

王艺惠,文鑫,钟聪,等.桂西北岩溶地质高背景和矿业活动叠加区土壤剖面镉分布特征及生物有效性[J].地球科学与环境学报,2024,46(1):81-95.

WANG Yi-hui, WEN Xin, ZHONG Cong, et al. Distribution Characteristics and Bioavailability of Cadmium in Soil Profile from Karst High Geological Background and Mining Activities Superimposed Pollution Area of Northwest Guangxi, China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2024, 46(1): 81-95.

DOI:10.19814/j.jese.2023.09007

桂西北岩溶地质高背景和矿业活动叠加区 土壤剖面镉分布特征及生物有效性

王艺惠^{1,2}, 文鑫^{1,2}, 钟聪^{1,2*}, 朱槟栾^{1,2}, 苏丹妮^{1,2}, 王成^{3,4}

(1. 南宁师范大学 北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室/广西地表过程与智能模拟重点实验室, 广西南宁 530001; 2. 南宁师范大学 地理与海洋研究院, 广西南宁 530001; 3. 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏南京 210044; 4. 南京信息工程大学 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 江苏南京 210044)

摘要:桂西北岩溶地质高背景与矿业活动叠加,导致土壤污染风险增大,对粮食和生态安全构成了潜在威胁。以广西河池地区典型岩溶地质高背景与矿业活动叠加区作为研究区域,采集了3条水稻田土壤剖面(0~100 cm)样品,分析镉(Cd)的空间分布特征和生物有效性,结合富集因子法、风险评价指数等对土壤剖面Cd污染状况与生态风险进行了评估。结果表明:3条剖面土壤Cd在表层(0~20 cm)均显著富集,表明在土壤表层有明显人为来源的重金属Cd积累。根据国家标准《土壤环境质量:农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),距离矿区较远的两条剖面土壤Cd含量有个别样品超过农用地土壤污染风险筛选值,而靠近矿区的剖面则有90%的土壤样品超过农用地土壤风险管控值。研究区土壤剖面Cd含量主要受控于地质背景、农业耕作和矿业活动等多因素相互叠加,不同剖面含量差异主要取决于距离矿区的远近,同一剖面则与土壤pH值和有机质含量有关。土壤剖面Cd主要以铁锰结合态、离子交换态和残渣态存在,其生物有效性主要受控于土壤Cd总含量、pH值、有机质含量以及铁锰氧化物的固定作用,表现出远离矿区的土壤剖面以及土壤表层的生物有效性相对较高的特点。

关键词:重金属;镉;土壤剖面;富集特征;形态分布;生物有效性;岩溶地区;广西

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1672-6561(2024)01-0081-15

Distribution Characteristics and Bioavailability of Cadmium in Soil Profile from Karst High Geological Background and Mining Activities Superimposed Pollution Area of Northwest Guangxi, China

WANG Yi-hui^{1,2}, WEN Xin^{1,2}, ZHONG Cong^{1,2*}, ZHU Bing-luan^{1,2},
SU Dan-ni^{1,2}, WANG Cheng^{3,4}

(1. Key Laboratory of Environment Change and Resources Use in Beibu Gulf of Ministry of Education/
Guangxi Key Laboratory of Earth Surface Processes and Intelligent Simulation, Nanning Normal University,

收稿日期:2023-09-02;修回日期:2023-12-09

投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:国家自然科学基金项目(41867049);广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA281263, 2016GXNSFBA380106)

作者简介:王艺惠(1998-),女,山西霍州人,理学硕士研究生, E-mail: 920699554@qq.com.

* 通信作者:钟聪(1986-),女,四川自贡人,副研究员,理学博士, E-mail: zhongcg@nnnu.edu.cn.

Nanning 530001, Guangxi, China; 2. Institute of Geography and Oceanography, Nanning Normal University, Nanning 530001, Guangxi, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China; 4. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring & Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China)

Abstract: The combination of karst high geological background and mining activities in northwest Guangxi leads to increase soil pollution risk, which poses a potential threat to food and ecological security. Study on the spatial distribution characteristics and bioavailability of cadmium (Cd) in soil profiles in this region can effectively assess the pollution status and ecological risk of Cd in soil. Soil samples were collected from rice field profiles (0—100 cm) at three different positions within Dachang mining area, located in the typical karst region of Nandan county, Hechi city, Guangxi. The distribution characteristics and bioavailability of Cd in soil profiles were analyzed, and the ecological risk and pollution status of Cd in three soil profiles were evaluated by using the enrichment index method and risk assessment index. The results show that the vertical distributions of Cd contents are different among the three soil profiles, and the soil Cd is significantly enriched in the surface (0—20 cm), with 86.7% of samples showing soil enrichment factor values over 2, indicating that there is obvious accumulation of heavy metal Cd from human sources in the soil surface. According to *Soil Environmental Quality: Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land* (GB 15618—2018), the Cd contents of some samples in the two soil profiles far from the mining area exceed the screening value of soil pollution risk of agricultural land, and in the soil profile adjacent to the mining area, the Cd contents of 90% soil samples surpass the pollution risk control value for agricultural land. The Cd content of soil profiles in the study area is mainly controlled by the superimposed effects of multiple factors such as geological background, agricultural cultivation and mining activities. The difference in the content of soil profiles mainly depends on the distance to the mining area (the closer the distance to the mining area, the higher the Cd content), while the same profile is primarily influenced by pH value and organic matter content. The Cd predominantly exists in the Fe-Mn binding state, ion exchange state, and residue state within the soil matrix. The bioavailability of Cd is primarily influenced by total Cd content, pH value, organic matter content and fixation of Fe-Mn oxides in soil, showing a relatively high availability in soil profile and soil surface far from the mining area.

Key words: heavy metal; Cd; soil profile; enrichment characteristic; speciation distribution; bioavailability; karst area; Guangxi

0 引 言

镉(Cd)是一种人体非必需有毒痕量元素^[1],在联合国环境规划署优先污染物名单排名中被列为首位^[2],是优先控制的人类致癌物和粮食污染物,也是全球性污染物之一^[3]。Cd在环境中具有难降解性、持久性以及易迁移性,人类活动向环境中排放的Cd最终会蓄积在土壤或沉积物中,通过生物富集作用,经由食物链进入人体引起慢性中毒^[4]。2014年环境保护部和国土资源部公布的《全国土壤污染状况调查公报(2014年4月17日)》显示:全国耕地土壤

Cd的点位超标率为7%,西南地区土壤Cd污染问题较为严重,而地质高背景是重要的原因之一^[5]。

广西是中国西南岩溶区的重要组成部分,其中桂西北地区占广西岩溶区总面积的49.85%^[6]。岩溶区土壤重金属Cd具有含量异常高的特征,主要与地质成因、气候特点和人为活动的影响有关^[7]。国内外学者对岩溶区土壤Cd污染已经开展了大量的研究。例如,意大利南部^[8],日本冲绳^[9]以及中国云南^[10]、贵州^[11]和广西^[12]等地区发现,岩溶区土壤Cd含量受控于碳酸盐岩的风化与沉积,主要与自然地质背景有关。除此之外,岩溶区矿业活动也会对

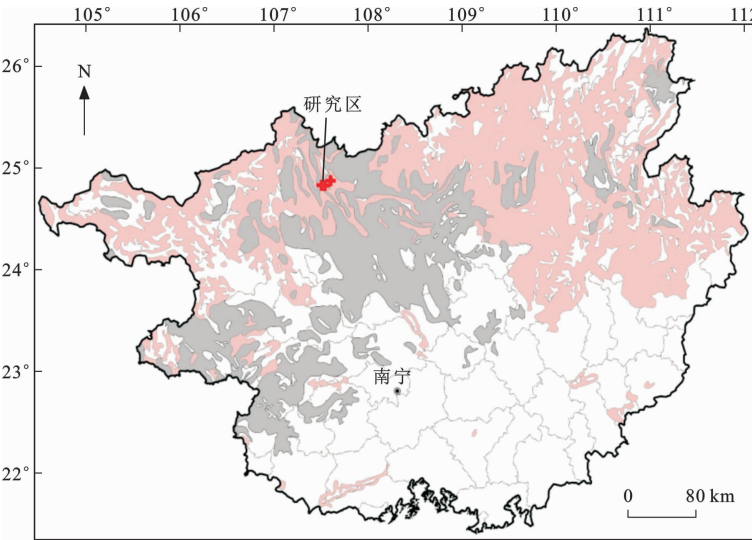
土壤 Cd 含量造成显著影响^[13]。值得注意的是,土壤 Cd 污染不仅与 Cd 总含量有关,更大程度上取决于受 Cd 存在形态控制的生物有效性^[14]。Zhong 等研究发现,岩溶区土壤 Cd 生物有效性的影响因素主要包括 pH 值和铁锰(Fe-Mn)结核^[15-16]等。因此,将岩溶区土壤高 Cd 控制因素(地质背景/矿业活动)与土壤 Cd 生物有效性控制因素(pH 值、Fe 含量、Mn 含量等)联系起来开展综合分析,对于探讨地质高背景岩溶区土壤 Cd 富集机制和来源解析尤为重要。

