

土壤容量化学

夏增禄等 著

气象出版社

1989

土壤容量化学

夏增禄等 著

气象出版社

1989

内 容 简 介

本书主要论述了我国若干类型土壤中元素的吸附、解吸及其影响因素,元素的形态及其动力学特征,元素的有效态等与土壤容量有关的化学内容。其特点是把元素的生态效应和环境效应与元素在土壤中的化学行为结合起来讨论,从而促进了对元素的生态与环境效应及其区域性问题的认识。

本书可供环境、地质地理、农业、地球化学、土壤农化等部门工作人员、科技工作者和大专院校师生等参考、应用。

土 壤 容 量 化 学

夏增禄 等著

气象出版社出版

(北京西郊白石桥路16号)

北京朝阳区飞达印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 全国各地新华书店经销

开本: 787×1092 1/16 印张: 5.6 字数: 143 千字

1989年4月第一版 1989年4月第一次印刷

印数: 1—1450

ISBN T-5029-0269-4/X·0005

定价: 3.50元

前 言

关于土壤环境容量的研究，在1986年曾以论文形式发表过“土壤环境容量研究”一书。其后，于1987年又较综合、系统的发表过“土壤环境容量及其应用”一书。这些论著虽然揭示了土壤环境容量研究的一般内容和方法，但由于研究时间短促，它仅反映了部分元素在少数几种土壤中的生态效应，至于元素在土壤中的化学行为及其与不同土壤性质间的关系却反映较少，而后者，却又是形成土壤元素环境容量最本质的因素之一。它在相当大的程度上决定着元素的生态效应与环境效应，元素在土壤中迁移、转化规律，因此，进一步揭示土壤元素在土壤中的化学行为及其与土壤临界含量和土壤容量间的关系，既有助于了解土壤元素临界含量和土壤环境容量的形成，又有利于揭示土壤临界含量和土壤环境容量区域分异的实质。本文集主要选刊1987年以来“土壤环境容量研究协作组”有关元素在不同土壤中的化学行为及其与生物效应关系的研究结果。由于该研究工作还在进行，文集仅反映了有关这方面部分的，初步的结果。文集的内容主要涉及土壤元素的吸附、解吸及其动力学；土壤元素的形态及其动力学；土壤元素有效态；以及元素的这些化学行为与不同土壤性质和作物效应间的关系。由于这些内容皆属土壤环境容量的一个重要方面，因此，本文集取名为“土壤容量化学”。但它仅是反映土壤容量中一些化学问题的文集，而非是土壤容量化学的系统性专著，且因研究工作正在进行，刊登的论文有限，因此，本文集还不全面、系统，书中不妥之处，谨请读者批评、指正。

夏 增 禄

1988年12月于北京

目 录

紫色土砷的有效态研究·····	夏增禄等 (1)
紫色土原土镉和外源镉的形态分配特征·····	夏增禄等 (7)
三种紫色土外源镉随时间的形态变化·····	夏增禄等 (11)
三种紫色土中几种金属的形态特征·····	孟维奇等 (16)
紫色土外源砷的形态特征·····	罗金发等 (25)
紫色土对砷吸附的特征·····	罗金发等 (30)
三种紫色土外源砷随时间的形态变化特征·····	罗金发等 (37)
酸性水对酸性紫色土的酸化和镉的淋溶·····	郑颖吾等 (41)
土壤中铜、镉生物毒性的土壤化学基础·····	顾宗濂等 (46)
土壤铅的化学提取性评述·····	郑春荣等 (58)
黑土中几种重金属的化学形态·····	王连平等 (63)
黑土中对铜的吸附与解吸的初步研究·····	姜曙千等 (66)
灰钙土对镉的吸附、解吸及其在土壤容量中的应用·····	许嘉琳等 (70)
甘肃省白银地区灰钙土中重金属的有效态特征·····	南忠仁等 (75)
灰钙土中铜、铅的地球化学形态研究·····	刘 源等 (81)

紫色土砷的有效态

夏增禄 李 琪 李森照 吴家燕

巴 音 罗金发 孟维奇 何瑞珍 郑颖吾

(中国科学院地理研究所)

由于作物吸收元素与土壤元素含量之间有时缺乏一定的相关性,元素在土壤中的有效性问题成为目前广泛研究的课题^[1-6]。有的国家,已采用土壤某金属的有效态临界值作为土壤中某金属的环境质量标准^[1]。因此,研究土壤元素的有效态,尤其是研究不同类型土壤的有效态,不仅是一个理论问题,也具有实际的意义。

自然条件、处理和方法

四川省是我国紫色土分布最多、最广的地区。本区属亚热带气候。紫色土多分布于丘陵和低山区。自然植被以常绿阔叶林或松杉针叶林为主。由于紫色土是紫色砂泥母岩上形成的土壤,母质以物理风化为主,化学风化微弱,因此,紫色土的性质与其形成的紫色岩系的性质极为密切相关。

紫色土按其性质,可粗分为酸性紫色土(R)、中性紫色土(G)和石灰性紫色土(W)。本次试验分别采集了三类紫色土的典型土壤。酸性紫色土采自宜宾夹关组的红紫泥(代号为R),中性紫色土采自北碚沙溪庙组的灰棕紫泥(代号为G),石灰性紫色土采自巴县遂宁组的红棕紫泥(代号为W)。三类土壤的基本理化性质列于表1。

表1 三种紫色土的基本理化性质

土壤类型	pH	CaCO ₃ %	有机质 (%)	CEC (me/100g)	机械组成		土壤质地
					>0.01mm	<0.01mm	
石灰性紫色土	8.25	6.25	1.03	39.12	56.14	43.85	中壤
中性紫色土	6.10	0.14	1.23	17.91	51.82	48.20	重壤
酸性紫色土	5.22	0.00	1.14	8.90	63.30	36.71	轻壤

土样风干,过3mm筛后装盆。盆为塑料盆,每盆装土5.5kg。土壤以Na₂HAsO₄·7H₂O(分析纯)进行处理,处理浓度分别为0、10、15、20、30、40、60、100ppm。每处理重复五次。种植水稻。水稻收割后,采集盆内土壤风干后待用。

