

文章编号: 0254-5357(2014)05-0714-09

铅锌矿尾砂重金属污染物对不同土地利用类型土壤性质影响的典范对应分析

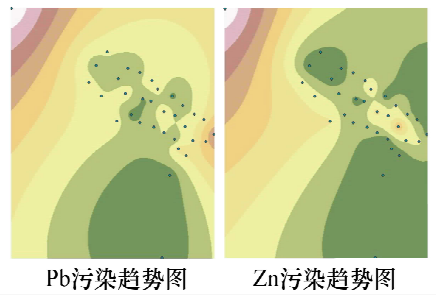
胡清菁^{1,2}, 张超兰¹, 靳振江³, 曹建华², 李 强^{2*}

- (1. 广西大学环境学院, 广西 南宁 530004;
2. 国土资源部广西岩溶动力学重点实验室, 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004;
3. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 广西阳朔思的村铅锌矿尾矿砂坝坍塌造成了大面积农田污染, 已往报道多集中在金属矿山开采过程中产生的废液及大量固体废弃物堆砌而造成的环境污染, 较少关注因尾矿砂坝坍塌所造成的这种土壤重金属特殊污染模式。本文运用典范对应分析(CCA)研究铅锌矿尾矿砂坝坍塌对不同土地利用类型(玉米地、柑橘园、水稻田)造成的重金属(铅、锌、铜、镉)污染以及对土壤理化性质(有机碳、碱解氮、速效磷、速效钾、阳离子交换量、碳氮比、pH 值)的影响。CCA 分析结果表明, 研究区污染以铅、锌、镉为主, 铜次之, 其中锌和镉的空间分布格局受土地利用类型的影响更明显, 并且镉对水稻田产生的环境风险最高。此外, 在土壤中尾矿砂分布不均的前提下, 土地利用类型是造成土壤重金属污染空间分布不同的重要驱动力, 受土壤质地和矿砂性质的影响, 重金属污染引起的酸化效应在供试土壤中不明显, 使得 CCA 图中 pH 值所代表的点远离重金属箭头连线; 阳离子交换量距重金属连线较近, 受重金属影响明显并随重金属污染的加剧而减小; 碱解氮、速效磷、速效钾等速效养分受重金属污染的影响并不显著, 但与施肥配比和农业管理密切相关; 有机碳与重金属箭头连线分布象限相同且包裹于其中, 与重金属质量分数呈正相关关系, 相较于玉米地和柑橘园, 水稻田中有机碳积累量更大, 达到 18.14 g/kg, 可能因稻田中微生物的碳源代谢利用能力明显降低, 土壤中有机碳的矿化分解受阻, 导致水稻土中有机碳的积累。此外, 尾矿砂作为土壤重金属的持续性释放源, 尽管对土壤的基本理化性质尤其是速效养分的影响并不明显, 但能够通过影响土壤微生物群落间接影响土壤碳循环。

关键词: 尾矿砂; 土地利用类型; 典范对应分析; 土壤性质

中图分类号: X53 **文献标识码:** A



尾矿砂作为重金属污染的重要来源, 其带来的生态环境问题已逐渐成为人们关注的焦点。矿山尾矿砂库垮坝造成的重金属污染, 不但污染面积大, 而且还因污染物的大量迁移和扩散, 导致土壤酸化明显, 有机质含量降低, 土壤板结严重^[1]。1985 年, 湖南郴州市竹园矿区尾矿砂坝坍塌, 导致尾矿砂大面积污染东河两岸农田, 后虽经清理, 该地区农田土壤中 As 和 Cd 的质量分数仍然高达 709 mg/kg 和 7.6 mg/kg^[2]。2001 年, 广西大环江上游的铅锌硫铁矿山尾矿砂坝坍塌, 使大环江流域农田遭受 As、Pb、Zn 和 Cd 污染, 并因带入大量的黄铁矿(FeS₂)和硫化锌(ZnS)而导致土壤酸化严重, 大面积农田寸草不生^[3]。20 世纪 70 年代, 广西阳朔县思的村铅锌尾矿砂坝坍塌使思的村成为重金属污染十分严重的地

收稿日期: 2013-12-25; 修回日期: 2014-02-17; 接受日期: 2014-06-16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41003038); 广西自然科学基金资助项目(2011GXNSFD018002, 2011GXNSFA018006, 2010GXNSFB013004); 国土资源部公益性行业科研专项资助项目(201211086-05)
作者简介: 胡清菁, 硕士研究生, 研究方向为环境污染修复理论与技术。E-mail: hqj5477@126.com。
通讯作者: 李强, 副研究员, 博士, 主要从事岩溶生物地球化学研究。E-mail: glqiangli@163.com。

区之一。林炳营教授^[4]关于该地区的研究表明,在 1986 年重污染区土壤总镉为 24.5 mg/kg,土壤有效态镉高达 7.79 mg/kg,该村所产水稻中早稻镉含量是国家标准的 3 倍,晚稻则超过国家标准 5 倍以上。李强等^[5]研究了该地区重金属铅、锌、铜全量与土壤性质之间的关系,发现该地区重金属面源污染时空分异显著,有机碳与归一化的重金属全量呈极显著正相关,土壤中含磷物质具有显著降低复合污染土壤中 Pb、Zn、Cu 植物毒性的作用,而 pH 值是影响磷元素与 Pb、Zn、Cu 相互作用过程的重要因素。由于不同地表植被覆盖所产生的根系分泌物对土壤微生物造成的影响不同,而多种植被共存的地表生态系统能减轻重金属对土壤酶活性的毒性^[6]及其空间分布和迁移转化,因此,土地利用类型是影响重金属元素空间分布和土壤异质性的的重要因素,而以往相关研究大多欠缺考虑这一因素的影响。

