

喀斯特石漠化过程中土壤重金属镉的地球化学特征

罗绪强^{1,2}, 王世杰^{1*}, 刘秀明¹, 王程媛^{1,2}, 余海^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 喀斯特石漠化是喀斯特背景下的土地退化。文章对喀斯特高原区贵州省清镇市王家寨峰丛洼地同一流域内不同类型石漠化、不同等级石漠化以及不同干扰方式石漠化土壤重金属镉的含量变化及其空间分布特征进行了研究。结果表明: 研究区土壤 Cd 含量在 0.034 ~ 0.635 mg·kg⁻¹ 之间, 平均值为 0.243 mg·kg⁻¹。其中, 黑色石灰土 Cd 含量普遍高于黄壤, 且存在极显著性差异($P \leq 0.01$)。土壤 Cd 含量总体随石漠化程度的加深而呈降低趋势, 但除强度石漠化和轻度石漠化之间有显著性差异外($P \leq 0.05$), 其他石漠化等级之间无显著性变化。不同干扰方式石漠化之间, 土壤 Cd 含量表现为开垦 < 放牧 < 火烧 < 樵采, 其中, 开垦与火烧、开垦与樵采在对土壤 Cd 含量的影响上存在显著性差异($P \leq 0.05$)。土壤 Cd 含量在不同坡位间无明显变化规律, 也无显著差异。研究区土壤 Cd 含量受土壤组分、有机质、pH 和 CEC 等诸多因素的影响, 其中, 土壤有机质、pH 和土壤组分是其主要影响因素。

关键词: 喀斯特石漠化; 土壤重金属; 镉; 地球化学特征

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 01-0160-07

镉(Cd)是相对稀有的重金属元素, 是典型的分散元素。地球上未污染土壤中的Cd主要来源于成土母质, 其Cd含量随母质的不同而有所差异, 一般来说, 发育于火成岩的土壤Cd含量较小, 大约为0.1 ~ 0.3 mg·kg⁻¹, 发育于变质岩的土壤Cd含量居中, 在0.1 ~ 1.0 mg·kg⁻¹之间, 而发育于沉积岩的土壤Cd含量最高, 可达0.3 ~ 11 mg·kg⁻¹[1-2]。Cd既可以通过人为作用也可以通过自然过程进入土壤, 人为作用主要包括开矿、冶炼、工业的“三废”排放和农事操作等[3], 自然过程对土壤Cd的贡献主要通过岩石风化和火山活动等地质和环境地球化学过程, 后者在很大程度上取决于区域地理状况[4]。近年来, 环境污染和生态破坏严重影响到人类的健康和生存, 其中, 重金属元素对环境污染的作用是不可忽视的。土壤对重金属的吸附、解吸控制着其在土壤中的浓度、活性、生物有效性和毒性[5]。

喀斯特石漠化(Karst Rocky Desertification)是指在亚热带脆弱的喀斯特环境背景下, 受人类不合理社会经济活动的干扰破坏, 造成土壤严重侵蚀, 基岩大面积出露, 土地生产力严重下降, 地表出现类似荒漠化景观的土地退化过程[6,7]。喀斯特石漠化是土地荒漠化的主要类型之一, 其实质就是土地退化[8]。喀斯特石漠化过程中常伴随着有机质流失、质地粘重、pH及CEC降低等一系列土壤性质与环境条件的改变[9], 镉在不同土壤中吸附、解吸

特性因土壤性质, 环境因素的不同而存在很大差异[10,11], 土壤性质与环境条件对土壤中Cd的行为及其归宿有着重要影响。本文以喀斯特高原区贵州省清镇市王家寨峰丛洼地小流域为例, 通过对同一流域内不同土壤类型石漠化、不同等级石漠化、不同干扰方式石漠化间土壤镉元素的含量变化及其空间分布特征进行研究, 应用EXCEL和SPSS软件进行数据统计和分析, 探讨喀斯特石漠化过程中土壤重金属镉的地球化学特征, 为喀斯特石漠化过程中土壤重金属镉的污染状况及生态安全评价提供科学依据。

1 研究区概况

研究地点位于贵州省清镇市红枫湖镇簸箩村王家寨小流域(图 1), 东经 106°20'5"—106°21'8", 北纬 26°31'45"—26°30'27", 喀斯特分布面积达 95%, 是贵州高原面上一个典型的喀斯特丘原区, 流域面积约 2.4 km²。该区岩性为 T₂g 关岭组的灰质白云岩, 地貌为典型喀斯特浅碟状峰丛洼地, 峰丛与洼地面积比为 1.65 : 1。海拔最高点 1451.1 m, 最低点 1275.0 m。属亚热带季风湿润气候, 年均温 14 °C, 极端最高温 35 °C, 极端最低温 -5 °C, 年总积温 4700 °C, 年辐射量 361.2 kJ·cm⁻², 年降雨量 1200 mm, 雨热同季, 降雨集中在 5—9 月份。研究区主要土壤类型以黑色石灰土和黄壤为主, 洼地以北的峰丛坡面土壤以黑色石灰土为主, 而洼地以

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB403200); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-306); 中国科学院知识创新领域前沿项目(IG-04-01); 国家自然科学基金面上项目(40672112)