提取剂的选择,koyama试验认为^[2],1N HCl、Truog's提取剂(0.02N H₂SO₄)及2.5%醋酸所提的砷与水稻产量呈负相关,与稻草和根中的砷呈正相关,但与穗的含量无关。因而认为1N HCl是测定土壤中砷对水稻危害的较好的提取剂。小山雄生等用9种浸提剂进行提取^[3],认为1N HCl、0.1N HCl和水提的As与水稻吸收的相关性较好,Johson等曾比较了14种提取剂的效果^[4]。其效果较好的前五种植剂为,去离子水≈1N NH₄Cl≈0.5M CH₃C

$\text{OONH}_4 \approx 0.5\text{M NH}_4\text{NO}_3 \leq 0.5\text{N}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < 0.5\text{M NH}_4\text{F} \approx 0.5\text{M NaHCO}_3$ 。Woolson 研究的结果^[5]，是 $\text{PH} \geq 6.5$ 的土壤，用 0.5N NaHCO_3 提取剂较好， $\text{pH} < 6.5$ 的土壤，以 0.05N HCl 和 0.025N HCl 提取较好。我国研究的结果是，南方酸性土壤以 1N HCl 提取效果较好，北方微碱性土壤以 0.5N NaHCO_3 提取效果较好^[6]。根据国内结果并参考国外研究结果，本试验选择了水、 1N HCl 、 0.5N NaHCO_3 和 $0.5\text{N NH}_4\text{F}$ 四种提取剂对三种紫色土中的砷进行提取。

土壤植物砷是用 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消化。Ag—DDTC、721型分光光度计比色法测定。

结果和讨论

去离子水和 $1\text{N NH}_4\text{Cl}$ 提取剂提取的结果列于表2。从中可见，在可测得数据中，每一种土壤所提的水溶性As都是随土壤As浓度的增高而增大。三种土壤中所提As的多少，在任何一种处理浓度中，都是石灰性紫色土(W)的 $>$ 中性紫色土的(G) $>$ 酸性紫色土(R)的。

表2 水提取的As (ppm)

处理浓度 (ppm)	酸性紫色土 (R)	中性紫色土 (G)	石灰性紫色土 W
10	—	—	—
20	—	—	—
40	—	—	1.26
60	0.52	0.98	8.57
100	2.39	2.29	13.33

图1是用 0.5N NaHCO_3 提取的三种土壤不同处理中所提取的As。从中可见，每一种在土壤中提取的As随土壤As浓度的增高而增大。其增大的速率，在60ppm处理后都有所增大。以三种土壤所提取的As量比较。提取的As量以石灰性紫色土的最大，中性紫色土的次之，酸性紫色土的最小。

图2是用 1N HCl 提取的三种不同处理浓度土壤中的As。每一土壤的提取量也随各处理浓度的增大而增大。但三种土壤的提取量之间的关系却与以上两种提取剂提取的不完全一样。在较低土壤处理浓度下($<40\text{ppm}$)，其提取量的大小是，中性紫色土的 $>$ 酸性紫色土的 $>$ 石灰性紫色土的。

图3是用 $0.5\text{N NH}_4\text{F}$ 提取的不同处理浓度的三种土壤中的As。其变化规律与 NaHCO_3 提取剂提取的相似，每一土壤的提取量随处理浓度的增大而增大。增大的速率，也是在60ppm处理后显著增大，不同土壤提取的As，也是石灰性紫色土的 $>$ 中性紫色土的 $>$ 酸性紫色土的。

水稻籽粒的含As量和相对产量(占对照产量的百分率)结果列于图4和图5中。三种土壤的籽粒含As量都随土壤As量的增大而增大。三种土壤的水稻籽粒含As量间的差别，以石灰性紫色土的与其它两种紫色土的差异较大，含As量明显较高，而中性紫色土的和酸性紫色土的，两者差异不明显，仅在较多数的土壤处理浓度中，中性紫色土的水稻籽粒含As量稍大于酸性紫色土的水稻籽粒含As量。此外，石灰性紫色土的水稻籽粒含As随土壤浓度而增大的

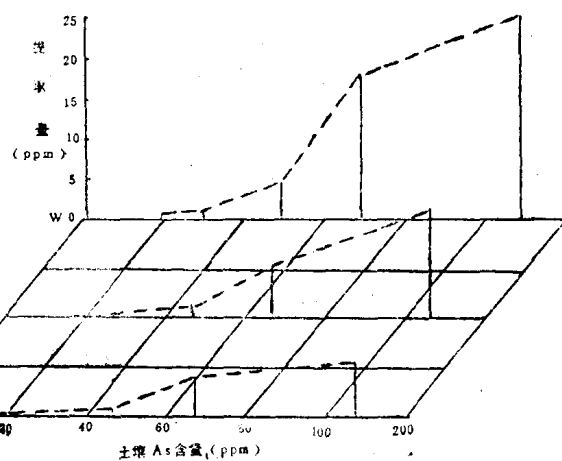
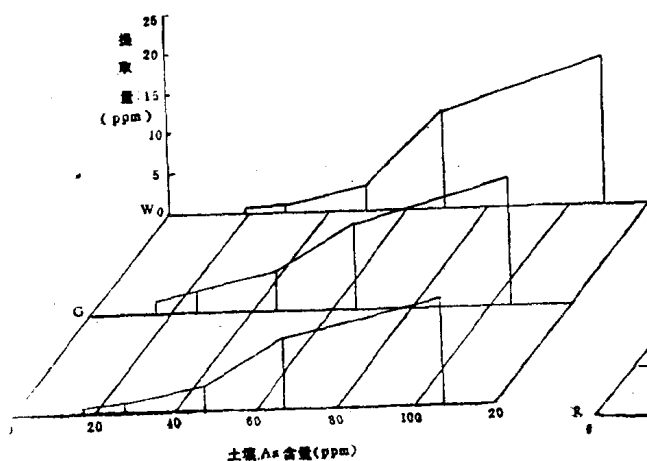