研究方法上,过去多采用多元线性回归、相关分析、单因素方差分析、因子分析,这些方法普遍存在直观性差的缺点^[7-10],且对于尾矿砂污染区,土壤异质性非常高,使用地统计学研究土壤特征将产生较大的误差。典范对应分析 (canonical correspondence analysis, CCA) 是一种非线性多元直接梯度分析方法,它把对应分析与多元回归分析相结合,涵盖了多个环境因子,包含的信息量大,结果直观明显,能更好地反映研究对象与环境因子的关系^[11]。本文运用典范对应分析方法,以广西阳朔思的村铅锌矿尾砂坝坍塌后污染农田为研究区,探讨不同土地利用类型下 (玉米地、柑橘园、水稻田) 重金属污染物与土壤理化性质之间的相互关系,以期 为土壤污染控制和污染土地修复提供科学依据。

1 研究区概况及研究方法

1.1 研究区概况

思的村位于广西阳朔县东北峰林平原上 (E 110°33', N 24°58'), 平均海拔 150 m, 年平均温度 28.5℃, 年均降雨量 1000 ~ 2000 mm。坐落于思的村东北方向的老厂铅锌矿, 自 20 世纪 50 年代进行开采, 并于 1958 年在采矿坑口建立小型浮选厂进行选矿生产^[12]。20 世纪 70 年代的一次强降雨导致尾矿砂坝坍塌, 尾矿砂沿河谷泻入思的村, 造成大面积农田污染, 随后当地农民陆续将淤积的尾矿砂深翻、平整, 种植水稻、玉米、柑橘等作物。

1.2 土壤样品的采集

本研究将受到污染的农田划分为 33 个 1 m × 1 m 样方 (见样方序号), 样品采自 0 ~ 20 cm 的表层土, 每个样方随机采集 3 个相邻的等量样本, 田间均匀混合为 1 个土样, 其中玉米地土样 (Y) 12 个, 水稻田土样 (S) 12 个, 柑橘园土样 (G) 9 个 (图 1)。

1.3 样品分析

土样带回实验室, 一部分经风干、混匀后, 用四分法留取 1 kg, 再取少量过 100 目筛, 供土壤有机碳 (SOC)、碱解氮 (AN)、速效磷 (AP)、速效钾 (AK)、碳氮比 (C/N)、阳离子交换量 (CEC)、pH 值、重金属全量和有效态分析。

分析方法如下: 有机碳采用重铬酸钾氧化 - 外加热法测定; 碱解氮采用碱解扩散法测定; 速效磷采用 0.5 mol/L 碳酸氢钠提取 - 钼锑抗显色 - 分光光度法测定; 速效钾采用醋酸铵浸提 - 石墨炉原子吸收光谱法测定; 阳离子交换量采用乙酸铵浸提 - 凯氏蒸馏法测定; pH 值采用无 CO₂ 蒸馏水作为浸提剂, 按照土水 1:2.5 的比例混匀后用 PHS-3G 型精

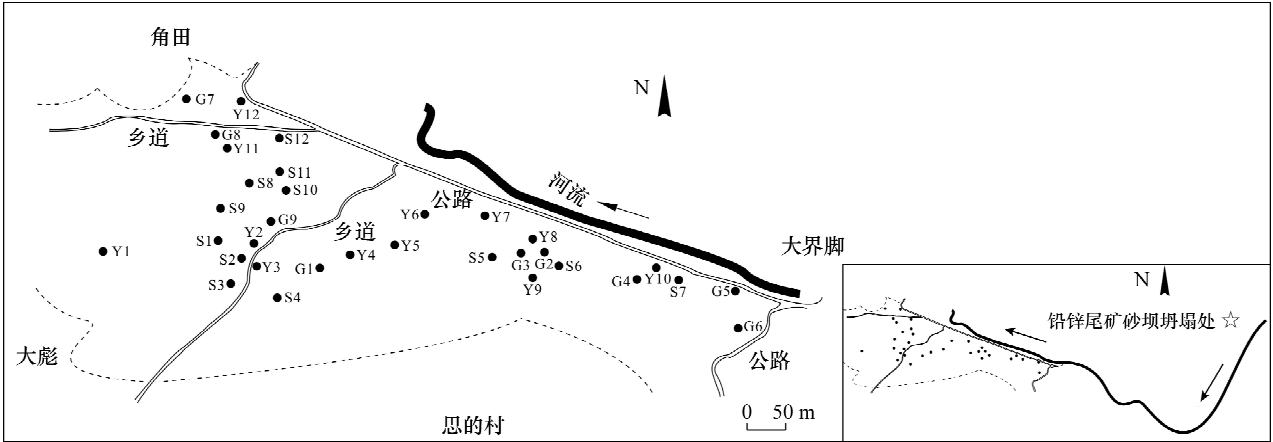


图 1 广西阳朔思的村采样位置示意图

Fig.1 The distribution of sampling sites in Sidi village

密 pH 计直接测定;土壤重金属全量采用硝酸-氢氟酸-盐酸微波消解-火焰原子吸收光谱法测定;土壤重金属有效态采用 DTPA 浸提-火焰原子吸收光谱法测定^[13-16]。

1.4 数据分析

采用 SPSS 18.0 统计软件对所测定的数据进行描述性统计和单因素方差分析(one-way ANOVA), 并进行 LSD 检验(lowest standard deviation test, $p = 0.05$)。利用 Canoco 4.5 软件以土壤重金属数据作为环境变量,土壤性质数据作为典范函数变量进行典范对应分析,考察土壤重金属质量分数与土壤理化性质之间的动态关系。土壤因子的归一化处理参考靳振江等^[17]的方法。

