

DOI: 10.11766/trxb202207280415

许哲, 杨金玲, 赵越, 张甘霖. 赣南稀土尾矿土体硝态氮累积特征研究[J]. 土壤学报, 2024, 61 (3): 727–736.

XU Zhe, YANG Jinling, ZHAO Yue, ZHANG Ganlin. Study on the Characteristics of Soil Nitrate Nitrogen Accumulation of Rare Earth Tailing in Southern Jiangxi[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61 (3): 727–736.

赣南稀土尾矿土体硝态氮累积特征研究*

许 哲^{1, 2}, 杨金玲^{1, 2†}, 赵 越^{1, 2}, 张甘霖^{1, 2, 3}

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘 要: 稀土开采会造成大量浸矿剂(硫酸铵)残留在土壤中, 高浓度铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)可能在生物化学作用下转化为硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)。为探明 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在稀土尾矿土体内的含量及影响因素, 明确硝酸盐污染程度, 本研究选择赣南地区一个离子型稀土原地浸矿尾矿山, 由表土分层采样至基岩面, 并分析土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及相关的理化性质。研究表明, 尾矿山土体 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量变异范围非常大($2.80\sim 193.99\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 其平均值为 $46.30\pm 55.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 表层土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量范围为 $2.89\sim 6.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与自然土壤相近; 表层以下土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量明显高于自然土壤。尾矿山土体深部含矿层土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量明显高于表层, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量随深度的分布规律与自然土壤相反, 这是矿体部分残留大量浸矿剂造成的。土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量主导了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的产生量, 但 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在土体不同深度、山体不同部位的累积量还受降雨淋溶及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 迁移过程的控制。开采结束 4 年后, 尾矿山内累积的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 仍不断向环境中释放。长期来看, 尾矿山土壤中富集的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 将不断转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 并随水迁移, 持续威胁生态环境及人类健康。本研究可为稀土原地浸矿场地土壤及下游水体污染的评价和治理提供理论基础与科学支撑。

关键词: 氮转化; 硝态氮分布; 硝态氮迁移; 离子型稀土; 矿区土壤

中图分类号: X53 ; S151 **文献标志码:** A

Study on the Characteristics of Soil Nitrate Nitrogen Accumulation of Rare Earth Tailing in Southern Jiangxi

XU Zhe^{1, 2}, YANG Jinling^{1, 2†}, ZHAO Yue^{1, 2}, ZHANG Ganlin^{1, 2, 3}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: 【Objective】Rare earth mining excessively increased the content of leaching agents(e.g. ammonium sulfate)in the soil. The high concentration of ammonium nitrogen($\text{NH}_4^+\text{-N}$)may be converted into nitrate nitrogen($\text{NO}_3^-\text{-N}$)under active biochemical action, resulting in potential environmental risks, especially nitrate pollution of water bodies around tailings. Therefore, it is

* 国家重点研发计划项目(2018YFC1801801)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFC1801801)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: jlyang@issas.ac.cn

作者简介: 许 哲, 女, 安徽巢湖人, 博士研究生, 主要从事土壤地理和土壤地球化学研究。E-mail: xuzhe@issas.ac.cn

收稿日期: 2022-07-28; 收到修改稿日期: 2022-11-01; 网络首发日期(www.cnki.net): 2023-01-20

necessary to evaluate the content of soil NO_3^- -N, explore the influencing factors and understand the nitrate pollution degree of the rare earth tailings. 【Method】We chose an ionic rare earth tailing after in-situ mining in southern Jiangxi province, which used ammonium sulfate as a leaching agent. Up to sampling, this mine had been closed for 4 years. We set three sampling points regularly from the top to bottom of this mine and collected soil profile samples in different layers from the topsoil to the bedrock. Soil samples were divided into two parts. One part was stored at a low temperature to analyze soil nitrate nitrogen and ammonium nitrogen. The other one was used for analyzing relevant physical and chemical properties after air drying. 【Result】The results showed that the variation range of soil NO_3^- -N content in the tailing area was large (2.80 to 193.99 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), with a mean of $46.30\pm 55.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The content of topsoil NO_3^- -N was 2.89—6.75 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, which was similar to that of natural soil. Also, the content of NO_3^- -N in the soil below surface layer was significantly higher than that in the natural soil. The soil NO_3^- -N of the ore-bearing layer in the deep profile was higher than that of the top layer. Moreover, the distribution of NO_3^- -N with depth was different from that of the natural soil and was mainly caused by a large number of leaching agents remaining in the ore body. NH_4^+ -N content dominated the generation of NO_3^- -N and determined the upper limit of soil NO_3^- -N accumulation. The accumulation degree of NO_3^- -N in different soil layers and different parts of mountains was controlled by rainfall leaching and the NO_3^- -N migration process. However, the soil's physical and chemical properties, including water content, cation exchange capacity and particle composition, had no significant correlation with NO_3^- -N content, and were not the determining factors of NO_3^- -N content. 【Conclusion】The soil NO_3^- -N in the tailing mainly originated from nitrification. Four years after mining, a large amount of NH_4^+ -N remained in the tailing, and the NO_3^- -N generated by nitrification was continuously released into the environment. In the long term, the soil NH_4^+ -N enriched in tailing will be transformed into NO_3^- -N and the NO_3^- -N will migrate with water, threatening the ecological environment and human health. This study can provide a theoretical basis and scientific reference for the assessment and treatment of soil and downstream water pollution in rare earth in-situ leaching sites.

