

吴家龙, 郭彦彪, 张池, 等. 华南矿区与非矿区土壤酸化特征及铝形态分析[J]. 华南农业大学学报, 2019, 40(2): 21-30.

WU Jialong, GUO Yanbiao, ZHANG Chi, et al. Acidification characteristics and aluminum speciation in soil from mining and non-mining areas of Southern China[J]. Journal of South China Agricultural University, 2019, 40(2): 21-30.

# 华南矿区与非矿区土壤酸化特征及铝形态分析

吴家龙<sup>1</sup>, 郭彦彪<sup>1</sup>, 张 池<sup>1</sup>, 邓 婷<sup>1</sup>, 王皓宇<sup>1</sup>, 杨淇钧<sup>1</sup>,

刘 青<sup>2</sup>, 周 波<sup>3</sup>, 任宗玲<sup>1</sup>, 戴 军<sup>1</sup>

(1 华南农业大学 资源环境学院/农业部耕地保育重点实验室/国土资源部建设用地再开发重点实验室/广东省土地利用与整治重点实验室, 广东 广州 510642; 2 中国热带农业科学院 广州试验站, 广东 广州 510140; 3 广东省农业科学院 茶业科学研究所/广东省茶树资源创新利用重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**【目的】通过对华南矿区和非矿区土壤样品的酸化特征及铝形态进行对比分析, 为华南地区土壤酸化研究及改良提供理论依据。【方法】以华南地区 31 个土壤样品为研究对象, 测定了土壤 pH、有机质、交换性酸、黏粒含量和阳离子交换量 (CEC), 通过连续浸提法测定了土壤铝形态, 采用相关分析和主成分分析法研究了矿区和非矿区土壤中铝的形态分布。【结果】矿区土壤的交换性氢 ( $\text{Ex-H}$ ) ( $2.75 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 显著高于非矿区土壤 ( $0.97 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); 矿区土壤的  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  ( $3.44$ )、 $\text{CEC}$  ( $b=6.43 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、黏粒 ( $w=13.05\%$ )、弱有机结合态铝 ( $\text{Al}_{\text{Orw}}$ ) ( $b=3.44 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和有机结合态铝 ( $\text{Al}_{\text{Or}}$ ) ( $b=12.96 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的含量均分别显著低于非矿区土壤 ( $4.39, 12.70 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}, 28.64\%, 8.32$  和  $41.46 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。相关分析结果显示: 矿区和非矿区土壤的交换态铝 ( $\text{Al}_{\text{Ex}}$ ) 与  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  均呈显著负相关 ( $r=-0.577^{**}$  和  $-0.671^{**}$ ); 矿区和非矿区土壤  $\text{Al}_{\text{Ex}}$  与交换性酸总量 ( $r=0.927^{**}$  和  $0.662^{**}$ ), 交换性氢 ( $r=0.976^{**}$  和  $0.555^{*}$ ) 及交换性铝 ( $r=0.870^{**}$  和  $0.632^{**}$ ) 分别呈正相关。主成分分析结果显示: 矿区和非矿区土壤的综合酸化特征差异显著, 按  $\text{pH} < 3.50, 3.50 \leq \text{pH} < 4.50, 4.50 \leq \text{pH} < 5.50$  和  $\text{pH} \geq 5.50$  划分的土壤综合特征也有显著性差异。【结论】矿区土壤的酸性更强, 有机结合态铝含量较低, 而非矿区土壤具有较高的  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{CEC}$  和黏粒含量, 矿区和非矿区土壤酸化特征不同, 且不同  $\text{pH}$  梯度土壤的酸化特征也不同。因此, 在矿区土壤酸化改良中,  $\text{pH}$  和有机质的提升尤为必要。

**关键词:** 土壤酸化; 铝形态; 矿区; 相关分析; 主成分分析

中图分类号: S153.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2019)02-0021-10

## Acidification characteristics and aluminum speciation in soil from mining and non-mining areas of Southern China

WU Jialong<sup>1</sup>, GUO Yanbiao<sup>1</sup>, ZHANG Chi<sup>1</sup>, DENG Ting<sup>1</sup>, WANG Haoyu<sup>1</sup>,

YANG Qijun<sup>1</sup>, LIU Qing<sup>2</sup>, ZHOU Bo<sup>3</sup>, REN Zongling<sup>1</sup>, DAI Jun<sup>1</sup>

(1 College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University/Key Laboratory of Arable Land Conservation in South China, Ministry of Agriculture P. R. China/Key Laboratory of the Ministry of Land and Resources for Construction Land Transformation/Guangdong Province Key Laboratory of Land Use and Consolidation, Guangzhou 510642, China; 2 Guangzhou Experimental Station, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Guangzhou 510140, China; 3 Tea Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences/Guangdong Key Laboratory of Tea Plant Resources Innovation and Utilization, Guangzhou 510640, China)

收稿日期: 2018-06-12 网络首发时间: 2019-01-30 09:10:00

网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.s.20190129.1006.004.html>

作者简介: 吴家龙 (1989—), 男, 博士研究生, E-mail: [jialongw003@163.com](mailto:jialongw003@163.com); 通信作者: 戴 军 (1958—), 男, 教授, 博士, E-mail: [jundai@scau.edu.cn](mailto:jundai@scau.edu.cn)

基金项目: 广东省自然科学基金 (2015A030313404); 国家自然科学基金 (41601227, 41201305); 国家重点研发计划重点专项 (2016YFD0201301, 2016YFD0201200, 2016YFD0800300); 广东省水利科技创新项目 (2014-18); 华南农业大学资源环境学院院长基金 (ZHXY2017A02)

**Abstract:** 【Objective】To perform comparative analysis of acidification characteristics and aluminum speciation of soil samples collected from mining and non-mining areas in Southern China, and provide a theoretical basis for the remediation of soil acidification in Southern China. 【Method】Soil pH, organic matter content, exchangeable acid content, clay contents and cation exchange capacity (CEC) of 31 soil samples in Southern China were measured, and aluminum forms were examined by sequential extraction method. The correlation analysis and principal component analysis were applied to study the distribution of different aluminum species in soil of mining and non-mining areas. 【Result】The contents of exchangeable hydrogen (Ex-H) ( $2.75 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) in mining soil were significantly higher than those in non-mining soil ( $0.97 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). The mining soil had significantly lower pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (3.44), CEC ( $6.34 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), clay content (13.05%), weakly organically bound aluminum ( $\text{Al}_{\text{Orw}}$ ) ( $3.44 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) and organically bound aluminum ( $\text{Al}_{\text{Or}}$ ) ( $12.96 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) contents than those in non-mining soil ( $4.39, 12.70 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}, 28.64\%, 8.32 \text{ and } 41.46 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), respectively. For both mining and non-mining soil, the correlation analysis showed that exchangeable aluminum ( $\text{Al}_{\text{Ex}}$ ) content had significantly negative correlation with pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $r=-0.577^{**}$  and  $-0.671^{**}$ ), and  $\text{Al}_{\text{Ex}}$  content had significantly positive correlation with exchangeable acid quantum (Ex-Q) ( $r=0.927^{**}$  and  $0.662^{**}$ ), Ex-H ( $r=0.976^{**}$  and  $0.555^{*}$ ) and exchangeable aluminum (Ex-Al) contents ( $r=0.870^{**}$  and  $0.632^{**}$ ), respectively. The principal component analysis (PCA) showed that there were significant differences in soil acidification characteristics between mining and non-mining areas, and there were significant differences in the comprehensive characteristics of soil with different pH levels ( $\text{pH} < 3.50$ ,  $3.50 \leq \text{pH} < 4.50$ ,  $4.50 \leq \text{pH} < 5.50$  and  $\text{pH} \geq 5.50$ ). 【Conclusion】Compared with non-mining soils, mining soils have stronger acidity and lower content of organically bound aluminum. Non-mining soils have higher pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ), CEC and clay contents. The acidification characteristics of mining and non-mining soil are significantly different, and the acidification characteristics of soil with different pH gradients are also significantly different. Therefore, it is particularly necessary to improve soil pH and organic matter content in the remediation process of acidified soil of mining area.

