

江西鄱阳湖地区不同酸度土壤的重金属元素和有益元素化学形态分布特征研究^{*}

马逸麟,汪凡,何伟相,谢长瑜

(江西省地质调查研究院,江西 南昌 330030)

摘要:通过对江西省鄱阳湖地区樟树-奉新、抚州-九江以及东乡-彭泽三条生态大剖面的表层土壤和农作物根系土的采集和土壤 pH 值、9 个重金属元素全量和化学形态含量、13 个营养有益元素有效态含量的分析测试,获得了极为丰富的数据,进而分析研究了土壤中重金属元素形态分布特征、全量与形态含量的相关性、形态随土壤 pH 变化规律,并提出了防治土壤酸化及其负效应的建议。

关键词:形态分布特征;土壤酸化;鄱阳湖地区;江西省

中图分类号:X131.3

文献标识码:A

土壤酸化指在自然和人为条件下土壤 pH 值下降的现象。土壤自然酸化过程,即盐基离子阳离子淋失,使土壤交换性阳离子变成以 Al^{3+} 和 H^{+} 为主的过程,这个过程是相对缓慢的。然而,人为活动的影响改变了自然酸化过程影响的范围和速度,特别是近代工业的迅猛发展,大量化石燃料燃烧排放出硫氧化物和氮氧化物,它们与水汽发生化学反应形成酸雨沉降,加速了土壤的酸化,致使铝离子和重金属离子活化度提高,氮、钾、硼等营养元素有效态含量降低,给农田生态系统、水生生态系统、森林生态系统、城市生态系统造成巨大危害,已构成影响人类健康和经济社会可持续发展的全球性环境问题^[1-6]。

我国是世界上三大酸雨受害地区之一,随着经济的迅速发展,酸雨有不断蔓延和加重的趋势。江西是中国南部严重酸雨分布地区之一,酸雨的频率和范围近年来都有所增加,对生态系统和社会经济的影响正凸现出来^[7-11]。目前已形成以主要工业城市为中心的六大酸雨区,其中鄱阳湖地区即位于以长沙和南昌为代表的华中酸雨区^[12]。

土壤是人类赖以生存和发展的基础^[13]。土壤质量是土壤物理、化学和生物学性质,以及形成这些性质的一些重要过程的综合体。近年来,许多学者

对土壤质量的内涵做了阐述并论述了其在时空尺度上的变化^[14-15],由于人类干扰引起的土壤变化及土壤变化反过来对人类和生态环境的影响引起了广泛的关注^[16-18]。土壤酸化造成了土壤质量下降。随着酸化的不断发生,土壤中钾、钙、镁等营养物质逐渐被淋失,土壤变得贫瘠化。同时,酸化使土壤中的镉、汞、铅等金属元素的活性增加,进而对植物产生毒害^[19-22]。前人进行了大量的土壤中镉等有害元素的酸雨淋滤模拟实验,研究表明,在酸雨的淋滤作用下,溶出的铝、镉、汞等有害元素对农作物的危害是不容忽视的^[23-29]。本文通过对江西省鄱阳湖农业区进行土壤 pH 测定和镉、汞、铅、砷等有害元素不同形态分析,认为土壤酸化所引起的镉等重金属活化是危害农产品安全的主要因素。

1 自然地理概况

鄱阳湖区位于长江南岸,江西省的北部,地理坐标:东经 $114^{\circ}44'$ ~ $117^{\circ}33'$,北纬 $27^{\circ}25'$ ~ $30^{\circ}05'$,范围涵盖了九江市、南昌市以及抚州市等 29 个市、县(市)、区,国土面积为 38979 km^2 (图 1)。

1.1 地质背景

研究区第四纪地层分布十分广泛,约占总面积

^{*} 收稿日期:2014-04-11 改回日期:2014-05-07 责任编辑:汪建宁

基金项目:中国地质调查局地质调查项目“江西省鄱阳湖及周边经济区农业地质调查”(项目编号:200414200008)资助。

第一作者简介:马逸麟,男,1970 年出生,地矿高级工程师,主要从事农业地质、环境地质和水文地质研究。



图 1 工作区域及生态剖面位置图

Fig. 1 Location map of the research area and ecological section

1-研究区范围;2-生态剖面位置;3-河流;4-湖泊;5-省界

的 80%，从河谷到滨湖平原，由二元构相逐渐过渡到多元构相，在垂向上由粗变细；以萍乡-乐平拗陷带为界，南北地质构造存在明显的差异，北部由下元古界星子岩群和新元古界双桥山群组成双重基底，岩性为一套片岩、千枚岩、板岩夹变质火山碎屑岩、火山熔岩，沉积盖层由震旦纪-志留纪地层组成，岩性组合为泥质、炭质碎屑岩、碳酸盐岩夹煤岩透镜体及煤线。南部晚古生代地层发育，主要岩性为碎屑岩、碳酸盐岩夹煤层。为更好地突显土壤地球化学元素丰缺与成土母质的关系，划分出了 10 个成土母质单位：松散堆积类风化土、红色砂岩类风化土、浅色砂岩类风化土、硅质岩风化土、泥页岩类风化土、煤岩类风化土、火山岩类风化土、碳酸盐岩类风化土、花岗岩类风化土、变质岩类风化土。

1.2 土壤类型及土地利用现状

研究区红壤分布广泛，从海拔 20m 左右的鄱阳湖滨至海拔 800 m 的丘陵、低山地带均有分布；黄壤、黄棕壤、山地草甸土分布于海拔 800 m 以上的庐山山体；紫色土分布于与紫色岩类出露区的丘陵、

岗地；石灰土分布于碳酸岩出露区的中、低丘陵区；黄褐土分布于九江市所辖各县；新积土分布在河漫滩和一级阶地；石质土分布在低丘，特别是红砂岩低丘；潮土分布于大小河流沿岸及鄱阳湖滨；水稻土分布在鄱阳湖滨及大小河谷平原。以红壤、水稻土为主，占全区面积的 90% 以上。

土地是人类赖以生存的宝贵财富，依据土地用途、经营特点、利用方式和覆盖特征等因素，将评价区土地利用现状分为耕地（包括水田和旱地）、园地、林地、荒草地、水域、工矿用地、居民用地、交通用地、其它用地等 8 种类型。区内耕地面积为 836625 hm²，占全区面积的 21.3%，高出全省耕地面积比例（14.1%）；水域面积 3940 km²，占 10.1%，高出全省水域面积比例（7.48%）。可见，研究区可耕地土地资源十分丰富，是江西的粮、棉、油等主要农作物的主产区。区内受地貌与水热条件的制约，土地资源的利用具有以鄱阳湖为中心向东、西方向呈半环状阶梯式发展的特点，即滨湖平原→台地→丘岗→山地，水田面积由集中连片到逐渐分散，复种指数（平均为