图1 NaHCO_3 提取的三种土壤中的As 图2 HCl 提取的三种土壤的在As

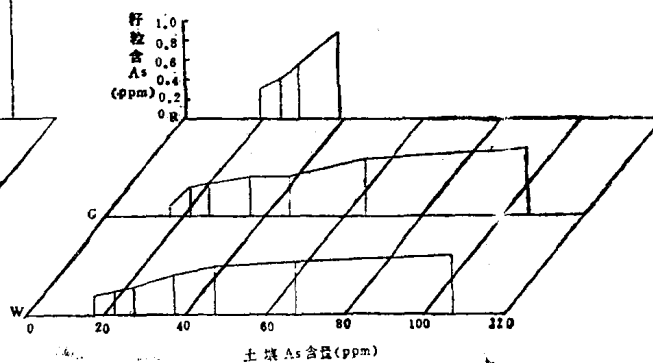
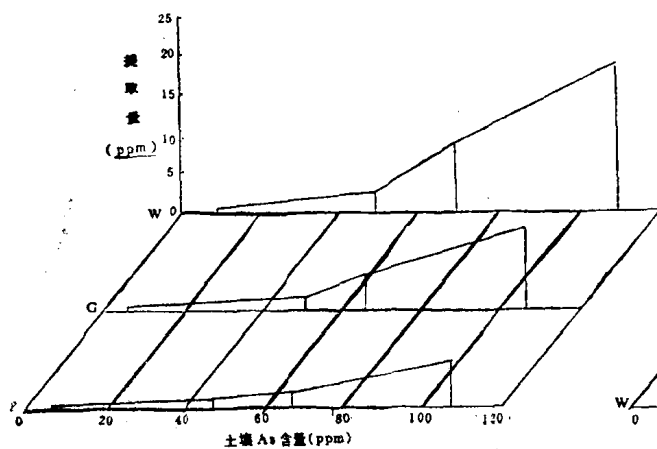


图3 NH_4F 提取的三种土壤中的As

图4 三种土壤的水稻籽粒含砷量

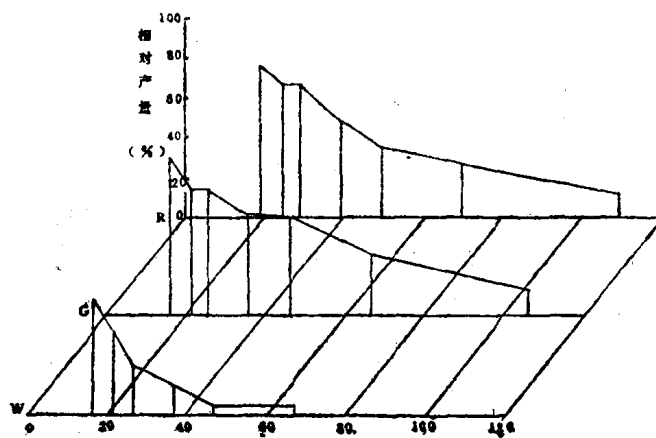


图5 三种土壤的水稻籽粒的相对产量

程度,也表现出比其它两种土壤的大。

三种土壤水稻籽粒产量变化的规律与上述水稻籽粒含As变化规律相以。以石灰性紫色土的水稻籽粒减产最为明显。它除了在相同土壤处理浓度下表现出产量最低外,而且随土壤As含量的增高而下降幅度增大,至40ppm处理时,相对产量仅为3.46%,到100ppm处理时已绝产。

从三种紫色土不同浓度As处理水稻籽粒含砷和产量都可看出,As在石灰性紫色土中对水稻的危害最大、累积最强。其次是中性紫色土,而酸性紫色土中As对水稻的危害最小、累积最弱。但中性紫色土和酸性紫色土间的这种差异较小。

若将上述土壤As对水稻籽粒的这种影响规律与不同提取剂提取的As的结果相比较,水稻籽粒含砷量既随三种土壤全As量的增大而增大,也随三种土壤各种提取剂提取量的增大而增大。水稻籽粒产量既随三种土壤全As量的增大而减小,也随三种土壤各种提取剂提取量的增大而减小。这表明仅从水稻生态效应与不同提取剂提取量的关系并不能反映出土壤As的有效态特点。实际上,就是土壤全As量的变化,也与水稻的生态效应之间具有良好的关系。这样的现象,在一些其它元素(如Cd)的研究,也出现过类似的结果。因此,以往仅从提取剂提取量与作物生态效应之间相关性的良好程度来确定测定土壤中某元素有效性的提取方法,对某些元素而言,可能是不适宜的。

就一种土壤而言,虽然不同提取剂提取量结果难以反映出土壤有效态As的特征。但是若将不同土壤间的这些结果进行比较,则能获得一些令人感兴趣的结果。

从土壤全砷来看,它虽然能反映每一种土壤上生长的水稻的生态效应。但这样的一种含量却难以反映不同土壤上水稻的不同生态效应(水稻籽粒产量和含As量)。

1N HCl的不同土壤提取量结果,在较低处理浓度(<40ppm)下与不同土壤水稻生态效应结果不同步。不同土壤提取量是中性紫色土的>酸性紫色土的>石灰性紫色土的。而As对水稻产量的危害和水稻籽粒累积As量,却是石灰性紫色土的>中性紫色土的>酸性紫色土的。就这样的关系而言,不同土壤1N HCl提取的As量并不能反映不同土壤上As对水稻的影响。因此,1N HCl似难作为土壤有效态As的提取剂。

水提取的As无论从理论上或测定的结果而言,都能反映不同土壤提取的As对水稻的影响。但这一提取量太低。在土壤全砷量较低时,目前的检测手段还难以测出具体含量。因此它也不是合适的可选用的提取剂。

