

文章编号:1671-4814(2015)04-298-08

赣南大余地区农田土壤 As、Cd 元素化学形态含量分析^{*}

文帮勇,黄 锦,张涛亮,周强强,谢振东

(江西省地质调查研究院,南昌 330030)

摘要:通过分析赣南大余地区农田土壤 As、Cd 元素化学形态含量,研究土壤中 As、Cd 元素形态含量特征和垂向变化、全量与形态含量的相关性。研究表明,赣南大余地区农田生态系统中土壤残渣态 As、离子交换态 Cd 含量分别为 22.14 mg/kg 和 0.437 mg/kg,分别占其总量的 76.88%和 54.97%;异常区表层土壤 As、Cd 元素的活动态百分比含量分别为 4.03%和 70.29%,分别高出对照区 1.55 倍和 0.61 倍;受污灌或洪水漫淹的农田土壤中 As、Cd 元素活动态含量具有垂直分布特征,其在 0~20 cm 的表层土壤中富集显著,而 20 cm 之下的土层含量有不同程度的下降。随表层土壤 As、Cd 元素总量增加,残渣态 As 和离子交换态 Cd 的百分比含量增加,而其它形态的百分含量下降或无显著变化。

关键词:As、Cd 元素;农田土壤;大余地区;形态含量;赣南

中图分类号:X14

文献标识码:A

As、Cd 元素是环境中毒性最强的重金属元素,具有较强的蓄积性和生物富集性,在农田生态系统耕层土壤中可通过土壤—农作物转化至农作物中,并通过食物链富集危害人类健康^[1-2]。土壤中 As、Cd 元素的迁移转化能力取决于赋存形态,不同赋存形态的 As、Cd 元素,其生理活性和毒性均有差异,其中水溶态和离子交换态的毒性最大,残留态的活性最小^[3-7]。前人研究认为,农田生态系统中土壤的自然形成作用对 As、Cd 元素分布特征的影响占主导地位^[8-9],土壤中 As、Cd 元素总量增加主要取决于稳定态含量的增加,即土壤在未受人类活动影响的前提下,As、Cd 元素的生态危害性不随其总量增加而增大^[10-12]。而在工矿区^[13-14]、污灌区^[15]土壤中会出现局部 As、Cd 含量高异常,一般随土壤 As、Cd 总量增加,残余态 As、Cd 含量减少,可交换态 As、Cd 含量上升,相对增加 As、Cd 的毒性^[16-17]。目前,江西大余地区的区域地质、区域化探扫面等基础地质调查工作程度较高,农业部门也先后进行两次土壤普查及测土配方施肥工作,部分大专院校、环保监测部门和科研机构等均对该区土地污染及生态农业

等问题进行研究。总体上,前人对大余地区重金属元素的研究主要侧重于 As、Cd 等元素在土壤或植物中的含量^[19-23]。本文从土壤中 As、Cd 元素的赋存形态、来源及控制因素等方面入手,分析土壤 As、Cd 元素化学形态含量,进而分析土壤中 As、Cd 元素形态含量特征和垂向变化、全量与形态含量的相关性,为研究受矿区影响的农田生态系统土壤 As、Cd 元素的来源、累积及迁移性提供依据。

1 研究区概况

大余县位于江西省西南边缘,面积 1367.63 km²,居章江上游,庾岭北麓,地理位置为东经 114.00°~144.44°,北纬 25.15°~25.37°。大余县属中亚热带季风湿润气候区,雨水充沛,年平均气温约 20.54℃。境内北部、西部和南部地势崛起,中部与东部凹陷,形成三面环山、朝东敞开的丘陵盆地。该区土壤以红壤、黄壤和水稻土为主,主要种植谷类、油菜、大豆、花生和玉米等。

江西省地质调查研究院在 2010 年开展了“江西省大余—南康地区 1:25 万区域地球化学调查”,发

^{*} 收稿日期:2015-04-14 改回日期:2015-05-25 责任编辑:谭桂丽
基金项目:中国地质调查局地质调查项目“江西省大余—南康地区 1:25 万区域地球化学调查”(项目编号:1212011087083)。
第一作者简介:文帮勇,1984 年生,男,工程师,地球化学专业,主要从事环境地球化学与生态地球化学研究工作。

现大余北部山区的西华山钨矿、荡坪钨矿、漂塘钨矿、雷公钨矿、下垄钨矿等矿集区周边及其下游章江流域的浮江—大余丘陵和黄龙—青龙—池江冲积平原的沿岸农田区土壤中存在较大面积的以 As、Cd 等元素为主的重金属复合异常区,尤其在受钨矿资源开发影响较大的局部农田土壤中 As、Cd 元素含量超过《土壤环境质量标准 GB15618-1995》三级土壤标准。