作者简介: 罗绪强(1976年生), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为环境地球化学。E-mail: xuqiangluo@163.com

***责任作者,** E-mail: Wangshijie@vip.skleg.cn

收稿日期: 2008-11-01

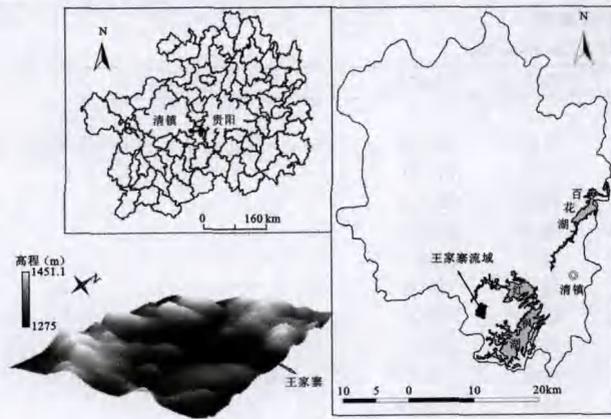


图1 研究区地理位置及3D示意

Fig. 1 Location of study area and 3D schematic diagram

南的峰丛坡面由于地势相对较为平缓，坡度较小，该区土壤主要以湖泊沉积物堆积风化而成的黄壤为主。流域内喀斯特地表渗漏强烈，加上人类的长期破坏造成植被覆盖率较低，峰丛以灌木林和草地为主，乔木仅存于村寨附近的风水林，以“绿岛”的形式点缀在喀斯特石漠化土地上。流域内石漠化发育完全，等级明显，小生境类型复杂，人为干扰方式多样化，具有较大的代表性。

2 研究方法

2.1 样地设置

样地设于小流域内不同峰丛坡面上，在不同土壤类型、不同干扰方式背景区分别选择无石漠化、轻度石漠化、中度石漠化和强度石漠化等不同退化程度的研究样地，同时考虑坡位等影响因素(图2)。在强度、轻度、中度石漠化坡面典型地段随机拉一条从坡顶至坡底的样线，在每条样线上每隔约10 m

设置一个约5 m×5 m样方。由于无石漠化山坡高差较小，样地面积需求较大(20 m×20 m)，无法按坡位变化设置样地，只在坡面典型位置设置样地进行采样。各样地基本情况见表1。

2.2 样品采集与分析测试

样品的采集按权重法^[12]，即首先对设置样地划分小生境类型，将样地土壤分布及所占面积绘图，将图像处理计算出各生境面积在样地中所占比例即权重值，由面积权重确定组成样地土壤代表样的各类小生境土样样品量，而各类小生境土样则分别由以面积权重确定的同类小生境样品量混合构成，小生境土样则由多点混合样组成。由于研究区内土层均较浅薄，考虑到样地间的可比性，所有样地均采0~15 cm的表层土，不足15 cm的将土壤厚度作为采样深度。

土壤样品经自然风干后用四分法取一定量样品，挑出石砾及可见凋落物和根系，用静电法去除植物碎片，用玛瑙碾钵碾细过筛后密封干燥保存。其中，过2 mm筛的土壤用于土壤机械组成等的测定，过1 mm筛的土壤用于土壤pH值等的测定，过0.25 mm筛的土壤用于土壤镉含量等化学性质的测定。土壤pH采用电位法，在水：土为2.5：1条件下用pH计测定(20℃)；土壤有机质用重铬酸钾外加热法测定；阳离子交换量(CEC)用氯化铵—乙酸铵溶液交换，凯氏瓶蒸馏，盐酸标准溶液滴定法；机械组成采用湿筛加吸管法测定；土壤镉的测定采用HNO₃和HClO₄消煮，石墨炉原子吸收分光光度测定。为防止人为因素影响，样品采集、混合、装袋、粉碎、研磨等处理过程均采用木头、塑料、玛瑙等用具。

3 结果与分析

3.1 土壤基本理化特征

表2和表3列出了研究区土壤基本理化特征，从表中可以看出，石漠化过程中，土壤有机质流失，容重变大，孔隙度降低，质地粘重，粘粒含量增加；随石漠化程度加深，土壤pH及CEC基本呈降低趋势；在同一土壤类型，不同人为干扰方式石漠化中，开垦对土壤有机质、CEC流失的影响最大，其次是放牧，火烧影响最小，总体趋势是开垦>放牧>樵采>火烧。方差分析表明，研究区土壤的细粘粒、粗粉粒和砂粒含量及PH值、CEC、有机质含量在黑色石灰土和黄壤间均呈现出极显著性差异($P \leq 0.01$)。黄壤样地pH值、土壤有机质含量、CEC均低于对应的黑色石灰土，粘粒含量普遍大于黑色石灰土，土壤质地粘重，大多为粘土类型，而黑色石灰土大多为壤土类型，黄壤各样地土壤质量较黑色石灰土贫瘠。