**Key words:** soil acidification; aluminum form; mining area; correlation analysis; principal component analysis

据估计,全世界约 50% 的潜在耕地为酸性土壤<sup>[1]</sup>,其中,约 60% 分布在热带亚热带地区<sup>[2]</sup>。我国南方省份(湖南、福建、浙江和江西) $\text{pH} < 4.5$  的土壤占各自省份土壤总面积的 1.0%~8.8%,  $4.5 \leq \text{pH} < 5.5$  和  $5.5 \leq \text{pH} < 6.5$  的土壤相应分别占 16.9%~72.2% 和 15.4%~56.4%<sup>[3]</sup>。土壤酸化是伴随着土壤形成和发育的自然过程<sup>[4]</sup>,酸沉降<sup>[5]</sup>、化学肥料的不合理施用<sup>[6]</sup>、矿区酸性废水的排放<sup>[7]</sup>以及植物作用<sup>[4, 6]</sup>均会加速土壤的酸化,我国土壤酸化呈加速发展的趋势<sup>[3, 6]</sup>。土壤溶液中铝的浓度和形态受其 pH 影响,随着土壤的酸化,引起土壤盐基离子的淋失,促进活性铝的释放<sup>[8]</sup>。土壤铝毒性的发挥和土壤的 pH 密切相关<sup>[9]</sup>,一般认为  $\text{pH} \leq 5.5$  时,就有活性铝释出,当土壤酸化至  $\text{pH} 4.3$  时,才会导致活性铝的大量释放<sup>[10]</sup>。铝在土壤中以多种形态存在,不同研究者出于研究目的不同将土壤中的铝进行了不同的形态划分<sup>[11]</sup>。土壤中铝的存在形态直接影响到土壤

的结构和性质,影响人类和生物生存的生态环境<sup>[1]</sup>。然而,土壤成土母质、土地利用方式和土壤类型等的不同最终会导致土壤不同程度的酸化,具有不同 pH 的矿区土壤和非矿区土壤在酸性特征和铝形态分布上有何差异?且不同(强)酸性土壤的铝形态与其土壤性质之间有何内在联系?这些均有待进一步揭示。本研究选取广东和广西具有代表性的土壤,通过测定土壤 pH、土壤交换性酸、交换性铝、阳离子交换量以及铝形态等指标,对不同(强)酸性土壤的酸化规律和铝形态分布规律进行研究,以期为华南地区土壤酸化研究及土壤改良提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

31 个土壤样品(基本情况见表 1)采自广东省广州、云浮、韶关、湛江、珠海、清远、惠州、深圳、河源以及广西壮族自治区钦州和防城港等地不同母质的土壤。

表1 土壤样品的基本状况  
Table 1 Basic conditions of soil samples

土壤编号 Soil number	地点 Site	母岩 Parent rock	土壤类型 Soil type	土壤质地 Soil texture	采样点现状 Site condition	土地利用现状 Land use
1	广东云浮	石灰岩	矿区弃土	粉质黏壤土	便道旁(相思)	采矿用地
2	广东云浮	石灰岩	矿区弃土	粉壤土	尾矿库淤泥	采矿用地
3	广东云浮	石灰岩	矿区弃土	壤质砂土	尾矿库坝坡	采矿用地
4	广东云浮	石灰岩	矿区弃土	壤土	尾矿库坝坡	采矿用地
5	广东云浮	石灰岩	矿区弃土	砂质黏壤	便道边坡	采矿用地
6	广东云浮	石灰岩	矿区弃土	壤质砂土	尾矿库中间	采矿用地
7	广东大宝山	花岗岩	矿区弃土	壤土	半死(五节芒)	采矿用地
8	广东大宝山	花岗岩	矿区弃土	壤土	死亡(五节芒)	采矿用地
9	广东大宝山	花岗岩	矿区弃土	壤土	正常生长(五节芒)	采矿用地
10	广东大宝山	花岗岩	矿区弃土	粉壤土	死亡状态(五节芒)	采矿用地
11	广东大宝山	花岗岩	矿区弃土	粉壤土	正常生长(五节芒)	采矿用地
12	广东大宝山	花岗岩	矿区弃土	粉壤土	正常生长(五节芒)	采矿用地
13	广东大宝山	花岗岩	矿区弃土	粉壤土	正常生长(五节芒)	采矿用地
14	广东大宝山	花岗岩	赤红壤	砂质壤土	裸露地表	采矿用地
15	广西钦州	第四纪红色黏土	赤红壤	壤质砂土	旱地	林地
16	广西防城港	第四纪红色黏土	赤红壤	黏壤土	旱地	林地
17	广东湛江	玄武岩	水稻土	黏土	作物(甘蔗)	水浇地
18	广东湛江	玄武岩	砖红壤	砂质黏壤土	作物(菜园)	园地
19	广东韶关	砂页岩	红壤	黏壤土	常绿阔叶林	林地
20	广东广州	花岗岩	赤红壤	砂质黏壤土	常绿阔叶林	林地
21	广东广州	花岗岩	赤红壤	砂质黏壤土	常绿阔叶林	林地
22	广东广州	花岗岩	赤红壤	砂质黏壤土	作物(荔枝)	果园
23	广东珠海	花岗岩	赤红壤	砂质壤土	常绿阔叶林	林地
24	广东惠州	花岗岩	水稻土	壤土	作物(玉米)	水浇地
25	广东惠州	花岗岩	赤红壤	壤土	旱地	林地
26	广东河源	花岗岩	赤红壤	黏土	常绿阔叶林	林地
27	广东江门	花岗岩	水稻土	粉质黏壤土	作物(水稻)	水田
28	广东韶关	花岗岩	红壤	黏土	常绿阔叶林	林地
29	广东深圳	花岗岩	赤红壤	砂质壤土	常绿阔叶林	林地
30	广东清远	花岗岩	赤红壤	粉壤土	作物(油茶)	旱地
31	广东揭阳	花岗岩	赤红壤	壤土	作物(油茶)	旱地

质或者土地利用方式的代表性土壤, 取样深度均为0~20 cm。1~14号为矿山土壤, 其中1~6号为广东云浮硫铁矿矿区便道旁的土壤、拦泥坝中的淤泥以及尾矿库矿渣, 7~14号为广东粤北大宝山矿山废石场的弃土。根据种植于废土场的先锋植物五节芒 *Miscanthus floridulus* 的不同生长状况进行取样, 由于人为的影响(添加石灰、有机肥等), 土壤具有不同的pH等酸性特征(表2)。15~31号为不同土地利用类型以及不同母质的非矿山土壤, 土壤类型有赤红壤和水稻土。母质包括沉积岩, 花岗岩、玄武岩、砂页岩和第四纪红色黏土。所有样品经风干、混匀后, 过20、60和100目筛备用。