2 样品采集及分析测试

2.1 样品采集

根据表层土壤 As、Cd 元素异常的空间分布情况,在农田中共布置土壤样点 31 个,其中左拔镇山区、浮江—大余丘陵区和黄龙—青龙—池江冲积平原区的土壤表层(0~20 cm)样点和垂向剖面样点个数分别为 10、1、4、2 和 9、3,以及对照区吉村镇的

2 个土壤表层样点(图 1)。共采集土壤样 53 件,其中表层样 31 个,土壤垂向剖面 6 个,剖面深度为 150~200 cm 或以见及潜水面、基岩、卵石层为准,土壤分层显著时要分层采样,若无显著分层,采样密度为 1 个样/50 cm。

样品采集时间为作物收割后的农闲期,采集的各分样点土壤手工掰碎,挑出根系、秸秆、石块以及虫体等杂物,充分混合后,按四分法留取 1.0~1.5 kg 装入样品袋。样品采样时避开沟渠、林带、路边、旧房基、粪堆及微地形高低不平无代表性的地段。野外采回的土壤样品及时放于样品盘上,摊成薄薄一层,置于干净整洁的室内通风处自然风干,严禁暴晒,并注意防止酸、碱等气体及灰尘污染。在风干过程中,适时翻动,将大土块捏碎以加速干燥,同时剔除土壤以外的杂物。样品干燥加工后用尼龙筛,截取 20 目粒级的样品 500g,装瓶送样。

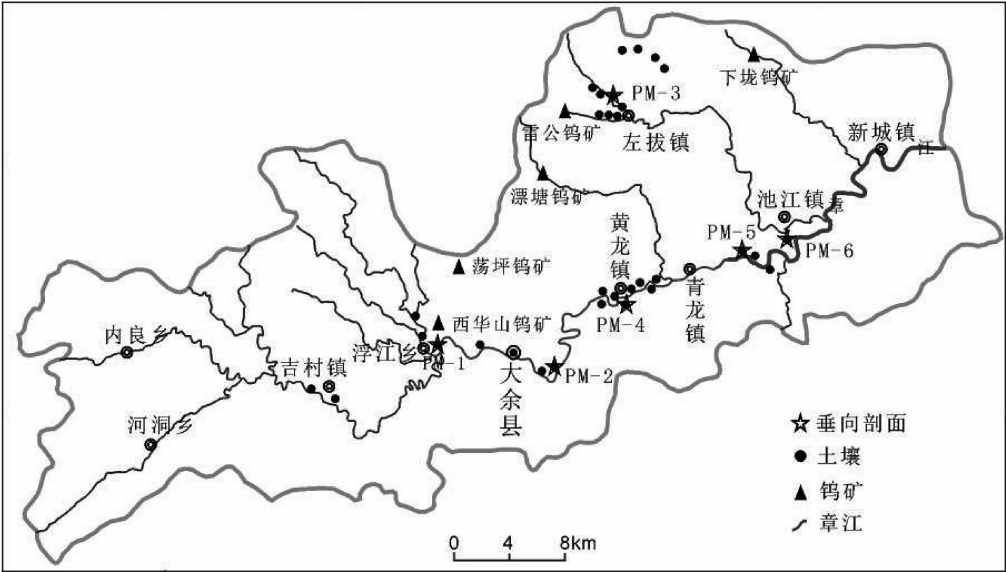


图 1 研究区采样位置图
Fig. 1 Sampling locations in the studied area

2.2 分析测试要求

研究区土壤 As、Cd 元素形态含量分析在国土资源部合肥矿产资源监督检测中心完成。As、Cd 元素形态分析采用 Tessier^[23]顺序提取法分析七种形态:以水为提取剂提取水溶态、以氯化镁为提取剂提取离子交换态、以醋酸—醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态、以焦磷酸钠为提取剂提取腐殖酸结合态、以盐酸羟胺为提取剂提取铁锰结合态、以过氧化氢为提取剂提取强有机结合态和以氢氟酸提取残渣态。As、Cd 元素形态分析检出限见表 1。

表 1 As、Cd 不同形态分析检出限 (mg/kg)
Table 1 Detection limit of As and Cd (mg/kg)

元素	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
		交换态	盐态	酸态	氧化态	机态	渣态
Cd	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
As	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

重金属形态分析准确度要求 $RE\% \leq 20\%$, $RE\% = |C_{全} - C_{总}| / C_{总} \times 100\%$, 式中 $C_{全}$ 为元素全量、 $C_{总}$ 为元素形态总量。研究区土壤 As、Cd 元素形态 RE% 的变化范围分别为 2.58%~19.91% 和 0.08%~16.25%, 符合分析准确度要求。

