

# 黑色岩系地质高背景区土壤锌富集特征与环境活性

王春<sup>1</sup>, 陈梓杰<sup>2</sup>, 王莹<sup>2</sup>, 刘意章<sup>2,\*</sup>, 刘承帅<sup>2</sup>

(1. 广东石油化工学院 生物与食品工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 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)

**摘要:** 锌(Zn)既是生物体必需元素又是有害元素,在复合污染的情况下,Zn在植物吸收、转运和富集的过程中发挥着重要作用。以往研究主要关注镉的活性,忽略了Zn的环境活性。基于此,本研究以黑色岩系地质高背景区自然富Zn土壤为对象,重点研究了土壤Zn的活性态和潜在活性态,讨论了Zn活性的影响因素和环境意义。结果表明,研究区土壤Zn富集,平均含量可达457 mg/kg,80%的土壤样品超过我国农用地土壤污染风险筛选值。CaCl<sub>2</sub>提取态Zn含量平均值为0.92 mg/kg,平均提取率仅为0.26%,说明研究区土壤Zn的生物活性低,且随着pH升高而降低。EDTA提取态Zn的平均含量为12.7 mg/kg,平均提取率为2.74%,潜在有效态比例也较低。活性态在潜在活性态中占比为7.63%,活化潜力较大,且随着土壤pH的升高而降低。研究区土壤溶液中Zn: Cd比较低,可能有利于植物对镉的吸收。开展土壤Zn活性的研究,对理解复合污染区土壤镉的活性变化及调控具有重要意义。

**关键词:** 自然富集; 土壤; 重金属; 活性; 生物有效性

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2022)04-0490-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.005

锌(Zinc, Zn)是一种生物体必需的微量元素,在许多生物生理过程中发挥着重要作用<sup>[1]</sup>。土壤Zn缺乏会影响农作物生长和营养水平,而土壤Zn过度富集则会形成污染,并产生潜在的生态环境风险<sup>[1-3]</sup>。我国《农用地土壤污染风险管控标准》规定<sup>[4]</sup>,土壤Zn的风险筛选值为200 mg/kg(pH ≤ 6.5)、250 mg/kg(6.5 < pH ≤ 7.5)和300 mg/kg(pH > 7.5)。世界土壤Zn的平均含量为50 mg/kg<sup>[5]</sup>,我国土壤Zn含量背景值为74.2 mg/kg<sup>[6]</sup>。2014年公布的《全国土壤污染调查公报》显示<sup>[7]</sup>,我国土壤Zn的点位超标率为0.9%。一方面,受矿冶、工业排放等人为活动影响,污染场地及周边土壤呈现Zn富集乃至严重污染的现象。例如铅锌矿冶区周边土壤Zn含量可高达上万mg/kg<sup>[8]</sup>,电子垃圾回收区域污染土壤中Zn可高达上千mg/kg<sup>[9]</sup>。另一方面,受区域地球化学背景及风化等自然过程影响,部分区域土壤呈现Zn富集现象。例如,广西典型喀斯特地质高背景区土壤Zn平均含量为159 mg/kg<sup>[10]</sup>,

重庆黑色岩系地区土壤Zn的平均含量可达609 mg/kg<sup>[11]</sup>。西南地区是我国典型的重金属元素地质高背景区,区域内碳酸盐岩、黑色岩系分布广泛,由自然过程引起的土壤Zn等重金属富集现象非常值得关注。以往研究多关注于Cd等典型有害重金属元素,兼顾报道Zn等其他元素<sup>[10-11]</sup>,而关于土壤Zn富集特征、环境有效性及其潜在风险的针对性研究较为缺乏,导致难以有效评估高地质背景区土壤Zn富集的潜在生态环境风险及环境意义。基于此,本研究在前期工作基础上,选择西南典型黑色岩系地质高背景区土壤为对象,重点探讨土壤Zn的富集特征与环境活性,旨在为高地质背景区土壤Zn富集的潜在风险评估和污染防控提供参考。

## 1 研究区域与方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于重庆市城口县(图1),地形以中低山为主。研究区属于亚热带季风气候,立体气候明

收稿日期: 2021-06-01; 改回日期: 2021-07-20

基金项目: 贵州省科学技术基金资助项目(黔科合基础[2018]11177); 贵州省高层次人才择优资助项目[(2020)10号]和茂名市科技计划项目(KJ027)。

第一作者简介: 王春(1977-),男,副教授,从事环境生态学研究。E-mail: wangchun@gdpu.edu.cn.