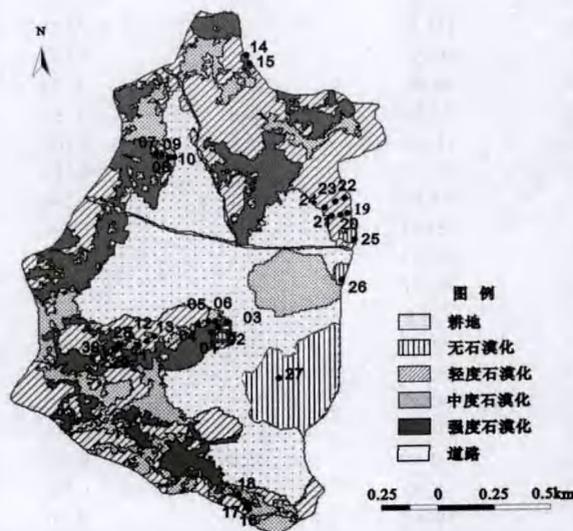


图2 石漠化等级及样地分布

Fig. 2 Distribution of the sample plots and the gradation degree of karst rocky desertification

表1 样地及其特征参数

Table 1 Basic features of the sample plots

等级	样地编号	基岩裸露 /%	植被盖度 /%	坡位	土壤类型	最大土厚 /cm	干扰方式	土壤结构	植被类型
强	1			上坡	黄壤	>60	开垦	团块状	以 a, c, d, e, f, g, k, n, o 为主的稀疏灌草丛
强	2			中坡	黄壤	>60	开垦	团块状	
强	3			下坡	黄壤	>60	开垦	团块状	
强	14	>70	<30	中坡	黑色石灰土	58	樵采	团粒状	以 a, b, c, e, g, j, k 为主的藤刺灌丛
强	15			下坡	黑色石灰土	40	樵采	团粒状	
强	16			上坡	黄壤	50	放牧	块状	
强	17			中坡	黄壤	>50	放牧	块状	以 k, m, l, d, p, g, n, b 为主的草灌丛
强	18			下坡	黄壤	>60	放牧	块状	
中	4			上坡	黄壤	>50	放牧	小团块	
中	5	50-70	30-50	中坡	黄壤	>50	放牧	小团块	以 a, b, c, e, g, k 为主的藤刺灌丛
中	6			下坡	黄壤	50	放牧	小团块	
中	7			上坡	黑色石灰土	40	火烧	粒状	
中	9	50-70	30-50	中坡	黑色石灰土	45	火烧	粒状	以 e, b, c, f, g, i, a, j, k 为主的灌丛
中	10			下坡	黑色石灰土	50	火烧	粒状	
中	11			上坡	黄壤	60	开垦	团块状	
中	12	50-70	30-50	中坡	黄壤	60	开垦	团块状	以 e, b, c, f, g, i, a, j, k 为主的灌丛
中	13			下坡	黄壤	70	开垦	团块状	
轻	19			上坡	黑色石灰土	50	樵采	弱粒状	
轻	20	30-50	50-70	中坡	黑色石灰土	50	樵采	团粒状	以 e, b, c, f, g, i, a, j, k 为主的灌丛
轻	21			下坡	黑色石灰土	60	樵采	弱粒状	
轻	22			上坡	黑色石灰土	45	放牧	弱粒状	
轻	23	30-50	50-70	中坡	黑色石灰土	55	放牧	弱粒状	以 h, i, a, b 为主的次生林
轻	24			下坡	黑色石灰土	40	放牧	弱粒状	
无	25	<30	>70	上坡	黑色石灰土	40	樵采	团粒状	
无	26			中坡	黑色石灰土	50	放牧	团粒状	以 s, d, r, q 为主的灌木林
无	27	0	>70	中坡	黄壤	>100	开垦	块状	

注: a: 鼠李(*Rhamnus davurica*); b: 竹叶椒(*Zanthoxylum planispinum*); c: 烟管荚蒾(*Viburnum utile*); d: 过路黄(*Lysimachia christinae*); e: 小果蔷薇(*Pyracantha fortuneana*); f: 火棘(*Pyracantha fortuneana*); g: 粉枝莓(*Rubus biflorus*); h: 云贵鹅耳枥(*Carpinus pubescens*); i: 圆果化香(*Platycarya longipes*); j: 月月青(*Itea ilicifolia*); k: 毛轴蕨(*Pteridium revolutum*); l: 青蒿(*Artemisia carvifolia*); m: 地瓜藤(*Ficus tikoua*); n: 莎草(*Cyperus rotundus*); o: 荩草(*Arthraxon hispidus*); p: 黄茅(*Heteropogon contortus*); q: 杉木(*Cunninghamia lanceolata*); r: 油茶(*Camellia oleifera*); s: 喜树(*Camptotheca acuminata*)