形态分析样品按 20%抽取内检样品,基本样品与内检样品一起分析。计算基本分析与内检分析测量值的相对偏差 $RD\% = |A_1 - A_2| / (A_1 + A_2) \times 2 \times 100\%$ (A_1 、 A_2 分别为基本和检查测定值)应 $\leq 40\%$,单元素单形态分析数据的合格率应 $\geq 85\%$ 。研究区土壤 As、Cd 元素形态的相对偏差(RD%)均 $\leq 40\%$,分析合格率达 100%。

3 土壤 As、Cd 元素形态含量及分布特征

3.1 表层土壤 As、Cd 元素形态含量

研究区表层土壤 As、Cd 元形态含量分析数据见表 2。由表 2 可知,研究区 As、Cd 元素形态含量变化悬殊,表层土壤各形态 As 元素含量从低到高依次变化为强有机结合态 \lt 离子交换态 \lt 碳酸盐态 \lt 水溶态 \lt 铁锰氧化态 \lt 腐殖酸态 \lt 残渣态,其中残渣态 As 含量范围为 0.28~53.11 mg/kg,平均含量为 22.14 mg/kg,占 As 总量的比例高达 76.88%;其次为腐植酸态 As 和铁锰氧化态 As,平均含量分别为 3.38 mg/kg 和 2.40 mg/kg,百分含量分别为 11.74%和 8.33%;水溶态 As 和碳酸盐态 As 平均含量分别为 3.38 mg/kg 和 2.40 mg/kg,百分含量分别为 1.53%和 1.04%;离子交换态 As 和强有机结合态 As 含量均较低,百分含量均不足 1.00%。

表层土壤各形态 Cd 元素含量从低到高依次变化为水溶态 \lt 铁锰氧化态 \lt 强有机结合态 \lt 残渣态 \lt 腐植酸态 \lt 碳酸盐态 \lt 离子交换态,其中离子交换态 Cd 含量最高,含量为 0.041~2.108 mg/kg,平均含量为 0.437 mg/kg,百分含量为 54.97%;其次为碳酸盐态 Cd,平均含量为 0.121 mg/kg,百分含量为 15.22%;而水溶态 Cd 含量最低,百分含量为 2.77%;其它形态含量相当,百分含量变化范围为 4.03%~10.19%。

本文将植物可直接吸收利用的水溶态、离子交换态和碳酸盐态三者之和称为活动态,将腐植酸态、铁锰氧化态、强有机结合态及残渣态四者之和称为稳定态^[11]。大余地区表层土壤可被植物直接吸收的活动态 Cd 含量为 0.580 mg/kg,百分含量为 72.96%,活动态 As 含量为 0.80 mg/kg,百分含量为 2.78%,表明表层土壤 Cd 元素的活动性远高于 As 元素,说明 Cd 元素潜在危害性显著高于 As 元素。

从地质背景看,研究区山区和丘陵出露的岩性主要为寒武系变余砂岩、板岩,局部出露侏罗系、志留系花岗岩,平原为白垩系砂岩、泥岩,对照区为奥陶系砂岩。从表 3 可知,异常区(山区、丘陵、平原)及对照区农田土壤 As、Cd 元素各形态百分含量变化特征不一。对于 As 元素,平原区农田土壤水溶态 As、离子交换态 As、碳酸盐态 As 的百分含量均高于其它地区,百分含量分别为 2.25%、0.81%和 2.35%;与山区相比,丘陵区土壤水溶态 As、离子交换态 As 的百分含量略低,而碳酸盐态 As 的含量较高;对照区水溶态 As、离子交换态 As、碳酸盐态 As 的含量相对较低,三者之和(活动态)为 1.58%,明显低于异常区的 4.03%。

对于 Cd 元素,丘陵区农田土壤离子交换态 Cd 的百分含量为 60.62%,对照区仅为 22.59%,而对照区水溶态 Cd 百分含量为 10.99%,明显高于丘陵的 3.03%。比较而言,山区与平原区农田土壤水溶态 Cd、离子交换态 Cd、碳酸盐态 Cd 的百分含量均相当,活动态含量分别为 69.36%和 69.05%。

与 As 元素类似,异常区农田土壤活动态 Cd 百分含量(70.29%)远高于对照区(43.76%),这可能与前期钨矿资源无序开发对其周边(山区、丘陵)及其下游(平原)农田的影响有关,因钨矿资源开发输入至农田土壤中的 As、Cd 元素更倾向于以危害较大的活动态的赋存形态存在。

表 2 表层土壤 As、Cd 元素各形态含量统计 (mg/kg)
Table 2 Contents of As and Cd in topsoil (mg/kg)