234.75%)由高到低,旱作比重由小到大,到山地又缩小,作物产量由高到低。

2 样品采集及分析测试

本次研究采集了樟树-奉新、抚州-九江以及东乡-彭泽三条生态大剖面表层土壤和农作物根系土 1036 件,其中樟树剖面采集 394 件、抚州剖面 409 件、东乡剖面 233 件。样品采集重量为 1000g,经室温风干,过 20 目筛混匀后缩分取土壤试样 200g,送至国土资源部合肥矿产资源监督检测中心进行分析。测定土壤 pH 值以及 Hg、Cd、Pb、Zn、As、Cr、Cu、Ni、Se 等 9 个重金属元素的水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐殖酸态、强有机态、铁锰氧化态和残渣态含量。元素形态分析方法及检出限见表 1。样

品采集、加工、分析严格按照国土资源部中国地质调查局《1:5 万多目标地球化学调查规范》和《区域生态地球化学评价样品分析技术要求》执行。

3 镉、汞、铅、砷等元素不同形态分布特征

土壤中重金属元素的迁移、转化及其对植物的毒害和环境的影响程度,除了与土壤中重金属的含量有关外,还与重金属元素在土壤中的存在形态有很大关系,同一元素不同形态具有不同的活性,因而对环境和人体健康的影响不同^[30-31]。

3.1 土壤重金属元素赋存形态

江西鄱阳湖地区土壤元素含量及各形态含量见表 2。

表 1 研究区土壤样品形态分析及检出限

Table 1 Species analysis methods and detection limits for the soil samples of the research area							
序号	相态	提取方法				测定方法	
1	水溶态	2.5000(100 目)g 样,25 ml 水提取				ICP-OES 法测定 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Cr AFS 法测定 As、Hg、Se	
2	离子交换态	残渣用 25mlMgCl 溶液提取					
3	碳酸盐态	残渣用 25 ml NaAc 溶液提取					
4	腐殖酸态	残渣用 50 mlNa ₄ P ₂ O ₇ 溶液提取					
5	铁锰氧化态	残渣用 25 ml HONH ₃ Cl 溶液提取					
6	强有机态	残渣用 8 ml H ₂ O ₂ －HNO ₃ 溶液恒温水浴提取					
7	残渣态	0.2000g 残渣,王水溶解					
		0.2000g 残渣,四酸溶解					
元素	方法检出限(μg/g)						
	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化态	强有机态	残渣态
Hg	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005
Cd	0.005	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Pb	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0
Zn	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0
As	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0
Cr	0.1	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	5.0
Cu	0.05	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0
Ni	0.05	0.3	0.3	0.5	0.3	0.5	2.0
Se	0.005	0.01	0.005	0.005	0.01	0.005	0.01

表 2 土壤中重金属元素形态特征表

Table 2 Contents of various species of heavy metal elements in the soil samples															
元素	全量	水溶态		离子交换态		碳酸盐态		腐殖酸态		铁锰氧化态		强有机态		残渣态	
		含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例
Hg	101.91	1.457	1.96	0.96	1.38	0.95	1.37	12.81	16.65	3.54	3.91	10.18	12.01	56.81	48.94
Cd	0.170	0.0035	2.55	0.0576	31.95	0.0163	9.51	0.0215	13.02	0.0199	10.76	0.0151	9.83	0.0248	16.86
Pb	32.09	0.17	0.57	1.59	5.05	2.05	6.55	3.22	10.37	6.77	21.11	2.54	8.28	12.29	37.62
Zn	72.33	0.56	0.83	2.28	3.28	1.29	1.82	6.49	9.51	4.05	5.22	3.39	4.73	47.33	65.09
As	10.27	0.11	1.36	0.04	0.48	0.06	0.74	2.39	25.94	0.45	5.11	0.19	2.38	5.87	53.16
Cr	116.41	0.24	0.26	0.26	0.33	2.56	1.74	4.85	5.01	6.65	4.47	5.48	4.85	81.40	70.77
Cu	26.72	0.26	1.02	0.24	0.93	0.53	1.94	4.52	17.03	3.26	12.19	1.70	6.60	14.10	52.92
Ni	25.03	0.12	0.54	0.64	2.84	0.47	2.04	1.55	6.56	1.45	6.20	1.09	4.54	16.92	66.69
Se	0.338	0.010	3.62	0.005	1.65	0.004	1.46	0.099	31.65	0.025	8.52	0.069	21.39	0.082	19.78

注:(1)Hg 含量单位为 μg/kg,其余元素为 mg/kg,比例%;(2)样本数 1036 件

从表 2 中可以看出,不同元素各种形态含量差异很大,Hg 元素以残渣态为主,占总量的 48.94%,其次为腐殖酸态,碳酸盐态含量最少,仅占 1.37%;Cd 元素以离子交换态为主,占总量的 31.95%,其次为残渣态,含量最少的为水溶态,仅占 2.55%;Pb 元素以残渣态为主,占总量的 37.62%,其次为铁锰氧化态,水溶态含量最少;Zn 元素以残渣态为主,占总量的 65.09%,其次为腐殖酸态,最少的为水溶态;As 元素以残渣态为主,占总量的 53.16%,其次为腐殖酸态,离子交换态含量最少;Cr 元素以残渣态为主,占总量的 70.77%,其次为腐殖酸态(占 5.01%),水溶态含量最少;Cu 元素以残渣态为主,占总量的 52.29%,其次为腐殖酸态,离子交换态含量最少;Ni 元素以残渣态为主,占总量的 66.69%,其次为腐殖酸态,水溶态含量最少,仅占 0.54%;Se 元素以腐殖酸态为主,占总量的 31.65%,其次为强有机态,碳酸盐态含量最少。

在表生作用过程中,重金属元素的地球化学行为有着显著的差异性,表现在对生态环境的影响和危害作用也具有很大的区别。Cd 是表生环境中活性最强的重金属元素,其有效态含量占全量的