2 结果与讨论

2.1 不同土地利用类型下土壤因子的描述性统计特征

表 1 为三种土地利用类型中土壤有机碳(SOC)、碱解氮(AN)、速效磷(AP)、速效钾(AK)、

碳氮比(C/N)、阳离子交换量(CEC)、pH 值、总铅(Pb)、总锌(Zn)、总铜(Cu)、总镉(Cd)、有效态铅(DTPA-Pb)、有效态锌(DTPA-Zn)、有效态铜(DTPA-Cu)、有效态镉(DTPA-Cd) 15 种土壤因子的描述性统计特征。结果表明:在三种土地利用类型中,水稻田的重金属全量和有效态的平均值最高,说明尾矿砂中的重金属更容易进入水稻田,并在水稻田中积累。根据国家环境保护总局制定的《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ/T 332—2006)^[18],三种土地利用类型重金属的质量分数均超过国家标准,其中水稻田重金属超标最为严重,说明该区土壤在尾矿砂的污染下不再适宜作为农产品耕作区,并且土壤中镉所造成的环境风险最高。

变异系数是衡量各变量变异程度的统计量。变异系数 $\leq 10\%$ 时,体现为弱变异性;变异系数介于 $10\% \sim 100\%$ 之间表现为中等变异性;变异系数 $\geq 100\%$ 时表现为强变异性^[19]。通过表 1 可以看出:在三种土地利用类型中,除速效磷、碳氮比、pH 值、总镉和有效态铅外,其他土壤因子的变异系数均表

表 1 尾矿砂污染区不同土地利用方式下土壤性质和重金属的描述性统计分析

Table 1 Descriptive statistics of soil properties and soil heavy metals in different land use types

土地利用类型	分析项目	SOC (g/kg)	含量(mg/kg)			C/N	CEC (cmol/kg)	pH	全量含量(mg/kg)				有效态含量(mg/kg)			
			AN	AP	AK				Pb	Zn	Cu	Cd	DTPA-Pb	DTPA-Pb	DTPA-Pb	DTPA-Cd
玉米地	平均值	13.72	76.88	59.55	42.17	19.18	5.25	5.47	886.47	1210.88	117.38	36.53	208.11	140.11	27.19	2.39
	最小值	7.20	45.42	32.81	21.63	15.16	3.45	5.11	330.20	621.29	55.13	16.87	112.90	44.61	10.80	0.36
	最大值	19.90	128.80	97.09	64.15	22.65	7.25	6.12	1990.68	2858.00	190.10	63.81	290.90	533.19	45.30	5.79
	标准差	3.91	20.91	21.93	15.13	2.28	1.15	0.26	461	681.71	43.36	16.17	62.83	154.62	11.22	1.44
	变异系数(%)	28.48	27.20	36.83	35.88	11.90	21.88	4.84	52.00	56.30	36.94	44.27	30.19	110.35	41.26	59.94
	中位数	13.66	74.67	54.77	42.29	19.78	5.38	5.44	748.63	1009.88	111.94	34.57	195.32	79.85	24.45	2.13
	标准值(pH<6.5)	-	-	-	-	-	-	-	80	200	50	0.3	-	-	-	-
	超标倍数	-	-	-	-	-	-	-	11.08	6.05	2.35	121.77	-	-	-	-
柑橘园	平均值	14.43	63.54	71.48	41.96	21.88	5.70	5.60	749.31	1285.38	102.28	36.40	173.71	152.90	21.19a	3.02
	最小值	6.36	33.60	3.33	19.00	15.67	4.15	4.92	70.33	455.60	33.81	10.59	3.53	0.95	0.58	0.09
	最大值	23.76	87.50	183.11	82.82	27.40	8.75	7.47	1612.07	3656.00	186.60	51.76	348.80	440.01	43.80	6.43
	标准差	4.94	18.56	49.34	23.36	4.24	1.63	0.81	508.55	975.65	48.79	15.52	101.85	150.77	13.87	2.02
	变异系数(%)	32.24	29.20	69.03	55.66	19.38	28.62	14.49	67.87	75.90	47.70	42.65	58.63	98.61	65.45	67.02
	中位数	13.09	63.60	62.16	28.28	20.64	5.05	5.27	651.20	963.26	101.44	41.21	155.00	119.60	22.68	2.52
	标准值(pH<6.5)	-	-	-	-	-	-	-	80	200	50	0.3	-	-	-	-
	超标倍数	-	-	-	-	-	-	-	9.37	6.43	2.05	121.33	-	-	-	-
水稻田	平均值	18.14	73.28	45.40	34.84	21.21	5.53	5.80	1132.31	1829.17	130.21	45.47	221.66	244.10	25.09	4.42
	最小值	15.76	50.22	14.01	16.43	17.49	4.24	5.03	286.93	808.38	59.60	16.81	123.78	46.75	11.80	1.91
	最大值	22.23	97.08	91.30	55.37	28.51	6.85	6.99	1977.19	3210.00	169.30	99.11	337.30	597.27	48.37	7.47
	标准差	2.52	12.62	27.20	10.82	2.80	0.95	0.55	469.34	845.46	39.34	29.94	72.19	218.61	9.16	1.80
	变异系数(%)	13.90	17.22	59.91	31.07	13.19	17.20	9.46	41.45	46.22	30.22	65.85	32.57	89.56	36.52	40.64
	中位数	16.83	70.35	37.04	31.34	21.02	5.60	5.61	1134.00	1677.54	142.89	32.16	200.45	104.75	25.00	4.79
	标准值(pH<6.5)	-	-	-	-	-	-	-	80	200	50	0.3	-	-	-	-
	超标倍数	-	-	-	-	-	-	-	14.15	9.15	2.60	151.57	-	-	-	-

现为水稻田最低。这与水稻田长期处于淹水状态,伴随尾矿砂进入土壤中的物质分布相对均匀有关。在玉米地和柑橘园这两种土地利用类型中,土壤因子的均值和变异系数没有显著的变化规律,这与尾矿砂在旱地耕作过程中混合不均有关。

