

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.02.022

王学寅, 林道秀, 全斌斌, 等. 温州市农用地土壤锆元素地球化学特征、影响因素及开发利用远景评价. 土壤, 2023, 55(2): 409–418.

温州市农用地土壤锆元素地球化学特征、影响因素及开发利用远景评价^①

王学寅^{1,3}, 林道秀¹, 全斌斌¹, 耿永坡², 王磊^{2,3}

(1 浙江省地矿科技有限公司, 杭州 310007; 2 浙江省第十一地质大队, 浙江温州 325006; 3 温州市地质资源与生态环境重点实验室, 浙江温州 325006)

摘要: 基于浙江省土地质量地质调查行动计划(2016—2020年)和浙江省多目标区域地球化学调查成果, 研究了温州市农用地表层土壤和深层土壤锆元素(Ge)地球化学特征及其主要影响因素, 并对富 Ge 土壤开发利用远景进行了评价。结果显示, 温州市农用地表层土壤 Ge 平均含量 1.44 mg/kg, 深层土壤 Ge 平均含量 1.62 mg/kg, 变异系数分别为 0.14 和 0.10, 总体分布较均匀, 两者空间变化特征基本吻合, 由南西到北东呈弱递减变化趋势。富集程度等级划分显示, 表层土壤 Ge 主要以“弱贫化”和“背景”为主, 指示其受人为因素影响总体较小。成土母质是影响表层土壤 Ge 含量及其分布特征的最重要因素, 母质为滨海相沉积物和沉积岩类风化物的土壤 Ge 均值总体要高于河湖相沉积物和火成岩类风化物。土壤有机质、黏粒等理化指标以及土地利用方式和种植类型也是影响 Ge 含量的重要因素。富 Ge 等级划分结果显示, 研究区 Ge “丰富”和“较丰富”等级耕地面积 1 383.07 km², 占总耕地面积的 56.17%。在此基础上共圈出 10 个富 Ge 土壤开发利用远景较好的区块, 并对其开发利用远景进行了评价。

关键词: 农用地土壤; 锆元素; 地球化学特征; 影响因素

中图分类号: P595; S132 **文献标志码:** A

Geochemical Characteristics, Influencing Factors and Utilization Prospect Evaluation of Ge in Agricultural Land Soils in Wenzhou, Zhejiang Province

WANG Xueyin^{1,3}, LIN Daoxiu¹, QUAN Binbin¹, GENG Yongpo², WANG Lei^{2,3}

(1 Zhejiang Geology and Mineral Technology Co., Ltd., Hangzhou 310007, China; 2 11th Geology Team of Zhejiang Province, Wenzhou, Zhejiang 325006, China; 3 Wenzhou Key Laboratory of Geological Resources and Ecological Environment, Wenzhou, Zhejiang 325006, China)

Abstract: Based on the results of the Action Plan of Geological Survey of Land Quality (2016—2020) and Multi-purpose Regional Geochemical Survey in Zhejiang Province, the geochemical characteristics, spatial distribution and the main influencing factors of Ge both in top and deep soils of agricultural land in Wenzhou were studied, and the utilization prospect of Ge-rich soil was evaluated. The results show that, the average contents of Ge in top and in deep soils of the study area are 1.44 mg/kg and 1.62 mg/kg respectively, with the variation coefficients of 0.14 and 0.10 respectively, Ge spatial distributions in both top and deep soils are overall uniform, sharing the same spatial variation of weakly decreasing trend from southwest to northeast. The grade division results of Ge enrichment degree shows that the topsoil of agricultural land is mainly “weak dilution” and “background”, indicating that it is generally less affected by human factors. Soil parent material is the most important factor affecting the content and distribution of Ge in topsoil of agricultural land, among them, the average contents of Ge in soils with the parent material of littoral sediments and sedimentary weathered rocks are generally higher than those with the parent material of fluvial and lacustrine sediments and igneous weathered rocks. Physical and chemical indexes such as organic matter and clay content, as well as land use type and planting structure are also important factors affecting Ge content. The results of Ge-rich grade classification show that the cultivated land area of “rich” and “relatively rich” grade Ge in the study area is 1 383.07 km², accounting for

^①基金项目: 浙江省土地质量地质调查行动计划(2016—2020年)成果之一和温州市土地质量地质调查成果集成项目(WZHX(BJ)2019-11-315)资助。

作者简介: 王学寅(1985—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事农业地质和矿产地质研究。E-mail: 249582217@qq.com

56.17% of the total cultivated land area. On this basis, 10 blocks with good utilization prospects of Ge-rich soils are identified, and their utilization prospects are evaluated.

Key words: Agricultural land soil; Ge; Geochemical characteristics; Influencing factors

锗元素(Ge)是一种准金属元素^[1]。其在自然界中较分散,在地壳中极少独立成矿,多与硫化物伴生^[2]。作为一种良好的半导体材料,Ge被广泛应用于工业、军事和医学等相关尖端科技领域^[1, 3]。有研究表明,摄入适量的Ge对作物生长和人体机能保护都有一定的促进作用^[1, 4-5]。土壤是自然界主要的Ge储库之一,世界土壤Ge平均含量为1.0 mg/kg,中国土壤Ge平均含量为1.7 mg/kg^[6]。有部分国外学者提出利用“植物探矿技术”提取土壤中Ge的方法^[7]。鉴于目前国内富硒(Se)土壤开发利用的成功经验,越来越多的学者将目光转移到富Ge农产品上。通过调查在中国广西、青海、新疆和重庆等地区发现了大量的富Ge土壤^[8-11],但现有文献资料显示,对其研究程度总体偏低。

温州市素有“七山一水二分田”之说,人均耕地面积不到全国三分之一,加强耕地资源,特别是天然富Se富Ge等优质土地资源的调查和保护显得尤为重要。本文以浙江省土地质量地质调查行动计划(2016—2020年)和浙江省多目标区域地球化学调查所获得的数据为基础,研究了温州市农用地土壤Ge的地球化学特征及其影响因素,并对其开发利用远景进行评价,以期为温州市富Ge耕地资源保护和富Ge农产品开发提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

