

云南省土壤 As、Cd 元素地球化学特征

李丽辉, 王宝禄

(云南省地质调查院, 云南 昆明 650051)

摘要:据云南省 1: 20 万水系沉积物测量及部分土壤测量成果, 总结了不同介质、各类土壤与母岩的 As、Cd 的地球化学背景及异常分布特征, 分析讨论了 As、Cd 的富集规律及来源。认为云南省 As、Cd 土壤背景含量高于水系沉积物的背景含量, 并远远大于地壳平均含量。土壤中 As、Cd 含量以石灰土及石灰岩最高, 是全省土壤平均值的 1.5 倍, 随着 pH 值的升高, 背景含量呈上升态势。As、Cd 地球化学高值区与岩溶发育区对应较好。全省共圈出 7 个 As 异常带和 12 个 Cd 异常区, 而面积、幅值最突出的 As、Cd 元素异常均位于石漠化重度发育的滇东南地区。As、Cd 异常主要来源于高背景含量的母岩(碳酸盐岩), 其富集的主要原因是由于高 pH 值及高 CEC 值的碳酸盐岩土壤, 质地黏重, 有机质含量高, As、Cd 迁移速率降低, 被滞留的量增大, 造成我省碳酸盐岩发育区, 土壤 As、Cd 高度富集。

关键词:土壤; As、Cd 元素; 地球化学特征

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2008)05-0497-05

地壳表层的岩石经过风化作用形成不同类型的土壤(包括水系沉积物), 各类元素在土壤和水体中迁移、富集, 发生了改变与再分配。部分有害元素被植物、动物吸收, 并通过食物进入人体, 干扰人体的生理机能, 引起不同性质的疾病。如 Cd 进入人体, 引起骨痛病, As 进入人体, 引起代谢紊乱, 形成多发性神经炎、癌症直至死亡。因此, 研究 As、Cd 地球化学特征及其异常分布状况, 具有重要的现实意义。

为配合我省岩溶区地下水开发示范研究, 了解土壤重金属元素背景含量及富集特征, 为石漠化治理、农业、环境、地方病防治等提供依据。笔者以全省 1: 20 万水系沉积物资料为基础, 收集、整理了省内外部分土壤元素测定成果, 对全省 As、Cd 地球化学特征及其异常分布规律进行了初步探讨。

1 As、Cd 元素背景含量

1.1 2 种介质 As、Cd 背景含量

云南省水系沉积物测量与同比例尺土壤测量做过部分地区、部分元素的对比试验。2 种介质元素异常基本对应, 水系沉积物测量元素异常范围大, 控制性强, 土壤测量元素异常范围较小。2 种采样介

质元素含量值的变化无规律性, 部分元素土壤含量高于水系沉积物含量(如 Hg), 部分元素含量低于水系沉积物含量(如 Bi), 部分元素 2 种介质含量相近(如 Sn)^①。因此研究全省 1: 20 万水系沉积物测量 As、Cd 背景含量及异常分布特征, 可近似反映区内土壤 As、Cd 的变化特征。

表 1 统计了 2 种介质的 As、Cd 在云南省、全国及地壳的平均含量, 云南省的土壤 As、Cd 背景含量较高, 是全国背景含量的 1.6、2.2 倍; 云南省水系沉积物 As 背景含量略低于全国背景含量, Cd 背景含量与全国背景含量相同。而云南省、全国 2 种介质的 As、Cd 背景含量都远远高于地壳平均含量。云

表 1 As、Cd 背景含量及地壳平均含量 10^{-6}

元素	土壤		水系沉积物		地壳平均含量
	中国	云南省	中国	云南省	
As	11.2	18.4	9.1	8.0	1.0
Cd	0.097	0.218	0.14	0.14	0.098

注: 云南省 As、Cd 水系沉积物含量为全省数据统计结果; 中国及云南省土壤含量引自云南典型地区岩溶水地下水调查与地质环境整治示范流域成果报告^②; 地壳平均含量引自全球大陆地壳元素丰度泰勒统计值^[1]; 中国 As、Cd 水系沉积物背景含量引自中国东部地壳与岩石的化学组成^[2]。

● 彭承举, 周慧敏. 云南省区域化探方法技术研究报告. 云南省地矿局第一地质大队, 1990.

● 云南地质调查院. 泸西小江流域岩溶水开发与石漠化综合治理示范. 云南地质调查院, 2005.