\* 通讯作者: 刘意章(1986-),男,副研究员,环境地球化学专业。E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn.

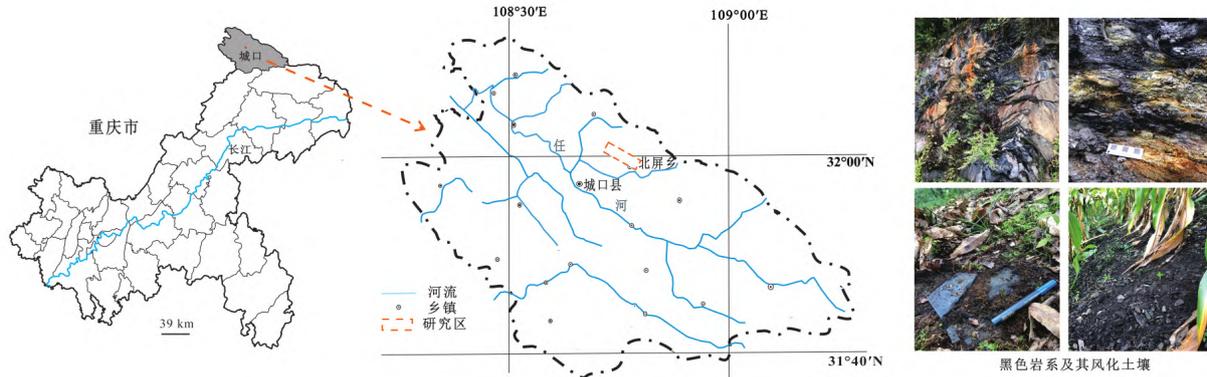


图1 研究区域及其地球化学特征

Fig.1 The location and geochemical characteristics of the study area

显,年平均降水量和气温分别为 1 261 mm 和 13.8 °C。研究区域内没有工矿业活动,土壤类型主要为黄壤和黄棕壤,基本为旱地土壤。研究区出露岩性主要为下寒武统鲁家坪组黑色岩系,包括炭质粉砂岩、炭质泥页岩、碳钙质砂岩和硅质粉砂岩等<sup>[11-12]</sup>。

### 1.2 样品采集与分析

研究区主要农田地块的土壤样品系统采集于 2015 年 12 月,采集方法参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 1662—2004)<sup>[13]</sup>进行,按蛇形法采集 0~20 cm 的表层耕作土,每一地块采集 5 件左右的子样品,混匀后作为该地块的代表性样品,共采集耕作土壤 51 件。土壤样品经自然风干,去除砂砾和植物根系,过 2 mm 尼龙筛后研磨至 200 目密封保存,用于后续化学分析。

土壤 pH 按固液比 1:2.5 混匀、振荡后采用 pH 计测定。样品用稀 HCl 去除无机碳后,采用元素分析仪 (Elementar, 德国) 测定有机碳 (Total organic carbon, TOC) 含量。土壤有效阳离子交换量 (Effective cation exchange capacity, ECEC) 采用氯化钡提取<sup>[14]</sup>,土壤样品按照固液比 1:30 加入 0.1 mol/L BaCl<sub>2</sub> 溶液提取,离心后过 0.45 μm 滤膜,采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Varian VISTA-MPX, 美国) 测定 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 含量,根据浓度和电荷计算有效阳离子交换量。土壤主、微量元素含量的分析在澳实分析检测 (广州) 有限公司完成,采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF-HCl 电热板消解,电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 和电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-AES) 测试。样品的测试采用重复样、标样 (GSS-3, GSS-5, GBW (E) 070009) 的质量控制方式,参考标准物质 Zn 的回收率 >90%。

