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

杨琼¹, 杨忠芳^{1*}, 张起钻^{2†}, 刘旭¹, 卓小雄³, 吴天生³, 王磊⁴, 韦雪姬⁵, 季峻峰⁶

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;
2. 广西壮族自治区地质矿产勘查开发局, 南宁 530023;
3. 广西壮族自治区地质调查院, 南宁 530023;
4. 广西壮族自治区第四地质队, 南宁 530031;
5. 广西壮族自治区地球物理勘察院, 柳州 545005;
6. 南京大学地球科学与工程学院表生地球化学教育部重点实验室, 南京 210023

* 通讯作者, E-mail: zfyang01@126.com

† 通讯作者, E-mail: zqz126@126.com

收稿日期: 2020-07-01; 收修改稿日期: 2020-12-31; 接受日期: 2021-03-29; 网络版发表日期: 2021-05-26

国家重点研发计划项目(编号: 2017YFD0800300)、广西中东部地区土壤硒元素和重金属元素地球化学研究项目、广西土壤Se、Ge、Cd等元素异常成因与生态效应研究项目、广西典型土壤重金属生态地球化学调查研究项目、广西土壤重金属地质高背景区污染识别与生态风险评价项目和中国地质大学(北京)地调成果转化基金项目资助

摘要 中国岩溶区分布面积较广, 其形成的土壤中微量元素普遍富集, 具有典型的地质高背景特征, 土壤生态风险也逐渐引起了广泛关注. 本文以广西碳酸盐岩出露的岩溶区为研究区, 采集了1090套水稻籽实及对应耕层土壤作为研究对象, 研究了水稻与对应土壤中Cd、As等重金属含量特征及其影响因素. 结果显示, 按照中国土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618-2018), 广西岩溶区土壤中As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn等8种重金属含量大于风险筛选值的比例均普遍高于中国表层土壤和广西非岩溶区土壤中对对应元素所占比例, 其中Cd和As元素含量富集现象较为突出. 依据中国食品安全国家标准(GB 2762-2017), 研究区水稻籽实中Pb不超标, Cr、Hg和无机As的超标率仅为1%左右, 而Cd超标率为12.5%. 随着土壤pH的增加, 土壤Cd含量逐渐增大, 但水稻籽实的Cd含量和超标率逐渐减小, 且当pH>6.5时, 水稻籽实Cd超标率仅有4%. 这些结果表明, 中国现有的农用地土壤污染风险管控标准中Cd元素筛选值并不适用于岩溶区土壤Cd的生态风险评价工作. 因此, 本研究提出了针对岩溶区土壤Cd的安全利用和风险管控阈值建议值, 为我国岩溶区农用地土壤环境质量分级、污染风险管控和土地安全区划提供了依据.

关键词 重金属, 土壤, 水稻籽实, 生态风险评价, 广西岩溶区, 地质高背景

中文引用格式: 杨琼, 杨忠芳, 张起钻, 刘旭, 卓小雄, 吴天生, 王磊, 韦雪姬, 季峻峰. 2021. 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. 中国科学: 地球科学, 51(8): 1317–1331, doi: 10.1360/SSTe-2020-0168

英文引用格式: Yang Q, Yang Z, Zhang Q, Liu X, Zhuo X, Wu T, Wang L, Wei X, Ji J. 2021. Ecological risk assessment of Cd and other heavy metals in soil-rice system in the karst areas with high geochemical background of Guangxi, China. Science China Earth Sciences, 64(7): 1126–1139, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9763-0>

1 引言

全球碳酸盐岩分布较广, 出露面积约占全球陆地面积的12%, 主要集中分布在热带和亚热带地区(王世杰等, 1999; 金振奎等, 2013). 中国西南岩溶区是世界三大喀斯特地区之一的东亚喀斯特地区的中心(赵中秋等, 2006; 李汇文等, 2019; 刘鸿雁等, 2019), 其中广西是中国岩溶发育最强烈的地区(李国芬, 1996), 岩溶区面积9.87万km², 约占全区面积的42%(蒋忠诚, 2004). 世界各地岩溶区发育的土壤均普遍富集重金属元素(温琰茂等, 1994; Johnson等, 1996; Miko等, 2000; Zhang和Lalor, 2002; Davies等, 2003; Ji等, 2004; Rambeau, 2006; Quezada-Hinojosa等, 2009; Temur等, 2009; Rambeau等, 2010; Csontos等, 2012; Halamić等, 2012; Yamasaki等, 2013; Zhao等, 2015), 且这种重金属元素异常的富集被认为是与地质高背景有关(Johnson等, 1996; Miko等, 2000; Zhang和Lalor, 2002; Halamić等, 2012; Yamasaki等, 2013; Chen等, 2015; Yang等, 2021).

地质高背景是指土壤中Cd、As、Pb、Hg等化学元素的富集与人为污染无关, 而与成土母岩种类及其风化成土过程有关的现象. 该类型土壤的特点为空间分布上与特定地质体伴生, 土壤中重金属含量显著高于区域土壤背景值(如岩溶区), 或土壤中重金属的生物有效性显著高的地区(如黑色岩系分布区).

Cd等重金属在土壤-作物系统中的生物活性影响因素非常复杂, 虽然自然因素和人为因素均可引起土壤重金属富集, 但前者引起的重金属生物有效性却明显偏低. 例如, 牙买加岩溶区土壤中虽富含As、Cd、Cr等重金属元素(Zhang和Lalor, 2002), 而当地水稻籽实中As和Cr含量平均水平均在0.2mg kg⁻¹以下(Grant等, 2013); 中国广西中东部岩溶区土壤Cd和Pb含量超标率较高, 但其在水稻籽实中含量和超标率均较低(Gu等, 2018; Wen等, 2020b), 但在石灰岩或硫化物矿区, 由于矿业活动引起的土壤和水稻Cd、Pb等重金属超标率明显上升(Zhou等, 2018; 田美玲等, 2018).

岩溶区作为一种特殊的地质高背景区, 其土壤异常富集重金属而生物有效性却不高的现象已被报道(Zhang和Lalor, 2002; Grant等, 2013; Gu等, 2018; Wen等, 2020b). 但目前世界各国已有的土壤环境标准对非岩溶区土壤或人为作用影响明显区域的生态风险评价

更有效(王爽等, 2014; Zhang等, 2015; Chen等, 2018; Zhou等, 2018), 而对岩溶区土壤重金属生态风险评价则有一定的不适用性(唐豆豆等, 2018; 郭超等, 2019; Wen等, 2020b). 若按照中国现行的土壤环境质量标准(中国生态环境部和国家市场监督管理总局, 2018)和《土壤污染防治行动计划》(国务院, 2016)进行岩溶区土地资源的分类管理(土壤重金属含量低于风险筛选值为优先保护区, 介于风险筛选值和管制值为安全利用区, 高于风险管制值为严格管控区), 势必会出现严格管控区水稻等农作物Cd等重金属含量不超标的现象, 造成大面积土地资源浪费.

因此, 本研究选取广西岩溶区的水稻和土壤作为研究对象, 旨在: (1) 研究广西岩溶区土壤和水稻籽实中重金属元素的富集状况; (2) 了解土壤中重金属元素富集及其生物有效性的影响因素; (3) 探讨中国现行的土壤环境质量标准对岩溶区土壤重金属元素生态风险评价的适用性, 提出适合岩溶区土壤Cd元素风险评价的新标准.

