

## 黎塘岩溶区铁锰结核胁迫下土壤重金属元素形态分析

苏春田,唐健生,陈宏峰,潘晓东,邹胜章,黄奇波  
(中国地质科学院岩溶地质研究所,广西桂林 541004)

**摘要:**采用连续提取法对黎塘岩溶区铁锰结核胁迫下的土壤重金属元素的形态进行了分析,并用原子吸收分光光度法对重金属元素的含量进行了测定。结果表明,土壤A、B层Cd、Cr、Cu、Pb、Zn以残渣态所占比例最高,Mn以铁锰氧化态所占比例最高;土壤A、B层生物可利用态所占比例以Cd最高,其他元素所占比例甚低。Cd成为本区的主要污染因素,Mn元素的潜在可利用态所占比例最高,Pb元素也相对较高,也应加以注意其影响。

**关键词:**岩溶区;铁锰结核;土壤;重金属;形态分析

中图分类号:X131.3

文献标志码:A

论文编号:2010-1741

### Speciation Analysis of Heavy Metals in Fe-Mn Nodules Soil in Litang Karst Area

Su Chuntian, Tang Jiansheng, Chen Hongfeng, Pan Xiaodong, Zou Shengzhang, Huang Qibo

(Institution of Karst Geology, CAGS, Guilin Guangxi 541004)

**Abstract:** The speciation of heavy metals in Fe-Mn nodules soil in Litang karst area was analyzed by using Tessier A sequential extraction method, and the heavy metal contents were detected with atomic absorption spectrophotometry (AAS). The results showed that in A and B layer soil, the highest proportion was found in Cd, Cr, Cu, Pb and Zn of residual form and Mn of Fe and Mn-oxides bound forms; Cd in bioavailable form possessed the highest proportion in A and B layer soil, while others had very low. Cd was the main pollution in this area. Mn in potential available form had the highest proportion, second to Pb, so attention should be given to its impact.

**Key words:** karst area; Fe-Mn nodules; soil; heavy metals; speciation analysis

### 0 引言

土壤是人类赖以生存的重要农业资源和环境,土壤环境质量直接关系到农业的可持续发展和人民的生命健康<sup>[1]</sup>。土壤肥则农业兴,农业兴则百业旺,然而,中国面临的土壤环境质量问题日益突出,土壤污染已成为农产品质量安全的严重隐患<sup>[2]</sup>,因此对土壤环境的研究一直是学者关注的热点和焦点,而重金属在土壤中的形态更是受到土壤学和环境科学界的普遍关注,土壤重金属的形态分析是确定土壤重金属污染水平、临界含量、衡量重金属有效性的的重要依据<sup>[3]</sup>。本文以黎塘岩溶区为例,对铁锰结核胁迫下的土壤重金属形态进行了分析,以期对岩溶区铁锰结核胁迫下的土壤重金属污染与评价、土壤改良提供科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 研究区概况

研究区位于广西中部偏南宾阳县东部岩溶平原区的黎塘镇,东经109°02'—109°18',北纬23°04'—23°20',是广西交通要道,区位优势明显。地处亚热带季风气候带,据宾阳气象站的观测资料,多年平均降雨量1584 mm/年,4—9月为丰水期,占全年降雨量的77.9%,多年平均蒸发量1631.2 mm/年,年平均气温20.9℃,区内太阳辐射强,无霜期332天。黎塘镇有丰富的农业资源,农业生产以种植水稻、玉米、甘蔗、蔬菜等作物为主,主要名特优产品有莲藕、萝卜、淮山、苦瓜等,是全国莲藕主产区之一。黎塘岩溶区土壤中富含铁锰结核,铁锰结核占土壤的比重大小不等,A层最大

**基金项目:**广西科学研究与技术开发计划应用基础研究专项(2009DM9033);中国地质科学院岩溶地质研究所所控项目(2009014)。

**第一作者简介:**苏春田,男,1981年出生,助理研究员,硕士,主要从事岩溶生态学研究。通信地址:541004广西桂林市七星路50号中国地质科学院岩溶地质研究所,Tel:(0)13481375895,E-mail:sct5656244@163.com。