表2 样地土壤基本理化特征及Cd含量

Table 2 Soil basic conditions and Cd contents of the sample sites

样地	pH	细粘粒 w/%	粗粉粒 w/%	砂粒 w/%	质地	有机质/(g·kg ⁻¹)	CEC/(cmol·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)
001	6.60	24.7	36.4	6.7	壤土	44.79	12.7	0.090
002	6.81	37.9	26.5	8.0	壤粘土	45.84	17.5	0.116
003	6.75	34.8	27.6	7.8	粉粘土	50.48	16.9	0.107
014	6.82	26.7	30.6	14.5	壤土	151.23	45.6	0.148
015	6.95	29.0	28.1	12.5	壤土	141.40	71.1	0.143
016	6.79	45.2	19.1	0.8	粘土	90.82	34.5	0.160
017	6.75	39.0	22.5	4.8	壤粘土	99.06	41.8	0.170
018	5.86	35.8	27.4	4.0	壤粘土	57.36	20.9	0.148
004	6.49	31.6	26.4	9.0	粉粘土	112.61	36.4	0.181
005	7.07	36.4	30.2	1.1	壤粘土	93.13	29.6	0.113
006	6.31	42.5	26.1	1.0	粘土	63.70	24.3	0.196
007	7.80	23.0	45.5	18.1	粉土	281.41	44.4	0.396
009	7.78	28.9	28.1	18.4	壤土	196.21	43.5	0.391
010	7.89	20.4	37.0	29.5	砂壤土	261.72	29.8	0.149
011	6.95	23.2	34.2	13.6	壤土	99.04	30.3	0.050
012	7.34	34.7	24.1	5.2	粉粘土	100.27	39.6	0.034
013	6.74	32.8	22.4	4.2	粉粘土	60.53	22.2	0.161
019	7.86	24.1	36.6	22.7	砂壤土	248.57	31.3	0.344
020	7.77	24.6	33.2	20.8	砂壤土	274.36	41.7	0.484
021	7.65	20.5	37.3	25.7	砂壤土	240.70	45.0	0.625
022	7.53	33.0	21.1	14.7	粉粘土	150.19	47.4	0.225
023	7.86	17.9	48.2	19.9	粉土	284.01	27.3	0.301
024	7.81	22.1	47.0	15.9	粉土	260.32	22.8	0.635
025	7.58	27.4	40.5	14.7	粉土	331.40	55.6	0.551
026	7.55	24.6	28.3	18.8	壤土	220.93	37.7	0.284
027	5.00	36.7	16.7	18.4	壤粘土	48.36	12.5	0.112

3.2 土壤镉含量及其空间分异特征

从表 3 可看出，研究区样地土壤镉含量变化范围在 $0.034 \sim 0.635 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间，平均值为 $0.243 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。据报道，镉含量的世界土壤背景值和我国土壤背景值分别为 $0.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.097 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，其中，我国主要农业土壤中镉的背景值在 $0.01 \sim 1.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间，平均为 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [2,13-16]。由此看出，研究区土壤镉平均含量低于世界土壤背景值，但远高于我国土壤背景值，甚至较我国主要农业土壤背景值的平均值高出 2 倍有余。其中，黑色石灰土土壤镉含量高于世界土壤背景值的占 46.15%，而高于我国土壤背景值的达 100%，且全部高于我国主要农业土壤背景值的平均值。黄壤样地中，土壤镉含量全部低于世界土壤背景值，高于我国土壤背景值的占 76.92%，仅 46.15% 的样地土壤镉含量高于我国主要农业土壤背景平均值。

分析表明，研究区全部 26 个样地中，黑色石灰土镉含量普遍高于黄壤，且存在极显著性差异 ($P \leq 0.01$)。其中，黑色石灰土平均值 $0.360 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 是黄壤 $0.126 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 3 倍左右，仅最低值 $0.143 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 即与黄壤的最高值 $0.196 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 相当，黑色石灰土镉含量最高值 $0.635 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为黄壤样地最高值的 3 倍左右，是黄壤最低值的 18 倍之多。多重比较分析显示，尽管研究区土壤镉含量总体随石漠化过程的加深呈降低趋势(图 3)，但除强度石漠化和轻度石漠化之间有显著性差异外 ($P \leq 0.05$)，其他石漠化等级之间并无显著性变化。

