

重庆地区土壤中元素背景值 调查研究专辑

重庆市环境科研监测所
西南农学院土化系 背景值协作组
西南师范学院环境科研组

一九八二年九月

目 录

重庆地区土壤中11种元素背景值的调查研究	背景值协作组
重庆地区土壤中11种元素背景值的采样设计	西农土化系 执笔
重庆地区土壤中11种元素景背值的分析方法与质量控制	重庆市环境科研监测所 执笔
重庆地区土壤中11种元素景背值的数据处理与表示结果	西师环境科研组 执笔
重庆市土壤中11种元素环境背景值图	陈 年 赖维平 徐茂其 郑长春
重庆地区地区环境对成土母质中11个元素背景值的影响	徐茂其 陈 年
重庆地区土壤类型与背景含量的关系	牟树森 蒲富永 青长乐
气氛控制发射光谱定量测定土壤中微量元素及其质量控制方法的探讨 ...	梁隆斌
重庆地区土壤中元素浓度概率分布类型判定方法之程序简介	赵家喜
重庆地区土壤中11种元素浓度概率分布类型的判定方法	尹启后 赖维平
对皮尔逊 χ^2 检验在小容量样本检验中适用性的粗浅认识	尹启后 刘吉聪
重庆地区土壤中砷的环境背景值分布特征	幸治国 唐良康
重庆地区土壤中汞的分布情况	陈尧华

重庆地区土壤中11种元素背景值的调查研究

重庆市环境科研监测所

西南农学院土化系

西南师范学院环境科研组

土壤中存在多种化学元素,有的是植物正常生长不可缺少的,有的是有害的。化学元素在土壤中的分布与变化,既受自然条件与人为活动等因素的影响,又影响着人类的生存环境,它们存在的状况与人类的关系极为密切。因此,为了解它们在土壤中的背景含量,以期研究其影响与变化规律,我们选择了对生物影响不同的11种化学元素,在土壤、地理与分析工作者的协同配合下,开展了本地区土壤中11个元素背景值的调查研究。

调查研究土壤微量元素背景值,不仅是环境区划与土壤质量评价的基础工作,而且还对农业区划,合理施用微量元素肥料有着重要实际意义。近年来,国内外科技工作者对土壤微量元素背景值的研究作了大量工作。康纳等(1975年)报导了“美国大陆某些岩石、土壤、植物和蔬菜的地球化学背景值”,日本、澳大利亚等国也发表过部分地区土壤背景值的研究成果。我国北京、南京、广东和上海等地,从七十年代开始也相继对本地区的土壤背景值进行了研究,取得了较好的成绩。但是,在研究土壤背景值的工作中,一般应用网格布点采样,以X-射线荧光法为主测定土壤元素含量,采取单一方法检验土壤中元素浓度分布类型,这些做法不完全适应重庆地区情况,为此,我们在前人工作的基础上,根据地区条件和各地经验,着重对本地区土壤微量元素背景值的采样设

计,分析方法与数据处理等三个方面进行了探索,同时对四川较有代表性的紫色土与影响土壤背景值含量的母质、地貌与土壤类型等条件,也进行了一些研究,取得了初步结果,现报导于后。

一、本地区环境条件与土壤分布

重庆位于四川盆地东部,是长江与嘉陵江的汇合处。属亚热带温暖湿润气候,常绿树较普遍,农业利用频繁,母质类型较多,地形复杂,冲刷严重,有多种土壤类型出现。由于地质构造与岩性的影响,区内地形明显地分为两部分。綦江以北为一系列北东——南西向的平行岭谷地形,因此地形、母质、气候、植被与土壤都有平行排列、带状分布、交替出现的特色。土壤类型以紫色土为主,有少量的黄壤分布。綦江以南地区,由于新构造运动剧烈,岩层出露多,多山地地形,还有“倒置山”。但面积较小,气温偏低,湿度较大,植被尚好,所以,黄壤面积明显扩大,较高处还有少量黄棕壤出现。

此外,沿江河、溪沟有冲积土的分布。全区总计有四个土类11个土属。

二、采样设计与检验

考虑到本区土壤有随地貌呈条状分布与多次重复出现的规律,因此采取了点、面结

合方式布点, 进行分层随机抽样。点的采样以北碚嘉陵江以南 100 平方公里范围随机布点, 采取剖面 32 个 85 层, 平均三平方公里一个剖面, 样点密度达到了迄今文献所载的较密程度。面的采样在全地区分层随机布点, 每个土组平均有三次以上的重复, 并兼顾了土壤的利用情况, 共采样 34 个剖面 79 层, 总计共取剖面样 66 个, 土层样 164 个, 母岩样 28 个。

对于样点部署是否合理, 样点数量是否足够, 我们应用统计公式、点面结果对照与各土类含量的均值比较等方法进行了检验。

核算采样量的统计公式为
$$n = \frac{t^2 s^2}{d^2}$$

- 式中: s^2 是实际结果的方差;
- t 为规定的置信概率;
- d 为规定的允许误差;
- n 为应采样的数量;

按上式任取 3 个元素测定值进行检验的结果是: 实际采样数 34 个, 高于计算所得样品数 27—31 个, 说明采样量是足够的。又与 3 个土类 11 个元素背景值的点、面结果对照基本一致, 反映了布点密度的可比性。各土类间元素含量差异比较明显, 也说明了全区统计的结果是概括了各类土壤特性的。

三、元素分析方法与质量控制

1. 分析方法

砷: 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法
汞: 冷原子吸收法
铜、锌、铅、铬、镍、钴、锰、硼、钛用氩氧气氛控制——原子发射光谱法。

2. 精密度与准确度的控制

比色法和冷原子吸收法, 以回收率控制准确度, 每批样品带回收样, 回收率以均值加减三倍标准差为限, 超过此限则重做, 用重复间的相对误差控制精密度, 水准为 $\leq 10-20\%$ 。