### 1.3 Zn 的化学提取

本研究关注的土壤 Zn 环境活性分为活性态 (可直接被植物吸收的部分) 和潜在活性态 (包含活性态及后期可能被活化的部分)<sup>[15]</sup>,可分别采用中性氯化钙盐溶液和 EDTA 络合物提取获得<sup>[16-17]</sup>。具体步骤为:准确称取 2.00 g 土壤样品并置于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 或 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>-EDTA (pH=7),于室温下水平振荡 2 h,5 000 rpm 离心 10 min 后,转移上清液并采用 0.45 μm 滤膜过滤,样品加入浓 HNO<sub>3</sub> 酸化后,采用 ICP-MS (Agilent 7700x, 美国) 测试 Zn 浓度。

### 1.4 数据处理与分析

图表制作及线性拟合采用 Origin 9.0 (OriginLab Corporation, 美国) 完成。污染程度和潜在生态风险分别采用地累积指数 ( $I_{geo}$ ) 和生态风险因子 ( $E_r$ ) 表征。

地累积指数用于评价土壤中 Zn 的污染水平,参照 Müller<sup>[18]</sup> 提出的方法计算:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_i}{1.5B_i} \right)$$

式中  $C_i$  为 Zn 的实测浓度;  $B_i$  为 Zn 的地球化学背景值,本文采用《中国土壤地球化学参数》中提出的重庆市表层土壤算术平均值 80 mg/kg<sup>[19]</sup>; 1.5 为校正系数,用于校正人为和自然影响<sup>[18]</sup>。根据 Müller<sup>[18]</sup> 的污染等级划分为:未污染 ( $I_{geo} \leq 0$ )、未污染至中度污染 ( $0 < I_{geo} \leq 1$ )、中度污染 ( $1 < I_{geo} \leq 2$ )、中度至重度污染 ( $2 < I_{geo} \leq 3$ )、重度污染 ( $3 < I_{geo} \leq 4$ )、重度至极度污染 ( $4 < I_{geo} \leq 5$ ) 和极度污染 ( $I_{geo} > 5$ )。

生态风险因子 ( $E_r$ ) 用来指示土壤 Zn 的潜在生态风险,参照 Håkanson<sup>[20]</sup> 提出的方法计算:

$$E_r = \frac{C_i}{B_i} T_i$$

式中,  $C_i$  为 Zn 的实测浓度;  $B_i$  为 Zn 的地球化学背景值, 采用重庆市表层土壤算术平均值 80 mg/kg<sup>[19]</sup>;  $T_i$  是毒性因子, Zn 为 1<sup>[20]</sup>。根据 Håkanson<sup>[20]</sup> 的生态风险等级划分: 低潜在生态风险 ( $E_r < 40$ )、中等潜在生态风险 ( $40 \leq E_r < 80$ )、较高潜在生态风险 ( $80 \leq E_r < 160$ )、高潜在生态风险 ( $160 \leq E_r < 320$ )、极高生态风险 ( $E_r \geq 320$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 研究区土壤 Zn 的富集特征

研究区土壤 pH 为 4.43~7.59, 呈酸性至弱碱性。土壤 TOC 含量为 0.41%~3.93% (平均值 1.7%), 变化范围与我国表层土壤有机质含量相当<sup>[21]</sup>。土壤 ECEC 为 3.98~16.02 cmol<sup>+</sup>/kg (平均值 9.22 cmol<sup>+</sup>/kg), 且与土壤 pH 呈显著正相关 ( $r = 0.594$ ,  $p < 0.01$ ), 说明可变电荷对土壤阳离子交换点位的影响较明显, 即 H<sup>+</sup> 浓度的降低增加了土壤矿物表面的阳离子吸附点位。土壤总 Zn 含量变化范围为 121~1390 mg/kg (平均值 457 mg/kg), 所有样品 Zn 含量均高于我国土壤环境背景值 74.2