0.5N NaHCO₃和0.5N NH₄F两种提取剂提取的三种土壤的As,其大小序列与其对水稻籽粒产量的影响和在籽粒中累积的程度都是一致的。如图6、图7和图8。除三种土壤的水稻籽粒相对产量随土壤总As和NaHCO₃提取As增高而减低外,不同土壤中水稻籽粒相对产量减低的程度还随不同土壤中NaHCO₃提取As量的增大而增大。即产量减低的程度,不仅决定于不同土壤中总As浓度,而且也决定于不同土壤的相同总As下的NaHCO₃提取的As。这种差别,才体现了这一提取剂提取的量对水稻产量影响的有效性。

图9和图10是三种土壤总As、NaHCO₃提取As与水稻籽粒吸收累积As量的关系。它们的关系与上述土壤总As、NaHCO₃提取As和水稻减产的关系是一致的。除三种土壤的水稻籽粒累积的As随土壤总As和NaHCO₃提取As增高而增大外,不同土壤上水稻籽粒吸收累积As的程度、还随不同土壤中相同总As量下NaHCO₃提取As量的增高而增大。这一结果,亦从作物吸收累积As的角度体现了这一提取剂提取的对水稻质量影响的有效性。

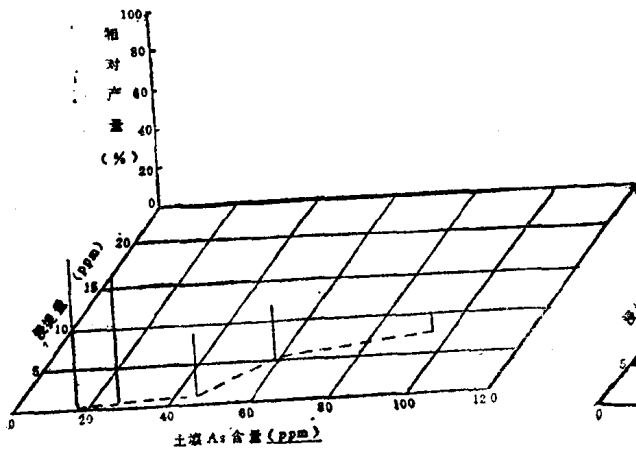


图6 酸性紫色土总As、 NaHCO_3 提取As与水稻籽粒相对产量的关系

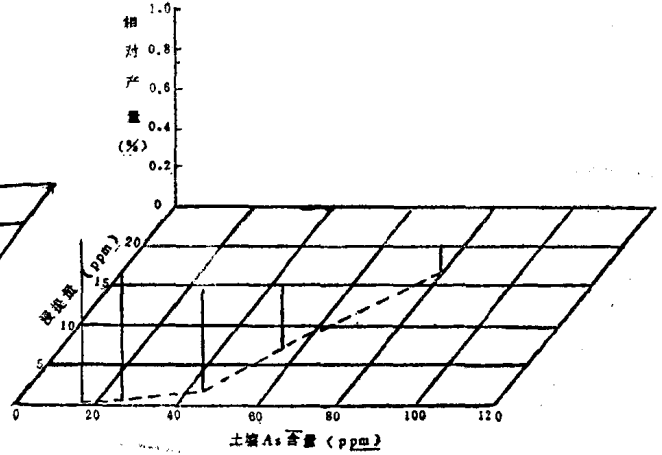


图7 中性紫色土总As、 NaHCO_3 提取As与水稻籽粒相对产量的关系

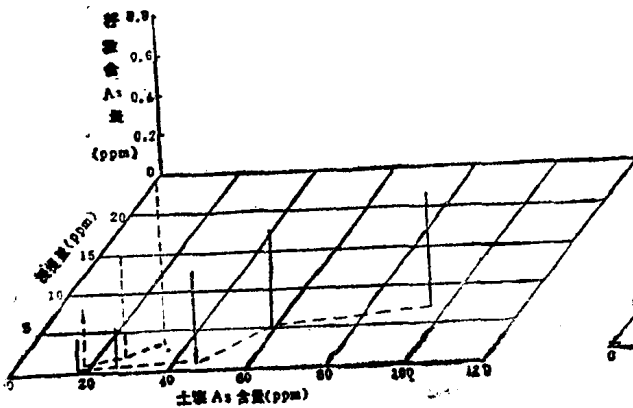


图8 石灰性紫色土总As、 NaHCO_3 提取As与水稻籽粒相对产量的关系

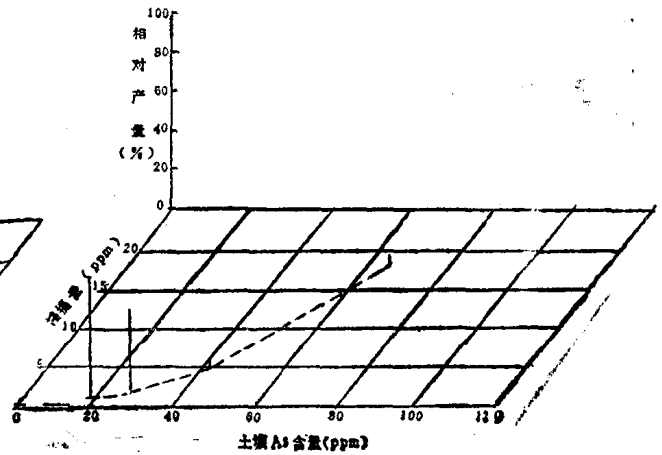


图9 酸性紫色土与石灰性紫色土总As、 NaHCO_3 提取As与水稻籽粒含As关系

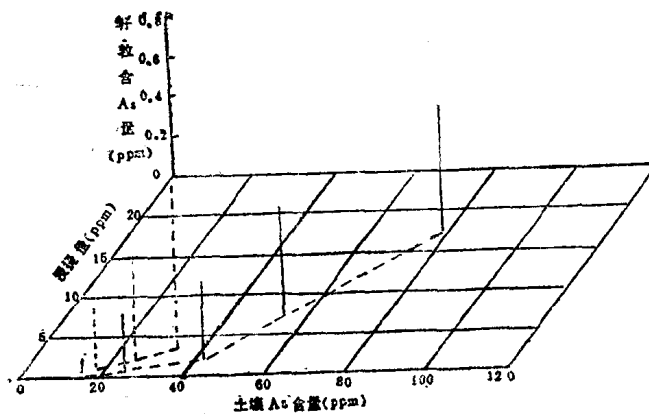


图10 中性紫色土与石灰性紫色土总As、 NaHCO_3 提取As与水稻籽粒含As关系

0.5N NH_4F 的提取剂提取的结果与0.5N NaHCO_3 提取的结果相类似,而且具有异曲同工之效。

在选择某一提取剂作为某种元素的土壤有效态测定方法时,常提出了一些理论根据,但不少试验的结果常与设想的理论依据不一致,这可能是由于土壤类型不同,性质有异之故。因之进行不同类型土壤间的对比研究是富有实际意义的。那种根据在单一土壤上获得的提取量与作物效应之间的密切关系而确定的测定土壤有效态的方法(或提取剂)可能不一定是可靠的。因为如上所述,除此而外,还应探讨不同类型土壤相同总量下,不同提取剂提取量与作物生态的关系。

结 论

在一种土壤中,土壤全As、水提取As、1N HCl提取As、0.5N NaHCO_3 提取As和0.5N NH_4F 提取As都分别与水稻籽粒相对产量呈负相关关系,与水稻籽粒累积As量呈正相关,因此,仅由一种土壤中不同提取剂提取As量与作物产量和含As量的相关性,还难于选择可靠的土壤有效态As的测定方法。

三种土壤相同的不同As浓度处理中, NaHCO_3 和 NH_4F 提取剂提取的As的高低,与水稻受害程度(籽粒产量减低程度)和籽粒累积As的程度都是石灰性紫色土的>中性紫色土的>酸性紫色土的。而HCl提取剂提取的As的高低与水稻受害程度和籽粒累积As的程度之间,则无这种一致性。这表明0.5N NaHCO_3 或0.5N NH_4F 提取的As能较好的表现出土壤As的有效性,是作为测定土壤有效态As的一种较好的方法。

参 考 文 献

- (1) KaKuzo Kitagishi et al., Heavy metal pollution soil of japan., Japan scientific societies Press, [1981].
- (2) Koyama, T.Ashibuya, M., Soil and Ferti, 42(3), 5206(1979).
- (3) 小山雄生法,日本土壤肥科学杂志,4, 93-96(1976)。
