

doi: 10.12029/gc20200604

孙厚云, 孙晓明, 贾凤超, 王艳丽, 李多杰, 李健. 2020. 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, 47(6): 1646–1667.

Sun Houyun, Sun Xiaoming, Jia Fengchao, Wang Yanli, Li Duojie, Li Jian. 2020. The eco-geochemical characteristics of germanium and its relationship with the genuine medicinal material *Scutellaria baicalensis* in Chengde, Hebei Province[J]. Geology in China, 47(6):1646–1667(in Chinese with English abstract).

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

孙厚云^{1,2}, 孙晓明^{1,3}, 贾凤超², 王艳丽², 李多杰², 李健²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 北京矿产地质研究院有限责任公司, 北京 100012; 3. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170)

摘要:道地药材生长与生态地球化学研究对实现中医药科学化和标准化具有重要意义。从承德市滦河流域与金沟屯和五道岭典型研究区阐明区域尺度和不同地质建造区 Ge 元素地球化学背景特征, 结合多元统计采用基于 Nb 元素的质量迁移系数、化学蚀变指数 CIA 和残积系数 RF、生物富集系数论述 Ge 元素在基岩-风化壳-土壤-黄芩系统中的迁移聚集规律, 探讨 Ge 元素生态地球化学特征与道地药材黄芩的适生关系。结果表明: 滦河流域表层土壤 Ge 元素平均含量为 $1.336 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 43.54% 土壤样品 Ge 元素含量属丰富—较丰富水平; 金沟屯和五道岭区表层土壤 Ge 元素平均含量分别为 $1.352 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。不同地质建造和表层土壤 Ge 元素含量与 TFe_2O_3 含量显著相关, 土壤含铁矿物对 Ge 元素具有吸附作用。Ge 元素含量随岩石风化程度升高而增大, 金沟屯区土壤风化程度高于五道岭区, 土壤成熟度相对较高, Ge 元素富集程度相对较高。岩石风化过程中 Ge 元素与 TFe_2O_3 、V、Ti、Co、P、Pb、Cu、Zn、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 质量迁移系数值相近, 风化土壤与新鲜基岩 Si 和 Ge 含量发生明显分异, Ge 元素主要来源于硅酸盐矿物风化过程中晶格破裂和金属硫化物矿物风化释放。金沟屯和五道岭黄芩 Ge 元素 BCF 平均值分别为 0.014 和 0.020, 黄芩根部对土壤 Fe 与 Ge 的吸收表现出明显的协同作用, 土壤 pH 影响着 Ge 元素形态和生物有效性。区域土壤丰富的 Fe、P 和 Sr 元素含量为优质黄芩生长提供了有利条件; Fe 族元素含量丰富, pH 呈微碱性的沙壤质土壤为道地药材黄芩适宜生长和定向栽培种植区。

关键词: 锗; 黄芩; 道地药材; 生态地球化学; 岩石风化; 元素迁移; 地质调查工程; 承德; 河北省

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2020)06-1646-22

The eco-geochemical characteristics of germanium and its relationship with the genuine medicinal material *Scutellaria baicalensis* in Chengde, Hebei Province

SUN Houyun^{1,2}, SUN Xiaoming^{1,3}, JIA Fengchao², WANG Yanli², LI Duojie², LI Jian²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources Co., Ltd., Beijing 100012, China; 3. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

收稿日期: 2020-06-08; 改回日期: 2020-07-03

基金项目: 中国地质调查局项目“承德市生态文明示范区综合地质调查”(DD20160229-01, DD20190822)资助。

作者简介: 孙厚云, 男, 1990 年生, 博士生, 主要从事生态水文地质研究; Email: shyun2016@126.com。

通讯作者: 孙晓明, 男, 1960 年生, 博士生导师, 教授级高级工程师, 研究方向为水文地质和环境地质; E-mail: tjxiaoming@126.com。

Abstract: The investigation of the relationship between the growth of genuine medicinal materials and eco-geochemical conditions is of great significance for the scientific development and standardization of traditional Chinese medicine. The geochemical background characteristics of Ge element in different geological formations and spatial scales were clarified in the regional scale of Luanhe River Basin and two Chinese herbal medicine planting demonstration areas of Jingoutun and Wudaoling. A multivariate statistical analysis method was used to analyze the eco-geochemical characteristics of germanium and its relationship with the genuine medicinal material *Scutellaria baicalensis* combined with mass transfer coefficient, chemical index of alteration, residual factor and bioconcentration factor. The results indicate that the average content of Ge element in the surface soil of Luanhe River Basin is $1.336 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the content of Ge element in 43.54% of soil samples was generally categorized as belonging to rich to abundant level, while the average content of Ge element in the surface soil of Jingoutun and Wudaoling area is $1.352 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The Ge element content of different geological formations and surface soil is significantly related to the TFe_2O_3 content, and the iron-bearing minerals in the soil have an adsorption effect on the Ge element. The soil-regolith-rock samples with higher degree of weathering and maturity tend to have higher Ge content. The weathering degree and soil maturity of Jingoutun area is higher than that of Wudaoling area as well as the enrichment of Ge element. The mass transfer coefficient based on Nb of Ge element is similar to that of TFe_2O_3 , V, Ti, Co, P, Pb, Cu, Zn, Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O and Na_2O . The ratio of Si/Ge changes significantly during the weathering process, which shows an antagonistic effect. The Ge element is mainly derived from the fracture of silicate mineral lattice and metal sulfide minerals released during their weathering process. The average bioconcentration factors of Ge element in *Scutellaria baicalensis* of Jingoutun and Wudaoling are 0.014 and 0.020 respectively. The root of *Scutellaria baicalensis* shows an obvious synergistic effect on the absorption of Fe and Ge in soil. The soil pH values have an important impact on the speciation and bioavailability of Ge element. The rich Fe, P and Sr values in the regional soil provide favorable conditions for the growth of high-quality *Scutellaria baicalensis*. The soil with abundant Fe group element content, slightly alkaline pH values and sand texture with better air permeability is suitable for the cultivation and growth of authentic *Scutellaria baicalensis*.

Key words: germanium; *Scutellaria baicalensis*; genuine medicinal material; eco-geochemistry; rock weathering; element migration; geological survey engineering; Chengde; Hebei Province

About the first author: SUN Houyun, male, born in 1990, doctor candidate, engages in the research on environmental hydrogeology; E-mail: shyun2016@126.com.

About the corresponding author: SUN Xiaoming, male, born in 1960, supervisor of doctor candidates, E-mail: tjxiaoming@126.com.

Fund support: Supported by the program of China Geological Survey (No. DD20160229-01, DD20190822).

1 引言

锗属于典型的稀散元素,在地壳中广泛分布但含量甚微,极少以独立矿物出现,多与硫化物伴生(Hu et al, 2009; 段轶仁等, 2020)。自然界中锗元素主要以有机锗和无机锗两类形式存在,土壤中无机锗易形成络合物被植物吸收利用转化为具有高生物活性的有机锗(Bernstein, 1985; Zheng et al, 2020)。众多研究表明有机锗对人体健康有益,具有抑菌消炎、促进脂类代谢、延缓衰老、免疫调节和抗癌活性等功效,具有广泛的医药应用前景(Höll et al, 2007; 余飞等, 2018)。天然有机锗是众多传统中药材的有效成分之一,国内研究表明,40余种中药植物含锗量在 $0.01 \sim 2.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (刘艳等, 2015); 锗元素的生态地球化学研究对药用植物栽培和农

业规划具有重要的科学价值。

山地表生带基岩、风化层(成土母质)、土壤和植物生长关系密切,生态地球化学过程活跃,物质能量流动呈现垂向传导继承性规律(李正积, 1996)。土壤层作为地球关键带的核心要素,是控制地球关键带物质能量和信息流动与转化的重要节点。岩石圈是地球上所有自然形成化学元素的根本来源,山地表生带土壤主要为基岩就近风化形成,具有定积母质特点,地球化学元素亲缘性强,基岩建造影响土壤元素的原生背景(Brantley et al, 2007; Hewawasam et al, 2013; 王焰新, 2020)。岩石风化成壤使得植物所需的众多无机元素淋溶释放,基岩的矿物组成、风化组成决定着土壤的理化性质和元素丰度,制约着植物生长状况和生态产品的品质(朱永官等, 2014)。特色经济作物特别是道地药材具有明显的地域属性,除与地理(纬度和海拔)和

气候(温度、降水、日照和相对湿度)等生态环境因子有关外,往往也与其产地特殊的生态地球化学条件关系密切(葛文等,2013;王升等,2014;严洪泽等,2018),研究山区地球关键带基岩-风化壳-土壤-药用植物系统元素迁移富集规律,对农业种植适宜性评价、特色农业国土空间利用优化布局具有重要意义。

承德位于冀北山区,是京津地区生态安全的绿色屏障和生态缓冲带,在国家生态文明示范区和水源涵养区生态功能主体功能定位发展背景下,承德地区由钒钛磁铁矿矿产资源基地转型发展绿色产业,生态农业已成为地区经济发展和脱贫攻坚的重要产业(孙厚云等,2019)。黄芩(*Scutellaria baicalensis* Georgi)主要分布于中国内蒙古东北、辽宁省西南和河北部分地区。承德市位于黄芩主产区大兴安岭余脉向西南连接燕山山脉北部一带上,是优质黄芩产地(Zhao et al, 2016; Xu et al, 2020)。承德市中药材种植规模和产量居河北省首位,2017年底中药材种植规模已达 $5.31 \times 10^4 \text{ hm}^2$,到2020年将达到 $6.67 \times 10^4 \text{ hm}^2$;其中黄芩种植面积最大,其次为黄芪、桔梗、板蓝根、柴胡、金莲花、北苍术、苦参和连翘等。道地大宗药材黄芩最具盛名,康乾盛世时为清廷特贡“热河黄芩”,现阶段,承德欲打造全国最大的黄芩生产基地,推进集中药材产业、精准扶贫与美丽乡村于一体的“百万亩中药花海旅游扶贫示范区”建设。

本文选取承德中部滦平县金沟屯镇下营子热河中药花海小镇和张百湾镇五道岭两处中药材示范基地,探讨不同基岩建造区Ge元素在基岩-风化壳-土壤-黄芩系统中的迁移聚集规律,对比分析承德市黄芩与其他药材和经济作物的Ge元素富集特征,掌握关键带岩石成土地表过程和植物吸收过程Ge元素的整体动态和生态地球化学行为,论述Ge元素生态地球化学特征与道地药材黄芩的适生关系,为中药材种植规划提供科学依据。

2 研究区概况

承德市地处冀北燕山东段,位于燕山沉陷带与高原后背斜过渡带,地势北高南低,地貌类型以浅切割的侵蚀-剥蚀中低山丘陵为主。区内属暖温和中温带半湿润大陆季风性气候,平均降水量约560 mm。地质建造由北向南分布为第四系风成沙,新

近系汉诺坝玄武岩建造;侏罗系和白垩系的中酸性流纹岩、凝灰岩、安山岩建造;侏罗纪、二叠纪、石炭纪和新太古代花岗岩以及侏罗纪二长花岗岩、碱性花岗岩建造,太古宙闪长岩以及侏罗纪、二叠纪正长岩建造;陆相砂砾岩、砂岩、页岩建造,碳酸盐岩白云岩建造,古元古界的片岩、片麻岩建造(孙厚云等,2020a)。承德市中草药产业带总体布局为“一带三区”,“一带”指古御道中药花海示范带;“三区”指坝上高原中药花海示范区、中南部特色中药花海示范区、城郊型中药花海示范区(图1)。金沟屯和五道岭黄芩种植示范区分别位于御道中药花海示范带和城郊型中药花海示范区内。

金沟屯示范基地主要出露张家口组(J_{2z})灰白、紫红色安山岩,灰紫、灰绿色晶屑凝灰岩,灰白、灰紫色熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩和流纹质角砾凝灰岩。岩石矿物主要为斜长石、钾长石、石英,钾长石含量45%~50%,斜长石约25%,石英为15%~20%。岩石主要由火山角砾、凝灰物组成,火山角砾为流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质熔结凝灰岩,含磁铁矿、磷灰石、绢云母、高岭土等矿物。五道岭药材基地为新太古代中营子(Ar₃Zgn)灰白色斜长片麻岩和斜长浅粒岩,岩石主要由斜长石、钾长石、石英、黑云母、角闪石组成,原岩为细粒花岗闪长岩等岩浆岩,斜长石65%~70%,钾长石5%~10%,石英约占5%,黑云母为1%~5%,局部见斜长片麻岩硫铁矿化,含黄铁矿、白铁矿和黄铜矿,伴生方铅矿和闪锌矿等金属硫化矿物(图2)。金沟屯土壤类型为灌丛褐土和粗骨土,五道岭位于滦河主流一侧,土壤类型为褐土和部分潮土。侵蚀丘陵上部分布中性粗骨土,其特征与石质土相似,显粗骨性,石块和石砾较多;坡下部及沟谷内分布褐土性土、褐土和淋溶褐土,主要由枯枝落叶层、腐殖质层、黏化层、钙质层和母质组成;河道一侧河漫滩分布部分潮土。土壤质地以砂质、沙壤质为主,养分保持能力强、水分运动和有效性较高。

3 材料与方法

3.1 样品采集与测试

本次样品采集分滦河流域(区域)和典型研究区(1:10000)两种尺度开展,区域尺度采集表层土壤样品和典型砂岩-砂砾岩、白云岩、片麻岩-变粒

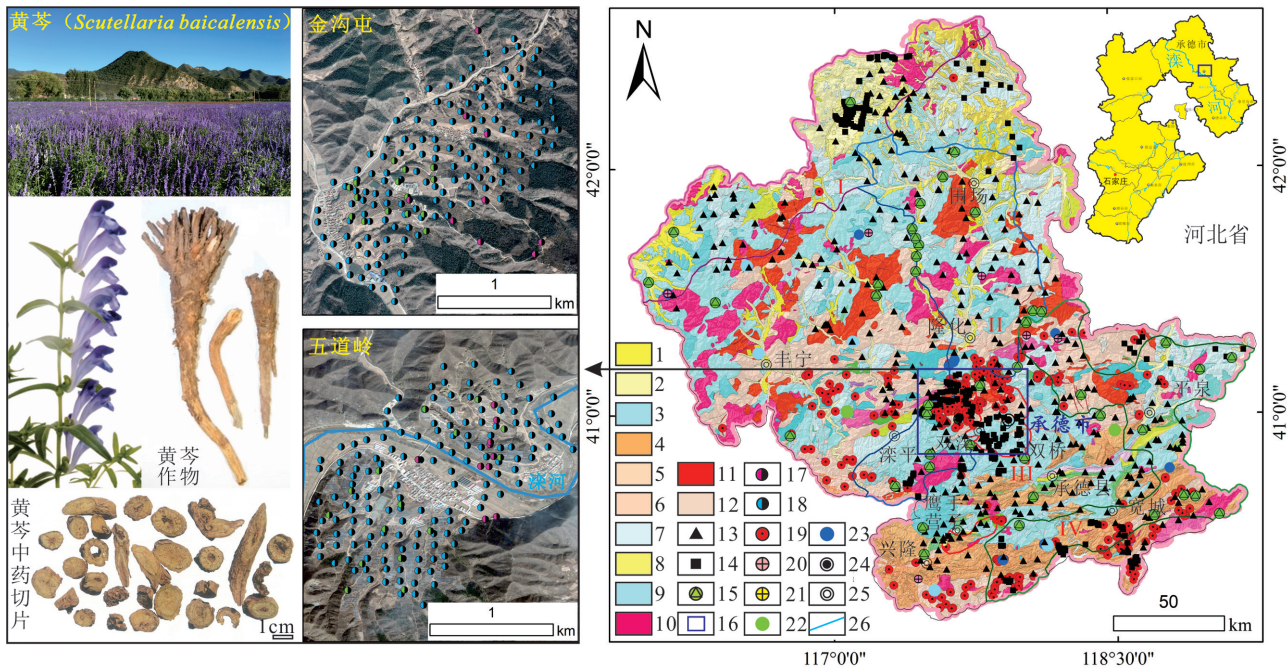


图1 研究区位置与采样点位示意

1—粗碎屑沉积物堆积;2—细碎屑沉积物堆积;3—砂岩—粉砂岩建造;4—灰岩—白云岩建造;5—片麻岩—变粒岩建造;6—片麻岩建造;7—安山岩建造;8—玄武岩建造;9—流纹岩—凝灰岩建造;10—花岗岩建造;11—斜长角闪岩建造;12—二长花岗岩建造;13—区域土壤样;14—区域剖面样品;15—中药材基地;16—典型研究区;17—药材基地剖面样品;18—药材基地土壤样品;19—铁矿;20—银矿;21—金矿;22—铜矿;23—铅锌矿;24—市行政区;25—县行政区;26—河流水系;I—坝上高原药材示范带;II—古御道药材示范带;III—城郊药材示范带;IV—中南部特色示范带