## 1.2 测定方法

称取1 g土壤分别加入无CO<sub>2</sub>水或1 mol·L<sup>-1</sup>氯化钾2.5 mL, 混匀, pH计(雷磁PHS-3C)测定

pH, 土壤有机质(SOM)用重铬酸钾容量法-外加热法测定, 黏粒(直径<0.002 mm)含量用吸管法测定(美国质地制), 阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换-原子吸收分光光度法测定, 总交换性酸(Ex-Q)、交换性氢(Ex-H)和交换性铝(Ex-Al)的质量摩尔浓度采用1 mol·L<sup>-1</sup>氯化钾交换-中和滴定法测定, 淋洗液消耗的标准NaOH量为Ex-Q总量, 加入足量的氟化钠时消耗的碱量为Ex-H的质量摩尔浓度, 两者之差即为Ex-Al的质量摩尔浓度<sup>[12]</sup>。

铝形态的连续浸提采用改进的连续分级方法, 区分土壤样本之间铝形态分布差异。首先, 准确称取过60目筛的土壤样品1 g, 小心装入100 mL带盖的硬质塑料圆底离心管中, 然后进行分步提取:

1) 交换态铝(Al<sub>Ex</sub>): 在1 g土壤中加入0.1 mol·L<sup>-1</sup>的BaCl<sub>2</sub>溶液10 mL, 室温下振荡30 min, 离心

表 2 土壤样品的理化性质<sup>1)</sup>  
Table 2 Physicochemical properties of soil samples

土壤编号 Soil number	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	w/%			b/(cmol·kg <sup>-1</sup> )				w(SOM)/ (g·kg <sup>-1</sup> )
			Sand	Particle	Clay	Ex-Q	Ex-H	Ex-Al	CEC	
1	4.50	3.74	14.85	53.52	31.63	2.66	0.61	2.06	3.97	12.59
2	3.22	3.04	29.18	52.28	18.54	7.63	2.65	4.98	5.59	54.93
3	3.30	3.15	79.02	6.84	14.14	2.51	1.18	1.33	1.76	36.47
4	2.44	2.42	37.85	42.70	19.44	16.88	5.39	11.49	6.32	12.59
5	4.65	4.12	51.98	26.09	21.94	0.47	0.14	0.37	2.24	42.28
6	3.27	3.14	79.79	7.89	12.32	2.42	1.30	1.12	8.80	55.80
7	2.80	2.82	42.85	43.74	13.41	14.86	4.42	10.44	18.71	19.72
8	3.11	2.99	41.92	42.45	15.63	7.95	1.81	6.14	9.56	11.71
9	4.80	4.26	49.90	36.97	13.13	2.28	1.16	1.12	7.43	12.18
10	2.90	2.92	39.16	57.20	3.64	12.74	2.86	9.89	5.81	24.96
11	2.91	2.84	39.31	54.27	6.42	8.23	2.86	5.38	6.62	43.13
12	3.36	3.14	39.19	56.29	4.52	4.85	2.02	2.84	2.78	17.25
13	4.31	3.66	39.16	55.63	5.21	2.44	1.30	1.13	5.75	34.32
14	2.56	2.44	65.14	32.19	2.67	26.67	10.74	15.93	4.73	54.93
15	2.53	2.62	81.76	11.48	6.76	11.40	2.84	8.56	4.46	25.27
16	3.08	2.89	27.46	41.03	31.51	7.79	1.97	5.82	19.33	19.72
17	4.40	3.87	10.35	34.61	55.04	3.07	0.48	2.59	14.18	36.47
18	4.62	3.51	45.19	28.85	25.96	3.60	0.42	3.18	15.01	22.83
19	4.54	3.66	37.96	27.77	34.27	4.28	0.47	3.81	16.88	34.32
20	4.13	3.28	52.82	23.21	23.97	5.34	0.61	4.74	12.31	43.13
21	4.25	3.37	50.23	22.79	26.98	5.52	0.69	4.75	10.46	46.55
22	4.23	3.57	22.44	48.99	28.57	2.87	0.47	2.40	8.78	12.18
23	4.05	3.46	57.42	23.83	18.75	5.07	1.42	3.65	6.62	24.39
24	5.53	4.23	48.28	35.08	16.64	1.26	1.01	0.25	5.75	23.48
25	3.73	3.45	31.56	49.20	19.24	2.39	0.61	1.79	8.51	13.03
26	4.22	3.84	22.44	19.33	58.23	1.62	0.47	1.15	14.39	24.96
27	5.03	4.18	5.82	59.96	34.22	1.52	1.33	0.19	30.13	20.56
28	4.09	3.09	27.85	23.23	48.92	17.61	2.06	15.55	7.70	44.41
29	7.50	7.13	69.25	20.57	10.18	8.93	1.07	7.86	14.99	3.73
30	4.29	3.63	1.99	73.85	24.16	2.99	0.20	2.79	17.69	26.87
31	4.39	3.77	37.72	38.86	23.42	7.58	0.25	7.33	8.72	22.65

1) Ex-Q: 总交换性酸; Ex-H: 交换性氢; Ex-Al: 交换性铝; CEC: 阳离子交换量; SOM: 土壤有机质

1) Ex-Q: Total exchangeable acid; Ex-H: Exchangeable hydrogen; Ex-Al: Exchangeable aluminum; CEC: Cation exchange capacity; SOM: Soil organic matter

5 min (3 500 r·min<sup>-1</sup>, 下同), 过滤上清液至塑料瓶中作为原液待用, 提取 2 次, 合并提取液, 用去离子水洗涤残余物, 离心, 弃上清液;

2) 弱有机结合态铝 (Al<sub>Orw</sub>): 向上一步残渣加入 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 CuCl<sub>2</sub> 溶液 10 mL, 室温下振荡 2 h, 离心, 过滤上清液至塑料瓶中作为原液待用, 提取 2 次, 合并提取液, 用去离子水洗涤残余物, 离心, 弃上清液;

3) 有机结合态铝 (Al<sub>Or</sub>): 向上一步残渣加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH 10) 溶液 40 mL, 室温下振荡 2 h, 离心, 过滤上清液至塑料瓶中作为原液待用, 提取 2 次, 合并上清液, 用 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 洗涤残余物, 离心, 弃去上清液;

4) 无定形态铝 (Al<sub>Amo</sub>): 向上一步残渣加入 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 的草酸铵 (pH 3.0) 溶液 40 mL, 黑暗条件下振荡 4 h, 离心, 过滤, 用去离子水洗涤残余物, 离心, 去上清液;

5) 氧化铁结合态铝 (Al<sub>DCB</sub>): 向上一步残渣加入 0.3 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>、1 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 和固体 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 80 °C 水浴条件下搅拌 15 min, 离心, 过滤, 用 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaCl 洗涤残余物, 离心, 弃上清液;

6) 非晶态铝硅酸盐和三水铝石 (Al<sub>Aag</sub>): 将上一步残渣转移至镍坩埚中, 加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH, 煮沸 2.5 min, 冷却后过滤<sup>[13-15]</sup>;

7) 矿物态铝 (Al<sub>Min</sub>): 将土壤全铝的量减去前 6 种形态之和作为矿物态铝。土壤全铝采用 HF-

$\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  消解<sup>[14]</sup>。最后用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Varian 710-ES) (工作参数: 波长 237.312 nm, 雾化气压 230 kPa, 仪器的检测限度范围为: 0~10 mol·L<sup>-1</sup>) 测定各形态的铝。

### 1.3 数据统计

采用 Microsoft Excel 2003 进行数据整理, 用 SAS 9.0 软件进行 *t* 检验和相关性分析。通过在 R 中导入 ADE-4 软件包对不同土壤样本的酸化和铝形态分布特征进行主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA)。