2 材料和方法

2.1 研究区概况

研究区为中国广西岩溶出露区, 北纬20°54′~26°24′, 东经104°26′~112°04′, 属亚热带季风气候区, 全区年平均气温在16.5~23.1℃之间, 大部分地区气候温暖, 热量丰富, 雨水丰沛, 干湿分明, 季节变化不明显.

1090套水稻籽实和根系土采样点遍布于广西31个区(县)碳酸盐岩出露的水稻种植区(图1). 广西碳酸盐岩主要为石炭系灰岩和白云岩, 其次是泥盆系灰岩和白云岩、二叠系灰岩, 以及三叠系的灰岩, 而奥陶系和古近系的灰岩以及寒武系的灰岩和白云岩只有少量分布.

2.2 样品采集和处理

水稻收获盛期采集水稻籽实和对应根系土. 每个采样地块采集3~5个分样, 每个分样采集5~20个植株, 等量混匀组成一个样品. 采样点位由GPS(global positioning system)精确定位. 采集时, 水稻植株整株连根拔起, 将稻穗剪下放进干净网兜, 根部土壤抖落进干净的棉布袋内. 置稻穗于阴凉、通风、整洁、无扬尘的场地自然风干, 然后进行脱粒、去杂物、去壳, 用玛

图 1 采样点位图

玛瑙研钵磨碎至60目(<0.25mm), 混合均匀以供进一步的化学测试分析. 根系土去除植物残体、秸秆等非土壤成分后, 在阴凉、通风、整洁、无扬尘的场地自然风干, 风干过程中适时翻转和敲打, 全部过10目(<2mm)尼龙筛, 混合均匀以供进一步的化学测试分析(中华人民共和国国土资源部, 2016).

2.3 样品化学分析

根系土样品分析pH、Na₂O、SiO₂、Al₂O₃、Fe(以TFe₂O₃计)、CaO、K₂O、MgO、TOC(土壤总有机碳)、Mn、As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn等18项指标; 水稻籽实测定As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn等指标, 部分水稻籽实样品测定了无机As含量. 采用国家一级标准物质进行分析方法的准确度和精密度控制, 且水稻籽实测试分析时抽取了一定比例的样品送外部单位进行检测分析(即外检), 外检合格率为100%. 根系土和水稻籽实各指标的分析方法、检出限、准确度和精密度均符合有关规范要求(中华人

民共和国国土资源部, 2014, 2016), 数据可靠.

2.4 数据处理

采样点位图利用MapGIS 6.7软件绘制完成. 统计学参数包括最小值、最大值、平均值、中位值、标准差、变异系数, 以及气泡图、散点图均采用Microsoft Office Excel 2010软件计算和制作, 后经过CorelDRAW X7软件清绘完成. 各元素指标间的Pearson相关系数利用IBM SPSS statistics 22 软件处理和计算得到.

3 结果

3.1 土壤理化性质与化学组成

研究区土壤pH为4.00~9.01, 中位值为6.45(表1). 土壤pH<5.0的样品有14件, 均位于黑色泥页岩叠加区, 可能由黑色泥页岩中硫化物氧化造成的土壤强烈酸化引起.

表 1 研究区土壤理化性质参数统计^{a)}

元素	样品件数	最小值	最大值	平均值	中位值	标准差	变异系数(%) ^{d)}
pH	1090	4.00	9.01	6.60	6.45	0.99	15
SiO ₂	596 ^{b)}	22.60	93.07	66.26	67.04	11.35	17
Al ₂ O ₃	585 ^{b)}	3.63	27.04	13.33	13.23	4.47	34
TFe ₂ O ₃	1090	0.74	31.32	6.40	5.00	4.63	72
CaO	1090	0.06	28.43	2.08	0.54	3.89	187
Na ₂ O	585 ^{b)}	n.d. ^{c)}	0.58	0.11	0.09	0.07	64
K ₂ O	1090	0.09	3.74	1.08	0.99	0.69	63
MgO	1090	0.07	3.09	0.60	0.58	0.26	44
TOC	1090	0.31	7.38	2.41	2.25	0.85	35
Mn	1090	29	5363	458	287	512	112

a) pH值无量纲, Mn含量单位为mg kg⁻¹, 其余指标含量单位为%; b) 仅部分样品测试了SiO₂、Al₂O₃和Na₂O, 且其中13件样品Na₂O含量低于检出限; c) n.d., 低于检出限; d) 变异系数(%)=100×(标准差/平均值)

由于研究区水热充足, 土壤中可溶性离子Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺大量淋滤, 因此土壤中pH值以及CaO、Na₂O、K₂O、MgO水平低于中国表层土壤整体水平, 而土壤中SiO₂、Al₂O₃和TFe₂O₃含量偏高(表1; 侯青叶等, 2020), 反映了气候条件对土壤化学成分和酸碱度的影响(龚子同, 1999)。

3.2 土壤重金属元素含量特征

研究区土壤重金属含量特征见表2。除土壤中Cu和Ni元素外, 其他元素含量变化范围较大, 其中As、Cd、Pb等元素变异系数均大于100%。对比土壤中各元素的平均值和中位值可以看出, 前者均远大于后者, 说明土壤中As、Cd、Cr、Pb等元素存在异常高值区, 数据右偏分布特征明显, 而Cu和Zn元素的平均值和中位值差异较小, 基本为正态分布。

研究区土壤中As、Cd、Cr等元素含量显著高于中国表层土壤平均值和广西北部湾表层土壤背景值(表2), 显示出岩溶区表层土壤重金属元素富集的基本特征。

根据中国土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618-2018)中规定的As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn风险筛选值(中国生态环境部和国家市场监督管理总局, 2018), 研究区土壤As、Cd等元素含量大于风险筛选值的样本占总样本的比例由大到小依次为Cd(55.0%)>As(28.0%)>Cr(8.7%)>Zn(7.1%)>Cu(4.6%)>Ni(4.0%)>Pb(2.8%)>Hg(0.7%)。因此, 按照GB

15618-2018给出的风险筛选值和风险管制值进行评价, 研究区土壤存在较大生态风险的元素为Cd和As。

图2为研究区土壤、全国表层土壤、广西非岩溶区表层土壤中As、Cd、Cr等元素含量大于风险筛选值的比例, 其中全国土壤数据为全国150万km²多目标区域地球化学调查数据(未发表), 广西非岩溶区调查数据(未发表)有123401件。结果显示, 研究区(广西岩溶区)和广西非岩溶区土壤各重金属元素含量大于风险筛选值点位比例均高于全国表层土壤, 表明广西土壤整体的重金属元素富集现象较明显, 且岩溶区土壤重金属富集程度远高于非岩溶区, 如广西岩溶区土壤Cd、As、Zn、Ni含量大于风险筛选值点位比例分别是广西非岩溶区的4.0、2.3、2.7和1.8倍。

3.3 水稻籽实中重金属元素含量特征

根据中国食品中污染物限量标准(GB 2762-2017)中无机As、Cd、Cr、Hg、Pb的限量值(中国卫生和计划生育委员会和国家食品药品监督管理总局, 2017), 计算了研究区水稻籽实中重金属的超标率, 结果见表3。研究区水稻籽实中Pb不超标, 无机As超标率为1.2%, Cr和Hg的超标率均低于1%, Cd超标率为12.5%(表3)。研究区整体上有14%的水稻籽实重金属超标。

研究区水稻籽实Cd含量见表3。从中可见, 1090件水稻籽实Cd含量的中位值和平均值分别是中国2005~2008年稻谷中Cd的背景值0.05mg kg⁻¹(Qian等, 2010)的1倍和2倍, 但均低于国际食品法典委员会(Co-