广西河池地区矿产资源丰富、开采历史悠久,矿产资源的开采会对矿区周边的土壤及农作物造成一定的污染^[17]。然而,目前针对岩溶区矿厂周边土壤剖面的研究尚显不足^[18-19]。本文以广西河池地区大厂矿区周边水稻田剖面为研究区域,通过分析 3 条剖面土壤 Cd 含量以及不同形态 Cd 含量的分布特征,采用富集因子法和生态风险评价法科学评价土壤 Cd 的污染程度和风险水平,探究土壤 Cd 迁移转化的影响因素、土壤 Cd 总含量与生物有效性之间的关系,以期对岩溶高 Cd 地质背景区矿厂周边土壤 Cd 污染防治、治理及生态环境保护提供理论依据。

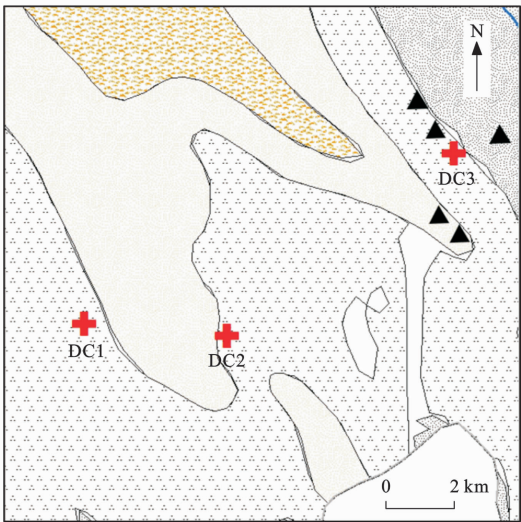
1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于广西壮族自治区河池市南丹县大厂



(a) 研究区地理位置



(b) 采样点分布图



图 1 研究区地理位置及采样点分布

Fig. 1 Geographical Location of the Study Area and Distribution of Sampling Points

矿区周边(107°34′37″E, 24°49′26″N),属于亚热带季风气候区(图 1),地势北高南低,受温湿亚热带气候及构造运动的影响,地形以山间侵蚀洼地和喀斯特低地为主,出露的地层主要包括下泥盆统至上三叠统碳酸盐岩、硅质岩、碎屑岩和生物礁灰岩。土壤主要为石灰岩土,成土母岩以石灰岩为主,该地区地质高背景形成的原因是岩溶区石灰岩在风化成土过程中发生了强烈的淋溶^[20],重金属易富集,造成土壤中重金属含量偏高。大厂矿区处于刁江流域上游,位于山间谷地,已探明金属矿种 20 多种,总储量达 $1\,100\times 10^4$ t,是目前我国最大的锡锌生产基地。王佛鹏等研究认为,该地区在地质高背景岩溶作用和矿业活动双重影响下,土壤中 Cd 的背景含量较高^[21]。

1.2 样品采集与分析

2017 年 4 月,为了调查岩溶地区矿业活动对稻田土壤 Cd 含量的影响,在距离大厂矿区远近、方位不同的山间平地选取 3 块水稻田采集土壤剖面样品。3 块水稻田土壤均发育于石灰岩母质上,且有几十年水稻种植历史,编号分别为 DC1、DC2 和 DC3(图 1),其中水稻田 DC1 和 DC2 离矿区相对较远,水稻田 DC3 相对较近,采样剖面编号与水稻田编号一致。土壤剖面取样深度为 0~100 cm,各剖面分层距离为 10 cm,共采集 30 个土壤样品。采集的样品在实验室内自然风干,挑拣出植物根系、石块等杂质,用玛瑙研钵研磨后过 100 目筛,混匀分装于

样品袋待测,土壤样品预处理采用硝酸-氢氟酸-高氯酸进行湿法消解。

重金属 Cd 含量采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定,pH 值采用离子选择电极(ISE)法测定,有机质(SOC)含量采用氧化-还原容量(VOL)法测定,Fe(以 Fe_2O_3 计)、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Mn 含量采用电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)法测定。不同形态 Cd 采用中国地质调查局颁布的七步提取法分级浸提^[22],分别是水溶态镉(F_1)、离子交换态镉(F_2)、碳酸盐结合态镉(F_3)、腐殖酸结合态镉(F_4)、铁锰结合态镉(F_5)、强有机结合态镉(F_6)、残渣态镉(F_7)。其中, F_1 提取剂为 H_2O , F_2 提取剂为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液, F_3 提取剂为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOAc}$ 溶液, F_4 提取剂为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液, F_5 用 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 在体积比为 25%的 HOAc 溶液中提取, F_6 提取剂为 30% H_2O_2 溶液, F_7 采用 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 比例为 3:1:2 的溶液中消解提取。分析数据质量采用国家一级土壤标准物质(GBW07402 和 GBW07406)进行准确度和精密度监控,同时设置平行样和空白样进行质量控制,报出率大于 99%,相对偏差控制在 10%以内。样品测试结果均符合《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》(DZ/T 0258—2014)^[23]要求。

1.3 评价方法

1.3.1 富集因子法

富集因子(Enrichment Factor, EF)法在 20 世纪 70 年代首次应用于南极上空大气颗粒物的来源研究^[24],分析、判断人为源和自然源对颗粒物中元素含量的贡献水平以及元素的富集程度,可以定量评价土壤 Cd 的污染程度和污染来源^[25]。它选择满足一定条件的元素作为参考元素,土壤 Cd 含量同参考元素含量的比值与背景区中二者含量比值的比率即为富集因子。其计算公式为

$$F_{\text{EF}}=\frac{(C_i/C_r)_s}{(C_i/C_r)_b}\tag{1}$$

式中: F_{EF} 为富集因子值; C_i 为元素 Cd 含量; C_r 为参考元素含量; $(C_i/C_r)_s$ 表示土壤中 Cd 相对含量; $(C_i/C_r)_b$ 表示地壳中 Cd 相对含量。

Sutherland 将 $F_{\text{EF}}<2$ 的区域划分为无污染—弱污染, $2<F_{\text{EF}}<5$ 的区域划分为中度污染, $5<F_{\text{EF}}<20$ 的区域划分为显著污染, $20<F_{\text{EF}}<40$ 的区域划分为高度污染, $F_{\text{EF}}>40$ 的区域划分为极度污染^[26]。

1.3.2 重金属生物可利用性和迁移能力

土壤重金属的生物有效性可以用生物可利用性系数(K)和迁移能力系数(M)表示^[27]。其计算公式分别为

$$K=\frac{F_1+F_2+F_3}{F_1+F_2+F_3+F_4+F_5+F_6+F_7}\times 100\%\tag{2}$$

$$M=\frac{F_1+F_2}{F_1+F_2+F_3+F_4+F_5+F_6+F_7}\times 100\%\tag{3}$$

式中: $F_1\sim F_7$ 分别表示重金属元素不同形态的含量; $0<K<100\%$; $0<M<100\%$ 。

生物可利用性系数和迁移能力系数越大,表示该重金属元素被植物吸收利用的程度越大。

1.3.3 生态风险评价指数

生态风险评价指数是定性风险评价最常用的方法。陈静生等在重金属形态基础上提出了次生相与原生相分布比值(Ratio of Secondary Phase and Primary Phase, RSP)法^[28],将土壤分为原生相和次生相,通过计算次生相(原生矿物的风化产物和外来次生物质)与原生相(原生矿物)分布比值来评价重金属对土壤环境的污染程度^[29]。生态风险评价指数计算公式为

$$R_{\text{RSP}}=\frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{prim}}}\tag{4}$$

式中: R_{RSP} 为次生相与原生相分布比值; M_{sec} 为次生相中重金属含量,本文以重金属 Cd 前 6 种形态含量之和($F_1+F_2+F_3+F_4+F_5+F_6$)为次生相 Cd 含量; M_{prim} 为残渣态(原生相)Cd 含量。

生态风险具体评价等级划分结果如表 1 所示。

表 1 生态风险评价等级划分

Table 1 Classification of Ecological Risk Assessment

次生相与原生相分布比值范围	污染程度
$R_{\text{SP}}<1$	无污染
$1\leq R_{\text{SP}}<2$	轻度污染
$2\leq R_{\text{SP}}<3$	中度污染
$R_{\text{SP}}\geq 3$	重度污染

1.4 数据处理

本研究采用 Excel 软件处理实验原始数据,利用 SPSS 26.0 软件对原始数据进行多元统计分析,采用 ArcGIS 10.2 和 Origin 8.2 软件进行图形绘制。

2 结果分析

2.1 土壤 Cd 含量及理化性质特征

土壤 Cd 含量及相关理化性质统计结果如表 2 所示。Cd 含量(质量分数,下同)在剖面 DC1、DC2 和 DC3 分别为 $(0.42\sim 0.95)\times 10^{-6}$ 、 $(0.07\sim 0.52)\times$