收稿日期: 2007-11-09

基金项目: 中国地质调查局项目(200310400024)资助

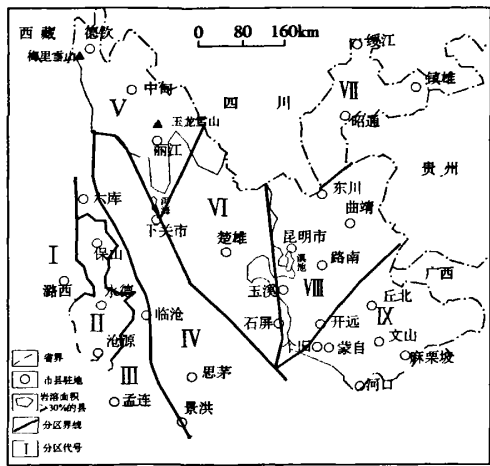


图 1 云南省地球化学背景统计分区

表 2 云南省不同构造单元水系沉积物 As、Cd 背景含量

10⁻⁶

元素	扬子准地台			华南褶皱系	昌都—兰坪—思茅褶皱系	冈底斯—念青唐古拉褶皱系			松潘—甘孜褶皱系	云南全省
	大姚—楚雄 (VI)	昆明—曲靖 (VIII)	昭通—镇雄 (VII)	个旧—文山 (IX)	兰坪—思茅 (IV)	保山—沧源 (II)	六库—孟连 (III)	腾冲—潞西 (I)	中甸—丽江 (V)	
As	6.0	9.2	6.7	14.9	7.3	13.6	8.5	2.4	14.0	8.0
Cd	0.12	0.18	0.21	0.16	0.10	0.19	0.12	0.08	0.15	0.14

注:据云南省 1: 20 万水系沉积物测量成果统计。

表 3 云南省不同类型土壤 As、Cd 背景含量

10⁻⁶

元素	紫色土	石灰土	燥红土	亚高山草甸土	暗棕色土壤	棕壤	黄棕壤	黄壤	红壤	赤红壤	砖红壤	水稻土
As	6.7	27.8	7.3	8.9	11.7	11.9	7.7	7.5	14.4	8.9	10.6	8.1
Cd	0.09	0.33	0.11	0.13	0.24	0.10	0.11	0.09	0.15	0.08	0.09	0.11

注:据省地质环监总站“云南省地方病及病区地球化学背景调查报告”。表 4、表 5 同。

表 4 云南省不同母质母岩土壤 As、Cd 背景含量

10⁻⁶

元素	片麻岩	花岗岩	玄武岩	第三系红土	第四系红土	石灰岩	泥岩	页岩	砂页岩	砂岩	紫色砂页岩	板岩
As	3.86	3.88	7.84	13.42	12.73	28.86	13.49	10.01	16.77	11.44	11.89	8.2
Cd	0.088	0.115	0.151	0.164	0.276	0.314	0.272	0.186	0.082	0.062	0.067	0.042

1.3 不同类型土壤 As、Cd 背景含量

土壤是岩石风化与生物作用的产物,不同类型的岩层在不同的自然环境下,形成不同类型的土壤,全省土壤共 19 种类型,36 个亚类。南部边缘以砖红壤为主,如勐腊—景洪地区;滇南富宁—墨江—耿马一带以赤红壤为主;滇中昆明—曲靖、滇西大理—永胜地区以红壤为主;滇东北山地以黄壤为主,滇西北山地以棕壤为主[●]。

各类土壤中以石灰土 As、Cd 含量最高(表 3),是全省土壤平均值的 1.5 倍,是全国土壤平均值的 2.5、3.4 倍。其他类型土壤 As 背景含量均低于全省平均值,暗棕壤 Cd 背景含量也高,是全省背景值的 1.1 倍,其他类型土壤 Cd 含量均低于全省平均含量。全省石灰土、红壤、棕壤、暗棕壤 As 背景含量及石灰土、暗棕壤、红壤、亚高山草甸土 Cd 背景含量

南省土壤 As、Cd 背景含量均高于水系沉积物背景含量。

1.2 不同构造区 As、Cd 背景含量

根据全省大地构造分区及岩溶分布情况,将全省划分成 9 个分区(图 1),分别进行元素背景含量统计(表 2)。水系沉积物 As 含量以个旧—文山地区为最高,其次为中甸—丽江、保山—沧源地区,而腾冲—潞西地区最低。Cd 含量以昭通—镇雄地区最高,其次为保山—沧源地区、昆明—曲靖地区,同样以腾冲—潞西地区最低。在岩溶发育的个旧—文山、中甸—丽江、保山—沧源、昆明—曲靖、昭通—镇雄地区,As、Cd 水系沉积物背景含量均高于全省背景值,仅昭通—镇雄地区 As 背景含量略低于全省背景值。

