

土壤元素背景值及其研究方法

夏增禄 李森照 著
李廷芳 巴音

气象出版社

土壤元素背景值及其研究方法

夏增祿 李森照 著
李廷芳 巴音

气象出版社

内 容 简 介

本书用环境地球化学的观点和方法,在论述土壤元素环境地球化学特征的基础上,讨论了土壤元素背景值的野外调查方法;元素分析的质量控制;土壤元素背景值统计单元的确定与可靠性检验;土壤元素浓度频数分布类型的拟合适度检验与土壤元素背景值的表示方法;影响土壤元素背景值形成因素的分析;土壤元素背景值的区域分异和土壤元素背景值图的编制。为了方便读者对我国土壤元素背景值的了解和归纳分析,还选列了我国主要地区土壤元素背景值和有关研究土壤元素背景值的电子计算机计算程序。

本书可供环境、土壤、地学、生物、农业、医疗卫生等有关科技工作者、技术和管理人员以及大专院校有关专业的师生参考。

土壤元素背景值及其研究方法

夏增禄 等 著

责任编辑 王 平

气象出版社出版

(北京西郊白石桥路46号)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 全国各地新华书店经售

开本: 787×1092 1/16 印张: 21 1/16 字数: 550 千字

1987年12月第一版 1987年12月第一次印刷

印数: 1—1200

ISBN 7-5029-0067-5/X·0001

定价: 5.30 元

前 言

第二次世界大战后,随着科学技术革命与全球范围的自然资源利用和工农业生产的急剧发展,人类对环境产生了巨大的影响。这种影响导致生态的恶化、环境的污染、资源的枯竭,已日益引起人们的极大关注。

土壤,作为一种资源,一旦遭受污染和破坏,是很难恢复的。但由于不合理利用和废物的排放污染,我国已有相当面积的土壤遭受污染。因此,及早掌握我国土壤环境的背景值,以便制定土壤环境的保护对策、合理利用土壤资源、创建和保持良好的土壤生态环境,已是我国土壤环境工作的一项紧迫任务。

土壤元素背景值是指土壤中化学物质的正常含量水平。它是环境科学的一项基础性工作。它既为土壤环境质量评价,农、林、牧业生产的合理规划,微量元素肥料的合理施用,地方病的土壤环境病因和防治的探讨,地球化学找矿,土壤元素的分布和迁移规律的研究,以及工农业生产布局和环境区划与规划提供科学依据,同时,也是土壤学,地球化学、化学地理学、环境生态学、生物学等重要的参考资料。

在环境科学兴起之前,地球化学和地球物理学家已对地壳中各种元素的含量进行了研究。如1924年,美国学者F.W.克拉克提出了岩石、大气和水体各种元素的平均含量。三十年代,В.Н.Вернадский和А.П.Виноградов编制了岩石、土壤、植物和动物的平均化学成分表。以后Bowen和Mitchell等也发表了有关土壤微量元素含量的著作。至七十年代,随着环境科学的发展,土壤背景值的工作逐渐发展,美国、加拿大、英国、日本等先后开展了这一工作。我国在六十年代已开展了土壤微量元素方面的工作。七十年代初,随着环境质量评价工作的开展,曾进行了小规模的土壤元素背景值的工作。至1977年,在中国科学院的主持下,首次组织了专题性的土壤元素背景值研究。1979年至1983年,农牧渔业部环境保护科研监测所组织了我国十三省市的土壤元素背景值调查。1983年和1986年,我国又先后将土壤背景值工作列入国家科技攻关项目中。至此,我国土壤元素背景值的研究已由初期研究阶段进入了一个全面发展的阶段。

目前,土壤背景值的研究发展很快。它不仅利用了土壤学和地球化学的一些基本原理和方法,而且考虑到环境科学的特点,还应用了先进分析测试技术,数理统计方法和电子计算机运算。在进行土壤元素背景值的表示方法,统计运算,土壤元素分布和背景值形成规律的研究,背景值图的编制等方面都有了长足的进展。但是,到目前为止,还没有一本系统介绍土壤元素背景值研究方法的书籍。本书主要以我国土壤元素背景值研究的成果为根据,较系统的介绍了土壤元素背景值调查的方法,实验室分析质量控制,背景值的确定、形成因素及其数理统计分析方法,背景值图的绘制方法,最后还尽可能的汇集了我国已经获得的各种土壤元素背景值以供参考、引用。书中有关计算部分,还尽可能的列出了计算机计算程序。由于土壤元素背景值的研究还在迅速发展,加之作者水平有限,缺乏经验,因此,书中遗漏、错误和不妥之处,谨请读者批评指正。