- (4) Johnston, S.E., Barnard, W.M., Soil Sci.Soc.Amer.Pro.c 304-308(1979).
- (5) Woolson.E.A.Soils and Ferti, 35(4), 2724(1971).
- (6) 杨居荣等,土壤环境容量研究,气象出版社,65-74(1986),

土壤原土镉和外源镉的形态分配特征

夏增禄 孟维奇 李森照 罗金发

(中国科学院地理研究所)

在土壤Cd污染调查中,时常出现同一土壤含Cd量下,作物的吸收量不一样。在盆栽试验中,也出现作物对Cd的吸收率比大田的高。这种情况的发生,虽然与土壤性质不同有关。但在污水灌区与盆栽条件下,外加入土壤中的Cd常是溶于水的水溶性Cd。这些外源Cd在土壤中形态转化状况,也可能是引起上述情况发生的原因。本文选择了酸性紫色土、中性紫色土和石灰性紫色土就这一问题,作了土壤中的原土(自然的)Cd和外源Cd(外加的)的形态变化对比研究。

材料和方法

采集了三种四川省的紫色土。石灰性紫色土采自遂宁组的红棕紫泥。中性紫色土采自北碚沙溪庙组的灰棕紫泥。酸性紫色土采自宜宾夹关组的红紫泥。三种土壤的基本理化性质列于表1。

试验分两个处理。一个是用原土过20目网筛后直接进行Cd的各种形态的连续提取。一个是加入一定量的CdCl₂水溶液,培养150日后再进行Cd的各种形态的连续提取。

Cd的各种形态的连续提取按以下步骤进行^[1]。

1. 水溶态:以亚沸水浸提两次,浸提一小时后离心分离。
2. 可交换态:取上步残渣,用1M/L MgCl₂ (pH=7.0) 溶液浸提一小时后离心6分钟。
3. 碳酸盐态:取上步残渣,加入1M/L的NaOAC溶液(用HOAC调pH至5±0.1),作用一小时后提取。
4. Fe/Mn(水合)氧化物态:取上步残渣用0.04M/L NH₂OH·HCl溶液(用25% V/V的HOAC做底液),在96°C±3°C的温度下作用6小时后提取。

表1 三种紫色土的基本理化性质

土壤类型	pH	CaCO ₃ (%)	有机质 (%)	CEC (me/100g)	机械组成		土壤 质地
					>0.01mm	<0.01mm	
石灰性紫色土	8.25	6.25	1.03	35.12	56.14	43.85	中壤
中性紫色土	6.10	0.14	1.24	17.91	51.82	48.20	重壤
酸性紫色土	5.22	0.0	1.14	8.90	63.30	36.71	轻壤

5. 有机质硫化物态:取上步残渣用0.02M/L HNO₃和30%H₂O₂在85°C±2°C恒温下加热2小时后提取,然后加入3.2M/L NH₄OAC(以30%HNO₃做底液),以防发生再吸附。

6. 残渣态: 取上部残渣, 用 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消化提取。

以上提取液和空白液的浓度在ppb级含量时, 用石墨炉岛津AA—640B型原子吸收分光光度计, ppm级时用火焰Y—2型原子吸收分光光度计测定。

结果和讨论

在三种土壤中, 原土Cd处理的交换态Cd的含量(表2)和相对含量(指占总量百分率)

表2 土壤Cd的诸形态含量

土 壤	处 理	水溶态 (ppm)	可交换态 (ppm)	碳酸盐态 (ppm)	Fe/Mn氧化物 态(ppm)	有机质硫化物 态(ppm)	残渣态 (ppm)
石灰性 紫色土	原土Cd	痕	0.012	0.061	0.035	0.008	0.088
	外源Cd	0.213	30.30	15.90	5.53	1.17	0.45
中性紫 色土	原土Cd	痕	0.016	0.019	0.028	0.014	0.078
	外源Cd	0.067	32.0	6.32	5.70	1.90	0.14
酸性紫 色土	原土Cd	痕	0.057	0.009	0.008	0.003	0.130
	外源Cd	0.306	39.9	6.15	2.52	0.46	0.61