83.14%。其中离子交换态含量占全量的 31.95%,表明了 Cd 能够长距离搬运、迁移,形成面型污染,易被农作物吸收,严重威胁农产品安全,对人类身体健康带来很大的危害作用;Pb 的化学活性程度仅次于镉元素,其有效态含量达 62.38%,其中铁锰氧化态和腐殖酸态含量较高,对于喜铅植物(如茶叶),易造成铅的污染;表层土壤中 Cr、Zn、Ni 元素含量普遍较高,但元素以无效态形态存在为主,残渣态含量大于 65%,化学活性相对较弱,只有在特殊的条件下,才能促使这些元素活性增强,引发不良的生态效应。

3.2 元素全量与形态含量的相关性

对重金属元素全量与各形态相关分析显示,Cd、Cr 两元素全量与其各种形态皆呈正相关关系(表 3);Hg 与其离子交换态、碳酸盐态不相关,与其它形态呈显著正相关;Pb、As、Cu、Ni 与其相应的水溶态和离子交换态不相关,与其它形态呈显著正相关关系;Zn 与其水溶态不相关,与其它形态呈极显著正相关;Se 与腐殖酸态、强有机态和残渣态呈显著正相关,与其它形态不相关。由此可见,土壤中重金属元素全量高,其有效成分也高。

表 3 表层土壤重金属元素全量与其不同相态含量相关系数

Table 3 Correlation coefficients between total contents and different species contents of heavy metal elements in topsoils

全量	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化态	强有机态	残渣态
Hg	0.192	0.058	0.077	0.658	0.501	0.868	0.942
Cd	0.267	0.895	0.897	0.579	0.871	0.465	0.501
Pb	-0.087	-0.053	0.500	0.491	0.783	0.115	0.755
Zn	0.072	0.188	0.303	0.297	0.508	0.452	0.924
As	0.052	0.087	0.129	0.550	0.260	0.113	0.967
Cr	0.33	0.206	0.880	0.707	0.939	0.854	0.994
Cu	0.09	0.080	0.345	0.434	0.359	0.500	0.841
Ni	0.06	0.085	0.189	0.240	0.185	0.414	0.953
Se	-0.055	-0.041	0.068	0.701	0.008	0.542	0.913

在不同的 pH 条件下,元素全量与形态含量的相关性程度发生一定的变化,但不影响其相关性的性质,以 Cd 为例(图 2),当 pH<7.5 时,离子交换态镉含量与全量呈现显著正相关性,随着全量的增加,离子交换态含量均显著增加;当 pH>7.5 时,相关性特征不改变,但相关性较弱,且随着 Cd 全量的增加,离子交换态含量的变化不大。

由于重金属元素地球化学行为的差异,在相关性散点图上相关点的分布域和相关性拟合,线的斜率及散点的线型性等存在着明显的变化,以主要重金属元素全量与残渣态含量相关性散点图为例,元素残渣态含量随着全量的增加而增加,但由于各元素化学活性程度不同而增加值也不相同,如活性最

强的 Cd 与活性相对较弱的 Cr,其相关性散点图明显有差别(图 3)。

4 重金属元素不同形态随土壤 pH 变化规律

4.1 pH 值对元素地球化学行为的影响

从不同 pH 条件下,各元素不同形态比例的统计对比看(表 4),变化规律如下:

(1)Cd 水溶态比例随着 pH 增加而减少,当 pH<4.5 时,其中值为 3.60%;当 pH>4.5 时,水溶态比例迅速减少。Se 和 Hg 的变化规律与 Cd 相反,当 pH<4.5 时,Se 元素水溶态比例的中值为 1.60%;当 pH>4.5 时,Se 元素水溶态比例中值的

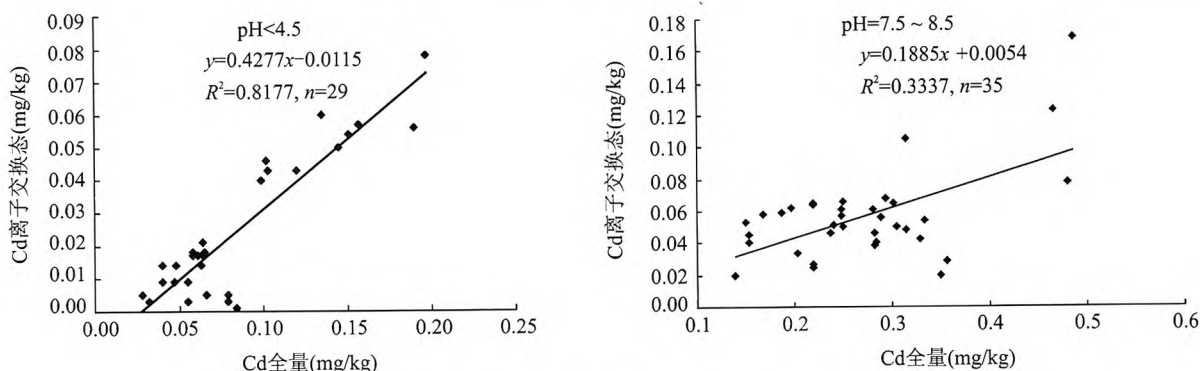


图2 土壤在不同 pH 条件下离子交换态 Cd 与全量 Cd 相关关系图

Fig. 2 Correlations between ion-exchangeable Cd contents and total Cd contents under different pH conditions in soils

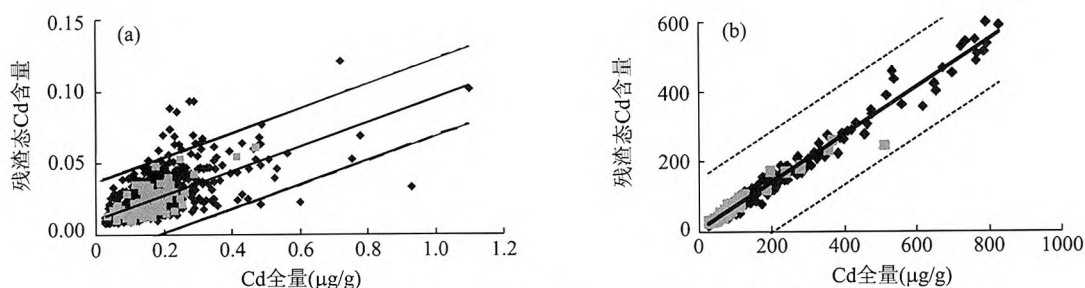


图3 土壤中 Cd、Cr 元素全量与残渣态含量相关关系图

Fig. 3 Correlationst between total Cd contents and residual Cd contents (a) and between total and residual Cr contents (b) in soils

