

doi: 10.12029/gc20200618

段铁仁, 杨忠芳, 杨琼, 郑国东, 卓小雄, 陈彪. 2020. 广西北部湾地区土壤锗分布特征及其影响因素及其生态环境评价[J]. 中国地质, 47(6): 1826–1837.

Duan Yiren, Yang Zhongfang, Yang Qiong, Zheng Guodong, Zhuo Xiaoxiong, Chen Biao. 2020. The distribution of soil germanium and its influencing factors in Beibu Gulf of Guangxi [J]. *Geology in China*, 47(6):1826–1837(in Chinese with English abstract).

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

段铁仁¹, 杨忠芳¹, 杨琼¹, 郑国东², 卓小雄^{2,3}, 陈彪²

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 广西地质调查院, 广西南宁 530023;
3. 广西壮族自治区地质矿产勘查开发局, 广西南宁 530023)

摘要: Ge 在工业和医疗领域具有良好应用前景, 有机锗化合物是一种毒性较低、具有较强抗癌活性的物质, 富 Ge 土壤具有广阔的开发利用价值, 但目前我国对土壤 Ge 的研究程度较低。基于广西壮族自治区多目标区域地球化学调查成果, 对北部湾地区表层土壤及深层土壤 Ge 的空间分布特征进行了研究, 阐明了不同成土母质地区表层土壤及深层土壤 Ge 含量情况, 总结了影响土壤 Ge 含量的因素。结果表明, 广西北部湾地区表层土壤 Ge 含量平均值是 1.43 mg/kg, 深层土壤 Ge 含量平均值是 1.64 mg/kg。土壤 Ge 含量主要受控于成土母质, 碳酸盐岩分布区土壤 Ge 含量最高, 其次为花岗岩分布区、第四系沉积物分布区以及砂-页岩分布区。表层土壤与深层土壤 Ge 含量的比值显示表层土壤 Ge 含量受人为活动影响小。不同成土母质形成的土壤 Ge 含量的影响因素存在差异, 花岗岩分布区表层土壤与深层土壤 Ge 含量主要受土壤黏土矿物、三水铝石以及石英的影响, 碳酸盐岩、砂-页岩及第四系沉积物分布区表层土壤 Ge 含量主要受土壤黏土矿物、三水铝石、次生含铁矿物、无定形铁氧化物/氢氧化物、石英及有机质的影响, 深层土壤 Ge 含量主要受土壤黏土矿物、三水铝石、次生含铁矿物、无定形铁氧化物/氢氧化物及石英的影响。研究区 53.32% 的表层土壤 Ge 含量达到较丰富水平, 30.21% 的表层土壤 Ge 含量达到丰富水平, 对富 Ge 农作物的生长非常有利, 具有开发利用价值。本文的研究成果旨在为土壤 Ge 的生态地球化学特征提供基础资料, 为富 Ge 土地资源评价和富 Ge 农产品开发利用提供依据。

关键词: 锗; 土壤; 分布特征; 影响因素; 地质调查工程; 北部湾; 广西

中图分类号: P632 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2020)06-1826-12

The distribution, influencing factors and ecological environment evaluation of soil germanium in Beibu Gulf of Guangxi Zhuang Autonomous Region

DUAN Yiren¹, YANG Zhongfang¹, YANG Qiong¹, ZHENG Guodong²,
ZHUO Xiaoxiong^{2,3}, CHEN Biao²

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Guangxi Institute of

收稿日期: 2019-12-10; 改回日期: 2020-03-31

基金项目: 中国地质调查“广西壮族自治区多目标区域地球化学调查北海地区(GZTR20080110)、南宁地区(GZTR20060115)、贵港地区(GZTR20070107)”, 广西玉林地区多目标区域地球化学调查(12120113000600), 广西典型土壤重金属生态地球化学研究项目以及广西土壤 Se、Ge、Cd 等元素异常成因与生态效应研究项目联合资助。

作者简介: 段铁仁, 男, 1995 年生, 硕士生, 地球化学专业, 主要从事环境地球化学研究工作; E-mail: duanyiren@126.com。

Geological Survey, Nanning 530023, China; 3. Guangxi Bureau of Geology & Mineral Prospecting & Exploitation, Nanning 530023, China)

Abstract: Germanium has application prospects in both industrial and medical fields, organogermanium compounds exhibit low toxicity and antitumor activity. It is valuable to develop Ge-rich soil, whereas the research on soil Ge is still insufficient in China. Based on multi-purpose regional geochemical survey in Guangxi, the authors studied the spatial distribution of Ge in top soil and deep soil in Beibu Gulf in this paper. The Ge values of top soil as well as deep soil derived from various parent materials were elucidated, and the factors that influence soil Ge content were summarized. The results show that the average values of Ge in top soil and deep soil are 1.43 mg/kg and 1.64 mg/kg, respectively. The Ge values are critically controlled by parent materials, and the soil derived from carbonates has the highest Ge content, followed by soil that has originated from granites, Quaternary sediments, sandstones and shales. The ratios of top soil Ge values and deep soil Ge values indicate that Ge values of top soil are effected little by anthropogenic activities. The influencing factors of Ge contents vary in soils derived from different parent materials. As for top soil and deep soil derived from granites, Ge values are primarily influenced by clay minerals, gibbsite and quartz in soil. In contrast, for soils derived from carbonates, Quaternary sediments, sandstones and shales, top soil Ge values are primarily influenced by clay minerals, gibbsite, secondary Fe-bearing minerals, amorphous Fe oxyhydroxides, quartz and organic matters in soil, and deep soil Ge values are primarily influenced by clay minerals, gibbsite, secondary Fe-bearing minerals, amorphous Fe oxyhydroxides and quartz in soil. 53.32% of top soil have a slightly-rich level of Ge values and 30.21% of top soil have a rich level of Ge values, which are beneficial for Ge-rich agricultural crops cultivation and worthwhile for further exploitation. The objects of this study are to provide basic information for Ge ecogeochemistry, support Ge-rich soil and agricultural products development.

Key words: germanium; soil; distribution characteristics; influencing factors; geological survey engineering; Beibu gulf; Guangxi

About the first author: DUAN Yiren, male, born in 1995, master candidate, majors in geochemistry, engages in environmental geochemistry research, E-mail: duanyiren@126.com.

Fund support: Supported by Multi-Purpose Regional Geochemical Survey Program in Guangxi Zhuang Autonomous Region (NO. GZTR20080110, GZTR20060115, GZTR20070107, 12120113000600), Ecogeochemistry Study Program on the Heavy Metal of Typical Soil in Guangxi, Study Program on the Origin and Ecological Effect of Se, Ge and Cd of Soil in Guangxi.