Fig.1 Location of the study area and sampling sites

1—Coarse clastic sediment;2—Fine crumb sediments;3—Sandstone—siltstone formation;4—Limestone—dolomite formation;5—Gneiss—granulite formation;6—Gneiss formation;7—Andesite formation;8—Basalt formation;9—Rhyolite—tuff formation;10—Granite formation;11—Amphibolite formation;12—Adamellite formation;13—Regional soil samples;14—Regional profile samples;15—Herbal medicine base;16—Typical study area;17—Profile samples of medicine base;18—Soil samples of medicine base;19—Iron deposit;20—Silver deposit;21—Gold deposit;22—Copper deposit;23—Lead zinc deposit;24—City;25—County;26—River;I—Bashang plateau demonstration zone;II—Ancient royal road demonstration zone;III—Suburb demonstration zone;IV—Central and southern characteristic demonstration zone

岩、片麻岩、玄武岩、安山岩、流纹岩—凝灰岩、二长花岗岩、闪长岩和斜长岩—辉长岩基岩建造风化剖面样品,金沟屯和五道岭典型研究区采集表层土壤(0~20 cm)样品和流纹岩—凝灰岩、变粒岩—片麻岩风化剖面新鲜基岩、风化壳和土壤样品。滦河流域采集表层土壤样品351件,岩石风化垂向剖面土壤、风化层和新鲜基岩样品共966件,另外采集钒钛磁铁矿围岩斜长岩—辉长岩35件,钒钛磁铁矿尾矿砂样品48件。金沟屯基地共采集表层土壤样品178件,其中根系土样品15件,典型剖面表层土壤13件,其他表层土壤样品150件,采集黄芩根部样品15件;五道岭基地共采集表层土壤样品177件,其中根系土样品15件,典型剖面表层土壤12件,其他表层土壤样品150件,采集黄芩根部样品15件,具体样品采集点见图1。与此同时,采集区内主要经济

作物样品,与黄芩样品Ge含量进行对比分析,采集承德北部御道口一带马铃薯样品27件;承德中部滦平至双滦区玉米籽粒样品86件,杏仁样品13件,苹果样品38件;滦平县红旗镇黄芪样品4件,板蓝根和甘草样品各3件;南部宽城至兴隆一带核桃种仁9件,山楂样品10件和板栗样品36件,板栗茎叶样品10件。

土壤(根系土)样品取自0~20 cm土壤层,采用“S”或“X”形采集组合3~5个子样点进行等量混合,样重大于1000 g,经清洁棉布样袋编码保存,去除碎石、杂物、植物残体后自然风干,全部样品过10目筛,聚乙烯自封袋封装送样。岩石风化层样品于风化壳的中间位置,在5~10 m范围内,采集3~5处风化物样品组合成1个样品,样重500~1000 g,经清洁棉布样袋编码保存,去除杂物、植物残体后自然风干。全粒径混合送样岩石样品采集出露的原地基

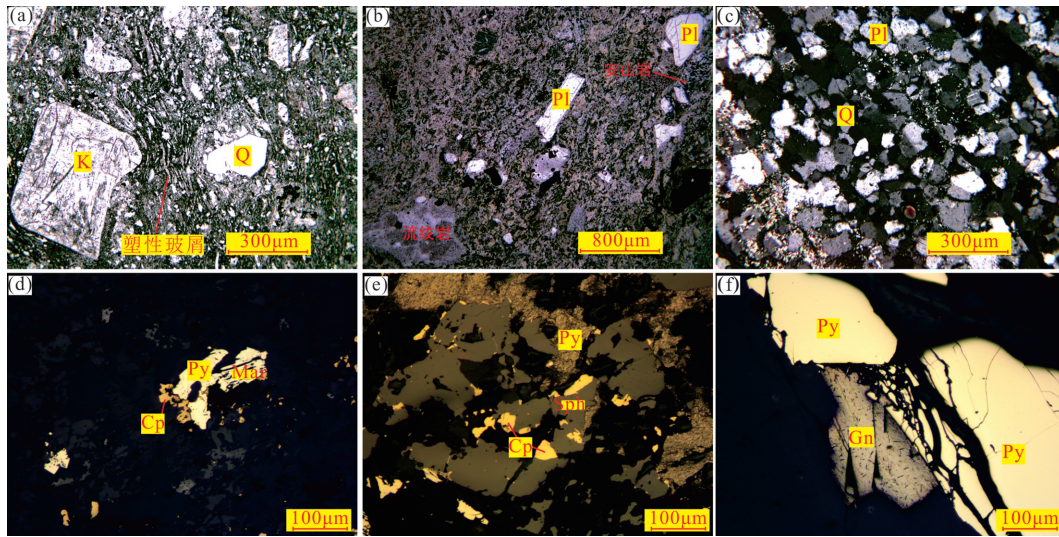


图2 研究区典型岩石样品镜下特征显微照片(正交偏光镜下)

a—流纹质弱熔结凝灰岩; b—流纹质凝灰熔岩; c—碎裂状斜长浅粒岩; d—硫铁矿化斜长片麻岩; e—含黄铁矿—闪锌矿片麻岩; f—方铅黄铜矿化黄铁矿; k—钾长石; Pl—斜长石; Q—石英; Py—黄铁矿; Mar—白铁矿; Cp—黄铜矿; Sph—闪锌矿; Gn—方铅矿

Fig.2 Microtextures of typical rock samples in Jingoutun and Wudaoling (PLM)

a—Rhyolitic weakly fused tuff; b—Rhyolitic tuff lava; c—Cataclastic anorthosite granulite; d—Pyritized plagioclase gneiss; e—Pyrite bearing sphalerite gneiss; f—Galena and copper mineralized pyrite; K—K-feldspar; Pl—Plagioclase; Q—Quartz; Py—Pyrite; Mar—Marcasite; Cp—Chalcocopyrite; Sph—Sphalerite; Gn—Galena

岩样品, 敲打出新鲜基岩面, 在同一岩性单元5~10 m内采集3~5处岩石样品组合为1个样品, 样重500~1000 g, 经清洁棉布袋样袋编码保存送样。所有样品送样后经实验室研磨、过筛加工至200目后进行测试。黄芩样品采集时以0.1~0.2 km²为采样单元, 在采样单元内选取5~10株黄芩根部, 装入聚乙烯自封袋混合成样, 样品鲜重为1000~2000 g; 室内用自来水快速冲洗3遍后, 用去离子水再清洗2遍, 沥干水分后风干送实验室分析测试。

表层土壤样品、风化层、基岩样品测试指标为N、P、K₂O、CaO、MgO、S、TFe₂O₃、B、Mn、Cu、Zn、Mo、SiO₂、Na₂O、Ni、Se、Ge、Al₂O₃、Co、Cd、Cr、Pb、Ni、As、Hg、Nb和稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu和Y); 土壤样品和风化层样品加测土壤pH、有机质(SOM)指标(过10目筛样品直接测试)。植物样品测试Fe、B、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Cd、Mo、Se、Ge与稀土元素。岩土样品Se、As和Hg含量使用氢化物发生原子荧光仪测定, SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、Mn、Ti、P和S采用波长色散X荧光光谱仪(ARL Advant XP+/2413)测定, 其他元素含量使用ICP-OES(PE, USA)测定; 作物样品元素含量采用高分

辨等离子体质谱仪(X series 2 / SN01831C)进行测试。土壤(岩石、风化物)元素全量分析SiO₂和SOM检出限为0.1%, Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O和K₂O检出限为0.05%, As、B、Co和Cu检出限为1.0 mg·kg⁻¹, Ni、Pb和Zn检出限为2.0 mg·kg⁻¹, Cr和V检出限为5.0 mg·kg⁻¹, N、S、Mn和P检出限为10 mg·kg⁻¹, Cd检出限为0.2 mg·kg⁻¹, Hg检出限为0.0005 mg·kg⁻¹, Se检出限为0.01 mg·kg⁻¹, Mo检出限为0.3 mg·kg⁻¹, Ge检出限为0.02 mg·kg⁻¹, 稀土元素检出限为0.001 mg·kg⁻¹。植物样品Ge检出限为0.002 mg·kg⁻¹, Se检出限为0.005 mg·kg⁻¹, Fe、Cu和Zn检出限为1.0 mg·kg⁻¹, Pb、Cd和Ni检出限为0.1 mg·kg⁻¹, As检出限为0.3 mg·kg⁻¹, Cr检出限为0.5 mg·kg⁻¹, Hg检出限为0.01 mg·kg⁻¹。样品分析按土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295201)要求的测试方法进行, 分析测试按规范要求加10%空白样与平行样控制, 分析方法准确度和精密度采用国家一级标准物质(GBW系列)控制, 各指标的加标回收率均在国家标准参比物质的允许范围内。

3.2 数据分析方法

在样品分析测试基础上, 利用SPSS对测试指标进行描述性统计, 论述承德市区域尺度表层土壤

Ge元素的总体空间分布特征,对比不同地质建造基岩、风化层和土壤系统元素分异特征,典型中药材基地土壤-作物系统元素迁移聚集特征。采用以Nb作为不活动参比元素计算质量迁移系数 τ 定量评价岩石-土壤过程中的元素释放、迁移和聚集规律,采用生物富集系数(Bioconcentration Factor, BCF)评价土壤-作物层的元素迁移聚集特征。通过对比分析和元素相关关系论述岩石风化过程中Ge元素富集的影响因素,Ge和Si元素分异特征以及土壤含Fe矿物对Ge的吸附作用;土壤-黄芩根部系统元素迁移过程中的Ge与Fe族元素协同作用,Ge元素迁移聚集的影响因素,探讨黄芩种植的适宜生态地球化学条件。

4 锗元素分布与迁移聚集特征

4.1 土壤Ge元素总体含量特征

对承德市滦河流域采集的351组表层土壤样品测试数据进行Kolmogorov-Smirnov检验与描述性统计,样品Ge元素含量均有检出,数据符合正态分布。由统计数据可知,滦河流域表层土壤Ge含量范围为 $0.382\sim 3.455\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量为 $1.336\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。参照土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295-2016)划定表层土壤元素地球化学等级,27.56%样品Ge元素属一等丰富水平,15.98%样品属二等较丰富水平,20.17%样品属三等中等水平;Ge元素四等较缺乏和五等缺乏样品占比则分别为15.39%和20.90%(图3)。

富Ge土壤是一个相对概念,目前并无明确定义。孔祥瑞(1994)在《锗的医学地理分布:论“浅井数据”的不可靠性》中指出地壳Ge含量范围为 $1.2\sim 15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而大陆上地壳中Ge元素丰度为 $1.3\sim 1.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Hu et al, 2009; Wiche et al, 2018);西北地区青海东部和新疆若羌县将富Ge土地标准定为 $1.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (曾妍妍等, 2017)。与国内其他地区相比,承德市滦河流域表层土壤Ge元素含量相对低于广西北部湾地区表层土壤Ge含量平均值 $1.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (段轶仁等, 2020),广西南部地区(南宁、贵港、北海、钦州、玉林等)表层土壤Ge元素平均值 $1.44\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (蒋惠俏等, 2020),重庆市南川区土壤Ge元素平均值 $1.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (余飞等, 2018),常山县表层土壤Ge元素含量平均值 $1.59\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (刘道荣, 2020)和黄淮海平原土壤Ge元素生态地球化学基准

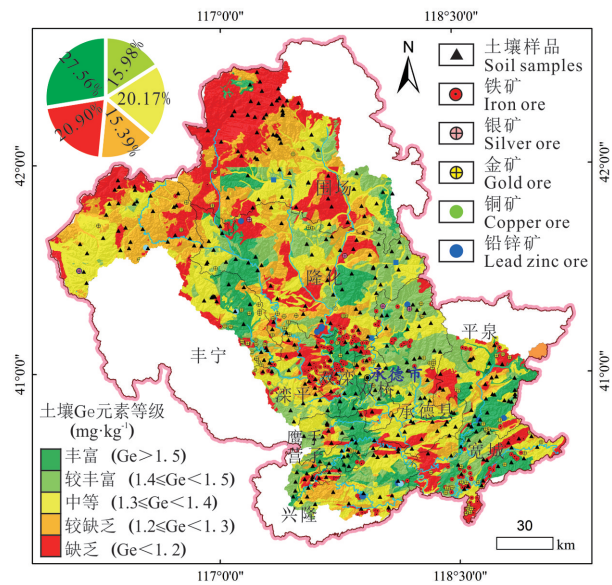


图3 承德市滦河流域表层土壤Ge元素分布图
Fig.3 Ge content distribution of surface soil in Luanhe River Basin

值 $1.40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (朱立新等, 2006);但高于新疆若羌县表层土壤Ge含量平均值 $1.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (曾妍妍等, 2017),松辽平原生态地球化学基准值 $1.31\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (朱立新等, 2006)和全国地球化学基准网确立的表层土壤Ge元素背景基准值 $1.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (王学求等, 2016)。

4.2 不同建造岩石-风化层-土壤元素含量特征

4.2.1 不同建造土壤Ge元素含量特征

山地表生带土壤主要为基岩就近风化形成,具有定积母质特点,基岩建造Ge元素地球化学丰度决定着土壤Ge元素的原生背景特征(Brantley et al, 2007; Hewawasam et al, 2013; 王焰新, 2020)。分别采集不同地质建造成土母质区典型剖面岩石-风化层-土壤样品,统计各层Ge元素含量特征见表1。

承德中部滦平至隆化双滦红旗一大庙一带钒钛磁铁矿周边斜长岩与辉长岩风化土壤Ge元素含量最高,范围为 $3.150\sim 3.951\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值达 $3.551\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;其次为南部宽城县—兴隆县一带古太古代的遵化岩群(Ar_3Z)的片麻岩建造,表层土壤Ge元素含量 $1.052\sim 3.951\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $1.510\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。承德中部滦平、承德至平泉一带火山岩建造侏罗系流纹岩、熔结凝灰岩和晶屑凝灰岩,侏罗系单斜安山岩和灰色气孔-杏仁状安山岩,侏罗系