2.2 不同土地利用类型下重金属与土壤性质之间的相关关联分析

2.2.1 重金属污染的空间分布格局

典范对应分析(CCA 分析)是一种基于单峰模型的排序方法,结合对应分析与多元回归分析,在对应分析的迭代过程中,将每一步计算的结果都与环境因子进行多元线性回归。CCA 分析的缺点是多个环境因子之间会存在“弓形效应”,在分析时可以通过预选以除去相关性过高的冗余变量。CCA 分析过程中要求两个数据矩阵,一个是研究对象数据矩阵(本文中即土壤理化性质数据矩阵),另一个是环境因子数据矩阵(本文中即为土壤重金属数据矩阵)^[20]。

李强等^[5]研究表明该区土壤重金属面源污染时空分异性显著,在此研究基础上,本文将重点分析不同土地利用类型下土壤重金属全量和有效态的空间分布格局、分布趋势。对尾矿砂污染区三种土地利用类型中的 SOC、AN、AP、AK、C/N、CEC、pH 值、总铅、总锌、总铜、总镉、有效态铅、有效态锌、有效态铜、有效态镉归一化处理后,进行 CCA 分析。通过表 2 可以看出:CCA 第一排序轴与 DTPA - Pb 的相关性最高,相关系数为 - 0. 8499;第二排序轴与 DTPA - Cd 和总锌、DTPA - Zn 相关性最高,相关系数分别为 - 0. 7781、- 0. 7160、- 0. 7143;第三排序轴和第四排序轴反映的重金属环境因子不明显,以上结果表明尾矿砂污染区土壤中的重金属污染物主要为 DTPA - Pb、DTPA - Zn、DTPA - Cd,与土壤总铅、总锌、总镉超过国家标准倍数关系表现出一致的变化趋势,进而说明该尾矿中的重金属以铅、锌、镉为主,此分析结果与宁浦功^[21]关于该区的矿床地质特征研究结果一致。图 2 为三种土地利用类型中主要重金属的空间变化格局与 CCA 排序轴的关系,图中圈点大小按比例代表了每个样方中重金属因子测试值的大小,圈点越大代表测试值越高^[22]。可以看出,总锌和 DTPA - Zn、总镉和 DTPA - Cd 的空间分布格局变化比较大,说明这些重金属污染物受土地利用类型的影响较大。而总铜和 DTPA - Cu、总铅和 DTPA - Pb 的空间分布变化比较小,表明受土地

利用类型的影响也相对较小。其中,铅、锌、铜的总量和有效态质量分数在空间分布上变化规律相似,而镉的总量和有效态空间分布变化趋势不一致。在尾矿砂污染区,由于土地利用类型和农业管理模式的不同,重金属镉污染物总量和有效态之间的转化平衡影响因素更加复杂,进而影响镉的溶解、吸附、解吸和迁移等过程,导致其生物毒害性和环境安全威胁性也相对较高。

表 2 尾矿砂污染区土壤重金属与排序轴的相关性
Table 2 Correlationship between soil heavy metals and the environmental axes

重金属	排序轴			
	AX1	AX2	AX3	AX4
全量 Pb	-0. 1311	-0. 3530	-0. 2782	0. 3438
全量 Zn	0. 3414	-0. 7160	-0. 3732	0. 1830
全量 Cu	-0. 1538	-0. 5260	-0. 2906	0. 3156
全量 Cd	-0. 6362	0. 0086	0. 3223	0. 0389
DTPA - Pb	-0. 8499	-0. 1140	-0. 1528	-0. 0886
DTPA - Zn	0. 4612	-0. 7143	-0. 4255	-0. 2192
DTPA - Cu	-0. 5524	0. 0235	-0. 3160	0. 2981
DTPA - Cd	0. 2340	-0. 7781	-0. 4309	0. 3379

2.2.2 重金属与土壤理化性质的典范对应分析

CCA 将土壤因子和重金属排序表示在一个图上(图 3),重金属用带箭头的连线表示,箭头连线所在的象限表示环境因子与排序轴之间的正负相关性,箭头连线的长度代表着某种重金属与土壤性质相关程度的大小,三角符号到箭头连线距离的长短代表着某个土壤因子受重金属影响程度的深浅,两个箭头连线之间的夹角大小代表着 2 种重金属之间的相关性大小,箭头和排序轴的夹角代表着某种重金属与排序轴的相关性^[23-24]。

通过图 3 可以看出,尾矿砂污染区代表土壤重金属总锌、DTPA - Zn、DTPA - Cd 箭头连线的夹角较小,它们彼此之间有很强的关联性,表现出极显著的正相关关系;代表 DTPA - Pb、总镉、DTPA - Cu 的箭头连线同样体现出很好的关联性;代表总铅和总铜的箭头连线也体现出显著正相关关系。这与其空间分布变异情况(图 2)具有一致的趋势,从而可以判断出它们在影响土壤性质方面表现出协同作用。它们之间的关联性和总体趋向分布表明:尾矿砂污染区土壤中以金属铅、锌、镉为主,铜次之,这与造成土壤污染的尾矿砂是一个铅锌铜镉共生的复合污染体有关^[25]。