## 2 结果与分析

### 2.1 矿区和非矿区土壤基本理化性质的对比分析

矿区和非矿区 31 个土壤样本的基本理化指标测定结果列于表 2, 并对其理化性质进行 *t* 检验, 结果 (表 3) 显示, 非矿区土壤的 pH(H<sub>2</sub>O)、CEC 和黏粒含量均显著高于矿区土壤 (*P*<0.05), 其中黏粒含量的差异达到了极显著水平 (*P*<0.01)。而矿区土壤的 Ex-H 含量显著高于非矿区土壤 (*P*<0.05)。

表 3 供试土壤的基本理化性质指标 *t* 检验<sup>1)</sup>

Table 3 *t*-test of the basic physicochemical properties of soil samples

土壤类型 Soli type	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	w(黏粒Clay)/ %	<i>b</i> /(cmol·kg <sup>-1</sup> )				w(SOM)/ (g·kg <sup>-1</sup> )
				Ex-Q	Ex-H	Ex-Al	CEC	
矿区( <i>n</i> =14) Mining area	3.44	3.32	13.05	8.04	2.75	5.30	6.43	30.92
非矿区( <i>n</i> =17) Non-mining area	4.39	3.81	28.64	5.46	0.97	4.49	12.70	26.15
<i>P</i>	0.008 9	0.128 0	0.000 8	0.261 8	0.031 4	0.608 9	0.003 6	0.366 8

1) Ex-Q: 总交换性酸; Ex-H: 交换性氢; Ex-Al: 交换性铝; CEC: 阳离子交换量; SOM: 土壤有机质

1) Ex-Q: Total exchangeable acid; Ex-H: Exchangeable hydrogen; Ex-Al: Exchangeable aluminum; CEC: Cation exchange capacity; SOM: Soil organic matter

### 2.2 土壤铝形态分布特征

矿区和非矿区土壤铝形态分布如表 4 所示。从数量上看, 矿区土壤 *b*(Al<sub>Ex</sub>) 在 0.00~76.79 mmol·kg<sup>-1</sup>, 平均 13.39 mmol·kg<sup>-1</sup>, 最高为 76.79 mmol·kg<sup>-1</sup>(土样 14), pH 高于 4.50 的 3 个样点 (1、5 和 9 号) Al<sub>Ex</sub> 含量极低, 分别为 1.94、0.15 和 0.00 mmol·kg<sup>-1</sup>。矿区土壤的 *b*(Al<sub>Orw</sub>) 为 0.92~11.52 mmol·kg<sup>-1</sup>, 其中 13 号土样含量最高; *b*(Al<sub>Or</sub>) 为 0.06~54.42 mmol·kg<sup>-1</sup>, 平均为 12.96 mmol·kg<sup>-1</sup>; *b*(Al<sub>Amo</sub>) 介于 12.17~181.09 mmol·kg<sup>-1</sup> 之间; 矿区土壤的 *b*(Al<sub>DCB</sub>) 介于 24.29~90.74 mmol·kg<sup>-1</sup> 之间, 且大多在 90.74 mmol·kg<sup>-1</sup> 以下。对于非矿区土壤 *b*(Al<sub>Ex</sub>) 在 0.39~28.32 mmol·kg<sup>-1</sup>, 平均为 10.43 mmol·kg<sup>-1</sup>;

*b*(Al<sub>Orw</sub>) 为 2.62~23.55 mmol·kg<sup>-1</sup>, 平均为 8.32 mmol·kg<sup>-1</sup>; *b*(Al<sub>Or</sub>) 为 1.59~155.90 mmol·kg<sup>-1</sup>, 平均为 41.46 mmol·kg<sup>-1</sup>; 非矿区土壤 *b*(Al<sub>Amo</sub>) 介于 10.30~98.38 mmol·kg<sup>-1</sup> 之间, 平均为 36.43 mmol·kg<sup>-1</sup>; *b*(Al<sub>DCB</sub>) 在 7.34~152.21 mmol·kg<sup>-1</sup> 范围内。非矿区土壤的 *b*(Al<sub>Aag</sub>) 为 0.60 mol·kg<sup>-1</sup>, 高于矿区土壤 (0.39 mol·kg<sup>-1</sup>)。所有土样的 *b*(Al<sub>Min</sub>) 含量均在 0.64 mol·kg<sup>-1</sup>(15 号) 以上, 最高为 27 号土样 (2.78 mol·kg<sup>-1</sup>)。除 15 号土样 (0.74 mol·kg<sup>-1</sup>) 外, 所有土样的 *b*(Al<sub>Total</sub>) 在 1.09 mol·kg<sup>-1</sup> 以上, 其中最高为 17 号土样 (4.09 mol·kg<sup>-1</sup>)。*t* 检验结果显示, 非矿区土壤的 Al<sub>Orw</sub> 和 Al<sub>Or</sub> 含量显著高于矿区土壤 (*P*<0.05, 表 4)。

表 4 供试土壤中的铝形态<sup>1)</sup>

Table 4 Aluminum forms in soil samples

土壤类型 Soli type	土壤编号 Soil number	<i>b</i> /(mmol·kg <sup>-1</sup> )					<i>b</i> /(mol·kg <sup>-1</sup> )		
		Al <sub>Ex</sub>	Al <sub>Orw</sub>	Al <sub>Or</sub>	Al <sub>Amo</sub>	Al <sub>DCB</sub>	Al <sub>Aag</sub>	Al <sub>Min</sub>	Al <sub>Total</sub>
矿区 Mining area	1	1.94	1.89	54.42	29.34	56.22	0.21	1.21	1.56
	2	8.86	3.24	28.08	39.57	51.73	0.35	1.56	2.04
	3	2.27	0.92	10.99	20.82	24.29	0.15	1.12	1.33
	4	25.95	2.78	6.61	48.45	77.90	0.14	1.09	1.40
	5	0.15	5.77	11.99	12.17	25.07	0.07	0.96	1.09