mg/kg<sup>[6]</sup>、重庆市表层土壤 Zn 的算术平均值 80 mg/kg<sup>[19]</sup> 以及世界土壤 Zn 含量平均值 50 mg/kg<sup>[5]</sup>。研究区土壤 Zn 含量也显著高于广西喀斯特地质高背景区土壤平均值 159 mg/kg<sup>[10]</sup>。由图 2 可知 80% 的土壤样品超过《农用地土壤污染风险管控标准》规定的风险筛选值<sup>[4]</sup>, 由于该标准未规定 Zn 的风险管控值, 因此 80% 的土壤样点原则上应当采取安全利用措施 (高于风险筛选值), 仅 20% 土壤样点属于优先保护类 (低于风险筛选值)。大部分高 Zn 样品的 pH 在 5.5~6.5 之间, pH 在 4.5 左右的样品 Zn 含量较低, 可能与酸性条件下 Zn 的迁移活性较高有关<sup>[15]</sup>。由于研究区没有工矿业活动, 因此母岩风化成土过程可能是主导 Zn 富集的主要因素。该区域黑色岩系组成复杂、异质性大, 前期所采集的岩石中 Zn 含量变化范围为 61~1350 mg/kg<sup>[11]</sup>, 这可能是导致研究区土壤 Zn 含量差异大的重要原因之一。此外, 土壤矿物组成及理化性质也可能影响 Zn 的富集。相关性分析表明, 土壤 Zn 含量与 pH ( $r = 0.070$ )、TOC ( $r = 0.064$ ) 和 ECEC ( $r = 0.091$ ) 在 95% 的置信区间呈弱的正相关性。在土壤 pH 较高的情况下, 阳离子吸附点位也增加, 有利于 Zn 的吸附固存, 另一方面, 在较高 pH 条件下,