较高,均高于全国平均含量。

1.4 不同母质母岩土壤 As、Cd 背景含量

据泸西小江流域岩溶水开发示范研究成果,土壤重金属元素主要来源于母岩的原生晕,其累积的主要机制是土壤的吸附作用、有机质和黏粒的含量^[2],因此成土母岩中元素的组成及含量决定了土壤中微量元素的组成特征及含量多寡。

石灰岩发育的土壤 As、Cd 背景含量最高(表 4),分别是全省背景含量的 1.6、1.4 倍,是全国背景含量的 2.6、3.2 倍。其次为第四系红土、第三系红土和泥岩,而片麻岩、花岗岩、玄武岩、板岩的 As、Cd 背景含量最低。

● 云南省地质环境监测总站. 云南省地方病及病区地球化学背景调查报告. 云南省地质环境监测总站, 1994.

1.5 不同 pH 值土壤 As、Cd 背景含量

我省土壤酸碱度受多种因素影响,变化较大。同类土壤多雨区比少雨区酸度大、背阴坡比向阳坡酸度大,一般 pH 值随海拔上升而降低。土壤酸碱度也是直接影响元素活性及含量值的因素之一^[5]。

由表 5 可见,随着土壤 pH 值的增加,As、Cd 背景含量总体呈上升态势,通常以 pH 值为 7.0~8.0 时,背景含量最大。而碳酸盐岩地区 pH 值较高,一般可达 7.5~8.5,属微碱性五级土,是 As、Cd 高背景含量区。

表 5 云南省不同 pH 值土壤 As、Cd 背景含量 10⁻⁶

pH 值	4.0~4.5	4.5~5.0	5.0~5.5	5.5~6.0	6.0~6.5	6.5~7.0	7.0~7.5	7.5~8.0	8.0~8.5	>8.0
As	5.31	9.11	8.48	7.69	14.05	12.44	17.68	15.77	12.66	16.72
Cd	0.079	0.085	0.086	0.122	0.112	0.12	0.072	0.274	0.189	0.166

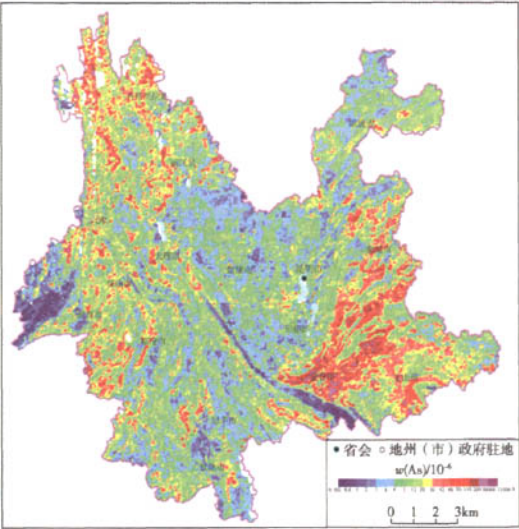


图 2 云南省 As 地球化学图

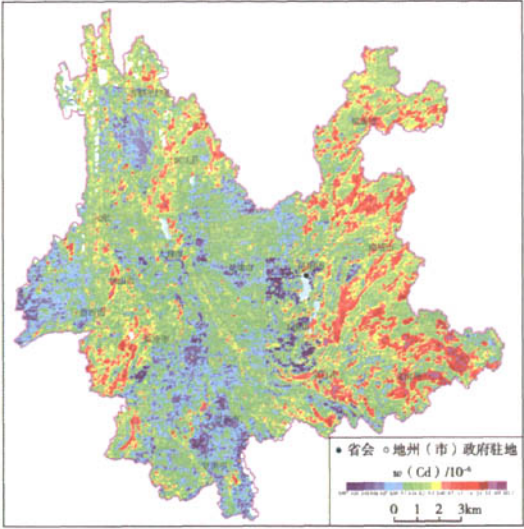


图 3 云南省 Cd 地球化学图

2 地球化学势态及异常分布特征

2.1 As、Cd 地球化学势态

As、Cd 地球化学势态有着共同的特征(图 2、图 3),总体是中部、西部边缘低,两侧高的势态,而又以滇东南地区为极高值区,按前述背景分区,可分为:滇东南、滇东、保山—沧源、中间高背景区;楚雄—大姚、兰坪—思茅、腾冲—路西低背景区;滇东北昭通—镇雄地区高 Cd 低 As 背景区;六库—孟连高 As 低 Cd 背景区。