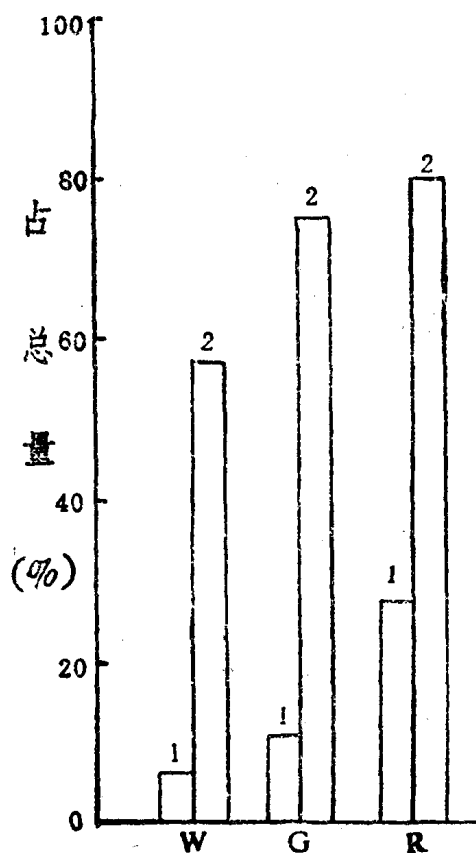


图1 土壤中可交换态Cd占总量百分率

W—石灰性紫色土, G—中性紫色土, R—酸性紫色土,

1为原土Cd处理, 2为外源Cd处理。

(图1)是, 酸性紫色土的>中性紫色土的>石灰性紫色土的。在外加Cd处理的情况下, 三种土壤中交换态Cd的含量仍然与原土Cd处理的相似, 为酸性紫色土的>中性紫色土的>酸性紫色土的。

以相对含量(占总量百分率, 下同)

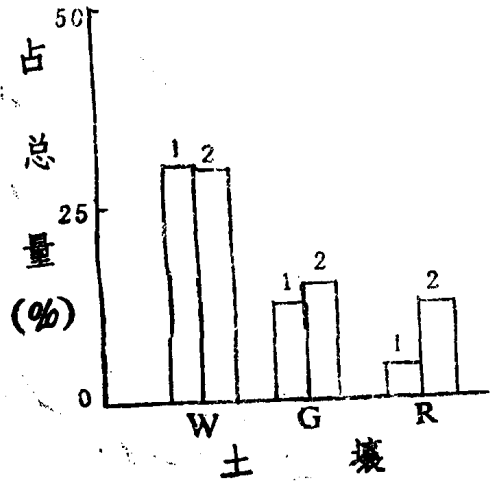
(图1)比较, 外源Cd处理的三种土壤中, 不仅交换态Cd含量都较原土Cd处理的三种土壤中的交换态Cd显著地增大了(表2), 而且相对含量也显著地增大了(图1)。

三种土壤中原土Cd处理的碳酸盐态Cd的含量是石灰性紫色土的>中性紫色土的>酸性紫色土的, 与交换态Cd的序列正好相反(表2)。在外源Cd处理中, 三种土壤的碳酸盐态Cd仍与原土Cd处理的相似, 为石灰性紫色土的>中性紫色土的>酸性紫色土的(表2)。

三种土壤中外源Cd处理的碳酸盐态Cd明显地较原土Cd处理的碳酸盐态Cd增大了(表2), 但其相对的百分含量却与原土Cd的没有很明显的增大(图2)。在石灰性紫色土两处理中基本上一样, 仅酸性紫色土中才有较明显的增大。

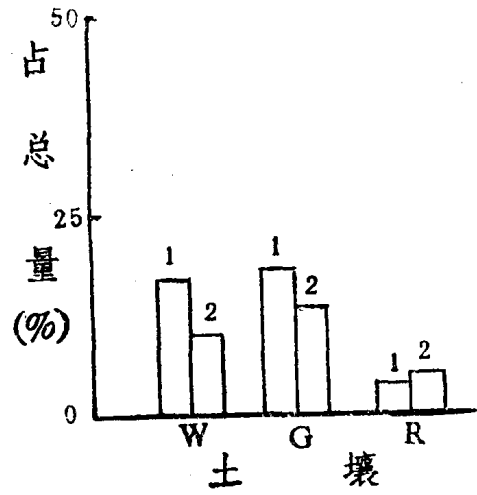
三种土壤中的Fe/Mn氧化物态和有机质硫化物态在外源Cd处理中都明显较原土Cd处理

的增高了(表2)。但相对的百分含量却没有增大, 反而稍有降低(图3、图4)。但相对含量的大小顺序, 两种处理间却仍然相一致, 为中性紫色土的>石灰性紫色土的>酸性紫色土的(图4)。这一结果可能与土壤的CEC、机械组成和有机质有关。



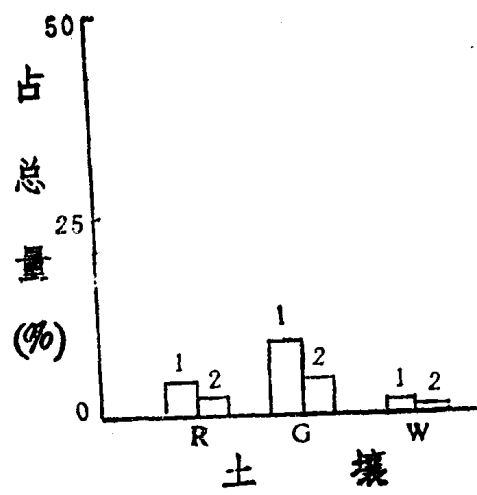
W-石灰性紫色土, G-中性紫色土, R-酸性紫色土, 1为原土Cd处理, 2为外源Cd处理,