发射光谱法, 以氩氧气氛控制提高灵敏度, 每批样品带控制样分样, 12 批控制样分析结果的均值及其最大相对误差列入表 1。

3. 外检鉴定

分析样品又分别用化学分析法和 X-射线荧光法对照核对, 主要元素的鉴定结果是:

钛: 与化学分析法对比, 差异无显著性 (显著性水平 $P > 0.05$)。

锌: 与 X-射线荧光法对比, 差异无显著性 ($P > 0.05$)。

表1 土壤控制样分析结果比较 (PPm)

元 素	Pb	Cr	Ti	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	B
分析单位及方法									
南京土壤所 ICP 发射光谱法	60.0	80.1	5790	462	24.4	94.1	11.3	27.9	/
沈阳林土所发射光谱粉末法	42.0	100	6400	610	27	/	/	43	83
地科院光电直读发射光谱法	52	91	5880	430	17	220	12	36	47
成都地理所平头电极重叠摄谱	53	96	6100	470	29	106	10.7	29	80
四川地质局中心实验室发射光谱粉末法	67	100	4400	470	43	/	15.0	38	80
四川地质局中心实验室原子吸收法	/	96	6200	/	/	/	11.0	29	/
本 法	51.5	80.8	5459	485	24.2	95.9	11.6	29.4	74.1
单次测定的最大相对误差 (%)	-21.7	18.6	-30.1	27.7	18.8	10.5	41.6	-15.8	-18.8

“/”表示未进行此元素测定。

最大相对误差 =
$$\frac{\text{本法测定最大或最小值} - \text{南京土壤所测定值}}{\text{南京土壤所测定值}} \times 100\%$$

四、数据处理与背景值

分析结果是否全部参加计算？一个元素的若干数据应取什么方法计算才能正确反映一个地区的背景值？都必须进行判断与检验，其方法是：

1. 可疑值的剔除：方法是用二氧化钛富集系数法，结合过高样品剔除法，表底土浓度对比法与同类土壤对比，凡富集系数大于2者，可能为污染样品，并予剔除。全区共剔除三个剖面，以全剖面均值表示背景值（全量）。

2. 土壤元素浓度分布类型的检验：元素浓度分布类型的正态性检验方法很多，各法都有一定的适用范围。我们采用了下列五种方法同时进行检验：

- (1) 维斯捷利乌斯置信带法；
- (2) 柯尔莫哥洛夫——斯米尔诺夫检验；
- (3) 夏皮罗——威尔克 W 检定法；
- (4) 皮尔逊 χ^2 检验法；
- (5) 偏度、峰度检验法；

编出了电子计算机程序，比较各种检验方法的检出能力，计算结果表明：前三种方法在样本容量较小时，检验能力较强，鉴定结果基本一致。用五种检验方法综合判定分布类型，以三个以上检验方法检定效果一致的作为定论。所得结果见表2末行。

3. 背景值

按上述方法确定的元素浓度分布类型，采取相应方法，计算出重庆地区和北碚小区的元素背景值（见表2）。根据本区11种元素背景值与成土母岩的关系最为密切的特点，用地质岩性图为底图，以背景值含量范围一定程度“重迭”的分级法，绘制成背景值图（见图1、2）。

与我国其它地区相比，重庆地区土壤背景值含量，都在一般报道范围之内，除砷较

低，钴较高外，大多处于中等水平（见表3）。

五、讨 论

1. 本地区土壤类型与背景值

本地区土壤类型间的背景值差异明显。紫色土中各元素背景值相应地大，锰、铅含量相对地高。黄泥土含B较多，各元素背景值相对地低（砷子黄泥除外）。冲积土 锌 的 积累明显，各元素背景值大多处于中等水平。黄棕壤的B、Ni、Hg、Mn、Cr、Co含量均高。而且各土属间的背景值差异也较悬殊，如砷子黄泥与冷砂黄泥，暗紫色与红紫泥，灰棕潮土与紫色潮土等，相差大的可达几倍（见表2与土壤类型专题）。

2. 土壤背景值与母岩、地貌部位的关系

土壤背景值含量与变化同母岩与地貌部位等的关系密切。如各元素在不同土属中的变化趋势与相应的母岩一致，相关性明显。就岩石种类而言，灰岩、泥页岩大于砂岩。以硼、锌、铅为例，背景值相差35—317%。但是，地貌演化阶段、地貌类型与地貌部位不同，成土母质类型与元素含量完全不同，有的差异很大。如：低山顶部分剥蚀残积物和低山斜坡坡积物，二者都是由须家河组长石类砂岩夹炭质页岩或煤系风化而成，气候、植被及其它因素大体相同。前者是第三纪夷平时期古风化壳的残余，风化程度深，坡度缓；后者是第四纪形成的山坡坡积物和一部分崩积物，物质移动强烈，风化程度差，坡度陡，化学元素迁移活动剧烈。除铜、镍稍偏高外，其余元素均比剥蚀残积物低（见背景值图与地貌等专题）。

3. 土地利用与土壤背景值的关系

土地利用方式不同，土壤背景值也有一定的差异。林地上郁闭度大的土壤背景值高

于郁闭度小的。如汞高出28%，硼高出55.4%，锌高出54.7%，铅高出82.5%。林地土壤中砷、汞含量高，可能与土壤有机质含量较高有关，树木根系深，生物富集力强也是原因之一。水稻土中的背景值一般较旱

