

华南热带、亚热带地区土壤中砷的含量及其分布特征

杨学义

(中国科学院南京土壤研究所)

环境中砷及其化合物的毒性和危害常与汞、镉并列。作为杀虫剂、除草剂加入土壤中的砷以及脾盐在土壤中的存在状况已有不少报道[1—4]。从元素背景值考虑,土壤中存在的砷,主要来源于成土母质。虽然在成土过程中土壤剖面内砷的浓度会发生一些变化,但成土母质对土壤中化学元素最初含量的影响仍是主要的。本文以广东境内土壤为例,就华南热带、亚热带

地区土壤中砷的含量水平及其分布特征作些讨论。

一、土壤样品来源及测定方法

土样采自广东境内热带、亚热带地区九个主要土壤类型72个样点,即地带性土壤:砖红壤(6个)、赤红壤(21个)、燥红壤(3个)、红壤(4个)、山地黄壤(8个)。非地带性土壤:紫色土(9个)、石灰土(4个)。

表1 华南热带、亚热带地区各种母质类型土壤中的砷含量(ppm)

母质类型	土壤层次	样品数	含量范围	算术值		几何平均值
				平均值	标准差	
安山岩和流纹岩	表	3	1.05—3.51	2.32	1.23	2.02
	底	3	3.30—3.52	3.37	0.13	3.37
花岗岩	表	17	1.25—37.3	7.41	10.0	4.29
	底	17	0.95—32.0	6.05	7.78	3.64
第四纪浅海沉积物	表	7	2.45—9.5	5.16	2.55	4.68
	底	7	3.43—20.75	8.61	5.83	7.33
河流冲积物	表	7	2.43—29.9	12.0	11.2	7.96
	底	7	3.60—34.0	16.10	10.5	12.80
玄武岩	表	3	6.38—11.05	8.43	2.39	8.21
	底	3	5.00—8.50	7.22	1.93	7.02
近代海滩沉积物	表	4	8.15—16.2	11.80	3.87	11.30
片麻岩、片岩	表	6	7.75—62.8	18.68	22.03	12.58
	底	6	3.00—80.8	21.53	29.77	11.52
砂页岩	表	6	4.13—49.2	19.30	16.40	14.50
	底	6	0.90—38.3	12.50	13.20	7.57
三角洲沉积物	表	4	8.2—22.0	16.07	6.05	15.10
	底	4	11.2—32.2	20.29	8.97	18.80
红砂岩、紫红色砂页岩	表	9	2.72—95.0	28.47	28.52	18.47
	底	9	2.10—134.0	30.78	41.07	15.18
石灰岩	表	4	12.0—39.9	23.10	11.9	21.0
	底	4	15.0—39.0	23.10	11.0	21.4

滨海盐土(3个)。人为培育创造的水稻土(14个)。这些样品反映当地主要的土壤类型和成土母质类型;样点尽可能远离已知的污染源。按土壤发生层次采样,山地土样尽可能兼采母岩,平原区采底土。母岩及底土的分析数据用于检验土壤砷背景值的可靠性。

土样通过100孔筛,在硝酸、硫酸和过氯酸液中热消化,加入碘化钾及氯化亚锡,将高价砷还原成三价砷,并起掩蔽干扰离子的作用。在硫酸溶液中用通过20孔筛的无砷锌粒置换氢,即与待测液中的三价砷生成砷化氢,用三乙胺-DDC-Ag盐吸收,在530毫微米(mμ)波长处比色测定。

二、主要成土母质发育的土壤含砷量

土壤中砷的含量水平受成土母质性质的影响极大。表1所列的十一种母质发育的土壤,若用几何平均值比较,安山岩、流纹岩发育的土壤含砷量均在5ppm以下;玄武岩、河流冲积物母质发育的土壤含砷量在10ppm以下;近代海滩沉积物、三角洲冲积物、砂

页岩发育的土壤含砷量在15ppm左右,而石灰岩、红色砂页岩发育的土壤含砷量却在15ppm以上。相同土类之间含砷量的差别主要取决于母质类型。如华南分布很广的赤红壤,是发育于多种母质的地带性土壤。石灰岩母质发育的赤红壤,比花岗岩发育的赤红壤含砷量高出约50倍。

