

西南典型地质高背景区与矿业活动区稻田土壤剖面 镉分布特征及生物有效性研究

王莹^{1,2}, 刘意章^{1*}, 张永祥³, 黎宇洋¹, 景璟^{1,2},
周旺旺^{1,2}, 宁增平¹, 刘承帅¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 长江大学 资源与环境学院, 武汉 430100)

摘要: 我国西南地质高背景区与矿业活动区的稻田土壤镉普遍富集, 而不同来源镉的活性与风险差异较大, 目前对不同成因高镉稻田土壤剖面的对比研究较少。本研究比较了贵州南部地质高背景区和矿业活动区稻田土壤剖面的镉含量、赋存形态和生物有效性的纵向分布特征及主要影响因素。结果表明, 地质高背景区土壤镉含量随深度变化小, 而矿业活动区土壤镉含量随深度增加而降低。铁锰氧化物结合态和可交换态是研究区土壤中镉的主要赋存形态, 矿业活动区土壤可交换态镉占比约为地质高背景区土壤的2倍, 且生物有效态镉占比(13.6%)高于地质高背景区土壤(7.76%)。地质高背景区土壤镉的生物有效性受土壤有机质、游离铁氧化物等因素影响, 而矿业活动区土壤镉的生物有效性主要受来源影响, 活性态镉向下迁移导致深层土壤镉的生物有效性升高。这些研究结果可为喀斯特区不同成因高镉稻田土壤的污染管控提供依据。

关键词: 喀斯特区; 土壤污染; 重金属; 赋存形态; 迁移富集

中图分类号: X142; X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)01-0034-10 **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.24.52.047

镉(Cd)是一种典型的有毒有害重金属, 人体镉暴露可导致非致癌和致癌风险, 造成肾脏疾病、骨骼损伤等, 长期Cd暴露还可能增加患肺癌的机率^[1-3]。土壤镉污染是我国重要的环境问题之一, 根据2014年《全国土壤污染状况调查公报》^[4], 土壤样本Cd的超标率为7.0%, 居所有重金属之首。其中, 稻田土壤Cd的富集备受关注^[5], Cd易被水稻组织吸收并转运至籽粒^[6-7], 并通过食物链威胁区域人群健康。要科学管控稻田土壤Cd污染风险, 理解Cd的迁移转化过程尤为关键。

土壤中的Cd主要来源于成土母质和人为活动^[8]。在我国西南喀斯特地区, 一方面, 土壤对碳酸盐岩等母岩的地球化学继承性与风化成土过程的次生富集作用^[9-10], 导致了土壤中Cd的自然富集, 形成了大面积的高Cd地质背景区^[11]; 另一方面, 该地区处于我国的大面积低温成矿域^[12], 金属矿产资源丰富, 长期高强度的矿山开采、冶炼等人类活动也是导致该区域土壤中Cd富集的重要原因^[13-14]。因此, 西南喀斯特地区土壤Cd污

染研究受到广泛关注, 前人在特定区域土壤镉来源、富集特征与机制、赋存形态特征、生态环境风险评价等方面开展了较多研究^[15-17], 主要集中于地质高背景区或人为污染区的表层土壤, 例如, Wen等^[13]利用Cd同位素技术对铅锌矿冶区土壤Cd的来源进行了解析; 杨琼等^[18]调查了广西喀斯特区土壤-水稻系统Cd等重金属的含量并开展了系统的生态风险评价; Wen等^[9]探讨了广西碳酸盐岩区土壤Cd的来源和赋存形态, 并评价了不同类型土壤Cd的生物有效性^[19]。值得关注的是, 地质源与人为源的重金属在活性、输入途径等方面存在显著差异^[20-21], 可能导致其在土壤中的纵向分布特征(如含量、形态和生物有效性)呈现不同的变化规律, 从而表现出不同的污染发生机制和环境风险。相比于其他类型土壤, 喀斯特地区的稻田土壤中Cd的生物有效性更高^[19], 不同污染成因导致的土壤Cd活性差异对水稻籽粒的潜在风险不一。迄今, 针对西南喀斯特区不同成因的高Cd稻田土壤的系统研究仍较为缺乏, 限制了对稻田土

收稿日期: 2024-03-11; 改回日期: 2024-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(42373065, 42330712); 中国科学院青年创新促进会(2021399)。

第一作者简介: 王莹(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染机理。email: wangying@mail.gyig.ac.cn。

*通信作者: 刘意章(1986—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为土壤环境地球化学。email: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

壤镉污染机制的深入理解。

因此,针对西南喀斯特区广泛存在的稻田土壤镉富集问题,本研究选取了由地质高背景和矿业活动造成的两种不同来源的高Cd稻田土壤剖面为研究对象。通过分析土壤剖面Cd含量、赋存形态和生物有效性的变化特征,探究了不同成因高Cd稻田土壤Cd的迁移富集机制及活性变化规律。旨在深入理解不同来源Cd的污染机制,为喀斯特区稻田土壤Cd污染的有效管控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省南部的罗甸地质高背景区(25°39'57"N, 106°41'26"E)和都匀矿业活动区(26°13'35"N, 107°40'5"E),这些区域主要出露岩石为碳酸盐岩,为我国西南典型的喀斯特区,属亚热带季风气候,年平均温度约20℃,年平均降雨量约为1300 mm。前期研究表明,罗甸地质高背景区土壤Cd平均含量为8.59 mg/kg,主要来源于碳酸盐岩风化成土过程^[15],而都匀矿业活动区长期开采铅锌矿,尾矿库淋滤导致土壤重金属富集^[22],采样区域为尾矿库下游的稻田,受尾矿废水影响污染严重。