作土高，显然是元素随水、土机械迁移与富集的结果(见地貌与土壤类型专题)。

4. 本区土壤背景值的变化趋势

以二氧化钛富集系数衡量，本地区铜、

表 2 重庆地区土壤中11种

元素 地 区	含 量	全 区 土 壤 平 均 含 量		全 区 各 类 土 壤 土 属	
		全 距	平 均 含 量	紫	
				全土平均含量	灰 棕 紫 泥
重 庆 地 区	As	3.57~14.44	35(6.76)4.89~9.35	23(6.99)5.26~9.28*	11(7.09)5.07~9.11
	Hg	0.012~0.104	33(0.037)0.021~0.064	22(0.036)0.029~0.053	10(0.043)0.024~0.062
	Pb	8.86~32.42	35(22.20)15.41~28.99	23(23.52)18.13~28.91	11(23.48)17.42~29.54
	Ri	<3.13~103.1	35(35.69)15.93~55.45	23(37.38)18.03~56.73	11(32.86)19.57~46.15
	B	8.36~232.8	35(42.93)21.24~86.76	23(39.49)27.98~55.74*	11(34.27)23.59~44.95
	Ti	1323~9975	35(47.34)3187~7031	23(4314)2930~6353*	11(4010)2494~5526
	Cu	5.13~109.7	35(21.96)11.67~41.32	23(22.87)11.87~44.07*	11(20.64)12.45~28.83
	Mn	63.15~1906	35(454.4)204.9~1007.6	23(540.8)294.1~994.1*	11(590.6)308.2~873.0
	Zn	<10.44~137	34(79.47)50.76~108.2	23(78.22)57.01~107.3*	11(80.31)57.35~103.3
	Cr	13.36~129.2	35(48.55)29.79~79.13	23(49.08)33.48~71.95*	11(47.55)35.93~59.17
北 碚 小 区	Co	<3.13~45.96	35(15.25)8.14~28.56	23(17.95)12.55~25.67*	11(17.93)14.11~22.79*
	As	2.65~11.24	30(6.16)4.08~8.24	17(6.43)4.74~8.72*	11(6.82)5.14~8.50
	Cu	4.75~87.59	31(23.64)11.22~49.82	18(31.01)18.53~51.9*	12(26.51)18.46~34.56
	Pb	6.23~27.73	30(17.69)11.33~24.05	17(20.13)15.05~25.21	12(20.79)16.28~25.30
	Cr	8.06~131.2	31(49.26)23.05~75.47	18(54.5)40.57~73.23*	12(50.76)36.89~64.63
	Mn	19.8~1269.5	31(371.9)91.8~652.0	18(454.8)256.3~612.8	12(449.1)256.5~641.7
	Ni	<3.13~73.31	30(23.94)8.34~39.54	17(23.81)15.28~37.11*	12(24.89)16.29~33.49
	Zn	<10.04~221.8	30(54.12)28.24~103.7	17(63.07)44.57~89.25*	12(64.42)43.24~85.6
	Ti	1781~11151	32(38.43)2587~5709	19(4326)3021~6196*	13(3784)3351~4217
	B	19.79~147.3	30(54.16)32.86~89.27	17(39.89)27.58~57.69*	12(42.66)26.44~58.88
区	Co	<3.01~70.71	29(12.46)6.29~24.66	16(15.61)8.9~27.38*	11(12.76)8.78~16.74
	Hg	0.002~0.127	29(0.044)0.016~0.072	16(0.034)0.013~0.055	12(0.037)0.017~0.057

注：表中空白无土样，“/”表示剔除剖面；表中数字表示为：剖面数（均数）背景值含量范围。算术均值素背景值含量范围(*)。未检验频数分布的，N≥3 暂按正态分布代替，n=2 按剖面数（均数）全距

铅、铬、锰、镍、锌、钴等富集系数均为 1 左右，且汞大于 2，但硼、砷小于 1，说明在本地区环境条件下，金属元素易在土层富集，非金属元素易于流失。它反映了本区土

壤胶体负电性强，吸收保持阳离子性能强。因此，更应加强对有害金属元素迁移规律与控制方法的研究。

若以基岩、成土母质和土壤三者相比，

元素的自然背景值含量				单位PPm
中 元 素 的 平 均 含 量				
色 土				
棕 紫 泥	红 棕 紫 泥	红 紫 泥	暗 紫 泥	
3(6.37)5.17~7.57	5(8.34)6.72~9.96	1(5.93)	3(7.47)3.40~11.54	
3(0.035)0.02~0.05	5(0.021)0.012~0.03	1(0.04)	3(0.039)0.027~0.051	
3(24.63)18.53~30.73	5(24.85)22.17~27.53	1(16.74)	3(22.61)15.29~29.93	
3(28.29)9.34~47.24	5(35.2)29.18~41.22	1(28.82)	3(69.54)38.46~100.6	
3(52.12)28.22~76.02	5(53.17)46.65~59.69	1(44.9)	3(38.11)32.07~44.15	
3(5047)3366~6728	5(4287)3435~5139	1(4793)	3(6805)4843~8767	
3(23.71)4.36~43.06	5(24.22)19.1~29.34	1(16.37)	3(76.0)28.88~123.1	
3(551.1)278.5~823.7	5(509.3)300~716.1	1(259.1)	3(1220)321.1~1719	
3(64.79)46.55~89.03	5(83.54)71.8~95.28	1(47.65)	3(114.2)76.93~151.5	
3(49.79)31.56~68.02	5(46.95)30.03~63.87	1(37.13)	3(90.02)50.52~129.5	
3(14.94)12.38~17.50	5(17.45)15.03~19.87	1(10.95)	3(32.4)13.78~51.02	
			6(6.52)3.81~9.23	
			6(53.9)28.5~79.3	
			5(17.74)11.71~23.77	
			6(65.47)15.34~85.6	
			6(405.6)270.3~540.9	
			5(30.47)16.09~44.85	
			5(78.35)52.57~104.1	
			6(6467)2895~10039	
			5(44.8)29.25~60.35	
			5(31.7)8.94~54.46	
			4(0.024)0.008~0.04	

