

# 三峡库区小江流域消落带土壤 Zn 各形态 有效性及缓变型地球化学灾害分析

张 婷, 傅瓦利, 袁 波, 王晓阳, 蓝家程, 彭景涛

(西南大学 地理科学学院, 重庆 400715)

**摘 要:**通过分析三峡库区小江流域消落带土壤 Zn 全量、形态及有效性,并基于缓变型地球化学灾害数学模型,研究了区域内土壤 Zn 的缓变型地球化学灾害特征。结果表明:研究区域内全量 Zn 的平均值为 123.88 mg/kg,高于国家土壤环境质量一级标准,但明显低于二级标准。Zn 的酸溶态、可还原态、可氧化态、残渣态平均值占全量平均值的百分比分别为 2.93%、4.42%、8.71% 和 83.94%,有效态占 4.51%。酸溶态、可还原态、可氧化态与有效态相关性密切;可还原态和可氧化态含量对有效态含量贡献较大。在小江流域消落带的土壤中 Zn 具有缓变型地球化学灾害特征,土壤中 Zn 有可释放总量向次生相态释放转化的趋势,其缓变型地球化学灾害临界值为 130.67 mg/kg,32% 的土壤样品具有爆发 Zn 缓变型地球化学灾害的可能性。

**关键词:**小江流域消落带;土壤;Zn 元素;缓变型地球化学灾害

中图分类号:S153.6<sup>+</sup>1;X53

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2011)06-0079-05

## Effectiveness and Delayed Geochemical Hazard Analysis of Various Forms of Soil Zn Element in Water-level-fluctuating Zones in Xiaojiang Watershed of Three Gorges Reservoir Area

ZHANG Ting, FU Wa-li, YUAN Bo, WANG Xiao-yang, LAN Jia-cheng, PENG Jing-tao

(School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** The total content and speciation, effectiveness of Zn element in the water-level-fluctuating zones in Xiaojiang Watershed of Three Gorges Reservoir Area had been analyzed. And a study on the delayed geochemical hazard character of Zn element in regional area soil had been carried out based on the delayed geochemical hazard mathematic model. The results shows: the average amount of total content of Zn element in the study area is 123.88 mg/kg, which is higher than primary state soil environment quality standards, and which is lower than the second state soil environment quality standards. The percentage of acid soluble state, recoverable state, oxidation state, and residual state in total amount is 2.93%, 4.42%, 8.71% and 83.94%, available form accounted for 4.51%. Through correlation analysis, acid-soluble state, reducible state and oxidable state were closely associated with the effective state. Reducible and oxidable contents contributed greatly to the available contents. Through analyzing measured data, it was found out that Zn element has delayed geochemical hazard character in soil in water-level-fluctuating zones in Xiaojiang watershed. Zn element form transform trends can be described as release of total content to release and transform of secondary morphology. The threshold of delayed geochemical hazard is 130.67 mg/kg. About 32% of soils have the possibility to outbreak as delayed geochemical hazard.

**Key words:** water-level-fluctuating zones in Xiaojiang watershed; soil; Zn element; delayed geochemical hazard

随着工业化进程的不断加快,人类活动向自然界  
排放不断增加的大量各种化学物质正不断打破自然

环境中各种物质的化学平衡,这种化学平衡条件的破  
坏加剧了岩石和土壤等自然介质的分解速率,致使大

收稿日期:2011-05-31

修回日期:2011-07-01

资助项目:重庆市移民局课题(200909)