1 引言

锗元素(Ge)在元素周期表中的原子序数为32,是由Clemens Winkler于1886年发现的(Höll et al., 2007)。在工业领域,Ge是一种良好的半导体,对现代科学技术的发展有重要作用,其广泛应用于高分辨率的伽玛射线探测器,远红外探测器和低温热敏电阻,广角相机镜头、显微镜物镜镜头、光缆、荧光灯、光盘、催化剂等领域(Höll et al., 2007; Negrel et al., 2016)。目前工业发展对Ge的需求量很高,但由于Ge在地壳中是典型的分散元素,很少形成独立矿床(王吉坤和何蔼平, 2005; Frenzel et al., 2014),全球市场Ge供不应求(Keith et al., 2015; Wiche et al., 2018)。土壤是表生环境中Ge的重要储库,有学者提出利用易富集Ge的植物提取土壤中的Ge,使之成为工业Ge供应的方法(Wiche et al., 2016; Wiche et al., 2017)。在医学领域,虽然Ge是人体非必需元

素(Kaplan et al., 2004a; Kabata-Pendias et al., 2007; Keith et al., 2015),但日本学者浅井一彦于1967年合成了具有药理活性的羧乙基锗倍半氧化物(也称Ge-132,缩写为CEGS),并证明它是一种毒性较低、具有较强抗癌活性的有机锗化合物(Kaplan et al., 2004b; Rosenberg, 2009; Menchikov et al., 2013),之后的研究也发现Ge-132及其衍生物具有对癌症、HIV等疾病的治疗作用、清除自由基、提高人体免疫力等功能,且对人体毒性较低(Keith et al., 2015; Dobrzyński et al., 2018; Wada et al., 2018),引起了医疗界的重视,含锗药物、保健品的研发也随之开展。鉴于国内富Se农产品开发取得的成功,近几年广西、青海、广东等地相继报道发现富Ge土地(林南琴, 2015; 陈娟, 2016; 记者在线, 2017),富Ge农产品开发呼之欲出。但与Se相比,目前国内关于土壤Ge的研究程度较低,可供查阅的研究资料很少,富锗土地与富锗农产品的开发依然任重道远。袁宏

等(2019)研究了西藏拉萨河流域曲水一带农用地表层土壤Ge及有效Ge的含量特征;曾妍妍(2017)研究了新疆若羌县表层土壤Ge的空间分布规律,并表明成土母质、土壤类型、土地利用类型对土壤Ge含量均有不同程度的影响;肖广全等(2009)研究了重庆市紫色土Ge的背景值及分布特征。也有部分学者研究了土壤Ge对农作物(林匡飞等,2005;李明堂等,2007;李桂珠,2008;李桂珠和赵丽丽,2008;高向阳等,2014)、植物(刘艳等,2015)的影响。因此,为了能充分利用我国宝贵的富锗土地资源,有必要加强对土壤Ge分布特征及影响因素的研究。广西北部湾地区地处亚热带季风气候区,成壤作用强烈,查清土壤中Ge含量特征、分布规律及其控制因素,掌握Ge表生地球化学行为及其循环途径、土壤Ge储库特征,可以为建立Ge表生地球化学循环模型、开发富Ge土地资源提供基础资料。广西北部湾地区已经完成了多目标区域地球化学调查,获取了表层土壤和深层土壤Si、Ge、Mg、Ca、Al、Fe等54项指标的高精度数据,本文依据研究区表层土壤和深层土壤化学成分数据,应用空间统计方法,研究土壤Ge的分布特征及影响因素,旨在为土壤Ge

的生态地球化学研究提供基础资料,为富Ge土地资源评价和富Ge农产品开发提供依据。

2 研究区概况

研究区位于广西壮族自治区南部(图1),涉及南宁市、贵港市、玉林市、钦州市、北海市、防城港市几个地区,地理坐标为:北纬 $21^{\circ}25' \sim 23^{\circ}49'$,东经 $107^{\circ}45' \sim 110^{\circ}45'$,覆盖面积约46000 km²。研究区属于亚热带季风气候,气候条件对土壤形成影响很大,高温多雨的气候导致岩石风化快且彻底,长期作用下,盐基硅酸流失,铁铝大量积累,土壤呈酸性(赵其国,2014)。根据成土母质可将研究区划分为砂岩、页岩互层分布区(约占研究区总面积45%),花岗岩分布区(25%),第四系沉积物分布区(10%),碳酸盐岩(包括灰岩和白云岩)分布区(10%),另外研究区还分布有少量基性岩、中性岩及变质岩,如图2所示。研究区土壤类型有赤红壤、红壤、石灰岩土、水稻土、砖红壤、紫色土等诸多类型,其中红壤、赤红壤、砖红壤占绝对优势,约占研究区总面积的70%。研究区农林业相对发达,土地利用类型以林地和耕地为主,约占全区的75%,而其他利用类型

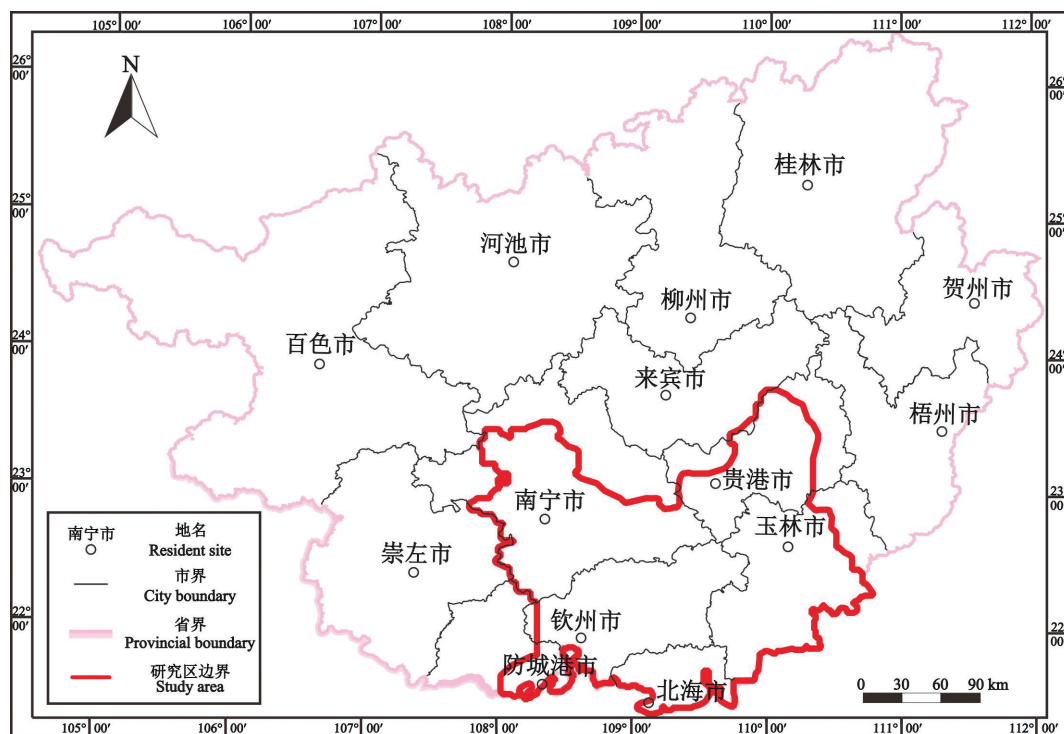


图1 研究区地理位置图

Fig.1 Geographic location of the study area

的土地相对较少。

3 工作方法

3.1 样品采集

样品采集严格按照《多目标区域地球化学调查规范》(DD2005-01)中土壤地球化学样品采集工作方法进行。采用双层网格化布点,分别采集表层和深层土壤样品。表层土壤样品的采样密度为1个点/ km^2 ,采样深度为0~20 cm。深层土壤样品采样密度为1个点/ 4 km^2 ,采样深度为150~180 cm。采样时避开垃圾堆、新近堆积土、明显点状污染地段及田埂等,并且要保证采样点距离主干公路、铁路在100 m以外。土壤样品阴干后,全部过20目尼龙筛,表层土壤按照每 4 km^2 分析一个组合样,深层土壤按照每 16 km^2 分析一个组合样,组合分析样重量为200 g。研究区分析的表层土壤样品11116件,深层