加减标准差表示正态分布的元素背景值范围；几何均值乘除几何标准差表示对数正态分布或偏态分布的元代，n=1 以剖面数（测值）表示。

则有基岩小于母质小于土壤的特点。以全区土壤与相应的成土母岩相比，母质中的多数元素明显地高于基岩，它说明了本地区土壤

的背景值有富集的趋势（见数理统计与背景值图专题）。

元素 含量 地区		全 区 各 类 土 壤 土 属		
		黄		
		全 土 平 均 含 量	冷 砂 黄 泥	硫 子 黄 泥
重 庆 地 区	As	9(6.89)3.61~10.17	3(4.99)3.15~6.83	4(8.62)4.35~12.89
	Hg	9(0.062)0.038~0.086	3(0.064)0.05~0.078	4(0.062)0.028~0.096
	Pb	9(17.74)10.14~25.34	3(12.91)7.53~18.29	4(23.45)16.29~30.61
	Ni	9(28.9)9.86~47.94	3(17.85)1.51~38.46	4(43.97)32.33~55.61
	B	9(86.47)13.28~159.7	3(74.76)19.25~130.3	4(127.3)43.38~231.2
	Ti	9(6292)3919~8665	3(6225)3358~9092	4(6026)3162~8890
	Cu	9(20.07)11.47~28.67	3(13.26)5.82~20.7	4(26.3)19.14~33.46
	Mn	9(490.7)100.6~1075	3(130.0)29.71~230.3	4(915.9)232.7~1599
	Zn	8(68.88)33.46~104.3	3(48.17)10.04~96.99	4(91.11)87.74~94.48
	Cr	9(57.56)22.55~92.57	3(40.15)17.43~62.87	4(79.85)39.61~120.1
	Co	9(15.01)3.23~62.79	3(7.67)0.04~15.30	4(25.47)17.46~33.48
北 碚 小 区	As	10(4.91)2.99~6.83	8(5.10)2.97~7.23	2(4.16)4.12~4.20
	Cu	10(22.2)10.1~48.29	8(9.94)6.05~13.83	2(71.27)70.65~71.88
	Pb	10(13.55)6.09~21.01	8(10.44)6.52~14.36	2(26.01)24.28~27.73
	Cr	10(34.13)8.01~70.73	8(19.9)9.66~30.14	2(91.02)50.84~131.2
	Mn	10(309.9)15.0~735.2	8(122.7)10.06~262.5	2(1059)848.3~1270
	Ni	10(19.3)1.51~42.83	8(8.81)2.60~15.02	2(61.27)48.82~73.71
	Zn	10(57.02)10.04~121.5	8(29.75)15.4~44.1	2(166.1)110.5~221.8
	Ti	10(3520)1747~5292	8(2770)1941~3599	2(6518)5815~7221
	B	10(86.0)52.34~119.7	8(88.12)50.91~125.3	2(77.52)64.74~90.3
	Co	10(10.92)0.63~21.21	8(6.46)3.47~9.45	2(28.78)21.97~35.59
	Hg	10(0.057)0.022~0.092	8(0.051)0.022~0.08	2(0.082)0.037~0.127

续 表

中 元 素 的 平 均 含 量					全区土壤 中元素浓 度分布型
壤	冲 积 土			黄 棕 壤	
老 冲 积 黄 壤	全 土 平 均 含 量	紫色冲积土	灰 棕 潮 土		
2(6.29)5.65~6.93	2(5.09)4.79~5.39	1(4.79)	1(5.39)	1(9.85)	对数正态
2(0.058)0.042~0.074	2(0.028)0.02~0.036	1(0.02)	1(0.036)		对数正态
2(13.55)10.83~16.26	2(22.31)13.41~31.20	1(13.41)	1(31.2)	1(31.7)	正 态
2(15.35)14.21~16.48	2(31.42)13.03~49.81	1(13.03)	1(49.81)	1(66.5)	正 态
2(22.37)10.94~33.8	2(26.08)8.36~43.8	1(8.36)	1(43.8)	1(128.6)	偏 态
2(6925)5716~8133	2(54.90)43.44~66.36	1(43.44)	1(66.36)	1(44.34)	对数正态
2(17.83)14.52~21.13	2(38.34)14.26~62.41	1(14.26)	1(62.41)	1(27.71)	对数正态
2(181.2)115.6~246.7	2(409.3)242.8~575.8	1(242.8)	1(575.8)	1(831.4)	对数正态
1(42.05)	2(81.15)47.09~115.2	1(47.09)	1(115.2)	1(103.1)	正 态
2(39.1)26.07~52.13	2(39.44)13.36~65.52	1(13.36)	1(65.52)	1(88.68)	对数正态
2(5.13)3.38~6.88	2(12.77)5.85~19.69	1(5.85)	1(19.69)	1(21.39)	偏 态
	3(7.16)5.77~8.55				正 态
	3(25.22)22.82~27.62				对数正态
	3(18.95)16.76~21.14				正 态
	3(61.25)54.81~67.69				正 态
	3(202.1)95.6~308.6				正 态
	3(24.85)21.00~28.7				正 态
	3(68.94)68.34~69.54				对数正态
	3(3589)2738~4440				偏 态
	3(80.68)33.9~127.5				对数正态
	3(16.08)15.12~17.04				对数正态
	3(0.057)0.042~0.072				正 态

表 3

重庆与北京、广东、南京和上海土壤中元素含量比较

元 素	重 庆	北 京*	南 京*	广 东*	上 海*	比 较
As	6.76±2.28	8.70±2.20	10.6±6.08	13.5±15.3	9.4±2.2	广>南>上>北>重
Hg	0.037±0.021	0.081±0.056	0.17±0.13	0.036±0.04	0.25±0.17	上>南>北>重>广
Pb	22.2±6.79	18.78±8.06	24.8±16.3	28.8±17.5	23±10.0	广>南>上>重>北
Ni	35.59±19.76	45.5±7.80	35.0±17.8	27.7±32.5	—	北>重>南>广
B	42.93±32.84	—	—	—	—	
Ti	4734±1919	—	—	—	—	
Cu	21.96±14.82	27.2±5.32	32.2±13.0	14.2±14.8	27±14.5	南>北>上>重>广
Mn	454.4±401.5	419.0±122	511.0±226	218±234.6	—	南>重>北>广
Zn	79.47±28.71	58.9±11.3	76.8±29.5	58.9±56.4	85.5±38.8	上>重>南>广>北
Cr	48.55±24.63	59.2±13.4	59.0±20.0	55.7±54.0	65.9±11.1	上>北>南>重>广
Co	15.25±10.19	12.9±3.39	14.0±7.9	6.99±6.2	—	重>南>北>广

