

土壤重金属元素的形态分布特征及其环境意义*

代杰瑞, 祝德成, 王来明, 侯建华

山东省地质调查院, 济南, 250013

自然界存在 100 多种元素, 其中约 80 多种是金属元素, 而密度大于或等于 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 的重金属元素约有 45 种。而像 As、Se 等处于金属与非金属之间具有过渡性质的元素, 根据环境效应对生命体的毒性作用, 也被称为重金属元素 (廖国礼等, 2005)。进入土壤环境的重金属经过溶解、沉淀、凝聚、络合、吸附等各种反应, 形成了不同形态的重金属。土壤中重金属的迁移能力因其形态不同而存在较大差异 (邴逸根等, 2004)。相同含量的元素在不同性质的土壤中可表现出完全不同的形态特征, 这又决定了生物有效性和对生态环境的危害程度 (莫争等, 2002; 侯青叶等, 2008)。以山东省烟台市金矿区及城镇区等周边典型土壤为研究对象, 分析了土壤中重金属元素的形态组成特征, 探讨了元素总量、有机质、pH 值、磁化率和粘粒等土壤环境条件对重金属形态转化迁移的影响, 以期对污染土壤中重金属的动态转化和农田生态环境质量的科学合理评价提供理论依据。

1 土壤重金属形态及生物可利用性

研究区土壤 Cd、Pb、Hg 等重金属元素形态统计结果见图 1。由图可见, Cr、Ni、Cu、Hg 等多数重金属多以残渣态赋存于土壤中, 其中 Cr 元素最突出, 残渣态平均含量占总量的 87.68%; 铁锰氧化态和腐殖酸态优于碳酸盐态和强有机结合态, 离子交换态和水溶态含量很低。与其他元素不同, 离子交换态的 Cd 占总量的 37.05%, 残渣态 Cd 仅占总量的 17.41% 左右, 其次为腐殖酸态、铁锰氧化态、碳酸盐态、强有机结合态和水溶态。

用生物可利用系数 K (即水溶态和离子交换态所占总量的百分比) 来描述重金属对作物的危害性, 由图 2 可见, 研究区 Cd 的生物可利用性系数

最高; Hg、Pb、Zn 和 Ni 接近, 而 As、Cu 的生物可利用系数低, Cr 的生物可利用系数最低。这表明 Cd 的生态危害性明显高于 As、Cu 和 Cr 元素。

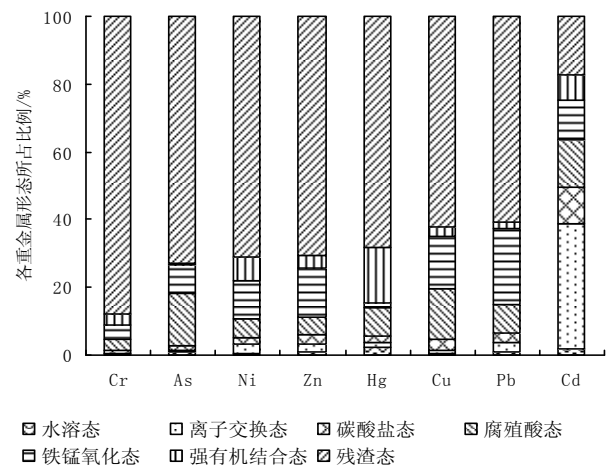


图 1 重金属元素各分量所占总量百分比累计图

2 土壤重金属形态转化的影响因素

影响土壤重金属存在形态的因素很多, 一是与土壤元素总量水平密切相关; 二是土壤理化性质, 如土壤 pH、Eh、有机质、土壤质地、阳离子交换量、其他元素含量等; 三是人类活动, 如重金属输入土壤中的方式 (大气降尘、工业“三废”、灌溉水和施肥等)。本文研究了土壤元素总量、pH、有机质、土壤质地和磁化率对 Cd、Pb 等重金属各形态间转化迁移的影响。

2.1 总量对重金属形态的影响

活动态 Cd 与总量 Cd 之间显著正相关 (图 2), 而稳定态 Cd 与总量 Cd 相关性则较差。说明外源 Cd 主要是以活动态形式输入土壤中的, Cd 总量增加可引起土壤中活动态 Cd 含量迅速增加, 土壤中 Cd 总量是 Cd 污染的一个不可忽视的指标。而其他