表 1 不同基岩建造土壤-风化层-基岩系统 Ge 元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Ge content of soil-regolith layer-bedrock system in different bedrock formations ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)															
分层	土壤					风化层					基岩				
岩性	Min	Max	Mean	Med.	Cv	Min	Max	Mean	Med.	Cv	Min	Max	Mean	Med.	Cv
砂岩-砂砾岩($n=35$)	1.082	1.897	1.349	1.308	0.113	0.939	1.498	1.158	1.158	0.158	0.836	1.933	1.175	1.117	0.252
白云岩($n=44$)	0.534	2.006	1.301	1.352	0.287	0.113	3.356	1.362	1.337	0.759	0.088	10.970	2.322	0.885	1.339
片麻岩-变粒岩($n=21$)	0.913	1.628	1.243	1.232	0.105	0.741	1.673	1.132	1.104	0.204	0.768	1.581	1.053	1.010	0.204
片麻岩($n=38$)	1.052	3.951	1.510	1.289	0.446	0.723	2.935	1.470	1.233	0.426	0.565	2.525	1.168	0.924	0.487
玄武岩($n=42$)	0.872	1.285	1.146	1.160	0.086	0.600	2.728	1.224	1.132	0.337	0.349	2.342	1.259	1.161	0.296
安山岩(白垩系)($n=8$)	1.166	1.300	1.231	1.223	0.044	0.734	1.284	0.942	0.934	0.185	0.750	1.423	0.938	0.869	0.243
安山岩(侏罗系)($n=18$)	1.146	1.555	1.378	1.379	0.092	0.932	1.571	1.211	1.252	0.168	0.626	1.905	1.181	1.088	0.309
流纹岩-凝灰岩($n=46$)	0.908	2.890	1.405	1.356	0.232	0.916	1.765	1.323	1.325	0.181	0.538	2.190	1.373	1.416	0.234
二长花岗岩($n=41$)	1.124	1.592	1.314	1.324	0.125	0.685	2.094	1.138	1.055	0.343	0.695	2.339	1.255	1.162	0.349
闪长岩($n=36$)	0.881	1.473	1.257	1.263	0.085	0.723	1.859	1.237	1.208	0.208	0.565	2.002	1.106	1.120	0.254
斜长岩-辉长岩($n=35$)	3.150	3.951	3.551	3.551	0.160	2.369	2.935	2.652	2.652	0.151	0.083	4.268	2.687	2.920	0.397
其他	钒钛磁铁矿尾矿库($n=48$)					风成沙($n=140$)					黄土($n=24$)				
	1.530	5.884	2.442	2.402	0.266	1.069	1.366	1.208	1.015	0.069	0.914	1.128	1.006	1.003	0.061

注:Min—最小值;Max—最大值;Mean—平均值;Med—中位数;Cv—变异系数。

陆相火山碎屑砂砾岩和砂岩建造区表层土壤 Ge 元素含量为中等水平,平均含量分别为 $1.405 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.378 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.349 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。围场、隆化至滦平一带侵入岩建造,变质岩建造和承德南部中元古代长城群和蓟县群的碳酸盐岩建造区表层土壤 Ge 元素含量相对较低;二长花岗岩、闪长岩和角闪岩-变粒岩区土壤 Ge 元素平均含量分别为 $1.314 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.257 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.243 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,白云岩区表层土壤 Ge 含量为 $0.534 \sim 2.006 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均为 $1.301 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。承德北部坝上围场一带白垩系义县组安山岩,新近系汉诺坝玄武岩区表层土壤 Ge 含量相对最低,平均分别为 1.231 和 $1.146 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。北部坝上高原广布的第四系风成沙和黄土区表层土壤 Ge 含量亦相对较低,平均分别为 $1.208 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.006 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Ge 元素主要分布于流纹岩、凝灰岩和变质程度较高的片麻岩母岩区,且流纹岩-凝灰岩和片麻岩区土壤 Ge 元素变异系数相对较大,分别为 0.446 和 0.232 ,土壤 Ge 元素含量相对波动较大。

4.2.2 不同建造岩石 Ge 元素含量特征

新鲜基岩 Ge 元素丰度大小关系表现为斜长岩与辉长岩 > 白云岩 > 流纹岩-凝灰岩 > 玄武岩 > 二长花岗岩 > 安山岩(侏罗系) > 砂岩-砂砾岩 > 片麻岩 > 闪长岩 > 片麻岩-变粒岩 > 安山岩(白垩系)。斜长岩与辉长岩 Ge 元素平均含量为 $2.687 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;白云岩 Ge 元素含量平均为 $2.322 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。流纹岩-凝灰岩、玄武岩和二长花岗岩 Ge 元素含量较为相近,平均分别为 $1.373 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.259 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.255 \text{ mg} \cdot$

kg^{-1} 。安山岩(侏罗系)、砂岩-砂砾岩和片麻岩 Ge 元素含量相近,平均值分别为 $1.181 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.175 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.168 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。闪长岩、片麻岩-变粒岩和安山岩(白垩系)Ge 含量相对最低,平均值分别为 $1.106 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.053 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.938 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

岩石 Ge 元素丰度与岩石类型和岩石矿物组成密切相关,Ge 元素主要存在于硅酸盐矿物、氧化物、羟基硫酸盐和硫化物矿物中。欧洲北部地层中新火成岩 Ge 含量关系为花岗岩 > 镁铁质岩 > 超镁铁质岩,花岗岩与花岗闪长岩 Ge 平均含量为 $1.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,辉长岩和玄武岩 Ge 平均含量为 $1.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,白云母和橄榄岩 Ge 平均含量为 $0.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。沉积岩建造中,硅质沉积岩及其变质岩 Ge 平均含量为 $1.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,碳酸盐岩 Ge 含量则低约一个数量级,平均为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而有机质含量较高的页岩 Ge 含量相对较高,为 $0.90 \sim 3.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Wiche et al, 2018)。富铝富铁矿物中 Ge 元素含量通常较高,锗铁矿 $[\text{Cu}_3(\text{Ge},\text{Fe})\text{S}_4]$ 和菱铁矿 $[(\text{Cu},\text{Fe},\text{Ge},\text{Zn},\text{As})\text{S}]$ 为 Ge 元素含量最高的矿物,但在土壤中较少以独立矿物出现。Ge 元素主要存在于硅酸盐矿物晶格中,其含量随着矿物晶体结构键合度的降低而降低,呈正硅酸盐 > 环状-链状硅酸盐矿物 > 层状硅酸盐 > 三维架状硅酸盐岩。正硅酸盐矿物 Ge 元素普遍含量较高,如石榴石和黄玉中 Ge 含量高达 $700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;但橄榄石作为重要的成岩矿物为一例外,其 Ge 含量相对其他正硅酸盐矿物低得多,平均仅为 $1.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。双链状硅酸盐角闪石 Ge 含量为 $1.20 \sim 50.0$

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 $2.90 \sim 8.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 环状硅酸盐辉石 Ge 含量 $1.10 \sim 80.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 $11.40 \sim 14.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。层状硅酸盐白云母、黑云母和绿泥石 Ge 含量为 $1.10 \sim 8.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 $2.60 \sim 3.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。架状硅酸盐如石英 Ge 含量 $0.80 \sim 8.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 平均 $1.50 \sim 3.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。硫化矿闪锌矿、方铅矿和黄铁矿等矿物中 Ge 含量亦相对较高 (Höll et al, 2007; Wiche et al, 2018)。

研究区斜长岩与辉长岩为铁矿赋矿岩体, 除闪石、辉石等暗色硅酸盐矿物含量较高外, 钒钛磁铁矿、磁黄铁矿和黄铁矿等矿物铁含量较高, 还含少量黄铜矿与磁黄铁矿镶嵌 (He et al, 2016; Li et al, 2019), 使得岩石 Ge 元素含量较高。研究区钒钛磁铁矿尾矿砂 Ge 含量平均为 $2.442 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 略低于铁矿石 (辉长岩与斜长岩), 但明显高于其他岩石。承德中部流纹岩-凝灰岩与安山岩为富铝富铁的火成岩, 砂岩、砂砾岩为陆相火山碎屑岩, Al_2O_3 及 TFe_2O_3 含量较高, 岩石 Ge 元素与欧洲北部火成岩 Ge 元素丰度较为相近。承德南部白云岩为铁锰质白云岩, 原岩主要为钙质碳酸盐岩与钙硅酸盐岩及石英岩, 夹石英燧石条带与黑色炭质页岩, 使得 Ge 元素含量较高。汉诺坝玄武岩为镁铁质岩, 主要矿物为斜长石、辉石和橄榄石 (孙厚云等, 2020b), 风化过程中 Ge 元素淋失最为明显。研究区二长花岗岩、闪长岩和角闪岩-变粒岩 Ge 元素含量相对较低。

4.3 典型中药材种植区关键带元素迁聚特征

4.3.1 黄芩中药材基地土壤元素含量特征

微量元素对黄芩生长与 Ge 元素的吸收富集, 黄芩有效成分黄酮类化合物的合成具有重要作用。土壤微量元素的含量不仅影响着药用植物的生长发育, 也是药材有效成分的构成因子 (郭兰萍等, 2014; 王升等, 2014), 如 Cu、Mn 等微量元素可促进化橘红黄酮类成分的合成 (赵曼茜等, 2010)。典型研究区金沟屯和五道岭 300 件表层土壤样品营养元素和特征微量元素含量统计见表 2。

金沟屯流纹岩-凝灰岩区土壤以中性-碱性为主, pH 范围为 $5.00 \sim 8.50$, 中位值为 7.24; 其中 42.13% 土壤样品呈碱性, 29.21% 的土壤样品呈中性, 21.91% 土壤样品呈酸性。表层土壤 Ge 元素含量范围为 $1.017 \sim 1.859 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $1.352 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土地质量地球化学等级以中等水平为主, 土壤

Ge 元素属中等水平样品占 45.51%, 属丰富-较丰富水平样品占比 28.65%。五道岭斜长片麻岩区土壤 pH 略高于金沟屯区表层土壤, pH 范围为 $4.99 \sim 8.73$, 中位值为 8.21, 土壤相对金沟屯地区偏碱性, 其中 66.67% 土壤样品属碱性, 中性占比 16.95%。由于邻近河道, 部分土壤呈强酸性, 占比 10.17%, 高于金沟屯地区。表层土壤 Ge 元素含量范围为 $0.987 \sim 2.056 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $1.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于金沟屯土壤, 与区域角闪岩-变粒岩 Ge 元素背景特征相一致。土壤 Ge 元素地球化学等级以缺乏-较缺乏为主, 属中等水平样品占 25.42%, 属丰富-较丰富水平样品占比 7.34%。典型研究区金沟屯和五道岭表层土壤 TFe_2O_3 、Mn、TK (以 K_2O 计)、Mo、Cu、V 和 Co 元素含量较为丰富, Ge、CaO 和 Zn 含量以中等水平为主, TN、TP、S 和 SOM 含量相对缺乏。除 MgO、CaO、 Na_2O 、Hg、Cu 和 Cr 元素含量五道岭地区高于金沟屯外, 其他元素含量金沟屯均高于五道岭区, 其中 P 含量相差较大, TFe_2O_3 、 Al_2O_3 、Co 和 Mo 元素含量较为相近。

4.3.2 基岩-土壤 Ge 元素质量迁移系数

岩石风化成土过程中, 当活动性较强的元素发生淋滤流失作用后会使得样品中“不活动性元素”含量相对增加, 风化剖面岩石-土壤元素的绝对含量变化不能真实反映岩石化学风化过程中元素的淋失、富集状态, 对活动向较强元素的迁聚特征存在偏差。为消除这一影响, 可选用某种“不活动元素参照系”来确定风化岩土体元素成分相对于新鲜母岩的迁移活动性, 利用质量平衡方程来计算元素的质量迁移系数 τ (MacLean, 1990; Chadwick et al, 1990), 其计算公式如下:

$$\tau_{ij} = \frac{[X_j]_w}{[X_j]_p} \times \frac{[X_i]_p}{[X_i]_w} - 1$$

式中: X_{ij} 为元素浓度, i, j 为参照元素和待计算元素, w, p 分别为土壤和未风化新鲜基岩; 若 $\tau_{ij} < 0$, 表示元素 j 相对迁移淋失; $\tau_{ij} = 0$, 表示元素 j 既不发生淋失也不产生次生富集, 为惰性元素; $\tau_{ij} > 0$, 表示元素 j 发生次生富集。 τ_{ij} 值合理性取决于参照元素的选取和参照体成土母岩的确定, 常用的参照元素有 Ti、Zr、Sc、 Al_2O_3 、Nb 等 (Babechuk et al, 2014; Oeser et al, 2018)。研究区为钒钛磁铁矿富集区, 存在 Ti 元素地球化学异常, 本次选取惰性元素 Nb 进行元

表2 典型研究区表层土壤元素地球化学含量统计

Table 2 Statistics of geochemical element content of soil samples in typical study area

元素	金沟屯(n=150)						五道岭(n=150)					
	Min	Max	Mean	Med.	Std.	Cv	Min	Max	Mean	Med.	Std.	Cv
TN/(mg·kg ⁻¹)	346.000	2917.000	852.550	804.500	367.997	0.430	98.000	2745.000	688.667	577.000	404.533	0.587
TP/(mg·kg ⁻¹)	156.100	5349.000	790.780	530.400	911.252	1.150	137.900	1619.000	492.745	453.400	211.424	0.429
S/(mg·kg ⁻¹)	76.230	460.300	158.220	151.754	49.190	0.310	61.680	413.400	147.536	131.050	64.219	0.435
B/(mg·kg ⁻¹)	6.010	49.810	37.930	37.925	9.577	0.250	4.209	45.600	31.640	35.305	10.185	0.322
Cu/(mg·kg ⁻¹)	9.320	41.250	25.010	25.326	4.590	0.180	10.940	83.840	28.600	24.615	14.265	0.499
Zn/(mg·kg ⁻¹)	54.670	256.100	77.590	69.805	25.019	0.320	27.440	209.100	62.860	59.180	19.959	0.318
Mo/(mg·kg ⁻¹)	0.392	1.177	0.691	0.689	0.113	0.163	0.268	2.936	0.688	0.606	0.371	0.539
Se/(mg·kg ⁻¹)	0.078	0.290	0.141	0.140	0.039	0.275	0.045	0.417	0.125	0.110	0.054	0.434
Ge/(mg·kg ⁻¹)	1.017	1.859	1.352	1.351	0.107	0.079	0.987	2.056	1.268	1.261	0.118	0.093
Mn/(mg·kg ⁻¹)	393.700	2075.000	718.330	681.100	197.441	0.270	313.600	1191.000	561.376	555.000	137.044	0.244
V/(mg·kg ⁻¹)	27.830	161.200	85.570	83.905	19.416	0.230	29.610	206.600	78.865	75.995	25.239	0.320
Co/(mg·kg ⁻¹)	3.950	38.563	14.477	13.405	4.839	0.334	5.264	38.420	13.690	12.525	5.368	0.392
Cd/(mg·kg ⁻¹)	0.055	0.633	0.132	0.126	0.053	0.401	0.035	0.338	0.113	0.106	0.048	0.422
Cr/(mg·kg ⁻¹)	20.735	228.360	69.025	66.121	20.502	0.297	20.526	411.620	75.012	59.719	54.731	0.730
Pb/(mg·kg ⁻¹)	15.040	42.209	24.591	24.230	3.808	0.155	8.937	319.500	22.469	20.515	25.167	1.120
Ni/(mg·kg ⁻¹)	9.841	116.900	34.965	33.575	11.587	0.331	4.476	122.200	30.878	28.250	14.818	0.480
As/(mg·kg ⁻¹)	3.176	21.411	11.319	11.705	2.865	0.253	1.808	15.894	8.955	9.733	3.003	0.335
Hg/(mg·kg ⁻¹)	0.010	0.200	0.025	0.021	0.018	0.720	0.007	1.774	0.043	0.021	0.149	3.457
pH	5.00	8.50	7.17	7.24	0.951	0.133	4.99	8.73	7.88	8.21	0.746	0.095
SOM/%	0.212	6.625	1.491	1.281	0.891	0.597	0.178	5.847	1.158	0.900	0.836	0.722
SiO ₂ /%	52.260	75.680	64.720	65.119	4.797	0.070	53.404	67.049	60.345	60.064	3.997	0.066
Al ₂ O ₃ /%	11.110	18.680	14.060	13.901	1.495	0.110	11.721	15.059	13.804	14.190	1.179	0.085
K ₂ O/%	0.720	5.490	2.540	2.487	0.510	0.200	0.832	2.636	2.244	2.343	0.318	0.142
Na ₂ O/%	1.360	3.310	2.110	2.049	0.454	0.220	1.551	3.427	2.497	2.522	0.581	0.233
CaO/%	0.580	6.100	1.950	1.473	1.144	0.590	0.993	8.729	2.993	2.279	1.681	0.562
MgO/%	0.720	2.650	1.570	1.201	0.439	0.280	1.623	127.100	13.538	2.294	37.667	2.782
TFe ₂ O ₃ /%	3.870	9.840	5.530	5.291	1.095	0.200	2.441	14.810	5.380	5.016	1.742	0.324