**收稿日期:**2010-06-07,**修回日期:**2010-07-13。

为47.8%，最小为3.21%，B层最大为36.21%，最小为1.68%，铁锰结核的存在对土壤理化性质及肥力影响显著，尤其是铁锰结核中富含重金属元素，对土壤及早地作物具有一定的毒害作用<sup>[4-6]</sup>。

### 1.2 样品采集与分析

以黎塘地区的桥美、官桥等大致沿公路分布的8块旱地作为本次研究的采样点。在采样点内开挖长方形土坑采样，土坑平面1.0 m×0.6 m，深度0.6~0.8 m，以方便土层划分和取样。根据剖面土壤特征自上而下逐层采集各土层中部位置的土壤样品，重量1 kg左右。土壤重金属含量采用湿法-微波消解法进行处理，最后用原子吸收分光光度法进行测定。形态分析法采用 Tessier A 连续提取法<sup>[7-9]</sup>进行重金属元素的测定，形态分析包括A：水溶态，B：离子交换态，C：碳酸盐结合态，D：铁锰氧化态，E：有机态，F：残渣态。测试由广西师范大学资环学院实验室完成，土壤A、B层各重金属含量及不同形态采用8块旱地测试分析结果的平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤样品中重金属元素的含量

对研究区土壤进行重金属含量分析可知，土壤A、B层中重金属元素含量呈现相似趋势(图1)。A、B层中重金属含量最多的均为Mn，其值分别为388.72 mg/kg和394.32 mg/kg；其次为Zn，其值分别为230.81 mg/kg和296.76 mg/kg；含量最少的为Cd，其值分别为4.12 mg/kg和4.18 mg/kg；重金属含量的大小顺序为Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > Cd。

