

赵君, 饶竹, 王鹏, 等. 黑龙江讷河市富锗土壤地球化学特征及影响因素浅析[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 642 - 651.

ZHAO Jun, RAO Zhu, WANG Peng, et al. Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Germanium - enriched Soils in Nehe City, Heilongjiang Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 642 - 651.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202109300139】

## 黑龙江讷河市富锗土壤地球化学特征及影响因素浅析

赵君<sup>1,2</sup>, 饶竹<sup>2\*</sup>, 王鹏<sup>1</sup>, 张哲寰<sup>3</sup>, 梁帅<sup>3</sup>, 汪月华<sup>1</sup>

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110000)

**摘要:** 锗是生命的必需元素, 随着近年来中国各地富锗土壤的发现, 开发富锗土地逐渐得到社会的重视。本文采用电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)等技术测定黑龙江讷河地区土壤, 讨论该区土壤锗地球化学特征、影响因素及主要农作物富锗情况, 探究富锗土地开发潜力。结果表明: ①讷河地区表层土壤锗含量为0.74~1.78mg/kg, 平均值为1.13mg/kg, 其中富锗土壤面积约599.8km<sup>2</sup>, 占全市面积的9.31%; ②土壤锗元素来源为中更新统上荒山组 and 上更新统顾乡屯组地层, 不同土壤类型土壤的锗含量以沼泽土和黑土为最高。③讷河地区主要农作物以黄豆的锗含量最高, 且较外围地区作物中的锗含量高近2倍。综合认为, 讷河地区具有连片富锗土壤, 锗含量与地层、土壤类型及人为活动有关, 作物以黄豆最为富集锗, 具有良好的开发富锗农业前景。

**关键词:** 讷河市; 土壤; 锗; 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法; 地球化学特征; 影响因素

**要点:**

(1) 讷河地区存在大面积连片的富锗土壤。

(2) 锗含量与地层分布、土壤类型及人为活动有关。

(3) 讷河地区农作物以黄豆最为富锗, 该区黑土具有良好的开发富锗农业潜力。

**中图分类号:** S151.93; O657.63

**文献标识码:** A

锗是一种良好的半导体, 被广泛应用于高分辨率的伽玛射线探测器、远红外探测器和显微镜物镜镜头、催化剂等领域<sup>[1-3]</sup>, 也是一种具有多种生物活性的微量元素, 近年来研究发现锗对人体健康有积极作用<sup>[4]</sup>, 如有机锗具有抗衰老、抗肿瘤、抗突变、增强免疫机能等功效<sup>[5-6]</sup>。学者浅井一彦于1967年合成了羧乙基锗倍半氧化物(也称锗132)<sup>[7]</sup>并证实其衍生物具有治疗癌症、HIV等疾病的作用, 提高人体免疫力<sup>[8-13]</sup>。人体缺锗会引发高血压、动脉硬化、慢性肝炎等, 但过量的锗也会导致中毒, 出现体温过低、呼吸循环衰竭、损坏肝肾功能等现象<sup>[4]</sup>。

人体锗摄入主要来自食用农作物, 农作物中的锗主要来自土壤锗。

世界土壤锗含量范围为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 34 \times 10^{-6}$ , 中值为 $1.0 \times 10^{-6}$ , 中国土壤锗含量范围为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 7.6 \times 10^{-6}$ , 其高值主要分布在西藏、四川等省份<sup>[1]</sup>。随着近年来中国多个富锗土地发现, 研究富锗土地特征、服务富锗土地开发逐渐引起社会关注。云南、广西、青海、广东等地相继报道发现了富锗土壤<sup>[14-15]</sup>, 如云南丘北县表富锗(大于1.4mg/kg)土地面积4164km<sup>2</sup>, 广西南部地区富锗土地面积约2800km<sup>2</sup>等。中国学者对富锗土壤开展了

收稿日期: 2021-09-30; 修回日期: 2021-12-22; 接受日期: 2022-07-09

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“松嫩平原北部平原及丘陵区1:25万土地质量地球化学调查”(DD20160315-05)

第一作者: 赵君, 博士研究生, 高级工程师, 从事地球化学土地生态及健康地质研究。E-mail: 28611635@qq.com。

通信作者: 饶竹, 博士生导师, 研究员, 从事环境有机地球化学分析研究。E-mail: raozhu@126.com。

较为系统的研究,主要研究内容为富锆土壤的锆来源、空间分布特征,不同的成土母质、土壤类型、土地利用类型对土壤锆含量均有不同程度的影响等。李绍铜等<sup>[16]</sup>对黑龙江鸡东县土壤锆元素地球化学背景值、富集程度等特征进行对比分析,发现富锆土壤呈现台地、丘陵及低山一带富集较高,低山区富集较低的分布特征;段轶仁等<sup>[17]</sup>发现广西北部湾地区表层土壤锆含量主要受控于成土母质,在碳酸盐岩分布区土壤锆含量最高;游桂芝等<sup>[18]</sup>研究得出贵州安龙县耕地土壤中锆平均值为1.58mg/kg,并圈定了富锆耕地208.13km<sup>2</sup>;曾妍妍等<sup>[19]</sup>发现新疆若羌县富锆土壤面积约135.06km<sup>2</sup>,土壤锆含量平均值为1.16mg/kg。前人对富锆土壤的发现及研究主要在中国南部地区,而对北方地区特别是黑土区土壤锆的研究较少。

本文以黑龙江省土地质量地球化学调查项目为依托,以黑龙江省讷河市表层土壤和深层土壤、主要农作物为研究对象,应用电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)等测试技术,结合数理统计和相关性分析等手段探究了讷河地区富锆土壤的地球化学特征及空间分布、主要农作物富锆情况,为讷河地区土地利用开发、发展特色优质富锆农产品提供科学依据。