表 2 土壤 Cd 含量及理化性质统计结果

Table 2 Statistical Results of Cd Content and Physicochemical Properties of Soil

土壤来源	指标	Cd 含量	pH 值	有机质含量	Fe ₂ O ₃ 含量	Al ₂ O ₃ 含量	SiO ₂ 含量	Mn 含量	文献来源
剖面 DC1 (n=10)	范围	(0.42~0.95)×10 ⁻⁶	5.6~7.4	0.19%~1.83%	1.34%~2.40%	1.99%~5.59%	84.41%~91.34%	(85.6~512.8)×10 ⁻⁶	本文
	平均值	0.61×10 ⁻⁶	6.9	0.54%	1.69%	3.82%	88.12%	256×10 ⁻⁶	
	标准差	0.17×10 ⁻⁶		0.62%	0.30%	1.21%	2.572%	149×10 ⁻⁶	
	变异系数	27%		144%	18%	32%	2.9%	0.58%	
剖面 DC2 (n=10)	范围	(0.07~0.52)×10 ⁻⁶	6.0~6.5	0.23%~1.62%	0.42%~0.93%	3.84%~4.39%	88.24%~91.84%	(55.8~215.3)×10 ⁻⁶	本文
	平均值	0.24×10 ⁻⁶	6.3	0.61%	0.64%	4.17%	90.57%	107×10 ⁻⁶	
	标准差	0.15×10 ⁻⁶		0.48%	0.18%	0.18%	1.29%	54.5×10 ⁻⁶	
	变异系数	60%		78%	28%	4%	1%	0.51%	
剖面 DC3 (n=10)	范围	(1.90~4.00)×10 ⁻⁶	5.5~6.3	1.00%~2.19%	3.31%~4.39%	8.46%~9.88%	70.79%~75.28%	(3 527.9~5 773.2)×10 ⁻⁶	本文
	平均值	2.75×10 ⁻⁶	6.1	1.50%	3.89%	9.09%	72.69%	4 651×10 ⁻⁶	
	标准差	0.54×10 ⁻⁶		0.36%	0.28%	0.50%	1.58%	631×10 ⁻⁶	
	变异系数	20%		24%	7%	6%	2%	0.14%	
中国表层土壤	平均值	0.097×10 ⁻⁶	7.67	1.07%	4.35%	12.96%	64.96%	583×10 ⁻⁶	[30]
广西表层土壤	平均值	0.267×10 ⁻⁶	5.15	1.29%	3.63%	13.07%	73.67%	159×10 ⁻⁶	[31]
广西南丹县 表层土壤	平均值	0.503×10 ⁻⁶							[32]

注:n 为土壤样品数。

10⁻⁶、(1.90~4.00)×10⁻⁶,平均值分别为0.61×10⁻⁶、0.24×10⁻⁶、2.75×10⁻⁶,Cd含量平均值从大到小依次为剖面DC3、DC1、DC2。3条剖面土壤Cd含量平均值都超过中国表层土壤Cd背景含量(0.097×10⁻⁶)^[30],其中剖面DC1和DC3的Cd含量平均值分别是广西表层土壤Cd背景含量(0.267×10⁻⁶)^[31]的2.3倍和10.3倍。根据国家标准《土壤环境质量:农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[33],剖面DC1、DC2有个别层位的土壤Cd含量超过风险筛选值,但均未超过风险管控值;剖面DC3各层位均超过了风险筛选值,其中有90%的土壤样品超过了风险管控值。土壤pH值在剖面DC1、DC2和DC3分别为5.6~7.4、6.0~6.5、5.5~6.3,平均值分别为6.9、6.3、6.1,土壤整体偏酸性。土壤有机质含量在剖面DC1、DC2和DC3分别为0.19%~1.83%、0.23%~1.62%、1.00%~2.19%,平均值分别为0.54%、0.61%、1.50%,其在表层(0~20 cm)的含量均高于中国和广西表层土壤背景值。此外,Fe₂O₃和Al₂O₃含量均低于中国表层土壤背景值,SiO₂含量均高于中国表层土壤背景值,这表明研究区夏季高温多雨的气候条件使土壤中Fe和Al有一定程度的淋失。

3条剖面土壤Cd含量及理化性质的垂向分布如图2所示。由图2(a)可知,剖面DC1中Cd总含量随深度的变化未呈现明显变化,在40~50 cm深度段其含量出现最大值;剖面DC2在0~20 cm深度段的Cd含量稍高,并随着深度的增加逐渐减小并在深层趋于稳定;剖面DC3在表层(0~10 cm)Cd含量最大,然后随着深度的增加而趋于相对稳定,但在70~80 cm深度段显著增加,而后随深度增加逐渐减小。此外,剖面DC3各深度Cd含量均比剖面DC1和DC2要高出一个数量级,这说明3条剖面土壤Cd含量的主控因素是地质背景,剖面DC3更加接近矿区,在地质高背景和矿业活动的影响下土壤母质中Cd含量最高。从土壤pH值和有机质含量的垂向分布[图2(b)、(c)]来看,研究区土壤基本为偏酸性,剖面DC1和DC3的表层相对于深层更加偏酸性,而剖面DC2更加偏碱性,值得注意的是剖面DC1深层土壤偏碱性(pH>7.0),而表层(0~20 cm)明显偏酸性(pH<6.0),考虑到深层土壤pH值对母岩的继承性,剖面DC1表层土壤pH值可能受到了外界的强烈改造。3条剖面的有机质均在表层(0~20 cm)相对富集,可能与农业耕作有关。而剖面DC3在30 cm深度以下的深层土壤有机质含量明显高于剖面DC1和DC2,这体现了成土母质的差

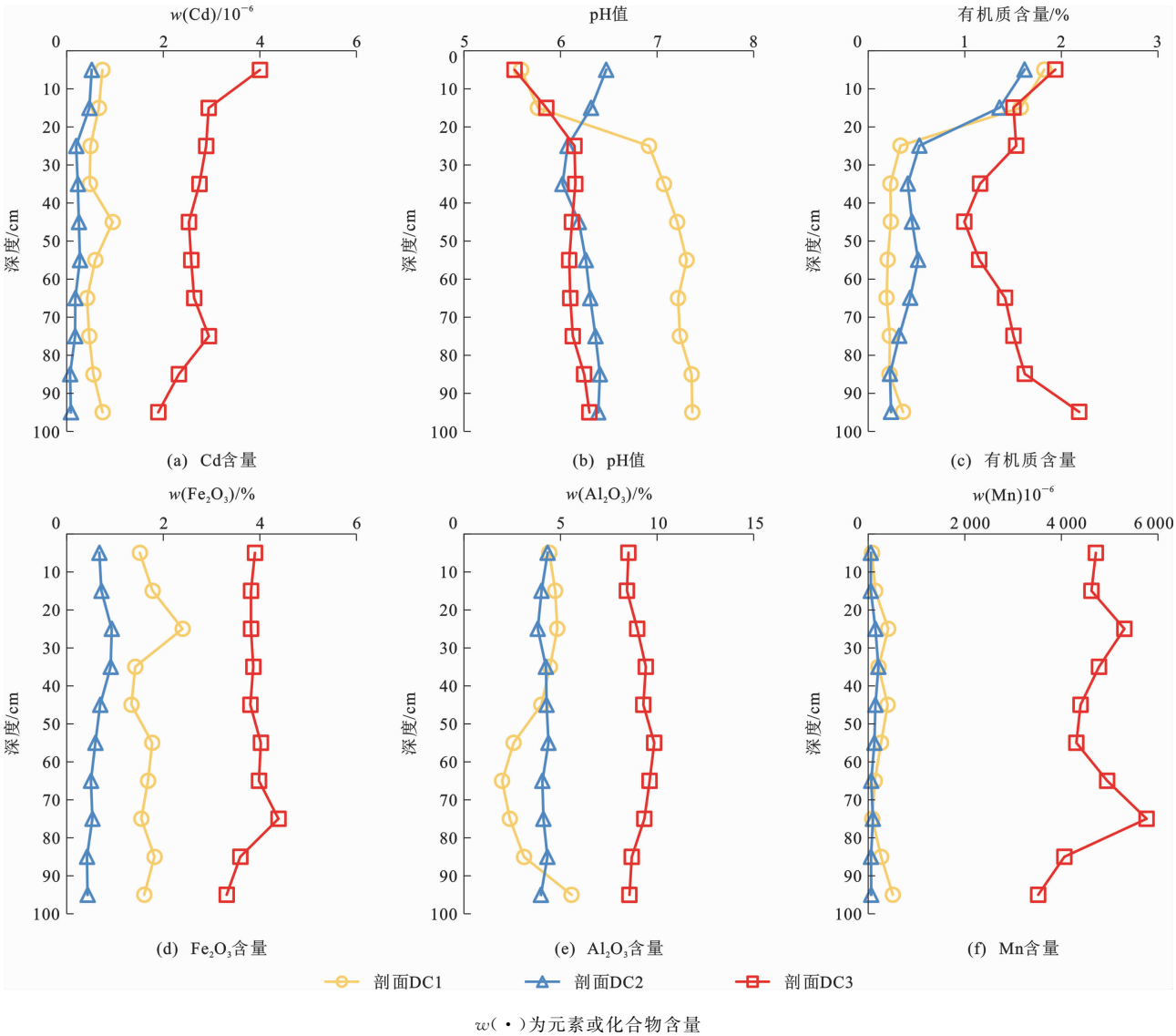


图 2 3 条剖面土壤 Cd 总含量及理化性质的垂向分布

Fig. 2 Vertical Distributions of Total Cd Contents and Basic Physicochemical Properties of Soil in Three Profiles

异。与土壤 Cd 含量在 3 条剖面中的分布类似,剖面 DC3 的 Fe₂O₃、Al₂O₃ 及 Mn 含量远高于剖面 DC1 和 DC2,进一步印证了 3 条剖面 Cd 含量的差异主要受控于地质背景。

2.2 土壤 Cd 形态分布特征

土壤重金属的赋存形态是研究重金属来源、存在状态及生物有效性的重要依据^[34]。研究区 3 条剖面土壤 Cd 形态分布如图 3 所示。剖面 DC1 各形态 Cd 含量从大到小分别为铁锰结合态、残渣态、离子交换态、腐殖酸结合态、强有机结合态、碳酸盐结合态、水溶态,其中铁锰结合态、残渣态和离子交换态占比分别为 35.51%、28.00% 和 18.89%。剖面 DC2 各形态 Cd 含量从大到小分别为离子交换态、残渣态、铁锰结合态、腐殖酸结合态、碳酸盐结合态、强有机结合态、水溶态,其中离子交换态、残渣态和