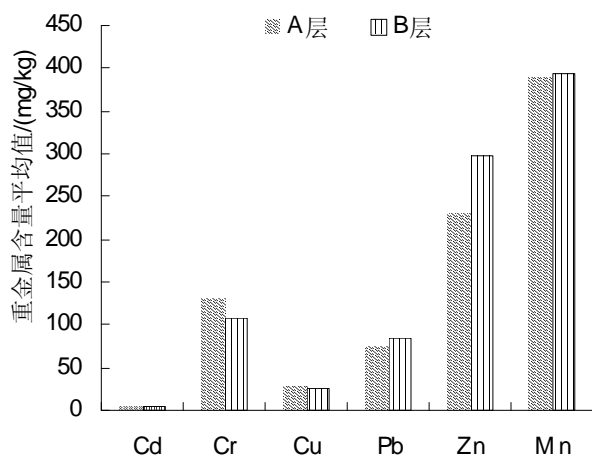


图1 土壤A、B层重金属元素含量

### 2.2 土壤样品中重金属元素的形态分析与比较

2.2.1 土壤A层中重金属元素的形态分析与比较 对研究区土壤A层进行重金属元素形态分析可知(图2)，Cd元素的化学形态以残渣态为主，占总量的68.50%，

其次为可交换态，占总量的22.55%，有机态所占比例小于10.00%，铁锰氧化态所占比例小于1.00%，水溶态和碳酸盐结合态所占比例为0。Cd元素的化学形态总的分布趋势为F > B > E > D > A = C。Cr元素的化学形态以残渣态为主，占总量的84.84%，其次为有机态，占总量的10.94%，铁锰氧化态所占比例小于5.00%，碳酸盐结合态和可交换态所占比例小于0.50%，水溶态所占比例为0。Cr元素的化学形态总的分布趋势为F > E > D > B > C > A。Cu元素的化学形态以残渣态为主，占总量的90.23%，其次为有机态，占总量的8.34%，铁锰氧化态所占比例小于5.00%，碳酸盐结合态和可交换态均小于0.50%，水溶态所占比例为0。Cu元素的化学形态总的分布趋势为F > E > D > B > C > A。Pb元素的化学形态以残渣态为主，占总量的82.24%，其次为铁锰氧化态，占总量的15.77%，水溶态所占比例较小，仅为1.53%，可交换态与所占比例小于0.50%，有机态所占比例小于0.10%，碳酸盐结合态所占比例为0。Pb元素的化学形态总的分布趋势为F > D > A > B > E > C。Zn元素的化学形态以残渣态为主，占总量的88.34%，其次为铁锰氧化态，占总量的8.91%，有机态所占比例不到2.00%，水溶态所占比例小于1.00%，可交换态所占比例小于0.50%，碳酸盐结合态所占比例为0。Zn元素的化学形态总的分布趋势为F > D > E > A > B > C。Mn元素的化学形态以铁锰氧化态为主，占总量的52.42%，其次为残渣态，占总量的42.64%，可交换态所占比例不到5.00%，碳酸盐结合态、有机态、水溶态所占比例均小于0.50%。Mn元素的化学形态总的分布趋势为D > F > B > C > E > A。

2.2.2 土壤B层中重金属元素的形态分析与比较 对研究区土壤B层进行重金属元素形态分析可知(图2)，Cd元素的化学形态以残渣态为主，占总量的59.46%，其次为可交换态，占总量的21.91%，有机态所占比例大于10.00%，为10.08%，铁锰氧化态所占比例小于10.00%，水溶态和碳酸盐结合态所占比例为0。Cd元素的化学形态总的分布趋势为F > B > E > D > A = C。Cr元素的化学形态以残渣态为主，占总量的81.22%，其次为有机态，占总量的12.84%，铁锰氧化态所占比例大于5.00%，为5.63%，碳酸盐结合态和可交换态所占比例小于0.50%，水溶态所占比例为0。Cr元素的化学形态总的分布趋势为F > E > D > B > C > A。Cu元素的化学形态以残渣态为主，占总量的93.65%，其次为铁锰结合态，但所占比例小于5.00%，仅为3.82%，有机态所占比例也小于5.00%，碳酸盐结合态、可交换

态、水溶态所占比例为0。Cu元素的化学形态总的分布趋势为F > D > E > B=C=A。Pb元素的化学形态以残渣态为主,占总量的65.83%,其次为铁锰氧化态,占总量的32.43%,水溶态、可交换态所占比例均小于1.00%,有机态、碳酸盐结合态所占比例为0。Pb元素的化学形态总的分布趋势为F > D > B > A > E=C。Zn元素的化学形态以残渣态为主,占总量的88.57%,其次为铁锰氧化态,占总量的9.17%,可交换态所占比例

小于5.00%,有机态和水溶态所占比例小于1.00%,碳酸盐结合态所占比例为0。Zn元素的化学形态总的分布趋势为F > D > B > E > A > C。Mn元素的化学形态以铁锰氧化态为主,占总量的61.18%,其次为残渣态,占总量的36.91%,可交换态所占比例仅为1.00%左右,碳酸盐结合态、有机态所占比例小于1.00%,水溶态所占比例为0。Mn元素的化学形态总的分布趋势为D > F > B > E > C > A。