元素	项目	总量	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
As	平均值	28.80	0.44	0.06	0.30	3.38	2.40	0.08	22.14
	最小值	1.78	0.08	0.01	0.04	1.14	0.21	0.02	0.28
	最大值	67.18	1.10	0.17	1.88	5.51	5.22	0.19	53.11
	变异系数	4.93	0.70	0.78	1.42	0.27	0.53	0.57	0.66
Cd	平均值	0.795	0.022	0.437	0.121	0.081	0.032	0.034	0.068
	最小值	0.083	0.001	0.041	0.014	0.020	0.004	0.002	0.001
	最大值	3.466	0.106	2.108	0.516	0.244	0.132	0.078	0.282
	变异系数	6.68	1.16	1.07	0.86	0.67	1.08	0.68	1.16

表 3 不同区域表层土壤 As、Cd 元素形态百分含量统计表 (%)

Table 3 Percentage compositions of As and Cd in topsoil of different areas (%)

元素	区域	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	活动态	稳定态
As	山区	1.92	0.24	0.43	15.33	8.46	0.36	73.26	2.59	97.41
	丘陵	1.30	0.12	1.90	9.08	7.30	0.22	80.08	3.32	96.68
	平原	2.25	0.81	2.35	17.04	10.08	0.51	66.96	5.41	94.59
	对照区	0.95	0.14	0.49	21.64	6.89	0.45	69.44	1.58	98.42
Cd	山区	2.80	47.74	18.82	10.82	3.48	4.52	11.82	69.36	30.64
	丘陵	3.03	60.62	10.80	11.75	5.24	3.22	5.34	74.45	25.55
	平原	3.61	47.94	17.50	12.65	3.36	7.17	7.77	69.05	30.95
	对照区	10.99	22.59	10.18	25.51	13.37	13.95	3.41	43.76	56.24

注:样品数丘陵 n=6,山区 n=11,平原 n=12,对照 n=2。

3.2 垂向土壤 As、Cd 元素活动态分布

章江流域内重金属元素来源与成土母质有关,该区域土壤中重金属元素背景值较高,在雨水作用下,重金属汇入章江相关支流。章江流域内重金属元素来源与人类工农业生产活动具有直接关系,尤其与西华山等钨矿的无序开发及其酸性废水的排放具有密切关系。通过各种途径进入水体的重金属绝大部分迅速转移至沉积物和悬浮物中,从而逐渐造成章江流域重金属的累积和异常。同时,沉积物在合适的水动力条件及生物扰动作用下被扬起发生再悬浮。每年汛期,泛滥的河水裹挟着悬浮态、溶解态的重金属漫淹沿岸农田。地表水是章江流域重金属异常的重要媒介。

土壤垂向剖面(图 2、图 3)表明,章江流域不同地方垂向剖面中元素形态的变化特征不同。受西华山钨矿床影响较大的丘陵地区,两剖面(PM-1 剖面所在农田属于污灌区、PM-2 剖面地势较低频受洪水侵袭)0~20 cm 的耕作层土壤中活动态 As、活动态 Cd 含量较高,而 20~70 cm 层位上活动态含量及百分含量急速降低,70 cm 之下的层位上活动态含量降低幅度较小。如 PM-1 剖面中在耕作层、20~70 cm、70~120 cm、120~180 cm 的层位上,活动态 As 含量分别为 2.38 mg/kg、0.30 mg/kg、0.09 mg/kg、0.07 mg/kg,百分含量相应为9.18%、0.58%、0.16%、0.12%,说明该两剖面中 As、Cd 元素的垂向迁移能力非常弱,耕作层之下土壤未受人类活动显著影响。

在大余北部左拔镇地势起伏变化大的山区,PM-3 剖面位于地势略高不受洪水影响的农田中,且该处上游没有矿产资源开发,土壤活动态 As 含量随剖面深度增加而略微降低,而活动态Cd含