土壤样品2889件。

3.2 分析测试

土壤样品分析测试由安徽省地质实验研究所承担,用原子荧光光谱法(AFS)分析Ge元素,用离子选择性电极法(SIE)分析pH,用重铬酸钾氧化还原容量法(VOL)分析Corg,用X射线荧光光谱法(XRF)分析 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 ,用等离子体发射光谱法(ICP-OES)分析CaO、 K_2O 、MgO、 Na_2O ,各分析方法的检出限见表1。分析时插入12个土壤国家一级标准物质控制分析准确度,随机抽取所送试样总数5%的试样进行重复分析以控制分析精密度,元素分析方法的检出限、报出率、准确度、精密度等质量指标均达到或优于《多目标区域地球化学调查规范》(DD2005-01)的要求。

3.3 数据处理

描述性统计分析、正态分布检验以及Pearson相

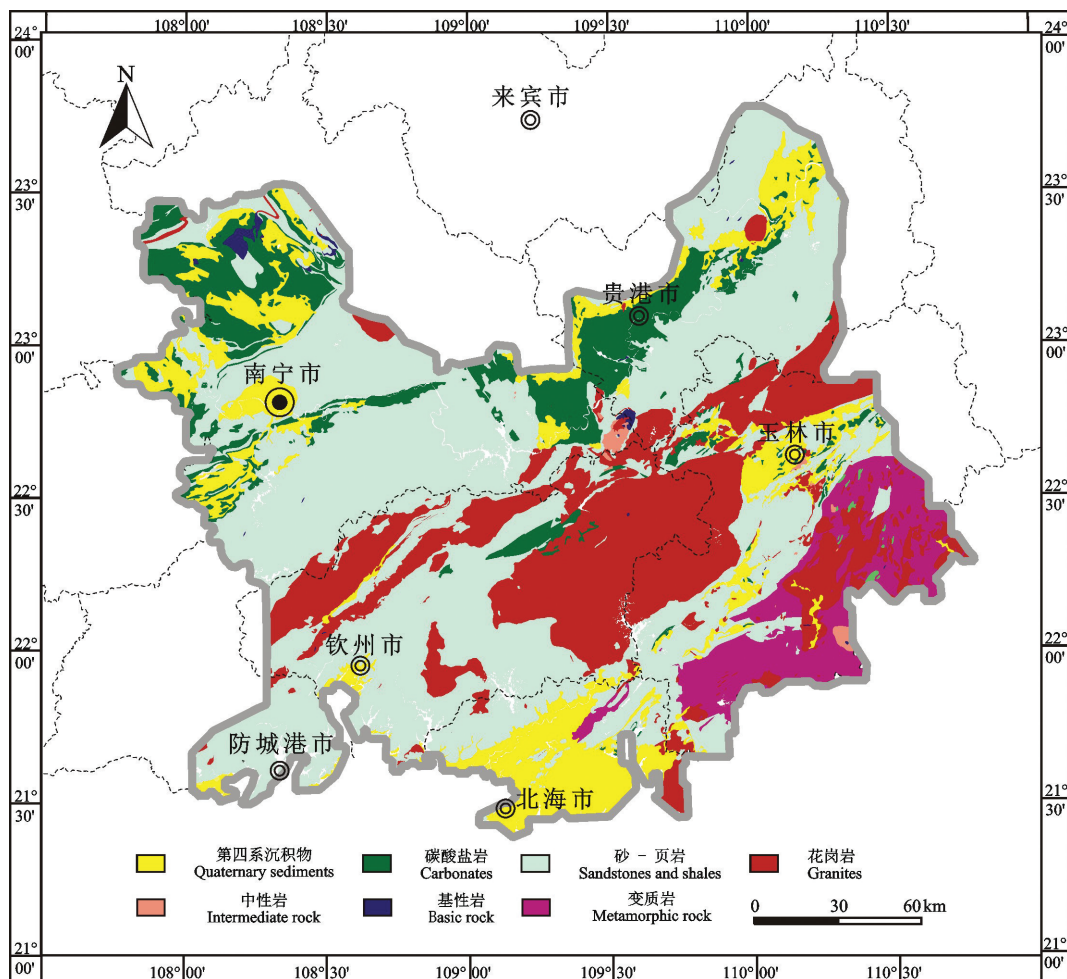


图2 研究区成土母质分布图

Fig.2 Distribution of parent materials in the study area

表1 各指标分析及检出限

Table 1 Analytical method and detection limit of each index

序号	元素	分析方法	方法检出限	序号	元素	分析方法	方法检出限
1	SiO ₂	XRF	0.05	6	MgO	ICP-OES	0.02
2	Al ₂ O ₃	XRF	0.01	7	Na ₂ O	ICP-OES	0.02
3	TFe ₂ O ₃	XRF	0.01	8	Corg	VOL	0.05
4	CaO	ICP-OES	0.02	9	pH	ISE	0.1
5	K ₂ O	ICP-OES	0.01	10	Ge	AFS	0.1

注:Ge的单位为mg/kg,pH无量纲,有机碳和其他元素单位为%。

关分析运用 SPSS 19.0 以及 Excel 2013 软件完成。表层土壤、深层土壤 Ge 含量及表层土壤 Ge 富集程度的空间分布图均用 MapGIS 6.7 软件的 TIN 模型绘制,运用 ArcGIS 10.2 软件进行空间分析,运用 CorelDRAW X5 进行图件整饰。

4 结果与讨论

4.1 土壤 Ge 含量特征

按照 Ge 含量平均值加减 3 倍标准差分别对研究区表层土壤和深层土壤样品的 Ge 含量异常值进行剔除,剔除后得到 10960 件表层土壤样品和 2863 件深层土壤样品,土壤 Ge 含量频数分布直方图基本符合正态分布,如图 3 所示。表层土壤和深层土壤 Ge 地球化学参数统计如表 2 所示。表层土壤 Ge 含量范围为 0.78~2.15 mg/kg,算术平均值为 1.43 mg/kg,中值为 1.41 mg/kg,标准差为 0.19 mg/kg。深层土壤 Ge 含量总体高于表层土壤,Ge 含量范围为

0.89~2.49 mg/kg,算术平均值为 1.64 mg/kg,中值为 1.61 mg/kg,标准差为 0.25 mg/kg。与全国土壤相比,研究区表层土壤 Ge 含量低于中国土壤 A 层 Ge 含量平均值 1.7 mg/kg(迟清华和鄢明才,2007),但高于我国部分地区土壤 Ge 含量,如拉萨河流域曲水一带表层土壤 Ge 含量平均值为 1.265 mg/kg(袁宏等,2019),新疆若羌县表层土壤 Ge 含量平均值为 1.16 mg/kg(曾妍妍等,2017),重庆地区紫色土 Ge 的背景值为 (0.71 ± 0.26) mg/kg(肖广全等,2009)。

成土母质决定了土壤的主要化学组成和理化性质,土壤元素含量通常与成土母质关系密切(代杰瑞等,2011;陈兴仁等,2012;严洪泽等,2018)。统计了研究区几类主要成土母质形成的土壤 Ge 含量,如表 3 所示。对于表层土壤,碳酸盐岩形成的表层土壤 Ge 含量最高,其次为花岗岩和第四系沉积物形成的土壤,而发源于砂-页岩的土壤 Ge 含量最低。对于深层土壤,同样是碳酸盐岩形成的土壤 Ge 含量最