表 2 研究区土壤中重金属元素含量统计参数表^{a)}

指标	最小值	最大值	平均值	中位值	标准差	变异系数 (%)	>风险筛选值占比 ^{b)} (%)	>风险管制值占比 ^{b)} (%)	广西北部湾表层土壤 ^{c)}	中国表层土壤 ^{d)}
As	1.5	332	26.3	14.8	34.8	133	28.0	2.7	7.93	9.1
Cd	0.068	16.905	1.004	0.559	1.328	132	55.0	5.6	0.14	0.15
Cr	30	1599	147	100	147	100	8.7	0.5	50.2	63
Cu	8	123	31	28	15	48	4.6	—	16.3	23
Hg	0.04	4.17	0.185	0.154	0.184	99	0.7	0.2	0.081	0.05
Ni	7	175	38	31	23	62	4.0	—	14.1	26
Pb	11	1382	47.8	36.4	64.7	133	2.8	0.2	23.3	25
Zn	24	3242	130	128	123	96	7.1	—	41.2	67

a) 元素含量单位为 mg kg^{-1} ; b) 风险筛选值和风险管制值是据中国农用地土壤污染风险管控标准(中国生态环境部和国家市场监督管理总局, 2018), 其中Cu、Zn、Ni未规定风险管制值; c) 土壤中重金属元素含量均为中位值(郑国东, 2016); d) 中国表层土壤中重金属元素含量均为剔除异常值后的算术平均值(侯青叶等, 2020)

图 2 土壤中重金属水平柱状对比图

dex Alimentarius Commission, CAC)规定稻谷中的限量值 0.4mg kg^{-1} (Codex Alimentarius Commission, 2019)、欧盟稻谷中限量值 0.2mg kg^{-1} (European Commission, 2006)和中国限量值 0.2mg kg^{-1} (中国卫生和计划生育委员会和国家食品药品监督管理总局, 2017). 研究区只有2.5%的水稻籽实Cd含量超过了CAC的限量值, 大于 1mg kg^{-1} 的样品只有4件, 仅占总样品数的0.4%.

研究区85件水稻籽实中只有1件无机As含量为 0.2mg kg^{-1} , 达到了CAC、欧盟和中国稻谷中的限量值 0.2mg kg^{-1} ; 1090件水稻籽实Pb元素含量均未超过CAC、欧盟和中国限量值 0.2mg kg^{-1} ; 1090件水稻籽

实Hg、Cr元素, 仅分别有8件和7件水稻籽实的含量超过了中国Hg和Cr的食品限量值(中国卫生和计划生育委员会和国家食品药品监督管理总局, 2017), 超标率分别为0.7%和0.6%(表3). 这说明, 研究区水稻As、Pb、Cr和Hg安全性很高, 不存在因大米摄入而引起的健康风险.

研究区水稻籽实中Cu、Ni、Zn元素含量特征见表3所示. 494件水稻籽实Cu元素含量范围是 $\text{n.d.} \sim 22.81\text{mg kg}^{-1}$, 平均值与中位值分别为 2.67 和 2.39mg kg^{-1} ; Ni元素含量 $0.024 \sim 2.066\text{mg kg}^{-1}$, 平均值和中位值分别为 0.275 和 0.200mg kg^{-1} ; Zn元素含量范围 $7.22 \sim 33.05\text{mg kg}^{-1}$, 平均值和中位值分别为 16.29 和

表 3 岩溶区水稻籽实中重金属元素含量统计参数描述(干重 mg kg^{-1})

元素	样品件数	最小值	最大值	平均值	中位值	标准差	变异系数(%)	限量值 ^{e)}	超标率(%)	广西非岩溶区水稻超标率(%) ^{f)}
As	1030 ^{a)}	n.d. ^{d)}	0.530	0.134	0.130	0.047	35			
无机As	85 ^{b)}	0.056	0.200	0.108	0.104	0.029	27	0.2	1.2	4.0
Cd	1090	0.005	1.270	0.094	0.047	0.129	137	0.2	12.5	26.4
Cr	1090	0.022	4.701	0.146	0.099	0.203	139	1	0.6	0.5
Cu	494 ^{c)}	n.d. ^{d)}	22.810	2.67	2.390	1.78	67			
Hg	1090	n.d. ^{d)}	0.060	0.005	0.004	0.004	78	0.02	0.7	0.1
Ni	494 ^{c)}	0.024	2.066	0.275	0.200	0.238	87			
Pb	1090	n.d. ^{d)}	0.170	0.058	0.058	0.024	41	0.2	0	0
Zn	494 ^{c)}	7.22	33.050	16.29	15.910	3.46	21			

a) 1030件水稻籽实样品测定了总As含量, 剩下的60件未测定总As含量; b) 85件水稻籽实测定了无机As含量, 其中包括25件测定了总As含量的样品, 以及60件未测定总As含量的样品; c) 494件水稻籽实样品测定了Cu、Ni 和Zn, 剩下的样品均未测定; d) n.d., 低于检出限. e) 中国食品中污染物限量中稻米的重金属元素限量值(中国卫生和计划生育委员会和国家食品药品监督管理总局, 2017). f) 广西非岩溶区的水稻籽实样本量为1111件

图 3 土壤pH、Cd含量与水稻籽实Cd含量关系图

15.91mg kg^{-1} .

广西非岩溶区水稻籽实Cd超标率为26.4%, 无机As是4.0%(表3; 未发表), 因大米摄入引起的健康风险显著高于岩溶区, 这与岩溶区土壤Cd、As含量大于风险筛选值的比例远高于非岩溶区的现象形成了鲜明的对比(图2), 突显了岩溶区土壤Cd等重金属元素生态效应的特殊性.

3.4 土壤-水稻籽实重金属富集的对对应关系

图3为研究区水稻根系土Cd含量、pH值与水稻籽

实Cd关系图, 从中可见, 水稻籽实Cd含量与土壤Cd含量并不完全具有对应性. 按照GB 15618-2018中给出的重金属元素风险筛选值、管制值进行土地环境质量分类, 优先保护区、安全利用区和严格管控区占比分别为45.0%、49.4%和5.6%, 上述三个区所对应的水稻籽实超标率分别为13.0%、11.5%和16.4%, 三个区域水稻籽实的超标率均在10%以上, 且超标程度相当, 并非逐级递进关系(表4). 严格管控区61件水稻籽实样品, 51件水稻籽实Cd不超标, 优先保护区491件水稻籽实, 64件水稻籽实超标(图3和表4). 因此, 按照GB 15618-2018和土壤中Cd含量进行土壤环境分类和土地资源分级管理, 既不能达到有效保护农作物安全生产和保障人体健康的目标, 也势必会造成耕地资源的浪费.

