

土壤中铬的环境分异的研究*

——以深圳市中片地区为例

邓 华

(中山大学)

铬被认为是污染土壤的重金属元素之一,又可能是人和动物某些组织中不可缺少的一种微量成分。土壤是食物链的一个中间环节,所以环境中铬的过分积聚或过分贫乏,都是环保工作者所注视的,因而对土壤中铬的环境分异规律的研究,具有一定实际意义。本文以深圳市中片地区(即老城区及其周围,大致包括黄贝岭——市变电站以西、凤凰山引水渠以南、笔架山大山尾——赤尾渡以东)面积约40平方公里这个特定区域为对象,探讨土壤中铬的分异与环境因素的系关及分异过程的主要特点,并计算了铬与其它参数的回归方程,供以相关分析方法预测土壤铬含量范围时参考。

一、环境分异现状与影响因素

(一)浓度分布特点

土壤及动、植物样品的分析数据经SHARPPC—1500计算机计算,并用偏度峰度检验法判断其浓度分布类型^[1],结果汇编于表1。由此可以看出本区铬的分布有以下特点:(1)不论是分层样品还是全剖面含量,其浓度频率都基本上属于正态分布,但 $C_s \approx 0$ 和 $C_e \approx 3$,显示分布曲线不是标准正态曲线**, (2)与国内各地(已发表资料)比较(表2),可以看出,本区土壤铬含量水平明显偏低。例如同以表土算术均值对比,分现是中国、广东省、广州市、南京地区的60%、80%、93%和74%。这与本区母岩主要是花岗岩、砂页岩有关;(3)分析数据的标准差与变异系数较上述地区小,样品浓度较均匀,表明区内环境条件的变化不太剧烈。

(二)地域分异概况

深圳市处于几条小河汇合入海之处,冲积平原与低丘陵台地交错,成土母质较多样,加上局部地方受“三废”影响,因而土壤铬的地理分布仍表现出明显的地域差异。为了进行分区评价,在没有环境本底值的情况下,以编号7、8、19、20、22、32六个基本没有受到“三废”影响的采样点铬含量的算术均值加2倍标准差作为区域性土壤自然含量,并以此作为评价标准^[6]。各采样点观测值与评价标准之比为该点的污染指数 P_i ,根据污染指数结合考虑其它环境因素(特别是地质地貌因素),将全区分为三个分区。分区内各点的 P_i 平均后得出该区的污染指数 P ,若 $P < 1$ 为无污染区, $1.5 \geq P \geq 1$ 为高含量或轻度污染区。各分区的 P 值见表3。各分区环境条件的差异是:

*本文所用资料主要引自中山大学地理系环境研究室1983年《深圳经济特区中片环境现状调查报告》(土壤、生物部分)及作者与彭鸣、徐申、冉伟的补点分析。深圳市环保办提供了方便,管东生同志协助计算机操作,一并致谢。

**此处 C_s 为偏度值, C_e 为峰度值。按当系列分布为标准正态时, $C_s = 0$, $C_e = 3$ 。

表 1

本区土壤、植物、动物铬的含量*

项目	样品数	范围值 (ppm)	算术均值 \bar{X} (ppm)	标准差 SD	变异系数	偏度值	峰度值	$\bar{X}+2SD$	几何均值 (ppm)	分布型 (正态检验)
表土层	33	1.48—105.3	44.6	28.7	0.64	0.64	2.33	-12.7—102.0	34.3	正态
母质层	19	1.75—122.5	53.8	35.9	0.67	0.32	2.07	-18.1—125.6	34.6	正态
剖面**	19	1.13—109.3	53.9	29.0	0.54	-0.19	2.25	-4.16—111.9	39.9	正态
植 物	68	0.06—2.07	0.80	0.75	0.71	0.53	2.33	0.00—1.93	0.60	正态
动 物	34	0.27—2.50	1.04	1.01	0.97	0.58	2.61	0.00—2.19	0.13	正态