1.2 样品采集与前处理

在上述地质高背景区和受尾矿废水污染的区域各采集2个稻田土壤剖面,共4个剖面,按耕作层、犁底层、水耕淀积层、母质层等划分土壤层位采集土壤剖面,深度范围为0~80 cm。地质高背景区土壤剖面编号为LDSP1、LDSP2,在LDSP1采集0~15、15~30、30~50、50~70 cm层位的样品共4件,LDSP2采集0~20、20~40、40~55、55~70、70~80 cm层位的样品共5件;矿业活动区土壤剖面编号为DYSP1、DYSP2,其中DYSP1临近灌溉渠,DYSP2位于DYSP1下游方向,在DYSP1采集0~20、20~30、30~50、50~80 cm层位的样品共4件,DYSP2采集0~20、20~50、50~60、60~80 cm层位的样品共4件。样品混合均匀后各取1 kg装入尼龙布袋中。土壤样品经室内自然风干,过2 mm尼龙筛去除砾石、植物根系,再研磨过0.15 mm、0.074 mm尼龙筛。

1.3 样品分析

土壤pH按1:2.5(土/水)的比例混匀、振荡后的悬浮液采用pH计(SevenDirect SD50, Mettler Toledo)测定。土壤中有效阳离子交换量(ECEC)采用三氯化六氨合钴浸提法(HJ 889—2017)^[23]测定;土壤有机质(SOM)采用重铬酸钾-外加热法测定^[24]。土壤游离铁氧化物

(Fe_d)采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠(DCB)提取^[25],提取液中总铁含量采用火焰原子吸收分光光度计(AAS, Perkin Elmer-PinAAcle 900F, USA)测定。

土壤主微量元素的测定:称取3 g左右土壤样品(200目)在105℃下干燥2 h,将助熔剂与样品按质量比为20:1置于坩埚中混匀并滴加0.5 mL饱和NH₄I,经预氧化-熔融-混匀-静止后,采用X射线荧光光谱(ARL Perform'X 4200, Thermo Fisher)测定土壤主要化学组成(包括SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、MnO、P₂O₅、TiO₂),每批样品设置2个标准物质及5%平行样。烘干土壤于全自动消解仪(Auto-Digiblock S60 UP)采用HNO₃-HF-HClO₄混合酸高温消解,消解完全后采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7700x, USA)测定Cd等重金属含量。消解样品设置空白样、10%平行样和标准样品进行质量控制,土壤标准样品(GBW07405a)Cd的回收率为82.5%。

土壤Cd的赋存形态采用Tessier法^[26]分析,包括(1)可交换态:称取1.00 g土壤样品,加入8 mL 1 mol/L MgCl₂·6H₂O,室温振荡1 h;(2)碳酸盐结合态:残余物中加入8 mL 1 mol/L NaAc(pH=5),室温振荡8 h;(3)铁锰结合态:残余物中加入20 mL 0.04 mol/L盐酸羟胺的25%醋酸溶液,(96±3)℃提取4 h,间断振荡;(4)有机结合态:残余物中加入3 mL 0.02 mol/L HNO₃及5 mL 30% H₂O₂(pH=2),混合物加热至(85±2)℃保持2 h,加热中途振荡几次,再加入5 mL H₂O₂,调节pH至2,继续保温3 h,冷却后加入5 mL 3.2 mol/L NH₄Ac,用20% HNO₃稀释至20 mL,并振荡0.5 h;以上提取液经离心过滤后定容至50 mL,采用石墨炉原子吸收分光光度计(PinAAcle 900Z, PerkinElmer, USA)测定Cd含量;最后通过总量与前4步形态的差减获得残渣态中Cd含量。

土壤Cd的生物有效态依据国家标准《土壤质量有效态铅和镉的测定原子吸收法》(GB/T 23739—2009)^[27]进行提取,称取5.00 g土壤样品,加入25 mL提取剂(0.005 mol/L DTPA-0.01 mol/L CaCl₂-0.1 mol/L TEA)于室温下振荡2 h,提取液经离心过滤后采用AAS测定Cd含量。

1.4 数据处理与分析

1.4.1 富集因子

本研究采用富集因子(EF)来指示人为源污染对土壤Cd富集的影响^[15],其计算公式为:

$$EF = \left(\frac{C_i}{C_r} \right) / \left(\frac{C_i}{C_r} \right)_b \quad (1)$$

式中: C_i 为Cd含量, C_r 为参比元素含量,本研究选择Al为参比元素,s表示土壤样品,b表示参考对象。本研究采用贵州省表层土壤平均值作为参考背景值,Cd为0.46 mg/kg, Al_2O_3 为13.4%^[28]。由于研究区母岩和土壤地球化学组成的差异,特别是Cd等重金属的高地质背景,根据Liu等^[29]前期在地质高背景区的研究,本研究以EF=10为划分界限,即EF≤10表明无或极低的人为污染,EF>10为受到显著人为污染输入的影响。

1.4.2 数据分析

本研究采用Excel(Microsoft Office 2010)软件处理原始数据,采用Origin软件完成图表绘制,采用SPSS(23.0)软件完成Pearson相关性分析。

2 结果与分析

2.1 土壤剖面主要地球化学组成

研究区土壤的主要地球化学组成列于表1。从元素组成来看,研究区土壤的主要化学组成由高至低依次为 SiO_2 (44.8%~77%,平均值为60.2%)、 Al_2O_3 (9.36%~25.9%,平均值为15.9%)和 Fe_2O_3 (5.07%~9.45%,平均值为7.10%),其他各主量元素含量(氧化物)基本低于2%,研究区土壤元素地球化学组成与贵州表层土壤平均值接近^[29]。不同区域土壤的地球化学组成特征略有差异,如地质高背景区土壤剖面中CaO、MnO和 P_2O_5 含量高于矿业活动区土壤剖面;即使采自同一区域的土壤剖面,其化学元素组成亦有差异,如DYSP2中MgO含量高于DYSP1。从元素的纵向分布特征来看,地质高背景区土壤剖面中 Al_2O_3 含量随土壤深度的下降而上升,而矿业区土壤剖面中 Al_2O_3 的变化存在相反的趋势;其他主量元素在土壤剖面无明显的随深度变化趋势。