注:Min—最小值;Max—最大值;Mean—平均值;Med—中位数;Std—标准偏差;Cv—变异系数。

素 τ_{ij} 值的计算。

由图4(a)所示,流纹岩-凝灰岩建造岩石-土壤元素质量迁移系数 τ_{s-Nb} 平均值均大于0,总体均表现为相对Nb元素富集,且富集强度 $V > Co > Cr > Ni > B > CaO > Se > As > MgO > S > Mn > Sr > Ti > P > Mo > Cd > TFe_2O_3 > Pb > Cu > Ge > Al_2O_3 > SiO_2 > K_2O > Zn > Na_2O > 0$ 。Ge元素质量迁移系数 τ_{s-Nb} 值范围为-0.38~3.68,平均为0.75,岩石风化过程中Ge元素与 TFe_2O_3 、Pb、Cu和Zn元素,主量元素 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 和 Na_2O 质量迁移过程较为相似,但Cu元素质量迁移系数波动范围较大,与Ge元素主要存在于硫化矿物(黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿)和硅酸盐矿物晶格中有关,长石类硅酸盐岩矿物风化使得土壤中Ge元素相对富集。

斜长片麻岩建造岩石-土壤元素质量迁移系数 τ_{s-Nb} 值(图4b)明显低于流纹岩-凝灰岩建造区,As、B、Se、S、Cr、CaO、Mo和Pb元素相对Nb富集,且富

集强度依次减弱;其他元素表现为相对Nb元素淋滤亏损,亏损强度 $Cu > Zn > Na_2O > Sr > Al_2O_3 > TFe_2O_3 > MgO > SiO_2 > Co > K_2O > Ge > P > V > Ti > Cd > Mn > Ni$ 。Ge元素质量迁移系数 τ_{s-Nb} 值范围为-0.71~0.43,平均值为-0.37。Ge元素质量迁移亏损程度与主量元素 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 K_2O 和铁族元素Co、V和Ti及钒钛磁铁矿伴生P元素淋滤亏损程度较为相近,与斜长片麻岩辉石、角闪石、绿泥石和黑云母等镁铁质暗色矿物含量相对凝灰岩-流纹岩增加,且存在钒钛磁铁矿、钛铁矿、磷灰石等副矿物有关。流纹岩-凝灰岩风化过程中各元素质量迁移系数 τ_{s-Nb} 值总体均高于斜长片麻岩区,与凝灰岩、流纹岩等火山岩成岩过程中存在化学组分变化与再循环等后生作用过程,使得火山岩基质斑晶矿物成分相对不均一,凝灰和角砾结构使得火山岩风化过程中化学组分变化波动范围较大;而斜长片麻岩原

岩为岩浆岩,岩石矿物和化学组分相对较为均一,且变质岩化学风化和化学蚀变程度相对高于流纹岩和凝灰岩,使得土壤成熟度相对较高,岩石风化成土过程中元素质量迁移化学行为较为稳定,波动范围小于凝灰岩和流纹岩建造。

4.3.3 岩石风化程度对Ge元素迁聚影响

风化作用是土壤中植物所需营养元素的基本来源,影响着土壤的元素地球化学组成,岩石风化成土过程和土壤风化程度对Ge元素释放具有重要影响。通常采用元素氧化物的分子比值来表征风化壳与土壤的化学风化强度(马晓晨等,2018),本次采用化学蚀变指数CIA (Chemical Index of Alteration)和残积系数RF(Residual factor)表征关键带基岩-风化层-土壤的风化程度,其计算方法分别为(Nesbitt and Young, 1982):

$$CIA=100 \cdot \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + K_2O + Na_2O}$$

$$RF = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO^* + Na_2O + MgO}$$

式中主量氧化物单位均为摩尔,CaO*的摩尔含量指硅酸盐组分CaO的摩尔量,而不包括非硅酸盐组分(碳酸盐、磷酸盐等)(刘文等,2017)。研究区凝灰岩-流纹岩与斜长片麻岩岩石矿物以长石为主,CIA可以反映风化过程中长石转变成黏土矿物的程度,同时能反映岩石风化与气候环境联系,CIA值愈高,则岩石风化成土气候越温暖湿润。CIA值介于50~65为低化学风化程度,CIA值介于65~85为中化学风化程度,CIA值介于85~100为强化学风化

程度。残积系数RF能反映与Ge相关程度较高的Al₂O₃和TFe₂O₃的富集特征,残积系数越高,风化强度越大(毛沛妮等,2017)。

流纹岩-凝灰岩基岩CIA值范围为37.69~67.26,平均为53.94;风化层CIA值范围为20.96~67.48,平均为57.04;土壤CIA值范围为49.25~69.12,平均为60.37,岩石风化过程中CIA值逐渐增大,且变异系数和波动范围逐渐变小。斜长片麻岩-变粒岩基岩、风化层和土壤CIA值平均分别为52.35、54.36和54.24,总体均略低于流纹岩-凝灰岩。流纹岩-凝灰岩基岩、风化层和土壤RF值较为稳定,平均分别为2.05、2.05和1.97;斜长片麻岩-变粒岩基岩、风化层和土壤RF值平均分别为1.37、1.34和1.19,与斜长片麻岩风化过程中CaO、Na₂O和MgO表现为相对富集,而Al₂O₃和Fe₂O₃表现为淋滤流失有关。岩土样品Ge含量与CIA值与RF值总体均呈正相关关系,且与RF值相关程度相对较高(图5)。斜长片麻岩-变粒岩各层CIA和RF平均值均略小于流纹岩-凝灰岩,岩土样品总体处于初等化学风化阶段,成土环境与冷的或干旱-半干旱气候条件有关。金沟屯岩石、风化壳与土壤风化程度略高于五道岭区,土壤成熟度相对较高,Al₂O₃和Fe₂O₃富集程度相对高于金沟屯区,土壤Ge含量相对富集。

4.3.4 表层土壤元素相关关系

Ge元素在岩石-土壤中较少以独立矿物出现,常以类质同象形式存在于矿物晶格中,岩石风化成土过程中Ge元素与主量元素的迁聚行为存在分异,而与矿物风化过程中晶格释放的其他微量元素存在

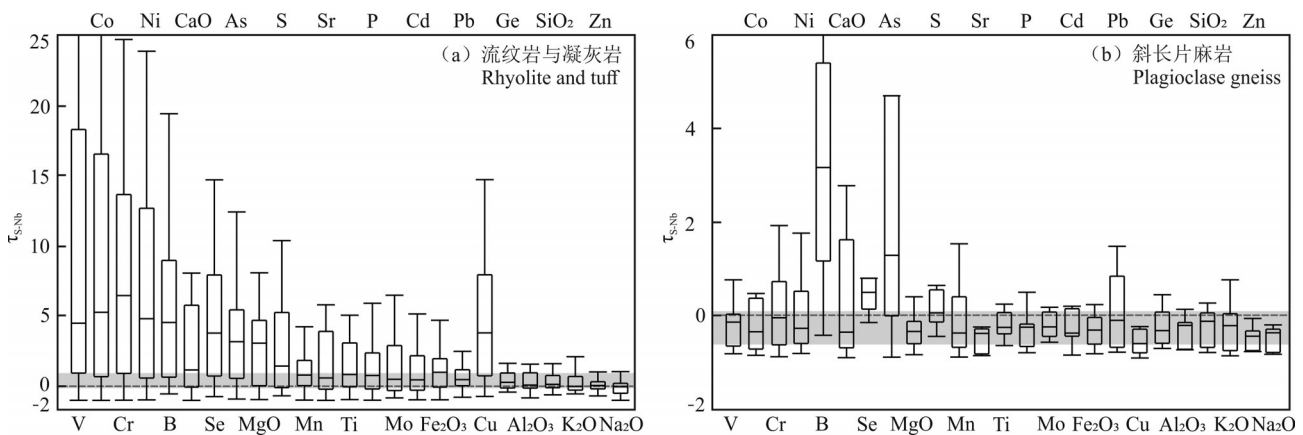


图4 不同建造区基岩-土壤元素质量迁移系数τ_{soil-Nb}箱线图
Fig.4 Statistical boxplot of mass transfer coefficient in different geological formations

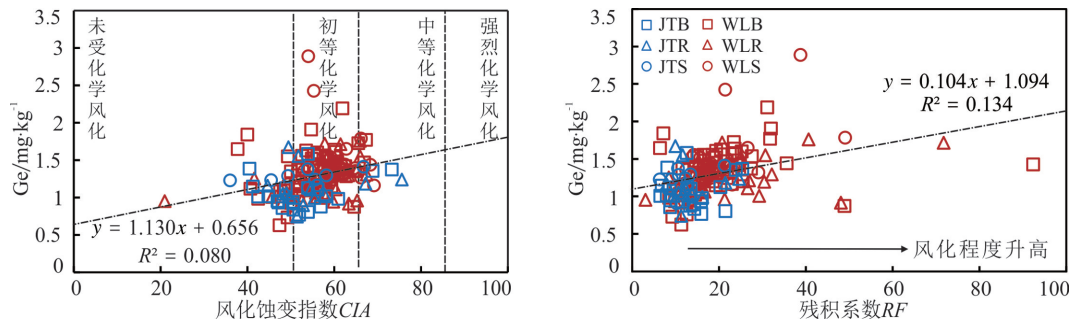


图5 岩石-风化层-土壤Ge含量与CIA和RF关系

JTB—金沟屯基岩; JTR—金沟屯风化层; JTS—金沟屯土壤; WLB—五道岭基岩; WLR—五道岭风化层; WLS—五道岭土壤

Fig.5 Relationship between Ge content and CIA and RF of bedrock-regolith-soil in the study area

JTB—Bedrock of Jingoutun; JTR—Regolith of Jingoutun; JTS—Soil of Jingoutun; WLB—Bedrock of Wudaoling; WLR—Regolith of Wudaoling; WLS—Soil of Wudaoling

在一定相关关系。通过冗余分析 (Redundancy Analysis, RDA) 进一步验证微量元素与主量元素之间的活动性关系, 从而更好地指示岩石风化过程中微量元素的迁聚特征 (孙厚云等, 2020b)。RDA 分析图 (图6) 内指示线长度表征各变量因子主成分分析 (PCA) 的特征向量大小, 变量因子指示线间夹角的余弦值表征其相关系数。

由滦河流域351件表层土壤元素分析数据进行主成分分析提取2个主成分, 主成分PC1和PC2特征值方差分别为23.23%和15.54%, 可有效解释分析变量。区域表层土壤Ge元素与铁族元素 (TFe₂O₃、V、Ti、Ni、Cr、Co和Mn) 及其钒钛磁铁矿伴生矿物P元素相关程度较高, 与Zn、Cu、Mo、Cd和Al₂O₃亦呈正相关关系。其中Ge元素含量和Zn元素相关系数最高, 为0.604; 与TFe₂O₃、Mn、V和Co含量密切相关相关系数分别为0.585、0.498、0.472和0.444; 与Ge元素赋存于钒钛磁铁矿, 磁黄铁矿和黄铁矿、黄铜矿及方铅矿等硫化物金属矿物中有关。土壤Ge元素含量与主量元素SiO₂、K₂O和Na₂O分异特征明显, 呈负相关关系, 与长石等硅酸盐矿物风化过程中Ge元素由矿物晶格中释出, 而长石非全等溶解形成次生矿物, SiO₂、K₂O和Na₂O含量相对稳定有关。

金沟屯区表层土壤元素含量主成分分析PC1和PC2特征值方差分别为25.80%和17.54%, 代表性较高。Ge元素与铁族元素, Zn、Pb、Cu和稀土元素 (REE、LRE和HRE) 相关关系显著, 其中Ge含量与TFe₂O₃、V、Co和Ni含量相关系数分别为0.582、0.492、0.462和0.598; 与Zn、Pb和Cu相关系数分别为0.562、0.543和0.485; 与LRE、HRE和REE相关系

数分别为0.347、0.487和0.374。元素相关关系与区域土壤较为一致, Ge元素与硫化矿物及钒钛磁铁矿分布密切相关。另外, Ge元素与土壤K₂O含量呈正相关关系, 与CaO含量及pH呈负相关关系, 与流纹岩-凝灰岩及其风化产物钾长石含量较高, 且斜长石风化程度相对较高有关。五道岭斜长片麻岩区土壤元素含量主成分分析PC1和PC2特征值方差分别为34.93%和27.85%, Ge与硫化物矿物Cu、Pb和Zn元素, 铁族元素TFe₂O₃、V、Ni、Cr和Co及土壤SOM相关性较高, 与CaO和土壤K₂O含量呈负相关关系, 与斜长片麻岩硅酸盐矿物以斜长石、微斜长石矿物为主有关, 钾长石含量较低。另外, Ge元素能以八面体配位形式与有机质中腐殖酸形成络合物, 或与有机质中木质素衍生物形成螯合物 (Höll et al, 2007; Etschmann et al, 2017); 土壤SOM对Ge具有一定的吸附固定作用, 土壤有机质含量升高有利于Ge元素的富集 (Negrel et al, 2016; 蒋惠俏等, 2020)。

研究区承德市属钒钛磁铁矿密集分布区, 钒钛磁铁矿矿体围岩除含钒钛磁铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿, 钛铁矿和磁铁矿外, 还含少量黄铜矿。铁族元素及伴生矿物元素丰度高地质背景特征使得土壤TFe₂O₃含量丰富, 且存在一定量Cu、Zn和Pb元素金属硫化物矿物 (图2), 对Ge元素具有吸附固定作用, 使得区内土壤Ge元素含量与土壤铁族元素及典型硫化物矿物金属元素呈正相关关系, 与Ge元素亲硫、亲石及亲有机质性特性相一致。