全省 As、Cd 异常以滇东南最为集中,幅值最高。其次分布于滇东、滇西北以及滇西保山—沧源地区,同时也是岩溶发育地区。兰坪—思茅、腾冲—路西低背景区也有少量局部高值异常分布。滇东北地区 Cd 异常发育,而 As 异常相对较弱。

2.2 As、Cd 地球化学异常特征

As、Cd 属有毒有害元素,含量较低时没有明显的生态效应,但在土壤中超过其容量水平都会引起生物毒性。根据国家环保局于 1995 年 7 月发布的《土壤环境质量标准》(表 6)^[3],以三级标准(保障农

表 6 As、Cd 土壤环境质量标准值 10⁻⁶

级别	一级	二级		三级
pH 值	自然背景	<6.5	6.5~7.5	>7.5
As	水田	≤15	30	25
	旱地	≤15	40	30
	林地	≤15	40	25
Cd	0.2	0.3	0.3	0.6

林业生产和植物正常生长的土壤临界值) $w(As) \approx 40 \times 10^{-6}$ 、 $w(Cd) = 1 \times 10^{-6}$ 为异常下限,绘制了全省 As、Cd 异常图(图 4)。

As 异常带最突出的是滇东南丘北—蒙自异常带、泸西—红河县异常带,其面积最大,幅值最高,连续性较好,最高含量 $36\ 053 \times 10^{-6}$ 。异常呈带状沿构造线展布,异常区主要分布三叠系地层,岩溶发育,是重度石漠化发育区。其次于曲靖、哀牢山浅变质带、保山—临沧、香格里拉—丽江、德钦—维西等地区,As 异常呈串珠状的条带分布。

Cd 异常以滇东南的广南—富宁、文山—董马,面积大,连续性较好,幅值高,最高值达 652×10^{-6} 。其次路南—盘溪、东川—宣威、鲁甸、镇雄、勐永—沧源、孟连、保山、洱源、宁蒗、格咱异常带,异常呈带状沿构造线展布,异常区主要分布古生界地层,也是岩

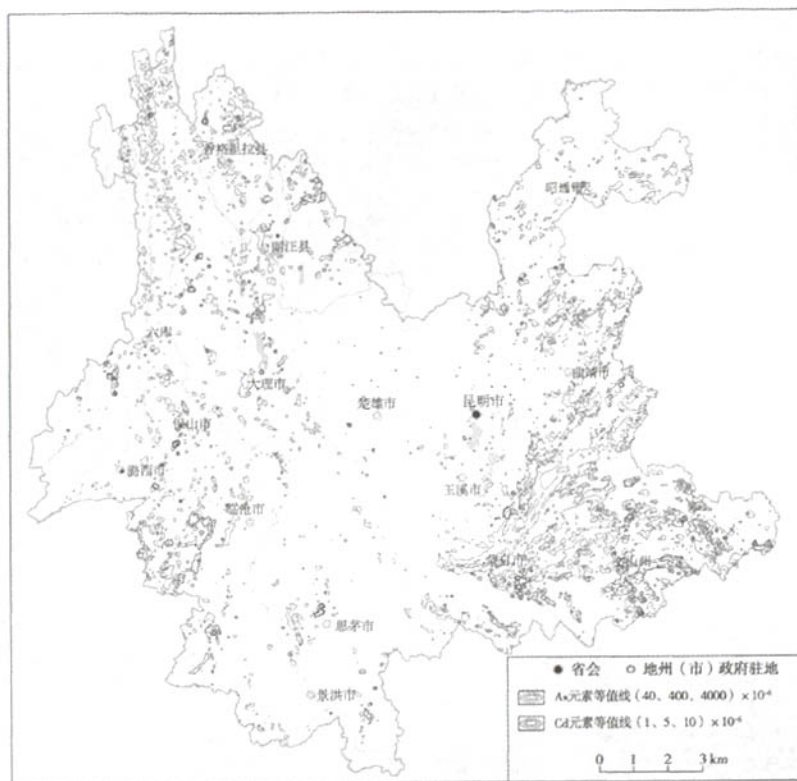


图 4 云南省 As、Cd 元素异常

溶较为发育地区。

3 As、Cd 的来源分析

云南省是 As、Cd 高背景地区,远高于全国土壤背景,而在省内,又以碳酸盐岩发育区为最高。在泸西小江流域盆地高 As、Cd 背景区采集的不同深度土壤、岩石及农作物样品分析结果,灰岩与白云岩的 As、Cd 含量均高于地壳丰度值,是当地高背景的主要来源。As、Cd 在碳酸盐岩红壤中明显富集,含量最高,而碎屑岩黄红壤含量明显降低,相差 1~5 倍。从岩石到土壤,元素呈富集态势,富集约 4~5 倍^①。可见,土壤(水系沉积物)As、Cd 的背景高低,大体反映了基岩中该元素的含量的大小,因此,基岩(碳酸盐岩)是土壤(水系沉积物)As、Cd 的主要来源。