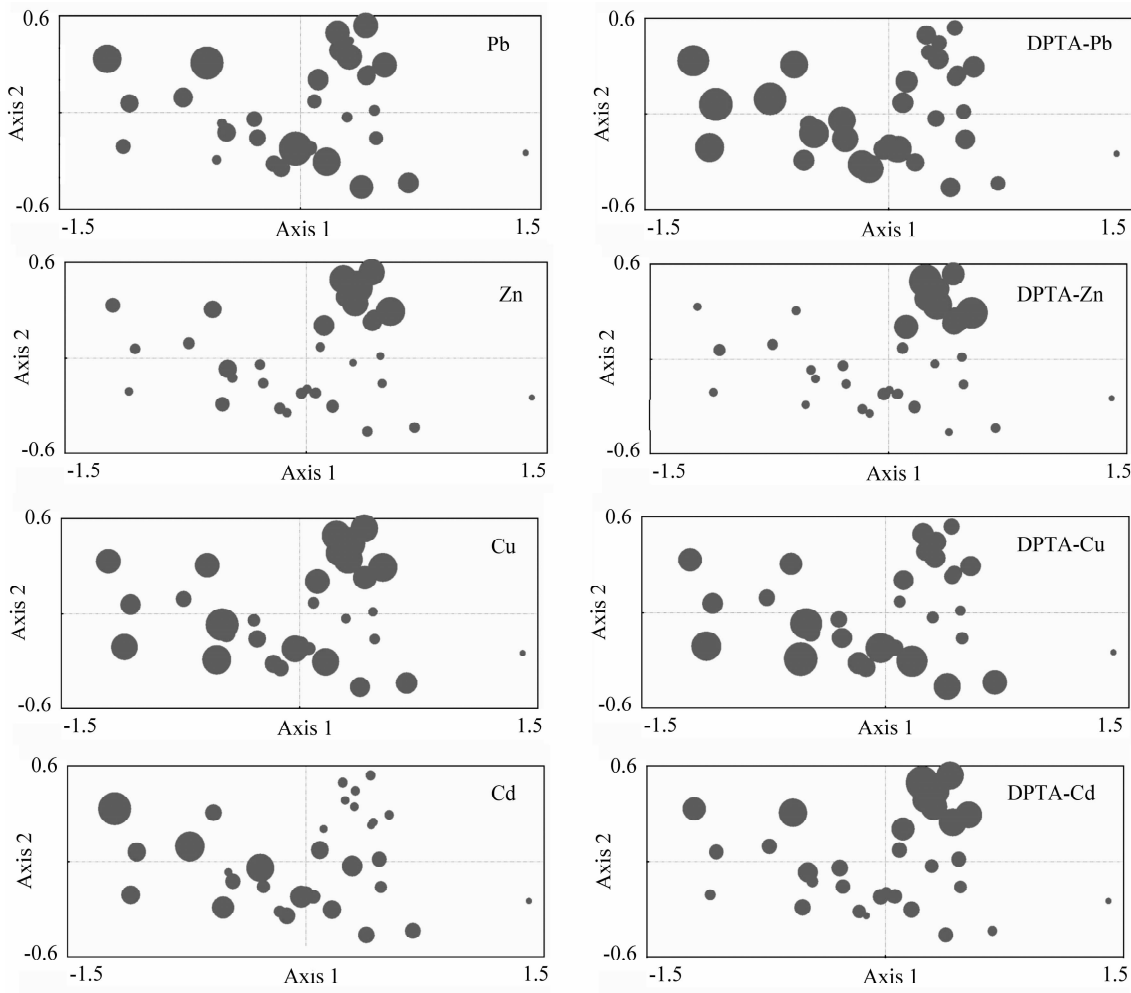


图 2 尾矿砂污染区土壤重金属变化格局与土壤性质前 2 个 CCA 排序轴的关系

Fig. 2 Relationships between variation patterns of heavy metals and the first two axes of soil properties generated by canonical correspondence analysis

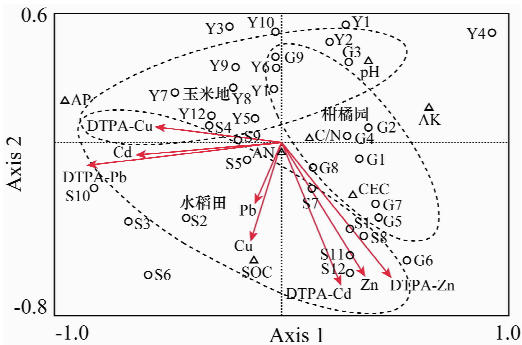


图 3 尾矿砂污染区土壤性质与土壤重金属的 CCA 二维排序图

Fig. 3 CCA biplot of soil properties and soil heavy metals

代表 SOC 的点所处象限与代表重金属的箭头连线的指向相同,说明 SOC 与重金属因子呈正关联

关系;代表 AN、C/N 的点彼此之间的关联性较好,且它们到代表重金属箭头连线之间的距离相对较短;土壤阳离子交换量 CEC 与代表土壤重金属总锌、DTPA - Zn、DTPA - Cd 的箭头连线同属于一个象限,且相对距离较短,说明 CEC 受这三种重金属污染因子的影响较大。以沙粒和粉粒为主的尾矿砂自身有机成分较少,受污染土壤尽管经过当地农民长达 40 多年的农业耕作,土壤特性得到改善,但受尾矿砂污染的土壤 SOC、AN、CEC 质量分数仍处于较低水平^[26]。代表 AP 的点距代表 DTPA - Pb 的箭头连线的距离较小,与 DTPA - Pb 的质量分数密切相关。代表 AK 的点相对于重金属因子的箭头连线距离较远,受重金属污染因子的影响较小,这与该区处在岩溶洼地上,土壤渗透性较高,受降雨影响易造成土壤 AK 的快速流失有关。通过 CCA 图上重金属箭头连线的象限分布与不同土地利用类型样点的

象限分析可以看出,在尾矿砂污染区三种样地类型中,尾矿砂中的重金属最容易进入水稻田这一农业生态系统,并通过食物链或地下水循环进入植物或人体,影响人类健康。

2.3 尾矿砂污染区不同土地利用类型对土壤性质的影响

2.3.1 土壤有机碳

根据 1998 ~ 1999 年阳朔县水稻田普查结果,水稻田土壤的有机碳平均质量分数为 24.13 mg/g^[27]。该区污染土壤尽管经过当地农民长达 40 多年的耕种,水稻田有机碳的平均质量分数仍只有 18.14 mg/g,而玉米地和柑橘园土壤的有机碳平均质量分数分别为 13.72 mg/g 和 14.43 mg/g,说明受本身有机碳贫瘠的尾矿砂影响,污染区农田土壤有机碳质量分数下降。水稻田中有机碳的质量分数与玉米地和柑橘园差异性显著(表 3),且水稻田中有机碳的质量分数相对柑橘园和玉米地较高,这说明稻田作为人工湿地,有明显的固碳作用,能够增加土壤有机碳质量分数。