续表4 Continued table 4

土壤类型 Soil type	土壤编号 Soil number	b/(mmol·kg <sup>-1</sup> )					b/(mol·kg <sup>-1</sup> )		
		Al <sub>Ex</sub>	Al <sub>Orw</sub>	Al <sub>Or</sub>	Al <sub>Amo</sub>	Al <sub>DCB</sub>	Al <sub>Ag</sub>	Al <sub>Min</sub>	Al <sub>Total</sub>
矿区 Mining area	6	2.24	1.06	3.46	16.91	28.04	0.19	0.89	1.13
	7	19.43	3.92	5.65	52.38	46.63	0.46	2.03	2.62
	8	9.45	2.60	12.59	31.77	36.94	0.58	2.58	3.26
	9	0.00	1.67	5.82	58.05	90.74	0.42	2.70	3.27
	10	17.25	3.26	7.31	37.29	64.79	0.82	2.04	2.99
	11	10.37	3.16	7.62	35.77	52.58	0.70	2.04	2.85
	12	5.25	2.69	23.89	32.84	52.18	0.46	2.60	3.18
	13	7.56	11.52	2.97	181.09	38.78	0.50	2.02	2.76
	14	76.79	3.61	0.06	48.62	37.50	0.37	1.32	1.86
	均值 Mean	13.39	3.44	12.96	46.08	48.81	0.39	1.73	2.24
	中位数 Median	8.21	2.97	7.46	36.53	49.18	0.39	1.79	2.33
	最大值 Max.	76.79	11.52	54.42	181.09	90.74	0.82	2.70	3.27
	最小值 Min.	0.00	0.92	0.06	12.17	24.29	0.07	0.89	1.09
	标准差 SD	19.82	2.64	14.23	41.09	19.45	0.22	0.64	0.84
非矿区 Non-mining area	15	28.32	2.74	1.59	28.71	7.34	1.52	0.64	0.74
	16	22.07	5.92	7.20	36.30	22.30	0.50	1.92	2.28
	17	5.14	14.77	115.97	98.38	152.21	0.03	2.19	4.09
	18	5.99	9.58	155.90	41.09	112.43	0.27	0.90	2.26
	19	10.93	8.57	19.53	18.71	108.04	0.60	2.33	3.18
	20	16.72	9.78	22.66	13.05	51.53	0.45	1.77	2.91
	21	15.58	9.24	20.22	13.32	49.56	0.43	1.27	2.15
	22	8.38	3.60	11.64	50.29	82.30	0.29	2.50	3.26
	23	5.85	8.18	48.42	48.46	21.28	0.50	2.02	2.65
	24	0.46	3.68	28.70	10.30	7.37	1.02	2.46	2.96
	25	3.62	2.62	11.72	12.74	32.55	0.77	1.44	1.93
	26	3.28	6.38	84.31	20.43	78.35	0.69	1.81	2.29
	27	1.00	4.32	13.74	40.90	17.29	0.27	2.78	3.36
	28	23.60	8.58	27.93	93.88	76.30	0.44	2.73	3.23
	29	0.39	23.55	4.93	35.48	42.26	1.05	0.98	1.52
	30	17.77	11.85	62.25	21.45	61.17	0.34	1.69	2.21
	31	8.12	8.02	67.13	35.81	93.89	0.99	1.03	2.23
	均值 Mean	10.43	8.32	41.46	36.43	59.77	0.60	1.79	2.54
	中位数 Median	8.12	8.18	22.66	35.48	51.53	0.50	1.81	2.29
	最大值 Max.	28.32	23.55	155.90	98.38	152.21	1.52	2.78	4.09
	最小值 Min.	0.39	2.62	1.59	10.30	7.34	0.03	0.64	0.74
	标准差 SD	8.71	5.15	43.26	25.86	41.34	0.37	0.67	0.80
	P	0.609 4	0.002 3	0.018 9	0.432 0	0.341 6	0.075 5	0.783 2	0.304 1

1) Al<sub>Ex</sub>: 交换态铝; Al<sub>Orw</sub>: 弱有机结合态铝; Al<sub>Or</sub>: 有机结合态铝; Al<sub>Amo</sub>: 无定形态铝; Al<sub>DCB</sub>: 氧化铁结合态铝; Al<sub>Ag</sub>: 非晶态铝  
硅酸盐和三水铝石; Al<sub>Min</sub>: 矿物态铝; Al<sub>Total</sub>: 全量铝

1) Al<sub>Ex</sub>: Exchangeable aluminum; Al<sub>Orw</sub>: Weakly organically bound aluminum; Al<sub>Or</sub>: Organically bound aluminum; Al<sub>Amo</sub>: Amorphous aluminum; Al<sub>DCB</sub>: Iron oxide bound aluminum; Al<sub>Ag</sub>: Amorphous aluminosilicate and gibbsite; Al<sub>Min</sub>: Mineral aluminum; Al<sub>Total</sub>: Total aluminum

### 2.3 土壤铝形态与土壤性质之间的相关性分析

矿区土壤铝形态与土壤性质的相关系数( $r$ )如表5所示。结果表明,矿区土壤的 $Al_{Ex}$ 含量与pH( $H_2O$ )、pH(KCl)分别呈显著的负相关关系( $r=-0.577^*$ 和 $-0.638^*$ ); $Al_{Ex}$ 含量与Ex-Q、Ex-H和Ex-Al含量均呈正相关关系( $r=0.927^{**}$ , $r=0.976^{**}$ 和 $r=0.870^{**}$ )。此外, $Al_{Or}$ 、 $Al_{Aag}$ 含量分别与黏粒含量呈显著负相关关系( $r=-0.666^{**}$ 和 $r=-0.635^*$ ); $Al_{DCB}$ 含量与SOM含量呈显著负相关关系( $r=-0.566^*$ )。由表5还可以看出,与矿区土壤相似,非矿区土壤的 $Al_{Ex}$ 含量与pH( $H_2O$ )和

pH(KCl)分别呈显著负相关关系( $r=-0.671^*$ 和 $r=-0.624^{**}$ ),与Ex-Q、Ex-H和Ex-Al含量分别呈正相关关系( $r=0.662^{**}$ , $r=0.555^{**}$ 和 $r=0.632^{**}$ )。与矿区土壤不同,非矿区土壤的 $Al_{Orw}$ 含量与pH( $H_2O$ )和pH(KCl)分别呈显著正相关关系( $r=0.668^*$ 和 $r=0.717^{**}$ ), $Al_{Amo}$ 和 $Al_{DCB}$ 含量与黏粒含量呈显著正相关关系( $r=0.516^*$ 和 $r=0.603^*$ )。 $Al_{DCB}$ 和 $Al_{Aag}$ 含量与Ex-H含量呈显著负相关关系( $r=-0.579^*$ 和 $r=-0.601^*$ )。此外, $Al_{Min}$ 和 $Al_{Total}$ 含量分别与黏粒含量呈显著的正相关关系( $r=0.523^*$ 和 $r=0.637^{**}$ )。

表5 土壤铝形态与土壤性质之间的相关系数( $r$ )<sup>1)</sup>

Table 5 Correlation coefficients ( $r$ ) between aluminum forms and soil properties

土壤类型 Soil type	铝形态 Al form	pH ( $H_2O$ )	pH (KCl)	黏粒 Clay	Ex-Q	Ex-H	Ex-Al	CEC	SOM
矿区 ( $n=14$ )	交换态铝 $Al_{Ex}$	-0.577*	-0.638*	-0.400	0.927**	0.976**	0.870**	0.076	0.270
	弱有机结合态铝 $Al_{Orw}$	0.272	0.209	-0.255	-0.058	-0.027	-0.074	-0.007	0.123
	有机结合态铝 $Al_{Or}$	0.344	0.270	0.666**	-0.341	-0.371	-0.341	-0.295	-0.264
	无定形态铝 $Al_{Amo}$	0.218	0.142	-0.340	-0.015	0.035	-0.043	0.106	-0.059
	氧化铁结合态铝 $Al_{DCB}$	0.045	0.051	0.039	0.162	0.081	0.201	0.116	-0.566*
	非晶态铝硅酸盐和三水铝 $Al_{Aag}$	-0.273	-0.237	-0.635*	0.229	0.111	0.288	0.286	-0.159
非矿区 ( $n=17$ )	矿物态铝 $Al_{Min}$	0.071	0.116	-0.433	-0.047	-0.108	-0.011	0.287	-0.507
	全量铝 $Al_{Total}$	-0.013	0.024	-0.515	0.044	-0.033	0.086	0.300	-0.445
	交换态铝 $Al_{Ex}$	-0.671**	-0.624**	-0.062	0.662**	0.555*	0.632**	-0.212	0.477
	弱有机结合态铝 $Al_{Orw}$	0.668**	0.717**	0.014	0.179	-0.238	0.246	0.184	-0.028
	有机结合态铝 $Al_{Or}$	0.030	-0.065	0.412	-0.276	-0.474	-0.216	0.070	0.141
	无定形态铝 $Al_{Amo}$	-0.025	-0.034	0.516*	0.421	0.212	0.429	-0.002	0.174
Non-mining area	氧化铁结合态铝 $Al_{DCB}$	0.070	-0.004	0.603*	-0.075	-0.579*	0.030	0.080	0.278
	非晶态铝硅酸盐和三水铝 $Al_{Aag}$	0.172	0.055	0.269	-0.303	-0.601*	-0.220	0.088	0.311
	矿物态铝 $Al_{Min}$	0.051	-0.107	0.523*	0.153	-0.008	-0.170	0.269	0.205
	全量铝 $Al_{Total}$	0.125	-0.071	0.637**	-0.269	-0.335	-0.235	0.275	0.352

