

广西环江流域硫污染农田的土壤酸化与酸性土壤分布

王莉霞^{1,2}, 陈同斌¹, 宋波¹, 雷梅¹, 翟丽梅¹, 廖晓勇¹, 刘艳青¹

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心, 北京 100101;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 矿业活动通过多种途径将矿石中伴生的还原态硫带入土壤而导致周边土壤酸化, 是目前矿山周边普遍面临的重要环境问题。本文以广西环江为例, 探寻大面积农田酸化的原因和酸度分布特征。研究结果表明: 矿物组成分析 (X-ray)、硫形态分析 (EXAFS) 和同位素分析结果表明: 环江农田土壤酸化的原因是洪水携带含硫尾砂进入农田, 还原态硫氧化产酸导致土壤酸化。由于矿渣中还原态硫的污染, 受污染土壤的酸度、铁和硫的浓度显著高于未受矿渣污染的土壤。大环江沿岸出现不同的污染特征: 上游土壤的 Fe、 SO_4^{2-} (S_s) 和 St 含量较高, 但土壤尚未发生明显酸化; 中下游农田土壤 H^+ 和 SO_4^{2-} 含量较高, 土壤发生明显的酸化现象, 还存在继续酸化的风险。土壤受还原态硫污染后, 如果将旱地改为水田, 则可以降低土壤还原态硫的氧化速度和减缓酸化速度。

关键词: 矿业活动; 农田; 表层土壤; 酸化; 广西; 环江

1 引言

矿石中还原态硫通过矿山排水、矿渣堆积或尾砂库的泄漏等多种途径进入土壤^[1], 与空气接触发生氧化会产生大量的 H^+ , 导致土壤急剧酸化^[2]。关于矿业活动导致下游土壤酸化的报道已屡见不鲜, 如西班牙南部的 Aznalcóllar 矿区下游 45 km 处土壤仍受矿渣的影响, pH 最低达 2.5^[3]; 德国 Lusatia 矿区, 截至 1998 年近 45,000 hm^2 的矿渣进入周边土壤, 导致土壤 pH 降至 2.5 以下^[4]。矿业生产中, 尾砂库多建于河边、山谷等地势低洼处, 存在较高的安全隐患, 尤其是遭遇汛期或者洪水时, 尾砂库的坍塌会对下游河流及农田土壤造成污染^[5], 严重威胁当地的生态环境。仅 1970 到 2003 年, 全球关于洪水导致尾砂库坍塌污染的公开报道就有 35 起^[1]。

土壤酸化会加速盐基阳离子的淋失和物理结构的破坏^[6], 促进 Fe、Al 等离子活化^[7]和 Zn、Cd、Cu 等重金属离子的释放^[8], 提高重金属的生物有效性^[9]。矿业酸化土壤中还常因含有高的硫酸盐浓度而导致土壤盐分的升高^[10]; 另外, 矿业污染土壤中重金属浓度较高, 土壤的酸化会使重金属向生物毒性较大的形态转化。矿业污染导致土壤重金属的污染, 同时也会导致土壤酸化。因此, 酸化土壤修复是此类土壤污染修复工作的基础, 而了解土壤的酸化特征对于控制和修复酸化土壤具有重要意义。本研究以广西环江为例, 揭示含硫矿渣导致农田土壤酸化的特征和酸化土壤分布特点, 为土壤酸化控制和酸化土壤修复提供参考依据。

收稿日期: 2008-05-04; 修订日期: 2008-07-07

基金项目: 国家高技术研究发展计划重点项目 (2007AA061001) [Foundation: National High-tech R&D Program, No. 2007AA061001]

作者简介: 王莉霞 (1979-), 博士, 主要从事矿山土壤酸化修复治理方面研究。

通讯作者: 陈同斌, 研究员, 博导, E-mail: chenb@igrr.ac.cn

© 2008 Acta Geographica Sinica Publishing House. All rights reserved. <http://www.igrr.ac.cn/>

2 材料与方法

2.1 研究区域概况

研究区域为环江流域，地处 $107^{\circ}51' \sim 108^{\circ}43' E$ ， $24^{\circ}44' \sim 25^{\circ}33' N$ ，位于广西西北部；地势北高南低，成土母岩以砂页岩、石灰岩为主。气候为亚热带季风湿润气候，年均气温 $16.5 \sim 20.5^{\circ}C$ ，年均降雨量为 1389 mm，雨季平均持续 130~140 d，主要集中在 4-8 月。大环江上游的上朝镇分布有铅锌黄铁矿。2001 年，一场百年一遇的洪水冲垮大环江上游的尾砂库，洪水携带富含黄铁矿的铅锌矿渣淹没农田。洪水退后，受淹农田出现严重减产，甚至绝收。

2.2 取样方法

结合当地的农田分布情况，沿大环江流域每隔 5 km 距离取一个农田土壤样品。对于地形复杂的区域采取加密布点，共取 124 个表层 (0~20 cm) 土壤样品 (图 1)。根据土地利用方式和受矿渣污染情况，土壤样品可分为 5 类：未受淹水田、受淹水田、未受淹旱地、受淹旱地和自然土壤。将野外采集的新鲜土壤样品装入密封袋中，排出袋中空气以减少预处理过程土壤中还原态硫的氧化，带回实验室后 $80^{\circ}C$ 烘箱中快速烘干^[12]。烘干后样品研磨后过 2 mm 尼龙筛。