土壤有机碳与重金属元素相互作用影响。有研究认为,重金属的毒性抑制了微生物数量及其呼吸活性,使土壤有机碳的矿化分解受阻而抗降解性增加,从而增强了土壤有机碳库的稳定性^[28]。另一方面则认为,土壤溶解性有机碳的活性功能团通过专性吸附和表面配位作用形成有机-金属络合物^[29],造成有机碳组分比例的变化,从而影响其稳定性和可利用性,使土壤有机碳变得易于分解和流失,随着重金属污染程度加深,将不利于土壤有机碳的固定和积累^[5],且不同重金属的联合效应对于降低土壤有机碳的稳定性更加明显^[31]。CCA 图上代表 SOC 的点处于代表重金属全量以及有效态的箭头连线的内部并呈现出明显的正向关联性也恰好证明了有机碳对重金属的吸附作用。在 pH 4.0 ~ 8.0 范围内,尾矿砂颗粒表面呈负电性,即以负电荷表面形态(SO⁻)的吸附结合为主,重金属离子或其水解形态

与表面形态 SO⁻ 和 SOH 结合而形成表面络合物,如(SO⁻)₂M 等^[31]。尾矿砂与有机碳对重金属离子的吸附竞争机制导致水稻田中有机碳的矿化过程和形态转化受阻更为明显,因而表现出水稻田相较于其他两种土地利用类型,有机碳质量分数更高。

2.3.2 土壤 pH 值

土壤 pH 值是土壤最基本但又是综合性最强的指标之一。它即受土壤各种物质组成变化的影响,同时又反过来影响土壤物质组成的变化,包括植物生长所需要的多种营养物质及其他土壤因子的改变。铅锌尾矿砂中含有一些硫化物(主要是黄铁矿),暴露于空气中被氧化,使受污染土壤产生酸化效应^[32]。然而来源于老厂铅锌矿尾矿砂中的硫化物以闪锌矿为主,方铅矿次之,黄铁矿更少,使得矿区硫源不足,酸化能力减弱^[21]。加之思的村坐落在峰林平原上,岩溶区的土壤具有偏碱富钙的特征^[33],能在一定程度上缓解铅锌尾矿砂中硫化物在氧化过程中产生的酸化效应。因而在 CCA 图上土壤重金属与 pH 值分布在截然相反的两端,没有表现出明显的负相关关系。

2.3.3 土壤阳离子交换量

土壤的 CEC 是交换性盐基(钾、钠、钙、镁、氨、氢、铝等)的总量,是土壤物理、化学性质的综合体现,表面带有负电荷的土壤胶体和尾矿砂颗粒在酸性环境条件下与水解态的重金属以及交换性盐基形成表面络合物时必然产生竞争机制,从而造成土壤中阳离子交换量减少^[34]。此外,研究区受尾矿砂污染的土壤其沙粒和粉粒成分较多,造成土壤矿物质的表面积较小,交换点减少,阳离子交换量也随之减少,因而代表 CEC 的点处于代表重金属全量以及有效态的箭头连线的外部而非内部,该研究结果与赵之重^[35]关于土壤砂粒的存在将造成土壤阳离子交换量减少的结果一致。相关资料表明,土壤有机质与阳离子交换量有极显著的正相关性^[34],但受尾矿砂影响,土壤有机质含量不一定与黏粒含量一致,造

表 3 尾矿砂污染区不同土地利用方式对土壤性质的影响

Table 3 The influence of different land use types on soil properties

土地利用方式	SOC (g/kg)	含量(mg/kg)			C/N	CEC (cmol/kg)	pH
		AN	AP	AK			
玉米地(12个)	13.72 ± 3.91 ^a	76.88 ± 20.91 ^a	59.55 ± 21.93 ^a	42.17 ± 15.13 ^a	19.1 ± 2.28 ^a	5.25 ± 1.15 ^a	5.47 ± 0.26 ^a
柑橘园(9个)	14.43 ± 4.94 ^a	63.54 ± 18.56 ^a	71.48 ± 49.34 ^a	41.96 ± 23.36 ^a	21.8 ± 4.24 ^a	5.70 ± 1.63 ^a	5.60 ± 0.81 ^a
水稻田(12个)	18.14 ± 2.52 ^b	73.28 ± 12.62 ^a	45.40 ± 27.20 ^a	34.84 ± 10.82 ^a	21.2 ± 2.80 ^a	5.53 ± 0.95 ^a	5.80 ± 0.55 ^a