变化范围为 3.21%~4.30%;当 pH 介于 7.0~7.5 时,Hg 元素水溶态比例最高,其中值为 2.30%。Pb、Zn、As、Cr、Cu、Ni 等元素的水溶态比例随 pH 的变化规律表现为峰型,在极酸性和碱性条件下,水溶态比例均相对较低,但各元素水溶态比例峰值出现的 pH 区间不同,如 Pb 在 pH 介于 5.5~6.0 时,其中值最大。值得注意的是,当 pH>7.5 时,各元素水溶态比例均出现了拐点,均比 pH=7.0~7.5 时的中值低。

(2)Cd 离子交换态的比例远远高于其他元素,其次为 Zn 元素。Cd、Pb 和 Ni 元素离子交换态比例变化规律一致。Zn 和 Cu 元素则随着土壤向酸性方向发展而逐渐增高。Se、Hg 和 Cr 元素的变化规律相似,随着土壤向碱性方向发展而逐渐增高。

(3)Cd 和 Pb 碳酸盐态比例最高,而 As 元素碳酸盐态比例最低。Zn 和 Cd 元素碳酸盐态比例的变化规律相似,当土壤呈酸性时,其比例较低,而在碱性条件下则反之。As 和 Se 元素碳酸盐态比例在强酸性条件下,其比例非常低,而随着土壤向碱性发展,比例稳步增加。Cr 元素与其他元素的变化规律相反,在酸性条件下其比例最大。Cu、Ni 元素碳酸盐态比例在弱酸性条件下,其比例最大。Hg 元素

碳酸盐态比例变化不大。

(4)土壤中 Se 和 As 的腐殖酸态比例最高,As、Se、Cu 和 Cr 元素腐殖酸态比例的变化规律相似,在土壤弱酸性条件下,其比例最高。Pb、Zn 元素是当土壤呈弱酸性—弱碱性条件时,其比例最大。Hg 元素在强酸性条件下,比例最大,Cd 元素的变化规律与 Hg 元素相反,在碱性条件下其比例较大。

(5)表层土壤中 Se 和 Hg 元素的强有机结合态比例最高,而 As 元素最低。Se 元素在碱性条件下比例最高,Hg 元素在弱酸性条件下其比例最低,而 As 与 Hg 元素的变化规律相反,在弱酸性条件下其比例最高。其他元素强有机结合态比例变化不大。

(6)各元素残渣态比例都远高于其他形态所占比例。Cd、Pb、Zn、As、Cu、Ni 元素残渣态比例在强酸性条件下,其比例最大,而 Hg 元素是在弱酸性条件下所占比例最大。虽然残渣态 Se 元素比例在极酸性条件下最大,但在弱酸性条件下,其比例明显低于其他条件下所占比例。

4.2 重金属元素形态与 pH 的相关性

对 pH 值与重金属元素各形态的相关分析显示,pH 值与 Hg 的水溶态、离子交换态呈显著正相关,与腐殖酸态呈显著的负相关,与其它形态相关性

表 4 土壤在不同 pH 条件下各元素形态比例 (%) 统计表
Table 4 Statistics of species ratios (%) of various elements under different pH conditions in soils

pH	元素形态	Hg	Cd	Pb	Zn	As	Cr	Cu	Ni	Se
pH<4.5(n=34)	水溶态	1.55	3.60	0.20	0.70	0.26	0.10	0.82	0.41	1.60
	离子交换态	1.30	29.20	1.99	3.72	0.20	0.20	1.00	2.50	0.72
	碳酸盐态	1.40	9.62	7.07	1.20	0.20	1.80	1.50	1.29	0.56
	腐殖酸态	21.50	10.80	8.49	7.48	16.40	3.41	12.90	4.53	26.90
	铁锰氧化态	1.40	9.46	25.00	3.60	2.63	2.32	9.45	4.74	0.74
	强有机态	21.10	8.78	3.45	3.70	0.26	4.10	2.80	3.50	17.90
	残渣态	40.00	24.80	38.60	68.20	67.00	72.70	61.10	74.50	32.70
pH=4.5~5.5 (n=702)	水溶态	1.40	2.16	0.23	0.68	1.15	0.18	0.84	0.41	3.21
	离子交换态	1.15	32.90	2.88	3.31	0.41	0.27	0.83	2.93	1.40
	碳酸盐态	1.11	8.42	6.69	1.50	0.62	1.43	1.80	1.69	1.20
	腐殖酸态	14.20	12.40	9.70	8.62	26.70	4.91	17.60	6.29	31.60
	铁锰氧化态	1.40	9.62	22.20	4.45	4.87	3.72	12.60	5.20	1.44
	强有机态	6.67	9.09	3.95	4.24	0.61	4.65	3.40	4.05	24.30
	残渣态	55.10	14.90	37.90	66.10	50.60	69.90	50.60	66.10	13.90
pH=5.5~6.0 (n=142)	水溶态	1.67	1.86	0.56	0.76	1.60	0.26	0.96	0.56	3.57
	离子交换态	1.30	31.00	2.89	2.70	0.42	0.30	0.71	2.70	1.60
	碳酸盐态	1.20	8.35	6.01	1.80	0.70	1.20	1.70	1.70	1.50
	腐殖酸态	16.30	13.30	11.10	9.56	28.80	5.37	18.80	6.57	33.40
	铁锰氧化态	1.72	9.78	21.90	5.24	3.75	3.72	11.00	4.96	1.83
	强有机态	6.39	7.94	4.67	5.10	0.61	4.36	3.85	4.31	22.30
	残渣态	49.40	14.00	37.10	61.90	47.90	71.80	50.30	64.60	14.30
pH=6.0~6.5 (n=67)	水溶态	1.70	2.00	0.24	0.84	1.60	0.19	0.99	0.52	3.70
	离子交换态	1.30	32.00	1.97	1.90	0.42	0.30	0.71	2.00	1.40
	碳酸盐态	1.30	8.96	5.38	2.00	0.62	1.10	1.67	1.90	1.50
	腐殖酸态	14.80	12.00	10.00	8.79	21.60	3.80	16.90	5.60	31.10
	铁锰氧化态	1.49	9.40	26.10	5.69	4.48	4.03	10.90	5.83	1.73
	强有机态	11.00	8.54	5.27	4.33	0.44	4.21	4.09	4.20	20.30
	残渣态	46.50	15.90	36.30	62.20	56.40	72.60	54.30	66.70	21.10
pH=6.5~7.0 (n=43)	水溶态	2.05	2.00	0.21	0.77	1.30	0.22	1.10	0.59	3.84
	离子交换态	1.20	27.30	1.90	1.40	0.34	0.28	0.71	1.90	1.50
	碳酸盐态	1.30	10.00	4.70	2.07	0.72	1.20	1.41	1.80	1.29
	腐殖酸态	15.80	11.70	11.50	9.48	21.30	3.60	17.60	5.79	28.00
	铁锰氧化态	1.59	10.90	27.70	6.38	3.39	3.80	12.80	6.41	1.65
	强有机态	19.30	7.01	3.90	4.76	0.47	4.48	3.80	4.93	20.00
	残渣态	41.90	15.10	35.60	60.70	57.30	73.10	50.20	64.90	22.20
pH=7.0~7.5 (n=13)	水溶态	2.30	1.80	0.20	0.75	1.70	0.20	1.30	0.48	4.30
	离子交换态	1.40	27.40	1.50	0.88	0.36	0.40	0.58	1.20	1.80
	碳酸盐态	1.20	12.30	4.28	3.20	0.66	1.10	1.70	2.40	1.30
	腐殖酸态	15.80	15.90	10.90	9.93	20.80	4.00	17.00	5.42	27.20
	铁锰氧化态	1.33	11.20	27.80	7.60	4.30	4.24	11.80	7.67	1.76
	强有机态	13.90	8.56	5.35	5.60	0.41	3.50	4.61	4.80	26.50
	残渣态	44.10	16.30	35.60	57.90	64.40	71.10	56.10	63.40	21.80
pH=7.5~8.5 (n=35)	水溶态	1.80	1.40	0.16	0.55	0.65	0.20	0.82	0.34	3.90
	离子交换态	1.60	21.20	1.48	0.41	0.34	0.30	0.67	1.10	2.50
	碳酸盐态	1.50	16.10	4.19	1.60	0.90	1.20	1.30	1.70	1.50
	腐殖酸态	13.70	13.10	8.37	6.64	14.20	2.83	14.70	3.20	21.20
	铁锰氧化态	1.63	8.87	27.90	8.26	4.26	3.50	13.60	6.54	1.25
	强有机态	19.70	9.59	3.52	4.00	0.37	4.62	2.66	5.87	25.40
	残渣态	41.70	14.10	37.80	62.90	63.00	72.80	53.50	65.50	21.40