铁锰结合态占比分别为 37.08%、21.00% 和 17.79%。剖面 DC3 各形态 Cd 含量从大到小分别为铁锰结合态、离子交换态、残渣态、腐殖酸结合态、碳酸盐结合态、强有机结合态、水溶态,其中铁锰结合态占比最大,达到 52.00%,离子交换态和残渣态占比分别为 25.14% 和 10.00%。值得注意的是,剖面 DC3 铁锰结合态镉占比远大于剖面 DC1 和 DC2,且无论是哪一种形态,其在剖面 DC3 的含量均高于其他两条剖面,这与剖面土壤 Cd 含量、有机质含量和 Fe₂O₃ 含量的分布规律基本一致。总体来看,3 条剖面土壤 Cd 形态以铁锰结合态、离子交换态和残渣态为主,这与刘芳慧等对该研究区重金属 Hg 形态特征研究^[35]存在显著差异。在其他研究区域,李颢等对矿产周边稻田受工业源污染土壤的研究显示残渣态镉含量占比最大,其次是离子交

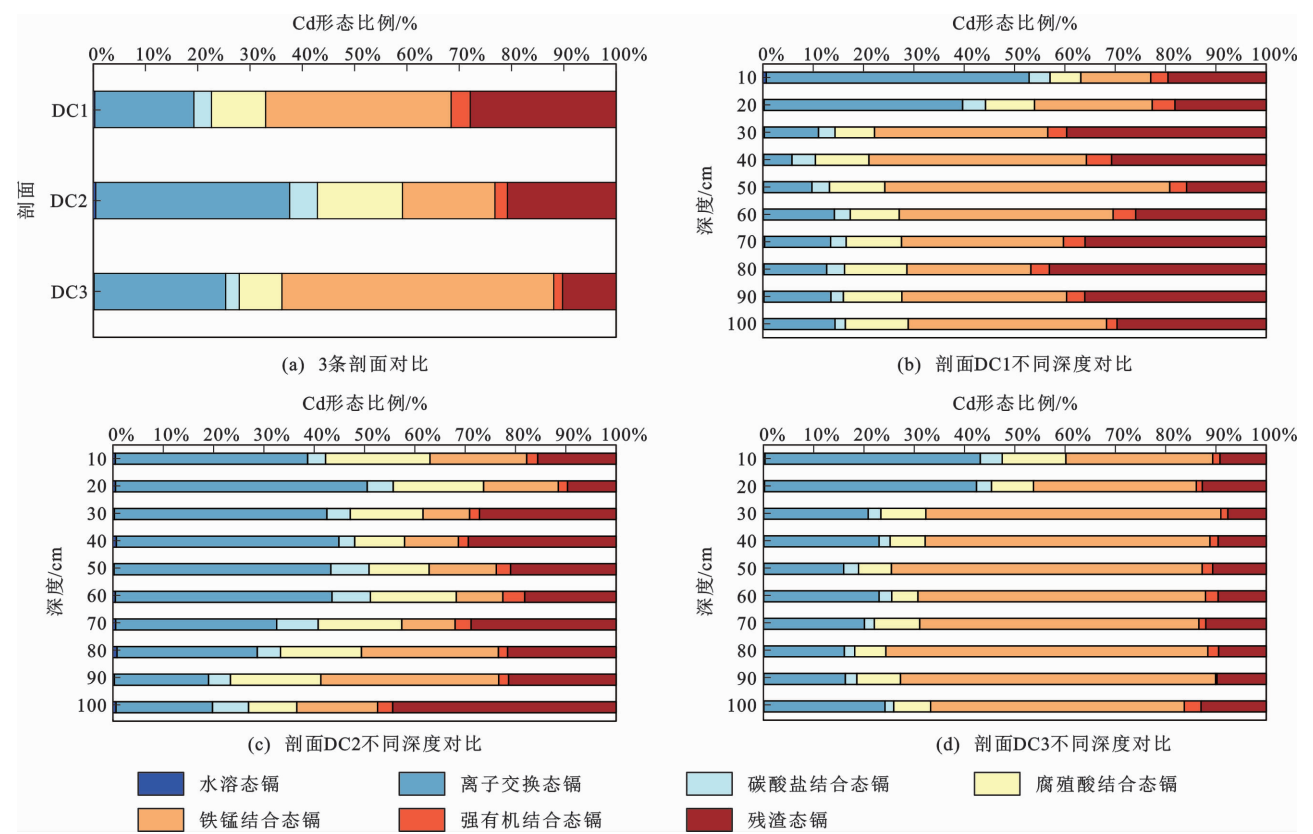


图 3 土壤剖面 Cd 形态比例分布

Fig. 3 Distributions of Cd Speciation Ratio in Soil Profile

换态镉和铁锰结合态镉^[36];唐世琪等对广西岩溶区土壤剖面的研究也表明土壤 Cd 的各形态中,总体上残渣态比例较高,其次是离子交换态和碳酸盐结合态^[37]。以上研究表明,在岩溶高 Cd 地质背景与矿业活动叠加区域土壤离子交换态镉是最主要的生物可利用态,其占比越大,土壤 Cd 生物有效性越高。

土壤重金属的生物可利用性系数、迁移能力系数可以反映重金属各形态被生物体吸收利用和迁移的能力。在提取的 7 种 Cd 形态中,水溶态镉、离子交换态镉、碳酸盐结合态镉容易被植物利用,被认为是生物有效组分。土壤剖面 Cd 生物有效性垂向分布如图 4 所示。3 条剖面土壤生物可利用性系数和迁移能力系数变化相差不大,剖面 DC1 和 DC3 在表层(0~20 cm)生物可利用性系数和迁移能力系数较其他深度大,表明土壤 Cd 的生物有效性较高,具有较高的潜在生态风险。剖面 DC2 在深层(10~90 cm)生物可利用性系数和迁移能力系数明显高于其他两个剖面,具体表现为在 10~20 cm 深度段达到最大值后随着深度的增加逐渐降低,剖面 DC2 在 10~20 cm 深度段的 Cd 总含量、生物有效镉含量最大,其生物有效性也较强。考虑到剖面 DC1 土壤

pH 值为弱酸性至弱碱性,其被生物利用的可能性极小,在靠近矿区 Cd 含量较高的剖面 DC3,其铁锰结合态镉占比达到 52.00%,生物有效性较低,但在酸性条件下会导致生物有效性增强,被水稻吸收利用的风险不可忽视,因此要着重注意对该地区土壤 pH 值的调控。

2.3 土壤 Cd 生态风险评价

2.3.1 富集因子特征

土壤存在空间异质性,基于当地的土壤背景值计算富集因子更能真实地反映研究区人为活动对重金属累积的影响^[38]。本研究区测定的 3 条剖面重金属 Cd 含量平均值高于广西表层土壤背景值,且有 60% 的土壤 Cd 含量超过广西南丹县表层土壤背景值^[32](表 2)。按照参考元素的选择标准,从土壤理化性质的垂向分布(图 2)来看,Fe 稳定性更好。因此,本研究采用广西南丹县自然土壤测定的 Cd 含量几何均值(0.503×10^{-6})^[32]作为背景值,选取 Fe 作为参考元素计算重金属 Cd 的富集因子。

计算得到研究区 3 条剖面土壤重金属 Cd 富集因子结果如图 5 所示。研究区 3 条剖面土壤 Cd 总体表现为在表层(0~20 cm)富集,随着深度的增加其富集水平逐渐降低。剖面 DC3 呈现出最高的富