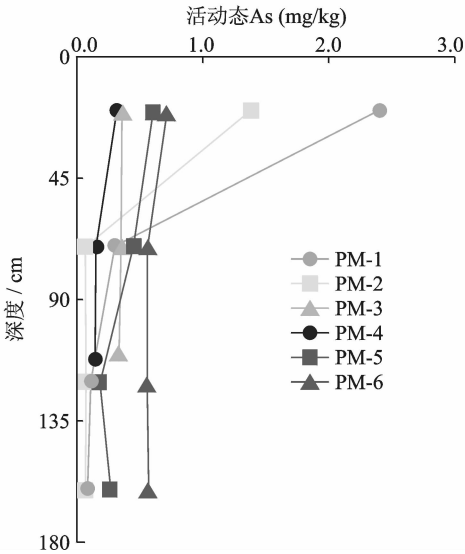


图 2 垂向土壤剖面活动态 As 含量变化示意图

Fig. 2 Content variety of mobile As in vertical soil profile

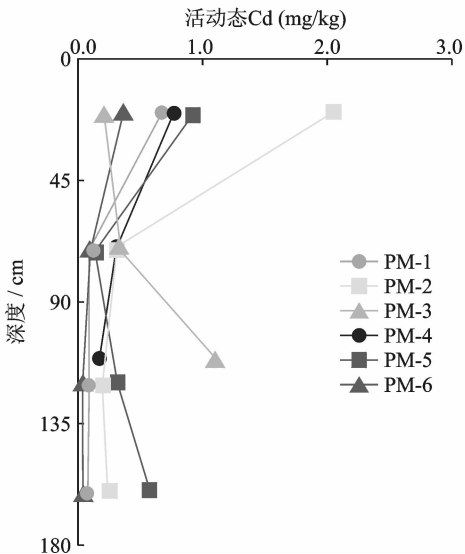


图 3 垂向土壤剖面活动态 Cd 含量变化示意图

Fig. 3 Content variety of mobile Cd in vertical soil profile

量随剖面深度增加而增高,且其百分含量亦随之增高。如在耕作层、20~70 cm、70~120 cm 层位上,活动态 Cd 含量分别为 0.12 mg/kg、0.14 mg/kg、0.55 mg/kg,百分含量相应为 50.07%、51.99%、63.97%。

在黄龙镇—青龙镇—池江镇的冲积平原区,PM-4 剖面位于章江南岸的农田中,该处为章江侵蚀区,受洪水作用影响较小,土壤活动态 As、活动态 Cd 含量随剖面深度增加而降低。PM-5 剖面位于章江北岸的沉积区,受洪水作用影响较大,土壤活动态 As、活动态 Cd 含量在垂向剖面中均先降后升,如活动态 Cd 在耕作层、20~70 cm、70~120 cm、120~180 cm 层位上的含量分别为 0.46 mg/kg、0.06 mg/kg、0.15 mg/kg、0.29 mg/kg。PM-6 剖面位于池江冲积平原区,受洪水作用影响也较大,土壤活动态 Cd 含量在垂向剖面中随深度增加而缓慢降低,而活动态 As 含量变化不显著。

异常区受到污灌或洪水漫淹的农田土壤中 As、Cd 元素活动态含量具有垂直分布特征,其在表层土壤中的富集,而耕作层之下的含量较低,特别是受矿产资源开发影响较大的 PM-1、PM-2 剖面表现更为突出,说明这两个剖面耕作层之下的土壤未明显受人为作用影响,而耕作层土壤接收了大量外源输入性的 As、Cd 元素。

4 形态含量的影响因素

剔除个别异常点后,对农田土壤 As、Cd 元素形态含量与总量、有机质、pH、CEC、TFe₂O₃、W 等进

行相关性统计(表 4)。对于 As 元素,土壤水溶态 As、腐植酸态 As、铁锰氧化态 As 及残渣态 As 含量与其总量呈极显著正相关,相关系数分别为 0.55、0.55、0.78、0.99($p=0.01, n=31$),如残渣态 As 与其总量的相关方程(图 4)为: $y=0.8921x-3.551$ 。土壤离子交换态 As、铁锰氧化态 As、强有机结合态 As 及残渣态 As 含量与土壤 W 也呈极显著正相关,相关系数分别为 0.88、0.87、0.96、0.96($p=0.01, n=17$)。土壤离子交换态 As、碳酸盐态 As 及残渣态 As 与土壤 TFe₂O₃ 呈较显著正相关,相关系数分别为 0.48、0.40、0.54($p=0.05, n=17$)。此外,土壤碳酸盐态 As 及强有机结合态 As 与土壤 pH、离子交换态 As 与 CEC 呈一定的相关性,而土壤 As 各形态含量与土壤有机质无显著相关性。

土壤离子交换态 Cd、碳酸盐态 Cd、腐植酸态 Cd、铁锰氧化态 Cd 及残渣态 Cd 的含量与其总量呈极显著线性正相关,强有机态 Cd 与总量呈较显著正相关,其相关系数分别为 0.98、0.70、0.77、0.72、0.57、0.45($p=0.01, n=31$),如离子交换态 Cd 与其总量的相关方程(图 4)为: $y=0.693x-0.1141$ 。土壤水溶态 Cd、铁锰氧化态 Cd、强有机结合态 Cd 及残渣态 Cd 与土壤 W 也呈极显著正相关,相关系数分别为 0.63、0.93、0.94、0.79($p=0.01, n=17$);土壤离子交换态 Cd、碳酸盐态 Cd、腐植酸态 Cd、铁锰氧化态 Cd 及残渣态 Cd 与土壤 TFe₂O₃ 呈较显著正相关,相关系数分别为 0.52、0.42、0.48、0.47、0.40($p=0.01, n=17$);土壤 Cd 各形态含量与土壤有机质、pH、CEC 均无显著相关性。