* 土壤用二甲基碳酰二肼比色法测定,植物、动物用 GGX 型原子吸收分光光度计测定。测定者中山大学地理系环境研究室。

** 土壤剖面含量 = (A 层含量 × A 层厚度 + B 层含量 × B 层厚度 + C 层含量 × C 层厚度) ÷ 剖面土层总厚度

表 2

各地土壤铬的含量

区 域	含量范围 (ppm)	算术均值 (ppm)	标准差	变异系数	几何均值 (ppm)	资料来源
中 国	表 土	3.0—600	74.3	66.2	0.89	〔2〕
	剖 面	5.8—1001	81.8	82.2	1.00	
广 东 省	表 土	1.30—275	55.7	54.0	0.97	〔3〕
	底 土	4.0—282	55.6	52.3	0.94	
广 州 市	表 土	4.87—256	47.8	—	1.24	〔4〕
	底 土	3.98—241	49.7	—	1.11	
南京地区	9.0—131	60.7	24.7	—	—	〔5〕

表 3 各分区的污染指数 P

分 区	东区	中区	西区	六个自然土壤 的算术均值	评价标准 ($\bar{X}+2SD$)
污染指数	1.12	0.62	0.32	32.3(ppm)	75.0(ppm)
采样点数	6	13	14		

东区:包括黄贝岭、大头岭周围、市变电站至凤凰山东南沥青加工厂附近。自然条件以含铬相对较高的砂页岩组成的低丘陵为特征。区内工厂较多,主要有染织、塑胶、化工等行业,因而其P值1.12为全区最高。

中区:包括东区以西至泥岗河以东及广深公路以南。布吉河、泥岗河从北面流入汇于深圳河。本区北部的母质主要是砂页岩冲积一堆积物,南部罗湖车站以西为海河混合堆积。本区基本为老城区,建筑物密集,只在深圳河北缘保留了一些菜地、鱼塘、果园。本区P值0.62,说明土壤发育虽深受人类活动控制,但没有引起铬的不正常聚积,只有处于深圳河堤边的3号点例外,其P值1.35,为全区最高。

西区:包括泥岗河以西,广深公路以北至笔架山一带,基本为花岗岩台地及台间谷地。P值仅0.32,为低含量或缺乏区。这和花岗岩风化物母质含量低的影响有关。

从以上对各分区的简单评述可以看出,整个市区中片土壤铬含量水平偏低,但地域分异还是相当明显,如大片地域低于自然水平而局部地方则相当高或致轻度污染。因此,为防患于未然,现在宜开展污染源调查,对已有污染的点则采取相应的防治措施。

(三)母岩母质的分异作用

铬最初来源于岩石,在“表生地球化学作用”下,转移到土壤母质中。由于铬一般地不是生物组成的大量元素,在成土过程中通过选择吸收进入生物循环的量很微,故其含量就与母岩母质的关系特别密切。为了便于比较,参照杨学义研究南京地区元素背景值与母质的关系的方法〔7〕,即(1)计算不同母质中铬的平均含量;(2)用 X/\bar{X} 值表示铬在不同母质中的相

对含量 (X 为铬在某一种母质中的平均含量, \bar{X} 为铬在全区母质中的平均含量), 如 $X/\bar{X} > 1$, 表示铬在此种母质中的含量已高于全区平均水平, $X/\bar{X} < 1$ 则表示在此种母质的含量, 低于全区平均水平。计算的结果见表 4。

表 4 不同母质的 X/\bar{X} 值

母质类型	花岗岩风化残积物	花岗岩区河流冲积物	砂页岩风化残积物	砂页岩区河流冲积物	海河混合堆积物	全区平均含量(\bar{X})
平均含量 X (ppm)	15.7	26.8	45.5	63.8	107.1	5.18
相应剖面表土层平均含量(ppm)	14.9	31.2	75.1	63.3	72.1	53.5
X/\bar{X}	0.29	0.50	0.48	1.18	1.99	—
剖面数	3	2	5	4	3	19
南京地区 X/\bar{X} 值	0.27	—	0.79—0.89	—	—	—