* 土壤元素含量均为表层土。

重庆地区土壤11种元素背景值的采样设计

西南农学院土化系 执笔

一、前言

正确采集土壤背景值样品,是开展环境监测、评价土壤质量与合理用地的一项基础工作。土壤微量元素的背景值是个相对的概念。各种元素在土壤中无时无刻不受到自然与人为因素的影响而迁移与富集。在工业迅速发展的今天,为了掌握污染状况及其发展进程,以期达到预测预报和预控的目的,应在远离工矿与其它污染源,采集有代表性的土壤,才能适合本项工作的要求。

采取的土样有无代表性,是决定研究工作成败与研究成果价值的重要问题。一个地区的代表性土样,应包括主要土壤类型及其分布范围和利用情况^①。重庆地区环境条件比较复杂,土壤类型与利用方式多样。在进行土壤背景值的采样时,应该注意到这些情况。

二、采样设计

采样设计包括样点设置的依据与布点方案。在一个地区进行土壤采样布点之前,首先必须明了全区的自然地理环境与土壤类型分布,然后在照顾土地利用方式的基础上确定布点方案与采样方法。

1. 环境条件

重庆地区位于四川盆地东部、川东平行岭谷区南部。东抵白岩山西麓,南接云贵高原大娄山北坡,华莹山耸峙于西部,成为本

区与盆中方山丘陵地区的天然界线。地理位置在北纬 $28^{\circ} 27' 24''$ — $30^{\circ} 14' 02''$,东经 $106^{\circ} 16' 65''$ — $107^{\circ} 27' 06''$ 之间。面积9552.8平方公里。

在地质构造上本区位于川东南褶皱带的西南部。地形受构造与岩性的控制明显。大致以綦江为界。北部有多条明显呈北东—南西走向的背斜和向斜,背斜成山,向斜成谷。山地多二、三迭系灰岩与粗砂岩。谷地为侏罗系紫色岩组成的丘陵。山丘相间,山窄丘宽,带状排列,交替出现,井然有序。自西而东有沥鼻山(西温泉山)、澄江镇丘陵;缙云山、北碚—白市驿丘陵;中梁山、悦来—茨竹—沙坪—重庆丘陵;铜罗山(南温泉山)、长生场—一品丘陵;明月山,长寿—木洞丘陵与白岩山等等^{②③}。岩石种类呈规律的带状出露,是本区土壤类型也呈相应的带状分布的主要原因。綦江以南与贵州接壤地带,由于新构造运动剧烈,岩层出露复杂,可见到白垩系至寒武系的多种岩石。向斜中生代岩层(夹关组红砂岩),受抬升影响,形成较背斜山地为高的倒置山。边缘隆起区则是古生带岩石构成的高大群山。江南出露的岩层虽多,但分布面小,发育的土壤,受生物气候的影响较大。

经盆地入境的长江与嘉陵江,在此汇合后东流而去,源远流长,一泻千里,并汇集本区的丰富降水,不断地侵蚀着境内的土壤与岩体,冲刷势力胜于沉积。峡谷较多,地形起伏,坝地零星小块,只有少量新老冲积物分布。本区地质地貌条件见图1。

本区属亚热带温暖润湿的气候类型。年

均温 $15.0-18.3^{\circ}\text{C}$ ，个别山地仅 12.6°C 。年雨量 $1000-1500\text{mm}$ ，年日照时数1200小时左右^⑥。植物生长期长。土地利用率高。常绿树出现普遍，有阔叶林、针阔混交林、针叶林、竹林等，但林地并不多。农业植被类型较为复杂^④。农作物年可2—3熟。生物气候条件优越。但因区内地形差异所致的气候因素再分配，表现出随地形而异的气候差异。

綦江以北的低山丘陵区，由于地势南北高，中部低，形成封闭地形，既不易散热，又不易散雾。加之植被复盖度小，每过夏季高温伏旱与暴雨，容易产生剧烈的地表冲刷。所以土壤总是保留着相当多的母岩特性。最突出的例子是紫色岩石形成的紫色土。

綦江以南的山地，海拔高约900—1900m。年均温较丘陵区低 $3-7^{\circ}\text{C}$ 。林地较多。蒸发量较小。年雨量较丘陵区多 $300-700\text{mm}$ ^⑥。全年雨量分配较匀。植物复被量较大。所以，土壤受生物气候的影响较深，有地带性特征的黄棕壤的分布。黄壤面积也有明显地扩大。

据近年调查，重庆地区土壤，主要有四个类型，十一个土属。它们是：(1) 紫色土（紫泥土）类，土属有暗紫泥、灰棕紫泥、棕紫泥、红棕紫泥、和深红棕紫泥；(2) 黄壤（黄泥土）类，土属有冷砂黄泥，砣子黄泥、卵石黄泥；(3) 黄棕壤（黄棕土）类，土属有黄棕土；(4) 冲积土（潮土）类，土属有灰棕潮土、紫色潮土等^⑥。

2. 土壤类型与分布

本区土壤类型包括所属各类水稻土随地貌呈带状分布的规律如下：

丘陵地区几乎全部是紫色土，面积占70%以上。向斜丘陵多沙溪庙组岩层（旧称重庆层）形成的灰棕紫泥，是紫色土中比例最大的土属。也是重庆地区最有代表性的紫色土。山麓或内山坡地多飞仙关与自流井组

的页岩形成的暗紫泥。倒置山与坪状丘陵多为蓬莱镇与夹关组岩层形成的棕紫泥与深红棕紫泥。在倒置山丘的边坡及部分向斜轴部，则是由遂宁组岩层形成的红棕紫泥。

山区以黄壤为主，槽地或盆地多石灰岩形成的砣子黄泥。山岭坡地多砂岩形成的冷砂黄泥。中山高地，则多为古老岩层形成的黄棕土。在煤层出露之地，还有少量炭质页岩形成的炭渣土（又称炭坪土或墨色土）。总面积约占25%。