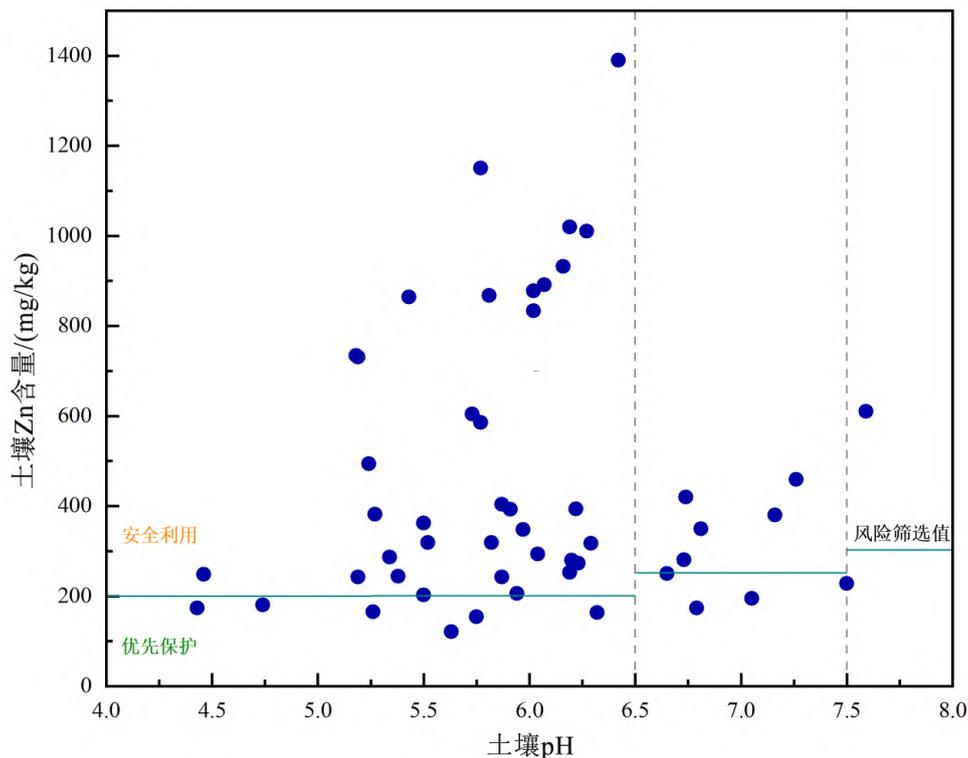


图2 研究区土壤 Zn 的分布特征

Fig.2 The distribution of Zn in soils from the study area

Zn 也可能形成碳酸锌等矿物沉淀<sup>[22]</sup>。由于 Zn 是生物必需元素,因此植物凋落物、根系等有机质残体也是土壤 Zn 的重要来源之一,此外,土壤有机质活性点位丰富,也是 Zn 的重要吸附载体<sup>[23]</sup>。

## 2.2 研究区土壤 Zn 的污染风险

地累积指数的计算结果表明,研究区土壤样品  $I_{geo}$  变化范围为 0.01 ~ 3.53 (平均值 1.65),其中 21.6% 的土壤样点属于未污染至中度污染水平,47% 的样点属于中度污染水平,23.5% 的样点属于中度至重度污染水平,达到重度污染水平的样点仅为 7.8%。整体而言,研究区土壤的 Zn 含量处于中度污染及以下水平。研究区土壤样品的生态风险因子变化范围为 1.51 ~ 17.4 (平均值 5.71),属于低潜在生态风险 ( $E_r < 40$ ),这主要是由于 Zn 本身的毒性系数较低。因此,从土壤 Zn 含量来看,虽然多数土壤达到中度污染水平,但由于 Zn 的低毒性,其潜在生态风险低。

## 2.3 研究区土壤 Zn 的环境活性

基于土壤 Zn 富集的现象,本研究重点对土壤 Zn 的环境活性进行探讨。 $CaCl_2$  与 EDTA 提取态的结果列于表 1。 $CaCl_2$  提取态包括水溶态和非专性吸附态,该部分通常可被植物直接吸收利用<sup>[16]</sup>,由表 1 可知,虽然研究区土壤 Zn 含量高,但可被植物直接利用的活性态比例非常低: $CaCl_2$  提取态 Zn 含量较低,由未检出(1 件样品)至 4.36 mg/kg (平均值 0.92 mg/kg),中位值仅为 0.36 mg/kg,提取率为 0.003% ~ 2.50% (平均值 0.26%),说明在目前的土壤状况下 Zn 的生物活性低。前期对该区域典型土壤样品的连续化学提取分析结果也表明,土壤可交换态 Zn 的占比较低<sup>[11]</sup>。Rivera 等<sup>[16]</sup>对西班牙某矿化区域自然富 Zn 土壤的研究表明,Zn 的  $CaCl_2$  提取率均低于 1%;赵万伏等<sup>[24]</sup>对浙江典型黑色岩系地区土壤的研究表明, $CaCl_2$  提取态 Zn 的含量为 0.29 ~ 11.44 mg/kg (平均值 1.91 mg/kg),其提取率

为 0.197% ~ 4.69% (平均值 1.44%)。综合来看,这些受自然过程影响的 Zn 富集区域土壤 Zn 总量虽然高,但活性态的占比极低 (~1%)。相比而言,某些人为源污染土壤 Zn 则表现出高活性。例如,Pueyo 等<sup>[25]</sup>报导的某污染土壤 Zn 的  $CaCl_2$  提取率可达 30%。Zn 的输入形式可能对其生物活性影响较大<sup>[26]</sup>,一方面,母岩中惰性部分结合的 Zn 可能直接以物理继承的方式存在于土壤中,另一方面,母岩风化释放的 Zn,在漫长的土壤发育过程中,可能主要与粘土矿物、铁锰氧化物等结合<sup>[11 27-28]</sup>,导致其生物有效性低。而人为污染来源的 Zn 多以溶解态的形式输入(特别是废水排放等污染源),进入土壤后可能有很大比例继续以溶解态或吸附态的形式存在,因此表现出较高的生物活性。