表 4 表明: (1) X/\bar{X} 值沿流域上游向下游递增。但不同地段差异很大, 在残积母质上, $X/\bar{X} < 1$, 在冲积母质上, 花岗岩区 $X/\bar{X} < 1$, 砂页岩区 $X/\bar{X} > 1$, 后者为前者的 2.4 倍。这反映出在不同类型母质上, 铬的迁移累积强度不同。(2) 从土壤剖面变化上看, 全区表土含量与母质含量几乎相等(比值为 0.99), 但花岗岩地区残积物上发育的土壤, 铬含量母质层 $>$ 表土层, 冲积物上则表土层 $>$ 母质层。砂页岩地区则相反, 残积物上发育的, 铬含量表土层 $>$ 母质层, 冲积物上则母质层与表土层相近, 也反映出在不同母岩母质基础上, 铬在土体中淋溶淀积的结果不同。(3) 不论是母质层还是表土层, 花岗岩上发育的土壤, 铬含量都比砂页岩上发育的低得多, 这和大多数结论一致[4][8]。

从上述分析看出, 母岩母质对铬分布起着“本底”的作用。花岗岩地区铬含量低, 属迁移元素, 砂页岩地区铬含量相对较高, 属累积*元素。

(四)不同土地利用方式的影响

不同利用方式中铬含量的变化反映了人类活动对土壤铬分异的影响。本文将本区土地利用方式分为菜地、稻田、草滩、林地、草地、丢荒田和果园七种。不同利用方式下铬的平均含量见表 5。

表 5 不同土地利用方式铬含量比较

土地利用方式	菜地	稻田	草滩	林地	草地	丢荒田	果园
铬平均含量* (ppm)	25.1	51.0	56.6	41.5	55.2	31.8	11.7
样品数	5	9	6	4	5	3	1

* 以表土计算。

由表 5 可见两个趋势: (1) 积水地含量 $>$ 旱地含量; (2) 自然植被地段含量 $>$ 人工植被地段含量。其中以草滩最高, 次为草地, 再次为稻田, 最低是果园和菜地。又如丢荒田与菜地, 其地形部位差不多, 都处在高河漫滩或一级阶地上, 但丢荒田比菜地大, 草滩与稻田也可看到同样趋势。这些情况表现出人类能够通过一定的利用方式控制铬的变化。其机理还须进一步研究。目前分析资料没有显示出耕作活动引起土壤中铬的不正常积聚。

* 这里说的“累积”是相对的。因为按照地球化学观点, 任何元素在地表条件下都会不断地转化、迁移。表 4 也显示了迁移的总趋势。

(五)动植物中铬的含量

对区内78个植物样品(包括乔木、灌木、草木、果树的茎叶及水稻茎、叶、谷、蔬菜、瓜、豆等)分析的结果,10个样品为0或未检出,其余68个样品的算术均值为0.80ppm。动物样品34个(包括家禽及鱼的肉和内脏),其含量变化较大,算术均值为1.04ppm(表1)。由此可见,动植物体中的含量比土壤中低得多,其中植物低2个数量级,动物低1个数量级以上。这表明生物对土壤铬的环境分异作用不大。

二、内生地球化学过程与表生地球化学过程对铬环境分异的影响

铬的环境分异决定于两个连续的过程。首先是从岩石到母质的风化过程。这过程从岩石暴露于地表时开始,经过漫长的风化以至再堆积过程,形成了土壤母质。其结果是母质中得到的量是成岩作用时赋予的量,以致母质继承母岩的量。第二个过程是从母质到土壤的成土过程。这时风化过程与成土过程已很难截然分开。了解铬在这些过程中的分异规律,可为环境保护提供依据。由于模拟过程及模型物质应用的研究受到条件限制,于是基于数理统计的因素分析则因其较简便易行而得到流行。特别是A·G·Wilson用系统论观点分析地理环境中各组分之间的相互关系^[9]与A·H·彼列尔曼用“标型”元素或化合物划分表生地球化学过程类型的方法^[10],可以借鉴。其基本思想是,尽管环境中因素之间的相互作用(couping)复杂多样,但为了认识某些因素的作用,可以把其它因素固定,而单独研究某些因素。这里我们选取土体中汞、镉、铅、锌、铜五个元素及有机质、游离铁、阳离子代换量的含量,作为环境因素的参数,分别与铬进行一元回归分析,其结果列于表6。