Key words: Nitrogen transformation; Nitrate nitrogen distribution; Nitrate nitrogen migration; Ionic rare earth; Mine soil

赣南地区现存 900 多座废弃的离子型稀土矿^[1], 近年来采用原地浸矿工艺开采的稀土矿约占总面积 30%^[2]。原地浸矿尾矿易发生水土流失、土壤酸化, 尾矿周围水体氨氮严重超标, 硝酸盐污染严重^[3-4]。已有研究发现赣江流域干流硝态氮 (NO_3^- -N) 含量范围为 0.52~4.58 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5], 而稀土尾矿区内支流 NO_3^- -N 含量高达 84 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6]。

地表水 NO_3^- -N 一般来源于大气沉降、肥料、生活污水、工矿废水及土壤氮淋溶等^[7-8]。大气沉降是森林、草地、河流等自然生态系统氮素的长期来源^[9], 但大气输入氮量相比肥料及矿山土壤输入量占比小^[10]。尾矿山为自然林地, 开采结束至今无采矿和农业生产活动, 亦没有居民居住, 因此无氮肥输入, 也无生活污水及工矿废水的直接排放。原地浸矿开采稀土时需要向矿山含矿层土壤中直接注入大量浸矿剂 (硫酸铵)^[11]。前期尾矿山的调查结果显示稀土开采结束 4 年后矿山土壤残留铵态氮 (NH_4^+ -N) 含量均值仍高达 263.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是自然土壤的数倍乃至百倍, NH_4^+ -N 在土体中大量富集^[12]。

NH_4^+ -N 在微生物的作用下会转化为 NO_3^- -N, 大量研究表明土壤 NO_3^- -N 的产生与土壤中 NH_4^+ -N 含量及硝化过程密切相关^[13-14]。稀土尾矿山残留的大量 NH_4^+ -N 在适宜条件下可能会转化为 NO_3^- -N。由于 NO_3^- 带负电荷, 难以被土壤颗粒吸附, 很容易通过地表径流和淋溶过程从土壤迁移至水体, 因此导致地下水污染及地表水体的富营养化^[15], 产生水华危害水生生物^[16]。若过量硝酸根离子 (NO_3^-) 进入饮用水水源, 可能会诱发新生儿出生缺陷^[17], 还会造成婴儿高铁血红蛋白症^[18]。因此, 原地浸矿开采稀土后, 尾矿山土壤中 NO_3^- -N 残留应当引起重视。

尾矿区水体中具有的高含量 NO_3^- -N 主要来源于已开采的稀土矿山, 但尾矿山土体中 NO_3^- -N 的累积情况及影响因素尚不清楚。因此, 本研究选择赣南离子型稀土原地浸矿场地, 探究尾矿山土壤 NO_3^- -N 含量及其在土体中的分布特征, 明确稀土尾矿山土壤 NO_3^- -N 的主要来源、淋失与影响因素。研究结果可用于评估稀土尾矿山土壤硝酸盐潜在释放风险及其对周围环境的长期影响, 这对

治理原地浸矿尾矿山氮素引起的环境问题具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究选择赣南一座采用原地浸矿工艺开采后的离子型稀土矿山作为研究区,其所处区域属于亚热带湿润季风气候,年均温为 19.5°C ,年均降水量为 $1479.1\text{ mm}^{[19]}$,降雨主要集中在4至6月^[20]。矿山位于赣江上游,赣江流域多年平均年径流总量为 $283.3\times 10^8\text{ m}^3$ ^[21]。从地质构造来看,研究区地处环太平洋边缘,位于后加里东隆起区南部,在多期地质活动后呈棋盘格式构造形迹^[22]。在地质历史时期中,活跃的构造岩浆活动创造了良好的离子型稀土矿形成条件^[23]。

采样矿山位于江西省赣州市龙南市城东南方向约 10 km (图1),富含中重稀土^[24]。龙南县一半以上矿山采用硫酸铵作为浸矿剂进行原地浸矿开采^[2],较为典型。该矿山属于三南矿集区^[22],主要岩体为黑云母钾长花岗岩^[25],自然植被下的地带性土壤类型为湿润富铁土。矿山高程为 352 m ,坡度达 37° ,整体植被覆盖度高,以马尾松、杉木等为优势物种。矿山在山顶修筑有浸矿液池存放硫酸铵溶液,山坡上按 $0.5\sim 2\text{ m}$ 网格修建注液井(直达含矿层 1 m 左右),山底开挖集液沟。开采过程中硫酸铵溶液通过注液井直接注入矿体内部,沿土壤孔隙进行扩散,与黏土矿物表面吸附的稀土离子充分交换,形成的稀土母液沿基岩面进入集液沟^[26]。该矿山自2015年开采完成后,无人扰动,但保留部分原有采矿设施。采样矿山的地质、地貌和植被类型均与该区域的矿山一致,具有一定的代表性。