## 1 研究区概况

讷河市隶属黑龙江省齐齐哈尔市,位于黑龙江省西北部、松嫩平原北端,土地以旱地为主,种植作物包括水稻、大豆、玉米等,素有“北国粮仓”之美誉,人口约43.7万人,面积约6674km<sup>2</sup>。中温带大陆性季风气候,该市平均气温为1.1℃,极端最高温度38.9℃,极端低温为-42.2℃,年平均降水量为450.8mm。

### 1.1 地质概况

讷河的大地构造单元位于兴安岭—内蒙地槽褶皱区,小兴安岭—松嫩地块;松嫩中断陷带<sup>[20]</sup>,北部倾没区,分布第四系全新统一中更新统地层。北部地区分布中更新统下荒山组(Q<sub>2</sub><sup>x</sup>)地层,以中砂、中细砂为主,中间夹粉砂质黏土。中部和南部地区分布着大片的中更新统上荒山组(Q<sub>2</sub><sup>s</sup>)地层,为含粉砂黏土,显微层理,具角砾状或砾状及似层状结构(图1a)。

### 1.2 土壤概况

讷河区内土壤主要有黑土、黑钙土、草甸土、沼泽土、新积土等,其中黑土范围最大,也是全市耕地主要土壤,约占全市面积的60%,其次为草甸土、暗棕壤等。前人在该地区开展了较多的土壤硒元素研究,如张哲寰等<sup>[21-22]</sup>对讷河地区的土壤及农作物硒有了较多认识,但对锆元素的研究较少。

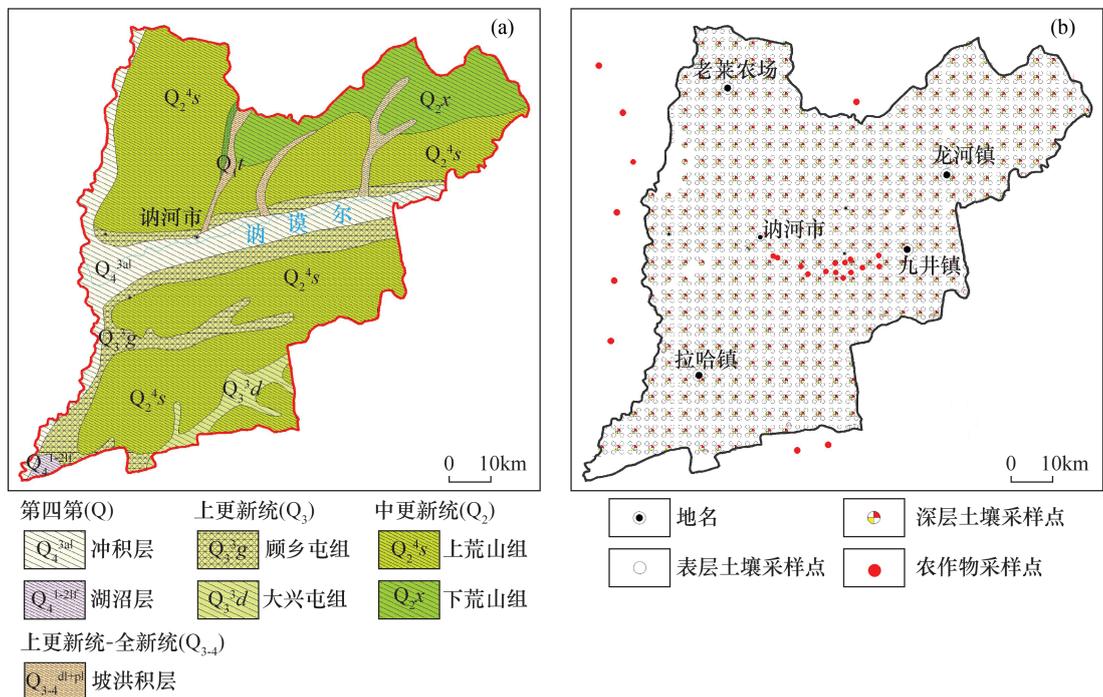


图1 讷河市(a)第四系地质图; (b)表层和深层土壤采样点位图

Fig. 1 (a) Quaternary geological map; (b) Location map of surface and deep surface soil sampling sites in Nehe City

## 2 实验部分

### 2.1 样品采集

土壤采样时间为2016年,采样控制面积约6432km<sup>2</sup>(图1b)。采用网格布点,采集表层土壤样品6432件(采样密度1点/km<sup>2</sup>,采样深度0~20cm),每4km<sup>2</sup>的4个样品组合成1件样品,共组合分析1608件表层土壤样品;采集深层样品1652件(采样密度1点/4km<sup>2</sup>,采样深度150~200cm),每16km<sup>2</sup>的4个样品组合成1件样品,共组合分析413件深层土壤样品<sup>[23]</sup>。

2018年为进一步了解讷河地区土壤及农作富锆情况,在讷河地区表层富锆土壤内采集了32件农作物样品,分别为7件大豆样品、13件水稻样品、12件玉米样品,同时在讷河外围采集了9件农作物样品。

### 2.2 样品制备

(1)pH值测定样品的制备:取风干或烘干样品300g重新混匀,过20目筛(<0.84mm)除去非土壤杂质,将筛下试样混匀后分成2份,其中一份直接用于pH值的测定。

(2)重复性样品的制备:按所送样品总数的5%随机抽取作为重复性检验样品,分取试样200g,并按样品加工程序进行加工。加工后的样品分成两组,每组三份,分别用于基本分析和重复性分析,剩余样品入库保存。

(3)多元素分析样品的制备:取另一份150g样品左右,采用玛瑙无污染样品加工机具将样品磨碎至200目,每件样品分成2份:一份约75g,装在纸袋中用于X射线荧光光谱(XRF)分析测试;另一份约75g,装在纸袋中用于ICP-MS/OES、原子荧光光谱(AFS)等方法分析测试。