研究区土壤剖面pH值变化范围为6.98~8.20,呈中性至弱碱性,与研究区以碳酸盐岩为主的地质背景相符,值得注意的是,矿业活动区土壤pH并未下降,可能与研究区碳酸盐岩可缓冲酸性矿山废水pH有关^[22,30]。土壤有机质(SOM)含量的变化范围为7.53~52.6 g/kg,地质高背景区土壤SOM平均值略高于矿业活动区土壤。有效阳离子交换量(ECEC)的变化范围为2.38~40.3 cmol(+)/kg。土壤游离态氧化铁(Fe_d)含量为3.47%~9.19%, Fe_d 的平均占比为81.7%,说明土壤中Fe主要以游离态氧化铁的形式存在。在纵向分布特征方面,SOM整体随土壤深度增加而降低,表层SOM高可能与农业耕作活动有关^[15];除DYSP2外,耕作层土壤pH略低于下层土壤,而其他参数随剖面深度变化的趋势不明显。

2.2 土壤剖面镉含量分布特征

土壤剖面Cd含量与富集因子的分布特征如图1所示,地质高背景区土壤Cd含量为6.30~15.8 mg/kg,平均值为9.25 mg/kg,与前人在该区域的调查结果一致^[15],矿业活动区土壤Cd含量为0.29~25.6 mg/kg,平均值为9.89 mg/kg。矿业活动区表层土壤Cd含量显著高于地质高背景区。研究区土壤Cd含量普遍高于贵州土壤Cd的环境背景值(0.66 mg/kg)^[31];也高于其他碳酸盐岩区土壤,如我国广西喀斯特区土壤(平均值4.94 mg/kg)^[9]、瑞士Jura山碳酸盐岩风化土壤(平均值0.82 mg/kg)^[32]。根据我国《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],除剖面DYSP1深层2件样品外,其余土壤样本Cd含量均超过我国农用地土壤污染风险管制值。研究区土壤剖面Cd的富集因子与Cd含量的变化趋势一致,相对于贵州省表层土壤,地质高背景区土壤剖面Cd的EF值为9.55~20.7,矿业活动区土壤剖面Cd的EF值为0.74~53.7。由此可见,地质高背景区土壤剖面中Cd的富集受人为源输入的影响较小,施肥、大气沉降等可能对土壤Cd的富集有一定贡献,但不是造成地质高背景区土壤Cd富集的主要因素^[15]。而矿业活动区土壤Cd的富集受人为源输入的影响大,特别是剖面表层土壤。

从纵向分布来看,地质高背景区Cd含量随土壤深度的变化较小,LDSP2剖面深层甚至高于上层,说明土壤Cd含量主要受区域地质背景影响。而矿业活动区土壤Cd含量随土壤深度增加逐渐降低,表层土壤Cd含量高达25.6 mg/kg,深层含量较低,如DYSP1剖面底层土壤Cd含量仅为0.29 mg/kg。而DYSP2剖面深层也表现出高Cd特征,可能与表层土壤中的Cd向下迁移有关。由于地质源、人为源在输入途径和方向上截然不同,Cd在土壤剖面的分布呈现出不同特征,即地质源分布相对均匀、人为源则呈表层富集^[34],土壤剖面Cd的分布特征可作为判断土壤Cd来源的依据之一,但该方法在应用于污染历史较长的区域时需考虑Cd向下迁移的影响。

此外,矿业活动区土壤剖面Zn、Pb含量也显著高于地质高背景区(图2),其中地质高背景区土壤剖面Zn含量范围为182~352 mg/kg,Pb含量范围为47.4~74.2 mg/kg;矿业活动区DYSP1剖面Zn含量范围为100~499 mg/kg,DYSP2剖面中Zn含量范围为1 067~1 775 mg/kg,Pb含量范围为161~276 mg/kg。矿业活动区土壤Zn、Pb的含量随土壤深度增加逐渐降低,与Cd的变化趋势基本一致。

2.3 土壤剖面镉赋存形态特征

稻田土壤剖面Cd的赋存形态特征如图3所示。在

表1 研究区稻田土壤剖面主要地球化学组成特征
Table 1 Geochemical composition of the paddy soil profiles

样品	深度/cm	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%	MgO/%	CaO/%	Na ₂ O/%	K ₂ O/%	MnO/%	P ₂ O ₃ /%	TiO ₂ /%	pH	SOM/(g/kg)	ECEC/[cmol(+)/kg]	Fe _d /%
LDSP1	0~15	62.0	14.4	6.49	0.94	1.22	1.06	1.21	0.17	0.37	1.47	7.79	33.7	25.0	5.10
	15~30	61.9	14.8	6.63	0.92	1.42	0.51	1.14	0.18	0.33	1.49	8.11	27.4	19.8	5.11
	30~50	53.0	21.2	9.38	1.29	1.13	0.60	1.44	0.31	0.22	1.24	8.15	15.1	20.3	9.19
	50~70	52.6	20.4	9.04	1.29	1.84	0.40	1.41	0.33	0.29	1.31	8.18	17.9	32.1	7.67
LDSP2	0~20	59.5	15.9	7.19	1.01	1.28	0.58	1.25	0.30	0.33	1.99	7.81	28.4	21.6	5.70
	20~40	58.7	16.4	7.24	1.05	1.56	1.03	1.33	0.33	0.28	2.02	8.20	22.8	24.8	5.84
	40~55	55.5	19.1	5.61	1.16	1.44	0.82	1.22	0.23	0.28	1.95	8.09	30.4	32.3	4.31
	55~70	49.3	20.4	5.61	1.16	2.03	0.40	1.17	0.27	0.43	1.60	7.85	52.7	40.3	3.47
DYSP1	70~80	44.8	25.9	7.55	1.44	1.49	0.49	1.50	0.25	0.40	1.21	7.77	28.6	36.8	4.78
	0~20	60.5	14.2	7.06	0.98	0.72	0.41	2.29	0.02	0.24	1.00	6.98	33.8	13.6	5.27
	20~30	62.4	13.7	7.30	0.90	0.54	0.27	2.13	0.05	0.15	1.01	7.38	33.2	13.2	6.96
	30~50	77.0	9.36	5.07	0.53	0.28	0.15	1.33	0.05	0.08	1.12	7.34	11.9	4.29	3.94
DYSP2	50~80	75.2	11.4	5.25	0.57	0.24	0.19	1.59	0.02	0.08	1.13	7.46	7.53	2.38	4.99
	0~20	55.6	13.9	8.39	1.72	1.94	0.29	1.87	0.11	0.18	0.91	7.69	37.4	15.8	7.22
	20~50	63.1	13.9	7.29	1.09	0.86	0.34	1.95	0.14	0.09	0.94	7.63	28.6	12.3	7.69
	50~60	67.4	12.8	6.12	1.08	0.71	0.39	1.80	0.11	0.09	0.92	7.51	29.1	12.2	5.94
	60~80	65.9	12.6	9.45	1.11	0.60	0.50	1.96	0.40	0.11	0.80	7.60	15.4	6.84	5.36