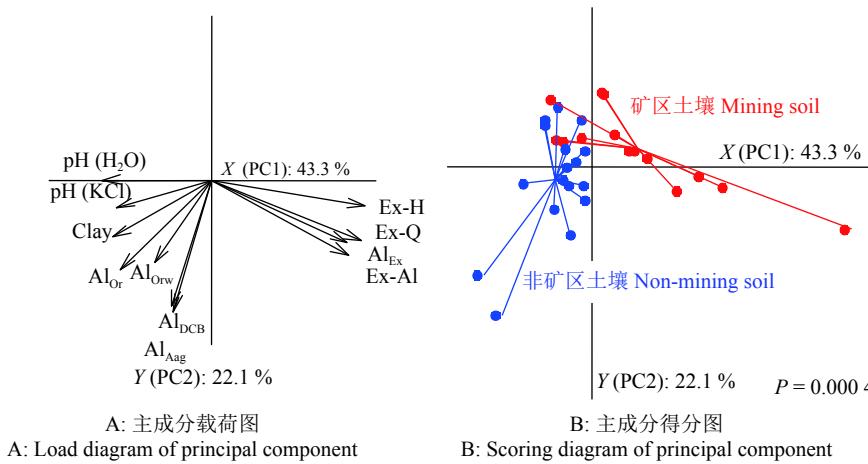
1) Ex-Q: 总交换性酸; Ex-H: 交换性氢; Ex-Al: 交换性铝; CEC: 阳离子交换量; SOM: 土壤有机质; “\*”和“\*\*”表示在0.05和0.01水平上显著相关

1) Ex-Q: Total exchangeable acid; Ex-H: Exchangeable hydrogen; Ex-Al: Exchangeable aluminum; CEC: Cation exchange capacity; SOM: Soil organic matter; “\*” and “\*\*” indicate significant correlation at 0.05 and 0.01 levels, respectively

### 2.4 土壤铝形态与土壤各指标的综合分析

矿区和非矿区土壤铝形态和各酸化指标及黏粒含量的主成分分析结果(图1)显示:第1主成分(PC1)累计方差贡献率为43.3%,第2主成分(PC2)累计方差贡献率为22.1%,第1、2主成分累计方差贡献率达到65.4%,可以反映不同土壤铝形态和各酸化指标的大部分信息,且受第1、2主成分的综合影响,不同处理样点空间分布差异极显著( $P<0.01$ )。PC1和PC2的空间载荷图(图1a)表明:

PC1主要与土壤pH(KCl)、pH( $H_2O$ )以及Ex-Al、Ex-H、Ex-Q和 $Al_{Ex}$ 含量等酸性指标参数密切相关,受PC1酸化性质参数的影响,矿区和非矿区土壤样点空间分布差异极显著( $P<0.01$ ),非矿区土壤样点显著向土壤pH( $H_2O$ )和pH(KCl)升高的方向偏移,而矿区土壤则显著偏向Ex-Al、Ex-H、Ex-Q和 $Al_{Ex}$ 含量升高的方向(图1b)。表明与非矿区土壤相比,矿区土壤酸性强,具有较强的酸性特征。PC2主要与土壤黏粒、 $Al_{Orw}$ 、 $Al_{Or}$ 、 $Al_{DCB}$ 和 $Al_{Aag}$ 含



Ex-H: 交换性氢; Ex-Al: 交换性铝; Ex-Q: 交换性酸; Clay: 黏粒  
Ex-H: Exchangeable hydrogen; Ex-Al: Exchangeable aluminum; Ex-Q: Total exchangeable acid; Clay: Clay content

图 1 各土壤铝形态、酸化指标和黏粒含量的主成分分析

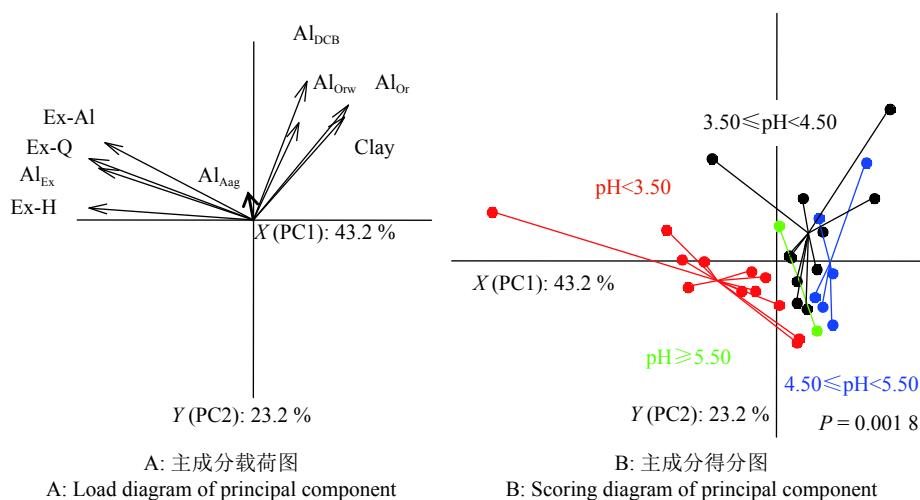
Fig. 1 PCA of aluminum forms, acidification indexes and clay contents in soils

量等参数密切相关(图 1a),受 PC2 参数的影响,非矿区土壤显著向土壤黏粒、 $Al_{Orw}$ 、 $Al_{Or}$ 、 $Al_{DCB}$  和  $Al_{Aag}$  含量升高的方向偏移(图 1b),表明与矿区土壤相比,非矿区具有更高的土壤黏粒、 $Al_{Orw}$ 、 $Al_{Or}$ 、 $Al_{DCB}$  和  $Al_{Aag}$  含量。

## 2.5 土壤 pH 与土壤铝形态、酸化指标和黏粒的主成分分析

对不同土壤的 pH 进行范围划分( $pH < 3.50$ 、 $3.50 \leq pH < 4.50$ 、 $4.50 \leq pH < 5.50$  和  $pH \geq 5.50$ ),再综合土壤铝形态、酸化指标、黏粒指标的变化进行主成分分析,结果(图 2a)显示:PC1 累计方差贡献率为 43.2%,PC2 累计方差贡献率为 23.2%,第 1、2 主成分累计方差贡献率达到 66.4%,可以反映不同土壤参数的大部分信息,受第 1、2 主成分的综合影

响,不同 pH 范围划分样点空间分布差异显著( $P < 0.01$ )。图 2a 表明:PC1 主要与 Ex-Al、Ex-H、Ex-Q 和  $Al_{Ex}$  酸化性质参数密切相关,受 PC1 理化性质参数的影响,不同 pH 范围划分样点空间分布差异显著,  $pH \leq 3.50$  组样点显著地向 Ex-Al、Ex-H、Ex-Q 和  $Al_{Ex}$  含量增大的方向偏移,表明  $pH \leq 3.50$  组土壤具有较强的酸性特征。PC2 主要与土壤  $Al_{Orw}$ 、 $Al_{DCB}$ 、 $Al_{Or}$  和黏粒含量密切相关,受 PC2 理化性质参数的影响,  $3.50 \leq pH < 4.50$ 、 $4.50 \leq pH < 5.50$  和  $pH \geq 5.50$  组样点显著地向  $Al_{Orw}$ 、 $Al_{DCB}$ 、 $Al_{Or}$  和黏粒含量增多的方向偏移(图 2b),表明  $3.50 \leq pH < 4.50$  的供试土壤含有较多的  $Al_{Or}$ 、 $Al_{DCB}$  和黏粒含量。