表6 铬与各种参数的单相关分析

参 数	\bar{X}	r	直 线 方 程	n
汞	0.13	0.25		18
镉	0.72	0.22		19
铅	68.1	0.35		19
锌	53.1	0.55*	$Y_{Cr} = 35.0 + 0.44X_{Zn}$	19
铜	18.6	0.76**	$Y_{Cr} = 12.1 + 2.43X_{Cu}$	19
游离铁	1.25	0.49*	$Y_{Cr} = 49.6 X_{Fe} - 3.88$	19
阳离子代换量	7.09	0.45*	$Y_{Cr} = 33.2 + 3.53X_{CEC}$	19
有机质	1.41	0.38		

注:1. \bar{X} 为算术均值。单位:阳离子代换量为毫克当量/100克土,有机质为土重百分数,其余为ppm数。测定者同表1。

2. r 为相关系数,*为 $p \leq 0.05$,**为 $p \leq 0.01$,n为自由度。

表6显示,所考察的五个元素中,铬与铜、锌相关性显著,而与汞、镉、铅不显著众所周知,表生带一定环境中同时出现的元素往往是性质相近的(如钾与钠、钙与镁等)既然铬与铜、锌化学性质显著不同(从价电子层结构,离子半径、电负性等性质可见),则铬与铜、锌相关性好的原因,建立在成土过程之前(即成岩—母质过程)的可能性必然大过在这之后的可能性。例如在岩浆—结晶过程的共生关系,或者如阿尔莱格勒等认为的海水中远未达到饱和的铬、锌、铜等元素可通过“挟带作用”(共沉淀、吸附、离子交换等)与铬或铬酸盐堆一起富集起来^[11],沉积成岩,使铬与锌、铜的含量呈显著相关。而这些作用,都是内生地球化学过程的一部分。

换言之,内生地球化学过程对铬环境分异的作用在于控制母岩母质的含铬量上。

另一方面,铬与碳、氮等元素的关系则与上述不同。铬主要来自母质,而碳、氮来自生物。因而铬与土壤中生物遗体的分解产物——有机质相关性就不显著。铬与铁的关系,在基性岩中常常共生,但游离铁则不同,它与阳离子代换作用,都是表生带成土过程的产物,所以它们与铬的相关性,只能是在表生地球化学过程中建立的。

综上所述,可以推想,环境中影响铬分异的因素可分为两类:一类是在内生地球化学过程中起作用的,如母岩母质,我们选取铀、铜等重金属为代表参数;另一类是在表生地球化学过程中起作用的,如一些成土因素,我们选取游离铁,阳离子代换量等为参数。这样,我们就可以方便地对单相关达到显著水平的四个参数,进一步分成两类来检验其偏相关系数,分析它们是否与铬有本质上的联系。

对第一类,计算的结果是,铬与铜、铀的偏相关系数 $r_{Y_2,1} = 0.64^{**}$, $F = 7.47$, $n = 19$, 其方程为:

$$\hat{Y}_{Cr} = 2.37X_{Cu} + 0.04X_{Zn} + 12.0$$

概率95%区间为: $\hat{Y}_{Cr} = 2.37X_{Cu} + 0.04X_{Zn} + 59.6$

$$\hat{Y}_{Cr} = 2.37X_{Cu} + 0.04X_{Zn} - 35.5$$

式中 \hat{Y}_{Cr} , X_{Cu} , X_{Zn} , 分别为样品中铬、铜、铀的含量。

对第二类,计算的结果为铬与游离铁、阳离子代换量的偏相关系数 $r_{Y_2,1} = 0.36^*$, $F = 4.29$, $n = 19$ 。这表明它们之间的相关性,没有第一类好。其回归方程为:

$$\hat{Y}_{Cr} = 38.8X_{Fe} + 2.57X_{CEC} - 8.53$$

概率95%区间为: $\hat{Y}_{Cr} = 38.8X_{Fe} + 2.57X_{CEC} + 51.6$

$$\hat{Y}_{Cr} = 38.8X_{Fe} + 2.57X_{CEC} - 68.6$$

式中 \hat{Y}_{Cr} , X_{Fe} , X_{CEC} 分别为样品中铬、游离铁、代换性阳离子含量。

这样,通过二元回归检验,亦肯定了所论的四个参数与铬的含量均有一定的相关性,而对其环境分异影响的大小则是内生地球化学过程的作用大于表生地球化学作用。这和前述关于铬含量与母岩母质的关系特别密切的结论是一致的。可以认为,在没有受到明显污染的环境中,铬的含量水平,地域分异,都主要地受母岩母质所控制,其它成土因素的“再分配”作用不是决定性的。这是土壤中铬的环境分异的主要特点。