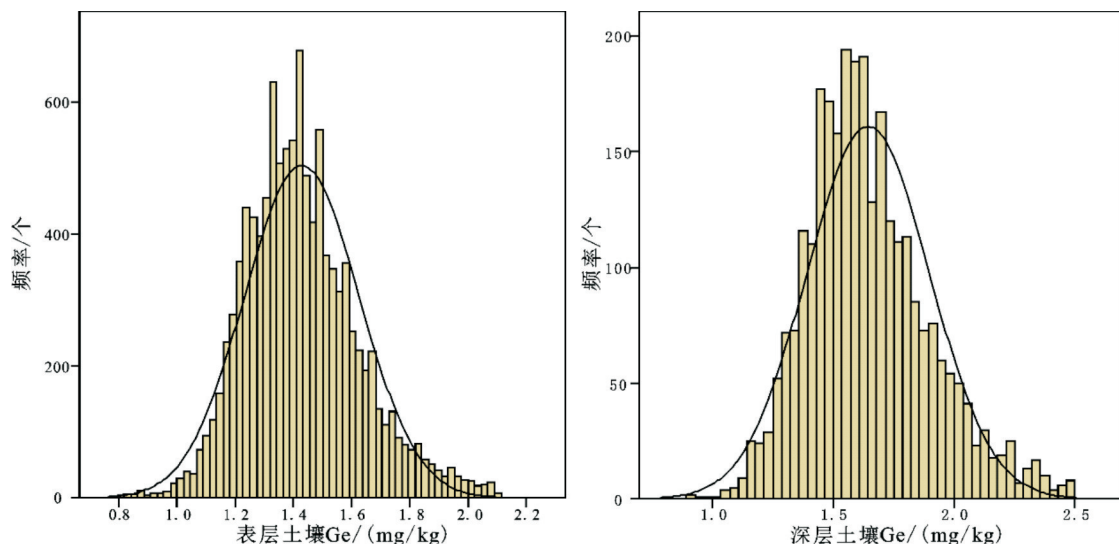


图3 研究区表层土壤和深层土壤 Ge 含量频数分布图

Fig.3 Frequency distribution of Ge concentration in top soil and deep soil of study area

表2 研究区表层土壤和深层土壤 Ge (mg/kg)地球化学参数

Table 2 Geochemical parameters of Ge (mg/kg) in top soil and deep soil in study area

类别	样本数	平均值	最小值	25%分位数	中值	75%分位数	最大值	标准差
表层土壤	10960	1.43	0.78	1.29	1.41	1.54	2.15	0.19
深层土壤	2863	1.64	0.89	1.47	1.61	1.79	2.49	0.25

表3 研究区不同成土母质形成的土壤 Ge 含量 (mg/kg)特征

Table 3 Ge concentrations (mg/kg) of soil derived from various parent materials in study area

	成土母质	样品数	平均值	最小值	25%分位数	中值	75%分位数	最大值
表层土壤	砂-页岩	4865	1.38	0.78	1.26	1.36	1.48	2.06
	第四系沉积物	1224	1.44	0.78	1.27	1.42	1.58	2.1
	花岗岩	2693	1.47	1.01	1.36	1.46	1.57	2.09
	碳酸盐岩	969	1.58	0.8	1.41	1.58	1.76	2.15
深层土壤	砂-页岩	1223	1.55	0.94	1.40	1.53	1.65	2.45
	第四系沉积物	307	1.67	0.92	1.47	1.64	1.83	2.49
	花岗岩	598	1.72	1.07	1.58	1.70	1.86	2.46
	碳酸盐岩	287	1.84	1.09	1.63	1.85	2.05	2.49

高,其次为花岗岩和第四系沉积物形成的土壤,而发源于砂-页岩的土壤 Ge 含量最低。即表层和深层土壤 Ge 含量均表现为碳酸盐岩分布区>花岗岩分布区>第四系沉积物分布区>砂-页岩分布区,这说明表层和深层土壤 Ge 含量受成土母质控制显著。

4.2 土壤 Ge 空间分布特征

《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)中将表层土壤 Ge 含量划分为5个等级,如表4所示。故在累积频率法基础上,结合土地质量评价锆等级划分标准绘制表层土壤 Ge 地球化学图,同时使用累积频率法绘制深层土壤 Ge 地球化学图,如图4、图5所示。从图中可见,表层土壤 Ge 与深层土壤 Ge 的空间分布高度吻合,土壤 Ge 含量高值区主要分布在南宁市西北部,在贵港市呈北东方向带状分布,从玉林市到钦州市呈北东方向带状分布,这些地区表层土壤 Ge 含量基本高于1.40 mg/kg,属于较丰富至丰富水平,深层土壤 Ge 含量基本高于1.67 mg/kg。低值区主要分布在南宁市东南和钦州市西北部,以及防城港市、北海市等沿海地区,这些地区表层土壤 Ge 含量大部分低于1.40 mg/kg,属于缺乏

至中等水平,且深层土壤 Ge 含量基本低于1.67 mg/kg。对比研究区的成土母质分布图(图2)可以发现,表层土壤、深层土壤 Ge 含量高值区与碳酸盐岩和花岗岩分布区高度吻合,而低值区主要为砂页岩、第四系沉积物和变质岩等母质分布区,再次证实了成土母质对土壤 Ge 含量的控制作用。

4.3 土壤 Ge 富集特征

通常表层土壤易受人为活动的影响,而深层土壤不易受人为活动的影响,其元素分布反映了土壤元素原始特征(代杰瑞等,2018;吴俊,2018)。同一空间同一片土壤中某一元素在表层土壤的含量与其在深层土壤的含量比值可以用来表征人为活动对表层土壤元素分布的影响(廖启林等,2005;吴俊,2018)。本研究中,利用 ArcGIS 的空间链接分析功能得到与表层土壤采样点对应的深层土壤每4 km²内1个点的数据,共得到10960个表层土壤与深层土壤 Ge 含量的比值。根据比值,可以将表层土壤 Ge 的富集程度分为6个区间: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)。计算结果显示:研究区表层土壤与深层土壤 Ge 含量的比值平均为0.88,变化范围为0.31~2.27。从空间分布图(图6)上可见,研究区大面积表层土壤 Ge 处于背景和弱贫化水平,而弱富集和强富集的土壤仅零星分布于研究区。结合表5可见,58.58%的表层土壤 Ge 处于自然背景水平,38.98%的表层土壤 Ge 处于弱贫化水

表4 土地质量评价锆等级划分标准
Table 4 Geochemical grade of soil Ge for land quality geochemical assessment

指标	一等 (丰富)	二等 (较丰富)	三等 (中等)	四等 (较缺乏)	五等 (缺乏)
锆(mg/kg)	>1.5	>1.4~1.5	>1.3~1.4	>1.2~1.3	≤1.2