Ex-H: 交换性氢; Ex-Al: 交换性铝; Ex-Q: 交换性酸总量; Clay: 黏粒  
Ex-H: Exchangeable hydrogen; Ex-Al: Exchangeable aluminum; Ex-Q: Total exchangeable acid; Clay: Clay content

图 2 土壤铝形态、酸化指标和黏粒含量及 pH 范围的主成分分析

Fig. 2 PCA of aluminum forms, acidification indexes, clay contents and pH ranges in soil

### 3 讨论与结论

土壤酸化是伴随着土壤形成和发育的自然过程<sup>[16]</sup>,由酸化而引起的铝毒问题日益受到广泛关注。铝是地壳中最丰富的元素之一,也是组成土壤无机矿物的主要元素,其丰度为 $82.3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。我国土壤表层(A层)铝背景值的算术平均值为 $66.2\pm16.26\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,本研究土壤全铝质量分数为 $29.37\sim110.55\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ( $1.09\sim4.09\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),由于土壤全铝含量与土壤的矿物类型有关<sup>[17]</sup>,这说明本研究中的供试土壤类型差异较大。土壤pH主要取决于交换性酸的量,而交换性酸的大部分为交换性铝,因此交换性铝与土壤pH密切相关。土壤酸度主要决定着土壤交换性铝的含量,而土壤交换性铝在很大程度上制约着土壤的pH<sup>[18]</sup>。本研究结果显示,矿区和非矿区土壤的pH(H<sub>2</sub>O)与Al<sub>Ex</sub>含量均呈显著负相关( $r=-0.577^{**}$ 和 $-0.671^{**}$ )关系,这与前人的研究结果一致<sup>[18]</sup>。土壤铝毒性的发挥和土壤的pH密切相关,一般认为pH $\leqslant 5.5$ 时,就有活性铝释出,当土壤酸化至pH 4.3时,才会导致活性铝的大量释放<sup>[10]</sup>。本研究分别有29和20个土样pH分别在5.5和4.3以下,说明大部分土壤样品已存在铝毒问题。一般情况下,土壤中的Ex-H含量远小于Ex-Al含量。当土壤pH $<4.8$ 时,一般认为土壤Ex-Al占Ex-Q的97%以上<sup>[18]</sup>,即Ex-H占很小一部分,但实际上,Ex-H含量的占比更高一些,甚至达到40%<sup>[19]</sup>。本研究中的6、9、13、24和27号土样的Ex-H含量略高于Ex-Al含量,这与前人研究结果不一致。郭彦彪等<sup>[20]</sup>也发现个别大宝山矿区废石场土壤的Ex-H含量(0.55和0.64 mmol·kg<sup>-1</sup>)高于对应的Ex-Al含量(0.20和0.18 mmol·kg<sup>-1</sup>)。以上这种“反常”现象已有较多报道<sup>[21]</sup>,这与有机物或者化学肥料的添加<sup>[22]</sup>和土壤的pH较高有关<sup>[23]</sup>。而本文的6、9、13(矿区土壤)和24、27(水稻土)号土样均为受人为干扰(施肥、有机物料和石灰等)较为强烈的土壤。

铝的迁移转化、生物有效性和生物毒性除与其含量有关外,还与其形态有密切的关系<sup>[24]</sup>。一般认为土壤交换态和有机络合态铝是土壤中最为活跃的部分,与土壤铝毒的发挥关系密切<sup>[17-18]</sup>。本研究供试土壤的Al<sub>Ex</sub>含量在 $0.00\sim76.79\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,仅占全铝量的0.00%~4.12%。虽然土壤Al<sub>Ex</sub>占全铝量的含量比例较小,但其对土壤生物的毒性较强,因此其数量和活性应引起广泛的关注<sup>[18]</sup>。 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  CuCl<sub>2</sub>提取的铝为弱有机结合态铝,常作为潜在活性铝<sup>[15]</sup>。本研究中矿区土壤Al<sub>Orw</sub>的平均含量( $3.44\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )低于非矿区土壤( $8.32\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , $P<0.01$ ),说明单独就本形态来说,矿区土壤的铝毒

性较低,这可能与非矿区土壤受到了强烈的人为干扰(施肥、有机物料和石灰等)有关。 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(pH 8.5)提取的有机结合态铝,是一种非晶态铝<sup>[25]</sup>。一方面,Al<sub>Or</sub>的形成既阻碍了铝的老化结晶和污染物的循环、周转,又使铝离子和羟基单体铝等对生物有毒性的形态转化为无毒或少毒的形态,从而降低其生物毒性<sup>[24]</sup>。另一方面,Al<sub>Or</sub>的增加能提高铝在土壤中的移动性,在某种程度上可降低铝的毒性<sup>[13]</sup>。本研究结果发现非矿区土壤的Al<sub>Or</sub>的平均含量( $41.46\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )显著高于矿区土壤( $12.96\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , $P<0.05$ ),表明对于此形态来说,非矿区土壤的铝毒性较低。草酸铵缓冲液提取的无定形态铝被认为是活性氧化铝,本研究中矿区土壤具有较多的Al<sub>Amo</sub>。在非矿区土壤中,无定形铝与黏粒含量显著正相关( $r=0.516^{*}$ )。Al<sub>DCB</sub>主要是指与氧化铁结合的游离铝<sup>[13]</sup>。本研究发现矿区土壤的Al<sub>DCB</sub>与有机质含量显著负相关( $r=-0.566^{*}$ ),可能是因为游离氧化铁主要集中于黏粒部分。此外,本研究发现非矿区土壤的Al<sub>DCB</sub>与土壤的Ex-H含量呈显著负相关关系( $r=-0.579^{*}$ ),但邵宗臣等<sup>[13]</sup>发现Al<sub>DCB</sub>含量与可滴定酸度呈显著正相关,具体机理尚不明确。而文中不同类型土壤Al<sub>DCB</sub>的量差异较大则与邵宗臣等<sup>[13]</sup>研究结果一致。本研究中矿区土壤的Al<sub>Agg</sub>含量与土壤黏粒含量、Ex-H含量均呈显著负相关关系( $r=-0.635^{*}$ , $r=-0.605^{*}$ ),而邵宗臣等<sup>[13]</sup>研究结果表明Al<sub>Agg</sub>含量与土壤黏粒和可滴定酸度均呈显著正相关,其机理有待进一步揭示。土壤黏粒中含有较多的氧化铝和氧化铁,与铝产生复合作用,从而减少铝的溶出,使土壤中铝不断积累<sup>[26]</sup>。本研究中非矿区土壤的矿物态铝与土壤黏粒含量呈显著正相关( $r=0.523^{*}$ )。邵宗臣等<sup>[13]</sup>发现红壤中的铝主要以矿物态形式存在,平均约占全铝的62.04%,且花岗岩母质的红壤占58.93%~80.12%,平均占72.11%。本研究中矿区土壤的Al<sub>Min</sub>含量分别占全铝的71.07%~88.50%,比例范围变化不大;而非矿区土壤Al<sub>Min</sub>的含量比例在39.56%~86.68%,比例范围变化较大,其中17和18号为玄武岩发育而成的砖红壤,Al<sub>Min</sub>含量比例分别为53.35%和39.56%,平均为46.45%,这与邵宗臣等<sup>[13]</sup>研究结果一致(Al<sub>Min</sub>范围为33.98%~55.72%,平均47.39%)。黏粒是次生铝硅酸盐矿物,全铝含量高。本研究发现非矿区土壤的全铝含量和黏粒含量呈极显著的正相关关系( $r=0.637^{**}$ ),这与王娅娅等<sup>[27]</sup>研究结果一致。