江河两岸和溪河流经的坝地，为各种流水沉积物形成的冲积土，普称潮土。面积<5%。大河沿岸坝地为新冲积物形成的灰棕潮土。其上的各级阶地上，零星分布着间冰期沉积物形成的卵石黄泥（又称老冲积土）。溪流沿岸多为紫色潮土。

以上小地黄壤，丘陵紫色土，坝地冲积土的分布规律，都是本区地形、母质、气候，水文、植被诸因素综合作用的结果。所以也出现与构造地形相一致的带状分布规律。这种规律使本区北部的土类组合有六次以上的重复。在南部虽受新构造运动与岩性影响，山地范围扩大，黄壤面积增多，带状分布与重复出现的特点仍然存在。全区土壤分布见图2。

3. 采样设计方案

根据以上情况，考虑到土壤随地貌而呈带状分布与多次反复出现的规律，采样布点不宜全区均匀安排^⑦。特别是区内各类土壤分布面积不一。发育程度不同。加之所受污染影响的程度不等，也不宜完全依分布面积分配样点。因此，必须以土组为基础，照顾全区自然环境的总体，确定以点、面结合的采样方式，以保证全区背景值的可靠性。

面上的采样以土组为基础。照顾到各土类的分布范围，特别是非污染面积与必要的重复，进行分层随机取样。面上采样数量的控制，参照土壤学的采样习惯、环保工作的布点经验与本区土壤特性，首先以地貌单元

与土壤组合设全区土壤剖面总数为660个(平均1—5 KM²耕地一个)。从中按5 %分层随机抽样,样点数应为33个。而实际采样为34个剖面,79个层次样品。保证了平均每个土属有三个以上的重复剖面样。

点上的采样,选择了环境条件、土壤类型与工作基础都有代表意义的一定范围,密集地随机布点取样。此点设在北碚嘉陵江以南的100KM²范围内。采取剖面32个,85个土层。平均3 KM²一个剖面。样点的密度达到了迄今文献所载的较密程度⑧⑨⑩⑪⑫。

点、面采样都以实地调查与访问相结合的方法进行。在现场确证未受污染的地方选作样点。并选择有代表性的地段,挖掘土壤剖面。自下而上按发生层段分层取样。每层采足1公斤。带回室内风干、磨制、过尼龙筛,储于磨塞广口瓶备用。事实证明,点、

面样点的结合,使工作量大大减少。工作效率与质量反而会有所提高。

由于土壤剖面发育程度的差异,有些土壤各层次间的变化很小,如紫色土与砣子黄泥;有的层次差异明显,为黄棕壤与冲积土,所以对于剖面各层样品分析数据的处理应有区别。

此外,考虑到各种土壤在形成过程中,必然受自然的和人为的影响,产生各元素的移动。因此在采集土样的同时,也采集了有关的母岩样品,作为土壤成分的对照⑬。这在农药污染普遍,底土易受渗漏影响的情况下,用于了解土壤背景值的基础及其与土壤类型的相关性具有重要意义。总计全区采集土壤剖面样66个,分层样164个,母岩样28个。各类土壤样品所占百分比列见表1图2。

表1 土壤类型,利用方式与采样情况

农用土壤类型		利用方式	土性特征	面积%	采样比例 (剖面数)
灰 棕 紫 泥	旱作土 (石骨子或砂土)	豌豆、小麦—红苕	土薄而粗	25	旱:水:果
	水稻土 (多潜育性水稻土)	多两熟田	田深易烂	>70	14:8:1
	果园土 (豆办泥土)	种植广柑10年以上	土厚而粘	<5	
冷砂黄泥	旱作土 (冷砂土)	冬闲——红苕	土酸而瘦	20左右	林:旱
	林地土 (山地黄壤)	针阔叶混交林,复盖度>85%	腐殖多而厚	80左右	10:3
砣子黄泥	旱作土 (豌 豌 土)	冬炕——玉米	分布零星、土质粘重	60左右	旱:水
	水稻土 (多淹育性水稻土)	冬水——中稻	田块大,易漏水	40左右	3:2

4. 土地利用与样点分布的关系

重庆地区气候温暖湿润,土性良好,宜于多种作物生长。所以,丘陵坝地的土壤几乎全为农用。山地也有不同程度的开垦。就利用类型而言,常见的有水稻土、旱作土、森林土。旱作土利用比较复杂,有粮、茶、

果、桑、蔬菜与药材土。农用类型与土性的关系密切。丘陵紫色土土性良好,富含矿物质养分,多为粮果桑基地。山地黄壤与黄棕壤气候较冷湿,多腐殖质层,土质偏酸,利于林木生长,常为茶园、药材与林地。坝地冲积土平坦深厚,土质肥沃,耕性与灌溉条件良好,多为蔬菜地。大体上的规律是:山林

丘粮、坝菜。

长期的农用类型差异，必然使土性产生相应的变化。采样需要兼顾到它。因为它利于反映土组在利用上的差异；有利于探索元素在土壤与作物中的迁移变化；从而也有利于样点的合理设置。例如，山地黄壤利用方式较多，面积较大，受污染的程度相对地轻，所以采样比例（33%左右）略高于它的实际面积比例（25%左右）；丘陵紫色土的地形、地势、土质便于工农各业的发展，工厂占地较多，蔬菜面积也大，工厂废物与农药污染面积也较宽，所以采样比例（60%左右）小于实际的面积比例（70%以上）。平坝冲积土中，除卵石黄泥分布位置较高土质瘦瘠之外，是水利条件与肥力水平都较好的土壤。由于它在利用上的价值较高，面积很小（<5%），污染普遍，但为了找准该类土壤的相对背景值，以便今后的监测与质量评价，仍采土样分析，样品比例为6%。