4.4 黄芩元素总体含量与生物富集特征

4.4.1 黄芩元素总体含量特征

药用植物中Ge元素和其他无机元素的含量影

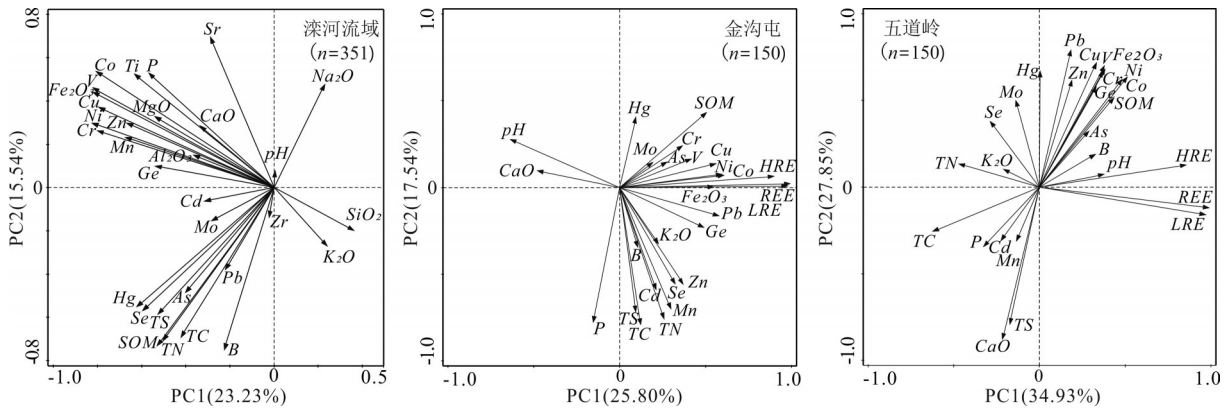


图6 滦河流域与典型研究区表层土壤元素含量RDA分析图

Fig.6 RDA ordination graph of surface soil elements in Luanhe Basin and typical study area

响着药用植物的生长发育(王升等,2014),本次研究作物样品主要测试黄芩根部的Ge、Fe、B、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Pb、Se和稀土元素,各元素含量见表3。金沟屯基地黄芩元素总体含量 $Fe > Zn > Cu > B > Ni > REE > Cr > LRE > Mo > HRE > Co > Pb > As > Cd > Ge > Se$,黄芩Ge元素含量范围为7.432~31.840 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均为18.904 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,Se元素仅有1处检出,为0.005 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。五道岭地区黄芩元素总体含量 $Fe > Zn > Cu > B > Ni > REE > Cr > LRE > HRE > Co > Mo > As > Pb > Ge > Cd > Se$,除Mo、Pb和Cd元素外,其他元素丰度顺序与金沟屯区一致。黄芩Ge元素含量范围为9.548~55.240 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均为24.007 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于金沟屯区。黄芩Se元素0.009~0.111 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均为0.066 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于金沟屯区。五道岭地区黄芩除Cu、Ge和Se元素含量高于金沟屯区外,其他元素均低于金沟屯区黄芩样品。金沟屯黄芩LRE、HRE和REE平均含量为2173.241 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、471.366 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和2644.607 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,轻重稀土比值平均为4.38;五道岭黄芩LRE、HRE和REE平均含量分别为1253.298 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、310.301 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和1563.600 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,显著低于金沟屯区,轻重稀土比值平均为4.07,黄芩根部轻重稀土分馏程度弱于金沟屯区。

根据《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T2-2019),药材中重金属限量指标为 $Pb < 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $Cd < 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $Hg < 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $As < 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $Cu < 20.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (赵曼茜等,2010)。两基地黄芩样品重金属含量均未超出标准限值。

将黄芩样品Ge元素含量与承德市内其他经济作物样品,及其他药用植物进行对比分析,各作物

Ge元素含量见表4。研究区30件黄芩样品($n=30$)Ge元素含量7.432~55.240 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均为21.456 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。相邻区域滦平县小营村板蓝根根系样品($n=3$)Ge元素含量18.800~19.600 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;滦平县红旗镇黄芪根系样品($n=4$)Ge元素含量21.400~37.000 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均达27.767 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,红旗村甘草根系($n=3$)Ge元素含量平均为25.767 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。承德中部玉米籽粒样品($n=86$),北部御道口一带马铃薯样品($n=27$)和南部宽城一带核桃种仁样品($n=9$)Ge元素含量较为相近,平均分别为2.478 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、2.007 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和2.563 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,较药用植物根部Ge元素含量相对约低一个数量级。围场御道口地区狼毒草样品($n=6$)、承德中部苹果果肉样品($n=38$)、南部宽城—兴隆板栗种仁样品($n=36$)和山楂果肉样品($n=10$)Ge元素含量相近,平均分别为6.042 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、3.361 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、5.581 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和3.934 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;板栗茎叶样品($n=10$)Ge元素含量与黄芩样品相近,平均为22.017 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,明显高于板栗种仁。

与其他根部药用植物相比,黄芩根部Ge元素含量略低于黄芪和甘草根部样品,高于板蓝根样品,可能与植物根系Ge元素吸收与Fe元素吸收的协同作用有关。滦平县红旗镇和小营村为钒钛磁铁矿集区,铁族元素含量相对较高,使得根部Ge元素富集程度相对较高。另外,黄芩样品Ge元素含量较长白山与韩国人参Ge含量237.0~250.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Kang et al.,2011)低约一个数量级,低于两类蒙药样品Ge含量42.8 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和56.7 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (张力等,2008);与重庆南川区水稻籽实样品Ge含量7.0~57.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (余飞等,2018)相近,高于富锆灵芝样

表3 典型研究区黄芩样品元素含量

Table 3 Elemental content of *Scutellaria baicalensis* Georgi samples in typical study area

分区 项目	金沟屯黄芩(<i>n</i> =15)					五道岭黄芩(<i>n</i> =15)				
	Min	Max	Mean	Std.	Cv	Min	Max	Mean	Std.	Cv
Ge/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	7.432	31.840	18.904	8.109	0.429	9.548	55.240	24.007	14.769	0.615
Fe/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	84.727	849.935	347.247	195.996	0.564	37.003	710.717	251.429	219.503	0.873
B/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	6.515	13.540	8.163	2.080	0.255	4.305	6.402	5.264	0.651	0.124
Cr/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.770	5.937	2.326	1.432	0.616	0.422	3.417	1.349	0.979	0.726
Co/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.108	0.525	0.251	0.112	0.446	0.107	0.444	0.231	0.110	0.477
Ni/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1.258	5.784	2.813	1.482	0.527	1.043	2.707	1.657	0.554	0.334
Cu/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	3.975	17.300	9.233	3.930	0.426	7.065	16.600	10.710	2.840	0.265
Zn/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	12.320	31.440	18.820	4.528	0.241	11.160	17.790	14.626	2.372	0.162
As/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.065	0.379	0.187	0.080	0.426	0.050	0.402	0.149	0.114	0.767
Mo/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.202	6.616	1.573	2.315	1.472	0.200	0.253	0.223	0.023	0.104
Cd/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.011	0.140	0.042	0.034	0.818	0.006	0.041	0.016	0.008	0.539
Pb/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.095	0.527	0.241	0.134	0.555	0.054	0.273	0.128	0.061	0.474
Se/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.005	0.005	0.005	—	—	0.009	0.111	0.066	0.026	0.397
LRE/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	483.020	7495.100	2173.241	1730.987	0.797	298.410	3764.760	1253.298	1016.652	0.811
HRE/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	224.404	853.819	471.366	208.008	0.441	137.817	829.703	310.301	200.869	0.647
REE/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	707.424	8348.919	2644.607	1898.827	0.718	447.345	4594.463	1563.600	1177.490	0.753
LR/HR	2.061	8.778	4.380	1.848	0.422	1.725	8.537	4.070	2.076	0.510

注:Min—最小值;Max—最大值;Mean—均值;Std—标准偏差;Cv—变异系数。

表4 不同作物样品Ge($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和Fe($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)含量对比

Table 4 Ge and Fe content of different crop samples

作物种类	项目	Ge	Fe	作物种类	项目	Ge	Fe	作物种类	项目	Ge
黄芩根部 <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi	Min Max Mean Cv	7.432 55.240 21.456 0.559	37.003 849.935 299.338 0.702	核桃种仁 <i>Juglans regia</i> L.	Min Max Mean Cv	1.900 3.300 2.563 0.230	26.399 47.289 36.127 0.199	苹果果肉 <i>Malus domestica</i>	Min Max Mean Cv	2.503 4.785 3.361 0.142
玉米籽粒 <i>Zea mays</i> Linn.	Min Max Mean Cv	1.200 5.800 2.478 0.333	16.789 76.759 24.678 0.415	山楂果肉 <i>Crataegus pinnatifida</i> Bunge	Min Max Mean Cv	2.046 5.991 3.934 0.343	26.754 42.296 33.935 0.167	狼毒草 <i>Stellera chamaejasme</i> Linn.	Min Max Mean Cv	5.001 6.416 6.042 0.115
马铃薯 <i>Solanum tuberosum</i> L.	Min Max Mean Cv	1.158 3.773 2.007 0.298	14.624 24.637 20.368 0.127	黄芪根部 <i>Astragalus propinquus</i> <i>Schischkin</i>	Min Max Mean Cv	21.400 37.000 27.767 0.295	482.959 739.059 590.459 0.225	水稻籽实 <i>Oryza sativa</i> L.	Min Max Mean Cv	7.000 57.000 23.000 0.475
板栗种仁 <i>Castanea mollissima</i> BL.	Min Max Mean Cv	1.600 9.250 5.581 0.363	24.099 50.319 33.495 0.208	甘草根部 <i>G.uralen</i> <i>Ms Fisch.</i>	Min Max Mean Cv	17.600 33.600 25.767 0.311	392.659 862.959 635.026 0.371	人参 <i>Panax ginseng</i>	根部 主根 须根 全样	237.0 240.0 250.0 15.191
板栗茎叶 <i>Castanea mollissima</i> BL.	Min Max Mean Cv	16.100 35.300 22.017 0.311	354.059 725.959 452.509 0.301	板蓝根 根部 <i>Isatis tinctoria</i>	Min Max Mean Cv	18.800 19.600 19.200 0.029	481.959 486.459 484.209 0.007	<i>Ganoderma Lucidum</i> Kars 蒙药 阿嘎日	菌伞 菌柄 35号 8号	13.900 12.700 42.800 56.700

注:Min—最小值;Max—最大值;Mean—均值;Cv—变异系数。

品 Ge 含量 12.700~15.191 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (宋雪洁等, 2005), 枸杞 (*Lycium barbarum* L.) 样品 Ge 含量 14.94 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和当归 (*Angelica sinensis*) 样品 Ge 含量 0.98 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (郑静等, 2013)。

4.4.2 土壤-黄芩系统元素生物富集系数

采用生物富集系数 BCF 表征元素在土壤-植物系统中的分配特征 (葛文, 2013; 余飞等, 2018; 严洪泽等, 2018), 其计算方法为:

$$BCF = \frac{[X]_{plant}}{[X]_{soil}}$$

式中, $[X]_{plant}$ 和 $[X]_{soil}$ 分表表示作物样品和土壤样品中元素 i 的含量, 按照生物富集系数的大小, 可将作物对土壤元素的摄取强度分为 4 个等级: $BCF > 1.0$ 时为强烈摄取, $0.1 < BCF \leq 1.0$ 时为中等摄取, $0.01 < BCF \leq 0.1$ 为微弱摄取, $BCF < 0.01$ 时为极弱摄取。

根据生物富集系数统计箱线图 (图 7) 显示, 金沟屯区根系土-黄芩微量元素 BCF 值 $\text{Mo} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{B} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{As} > \text{Ge} > \text{LRE} > \text{REE} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{HRE} > \text{Se}$ 。黄芩 Ge 元素 BCF 值为 0.005~0.024, 平均为 0.014, 表现为微弱摄取。根系土-黄芩系统 Mo 元素生物富集程度最高, BCF 值范围为 0.250~8.954, 波动范围较大, 平均值达 2.195, 表现为强烈摄取。Cd、Cu、Zn 和 B 元素主要表现为中等摄取。Ni 元素 BCF 值平均为 0.086; Cr 元素 BCF 平均值为 0.037, 表现为微弱-中等摄取。黄芩根部对 Co 和 As 元素表现为微弱摄取, 对 Pb、Fe、LRE、HRE 和 REE 表现为极微弱-微弱吸收。

五道岭区根系土-黄芩微量元素 BCF 值 $\text{Cu} > \text{Mo} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{B} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Ge} > \text{Co} > \text{As} > \text{Fe} > \text{LRE} > \text{REE} > \text{HRE} > \text{Pb} > \text{Se}$, 除 Ge、Co、Cu 和 Se 元素生物富集强

度高于金沟屯外, 其他元素 BCF 值排序基本与金沟屯区一致, 但富集强度低于金沟屯区。Ge 元素 BCF 值范围为 0.007~0.045, 平均为 0.020, 表现为微弱摄取。Cu、Mo、Zn、Cd 和 B 元素表现为中等摄取。Ni、Cr 和 Co 元素均表现为微弱摄取。稀土元素 (LRE、HRE 和 REE)、Fe 和 Pb 和 Se 元素表现为极微弱-微弱摄取。

植物不同部位对 Ge 的富集吸收具有显著差异, 一般表现为: 根 > 叶片 > 果皮 > 果肉 > 种子 (马励, 2015), 如图 7 所示, 以根系入药药用植物黄芩、黄芪、甘草和板蓝根 Ge 元素生物富集系数明显高于承德市内其他作物样品约一个数量级。板栗种仁 Ge 元素 BCF 平均值为 0.006, 相对较高; 苹果果肉、山楂果肉、马铃薯、核桃仁和玉米籽粒 Ge 元素生物富集系数依次降低, BCF 平均值分别为 0.0023、0.0023、0.0020、0.0019 和 0.0018, 均为极微弱摄取。前人研究表明, 韩国地区人参须根 Ge 元素生物富集系数为 1.0, 主根 Ge 元素生物富集系数为 1.20 (Kang et al., 2011), 为强烈摄取; 龙牙楸木 (*Agrostis capillaris*) 等草本植物 Ge 元素生物富集系数为 0.89 (Wiche et al., 2018), 表现为中等摄取; 重庆南川区水稻锆的平均生物吸收系数为 0.004~0.039, 为极微弱摄取 (余飞等, 2018); 承德市以根系入药植物黄芩、黄芪、甘草和板蓝根 Ge 元素生物富集强度为相对中等水平。土壤-黄芩系统元素传导继承性既受土壤元素丰度影响, 也受黄芩自身对不同无机元素的吸收特性的影响 (王升等, 2014)。