### 2.3 样品分析测试

样品分析测试由辽宁地质矿产研究所承担。通过优化、筛选和研究,制定了以XRF和ICP-MS/OES为主体,辅以其他分析方法的多种测试手段分析配套方案。各元素的方法检出限(表1)均优于规范要求。其中,农作物锆元素含量分析依据国家标准《食品中锆的测定》(GB/T 5009.151—2003),采用ICP-MS进行测试,该测试方法的可靠性已由多项研究证实,样品处理过程简便、检测效率高<sup>[24-25]</sup>,分析检出限为0.08ng/kg。

表1 元素分析检出限

Table 1 Detection limit of elemental analysis

元素	方法检出限 (mg/kg)	分析方法	元素	方法检出限 (mg/kg)	分析方法
Ag	0.016	AES	Hg	0.0003	AFS
As	0.5	AFS	I	0.3	ICP-MS
Au	0.0002	ICP-MS	La	0.10	ICP-MS
B	1	AES	Li	0.5	ICP-MS
Ba	1.46	ICP-OES	Mn	4	XRF
Be	0.08	ICP-MS	Mo	0.06	ICP-MS
Bi	0.02	ICP-MS	N	19	VOL
Br	0.8	XRF	Nb	0.3	ICP-MS
Cd	0.02	ICP-MS	Ni	0.80	XRF
Ce	0.31	ICP-MS	P	6	XRF
Cl	8	XRF	Pb	0.3	ICP-MS
Co	0.12	XRF	Rb	0.40	ICP-MS
Cr	0.90	ICP-MS	S	26	VOL
Cu	0.29	ICP-MS	Sb	0.04	AFS
F	60	ISE	Sc	0.3	ICP-OES
Ga	0.42	ICP-MS	Se	0.01	AFS
Ge	0.059	ICP-MS	Sn	0.70	AES
Sr	1.0	XRF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.02	ICP-OES
Th	0.3	ICP-MS	SiO <sub>2</sub> *	0.05	XRF
Ti	4	ICP-OES	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.02	XRF
Tl	0.07	ICP-MS	CaO*	0.03	XRF
U	0.04	ICP-MS	MgO*	0.03	XRF
V	1	ICP-OES	K <sub>2</sub> O*	0.02	ICP-OES
W	0.3	ICP-MS	Na <sub>2</sub> O*	0.03	XRF
Y	0.2	ICP-MS	TC*	0.08	VOL
Zn	0.6	XRF	Corg*	0.03	VOL
Zr	0.6	XRF	pH	0.10	ISE

注:标注“\*”的元素计量单位为10<sup>-2</sup>。AES—发射光谱法;

AFS—原子荧光光谱法;ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法;

ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱法;XRF—X射线荧光光谱法;ISE—离子选择性电极法;VOL—容量法。

### 2.4 分析质量

选用12个国家一级标准物质GBW07401~GBW07408和GBW07423~GBW07426,用选定的配套方案中各元素分析方法对每个标准物质进行12次分析,并计算每个样品的平均值与标准值之间的对数误差( $\Delta \lg C$ ),计算相对标准偏差(RSD)作为方法精密度。Corg、TC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、K<sub>2</sub>O、MgO、Na<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>平均对数误差均小于或等于0.03,RSD小于9%;其他元素平均对数误差均小于或等于0.05,RSD小于10%。

### 2.5 重复样合格率

本次按照5%抽取重复样分析,重复样共计110件,利用重复样与原样的分析结果统计各元素相对误差和合格率(表2),按相对误差(RE)≤30%计

为合格样品。分别统计相对误差合格率,其中 Cl、Hg、S、Se 等 4 种元素合格率为 92% ~ 95%; Ag、As、Au、B、Be、Bi、Br、CaO、Cd、Ce、Co、Ge、Mo、Ni、Pb、Sn、Th、Tl、U、W 等 19 种元素合格率为 95% ~ 98%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ba、F、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、N、Rb、SiO<sub>2</sub>、Sr、Ti、Y、Zr 等 12 种元素合格率为 100%; 其余 18 种元素和 pH 值合格率在 98% ~ 100% 之间,满足分析要求,2019—2020 年相关项目成果和数据通过中国地质调查局验收。

表 2 土壤重复样分析合格率统计(密码样)

Table 2 Statistics of qualified rate of soil repeated sample analysis (password sample)

元素	超差点数 (件)	合格率 (%)	元素	超差点数 (件)	合格率 (%)
Ag	15	96.17	Pb	13	96.68
As	12	96.94	Rb	0	100.00
Au	14	96.43	S	25	93.62
B	16	95.92	Sb	6	98.47
Ba	0	100.00	Sc	2	99.49
Be	9	97.70	Se	20	94.90
Bi	13	96.68	Sn	18	95.41
Br	14	96.43	Sr	0	100.00
Cd	18	95.41	Th	9	97.70
Ce	12	96.94	Ti	0	100.00
Cl	23	94.13	Tl	14	96.43
Co	9	97.70	U	10	97.45
Cr	5	98.72	V	116	99.74
Cu	5	98.72	W	11	97.19
F	0	100.00	Y	0	100.00
Ga	7	98.21	Zn	6	98.47
Ge	16	95.92	Zr	0	100.00
Hg	24	93.88	SiO <sub>2</sub>	0	100.00
I	4	98.98	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	100.00
La	3	99.23	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	100.00
Li	4	98.98	MgO	1	99.74
Mn	2	99.49	CaO	3	99.23
Mo	16	95.92	Na <sub>2</sub> O	1	99.74
N	0	100.00	K <sub>2</sub> O	0	100.00
Nb	4	98.98	Corg	2	99.49
Ni	14	96.43	TC	1	99.74
P	2	99.49	pH	6	98.47