进一步统计不同土壤pH区间, 土壤Cd和水稻籽实Cd含量与超标率发现, 土壤Cd含量、大于风险筛选值的比例与水稻籽实Cd含量、超标率的变化趋势正好相反(图3和图4). 研究区土壤中Cd元素含量随pH的增加逐渐增加, 而水稻籽实中Cd元素含量和超标率均逐渐减小(图4), 水稻籽实Cd高含量多集中在低pH值土壤. 例如, 土壤中pH在5.5以下时, 土壤Cd元素含量平均值为 0.464mg kg^{-1} , 水稻籽实中Cd含量平均值为 0.127mg kg^{-1} ; 当pH值大于6.5时, 土壤中Cd元素含量平均值增加到 1.453mg kg^{-1} , 是土壤Cd风险筛选值 0.8mg kg^{-1} (中国生态环境部和国家市场监督管理总局, 2018)的1.82倍, 但水稻籽实Cd含量平均值反而从 0.127mg kg^{-1} 降到了 0.054mg kg^{-1} , 对应的超标率也从

表 4 岩溶区土壤不同Cd含量区间内的水稻籽实Cd含量超标情况^{a)}

土壤中Cd含量区间(mg kg ⁻¹)	样品件数	土壤环境质量分类*	土壤样品所占比例(%)	对应水稻超标数量(件)	对应水稻超标率(%)
≤风险筛选值	491	优先保护	45.0	64	13.0
风险筛选值~风险管制值	538	安全利用	49.4	62	11.5
>风险管制值	61	严格管控	5.6	10	16.4
合计	1090		100	136	12.5

a) *: 按照中国现行的土壤环境质量标准(中国生态环境部和国家市场监督管理总局, 2018)和《土壤污染防治行动计划》(国务院, 2016)进行土壤环境质量分类管理

图 4 研究区土壤和水稻籽实中Cd含量分布情况

21.5%降到了4%。这种变化也可以从图3中看到, 水稻籽实Cd含量超过限量值0.2mg kg⁻¹和超过0.4mg kg⁻¹的样品均主要集中在pH<6.5范围内。

4 讨论

4.1 土壤重金属元素富集影响因素

为了研究岩溶区土壤重金属元素富集的影响因素, 计算了研究区土壤中pH、各氧化物、TOC、Mn含量对数与重金属元素As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn含量对数之间的Pearson相关系数, 结果见表5。研究区土壤中Al₂O₃、TF₂O₃、Mn与As、Cd元素含量的散点图见图5a~5f。

通常情况下, 土壤SiO₂/Al₂O₃越低, 土壤黏粒含量越高, 土壤质地越细(Makabe等, 2009)。从表5可见, 研究区土壤SiO₂与As、Cd、Cr等重金属元素表现出显著负相关性, 除Cd外, Al₂O₃与As、Cr、Hg等元素则表

现出显著正相关关系, 表明As、Cr、Hg等元素含量随着SiO₂含量的增加而减少, 随着Al₂O₃含量的增加而增加(图5a、5d), 表现出土壤中As、Cr、Hg等元素的富集与土壤黏粒、土壤质地密切相关。

土壤TF₂O₃、Mn均与As、Cd、Pb等元素存在极显著正相关关系($p < 0.01$, 表5和图5b、5e), 表明土壤中这些元素或类质同象进入了Fe、Mn氧化物矿物晶格或被这些矿物吸附, 是引起土壤中As、Cd、Pb等元素富集的主要因素。如在中等酸性条件下, As(V)能以砷酸盐离子(AsO₄)³⁻及其共轭酸的形式被强烈吸附在Fe(III)矿物表面(Sherman和Randall, 2003), 不同形态的As也可以通过在砷酸部分及表面金属中心之间形成内层络合物而在MnFe₂O₄表面结合(Hu等, 2017)。

研究区土壤pH、各氧化物、TOC、Mn均与Cd元素呈现出不同程度的显著正相关关系(表5), 其中的pH、TF₂O₃、MgO、CaO、TOC、Mn与Cd元素的相关系数分别为0.519、0.335、0.269、0.549、0.424、0.520($p < 0.01$)。与Fe相比, Cd更倾向于与Mn结合(图5c、5f), 这与Feng(2011)、Yu和Lu(2016)的研究结果一致, 但与Acosta等(2011)研究结果相反。土壤中Cd含量随着TF₂O₃、Mn含量的增加而增加。上述分析表明, 影响研究区土壤Cd元素富集的因素较多, CaO、Mn、pH、TOC、TF₂O₃对Cd元素的富集均存在不同程度的促进作用, 尤其是Fe、Mn氧化物矿物对其富集有重要影响。

铁锰结核在广西岩溶区土壤中广泛分布, 不仅富含Fe、Mn、Al元素及其新生矿物, Cd等重金属元素也异常富集, 其周围土壤中Cd等重金属元素含量通常也较高(李永华等, 2001; 苏春田等, 2008, 2011, 2017; Gao等, 2018; Wen等, 2020a; Ji等, 2021)。研究区土壤中8种重金属元素整体上与TF₂O₃、Mn、Al₂O₃含量均

图5 土壤As、Cd元素与 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、Mn含量散点图

表5 岩溶区土壤重金属与pH、氧化物含量对数的Pearson相关系数表($n=1090$)

元素	pH ^{a)}	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TOC	Mn
As	0.102**	-0.177**	-0.437**	0.374**	0.843**	0.177**	-0.018	-0.156**	-0.019	0.675**
Cd	0.519**	-0.369**	-0.338**	-0.094*	0.335**	0.269**	0.549**	-0.340**	0.424**	0.520**
Cr	0.210**	-0.266**	-0.486**	0.334**	0.769**	0.137**	0.120**	-0.417**	0.172**	0.557**
Cu	0.044	0.003	-0.317**	0.496**	0.525**	0.333**	0.011	0.220**	0.123**	0.542**
Hg	0.187**	-0.287**	-0.274**	0.111**	0.319**	0.125**	0.238**	-0.104**	0.284**	0.387**
Ni	0.290**	-0.181**	-0.526**	0.391**	0.647**	0.435**	0.278**	-0.065*	0.324**	0.676**
Pb	0.062*	0.003	-0.365**	0.474**	0.680**	0.319**	-0.009	0.044	0.038	0.572**
Zn	0.339**	-0.187**	-0.504**	0.334**	0.634**	0.406**	0.311**	-0.124**	0.321**	0.655**

a) pH值未进行对数处理; **, $p<0.01$, 在0.01水平上显著相关; *, $p<0.05$, 在0.05水平上显著相关

存在显著正相关关系, 由此推断, 研究区土壤中含Fe、Mn、Al矿物的大量发育是土壤中As、Cd等重金属元素富集的主要因素.

4.2 土壤-水稻籽实系统Cd迁移转化的影响因素

土壤中重金属元素能否被植物吸收, 主要取决于该元素的有效性, 而元素生物有效性的影响因素很多, 例如土壤环境的pH、Eh、有机质、主量元素(如Ca、Fe)等(胡省英等, 2003; Bolan等, 2003; Sarwar等, 2010; Zheng等, 2012; Ye等, 2014; Wang等, 2015; Li等, 2017; Wen等, 2020b).

此外, 土壤类型、田间水分、水稻品种和农艺管理措施等因素都可能会对水稻籽实吸收Cd产生影响. 研究表明, 不同类型土壤中Cd生物有效性从小到大依次为石灰性土<铁铝土≈淋溶土<红壤<水稻土(Wen等, 2020b), 水稻土中Cd含量低但其生物活性高(Zhao等, 2015); 水稻品种不同, 籽粒中Cd含量分布差异显著(Liu等, 2007), 基因 $OsNramp5$ 、 $OsHMA5$ 和 $OsHMA2$ 控制着Cd在水稻内的富集和转运(Zhao等, 2015; 叶长城等, 2017). 通常情况下, 晚稻比早稻更富集Cd(张法英等, 2012), 本研究区也存在类似结果, 早稻与晚稻的超标率分别为9.9%和17.1%, 这除了与水稻品种有关

外,可能还与晚稻生长周期长有关.有研究表明,与干湿交替培养相比,持续淹水培养能提高土壤pH值,显著降低土壤有效态Cd含量和植物对Cd的吸收(肖思思等, 2006; 史磊等, 2017),在水稻灌浆期持续淹水可以降低土壤Cd的生物有效性(Zhao等, 2015).