温州市地处浙江省东南部,东濒东海,南毗福建省宁德市,西及西北部与丽水相连,北和东北部与台州接壤,地理坐标 27°03'N ~ 28°36'N、119°37'E ~ 121°18'E。全市陆域面积 12 110 km²,下辖鹿城区、龙湾区、瓯海区、洞头区、乐清市、瑞安市、龙港市、永嘉县、文成县、平阳县、苍南县和泰顺县 12 个县市区。地势总体西高东低,主要耕地分布在瓯江、飞云江和鳌江 3 大水系流域中部及入海口两岸。根据土壤地质成因及地球化学特征,可以把研究区土壤成土母质划分为滨海相沉积物、河湖相沉积物、火成岩类风化物、沉积岩类风化和变质岩类风化物 5 大类(图 1)^[12]。

1.2 样品采集

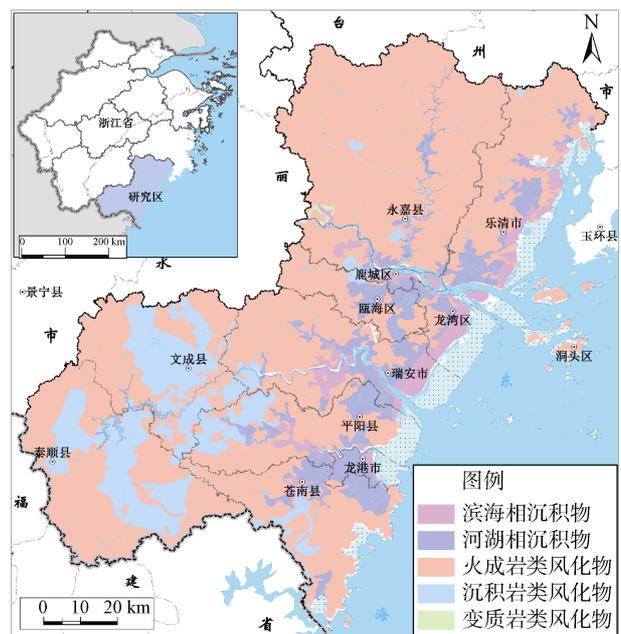
表层土壤样品采集执行 DZ/T0295—2016《土地质量地球化学评价规范》^[13]。以“二调”图斑为最小调查单元,选择具有代表性的地块进行样品采集,

避开人为干扰较大地段;用不锈钢铲以“X”形或“S”形一点多坑(1主4副)均匀采集地表往下 20 cm 的土柱组合成 1 件样品;待样品处理干净后,采用缩分器取其中一份送实验室检测,一份作为副样保存。平均采样密度为 9 件/km²,共采集 24 292 件土壤样品。

深层土壤样品采集执行 DZ/T 0258—2014《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》^[14]。网格化均匀采集样品,密度为 1 件/4 km²,主要选择在水田、旱地、果园和茶园等重要农作物种植区。样品采集深度一般在地表以下 1.5 ~ 2.0 m,丘陵区样点选择在覆盖层较厚的地方,平原区会适当加深取样深度以保证样品的代表性。样品处理和制备方法与表层土壤一致,共采集 736 件土壤样品。

1.3 测试分析

两批样品测试由不同的测试单位承担完成,但测试方法和质量控制都满足相关规范要求,数据都通过了会审验收。表层土壤共分析了 As、B、Cd、Co、Corg(有机质)、Cr、Cu、Ge、Hg、K₂O、Mn、Mo、N、Ni、P、Pb、pH、Se、V 和 Zn 等 20 项指标,深层土壤分析了包括以上 20 种指标在内的 54 项指标。主要指标的检测方法和检出限要求如表 1 所示。



(该图基于国家测绘地理信息局标准地图服务网站下载的审图号为浙 S(2022)34 号的标准地图制作,底图无修改;下同)

图 1 研究区地理位置及成土母质

Fig.1 Geographic location and parent materials of study area

表 1 主要指标的检测方法与检出限^[15]
Table 1 Detection methods and limits of main indicators

序号	指标	检测方法	要求检出限	方法检出限	序号	指标	检测方法	要求检出限	方法检出限
1	As	AFS	1	0.3	11	Mo	ICP-MS	0.3	0.3
2	B	ES	1	1	12	N	VOL	20	13
3	Cd	ICP-MS	0.03	0.03	13	Ni	ICP-MS	2	1
4	Co	ICP-MS	1	1	14	P	ICP-OES	10	10
5	Cr	XRF	5	3	15	Pb	ICP-MS	2	2
6	Cu	ICP-MS	1	0.5	16	Se	AFS	0.01	0.01
7	Ge	AFS	0.1	0.1	17	V	ICP-OES	5	5
8	Hg	AFS	0.000 5	0.000 5	18	Zn	ICP-MS	4	2
9	K ₂ O	ICP-OES	0.5	0.5	19	Corg	VOL	1	1
10	Mn	ICP-OES	10	10	20	pH	ISE	0.1**	0.1**

注：pH 为无量纲，Corg 和 K₂O 单位为“g/kg”，其他指标单位为“mg/kg”；AFS 为原子荧光光谱法，ES 为发射光谱法，ICP-MS 为电感耦合等离子体质谱法，XRF 为 X 射线荧光光谱法，ICP-OES 为电感耦合等离子体光谱法，ISE 为玻璃电极法，VOL 为硫酸亚铁滴定法。

1.4 数据处理

首先采用 SPSS 23 软件对原始数据进行描述性统计和 Pearson 相关性分析；再在 ArcGIS 10.6 中运用反距离权重插值法分别求得表层土壤和深层土壤 Ge 地球化学图，运用栅格运算数学分析求得 Ge 由深至浅的富集程度；然后以研究区“二调”图斑为底图叠加行政边界、取样点位置、测试数据、评价结果、土地利用类型和图斑地理特点等信息，合并同类图斑作为最小评价单元，在土地质量地球化学调查与评价数据管理和维护系统中采用表 2 所示划分标准对研究区耕地进行 Ge 含量等级划分；最后在此基础上，圈出具有较好开发利用远景的富 Ge 土壤区块，并运

用因子权重系数法对其远景进行综合评价。

表 2 土地质量地球化学评价 Ge 等级划分标准^[13]
Table 2 Grade standard of Ge in geochemical evaluation of land quality