三、小 结

1. 所述地区铬浓度分布基本呈正态。算术均值总体偏低,但有局部小区、个别点偏高。
2. 环境分异因素中,以母岩母质因素最重要,生物因素的作用不大。铬在花岗岩地区为迁移元素,在砂页岩地区为相对累积元素。此外,不同的土地利用方式也引起铬含量的变化。
3. 铬在环境中的分异通过内生地球化学过程与表生地球化学过程而实现。就本区看,前一过程比后一过程更重要。

4. 统计分析方法还存在一些问题。本文采取先进行多个因素(严格讲是反映某些因素的参数)的单相关分析,从中筛选出相关性好的因素,再进行复相关检验。一般来说,复相关分析能很好地揭示出因素之间的本质联系。但是,由于表生环境中影响因素多,各因素之间又互相耦合、反馈,形成错综复杂的情形,以至于究竟那些是反映本质联系的因素,不容易导出。然而尽管如此,相关因素分析仍是估计环境中微量元素含量水平的有用工具。

参 考 文 献

- [1] 唐绍六:数据分布类型检验及其在土壤学中的应用。土壤,第16卷第2期,66—69页,1984。(下转第49页)

表 2 麦秸还田对大豆结瘤和固氮活性的影响

处 理	大豆生育期	株 高 (厘米)	植株鲜重 (克/株)	根瘤鲜重 (克/株)	固氮活性 (C_2H_4 微摩尔/克鲜瘤/小时)
麦秸还田	分 枝 期	24.9	1.83	0.28	21.43
	盛 花 期	58.2	5.98	0.73	39.07
对 照	分 枝 期	22.8	1.42	0.18	18.84
	盛 花 期	52.3	4.71	0.51	31.43

效磷量可达40毫克/100克干土。磷素的有效转化率随秸秆腐解强度而提高^[2]。

4. 从表 2 的测定结果表明, 秸秆还田, 促进土壤中的自生固氮微生物的发育和自生固氮作用, 也提高大豆结瘤率和根瘤固氮活性, 发挥共生固氮作用。秸秆和适量氮肥混合施用, 可起到减低氮肥对大豆结瘤和共生固氮的抑制影响, 调节大豆的氮素营养和补充根瘤固氮之不足, 增进大豆干物质积累和豆荚重的提高, 增加产量。

参 考 文 献

- [1] Russell E. W., Soil Condition and plant growth, 10th, ed., 1973.
- [2] 汤树德, 作物秸秆直接还田的土壤生物学效应. 土壤学报, 17(2):172—181, 1980.
- [3] 郝余祥: 有机物培肥土壤效益的研究. 西北农学院学报, 第 3 期, 1983.

(上接第26页)

- [2] 章申等: 中国土壤的地理分异. 地理科学, 第 4 期, 322页, 1983.
- [3] 中国科学院土壤背景值协作组等: 广东省区域土壤中某些元素的自然背景值. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 58页, 科学出版社, 1982.
- [4] 中国科学院土壤背景值协作组等: 广州地区土壤背景值研究. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 29—33页, 科学出版社, 1982.
- [5] 唐涌六: 南京地区土壤中重金属浓度的概率分布. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 10—12页, 科学出版社, 1982.
- [6] 王云等: 土壤质量评价. 环境质量评价指南, 154页, 中国环境科学学会环境质量评价委员会编印, 1982.
- [7] 杨学义: 南京地区土壤背景值与母质的关系. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 16—18页, 科学出版社, 1982.
- [8] 中国科学院贵阳地球化学研究所: 简明地球化学手册, 69页, 科学出版社, 1977.
- [9] A. G. Wilson: Geography and the environment — Systems analytical methods, John Wiley & Son Ltd. 29—33, 1981.
- [10] A. H. 彼列尔曼: 后生地球化学[龚子同等译], 1—3, 157—163页, 科学出版社, 1975.
- [11] 克洛德热昂·阿尔莱格勒等: 地球化学导论. 90, 154页, 地质出版社, 1980.