实际上农业利用界线往往与土属界线一致。所以各土组的重复样品也体现了利用上的重复。只不过在确定采样时要兼顾利用

方式的多样性，以便确切反映本区农业土壤的真实情况。这样也有利于对农业上的有益元素（适量的钼、锌、锰、硼等）和生态环境中的有害元素（镉、汞、砷、铅等）的了解。可为农业与环保工作提供参考。

根据本地区的土壤类型与利用方式，全区布置的样点如表1与图2。

三、采样检验

土壤中元素含量的测定结果，是检验样点部署是否合理、样点数量是否足够，得到的背景值是否能反映客观实际的主要依据。

我们的采样原则是以土属为基础，兼顾利用类型。着重点是总采样数量的控制与点面结合相互对照。因此，可用以下方法检验采样的可靠性。

1. 采样量的检验：按一般统计法则，规定分析的允许误差与置信概率，以实测所得的方差，计算必需的样品数^④。现以全区各种土壤参加统计为例，取三种元素（铅、镍、锌）的实测结果计算，列表如下：

表 2 采 样 量 的 检 验

元 素 项 目	铅	镍	锌
方差(s ²)	43.39	386.52	668.48
置信概率(t)	0.99	0.95	0.95
允许误差(a)*	3(s=6.61)	8(s=19.66)	12(s=25.86)
计算采样数(n)	32	27	31
实际采样数	34	34	34
计算公式	$n = \frac{t^2 s^2}{d^2}$		

* 本栏中 S 为该元素实测标准差。

计算结果说明实际采样数高于计算必须的样品数。可以说采样量是足够的。

2. 分析结果的点面对照，可以判断面上布点较稀时，得到的结果是否偏颇。对比

结果列入表3。

三个土属的点、面十一个元素背景值比较，结果基本一致。说明面上的样点密度虽小，但只要布点合理，仍可反映实际状况。

从表 3 的结果说明, 本次采样基本可靠。

3. 各土类含量均值(见总报告)差异明显。说明了全区统计的结果是概括了各类土壤特性的。因此本项研究中的采样是可信的。

总之, 从地区特点出发, 利用客观规律, 采用点面结合方式布点, 以土属为基础、兼顾利用类型采样。做到了费省效宏。这是尽快实现采样目的的一种有效方法。

表 3

点与面土壤背景值比较 *

(单位: ppm)

元素	土类 样区 (样数)	灰 棕 紫 泥		暗 紫 泥		冷 碳 黄 泥	
		点(北碚区)	面(重庆地区)	点(北碚区)	面(重庆地区)	点(北碚区)	面(重庆地区)
汞		0.017—0.057 (12)	0.024—0.062 (10)	0.018—0.040 (2)	0.031—0.057 (2)	0.022—0.08 (8)	0.050—6.078 (3)
砷		5.14—8.50 (11)	5.07—9.11 (8)	4.00—4.02 (2)	3.52—13.66 (2)	2.97—7.23 (8)	3.15—6.83 (3)
铅		16.28—25.30	17.42—29.54 (8)	16.32 (1)	13.76—24.16 (2)	6.52—14.36 (8)	7.53—18.29 (3)
镍		16.29—33.49	19.56—46.16 (8)	44.71 (1)	55.64—111.2 (2)	2.60—15.02 (8)	3.13—38.46 (3)
铜		18.46—34.56	12.45—28.83 (8)	84.78—88.08 (2)	93.33—112.5 (2)	6.05—13.83 (8)	5.82—20.70 (3)
铬		36.89—64.63	35.93—59.17 (8)	80.15—93.75 (2)	82.68—137.2 (2)	9.66—30.14 (8)	17.43—62.87 (3)
锌		43.24—85.60	57.35—103.27 (8)	110.2 (1)	133.86—137.54 (2)	5.40—44.10 (8)	10.44—96.99 (3)
钴		8.78—16.74 (11)	14.11—22.79 (8)	70.71 (2)	38.84—47.18 (2)	3.47—9.45 (8)	0.04—15.30 (3)
钛		3351—4217 (13)	2494—5527 (8)	10934—11188 (2)	7893—7983 (2)	1941—3600 (8)	3358—9092 (3)
锰		256.5—641.7	308.2—873.0 (8)	523.5—580.2 (2)	1093—1836 (2)	19.80—262.5 (8)	29.71—230.3 (3)
硼		26.44—58.88	23.59—34 (8)	33.27 (1)	33.36—35 (2)	50.91—125.3 (8)	19.25—130 (3)

* 表中 (12), (10) ……为分析的剖面个数

主要参考文献

[1] 重庆地区土壤类型与微量元素背景值 1982
西农未刊稿
[2] 重庆地区坡地发育、坡地分类和改土问题的探讨 1977
穆桂春等
《中国地理学会地貌学术讨论会论文集》
[3] 四川省地质地貌 1981
林华颜
[4] 重庆市植被图
西师生物系
[5] 重庆的气候 1964
易明辉
[6] 重庆市农业土壤调查报告 1976
西农土化系等
[7] 土壤背景值研究中几个问题探讨 1981
杨国治

[8] 四川盆地紫色土与黄壤中砷、铬背景值的研究 1981
四川农学院
[9] 广东省土壤化学元素自然背景值调查研究
广东省土壤背景值协作组
[10] 环境质量及其评价和预测 1980
唐永鑫
[11] 美国大陆某些岩石、土壤、植物和蔬菜的地球化学背景值 1981
王景华等译
[12] 国外环境质量研究的发展概况 1980
王华东等
[13] J. Soil Sci. 1961. vol. 12, № 1,
A.-C. Oertel,
[14] 田间试验与统计方法 1979
南京农学院等

