	4点/km ²			0.03	0.19	0.16	0.94	4770
	1点/km ² (残坡积)	log	指数模型	0.03	0.16	0.22	0.98	11220
	1点/km ² (冲积)			0.03	0.17	0.17	0.78	2658
Cr	4点/km ²			0.85	0.85	1.00	0.72	4195
	1点/km ² (残坡积)	正态得分	球状模型	0.02	0.99	0.02	0.30	1757
	1点/km ² (冲积)			0.82	0.97	0.84	0.48	4194
Zn	4点/km ²			0.69	1.91	0.36	0.69	25620
	1点/km ² (残坡积)	正态得分	指数模型	0.001	1.08	0.0009	0.96	2538
	1点/km ² (冲积)			0.23	2.42	0.09	0.99	18315
As	4点/km ²			0.06	0.20	0.27	0.70	63300
	1点/km ² (残坡积)	log	指数模型	0.04	0.15	0.26	0.77	30330
	1点/km ² (冲积)			0.0009	0.07	0.01	0.91	3093
Al ₂ O ₃	4点/km ²			4.69	14.39	0.33	0.63	35610
	1点/km ² (残坡积)	无	指数模型	4.01	13.85	0.29	0.90	19698
	1点/km ² (冲积)			0.001	5.48	0.0002	0.59	4740

(4) 1点/km²残坡积成因土壤中 As、Mn、Mo、Al₂O₃、MgO、K₂O 6项元素指标的空间分布特征、半变异函数模型参数与4点/km²基本一致,而1点/km²冲积成因土壤中这些元素的分布特征、半变异函数模型参数与4点/km²差异较大。可能表明对于这些指标,冲积成因土壤样品不能较好地反映单元格内土壤元素含量的总体特征(图5-c、d;表4)。这些元素指标主要为在表生环境下极易迁移或不易迁移的元素指标。

综上所述,土壤中元素含量特征受地质背景制约,但在表生作用过程中元素在不同成因类型土壤中存在分化差异。本文主要围绕土壤成因类型开展样品代表性研究,不同采样密度和不同成因类型

土壤元素的空间分布特征表明,对于大多数元素指标,在符合规范要求的采样点布设前提下,采集的残坡积或冲积成因表层土壤反映的元素指标空间分布特征差异不大;对于 Ag、Cr、Ge、N、W、Zn、Corg.、TC 8项元素指标,残坡积土壤代表性较差,这些元素指标几乎均富集于冲积土壤中;对于 As、Mn、Mo、Al₂O₃、MgO、K₂O 6项元素指标,冲积物土壤代表性较差,其均富集于残坡积土壤中。此外,土壤样品的物质组成也影响代表性,当单元格内大面积分布丘陵山地,有主干河流穿越时,采集主干河流冲积物发育形成的土壤,反映的是上游源区物质组成特征,但不能很好地反映单元格内的物质组成。在这种情况下,应选择能汇集单元格内大面积丘陵山地风化物或冲积物的短小溪流或冲沟

表 5 不同元素指标代表性评价结果
Table 5 Representative evaluation results
of different elements

元素指标	残坡积	冲积
Bi、Cd、Co、Cu、F、Hg、La、Ni、P、Pb、S、Sb、 Sc、Se、Sn、Ti、Tl、V、Zr、SiO ₂ 、 TFe ₂ O ₃ 、CaO、Na ₂ O、pH(24 项元素指标)	√	√
Ag、Cr、Ge、N、W、Zn、Corg、TC(8 项元素指标)	×	√
As、Mn、Mo、Al ₂ O ₃ 、MgO、K ₂ O(6 项元素指标)	√	×

注:√为代表性好,×为代表性不好

附近位置,以及平缓坡地、山间平坝等部位,采集发育良好的土壤。

4 结 论

(1)现行的多目标区域地球化学调查规范,采用小格采样、大格组合分析的方案具有高度可行性,调查成果能够很好地反映土壤中各元素指标的区域地球化学分布模式。

(2)就大多数元素指标而言,按照多目标区域地球化学调查规范要求,在丘陵山区以 1 点/km²密度采集能够代表采样单元格物质组成的冲积成因土壤,可更好地满足样品代表性的要求;异常查证等工作中,评价可能由残坡积土壤引起的 As、Mn、Mo、Al₂O₃、MgO、K₂O 等元素指标异常时,可倾向性地采集残坡积成因的土壤。

(3)丘陵山区多目标区域地球化学调查表层土壤样品,应以代表性为主要原则,采样点尽可能布设在能最大限度代表采样单元格内物质组成的冲积成因土壤处,兼顾均匀性与合理性。