5 讨论

5.1 Ge 和 Si 分异作用的岩石风化指示意义

Ge 和 Si 属同族元素, 化学性质较为相似, 其生

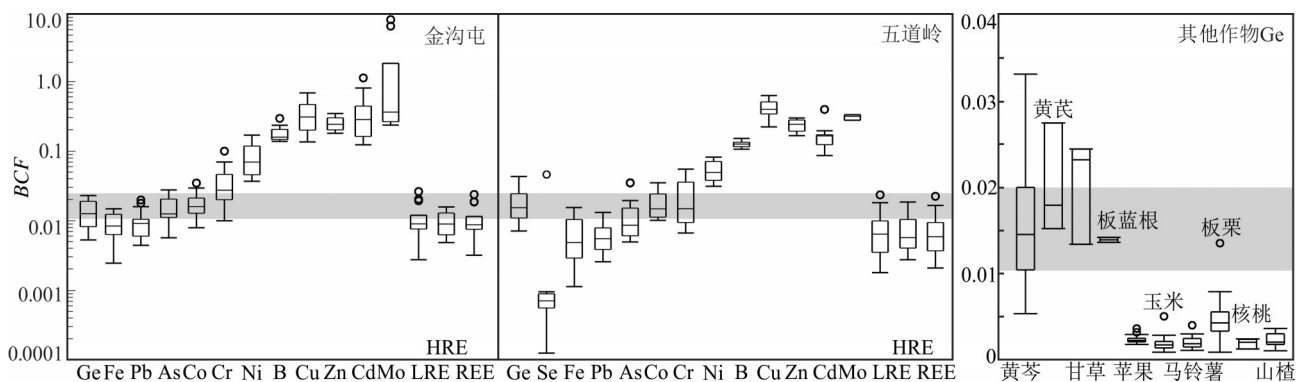


图7 根系土-作物微量元素生物富集系数

Fig.7 Statistical boxplot of bioconcentration factors in soil-crop continuum

物地球化学循环与Si密切相关;将Si/Ge比作为硅酸盐岩风化过程的示踪指数,能直接反映硅酸盐晶格破裂对Ge元素富集的影响(Scribner et al., 2006; Qi et al., 2019)。硅酸盐岩风化过程中,硅酸盐晶格破裂使得Ge释出,Si和Ge发生明显分异,Si/Ge比值逐渐减小,土壤和风化壳中元素Si/Ge比值对岩石风化和Ge元素富集具有指示意义(Lugolobi et al., 2010)。

承德全区新鲜基岩SiO₂/Ge比平均值闪长岩>片麻岩>片麻岩-变粒岩>砂岩-砂砾岩>二长花岗岩>流纹岩-凝灰岩,土壤SiO₂/Ge比平均值砂岩-砂砾岩>片麻岩-变粒岩>流纹岩-凝灰岩>闪长岩>二长花岗岩>片麻岩,侵入岩与凝灰岩-流纹岩等岩浆岩风化过程中SiO₂/Ge分异程度最大,与热液作用是锗富集的重要条件有关(温汉捷等, 2019)。风化过程中SiO₂(wt%)和Ge(mg·kg⁻¹)比值逐渐减小,片麻岩-变粒岩不同层次样品SiO₂/Ge比值均高于流纹岩-凝灰岩区,而土壤和基岩样品Ge含量流纹岩-凝灰岩区均高于片麻岩-变粒岩区,与岩石风化过程中Ge和SiO₂分异作用有关,SiO₂/Ge值愈小,岩石硅酸盐矿物晶格破裂程度愈高,Ge元素释放愈明显,土壤中Ge元素相对愈富集。如图8(a)所示,滦河流域表层土壤SiO₂与Ge含量呈一定负相关关系,土壤SiO₂/Ge比值平均为46.05。铁矿石斜长岩、辉石岩,钒钛磁铁矿尾矿砂SiO₂与Ge含量呈一定负相关关系,铁矿石和尾矿砂SiO₂/Ge比值平均分别为20.34和22.33。五道岭区斜长片麻岩典型剖面基岩、风化层和表层土壤SiO₂与Ge含量亦总体呈负相关关系,SiO₂/Ge比值平均值分别为67.66、55.07和48.30;而金沟屯流纹岩-凝灰岩典型剖面基岩、风化层和表层土壤SiO₂与Ge含量呈一定程度的正相关关系,SiO₂/Ge比值平均分别为55.31、51.71和48.42,总体低于斜长片麻岩区,可能与金沟屯火山碎屑岩风化程度相对较高,成岩过程中存在化学组分变化与再循环等后生作用对火山岩基质斑晶矿物成分影响较大,火山碎屑黏土矿物和铁氧化物羟化物含量较高,对Ge的吸附作用较强有关。

段轶仁等(2020)对广西北部湾地区不同地质建造成土母质土壤Ge地球化学特征研究显示,花岗岩、碳酸盐岩、砂-页岩及第四系沉积物分布区土壤Ge元素含量与SiO₂含量均呈显著负相关关系。岩

石风化过程中,铁和铝氧化物取代层状矿物晶体中的硅质矿物,硅酸盐岩矿物全等或非全等溶解释放出非晶质SiO₂和高岭石,表现出SiO₂的淋滤流失作用(Babechuk et al., 2014)。石英属典型的贫Ge矿物(Lugolobi et al., 2010),土壤中贫锗的石英富集会导导致微量元素Ge含量降低,SiO₂/Ge比升高(Hardy et al., 2006; Acosta et al., 2011)。长石风化产物主要次生矿物高岭石具有较低的SiO₂/Ge比,与岩石风化过程中Ge优先与高岭石矿物结合有关,富锗高岭石多沉淀分布于风化壳与基岩界面上(Lugolobi et al., 2010)。金沟屯区凝灰岩-流纹岩长石含量相对较高,以钾长石为主,且原岩石英含量相对较高;五道岭区斜长片麻岩长石矿物则以斜长石为主,石英含量低于凝灰岩-流纹岩。金沟屯岩石、风化壳与土壤化学风化指数CIA平均值略高于五道岭区,土壤成熟度相对较高,长石非全等溶解高岭土化程度略高于五道岭区。金沟屯流纹岩-凝灰岩各层SiO₂/Ge比值总体低于斜长片麻岩区,与化学风化指数指示的岩土风化程度相一致,金沟屯流纹岩-凝灰岩区硅酸盐矿物和碎屑胶结物非全等溶解高岭土化程度造成的Ge元素富集影响强度高于贫Ge石英释放残积的影响,故此金沟屯区土壤SiO₂和Ge含量均较高,但SiO₂/Ge比值相对较低。

5.2 土壤-植物系统Fe与Ge元素吸收协同作用

黏土矿物对锗的吸附是风化过程中Ge/Si分馏的主要原因(Scribner et al., 2006),而富铁土壤Ge元素含量相对富集。一方面某些铁矿物中Ge元素含量较高,如锗铁矿[Cu₃(Ge, Fe)S₄]和菱铁矿[(Cu, Fe, Ge, Zn, As)S]为Ge元素含量最高的矿物(Wiche et al., 2018)。另一方面,Ge能以四价形式通过和金属元素的结合以类质同象形式存在于某些Fe羟化物或氧化物晶体中,如赤铁矿(Fe₂O₃)、褐铁矿(FeOOH·nH₂O)和针铁矿(FeOOH)(Bernstein et al., 1985)。Ge在铁氧化物晶体八面体结构中可以替代Fe,铁矿物晶体结构中Fe和Ge与O具有相似的八面体键长,晶体电荷平衡通过Ge⁴⁺、Fe²⁺、Fe³⁺和H⁺的耦合置换得以维持(Bernstein et al., 1987)。与此同时,Ge能吸附到Fe羟化物或氧化物表面形成螯合物,室内矿物风化实验表明,在pH一定条件下,Ge优先吸附到Fe羟化物或氧化物表面,其吸附能力是Si的7倍(Anders et al., 2003)。

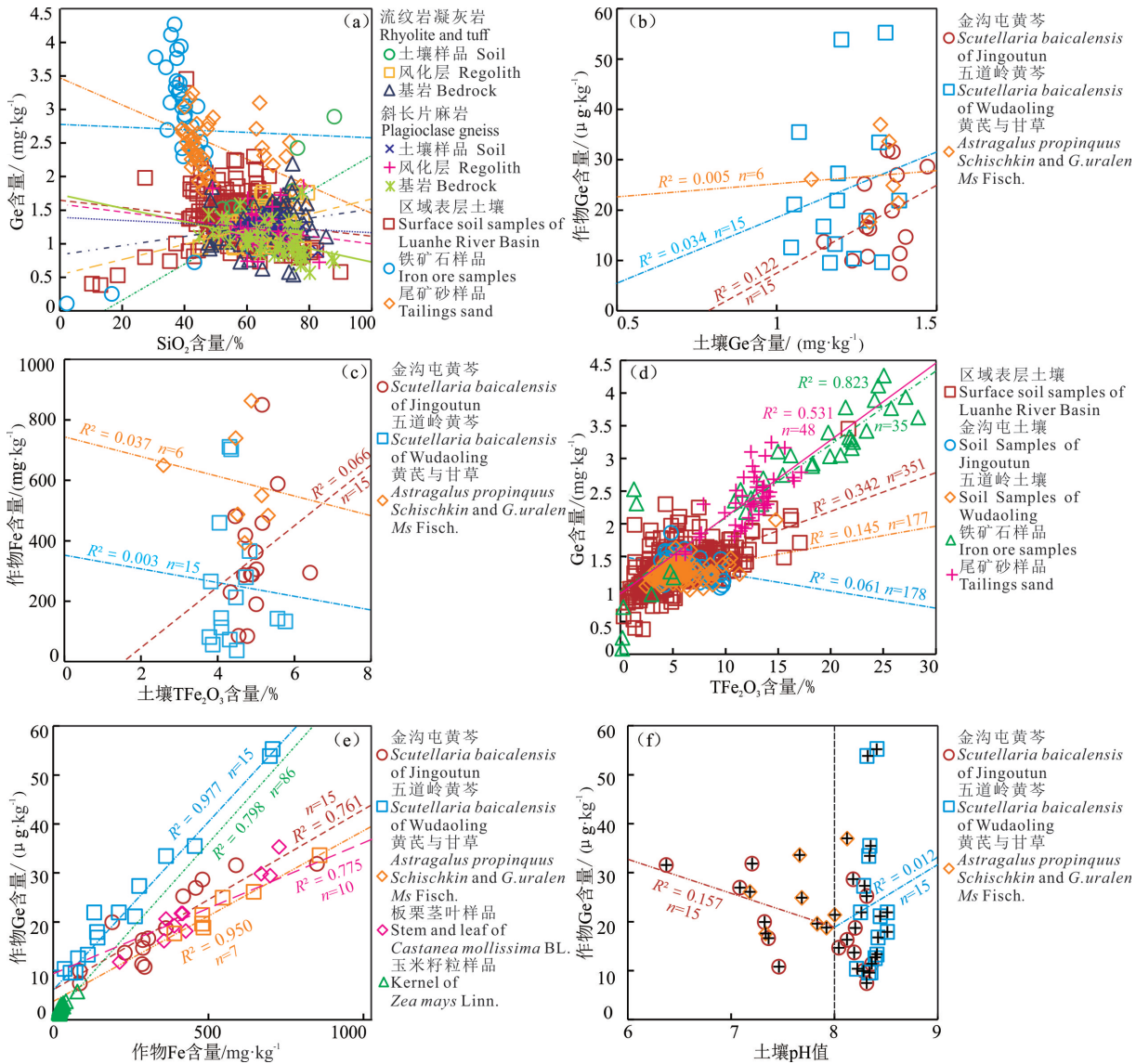


图8 基岩-风化物-根系土-作物 SiO₂、Fe 和 Ge 元素含量相关关系图

Fig.8 SiO₂, Fe and Ge content relationship of trace elements in bedrock-regolith-soil-plant continuum

如图8(d)所示,钒钛磁铁矿铁矿石样品中Ge含量与TFe₂O₃含量呈极显著的正相关关系,相关系数达0.823;TFe₂O₃相对降低的尾矿砂样平均Ge含量与TFe₂O₃含量仍呈较显著的正相关关系,相关系数为0.531。滦河流域表层土壤Ge含量与TFe₂O₃含量呈较显著的正相关关系,二者相关系数(R²)为0.342,区域土壤Ge含量总体随TFe₂O₃含量升高而升高。五道岭区土壤Ge与TFe₂O₃含量呈正相关关系,相关系数为0.145,而金沟屯土壤Ge含量与TFe₂O₃含量相关关系不明显,可能与金沟屯土壤pH相对较低有关。

在土壤-黄芩系统中,黄芩根部Ge元素含量总体随土壤Ge含量的升高而升高(图8b),黄芩根部Ge含量表现出对土壤Ge元素的物质继承性,其Ge元素含量与土壤Ge元素含量呈正相关关系,金沟屯和五道岭土壤-黄芩系统Ge元素相关系数分别为0.122和0.034。另外,黄芪和甘草等以根部入药药材土壤-作物系统Ge元素亦呈正相关关系。金沟屯土壤-黄芩作物系统中Fe元素呈正相关关系,而五道岭土壤-黄芩系统,红旗一小营土壤-黄芪与甘草系统Fe元素呈一定程度负相关关系(图8c),与土壤pH差异造成的Fe氧化物形态差异有关。金沟屯

根系土 pH 范围为 6.37~8.36, 中位值为 8.12; 金沟屯根系土 pH 范围为 8.22~8.52, 中位值为 8.36; 碱性环境下, Fe 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、氧化锰结合态形式存在, 生物有效性降低。另一方面, 作物中 Ge 与 Fe 含量呈明显的正相关关系, Ge 元素含量较高的作物样品总体亦具有较高的 Ge 含量(表 4)。五道岭黄芩、红旗一小营甘草与黄芪根部样品中 Fe 和 Ge 含量呈显著的正相关关系, 相关系数分别达到 0.977 和 0.950。金沟屯黄芩、承德中部玉米籽粒, 承德南部板栗茎叶样品 Ge 和 Fe 含量亦呈明显的正相关关系, 相关系数分别为 0.761、0.798 和 0.77(图 8e), 药用作物根系对土壤 Ge 和 Fe 元素的吸收摄取表现出明显的协同作用。Ge 元素可以防治人体贫血, 有益于造血系统的功能发挥, 促进植物生长(Wiche et al., 2018), 可能与 Ge 与 Fe 元素的协同作用有关。

金沟屯黄芩样品 Ge 含量与根系土 pH 呈负相关关系, 五道岭土壤 Fe 含量与黄芩根部 Fe 含量呈负相关关系(图 8f), 可能与土壤 pH 差异造成的土壤 Ge 和 Fe 元素形态及生物有效性有关。Ge 在土壤中主要以残渣态、酸可提取态和有机结合态形式存在。在没有有机配体的情况下, 土壤中 Ge 主要以单锗酸($\text{Ge}(\text{OH})_4$)形式存在, 但由于 Ge 元素具有与有机配体形成稳定络合物的高亲和力, 易与铁锰羟基氧化物的表面络合共沉淀, 影响 Ge 与 Fe 元素在土壤溶液中的迁移, 降低植物吸收的生物有效性。水溶态 Ge 包括水溶性的 GeO_3^{2-} 、 HGeO_3^- 、 H_2GeO_3 和低分子量的有机锗, Ge 在碱性溶液中不出现阳离子, 主要以形式 GeO_3^{2-} 存在, 在 $\text{pH} < 7.0$ 时, 除了以 HGeO_3^- 、 H_2GeO_3 和聚合 $\text{H}_2\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 形式存在外, 还可能出现 Ge^{4+} 、 GeO^{2+} 或 $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ 阳离子形态(魏显有等, 2000)。由于 H_2GeO_3 容易形成胶体或聚合物, 其电荷平衡仅取决于 pH 值, 使得 pH 较高的土壤水溶态 Ge 含量相对亦较高。如图 8(f) 所示, $\text{pH} < 8.0$ 时, 作物 Ge 含量与 pH 呈负相关关系, 而 $\text{pH} > 8.0$ 时, 作物 Ge 含量与 pH 呈正相关关系, 与 $\text{pH} > 8.0$ 条件下, Ge 元素水溶态含量高, 生物有效性高有关, 故此五道岭区黄芩 Ge 生物富集强度高于金沟屯区黄芩样品。