夏增禄

1986年于北京

目 录

前 言

第一章 引论	(1)
§1 土壤背景值研究的由来	(1)
§2 土壤元素背景值的概念	(1)
§3 土壤元素背景值研究的意义	(3)
§4 土壤元素背景值研究的概况	(4)
第二章 元素的土壤环境地球化学	(6)
§1 土壤元素的来源	(6)
§2 元素在土壤中的迁移	(13)
第三章 土壤元素背景值调查的准备	(21)
§1 明确任务, 组织队伍、制定计划	(21)
§2 资料的收集与分析	(23)
§3 调查物质的准备	(24)
第四章 土壤成因与社会经济调查	(26)
§1 土壤成土因素的调查	(26)
§2 社会经济活动调查	(36)
第五章 土壤采样点的布设、观察与样品的采集	(39)
§1 采样点布设的原则和方法	(39)
§2 土壤剖面的野外选择和挖掘	(42)
§3 土壤剖面形态的观察与描述	(44)
第六章 土壤背景样品的元素分析质量控制	(55)
§1 元素分析质量控制的重要性	(55)
§2 实验室质量条件保证	(56)
§3 土壤背景样品实验室分析质量控制	(69)
第七章 土壤元素背景值统计单元的确定与可靠性检验	(90)
§1 土壤元素背景值统计单元的确定	(90)
§2 异常值的判断与剔除	(91)
第八章 土壤元素浓度频数分布类型的拟合适度检验与土壤元素背景值的表示 方法	(105)
§1 土壤元素浓度频数分布类型的拟合适度检验及电算程序	(105)
§2 土壤元素背景值的表示方法	(212)
第九章 影响土壤元素背景值形成的因素分析	(215)
§1 影响土壤元素背景值形成的因素	(215)
§2 研究土壤元素背景值形成的几种数理统计分析方法	(225)
第十章 土壤环境背景图的编制	(255)
§1 编制土壤环境背景图的意义	(255)
§2 土壤环境背景图的内容	(256)
§3 土壤环境背景图编制程序	(257)

第一章 引 论

§ 1 土壤背景值研究的由来

土壤背景值的研究与土壤地球化学的发展是联系在一起的。早在1910年, A.R. Wallace就指出, 地壳变动是生物进化的诱因和冲动力, 其中化学元素的变化是根本原因^[1]。三十年代, В. И. Вернадский和А. П. Виноградов根据多年的研究成果, 编制了岩石、土壤、植物和动物的平均化学成分表^[1]。1950年, А. П. Виноградов出版了《土壤中稀有元素和扩散元素的地球化学》一书^[2]。此后, 随着研究工作的不断深入, 分析数据大量积累, 土壤化学组成的资料不断被补充、修正。

在地球化学中, 把自然客体物质含量的自然水平称为地球化学背景。当某种化学元素的含量与地球化学背景有重大偏离时, 称为地球化学异常。主要的化学异常类型有岩石化学异常、土壤化学异常、水化学异常、大气化学异常、植物化学异常、动物化学异常。在地球化学中评价这种异常及其强度时, 即是利用地球化学背景作为评价的指标, 因此, 包括土壤化学背景在内的地球化学背景的研究, 在地球化学中早已受到重视, 并已获得丰富的有关这方面的资料。

在人类进化的数百万年时间里, 实际上人类对环境并未表现出明显的影响。仅仅在数百年前, 人类环境才与现代人类从其祖先那里继承下来的环境遗产有十分明显的差别, 譬如由于人类的繁荣而进行的不合理森林砍伐和不正确的灌溉造成土地沙漠化, 盐碱化等。但是, 人类对环境产生的巨大影响是发生在第二次世界大战以后, 并随着科学技术革命与全球范围的自然资源利用和工业生产的急剧跃进而增长。自1956年以来, 全世界每年开采和燃烧大约30亿吨煤, 从地下开采5亿多吨铁矿石, 4000多万吨铝土矿, 500多万吨铜。据美国矿业部统计, 在30年的时间里(1940—1970), 仅美国工业所消耗的矿物原料就超过了从古代到第二次世界大战期间全人类的总消耗量。人类的生产活动已经成为一种重要的地质营力, 有效的改变着地表的化学状况。

工业生产规模的巨大增长, 伴随着废物数量的急剧增加, 污染了地球的各个圈层。土壤也受到明显的影响。据报道, 就是人迹罕到的珠穆朗玛峰及格棱兰的土壤中已有污染物的残留。在地球化学中, 把这种因人为活动而引起的异常称为技术成因地球化学异常。这种人为的地球化学异常的特点是, 在时间上化学元素异常浓度的增长较快。要监察这种异常并监控其发展的程度, 只有在了解地球化学背景参数的条件下才能实现。包括土壤环境背景值在内的环境背景值的研究即是在此背景下应运而生, 并日益发展起来的。

§ 2 土壤背景值的概念

关于环境背景值的概念不甚统一。在А. А. Бейс等著的“环境地球化学”一书中认为“某些有毒的, 即对人、动物和植物有害的物质含量的自然水平叫地球化学背景^[3]”。涂光

焱等编著的“地球化学”一书的环境地球化学一章中认为：“环境背景值亦称环境基准值，是指在未受或基本未受人为活动污染的情况下，岩石、土壤、水体、天然植物、农作物等的天然组成”〔4〕。中国大百科全书环境科学卷(1983)这样写道：“环境要素在未受污染影响的情况下，其化学元素的正常含量以及环境中能量分布的正常值”〔5〕。熊毅曾认为(1982)：“环境背景值，主要是指环境中诸因素，如大气、水体、土壤以及植物、动物和人体组织等正常情况下化学元素的含量及赋存态”〔6〕。在这几种认识中，归纳起来大概有以下几点区别。

1. A.A.Beyc提出了“有毒”或“有害”物质的限定。即把“地球化学背景”或“环境背景值”的涵义缩小到“有毒”或“有害”物质的限定范围内。

2. 有的提出了“未受污染”的限制条件。有的则提出了“未受或基本未受人为活动污染”或“少受污染”的限制条件。这一限定是因为人类活动所造成的污染物质已影响到全球的每一个角落。

3. 有的没有提污染与否的限定，而用“正常情下”或“正常含量”来限定。

除了以上三点区别，其它描述虽有详、简之分，但性质上是基本相同的。

关于“有毒”或“有害”的限定不太确切。因为无毒、无害的物质也有其环境背景值。而不少物质是否“有毒”或“有害”也是相对的变化着的。有些物质，其含量达到一定程度才会有毒、有害。在较低含量情况下，它甚至是有益的。不少已知的微量元素，如Cu、Zn、Se、Mn等就是如此。