重庆地区土壤中11种元素背景值的分析方法与质量控制

重庆市环境科研监测所 执笔

目前,土壤中微量元素的测定方法有:比色法,原子吸收法,原子发射光谱法,X射线荧光法和中子活化法等。由于土壤组成极为复杂,共存元素干扰影响较大,各种方法各有利弊。根据我们的具体条件,在研究重庆地区土壤元素背景值时,分别选择了比色法、冷原子吸收法、原子吸收法以及本所提供的气氛控制发射光谱法进行测定。经典的原子发射光谱法氘光带干扰大,灵敏度不高,精密度比其它方法逊色,国内尚未普遍采用发射光谱法作土壤背景值调查,鉴于各类土壤间元素含量变差幅度较大(变异系数高达100%以上),我们认为可以用精密程度稍差仪器和分析技术来作这类分析。发射光谱法具有操作简便和同时测定多种元素的特点。因此,我们试用氦氧气氛控制器改变元素的挥发行为,抑制和消除氘光带的干扰,降低谱片的背景,从而提高了发射光谱测定的灵敏度和精密度。同时,利用高比例碳粉稀释降低基体效应,保证了方法的准确度。较为满意地将发射光谱法用于元素背景值含量的测定。

为了获得较为可靠的和可比的自然背景值含量,我们用土壤“控制样”控制发射光谱的分析质量。用相对误差和回收率控制图控制其它方法的分析质量。

分 析 方 法

本区背景值调查共测定了铜、铅、锌、镉、汞、铬、砷、锰、镍、钴、钛和硼等十二

个化学元素的全量。采集的土样经风干、研磨,全部过100目筛孔。各元素的测定方法是:

砷:土样经 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消化至灰白色,二乙基二硫代氨基钾酸银比色法测定;

汞:土样经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—KMnO}_4$ 在 $75^\circ\text{—}80^\circ\text{C}$ 消化1小时,冷原子吸收法测定;

镉:土样经王水— HClO_4 消化至灰白色。用碘化钾—甲基异丁基铜(MIBK)萃取分离后,火焰原子吸收法测定;

铜、铅、锌、铬、锰、镍、钴、钛和硼用氦氧气氛控制发射光谱法测定(三标准试样粉末法)。

表1列出了各元素选用的测定波长或分析线对,检出限,变异系数和回收率。

发射光谱法的测定条件:

仪器:WPG—100型国产平面光栅摄谱

仪

测微光度计:蔡司G—II型

光源:交流电弧

激发电流:2A—10A

曝光时间:16—50秒(无预燃时间)

电极距:1.2毫米

狭缝宽:7 μ

狭缝高:1毫米

光栅转角:10度

光栅倾角:5.20度

感光板:AGFA—GEVAERT

氦—氧比例:4:1

电极形状:上电极 ϕ 2毫米的平头电极,下电极 ϕ 3 $\times$ 3 $\times$ 0.8毫米孔穴电极。

表 1

测定元素的检出限, 变异系数和回收率

元 素	分 析 方 法	测 定 波 长 或 分 析 线 对 ($\text{\AA}$)	检出限 (PPM)	变异系数 (%) *	回收率 (%)
砷	DDTC—Ag盐比色法	测定波长5300	0.1	13.0	96.5
汞	冷原子吸收法	测定波长2537	0.002	22.0	96.0
镉	萃取火焰原子吸收法	测定波长2288	0.02	33.0	113
铜	氩氧气氛控制发射光谱法	3274/Bi3076.7	1.0	11.0	
铅	氩氧气氛控制发射光谱法	2833.1/Bi3076.7	3.0	8.0	
锌	氩氧气氛控制发射光谱法	3345.0/Bi3076.7	10.0	5.0	
铬	氩氧气氛控制发射光谱法	2835.6/Bi3076.7	10.0	8.2	
钴	氩氧气氛控制发射光谱法	3453.5/Bi3076.7	3.0	7.0	
镍	氩氧气氛控制发射光谱法	3050.8/Bi3076.7	3.0	8.0	
锰	氩氧气氛控制发射光谱法	2605.7/Bi3076.7	3.0	11.7	
钛	氩氧气氛控制发射光谱法	2801.1/Bi3076.7	100.0	10.0	
硼	氩氧气氛控制发射光谱法	2497.7/Bi3076.7	3.0	6.0	

* 发射光谱法的变异系数由12块相板的测定值计算。

缓冲剂: 碳酸钠: 石墨粉 = 1 : 7

内标: 每克样品中加入 1000PPM 的三氧化二铋。

样品: 缓冲剂 = 1 : 4

显影液: 高衬度显影液

定影液: 柯夫达F—5

显定影时间: 显影3分钟, 停影1分钟, 定影10分钟

测微光度计使用P标尺, $\Delta P - \text{Log} C$ 作图。

控制气氛提高了发射光谱法的灵敏度, 现将未使用气氛控制及加上控制气氛后的测定结果对比列于表2。

从表2中可明显地看到, 待测元素的灵敏度普遍提高, 这主要因为激发气氛的改变导致了元素的挥发行为的变化。另外在空气中激发高碳粉稀释的光谱分析中, 由于在分析线较宽的波段范围内复盖着氦光带和其它一些不明确的分子光谱, 谱片背景较深, 致使某些灵敏的分析线不能应用, 也限制了方法灵敏度的提高。我们制作了一个控制性能良好的气喷装置, 以氩氧比为4比1的混合气体作为激发的气氛, 有效地抑制和消除了上述影响, 大大地降低了谱片的背景。

在背景值调查中, 所采用的分析方法直

接关系到背景值最终结果是否准确可靠? 从200个左右的土样分析结果来看, 镉约有三分之一的样品未能检出, 铬和镍有百分之五的样品未能检出, 其余各元素在土壤中的含量都在检出限以上考查分析体系的变异系数和灵敏度, 对弥散较大的土壤样品的分析, 除镉以外的十一个化学元素, 所选用的分析方法基本上可以满足背景值调查的要求。

表 2 气氛控制与未加气氛控制的测定结果比较

元 素	检出下限及分析区间 (PPM)	
	未加气氛控制	气氛控制
铜	3—1000	1—300
铅	30—3000	3—3000
铬	300—3000	10—3000
锌	100—3000	10—3000
镍	30—1000	3—300
硼	10—300	3—1000
锰	3—3000	3—3000
钛	300—3000	100—1000
钴	10—300	3—1000

分析质量的控制

目前, 国外应用标准参考物质 (即标准