三、主要土壤类型的含砷量

我国土壤砷的背景值在10ppm上下。东北黑土为14.2ppm,西北绵土平均10.4ppm,南京黄棕壤则由于母质的多样性含砷量在5.5—35.9ppm之间。本区土壤含砷量变幅很大。表2所列本区地带性土壤赤红壤、红壤、砖红壤、山地黄壤以及燥红壤,由于受热带、亚热带地区生物气候条件的强烈影响,土壤含砷量在10ppm以下。而紫色土及石灰土这类非地带性土壤,则受母质性质的影响更大,含砷量在20ppm左右。各土类含砷高低如下序列:石灰土、紫色土>水稻土、盐土>红壤、赤红壤>砖红壤、山地黄壤、燥红壤。

表2 华南热带亚热带地区各类土壤中砷的含量(ppm)

土壤类型	层 次	样品数	含 量 范 围	算 术 值		几 何 平 均 值
				平均值	标准差	
赤 红 壤	表	21	1.25—62.8	12.86	15.83	6.76
	底	21	0.70—80.8	11.32	18.78	5.26
红 壤	表	4	1.90—18.0	10.4	6.7	7.94
	底	4	28.0—22.0	9.54	8.8	6.86
砖 红 壤	表	6	2.45—11.0	6.75	3.41	5.89
	底	6	3.42—8.5	6.43	2.15	6.10
燥 红 壤	表	3	4.0—6.6	5.12	1.34	5.0
	底	3	7.0—20.8	11.80	7.73	10.4
山地黄壤	表	8	1.05—12.4	6.37	4.4	4.76
	底	8	0.90—9.7	4.22	2.57	3.55
紫 色 土	表	9	2.72—95	28.47	28.52	18.46
	底	9	2.10—134	30.78	41.01	15.18
石 灰 土	表	4	12.0—39.9	23.1	11.9	21.0
	底	4	15.0—39.0	23.1	11.0	21.4
水 稻 土	表	14	2.43—65.0	12.6	16.6	10.6
	底	14	3.60—34.0	15.6	13.5	14.5
滨海盐土	表	3	8.90—13.8	10.3	3.04	9.99

四、土壤中砷的含量水平及分布

本区土壤中砷的含量范围为1—95ppm,表土平均值为13.5ppm,若除去高背景剖面,含量范围为1—40ppm。

从表3可以看出,表土和底土砷的含量几何平均值明显小于算术平均值,显示出本区土壤中的砷可能呈正偏分布。样品浓度的频数分布直方图(图1)也证明了这一点。而样品浓度对数值的频数分布直方图(图2)则显示砷的浓度可能呈对数正态分布。为了更

表3

华南热带、亚热带地区土壤中砷的含量(ppm)

层 次	样品数	含 量 范 围	算 术 值		变 异 系 数	几 何 平 均 值
			平均值	标准差		
表土	72	1.05—95.0	13.5	15.3	1.13	8.30
底土	70	0.2—80.8	11.0	13.1	1.19	5.90

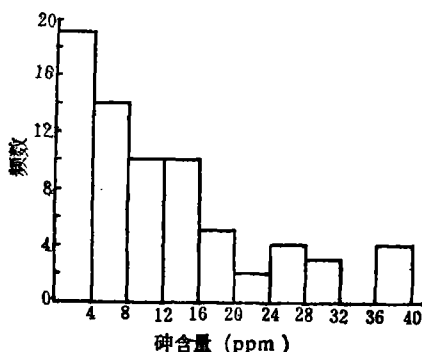


图1 砷浓度频数分布直方图

确切地表示本区土壤中砷的分布特征,可用 X^2 法进行正态和对数正态的假设检验[5]。此法曾检验过南京地区土壤中几种重金属的浓度分布①。 X^2 法是应用范围较广的一种显著性检验。其方法是将观测值分组后,用平均值、标准差这二个参数计算正态分布下各