从图 4 可以看出，不同干扰方式石漠化之间，土壤镉含量变化趋势基本与土壤有机质含量变化

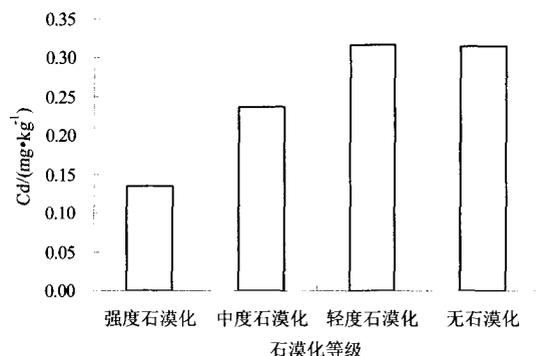


图 3 不同石漠化等级土壤镉含量变化

Fig. 3 Soil Cd contents in different gradation karst rocky desertification

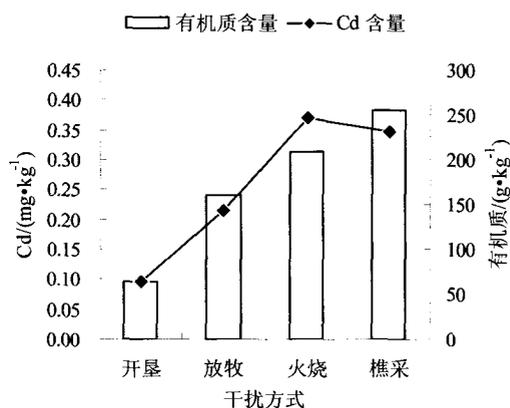


图 4 不同干扰方式土壤镉含量变化

Fig. 4 Soil Cd contents in different disturbed mode

趋势一致，表现为开垦 < 放牧 < 火烧 < 樵采，其中，开垦干扰方式影响最强，其余干扰方式间差异性不显著。多重比较分析表明，开垦与火烧、开垦与樵

表 3 不同类型土壤基本理化特征及 Cd 含量

Table 3 Soil basic conditions and Cd contents in different soil types

类型	测定值	pH	细粘粒/w%	粗粉粒/w%	砂粒/w%	有机质/(g·kg ⁻¹)	CEC/(cmol·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)
黄壤	最大值							
	最小值	5.00	23.20	16.70	0.80	44.79	12.50	0.034
	中值	6.75	35.80	26.40	5.20	63.70	24.30	0.116
	平均值	6.57	35.02	26.12	6.51	74.31	26.09	0.126
	标准偏差	0.59	6.14	5.48	5.08	25.01	10.02	0.050
	变异系数/%	0.09	0.18	0.21	0.78	0.34	0.38	0.390
黑色石灰土	最大值	7.89	33.00	48.20	29.50	331.40	71.10	0.635
	最小值	6.82	17.90	21.10	12.50	141.40	22.80	0.143
	中值	7.77	24.60	36.60	18.40	248.57	43.50	0.344
	平均值	7.60	24.78	35.50	18.94	234.03	41.78	0.360
	标准偏差	0.34	4.17	8.28	4.86	58.90	12.77	0.170
	变异系数/%	0.05	0.17	0.23	0.26	0.25	0.31	0.480
全部样地	最大值	7.89	45.20	48.20	29.50	331.40	71.10	0.635
	最小值	5.00	17.90	16.70	0.80	44.79	12.50	0.034
	中值	7.01	29.00	28.20	14.10	127.01	32.90	0.166
	平均值	7.09	29.90	30.81	12.72	154.17	33.94	0.243
	标准偏差	0.71	7.33	8.38	7.99	92.73	13.80	0.170
	变异系数/%	0.10	0.25	0.27	0.63	0.60	0.41	0.710

采干扰方式在对土壤镉含量的影响中存在显著性差异($P \leq 0.05$), 但开垦与放牧、放牧与樵采、放牧与火烧间均无显著性差异。另外, 研究区土壤镉含量在不同坡位间无明显变化规律, 方差分析表明各坡位间也无显著性差异。

3.3 土壤镉含量变化的影响因素

从表4可以看出, 研究区土壤镉含量与土壤pH值、有机质含量、细粘粒、粗粉粒及砂粒含量间均呈现出显著性相关关系($P \leq 0.01$), 其中, 除与土壤细粘粒含量呈显著负相关关系外, 其余均为显著正相关关系。统计分析表明, 研究区土壤镉含量与土壤有机质含量为强相关($0.67 < |r| < 0.8$), 与土壤pH值、细粘粒、粗粉粒及砂粒为中等相关($0.33 < |r| < 0.67$), 而与土壤CEC为弱相关($0.2 < |r| < 0.33$)。这表明, 土壤有机质含量是影响土壤镉含量的主导因素, 土壤有机质含量的增加, 直接导致土壤镉含量的显著增加, 土壤镉含量也主要随土壤有机质含量的增加而增加; 土壤pH值、细粘粒、粗粉粒及砂粒是影响土壤镉含量的主要因素, 但没有土壤有机质的影响明显, 土壤pH值、粗粉粒及砂粒含量的增加, 将导致土壤镉含量的增加, 但土壤细粘粒含量的增加, 却导致土壤镉含量的较少, 土壤镉含量随土壤pH值、细粘粒、粗粉粒及砂粒的变化不明显; 另外, 土壤CEC也是影响土壤镉含量的因素, 土壤CEC的增加, 也导致土壤镉含

表4 土壤镉含量与土壤基本理化特征参数间的相关性

统计因子	Cd	PH	CEC	有机质	细粘粒	粗粉粒	砂粒
Cd	1						
PH	0.587**	1					
CEC	0.313	0.442*	1				
有机质	0.789**	0.807**	0.481*	1			
细粘粒	-0.501**	-0.640**	-0.191	-0.732**	1		
粗粉粒	0.593**	0.639**	0.074	0.733**	-0.806**	1	
砂粒	0.536**	0.545**	0.241	0.754**	-0.796**	0.508**	1

注: * $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$ 。

量的增加, 但CEC不是唯一因素, 也非主要因素, 土壤镉含量的变化几乎不受控于土壤CEC。

4 讨论

土壤有机质(胶体)对Cd离子的吸附, 可能是土壤Cd被固定的重要机制。这是因为, 土壤中的有机物质具有大量的功能团, 对Cd的吸附能力远远高于其它任何矿质胶体, 更重要的是, 有机质分解形成的小分子有机酸、腐殖酸等可与Cd结合形成稳定的络合物, 从而降低Cd的活动性而被土壤固定^[15-16]。