等级	丰富	较丰富	中等	较缺乏	缺乏
Ge(mg/kg)	>1.5	>1.4 ~ 1.5	>1.3 ~ 1.4	>1.2 ~ 1.3	≤1.2

2 结果与分析

2.1 土壤 Ge 含量参数特征

采用 K-S 检验方法对原始数据进行检验和描述性统计，所有样品 Ge 含量均有检出，两批数据基本都符合正态分布特征(图 2)。

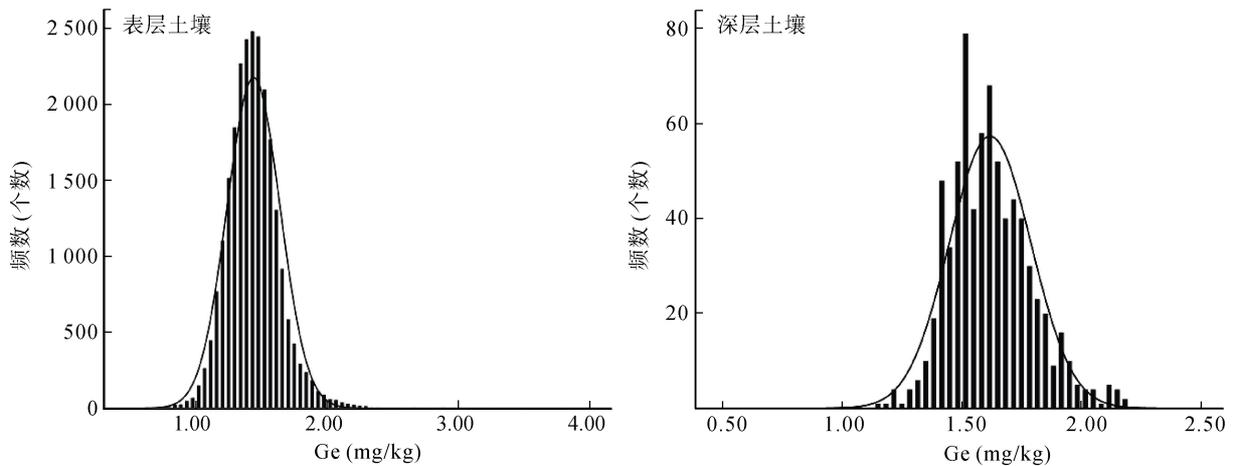


图 2 研究区表层土壤和深层土壤 Ge 含量频数分布图
Fig. 2 Frequency distributions of Ge in top and deep soils in study area

研究区表层土壤 Ge 含量最小值为 0.69 mg/kg，最大值为 3.78 mg/kg，平均含量为 1.44 mg/kg；深层土壤

Ge 含量最小值为 1.14 mg/kg，最大值为 2.19 mg/kg，平均含量为 1.62 mg/kg(表 3)。两者 Ge 变异系数

表 3 研究区农用地土壤 Ge 描述性统计
Table 3 Descriptive statistics of Ge of agricultural land soils in study area

样品类型	样本 (件)	最小值 (mg/kg)	算术平均值 (mg/kg)	中位数 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	标准离差	变异系数
表层土壤	24 292	0.69	1.44	1.43	3.78	0.20	0.14
深层土壤	736	1.14	1.62	1.60	2.19	0.17	0.10

分别为 0.14 和 0.10。一般认为变异系数越大,元素分布越不均匀,离散程度越大,当变异系数 ≤ 0.3 时,元素一般呈均匀分布状态^[16]。这说明 Ge 在研究区表层土壤和深层土壤中分布均匀,受外界因素影响较小。

通过对比可以发现,研究区表层土壤 Ge 含量要低于全国土壤背景值 1.70 mg/kg^[6]、浙江省常山县表层土壤 Ge 含量平均值 1.59 mg/kg^[17]和贵州省安龙县耕地表层土壤 Ge 平均值 1.58 mg/kg^[18],略低于重庆市南川区表层土壤 Ge 平均值 1.50 mg/kg^[11];但要略高于浙江省岱山县表层土壤 Ge 平均值 1.39 mg/kg^[19]、广西北部湾地区表层土壤 Ge 平均值 1.43 mg/kg^[8]和河南省南阳盆地表层土壤 Ge 含量平均值 1.39 mg/kg^[20],远高于新疆若羌^[9]、西藏拉萨^[21]和河北承德^[22]等中国西北部地区。目前国内对深层土壤 Ge 含量研究较少,对比少量文献资料可以看出研究区深层土壤 Ge 含量高于河南省南阳盆地深层土壤 Ge 含量平均值 1.45 mg/kg^[20],略低于广西北部湾地区深层土壤

Ge 平均值 1.64 mg/kg^[8]。

2.2 Ge 空间分布趋势

地球化学图能较为客观地反映土壤元素在一定区域内的空间变化趋势。如图 3 所示,研究区农用地表层土壤和深层土壤 Ge 空间变化特征基本吻合,由南西到北东呈弱递减变化趋势。高值主要集中在泰顺县、苍南县、文成县、瑞安市、龙湾区和瓯海区等瓯江以南地区,其中最高值都分布在泰顺县和文成县交界处,低值主要分布在瓯江以北乐清市和永嘉县境内。结合成土母质图(图 1)可以发现,高值主要分布在成土母质为沉积岩类风化物为主的区域,而低值主要分布在母质为火成岩类风化物的区域。

2.3 Ge 富集特征

受人类活动等外界因素影响,相较于表层土壤,深层土壤能更好地保留原始土壤的成分信息^[23]。两者之间的比值(富集系数)可以更直观地反映元素从深到浅的富集特征,进而指示外界因素对表层土壤元素的影响程度^[24]。本次研究采用 ArcGIS 10.6 软件栅格运算分析工具,求得研究区农用地土壤 Ge 由土层深到浅的富集变化特征。其计算公式如下:

$$CF = \frac{Ge^0}{Ge^1} \quad (1)$$

式中:CF 表示研究区农用地土壤 Ge 的富集系数,Ge⁰ 表示表层土壤 Ge 含量,Ge¹ 表示深层土壤 Ge 含量。

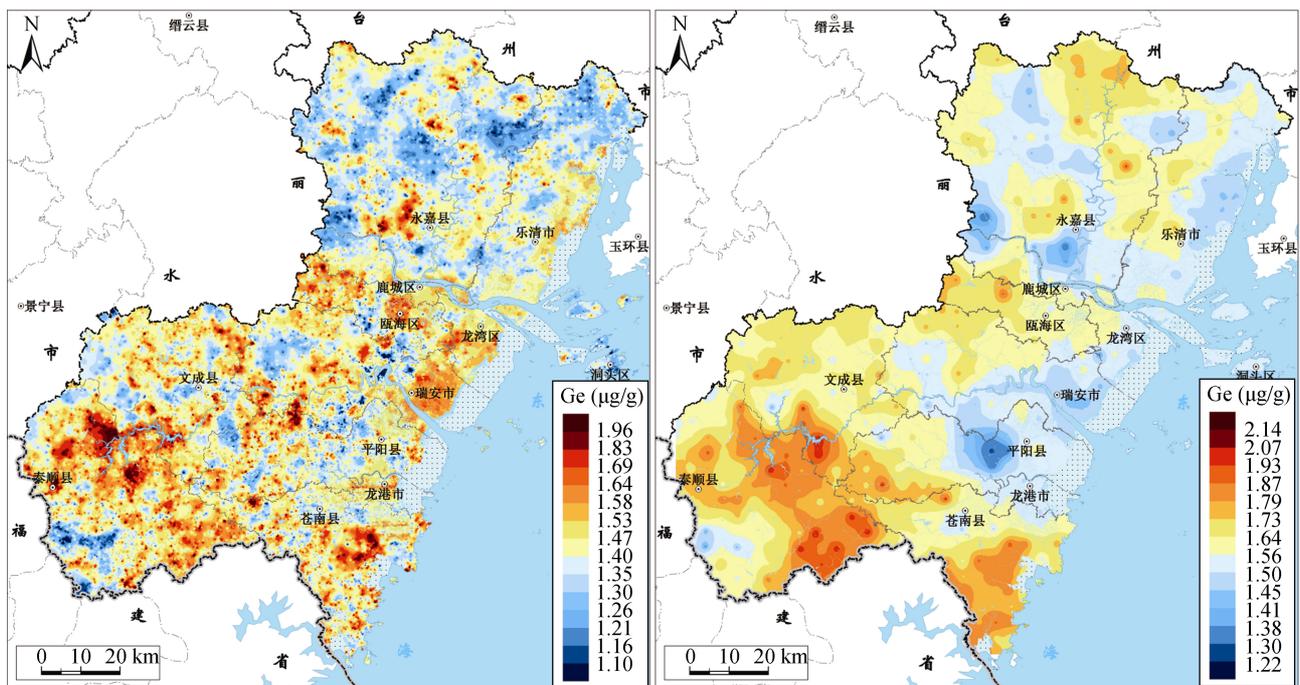


图 3 研究区农用地表层土壤(左)和深层土壤(右)Ge 地球化学图
Fig. 3 Ge geochemical map of top (left) and deep (right) soils of agricultural land in study area

廖启林等^[24]根据富集系数把南京地区表层土壤元素的富集程度划分为 6 个级别：极强富集(>4.0)、强富集(1.5 ~ 4.0)、弱富集(1.15 ~ 1.5)、背景(0.85 ~ 1.15)、弱贫化(0.6 ~ 0.85)、强贫化(<0.6)。该方法得到了相关研究领域不少研究人员的认可^[18, 25]。据此方法可以把研究区表层土壤 Ge 富集程度划分为强富集(1.5 ~ 4.0)、弱富集(1.15 ~ 1.5)、背景(0.85 ~ 1.15)、弱贫化(0.6 ~ 0.85)、强贫化(<0.6)5 个级别(图 4)。研究区 Ge 以“弱贫化”和“背景”为主，弱贫化主要分布在研究区中部和东部平原区，“背景”主要分布在文成县、泰顺县、永嘉县和乐清市低山丘陵区，“弱富集”呈零星状分布于平阳县和瑞安市，“强富集”和“强贫化”分布极少，这说明研究区土壤 Ge 受人为活动等外界因素影响程度总体较小。

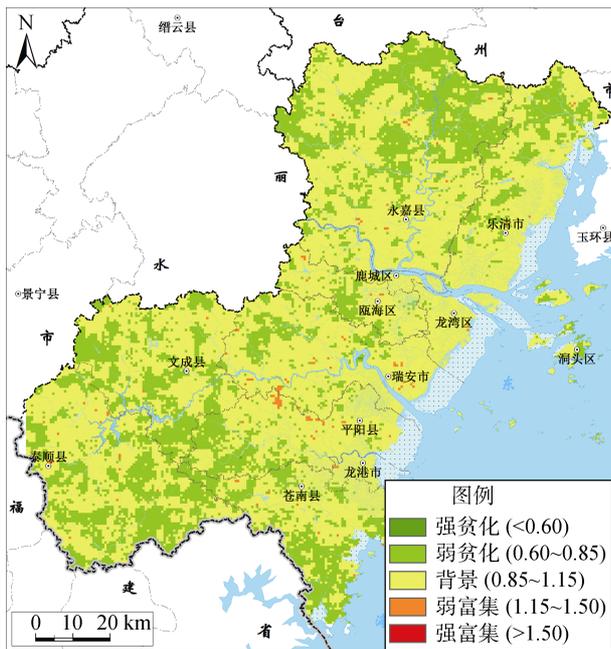


图 4 研究区表层土壤 Ge 富集程度空间变化特征

Fig. 4 Spatial variation of Ge enrichment in topsoil in study area

3 Ge 含量影响因素

3.1 成土母质

自然状态下土壤中元素大部分继承于成土母质，因此统计不同成土母质土壤各元素含量特征有利于了解元素分布及富集的主要影响因素。本次研究统计了研究区滨海相沉积物、河湖相沉积物、火成岩类风化物 and 沉积岩类风化物 4 种主要成土母质类型土壤的地球化学参数特征，结果如表 4 所示。

从表层土壤看，母质为滨海相沉积物和沉积岩类风化物的土壤 Ge 含量均值(1.49 mg/kg)要高于母质为河湖相沉积物(1.43 mg/kg)和火成岩类风化物(1.42 mg/kg)的土壤；不同成土母质表层土壤 Ge 含量变异系数分别为 0.10(滨海相沉积物)、0.11(河湖相沉积物)和 0.15(沉积岩类风化和火成岩类风化物)，说明 Ge 在母质为滨海相和河湖相沉积物的表层土壤比母质为沉积岩类和火成岩类风化物表层土壤分布更加均匀。从深层土壤看，4 种不同成土母质 Ge 平均含量排序为沉积岩类风化物>火成岩类风化物>河湖相沉积物>滨海相沉积物，其中母质为火成岩类风化物的土壤 Ge 平均含量与深层土壤 Ge 平均含量一致，这与研究区成土母质主要为火成岩类风化物基本吻合，说明成土母质是影响研究区土壤 Ge 含量及其分布的主要因素。