关于“污染”的限定，这是可以理解的。因为在人类如此强烈的活动下，找寻绝对清洁的自然环境要素已很困难。但是，这种限定，也是含糊不清的。譬如“基本未受人为活动污染”或“少受污染”实际上是允许一定的污染。而这个程度是多大呢？很难划定。我们一方面认定绝无清洁的自然环境要素作为前提，没有提出环境本底的概念，一方面又提出“基本未受，或少受污染”的制定条件，实际上这是多此一举了。今天我们在获得环境背景值时，往往并不仅仅在于以未受人类活动影响的地区为对象，而主要是以人类已影响到的地区为对象。就实际而言，今日我们想要获得的与其说是土壤的背景值，毋宁说是人类活动相对强烈区域的土壤本底值。这是因为由于人类活动的影响，现今的土壤本底值已不复存在，因此才提出了背景值这一相对的概念。这一概念已无绝对清洁之意。实际上，环境背景值是具有时间概念的。它的数值受测定时间的影响。这是因为一方面测定时间的早、晚，决定着它受人类活动影响的程度。另一方面，测定时间的早、晚，也决定着它受人类测试技术改进的影响。

环境背景值也具有区域的概念。它的数值代表着一定区域或环境单元的正常数值。偏离这一正常值的异常值，不管它是自然异常值或技术成因（人为污染引起）异常都应剔除。在这里正常值是确定环境背景值的本质因素（由数理统计获得），异常值是环境背景的应证因素。这种正常与异常之别，已经把人为活动轻微的广泛的那种影响考虑进去了。通过上述讨论，可以认为，环境背景，是指环境要素物质和能量正常的含量水平。土壤环境背景值，是指土壤中的物质和能量正常的含量水平。目前，一般研究的是土壤中化学元素的背景值。但这一研究内容却有不同的叫法。如有的称为土壤环境背景，土壤背景，土壤元素背景等。有的在背景后加上一个“值”字。这些不同的叫法，顾名思义，严格说来，是不一样的，就其研究内容而言也是不确切的。若把研究的内容限制在土壤中的化学元素方面。可统一为土壤化学元素背景值，或简称“土壤元素背景值”它是指土壤中化学物质的正常含量水平。

§ 3 土壤元素背景值研究的意义

土壤背景值的研究在理论上和实践上都有重要的意义。

一、土壤元素背景值研究是土壤环境科学的基础工作

土壤元素背景值的研究是土壤环境科学的基础工作,同时对土壤学、化学地理学、环境生态学、地球化学、生物学的发展也有重要意义。要防治一个区域的土壤污染,首先需要知道土壤环境背景值,以便将遭受污染的地区与原来的环境背景值状况相比较,从而明确那些污染是该区需要控制的,那些污染物的排放可能暂时是无害的,或可能是有益的。土壤污染的防治及其程度需以土壤背景值作为基础。土壤元素背景值的研究还促进了土壤元素丰度和分布,土壤元素的迁移和转化规律以及土壤元素区划等的研究,从而也丰富和促进了土壤环境学,化学地理学、地球化学、环境生态学和生物学的发展。

二、土壤元素背景值是评价土壤环境质量的基础

在我国和某些国家还未建立土壤环境标准的情况下,通常以土壤元素背景值加二倍标准差作为评价的标准。在有土壤环境标准的情况下,为了使评价指标 I_i 等价,应用了 $I_i = C_i - B_i / C_0 - B_i$ 的指数式^[7]。其中土壤背景值 B_i 是一基本参数(式中 C_i 为土壤 i 污染物浓度; C_0 为土壤环境标准)。

三、为农业、牧业生产服务

通过土壤元素背景值调查结合农、林、牧的调查,可以从土壤化学背景条件和植物生长的关系寻找最佳的土壤环境背景条件。譬如寻找一些速生用材林,经济林木,果树、主要农作物、优质牧草等的土壤环境化学背景条件和背景区,以便在较大范围内因土种植,或对土壤中元素的丰缺,通过施用加以调控。

在土壤背景值调查的基础上,可以进行土壤元素分布图和土壤元素区划图的编制。世界各国对一般元素的分布图的编制已有不少种类和数量。如英国麦考里土壤研究所在大量工作基础上已编制25种微量元素的含量分布图^[1]。我国大量营养元素图的编制已较普遍^[1]。微量元素图的编制也已开始。土壤环境化学背景图的编制也有不少报道^[8-10]。根据土壤环境化学背景进行深入的分析研究,还可编制各种目的和要求的土壤元素区划图。如“四川盆地土壤锌的化学地理”^[11]一文和“湖南衡阳盆地锌的土壤地球化学区域”一文中^[12],根据全锌和有效锌含量的丰度进行了元素区域图的编制。这些图都为农林牧的因土种植和元素的丰、缺控制提供了依据。

四、为防治地方病和环境病服务

我国三大地方病——克山病、大骨节病和甲状腺肿病严重的危害着人民的身体健康。苏联学者认为,克山病和大骨节病是水土中镉多钙少引起的^[1]。我国科学工作者通过病区和非病区水、土元素背景值的研究,发现大骨节病与病区缺硫、缺硒有关。而克山病则可能与缺硒有关。将我国硒的分布图与克山病分布图相比较时,克山病也与缺硒带有关。氟在地表也发生地球化学分异。在氟的高异常区常发生氟中毒的病症。苏联学者曾提出生物地球化学