As、Cd 自身的化学特性决定,As 与硫化物及碳质含量有关,硫化物及碳质含量增加时,As 含量明显增强。Cd 具有较强的亲硫性,又具有亲氧性,如富含硫的碳质泥岩及与热液活动相关的硅质岩 Cd 含量高^②。As、Cd 在岩浆岩中含量较低,但岩浆岩中硫化物富集时,含量有所增加,因此岩浆岩中硫化物也是 As、Cd 的一个来源。

4 As、Cd 元素富集特征

通常土壤质地愈黏重,CEC(阳离子交换量)愈高,重金属迁移速率愈低,被持留的量愈大。土壤 E_h (氧化还原电位)值在很大程度上影响元素的形态转化,并影响其在生物—环境系统中的活性、迁移性和毒害性。如 Cd、Hg 在 E_h 值较低的渍水还原条件下易生成难溶性硫化物;而当水分排干后,则氧化为硫酸盐,其可溶性、迁移性和生物毒性迅速增加。当土壤在 E_h 值降低的还原条件下,不仅使 As^{+5} 还原为 As^{+3} 外,还使硝酸盐还原为亚硝酸盐,其活性和生物毒性也同时增加几十倍。因此土壤 pH 和 CEC 含量越高,Cd 的溶解性就越差,土壤吸持的 Cd 也越多^③。据泸西小江流域资料,碳酸盐岩含钙、镁高,风化成土后,土壤钙、镁离子仍多,土壤中不仅 pH 值及 CEC 高于碎屑岩类土壤,而且其质地黏重,有机质含量高,造成 As、Cd 的富集。

① 云南地质调查院. 泸西小江流域岩溶水开发与石漠化综合治理示范. 云南地质调查院,2005.

② 冯海艳,杨忠芳. 几种主要重金属地球化学特征. 生态地球化学调查与评价标准培训班讲义. 北京:中国地质调查局,2005.

5 结论

云南省 As、Cd 异常主要来源于高背景含量的母岩,全省以碳酸盐岩背景最高,是形成异常的重要因素。As、Cd 的富集既与其化学特性有关,又与土壤的理化性质密切相关。因此碳酸盐岩高 pH 值及高 CEC 值的特性,使 As、Cd 迁移速率降低,易被土壤吸附,最终造成我省碳酸盐岩发育区,土壤 As、Cd

高度富集。

参考文献:

- [1] 谢学锦. 中国东部与全球大陆地壳化学成分的比较[J]. 地质通报, 2004, 23(11).
- [2] 郑明才, 迟清华. 中国东部地壳与岩石的化学组分[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [3] 周国华, 秦绪文, 董岩翔. 土壤环境质量标准的制定原则与方法[J]. 地质通报, 2005, 23(8).

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF As AND Cd IN SOILS OF YUNNAN PROVINCE

LI Li-hui, WANG Bao-lu

(Yunnan Institute of Geological Survey, Kunming 650051, China)

Abstract: Based on 1: 200 000 stream sediment survey and partial results of soil survey, the authors summed up geochemical backgrounds of As and Cd and their anomaly distribution in different media and all types of soils and bedrocks, analyzed their enrichment regularity and sources. It is concluded that the background content of As and Cd in the soil is higher than their content in the stream sediment, and is by far higher than their average content in the Earth's crust. As and Cd content is highest in lime soil and limestone, being 1.5 times of their average soil content in Yunnan Province. The background content tends to rise with the increase of pH. The high geochemical anomaly is consistent with the karst area. Seven anomaly zones of As and twelve anomaly areas of Cd were delineated, with the most outstanding anomalies all located in southeastern Yunnan where desertification is severely developed. Heavy metal anomalies of As and Cd are mainly derived from the bedrock of high background content (carbonate rock), and the main reason for its enrichment is that carbonate soil with high pH and high CEC is heavy and viscous, its organic content is high, the migration rate of As and Cd decreases and their remaining content increases, resulting in high enrichment of soil As, Cd content in some areas of Yunnan Province where carbonate rock is well developed.

Key words: soil; As and Cd; geochemical characteristics

作者简介: 李丽辉(1958-), 女, 教授级高级工程师, 1982年毕业于成都地院地球物理勘探系, 现从事地球物理、地球化学勘查研究。