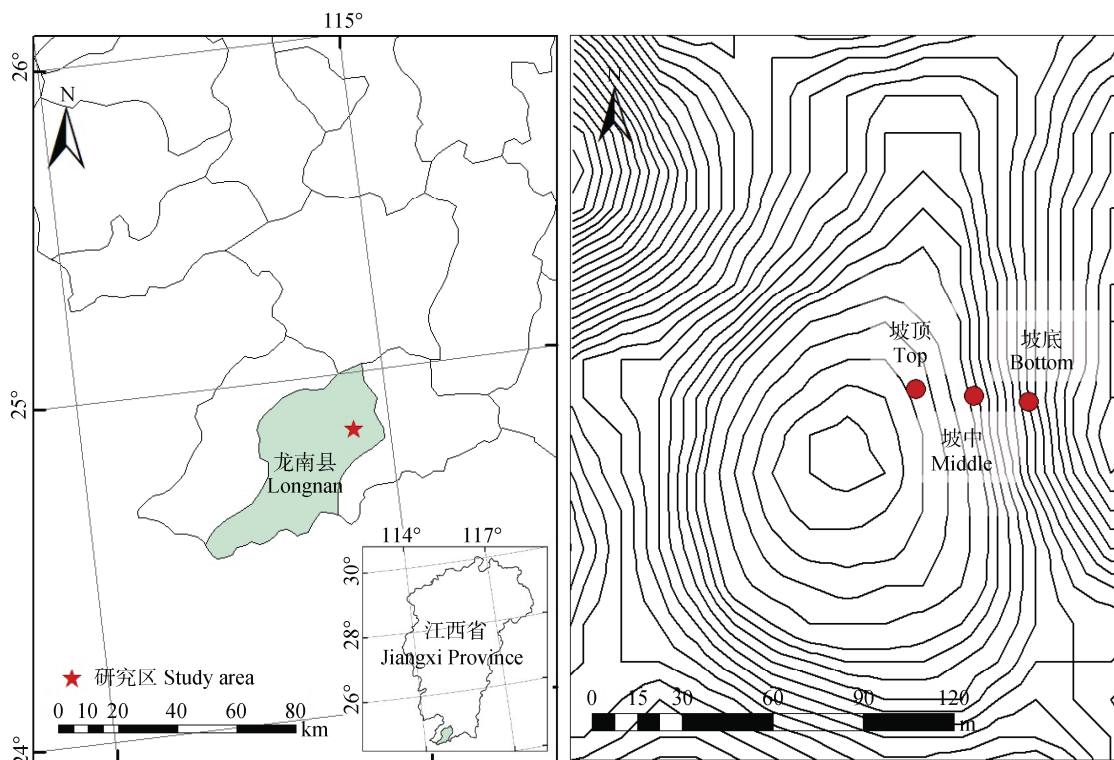


图1 研究区位置和采样点位置

Fig. 1 Study area and sampling sites

1.2 样品采集与测定

本研究于2019年11月进行野外采样。在已开采矿山的坡顶、坡中及坡底分别选择一个点位(图1),使用洛阳铲由表土采至基岩面。 1 m 深以上的土壤

按发生层取样, 1 m 深以下间隔 50 cm 采集一份土壤样品,当 50 cm 范围内土壤颜色、结构、紧实度等存在明显差异时,需要分段取样。坡顶、坡中及坡底处的土体深度分别为 9.7 m 、 8.0 m 及 5.5 m 。坡

顶、坡中及坡底表层(腐殖质层)厚度为 10 cm、8 cm 及 10 cm^[12],腐殖层以下至半风化体间的土壤层分别为 10~300 cm、8~400 cm、10~250 cm,半风化层为 300~970 cm、400~800 cm 及 250~550cm,稀土开采过程中直接向该土层注入浸矿剂。取样过程中,现场直接将小部分土壤样品低温保存,用以测定土壤 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 含量及土壤含水量。剩余土样常温保存,自然风干后剔除植物根系及大石块,研磨、过筛(10 目、60 目及 100 目)后测定土壤其他理化性质。坡顶采集 25 个土壤样品;坡中采集 18 个土壤样品;坡底采集 13 个土壤样品。

土壤 NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 含量采用氯化钾溶液提取,流动分析仪(San++System)测定,并根据土壤含水量计算干土的 NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 含量^[27]。土壤含水量采用烘干法测定;全氮采用凯氏定氮法测定;有机质(SOM)采用重铬酸钾硫酸硝化法测定;阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵-EDTA(pH7.0)交换法测定;颗粒组成采用激光粒度分析仪测定^[28-29]。

2 结果与讨论

2.1 土壤硝态氮累积特征

2.1.1 尾矿山土壤硝态氮总体累积特征 尾矿山整体土壤 NO_3^- -N 含量范围为 2.80~193.99 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $46.30\pm55.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均值 \pm 标准差)(图 2)。有研究表明典型红壤区林地土壤 NO_3^- -N 含量为 0.83~4.91 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,整体较低;茶园土壤为

0.69~46.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异性大;农田土壤为 1.16~88.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远高于该区域的自然林地^[30]。尾矿山虽然仍被成片林木覆盖,但土体中的平均 NO_3^- -N 含量明显高于非采矿区人为扰动较少的林地,也高于茶园与农田土壤。可见,原地浸矿开采稀土使土壤 NO_3^- -N 含量明显增加,且稀土开采 4 年后,尾矿山土壤 NO_3^- -N 含量高于大量施肥的农业利用土壤。

2.1.2 不同土层硝态氮的累积特征 从土体内部垂直方向来看,稀土尾矿山不同土层间土壤 NO_3^- -N 含量变化非常大。坡顶土壤 NO_3^- -N 整体呈现阶梯式上升后骤降,波动式稳定后在靠近基岩处显著下降。表层土壤略高于 10~50 cm 层土壤(图 3 a)。自 100 cm 向下,土壤 NO_3^- -N 含量升高,在 150 cm 左右达到第一个峰值 76.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。150~200 cm 的土层内,土壤 NO_3^- -N 含量基本保持稳定,随后土壤 NO_3^- -N 骤增,于 350 cm 附近出现该剖面土壤 NO_3^- -N 含量的最高值为 193.99 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。310~425 cm 深度范围内土壤 NO_3^- -N 保持高值后急速下降。425~900 cm 深处,土壤 NO_3^- -N 含量在 92.91~132.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内变化,接近基岩面时 NO_3^- -N 含量骤降。坡中 0~150 cm 深度范围内土壤 NO_3^- -N 含量变异较小(图 3b)。150~350 cm 土层内,土壤 NO_3^- -N 含量先上升至 11.91 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,后快速下降至最低值。350 cm 深度以下, NO_3^- -N 含量开始逐渐上升,至 725 cm 处达到该剖面 NO_3^- -N 含量最高值,后在剖面底部 NO_3^- -N 含量有小幅下降。坡底 0~200 cm 土层内,土壤 NO_3^- -N 含量较为稳定,保持在 2.80~2.89 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内(图 3c)。200 cm 向下土壤 NO_3^- -N 含量持续升高,320 cm 深处 NO_3^- -N 含量达到第一个高值。随着深度增加, NO_3^- -N 含量小幅下降后逐渐增加,在接近基岩面处达到最大值 19.63 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

整体来看,浸矿区坡顶到坡底的表层土壤 NO_3^- -N 含量为 2.89~6.75 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与红壤区一般林地表土 NO_3^- -N 含量接近,并低于农业利用下的表层土壤,而尾矿山深层土壤 NO_3^- -N 含量则明显高于自然土壤与农业土壤的表层和深层^[30]。这是由于矿山开采前为自然林地,原地浸矿开采通过打井,直接将浸矿剂注入到地表以下 2~4 m 深,不破坏植被,对地表扰动较少,表层土壤在采矿过程中没有受到浸矿剂的污染,但深层积累过多浸矿剂^[12]。已