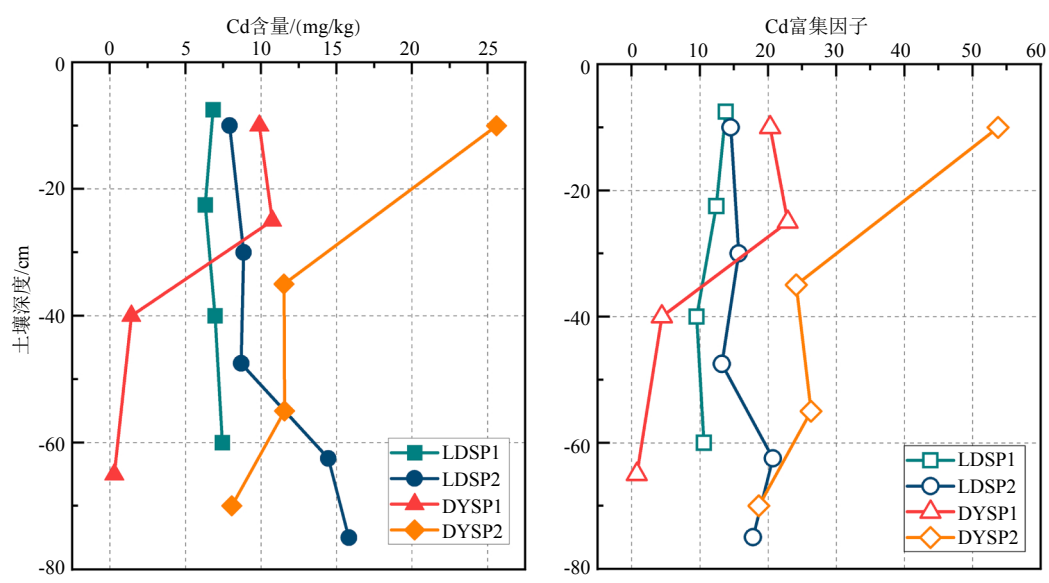


图1 研究区稻田土壤剖面Cd含量与富集因子分布特征
Fig. 1 Cd content and enrichment factor in the paddy soil profiles

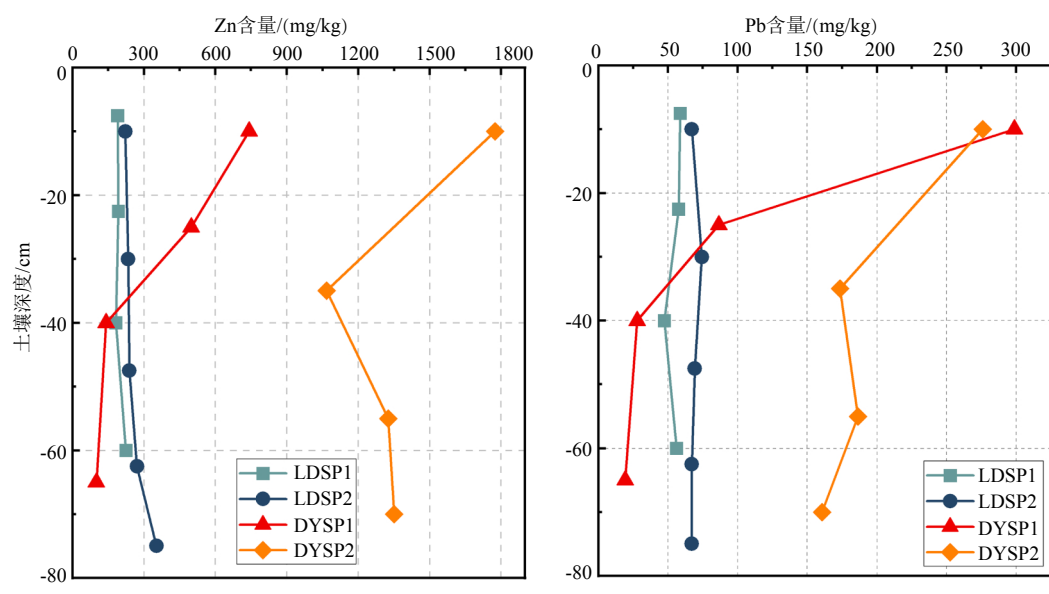


图2 研究区稻田土壤剖面Zn与Pb含量分布特征
Fig. 2 Distribution of Zn and Pb content in the paddy soil profiles