不明显(表 5);与碳酸盐态腐殖酸态呈明显的正相关,与 Cd 的水溶态、离子交换态、残渣态呈显著的负相关;与铁锰氧化态呈正相关,与 Pb 的离子交换态、碳酸盐态、残渣态呈显著的负相关;与碳酸盐态、铁锰氧化态呈显著的正相关(图 4),与 Zn 的离子交换态、残渣态呈显著的负相关;与 As 的碳酸盐态呈显著的正相关,与其他各态相关性不明显;与 Cr 的离子交换态、铁锰氧化态呈正相关,与碳酸盐态呈负相关;与铁锰氧化态呈正相关,与 Cu 的离子交换态呈负相关;与碳酸盐态、铁锰氧化态、强有机态呈正相关,与 Ni 的离子交换态、残渣态呈负相关;与 Se 的水溶态、离子交换态、碳酸盐态、强有机态呈显著正相关,与腐殖酸态呈负相关。

4.3 重金属元素有效态及形态空间分布特征

表层土壤中水溶态 Cd、离子交换态 Cd 和碳酸盐态 Cd 含量较高,区域上主要分布在北部的彭泽-湖口-九江及中部的南昌-余干-万年-乐平等近东西向带状区域内,南部地区含量较低;土壤中碳酸盐态

Pb、水溶态 Hg、离子交换态 Hg、碳酸盐态 Hg 在北部区含量较低,在南昌-进贤-丰城-高安-樟树-抚州及乐平市等地域含量较高,其中碳酸盐态 Pb 以南昌市及其周边地区含量最高;土壤中水溶态 As、离子交换态 As、碳酸盐态 As 高含量区呈零散状分布于评价区的局部地区,水溶态和离子交换态 As 高含量区在南部相对集中,而碳酸盐态 As 高含量区在北部相对集中;水溶态 Cr、离子交换态 Cr、碳酸盐态 Cr 在鄱阳-新建-高安-丰城和乐平-万年-进贤-樟树等地含量较高,而北部和南部地区相对较低;水溶态 Cu、碳酸盐态 Cu 在北部和南部地区含量较低,在乐平-余干-东乡等中部区域含量较高。

5 pH 值对有益元素地球化学行为的影响

土壤酸碱度制约着不同的营养有益元素有效态含量变化和在土壤中的迁移转化。从分段统计的主要有益元素有效态含量比例(表 6)对比研究,发现如下变化规律:

表 5 表层土壤重金属元素形态含量比例与 pH 值相关系数

Table 5 Correlation coefficients between percentage ratios of species contents of heavy metal elements and pH in soils

全量	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化态	强有机态	残渣态
Hg	0.740	0.683	0.338	-0.616	0.227	0.288	-0.356
Cd	-0.796	-0.754	0.796	0.582	0.229	0.041	-0.575
Pb	-0.301	-0.698	-0.987	0.151	0.765	0.217	-0.553
Zn	-0.253	-0.997	0.585	0.001	0.995	0.383	-0.759
As	0.280	0.239	0.797	-0.387	0.345	-0.128	0.270
Cr	0.477	0.705	-0.758	-0.469	0.580	-0.121	0.268
Cu	0.462	-0.854	-0.462	0.115	0.695	0.215	-0.232
Ni	-0.034	-0.916	0.640	-0.437	0.872	0.935	-0.674
Se	0.821	0.875	0.649	-0.597	0.398	0.601	-0.126

表 6 土壤在不同 pH 条件下有益元素有效态比例(%)统计表

Table 6 Statistics of percentage ratios of effective species of usefull elements under different pH conditions in soils

pH	<4.5	4.5~5.5	5.5~6.0	6.0~6.5	6.5~7.0	7.0~7.5	7.5~8.5
铵态氮	0.80	0.60	0.72	0.77	0.76	0.86	0.69
硝态氮	0.79	0.46	0.41	0.37	0.39	0.40	0.51
有效磷	0.03	1.09	1.26	2.23	2.23	1.54	2.76
速效钾	0.43	0.49	0.59	0.55	0.74	0.76	0.58
缓效钾	0.46	0.77	1.05	1.13	1.12	1.22	1.59
有效铁	0.18	0.48	0.27	0.17	0.11	0.05	0.04
有效硼	0.21	0.18	0.19	0.20	0.28	0.23	0.37
有效钼	14.44	18.04	17.37	18.13	12.88	20.00	11.10
有效铜	4.13	18.55	16.91	12.85	12.71	11.48	6.72
有效锌	4.43	6.12	7.32	7.54	8.96	10.27	1.57
有效硅	0.012	0.012	0.016	0.021	0.033	0.029	0.043
有效硒	3.62	4.09	3.43	3.28	2.94	2.47	2.86
有效态锰		14.90	29.54	28.07	32.09	35.82	28.46
交换性锰	3.12	4.57	5.52	4.27	2.80	1.78	1.23
易还原性锰	8.89	10.75	22.44	27.78	29.08	35.88	28.93