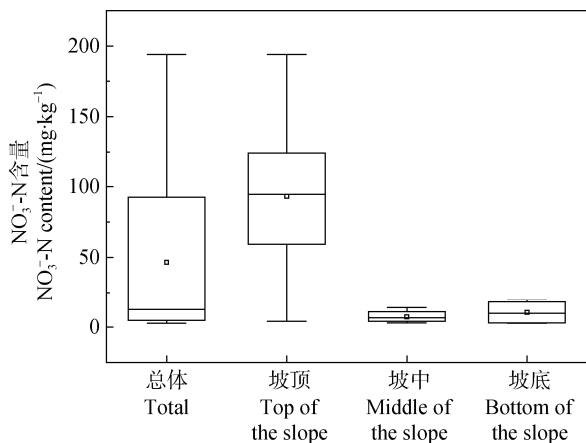


图 2 研究区土壤硝态氮含量统计图

Fig. 2 Statistical diagram of soil nitrate nitrogen content in the study area

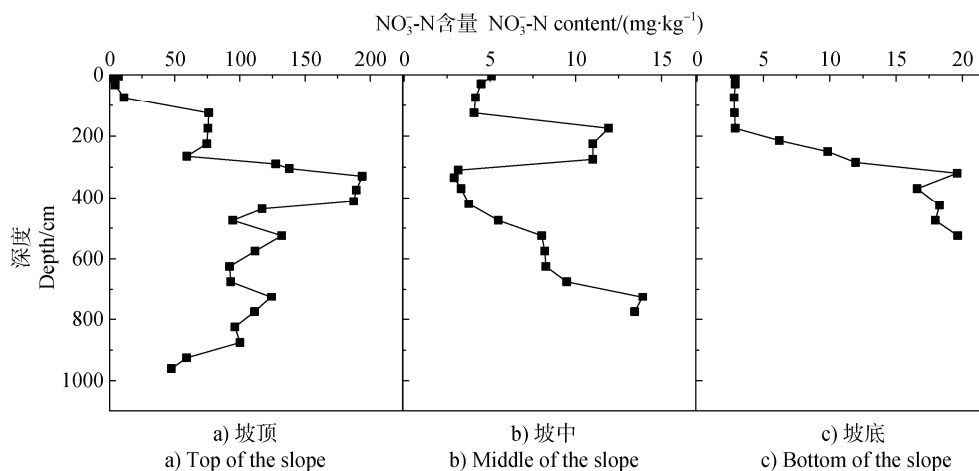


图 3 土壤硝态氮含量剖面分布图

Fig. 3 Distribution of nitrate nitrogen content in the soil profiles

有研究表明红壤表层 NO_3^- -N 平均含量一般高于亚表层及深层土壤^[31],但稀土尾矿山水体 NO_3^- -N 出现与其相反的分布规律。这说明稀土矿开采对表层土壤 NO_3^- -N 含量的影响较小,但深层土壤 NO_3^- -N 含量明显增加。

2.1.3 不同坡位土壤硝态氮的累积特征 坡顶处土壤 NO_3^- -N 含量为 $4.01 \sim 193.99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 $93.07 \pm 53.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 2), 坡中和坡底土壤 NO_3^- -N 含量分别在 $2.92 \sim 13.92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.80 \sim 19.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内变化, 平均值分别为 $7.31 \pm 3.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 $10.33 \pm 6.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。从平均值、中值以及最大值来看, 土壤 NO_3^- -N 含量均为坡顶 > 坡底 > 坡中。坡顶处土壤 NO_3^- -N 含量的变化幅度也大于坡中及坡底。比较各坡位间不同深度土壤 NO_3^- -N 的含量, 表层土壤 NO_3^- -N 含量坡顶 > 坡中 > 坡底。坡顶及坡中在靠近基岩面时 NO_3^- -N 含量下降, 而坡底土壤 NO_3^- -N 随深度增加整体呈递增趋势, 剖面底部出现含量最大值 (图 3)。这说明在土体深处尤其是靠近基岩的位置, 高坡位土壤中的 NO_3^- -N 随着地形出现自高处向低处迁移的趋势。