省的概念、即指地球上在化学元素含量方面不同于邻近地区，并因而引起当地植物群和动物群的不同生物反应的地区。在极端情况下，由于某一化学元素（或几种元素）含量显著不足或过剩的结果，引起生物地球化学地方病。В.В.Ковальский(1971)提出了生物地球化学区划，编制了苏联生物地球化学区划略图，分出了地带性省和非地带性区两个大类和23个不同类型的生物地球化学省。其中涉及了17种元素的不足和过剩。由此可见，土壤元素背景值的工作能促进生物地球化学省及其区划图的编制，有利于探讨地方病的土壤环境病因，为地方病的防治提供依据。

五、为土壤地球化学找矿提供依据

由于地表残积层中元素的异常，直接指示矿化或矿体赋存的位置。因此，土壤元素背景值的调查为土壤地球化学测量或找矿提供了依据。在化探中，土壤地球化学找矿约占70%以上。近十余年来，我国应用这一方法已找到大、中型铜、铁多种金属矿床多处和各类小矿体和勘探基地。除找到了铜、铅、锌、锡等多金属矿床外，还找到了铁、钒、汞、金、钨、钼、铬、镍、钴、铂、铌、磷等矿点和矿床。因此，土壤元素背景值工作的发展，将会促进土壤地球化学找矿。

六、可以促进土壤元素分布和迁移转化规律的研究

土壤处于地质大循环和生物小循环的结合点。土壤化学成分的形成是自然界的地质大循环和生物小循环作用下的结果。通过土壤背景值的调查，会较全面的分析土壤元素背景值形成的地质过程和生物过程，有可能分析土壤元素背景值与母岩、母质、地下水、土壤机械组成、土壤矿物、土壤新生体、有机质、PH等的关系，分析气候因素对土壤元素分解、挥发淋洗、风化的影响，分析生物的吸取与土壤元素消失和累积。这种土壤元素背景值形成因素的分析将促进土壤地球化学、土壤学、化学地理学、生物地球化学等的发展。

七、可以为工、农业生产布局提供依据

以上提到了土壤背景值可以为农业、林业、牧业服务，为防治地方病，地球化学找矿提供依据，为土壤环境质量评价提供依据。可以设想，我们决不会把某些企业或事业单位布置在某种土壤化学元素缺乏的地方病区，也很难设想除采矿外，在某些化学元素高异常区布设工业设施或文教、娱乐中心。因此在一个大范围内，土壤元素背景值的研究结果将为工农业生产布局与规划提供最基本的依据。

§ 4 土壤元素背景值研究概况

明确的以土壤元素背景值为目的研究工作始于本世纪六十年代。但按工作的内容，在很早以前就开始了与土壤元素背景值类似的有关土壤化学成分的研究。三十年代，В.И.Вернадский和А.П.Виноградов根据多年的研究成果，编制了岩石、土壤、植物和动物的平均化学成分表〔2〕。1957年，А.П.Виноградов出版了“土壤中稀有元素和扩散元素的地球化学”一书〔2〕。六十年代，Bowen〔13〕和Mitchell〔14〕等人也发表了有关土壤微量元素的著作。进入七十年代，随着环境污染问题的日趋严重，土壤背景值的工作逐渐发展起来。美国、英国、加拿大、日本等在这方面作了一些工作。Conner等人〔15〕研究了美国大陆某些岩石、土壤、植物和蔬菜的地球化学背景值，提出了主要来自佐治亚州等四个州的环境背景值的大量

资料。加拿大的Mills^[16]和Frank^[17]等分别发表了加拿大曼尼托巴省农业土壤中重金属含量的资料及加拿大安大略省土壤中重金属含量的资料,列出了该区若干金属元素的土壤背景值。日本的若月利等人^[18],对日本不同地区的15个道县水稻土中的铅、锌、铜、镍、铬和钒的自然本底值的分布变异幅度提出了研究报告。

我国有关微量元素的工作开展较早。七十年代初,由于环境污染问题,一些地区结合土壤质量调查与评价,做了一些土壤背景值的测定。如“北京西郊环境质量评价”和“北京东南郊环境污染调查及防治途径研究”中调查测定了土壤中砷、汞、铬、铜、锌、铅、镉的背景值。1977年初,在中国科学院的主持下,组成了专题性的中国科学院土壤背景值协作组,与有关科研单位、高等院校及环境保护机构合作,先后开展了北京、南京及广州等地区土壤、水体和生物等方面的背景值研究。1979年,中国科学院在昆明召开了环境背景值学术讨论会,并以论文形式编辑出版了“环境中若干元素的自然背景值及其研究方法”一书^[8]。1979年至1983年,农牧渔业部环境保护科研监测所组织了科研、高校、环保等二十几个主要单位协作,在北京、上海、黑龙江、吉林、四川、贵州、陕西、浙江、天津、江苏、山东、新疆、广东等十三个省市进行了农业土壤中汞、镉、铅、铬、砷、锌、铜、镍、氟的背景值的调查研究。1983年至1985年,土壤背景值列入我国“六五”科技攻关项目中,开展了广泛而深入的土壤背景值调查研究工作,1986年在夏增禄主编的“环境地球化学进展”一书中,以大部分篇幅介绍了国内有关土壤背景值的成果^[19]。我国“七五”科技攻关项目又列入了土壤背景值研究课题,计划在1986—1990年完成全国土壤背景值的调查研究。至此,我国土壤元素背景值的研究工作已进入了一个全面发展的阶段。