3.2 土壤理化性质

Ge 化学性质较为稳定，在碱性土壤环境中主要以 GeO_4^{4-} 和 GeO_3^{3-} 等阴离子的形式存在，在酸性环境中则主要以 Ge^{4+} 为主。因此，pH 是影响土壤 Ge 含量及其赋存形态的重要因子之一^[3]。但是相关性分析显示，研究区土壤 Ge 与土壤 pH 之间相关性较差，其中深层土壤 Ge 与 pH 相关系数为 -0.280，而表层土壤 Ge 与 pH 之间相关系数仅为 0.077(表 5)，这可

表 4 不同成土母质土壤 Ge 含量描述性统计

Table 4 Descriptive statistics of Ge in soils with different parent materials

成土母质类型	样本(件)	最小值(mg/kg)	平均值(mg/kg)	中位数(mg/kg)	最大值(mg/kg)	标准离差	变异系数
表层土壤							
滨海相沉积物	2 667	1.22	1.49	1.49	1.81	0.20	0.10
沉积岩类风化物	3 743	0.91	1.49	1.50	3.78	0.20	0.15
河湖相沉积物	4 623	0.69	1.43	1.43	2.20	0.20	0.11
火成岩类风化物	13 245	0.72	1.42	1.42	3.25	0.20	0.15
深层土壤							
滨海相沉积物	39	1.20	1.52	1.52	1.99	0.14	0.09
沉积岩类风化物	93	1.22	1.71	1.71	2.19	0.18	0.10
河湖相沉积物	74	1.36	1.55	1.55	1.79	0.10	0.06
火成岩类风化物	529	1.14	1.62	1.61	2.17	0.17	0.11

表 5 研究区农用地土壤 Ge 与其他主要指标的相关性
Table 5 Correlation between soil Ge and other main indexes of agricultural land in study area

	As	Al ₂ O ₃	B	CaO	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Hg	K ₂ O
表层	0.143**	0.123**	0.173**	-0.221	-0.046**	0.015	0.275**	0.043**	0.027**	-0.039**	-0.239**
深层	0.153**	0.298**	-0.192**	-0.226**	-0.116**	-0.089*	0.064	-0.147**	-0.018	0.012	-0.495**
	Ga	Li	MgO	Mn	Mo	N	Na ₂ O	Nb	Ni	P	Pb
表层	0.312**	0.143**	0.139*	0.212**	0.032**	-0.176**	-0.238**	0.145**	0.188**	-0.056**	0.025**
深层	0.367**	-0.113**	0.226**	-0.095*	0.053	-0.221**	-0.380**	0.156**	-0.092*	-0.130**	0.080*
	S	Se	SiO ₂	TFe ₂ O ₃	Th	Ti	V	W	Zn	pH	有机质
表层	-0.067**	0.123**	-0.181**	0.204**	0.111**	0.086**	0.221**	0.124**	0.088**	0.077**	-0.206**
深层	-0.150**	0.181**	-0.239**	0.195**	0.023	0.052	0.047	0.119**	0.061	-0.280**	-0.225**

注：*、**分别表示相关性达 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 显著水平(双尾)。

能是由于 Ge 在从深至浅迁移的过程中受其他因素影响，其赋存形态发生了变化。

有研究显示 Ge 具有亲铁、亲硫、亲石和亲有机质等多重属性^[1]。由于 Ge 与 Zn、Ga、Se 和 As 相对原子量相近，且 Ge 与 C、Si 位于元素周期表中 IVA 族，因此 Ge 在某些化学性质方面与这些元素相似^[26]。由表 5 可见，研究区农用地土壤 Ge 与 As、Ga、Nb 和 Se 呈一定的弱正相关性，其中表层和深层土壤 Ge 和 Ga 的相关系数分布达到 0.312 和 0.367，但和 Zn 之间相关性并不强。与主要造岩矿物之间的相关性不尽相同，其中与 Al₂O₃、TFe₂O₃ 和 MgO 之间呈弱正相关性，而与 CaO、K₂O、Na₂O 和 SiO₂ 则呈弱负相关性，而相关系数由深至浅在减弱。部分学者认为 TFe₂O₃ 对 Ge 含量的影响主要是由于土壤中次生含 Fe 矿物的存在^[1]，还有土壤中含 Fe 氧化物和氢氧化物可以直接吸附 GeO₄⁴⁻ 和 GeO₂³⁻ 等阴离子进而形成胶状络合物而沉淀^[27-29]。研究区属亚热带湿润气候，土体中的铝硅酸盐矿物受到强烈分解，盐基不断淋失，而铁铝氧化物和 Ge、Nb 等化学性质较为稳定的元素在土壤中残留和聚集，这也是导致土壤中 Al₂O₃、TFe₂O₃ 和 Ge 在表层土壤富集的重要因素之一。SiO₂、K₂O、Na₂O 和 CaO 等成分对 Ge 的影响主要与土壤中长期存在石英和长石等造岩矿物是贫 Ge 矿物有关，这也很好解释了研究区土壤 Ge 与这些氧化物之间存在一定负相关性的原因。研究区土壤 Ge 与有机质之间呈弱负相关性，这和袁宏等^[21]研究结果相反，但和董秋瑶等^[20]研究结果基本一致，说明有机质在一定程度上抑制了 Ge 在研究区农用地土壤中的富集。

本研究还发现研究区土壤 Ge 和土壤黏粒含量之间呈正相关关系(图 5)，决定系数 R^2 达到 0.292 1，特别是当 Ge 含量大于 1.2 mg/kg 时，这种相关性更为明显，这可能是由于 Ge 和 Si 同属 IVA 族，离子半