作者简介:张婷(1988—),女,山西人,在读硕士研究生,主要从事土壤环境与土地利用研究。E-mail:543984748@qq.com

通信作者:傅瓦利(1954—),女,山西籍重庆人,博士,教授,硕士生导师,主要从事土壤地理和土地利用研究。E-mail:fuwali@swu.edu.cn

量天然存在的化学物质由稳定态转入活化态并释放到生态循环系统之中,对环境造成了很大的危害<sup>[1-4]</sup>。三峡库区消落带系统属于“自然—经济—社会”复合系统,是处于水陆间的过渡性连接地带。三峡库区消落带上的土壤重金属含量、形态组成、分布等不仅关系到消落带科学合理的开发和利用,而且在外界环境的不断变化下部分重金属被转化释放出来后对水库水质也有潜在的重要影响。近年来,国内外学者对缓变地球化学灾害的概念、分类、机理以及防治措施开展了研究<sup>[5-6]</sup>,其内涵和外延都有了新的扩展,但是对特定区域土壤中元素缓变型地球化学灾害的研究仍十分有限。不少学者已对三峡库区消落带的重金属进行了分析研究<sup>[7-9]</sup>,但是有关库区消落带重金属元素缓变型地球化学灾害研究的报道还比较少见。本文在分析了各形态有效性的基础之上,基于缓变型地球化学灾害基本模型,对三峡库区小江流域消落带的土壤中 Zn 的缓变型地球化学灾害特征进行尝试性的探讨,确定其数学模型,以期对库区支流消落带内土壤中 Zn 潜在危害的预测评价提供定量依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

小江属于长江上游北岸的一级支流,发源于重庆市开县境内的大巴山麓,在重庆市云阳县新城区注入长江,全长 182.4 km,河道平均坡降 3.7‰,流域面积 5 172.5 km<sup>2</sup>,是三峡库区万州以下水系中流域面积最大的一条支流。小江流域消落带(高程 145~175 m 范围内)面积为 38.68 km<sup>2</sup>,占三峡库区消落带总面积 13.2%,是三峡库区面积最大的消落带。小江流域消落带内的主要土壤类型有紫色土、黄壤、潮土。三峡库区消落带的土壤处于一个比较特殊的生态系统中,即还原—氧化交替的环境,在每年的 5—9 月之间山峡水库放水,水位基本保持在 145 m 左右,消落带内的土壤处于氧化环境,而 9 月到次年的 5 月三峡水库蓄水,水位保持在 175 m 左右,消落带内的土壤处于还原环境。

### 1.2 样品采集、分析及数据处理方法

2009 年 7 月中旬,小江下游水位为 145 m,上游约 155 m。根据研究目的和地形特征,在小江流域消落带内设置采样点,采样点覆盖了整个流域。采样位置主要位于小江两岸 145~175 m 之间的消落带区域内。采集土样为表层土,采集深度为 0—20 cm,共采集 26 个样品,剔除异常样品有效样品 25 个;在采样过程中根据相对一致性的原则每个采样点设置 5~7 个分样点,由分样点样品均匀混合最后取 1 kg

土作为最后的样品,并记录样品所在区域的坡度等信息。采集的土样去除植物根、砂砾,自然风干,研磨过 100 目尼龙筛,混合均匀装袋备用。

在其他区域的重金属的缓变型地球化学灾害研究中,基本都采用 Tessier 方法提取重金属的形态,在本文中采用 BCR 法<sup>[10]</sup>提取重金属形态,在 BCR 法中提取的重金属形态中主要包括酸溶态(如碳酸盐结合态)、可还原态(如铁锰氧化物态)、可氧化态(如有机态)、残渣态。残渣态是存在于原生矿物晶格中的重金属,又称为原生相重金属,而酸溶态、可还原态和可氧化态重金属是原生矿物经风化破坏,重金属被释放后,在地表环境中通过各种物理化学作用与土壤各相重新结合而成的,因此这 3 种形态的重金属称为次生相重金属。在表生环境下,土壤中原生相重金属一般不参与水—土壤系统的再平衡分配,人为污染则主要叠加在土壤次生相中。次生相重金属含量的高低不仅表征重金属的潜在污染特性,同时也表明了重金属生物有效性潜在能力的大小<sup>[11]</sup>。

Zn 全量采用 HF—HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub> 消化<sup>[12]</sup>。有效态的提取采用 DTPA 提取(DTPA—CaCl<sub>2</sub>—TEA 体系,6 mol/L HCl 调节 pH 为 7.3),称取 5.00 g 过 2 mm 筛土样置于 150 ml 离心管中,用移液管取 DTPA 溶液 20 ml,在 250 次/min 的水平往复振荡器上恒温 25℃ 振荡 2 h,过滤,取上清液,待测。Zn 的全量、各形态、有效态都用 ICP—AES 法测定。测定过程中采用国家标准土壤样品(GBW07046)进行全程质量控制,测定的相对标准偏差均小于 10%。文中的数据分析、作图采用软件 SPSS 17.0 和 Excel 2003。