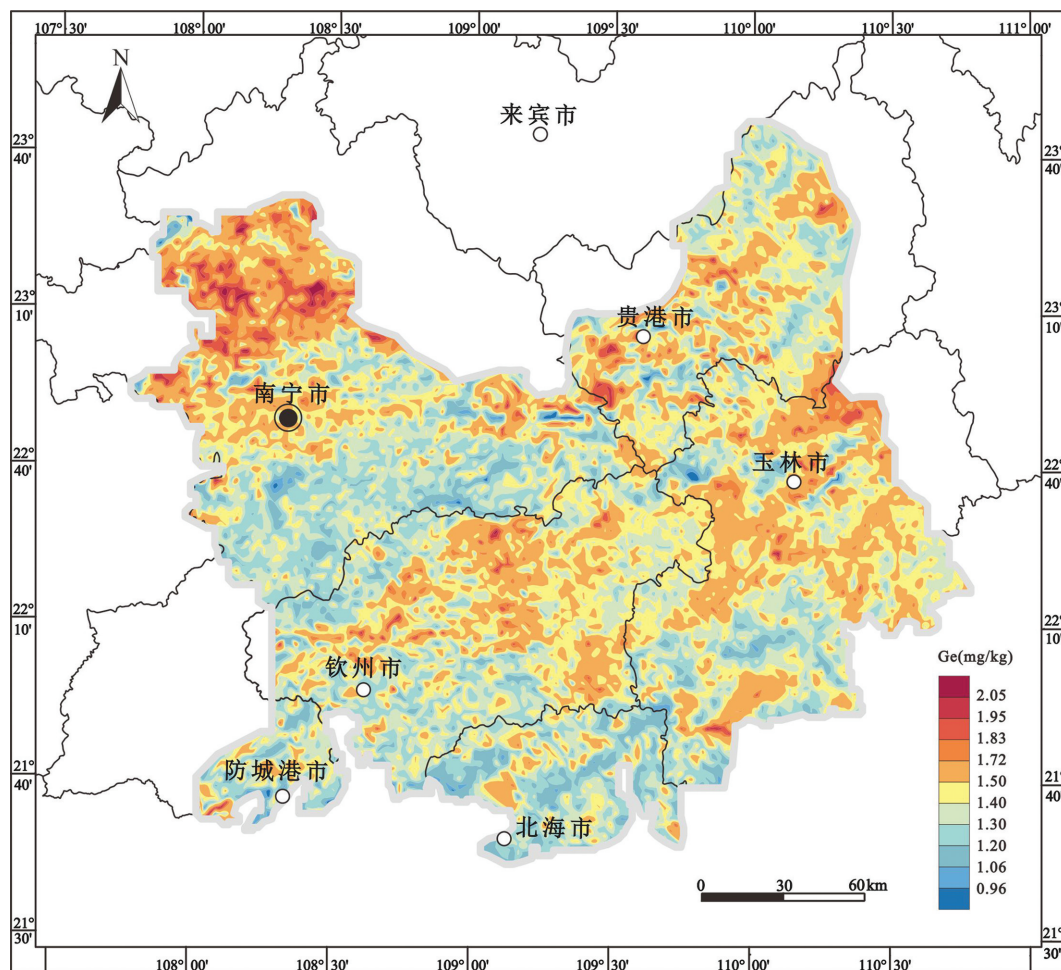


图4 研究区表层土壤Ge地球化学图

Fig.4 Geochemical map for Ge concentrations in top soil of study area

平,而Ge处于富集水平的土壤不足2%。表明研究区表层土壤Ge含量基本处于自然背景状态,而受人为活动影响小。

4.4 土壤Ge含量影响因素

研究区不同成土母质分布区表层及深层土壤Ge含量与土壤主量元素及pH相关性如表6、表7所示。从表6中可见,花岗岩分布区表层土壤Ge含量主要与 SiO_2 呈显著负相关关系($p<0.01$),与 Al_2O_3 呈显著正相关关系($p<0.01$)。而在碳酸盐岩、砂-页岩及第四系沉积物分布区,表层土壤Ge除了与 SiO_2 呈显著负相关关系($p<0.01$),与 Al_2O_3 呈显著正相关关系($p<0.01$)外,还与 TFe_2O_3 及 Corg 呈显著正相关关系($p<0.01$)。对于深层土壤,花岗岩母岩分布区土壤Ge含量主要与 SiO_2 呈显著负相关关系($p<0.01$),与 Al_2O_3 呈显著正相关关系($p<0.01$)。而在碳酸盐岩、砂-页岩及第四系沉积物分布区,深层土

壤Ge含量与 SiO_2 呈显著负相关关系($p<0.01$),与 Al_2O_3 及 TFe_2O_3 呈显著正相关关系($p<0.01$)。因此不同成土母质形成的土壤影响Ge含量的因素存在差异。

除了成土母质为花岗岩的地区外,表层和深层土壤中 Al_2O_3 及 TFe_2O_3 含量高均会导致Ge的富集。土壤 Al_2O_3 对Ge含量的影响可能有两种原因,由于Ge-O键长与Al-O键长相近,Ge可能类质同象替代黏土矿物八面体片中的Al,导致黏土矿物具有较高的Ge含量(如高岭石的Ge含量可达2.47~2.88 mg/kg)(Lugolobi et al.,2010);或者在风化强烈的地区, Ge^{4+} 可以代替三水铝石晶格八面体中的 Al^{3+} 而富集于三水铝石中(Scribner et al.,2006)。 TFe_2O_3 对Ge含量的影响主要归因于土壤中次生含Fe矿物,例如在针铁矿中,Ge可以代替六面体配位的Fe,发生取代作用 $2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{H}^+$ (Höll et al.,2007),或者Ge

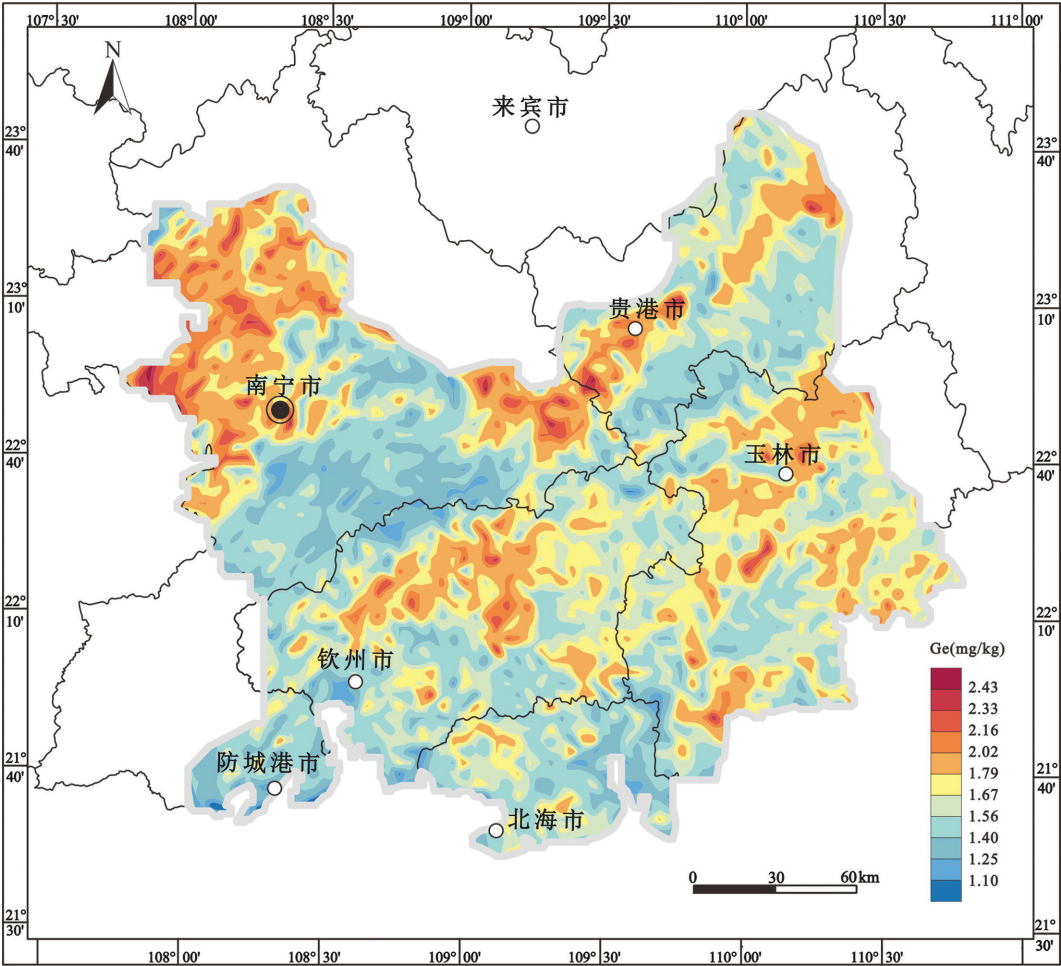


图5 研究区深层土壤Ge地球化学图

Fig.5 Geochemical map for Ge concentrations in deep soil of study area

表5 研究区表层土壤Ge富集程度分类及面积
Table 5 Classification of top soil Ge enrichment level and regarding area in study area