研究区水稻籽实Cd富集现象较其他重金属元素突出,因此本文重点针对土壤-水稻系统中Cd元素的迁移转化影响因素进行详细分析和讨论.为了更好地分析土壤中各成分对水稻籽实Cd含量的影响,土壤各元素与氧化物含量、TOC等经对数处理后,计算Pearson相关系数,结果见表6.

从表6可以看出,除土壤Na₂O、Al₂O₃、K₂O与水稻籽实Cd含量未见相关性外,土壤SiO₂与水稻籽实Cd含量呈现显著正相关关系($p<0.01$),其余指标均与水稻籽实Cd含量呈现显著的负相关关系($p<0.01$).土壤pH、CaO与水稻籽实Cd含量的负相关系数最大,分别为-0.414和-0.413;其次Mn和TFe₂O₃相关系数分别为-0.219和-0.134(表6).这表明,岩溶区水稻籽实Cd含量主要受土壤pH、CaO含量的影响,这与Wen等(2020b)对岩溶地质高背景区土壤Cd生物有效性的研究结果一致.TFe₂O₃、Mn、Al₂O₃/SiO₂、TOC等与水稻籽实Cd的负相关关系,可能是由于土壤中Fe矿物、Mn矿物、黏土矿物和有机质对土壤Cd的吸附抑制了土壤Cd向水稻籽实的迁移.广西岩溶区土壤中广泛分布的铁锰结核中Cd等重金属元素的有效态含量和比例极低(Ji等, 2021),即土壤中Fe、Mn含量高,但Cd等重金属元素的生物有效性低.

研究区土壤Cd与水稻籽实Cd含量关系图(图6a)进一步显示,水稻籽实Cd含量高值多出现在土壤Cd含量较低时,而当土壤Cd含量较高时,水稻籽实Cd含量反而较低,两者的变化不具有同步一致性.

研究区土壤CaO含量与水稻籽实中Cd含量关系分

析(图6b)显示,水稻籽实Cd超标均在土壤中CaO含量低于1.0%范围内,而当CaO含量大于1.0%时,对应的水稻籽实只有5件样品超标,表明土壤中CaO对水稻籽实Cd含量具有一定的边界影响效应.由于土壤中Ca²⁺是缓冲土壤酸化的主要阳离子,当土壤CaO含量大于1%时,土壤pH值多数大于7.5,而这些土壤样品对应的水稻籽实中Cd含量均未超标(图6b、6c),即当岩溶地质高背景区土壤CaO和pH值较高时,即使土壤Cd含量普遍很高,水稻籽实Cd含量和超标率却很低,Cd生物有效性偏低(郭超等, 2019; Wen等, 2020b).研究区土壤pH>7.5、6.5<pH≤7.5、pH≤6.5样品中CaO含量大于1%的样品所占比例分别约为90.4%、15.6%和1.2%,且土壤Cd含量随着CaO含量的增加而呈现增加趋势(图6d),这说明随着土壤CaO含量增加,土壤pH碱性增强,Cd等重金属更多被钝化在土壤中,含量逐步提高,但生物活性却在降低.这可能是由于随着土壤pH升高,重金属在土壤矿物和有机质表面的吸附作用也随之增强,同时其吸附方式也会从以离子交换、外层络合向内层络合和表面沉淀为主变化(Weerasooriya等, 2002; Jeon等, 2003; Srivastava等, 2005; Gräfe等, 2007; Gu等, 2010; Gaillardet等, 2014),不易进入土壤溶液被作物吸收.

对于人为污染土壤或酸化土壤而言,其pH和CaO含量通常较低,但土壤Cd生物有效性却很高(陈守莉等, 2007; Wang等, 2015; Zhou等, 2018),有效态Cd与Cd总量呈现明显正相关(郭超等, 2019).前人研究表明,提高土壤pH值和CaO含量,有利于抑制可溶性Cd在土壤中的迁移,降低不溶性Cd的再活化,从而减少水稻对Cd的吸收(Li等, 2018).研究区的土壤pH中位值为6.45,接近中性土壤,CaO含量平均值2.08%(表1),即土壤pH和CaO含量均较高,土壤Cd的生物活性相对不高.

表 6 岩溶区水稻籽实Cd含量与土壤成分对数的Pearson相关系数表($n=1090$)

pH ^{a)}	氧化物							Al ₂ O ₃ /SiO ₂	TOC
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO		
-0.414**	0.249**	-0.072	-0.134**	0.081	-0.022	-0.168**	-0.413**	-0.149**	-0.160**
元素									
As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	
-0.082**	-0.100**	-0.091**	-0.190**	-0.166**	-0.219**	-0.144**	-0.079**	-0.137**	

a) pH值未进行对数处理; **: $p<0.01$, 在0.01水平上显著相关

图6 土壤CaO、Cd与水稻籽实Cd含量关系图

4.3 岩溶区土壤Cd安全利用和风险管控阈值建议

根据《土壤污染防治行动计划》(国务院, 2016)的要求, 我国现阶段农用地土壤污染防治工作的目的和任务是确保农产品质量安全, 实施农用地的分类管理, 即按GB 15618-2018中的污染物风险筛选值与管制值, 将农用地划为三类: 土壤中污染物含量低于筛选值的划为优先保护类、土壤中污染物含量大于筛选值且低于管制值的划为安全利用类和土壤中污染物含量大于管制值的划为严格管控类。

因此, 综合研究区土壤pH和Cd元素含量以及与水稻籽实Cd元素含量的关系(图3和图4), 本研究提出了针对岩溶地质高背景区土壤Cd安全利用和风险管控阈值建议(表7): 即优先保护类($\text{pH} > 6.5$)、安全利用类($\text{pH} \leq 6.5$ 且 $\text{Cd} \leq 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$)和严格管控类($\text{pH} \leq 6.5$ 且 $\text{Cd} > 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$)。其中安全利用类土壤又分为两种, 即

改良利用类($\text{pH} \leq 6.5$ 且 $\text{Cd} \leq 0.6 \text{ mg kg}^{-1}$)和替代利用类($\text{pH} \leq 6.5$ 且 $0.6 < \text{Cd} \leq 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$)。

当土壤 $\text{pH} > 6.5$ 时, 研究区此类土壤虽然Cd含量平均值高达 1.453 mg kg^{-1} , 但水稻的超标率只有4%(表7), 即此类土壤上生长的水稻96%均是不超标的, 可以放心食用。由于研究区水稻籽实超标样本多集中在土壤 $\text{pH} \leq 6.5$ 范围内, 且土壤和水稻籽实Cd含量超标率存在不一致性(图3和图4)。为了筛选出适合 $\text{pH} \leq 6.5$ 土壤样品Cd含量生态风险评价的界限值, 分别计算了土壤Cd含量大于界限值为0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、 2.0 mg kg^{-1} 时, 水稻籽实Cd含量平均值和超标率, 结果见图7所示。随着土壤Cd含量增加, 水稻Cd含量平均值和超标率整体上均在逐渐增大, 且当土壤Cd含量限量值为 0.6 mg kg^{-1} 左右时, 水稻Cd含量平均值和超标率变化较大(图7a、7b)。因此,