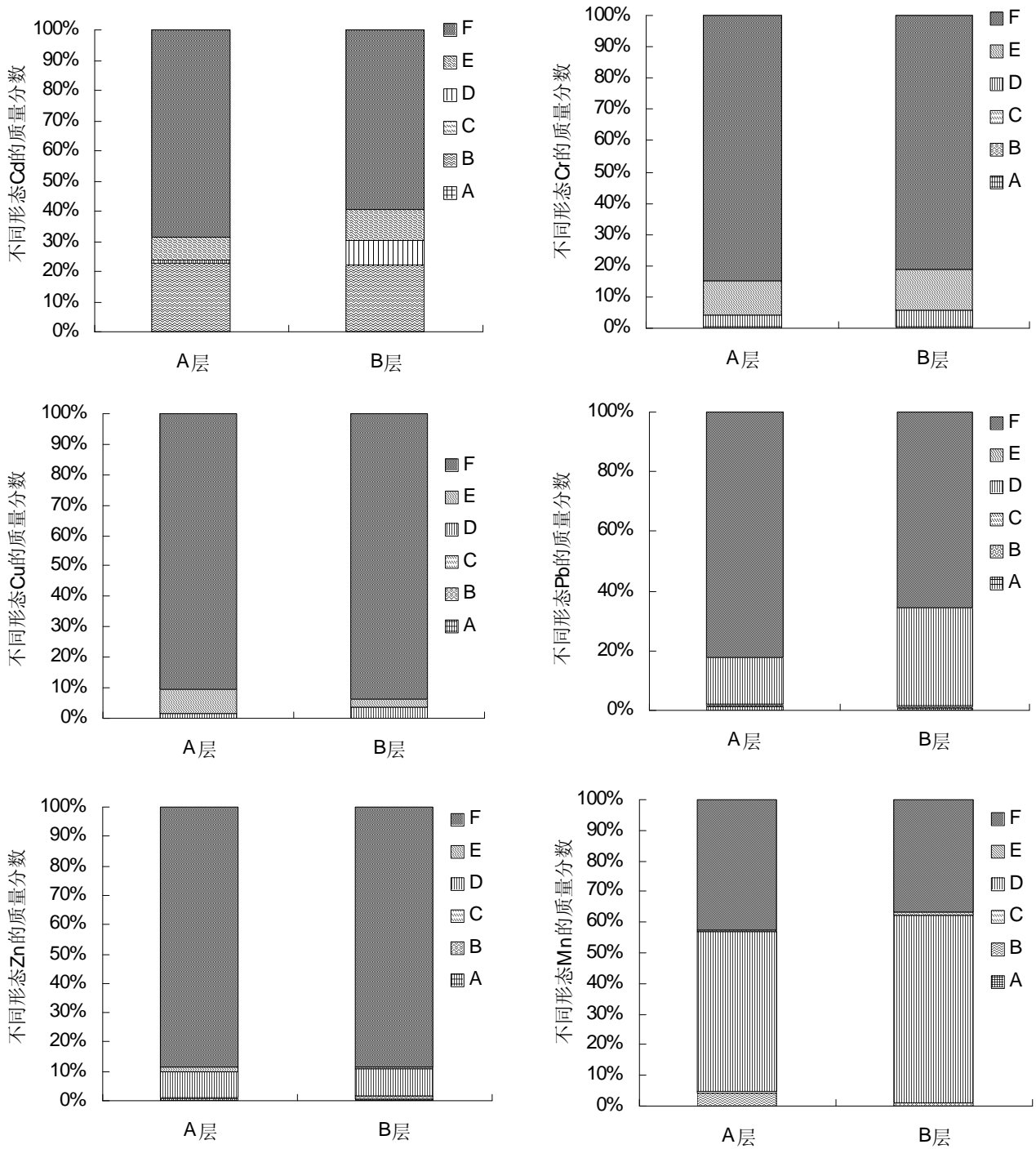


图2 土壤A、B层不同重金属元素的形态分布

### 2.3 土壤中重金属元素的生物可利用性分布

土壤中不同形态的重金属有不同的生物可利用性<sup>[10]</sup>,Mao根据各形态生物利用性的大小归类为:可利用态包括水溶态和可交换态,易被生物利用;潜在可利用态包括碳酸盐结合态、铁锰氧化物态和有机态,可被生物利用;不可利用态为残渣态,不能被生物所利用<sup>[11]</sup>。生物可利用性的研究可以更好的理解土壤中重金属元素的迁移、转化等一系列地球化学信息<sup>[12]</sup>。