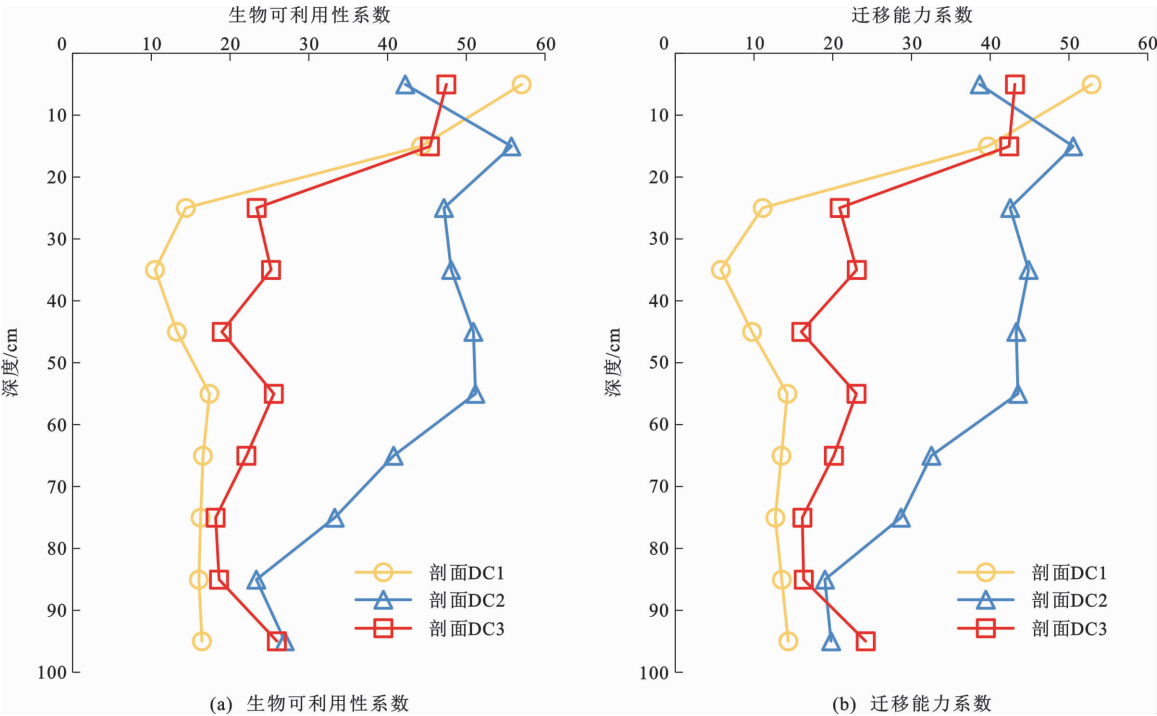


图 4 土壤剖面 Cd 生物有效性垂向分布

Fig. 4 Vertical Distributions of Cd Bioavailability in Soil Profiles

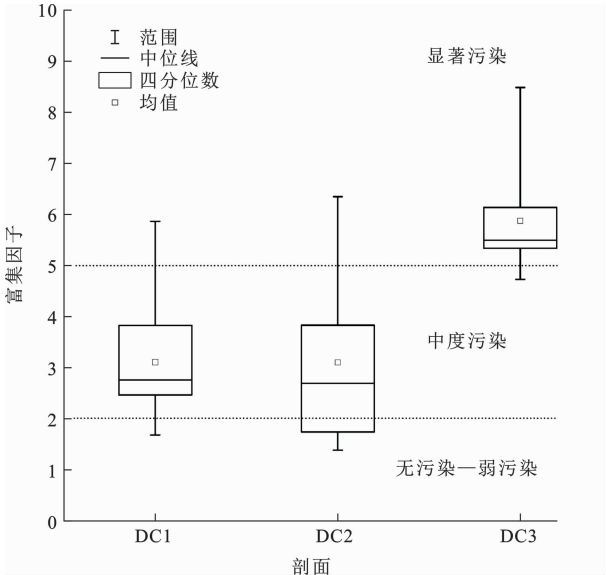


图 5 土壤剖面 Cd 富集因子箱线图

Fig. 5 Boxplot of Cd Enrichment Factors in Soil Profile

集水平,富集因子平均值为 5.9,达到显著污染;剖面 DC1 和 DC2 的富集水平相差不大,富集因子平均值均为 3.1,大部分点位处于中度污染,但也有个别层位达到显著污染。Liaghathi 等认为当富集因子大于 2 时,说明元素在土壤中的积累在一定程度上与人为因素有关^[39]。本文 3 条剖面土壤重金属 Cd 污染程度存在差异,有 86.7% 的点位富集因子大于 2。这说明尽管石灰岩风化成土过程中 Cd 相对富

集是该地区 Cd 含量高的主要自然因素,但表层土壤 Cd 已经出现人为累积。一般来说,农田表层土壤 Cd 含量主要受到耕作和大气干湿沉降的影响,而深层土壤受到的影响不大。考虑到 3 条剖面所在区域的气候与耕地条件类似,它们受到农业活动的影响应该也是类似的。此外,研究区处于山间谷地,大气中的 Cd 容易在局部富集、沉降^[40]。已有研究也表明大厂矿区土壤 Cd 污染主要来源之一为大气沉降^[41]。根据 3 条剖面土壤 Cd 污染情况,靠近矿区的剖面 DC3 受到大气沉降的影响最为显著,而剖面 DC1 和 DC2 受到的影响相对较小。

2.3.2 生态风险评价

采用次生相与原生相分布比值法对研究区 3 条剖面土壤进行生态风险评价,评价结果见表 3。由表 3 可知:剖面 DC3 各层次土壤均为重度污染,Cd 的潜在生态风险较大;剖面 DC2 土壤重度污染占

表 3 土壤剖面 Cd 的次生相与原生相分布比值法评价结果

Table 3 Evaluation Results of Cd RSP Method in Soil Profile				
土壤剖面	根据次生相与原生相分布比值法得到的 不同污染程度占比			
	无污染	轻度污染	中度污染	重度污染
DC1		40%	30%	30%
DC2		10%	30%	60%
DC3				100%

60%,中度污染占 30%,轻度污染占 10%;剖面 DC1 有 40%处于轻度污染,其次是重度污染和重度污染,该点随着深度的增加有从重度污染转化为轻度污染的趋势。

3 讨 论

3.1 土壤 Cd 含量及其形态的影响因素

重金属在土壤环境中的迁移转化与自身的化学性质和土壤环境因素密切相关^[42],其产生的生态环境效应主要体现在迁移能力,迁移能力越强,污染范围越大,产生的生态风险越大^[43-44]。研究区 3 条剖面土壤不同形态 Cd 含量、Cd 总含量及其与理化性质间的相关系数见表 4。剖面 DC1 的土壤 pH 值与水溶态镉含量、离子交换态镉含量成显著负相关关系,剖面 DC2 中土壤 pH 值与铁锰结合态镉含量成显著正相关关系,剖面 DC3 的土壤 pH 值与 Cd 总含量、水溶态镉含量、离子交换态镉含量、碳酸盐结合态镉含量和腐殖酸结合态镉含量成显著负相关关系。土壤 pH 值直接控制着土壤黏粒表面电荷的可变性、腐殖质与 Cd 的络合作用、铁锰氧化物与 Cd 的吸附等。Tahervand 等研究认为土壤 pH 值的降低会促进重金属的活化^[45]。剖面 DC1 和 DC3 水溶态镉和离子交换态镉含量随土壤 pH 值的升高而减少,其表层土壤更偏酸性,水溶态镉和离子交换态镉含量也在表层达到最大值。剖面 DC2 的土壤 pH

值与铁锰结合态镉含量表现为随着土壤 pH 值的降低,铁锰结合态镉含量下降,这可能是因为土壤 pH 值降低时,铁锰氧化物胶体表面负电荷减少,对 Cd²⁺ 的吸附能力降低。

3 条剖面土壤中,只有剖面 DC2 中有机质含量与土壤 Cd 总含量成显著正相关关系,其他两个剖面则未发现有机质含量与土壤 Cd 总含量之间有显著的相关性。土壤有机质不仅影响 Cd 各形态的含量,还会使 Cd 不同形态之间发生相互转化。剖面 DC1 和 DC2 有机质含量与水溶态镉含量、离子交换态镉含量成显著正相关关系,而剖面 DC3 中土壤有机质含量与各形态 Cd 含量均无明显相关性。大量研究表明,土壤有机质含量与土壤 Cd 富集有密切的关系^[46-47],土壤有机质主要通过腐殖酸吸附 Cd,腐殖酸含有的大量有机配体可以与 Cd 发生络合反应,使有效态镉含量下降,从而降低土壤 Cd 的生物有效性。土壤中的 Fe 含量会影响重金属 Cd 含量及其迁移转化^[48]。由表 2 可以看出,研究区土壤中的 Fe 有一定程度的淋失。陈留美等研究认为农业耕作是引起土壤 Fe 流失的因素^[49]。但研究区 3 条剖面的土壤 Fe₂O₃ 含量与 Cd 总含量、各形态 Cd 含量未见明显相关性;从垂向分布来看,土壤 Fe 含量变化较小。这说明在土壤演化过程中,Fe 在气候和农业耕作的作用下发生的淋失对重金属 Cd 的富集产生的影响较小。

表 4 土壤不同形态 Cd 含量、Cd 总含量及其与理化性质间的 Pearson 相关系数

Table 4 Pearson Correlation Coefficients Between Different Speciations of Cd, Total Cd Contents and Physicochemical Properties in Soil									
土壤剖面	测定项目	Cd 总含量	F ₁ 含量	F ₂ 含量	F ₃ 含量	F ₄ 含量	F ₅ 含量	F ₆ 含量	F ₇ 含量
DC1	Cd 总含量	1.000	0.284	0.475	0.759 *	0.642 *	0.719 *	0.654 *	-0.290
	pH 值	-0.233	-0.792 **	-0.897 **	-0.611	0.316	0.412	-0.387	0.479
	有机质含量	0.321	0.813 **	0.965 **	0.601	-0.187	-0.356	0.362	-0.385
	Fe ₂ O ₃ 含量	-0.417	-0.049	-0.119	-0.356	-0.315	-0.296	-0.200	0.289
	Mn 含量	0.400	-0.367	-0.289	0.087	0.706 *	0.799 **	0.212	0.689 *
DC2	Cd 总含量	1.000	0.782 *	0.961 **	0.593	0.747 *	0.198	0.656 *	-0.008
	pH 值	0.138	0.409	0.095	0.366	0.561	0.635 *	0.372	0.230
	有机质含量	0.959 **	0.738 *	0.922 **	0.540	0.835 **	0.334	0.601	0.111
	Fe ₂ O ₃ 含量	0.403	0.060	0.422	-0.169	-0.029	-0.341	-0.087	-0.040
	Mn 含量	-0.154	-0.340	-0.130	-0.387	-0.529	-0.525	-0.256	-0.054
DC3	Cd 总含量	1.000	0.822 **	0.790 **	0.924 **	0.853 **	-0.076	0.026	0.448
	pH 值	-0.908 **	-0.932 **	-0.922 **	-0.944 **	-0.820 **	0.453	-0.021	-0.615
	有机质含量	0.055	0.389	0.332	0.163	0.407	-0.440	0.099	0.184
	Fe ₂ O ₃ 含量	0.514	0.032	0.070	0.230	0.119	0.576	0.234	0.170
	Mn 含量	0.544	0.067	0.129	0.269	0.320	0.683 *	0.118	0.241