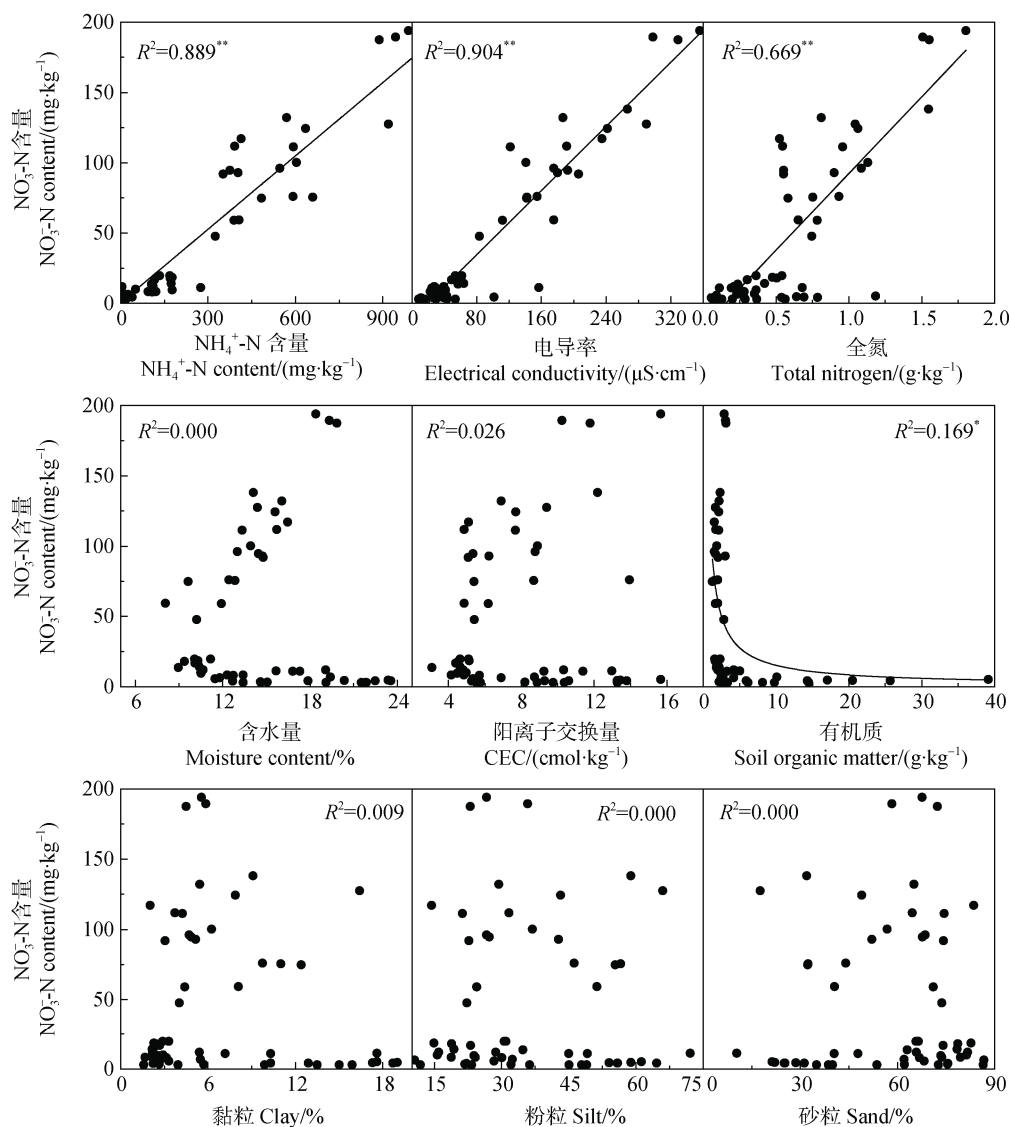
2.2 影响土壤硝态氮累积的因素

2.2.1 残留浸矿剂对硝态氮累积的影响 研究区土壤 NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 含量呈极显著正相关 (图 4)。这是由于稀土尾矿山水体中残留大量浸矿剂硫酸铵^[12], 足量反应物使硝化作用生成物量增加, 并抑制反硝化作用。因此, NH_4^+ -N 会不断转化为 NO_3^- -N。

对该区域土壤 NO_3^- -N 及 NH_4^+ -N 进行标准化后比较发现, 除了坡中 $150 \sim 300 \text{ cm}$ 深度范围内 NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 有差异外, 不同坡位各个土层 NO_3^- -N 的含量与 NH_4^+ -N 变化趋势一致 (图 5)。坡中 $150 \sim 300 \text{ cm}$ 深度处 NO_3^- -N 明显升高, 与 NH_4^+ -N 变化趋势不一致。这可能是由于坡中此处土壤层紧实^[12], 坡顶松散土壤中的 NO_3^- -N 迁移至此产生累积。

矿山坡顶、坡中及坡底 NO_3^- -N 含量分别从 280 cm 、 425 cm 及 200 cm 开始升高至最高值, 土壤 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 含量的最高值出现深度均较含矿层深 $50 \sim 100 \text{ cm}$, 这是由于浸矿剂直接注入含矿层 1 m 左右深处, 该层残留大量土壤浸矿剂。坡顶土壤 NO_3^- -N 含量为坡中的 12.7 倍, 为坡底的 9 倍, 且在坡顶 2 m 左右处土壤 NO_3^- -N 含量出现峰值 (图 3), 这是由于坡顶土壤中残留浸矿剂 NH_4^+ -N 的累积量显著高于坡中及坡底, 在坡顶 2 m 深处土壤 NH_4^+ -N 含量也开始升高。因此, 残留浸矿剂的量直接决定了土壤 NO_3^- -N 的产生量。

2.2.2 土壤理化性质对硝态氮累积的影响 尾矿山水体土壤 NO_3^- -N 含量与电导率、全氮呈极显著正相关 (图 4), 首先这是由于 NH_4^+ 是土壤中赋存量最高的离子, 也是该区域土壤中最主要的氮素形态, NH_4^+ -N 含量决定了尾矿山水体电导率及全氮含量^[12], 而 NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 含量具有显著相关性。其次, 高含量的 NO_3^- -N 本身亦会直接影响电导率和全氮含量。



注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ (双尾检验); 所有参数样本量 $n = 56$ 。Note: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ (Two-tailed test) Number of samples: 56

图4 硝态氮与其他土壤理化特征之间的相关性

Fig. 4 Correlation between NO_3^- -N content and other soil physicochemical characteristics

土壤含水量影响硝化及反硝化过程^[32]。但本研究发现土壤 NO_3^- -N 含量与土壤含水量无显著性关系 (图 4)。这可能是由于外源输入过量 NH_4^+ -N, NH_4^+ -N 含量主导了硝化过程, 掩盖了土壤含水量对氮转化过程的作用。土壤 NO_3^- -N 与 SOM 含量呈显著负相关, 这是由于深层 NO_3^- -N 含量显著高于表层土层, 但 SOM 表层高于含矿层。因此, 土壤 NO_3^- -N 与 SOM 含量的这种负相关是稀土尾矿土体中特有的现象, 是人为在深层土壤中输入过量的氮造成

的。土壤 NO_3^- -N 含量与影响土壤吸附性的 CEC、黏粒、粉粒和砂粒含量等不具有相关性。这是因为 NO_3^- 为阴离子, 土壤胶体大多带负电, NO_3^- 主要以游离态赋存在土壤溶液中, 因此土壤的吸附性能强弱对土壤 NO_3^- -N 含量影响不显著。

2.2.3 外部自然环境对硝态氮累积的影响 渗流是土壤 NO_3^- -N 流失的主要形式^[33]。本研究区大雨和暴雨占全年雨量的 51.60%^[34], 高强度降雨会对土壤中 NO_3^- -N 的淋溶过程起到重要作用^[35]。比较山体中