2.3.1 土壤A层重金属元素的生物可利用性分布 土壤A层重金属元素的生物可利用性见表1,Cd元素在所有重金属元素中可利用态所占比例最高,为22.55%,其他重金属元素可利用态所占比例小于5.0%,甚至小于1.00%,潜在可利用态以Mn所占比例最高,为53.04%,其次为Pb,所占比例为15.83%,其他重金属元

素潜在可利用态所占比例多在10.00%左右,不可利用态除Mn元素外,其余重金属元素不可利用态所占比例最高,以Cu元素最高,所占比例为90.23%,最低的为Cd,所占比例为68.50%。

2.3.2 土壤B层重金属元素的生物可利用性分布 土壤B层重金属元素的生物可利用性见表2,Cd元素在所有重金属元素中可利用态所占比例最高,为21.91%,其他重金属元素可利用态所占比例多在1.00%,有的小于1.00%,Cu元素的可利用态甚至为0,潜在可利用态以Mn所占比例最高,为61.97%,其次为Pb,所占比例为32.43%,其他重金属元素潜在可利用态所占比例多在20.00%左右,Cu元素的潜在可利用态所占比例最低,为6.35%,不可利用态除Mn元素外,其余重金属元素不可利用态所占比例最高,以Cu元素最高,所占比例为93.65%,最低的为Cd,所占比例为59.46%。

表1 土壤A层重金属元素的生物可利用性

生物利用形态	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Mn
可利用态	22.55	0.23	0.20	1.93	0.99	4.31
潜在可利用态	8.95	14.93	9.56	15.83	10.67	53.04
不可利用态	68.50	84.84	90.23	82.24	88.34	42.64

表2 B层土壤重金属元素的生物可利用性

生物利用形态	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Mn
可利用态	21.91	0.17	0.00	1.74	1.50	1.12
潜在可利用态	18.63	18.61	6.35	32.43	9.93	61.97
不可利用态	59.46	81.22	93.65	65.83	88.57	36.91

### 3 结论与讨论

(1)研究区土壤A、B层重金属含量最多的均为Mn,其次为Zn,含量最少的为Cd,与国家土壤环境质量二级标准(pH<6.5)相比较,土壤A、B层Zn和Cd元素含量超过其警戒值,分别是警戒值含量的1.15倍、1.48倍和13.73倍、13.93倍,已对土壤构成了污染威胁。国家土壤环境质量二级标准未对Mn做出规定。重金属含量的大小顺序均为Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > Cd。

(2)土壤重金属元素不同形态所占比例可以反映重金属元素的活性,为土壤污染治理提供理论支持。弓成等<sup>[13]</sup>研究认为重金属元素残渣态所占比例低于50%,酸可溶态(包括可交换态和碳酸盐结合态)所占比例超过25%,就要引起我们的重视。当可交换态、碳酸盐结合态所占比例高出铁锰氧化物结合态或有机态及残渣态时,推断土壤中此种重金属活性较强;李宇庆

等<sup>[9]</sup>也以重金属元素不同形态所占比例的高低来推断重金属元素活性的高低。研究区土壤A、B层Cd、Cr、Cu、Pb、Zn以残渣态所占比例最高,最高的为Cu元素,残渣态所占比例分别为90.23%和93.65%,最低的为Cd元素,残渣态所占比例也分别达到了68.50%和59.46%,残渣态重金属是土壤重金属最重要的组成部分,一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,在自然界正常条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,不易被植物吸收<sup>[9]</sup>,说明Cd、Cr、Cu、Pb、Zn元素在正常自然条件下是相对稳定的。但Cd元素可交换态所占比例在重金属元素中是最高的,分别为22.55%和21.91%,Mn元素以铁锰氧化态所占比例最高,分别达到了52.42%和61.18%,其次为残渣态,所占比例分别为42.64%和36.91%,Pb元素的铁锰氧化态所占比例也较高,分别达到了15.77%和32.43%,可交换态是引起土壤重金属污染和危害生物体的主要来源<sup>[9]</sup>,铁