2.3 分析方法

土壤 pH 采用去离子水浸提，土水比为 1:2.5，玻璃电极法测定^[13]。土壤实际总酸度 (Titratable actual acidity, TAA) 测定为：准确称量 1.90~2.10 g 的土壤，以 1:40 的土水比添加 80 ml 1M KCl 溶液，震荡 4 h，NaOH 滴定至 pH 为 $6.5^{[12]}$ 。

土壤潜在总酸度 (Titratable potential acidity, TPA) 测定采用 30% H_2O_2 氧化，NaOH 滴定至 pH 为 $6.5^{[12]}$ 。

交换态硫测定 (Ss) 利用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 浸提 (土水比为 1:25) 1 h，比浊法测定。土壤总硫 (St) 采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消煮，比浊法测定。土壤经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消化后，原子吸收 (ASS Vario-6) 测定土壤铁浓度^[14]。

选取不同酸化程度的受含硫矿渣污染土壤 (受淹) 和未受污染土壤 (未受淹)，采用同步辐射的 X 射线精细结构 (EXAFS) 测定土壤中硫的形态 (BSFR, 中国科学院高能物理所测定)。光束的能量在 2450-2550 eV 之间，步长为 5 eV。

2.4 数据处理

数据统计分析采用 SPSS 13.0 软件，样点分布图和插值图用 ArcGIS 9.0 软件制作。各土壤类型的 TAA 和 TPA 数值采用非参数方法进行差异分析。各类型土壤 Fe、pH、St 和 Ss 原数值或对数转换后符合正态分布，采用独立样本 t 检验的参数方法进行。而受淹土壤和未受淹土壤各指标之间的相关关系采用非参数方法 (Kendall's 系数)。

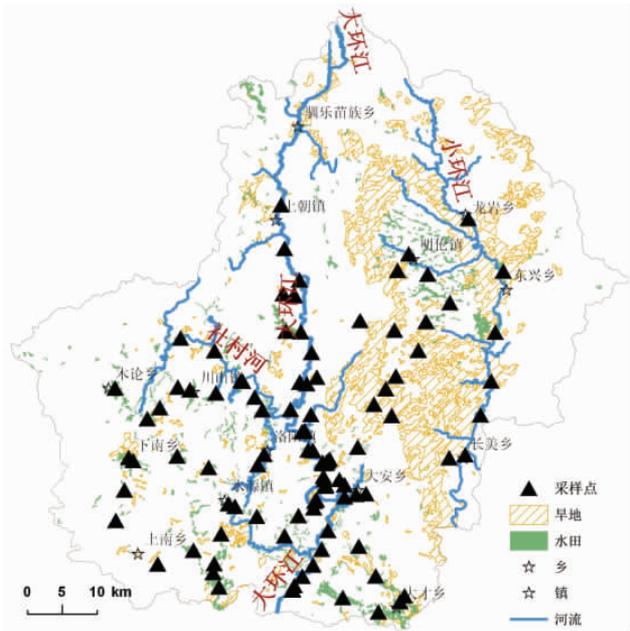


图 1 环江流域采样分布图

Fig. 1 Sampling sites in the Huanjiang River Valley, Guangxi

表 1 环江流域土壤基本统计特性和正态检验

Tab. 1 The statistical character and normal test of farmland in Huanjiang River

			pH	Ss (mg·kg ⁻¹)	TAA (H ⁺ ·mol·t ⁻¹)	TPA (H ⁺ ·mol·t ⁻¹)	Fe (%)	St (mg·kg ⁻¹)
水田	受淹 (n = 23)	均值	4.08b	271b	57.00a	44.97a	3.67b	7868b
		标准差	1.16	253	55.32	70.91	1.93	4550
		p	0.24	0.40	0.67	0.02	0.38	0.91
	未受淹 (n = 52)	均值	6.55a	26.62c	6.38b	5.17b	2.86b	273c
		标准差	1.04	32.02	11.01	21.49	1.26	173
		p	0.48	0.00	0.00	0.00	0.48	0.01
旱地	受淹 (n = 24)	均值	3.57b	415a	55.21a	65.24a	5.42a	13480a
		标准差	0.93	320	52.23	52.83	2.14	13470
		p	0.44	0.68	0.24	0.37	0.91	0.04
	未受淹 (n = 16)	均值	6.63a	22.73c	19.82b	3.06b	3.62b	256c
		标准差	1.20	24.20	38.81	5.65	1.53	169
		p	0.66	0.15	0.10	0.003	0.82	0.54
自然土壤 (n = 8)	均值	6.43a	29.04c	4.58b	10.51b	4.06a	226c	
	标准差	1.29	32.69	11.81	17.52	1.53	47.63	
	p	0.91	0.21	0.09	0.13	0.53	0.38	

p > 0.05 表示符合正态分布; 同列不同字母表示存在显著性差异 (p < 0.05)