### 1.3 缓变型地球化学灾害模型<sup>[5,13]</sup>

“缓变型地球化学灾害”(delayed geochemical hazard,简称 DGH)的概念是用于代替“化学定时炸弹<sup>[14-15]</sup>”而被提出的,其内涵和外延都有了新的延伸,更具科学性,其定义为:通过长期积累而存在于土壤或沉积物中的包括重金属和有机污染物在内的环境污染因子因环境的物理化学条件如温度、pH 值、湿度、有机质含量等的改变减小了环境容量,某种或某些形态的污染物大量的被重新活化和释放出来并进一步造成污染物的可释放总量(total releasable content of the pollutant, TRCP)超过环境容量,从而造成严重的生态和环境危害的灾害。

典型缓变型地球化学灾害的演化过程是具有多重套合结构特性的非线性过程,可以划分为 3 个演化阶段,每个阶段之间各内蕴一个具有特定数学特征的临界点。随着 TRCP 的增长,TCAS 的增长趋势发生变化,当 TRCP 的增量为  $\Delta C$  时,TCAS 增长了

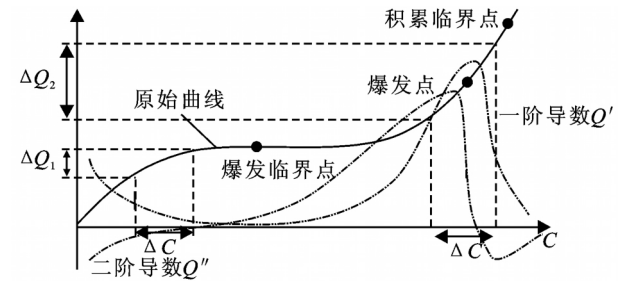
$\Delta Q_1$ ,随着污染物浓度的累积,同样  $\Delta C$  的增长幅度,TCAS 增长了  $\Delta Q_2$ , $\Delta Q_2 > \Delta Q_1$ ,即 TCAS 与 TRCP 的关系是非线性的,可以用多项式表示为:

$$Q=a_0+a_1x+a_2x^2+a_3x^3+\cdots+a_nx^n \quad (1)$$

式中:Q——活动性污染物的总浓度;x——污染物的可释放总量; $a_0,a_1,a_2,a_3,\cdots,a_n$ ——常数。

在一个演化周期内,该多项式的最高次数一般为 3 次。式中一阶、二阶导数为零处分别代表缓变型地球化学灾害爆发的临界点、爆发点。具有特定数学特征的临界点(图 1)包括:

- (1)爆发临界点。当  $Q'=Q''=0$  时,曲线左侧向下凹,右侧向上凹。
- (2)爆发点。当  $Q'=\max,Q''=0$  时,曲线向上凹。
- (3)积累临界点。当  $Q''=\min$  时,曲线左侧向上凹,右侧向下凹。



X 坐标表示环境系统中的污染物的可释放总量[TRCP(C)],Y 坐标表示环境系统中的活动性污染物的总浓度[TCAS(Q)],两条虚线分别表示一阶和二阶导数的图形

图 1 污染物缓变型地球化学灾害数学模型

2 结果与分析

2.1 消落带土壤中 Zn 全量、形态及有效态的描述统计分析

由表 1 可知,小江流域消落带 Zn 全量平均值为

123.88 mg/kg,高于国家土壤环境质量一级标准<sup>[16]</sup>(100 mg/kg),但明显低于二级标准(200 mg/kg:为保障农业生产,维护人体健康的土壤限制值)。Zn 的酸溶态、可还原态、可氧化态、残渣态平均值占全量平均值的百分比分别为:2.93%、4.42%、8.71%和 83.94%,次生相态的含量平均值占全量平均值的 16.06%,次生相态的含量为酸溶态、可还原态、可氧化态含量的和。从 Zn 的有效态来看,其有效态的平均值为 5.59 mg/kg,占总量平均值的 4.51%。从变异系数来看,全量与残渣态的变异系数最小,其余各形态的变异系数都比较大;这说明其他形态在样品之间差异较大,而全量与残渣态差异较小。

表 1 消落带土壤重金属 Zn 全量及其化学形态含量的描述统计分析

项目	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )				变异系数/%
	极小值	极大值	均值	标准差	
全量	67.31	168.78	123.88	19.98	16
酸溶态	1.29	8.08	3.63	1.74	48
可还原态	1.56	13.58	5.48	2.66	48
可氧化态	2.39	32.24	10.79	6.16	57
残渣态	56.99	124.41	103.99	15.88	15
有效态	3.47	8.47	5.59	1.48	26
次生相态	9.33	44.37	19.89	8.26	42