在金沟屯区土壤氧化层中土壤磷灰石($\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$)含量相对较高, FePO_4 易与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀, 使得 Ge 与 Fe-羟化物或氧化物, 使得 Ge 含量与 CaO 和 P 含量呈一定程度负相关关系(图

6)。当土壤 pH 为 5~7 时, 土壤溶液中水合氧化铁、铝胶体表面带正电荷较少, 负电荷较多, 对 HGeO_3^- 的吸附较弱。当 $\text{pH} > 7.0$ 时, $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生共沉淀, 碱性土壤条件下, Ge 元素更易被植物吸收利用。黄芩根部对 Fe、Pb 和 As 元素的吸收摄取与稀土元素、Ge 元素吸收较为相似, 具有协同效应, 如 Wiche et al. (2016) 研究表明, 在弱酸性土壤上, 植物对稀土元素的吸收与 Fe、P 的吸收呈极显著正相关关系, 稀土元素、Fe 和 P 元素显著提高了紫锥菊和松果菊对 Ge 元素的吸收。研究区黄芩元素含量主成分分析提取的 2 个主成分 PC1 和 PC2 特征值方差分别 51.05% 和 17.70%(图 9), 黄芩样品中 Ge 除和 Fe 元素具有明显的协同作用外, 与 As 和 Pb 元素, 稀土元素(LRE、HRE 和 REE)亦存在显著的正相关关系, 而土壤低含量的 Pb 和 As 对植物根部元素 Fe 和 Ge 吸收具有促进作用, 且作物根部对 REE 的吸收与 Fe 和 P 的含量呈显著正相关关系(Wiche et al., 2016, 2017)。

5.3 锗元素生态地球化学特征与黄芩生长关系讨论

中药资源是国家重要的战略性资源, 挖掘利用好中医药资源, 对实现中医药科学化和标准化具有重要现实和长远意义(Zhang et al., 2009; Wang et al., 2019)。燕山北部承德道地药材以黄芩最为出名, 具有“热河黄芩爷”之称, 其年均收购量约占全国的 40%, 占全国出口的 50%。承德市黄芩生长与土地生态地球化学特征关系密切, 其对 Ge 元素的吸收富集与区域 Fe 元素地球化学特征先关关系尤为明显。

不同地质建造和表层土壤 Ge 元素含量分布与 TFe_2O_3 含量高值区分布显著相关, 钒钛磁铁矿周边铁矿石及围岩斜长岩与辉长岩新鲜基岩及土壤 Ge 元素含量相对均较高, Ge 含量与 TFe_2O_3 含量相关系数达 0.823。区域表层土壤中 Ge 含量与铁族元素(TFe_2O_3 、V、Ti、Ni、Cr、Co 和 Mn)及其钒钛磁铁矿伴生矿物 P 元素亦呈较显著的正相关关系。铁族元素及伴生矿物元素丰度高地质背景特征使得土壤 TFe_2O_3 含量丰富, 且存在一定量 Cu、Zn 和 Pb 硫化物矿物, 对 Ge 元素具有吸附固定作用; 承德市铁矿分布密集, 土壤铁族元素含量丰富, 为黄芩生长 Ge 元素吸收提供了丰富的物质来源。

岩石风化过程中 Ge 元素总体为相对富集, 岩石-风化层-土壤系统 Ge 元素传导具有较好的继承

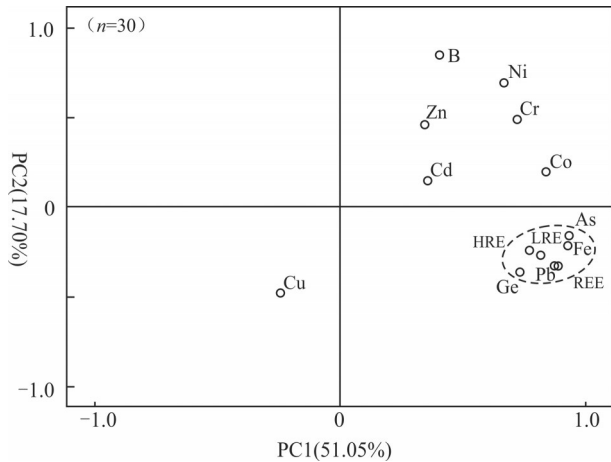


图9 黄芩根部切片元素主成分因子载荷
Fig.9 Factor loading analysis of element content in *Scutellaria baicalensis*

性。岩石矿物和化学组分相对较均一,风化程度和土壤成熟度较高的土壤 Ge 元素富集程度相对较高。金沟屯区关键带岩石-风化壳-土壤风化程度均高于五道岭区,土壤成熟度相对较高,Al₂O₃和 Fe₂O₃富集程度相对高于金沟屯区,风化程度相对较高与土壤 Fe₂O₃吸附作用使得金沟屯土壤 Ge 含量相对富集程度较高。岩石风化过程中 Ge 元素与铁族元素 TFe₂O₃、V、Ti、Co 和 P,亲硫元素 Pb、Cu 和 Zn,主量元素 Al₂O₃、SiO₂、K₂O 和 Na₂O 质量迁移系数 τ_{s-Nb} 值相近,风化过程中质量迁移过程较为相似。Ge 元素主要于硅酸盐岩风化过程中晶格破裂和金属硫化物矿物中释出,风化土壤与新鲜基岩 Si 和 Ge 发生明显分异,风化过程中 Na₂O、K₂O 和稀土元素为淋滤流失强活动性组分,土壤 Ge 元素含量与主量元素 SiO₂、K₂O 和 Na₂O 呈负相关关系。五道岭斜长片麻岩岩石风化过程中的 Ge 富集强度高于金沟屯火山碎屑岩区。岩石风化过程中 Co、Cr、Ti、TFe₂O₃ 和 V 元素相对富集,对硅酸盐矿物释放的 Ge 元素起到了吸附作用。

承德市以根系入药植物黄芩、黄芪、甘草和板蓝根 Ge 元素生物富集强度为相对其他药材人参、灵芝等为中等水平。典型研究区金沟屯和五道岭黄芩 Ge 元素相对根系土表现为微弱摄取。土壤铁族元素含量和土壤 pH 等因素对黄芩根部 Ge 元素富集影响相对较为明显。黄芩根部对土壤 Fe 与 Ge 的吸收表现出明显的协同作用,作物样品中 Ge 与 Fe 含量呈明显

的正相关关系。基岩建造中 Ge 元素含量与 TFe₂O₃ 含量显著正相关,土壤中含铁矿物对 Ge 元素具吸附作用,黄芩根部对 Ge 和 Fe 吸收协同效应明显,Fe 和 Ge 元素在关键带岩石-土壤-植物系统中的传导迁移聚集具有显著的继承性。与此同时,研究区土壤 Cu、Ni 和 Co 含量丰富,对黄芩根中主要的生物活性化合物的合成具有重要作用。黄芩苷分子结构中含有羟基或羰基等基团而与金属离子有较强的螯合作用,黄芩苷-铜 (baicalin-copper, BC-Cu),黄芩苷-钴 (baicalin-cobalt, BC-Co),黄芩苷-镍 (baicalin-nickel, BC-Ni) 呈现量-效关系,具有清除自由基、抗氧化、抑菌等作用,是黄芩有效成分的主要构成部分 (郭明等,2014; Wang et al., 2018)。

与此同时,王升(2014)和郭兰萍(2014)对全国不同产区 92 组根系土-黄芩样品无机元素研究表明:Cr、Mg 和 Sr 对黄芩中无机元素积累影响较大;黄芩对 Sr 和 P 富集作用显著,黄芩中 Sr 含量显著高于黄芩根际土壤,富集系数达到 3.52;黄芩对 P 富集系数亦达到 1.27;黄芩中 Fe、Cr、Cu、K、Mn、P、Sr 和 Zn 与土壤中其他无机元素显著相关,Fe、Zn、Mg、Mn 和 Sr 的吸收分别与多种无机元素的与多种无机元素有协同作用(曹鲜艳等,2012)。五道岭典型研究区 CaO 和 MgO 含量显著高于金沟屯区,对五道岭黄芩 Ge 吸收可能存在促进作用。承德地区基岩建造和土壤 Sr 元素含量丰富,为天然富锶矿泉水产业基地(孙厚云等,2020a),与此同时,P 元素为钒钛磁铁矿伴生矿物,承德区内土壤 P 含量与 TFe₂O₃ 含量相关关系显著,黄芩根部对 Fe、Mg 和 Sr 元素吸收具有协同效应,承德市土壤丰富的 Fe、P 和 Sr 元素含量为优质黄芩生长提供了有利条件。与此同时,土壤 pH 影响着 Ge 元素形态特征,土壤 CaO 和 MgO 含量制约着土壤 pH;pH 较高的土壤水溶态 Ge 含量相对较高,生物有效性高,故土壤 pH 相对较高的五道岭黄芩 Ge 元素富集程度相对较高。

黄芩生长除与土壤元素生态地球化学特征有关外,与土壤质地及气候环境因子亦有密切关系。相对较高的年平均温度,降水季节性和较低的等温线产地黄芩根部黄芩苷含量相对较高,沙质壤土等透气性良好、pH 为中性-微酸性土壤较适宜于黄芩种植。承德市位于内蒙古高原南部,由北向南地貌从坝上高原、燕山山脉中低山、燕山南麓丘陵逐步

过渡为华北平原区,在大兴安岭余脉向西南连接燕山山脉北部黄芩分布一带具有相对较高的年平均温度,较低的等温线;区内降雨季节性明显,集中于6—8月;山区成土母质类型包括冲积物、洪积物、风沙沉积物等,土壤质地以沙壤质为主,透气性良好,适宜于黄芩生长。综上所述,承德土壤Fe元素含量较高,pH呈微碱性的沙壤质土壤为黄芩的适生区和道地产区。

6 结 论

(1)滦河流域表层土壤Ge元素平均含量为 $1.336 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,43.54%土壤样品Ge元素属丰富—较丰富水平。金沟屯流纹岩—凝灰岩区表层土壤Ge平均含量为 $1.352 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,属中等水平样品占45.51%,属丰富—较丰富水平样品占比28.65%。五道岭斜长片麻岩区表层土壤Ge元素平均含量为 $1.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,属丰富—较丰富水平样品占7.34%。

(2)Ge元素含量总体随土壤和风化壳风化程度升高而增大;金沟屯区流纹岩—凝灰岩关键带基岩—风化层—土壤化学蚀变指数和残积系数平均值高于五道岭区斜长片麻岩—变粒岩,均处于初等化学风化阶段;金沟屯区土壤风化程度高于五道岭区,土壤成熟度相对较高,Ge元素富集程度相对较高。

(3)不同地质建造和表层土壤Ge元素含量与 TFe_2O_3 含量显著相关,土壤含铁矿物对Ge元素具有吸附作用。岩石风化过程中Ge元素与铁族元素 TFe_2O_3 、V、Ti、Co和P,亲硫元素Pb、Cu和Zn,主量元素 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 和 Na_2O 质量迁移系数值相近,风化土壤与新鲜基岩Si和Ge发生明显分异,Ge元素主要由硅酸盐矿物风化过程中晶格破裂和金属硫化物矿物风化过程中释出。

(4)金沟屯和五道岭黄芩Ge元素BCF平均值分别为0.014和0.020,黄芩根部对土壤Fe与Ge的吸收表现出明显的协同效应,土壤pH影响着Ge元素形态特征和生物有效性,承德市土壤丰富的Fe、P和Sr元素含量为优质黄芩生长提供了有利条件,Fe元素含量较高,pH微碱性的沙壤质土壤为黄芩的适生区。

Reference

Acosta J A, Martínez- Martínez S, 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 Alison M, Sletten Ronald S, Derry Louis A, Hallet Bernard. 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*, 108 :F1.
- Babechuk Michael G, Widdowson Mike, Kamber Balz S. 2014. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India [J]. *Chemical Geology*, 363:56–75.
- Bernstein Lawrence R, AWaychunas Glenn.1987. Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah, and some new data on germanium in aqueous solution and in stottite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3) :623–630.
- Bernstein Lawrence R. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy [J].*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (11):2409–2422.
- Brantley Susan L, Goldhaber Martin B, Ragnarsdottir K Vala. 2007. Crossing disciplines and scales to understand the Critical Zone[J]. *Elements*, 3(5):307–314.
- Cao Xianyan, Xu Fuli, Wang Weiling, Wang Jing, Huang Shuhua, Zhang Xiaohu. 2012. Responses of *Scutellaria baicalensis* Georgi yield and root baicalin content to the fertilization rates of nitrogen, phosphorus, and potassium[J].*Chinese Journal of Applied Ecology*, 23(8):2171–2177(in Chinese with English abstract).
- Chadwick O A, Brimhall G H, Hendricks D M. 1990. From a black to a gray box— A mass balance interpretation of pedogenesis [J]. *Geomorphology*,3(3/4):369–390.
- Duan Yiren, Yang Zhongfang, Yang Qiong, Zheng Guodong, Zhuo Xiaoxiong, Chen Biao. 2020. The distribution, influencing factors and ecological environment evaluation of soil germanium in Beibu Gulf of Guangxi Zhuang Autonomous Region[J]. *Geology in China*, 47(6):1826–1837(in Chinese with English abstract).
- Etschmann Barbara, Liu Weihua, Li Kan, Dai Shifeng, Reith Frank, Falconer Daonna, Kerr Gemma, Paterson David, Howard Daryl, Kappen Peter, Wykes Jeremy, Brugger Joël. 2017. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits[J]. *Chemical Geology*, 5(463): 29–49.
- Ge Wen. 2013. Geochemical Environment of Soil and Suitability Evaluation on High-quality Appleproduction in Yantai Area, Shandong Province[D]. Wuhan: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Guo Lanping, Wang Sheng, Zhang Ji, Yang Guang, Zhao Manxi, Ma Weifeng, Zhang Xiaobo, Li Xuan, Han Bangxing, Chen Naifu, Huang Luqi. 2014. Effects of ecological factors on secondary metabolites and inorganic elements of *Scutellaria baicalensis* and analysis of geoherbism [J]. *Science China: Life Science*, 44(1): 66–74(in Chinese with English abstract).