土壤pH值是土壤参数中影响Cd形态和有效性最重要的因素, 土壤中Cd的有效性即Cd在土壤中的

化学形态和吸附解吸行为很大程度上受控于土壤pH值, 土壤对镉的吸附量随土水系统中pH的变化而变化^[15-17]。土壤pH值对土壤Cd行为的影响主要是通过土壤有机质、粘土矿物、氧化物和土壤溶液中离子化学反应的改变等多种方式实现的^[10], 土壤pH值升高, 土壤胶体负电荷增加, H^+ 的竞争能力减弱, 使Cd多以难溶的氢氧化物或碳酸盐及磷酸盐的形式存在而被结合得更牢固^[16]。研究表明, Cd在pH=6以上时就开始产生CdS, Cd(OH)₂, CdCO₃和Cd(PO₄)₂的沉淀, 当pH达7.5以上时, 这些沉淀物就很难溶出而被固定^[18]。

土壤矿质粘粒也是影响土壤Cd固定的主要因素, 土壤对镉离子的吸附与土壤组分及含量相关^[11, 19-20]。研究区土壤镉含量与粗粉粒和砂粒含量呈显著正相关, 而与细粘粒含量呈显著负相关, 这是因为土壤粘粒与其它组分相比具有大得多的比表面积、丰富的表面电荷和优越的流动性, 在一定情况下可能作为载体加速了镉的迁移^[21]。黑色石灰土和黄壤间Cd含量的显著性差异, 除土壤有机质含量和pH值的影响外, 在一定程度上, 正是由于各粒级组分在土壤中的含量不同及其在理化性质上的差异所致。

土壤Cd的固定还受CEC和环境条件的影响。土壤CEC越高, Cd的溶解性就越差^[22], 土壤吸附的Cd也就越多。土壤环境的影响主要表现在土壤氧化还原电位等物理、化学和微生物作用方面, 譬如, 在未石漠化或石漠化初期, 土壤保水抗旱能力相对较好, 特别是在淹水条件下, 土壤长期处于还原状态, 土壤中的 Fe^{3+} , Mn^{4+} 和 SO_4^{2-} 分别被还原成 Fe^{2+} , Mn^{2+} 和 S^{2-} , 结果生成FeS, MnS等不溶性化合物而使CdS共沉淀, 使Cd向非活性方向发展而被固定^[23]。另外, 土壤溶液的离子强度对Cd的吸附也有明显影响, 土壤溶液的离子强度对Cd吸附的影响主要表现为Cd在粘土表面的吸附量随离子强度的增加而降低^[24]。

5 结论

研究区土壤Cd含量在0.034~0.635 mg·kg⁻¹之间, 黑色石灰土普遍高于黄壤, 且存在极显著差异($P \leq 0.01$)。其中, 黑色石灰土Cd含量在0.143~0.635 mg·kg⁻¹之间, 黄壤在0.196~0.034 mg·kg⁻¹之间。黑色石灰土壤Cd含量高于世界土壤背景值的占46.15%, 且全部高于我国土壤背景值, 甚至100%的高于我国主要农业土壤背景平均值; 黄壤Cd含量全部低于世界土壤背景值, 高于我国土壤背景值的占76.92%, 仅46.15%的样地土壤Cd含量高于我国主要农业土壤背景平均值。

研究区土壤Cd含量总体随石漠化程度的加深

而呈降低趋势,但除强度石漠化和轻度石漠化之间有显著性差异外($P \leq 0.05$),其他石漠化等级之间并无显著性变化。不同干扰方式石漠化之间,土壤Cd含量变化趋势基本与土壤有机质含量变化趋势一致,表现为开垦<放牧<火烧<樵采,其中,开垦与火烧、开垦与樵采干扰方式在对土壤镉含量的影响中存在显著性差异($P \leq 0.05$),但开垦与放牧、放牧与樵采、放牧与火烧间均无显著性差异。土壤Cd含量在不同坡位间无明显变化规律,也无显著差异。

研究区土壤Cd含量与pH值、有机质含量、细粘粒、粗粉粒及砂粒含量间均呈现出显著性相关关系($P \leq 0.01$),其中,除与土壤细粘粒含量为负相关外,其余均为正相关,且与有机质含量为强相关($r = 0.789$),与pH值、细粘粒、粗粉粒及砂粒含量为中等相关(相关系数 r 分别为0.587, -0.501, 0.593和0.536),与CEC为弱相关关系($r = 0.313$)且相关性不显著。

研究区土壤—水—植物这一复杂体系中,Cd的平衡主要受土壤有机质含量、pH值、机械组成和CEC等诸多因素的影响。其中,土壤有机质含量可能是研究区土壤Cd固定的重要机制,土壤Cd含量主要受控于有机质,随其含量的减少而显著降低。除土壤有机质外,土壤pH值是土壤参数中影响Cd形态和有效性的重要因素,土壤对Cd的吸附能力和吸附量随土水系统中pH的降低而降低。除此之外,土壤对Cd的固定还受矿质粘粒、CEC和环境条件等因素的影响。土壤Cd含量随粗粉粒及砂粒含量的增加而增加,随细粘粒含量的增加而减少,但变化不明显;土壤CEC越高,土壤吸持的Cd也就越多;氧化环境下土壤Cd活性高于还原环境下Cd活性。