EDTA 可提取态包括水溶态、可交换态、碳酸盐结合态等多储库中的重金属元素,可视为土壤重金属的潜在活性态,反映土壤重金属的长期生物有效性<sup>[15-16 29]</sup>。研究区土壤 EDTA 提取态的 Zn 含量为 1.18 ~ 86.1 mg/kg (平均值 12.7 mg/kg),提取率为 0.71% ~ 8.85% (平均值 2.74%),说明研究区土壤 Zn 的长期有效性也较低。然而,EDTA 提取含量和提取率均显著高于  $CaCl_2$  提取部分,说明该步提取了水溶态和非专性吸附态以外储库的 Zn。整体来看,EDTA 提取态 Zn 的变化范围较大 ( $SD = 14.8$ ),可能反映了不同土壤样品中 Zn 储库的变化。研究区土壤 Zn 的提取率高于前人对矿化区自然富 Zn 土壤的 EDTA 提取率(平均提取率仅为 1.1%)<sup>[16]</sup>。如图 3 所示, $CaCl_2$  提取的活性态占潜在活性态的比例为 0.07% ~ 33.17% (平均值 7.63%),说明潜在活性态中仅有不到 10% 的 Zn 转化成了生物活性态,活化潜力较大。活性态占比随着土壤 pH 的升高逐步降低,说明酸性土壤条件将促进潜在活性态转变为活性态,进而提高 Zn 的生物活性。

表 1 研究区土壤  $CaCl_2$  与 EDTA 提取态 Zn 含量及提取率

Table 1 The mobile and mobilizable fraction of Zn in soils from the study area

统计值 ( $N=51$ )	总 Zn/(mg/kg)	提取态 Zn 含量/(mg/kg)		提取率/%	
		$CaCl_2$	EDTA	$CaCl_2$	EDTA
最小值	121	n.d.	1.18	0.003	0.71
最大值	1390	4.36	86.1	2.50	8.85
平均值	457	0.92	12.7	0.26	2.74
中位值	348	0.36	8.61	0.13	2.28
标准偏差	305	1.09	14.8	0.44	1.72