图2 碳酸盐态Cd占总量百分率



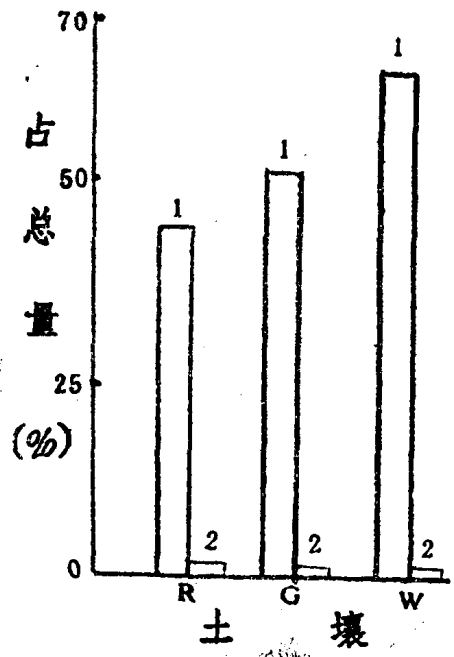
W-石灰性紫色土, G-中性紫色土, R-酸性紫色土, 1为原土Cd处理, 2为外源Cd处理,

图3 Fe/Mn氧化物态Cd占总量百分率



W-石灰性紫色土, G-中性紫色土, R-酸性紫色土, 1为原土Cd处理, 2为外源Cd处理,

图4 有机质硫化物态Cd占总量百分率



W-石灰性紫色土, G-中性紫色土, R-酸性紫色土, 1为原土Cd处理, 2为外源Cd处理,

图5 残留态Cd占总量百分率

三种土壤中原土Cd处理残渣态Cd的大小次序是酸性紫色土的>中性紫色土的>石灰性紫色土的(表2)。而外源Cd处理的三种土壤中的残渣态Cd含量虽有增大, 但甚是微弱(表2)。若以相对百分率计, 其数值就显著地减小了, 由原Cd处理的43.14—62.80%减

至0.33—1.02% (图5), 成为外源Cd处理土壤中的一个明显的特征。

在外源Cd处理中, 三种土壤的水溶态Cd都显著地增大了。它们分别比原土Cd处理中的交换态Cd大3—16倍 (表2)。但其百分含量仍很低, 石灰性紫色土为0.40%, 中性紫色土为0.16%, 酸性紫色土为0.61%。

通过上述结果的分析表明, 不管是原土Cd处理、还是外源Cd处理, 它们的各种形态的Cd在三种土壤中的含量都是相似的分配规律, 表明原来土壤中的Cd和外加进去的Cd都同样受不同土壤性质的同样影响。只不过外源Cd处理中的Cd在某些形态上表现出来的程度大小 (如交换态和残留态) 与原土Cd处理所表现的不同而已。

由上述结果, 结合三种土壤的性质 (表1) 分析, 表明三种紫色土对Cd诸形态分配的影响, 主要与土壤的pH较为紧密。

若以两种处理各种形态Cd的分布而论, 它们之间具有较大的区别, 是在外加Cd情况下, 虽然各种形态Cd的含量会因外加Cd量的不同而不同, 但加入的水溶态Cd主要增加了土壤交换态Cd的量。这一结果, 不仅表现在土壤中的绝对Cd量增大了, 而且它占土壤总Cd的百分含量也显著地加大。它由原土Cd处理的石灰性紫色土、中性紫色土和酸性紫色土的5.88%、10.32%和27.54%, 分别提高到56.55%、74.81%和80.05%。反之, 在残渣态中, 原土Cd处理的绝对量虽很低, 但相对的百分含量极高, 达43—63%。而外加Cd处理的, 仅极微弱地增大了Cd的绝对量, 而Cd的相对百分含量却极为显著地由原土Cd处理的43.14—62.80%降低到0.33—1.02%。联系到外加Cd处理中其它三种形态—碳酸盐态Cd、Fe/Mn氧化物态Cd和有机质硫化物态Cd的相对量与原土Cd处理中的这三种形态Cd的相对含量无显著变化的情况, 可以推论, 外加入土壤中的水溶性Cd在较长时间内 (150日), 它并不会或极少转化为残渣态Cd这一形态, 而主要是增加了非残渣态的几种形态Cd。其中大部分转化为可交换态Cd。这一形态转化的结果, 可以部分说明在某些污水灌区或盆栽作物试验中土壤Cd的植物吸收率为什么如此高的原因。

在非残渣态中, 外源Cd处理的碳酸盐态Cd、Fe/Mn氧化物态Cd和有机质硫化物态Cd的相对量虽未增大, 但其绝对量仍然显著增大 (表2)。这表明外加Cd除主要转变为可交换态Cd外, 也次要的转化为碳酸盐态Cd、Fe/Mn氧化物态Cd和有机质硫化物态Cd。这几种形态的Cd是较易转化为植物可利用的或部分可为植物利用的Cd。因此, 因污水灌溉被Cd污染的土壤, 其可能产生的生态效应和环境效应是深远的, 较持久的。

参 考 文 献

- [1] Tsseler, A. et al, Anal Chem, 51 (7), 844-850 (1979).