径相似，Ge 常取代 Si 以同型混合晶的形式存在于硅铝酸盐矿物中(黏土主要化学成分为硅铝酸盐)，从而以残渣态沉淀而富集^[30-31]。

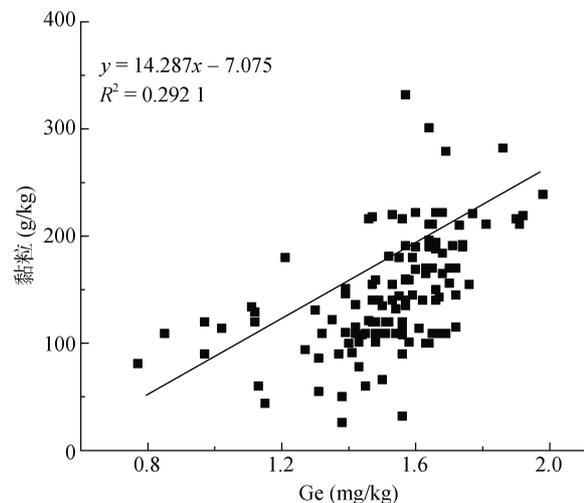


图 5 研究区表层土壤 Ge 与黏粒散点图

Fig. 5 Scatter plot of Ge and clay content of topsoil in study area

3.3 土地利用方式和作物种类

如上所述，成土母质是影响土壤 Ge 含量最主要因素，但也不能忽视人为活动等外界因素对研究区局部土壤 Ge 的影响。含 Ge 化肥的施用、生活和生产废弃物的排放、不同的土地利用方式和作物种类等都能直接或间接影响土壤中 Ge 含量及其赋存形态^[28]。

本研究在表层土壤数据基础上叠加“二调”图斑，分别统计了水田、旱地、果园、茶园和林地等主要地类土壤 Ge 含量特征，结果显示 5 种地类土壤均值相差不明显，但值域范围相差较大(图 6)。其中，旱地和水田等耕种最为频繁的地类值域相差最大，说明不同的利用方式和利用程度对土壤 Ge 含量产生了一定的影响。剔除异常值(1.5 倍标准差)后显示茶园、果园、旱地和林地土壤 Ge 含量均值在中位数以上，而水田两

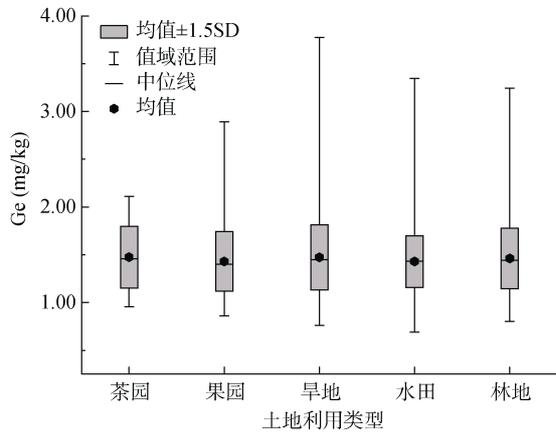


图 6 不同土地利用类型土壤 Ge 箱状图
Fig. 6 Box map of Ge in soils of different land use types

者基本一致，说明自然状态下常年人为耕种等活动总体上会致使水田表层土壤 Ge 含量趋向于均匀化分布。

由于不同作物对根系土中元素的吸收能力不同致使不同作物类型对表层土壤 Ge 含量影响程度不尽相同。本研究共采集了 533 件农作物样品及其根系土，涉及水稻、花椰菜、四季豆、茶叶和四季柚 5 种主要农作物，采用元素生物富集系数计算公式(生物富集系数=农作物 Ge 含量/根系土 Ge 含量)，求得研究区主要作物 Ge 的富集系数(表 6)。结果显示，单位体积内相同作物种类在不同地区富集系数相差较大。如表 6 所示，平阳县和苍南县水稻 Ge 富集系数分别达到了 0.025 1 和 0.016 3，远高于研究区其他地方的水稻样品，这可能是由于不同水稻品种对土壤 Ge 的吸附能力不尽相同所致。而对比不同作物种类

富集系数发现，水稻和茶叶 Ge 富集系数要高于花椰菜、四季豆和四季柚。就研究区水稻而言，在无外源输入的影响下，按照一年平均二茬计算，每年由水稻根系吸收所带走的 Ge 占根系土壤 Ge 含量的 0.85%，茶叶为 0.84%，四季豆为 0.17%，而花椰菜和四季柚则 0.05% 不到，这一结果说明了不同作物种类对根系土 Ge 含量的影响程度差异明显。

4 富 Ge 土壤开发利用远景

富 Ge 等级划分结果显示(图 7)，研究区耕地土

表 6 研究区不同作物 Ge 含量及其富集系数
Table 6 Contents and enrichment coefficients of Ge in different crops in study area

作物种类	地区	样本(件)	根系土 Ge 含量均值 (mg/kg)	农作物 Ge 含量均值 (mg/kg)	富集系数
水稻	鹿城区	27	1.36	0.002 9	0.002 1
	瓯海区	32	1.43	0.002 3	0.001 6
	龙湾区	16	1.50	0.002 7	0.001 8
	文成县	30	1.40	0.002 5	0.001 8
	永嘉县	81	1.40	0.002 7	0.001 9
	乐清市	58	1.50	0.002 4	0.001 6
	平阳县	84	1.28	0.032 1	0.025 1
	瑞安市	83	1.42	0.002 4	0.001 7
	苍南县	55	1.38	0.022 5	0.016 3
花椰菜	瑞安市	7	1.58	0.000 1	0.000 1
	龙湾区	14	1.48	0.000 1	0.000 1
四季豆	鹿城区	11	1.44	0.001 7	0.001 2
茶叶	永嘉县	15	1.49	0.010 0	0.006 7
四季柚	苍南县	20	1.33	0.000 3	0.000 2