表 7 岩溶地质高背景区土壤Cd安全利用和风险管控阈值建议

土壤分类	分类指标	样品比例 ^{a)} (%)	研究区土壤Cd 含量平均值 (mg kg ⁻¹)	研究区水稻籽实 Cd含量平均值 (mg kg ⁻¹)	研究区土壤Cd含 量大于风险筛选 值比例 ^{b)} (%)	研究区水稻籽 实Cd超标比 例 ^{c)} (%)	管控措施
优先保护类	pH>6.5	48	1.453	0.054	59	4	优先保护
改良利用类	pH≤6.5且 Cd≤0.6mg kg ⁻¹	37	0.329	0.117	32	17	基于抗酸化的 土壤改良和农 艺调控
安全利用类	替代利用类 pH≤6.5且 Cd=0.6~1.4mg kg ⁻¹	11	0.840	0.154	100	27	建议不种水稻, 改种玉米和甘 蔗等
严格管控类	pH≤6.5且 Cd>1.4mg kg ⁻¹	3	2.620	0.229	100	39	禁止种植水稻

a) 符合条件的样品占总样品1090件的比例; b) 符合条件的样品占同类样品总数的比例; c) 符合条件的样品占同类样品总数的比例

图 7 土壤pH≤6.5时土壤Cd含量界限值与水稻籽实Cd含量演变图

土壤pH≤6.5时, 将 0.6 mg kg^{-1} 作为Cd含量筛选值较为合适。

当土壤pH≤6.5且Cd> 1.4 mg kg^{-1} 时, 水稻Cd含量平均值为 0.229 mg kg^{-1} , 超过了中国稻米Cd限量值 0.2 mg kg^{-1} (中国卫生和计划生育委员会和国家食品药品监督管理总局, 2017), 且当土壤Cd界限值继续增加时, 水稻Cd含量平均值和超标率整体上也在持续增加(图7a、7b), 说明当土壤Cd管制值在 1.4 mg kg^{-1} 以上时, 水稻Cd含量不符合食品质量标准, Cd污染风险高, 原则上应当采取严格管控措施。但同时, Cd管制值的界定也依赖于目前的土壤修复技术和成本, 在土壤中添加石灰、硅肥、铁肥、生物炭或黏土矿物(如海泡石、坡缕石等矿物)等改良剂, 或种植超累积植物等进行土壤Cd修复, 目前所能修复的土壤通常是针对

pH<6.5且Cd含量多数在 1.0 mg kg^{-1} 左右, 且多数未超过 1.4 mg kg^{-1} (Liang等, 2014; Huang等, 2018; Li等, 2018; Meng等, 2018)。即使针对土壤pH为pH<6.5且Cd> 1.4 mg kg^{-1} 的土壤进行Cd污染修复, 其上生长的水稻籽实Cd含量水平依然超过中国稻米Cd限量值 0.2 mg kg^{-1} (Chen等, 2000; Murakami等, 2009; Bian等, 2016), 仍存在健康风险。这些表明, 目前土壤Cd污染修复技术十分有限, 因此将 1.4 mg kg^{-1} 作为风险管制值较为合适, 若未来修复技术有所改进, 可适当提高此风险管制值。

综上所述, pH>6.5的土壤Cd元素生态风险较低, 即此类土壤应进行优先保护。对于pH≤6.5的土壤, 其Cd元素的生态风险与Cd含量水平密切相关, 因此可根据Cd风险筛选值和风险管制值划分为3类进行管理,

具体如下。

当土壤 $\text{pH} \leq 6.5$ 且 $\text{Cd} \leq 0.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 时, 建议该类土壤进行基于抗酸化的土壤改良和农艺调控。因为此类土壤多呈酸性, 土壤Cd含量虽不太高, 但土壤Cd生物有效性高, 水稻超标率为17%, 建议通过土壤改良和农艺调控等方式以提高土壤pH, 降低Cd生物有效性。

当土壤 $\text{pH} \leq 6.5$ 且 $0.6 < \text{Cd} \leq 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$ 时, 建议改变作物种植类型, 如改种玉米或甘蔗等作物。因为此类酸性土壤中Cd生物有效性较高, 水稻籽实的Cd超标率也高达27%(表7), 说明此类土壤已不适合种植水稻作物。

当土壤 $\text{pH} \leq 6.5$ 且 $\text{Cd} > 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$ 时, 建议禁止种植水稻。因为此类酸性土壤, 土壤Cd含量、Cd生物有效性非常高, 对应水稻籽实的Cd超标率高达39%(表7), 说明此类土壤上生长的水稻不符合食品质量安全标准, 且难以通过安全利用措施降低水稻中Cd生态风险, 应采取严格的管控措施。

本建议在中国现行农用地环境质量标准基础上, 虽延用pH分级管理, 但同时给出了Cd含量安全利用和风险管控阈值建议值, 有效地评价了每类土壤的生态风险, 避免了优先保护类土壤生态风险高以及严格管控类土壤资源浪费的现象, 为制订我国岩溶区农用地土壤环境质量分级、污染风险管控和土地安全区划提供了依据。

5 结论

(1) 研究区为典型的岩溶发育区, 与非岩溶区相比, 土壤Cd、As、Pb等重金属元素含量高, 但生物有效性较低, 水稻籽实中Pb不超标, 无机As、Cr和Hg的超标率仅有1%左右, Cd超标率为12.5%, 显著低于非岩溶区水稻Cd的超标率。

(2) 研究区土壤Fe、Mn、Al的高含量和土壤质地是土壤重金属元素富集的主要因素, 土壤中铁、锰、铝等新生氧化物矿物的大量发育对于土壤中As、Cd等重金属元素的富集具有重要作用。

(3) 水稻籽实Cd含量与土壤Cd含量没有明显相关性, 土壤pH、CaO含量是影响水稻籽实Cd含量的主要因素。

(4) 提出了适合岩溶区土壤Cd安全利用和风险管控阈值建议值。土壤 $\text{pH} > 6.5$ 为优先保护区, 水稻等粮食作物Cd超标率很低, 安全性很高; 土壤 $\text{pH} \leq 6.5$ 且

$\text{Cd} \leq 0.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 为安全利用区中的改良利用亚类, 该类土壤应采取有效措施提高土壤pH, 降低Cd生物有效性; 土壤 $\text{pH} \leq 6.5$ 且 $\text{Cd} = 0.6 \sim 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$ 为安全利用区中的替代利用亚类, 不宜种植水稻, 应改种玉米或甘蔗等Cd低累积作物; 土壤 $\text{pH} \leq 6.5$ 且 $\text{Cd} > 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$, 为严格管控区, 不宜种植水稻等粮食作物。