### 3 结果与讨论

#### 3.1 研究区富锗土壤地球化学特征

##### 3.1.1 富锗土壤标准应用情况

锗在地壳和土壤中平均含量均有相关研究。如孔祥瑞<sup>[26]</sup>在《锗的医学地理分布论“浅井数据”的不可靠性》指出地壳中锗含量为 1.2 ~ 1.5mg/kg,土壤中锗含量为 0.6 ~ 1.3mg/kg;肖广全等<sup>[27]</sup>在《重庆地区紫色土锗的背景含量及分布特征》中指出世

界土壤锗的背景值为 0.48 ~ 0.94mg/kg。但富锗土壤目前并无权威性的规范或者标准给出富锗土壤明确的定义。自《青海发现大面积富锗土壤资源区(2015)》报告中报道了中国西北地区的青海省发现锗含量大于 1.3mg/kg 的土壤,已有学者如曾妍妍等<sup>[19]</sup>普遍采用土壤锗含量  $\geq 1.3$ mg/kg 作为富锗土壤标准。由于东北地区土壤富锗标准尚未建立,故本次土壤富锗参照青海省土壤富锗标准,定为 1.3mg/kg。

##### 3.1.2 富锗土壤空间分布

利用 SPSS、Mapgis 等对全区土壤测试结果进行分析,计算土壤锗元素特征,圈定富锗范围。讷河地区富锗土壤范围见图 2。该区表层土壤锗含量为 0.74 ~ 1.78mg/kg,平均值为 1.13mg/kg,富锗土壤面积约 599.8km<sup>2</sup>,占全市面积的 9.31%;深层土壤锗含量为 0.85 ~ 1.73mg/kg,平均值为 1.17mg/kg,面积约 210.3km<sup>2</sup>。

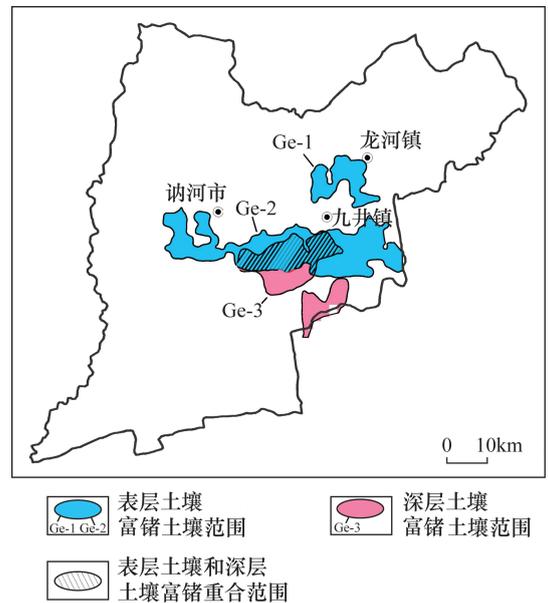


图 2 讷河地区土壤富锗范围

Fig. 2 Map of germanium - enriched soil in Nehe area

以土壤锗含量大于 1.3mg/kg 圈定富锗土壤,表层土壤圈定了 2 个富锗带(Ge-1 和 Ge-2)。如图 2 所示,Ge-1 位于龙河镇以南,面积约 107.7 km<sup>2</sup>,锗含量最大值为 1.52mg/kg,最小值 1.3 mg/kg,平均值 1.39mg/kg;Ge-2 位于讷河—九井一带,面积约 492.1km<sup>2</sup>,锗含量最大值为 1.76 mg/kg,最小值 1.3mg/kg,平均值 1.45mg/kg。深层土壤富锗带 Ge-3,面积约 210.3 km<sup>2</sup>,锗含量最大值为 1.46 mg/kg,最小值 1.30 mg/kg,平均值 1.36mg/kg。

值得注意的是,表层和深层富锗土壤存在重合地区,范围为讷河东部地区,面积 147.8km<sup>2</sup>,重合区域内土壤锗含量最大值为 1.78mg/kg,最小值 1.3 mg/kg,平均值 1.46mg/kg。

讷河市土壤 54 种元素与中国土壤背景值对比见表 3。可以看出,在长发镇—九井镇富锗土壤区内,讷河地区土壤元素平均值与全国平均值相比,相对较高的元素有 N、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO(讷河地区土壤锗含量与全国土壤锗含量比值在 1.5~6 之间),相对较低的元素有 Mo、Hg(讷河地区土壤锗含量与全国土壤锗含量比值在 0.3~0.5 之间)。

### 3.1.3 土壤锗含量随深度的变化情况

为了解锗含量随深度的变化情况,在讷河地区

富锗土壤范围内测量多个土壤剖面,剖面从地表到地下深 300cm。分层情况为:0~40cm 为灰黑色腐植土,主要为腐植质,是主要农耕土壤;40~160cm 为灰黄色含砂黏土,含有极少量砾石;160~300cm 为细砂层,砂粒粒度 <1cm。按每 20cm 采集一件土壤样品,其锗含量变化特征如图 3 所示。深度在 0~40cm 土壤锗含量较为稳定;40~80cm 土壤锗含量出现较大波动,先降后升;80~120cm 锗含量逐渐降低,在 120cm 处出现最低值,之后随着深度的增加,锗含量逐渐升高;在 240cm 处再次出现波峰,锗含量约 1.5mg/kg;在 240~300cm 锗含量先降后升再降,最终含量与 0~40cm 土壤相近。综上可以看出,对于 0~300cm 深度土壤,锗含量在 0~40cm 较

表 3 讷河地区富锗土壤 54 种元素平均值与中国土壤背景值对比

Table 3 Comparison of the average value of 54 elements in germanium-enriched soil in Nehe area and the background value of Chinese soils