注: * 表示在 0.05 水平(双尾)下显著相关; ** 表示在 0.01 水平(双尾)下显著相关。

结合上述分析,研究区 3 条剖面土壤中 Cd 总含量对 Cd 形态分布影响最为显著的是剖面 DC3,其次是剖面 DC2 和 DC1;土壤 pH 值对 Cd 形态分布影响最显著的是剖面 DC3,其次是剖面 DC1;有机质含量对 Cd 形态分布影响最为显著的是剖面 DC2,其次是剖面 DC1,剖面 DC3 则表现为不显著。因此,影响该地区土壤 Cd 迁移转化的主控因素为土壤 pH 值和有机质含量,这与陈盟等对土壤 Cd 迁移转化影响因素的研究结论^[50-51]一致。此外,在高 Cd 含量区,Cd 总含量对 Cd 形态分布的影响更为显著,而在低 Cd 含量区,有机质含量对 Cd 总含量及 Cd 形态分布影响更为显著,从而进一步印证了由地质背景造成的 Cd 含量差异对 Cd 形态分布也具有重要影响。

3.2 土壤 Cd 总含量与生物有效性的控制因素

研究区土壤 Cd 主要来自成土母质,但还受到土壤理化性质、人为因素等的共同影响。从 3 条剖面土壤 Cd 总含量(图 2)来看,靠近矿区的剖面 DC3 明显高于剖面 DC1 和 DC2,Fe₂O₃、Al₂O₃ 以及 Mn 含量也呈现出同样的规律,这说明 3 条剖面 Cd 含量的主要控制因素是土壤地质背景和成土母质,这与钟聪等对研究区土壤剖面 As 的研究结果^[52]一致。此外,郭超等对广西岩溶区土壤 Cd 生物有效性的研究结果也表明,在地质高背景地区土壤重金属的富集具有显著的母岩继承性^[53]。但是土壤重金属的总含量并不是污染评价的唯一标准,结合 3 条剖面的生物有效性分析(图 4)可以发现,土壤 Cd 含量较低的剖面 DC2 生物有效性较高。由此可见,在地质高背景岩溶区,有些区域土壤 Cd 含量并未超标,但其生物有效性较高。因此,其被水稻吸收后的风险仍然不容忽视。例如赵辛金等发现广西典型岩溶高背景区农田土壤和农作物中 Cd 的生态风险空间分布不一致,在农作物 Cd 含量超标的地区,对应的土壤 Cd 含量并未超标^[54]。杨琼等对广西岩溶地质高背景区土壤-水稻系统重金属 Cd 生态风险评价的研究也表明,水稻籽实 Cd 含量与土壤 Cd 含量不完全具有对应性^[55]。这凸显了岩溶高地质背景区土壤 Cd 生态效应的特殊性,因此,此类型的土壤安全应受到格外重视。

为了探明岩溶高地质背景区土壤 Cd 生物有效性控制因素,将土壤 Cd 总含量、理化性质与生物可利用性系数及迁移能力系数进行相关性分析,结果见表 5。从表 5 可以看出,Cd 总含量、pH 值、有机质含量、Fe₂O₃ 含量和 Mn 含量对土壤 Cd 的生物有

效性均有一定影响,其中土壤 pH 值和有机质含量、Cd 总含量和 Fe₂O₃ 含量、Cd 总含量和 pH 值分别是剖面 DC1、DC2 和 DC3 土壤 Cd 生物有效性的最重要控制因素。结合表 2 和图 3 来看,Cd 含量高的剖面土壤 Fe₂O₃ 和 Mn 含量同样高,其铁锰结合态镉占比也高,由此可见土壤中 Fe、Mn 含量与铁锰结合态镉含量息息相关。3 条剖面土壤 Fe₂O₃、Mn 含量与铁锰结合态镉含量的相关关系(图 6)表明,土壤铁锰结合态镉与生物可利用性系数成负相关关系。土壤铁锰氧化物通过控制土壤 Cd 的吸附^[56-57]、迁移等过程从而影响重金属的生物有效性,其形成主要受到土壤氧化-还原的控制^[58]。季文兵等发现广西典型岩溶地区的土壤铁锰氧化物对 Cd 具有较强的吸附和固定能力,使得 Cd 的生物有效性降低^[59]。杨琼等对广西贵港岩溶地区土壤铁锰结核与 Cd 的研究也表明,土壤中铁锰氧化物越多,土壤中 Cd 的活性越低,生物有效性越低^[60]。以上研究与本研究区结果一致,由此可以推断:在桂西北岩溶地区土壤重金属 Cd 总含量主要受地质背景的影响,但是土壤 Cd 的生物有效性除了受到 Cd 总含量、pH 值、有机质含量的影响以外,还与铁锰氧化物的吸附和固定有密切联系。铁锰氧化物一方面可以促进 Cd 在土壤中的富集,另一方面又能降低土壤 Cd 的生物有效性。因此,在对该地区土壤、农作物进行风险评估时,应当考虑铁锰氧化物的影响,进而有利于岩溶地区土壤的安全开发和利用。

4 结 语

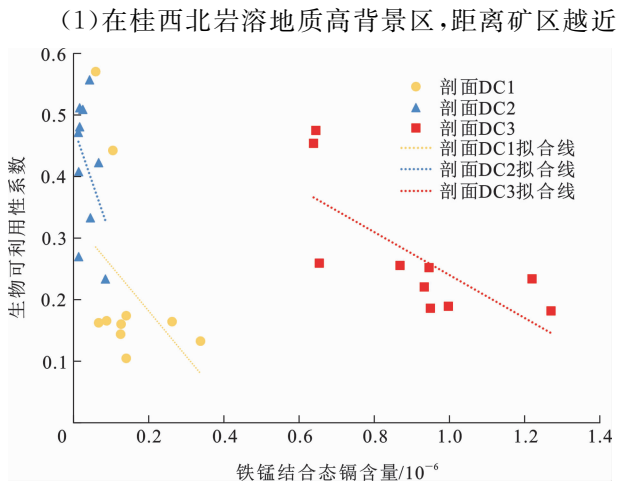


图 6 3 条剖面土壤铁锰结合态镉含量与生物可利用性系数相关关系

Fig. 6 Correlation Relationship Between Fe-Mn Binding Cd Content and Bioavailability Coefficient in Three Soil Profiles

表 5 土壤 Cd 总含量、理化性质与生物可利用性系数及迁移能力系数间的 Pearson 相关系数

Table 5 Pearson Correlation Coefficients Between Total Cd Contents, Physicochemical Properties, Bioavailability Coefficient and Migration Capacity Coefficient of Soil

参数	剖面 DC1		剖面 DC2		剖面 DC3	
	生物可利用性系数	迁移能力系数	生物可利用性系数	迁移能力系数	生物可利用性系数	迁移能力系数
Cd 总含量	0.292	0.302	0.659 *	0.702 *	0.654 *	0.628
pH 值	-0.956 **	-0.932 **	-0.547	-0.562	-0.863 **	-0.841 **
有机质含量	0.981 **	0.976 **	0.473	0.528	0.367	0.382
Fe ₂ O ₃ 含量	-0.079	-0.068	0.715 *	0.790 **	-0.078	-0.090
Mn 含量	-0.506	-0.485	0.444	0.471	-0.074	-0.082

注: * 表示在 0.05 水平(双尾)下显著相关; ** 表示在 0.01 水平(双尾)下显著相关。

的剖面土壤 Cd 含量越高,然而其生物有效性越低。这说明土壤 Cd 含量的空间分布受到了周边矿业活动的影响,其中残渣态等不易被生物利用的 Cd 受到矿业活动的影响尤其显著。

(2)土壤 Cd 在剖面纵向分布上表现为表层相对富集,深层较为稳定,其富集除了受石灰岩风化成土过程中自然因素(如 pH 值和有机质含量等)的影响外,还受到人类矿业和农业活动的影响。

(3)影响岩溶地质高背景区土壤 Cd 生物有效性的主要因素有 pH 值、Cd 总含量、有机质含量和铁锰氧化物含量。除了土壤 Cd 总含量与矿业活动密切相关以外,土壤 pH 值、有机质含量和铁锰氧化物含量均受控于自然地质背景,而且与土壤生物有效态镉的吸附与固定有关。因此,对于岩溶地质高背景和矿业活动叠加区,土壤 Cd 污染风险防控可以通过降低土壤 pH 值,防止土壤有机质、Fe 和 Mn 的淋失以及合理规划矿业和农业活动等措施来应对。

参考文献:

References:

[1] 吴博晗,吴向阳,李霞,等.镉对水稻及种植土壤影响的研究进展[J].江苏农业科学,2021,49(18):25-33.
WU Bo-han, WU Xiang-yang, LI Xia, et al. Research Progress on Effects of Cadmium on Rice and Planting Soil[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(18): 25-33.

[2] 王海洋,韩玲,谢丹妮,等.矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价[J].环境科学,2022,43(4):2104-2114.
WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, et al. Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment [J]. Environmental Science, 2022, 43(4): 2104-2114.