地质高背景区,LDSP1剖面中Cd的主要赋存形态为铁锰氧化物结合态(47.5%)和可交换态(20.5%),其次为有机结合态(12.2%)和碳酸盐结合态(10.2%);LDSP2中Cd的各形态占比平均值由高到低依次为铁锰氧化物结合态(38.6%)、残渣态(20.9%)、可交换态(20.5%)、有机结合态(12.1%)和碳酸盐结合态(7.93%)。该结果与前人在该区域的研究结果相似,如Liu等^[15]的研究表明土壤中Cd主要以铁锰氧化物结合态存在;杨寒雯等^[35]

的研究表明土壤中可还原态Cd的占比为59%,弱酸提取态占比为22%。这说明铁锰氧化物是该地质高背景区土壤中Cd的主要赋存载体。在矿业活动区,DYSP1中Cd的各形态占比平均值由高到低依次为可交换态(45.0%)、铁锰氧化物结合态(28.8%)、有机结合态(14.2%)、碳酸盐结合态(10.3%)和残渣态(2%);DYSP2中Cd主要以可交换态(36.7%)、铁锰氧化物结合态(30.2%)和碳酸盐结合态(17.3%)存在,说明离子吸

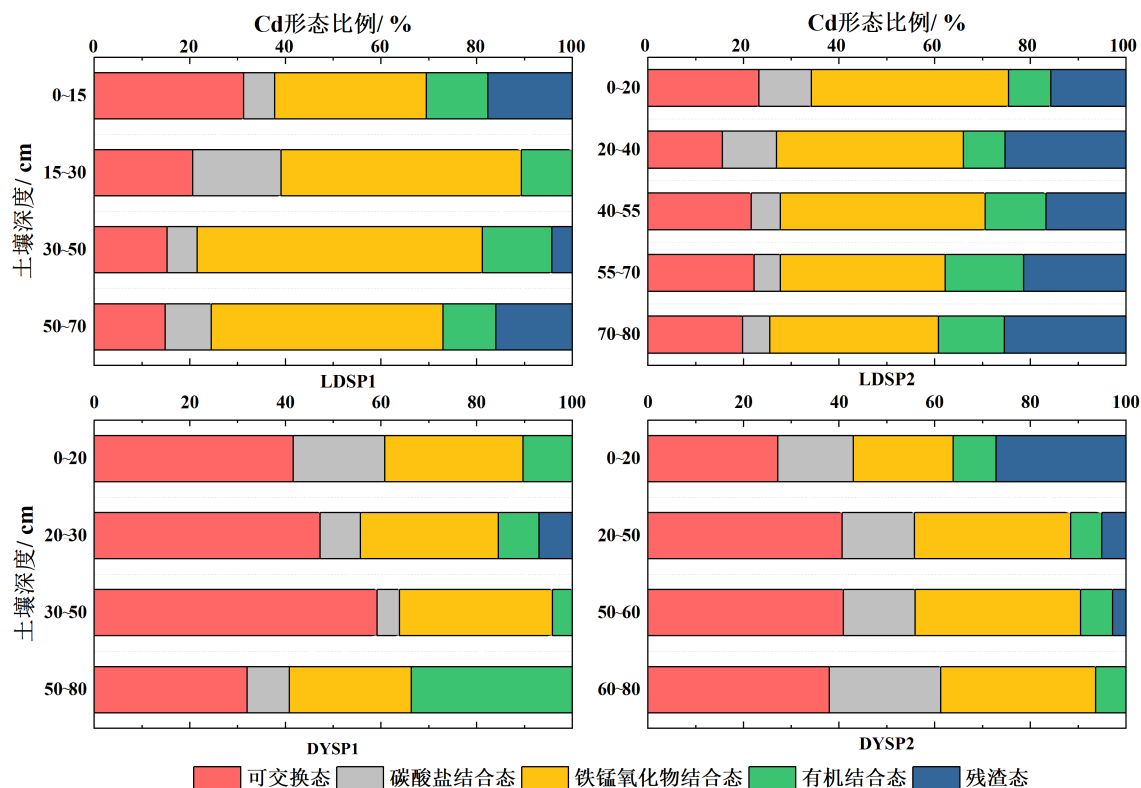


图3 研究区稻田土壤剖面Cd形态分布特征

Fig. 3 Speciation of Cd in the paddy soil profiles

附是该矿业活动区土壤中Cd的主要赋存形式,其次为与铁锰氧化物结合。地质高背景区土壤中可交换态Cd的占比显著低于矿业活动区土壤,说明地质源Cd较矿区废水来源Cd具有更低的活性。土壤中Cd的赋存形态在纵向分布上无统一的变化趋势,LDSP1中可交换态Cd的占比随土壤深度降低呈增加趋势,LDSP2和DYSP1上层土壤中碳酸盐结合态Cd的占比高于下层,LDSP1和DYSP2中表层铁锰氧化物结合态Cd的占比低于其他层位。

2.4 土壤剖面镉生物有效性特征

研究区土壤剖面Cd的DTPA提取率如图4所示,地质高背景区土壤剖面中DTPA可提取的Cd含量为0.15~1.81 mg/kg,提取率为2.16%~12.5%(平均值为7.76%);矿业活动区土壤剖面DTPA可提取的Cd含量为0.01~3.41 mg/kg,提取率为1.05%~22.7%(平均值为13.6%),说明地质高背景区土壤Cd的生物有效性低于矿业活动区土壤,与前人的研究结果一致。例如,马强^[36]的研究表明:通过采用0.01 mol/L CaCl₂、0.05 mol/L EDTA和0.43 mol/L HNO₃对不同区域土壤进行提取,发现典型硫化物矿区土壤Cd的提取率最高,岩溶背景地区Cd的CaCl₂提取率较低。Cd的DTPA提取率并未随