参考文献

[1] 奚小环.多目标区域地球化学调查与生态地球化学——第四纪研究与应用的新方向[J].第四纪研究,2005,25(3): 269-274.
[2] 杨忠芳,奚小环,成杭新,等.区域生态地球化学评价核心与对策[J].第四纪研究,2005,25(3): 275-284.
[3] 杨忠芳,成杭新,奚小环,等.区域生态地球化学评价思路及建议[J].地质通报,2005,24(8): 687-693.
[4] 奚小环.多目标的地质大调查——21 世纪勘查地球化学的战略选择[J].物探与化探,2007,31(4): 283-288.
[5] 杨晓波,王文清,马力,等.加强多目标调查成果转化与应用为社会经济与生态环境的协调发展服务[J].岩矿测试,2007,6(4): 343-346.
[6] 王喜宽,朱锁,刘东,等.内蒙古河套地区多目标区域地球化学调查成果及其意义[J].现代地质,2008,22(6): 1064-1070.
[7] 奚小环,杨忠芳,夏学齐,等.基于多目标区域地球化学调查的中国土壤碳储量计算方法研究[J].地学前缘,2009,16(1): 194-205.
[8] 李括,彭敏,赵传东,等.全国土地质量地球化学调查二十年[J].地

学前缘,2019,26(6): 128-158.
[9] 奚小环,李敏.现代地质工作重要发展领域:“十一五”期间勘查地球化学评述[J].地学前缘,2013,20(3): 161-169.
[10] 邓宾,陈彪,郑国东,等.基于多目标区域地球化学调查的稀土资源潜力评价[J].桂林理工大学学报,2016,36(1): 118-123.
[11] 奚小环,李敏.现代勘查地球化学科学体系概论:“十二五”期间勘查成果评述[J].物探与化探,2017,41(5): 779-793.
[12] Cahn M D, Hummel J W, Brouer B H. Spatial analysis of soil fertility for site-specific crop management[J]. Soil Science Society America Journal, 1994, 58: 1240-1248.
[13] Xie X J, Yin B C. Geochemical patterns from local to global[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1993, 47: 109-129.
[14] 朱立新,周国华,任天祥.农业地球化学调查研究的基本工作方法[J].有色金属矿产与勘查,1994,3(6): 368-373.
[15] 刘文辉.兰州—白银多目标地球化学调查野外工作方法浅析[J].甘肃地质,2008,17(2): 89-93.
[16] 周国华.多目标区域地球化学调查:分析测试面临的机遇和挑战[J].岩矿测试,2010,29(3): 296-300.
[17] 朱立新,周国华,任天祥,等.浙江杭嘉湖平原区农业环境地球化学调查和研究成果[J].矿物岩石地球化学通讯,1999,(3): 151-153.
[18] 周国华,郑文,刘占元,等.平原区中大比例尺土壤地球化学调查采样方法——浙江省平湖市试验研究[J].第四纪研究,2005,25(3): 306-315.
[19] 崔玉军,时永明,李延生,等.松嫩平原沼泽地区多目标地球化学调查方法实验[J].现代地质,2008,22(6): 1055-1058.
[20] 刘德鹏,应祥熙,丁峰.合肥市多目标地球化学调查方法技术试验效果[J].物探与化探,2004,28(3): 249-256.
[21] 鄢新华,言会,谢勇,等.江西潘阳湖周边地区多目标区域地球化学调查方法技术探讨[C]//地质与可持续发展——华东六省一市地学科技论坛文集,2003: 221-224.
[22] DZ/T 0258—2014.多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)[S].中华人民共和国国土资源部,2014.
[23] 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: 82-83.
[24] 吴启堂.环境土壤学[M].北京:中国农业出版社,2015: 208-213.
[25] 王景华.海南岛土壤和植物中的化学元素[M].北京:科学出版社,1987: 133-136.
[26] 刘秀金,杨柯,成杭新,等.四川泸州市页岩和碳酸盐岩区水稻根系土 Se 含量和生物有效性控制因素[J].地质通报,2020,39(12): 1919-1931.
[27] Yu T, Yang Z F, Lv Y Y, et al. The origin and geochemical cycle of soil selenium in a Se-rich area of China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 97-108.
[28] 谢邦廷,贺灵,江官军,等.中国南方典型富硒区土壤硒有效性调控与评价[J].岩矿测试,2017,36(3): 273-281.
[29] 黄园英,魏吉鑫,刘久臣,等.江西赣州瑞金—石城地区土壤与白莲果实中 Se 及其他有益元素地球化学特征[J].地质通报,2020,39(12): 1944-1951.
[30] 余慧敏,郭熙.潘阳湖平原区农田土壤重金属 Cd、Hg 空间特征及潜在风险影响因素探讨[J].核农学报,2020,34(8): 1785-1795.
[31] 臧亮,张贵军,张慧,等.黄骅市土壤重金属空间变异特征及污染评价[J].水土保持研究,2017,24(5): 337-342.
[32] 刘斌,郭星,朱宇恩.基于随机森林模型的土壤重金属源解析——以晋中盆地为例[J].干旱区资源与环境,2019,33(1): 106-111.
[33] 郭鹏,徐丽萍,常存.北疆小尺度滴灌棉田土壤全氮半变异函数建模及空间变异特征[J].西北农业学报,2013,22(6): 79-84.
①浙江省区域地质测量大队.诸暨幅 1:20 万区域地质调查报告.1975.