2.2 消落带土壤中 Zn 各形态的有效性定量分析

用 SPSS 软件对各形态之间的相关分析结果见表 2。从表 2 可以看出有效态 Zn 和其他形态(除酸溶态)与全量都呈极显著关系,这说明有效态及其他形态的含量是受全量控制的。另外酸溶态、可还原态、可氧化态与有效态呈极显著相关,与三者之和即次生相态的相关性优于全量,而与残渣态相关性不明显,这说明研究区土壤中 Zn 的有效态含量与次生相态的含量更为密切。

表 2 消落带土壤中 Zn 元素各形态之间的相关性

项目	全量	酸溶态	还原态	有机结合态	残渣态	有效态	次生相态
全量	1.000						
酸溶态	0.269						
可还原态	0.538**	0.748**					
可氧化态	0.566**	0.134	0.317				
残渣态	0.919**	0.052	0.305	0.257			
有效态	0.586**	0.598**	0.649**	0.580**	0.339		
次生相态	0.652**	0.551**	0.716**	0.876**	0.300	0.768**	1.000

注:\*\*表示 0.01 水平上显著相关。

为研究消落带土壤中 Zn 各形态对有效态贡献的大小,用 SPSS 软件对其进行逐步回归分析。设定  $P < 0.05$  一定进入方程, $P > 0.1$  一定不进入方程, $P$  处于二者之间则视方程显著性检验以决定其是否进入方程。偏相关系数表示在排除了其他变量的影响后,

自变量( $x$ )与因变量( $y$ )之间的相关程度,可用作选取自变量的指标,即通过比较偏相关系数的大小,判别哪些变量对因变量具有较大的影响力<sup>[16]</sup>。在回归分析中用  $y$  表示土壤 Zn 有效态含量(mg/kg), $x_1$  表示酸溶态含量(mg/kg), $x_2$  表示 Zn 可还原态含量(mg/

kg),  $x_3$  表示可氧化态含量(mg/kg),  $x_4$  表示 Zn 残渣态含量(mg/kg)。通过逐步回归分析得到回归方程为:  $y = 2.931 + 0.518x_2 + 0.416x_3$ 。通过 SPSS 逐步回归分析发现可还原态( $x_2$ )和可氧化态( $x_3$ )满足进入方程的条件,其中复相关系数  $R = 0.760$ , 决定系数  $R^2 = 0.577$ , 经调整的  $R^2$  即 Adjusted  $R^2 = 0.539$ 。  $F = 15.027$ , 方差分析结果表明,其显著性概率值小于

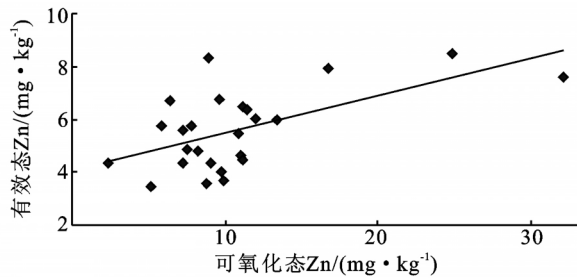


图 2 有效态 Zn 与可还原态、可氧化态 Zn 的关系

### 2.3 缓变型地球化学灾害分析

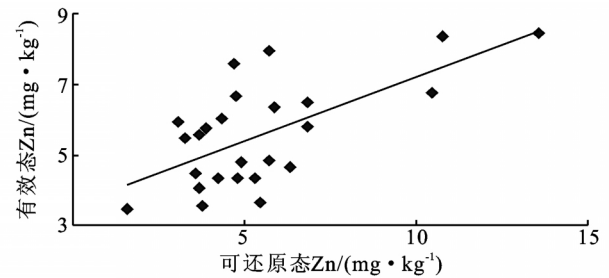
2.3.1 消落带土壤中 Zn 的缓变型地球化学灾害模型分析 在土壤重金属形态分析中,次生相态重金属的含量及其占全量的百分比大小不仅可以表征土壤重金属的形态转化趋势,同时也反映了水—土壤系统交换反应过程中重金属活化释放出来的难易程度及其二次污染的可能性<sup>[18]</sup>。通过实测数据分析发现,研究区内的 Zn 的次生相态的含量( $ZnA + Red + O$ )和全量( $TRCPZn = ZnA + Red + O + Res$ ) (A: 酸溶态, Red: 可还原态, O: 可氧化态, Res: 残渣态)之间符合缓变型地球化学灾害的演化规律(图 3),即随着 Zn 全量的增长, Zn 的次生相态含量呈现出先缓慢增长、继而达到浓度基本保持不变的平稳状态(经过爆发临界点)、随后快速增长的特征。研究区域内土壤 Zn 元素的全量与次生相态含量的拟合方程为:

$$Y = 0.0001X^3 - 0.0392X^2 + 4.0956X - 124.83 \quad (2)$$

式中:  $Y$ ——Zn 的次生相态含量;  $X$ ——Zn 全量。

求拟合方程(2)的二阶导数  $Y''$ , 并使得  $Y'' = 0$ , 可得 Zn 全量  $X = 130.67$  mg/kg。在  $X = 130.67$  mg/kg 时, 曲线左侧向下凹, 右侧向上凹, 说明土壤中 Zn 全量释放向次生相态转化的速度加快, 该点为缓变型地球化学灾害的爆发临界点。当 Zn 全量的浓度在爆发临界浓度 130.67 mg/kg 之下时, 即 90~130.67 mg/kg 之间时方程的斜率接近零, 也就是说, Zn 全量浓度的增加不会导致“次生相态”Zn 含量显著增加。当 Zn 全量浓度在 160~180 mg/kg 时, 曲线向上凹, 此时方程的  $Y' = \max$ , 也就是达到了缓变型地球化学灾害的爆发点, 此时环境地球化学灾害爆发达到最剧烈的阶段。根据样品数据的统计结果显示, 在小江流域消落带内有 32% 的土壤样品的 Zn 全量浓度超过

0.001, 拒绝总体回归系数均为 0 的假设。偏相关系数为  $x_2(0.603) > x_3(0.519)$ , 表明二者与有效态 Zn 含量关系密切, 均呈正相关, 并达极显著水平, 又以可还原态 Zn 与有效态 Zn 含量更为密切, 说明在消落带这个独特的环境里, 可还原态 Zn 的有效性更强一些。可还原态与可氧化态 Zn 与有效态 Zn 的关系如图 2 所示。



缓变型地球化学灾害的临界点(130.67 mg/kg), 具有爆发缓变型地球化学灾害的可能性。从前面分析可知, 次生相态是有效态的主要来源, 所以随着 Zn 全量增加, 次生相态增加, Zn 的有效性也增大, 其潜在危害也会增大。

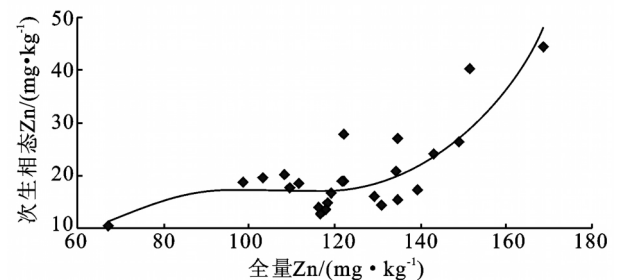


图 3 土壤中 Zn 全量与次生相态含量的关系

2.3.2 出现缓变型地球化学灾害原因分析 由小江流域消落带土壤中 Zn 元素的缓变型地球化学灾害特征可见, 在研究区内土壤 Zn 有由全量向次生相态的释放转化的趋势, 约有 32% 的土壤样品具有爆发 Zn 缓变型地球化学灾害的可能性, 这可能与研究区域内的自然地形、土壤类型和农业利用等影响因素有关。在此次采样中, 有 9 个样品是位于坡度为  $30^\circ \sim 45^\circ$  之间的区域内, 12 个样品位于坡度为  $15^\circ \sim 18^\circ$  之间的区域内, 其余 4 个样品的采样区域的坡度也大于  $12^\circ$ , 其整个研究区域的坡度是比较大的, 在长期的地表径流过程中, 其坡上部土壤中的部分 Zn 会随地表径流向下迁移, 导致消落带土壤中 Zn 浓度逐渐增大; 在小江流域消落带内的土壤类型主要是潮土、紫色土和黄壤, 而紫色土、黄壤中 Zn 的背景值分别为 80 mg/kg、70 mg/kg, 显著高于全国其它土类<sup>[19]</sup>。另外 Zn 全量浓度升高也与农业利用有关<sup>[20]</sup>, 如前所述农业利用过程中施用的锌肥和含锌农药(如代森锌、福美锌)可