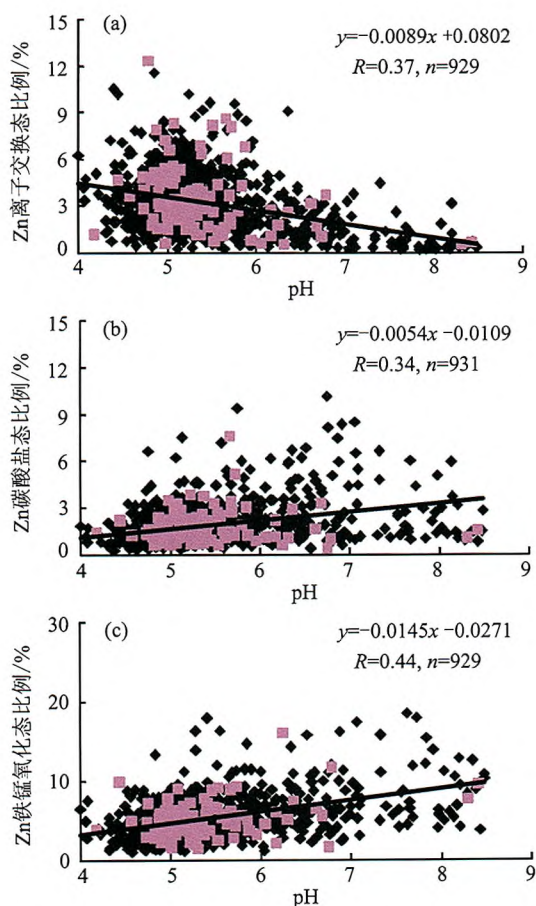


图 4 土壤中 Zn 离子交换态比例、碳酸盐态比例和铁锰氧化态比例与 pH 相关关系图

Fig. 4 Correlation between pH and percentage ratio of (a) Zn ion-exchange species, (b) Zn carbonate species and (c) Zn ferric-manganese oxide species in soils

(1) 土壤中铵氮含量及其比例随着 pH 值增加而增加,其比例也表现出相似的规律;硝态氮含量在极酸性和碱性条件下都较高,而在 pH 介于 5.5~7.0 时,其含量较低;需要指出的是当 pH>7.0 时,铵态氮和硝态氮比例的变化规律一致,都表现为当土壤属于弱碱性时(pH=7.0~7.5),铵态氮和硝态氮比例都较高,其中值分别为 0.86% 和 0.40%(图 5a,图 5b)。

(2) 当土壤的 pH 值<7.5 时,随着 pH 增加,有效磷含量及比例逐渐增加;当 pH 介于 6.5~7.5 时,土壤有效磷含量及比例最大;当 pH>7.5 时,有效磷含量及比例迅速减小(图 5a,图 5b)。

(3) 土壤中速效钾和缓效钾含量随着 pH 值的增加而增加;缓效钾比例随着 pH 的增加而迅速增加;当 pH<7.5 时,速效钾与 pH 呈正相关性,当 pH>7.5 时,速效钾与 pH 呈负相关关系;缓效钾与

pH 呈现弱正相关性(图 5a,图 5b)。

(4) 在酸性条件下,土壤中有有效 Fe 的含量较高,当土壤的 pH 介于 4.5~5.5 时,有效 Fe 的含量高达 187.3 mg/kg,其比例的中值为 0.48%;而在中性-碱性条件有效 Fe 含量明显较低,其变化范围为 26.6 mg/kg~53 mg/kg;而有效态 Si 元素含量及其比例随着 pH 的增加而增加,当土壤的 pH 值>7.5 时有效硅含量高达 281.9 mg/kg;土壤中有有效 Si 比例与 pH 呈显著正相关性(图 5a,图 5b)。

(5) 土壤的酸碱条件不同,土壤中交换性 Ca、Mg 含量也截然不同;当土壤的 pH<7.4 时,交换性 Ca 含量与 pH 呈显著正相关性,pH>7.4 时,交换性 Ca 含量明显降低,但也与 pH 呈显著正相关性,土壤中交换性 Ca 含量在中性-弱碱性条件(pH=6.5~7.5)下含量最大,其中值为 7.8 cmol(1/2Ca²⁺)/kg;土壤中交换性 Mg 含量远低于交换性 Ca 含量,当土壤的 pH<7.0 时,交换性 Mg 含量与 pH 呈显著正相关性,pH>7.0 时,交换性 Ca 含量与 pH 无正相关性,不同酸碱度条件下统计特征表明以 7.0 为界,当 pH<7.0 时,随着土壤 pH 值降低,交换性 Mg 含量也明显减小;当 pH>7.0 时,随着土壤 pH 值增加,交换性 Mg 含量也明显减小,在中性条件下,土壤中交换性 Mg 含量最高。

(6) 土壤中有有效 B 和有效 Mn 含量均随着其 pH 的增加而增加。当土壤 pH 值<6.5 时,有效 B 含量及比例变化不大;当 pH>6.5 时,土壤中有有效 B 含量及比例迅速增加。而当土壤由中性向酸性发展时,有效 Mn 和易还原性 Mn 含量及比例迅速降低;当土壤呈碱性时,它们相对稳定,交换性 Mn 的含量变化规律比较特殊,当土壤呈弱酸性条件(pH=5.5~6.0)时其含量及比例最大,而当土壤向酸性或碱性变化时,其含量及比例都迅速降低。

(7) 当土壤为极酸性条件(pH<4.5)时,有效铜含量最低,其中值为 1.08 mg/kg,除此之外随着 pH 的增加,土壤中有有效铜含量及比例明显降低。与此相反,土壤中有有效 Zn 含量在强碱性(pH>7.5)条件下最低,其中值为 1.27 mg/kg;土壤处于弱碱性条件(pH=7.0~7.5)时有效 Zn 含量及比例最大,随着土壤 pH 降低,其含量及比例也逐渐降低。