3 结果分析

3.1 土壤酸度、铁和硫的含量

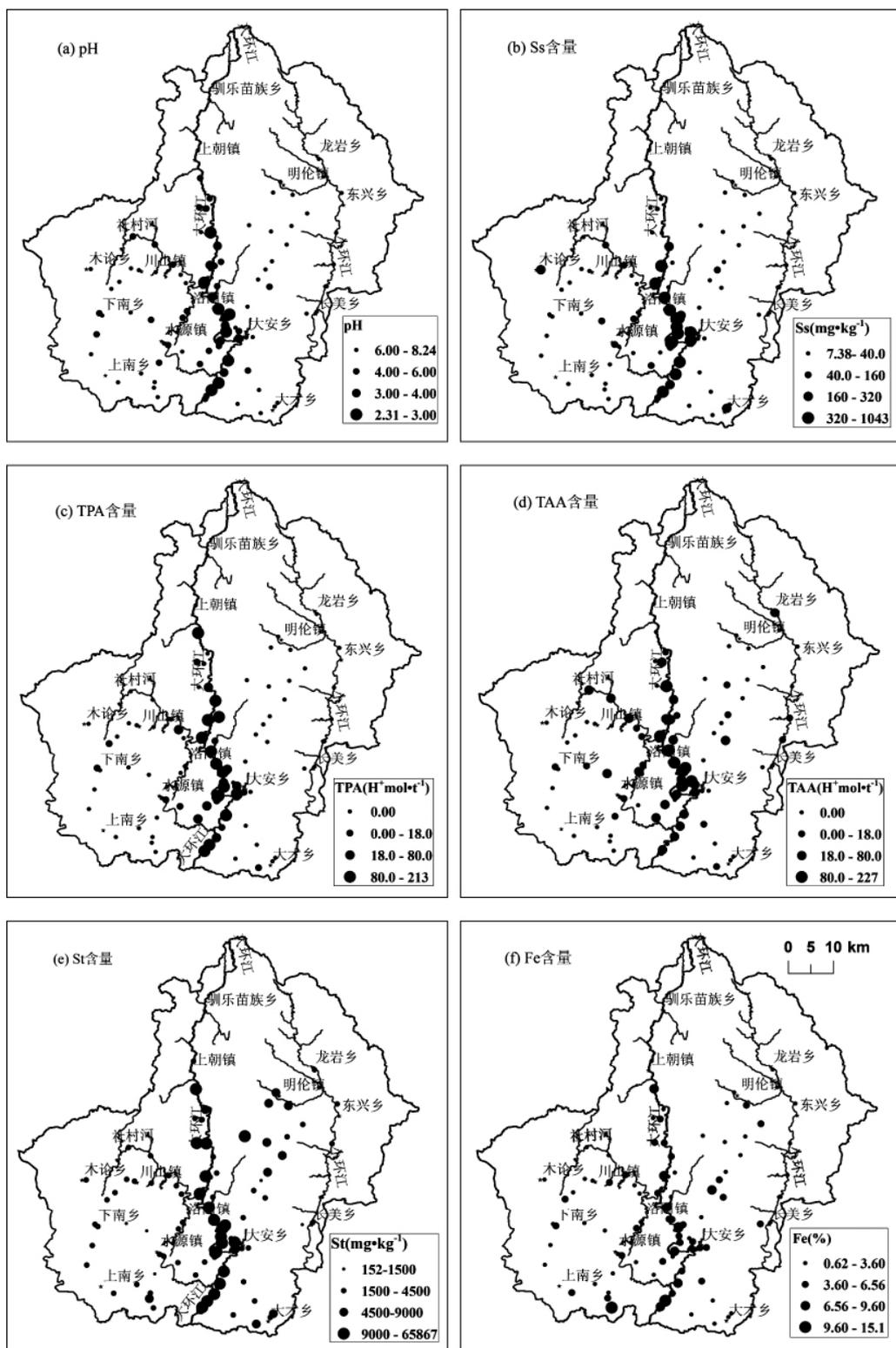
经显著性差异检验, 受淹土壤和未受淹土壤的 pH、Ss 和 St 浓度呈显著性差异 (表 1)。受淹土壤的 pH 均有不同程度的降低, Ss 和 St 显著升高。受淹土壤 pH 范围为 2.31~6.76, 其中极度酸化的土壤 (pH < 4) 样点占总调查样点的 26.9%, 占淹水土壤样点的 65.9%。95% 的受淹土壤的 pH 在 3.17~4.58, 远远低于未受淹土壤的 6.68~7.26。95% 的受淹土壤的 TAA 和 TPA 在 33.17~80.29, 14.32~86.97 H⁺ mol·t⁻¹ 之间, 表明土壤已经发生酸化并且存在继续酸化的风险。95% 的受淹土壤 Ss 和 St 含量在 160.84~543.23 mg·kg⁻¹ 和 5897~13728 mg·kg⁻¹, 远高于对照土壤的 9.84~45.32 mg·kg⁻¹ 和 165~346 mg·kg⁻¹, 也远高于自然土壤的均值 29.09 mg·kg⁻¹ 和 225.67 mg·kg⁻¹。受淹农田 Fe 含量均值略高于未受淹农田, 95% 的受淹土壤的 Fe 含量在 2.83%~6.33%; 而未受淹农田的 Fe 含量在 2.53%~4.43%, 均值比当地自然土壤的均值低 1.00%。

方差分析表明: 未受淹农田中, 旱地和水田土壤的酸度和铁、硫浓度之间差异不显著; 而受淹土壤中, 旱地与水田的铁、硫浓度呈显著性差异 (p < 0.05) (表 1)。而受淹旱地的 St、Ss 和 Fe 平均含量是为受淹水田中的 1.70、1.30 和 1.47 倍。对于土壤酸度, 无论是 pH, 还是 TAA 和 TPA, 在水田和旱地中均无显著性差异。