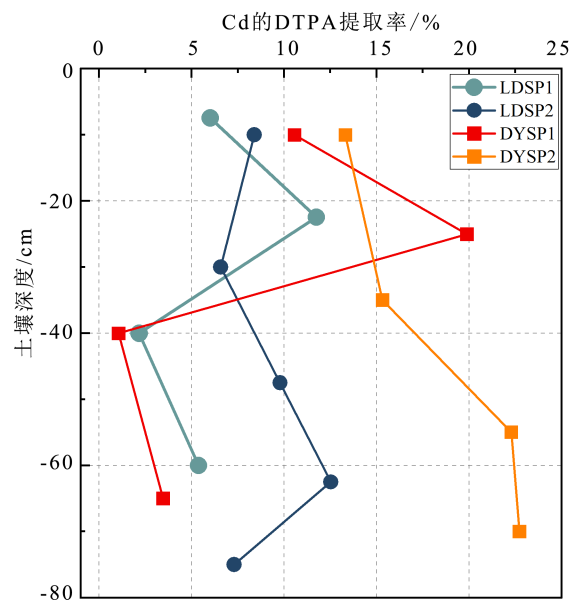


图4 研究区稻田土壤剖面镉的生物有效性特征

Fig. 4 Cd bioavailability in the paddy soil profiles

土壤深度呈统一的变化趋势,其中LDSP1中提取率随土壤深度增加呈波动变化的趋势,LDSP2剖面Cd的生物有效性整体变化较小,底层Cd的生物有效性最低,与

Liu等^[15]的研究结果有所差异,Cd的生物有效性未随土壤深度降低而增加。在矿业活动区,DYSP1剖面Cd的提取率与Cd含量的变化趋势基本相同;DYSP2剖面Cd的生物有效性随土壤深度下降逐渐上升,与土壤Cd含量呈相反的变化趋势,说明除来源影响外,土壤中Cd的生物有效性可能还与其他因素有关。

3 讨论

3.1 不同成因高镉稻田土壤镉的迁移富集机制

我国西南碳酸盐岩风化土壤普遍存在Cd的自然富集,关于Cd富集机制已有较为深入的研究和了解。一方面源于土壤对母岩中Cd的继承,例如罗甸研究区母岩中Cd含量范围为0.35~1.25 mg/kg,酸不溶物中Cd平均含量达20.1 mg/kg^[15],远高于全球碳酸盐岩的平均值^[37];另一方面,碳酸盐矿物溶解释放的Cd可被粘土矿物、铁锰氧化物等吸附固定,形成次生富集^[9]。研究区土壤中铁锰氧化物含量和pH均较高(表1),有利于土壤Cd富集^[38-39],如图3所示,该区域土壤中铁锰氧化物结合态Cd的平均占比高达42.6%,可交换态Cd的平均占比为20.5%,而LDSP2中残渣态平均占比为20.9%。从本研究中Cd在土壤剖面的分布特征(图2)以及前人研究结果^[40]来看,地质高背景区土壤Cd含量随深度的变化较小,Cd在土壤中的纵向迁移并不明显,可能与Cd主要赋存于铁锰氧化物结合态、残渣态等惰性组分有关^[9,15]。

矿业活动区矿渣、尾矿等淋滤产生的含Cd废水进入土壤后,易被表层土壤中粘土矿物、铁锰氧化物、有机质等吸附固定^[41],造成Cd在土壤表层富集(图1)。尽管施氏矿物、黄钾铁矾等次生矿物可通过吸附和共沉淀作用固定Cd^[42],但研究区近中性的环境不利于此类矿物生成。相关性分析结果(表2)表明,在都匀矿业活动区,Cd与SOM($r=0.832, P<0.05$)、ECEC($r=0.861, P<0.01$)、Fe_d($r=0.735, P<0.05$)、MgO($r=0.966, P<0.01$)、CaO($r=0.964, P<0.01$)均具有显著的正相关关系;形态分析

结果显示,土壤中可交换态Cd的平均占比高达40.8%,铁锰氧化物结合态Cd的平均占比为29.5%,而DYSP2中碳酸盐结合态Cd的占比也较高(17.3%)。上述结果表明:土壤有机质、铁锰氧化物和碳酸盐矿物是控制研究区人为源Cd固定的主要因素;如Cd易与腐殖酸中的羧基络合^[43],研究区较高的pH不仅可增加铁氧化物表面负电荷点位从而促进Cd的吸附^[44],也有利于形成碳酸盐矿物^[14]。研究区污染历史较长,表层土壤中的Cd可随淋滤作用等过程向深层土壤迁移,Cd在DYSP2的迁移深度大于DYSP1,可能是由于前者受矿山废水影响更强烈,此外,土壤质地的差异也可能对重金属的迁移产生影响。前人的室内淋滤实验结果表明,其他金属阳离子的共存会对Cd的吸附产生竞争,从而促进Cd的迁移^[41],DYPS2中含量较高的Zn、Pb可能与Cd竞争吸附点位,从而促进Cd向土壤深层的迁移。

3.2 不同成因高镉稻田土壤镉的生物有效性及其影响因素

土壤重金属污染的风险不仅与总量相关,其生物有效性也是影响迁移能力和环境风险的关键因素。重金属的来源是影响其生物有效性的重要因素。以往的研究认为,土壤中地质源重金属的活性通常低于人为源重金属^[45-46],例如,通过同位素交换法测定城市表层土壤Pb的活性,Mao等^[46]发现汽油污染土壤中Pb的活性(35%)高于母质源土壤(27%);马强^[36]发现典型硫化物矿区土壤Cd的生物有效性高于岩溶背景地区土壤。本研究利用连续提取和DTPA提取法对土壤地球化学性质相似、但Cd来源不同的喀斯特区稻田土壤进行分析,结果表明,土壤中人为源Cd的活性(可交换态占比40.8%,有效态占比13.6%)明显高于地质来源的Cd(可交换态占比20.5%,有效态占比7.76%)。同时,相关性分析和形态分析结果也表明,矿山废水输入的Cd主要被有机质和铁锰氧化物吸附固定,多以可交换态存在^[39,47],而地质源Cd在土壤中主要以铁锰氧化物结合态存在