土壤对镉的吸附为一快速平衡过程^[5,25],镉在土水体系中的迁移是一快反应,对于不同土壤,迁移速率存在一定差异^[17]。Cd在高有机质、高pH值、高CEC和粗粉粒及砂粒含量较大的土壤中活性低,不易移动;而在低有机质、低pH值、低CEC和高氧化环境、粘粒含量较高的土壤中则易迁移^[18]。喀斯特石漠化过程中,土壤有机质流失,容重变大,孔隙度降低,质地粘重,粘粒含量增加以及pH及CEC的降低,使土壤对Cd的吸附力和吸附量均大大降低,Cd得以活化,溶解性增加,生物有效性和毒性增强,易于移动且迁移速率加快,伴随着石漠化过程中严重的水土流失,给当地和下游居民生产生活带来严重潜在威胁^[3,26,27]。因此,无论从生态经济,还是从生态安全出发,石漠化治理都刻不容缓。

参考文献:

- [1] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 71-125.
Chen Huaiman. Heavy Metal Contamination in Soil-Plant System[M]. Beijing: Science Press, 1996: 71-125.
- [2] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 178-193.
Zhao Zhenhua. The Principle of Trace Elements Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1997: 178-193.
- [3] 何俊瑜, 任艳芳, 朱诚期, 等. 镉胁迫对镉敏感水稻突变体活性氧代谢及抗氧化酶活性的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1004-1008.
He Junyu, Ren Yanfang, Zhu Chengqi, et al. Effects of cadmium stress on reactive oxygen species metabolism and antioxidant enzyme activities in Cd-sensitive mutant rice seedlings[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(3): 1004-1008.
- [4] 崔玉静, 赵中秋, 刘文菊, 等. 镉在土壤-植物-人体系统中迁移积累及其影响因子[J]. 生态学报, 2003, 23(10): 2133-2143.
Cui Yujing, Zhao Zhongqiu, Liu Wenju, et al. Transfer of cadmium through soil-plant-human continuum and its affecting factors[J]. Acta Ecology Sinica, 2003, 23(10): 2133-2143.
- [5] 景丽洁, 王敏. 不同类型土壤对重金属的吸附特性[J]. 生态环境, 2008, 17(1): 245-248.
Jing Lijie, Wang Min. Adsorption properties of heavy metals in different type soils[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(1): 245-248.
- [6] 王世杰. 喀斯特石漠化概念演绎及其科学内涵的探讨[J]. 中国岩溶, 2002, 21(2): 101-104.
Wang Shijie. Concept deduction and its connotation of karst rocky desertification[J]. Carsologica Sinica, 2002, 21(2): 101-105.
- [7] Wang S J, Liu Q M, Zhang D F. Karst rocky desertification in south-western China: geomorphology, land use, impact and rehabilitation[J]. Land Degradation and Development, 2004, 15: 115-121.
- [8] 王世杰, 李阳兵. 喀斯特石漠化研究存在的问题与发展趋势[J]. 地球科学进展, 2007, 22(6): 573-582.
Wang Shijie, Li Yangbing. Problems and development trends about researches on karst rocky desertification[J]. Advance in Earth Sciences, 2007, 22(6): 573-582.
- [9] 刘方, 王世杰, 刘元生, 等. 喀斯特石漠化过程土壤质量变化及生态环境影响评价[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 639-644.
Liu Fang, Wang Shijie, Liu Yuansheng, et al. Changes of soil quality in the process of karst rocky desertification and evaluation of impact on ecological environment[J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(3): 639-644.
- [10] 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.
Yang Zhongfang, Chen Yuelong, Qian Xun, et al. A study of the effect of soil pH on chemical species of cadmium by simulated experiments[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1): 252-260.
- [11] 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸-I. 土壤组份对镉的吸附和解吸的影响[J]. 土壤学报, 1988, 25(1): 66-74.
Chen Huaiman. Adsorption and desorption of cadmium in soils - I. The influence of soil components on Cd Adsorption and desorption[J]. Acta Pedologica Sinica, 1988, 25(1): 66-74.
- [12] 王世杰, 卢红梅, 周运超, 等. 茂兰喀斯特原始森林土壤有机碳的空间变异性与代表性土壤采集方法[J]. 土壤学报, 2007, 44(3): 475-483.
Wang Shijie, Lu Hongmei, Zhou Yunchao, et al. Spatial variability of soil organic carbon and representative soil sampling method in Maolan karst virgin forest[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(3): 475-483.
- [13] 武永锋, 刘丛强, 涂成龙. 贵阳城市土壤重金属元素形态分析[J].