[3] 宋波,王佛鹏,周浪,等.广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价[J].环境科学,2019,40(5):2443-2452.
SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, et al. Cd Content Characteristics and Ecological Risk Assessment of Paddy Soil in High Cadmium Anomaly Area of Guangxi[J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2443-2452.

[4] 马骄阳,保欣晨,王坤,等.土壤镉污染的人体健康风险评价研究:生物有效性与毒性效应[J].生态毒理学报,2021,16(6):120-132.
MA Jiao-yang, BAO Xin-chen, WANG Kun, et al. Human Health Risk Assessment of Cadmium in Soils: Role of Bioavailability and Toxic Effects[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(6): 120-132.

[5] 中华人民共和国生态环境部,中华人民共和国自然资源部.全国土壤污染状况调查公报(2014 年 4 月 17 日)[J].环境教育,2014(6):8-10.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Bulletin of the National Survey on Soil Pollution Status (April 17, 2014) [J]. Environmental Education, 2014(6): 8-10.

[6] 邹小阳,周旺,孙文俊,等.桂西北岩溶区土壤理化性质及相关性分析[J].东北农业科学,2021,46(3):41-47,129.
ZOU Xiao-yang, ZHOU Wang, SUN Wen-jun, et al. Soil Physical and Chemical Properties and Correlation Analysis in Karst Area of Northwest Guangxi [J]. Journal of Northeast Agricultural Sciences, 2021, 46(3): 41-47, 129.

[7] 王佛鹏,肖乃川,周浪,等.桂西南地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价[J].环境科学,2020,41(2):876-885.
WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, et al. Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemi-

- cal Anomaly Area in Southwest Guangxi[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(2): 876-885.
- [8] VINGIANI S, DI IORIO E, COLOMBO C, et al. Integrated Study of Red Mediterranean Soils from Southern Italy[J]. *Catena*, 2018, 168: 129-140.
- [9] YAMASAKI S, TAKEDA A, NUNOHARA K, et al. Red Soils Derived from Limestone Contain Higher Amounts of Trace Elements than Those Derived from Various Other Parent Materials[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2013, 59(5): 692-699.
- [10] 肖高强, 陈杰, 白兵, 等. 云南典型地质高背景区土壤重金属含量特征及污染风险评价[J]. *地质与勘探*, 2021, 57(5): 1077-1086.
- XIAO Gao-qiang, CHEN Jie, BAI Bing, et al. Content Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Soil of Typical High Geological Background Areas, Yunnan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2021, 57(5): 1077-1086.
- [11] 冯志刚, 刘威, 张兰英, 等. 贫Cd碳酸盐岩发育土壤Cd的富集与超常富集现象: 以贵州岩溶区为例[J]. *地质通报*, 2022, 41(4): 533-544.
- FENG Zhi-gang, LIU Wei, ZHANG Lan-ying, et al. Enrichment and Supernormal Enrichment Phenomenon of Cd in Soils Developed on Cd-poor Carbonate Rocks: A Case Study of Karst Areas in Guizhou, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(4): 533-544.
- [12] ZHAO Y J, DENG Q Y, LIN Q, et al. Cadmium Source Identification in Soils and High-risk Regions Predicted by Geographical Detector Method[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114338.
- [13] 宋波, 杨子杰, 张云霞, 等. 广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1888-1900.
- SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, et al. Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1888-1900.
- [14] 唐豆豆, 袁旭音, 汪宜敏, 等. 地质高背景农田土壤中水稻对重金属的富集特征及风险预测[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1): 18-26.
- TANG Dou-dou, YUAN Xu-yin, WANG Yi-min, et al. Enrichment Characteristics and Risk Prediction of Heavy Metals for Rice Grains Growing in Paddy Soils with a High Geological Background[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2018, 37(1): 18-26.
- [15] ZHONG C, FENG Z X, JIANG W, et al. Evaluation of Geogenic Cadmium Bioavailability in Soil-rice System with High Geochemical Background Caused by Black Shales[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(2): 1053-1063.
- [16] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 449-459.
- MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, et al. Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 449-459.
- [17] 周德华, 周蓓蓓, 陈晓鹏, 等. 安徽大矾山废弃矾矿区土壤重金属污染特征与健康风险评价[J]. *地球科学与环境学报*, 2023, 45(4): 966-977.
- ZHOU De-hua, ZHOU Bei-bei, CHEN Xiao-peng, et al. Soil Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risk Assessment in Dafanshan Abandoned Alum Mining Area of Anhui, China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2023, 45(4): 966-977.
- [18] 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 等. 典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3913-3923.
- TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, et al. Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-covered Area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3913-3923.
- [19] 胡青青, 沈强, 陈飞, 等. 重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2878-2888.
- HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, et al. Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2878-2888.
- [20] 余元元, 黄宇妃, 宋波, 等. 南丹县矿区周边土壤与农产品重金属含量调查及健康风险评价[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2133-2135.
- YU Yuan-yuan, HUANG Yu-fei, SONG Bo, et al. Investigation and Health Risk Assessment of Heavy Metal Content in Soil and Agricultural Products Around Mining Area in Nandan County[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(11): 2133-2135.
- [21] 王佛鹏, 宋波, 周浪, 等. 广西西江流域土壤重金属背景值再研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(9): 3695-3702.
- WANG Fo-peng, SONG Bo, ZHOU Lang, et al. Redistribution of Heavy Metal Background in Soil of Xijiang River Basin in Guangxi[J]. *Acta Scientiae Circ*

- cumstantiae, 2018, 38(9): 3695-3702.
- [22] DD 2005—03, 生态地球化学评价样品分析技术要求[S].
DD 2005—03, Technical Requirements for Sample Analysis for Ecogeochemical Evaluation[S].
- [23] DZ/T 0258—2014, 多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)[S].
DZ/T 0258—2014, Specification of Multi-purpose Regional Geochemical Survey(1:250 000)[S].
- [24] ZOLLER W H, GLADNEY E S, DUCE R A. Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole[J]. Science, 1974, 183: 198-200.
- [25] 邓昌州, 平先权, 杨文, 等. 探讨富集因子背景值的选择[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1362-1367.
DENG Chang-zhou, PING Xian-quan, YANG Wen, et al. Selection of the Background Value for Enrichment Factor[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(9): 1362-1367.
- [26] SUTHERLAND R A. Bed Sediment-associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii[J]. Environmental Geology, 2000, 39(6): 611-627.
- [27] 杨琼, 杨忠芳, 刘旭, 等. 广西典型酸性火成岩地质低背景区土壤-水稻重金属积累特征及生态风险[J]. 华东地质, 2022, 43(1): 49-60.
YANG Qiong, YANG Zhong-fang, LIU Xu, et al. Transfer Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-rice System in Typical Granite Area with Low Geochemical Background of Guangxi[J]. East China Geology, 2022, 43(1): 49-60.
- [28] 陈静生, 董林, 邓宝山, 等. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究: 以鄱阳湖为例[J]. 环境科学学报, 1987, 7(2): 140-149.
CHEN Jing-sheng, DONG Lin, DENG Bao-shan, et al. Modeling Study on Copper Partitioning in Sediments: A Case Study of Poyang Lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1987, 7(2): 140-149.
- [29] 霍文毅, 黄风茹, 陈静生, 等. 河流颗粒物重金属污染评价方法比较研究[J]. 地理科学, 1997, 17(1): 81-86.
HUO Wen-yi, HUANG Feng-ru, CHEN Jing-sheng, et al. Comparative Study of Assessment Method for River Particulate Heavy Metal Pollution[J]. Scientia Geographica Sinica, 1997, 17(1): 81-86.
- [30] 魏复盛, 杨国治, 蒋德珍, 等. 中国土壤元素背景值基本统计量及其特征[J]. 中国环境监测, 1991, 7(1): 1-6.
WEI Fu-sheng, YANG Guo-zhi, JIANG De-zhen, et al. Basic Statistics and Characteristics of Soil Element Background Values in China[J]. Environmental Monitoring in China, 1991, 7(1): 1-6.
- [31] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020.
HOU Qing-ye, YANG Zhong-fang, YU Tao, et al. Soil Geochemical Dataset of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020.
- [32] 钟雪梅, 于洋, 陆素芬, 等. 金属矿业密集区广西南丹土壤重金属含量特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1694-1702.
ZHONG Xue-mei, YU Yang, LU Su-fen, et al. Evaluation of Heavy Metal Contamination in Soils in Mining-intensive Areas of Nandan, Guangxi[J]. Journal of Agro-environment Science, 2016, 35(9): 1694-1702.
- [33] GB 15618—2018, 土壤环境质量: 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
GB 15618—2018, Soil Environmental Quality: Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land[S].
- [34] 王芳婷, 包科, 黄长生, 等. 广州市南沙区第四系剖面镉富集特征及生物有效性[J]. 环境科学, 2022, 43(7): 3789-3798.
WANG Fang-ting, BAO Ke, HUANG Chang-sheng, et al. Cadmium Enrichment and Bioavailability of Quaternary Profiles in Nansha District, Guangzhou, China[J]. Environmental Science, 2022, 43(7): 3789-3798.
- [35] 刘芳慧, 黄丹, 钟聪, 等. 桂西北典型矿区周边水稻田土壤剖面汞分布特征及其影响因素[J]. 土壤通报, 2020, 51(6): 1342-1350.
LIU Fang-hui, HUANG Dan, ZHONG Cong, et al. Distribution Characteristics of Mercury and Its Influencing Factors of Paddy Fields Around the Typical Mining Areas in Northwest Guangxi [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2020, 51(6): 1342-1350.
- [36] 李颢, 陈敬龙, 段华泰, 等. 工业和农业污染稻田土壤重金属的赋存形态及水稻吸收运移比较[J]. 土壤通报, 2022, 53(1): 204-212.
LI Hao, CHEN Jing-long, DUAN Hua-tai, et al. Comparison of the Forms of Heavy Metals and the Absorption and Transport by Rice Between Industrial and Agricultural Contaminated Paddy Soils [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2022, 53(1): 204-212.
- [37] 唐世琪, 杨峥, 马宏宏, 等. 岩溶区土壤镉生物有效性影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1221-1229.
TANG Shi-qi, YANG Zheng, MA Hong-hong, et al. Study on Factors Affecting Soil Cadmium Bioavaila-