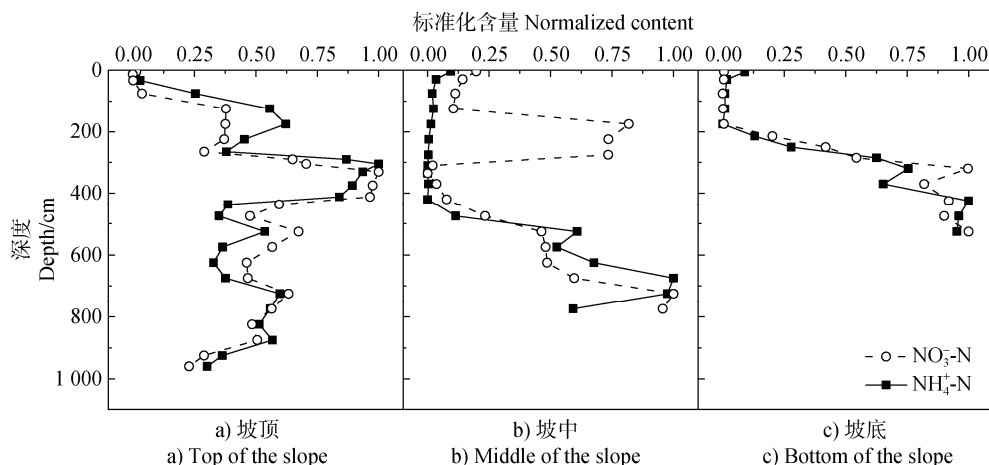


图 5 土壤硝态氮与铵态氮含量随土体的变化趋势

Fig.5 The variation trend of soil nitrate nitrogen and ammonium nitrogen in the soil profile

土壤 NO_3^- -N 的分布情况, 发现由于浸矿剂的累积, 坡顶土壤 NO_3^- -N 在 100~250 cm 范围内开始出现峰值。坡中在 150~300 cm 深处出现峰值, 但此处并无大量 NH_4^+ -N 积聚(图 5), 硝化作用产生的 NO_3^- -N 量较少。这说明此处 NO_3^- -N 可能是坡顶处产生的 NO_3^- -N 在重力作用下随水通过侧渗迁移而来。坡底土壤 NO_3^- -N 含量在 200 cm 处(含矿层出现)开始升高, 300~340 cm 开始出现峰值。此处土壤 NH_4^+ -N 虽偏高, 且坡底与坡中土壤 NH_4^+ -N 含量变化基本一致, 但坡底 NO_3^- -N 累积量及增长幅度明显高于坡中(图 5), 说明坡底含矿层 NO_3^- -N 含量受坡顶及坡中影响。整体来看, 山体水分侧向运移促使 NO_3^- -N 的淋失, 地势高处高含量的 NO_3^- -N 会随水迁移, 影响地势低处 NH_4^+ -N 残留量低的土层, 增加其土壤 NO_3^- -N 含量。这说明地形通过影响土壤水分运移间接影响土壤 NO_3^- -N 含量。

土壤中残留的 NO_3^- -N 是喜硝植物的重要氮源^[36], 当植物对 NO_3^- -N 的吸收较低且土壤中出现水分下渗时, NO_3^- -N 淋失会增加^[37]。本研究区主要的植被为马尾松, 高氮输入下马尾松主根长约 219 cm^[38], 但马尾松为典型喜铵植物^[39], 且研究区土壤 NO_3^- -N 含量高值出现在深处含矿土层, 因此尾矿土壤 NO_3^- -N 缺少植物吸收利用, 矿层中大量 NO_3^- -N 会随水淋失。

2.3 尾矿土壤硝态氮的产生及淋失

土壤中 NO_3^- -N 的累积量由 NO_3^- -N 的来源及其

流失共同决定。研究区土壤中的 NO_3^- -N 主要来源于硝化作用。由于浸矿剂(硫酸铵)输入, 该区域土壤中富集大量 NH_4^+ -N^[12], 高浓度 NH_4^+ -N 在活跃的微生物活动下不断地转化为 NO_3^- -N。土壤残留 NH_4^+ -N 的含量直接影响 NO_3^- -N 的产生量, 也决定了各土层土壤 NO_3^- -N 的含量上限。尾矿土壤中高含量的 NO_3^- 会随水淋失, 通过地表及地下径流不断输入周围水体。尾矿 NO_3^- -N 的持续流失导致目前该矿山所在流域的支流中 NO_3^- -N 含量高达 84.54 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6], 是饮用水区域规定的地表水源地限值 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB 3838-2002) 的 8 倍。

该矿山于 2015 年开采完成, 矿山开采结束 4 年后尾矿土壤仍富集大量 NO_3^- -N, 这是由于硝化过程与淋溶过程维持着土体 NO_3^- -N 含量的动态平衡。然而迄今为止, 该矿山土壤 NH_4^+ -N 含量仍高达 263.12 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是 NO_3^- -N 含量的 5 倍。可以预知, 未来较长时间内尾矿土壤中流失的 NO_3^- -N 将因氮转化而不断被补充, 继续维持高含量。长期来看, 只有当土壤中的 NH_4^+ -N 通过自然降雨淋失或人为环境治理, 其含量下降到一定程度, NO_3^- 也已大量流失时, 土壤中的 NO_3^- -N 含量才可能会下降。在 NH_4^+ -N 仍维持高含量的这段时间内, NO_3^- -N 将不断产生并向深层土壤及地势低洼处移动。尾矿硝酸盐污染不仅长时间危害矿区水体, 而且将通过水流进一步影响下游区域生态环境及居民身体健康。

3 结 论

离子型稀土原地浸矿尾矿土壤 NO_3^- -N 含量明显高于自然土壤。相比于一般农田及自然土壤,尾矿深层土壤 NO_3^- -N 含量较表层更高,这是由于含矿层土壤中存在大量待转化的 NH_4^+ -N, 会持续不断地产生 NO_3^- -N。土壤 NO_3^- -N 在垂直方向上变化趋势与土壤 NH_4^+ -N 基本相同。 NO_3^- -N 主要来源于硝化作用, 土体中 NH_4^+ -N 的含量决定了该层土壤 NO_3^- -N 的累积上限, 而硝化作用产生的 NO_3^- -N 会经淋洗作用在土体中再分布。土壤含水率、CEC、颗粒组成等与 NO_3^- -N 含量没有显著相关性, 不是影响 NO_3^- -N 含量的决定因素。残留浸矿剂、地形及降水通过影响土壤硝化作用和渗流过程进一步影响土壤 NO_3^- -N 的累积和分布。在降雨淋洗下, 土壤 NO_3^- -N 将不断向周围环境中迁移, 具有持续性危害。因此, 在稀土尾矿山残留浸矿剂的治理过程中亦需要关注 NO_3^- -N 的淋失风险及其带来的环境问题。