- 矿物学报, 2008, 28(2): 177-180.
- Wu Yongfeng, Liu Congqiang, Tu Chenglong. Speciation of heavy metals in urban soil at Guiyang[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2008, 28(2): 177-180.
- [14] 陆引罡, 王珏. 贵州贵阳市郊区菜园土壤重金属污染的初步调查[J]. 土壤通报, 2001, 32(5): 253-237.
- Lu Yinggang, Wang Gong. Heavy metal pollution in vegetable-planting soils in the suburbs of Guiyang city, Guizhou province[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2001, 32(5): 253-237.
- [15] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 282-286.
- Zhao Zhongqiu, Zhu Yongguan, Cai Yunlong. Transport and transformation of cadmium in soil-plant systems and the influence factors[J]. Ecology and Environment, 2005, 14(2): 282-286.
- [16] MURRAY B, MCBRIDE M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and PH[J]. Soil Science, 2002, 167(1): 62-67.
- [17] 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.
- Liao Min, Huang Changyong, Xie Zhengmiao. Effect of PH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(1): 81-86.
- [18] 夏汉平. 土壤-植物系统中的镉研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 1997, 3(3): 289-298.
- Xia Hanping. Studies on cadmium in soil-plant system[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 1997, 3(3): 289-298.
- [19] 邓时琴, 徐梦熊. 中国土壤颗粒研究III. 赣中丘陵旱地红壤及其各级颗粒的理化特性[J]. 土壤学报, 1990, 27(4): 368-376.
- Deng Shiqin, Xu Mengxiong. Studies on soil particles in China III. Physical and chemical properties of different particle size fractions of red earth in hilly lands of central Jiangxi province[J]. Acta Pedologica Sinica, 1990, 27(4): 368-376.
- [20] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1406-1411.
- Li Zhaoli, Zhou Lixiang. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto particle-sized fractions of yellow-brown soil[J]. Environmental Science, 2008, 29(5): 1406-1411.
- [21] KARATHANASIS A D, JOHNSON D M. Subsurface transport of Cd, Cr and Mo mediated by biosolid colloids[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354(2/3): 157-169.
- [22] SANTILLAN M J, JURINAK J J. the chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation[J]. Soil Science Society of America, 1975, 59: 851-856.
- [23] 陈涛, 吴燕玉, 张学询, 等. 张士灌区镉土改良和水稻镉污染防治研究[J]. 环境科学, 1980, 1(5): 7-11.
- Chen Tao, Wu Yanyu, Zhang Xuexun, et al. Improvement of Cadmium contaminated soils at Zhangshi irrigation area and prevention of pollution in rice[J]. Environmental Science, 1980, 1(5): 7-11.
- [24] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 等. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 46-134.
- Chen Huaiman, Zheng Chunrong, Zhou Dongmei, et al. Behavior of Chemicals in Soils and its Relation to Environmental Quality[M]. Beijing: Sciences Press, 2002: 46-134.
- [25] 郭观林, 周启星. 镉在黑土和棕壤中吸附行为比较研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(12): 2403-2408.
- Guo Guanlin, Zhou Qixing. Adsorption behavior of cadmium in phaeozem and burozem[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, 16(12): 2403-2408.
- [26] 王济, 王世杰, 欧阳自远. 贵阳市表层土壤中镉的环境地球化学基线研究[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1344-1348.
- Wang Ji, Wang Shijie, Ouyang Ziyuan. Geogenic distribution and baseline concentrations of cadmium in surficial soil of Guiyang, China[J]. Environmental Science, 2007, 28(6): 1344-1348.
- [27] 牟永明, 陈明, 冯流, 等. 土壤Cd污染对甘蓝光学显微成像特征的影响[J]. 地质通报, 2007, 26(11): 1503-1508.
- Mu Yongming, Chen Ming, Feng Liu, et al. Effects of Cd pollution in soils on the characteristics of optical microscopic imaging of cabbage[J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(11): 1503-1508.

Geochemical characteristics of the soil cadmium in the process of karst rocky desertification

Luo Xuqiang^{1,2}, Wang Shijie¹, Liu Xiuming¹, Wang Chengyuan^{1,2}, Yu Hai^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Karst rocky desertification is a kind of land degradation. This article discussed the element contents changes and spatial distribution characteristic of Cd in the surficial soil of the karst rocky desertification area, including different type, different grade and different disturbed modes karst rocky desertification within the same small catchment, which belong to the Wangjiazhai peak-cluster depression basin, located in Qingzhen city, Guizhou province. The results showed that the contents of soil Cd is between 0.034 ~ 0.635 mg·kg⁻¹ with the mean value of 0.243 mg·kg⁻¹ in the researched area. Among them, the black calcareous soils have higher Cd concentration than that of yellow soil and showed the most significant difference ($P \leq 0.01$). The concentration of Cd is going down with the degree of karst rocky desertification on the whole, but there have no significant difference except between the strong karst rocky desertification and slightly karst rocky desertification ($P \leq 0.05$). Meanwhile, between the rocky desertification with different disturbed modes, the concentration of Cd has a rule: reclaimed < browsed < fired < lumbered, and there is a significant difference between reclaimed and fired, as well as that between reclaimed and lumbered ($P \leq 0.05$). The concentrations of Cd among the different slope position have no obvious variation law, no significant difference either. The concentration of Cd in this study area is affected by some factors, such as soil component, organic matter, pH and CEC, of which the organic matter, pH and soil component are the most important factors.

Key words: Karst rocky desertification; Soil heavy metal; Cadmium; geochemical characteristics