参 考 文 献

- [1] 龚子同等, 土壤地球化学的进展和应用, 科学出版社, 1—14页, 1985年。
- [2] Виноградов, А.П., Изд-во АН СССР, 1957。
- [3] А.А.Бейс等(朱颜明等译), 环境地球化学, 科学出版社, 332页, 1982年。
- [4] 涂光炽等, 地球化学, 上海科学技术出版社, 332页, 1984年。
- [5] 中国大百科全书编辑部, 中国大百科全书环境科学, 中国大百科全书出版社, 157页, 1983年。
- [6] 熊毅, 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 科学出版社, iii页, 1982年。
- [8] 中国科学院土壤研究所环境保护研究室本底组, 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 科学出版社, 21页, 1982年。
- [9] 夏增禄, 环境地球化学进展, 32—37页, 1986年。
- [10] 夏增禄, 中国环境科学, 1, 50—54(1985)。
- [11] 成延鳌等, 化学地理研究文集, 科学出版社, 37—47页, 1985年。
- [12] 陈鸿昭等, 土壤环境地球化学进展和应用, 科学出版社, 166—179页, 1985年。
- [13] Bowen, H. J. M., Trace elements in biochemistry. Academic Press London, 1966。
- [14] Mitchell, R. I., Chemistry of The soil (E.E.Bear) 320—368, Reinholt London, 1963。
- [15] Conner, J.J, et al., Background geochemistry of some rock, soil, plant and vegetables in the Conterminous United States, 1975。
- [16] Mill, J. G. et al., J. Soil Sci, 55, 295—300(1975)。
- [17] Frank, R. et al., Can. J. Sci, 181—195(1976)。
- [18] 若月利之等, 日本土壤肥科学杂志, 49(6), 507—512(1978)。
- [19] 夏增禄主编, 环境地球化学进展, 海洋出版社, 1986年。

第二章 元素的土壤环境地球化学

§1 土壤元素的来源

土壤元素主要来自原生岩石。在土壤形成过程中,虽然某些元素在土壤中因被淋溶、淀积而发生再分配,但土壤中的元素,尤其是一些微量的元素仍然保留着母岩的特征。

在超基性岩浆岩中含有橄榄石、辉石、角闪石等类型的岩石。它具有铁族微量元素如Ni、Co、Mn、Cu、V、Cr、Zn较高的特征。

在基性岩中,(除基性斜长石外)除铁族外尚有Zn、As、Sr、Mo、Pb、Ag、Cd、Li、Sr、Cs、Pb、Ba等较高。

在中性和酸性岩中,占优势的是斜长石和钾长石,它的微量元素的组成很不相同。主要较高含量的元素有Rb、B、Sr、F、Ga、Li、Mo、Zr、U、Ra等,而铁族元素仅具有次要的较低含量水平(表2-1)(1)。

表 2-1 岩石中微量元素的平均含量(ppm)

岩 石	Mn	Co	Cu	Zn	B	Mo	I
基性岩浆岩	2200	45	140	130	5	1.4	0.5
酸性岩浆岩	600	5	30	60	17	1.9	0.4
页 岩	670	23	57	80	100	2.0	1.0
海相粘土	达8000	达38	达130	50	230	0.7-9	达200
黄土和黄土状壤土	500	15	25	70	50	3.3	0.7-1.1
湖相、冰川重壤土和粘土	800	10	25	54	—	—	1.0
覆盖的壤土	600	10	23	49	18	3.15	0.9-1.0
壤质冰渍层	600	9	20	47	22	2.9	0.9
砂壤质和砂质冰渍层	350	6	12	28	20	0.8	0.1
冰水相、湖相和古代冲积的砂土	200	2	5	14	10	0.8	0.1

岩浆岩风化时形成的风化壳和沉积物中,矿物和微量元素的组成同原始岩石有很大不同。

一般地说,在淋溶的硅铝岩酸性风化壳中,大多数微量元素较低;而在硅铝质风化壳中的微量元素含量较高。在堆积型含石膏和盐渍化风化壳中,易活动的微量元素(Ba、Sr、Cu、B、I、Li、Cs、Rb)富积较高。

表2-2是以酸性岩花岗岩元素含量(2)为1计算出来的各种火成岩类元素的概率或富积系数。从中可看出过渡元素或Fe族元素在基性和超基性岩中含量最高;中性岩次之,酸性岩最低。但稀土元素则在中性岩中稍高、酸性岩次之。基性和超基性岩最低。

变质岩一般与其本质的沉积物中微量元素的组成有关。

以铁族元素而言,不同成土母岩中微量元素含量的顺序为:基性岩浆岩>油页岩>海上粘土>酸性岩浆岩>黄土和湖相—冰川沉积重壤土和粘土>覆盖壤土>壤质冰积物>砂壤质和砂质冰渍物>冰水的、古冲积的和湖积砂石层。

硼和碘的排列有些变化:它们在不同岩石中含量的顺序为:海相粘土和重壤土>油页岩

表 2-2 元素的高集系数 (以酸性岩作 1 计算)