以明显增加土壤中 Zn 的浓度,消落带完全形成之前曾是农业用地。

### 3 结论

在研究区域内 Zn 全量的平均值为 123.88 mg/kg, 高于国家土壤环境质量一级标准(100 mg/kg), 但明显低于二级标准(200 mg/kg)。Zn 的酸溶态、可还原态、可氧化态、残渣态平均值占全量平均值的百分比分别为 2.93%、4.42%、8.71% 和 83.94%。有效态的平均值为 5.59 mg/kg, 占总量平均值的 4.51%。

通过相关分析发现,酸溶态、可还原态、可氧化态与有效态相关性密切。次生相态与有效态的相关性优于全量。通过逐步回归分析,可还原态和可氧化态含量对有效态含量贡献较大。并且分析发现消落带这个独特的生态环境里,可还原态 Zn 的有效性更强一些。

小江流域消落带中的土壤中 Zn 具有缓变型地球化学灾害特征,其数学模型方程为: $Y=0.0001X^3-0.0392X^2+4.0956X-124.83$ 。由 Zn 的缓变型地球化学灾害特征可见,在小江流域消落带的土壤中 Zn 元素有可释放总量向次生相态释放转化的趋势,其缓变型地球化学灾害临界值为 130.67 mg/kg, 其中 32% 的土壤样点具有爆发 Zn 缓变型地球化学灾害的可能性,这可能与研究区域内的自然地形、土壤类型和农业利用等影响因素有关。

#### 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.
- [2] 林玉锁, 李波, 张孝飞. 我国土壤环境安全面临的突出问题[J]. 环境保护, 2004(10): 15-17.
- [3] 钟晓兰, 周生路, 赵其国. 城乡结合部土壤污染及其生态环境效应[J]. 土壤, 2006, 38(2): 122-129.
- [4] 王国梁, 周生路, 赵其国, 等. 菜地土壤剖面上重金属元素含量随时间的变化规律研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 79-84.
- [5] 陈明, 冯流, Yvon J. 缓变型地球化学灾害: 概念、模型及案例研究[J]. 中国科学: D 辑, 2005, 35(增刊 I): 261-266.
- [6] Chen Ming, Feng Liu, Yvon J. Accumulation and re-release of typical heavy metals in soil and chemical timing bombs [C]//International Conference on Environmental and Public health, Management. Hong Kong: Hong Kong Baptist University, 2004.
- [7] 黎莉莉, 张晟, 刘景红, 等. 三峡库区消落区土壤重金属污染调查与评价[J]. 水土保持学报, 2005, 19(4): 127-130.
- [8] 唐将, 钟远平, 王力, 等. 三峡库区土壤重金属背景值研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(4): 848-852.
- [9] 许书军, 魏世强, 谢德体. 三峡库区耕地重金属分布特征初步研究[J]. 水土保持学报, 2003, 17(4): 64-66.
- [10] Sahquillo A, Lopez-Sanchez J F, Rubil R, et al. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure [J]. Analytical Chemical Acta, 1999, 382: 317-327.
- [11] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266-1273.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [13] 陈明, 冯流, 周国华, 等. 缓变型地球化学灾害: 特征、模型和应用[J]. 地质通报, 2005, 24(10): 917-921.
- [14] 陈明, 曹晓娟, 谭科艳, 等. 土壤环境中化学定时炸弹的研究现状与展望[J]. 地质学报, 2006, 80(10): 1607-1615.
- [15] 严光生, 谢学锦. “化学定时炸弹”与可持续发展[J]. 中国地质, 2001, 28(1): 13-18.
- [16] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准 GB15618-1995 [S].
- [17] 卢纹岱. SPSS for windows 统计分析[M]. 2 版. 北京: 电子工业出版社, 2002.
- [18] 李仁英. 滇池主要重金属含量的时空分布及其污染特征[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2005.
- [19] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 248-249.
- [20] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究: 以江苏昆山市为例[J]. 土壤学报, 2008, 45(2): 240-247.