参考文献 (References)

- [1] Liu Y, Xiong L, Wu Y F. Investigation and analysis on the geo-environment problem of abandoned mines in Jiangxi Province[J]. Jiangxi Science, 2021, 39 (3): 483—489. [刘云, 熊立, 吴雨夫. 江西省废弃矿山地质环境问题调查与分析[J]. 江西科学, 2021, 39 (3): 483—489.]
- [2] Xiong T W, Jiang F, Qi S H. Remote sensing dynamic monitoring on rare earth mining area and its vegetation restoration of 6 counties in southern Jiangxi[J]. Soil and Water Conservation in China, 2018 (1): 40—44, 69. [熊恬苇, 江丰, 齐述华. 赣南 6 县稀土矿区分布及其植被恢复的遥感动态监测[J]. 中国水土保持, 2018 (1): 40—44, 69.]
- [3] Guo Z Q, Zhao K, Jin J F, et al. Reviews on environmental assessment and pollution prevention of ion adsorption type rare earth ores[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40 (3): 115—126. [郭钟群, 赵奎, 金解放, 等. 离子型稀土矿环境风险评估及污染治理研究进展[J]. 稀土, 2019, 40 (3): 115—126.]
- [4] Guo Z Q, Zhao K, Jin J F, et al. Problems facing ion adsorption type rare earth exploitation and research progresses on green extraction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38 (7): 3425—3433. [郭钟群, 赵奎, 金解放, 等. 离子型稀土开发面临的问题与绿色提取研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38 (7): 3425—3433.]
- [5] Wang P, Qi S H, Chen B. Characteristics of nitrate and nitrogen stable isotope in Ganjiang River under the influence of land use[J]. Journal of Lake Sciences, 2015, 27 (6): 1011—1019. [王鹏, 齐述华, 陈波. 土地利用方式影响下的赣江硝态氮浓度和氮稳定同位素分布特征[J]. 湖泊科学, 2015, 27 (6): 1011—1019.]
- [6] Li Y, Liang Y, Cao L X, et al. Transport of ammonia nitrogen pollutants in ionic rare earth mining small watershed[J]. Soils, 2021, 53 (6): 1271—1280. [李宇, 梁音, 曹龙熹, 等. 离子型稀土矿区小流域氨氮污染物地表迁移特征[J]. 土壤, 2021, 53 (6): 1271—1280.]
- [7] Zhang Q Z, Chen X, Shen S M. Advances in studies on accumulation and leaching of nitrate in farming soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13 (2): 233—238. [张庆忠, 陈欣, 沈善敏. 农田土壤硝酸盐积累与淋失研究进展[J]. 应用生态学报, 2002, 13 (2): 233—238.]
- [8] Dong Y, Yang J L, Zhao X R, et al. Nitrate leaching and N accumulation in a typical subtropical red soil with N fertilization[J]. Geoderma, 2022, 407: 115559.
- [9] Williard K W J, Dewalle D R, Edwards P J, et al. ^{18}O isotopic separation of stream nitrate sources in mid-Appalachian forested watersheds[J]. Journal of Hydrology, 2001, 252 (1/4): 174—188.
- [10] Zhang Q Y, Shu W, Li F, et al. Nitrate source apportionment and risk assessment: A study in the largest ion-adsorption rare earth mine in China[J]. Environmental Pollution, 2022, 302: 119052.
- [11] Marion C, Li R, Waters K E. A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 279: 102142.
- [12] Xu Z, Yang J L, Zhang G L, et al. Enrichment characteristics of soil ammonium nitrogen in ionic rare earth mining area[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (1): 106—116. [许哲, 杨金玲, 张甘霖, 等. 离子型稀土闭矿区土壤铵态氮富集特征[J]. 土壤学报, 2023, 60 (1): 106—116.]
- [13] He J Z, Zhang L M. Key processes and microbial mechanisms of soil nitrogen transformation[J]. Microbiology China, 2013, 40 (1): 98—108. [贺纪正, 张丽梅. 土壤氮素转化的关键微生物过程及机制[J]. 微生物学通报, 2013, 40 (1): 98—108.]
- [14] Zhang J B, Song C C. Research progress of soil nitrogen transformation[J]. Jilin Agricultural Sciences, 2004, 29 (1): 38—43, 46. [张金波, 宋长春. 土壤氮素转化研究进展[J]. 吉林农业科学, 2004, 29 (1): 38—43, 46.]
- [15] Peng C, Pan X D, Jiao Y J, et al. Identification of nitrate pollution sources through various isotopic methods: A case study of the Huixian wetland[J]. Environmental Science, 2018, 39 (12): 5410—5417. [彭聪, 潘晓东, 焦友军, 等. 多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以