元素	超 基 性		基 性		中 性 岩		元 素	超 基 性		基 性		中 性	
	1	2	1	2	1	2		1	2	1	2	1	2
C	1.58	0.44	4.81	4.25	1.14	2.94	Sb	0.38	0.38	0.77	3.85	—	0.77
Se	5.00	1.67	10.00	8.00	1.00	0.83	I	1.25	0.03	1.25	1.25	1.25	0.75
Ti	0.13	0.13	6.00	3.91	1.52	3.48	Cs		0.02	0.22	0.2	0.12	—
V	1.00	1.00	6.25	5.00	0.75	2.50	Ba	0.0005	0.0012	0.40	0.36	1.93	0.78
Cr	64.00	80.00	6.80	8.00	0.08	2.00	La	0.0n	—	0.25	0.45	1.17	—
Mn	2.00	2.50	2.50	3.33	1.42	2.00	Ce	0.0n	—	0.48	0.05	1.61	—
Fe	3.49	3.65	3.20	3.17	1.36	2.17	Pr	0.0n	—	0.38	0.33	1.25	—
Co	30.00	40.00	9.60	9.00	0.20	2.00	Nd	0.0n	—	0.43	0.43	1.41	—
Ni	250.00	250.00	16.25	20.00	0.50	6.88	Sm	0.n	—	0.59	0.56	2.00	—
Cu	0.50	1.00	4.35	5.00	0.25	1.75	Eu	0.n	—	0.53	0.67	1.87	—
Zn	0.83	0.50	1.75	2.17	2.17	1.20	Gd	0.n	—	0.59	0.56	2.00	—
Ga	0.08	0.08	0.85	0.90	1.50	1.00	Tb	0.n	—	3.20	0.32	0.29	—
Ge	1.07	0.71	0.93	1.07	0.71	1.07	Ho	0.n	—	0.55	0.50	1.75	—
As	0.67	0.33	1.33	1.33	0.93	1.60	Er	0.n	—	0.53	0.50	1.75	—
Se	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Tm	0.n	—	0.67	0.67	2.00	—
Br	0.59	0.22	2.12	1.75	1.59	2.65	Yb	0.n	—	0.53	0.50	1.75	—
Rb	0.001	0.01	0.15	0.23	0.55	0.50	Lu	0.n	—	0.60	0.60	2.10	—
Sr	0.003	0.03	1.55	1.47	0.67	2.67	Hf	0.60	0.10	2.00	1.00	11.00	1.00
Y			0.62	0.59	0.59		Ta	0.29	0.005	0.31	0.14	0.60	0.20
Zr	0.23	0.15	0.70	0.50	2.50	1.30	W	0.51	0.07	0.47	0.67	0.87	0.67
Nb	0.80	0.005	0.95	1.00	1.75	1.00	Au	1.33	1.11	0.89	0.89	—	—
Mo	0.30	0.20	1.50	1.40	0.60	0.90	Hg	—	0.13	1.13	1.13	—	—
Pd	12.00	12.00	2.00	1.90			Ti	0.04	0.007	0.14	0.13	0.93	0.33
Ag	1.20	1.00	2.20	2.00		1.40	Pb	0.05	0.005	0.30	0.30	0.60	0.75
Cd		0.50	2.20	1.90	1.30	—	Bi	—	0.10	0.70	0.70	—	1.00
In	0.04	0.05	0.77	0.77	—	—	Th	0.0002	0.0003	0.22	0.17	0.72	0.39
Sn	0.17	0.17	0.50	0.50	—	—	U	0.0003	0.0009	0.29	0.14	0.86	0.51

注：1. 为图莱江和魏德波波资料。2. 为维诺格拉朵夫资料。根据文献〔2〕中的数值换算获得

>黄土>覆盖壤土>壤质冰渍物>酸性岩浆岩>基性岩浆岩>砂壤质和砂质冰渍物>砂土。钼的排列次序除海相沉积物外，也大约如此。含钼量高是有机岩的特征。在深海软泥中，钼的克拉克值极高（表2—3）。

表 2-3 海象沉积物中某些微量元素的含量 (ppm) [1]

微 量 元 素	灰 质 岩 石	硅 质 软 泥	深 海 软 泥
Cu	338	370	400
Co	91	200	100
V	300	460	390
Mo	20	38	17
Mn	2670	4000	3800

在沉积岩中（表2—4）〔2〕，除少数几种元素例外，一般都是粘土、页岩等一类细质岩类的各种元素含量较高，而砂质和碳酸盐岩类较低，Na、Mg、Ca、Sr则以碳酸盐岩类较高。Si以砂岩类较高。

从宇宙和陨石尘埃可带来各种已知的微量元素。陨石中有些元素的含量是相当高的，如Ni达到70000ppm，Cu、Co的含量也相当高。Co达4000ppm以上（表2—5）〔8〕。但这种来

表 2-4 主要沉积岩类的化学元素丰度(ppm)

元 素	页 岩	页岩 + 粘土	砂 岩	碳 酸 岩	深海沉积碳酸盐	粘 土
Li	60	60	15	5	5	57
Be	3	3	0.n	0.n	0.n	2.6
B	100	100	35	20	55	230
N	?	600	?	?	?	?
F	740	500	270	320	540	1300
N	9600	6600	3300	400	20000	40000
Mg	15000	13400	7000	47000	4000	21000
Al	80000	104500	25000	4200	20000	84000
Si	73000	238000	363000	24000	32000	250000
P	700	770	170	400	350	1500
S	2400	3000	240	1200	1300	1300
Cl	180	180	10	150	21000	21000
K	26000	22800	10700	2700	2900	25000
Ca	22100	25300	39100	302300	312400	29000
Sc	13	10	1	1	2	19
Ti	4600	4500	1500	400	770	4600
V	130	130	20	20	20	120
Cr	90	100	35	11	11	90
Mn	850	670	n×10	1100	1000	6700
Fe	47200	33300	9800	3800	9000	65000
Co	19	20	0.3	0.1	0.7	74
Ni	68	95	2	20	30	225
Cu	45	57	n	4	30	250
Zn	95	80	15	20	35	165
Ga	19	30	12	4	13	20
Ge	1.6	2	0.8	0.2	0.2	2
As	13	6.6	1	1	1	13
Se	0.6	0.6	0.05	0.08	0.17	0.17
Br	4	6	1	6.2	70	70
Rb	140	200	60	3	10	110
Sr	300	450	20	610	2000	180
Y	26	30	40	30	42	90
Zr	160	200	220	19	20	150
Nb	11	20	0.0n	0.3	4.6	14
Mo	2.6	2.1	0.2	0.4	3	27
Pd	?	—	?	?	?	?
Ag	0.07	0.1	0.0n	0.0n	0.0n	0.11
Cd	0.3	0.3	0.0n	0.035	0.0n	0.42
In	0.1	0.05	0.0n	0.0n	0.0n	0.08
Sn	6	10	0.n	0.n	0.0n	1.5
Sb	1.5	2	0.0n	0.2	0.15	1.0
I	2.2	1	1.7	1.2	0.05	0.05
Cs	5	12	0.n	0.n	0.4	6
Ba	580	800	n×10	10	190	2300
L	90	40	30	n	10	115
Ce	59	50	92	11.5	35	345
Pr	5.6	5	8.8	1.1	3.3	33
Nd	24	23	37	4.7	14	140