致谢 水稻籽实和根系土样品为2013~2017年间, 广西壮族自治区地质矿产勘查开发局农业地质办组织各单位人员协助采集。由衷地感谢所有为之付出努力的参与者。

参考文献

- 陈守莉, 孙波, 王平祖, 宗良纲. 2007. 污染水稻土中重金属的形态分布及其影响因素. 土壤, 39: 375-380
- 龚子同. 1999. 中国土壤系统分类. 北京: 科学出版社. 903
- 郭超, 文字博, 杨忠芳, 李伟, 管冬兴, 季峻峰. 2019. 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. 南京大学学报(自然科学), 55: 678-687
- 国务院. 2016. 国发(2016)31号《土壤污染防治行动计划》. http://www.cs.com.cn/app/cstop10/201605/t20160531_4981640.html
- 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 夏学齐, 成杭新, 周国华. 2020. 中国土壤地球化学参数. 北京: 地质出版社. 16-17
- 胡省英, 冉伟彦, 范宏瑞. 2003. 土壤-作物系统中重金属元素的地球化学行为. 地质与勘探, 39: 84-87
- 蒋忠诚. 2004. 广西岩溶及其生态环境领域近十年来的主要研究进展. 南方国土资源, 11: 19-22
- 金振奎, 余宽宏, 潘怡, 赵东风, 卢言霞. 2013. 全球显生宙碳酸盐岩时空分布规律及其控制因素. 现代地质, 27: 637-643
- 李国芬. 1996. 广西岩溶水文地质特征及其资源. 中国岩溶, 15: 253-258
- 李汇文, 王世杰, 白晓永, 操玥, 吴路华. 2019. 中国石灰岩化学风化碳汇时空演变特征分析. 中国科学: 地球科学, 49: 986-1003
- 李永华, 王五一, 谭文峰, 刘凡. 2001. 土壤铁锰结核中生命有关元素的化学地理特征. 地理研究, 20: 609-615
- 刘鸿雁, 蒋子涵, 戴景钰, 吴秀臣, 彭建, 王红亚, Meersmans J, Green S M, Quine T A. 2019. 岩石裂隙决定喀斯特关键带地表木本与草本植物覆盖. 中国科学: 地球科学, 49: 1974-1981
- 史磊, 郭朝晖, 梁芳, 彭驰, 肖细元, 封文利. 2017. 水分管理和施用石灰对水稻镉吸收与运移的影响. 农业工程学报, 33: 111-117
- 苏春田, 黄晨晖, 邹胜章, 罗飞, 杨杨, 赵光帅, 阳明. 2017. 广西黎塘岩溶区富含铁锰结核土元素迁移特征. 南方农业学报, 48: 1594-1599
- 苏春田, 唐健生, 单海平, 陈宏峰, 夏日元, 邹胜章. 2008. 黎塘岩溶区土壤铁锰结核的地球化学特征研究. 中国岩溶, 27: 43-49

- 苏春田, 唐健生, 邹胜章, 潘晓东, 黄奇波. 2011. 锰元素在铁锰结核-土壤-旱地作物的分布研究. *热带地理*, 31: 262–265
- 唐豆豆, 袁旭音, 汪宜敏, 季峻峰, 文字博, 赵万伏. 2018. 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. *农业环境科学学报*, 37: 18–26
- 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波. 2018. 矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险. *环境科学*, 39: 417–424
- 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 周德全, 郑乐平, 黎廷宇. 1999. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究. *中国科学D辑: 地球科学*, 29: 441–449
- 王爽, 李荣华, 张增强, 冯静, 沈锋. 2014. 陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险. *中国环境科学*, 34: 2313–2320
- 温琰茂, 曾水泉, 潘树荣, 罗毓珍. 1994. 中国东部石灰岩土壤元素含量分异规律研究. *地理科学*, 14: 16–21
- 肖思思, 李恋卿, 潘根兴, 焦少俊, 龚伟群. 2006. 持续淹水和干湿交替预培养对2种水稻土中Cd形态分配及高丹草Cd吸收的影响. *环境科学*, 27: 351–355
- 叶长城, 陈喆, 彭鸥, 周细红, 铁柏清, 刘孝利, 雷鸣, 魏祥东, 孙健. 2017. 不同生育期Cd胁迫对水稻生长及镉累积的影响. *环境科学学报*, 37: 3201–3206
- 张法英, 周鸿凯, 吕建慧, 陈雄斌, 伍金洪, 伍志谦. 2012. 湛江水稻生产环境及其稻米中Cd的安全性评价. *农业环境科学学报*, 31: 510–515
- 赵中秋, 后立胜, 蔡运龙. 2006. 西南喀斯特地区土壤退化过程与机理探讨. *地学前缘*, 13: 185–189
- 郑国东. 2016. 广西北部湾地区表层土壤重金属分布特征及其影响因素研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学. 1–51
- 中国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 2018. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618-2018). 北京: 中国标准出版社. 1–4
- 中国卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 2017. 食品安全国家标准: 食品中污染物限量 (GB 2762-2017). 北京: 中国标准出版社. 1–17
- 中华人民共和国国土资源部. 2014. 多目标区域地球化学调查规范 (1:250000)(DZ/T 0258-2014). 北京: 中国标准出版社. 1–46
- 中华人民共和国国土资源部. 2016. 土地质量地球化学评价规范 (DZ/T 0295-2016). 北京: 地质出版社. 1–59
- Acosta J A, Martínez-Martínez S, Faz A, Arocena J. 2011. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials. *Geoderma*, 161: 30–42
- Bian R J, Li L Q, Bao D D, Zheng J W, Zhang X H, Zheng J F, Liu X Y, Cheng K, Pan G X. 2016. Cd immobilization in a contaminated rice paddy by inorganic stabilizers of calcium hydroxide and silicon slag and by organic stabilizer of biochar. *Environ Sci Pollut Res*, 23: 10028–10036
- Bolan N S, Adriano D C, Curtin D. 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Adv Agron*, 78: 215–272
- Chen H M, Zheng C R, Tu C, Shen Z G. 2000. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, 41: 229–234
- Chen H P, Tang Z, Wang P, Zhao F J. 2018. Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice. *Environ Pollution*, 238: 482–490
- Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, Wang Y Y, Wang J S. 2015. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Sci Total Environ*, 512–513: 143–153
- Codex Alimentarius Commission. 2019. General standard for contaminants and toxins in food and feed (CXS 193-1995), 1-66. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/list-standards/en/>
- Csontos P, Halbritter A A, Tamás J, Szili-Kovács T, Kalapos T, Uzinger N, Anton A. 2012. Afforestation of dolomite grasslands with non-native pinus nigra in hungary and its effect on soil trace elements. *Appl Ecol Env Res*, 10: 405–415
- Davies B E, Vaughan J, Lalor G C, Vutchkov M. 2003. Cadmium and zinc adsorption maxima of geochemically anomalous soils (Oxisols) in Jamaica. *Chem Spec Bioavailab*, 15: 59–66
- European Commission. 2006. Commission regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off J Eur Union*, L364: 1–34
- Feng J L. 2011. Trace elements in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa overlying dolomite: Their mobilization, redistribution and fractionation. *J Geochem Explo*, 108: 99–111
- Gaillardet J, Viers J, Dupré B. 2014. Trace elements in river waters. *Treatise Geochem*, 5: 195–235
- Gao T, Ke S, Wang S J, Li F B, Liu C S, Lei J, Liao C Z, Wu F. 2018. Contrasting Mg isotopic compositions between Fe-Mn nodules and surrounding soils: Accumulation of light Mg isotopes by Mg-depleted clay minerals and Fe oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 237: 205–222
- Gräfe M, Singh B, Balasubramanian M. 2007. Surface speciation of Cd (II) and Pb(II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. *J Colloid Interface Sci*, 315: 21–32
- Grant C N, Dennis H T, Antoine J M R, Hoo-Fung L A, Lalor G C. 2013. Agglomerative hierarchical clustering analysis of twenty-six rice samples analysed by instrumental neutron activation analysis and other techniques. *J Radio Nucl Chem*, 297: 233–239
- Gu Q B, Yang Z F, Yu T, Yang Q, Hou Q Y, Zhang Q Z. 2018. From soil to rice—A typical study of transfer and bioaccumulation of heavy metals in China. *Acta Agricul Scandinav Sect B-Soil Plant*