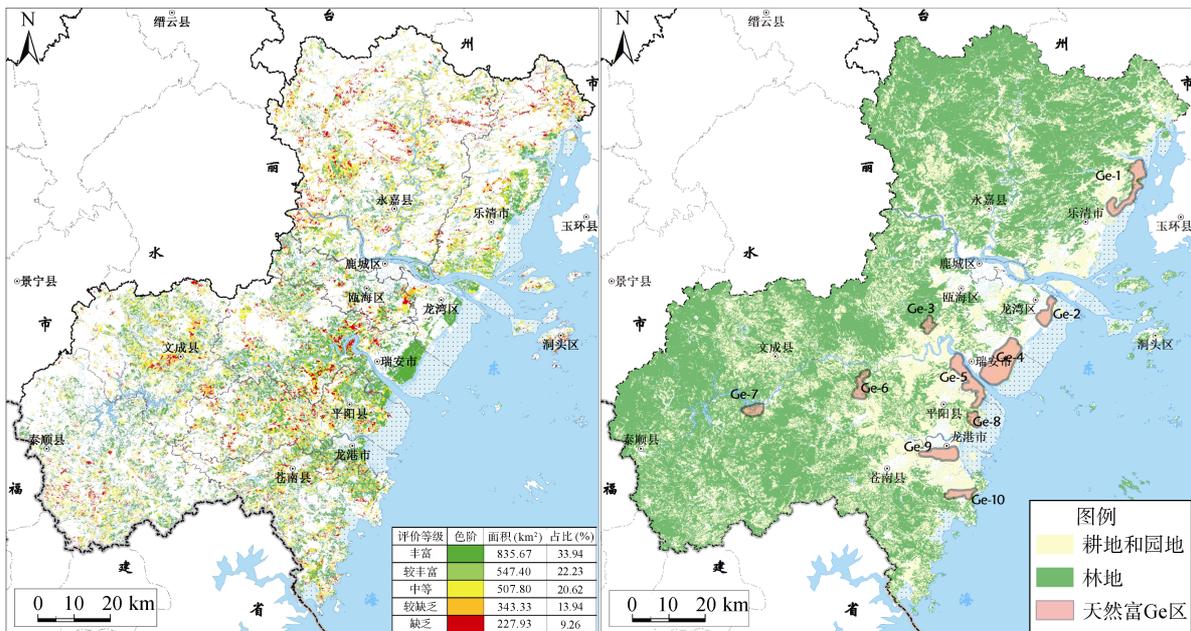


图 7 研究区富 Ge 土壤等级划分(左)和开发利用建议区块图(右)
Fig. 7 Grade division map of Ge-rich soil (left) and suggested blocks of utilization of Ge-rich soil (right) in study area

壤 Ge 含量总体处于丰富至中等水平, 其中 Ge 丰富土壤面积 835.67 km², 占总耕地面积的 33.94%, 主要分布于瑞安市、永嘉县、平阳县、苍南县、泰顺县等地区; 较丰富土壤面积 547.40 km², 占总耕地面积的 22.23%; 中等土壤面积 507.80 km², 占总耕地面积的 20.62%, 均匀分布于研究区各个地区; 较缺乏和缺乏区面积为 571.26 km², 占总耕地面积的 23.20%, 主要分布于永嘉、乐清北部、文成、泰顺南部, 以及瓯海-平阳山区与平原区过渡地区。

基于以上结果, 结合研究区土地质量综合评价结果^[32]、富 Ge 土壤地理分布特征和现有农产品富 Ge 状况等因素, 共圈出 10 个具有较好远景的天然富 Ge 开发利用区块(图 7)。采用因子权重系数法, 按照如

下公式对 10 个区块远景进行综合评价。

$$f_{\text{远景}} = \sum_{i=1}^n k_i f_i \quad (2)$$

式中: $f_{\text{远景}}$ 表示评价总得分; k_i 表示农产品 Ge 含量、土壤富 Ge 等级、区块面积和土地连片程度、区块土壤综合质量等级以及区位条件和基础设施建设 5 个评价因子的权重系数; f_i 表示 5 个评价因子的等级得分。具体如表 7 所示。

10 个富 Ge 土壤开发利用建议区块中 7 个区块开发利用远景评价为优, 3 个为良好(表 8)。大多数区块分布在瓯江以南滨海平原区, 地势平坦, 土地集中连片, 土壤环境质量优良, 现有调查显示农作物中 Ge 含量相对较高。虽然研究区富 Ge 土壤开发利用总

表 7 评价因子的权重系数及等级划分
Table 7 Weight coefficients and grade divisions of evaluation factors

评价因子	权重系数(k)	项目	等级划分(f)				
			≤ 0.01	0.01 ~ 0.02	0.02 ~ 0.03	0.03 ~ 0.04	>0.04
农作物 Ge 含量	0.4	含量(mg/kg)	≤ 0.01	0.01 ~ 0.02	0.02 ~ 0.03	0.03 ~ 0.04	>0.04
		得分	1	2	3	4	5
土壤富 Ge 等级	0.2	等级	缺乏	较缺乏	中等	较丰富	丰富
		得分	1	2	3	4	5
区块面积和土地连片程度	0.2	面积(km ²)	<10	10 ~ 20	20 ~ 30	300 ~ 40	>40
		得分	1	2	3	4	5
土壤综合质量等级	0.1	等级	劣等	差等	中等	良好	优
		得分	1	2	3	4	5
区位条件和基础设施建设	0.1	等级	劣等	差等	中等	良好	优
		得分	1	2	3	4	5
远景评价等级		等级	劣等	差等	中等	良好	优
		得分	<1.5	1.5 ~ 2.0	2.0 ~ 2.5	2.5 ~ 3.0	>3.0

表 8 研究区 10 个富 Ge 土壤开发利用远景区块基本情况
Table 8 Basic situations of 10 prospective blocks for utilization of Ge-rich soils in study area

编号	区块	农产品 Ge 含量 (mg/kg)	土壤 Ge 等级	面积 (km ²)	土壤质量综合等级	区位条件和基础设施建设	开发利用远景等级
Ge-1	乐清市南塘-蒲岐镇富 Ge 区	0.021	丰富	44.8	良好	优	优
Ge-2	龙湾区海滨街道富 Ge 区	0.003	丰富	19.8	中等	优	良好
Ge-3	瑞安市陶山镇富 Ge 区		丰富	11.26	中等	良好	良好
Ge-4	瑞安市东部沿海富 Ge 区	0.014	丰富	77.46	良好	优	优
Ge-5	瑞安市南滨街道富 Ge 区	0.019	丰富	45.88	良好	优	优
Ge-6	平阳县腾蛟镇富 Ge 区		丰富	22.14	中等	良好	良好
Ge-7	文成县仰山乡富 Ge 区	0.035	丰富	15.99	中等	中等	优
Ge-8	平阳县海西镇富 Ge 区	0.032	丰富	11.4	中等	中等	优
Ge-9	龙港市富 Ge 区	0.019	丰富	27.95	良好	优	优
Ge-10	苍南县金乡镇富 Ge 区	0.046	丰富	15.94	中等	优	优