表 2-4 主要沉积岩类的化学元素丰度

续表 2-4

元 素	页 岩	页岩 + 粘土	砂 岩	碳 酸 盐	深海沉积碳酸盐	粘 土
Sm	6.4	6.5	10	1.3	3.8	38
Eu	1.0	1	1.6	0.2	0.6	6
Gd	6.4	6.5	10	1.3	3.8	38
Tb	1.0	0.9	1.6	0.2	0.6	6
Ho	1.2	1	2.0	0.3	0.8	7.5
Er	2.5	2.5	4.0	0.5	1.5	15
Tm	0.2	0.25	0.3	0.04	0.1	1.2
Yb	2.6	3	4.0	0.5	1.5	15
Lu	0.7	0.7	1.2	0.2	0.5	4.5
Hf	2.8	6	3.9	0.3	0.41	4.1
Ta	0.8	3.5	0.0n	0.0n	0.0n	0.0n
W	1.8	2	1.6	0.6	0.n	n
Au	0.00n	0.001	0.00n	0.00n	0.00n	0.00n
Hg	0.4	0.4	0.03	0.04	0.0n	0.n
Tl	1.4	1	0.82	0.04	0.0n	0.n
Pb	20	20	7	9	9	80
Bi	?	0.01	?	?	?	?
Tn	12	11	1.7	1.7	n	7
U	3.7	3.2	0.45	2.2	0.n	1.3

表 2-5 三种铁陨石和陨石中陨硫铁的成分 (ppm)

元素	1	2	3	4	元素	1	2	3	4
Li	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Cu	140	130	100-19	580
Be	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	Zn	27	1-40	<1-4	50
B	<0.1	<0.04	<0.04	0.5	Gr	84	55	16-22	
C	500	50-1000	20-1350		Ge	340	100-190	3-50	10
N	35	4-20	2-80	110	As	12	4-10	3-18	3
Si	3				Se		0.01	0.01	100
P	2000	1200-10000	700-12000		Br	0.1		0.04	
S				365000	Mo	7.5	7-8	6-8	5
Ti	<5	<5	<5	200	Rn	6.3	5-29	2-13	
V	<0.2	<0.2	<0.2	50	Rh	1.5	1.5-3.0	1.5	
r	7	4-200	1-100	10000	Pd	3.8	1.4-2.7	2-6	
Mn	15	10		400	Ag	0.03	<0.01-0.04	<0.01-0.08	<0.5
Fe	919000	936000	902000	620000	Gd	2.02	0.008-0.022		30
Co	46000	4100-4900	4700-6000	300	In	0.01	0.0005-0.01	0.002	<0.01
Ni	70000	52000-64000	7000-110000	3000	Sn	5	<0.1-0.2	<0.1-5	

表内1, I型铁陨石; 2, II型铁陨石; 3, III型铁陨石; 4, 陨石中的陨硫铁。

源毕竟较少。

许多微量元素也会通过火山气体、热液气流进入土壤。如今的活火山每年向大气排放。一些降落到土壤中的火山灰是传播较远的微量元素的来源。一些挥发性的气体化合物, 如 HF、HCl、HBr、Hi、B(OH)₃ 等将传播较远。表 2—6〔4〕列举了火山气和温泉中微量金属的浓度。