元素	锗含量平均值 (mg/kg)	变异系数	含量背景值 <sup>a</sup> (mg/kg)	含量比值	元素	含量平均值 (mg/kg)	变异系数	含量背景值 <sup>a</sup> (mg/kg)	含量比值
Ag	0.08	0.01	0.13	0.61	Pb	26.58	1.94	26.00	1.02
As	12.55	1.10	11.20	1.12	Rb	117.74	1.80	111.00	1.06
Au	1.55	0.27	-	-	S	409.17	67.22	287.93	1.42
B	38.26	6.65	47.80	0.80	Sb	0.88	0.08	1.21	0.73
Ba	600.74	19.43	469.00	1.28	Sc	13.05	1.27	11.10	1.18
Be	2.66	0.20	1.95	1.36	Se	0.28	0.03	0.29	0.97
Bi	0.45	0.04	0.37	1.22	Sn	3.29	0.54	2.60	1.27
Br	6.61	0.98	5.40	1.22	Sr	182.43	23.56	167.00	1.09
Cd	0.12	0.02	0.10	1.20	Th	12.39	1.14	13.75	0.90
Ce	78.06	8.17	68.40	1.14	Ti	5080.17	63.79	3800	1.34
Cl	50.56	10.79	68.00	0.74	Tl	0.68	0.07	0.62	1.10
Co	17.66	2.03	12.70	1.39	U	2.62	0.12	3.03	0.86
Cr	72.48	2.12	61.00	1.19	V	111.74	3.80	82.40	1.36
Cu	21.50	0.90	22.60	0.95	W	2.16	0.22	2.48	0.87
F	544.89	80.68	478.00	1.14	Y	27.91	0.60	22.90	1.22
Ga	20.14	0.76	17.50	1.15	Zn	64.12	1.82	74.20	0.86
Ge	1.18	0.15	1.70	0.90	Zr	277.63	5.03	256.00	1.08
Hg	0.02	0.01	0.07	0.29	SiO <sub>2</sub>	60.05	0.52	59.90	1.00
I	3.45	0.50	3.76	0.92	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.01	0.21	6.62	2.27
La	35.82	3.06	39.70	0.90	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.49	0.50	2.94	1.87
Li	36.19	2.83	32.50	1.11	MgO	1.33	0.10	0.78	1.71
Mn	824.63	90.70	583.00	1.41	CaO	1.40	0.10	1.54	0.91
Mo	0.74	0.10	2.00	0.37	Na <sub>2</sub> O	1.34	0.08	1.02	1.31
N	1787.40	350.02	625.60	2.86	K <sub>2</sub> O	2.42	0.04	1.86	1.30
Nb	16.73	0.25	-	-	OrgC	23.67	0.23	3.10	1.18
Ni	27.64	3.56	26.90	1.03	TC	2.53	0.29	-	-
P	647.71	57.22	836.10	0.77	pH	6.18	0.27	6.7	0.97

注:统计样品数为表层土壤共 1608 件,背景值 a 为中国土壤背景值,参考中国环境监测总站出版的《中国土壤元素背景值》<sup>[28]</sup>;

“-”表示无此数据。

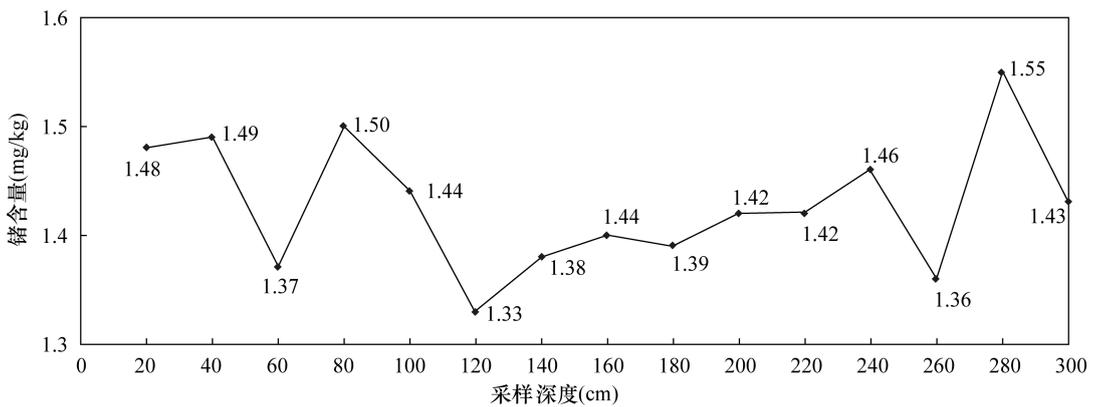


图3 元素锗从地表至地下300cm含量分布情况

Fig. 3 Distribution of germanium element from surface to 300cm underground

为稳定,120cm后随深度增加而逐渐递增,并在280cm出现极值,再趋于稳定。值得注意的是,0~40cm深度土壤锗含量较高、稳定,考虑该层是主要农业耕作层,因此认为适合发展富锗特色农业。

### 3.1.4 农作物富锗情况

在讷河富锗土壤内采集水稻、大豆等农作物样品共32件,根系土壤pH为7.3~7.8,平均值7.5,为中性土壤;根系土锗含量范围为1.24~1.48 mg/kg,平均值1.36mg/kg。

为了开展农作物富锗情况对比,在讷河周边地区采集黄豆和玉米等样品9件,外围根系土pH值为5.58~6.3,为酸性土壤,外围土壤锗含量范围为1.11~1.25mg/kg,平均值为1.23mg/kg。表现为黄豆的锗含量较高,且波动较小,其平均含量约为讷河富锗土壤区的0.74倍;玉米的锗含量整体较低,且波动较大,其平均含量约为富锗土壤区的0.35倍(表4)。可见讷河地区常见的三种农作物黄豆、水稻和玉米具有不同富集锗能力,其中黄豆锗含量最高,水稻和玉米锗含量相近。总体上,讷河地区富锗土壤种植的黄豆、玉米等农作物,较讷河外围地区农作物高出近2倍,具有很好的开发富锗农作物潜力。