三种紫色土外源镉随时间的形态变化

夏增禄 李森照 孟维奇 罗金发 李 琪

(中国科学院地理研究所)

研究Cd在土壤中存在形态既是了解Cd在土壤中迁移、转化的基础性工作,也是土壤Cd污染防治中重要的理论依据。但在土壤遭受Cd污染的情况下,Cd进入土壤后的存在形态及其生态效应并非是固定不变的,因此,研究Cd进入土壤后的形态随时间而变化的规律,更利于了解Cd的迁移及其可能的生态效应和环境效应。

关于土壤中Cd形态的研究,已有序列的分析方法^[1],并有一些成果。在实验室条件,也曾报道过一些土壤Cd吸附的研究结果^[2]。但关于Cd进入土壤后其形态随较长时间的变化而变化的研究结果,却很少见到报道。本文主要通过不同土壤和不同Cd浓度下的模拟试验讨论不同时期Cd在土壤中形态的变化。

材料和方法

采集了四川省三种主要的紫色土。它们是:酸性紫色土,采自宜宾夹关组的红棕紫泥;中性紫色土,采自北碚沙溪庙组的灰棕紫泥;石灰性紫色土,采自遂宁组的红棕紫泥。三种土壤的基本理化性质列于表1

表1 三种紫色土壤的基本理化性质

土 壤	pH	CaCO ₃	有机质 (%)	CEC (me/100g)	机械组成		土壤 质地
					>0.01mm	<0.01mm	
酸性紫色土	5.22	0	1.14	5.90	63.30	36.71	轻壤
中性紫色土	6.10	0.14	1.23	17.91	51.82	48.20	重壤
石灰性紫色土	8.25	6.25	1.03	38.12	56.14	43.85	中壤

以上三种土壤经风干,过3mm筛后,以每盆装土5.5kg计,按10ppm和50ppm浓度计算,加入一定CdCl₂(CdCl₂以溶于蒸馏水形式加入)。将土壤和CdCl₂溶液充分混和后装入盆中,然后加入蒸馏水成淹水状态。拌入CdCl₂装盆的时间,分别于插秧(水稻)前的1日,15日,30日,90日,150日进行。样品均在临插秧之前采集,采样后立即进行化验分析。

Cd的形态连续提取按以下步骤进行^[1]。

1. 水溶态:以亚沸水浸提两次,浸提一小时后离心分离。
2. 可交换态:取上部残渣,用1M/L MgCl₂ (pH=7.0) 溶液浸提一小时后离心分离。
3. 碳酸盐态:取上部残渣,加入1M/L的NaOAc溶液(用HOAc调pH至5±0.1),作用一小时后提取。
4. Fe/Mn(水合)氧化物态:取上步残渣用0.04M/L NH₂OH·HCl溶液(用25% V/V的HOAc做底液),在93°C±3°C的温度下作用3小时后提取。

5. 有机质硫化物态：取上步残渣用0.02M/L HNO₃和30%H₂O₂在85°C±恒温下加热2小时后提取，然后加入3.2M/L NH₄OAC（以30%HNO₃做底液）以防发生再吸附。

6. 残渣态：取上步残渣，用HF—HClO₄—HNO₃消化提取。

以上提取液和空白液的浓度在ppb级含量时，用石墨炉岛津AA—640B型原子吸收分光光度计测定，ppm级时，用火焰Y—2型原子吸收分光光度计测定。

结果和讨论

表2是加入土壤中的Cd经150日后在三种土壤中的诸形态含量。就三种土壤中的诸形态Cd而言，其大小次序为：可交换态的>碳酸盐态的>Fe/Mn氧化物态的>有机质硫化物态的>残渣态的>水溶态的。其主要特点是残渣态Cd不仅未处于第一位，而且比除水溶态以外的其它形态Cd含量都低。其次是可交换态Cd的含量很高，分别占总量的55%至80%。这一特征显示了可溶性Cd经污水灌溉进入土壤后可能造成的对生态和环境的巨大潜在威胁。

表2 土壤的诸形态含量

土壤	水溶态		可交换态		碳酸盐态		Fe/Mn氧化物态		有机质硫化物态		残渣态	
	含量 (ppm)	占总量 (%)	含量 (ppm)	占总量 (%)	含量 (ppm)	占总量 (%)	含量 (ppm)	占总量 (%)	含量 (ppm)	占总量 (%)	含量 (ppm)	占总量 (%)
石灰性紫色土	0.213	0.40	30.3	56.55	15.90	29.67	5.53	10.36	1.17	2.18	0.45	1.02
中性紫色土	0.066	0.16	32.0	74.81	6.32	14.77	5.70	13.33	1.90	4.44	0.14	0.30
酸性紫色土	0.306	0.61	39.9	80.05	6.15	12.34	2.62	5.06	0.46	0.92	0.51	0.84

就三种土壤间Cd存在的形态区别而言，酸性紫色土的水溶态Cd和交换态Cd都较石灰性紫色土中的高。这反映了土壤酸度的影响。可以推论，Cd在酸性紫色土中的毒性将比在石灰性紫色土中的大。此外，影响石灰性紫色土中可交换态Cd的因素还与这种土壤的碳酸盐含量较高有关。这种土壤中碳酸盐态的Cd比其它两种紫色土的高一倍多。

图1、图2、图3是50ppmCd处理的三种紫色土中Cd的形态随时间而变化的曲线。四种形态的曲线大多有一共同之处，即曲线转折的时间多在15日和30日处理时间时，在此之前，曲线陡，在此之后，曲线平缓。不同之处，只是因含量的大小不同，表现在图形上显示的明显程度不同而已。这表明进入土壤中的Cd，在15日或30日后已基本完成其形态的转换。在此期间内，它在土壤中形成的诸种形态是不稳定的，它随时间的延续而不断增大或减小。其中交换态Cd逐渐减低，而碳酸盐态Cd，Fe/Mn氧化物态Cd和有机质硫化物态Cd则逐渐增大。但图3石灰性紫色土中交换态Cd的曲线转折与图1酸性紫色土的和图2中性紫色土的交换态Cd的曲线转折稍有不同，即曲线转折的时间后移。这可能表明该种土壤的酸度或碳酸盐对土壤交换性Cd的持续作用。

在四种形态的相对含量上，表现出因土壤的不同而有异。其中尤其是酸性紫色土与石灰性紫色土间表现的区别较大。石灰性紫色土的交换态Cd，从始至终一直显著地低于其它两种土壤的交换态Cd，而石灰性紫色土的碳酸盐态Cd却显著地从始至终高于其它两种土壤的碳酸盐态Cd。这两种形态Cd在不同土壤中的消、长关系，似乎表明石灰性紫色土中的高碳酸盐含量，不仅控制着该土壤中碳酸盐态Cd的含量，而且也随之影响到交换态Cd的含量。这种控制或影响土壤Cd形态的机制，可能是减弱石灰性紫色土中Cd的生态效应或环境