海水飞沫也是土壤微量元素的一个来源。但它仅有局部的意义。

大气降水降尘会给土壤带入部分元素 (表 2—7)〔4〕。由于大气尘埃微粒可随大气环流

表 2-6 火山气、喷气孔和温泉的金属浓度

元 素	数 值(ppm)	注 释
Al	11.2	算术平均浓度。喷气孔为[7.29, 7.55(Kamiya, (1964))], 火山气为[15, 13, 13(Oana, 1962)]
Ti, Sm		在火山气, 喷气孔和温泉中均匀发现有含量。
Fe	4.95	几何平均浓度, 喷气孔[2.62, 5.25(Kamiya, 1964)], 2.4(Birnie和Hall, 1974)]和火山气为14.8, 2.3, 13.1(Oana, 1962)]
Mn	2.8	算术平均浓度, 在火山气中为[0-3.5(Bacharina, 1965)]
Co	0.05	墨西哥温泉中最高浓度的算术平均值(Summer, 1976)
Cr	0.006	墨西哥温泉中的几何平均值[0.001-0.1(Summers, 1976)]
V	0.063	温泉中的几何平均值[0.002-0.33(Wedepohl, 1974)]
Ni	0.0012	火山气中的几何平均浓度[0.0005-0.1(Oana, 1962)]
Sn	0.006	火山气中的几何平均浓度[0.001-0.04(Oana, 1962)]
Cu	0.016	火山气中的几何平均浓度[0.003-0.05(Oana, 1962)]
Cd	0.002	墨西哥温泉中的几何平均浓度[0-0.2(Summer, 1976)]
Zn	0.18	在火山气[0.01-0.7(Oana, 1962)]和喷气孔[0.58(Birnie和Hall, 1974)]中的几何平均浓度。
As	0.13	火山气中的几何平均浓度[0.005-1.0(Oana, 1962), 0.487(Kanamori和Sugawar, 1965)]。
Se	0.17	火山气中的算术平均浓度[0.01-0.3(Suzuoki, 1964)]。
Sb	0.017	火山气中的几何平均浓度[0.005-0.1(Oana, 1962)]
Mo	0.02	墨西哥温泉中的几何平均浓度[0.005-0.098(Summer, 1976)]
Ag	0.008	火山气中的几何平均值[0.0005-0.004(Oana, 1962)]
Hg	0.0014	火山气中的几何平均浓度[0.0003-0.006(U.S. Geol. Survey Prof paper, 713, 1970)]
Pb	0.016	火山气中的几何平均浓度[0.004-0.05(Oana, 1962)]

表 2-7 大气降水中的微量金属 (10^6 g/年)

元 素	含 量	元 素	含 量
Al	33000	Cu	2600
Ti	2700	Cd	510
Sm	3	Zn	10000
Fe	49000	As	2900
Mn	3000	Se	200
Co	62	Sb	340
Cr	720	Mo	310
V	1900	Ag	10
Ni	1200	Hg	410
Sn	—	Pb	5700

含量的计算是按照5000米高的大气圈容积($2.55 \times 10^{18} \text{M}^3$)以及根据“清洁高气”的微量金属浓度(Dams, 1973, Dams和Dejonge, 1976和每年降雨40次。

而漂移, 大气降水, 降尘对土壤元素来源的影响程度虽不强烈, 但却很宽广。大气尘埃微粒的来源主要有:

1. 大陆吹扬的尘埃微粒
2. 从海洋表面吹来的可溶盐尘埃微粒
3. 火山喷发的火山尘
4. 非地球起源的尘埃微粒
5. 人为活动产生的尘埃微粒

Р.Гаррелс和Ф.Маккензи估计〔5〕, 在一厘米³大气中尘埃平均数量为 10^{-12} cm³。对流层中尘埃总的质量为 0.105×10^{14} g。他们估计, 从平流层和对流层落到世界海洋上的尘埃总量为 0.6×10^{14} g/年。

非地球起源的尘埃微粒是指铁—镍和橄榄石—辉石构成的宇宙尘埃微粒。据J.T.Watson等人的计算〔6〕。每年落到地球表面的数量是 10^{-7} g/cm²。

К.Суговара曾列出了日本大气降水的平均组成(表2—3)〔7〕。并以海洋元素碘的分异区分出降水的海洋成因类型, 岩石成因类型和人为成因类型。

表 2-8 日本大气降水的平均组成

元 素	含 量 (ppm)	元 素	含 量 (ppm)
海洋成因		岩石成因	
Na	1.1	Si	0.83
K	0.26	Fe	0.23
Ca	0.97	Al	0.11
Mg	0.36	P	0.014
Sr	0.011	人为成因	
Cl	1.1	As	0.0016
F	0.089	Cu	0.00083
I	0.0018	Zn	0.0042
SO ₄ -S	1.5	Mo	0.00006
		V	0.0014

表2—9是瑞士清洁空气中气溶胶的化学组成〔8〕。表2—10是未污染区大气气溶胶与雨水中重金属的含量〔9〕。其中看不出大气降水和大气气溶胶中元素的成因类型, 但显然它们是综合了一些来源的土壤元素的一个来源。

表 2-9 瑞士清洁空气中气溶胶的化学组成

元 素	ng m ⁻³				元 素	ng m ⁻³			
	几何平均值	最大值	最小值	几何标准差		几何平均值	最大值	最小值	几何标准差
Na	22	66	6.5	2.0	Cd	0.5	2.5	<0.2	—
Mg	10	52	3	2.6	In × 10 ³	1	3.5	<0.2	—
Al	51	325	11	2.8	Sb	0.2	0.35	<0.06	—
K	20	104	6.5	2.3	Ba	4	30	<0.5	—
Sc × 10 ³	7.7	50	1.4	2.9	Cs × 10 ³	15	40	<5	—
Cr	0.36	1.15	0.11	2.2	La × 10 ³	40	200	<5	—
V	0.29	1.2	0.08	2.6	Sm × 10 ³	5	25	<2	—
Ti	2.4	18	<0.5	3.0	W × 10 ³	30	85	<3	—
Fe	36	186	9	2.6	Au × 10 ³	3	9	<0.6	—
Mn	1.6	6.7	0.27	3.0	Pb	4.4	25	1.2	2.9
Co × 10 ³	45	100	21	1.7	Cl	7.2	88	<1.2	3.1
Cu	0.88	3.5	0.3	1.9	Br	1.3	3.7	0.47	1.8
Zn	9.90	56	3	2.2	I	0.27	0.48	0.13	1.4
As	0.23	0.7	<0.1	2.0	Hg × 10 ³	30	90	<4	—
Se × 10 ³	42	190	7	2.5					
Mo	0.3	0.8	<0.1	—					
Ag × 10 ³	10	40	<2	—					