## 3.2 研究区富锗特征分析

地质特征、土壤类型、土地利用及人类活动等均是影响土壤锗含量的主要因素。前人研究认为在地下水浅埋条件下,潜水蒸发式水是土壤补给的主要来源;当地下水埋深较大或以旱地为主,灌溉水来自地表水,可暂不考虑地下水的影响<sup>[29]</sup>。讷河地区田地绝大部分均为旱地。

### 3.2.1 不同地层锗含量特征

如图1a所示,讷河市主要地层为:中更新统上

表4 讷河及外部地区农作物锗含量

Table 4 Germanium content in crops in Nehe area and outside area

样品位置	作物类型	样品数量 (件)	锗含量范围 (mg/kg)	锗含量平均值 (mg/kg)
讷河地区	黄豆	7	1.6~2.38	2.45
	水稻	13	1.62~2.99	2.13
	玉米	12	0.99~2.96	2.13
讷河外部地区	黄豆	3	1.26~1.58	1.58
	玉米	6	0.68~1.34	0.85

荒山组( $Q_2^4s$ )、中更新统下荒山组( $Q_2x$ )、上更新统顾乡屯组( $Q_3^3g$ )、上更新统大兴屯组( $Q_3^3d$ )、上更新统坡洪积层( $Q_3^{dl+pl}$ )、全新世冲积层( $Q_4^{3al}$ )。将研究区按地质特征划分子区,统计各子区土壤锗特征见表5。不同地层中锗平均含量范围为1.10~1.28 mg/kg,表现出:更新统大兴屯组( $Q_3^3d$ ) > 上更新统顾乡屯组( $Q_3^3g$ ) > 中更新统上荒山组( $Q_2^4s$ ) > 中更新统下荒山组( $Q_2x$ ) > 全新世冲积层( $Q_4^{3al}$ ) > 上更新统坡洪积层( $Q_3^{dl+pl}$ )。

表层土壤富锗区主要位于中更新统上荒山组( $Q_2^4s$ )和上更新统顾乡屯组( $Q_3^3g$ ),两组地层为富锗土壤提供了锗来源。

### 3.2.2 不同土壤类型锗含量特征

根据区内的土壤类型,统计了主要土壤类型的锗元素含量情况见表5。不同土壤类型表现一定的差异性,不同类型土壤锗平均含量范围为1.09~1.22mg/kg,按高低排序表现为:沼泽土 > 黑土 > 黑钙土 > 草甸土 > 暗棕壤 > 新积土。经实地调查,黑土是该地区分布范围最广的土壤,也是最主要的种植土壤,沼泽土在区内仅分布于河流附近,面积小,

表5 不同地层和不同土壤类型锗含量特征

Table 5 Characteristics of germanium content in different strata soil and different type soil

讷河地区 主要地层	样品数量 (件)	锗含量	锗含量	锗含量
		极大值 (mg/kg)	极小值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
Q <sub>3</sub> <sup>d</sup> (大兴屯组)	44	1.65	1.01	1.28
Q <sub>3</sub> <sup>g</sup> (顾乡屯组)	199	1.78	0.86	1.20
Q <sub>2</sub> <sup>s</sup> (上荒山组)	954	1.76	0.74	1.19
Q <sub>2</sub> <sup>x</sup> (下荒山组)	183	1.47	0.81	1.14
Q <sub>4</sub> <sup>al</sup> (冲积层)	183	1.58	0.79	1.14
Q <sub>3-4</sub> <sup>pl</sup> (坡洪积层)	44	1.37	0.83	1.10

土壤类型	样品数量 (件)	锗含量	锗含量	锗含量
		最大值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
暗棕壤	134	1.42	0.89	1.13
草甸土	475	1.65	0.79	1.15
黑钙土	133	1.54	0.82	1.19
黑土	863	1.78	0.74	1.20
新积土	6	1.21	0.95	1.09
沼泽土	7	1.38	1.05	1.22

开发程度低,因此黑土是讷河地区开发富锗农业的主要土壤。

### 3.2.3 不同土地利用类型锗含量特征

土地利用是自然和人类活动相互作用的综合过程,是土壤肥力的主要影响因素,土地利用方式可直接地影响土壤中元素的分布<sup>[30]</sup>。由图4可见,研究区不同土地利用类型表层土壤的锗平均含量范围为1.08~1.29mg/kg,与人类活动关系密切的耕地、灌溉水田和居民地土壤的锗含量都较高,而与人们活动相对较弱的牧草地、水域、未利用土地的锗含量较低,说明锗元素的分布与人们活动正相关。

## 4 结论

通过讷河地区土地质量调查,得出该地区富锗土壤面积约599.8km<sup>2</sup>,占全市面积的9.31%,中更新统上荒山组和上更新统顾乡屯组地层为土壤提供锗来源。不同土壤类型锗平均含量有一定程度的差异,表现为:沼泽土>黑土>黑钙土>草甸土>暗棕壤>新积土,主要作物以黄豆吸收锗能力最强,且富锗土壤区主要农作物的锗含量相对其他地区高出近2倍,具有很好的开发富锗农作物潜力。