- Guo Ming, Wu Zhouling, Wang Chungu, Gao Xiaoyan. 2014. Synthesis and anti-tumor activity of baicalin-metal complex[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 49(3): 337-345(in Chinese with English abstract).
- Hardy Michel, Cornu Sophie. 2006. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation[J]. *Geoderma*, 3(133): 295-308.
- He Hailong, Yu Songyue, Song Xieyan, Du Zhisong, Dai Zhihui, Zhou Ting, Xie Wei. 2016. Origin of nelsonite and Fe-Ti oxides ore of the Damiao anorthosite complex, NE China: Evidence from trace element geochemistry of apatite, plagioclase, magnetite and ilmenite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 79: 367-381.
- Hewawasam Tilak, Blanckenburg Friedhelm von, Bouchez Julien. 2013. Slow advance of the weathering front during deep, supply-limited saprolite formation in the tropical Highlands of Sri Lanka [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 202-230.
- Höll R, Kling M, Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium-A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 3(30): 145-180.
- Hu Ruizhong, Qi Huawen, Zhou Meifu, Su Wenchao, Bi Xianwu, Peng Jiantang, Zhong Hong. 2009. 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*, 36(1/3): 221-234.
- Kang Jeyong, Park Chansoo, Ko Sungryong, In Kyo, Lee D Dongyun, Park Cholsoo, Yang Deokchun. 2011. Characteristics of absorption and accumulation of inorganic germanium in *Panax ginseng*[J]. *Journal of Ginseng Research*, 35:12-20.
- Kurtz Andrew C, Derry Louis A, Chadwick Liver A. 2002. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1525-1537.
- Li Lixing, Li Houming, Zi Jianwei, Rasmussen Birger, Sheppard Stephen, Simon A. Wilde, Meng Jie. 2019. Role of fluids in Fe-Ti-P mineralization of the Proterozoic Damiao anorthosite complex, China: Insights from baddeleyite-zircon relationships in ore and altered anorthosite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115: 103186.
- Li Zhengji. 1996. Large scale system of rock-soil-plant [J]. *Geological Review*, 42(4):369-372(in Chinese with English abstract).
- Liu Daorong. 2020. Geochemical characteristics and influencing factors of germanium in surface soil of Changshan County, Zhejiang Province[J]. *Geoscience*, 34(1): 97-103 (in Chinese with English abstract).
- Liu Wen, Wu Chunming, Lü Xinbiao, Yang Enlin, Wang Xiangdong, Wang Yifan, Wu Jianliang. 2016. Geochemical characteristics and geological significance of Early Cambrian argillaceous rocks in Kuruk Tag, Xinjiang[J]. *Geology in China*, 43(6): 1999-2010(in Chinese with English abstract).
- Liu Yan, Hou Longyu, Hao 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 Festo, Kurtz Andrew C, Derry Louis A. 2010. Germanium-silicon fractionation in a tropical, granitic weathering environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(74): 1294-1308.
- Ma Li. 2015. Effects of Germanium Application on the Accumulation of Germanium and Growth and Antioxidant Enzyme Activity in Apple[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University (in Chinese with English abstract).
- Ma Xiaochen, Wang Jiasheng, Chen Can, Wang Zhou. 2018. Major element compositions and paleoclimatic implications of paleo-regolith on top Jingeryu Formation in Fangshan, North China[J]. *Earth Science*, 43(11): 3853-3872(in Chinese with English abstract).
- MacLean W H. 1990. Mass change calculations in altered rock series[J]. *Mineralium Deposita*, 25: 44-49.
- Mao Peini, Pang Jiangli, Huang Chunchang, Zha Xiaochun, Zhou Yali, Guo Yongqiang, Hu Hui, Liu Tao. 2017. Chemical weathering characteristics and regional comparative study of the loess deposits in the upper Hanjiang River[J]. *Acta Geographica Sinica*, 72(2):279-291(in Chinese with English abstract).
- Negrel Philippe, Ladenberger Anan, Reimann Clemens, Birke Manfred, Sadeghi Martiya. 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.
- Nesbitt H. Wayne, Young Grant M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 299: 715-717.
- Oeser R A, Stroncik N, Moskwa L M, et al. 2018. Chemistry and microbiology of the Critical Zone along a steep climate and vegetation gradient in the Chilean Coastal Cordillera[J]. *Catena*, 170: 183-203.
- Qi Huawen, Hu Ruizhong, Jiang Ke, Zhou Ting, Liu Yuefu, Xiong Yanwen. 2019. Germanium isotopes and Ge/Si fractionation under extreme tropical weathering of basalts from the Hainan Island, South China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 253: 249-266.
- Scribner Allison M, Kurtz Andrew C, Chadwick Oliver A. 2006. Germanium sequestration by soil: Targeting the roles of secondary clays and Fe-oxyhydroxides[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 243: 760-770.
- Song Xuejie, Zhang Feng, Duan Taicheng, Guo Pengran, Chen Hangting. 2005. Determination of trace germanium in ganoderma by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 33(9):1307-1310 (in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Gan Fengwei, Wang Heng, Jia Fengchao, He Zexin, Li Duojie, Li Jia, Zhang Jing. 2020a. Genetic type and formation mechanism of strontium-rich groundwater in the upper

- and middle reaches of Luanhe River basin [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 41(1):65–79(in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Sun Xiaoming. 2020b. Formation mechanism and geological construction constraints of metasilicate mineral water in Yudaokou Hannuoba basalt area [J]. *Earth Science*. doi: 10.3799/dqkx.2020.011 (in Chinese with English abstract).
- Sun Houyun, Wei Xiaofeng, Gan Fengwei, Wang Heng, He Zexin, Jia Fengchao, Zhang Jing. 2019. Determination of heavy metal geochemical baseline values and its accumulation in soils of the Luanhe River Basin, Chengde [J]. *Environment Science*, 40(8): 3753–3763 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jinjing, Qi Fanghua, Wan Zhixue, Zhang Zhikun, Pan Ni, Huai Lei, Qu Shuyu, Zhao Lin. 2019. A review of traditional Chinese medicine for treatment of glioblastoma[J]. *BioScience Trends*, 13(6) :476–487.
- Wang Sheng, Zhao Manxi, Guo Lanping, Yang Gung, Zhang Xiaobo, Chen Meilan, Lin Shufang, Huang Luqi. 2014. The contents of inorganic elements of *Scutellaria baicalensis* from different origins and its relationship with inorganic elements in relevant rhizosphere soil[J].*Acta Ecologica Sinica*, 34(16):4734–4745(in Chinese with English abstract).
- Wang Xueqiu, Zhou Jian, Xu Shanfa, Chi Qinghua, Nie Lanshi, Zhang Bimin, Yao Wensheng, Wang Wei, Liu Hanliang, Liu Dongsheng, Han Zhixuan, Liu Qingqing. 2016. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. *Geology in China*, 43(5): 1469–1480(in Chinese with English abstract).
- Wang Yanxin. 2020. Innovative Development of Medical Geology: A one health perspective[J]. *Earth Science*, 45(4): 1093–1102(in Chinese with English abstract).
- Wang Zilong, Wang Shuang, Kuang Yi, Hu Zhimin, Qiao Xue, Ye Min. 2018. A comprehensive review on phytochemistry, pharmacology, and flavonoid biosynthesis of *Scutellaria baicalensis*[J]. *Pharmaceutical Biology*, 56(1) :465–484.
- Wei Xianyou, Liu Yunhui, Wang Xiumin, Tan Jianxin. 2000. Study on form extraction of germanium in soil and its form distribution[J]. *Environment Chemistry*, 19(3):250–255.
- Wen Hanjie, Zhou Zhenbing, Zhu Chuanwei, Luo Chongguang, Wang Daozhao, Du Shengjiang, Li Xiaofeng, Chen Maohong, Li Hongyi. 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11) : 3271–3291.
- Wiche Oliver, Heilmeier Hermann. 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 Oliver, Székely Balázs, Moschner Christin, Heilmeier Hermann.2018.Germanium in the soil-plant system—a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 31938–31956.
- Wiche Oliver, Zertani Viola, Hentschel Werner, Achtziger Roland, Midula Pavol. 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.
- Xu Ning, Meng Fanyun, Zhou Guofu, Li Yunfeng, Lu Heng. 2020. Assessing the suitable cultivation areas for *Scutellaria baicalensis* in China using the Maxent model and multiple linear regression[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 90 : 104052
- 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).
- Yu Fei, Jia Zhongmin, Li Wubin, Bao Liran, Wang Jiabing. 2018. Translocation and accumulation of germanium in paddy soil- rice plant system[J]. *Ecology and Environmental Monitoring of Three Gorges*, 3(1):66–74(in Chinese with English abstract).
- Zeng Yanyan, Zhou Jinlong, Zheng Yong, Wang Songao, Fan Wei.2017.Geochemical features of germanium-rich soils and its Causes in Oasis Region of RuoqiaIlg County, Xinjiang[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 48(5) :1082– 1086 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Li, Bao Yuming, Xiong Decheng, Gao Wa.2008.Determination of germanium in 2 Mongolian drugs by differential pulse polarography and their differences in infrared spectra[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis)*, 44 (2): 173–174, 182 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Meng, Chen Shilin, Seto Saiwang, Kwan Yiuwa, Chan Shunwan.2009.Correlation of antioxidative properties and vaso-relaxation effects of major active constituents of traditional Chinese medicines[J]. *Pharmaceutical Biology*, 47(4): 366–371.
- Zhao Manxi, Lü Jinrong, Guo Lanping, Ge Xiaoguang, Song Liangke.2010.Effects of inorganic elements of soil on contents of inorganic elements and baicalin in *scutellaria*[J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 16(9):103–106(in Chinese with English abstract).
- Zhao Qing, Chen Xiaoya, Martin Cathie. 2016. *Scutellaria baicalensis*, the golden herb from the garden of Chinese medicinal plants[J]. *Science Bulletin*, 61(18): 1391–1398.
- Zheng Jiangfu, Yang Lihua, Deng Yaocheng, Zhang Chenyu, Zhang Yang, Xiong Sheng, Ding Chunxia, Zhao Jia, Liao Chanjuan, Gong Daoxin. 2020. A review of public and environmental consequences of organic germanium[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(13) :1384–1409.
- Zheng Jing, Wu Nan, Yang Zhengming, Ma Guoqiang, Gu Yingchun.2013. Determination of germanium in medlar and angelica by Spectrophotometry[J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science*, 27(3): 230–232(in Chinese with English abstract).
- Zhu Lixin, Ma Shengming, Wang Zhifeng. 2006. Soil eco-

- geochemical baseline in alluvial plains of eastern China[J]. *Geology in China*, 33(6): 1400–1405(in Chinese with English abstract).
- Zhu Yongguan, Duan Guilan, Chen Baodong, Peng Xinhua, Chen Zheng, Sun Guoxin. 2014. Mineral weathering and element cycling in soil–microorganism–plant system[J]. *Science China: Earth Sciences*, 44(6):1107–1116(in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 曹鲜艳, 徐福利, 王渭玲, 王静, 黄淑华, 张晓虎. 2012. 黄芩产量和黄芩苷含量对氮磷钾肥料的响应[J]. *应用生态学报*, 23(8):2171–2177.
- 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锆分布特征、影响因素及其生态环境评价[J]. *中国地质*, 47(6):1826–1837.
- 葛文. 2013. 山东烟台地区土壤地球化学环境与优质苹果生产的适应性评价[D]. 武汉: 中国地质大学.
- 郭兰萍, 王升, 张霁, 杨光, 赵蔓茜, 马卫峰, 张小波, 李璇, 韩邦兴, 陈乃富, 黄璐琦. 2014. 生态因子对黄芩次生代谢产物及无机元素的影响及黄芩道地性分析[J]. *中国科学: 生命科学*, 44(1):66–74.
- 郭明, 伍周玲, 王春歌, 高小艳. 2014. 黄芩苷–金属配合物的合成及其抗肿瘤活性研究[J]. *药学报*, 49(3):337–345.
- 蒋惠俏, 龙婧宇, 黄英, 王忠伟, 杨少伟. 2020. 广西钟山县土壤锆的地球化学特征[J]. *南方国土资源*, 3:32–38.
- 孔祥瑞. 1994. 锆的医学地理分布—论“浅井数据”的不可靠性[J]. *国外医学(医学地理分册)*, (2):49–52.
- 李正积. 1996. 时代前缘的全息探索—岩土植物大系统研究[J]. *地质论评*, 42(4):369–372.
- 刘道荣. 2020. 浙江常山县表层土壤锆地球化学特征及影响因素[J]. *现代地质*, 34(1):97–103.
- 刘文, 吴春明, 吕新彪, 杨恩林, 王祥东, 汪一凡, 吴建亮. 2016. 库鲁克塔格早寒武世泥质岩的地球化学特征及其地质意义[J]. *中国地质*, 43(6): 1999–2010.
- 刘艳, 侯龙鱼, 赵广亮, 李庆梅, 江泽平. 2015. 锆对植物影响的研究进展[J]. *中国生态农业学报*, 23(8):931–937.
- 马励. 2015. 施锆对苹果中锆的积累、生长发育及抗氧化能力的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学.
- 马晓晨, 王家生, 陈黎, 王舟. 2018. 华北房山景儿峪组顶部古风化壳常量元素地球化学特征及其古气候意义[J]. *地球科学*, 43(11): 3853–3872.
- 毛沛妮, 庞奖励, 黄春长, 查小春, 周亚利, 郭永强, 胡慧, 刘涛. 2017. 汉江上游黄土常量元素地球化学特征及区域对比[J]. *地理学报*, 72(2):279–291.
- 宋雪洁, 张峰, 段太成, 郭鹏然, 陈杭亭. 2005. 氢化物发生原子荧光法测定灵芝中的痕量锆[J]. *分析化学*, 33(9):1307–1310.
- 孙厚云, 卫晓锋, 甘凤伟, 王恒, 何泽新, 贾凤超, 张竞. 2019. 承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征[J]. *环境科学*, 40(8):3753–3763.
- 孙厚云, 卫晓锋, 甘凤伟, 王恒, 贾凤超, 何泽新, 李多杰, 李健, 张竞. 2020a. 滦河流域中上游富锆地下水成因类型与形成机制[J]. *地球学报*, 41(1):65–79.
- 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 何泽新, 李健. 2020b. 御道口汉诺坝玄武岩偏硅酸矿泉水形成机制及其地质建造制约[J]. *地球科学*. doi: 10.3799/dqkx.2020.011.
- 王升, 赵蔓茜, 郭兰萍, 杨光, 张小波, 陈美兰, 林淑芳, 黄璐琦. 2014. 不同产地黄芩中无机元素含量及其与根际土壤无机元素的关系[J]. *生态学报*, 34(16):4734–4745.
- 王学求, 周建, 徐善法, 迟清华, 聂兰仕, 张必敏, 姚文生, 王玮, 刘汉粮, 刘东盛, 韩志轩, 柳青青. 2016. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. *中国地质*, 43(5): 1469–1480.
- 王焰新. 2020. “同一健康”视角下医学地质学的创新发展[J]. *地球科学*, 45(4): 1093–1102.
- 魏显有, 刘云惠, 王秀敏, 檀建新. 2000. 土壤中锆的形态提取和形态分布研究[J]. *环境化学*, 19(3):250–255.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3271–3291.
- 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.
- 余飞, 贾中民, 李武斌, 鲍丽然, 王佳彬. 2018. 锆在土壤–水稻系统的迁移累积及其影响因素[J]. *三峡生态环境监测*, 3(1):66–74.
- 曾妍妍, 周金龙, 郑勇, 王松涛, 范薇. 2017. 新疆若羌县绿洲区富锆土壤地球化学特征及成因分析[J]. *土壤通报*, 48(5):1082–1086.
- 张力, 包玉敏, 熊德成, 高娃. 2008. 两种蒙药中锆的差示脉冲极谱测定及其红外光谱的差异[J]. *理化检验(化学分册)*, 44(2):173–174+182.
- 赵蔓茜, 吕金嵘, 郭兰萍, 格小光, 杨光, 宋良科. 2010. 土壤无机元素对黄芩无机元素及黄芩苷含量的影响[J]. *中国实验方剂学杂志*, 16(9):103–106.
- 郑静, 吴楠, 杨正明, 马国强, 谷迎春. 2013. 分光光度法用于枸杞、当归中锆含量的测定[J]. *上海工程技术大学学报*, 27(3): 230–232.
- 朱立新, 马生明, 王之峰. 2006. 中国东部平原土壤生态地球化学基准值[J]. *中国地质*, 33(6):1400–1405.
- 朱永官, 段桂兰, 陈保冬, 彭新华, 陈正, 孙国新. 2014. 土壤–微生物–植物系统中矿物风化与元素循环[J]. *中国科学: 地球科学*, 44(6):1107–1116.