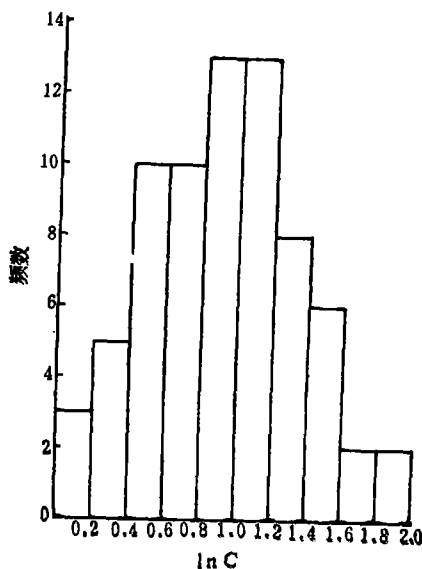


图2 砷浓度对数值的频数分布直方图

表4

华南热带、亚热带地区土壤中砷浓度的正态分布假设检验

组序	浓度区间 $a_i - a_{i+1}$	观察次数 n_i	$u_i = \frac{a_i - \bar{x}}{S}$	正态分布 ϕu_i	正态概率 π_i	理论次数 $n\pi_i$	$\frac{(n - n\pi_i)^2}{n\pi_i}$
1	$-\infty - 4$	19	$-\infty$	0	0.2673	19.25	0.0033
2	4—8	14	-0.6209	0.2673	0.0923	6.64	8.1581
3	8—12	10	-0.3595	0.3596	0.1008	7.26	1.0431
4	12—16	10	-0.098	0.4604	0.1046	7.53	0.8102
5	16—20	5	0.1634	0.5650	0.0995	7.16	0.6516
6	20—24	2	0.4248	0.6645	0.0892	6.43	15.99
7	24—28	4	0.6863	0.7537	0.0746	5.37	
8	28—32	3	0.9477	0.8283	0.0584	4.20	
9	32—36	0	1.2091	0.8867	0.0426	3.07	8.16
10	36— ∞	5	1.4706	0.9293	0.0707	5.09	

注:表中 $\bar{x}$ 为算术平均值, S 为标准差, n 为样品数。 $X^2 = \sum \frac{(n - n\pi_i)^2}{n\pi_i} = 14.9367$, 自由度 = 4, $0.001 < P < 0.01$

① 唐涌六:南京地区土壤中重金属浓度的概率分布。环境背景值论文集(待发表)

表 5

华南热带、亚热带地区土壤中砷浓度的对数正态分布假设检验

i	$a_i - a_{i+1}$	n_i	u_i	ϕu_i	π_i	$n\pi_i$	$\frac{(n_i - n\pi_i)^2}{n\pi_i}$
1	$-\infty - 0.2$	3	$-\infty$	0	0.048	3.4582	0.0085
2	$0.2 - 0.4$	5	-1.6643	0.048	0.0668	4.8074	
3	$0.4 - 0.6$	10	-1.2014	0.1148	0.1154	8.3088	0.3442
4	$0.6 - 0.8$	10	-0.7384	0.2302	0.1614	11.6208	0.2261
5	$0.8 - 1.0$	13	-0.2755	0.3916	0.1827	13.1544	0.0018
6	$1.0 - 1.2$	13	0.1875	0.5743	0.1681	12.1032	0.0664
7	$1.2 - 1.4$	8	0.6505	0.7424	0.1248	8.9856	0.108
8	$1.4 - 1.6$	6	1.1134	0.8672	0.0753	5.4216	0.0201
9	$1.6 - 1.8$	2	1.5764	0.9425	0.0368	2.6496	
10	$1.8 - \infty$	2	2.0394	0.9793	0.0207	1.4904	

$$X^2 = \sum \frac{(n_i - n\pi_i)^2}{n\pi_i} = 0.7751, \quad \text{自由度} = 4, \quad 0.9 < P < 0.95$$

组的理论频数,再用 X^2 法将实际频数与理论频数加以比较。 X^2 值达到或超过显著临界值时接受原假设。本文采用 $P > 0.1$ 时接受原假设。

表4及表5分别列出了砷浓度的正态和对数正态的假设检验。由表4可知,砷浓度的正态分布假设检验的概率 $P < 0.01$,因此不接受原假设。而表5中砷的对数正态概率 $P > 0.9$,因而接受原假设,即本区土壤中砷的浓度呈对数正态分布。若用算术平均值表示,结果显然偏高。而用几何平均值表示,表土的平均含砷量为8.3ppm,底土为5.90ppm,较为合理。

土壤中砷的浓度分布呈对数正态分布,其原因可能与本区成土母质类型和土壤类型的多样化有关。

五、不同土壤类型砷的剖面分布特点

本区土壤剖面中砷的分异状况有四种不同类型。

(1) 强度淋溶型(图3-A):分布在高海拔地段,常年云雾,年降雨量高达1600—2000毫米,土壤淋溶十分强烈,剖面中砷的含量低于5 ppm,代表土壤是山地黄壤。(2) 中度淋溶型(图3-B):土壤含砷水平接近几何平均值。水稻土周期性渍水,氧化还原电位的下降,有利于低价砷向下迁移。(3) 淀积型(图3-C):土壤含砷量在剖面中呈上下低、中间高的状态分布。含砷量高的层位往往是透水性较差的粘土层,而该层含铁量也较高。代表性土壤是赤红壤。(4) 表聚型(图