(8) 土壤中有有效 Se 含量及比例与土壤 pH 的变化呈现较好的对应关系,随着土壤 pH 增大,有效 Se 含量及比例也逐渐降低。有效 Mo 含量和比例与土壤 pH 的变化并不具有同步性:当土壤的 pH<

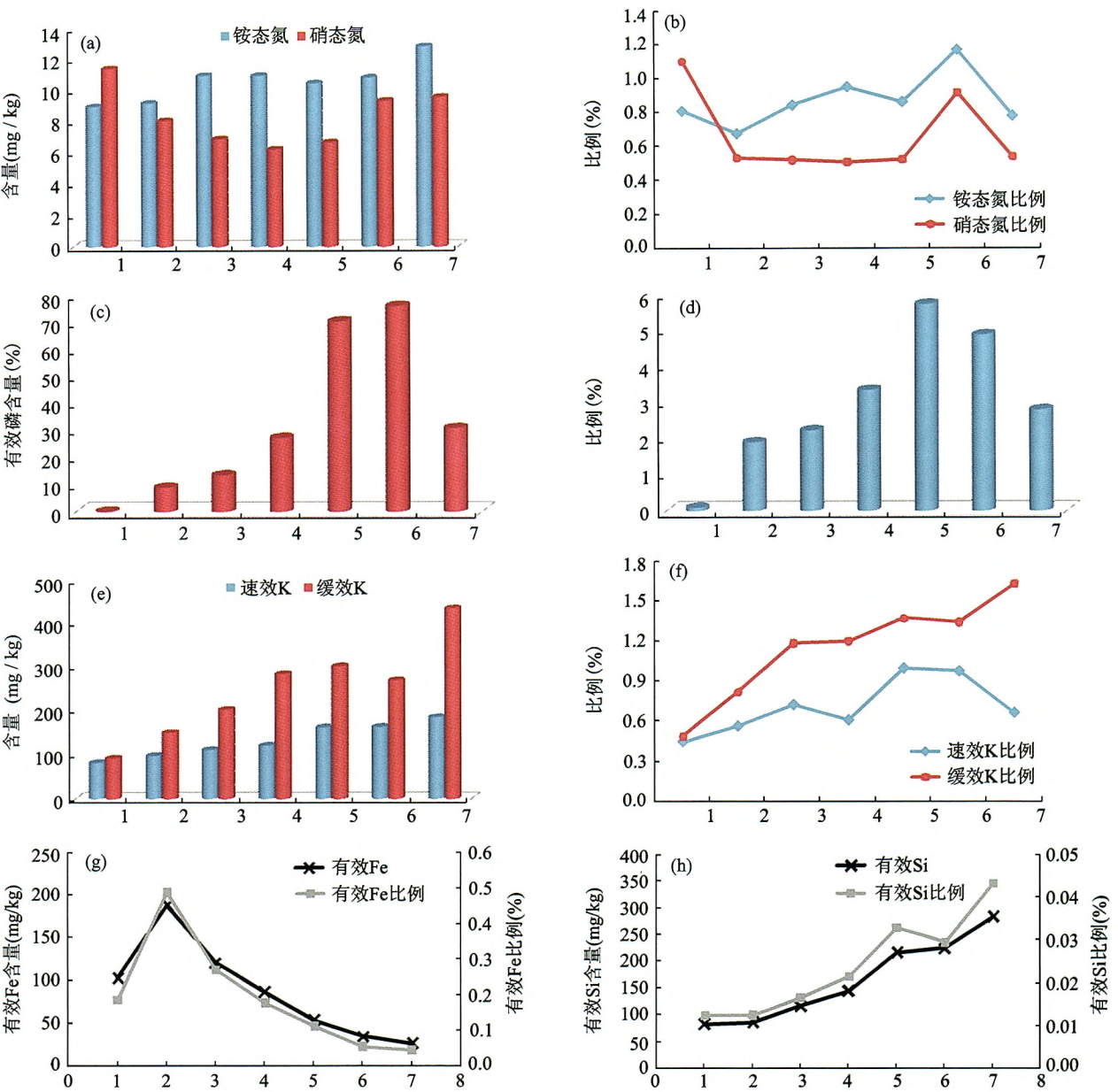


图 5 土壤在不同 pH 条件下 N、P、K、Fe 和 Si 营养元素有效态含量及比例统计图(数据用的中值)

Fig. 5 Diagrams showing statistics of percentage ratios of effective species of nutritive elements N(a, b), P(c, d), K(e, f), Fe (g) and Si (h) under different pH conditions in soils

1-pH<4.5; 2-pH=4.5~5.5; 3-pH=5.5~6.0; 4-pH=6.0~6.5; 5-pH=6.5~7.0; 6-pH=7.0~7.5; 7-pH=7.5~8.5

7.0 时,随着 pH 减小,有效 Mo 含量逐渐降低,但有效 Mo 比例相对比较稳定。

可见,土壤酸化不仅造成了土壤中重金属有毒元素活性增加,而且引起钾、钠、钙、镁等盐基离子大量淋失,有益元素有效态含量急剧降低,造成了土壤肥力下降,养分贫瘠,土壤质量下降。

6 结论与建议

通过镉等元素不同形态分布特征、元素不同形

态随土壤 pH 变化规律和土壤酸化对土壤肥力的影响的研究,得出以下结论。

(1)不同元素各种形态含量差异很大,Cd 的有效态含量占全量的 83.14%。其中离子交换态含量占全量的 31.95%;Pb 的有效态含量达 62.38%,其中铁锰氧化态和腐殖酸态含量较高;Cr、Zn、Ni 等元素以无效态形态存在为主,残渣态含量>65%。

(2)Cd 水溶态比例随着 pH 增加而减少,Hg 的变化规律与 Cd 相反;Zn 和 Cu 元素的离子交换态

随着土壤向酸性方向发展而逐渐增高,而 Hg 和 Cr 元素的变化规律相似,随着土壤向碱性方向发展而逐渐增高。

(3) Zn 和 Cd 元素碳酸盐态比例的变化规律相似,当土壤呈酸性时,其比例较低,而在碱性条件下则反之。As 元素碳酸盐态比例在强酸性条件下,其比例非常低,而随着土壤向碱性发展,比例稳步增加。Cr 元素与其他元素的变化规律相反,在酸性条件下其比例最大。Cu、Ni 元素碳酸盐态比例在弱酸性条件下,其比例最大。