表层土壤Ge/深层土壤Ge	富集程度	比例/%	面积/km ²
<0.6	强贫化	0.91	420.07
0.6~0.85	弱贫化	38.98	17969.76
0.85~1.15	背景	58.58	27006.97
1.15~1.5	弱富集	1.46	671.08
1.5~4.0	强富集	0.08	37.65
>4.0	极强富集	0.00	0.00

可以直接被土壤中无定形Fe(III)的氧化物/氢氧化物吸附形成共沉淀(Anders et al.,2003;Braun et al., 2012;Pokrovsky et al.,2014),从而引起土壤Ge的次生富集。对于花岗岩风化形成的土壤,前人研究则表明土壤中的Ge含量主要受土壤次生黏土矿物的控制,而不受Fe的氧化物或氢氧化物控制(Kurtz et

al.,2002;Lugolobi et al.,2010),故土壤中的Ge含量与Al₂O₃含量关系密切而受TF₂O₃影响较小。土壤Corg与Ge的相关性表明深层土壤中有有机质对Ge含量影响较小,而表层土壤中有有机质会导致Ge的富集。有机质对Ge含量的影响主要是由于在土壤环境中,Ge可以呈八面体配位并与有机质形成腐殖酸络合物,或者与木质素衍生物形成螯合物而富集(Höll et al.,2007;Etschmann et al.,2017),故富含有机质、腐殖酸的土壤通常具有较高Ge含量(Negrel et al.,2016)。土壤SiO₂与Ge含量的负相关关系可能与土壤中石英的存在有关,据前人研究,土壤中石英的富集会导致微量元素含量降低(Hardy et al., 2006;Acosta et al.,2011),并且石英是典型的贫Ge矿物(Lugolobi et al.,2010),可能是导致土壤Ge含量降低的主要因素。

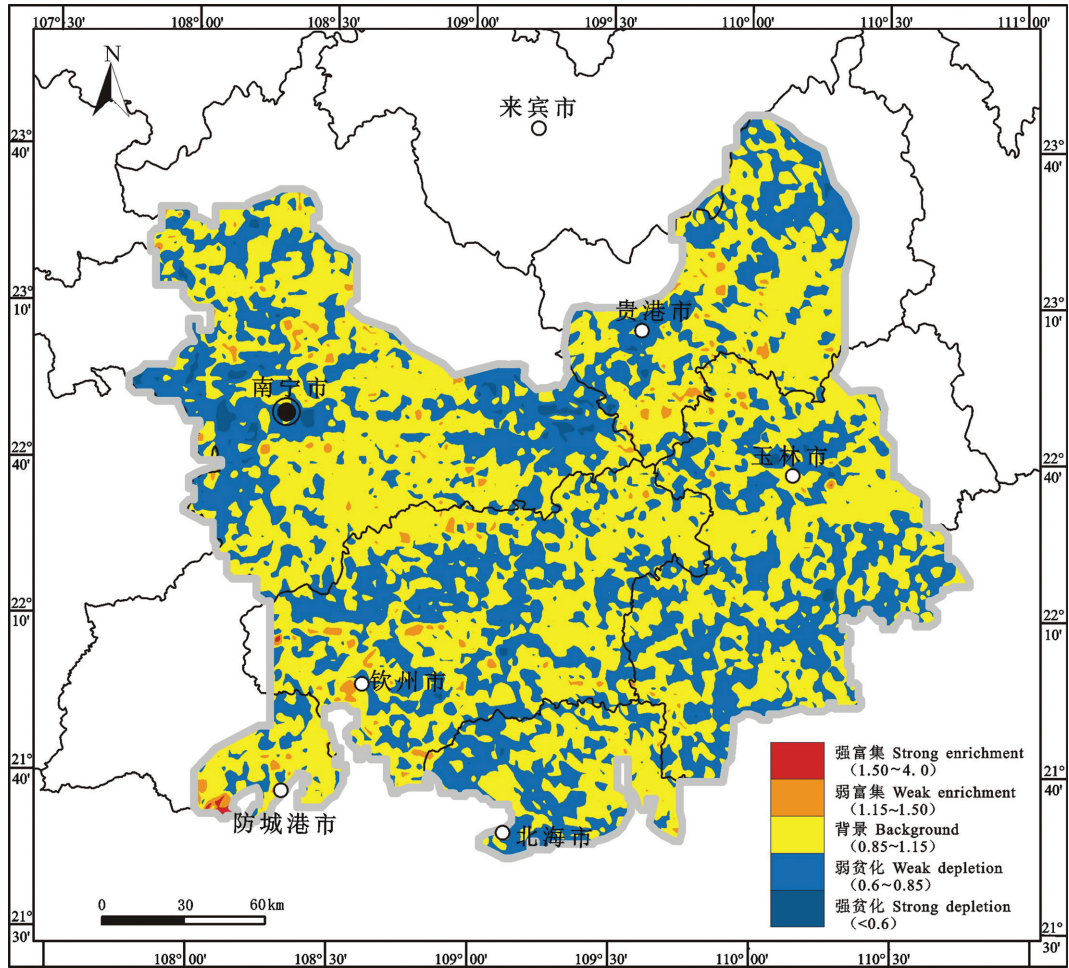


图6 研究区表层土壤Ge富集程度空间分布图

Fig.6 Spatial distribution of top soil Ge enrichment level in study area

表6 研究区表层土壤Ge含量与土壤主量元素及pH的相关性

Table 6 Correlation coefficients between Ge and major elements, pH in top soil in study area

母岩	样品数	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TF _e O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Corg	pH
花岗岩	2693	-0.398**	0.494**	0.125**	0.141**	0.008	0.140**	0.291**	0.095**	-0.018
碳酸盐岩	969	-0.622**	0.721**	0.597**	0.243**	-0.072*	0.007	0.107**	0.390**	0.011
砂-页岩	4865	-0.493**	0.504**	0.516**	0.174**	0.163**	0.036*	0.262**	0.353**	0.088**
第四系沉积物	1224	-0.812**	0.799**	0.773**	0.372**	0.193**	0.074**	0.323**	0.566**	0.045

注:**显著性水平0.01,即相伴概率 $p<0.01$;*显著性水平0.05,即相伴概率 $p<0.05$ 。

表7 研究区深层土壤Ge含量与土壤主量元素及pH的相关性

Table 7 Correlation coefficients between Ge and major elements, pH in deep soil in study area

母岩	样品数	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TF _e O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Corg	pH
花岗岩	598	-0.380**	0.519**	0.05	-0.126**	-0.109**	-0.01	-0.03	-0.045	0.01
碳酸盐岩	287	-0.661**	0.683**	0.640**	-0.06	-0.11	0.05	0.001	0.219**	0.06
砂-页岩	1223	-0.408**	0.436**	0.439**	0.01	0.088**	-0.077**	0.231**	-0.096**	0.01
第四系沉积物	307	-0.697**	0.689**	0.718**	0.09	0.07	0.05	0.147*	-0.06	0.24**