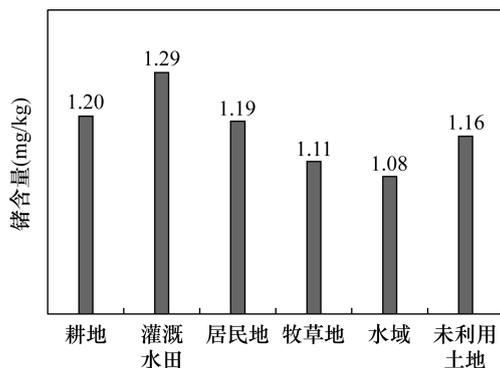


图4 不同土地利用类型土壤锗含量平均值

Fig. 4 Average values of germanium in soil of different land use types

本研究明确了讷河地区土壤锗地球化学特征、锗来源及主要农作物锗含量特征,相关成果为讷河地区科学规划富锗产业奠定了基础。

## 5 参考文献

- [1] 姬丙艳,许光,姚振,等. 锗的研究进展及开发前景[J]. 中国矿业,2016,6(25):22-24.  
Ji B Y, Xu G, Yao Z, et al. Research progress and development prospect of germanium [J]. China Mining Industry, 2016, 6(25): 22-24.
- [2] 刘元方,石进元,罗志福,等. 锗对梨形四膜虫细胞和啤酒酵母菌生长的促进作用[J]. 科学通报,1984(4):235-237.  
Liu Y F, Shi J Y, Luo Z F, et al. Effects of germanium on the growth of Tetrahymena piriformis cells and Saccharomyces cerevisiae [J]. Science Bulletin, 1984(4): 235-237.
- [3] Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium—A review [J]. Ore Geology Reviews, 2007, 3(30): 145-180.
- [4] 李青仁,李会,岳春月,等. 微量元素锗与人体健康[J]. 世界元素医学,2008,15(3):21-23.  
Li Q R, Li H, Yue C Y, et al. Trace element germanium and human health [J]. World Elemental Medicine, 2008, 15(3): 21-23.
- [5] 朱立贤,林海. 锗的研究进展[J]. 饲料研究,2000(3):20-23.  
Zhu L X, Lin H. Research progress of germanium [J]. Feed Research, 2000(3): 20-23.
- [6] 方益华,杨玉爱. 微量元素锗的研究进展[J]. 广东微量元素科学,1998,5(1):1-4.  
Fang Y H, Yang Y A. Research progress of trace element

- germanium[J]. *Guangdong Trace Element Science*, 1998, 5(1):1-4.
- [7] 王永霞,肖纯. 有机锗的研究概况和进展[J]. *江西医学检验*, 2006, 24(3):252-254.  
Wang Y X, Xiao C. Research overview and progress of organic germanium [J]. *Jiangxi Medical Laboratory Science*, 2006, 24(3):252-254.
- [8] Rosenberg E. Germanium; Environmental occurrence, importance and speciation [J]. *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, 2009, 1(8):29-57.
- [9] Dobrzyński D, Boguszewska - Czubara A, Sugimori K. 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*, 2018, 40:1355-1375.
- [10] Wada T, Hanyu T, Nozaki K, et al. Antioxidant activity of Ge-132, a synthetic organic germanium, on cultured - mammalian cells [J]. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 2018, 5(41):749-753.
- [11] 白明章,耿立峰,孙丽娟,等. 具有生物活性的有机锗化合物及其合成方法[J]. *化学通报*, 1987(11):23-28.  
Bai M Z, Geng L F, Sun L J, et al. Organic germanium compounds with biological activity and their synthesis methods[J]. *Chemical Bulletin*, 1987(11):23-28.
- [12] 王敬国. 生物地球化学[M]. 北京:中国农业大学出版社, 2017:385-388.  
Wang J G. *Biogeochemistry* [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2017:385-388.
- [13] 徐德海,李绍山. 化学元素知识简明手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2012:54.  
Xu D H, Li S S. A concise handbook of chemical element knowledge[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012:54.
- [14] 林南琴. 青海省首次发现大面积富锗土壤[J]. *西部资源*, 2015(A3):60.  
Lin N Q. The first large - scale germanium - rich soil discovered in Qinghai Province[J]. *Western Resources*, 2015(A3):60.
- [15] 广西南部发现大面积富锗土地[N]. *中国有色建设*, 2016(4):30-31.  
A large area of germanium - rich land was discovered in southern Guangxi [N]. *China Nonferrous Construction*, 2016(4):30-31.
- [16] 李绍铜,王美玉. 鸡东县土壤锗元素富集特征调查与分析[J]. *水利科学与寒区工程*, 2021, 4(2):61-64.  
Li S T, Wang M Y. Investigation and analysis on enrichment characteristics of germanium element in soil in Jidong County [J]. *Water Science and Cold Region Engineering*, 2021, 4(2):61-64.
- [17] 段轶仁,杨忠芳,杨琼,等. 广西北部湾地区土壤锗分布特征、影响因素及其生态环境评价[J]. *中国地质*, 2020, 47(6):1826-1837.  
Duan Y R, Yang Z F, Yang Q, et al. Distribution characteristics, influencing factors and ecological environment assessment of germanium in soil in Beibu Gulf, Guangxi [J]. *Geology of China*, 2020, 47(6):1826-1837.
- [18] 游桂芝,鲍大忠,李丕鹏. 贵州安龙县耕地土壤富锗含量特征及成因探讨[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2020, 37(5):35-39.  
You G Z, Bao D Z, Li P P. Characteristics and causes of germanium - rich soil in cultivated land in Anlong County, Guizhou [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Science Edition)*, 2020, 37(5):35-39.
- [19] 曾妍妍,周金龙,郑勇,等. 新疆若羌县绿洲区富锗土壤地球化学特征及成因分析[J]. *土壤通报*, 2017, 48(5):1082-1086.  
Zeng Y Y, Zhou J L, Zheng Y, et al. Geochemical characteristics and genetic analysis of germanium - rich soils in the oasis area of Ruoqiang County, Xinjiang [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(5):1082-1086.
- [20] 黑龙江省地质矿产局. 黑龙江区域地质志[M]. 北京:地质出版社, 1993:510.  
Heilongjiang Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources. *Heilongjiang regional geology* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993:510.
- [21] 张哲寰,宋运红,赵君,等. 黑龙江省讷河市土壤某些元素地球化学特征[J]. *地质与资源*, 2019, 28(4):378-382.  
Zhang Z H, Song Y H, Zhao J, et al. Geochemical characteristics of some elements in soil of Nehe City, Heilongjiang Province [J]. *Geology and Resources*, 2019, 28(4):378-382.
- [22] 张哲寰,赵君,戴慧敏,等. 黑龙江讷河市土壤-农作物系统 Se 元素地球化学特征[J]. *地质与资源*, 2019, 29(1):38-43.  
Zhang Z H, Zhao J, Dai H M, et al. Geochemical characteristics of Se elements in the soil - crop system in Nehe, Heilongjiang [J]. *Geology and Resources*, 2019, 29(1):38-43.
- [23] 赵君,张哲寰,贺鹏飞,等. 黑龙江省平原及丘陵区 1:25 万土地质量地球化学调查报告[R]. 沈阳:中国地质调查局沈阳地质调查中心, 2019:45.  
Zhao J, Zhang Z H, He P F, et al. 250000 land quality