注: $p < 0.05$; 每列数据后有相同字母表示各土地利用类型差异性不显著,若出现不同字母则代表同列变量在 0.05 水平上差异性显著。

成土壤有机质与阳离子交换量的关系没有表现出典型的线性关系,尽管水稻田中有机碳含量最高,但 CEC 却在柑橘园中最高。

2.3.4 土壤速效养分

土壤 CEC 作为指导土壤改良的重要依据,能评价土壤保水保肥能力的大小,同时也是合理施肥和缓冲能力及土壤施肥对作物敏感程度的重要指标。受尾矿砂影响,土壤中的 CEC 含量降低,因而土壤的保肥性降低,土壤肥力降低。由于土壤中的氮和磷主要来自施入土壤肥料中的速效成分。在酸性环境下,土壤中的氮肥会增大土壤中重金属的溶解度,造成土壤吸附重金属的量减少,氮肥中存在的伴随离子 Cl^- 还会加大与重金属的络合,造成土壤溶液中水溶态金属离子增加,有效态增强^[36],因而在 CCA 图中碱解氮与重金属之间表现出较强的关联性。由于土壤中的磷对土壤重金属的作用机制之一就是沉淀效应,当土壤吸附磷酸根后,表面净电荷的增加将增大土壤对重金属的吸附强度^[36],因而在 CCA 图上,代表 AP 的点与代表 DTPA - Pb 的重金属连线的距离较近。土壤钾素的供应随成土母质的不同,其各种形态的钾含量、钾的固定和释放能力均不同,由于岩溶区土壤母质钾素含量普遍较低,受高温多雨等因素影响,长石、云母等硅酸盐土壤矿物极易以脱硅富铝化过程进行风化,形成极黏细的次生黏土矿物,并释放出大量的钾素,这些钾素极易随水流失^[37],加之尾矿砂自身钾元素匮乏,因而代表 AK 的点与代表重金属全量及有效态的连线距离较远,并基本处于相反的两端。研究表明:水稻田中的钾元素比旱地中的钾元素更容易流失^[38],因而在 CCA 图上 AK 与玉米地和柑橘园的关系相对要近。

此外,水稻田土壤在淹水状态下,由于氧的供给被切断,土壤中原有的氧因微生物呼吸而很快被消耗殆尽,至使土壤从氧化状态转变为还原状态,土壤的氧化还原电位(Eh)值下降,造成土壤中高价位的 Cu^{2+} 、 Zn^{3+} 、 Pb^{4+} 等离子作为电子受体而被还原为低价位的 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等物质^[39]。因而在 CCA 图上,根据重金属箭头连线的象限分布与不同土地利用类型样点的象限分布可以看出,在三种样地类型中,受重金属影响最显著的是水稻田,其次是玉米地和柑橘园。

3 结语

本文运用典范对应分析(CCA),研究了广西阳朔思的村铅锌矿尾矿砂坝坍塌后对玉米地、柑橘园、水

稻田造成的重金属污染以及对土壤理化性质的影响。结果表明,研究区污染物以铅、锌、镉为主,铜次之;三种农业土地利用类型中,镉污染都最为严重,是影响农作物安全和人类健康的重要风险物。由于土壤中尾矿砂分布不均,土地利用类型是造成土壤重金属污染空间分布不同的重要驱动力,其中水稻田对重金属污染物的富集能力最强,通过影响微生物代谢过程进而造成有机碳在水稻田中的积累。

本研究区由于土壤地质的富钙偏碱性及尾矿砂本身含硫不足等原因,导致重金属污染引起的土壤酸化效应不明显。受表面呈负电性的尾矿砂颗粒的影响,土壤阳离子交换量减少,碱解氮、速效磷、速效钾等速效养分受重金属污染的影响并不显著,与施肥配比和农业管理密切相关。

典范对应分析同时综合了土壤性质和重金属污染物,不但能够分析重金属污染物的空间分布格局差异,而且能够区分出重金属污染物对土壤性质的影响程度,结果直观,信息量大。不足之处是不同重金属污染物对土壤性质影响的具体权重大小不能直接获取,因此在今后的研究中,通过全面收集农业管理模式等影响因子的信息并进行综合分析,以期充分了解尾矿砂坝坍塌对农田土壤造成的污染特征。

4 参考文献

- [1] Khan S, Hesham E L A, Qiao M, Rehman S, He J Z. Effects of Cd and Pb on soil microbial community structure and activities [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(2):288 - 296.
- [2] Sinon M, Ortiz I, Garcia I, Fernández E, Fernández J, Dorronsoro C, Aguilar J. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcollar, Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 242(1 - 3):105 - 115.
- [3] Liu H Y, Probst A, Liao B H. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China) [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 339:153 - 166.
- [4] 林炳营. 广西某铅锌矿区土壤-作物镉污染研究[J]. 土壤通报, 1997, 28(5):235 - 237.
- [5] 李强, 靳振江, 李忠义, 罗堃, 唐志琴, 黄静云, 陆文体. 基于典范对应分析的铅锌尾矿砂坝坍塌污染土壤特征研究[J]. 地质论评, 2014, 60(2):1 - 6.
- [6] Gao Y, Zhou P, Mao L, Zhi Y E, Zhang C H, Shi W J. Effects of plant species coexistence on soil enzyme activities and soil microbial community structure under Cr and Pb combined pollution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(7):1040 - 1048.
- [7] 项萌, 张国平, 李玲, 魏晓飞, 李海霞. 广西河池铅镉矿