表2 研究区土壤Cd含量、Cd的DTPA提取率与土壤主要理化参数的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between total Cd, DTPA extractable Cd and main soil physicochemical parameters in the study area

区域	项目	pH	SOM	ECEC	Fe _d	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO
罗甸 (n=9)	Cd	-0.523	0.562	0.823**	-0.523	0.715*	-0.273	0.571	0.516	0.080
	Cd _{DTPA}	-0.261	0.752*	0.353	-0.848**	-0.200	-0.826**	-0.369	0.480	-0.427
都匀 (n=8)	Cd	0.383	0.832*	0.861**	0.735*	0.703	0.614	0.966**	0.964**	0.125
	Cd _{DTPA}	0.340	0.489	0.537	0.552	0.619	0.681	0.534	0.262	0.597

注:**在0.01水平上显著相关,在0.05水平上显著相关;Cd_{DTPA}:Cd的DTPA提取率。

(图2),生物有效性较低,这与前人研究结果^[15,48]一致。

除来源影响外,土壤理化性质也是影响Cd生物有效性的重要因素。研究表明:随着pH降低,土壤表面负电荷越少且对重金属吸附能力越弱,进而造成Cd等重金属的解吸和迁移^[49],此外,pH降低也会使得之前被有机质或黏土矿物等吸附的重金属离子发生解吸^[50]。相关性分析表明,地质高背景区土壤Cd的DTPA提取率与pH呈不显著负相关关系($r=-0.261$),与SOM呈显著正相关($r=0.752, P<0.05$),与前期在该区域的研究结果^[15]一致,由于土壤pH的变化较小,土壤Cd的生物有效性可能主要受有机质的影响。此外,Cd的DTPA提取率与游离氧化铁含量呈显著负相关($r=-0.848, P<0.01$),可能与中性-弱碱性条件下铁氧化物对Cd具有较强的吸附和固定能力有关。在矿业活动区土壤剖面中,除DYSP1深层2件样品外,其他层位土壤Cd均具有较高的生物有效性,而DYSP1上层土壤Cd含量和生物有效性均显著高于下层,表明人为源Cd较地质源具有更高的活性。而DYSP2剖面Cd的生物有效性与其含量呈相反变化趋势,可能与高活性的Cd易于向下层迁移有关。相关性分析表明,矿业活动区土壤Cd的DTPA提取率与pH、SOM等无显著相关性,Cd来源和活性态Cd的迁移可能

是影响矿业活动区土壤Cd生物有效性变化的主要因素。

4 结论

1)地质源和人为源均可导致土壤Cd富集,在地质高背景区,稻田土壤Cd含量随深度变化较小,而在矿业活动区,Cd主要富集于土壤表层,且存在活性Cd向深层土壤迁移的趋势。土壤有机质、铁锰氧化物和碳酸盐矿物是控制矿业活动区稻田土壤中废水源Cd固定的主要因素。

2)地质高背景区稻田土壤剖面中Cd主要以铁锰氧化物结合态(42.6%)存在,其次为可交换态(20.5%)。而矿业活动区稻田土壤剖面中Cd主要以可交换态(40.8%)存在,其次为铁锰氧化物结合态(29.5%),这表明,土壤中地质源Cd的活性低于矿山废水。

3)矿业活动区稻田土壤Cd的生物有效性(13.6%)高于地质高背景区土壤(7.76%);地质高背景区土壤Cd的生物有效性主要受到有机质和游离铁氧化物的影响,无明显纵向变化趋势;矿业活动区土壤Cd的生物有效性主要受Cd来源的影响,活性态Cd向下层迁移可导致深层土壤Cd的生物有效性升高。

参 考 文 献

- [1] Satarug S, Garrett S H, Sens M A, et al. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(2): 182–190.
- [2] Järup L, Akesson A. Current status of cadmium as an environmental health problem[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 238(3): 201–208.
- [3] Liu Y Z, Xiao T F, Perkins R B, et al. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 176: 42–49.
- [4] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[N]. 北京: 环境保护部, 国土资源部. 2014.
- [5] Wang Y F, Su Y, Lu S G. Predicting accumulation of Cd in rice (*Oryza sativa* L.) and soil threshold concentration of Cd for rice safe production[J]. Science of the Total Environment, 2020, 738: 139805.
- [6] Fulda B, Voegelin A, Kretschmar R. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(22): 12775–12783.
- [7] Li H, Luo N, Li Y W, et al. Cadmium in rice: transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. Environmental Pollution, 2017, 224: 622–630.
- [8] Kubier A, Wilkin R T, Pichler T. Cadmium in soils and groundwater: a review[J]. Applied Geochemistry, 2019, 108: 1–16.
- [9] Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the Karst Region, Southwestern China[J]. Chemosphere, 2020, 245: 125620.
- [10] Yang Q, Yang Z F, Filippelli G M, et al. Distribution and secondary enrichment of heavy metal elements in karstic soils with high geochemical background in Guangxi, China[J]. Chemical Geology, 2021, 567: 120081.
- [11] Xia X Q, Ji J F, Zhang C S, et al. Carbonate bedrock control of soil Cd background in Southwestern China: its extent and influencing factors based on spatial analysis[J]. Chemosphere, 2022, 290: 133390.
- [12] 胡瑞忠, 彭建堂, 马东升, 等. 扬子地块西南缘大面积低温成矿时代[J]. 矿床地质, 2007, 26(6): 583–596.
- [13] Wen H J, Zhang Y X, Cloquet C, et al. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes[J]. Applied Geochemistry, 2015, 52: 147–154.