- bility in Soil in Karst Area[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2020, 39(6): 1221-1229.
- [38] 范晓婷, 蒋艳雪, 崔 斌, 等. 富集因子法中参比元素的选取方法: 以元江底泥中重金属污染评价为例[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3795-3803.
FAN Xiao-ting, JIANG Yan-xue, CUI Bin, et al. Selection of a Reference Element for Enrichment Factor: A Case Study on the Pollution Evaluation of Heavy Metals in the Sediment of Yuan River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(10): 3795-3803.
- [39] LIAGHATI T, PREDA M, COX M. Heavy Metal Distribution and Controlling Factors Within Coastal Plain Sediments, Bells Creek Catchment, Southeast Queensland, Australia[J]. *Environment International*, 2004, 29(7): 935-948.
- [40] 宋书巧, 胡 伟. 广西某喀斯特流域土壤重金属 Cd 分布及其来源分析[J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(17): 237-241.
SONG Shu-qiao, HU Wei. Cadmium Content of Soil in Karst Basin of Guangxi District: Distribution and Source Recognition[J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 15(17): 237-241.
- [41] 张新英, 赵才流, 吴浩东, 等. 广西一个典型矿业镇环境中重金属污染分析[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(4): 79-83.
ZHANG Xin-ying, ZHAO Cai-liu, WU Hao-dong, et al. Situation of Heavy metal Contamination in a Typical Mining Town of Guangxi, South China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2008, 24(4): 79-83.
- [42] 李琳丽, 黄小凤, 赵 丹, 等. 汞矿区土壤重金属迁移转化及治理技术研究综述[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(2): 128-137.
LI Lin-li, HUANG Xiao-feng, ZHAO Dan, et al. Review on Migration, Transformation and Treatment of Soil Heavy Metals in Mercury Mining Area[J]. *Non-ferrous Metals Engineering*, 2022, 12(2): 128-137.
- [43] 安永龙, 黄 勇, 孙 朝, 等. 北京平原区两年内土壤中五种重金属元素化学形态变化及生物有效性[J]. *地质通报*, 2018, 37(6): 1142-1149.
AN Yong-long, HUANG Yong, SUN Zhao, et al. Chemical Speciation and Bioavailability of Five Heavy Metals in Soil of Beijing Plain Area in Two Years[J]. *Geological Bulletin of China*, 2018, 37(6): 1142-1149.
- [44] 刘 旭, 顾秋蓓, 杨 琼, 等. 广西象州与横县碳酸盐岩分布区土壤中 Cd 形态分布特征及影响因素[J]. *现代地质*, 2017, 31(2): 374-385.
LIU Xu, GU Qiu-bei, YANG Qiong, et al. Distribution and Influencing Factors of Cadmium Geochemical Fractions of Soils at Carbonate Covering Area in Hengxian and Xiangzhou of Guangxi[J]. *Geoscience*, 2017, 31(2): 374-385.
- [45] TAHERVAND S, JALALI M. Sorption, Desorption, and Speciation of Cd, Ni, and Fe by Four Calcareous Soils as Affected by pH[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(6): 322.
- [46] 李秋言, 赵秀兰. 紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2146-2153.
LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan. Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 2146-2153.
- [47] 张兰萍, 闵文豪, 范志强, 等. 酸性紫色水稻土颗粒有机质对镉的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(6): 2588-2597.
ZHANG Lan-ping, MIN Wen-hao, FAN Zhi-qiang, et al. Characteristics of Cadmium Adsorption on Particulate Organic Matter Isolated from an Acidic Purple Paddy Soil[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(6): 2588-2597.
- [48] 胡世文, 刘同旭, 李芳柏, 等. 土壤铁矿物的生物-非生物转化过程及其界面重金属反应机制的研究进展[J]. *土壤学报*, 2022, 59(1): 54-65.
HU Shi-wen, LIU Tong-xu, LI Fang-bai, et al. The Abiotic and Biotic Transformation Processes of Soil Iron-bearing Minerals and Its Interfacial Reaction Mechanisms of Heavy Metals: A Review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(1): 54-65.
- [49] 陈留美, 赵东波, 韩光中, 等. 中国稻田土壤铁流失及其环境意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2022, 52(7): 1253-1267.
CHEN Liu-mei, ZHAO Dong-bo, HAN Guang-zhong, et al. Iron Loss of Paddy Soil in China and Its Environmental Implications[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2022, 52(7): 1253-1267.
- [50] 陈 盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 等. 阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, 43(10): 4545-4555.
CHEN Meng, PAN Yong-xing, HUANG Yi-xiang, et al. Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-zinc Mining Area, Yangshuo[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(10): 4545-4555.
- [51] 赵万伏, 宋垠先, 管冬兴, 等. 典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1332-1341.
ZHAO Wan-fu, SONG Yin-xian, GUAN Dong-xing,

- et al. Pollution Status and Bioavailability of Heavy Metals in Soils of a Typical Black Shale Area[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2018, 37(7): 1332-1341.
- [52] 钟 聪,王 成,李 杰,等. 桂西北典型岩溶区水稻田成土剖面砷的垂向分布特征及其影响因素[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(6): 875-882.
- ZHONG Cong, WANG Cheng, LI Jie, et al. Arsenic Vertical Distribution and Its Controlling Factors in Paddy Soil Profiles in a Typical Karst Area, Northwest of Guangxi, China[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(6): 875-882.
- [53] 郭 超,文宇博,杨忠芳,等. 典型岩溶地质高背景土壤镉生物有效性及其控制因素研究[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2019, 55(4): 678-687.
- GUO Chao, WEN Yu-bo, YANG Zhong-fang, et al. Factors Controlling the Bioavailability of Soil Cadmium in Typical Karst Areas with High Geogenic Background[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 2019, 55(4): 678-687.
- [54] 赵辛金,吴天生,钟晓宇,等. 广西典型岩溶区重金属高背景区农田土壤生态风险综合评价[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(22): 252-261.
- ZHAO Xin-jin, WU Tian-sheng, ZHONG Xiao-yu, et al. Comprehensive Evaluation of Ecological Risk of Farmland Soil in Typical Karst Area of Guangxi Area with High Heavy Metal Background[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2020, 48(22): 252-261.
- [55] 杨 琼,杨忠芳,张起钻,等. 中国广西岩溶地质高背景区土壤-水稻系统 Cd 等重金属生态风险评价[J]. *中国科学:地球科学*, 2021, 51(8): 1317-1331.
- YANG Qiong, YANG Zhong-fang, ZHANG Qi-zuan, et al. Ecological Risk Assessment of Cd and Other Heavy Metals in Soil-rice System in the Karst Areas with High Geochemical Background of Guangxi, China[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2021, 51(8): 1317-1331.
- [56] 范春辉,郑金焕,王宇飞,等. 基于光谱识别技术的土壤铁锰结核对镉的吸附行为研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(2): 616-621.
- FAN Chun-hui, ZHENG Jin-huan, WANG Yu-fei, et al. Adsorption of Cadmium on Fe-Mn Nodules Derived From Soil by Spectral Methods[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(2): 616-621.
- [57] JI W B, YANG Z F, YU T, et al. Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Fe-Mn Nodules in the Karst Area of Guangxi, Southwest China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106(1): 51-56.
- [58] 季文兵,杨忠芳,尹爱经,等. 地质高背景地区土壤中铁锰结核形成机理:以广西桂中地区为例[J]. *生态学杂志*, 2021, 40(8): 2302-2314.
- JI Wen-bing, YANG Zhong-fang, YIN Ai-jing, et al. Formation Mechanisms of Iron-manganese Nodules in Soils from High Geological Background Area of Central Guangxi[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2021, 40(8): 2302-2314.
- [59] 季文兵,杨忠芳,尹爱经,等. 地质高背景地区土壤中不同粒径铁锰结核地球化学特征[J]. *生态学杂志*, 2021, 40(8): 2289-2301.
- JI Wen-bing, YANG Zhong-fang, YIN Ai-jing, et al. Geochemical Characteristics of Fe-Mn Nodules with Different Sizes in Soils of High Geological Background Areas [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2021, 40(8): 2289-2301.
- [60] 杨 琼,杨忠芳,季峻峰,等. 广西贵港岩溶地质高背景区富含铁锰结核土壤的矿物学与重金属地球化学特征[J]. *现代地质*, 2021, 35(5): 1450-1458.
- YANG Qiong, YANG Zhong-fang, JI Jun-feng, et al. Characteristics of Mineralogy and Heavy Metal Geochemistry in Ferromanganese Nodule Rich Soils with High Geochemical Background from Guigang, Guangxi[J]. *Geoscience*, 2021, 35(5): 1450-1458.