- 冶炼区土壤中锑等重金属的分布及影响因素分析[J]. 地球与环境, 2010, 38(10):495-499.
- [8] 谢婧,吴健生,郑茂坤,王仰麟,李俊杰,彭建. 基于不同土地利用方式的深圳市农用地土壤重金属污染评价[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(2):202-207.
- [9] 郝汉舟,靳孟贵,李瑞敏,王支农,韩冰华,祖文普. 耕地土壤铜、镉、锌形态及生物有效性研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(1):92-96.
- [10] Wang X Q, He M C, Xie J, Xi J H, Lu X F. Heavy metal pollution of the world largest antimony mine-affected agricultural soils in Hunan province (China) [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(5):827-837.
- [11] 曹彤,江源,宋阳,和克俭. 陕北种植业土地利用与农业投入关系的典范对应分析[J]. 资源科学, 2005, 27(4):56-72.
- [12] 覃朝科,李艺,韦松,黄广宇. 阳朔铅锌矿的环境现状与尾矿废水处理模式分析[J]. 矿产与地质, 2005, 19(6):99-102.
- [13] 鲁如坤. 土壤农化分析(第一版)[M]. 北京:中国农业科技出版社, 1999:13-195, 205-227.
- [14] 中国环境监测总站. GB/T 17138—1997, 土壤质量铜、锌的测定;火焰原子吸收分光光度法[S]. 1997.
- [15] 中国环境监测总站. GB/T 17141—1997, 土壤质量铅镉的测定;石墨炉原子吸收分光光度法[S]. 1997.
- [16] 国家环境保护总局. HJ/T 166—2004, 土壤环境监测技术规范[S]. 北京:中国标准出版社, 2004.
- [17] 靳振江,李强,黄静云,邓丽君,陆文体,黄美辉,唐志琴,唐显治,罗堃,杨帅,吴琼敏. 典型岩溶生态系统土壤酶活性、微生物数量、有机碳含量及其相关性——以丫吉岩溶试验场为例[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2):307-313.
- [18] 国家环境保护总局. HJ/T 332—2006, 食用农产品产地环境质量评价标准[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2007.
- [19] 王政权. 地统计学及在生态学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 1999.
- [20] Leps J, Smilauer P. Multivariate Analysis of Ecological Data Using CANOCO [M]. London: Cambridge University Press, 2003.
- [21] 宁浦功. 广西老厂铅锌矿床地质特征及其成因探讨[J]. 广西地质, 1992, 5(4):33-42.
- [22] 岳跃民,王克林,张伟,陈洪松,王敏. 基于典范对应分析的喀斯特峰丛洼地土壤-环境关系研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5):1400-1405.
- [23] Cajo J F, Ter B. Canonical correspondence analysis: A new eigenvector technique for multivariate direct gradient Analysis[J]. *Ecology*, 1986, 67:1167-1179.
- [24] 马宗文,谢正磊,段晓峰,周鑫,徐学工. 黄河三角洲自然保护区植物与土壤因子关系及生态位分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2012, 48(5):801-811.
- [25] 张崇邦,王江,王美丽. 尾矿砂堆积地五节芒自然定居对土壤微生物生物量、呼吸速率酶活性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(2):386-394.
- [26] 蒋毅敏. 桂林市水稻土养分状况研究[J]. 土壤肥料, 2001(6):12-15.
- [27] 朱志敏,陈家彪,李庭学,陈良,马定华. 四川拉拉铜矿尾矿中重金属资源和环境意义[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1):43-48.
- [28] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1):419-430.
- [29] Dumat C, Quenea K, Bermond A, Bermond A, Toinen S, Benedetti M F. Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142:521-529.
- [30] 郑晓茶,夏北成,林小方,许赵,赵鹏. 重金属污染的稻田土中总有机碳和颗粒态碳的变化[J]. 中国环境科学, 2010, 30(3):369-373.
- [31] 栾兆坤,汤鸿霄. 尾矿砂颗粒表面特征与吸附作用的研究—I. 尾矿砂颗粒的表征[J]. 环境化学, 1993, 12(5):347-353.
- [32] Robert D H. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(1):47-51.
- [33] 袁道先. 论岩溶环境系统[J]. 中国岩溶, 1998, 7(8):179-186.
- [34] 蔡祖聪,马毅杰. 土壤有机质与土壤阳离子交换量的关系[J]. 土壤学进展, 1988(3):10-15.
- [35] 赵之重. 青海省土壤阳离子交换量与有机质和机械组成关系的研究[J]. 青海农林科技, 2004(4):4-6.
- [36] 李波,青长乐,周正宾,杨青敏. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治污中的应用[J]. 农业环境保护, 2000, 19(6):375-377.
- [37] 鲁如坤. 我国土壤氮磷钾的基本状况[J]. 土壤学报, 1989, 26(3):280-286.
- [38] 袁东海,王兆骞,郭新波,陈新,张如良. 红壤小流域不同利用方式土壤钾素流失特征研究[J]. 水土保持通报, 2003, 23(3):16-20.
- [39] Samanta D, Jena P. Zn in the + III oxidation state[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134:8400-8403.

Canonical Correspondence Analysis for Soil Properties and Heavy Metal Pollution from Pb-Zn Mine Tailings in Different Land Use Types

HU Qing-jing^{1,2}, ZHANG Chao-lan¹, JIN Zhen-jiang³, CAO Jian-hua², LI Qiang^{2*}

- (1. School of the Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China;
- 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China;
- 3. Environmental Science and Engineering College, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The collapse of the lead-zinc mine tailing dam in Sidi village (Yangshuo, Guangxi Zhuang Autonomous Region, and SW China) led to the spread of mining waste spills on the farmland along the river. Past reports concentrated on environmental pollution caused by metal mining process, and were less focused on the special pattern of heavy metal pollution caused by the dam collapse. Canonical correspondence analysis (CCA) was employed to reveal the relationship between heavy metal contamination and soil properties in different land use types around the polluted area. 12 soil samples from rice paddy fields, 12 from corn fields and 9 from citrus orchards were collected from the surface layer (0 – 20 cm) to analyze SOC, AN, AP, AK, CEC, C/N, pH, total and DTPA-extractable Pb, Zn, Cu, Cd. The results show that Pb-Zn mine tailing sand is a multi-mineral orebody of which Pb, Zn and Cd are the main pollutants and Cd is the environmental risk key factor controlling the soil quality. The spatial distribution pattern of Pb and Zn affected by land use type is more obvious. Moreover, from the arrow distribution of heavy metals, it can be seen that the heavy metal pollution was relatively more serious in the rice paddy fields than in the corn fields and citrus orchards. From the distance between the heavy metals arrow and the soil properties point, the combined pollution of Pb, Zn, Cu and Cd decreased CEC content and increased SOC concentration, but had only small effects on soil pH value and available nutrients (AN, AP, AK). There existed positive significant correlations between heavy metals and SOC. The SOC content in rice paddy fields was 18.14 g/kg, and had the significant statistical differences with other land use types. In summary, Pb-Zn tailing sands as the sustained release source of heavy metals have the consecutive inputting mechanism into the soil, which inhibited microbial communities' metabolism, resulting in carbon accumulation, and then influenced the carbon cycle in the area.

Key words: mine tailing sand; land use types; canonical correlation analysis; soil properties