注: n.d. 表示低于检测限。

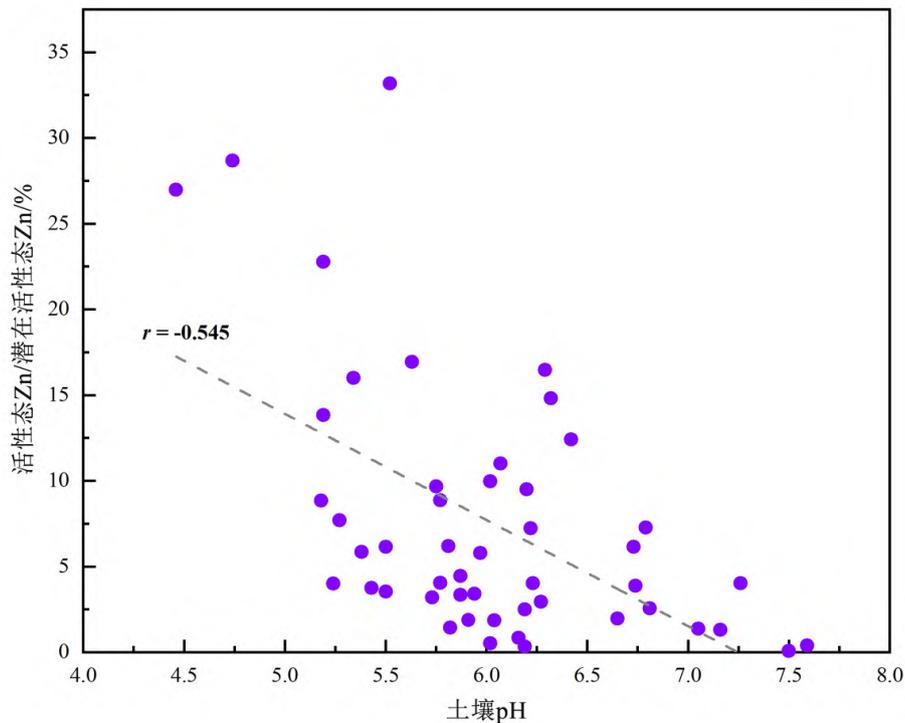


图3 活性态 Zn/潜在活性态 Zn 与土壤 pH 的关系

Fig.3 The relationship between mobile/mobilizable Zn and soil pH

#### 2.4 土壤 Zn 环境活性的影响因素

由上可知,研究区土壤 Zn 的活性态和潜在活性态含量及比例变化均较大,因此,有必要探讨影响 Zn 环境活性的因素,从而为富 Zn 土壤 Zn 的风险控制或利用提供参考。CaCl<sub>2</sub> 提取态与 EDTA 提取态的 Zn 含量与主要土壤因子的相互关系见图 4。CaCl<sub>2</sub> 提取态 Zn 含量与土壤总 Zn 呈弱的正相关 ( $r=0.220$ ),说明土壤 Zn 的生物活性受 Zn 含量的影响较小,且部分样品表现出含量低但有效性高或含量高但有效性低的特征;土壤 CaCl<sub>2</sub> 提取态 Zn 与土壤 pH 呈现明显负相关关系 ( $r=-0.538$ ),酸性条件下 Zn 的生物活性较高,但在 pH>6 时, Zn 的生物有效性变化较小。CaCl<sub>2</sub> 提取态 Zn 与有效阳离子交换量也呈现较好的负相关关系 ( $r=-0.447$ ),pH 升高的同时,ECEC 升高,从而提供较多的吸附点位,可能导致部分 Ca<sup>2+</sup> 被空余的点位吸附,从而降低了 Zn 的交换比例,因此表现出负相关性。由此可见,pH 是影响土壤 Zn 生物有效性的重要因素之一。黑色岩区母岩地球化学性质差异较大,特别是硫化物和碳酸盐矿物组成的变化,硫化物的风化产酸导致土壤显著酸化,从而可能提高土壤 Zn 的生物有效性。而碳酸盐矿物风化,使得土壤的缓冲能

力增加,土壤多呈近中性,该部分土壤 Zn 的生物有效性可能较低。

与氯化钙提取态不同,EDTA 提取态 Zn 的含量与土壤 Zn 含量具有较好的正相关关系 ( $r=0.601$ ),而与土壤 pH ( $r=-0.052$ )、ECEC ( $r=0.183$ ) 的相关性较差。如前所述,EDTA 可提取多储库中的 Zn,因此其影响因素可能包括土壤理化性质、矿物组成等,整体来看,土壤 Zn 含量越高,其潜在活性态含量越高。

#### 2.5 土壤 Zn 活性变化的环境意义

Zn 既是生物必需元素又可能成为污染元素,单独的 Zn 污染较为少见,特别是在我国西南地质高背景区,通常存在 Zn、Cd 等多种重金属富集的现象<sup>[10-11]</sup>。以往研究主要关注于毒性较高的 Cd,对 Zn 的研究较少。Zn 与 Cd 的地球化学性质相似,Zn 在植物对 Cd 的吸收、转运和富集过程中发挥着重要作用,两者的竞争可能贯穿于根系吸收、体内转运及再分配等过程<sup>[30-32]</sup>。根系吸收是植物吸收重金属的重要环节,而根际环境又极为关键。一方面 Zn<sup>2+</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 可竞争土壤颗粒表面的吸附点位,且 Zn 的固相亲和力大于 Cd<sup>[33]</sup>。因此,土壤溶液中 Zn 含量增加可能导致被吸附 Cd 的释放,从而增加 Cd