3.2 土壤酸度、铁和硫的空间分布

酸化土壤主要分布于大环江河流两岸 (图 2)。大环江河流两岸农田土壤酸化程度不同, 距离矿点下游 13 km 处的农田开始出现强烈酸化, 土壤 pH 降低到 4 以下。而调查的最远点距离矿点 60 km 大环江下游两岸的农田土壤仍然强烈酸化, pH 仅为 3.53。H⁺ 和 SO₄²⁻ 同为还原态硫氧化的产物, 未受淹土壤中土壤 Ss 含量在 9.84~45.3 mg·kg⁻¹, 而土壤

中 Ss 浓度高于 45 mg·kg⁻¹ 的样点主要集中于大环江河流两岸, 和土壤 pH 的分布规律非常相似。大环江河流两岸受淹土壤的 St 和 Fe 浓度多高于 540 mg·kg⁻¹ 和 3.62%。远高于远离河岸的未受淹土壤。河流两岸部分受淹农田土壤存在潜在酸化能力 (即 TPA 大于 18



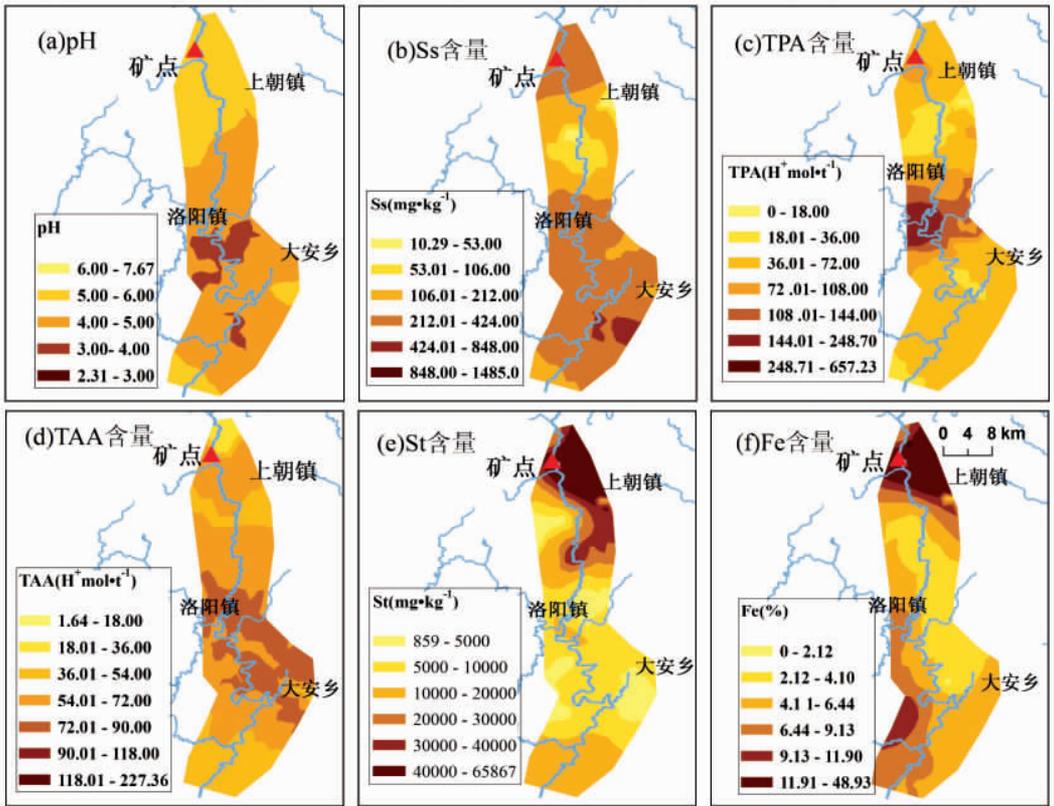


图3 大环江河流沿岸3 km内土壤中酸度、铁和硫的空间分布

Fig. 3 The spatial distribution of acidity, iron and sulfur in soils 3 km away from the banks

$\text{H}^+ \text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$), 而远离大环江的土壤 TPA 多为 0, 不存在继续酸化的能力 (图 2)。

从图 2 可以发现, 受矿渣影响并发生酸化污染的农田土壤主要集中在矿点下游大环江两岸, 为污染控制的重点区域。对大环江河流沿岸 3 km 内土壤中酸度、铁和硫的空间分布进行插值分析发现 (图 3), 土壤中还原态硫的氧化产物 H^+ 和 SO_4^{2-} 沿大环江呈带状分布, 且河流下游比上游污染严重, 其中酸化最为严重的地带为中下游地段的洛阳镇到大安乡之间, 土壤 pH 多在 2~3 之间; 而 Fe 和 St 的分布规律却和 H^+ 和 SO_4^{2-} 空间分布规律略有不同, 矿点附近 Fe 和 St 浓度最高, 下游其次, 而中游的两种元素浓度最低。根据大环江沿岸的地形地貌分布特征, 矿点附近即大环江上游, 两岸陡峭, 坡度较大 (通常 $> 30^\circ$), 沿岸少农田分布; 而中游地势平坦 (坡度 $< 10^\circ$), 谷地宽阔; 下游地势略陡, 两岸多梯田。上游由于地势陡峭, 矿渣不易淤积, 且由于距离矿点较近, 可能继续在遭受碱性矿渣的污染; 而中游地势平缓, 矿渣容易滞留, 因此中游洛阳镇至大安乡之间土壤中实际酸度和潜在酸度都非常高。