表 4 表层土壤 As、Cd 元素形态含量与总量相关矩阵
Table 4 Correlation matrix of As and Cd content with total content in topsoil

元素	指标	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
As	总量	0.55*	-0.15	0.25	0.55*	0.78*	0.03	0.99*
	有机质	-0.01	-0.15	-0.23	0.10	-0.31	-0.31	-0.01
	pH	0.01	0.34	0.45*	-0.02	0.18	0.41**	0.01
	CEC	-0.34	-0.41**	-0.26	-0.11	-0.15	-0.10	-0.17
	TFe ₂ O ₃	0.30	0.48**	0.40**	0.07	0.32	0.12	0.54**
	W	0.38	0.88**	0.20	-0.22	0.87*	0.96*	0.96*
Cd	总量	0.26	0.95*	0.70*	0.77*	0.72*	0.45*	0.57*
	有机质	-0.33	-0.15	-0.02	-0.09	-0.14	-0.20	-0.10
	pH	-0.21	-0.05	0.07	0.15	0.11	0.15	0.20
	CEC	0.25	0.01	0.09	-0.14	-0.11	-0.04	-0.32
	TFe ₂ O ₃	-0.12	0.52**	0.42**	0.48**	0.47**	0.39	0.40**
	W	0.63*	0.35	0.25	0.27	0.93*	0.94*	0.79*

注:“*”为 $p=0.01$,“**”为 $p=0.05$ 显著相关;W、TFe₂O₃ 样品数 17 件,其它 31 件。

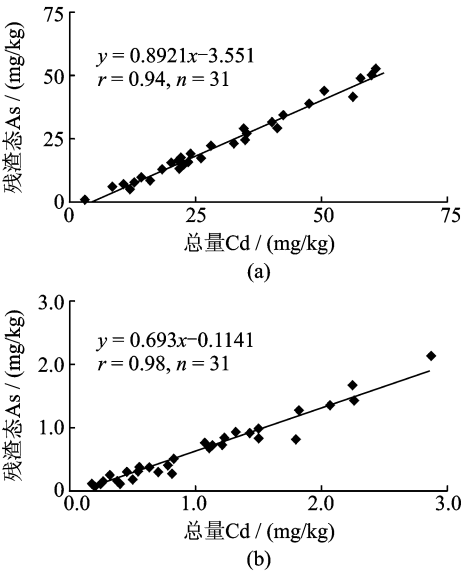


图 4 表层土壤残渣态 As 与总量 As(a)、离子交换态 Cd 与总量 Cd (b)的散点图

Fig. 4 Scatter diagrams showing the relationships of residual As with total As content(a), ion exchange Cd with total Cd content(b)

除总量外,土壤 As、Cd 元素主要赋存形态含量与土壤 W 呈显著的正相关。该地区异常查证岩石分析结果表明,矿区存在矿化或含矿岩石中 As、Cd 等重金属元素含量远高于土壤中的含量,而背景区

或矿区非矿化岩石中 As、Cd 等重金属元素含量略低于土壤中的含量,如雷公钨矿区所采集的含钨矿石英脉中 Cd 元素含量高达 170 mg/kg,漂塘钨矿区黄铜矿化黑云母花岗岩中 As 元素含量达 498 mg/kg,而背景区或矿区非矿化岩石(砂岩、变余砂岩、板岩等) Cd 元素含量范围为 0.05~0.36 mg/kg、As 元素含量范围为 6.09~36.5 mg/kg。这说明农田土壤 As、Cd、W 元素的来源较为一致,即共同受钨矿资源开发的影响。

此外,土壤 As、Cd 元素形态含量与土壤 TFe_2O_3 呈较显著的正相关,可能是由于大余地区土壤具有脱硅富铝富铁的特点,即土壤中的铁易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或铁锰铝氧化物等粘土矿物胶体,易吸附或共沉淀 As、Cd 元素。

对土壤 As、Cd 元素形态百分含量与其总量进行相关性统计,结果显示,残渣态 As 的百分含量与总量呈显著正相关,腐植酸态 As、强有机结合态 As 的百分含量与总量呈显著负相关(图 5),其它形态的百分含量与总量呈弱负相关或无显著相关,如残渣态 As 与总量的相关方程为: $y = 0.0042x + 0.6096$, 相关系数为 0.77 ($p = 0.01, n = 31$)。这说明着随着土壤 As 元素总量的增加,残渣态 As 的含量增幅较大,且其百分含量越来越高,腐植酸态 As、强有机结合态 As 的百分含量不断下降,而迁移性较强的活动态 As 的百分含量无显著变化。