- geochemical survey report of plain and hilly area in Heilongjiang Province [R]. Shenyang: Shenyang Center, China Geological Survey, 2019: 45.
- [24] 阳国运, 唐裴颖, 张洁, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的硼碘锡锗 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 154 - 159.
- Yang G Y, Tang P Y, Zhang J, et al. Determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 154 - 159.
- [25] 陈波, 刘洪青, 邢应香. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锗硒碲 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 192 - 196.
- Chen B, Liu H Q, Xing Y X. Simultaneous determination of germanium, selenide and tellurium in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 192 - 196.
- [26] 孔祥瑞. 锗的医学地理分布——论“浅井数据”的不可靠性 [J]. 医学地理分册, 1994(2): 49 - 52.
- Kong X R. Medical geographical distribution of germanium—On the unreliability of “shallow well data” [J]. Medical Geography, 1994(2): 49 - 52.
- [27] 肖广全, 木志坚, 魏世强, 等. 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, 2009, 23(5): 171 - 214.
- Xiao G Q, Mu Z J, Wei S Q, et al. Background content and distribution characteristics of germanium in purple soil in Chongqing area [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2009, 23(5): 171 - 214.
- [28] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 87.
- China National Environmental Monitoring Station. China soil element background value [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 87.
- [29] 张立春, 邵景力, 李慈君, 等. 华北平原地下水生态环境水位研究 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2003, 33(3): 323 - 326.
- Zhang L C, Shao J L, Li C J, et al. Research on the water level of groundwater ecological environment in the North China Plain [J]. Journal of Jilin University (Earth Science), 2003, 33(3): 323 - 326.
- [30] 张汪寿, 李晓秀, 黄文江, 等. 不同土地利用条件下土壤质量综合评价方法 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(12): 311 - 318.
- Zhang W S, Li X X, Huang W J, et al. Comprehensive evaluation method of soil quality under different land use conditions [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(12): 311 - 318.

## Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Germanium - enriched Soils in Nehe City, Heilongjiang Province

ZHAO Jun<sup>1,2</sup>, RAO Zhu<sup>2\*</sup>, WANG Peng<sup>1</sup>, ZHANG Zhehuan<sup>3</sup>, LIANG Shuai<sup>3</sup>, WANG Yuehua<sup>1</sup>

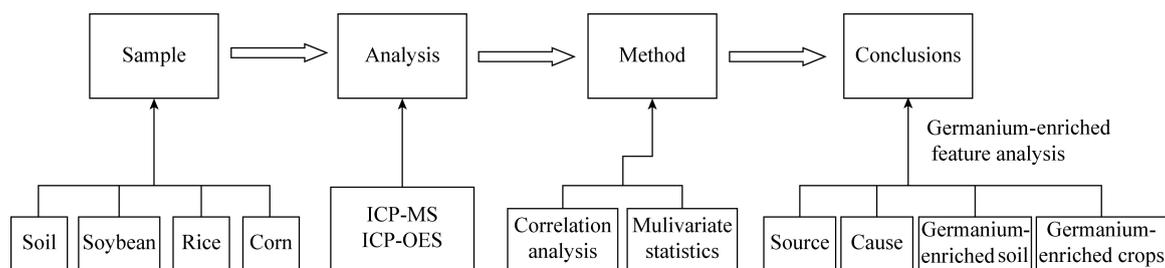
(1. Xi'an Center, China Geological Survey, Xi'an 710054, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. Shenyang Center, China Geological Survey, Shenyang 110000, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) There is a large area of contiguous germanium - enriched soil in the Nehe area.
- (2) The germanium content is related to the stratum, soil type and human activities.
- (3) Soybeans are the most germanium - enriched crops in the Nehe area, and this area has good potential for developing germanium - enriched agriculture.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Germanium is an essential element for life. With the discovery of germanium – enriched soils all over China in recent years, the development of germanium – enriched agriculture has gradually gained attention.

**OBJECTIVES:** To study the characteristics and range of germanium – enriched soil in typical black soil areas, and to analyze factors affecting soil germanium content.

**METHODS:** Germanium content in soil was determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) and inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES).

**RESULTS:** The germanium content in the topsoil of the Nehe area was 0.74 – 1.78mg/kg, with an average value of 1.13mg/kg. There was a large area of concentrated and contiguous germanium – enriched soil in the Nehe area, about 599.8km<sup>2</sup>, accounting for 9.31% of the city’s area. The source of germanium in the soil was the middle Pleistocene upper Huangshan Formation and the upper Pleistocene Guxiangtun Formation. The content of germanium in swamp soil and black soil was highest.

**CONCLUSIONS:** The germanium content in the soil is related to the stratum, soil type and human activities. Soybeans have the highest germanium content in the crops. This area has good potential for the development of germanium – enriched agriculture.

**KEY WORDS:** Nehe City; soil; germanium; inductively coupled plasma mass spectrometry/optical emission spectrometry; geochemical characteristics; influencing factors