3.3 农田土壤酸度、铁和硫的相关关系

未受淹土壤中 pH 与 TAA、TPA, Fe 和 St, Ss 与 pH、TAA 相关 ($p < 0.05$), 而受淹土壤 Fe 和 TPA、pH 和 Ss 也相关 ($p < 0.05$) (表 2)。但受淹土壤中的 Fe 和 St 并不存在显著相关关系, 可能是由于土壤中硫的来源除黄铁矿外, 还有其他含硫矿物。受淹土壤中 Ss/St 还与 TPA、Fe、pH、St 和 Ss 均极显著相关 ($p < 0.01$)。Ss/St 可表征土壤中还原态硫被氧化的程度, 同等污染程度下, Ss/St 比值越大, 土壤中硫氧化程度越高。土壤中 Ss/St 既反映土壤酸化的程度, 又可反映土壤受还原态硫污染的状况, 受淹土壤中与

TPA、Fe、pH、St 和 Ss 在 $p = 0.01$ 水平上相关, 是较好的反映土壤中还原态硫氧化产酸进行程度的指标。

3.4 土壤中硫的形态

用 EXAFS 分析农田土壤中硫形态(图 4), 对照标准物质图谱, 2.4805 eV 处为 SO_4^{2-} 的吸收峰, 2.4709 eV 处为 S^{2-} 的吸收峰。未受淹土壤中仅存在少量的 SO_4^{2-} , 而受淹土壤样品中除含有大量的氧化产物 SO_4^{2-} 外, 部分样品还含有少量的 S^{2-} 。

根据所受矿渣污染程度、还原态硫的氧化程度和土地利用方式的不同, 受淹土壤酸化情况存在明显差异(表 3)。109 和 94 号样品同为受污染水田, 但 94 号样品中由于还原态硫尚未发生氧化, Ss 含量仅为 $11.29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤也未发生明显酸化(pH 为 5.66)。而 109 号土壤样品中还原态硫发生氧化, Ss 浓度增至 $550.26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤酸化至 pH 3.01。但受淹旱地的 Ss 浓度为 $250.04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 土壤已酸化至 pH 2.31。虽然 96 号样品土壤含硫量低于 109 号样品, 但前者的潜在酸度要比后者高 6 倍, 具有潜在酸化能力。

表 2 环江农田土壤各相关参数相关性分析 (Kendall's tau_b)

Tab. 2 The correlation analysis among acidity, sulfur and iron in farmland of the Huanjiang River (Kendall's tau_b)

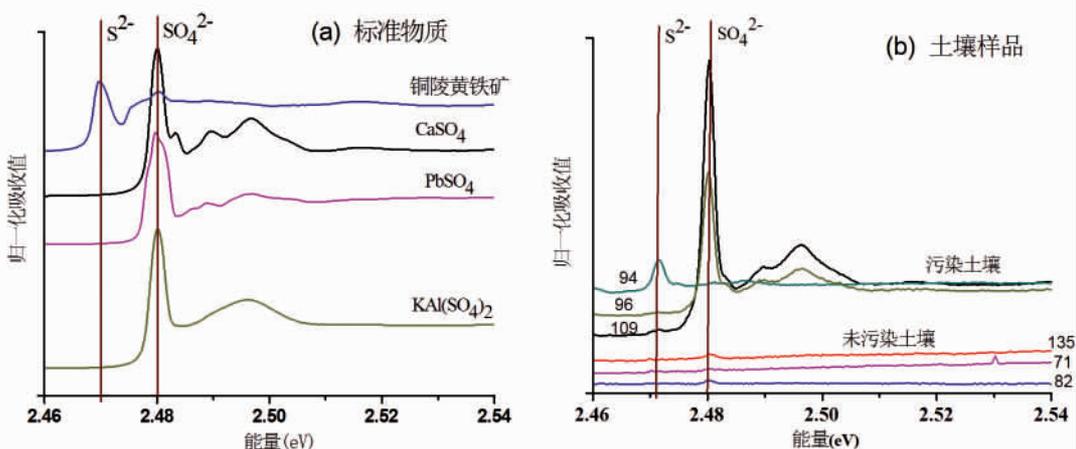
	TAA	TPA	Fe	pH	St	Ss	Ss/St
受淹土壤 (n = 47)							
TAA	1.000	0.202	0.142	-0.518**	0.068	0.224*	0.141
TPA		1.000	0.363**	-0.422**	-0.030	0.360**	0.299**
Fe			1.000	-0.292**	-0.061	0.386**	0.366**
pH				1.000	-0.037	-0.431**	-0.305**
St					1.000	0.069	0.391**
Ss						1.000	0.541**
Ss/St							1.000
未受淹土壤 (n = 68)							
TAA	1.000	0.228*	-0.140	-0.553**	-0.095	0.217*	0.184*
TPA		1.000	-0.119	-0.280**	-0.039	0.156	0.111
Fe			1.000	0.127	-0.170*	0.080	0.112
pH				1.000	0.078	-0.211*	-0.174*
St					1	0.044	-0.629**
Ss						1.000	0.333**
Ss/St							1.000

* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$

表 3 EXAFS 测试样品的酸度、铁硫含量

Tab. 3 The acidity, iron and sulfur content of samples chosen for EXAFS

类型	编号	TAA ($\text{H}^+\text{mol}\cdot\text{t}^{-1}$)	TPA ($\text{H}^+\text{mol}\cdot\text{t}^{-1}$)	Fe (%)	pH	St ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Ss ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
受淹水田	109	134.21	7.14	5.72	3.01	16687	550.26
	94	50.91	0.00	1.18	5.66	2020	11.29
未受淹水田	71	0.00	0.00	1.46	7.76	989.12	14.23
	135	6.25	0.00	3.05	6.52	122.23	9.32
受淹旱地	96	227.19	54.32	6.08	2.31	6587	250.04
未受淹旱地	82	5.72	0.00	3.44	8.17	651.05	20.14



© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Fig. 4 The speciation of sulfur by EXAFS in soil

4 讨论

4.1 矿渣导致下游农田土壤酸化的分布特征

环江县因污染导致绝收面积约 450 hm², 土壤 pH 最低达 2.31。尾砂库坍塌后, 河流的运移使污染物分布的更远, 影响面积更大。但随着地面高度和距河距离的变化, 水动力条件的减弱, 水的携载能力逐渐减弱^[15]。根据调查, 距离矿点的最远点 60 km 处仍然受到矿渣的污染, 受淹土壤发生强烈酸化, pH 在 3~4 之间。

在被还原态硫污染的土壤中, 最值得关注的有两个问题: 土壤酸化程度和土壤继续酸化能力。pH、TAA 可表征土壤酸化程度。pH 表示土壤中水溶态 H⁺ 的浓度。Kramer^[16]认为, pH<4 的土壤, 为强酸化污染的土壤, 不适合种植作物。TAA 表征土壤中水溶态、交换态、带电颗粒质子化及含硫矿物水解释放 H⁺ 的总和^[17]。在一定条件下, 水溶态和交换态 H⁺ 可相互转化, 因此 TAA 能够较为真实地反映土壤中的酸度情况和中和土壤所需的碱性物质。Hall^[18]认为, 滨海酸性硫酸盐土壤中 TAA 浓度超过 18 mol·t⁻¹ 的土壤存在酸化风险。

土壤的潜在产酸能力与土壤中总硫的含量、氧化程度密切相关。土壤 Fe、St 的浓度可反映土壤受矿渣污染的程度^[19]。矿业活动带入土壤中的硫主要以无机硫化物的形态存在^[20], 因此, 矿山酸化土壤中的硫主要以还原态硫及其氧化产物硫酸盐态存在^[21, 22]。Ss 的浓度变化反映土壤中硫由还原态转化为氧化态的量, 可用来估算土壤硫氧化过程中所产生的 H⁺。还原态硫在土壤中酸化速度较快, 如 Aznalcollar 垮坝时间发生 15 d 后, 下游土壤 pH 达到最低点 2.40, Ss 含量也达到最高值(1%左右)^[23]。但土壤中还原态硫的氧化速度还受多种因素的影响, 如水分条件^[6]、土壤质地^[16]等, 因此调查区域硫的氧化速度差异很大, 造成了各地酸化程度的不同。土壤中 Ss/St 一般小于 10%^[23, 24], TPA 是土壤的氧化产酸能力与中和能力之差, 可反映土壤的潜在酸化能力^[25]。但 TPA 的测定受土壤有机质和石膏的干扰, 并不能够准确的反映土壤中的潜在酸化能力, 还需结合其他指标来共同解释土壤的潜在酸化能力^[26]。从研究结果来看, Fe、St 含量越高, Ss/St 越小, 土壤 TPA 越大。环江中下游土壤已强烈酸化 (pH < 4, TAA > 18 mol·t⁻¹), 同时还存在潜在酸化风险 (TPA > 18 mol·t⁻¹), 在此类土壤修复时, 除采取措施调节土壤 pH 值外, 还应注意防范土壤的继续酸化。而环江上游位于矿点附近的农田土壤, 虽然部分还原态硫发生了氧化, Ss 浓度升高, 但由于继续受碱性矿渣的影响, 土壤虽然没有发生明显酸化, 但土壤具有潜在酸化能力, 应采取措施控制土壤的酸化。

根据土地利用方式的不同, 污染农田土壤的酸化现状及潜在酸化能力也有所不同。还原态硫的氧化速度取决于土壤中氧气的供给速度, 水田中氧气的供给受到限制, 还原态硫的氧化速度降低^[27]。另外, 土壤中的干湿交替过程也会加快土壤的酸化速度。Gard'la^[28]通过土柱模拟试验研究发现, 淹水时黄铁矿氧化速度极慢, 土壤并不发生明显酸化; 而处于干湿交替的状态下, pH 在 3 个月即达到 2。因为土壤落干时, 黄铁矿最容易发生氧化作用, 生成 Fe³⁺、SO₄²⁻^[29], 而淹水时, SO₄²⁻重新溶于土壤溶液中且容易淋失, 为新的氧化提供空间, 旱地土壤中还原态硫的氧化产酸速度要高于水田。但水田对酸性物质的中和能力要大于旱地。因此, 对于受还原态硫污染的土壤, 将旱地改为水田的土地利用方式能够减缓土壤的酸化速度, 同时也可以降低土壤潜在酸度。