注:**显著性水平0.01,即相伴概率 $p<0.01$;*显著性水平0.05,即相伴概率 $p<0.05$ 。

4.5 土壤Ge开发利用前景评价

广西北部湾地区地处亚热带季风气候区,成壤作用强烈,现已完成了多目标区域地球化学调查,获得了表层土壤和深层土壤中Ge、Si、Mg、Ca、Al、Fe等54项元素的高精度数据。其中表层土壤Ge含量为0.78~2.15 mg/kg,平均为1.43 mg/kg;深层土壤Ge含量为0.89~2.49 mg/kg,平均为1.64 mg/kg。按照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)给出的划分标准(表4),研究区表层土壤Ge含量达到较丰富水平的面积为24556 km²,占比高达53.32%,达到丰富水平的面积为13910 km²,占比高达30.21%(图4)。目前,富Ge农副产品有良好的市场表现,据报道,辽宁盘锦“富锗有机大米”市场价为80~100元/kg,高出市场价格近10倍。在海口市,仅“富锗淮山”一项,在农业投入成本基本不变的情况下,价格可以2倍计算,年增收可达上亿元。四川曹家乡的“曹家富锗贡梨”以70元5斤一箱的价格卖到北京、上海等各大城市和日本、加拿大、澳大利亚等多个国家,广受消费者青睐。由此可见,富锗农产品发展前景巨大。富锗农产品中的有机锗对细胞生长和代谢有促进作用、免疫调节作用、自由基清除作用、氧富集作用以及与其他元素之间的相互协调和拮抗作用,对人体具有一定的防病治病功效,具有较好的保健功能。与上述地区相比,广西北部湾地区的富Ge土壤具有很高的开发利用价值。

5 结 论

(1)广西北部湾地区表层土壤Ge含量平均值为1.43 mg/kg,深层土壤Ge含量平均值为1.64 mg/kg。土壤Ge的空间分布主要受成土母质控制,碳酸盐岩形成的表层及深层土壤Ge含量最高,其次为花岗岩、第四系沉积物以及砂-页岩形成的土壤。

(2)表层土壤Ge含量基本处于自然背景状态,受人为活动影响小,其中58.58%的表层土壤Ge处于自然背景水平,38.98%的表层土壤Ge处于弱贫化水平,而Ge处于富集水平的土壤不足2%。

(3)不同成土母质形成的土壤Ge含量的影响因素存在差异。花岗岩分布区表层土壤与深层土壤Ge含量主要受土壤黏土矿物、三水铝石以及石英的影响,碳酸盐岩、砂-页岩以及第四系沉积物分布区

表层土壤Ge含量主要受土壤黏土矿物、三水铝石、次生含铁矿物、无定形铁氧化物/氢氧化物、石英及有机质的影响,而深层土壤Ge含量主要受土壤黏土矿物、三水铝石、次生含铁矿物、无定形铁氧化物/氢氧化物及石英的影响。

(4)研究区53.32%的表层土壤Ge含量达到较丰富水平,30.21%的表层土壤Ge含量达到丰富水平,对富锗农作物的生长非常有利。与我国其他地区富Ge土壤相比,广西北部湾地区富Ge土壤具有很高的开发利用价值。

References

- Acosta J A, Faz A, Arocena J. 2011. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials[J]. *Geoderma*, 1(161): 30-42.
- Anders A M, Sletten R S, Derry L A, Hallet B. 2003. Germanium/silicon ratios in the Copper River Basin, Alaska: Weathering and partitioning in periglacial versus glacial environments[J]. *Journal of Geophysical Research Earth Surface*, F1(108): 6005.
- Braun J, Marechal J, Riotte J, Boeglin J, Bedimo Bedimo J, Ndam Ngoupayou J R, Nyeck B, Robain H, Sekhar M, Audry S, Viers J. 2012. Elemental weathering fluxes and saprolite production rate in a Central African lateritic terrain (Nsimi, South Cameroon) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (99): 243-270.
- Chen Juan. 2016. Large areas of germanium-enriched land was found in southern Guangxi[J]. *Railway Purchase and Logistics*, (9): 66 (in Chinese).
- Chen Xingren, Chen Furong, Jia Shijun, Chen Yongning. 2012. Soil geochemical baseline and background in Yangtze River-Huaihe River basin of Anhui Province[J]. *Geology in China*, 39(2): 302-310 (in Chinese with English abstract).
- Chi Qinghua, Yan Mingcai. 2007. *Applied Geochemistry Element Abundance Databook*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2-82(in Chinese).
- Dai Jierui, Pang Xugui, Yu Chao, Liu Huafeng, Wang Zenghui. 2011. Geochemical features and contamination assessment of soil elements in east Shandong Province[J]. *Geology in China*, 38(5): 1387-1395 (in Chinese with English abstract).
- Dai Jierui, Pang Xugui, Song Jianhua, Dong Jian, Hu Xueping, Li Xiaopeng. 2018. A study of geochemical characteristics and ecological risk of elements in soil of urban and suburban areas of Zibo City, Shandong Province[J]. *Geology in China*, 45(3): 617-627 (in Chinese with English abstract).
- Dobrzyński D, Boguszevska-Czubara A, Sugimori K. 2018. Hydrogeochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: A case study of health resorts in the