铝在土壤中的含量与土壤母质、成土过程以及人类活动等有关<sup>[28]</sup>。金属矿山由于矿产开采,金属硫化物暴露于空气后氧化而产生大量的酸性废水,

导致矿区各类废弃物严重酸化<sup>[29]</sup>, 其 pH 更是低至 3.0 以下, 同时伴随着 Al 的大量溶出<sup>[7]</sup>。本研究发现与非矿区土壤相比, 矿区土壤酸性强, 具有明显的酸性特征。一般情况下, 由于矿山开采过程使原有土壤表层剥离, 矿山土壤养分含量非常贫瘠, 几乎不存在氮和有机质<sup>[30]</sup>。但本研究中的矿区土壤的平均有机质含量却高于非矿区土壤, 这与矿区植被修复过程中有机物料的人为添加有关。土壤 pH 与有机质是影响茶园土壤中活性铝含量的主要因素<sup>[31]</sup>。本研究中, 矿区土壤 pH 普遍偏低, 而非矿区土壤则具有更高的土壤黏粒含量、弱有机结合态铝、有机结合态铝和 CEC, 所以 2 种土壤表现出了不同的特征。此外, 通过对不同土壤的 pH 值进行范围划分后发现,  $pH < 3.50$ 、 $3.50 \leq pH < 4.50$ 、 $4.50 \leq pH < 5.50$  和  $pH \geq 5.50$  组样点具有不同的分布特征, 其中  $3.50 \leq pH < 4.50$  组有较高的弱有机结合态铝、有机结合态铝和黏粒含量等, 产生这种结果的原因可能是铝离子在不同 pH 下以  $Al^{3+}$ 、 $AlOH^{2+}$  和  $Al(OH)_2^+$  等水合态的形式存在, 这些水合态离子的溶解性与移动性不同, 其含量又与土壤 pH 和有机质有关<sup>[32]</sup>。

本研究得出以下结论: 1) 矿区和非矿区土壤的酸性特征具有显著差异, 与矿区土壤相比, 非矿区土壤具有更高的有机结合态铝、 $pH(H_2O)$ 、CEC 和黏粒含量; 2) 矿区和非矿区土壤各指标间相关性有所不同; 3) 不同 pH 梯度的土壤的酸化特征也有显著性差异。因此, 矿区土壤酸性改良和修复应重视土壤 pH 和有机质含量的提升。

#### 参考文献:

- [1] KOCHIAN L V, PINEROS M A, LIU J P, et al. Plant adaptation to acid soils: The molecular basis for crop aluminum resistance[J]. *Annu Rev Plant Biol*, 2015, 66(66): 571-598.
- [2] 许小丽, 张金彪. 森林土壤-植物系统铝毒害及防治研究进展[J]. 生态学杂志, 2017, 36(4): 1106-1116.
- [3] 徐仁扣. 酸化红壤的修复原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 1-4.
- [4] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(2): 238-244.
- [5] ZHAO Y, DUAN L, XING J, et al. Soil acidification in China: Is controlling  $SO_2$  emissions enough?[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(21): 8021-8026.
- [6] GUO J H, LIU X J, ZHANG J L, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [7] LU W Z, MA Y Q, LIN C X. Status of aluminum in environmental compartments contaminated by acidic mine water[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 189(3): 700-709.
- [8] BRADY N. The natural and properties of soils[M]. 9th ed. New York: Macmillan, 1984.
- [9] TAM N, WONG Y S, WONG M H. Effects of acidity on acute toxicity of aluminum-waste and aluminum-contaminated soil[J]. *Hydrobiologia*, 1989, 188/189(1): 385-395.
- [10] 傅柳松, 吴杰民, 杨影, 等. 模拟酸雨对土壤活性铝释出影响研究[J]. 环境科学, 1993, 14(1): 20-24.
- [11] 王维君. 我国南方一些酸性土壤铝存在形态的初步研究[J]. 热带亚热带土壤科学, 1995, 4(1): 1-8.
- [12] 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: 107-178.
- [13] 邵宗臣, 何群, 王维君. 红壤中铝的形态[J]. 土壤学报, 1998, 35(1): 38-48.
- [14] KUBOVÁ J, MATÚŠ P, BUJDOŠ, et al. Influence of acid mining activity on release of aluminum to the environment[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 547(1): 119-125.
- [15] LARSEN T, SEIP H M, SEMBB A, et al. Acid deposition and its effects in China: An overview[J]. *Environ Sci Policy*, 1999, 2(1): 9-24.
- [16] HODSON M E, DONNER E. Managing adverse soil chemical environments[M]//GREGORY P J, NORTCLIFF S. *Soil Conditions and Plant Growth*. Chichester: Blackwell, 2013: 195-237.
- [17] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 194.
- [18] 沈仁芳. 铝在土壤-植物中的行为及植物的适应机制 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 75-79.
- [19] 孔晓玲, 季国亮. 我国南方土壤的酸度与交换性氢铝的关系[J]. 土壤通报, 1992, 23(5): 203-204.
- [20] 郭彦彪, 冯宏, 周波, 等. 广东大宝山矿区废石场土壤酸化特征分析[J]. 水土保持学报, 2013, 27(6): 46-50.
- [21] 王小兵, 骆永明, 李振高, 等. 长期定位施肥对亚热带丘陵地区红壤旱地质量的影响[J]. 土壤学报, 2011, 48(1): 98-102.
- [22] 索龙, 潘凤娥, 胡俊鹏, 等. 稻秆及生物质炭对砖红壤酸度及交换性能的影响[J]. 土壤, 2015, 47(6): 1157-1162.
- [23] 王维君, 陈家坊, 何群. 酸性土壤交换性铝形态的研究 [J]. 科学通报, 1991, 36(6): 460-463.
- [24] PARKER D R, KINRAIDE T B, ZELAZNY L W. On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1989, 53(3): 789-796.
- [25] KINRAIDE T B. Identity of the rhizotoxic aluminum species[J]. *Plant Soil*, 1991, 134(1): 167-178.
- [26] 许海波, 赵道远, 秦超, 等. 水稻土团聚体  $Cu^{2+}$  吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 248-253.
- [27] 王娅娅, 杨艳芳, 李云飞, 等. 不同退耕年限下菜子湖湿地土壤活性铝形态特征 [J]. 长江流域资源与环境, 2016, 25(2): 307-315.
- [28] 黄泞初, 曲长菱. 土壤中铝的溶出及形态研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 57-59.
- [29] 刘敬勇, 赵永久. 硫铁矿资源开采利用过程中的环境污染问题及控制对策[J]. 中国矿业, 2007, 16(7): 55-57.
- [30] 束文圣, 蓝崇钰. 凡口铅锌尾矿影响植物定居的主要因素分析[J]. 应用生态学报, 1997, 8(3): 314-318.
- [31] 秦樊鑫, 魏朝富, 黄先飞, 等. 黔西北茶园土壤活性铝的形态分布及影响因素[J]. 环境科学研究, 2015, 28(6): 943-950.
- [32] 律兆松, 徐琪. 中国白浆土研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(1): 32-40.