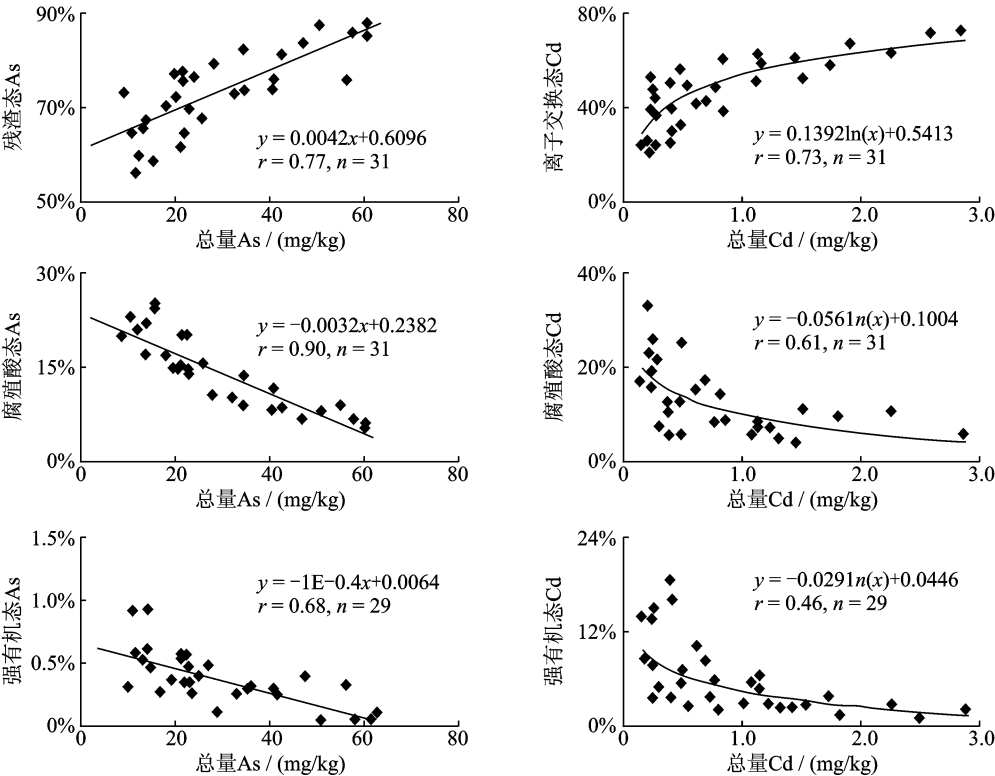


图 5 表层土壤 As、Cd 元素形态百分含量与总量的散点图

Fig. 5 Scatter diagrams showing the relationships between As, Cd content and the total content

土壤离子交换态 Cd 百分含量与总量呈正相关,腐植酸态 Cd、强有机结合态 Cd 的百分含量与总量呈负相关(图 5),其它形态 Cd 与总量均无显著相关,如离子交换态 Cd 与总量的相关方程为: $y = 0.1392\ln(x) + 0.5413$,相关系数为 0.73($p = 0.01$, $n = 31$)。这意味着随着土壤 Cd 元素总量的增加,离子交换态 Cd 的含量增幅较大,其百分含量越来越高,而腐植酸态 Cd、强有机结合态 Cd 的百分含量不断下降,其它形态的百分含量无显著变化。

5 结 论

赣南大余地区农田生态系统中土壤残渣态 As、离子交换态 Cd 含量表明表层土壤 Cd 元素的活性远高于 As 元素,其在章江流域的迁移能力和潜在危害性需要警惕。

异常区农田土壤 As、Cd 元素的活动态的百分比含量显著高于对照区,受污灌或洪水漫淹的农田土壤 As、Cd 元素活动态含量具有垂直分布特征,其在 0~20 cm 表层土壤中显著富集,而 20 cm 以下的土层中含量较低,表明土壤外源输入性的 As、Cd 元素倾向于以活动态的赋存形式存在。

农田土壤 As、Cd 元素各形态与其总量、W、 TFe_2O_3 、有机质、pH、CEC 的相关性分析表明土壤 As、Cd 元素主要来源于钨矿资源的开发,其迁移受 TFe_2O_3 的制约。土壤 As、Cd 元素形态百分含量与其总量相关性分析表明,外源输入农田土壤中的 As 主要为残渣态、Cd 主要为离子交换态。

参考文献

[1] 戎秋涛,翁焕新. 环境地球化学[M]. 北京:地质出版社,1990;231-233.