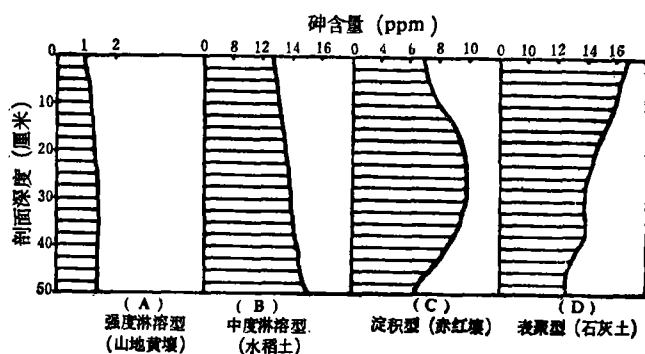


图 3 不同土壤类型砷的剖面分布

3-D):整个土壤剖面含砷量较高,往下渐降,呈漏斗型。砷在土壤中产生表聚作用,与石灰土成土母质的生物堆积、富硫特性有关。

小 结

1. 华南热带、亚热带地区,由于土壤类型和母质

类型的多样性,土壤砷的浓度呈对数正态分布。用几何平均值表示其含量较为合理。

2. 按本区土壤含砷高低可排列成如下序列:石灰土、紫色土>水稻土、盐土>红壤、赤红壤>砖红壤、山地黄壤、燥红壤。

(下转第64页)

为合理的分类属性,使红壤属性分类更加完善。

3. 关于数值分类的应用 这是在已有分类基础上,由定性发展到定量分类的一种尝试。由于红壤系列各土类间,多种属性的相似和分异往往是交叉的,观测数据也是多指标多量纲的,必须应用多元数理统计来分析自然条件与土壤,属性与类型间的内在联系,尤其是相互间的定量关系。但需指出,数值分类只能根据有限的属性指标作为依据,而且选择时常受认识局限,难免带主观性。并在计算中,只能反映大部分信息,以致对某些类型难于进行确切分辨。

四、小 结

从上述讨论中,得出以下初步看法

1. 所选择的同一分类属性在不同发生层之间的变量相关性极为显著,且均成正相关。在现有分类属性中,作为富铝化过程量度的第1主组元对红壤系列土类分辨有着重要作用,尤其对富铝化程度较强的砖红壤、赤红壤与富铝化程度较弱的红壤、黄壤之间的辨别作用更明显。在辨别红壤与黄壤、赤红壤与砖红壤时,作为富铁作用量度的第2主组元有着重要影响。

2. 红壤系列的属性分类和现行的地带性分类基

本相一致,说明不同地形、母质发育的红壤系列土类在长期的同一生物气候下,有异途同归的趋势。即使玄武岩母质发育的土壤具有明显的母质特性,但在不同的生物气候条件影响下,仍表现出发育程度上的分异。

3. 红壤系列的属性分类与现行分类不一致的主要原因是,由于红壤在发育过程中受母质、地形等因子的强烈影响。关于土壤分类属性的进一步确定与选择,特别是现代成土过程作用下,所形成的红壤属性指标的选择是今后进行红壤系列分类值得注意的问题。

参 考 文 献

- [1] 李庆逵、张效年,中国红壤的化学性质。土壤学报, 5(1): 78—97, 1957。
- [2] 屠梦照,云南西南部某些土壤的发生学特征。土壤学报, 11(4): 370—380, 1963。
- [3] 中国科学院《中国自然地理》编辑委员会,中国自然地理(土壤地理),第49页,科学出版社,1981。
- [4] 凌云霄、于天仁,土壤酸度与代换性氢、铝的关系。土壤学报, 5(3): 234—244, 1957。

(上接第54页)

3. 根据不同土壤类型砷在剖面中迁移和富集的特点,可将本区土壤剖面中砷的分布分为强度淋溶型、中度淋溶型、淀积型和表聚型等四种类型。

参 考 文 献

- [1] 蔡道基,化学农药对土壤的污染。土壤农化参考资料, (2): 1—8, 1975。

- [2] 李生志等,砷除草剂在湄沱河流域土壤中固定性能初探。中国环境科学(创刊号), 41—45页, 1981。
- [3] Deuel, L.E., Swoboda, A.R., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 276—278, 1972。
- [4] Johnson, L.R., Hiltbold, A.E., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33: 279—282, 1969。
- [5] 中国科学院数学研究所概率统计室,常用数理统计, 97—101页,科学出版社, 1972。