注: 本文为山东省国土资源大调查项目 (编号 2006709) 资助的成果。

收稿日期: 2015-02-03; 改回日期: 2015-03-01; 责任编辑: 周健。

作者简介: 代杰瑞, 男, 1977 年生。高级工程师, 地球化学专业。Email: daijierui@126.com。

重金属 (Cr、Hg、Pb 等) 进入土壤后, 土壤中重金属总量的增加主要引起稳定态含量增加, 而活动态受总量的影响较小。

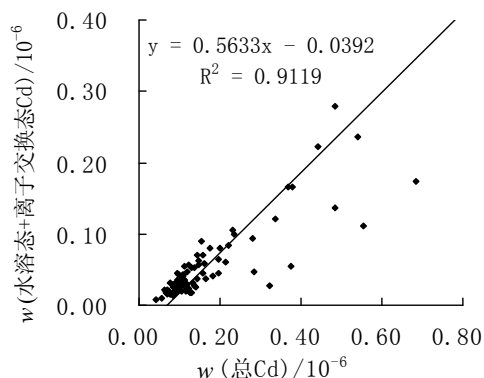


图2 土壤中活动态 Cd 与总量 Cd 的相关关系图

2.2 重金属元素不同形态随土壤 pH 值变化规律

土壤 pH 是土壤酸碱度的反映, 同时也是影响重金属吸持及形态分布的最重要因素之一 (余涛等, 2008)。统计分析表明, Ni、Zn、Cd、Hg 等多数元素的离子交换态和碳酸盐态对土壤酸碱度的反应最敏感, pH 升高会使离子交换态形成碳酸盐沉淀, 当 pH 下降时, 碳酸盐态、残渣态等向离子交换态、水溶态转化, 使其重新释放进入环境中, 易被生物利用。

而土壤 pH 对 As 和 Pb 形态的影响具有特殊性。图 3 为 As 的离子交换态占总量的百分比与土壤 pH 值相关关系图。由图可以看出: 当土壤在弱酸性至中性 (5.5~7.5) 范围内时, 离子交换态 As 占总量的比例在 0.3% 以下, 对生态系统的危害性很小。当土壤开始酸化 (pH < 5.5) 时, 离子交换态和碳酸盐态略微增加; 而当土壤碱化 (pH 值从 7.5 升高至 9.0) 时, 离子交换态和碳酸盐态 As 占总量的比例迅速上升, pH 为 8.5 时离子交换态 As 占总量

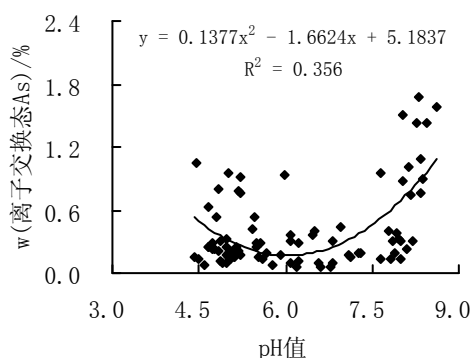


图3 土壤 As 离子交换态所占比例与 pH 的相关关系图

的比例可达到 2.0%, 腐殖酸态 As 减少, 而其他形态基本不受影响。因此, 在 As 污染严重的土壤, 保持土壤中性或弱酸性, 防止土壤盐碱化, 提高土壤腐殖质含量, 是降低 As 危害的可靠方法。

土壤中性至弱碱性 (6.5~8.5) 范围内, Pb 在土壤中主要以强有机结合态和铁锰氧化态等稳定形态存在, 离子交换态含量基本在 2% 以下 (图 4), 危害性很小; 而当土壤开始酸化 (pH < 6.5) 时, 离子交换态 Pb 占总量的比例迅速上升, pH 为 4.5 时, 可达 8.0% 以上。因此, 对于 Pb 污染严重的土壤, 保持土壤 pH 在中性至弱碱性范围, 防止土壤酸化和盐碱化, 可有效降低 Pb 危害。

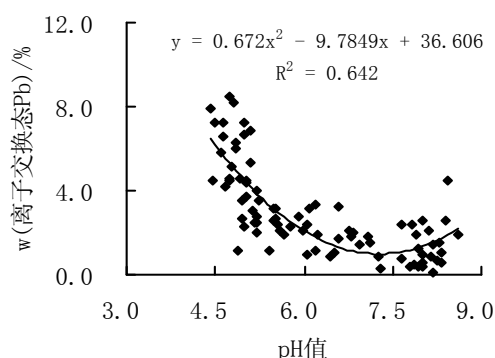


图4 土壤离子交换态 Pb 所占比例与 pH 关系图

2.3 有机质、粘粒和磁化率对重金属形态的影响

土壤有机质、粘粒、磁化率对重金属存在形态也产生影响。土壤有机质含量增加可明显降低 Pb、Hg、Ni 等水溶态或离子交换态含量, 增施有机肥是提高农产品安全的有效方法。土壤粘粒和磁化率对重金属存在形态影响较小, 随粘粒含量增加, Pb、Zn 等离子交换态含量占总量的比例略有减小, 土壤中磁化率升高对生物的危害性不大, 但对了解土壤酸化的状况和土壤污染程度有较好的指示作用。

参 考 文 献 / References

- 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 杨艳, 赖木收. 2008. 成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及影响因素研究. 地学前缘, 15(5): 36~46.
- 郦逸根, 薛生国, 吴小勇. 2004. 重金属在土壤-水稻系统中的迁移转化规律研究. 中国地质, 31(增刊): 87~92.
- 廖国礼, 吴超. 2005. 资源开发环境重金属污染与控制. 长沙: 中南大学出版社, 1~3.
- 莫争, 王春霞, 陈琴, 王子健. 2002. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤中的形态分布和转化. 农业环境保护, 21(1): 9~12.
- 余涛, 杨忠芳, 钟坚, 程新彬. 2008. 土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究. 地学前缘, 15(5): 67~73.