- Sudetes Mountains (Poland) [J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 40: 1355–1375.
- Etschmann B, Liu W, Li K, Dai S, Reith F, Falconer D, Kerr G, Paterson D, Howard D, Kappen P. 2017. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits[J]. *Chemical Geology*, 5(463): 29–49.
- Frenzel M, Ketris M P, Gutzmer J. 2014. On the geological availability of germanium[J]. *Mineralium Deposita*, 4(49): 471–486.
- Gao Xiangyang, Gao Qiuzhu, Wang Changqing, Chen Qihang. 2014. Determination of germanium bioabsorptivity in wheat by graphite furnace atomic absorption spectrometry after microwave digestion[J]. *Food Science*, 35(8): 249–252 (in Chinese with English abstract).
- Hardy M, Cornu S. 2006. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation[J]. *Geoderma*, 3(133): 295–308.
- Höll R, Kling M, Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium—A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 3(30): 145–180.
- Kabata-Pendias H A, Mukherjee A B. 2007. Trace Elements from Soil to Human[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 357–360.
- Kaplan B J, Parish W W, Andrus G M, Simpson J S, Field C J. 2004a. Germane facts about germanium sesquioxide: I. Chemistry and anticancer properties[J]. *Journal of Alternative & Complementary Medicine*, 2(10): 337–344.
- Kaplan B J, Andrus G M, Parish W W. 2004b. Germane facts about germanium sesquioxide: II. Scientific error and misrepresentation[J]. *Journal of Alternative & Complementary Medicine*, 2(10): 345.
- Keith L S, Faroon O M, Maples-Reynolds N, Fowler B A. 2015. Chapter 37—Germanium[J]. *Handbook on the Toxicology of Metals*, 799–816.
- Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A. 2002. Germanium—silicon fractionation in the weathering environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9(66): 1525–1537.
- Li Guizhu. 2008. Study on migration and transformation regularity of germanium in potato-soil system[J]. *Journal of Anhui Agri. Sci.*, 36(20): 8794–8795 (in Chinese with English abstract).
- Li Guizhu, Zhao Lili. 2008. Study on plantification of metal germanium in rice[J]. *Journal of Anhui Agri. Sci.*, 22(22): 9434–9435 (in Chinese with English abstract).
- Li Mingtang, Zhang Yue, Zhao Xiaosong. 2007. Law of translocation and accumulation of germanium in soil-rice plant system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 26(1): 126–129 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Jin Yang, Wu Xinmin, Bi Kuisen, Fan Difan, Hua Ming. 2005. Artificial environmental concentration coefficients of elements in soils in the Nanjing area[J]. *Geology in China*, 32(1): 141–147 (in Chinese with English abstract).
- Lin Kuangfei, Xu Xiaoqing, Jin Xia, Ni Haiyan, Xiang Yaling. 2005. Eco-toxicological effects of germanium stress on rice and their critical value[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 25(1): 108–114 (in Chinese with English abstract).
- Lin Nanqin. 2015. Large areas of germanium-enriched soils were discovered in Qinghai Province for the first time[J]. *Western Resources*, A3: 60 (in Chinese).
- Liu Yan, Hou Longyu, Zhao Guangliang, Li Qingmei, Jiang Zeping. 2015. Mechanism and application of germanium in plant growth[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 23(8): 931–937 (in Chinese with English abstract).
- Lugolobi F, Kurtz A C, Derry L A. 2010. Germanium—silicon fractionation in a tropical, granitic weathering environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(74): 1294–1308.
- Menchikov L G, Ignatenko M A. 2013. Biological activity of organogermanium compounds[J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 11(46): 635–638.
- Negrel P, Ladenberger A, Reimann C, Birke M, Sadeghi M. 2016. GEMAS: Source, distribution patterns and geochemical behaviour of Ge in agricultural and grazing land soils at European continental scale[J]. *Applied Geochemistry*, (72): 113–124.
- Pokrovsky O S, Galy A, Schott J, Pokrovski G S, Mantoura S. 2014. Germanium isotope fractionation during Ge adsorption on goethite and its coprecipitation with Fe oxy(hydroxides)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 5(131): 138–149.
- Reporter Online. 2017. 6300km² of germanium-enriched and selenium-enriched soil were newly discovered in Guangdong Province[J]. *Modern Mining*, (4): 156 (in Chinese).
- Rosenberg E. 2009. Germanium: environmental occurrence, importance and speciation[J]. *Reviews in Environmental Science & Bio/technology*, 1(8): 29–57.
- Scribner A M, Kurtz A C, Chadwick O A. 2006. Germanium sequestration by soil: Targeting the roles of secondary clays and Fe-oxyhydroxides[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 3–4(243): 760–770.
- Wada T, Hanyu T, Nozaki K, Kataoka K, Kawatani T, Asahi T, Sawamura N. 2018. Antioxidant activity of Ge-132, a synthetic organic germanium, on cultured mammalian cells[J]. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 5(41): 749–753.
- Wang Jikun, He Geping. 2005. Modern Germanium Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1–8(in Chinese).
- Wiche O, Heilmeyer H. 2016. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils[J]. *Minerals Engineering*, (92): 208–215.
- Wiche O, Zertani V, Hentschel W, Achtziger R, Midula P. 2017. 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*, (175): 120–129.
- Wiche O, Székely B, Moschner C, Heilmeyer H. 2018. Germanium in the soil-plant system—A review[J]. *Environmental Science and*

- Pollution Research,
- Wu Jun. 2018. The distribution of soil selenium in Shouning County of Fujian Province and its influencing factors[J]. *Geology in China*, 45(6): 1167–1176 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Guangquan, Mu Zhijian, Wei Shiqiang, Yang Xuechun, Qing Changle, Mou Shusen. 2009. Background values and distribution characteristics of germanium of purple soils in Chongqing areas[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 23(5): 171–174 (in Chinese with English abstract).
- Yan Hongze, Zhou Guohua, Sun Binbin, He Ling, Liu Yinfei, Hou Shujun. 2018. Geochemical characteristics of the bayberry producing area in Longhai, Fujian[J]. *Geology in China*, 45(6): 1155–1166 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Hong, Zhao Li, Wang Maoli, Xu Kaifeng, ZunZhu sangmu, Wang Haiyong. 2019. Geostatistical analysis and evaluation of soil germanium content in the Qushui area of Lhasa River Basin[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 50(5): 1079–1084 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Yanyan, Zhou Jinlong, Zheng Yong, Wang Songtao, Fan Wei. 2017. Geochemical features of germanium-rich soils and its causes in oasis region of Ruoqiang County, Xinjiang[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 48(5): 1082–1086 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Qiguo. 2014. Guangxi Red Soil[M]. Beijing: China Environment Publishing Group, 11–42(in Chinese).
- 附中文参考文献
- 陈娟. 2016. 广西南部发现大面积富锗土地[J]. *铁路采购与物流*, (9): 66.
- 陈兴仁, 陈富荣, 贾十军, 陈永宁. 2012. 安徽省江淮流域土壤地球化学基准值与背景值研究[J]. *中国地质*, 39(2):302–310.
- 迟清华, 鄢明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2–82.
- 代杰瑞, 庞绪贵, 喻超, 刘华峰, 王增辉. 2011. 山东省东部地区土壤地球化学特征及污染评价[J]. *中国地质*, 38(5):1387–1395.
- 代杰瑞, 庞绪贵, 宋建华, 董建, 胡雪平, 李肖鹏. 2018. 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*, 45(3):617–627.
- 高向阳, 高遵竹, 王长青, 陈启航. 2014. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定小麦中锗的生物吸收比[J]. *食品科学*, 35(8):249–252.
- 记者在线. 2017. 广东新发现6300km²富硒富锗土壤[J]. *现代矿业*, (4):156.
- 李桂珠. 2008. 锗在马铃薯-土壤体系内的迁移转化规律研究[J]. *安徽农业科学*, 36(20):8794–8795.
- 李桂珠, 赵丽丽. 2008. 金属锗在水稻体内的植物化研究[J]. *安徽农业科学*, 22(22):9434–9435.
- 李明堂, 张月, 赵晓松. 2007. 锗在土壤-水稻系统内的迁移和积累规律[J]. *农业环境科学学报*, 26(1):126–129.
- 廖启林, 金洋, 吴新民, 毕葵森, 范迪富, 华明. 2005. 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*, 32(1):141–147.
- 林匡飞, 徐小清, 金霞, 倪海燕, 项雅玲. 2005. 锗对水稻的生态毒理效应及临界指标[J]. *生态学报*, 25(1):108–114.
- 林南琴. 2015. 青海省首次发现大面积富锗土壤[J]. *西部资源*, A3: 60.
- 刘艳, 侯龙鱼, 赵广亮, 李庆梅, 江泽平. 2015. 锗对植物影响的研究进展[J]. *中国生态农业学报*, 23(8):931–937.
- 王吉坤, 何蔼平. 2005. 现代锗冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1–8.
- 吴俊. 2018. 福建省寿宁县土壤硒分布特征及影响因素[J]. *中国地质*, 45(6):1167–1176.
- 肖广全, 木志坚, 魏世强, 杨学春, 青长乐, 牟树森. 2009. 重庆地区紫色土锗的背景含量及分布特征[J]. *水土保持学报*, 23(5):171–174.
- 严洪泽, 周国华, 孙彬彬, 贺灵, 刘银飞, 候树军. 2018. 福建龙海杨梅产地元素地球化学特征[J]. *中国地质*, 45(6):1155–1166.
- 袁宏, 赵利, 王茂丽, 徐开锋, 尊珠桑姆, 王海勇. 2019. 拉萨河流域曲水一带土壤锗含量地统计学分析与评价[J]. *土壤通报*, 50(5): 1079–1084.
- 曾妍妍, 周金龙, 郑勇, 王松涛, 范薇. 2017. 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*, 48(5):1082–1086.
- 赵其国. 2014. 广西红壤[M]. 北京: 中国环境出版社, 11–42.