4.2 农田土壤酸化的成因

淹水土壤中高浓度的 H⁺、Fe、S 证明土壤受到外源污染。中国土壤的 Ss, St 平均含量分别为 26.5 mg·kg⁻¹ (n = 2345), 237 mg·kg⁻¹ (n = 2360)^[30]。而环江受淹土壤的 Ss, St

分别是全国平均值的 14 和 40 倍。XAFS 分析结果显示环江农田受淹土壤表层部分样品中含有大量的氧化态硫 SO_4^{2-} 和少量还原态硫 S^0 ; 而未受淹土壤仅含有少量的 SO_4^{2-} (图4)。 H^+ 和 SO_4^{2-} 同为还原态硫的产物, 土壤中两者之间显著的相关性说明土壤中的外源污染可能为还原态硫。X-RAY 分析发现受淹土壤中还原态硫化物是黄铁矿和硫化锌等化合物, 这种矿物组成与上游矿点尾砂库中矿渣的矿物组成相似^[11]。刘艳青^[31]通过对受洪水淹没的江心洲剖面的铅同位素示踪研究结果也证明, 大环江沿岸大面积农田重金属污染形成于 2001-2005 年, 其中 2001 年上游尾砂坝的坍塌是污染的最主要原因。因此, 不同的实验证据均表明, 土壤酸化主要是由于洪水携带大量的尾砂进入农田土壤中, 矿渣中含硫矿物与空气接触发生氧化产酸的缘故。

5 结论

(1) 环江农田土壤酸化的原因是由于 2001 年洪水冲塌上游的尾砂库, 导致含硫矿渣进入农田, 而后含硫矿渣中还原态硫氧化产酸所致。

(2) 含硫矿物污染导致酸化的土壤主要分布在大环江河流两岸。环江上游土壤 TPA 浓度远高于 $18\text{H}^+\text{mol}\cdot\text{t}^{-1}$, 土壤具有潜在酸化能力, 但土壤并未发生明显酸化, 土壤 pH 接近中性, 在 6~8 之间; 而大环江中下游地势平坦, 土壤酸化较为严重, 土壤 pH 在 3~4 之间, 土壤 TAA 和 TPA 均大于 $18\text{H}^+\text{mol}\cdot\text{t}^{-1}$, 土壤酸化的同时还存在继续酸化的风险。

(3) 受淹土壤中旱地的酸化程度高于水田。土壤被含硫矿渣污染后, 将旱地改为水田可以延缓土壤的酸化速度, 从而降低土壤的潜在酸化风险。

参考文献 (References)

- [1] Macklin M G, Brewer P A, Balteanu D et al. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures County, upper Tisa Basin, Romania. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(2): 241-257.
- [2] Gurung S R, Stewart R B, Gregg P E H et al. An assessment of requirements of neutralising materials of partially oxidised pyritic mine waste. *Australian Journal of Soil Research*, 2000, 38(2): 329-344.
- [3] Clemente R, Almela C, Bernal M P. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environmental Pollution*, 2006, 143(3): 397-406.
- [4] Knoche D, Embacher A, Katzur J. Element dynamics of oak ecosystems on acid-sulphurous mine soils in the Lusitan lignite mining district (Eastern Germany). *Landscape and Urban Planning*, 2000, 51(2-4): 113-122.
- [5] Loredó J, Ordoñez A, Alvarez R. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Munon Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 455-467.
- [6] Short T A, Menzies N W, Mulligan D R. Mining disturbance alters phosphorus fractions in northern Australian soils. *Australian Journal of Soil Research*, 2000, 38(2): 411-421.
- [7] Matus P, Kubova J, Bujdos M et al. Determination of operationally defined fractions of aluminum in reference materials and acid attacked environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540(1): 33-43.
- [8] Simon M, Ortiz I, García I et al. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcollar, Spain). *Science of the Total Environment*, 1999, 242(1-3): 105-115.
- [9] Spurgeon D J, Loftis S, Hankard P K et al. Effect of pH on metal speciation and resulting metal uptake and toxicity for earthworms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3): 788-796.
- [10] Martin F, Diez M, Garcia I et al. Weathering of primary minerals and mobility of major elements in soils affected by an accidental spill of pyrite tailing. *Science of the Total Environment*, 2007, 378(1-2): 49-52.
- [11] Zhai Limei, Chen Tongbin, Liao Xiaoyong et al. Pollution of agricultural soils resulting from tailing spill of a Pb-Zn mine: A case study in Huanjiang, Guangxi Province. *Journal of Environmental Science*, 2008, 28(6): 1206-1211. [翟丽梅, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 广西环江铅锌矿尾砂坝坍塌对农田土壤的污染及其特征. *环境科学学报*, 2008, 28(6): 1206-1211.]
- [12] Ahern C R, McElnea A E, Sullivan L A et al. Acid sulfate soils laboratory methods guidelines. Queensland Department

of Natural Resources, Mines and Energy, Indoorpilly, Qld, Australia, 2004.