(4) 随土壤 pH 增加,如速效钾、缓效钾、有效硅和有效硼含量随之增加,有效硒则随之缓慢下降;而大多数元素的有效态均表现出在某个土壤 pH 段含量增加,低于或高于该 pH 段时,含量均具有下降的趋势,如有效铁、有效铜的高值土壤 pH 范围为 4.5~5.0;交换性钙和有效锰、易还原性锰的高值土壤 pH 范围为 6.5~7.0;有效锌的高值段土壤 pH 为 7.0~7.5。

土壤酸化不但给农产品安全生产带来了危害,而且使土壤中养分贫瘠化,土壤肥力下降。鉴于土壤酸化带来的种种影响,提出如下建议:

(1) 提高能源利用率,减少污染气体的排放。

(2) 增施有机肥,改良土壤结构,提高土壤缓冲能力。有机肥与无机肥各半,作物产量最高。有机肥料能提高土壤有机质含量,改善土壤理化性质。

(3) 改进施肥结构,防止营养元素平衡失调。建议多施用二元和多元复合肥、高浓肥。

(4) 适量施用石灰白云石粉,调整土壤 pH 值。

参考文献

- [1] COWLING E B. Acid precipitation in historical perspective[J]. *Environ Sci Tec*, 1982, 16(2): 110-123.
- [2] 石弘之(日). 酸雨 [M]. 张坤民, 周北海译. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [3] 樊后保. 世界酸雨研究概况[J]. *福建林学院学报*, 2002, 22(4): 371-375.
- [4] 任仁. 中国酸雨的去、现在和将来[J]. *北京工业大学学报*, 1997, 23(3): 128-132.
- [5] 齐文启, 席俊清, 汪志国, 等. 酸雨研究的现状和发展趋势[J]. *中国环境监测*, 2002, 18(1): 6-11.
- [6] 王文兴, 丁国安. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布[J]. *环境科学研究*, 1997, 10(2): 1-6.
- [7] 郭永林. 我国的酸雨问题和防治[J]. *山西财经大学学报*, 2002, 24: 106.
- [8] 吴建明, 邹海波, 贺志明. 江西省酸雨变化特征及其与气象条件的关系[J]. *气象与减灾研究*, 2012, 35(2): 45-50.
- [9] 何纪力, 陈宏文, 胡小华, 等. 江西省严重酸雨地带形成的影响因素[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(5): 477-480.
- [10] 王琳, 吉蔚群. 江西省酸雨现状调查[J]. *江西科学*, 2004, 22(5): 382-385.
- [11] 王德春. 中国酸雨概述[M]. 北京: 环境出版社, 1998.
- [12] 杨忠芳, 余涛, 唐金荣, 等. 湖南洞庭湖地区土壤酸化特征及机理研究[J]. *地学前缘*, 2006, 13(1): 105-112.
- [13] DORAN J W, PARKIN T B. Defining soil quality for a sustainable environment[C]. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America, 1994: 3-21.
- [14] PENNOCK D J, van KESSEL C. Clear-cut forest harvest impact on soil quality indicators in the mixedwood forest of Saskatchewan, Canada[J]. *Geoderma*, 1997, 75: 13-32.
- [15] MILLER F P, WALI M K. Land use issues and sustainability of agriculture [C]. Trans of 15th WCSS. Mexico, 1994.
- [16] 张桃林, 潘剑君, 赵其国. 土壤质量研究进展与方向[J]. *土壤*, 1999, 1: 1-7.
- [17] 郑昭佩, 刘作新. 土壤质量及其评价[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(1): 131-134.
- [18] SIMS J T, CUMNINGHAM S D, SUMMER M E. Assessing soil quality for environmental purposes: Roles and challenges for soil scientists[J]. *J Environ Qual*, 1997, 11: 29-30.
- [19] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(1): 81-86.
- [20] 余纯丽. 酸雨沉降影响下土壤重金属元素的变化[J]. *渝州大学学报(自然科学版)*, 1994, 11(3): 36-39.
- [21] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 模拟酸雨条件下 Cd²⁺ 在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征[J]. *环境科学*, 2004, 25(4): 117-122.
- [22] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 46-53.
- [23] WATANABE T, SHIMBO S, MOON C S, et al. Cadmium contents in rice samples from various areas in the world[J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 184: 191-196.
- [24] World Health Organization. Cadmium-On environmental aspects [C]//International program on chemical safety, environmental health criteria No. 135. Geneva: 1992.
- [25] EUGENIA G G, VICENTE A, RAFAEL B. Heavy Metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils[J]. *Environ-*

- mental Pollution, 1996, 92(1): 19-25.
- [26] 汪雅各, 盛沛麟, 袁大伟. 模拟酸雨对土壤金属离子的淋溶和植物有效性的影响[J]. 环境科学, 1988, 9(2): 22-26.
- [27] 陈建芬, 戎秋涛, 刘建明, 等. 模拟酸雨对不同层次的红壤元素迁移作用的影响[J]. 农业环境保护, 1996, 15(4): 150-154.
- [28] 蒋建清, 吴燕玉. 模拟酸雨对草甸棕壤中重金属迁移的影响[J]. 中国科学院研究生院学报, 1995, 12(2): 185-190.
- [29] 谢思琴, 周德智, 顾宗濂, 等. 模拟酸雨下土壤中铜、镉行为及急性毒性效应[J]. 环境科学, 1991, 12(2): 24-28.
- [30] 杨忠芳, 陈岳龙, 钱镛, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 252-260.
- [31] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 370-378.

Study on distribution of geochemical species of heavy metal elements and usefull elements in the soils with different acidities in Poyang lake region of Jiangxi Province

MA Yi-lin, WANG Fan, HE Wei-xiang, XIE Chang-yu

(Geological Survey Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330030, China)

Abstract: Basing on the sampling of surface soils and crop root soils along the three long-distance ecological sections at Zhangshu-Fengxin, Fuzhou-Jiujiang and Dongxiang-Pengze in the Poyang lake region of Jiangxi Province, and analysis measurement of pH values, total contents and species contents of 9 heavy metal elements as well as effective species contents of 13 nutritive elements in soils, the abundant data were obtained to provide a future study on the distribution characteristics of chemical species and correlation between total contents and species contents of heavy metal elements in the soils, and regularly of variation of species with variation of pH in the soils, and to propose suggestions for the prevention and control of soil acidification and its negative effects.

Key words: distribution characteristics of species; soil acidification; Poyang lake region; Jiangxi Province