- Sci, 68: 631–642
- Gu X Y, Evans L J, Barabash S J. 2010. Modeling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto montmorillonite. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 5718–5728
- Halamić J, Peh Z, Miko S, Galović L, Šorša A. 2012. Geochemical atlas of Croatia: Environmental implications and geodynamical thread. *J Geochem Explor*, 115: 36–46
- Hu Q S, Liu Y L, Gu X Y, Zhao Y P. 2017. Adsorption behavior and mechanism of different arsenic species on mesoporous MnFe_2O_4 magnetic nanoparticles. *Chemosphere*, 181: 328–336
- Huang G X, Ding C F, Hu Z Y, Cui C H, Zhang T L, Wang X X. 2018. Topdressing iron fertilizer coupled with pre-immobilization in acidic paddy fields reduced cadmium uptake by rice (*Oryza sativa* L.). *Sci Total Environ*, 636: 1040–1047
- Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D, Royer R A. 2003. Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II)/Me(II) onto hematite. *Water Res*, 37: 4135–4142
- Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, Zhang S, Sun C X, Liu X M, Zhou D Q. 2004. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: I. The formation of the Pingba profile. *Chem Geol*, 203: 1–27
- Ji W B, Yang Z F, Yu T, Yang Q, Wen Y B, Wu T S. 2021. Potential ecological risk assessment of heavy metals in the Fe-Mn nodules in the karst area of Guangxi, Southwest China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 106: 51–56
- Johnson A H M, Lalor G C, Preston J, Robotham H, Thompson C, Vutchkov M K. 1996. Heavy metals in Jamaican surface soils. *Environ Geochem Health*, 18: 113–121
- Li T Y, Chang Q, Yuan X Y, Li J Z, Ayoko G A, Frost R L, Chen H Y, Zhang X J, Song Y X, Song W Z. 2017. Cadmium transfer from contaminated soils to the human body through rice consumption in southern Jiangsu Province, China. *Environ Sci-Processes Impacts*, 19: 843–850
- Li X Y, Long J, Peng P Q, Chen Q, Dong X, Jiang K, Hou H B, Liao B H. 2018. Evaluation of calcium oxide of quicklime and Si-Ca-Mg fertilizer for remediation of Cd uptake in rice plants and Cd mobilization in two typical Cd-polluted paddy soils. *Int J Environ Res*, 12: 877–885
- Liang X F, Han J, Xu Y M, Sun Y B, Wang L, Tan X. 2014. *In situ* field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite. *Geoderma*, 235-236: 9–18
- Liu J G, Qian M, Cai G L, Yang J C, Zhu Q S. 2007. Uptake and translocation of Cd in different rice cultivars and the relation with Cd accumulation in rice grain. *J Hazard Mater*, 143: 443–447
- Makabe S, Kakuda K I, Sasaki Y, Ando T, Fujii H, Ando H. 2009. Relationship between mineral composition or soil texture and available silicon in alluvial paddy soils on the Shounai Plain, Japan. *Soil Sci Plant Nutrit*, 55: 300–308
- Meng J, Zhong L B, Wang L, Liu X M, Tang C X, Chen H J, Xu J M. 2018. Contrasting effects of alkaline amendments on the bioavailability and uptake of Cd in rice plants in a Cd-contaminated acid paddy soil. *Environ Sci Pollut Res*, 25: 8827–8835
- Miko S, Peh Z, Bukovec D, Prohić E, Kastmüller Ž. 2000. Geochemical baseline mapping and lead pollution assessment of soils on the karst in western Croatia. *Nat Croat*, 9: 41–59
- Murakami M, Nakagawa F, Ae N, Ito M, Arao T. 2009. Phytoextraction by rice capable of accumulating Cd at high levels: Reduction of Cd content of rice grain. *Environ Sci Technol*, 43: 5878–5883
- Qian Y Z, Chen C, Zhang Q, Li Y, Chen Z J, Li M. 2010. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. *Food Control*, 21: 1757–1763
- Quezada-Hinojosa R P, Matera V, Adatte T, Rambeau C, Föllmi K B. 2009. Cadmium distribution in soils covering Jurassic oolitic limestone with high Cd contents in the Swiss Jura. *Geoderma*, 150: 287–301
- Rambeau C M C, Baize D, Saby N, Matera V, Adatte T, Föllmi K B. 2010. High cadmium concentrations in Jurassic limestone as the cause for elevated cadmium levels in deriving soils: A case study in Lower Burgundy, France. *Environ Earth Sci*, 61: 1573–1585
- Rambeau C. 2006. Cadmium anomalies in Jurassic carbonates (Bajocian, Oxfordian) in western and southern Europe. Dissertation for Doctoral Degree. Neuchâtel: Université de Neuchâtel. 1–240
- Sarwar N, Saifullah N, Malhi S S, Zia M H, Naeem A, Bibi S, Farid G. 2010. Role of mineral nutrition in minimizing cadmium accumulation by plants. *J Sci Food Agric*, 90: 925–937
- Sherman D M, Randall S R. 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 4223–4230
- Srivastava P, Singh B, Angove M. 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *J Colloid Interface Sci*, 290: 28–38
- Temur S, Orhan H, Deli A. 2009. Geochemistry of the limestone of Mortas Formation and related terra rossa, Seydisehir, Konya, Turkey. *Geochem Int*, 47: 67–93
- Wang C, Li W, Yang Z F, Chen Y, Shao W J, Ji J F. 2015. An invisible soil acidification: Critical role of soil carbonate and its impact on heavy metal bioavailability. *Sci Rep*, 5: 12735
- Weerasooriya R, Wijesekara H K D K, Bandara A. 2002. Surface complexation modeling of cadmium adsorption on gibbsite. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 207: 13–24

- Wen Y B, Li W, Yang Z F, Zhang Q Z, Ji J F. 2020a. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China. *Chemosphere*, 245: 125620
- Wen Y B, Li W, Yang Z F, Zhuo X X, Guan D X, Song Y X, Guo C, Ji J F. 2020b. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China. *Environ Pollut*, 258: 113645
- Yamasaki S, Takeda A, Nunohara K, Tsuchiya N. 2013. Red soils derived from limestone contain higher amounts of trace elements than those derived from various other parent materials. *Soil Sci Plant Nutrit*, 59: 692–699
- Yang Q, Yang Z F, Filippelli G M, Ji J F, Ji W B, Liu X, Wang L, Yu T, Wu T S, Zhuo X X, Zhang Q Z. 2021. Distribution and secondary enrichment of heavy metal elements in karstic soils with high geochemical background in Guangxi, China. *Chem Geol*, 567: 120081
- Ye X X, Li H Y, Ma Y B, Wu L, Sun B. 2014. The bioaccumulation of Cd in rice grains in paddy soils as affected and predicted by soil properties. *J Soils Sediments*, 14: 1407–1416
- Yu X L, Lu S G. 2016. Micrometer-scale internal structure and element distribution of Fe-Mn nodules in Quaternary red earth of Eastern China. *J Soils Sediments*, 16: 621–633
- Zhang C, Lalor G. 2002. Multivariate relationships and spatial distribution of geochemical features of soils in Jamaica. *Chem Speciation Bioavailab*, 14: 57–65
- Zhang X Y, Chen D M, Zhong T Y, Zhang X M, Cheng M, Li X H. 2015. Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in China. *Environ Sci Pollut Res*, 22: 4932–4941
- Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, Tang Z, McGrath S P. 2015. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies. *Environ Sci Technol*, 49: 750–759
- Zheng R L, Cai C, Liang J H, Huang Q, Chen Z, Huang Y Z, Arp H P H, Sun G X. 2012. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa L.*) seedlings. *Chemosphere*, 89: 856–862
- Zhou Z, Chen Z, Pan H, Sun B, Zeng D, He L, Yang R, Zhou G. 2018. Cadmium contamination in soils and crops in four mining areas, China. *J Geochem Explo*, 192: 72–84

(编委: 张甘霖)