- 会仙湿地为例[J]. 环境科学, 2018, 39 (12): 5410—5417.]
- [16] Smith V H, Schindler D W. Eutrophication science: Where do we go from here? [J]. Trends in Ecology & Evolution, 2009, 24 (4): 201—207.
- [17] Johnson P T J, Townsend A R, Cleveland C C, et al. Linking environmental nutrient enrichment and disease emergence in humans and wildlife[J]. Ecological Applications, 2010, 20 (1): 16—29.
- [18] Grizzetti B, Bouraoui F, Billen G, et al. Nitrogen as a threat to European water quality[M]. London: Cambridge University Press, 2011: 379—404.
- [19] Chen F, Xiong R Z, Zhong L X, et al. Zudong Longnan County area landslide hazard assessment by the information model and ArcGIS[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8 (4): 80—85. [陈飞, 熊如宗, 钟连祥, 等. 基于信息量模型与 ArcGIS 的龙南县足洞地区滑坡危险性评价[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8 (4): 80—85.]
- [20] Wu S Q, Tang C J, Zheng T H, et al. Sptio-temporal characteristics of drought in Jiangxi based on index of continuous days without available precipitation[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2022, 31 (4): 903—914. [吴少强, 汤崇军, 郑太辉, 等. 基于连续无有效降雨日数指标的江西省干旱时空分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 2022, 31 (4): 903—914.]
- [21] Liu X G, Li C Y, Wu D Y. Changing characteristic and its impact factor analysis of stream flow and sediment of Ganjiang River Basin during past 60 years[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2015, 24 (11): 1920—1928. [刘星根, 李昌彦, 吴敦银. 近 60 年赣江水沙变化特征及影响因素分析[J]. 长江流域资源与环境, 2015, 24 (11): 1920—1928.]
- [22] Zhang L, Wu K X, Chen L K, et al. Overview of metallogenic features of ion-adsorption type REE deposits in southern Jiangxi Province[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2015, 33 (1): 10—17. [张恋, 吴开兴, 陈陵康, 等. 赣南离子吸附型稀土矿床成矿特征概述[J]. 中国稀土学报, 2015, 33 (1): 10—17.]
- [23] Wu C Y. The study of ion-adsorbed type of rare earth deposits in weathering crust from south Jiangxi and north Guangdong provinces[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1988. [吴澄宇. 赣南粤北地区风化壳离子吸附型稀土矿床研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 1988.]
- [24] Jin S L, Huang Y Z, Hu Y, et al. Rare earth elements content and health risk assessment of soil and crops in typical rare earth mine area in Jiangxi Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34 (12): 3084—3093. [金妹兰, 黄益宗, 胡莹, 等. 江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2014, 34 (12): 3084—3093.]
- [25] Wu C Y, Huang D H, Guo Z X. Ree geoche istry in the weathering process of granites in Longnan County, Jiangxi Province[J]. Acta Geological Sinica, 1989, 63 (4): 349—362, 387. [吴澄宇, 黄典豪, 郭中勋. 江西龙南地区花岗岩风化壳中稀土元素的地球化学研究[J]. 地质学报, 1989, 63 (4): 349—362, 387.]
- [26] Luo X P, Zhang Y B, Zhou H P, et al. Review on the development and utilization of ionic rare earth ore[J]. Minerals, 2022, 12 (5): 554.
- [27] Jones D L, Willett V. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38 (5): 991—999.
- [28] Zhang G L, Gong Z T. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: Science Press, 2012. [张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.]
- [29] Burt R. Soil survey laboratory methods manual[M]. Lincoln: USDA Natural Resources Conservation Service, 2004.
- [30] Zou G H, Zhao F L, Shan Y. Vertical distribution of nitrogen and its influencing factors under different land use patterns in a typical red soil region[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, 35 (5): 644—650. [邹刚华, 赵凤亮, 单颖. 典型红壤区不同土地利用方式下氮素垂直分布及其影响因素[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35 (5): 644—650.]
- [31] Liu Z X, Chen X M, Jing Y, et al. A study on spatial variance of soil nutrients on the farmland scale in dryland of red soil based on geostatistics[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2013, 44 (2): 392—397. [刘祖香, 陈效民, 靖彦, 等. 基于地统计学的农田尺度旱地红壤养分空间变异性研究[J]. 土壤通报, 2013, 44 (2): 392—397.]
- [32] Zhang J, Cai Z, Müller C. Terrestrial N cycling associated with climate and plant-specific N preferences: A review[J]. European Journal of Soil Science, 2018, 69 (3): 488—501.
- [33] Zhang Y, Wang Z L, Li Y M, et al. Study on the soil factors influencing nitrogen loss through surface runoff and leakage in Dianchi watershed[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2012, 43 (4): 916—922. [张燕, 王自林, 李永梅, 等. 滇池流域农田土壤氮素流失影响因子研究[J]. 土壤通报, 2012, 43 (4): 916—922.]
- [34] Liu S H, Liu H Y, Luo P, et al. Spatial and temporal distribution characteristics of rainfall of different magnitudes in Pingjiang Basin of upper Ganjiang River in recent 30 years[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2022, 29 (3): 106—114. [刘声洪, 刘惠英, 罗萍, 等. 赣江上游平江流域近 30 年不同量级降雨时空分布特征[J]. 水土保持研究, 2022, 29 (3):

- 106—114.]
- [35] Fan J, Hao M, Malhi S S. Accumulation of nitrate N in the soil profile and its implications for the environment under dryland agriculture in Northern China: A review[J]. Canadian Journal of Soil Science, 2010, 90 (3): 429—440.
- [36] Bundy L G, Malone E S. Effect of residual profile nitrate on corn response to applied nitrogen[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52 (5): 1377—1383.
- [37] Cameron K C, Di H J, Moir J L. Nitrogen losses from the soil/plant system: A review[J]. Annals of Applied Biology, 2013, 162 (2): 145—173.
- [38] Chen Y Q, He B X, Huang J X, et al. Effects on the growth and root morphogenesis of *Pinus massoniana* seedlings under different slow-released fertilizer application[J]. Forestry and Environmental Science, 2021, 37 (4): 16—23. [陈一群, 何波祥, 黄建雄, 等. 缓释肥对马尾松苗木生长和根系形态建成的影响[J]. 林业与环境科学, 2021, 37 (4): 16—23.]
- [39] Yan X L, Hu W J, Ma Y F, et al. Nitrogen uptake preference of *Cunninghamia lanceolata*, *Pinus massoniana*, and *Schima superba* under heterogeneous nitrogen supply environment and their root foraging strategies[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2020, 56 (2): 1—11. [闫小莉, 胡文佳, 马远帆, 等. 异质性供氮环境下杉木、马尾松、木荷氮素吸收偏好及其根系觅氮策略[J]. 林业科学, 2020, 56 (2): 1—11.]

(责任编辑: 檀满枝)