- [14] Gao T, Wu Q Q, Xia Y F, et al. Flooding-drainage alternations impact mobilization and isotope fractionation of cadmium in soil-rice systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129048.
- [15] Liu Y Z, Liu C S, Song C S, et al. Geochemical factors controlling the mobilization of geogenic cadmium in soils developed on carbonate bedrocks in Southwest China[J]. *Geoderma*, 2023, 437: 116606.
- [16] 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.
- [17] 王秋艳, 文雪峰, 魏晓, 等. 碳酸盐岩风化和成土过程的重金属迁移富集机理初探及环境风险评价[J]. *地球与环境*, 2022, 50(1): 119–130.
- [18] 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.
- [19] Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113645.
- [20] Sterckeman T, Carignan J, Srayeddin I, et al. Availability of soil cadmium using stable and radioactive isotope dilution[J]. *Geoderma*, 2009, 153(3/4): 372–378.
- [21] Mao L C, Young S D, Tye A M, et al. Predicting trace metal solubility and fractionation in urban soils from isotopic exchangeability[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231, 1529–1542.
- [22] Xia Y F, Gao T, Liu Y H, et al. Zinc isotope revealing zinc's sources and transport processes in karst region[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138191.
- [23] 中华人民共和国环境保护部. 土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法: HJ 889—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [24] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [25] 陈家坊, 何群, 邵宗臣. 土壤中氧化铁的活化过程的探讨[J]. *土壤学报*, 1983, 20(4): 387–393.
- [26] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [27] 国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法: GB/T 23739—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [28] 侯青叶. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020.
- [29] Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, et al. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges Region: geogenic source and potential bioavailability[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 37: 149–156.
- [30] Liu Y H, Xia Y F, Wang Z R, et al. Lithologic controls on the mobility of Cd in mining-impacted watersheds revealed by stable Cd isotopes[J]. *Water Research*, 2022, 220: 118619.
- [31] 刘凤枝. 农业环境监测实用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 55–69.
- [32] Quezada-Hinojosa R P, Matera V, Adatte T, et al. Cadmium distribution in soils covering Jurassic oolitic limestone with high Cd contents in the Swiss Jura[J]. *Geoderma*, 2009, 150(3/4): 287–301.
- [33] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [34] 徐友宁, 张江华, 陈社斌, 等. 小秦岭金矿区不同污染方式土壤剖面上重金属含量分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1): 200–206.
- [35] 杨寒雯, 刘秀明, 刘方, 等. 喀斯特高镉地质背景区水稻镉的富集、转运特征与机理[J]. *地球与环境*, 2021, 49(1): 18–24.
- [36] 马强. 人为污染与地质高背景农田土壤重金属生物有效性对比研究[D]. 南京: 南京大学. 2020.
- [37] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1961, 72(2): 175.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 罗超, 龙健, 刘承帅, 等. 典型喀斯特地质高背景区土壤剖面镉的迁移富集机制与形态转化过程研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2023, 42(5): 1164–1172.
- [41] Pan Y, Ye H, Yang Y, et al. Transport and fate of Cu and Cd in contaminated paddy soil under acid mine drainage[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 334: 117517.
- [42] Liu Q Y, Chen B H, Haderlein S, et al. Characteristics and environmental response of secondary minerals in AMD from Dabaoshan Mine, South China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 155: 50–58.
- [43] 党志, 姚谦, 李晓飞, 等. 矿区土壤中重金属形态分布的地球化学机制[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(1): 1–11, 173.
- [44] Yan X R, Zhu M Q, Li W, et al. Cadmium isotope fractionation during adsorption and substitution with iron (oxyhydr)oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11601–11611.
- [45] Laveuf C, Cornu S, Baize D, et al. Zinc redistribution in a soil developed from limestone during pedogenesis[J]. *Pedosphere*, 2009, 19(3): 292–304.
- [46] Mao L C, Bailey E H, Chester J, et al. Lability of Pb in soil: effects of soil properties and contaminant source[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 11(6): 690.
- [47] Singh K P, Mohan D, Singh V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments: a tributary of the Ganges, India[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 312(1/2/3/4): 14–27.
- [48] Quezada-Hinojosa R P, Föllmi K B, Verrecchia E, et al. Speciation and multivariable analyses of geogenic cadmium in soils at Le Gurnigel, Swiss Jura

Mountains[J]. Catena, 2015, 125: 10–32.

- [49] 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.
- [50] Rajkumar M, Sandhya S, Prasad M N V, et al. Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation[J]. Biotechnology Advances, 2012, 30(6): 1562–1574.

Cadmium Distribution and Bioavailability in Paddy Soil Profiles from Regions Impacted by High Geochemical Background and Mining Activities, Southwestern China

WANG Ying^{1,2}, LIU Yizhang^{1,*}, ZHANG Yongxiang³, LI Yuyang¹, JING Jing^{1,2},
ZHOU Wangwang^{1,2}, NING Zengping¹, LIU Chengshuai¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. College of Resources and Environment, Changjiang University, Wuhan 430100, China)

Abstract: Paddy soils in the high geochemical background and mining activity areas of Southwest China generally exhibit cadmium (Cd) enrichment, with significant differences in the activity and risk of Cd from different sources. However, comparative studies on paddy soil profiles with high Cd content from different origins are scarce. This study compared the vertical distribution and main influencing factors of Cd content, chemical forms, and bioavailability in paddy soil profiles from high geochemical background and mining activity areas in southern Guizhou. The results show that Cd content in high geochemical background soils changed little with depth, while in mining activity areas, Cd content decreased with increasing depth. In the study area, Cd primarily occurred in the forms bound to iron and manganese oxides and in exchangeable forms. The proportion of exchangeable Cd in mining activity area soils was about twice that in high geochemical background soils, and the proportion of bioavailable Cd (13.6%) is higher than in high geochemical background soils (7.76%). The bioavailability of Cd in high geochemical background soils is influenced by factors such as soil organic matter and free iron oxides, whereas in mining activity areas, the source of Cd mainly affects its bioavailability. The downward migration of active Cd increased the bioavailability of Cd in deeper soils. These findings provide a basis for pollution control of high-Cd paddy soils of different origins in karst areas.

Keywords: karst regions; soil pollution; heavy metal; speciation; migration and enrichment