体上具有较好的远景,但由于目前国内有关富 Ge 农产品开发尚处于起步阶段,相关规范和技术标准尚需补充和完善,因此需要进一步的调查与研究使相关研究成果更加科学合理且具有实际意义。

5 结论

1)研究区农用地表层土壤 Ge 平均含量 1.44 mg/kg, 深层土壤 Ge 平均含量为 1.62 mg/kg, 两者总体分布较均匀,空间变化特征基本吻合,由南西到北东呈弱递减变化趋势。富集程度等级划分显示,研究区农用地土壤 Ge 主要以“弱贫化”和“背景”为主,受人为因素影响程度总体较小。

2)成土母质是影响研究区土壤 Ge 含量及其分布特征的最重要因素,母质为滨海相沉积物和沉积岩类风化物的土壤 Ge 含量均值总体要高于母质为河湖相沉积物和火成岩类风化物的土壤。有机质、黏粒等土壤理化性质以及不同的土地利用类型和种植结构也是影响其含量的重要因素。

3)研究区 Ge 丰富耕地面积 835.67 km², 较丰富耕地面积 547.40 km², 两者之和占总耕地面积 56.17%。共圈出 10 个富 Ge 土壤开发利用远景较好的区块,可作为地方政府实施富 Ge 土壤开发利用的参考。

参考文献:

- [1] Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium—A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30(3/4): 145–180.
- [2] Hu R Z, Qi H W, Zhou M F, et al. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2009, 36(1/2/3): 221–234.
- [3] Négrel P, Ladenberger A, Reimann C, et al. GEMAS: Source, distribution patterns and geochemical behaviour of Ge in agricultural and grazing land soils at European continental scale[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 72: 113–124.
- [4] 徐德海, 李绍山. 化学元素知识简明手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [5] 叶铁林, 徐宝财. 化学元素的奇妙世界[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [6] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [7] Wiche O, Zertani V, Hentschel W, et al. Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany)[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 175: 120–129.
- [8] 段轶仁, 杨忠芳, 杨琼, 等. 广西北部湾地区土壤锗分布特征、影响因素及其生态环境评价[J]. *中国地质*, 2020, 47(6): 1826–1837.
- [9] 曾妍妍, 周金龙, 郑勇, 等. 新疆若羌县绿洲区富锗土壤地球化学特征及成因分析[J]. *土壤通报*, 2017, 48(5): 1082–1086.
- [10] 康维海. 青海发现大面积富锗土壤资源区[N]. *中国国土资源报*, 2015-09-28(1).
- [11] 余飞, 张永文, 王宇, 等. 重庆典型农业区富锗土壤分布特征及影响因素[J]. *地质与资源*, 2021, 30(5): 609–616.
- [12] 刘军保, 王世纪, 罗杰, 等. 浙江省多目标区域地球化学调查报告[R]. 杭州: 浙江省地质调查院, 2005: 24–46.
- [13] 中华人民共和国国土资源部. 土地质量地球化学评价规范: DZ/T 0295—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [14] 中华人民共和国国土资源部. 多目标区域地球化学调查规范: DZ/T 0258—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [15] 中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规范: DZ/T 0130—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [16] 张小桐, 张瑞芳, 王红, 等. 县域土壤有效态微量元素的时空变异特征及影响因素——以徐水县为例[J]. *干旱地区农业研究*, 2016, 34(1): 74–80.
- [17] 刘道荣. 浙江常山县表层土壤锗地球化学特征及影响因素[J]. *现代地质*, 2020, 34(1): 97–103.
- [18] 游桂芝, 鲍大忠, 李丕鹏. 贵州安龙县耕地土壤富锗含量特征及成因探讨[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2020, 37(5): 35–39.
- [19] 余朕朕, 陈博渊, 焦德智, 等. 浙江岱山县土壤耕作层锗分布特征及成因分析[J]. *现代地质*, 2021, 35(6): 1762–1768.
- [20] 董秋瑶, 赖书雅, 宋超, 等. 南阳盆地东部山区土壤锗分布特征及其影响因素分析[J]. *环境科学*, 2022, 43(6): 3278–3287.
- [21] 袁宏, 赵利, 王茂丽, 等. 西藏拉萨至曲水拉萨河沿岸农用地土壤硒锗空间分布与评价[J]. *土壤*, 2020, 52(2): 427–432.
- [22] 孙厚云, 孙晓明, 贾凤超, 等. 河北承德锗元素生态地球化学特征及其与道地药材黄芩适生关系[J]. *中国地质*, 2020, 47(6): 1646–1667.
- [23] 代杰瑞, 庞绪贵, 宋建华, 等. 山东淄博城市和近郊土壤元素地球化学特征及生态风险研究[J]. *中国地质*, 2018, 45(3): 617–627.
- [24] 廖启林, 金洋, 吴新民, 等. 南京地区土壤元素的人为活动环境富集系数研究[J]. *中国地质*, 2005, 32(1): 141–147.
- [25] 吴俊. 福建省寿宁县土壤硒分布特征及影响因素[J]. *中国地质*, 2018, 45(6): 1167–1176.
- [26] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖, 等. 南京城市土壤重金属含量及其影响因素[J]. *应用生态学报*, 2004, 15(1): 123–126.
- [27] Anders A M, Sletten R S, Derry L A, et al. Germanium/silicon ratios in the Copper River Basin, Alaska: Weathering and partitioning in periglacial versus glacial environments[J]. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 2003, 108(F1): 6005.
- [28] Braun J J, Marechal J C, Riotte J, et al. Elemental weathering fluxes and saprolite production rate in a Central African lateritic terrain (Nsimi, South Cameroon)[J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 99: 243–270.
- [29] Pokrovsky O S, Galy A, Schott J, et al. Germanium isotope fractionation during Ge adsorption on goethite and its coprecipitation with Fe oxy(hydr)oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 131: 138–149.
- [30] 魏显有, 刘云惠, 王秀敏, 等. 土壤中锆的形态提取和形态分布研究[J]. *环境化学*, 2000, 19(3): 250–255.
- [31] 范博伦. 土壤锆赋存形态及植物可利用性研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2021.
- [32] 解怀生, 林道秀, 龚冬琴, 等. 温州市土地质量地质调查成果报告[R]. 温州: 浙江省第十一地质大队, 浙江省地质调查院, 2021: 111–163.