- [13] Aguilar J, Dorronsoro C, Fernandez E et al. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: Evolution in time. *Environmental Pollution*, 2004, 132(3): 395-401.
- [14] Wong J W C, Ip C M, Wong M H. Acid-forming capacity of lead-zinc mine tailings and its implications for mine rehabilitation. *Environmental Geochemistry and Health*, 1998, 20(3): 149-155.
- [15] Mitsch W J, Zhang L, Anderson C J et al. Creating riverine wetlands: Ecological succession, nutrient retention, and pulsing effects. *Ecological Engineering*, 2005, 25(5): 510-527.
- [16] Kramer P A, Zabowski D, Scherer G et al. Native plant restoration of copper mine tailings: I. Substrate effect on growth and nutritional status in a greenhouse study. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(6): 1762-1769.
- [17] Stumm W, Morgan J J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters*. New York: Wiley, 1996.
- [18] Hall K C, Baldwin D S, Rees G N et al. Distribution of inland wetlands with sulfidic sediments in the Murray-Darling Basin, Australia. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(1): 235-244.
- [19] Weber P A, Stewart W A, Skinner W M et al. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(12): 1953-1974.
- [20] Clark M W, Lancaster G, McConchie D. Total sulphide acidity for the definition and quantitative assessment of the acid sulphate hazard: Simple solution or a new suite of problems. *Science of the Total Environment*, 1996, 183(3): 249-254.
- [21] Frau F. The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: Environmental implications. *Mineralogical Magazine*, 2000, 64(6): 995-1006.
- [22] Fortin D, Roy M, Rioux J P et al. Occurrence of sulfate-reducing bacteria under a wide range of physico-chemical conditions in Au and Cu-Zn mine tailings. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000, 33(3): 197-208.
- [23] Simon M, Martin F, Ortiz I et al. Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine. *Science of the Total Environment*, 2001, 279(1-3): 63-74.
- [24] Freney J R, Spencer K. Soil sulfate changes in the presence and absence of growing plants. *Australian Journal of Agricultural Research*, 1960, 11: 332-345.
- [25] Lin C, Wu L, Wu Y. Agricultural soils irrigated with acidic mine water: Acidity, heavy metals, and crop contamination. *Australian Journal of Soil Research*, 2005, 43(7): 819-826.
- [26] Ahern C R, McElnea A E, Baker D et al. 1998. Peroxide oxidation-combined acidity and sulfate method (POCAS) - method 21[A] // Ahern C R, Stone B Y. *Laboratory methods acid sulfate soils*. Wollongbar N S W. Acid Sulfate Soil Management Committee. 14-17.
- [27] Ward N J, Sullivan L A, Bush R T. Soil pH, oxygen availability, and the rate of sulfide oxidation in acid sulfate soil materials: Implications for environmental hazard assessment. *Australian Journal of Soil Research*, 2004, 42(5-6): 509-514.
- [28] Garcia O, Bigham J M, Tuovinen O H. Oxidation of isochemical FeS₂ (marcasite-pyrite) by *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, 2007, 20(1): 98-101.
- [29] Fernandez R O, Cervera J V G, Vanderlinden K et al. Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill: Post cleaning effects. *Water Air and Soil Pollution*, 2007, 178(1-4): 229-243.
- [30] Xu Chengkai, Hu Zhengyi, Zhang Gangya et al. Composition of sulphur fractions and impact factors in calcareous soils. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2001, 7(4): 416-423. [徐成凯, 胡正义, 章钢娅等. 石灰性土壤中硫形态组分及其影响因素. *植物营养与肥料学报*, 2001, 7(4): 416-423.]
- [31] Liu Yanqing. Preliminary study on origin of heavy metal pollution in agricultural soil along the bank of Huanjiang, Guangxi. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS. Doctor Thesis, 2007. [刘艳青. 广西环江沿岸农田土壤重金属污染成因初探. 中国科学院地理科学与资源研究所博士论文, 2007.]

Spatial Distribution of Acid Soils in the Huanjiang River Valley, Guangxi

WANG Lixia^{1,2}, CHEN Tongbin¹, SONG Bo¹, LEI Mei¹,
ZHAI Limei¹, LIAO Xiaoyong¹, LIU Yanqin¹

(1. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;

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

Abstract: The reducible sulfur associated ore was brought into soil in many ways, which will further acidify its surrounding area. In the Huanjiang River of Guangxi, more than 600 hm² of farmland have been acidified, so the formation of soil acidification and the distribution characteristics of acidity were studied. The chemical analysis results showed that soil acidification came from oxygenation of reducible sulfur. Based on the results from mineral (X-ray), sulfur speciation (EXAFS) and Pb isotope analysis, the cause for the formation of soil acidification can be found out: In 2001, the flood destroyed the tailing dam located in the upstream of the Huanjiang River, and carried the tailing into farmland, so the reducible sulfur in tailings was oxygenated into H⁺ after a certain period of time. The area on both banks of the Huanjiang River was all affected by flooding, which should be given more attention. The spatial variabilities of pH, St, SO₄²⁻ (Ss), TAA, TPA and Fe in the investigated area were very large, but the contents of acidity, iron and sulfur in flooded soil were much higher than those in the unflooded soil. The soil near mining sites was not acidified because of secondary pollution by alkaline tailings, but has potential acidification risk; while the soil in mid- and down-stream of the river had been acidified more or less, and most soil still has potential acidification probability. It is supposed that acid pollution was more serious in dry soil than in paddy soil, so converting dry land into paddy land could decrease the oxidative rate of reducible sulfur.

Key words: mining activity; farmland; topsoil; soil acidification; Guangxi; Huanjiang River