[2] Prokop Z, Cupr P, Zlevorova V, et al. Mobility, bio-availability and toxic effects of cadmium in soil sample [J]. Environment Research, 2003, 91:119-126.

[3] Gwendy E, Maclaurin A, Garrett R. Assessment of the $1\text{MNH}_4\text{NO}_3$ extraction protocol to identify mobile forms of Cd in soil[J]. Journal of Geochem Explor, 1998, 64:153-159.

[4] 莫争. 典型重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤环境中的迁移转化[D]. 北京:中国科学院生态环境研究所, 2001.

[5] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰,等. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1151-1556.

[6] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰,等. 矿区污染土壤 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的形态分布及其生物活性的研究[J]. 生态环

境, 2007, 16(3): 807-811.

[7] 余涛,杨忠芳,唐金荣,等. 湖南洞庭湖区土壤酸化及其对土壤质量的影响[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 98-104.

[8] 秦兵,陈代庚,任利民,等. 成都盆地浅层土壤中砷来源的多元统计分析[J]. 安全与环境工程, 2006, 13(3): 23-28.

[9] 孔庆友. 山东地质环境中砷的分布特征[J]. 成果与方法, 2004, 20(5): 37-42.

[10] 侯青叶,杨忠芳,杨晓燕,等. 成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及其影响因素[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 36-46.

[11] 侯青叶,杨忠芳. 山西临汾盆地黄土剖面重金属分布特征及其影响因素[J]. 现代地质, 2008, 22(6): 922-928.

[12] 杨晓燕,侯青叶,杨忠芳,等. 成都经济区黄壤土壤剖面 Pb 形态分布特征及其影响因素[J]. 现代地质, 2008, 22(6): 966-974.

[13] 吴攀,裴廷权,冯丽娟,等. 贵州兴仁煤矿区土壤表土与沉积物中砷的环境调查研究[J]. 地球与环境, 2006, 34(4): 31-36.

[14] 卢新卫,王五一,解庆林,等. 湘西表生环境中的砷及其生态健康效应[J]. 地质科技情报, 2007, 19(4): 79-83.

[15] 梁彦秋,潘伟,刘婷婷,等. 沈阳张士污灌区土壤重金属元素形态分析[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(2): 43-45.

[16] 丁疆华,温琰茂,舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(2): 47-49.

[17] 王旭,颜丽,张宇,等. 外源水溶性 Cd 在棕壤中的迁移和形态转化[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3): 456-4594.

[18] 陈学诚,李生志,董文庚,等. 江西省大余污灌田中镉的形态分布及治理研究[J]. 河北轻化工学院学报, 1989, 2: 67-72.

[19] 赖宝春. 大余县污灌区镉污染对人体健康影响调查[J]. 环境与开发, 1995, 10(4): 8-9.

[20] 吕文广,郑景宜,赖宝春. 大余县钨矿镉污染对灌区人群的影响[J]. 有色金属矿产与勘查, 1997, 6(3): 180-183.

[21] 刘足根,彭昆国,方红亚,等. 江西大余县荡坪钨矿尾矿区自然植物组成及其重金属富集特征[J]. 长江流域资源与环境, 2010, 19(2): 220-225.

[22] 杨帆. 赣南钨矿区尾砂库重金属污染及富集植物研究[D]. 南昌:南昌大学, 2007.

[23] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedue for the speciation for particulate trace metal[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-850.

Geochemical speciation analysis of As and Cd in farmland soil in Dayu County, southern Jiangxi Province

WEN Bang-yong, HUANG Jin, ZHANG Tao-liang, ZHOU Qiang-qiang, XIE Zhen-dong
(*Geological Survey of Jiangxi Province, Nanchang 330030, China*)

Abstract: Content, vertical exchange, correlation of total content and speciation content were determined by geochemical speciation analysis of As and Cd in farmland soil in Dayu County, Jiangxi Province. The results showed that the contents of residual As and ion exchange Cd were 22.14 mg/kg and 0.437 mg/kg, which accounted for 76.88% and 54.97%, respectively. The percentage of mobile As and Cd in abnormal topsoil were 4.03% and 70.29%, 1.55 and 0.61 times higher than that of the controlled areas, respectively. The contents of As and Cd in the farmland soil affected by sewage irrigation or flood had the characteristics of vertical distribution existed as significant enrichment in topsoil of 0~20 cm, varying degrees of decline under 20 cm. With the increasing of As and Cd in topsoil, the percentage content of the residual As and ion exchange Cd increased, while the other speciation contents decreased or with no significant changing.

Key words: As, Cd; farmland soil; Dayu area; speciation content; southern Jiangxi Province