锰氧化态最大的特点是在还原条件下稳定性较差,当环境氧化还原状况改变时,这部分形态的重金属可能会被释放,具有潜在的危害性<sup>[14]</sup>。因此,应加强对重金属元素Cd、Mn和Pb的检测。

(3)可利用态和潜在可利用态的重金属元素对植物来说都是有效的<sup>[15]</sup>,会对生长在其上的植物产生一定的毒害作用。研究区土壤A、B层生物可利用态所占比例以Cd元素最高,分别为22.55%和21.91%。潜在可利用态以Mn元素所占比例最高,分别为53.04%和61.97%,其次为Pb元素,所占比例分别为15.83%和32.43%,说明Cd、Mn和Pb对当地土壤和农作物污染影响最显著。唐健生等通过对黎塘岩溶区铁锰结核胁迫下的农作物食用部分重金属含量分析评价也得出同样的结论,甘蔗茎、白萝卜根、黄瓜果实中Cd和Pb的质量级别为很坏,长期食用会对人体产生潜在的危害<sup>[6]</sup>。

(4)土壤中重金属各形态间相互影响,相互依存,处于动态平衡中,其形态是多种因素综合作用的结果<sup>[3]</sup>。众多研究表明,当土壤环境条件变化时,如pH、氧化还原电位及共存离子等均会引起土壤重金属元素形态分布、迁移转化和生物毒性等方面相应的变化<sup>[9,13]</sup>。因此,对土壤重金属元素的形态分析可以为土壤重金属污染与防治及土壤改良提供理论参考依据。针对黎塘岩溶区重金属元素形态的特点,在土壤改良方面应寻找抑制重金属元素Cd、Pb和Mn的改良剂,同时水田改旱地,避免淹水还原条件下铁锰氧化态重金属元素的不稳定而被释放,从而造成土壤和农作物的污染加剧,其土壤改良机制及改良效果的对比还有待于进一步研究。

### 参考文献

- [1] 朱荫渭,周启星.土壤污染与中国农业环境保护的现状理论和展望[J].土壤通报,1999,30(3):132-135.
- [2] 施加春.浙江环太湖平原不同尺度土壤重金属污染评价与管理信息系统构建[D].杭州:浙江大学,2006.
- [3] 高彦征,贺纪正,凌婉婷.湖北省几种土壤的重金属镉、铜形态[J].华中农业大学学报,2001,20(2):143-147.
- [4] 苏春田,唐健生,单海平,等.黎塘岩溶区铁锰结核背景下的土壤研究[J].江西农业学报,2008,20(4),50-53.
- [5] 苏春田,唐健生,单海平,等.黎塘岩溶区铁锰结核背景下的土壤诊断[J].西北农业学报,2008,17(6):338-342.
- [6] 唐健生,苏春田,单海平,等.岩溶区铁锰结核土重金属对旱地作物的毒害评价[J].河南农业科学,2009,5:61-69.
- [7] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J].Analytical Chemistry,1979,51(7):844-850.
- [8] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,1999:474-490.
- [9] 李宇庆,陈玲,仇雁翎,等.上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J].生态环境,2004,13(2):154-155.
- [10] 唐文杰.广西三锰矿区土壤污染与优势植物重金属富集研究[D].桂林:广西师范大学,2008.
- [11] Mao M Z. Speciation of metals in sediments along the Le An River. CERP Final Report[R].France:Imprimerie Jouve Mayenne.1996.55-57.
- [12] 胡宁静,李泽琴,黄朋,等.贵溪市污灌水田重金属元素的化学形态分布[J].农业环境科学学报,2004,23(4):683-686.
- [13] 弓成,王海燕,黄丽岩.北京市土壤重金属形态分析[J].城市环境与城市生态,2006,19(5):38-40.
- [14] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components[J]. Journal of Hazardous Materials.2007,140:308-315.
- [15] Wang W S, Shan X Q, Wen B, et al. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots[J].Chemosphere,2003,53:523-530.