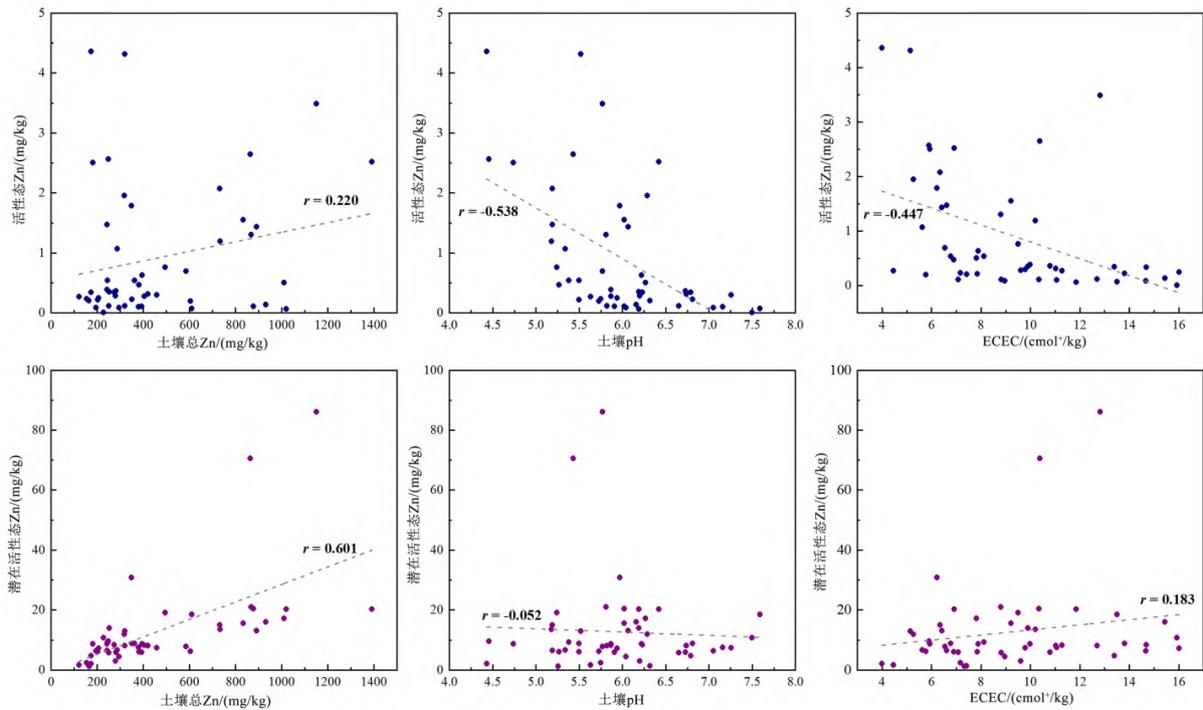


图4 活性态 Zn 与潜在活性态 Zn 的主要影响因素

Fig.4 The impact factors of mobile and mobilizable Zn in soils

的生物活性;特别是在酸性条件下,Zn和Cd的生物活性同时增加,可能会放大这一现象。另一方面,由于Zn与Cd在转运蛋白等植物生理过程中存在的竞争/拮抗作用<sup>[30]</sup>,许多研究表明Zn含量的增加会降低植物对Cd的积累<sup>[30-31]</sup>,并通过向土壤、叶面施加Zn肥来抑制Cd的吸收<sup>[32,34]</sup>。虽然Zn的生物活性普遍低于Cd<sup>[11,16,24]</sup>,但由于其绝对含量通常是Cd含量的2~3个数量级,Zn在土壤溶液中的含量仍然占主导。因此,在地质高背景区等Zn、Cd复合污染的情况下,研究土壤Zn的活性变化,对于理解Cd生物活性及植物富集等问题具有重要意义。以本研究区土壤为例,土壤Zn: Cd含量的摩尔比为82~361,平均摩尔比为182,与一般土壤比值接近<sup>[35]</sup>。由于活性差异,CaCl<sub>2</sub>提取的活性态Zn: Cd(摩尔比)为1~112(平均值15),74%的样品摩尔比低于10,90%样品摩尔比低于50。Zn: Cd越高对植物Cd吸收的抑制越明显。例如,Zare等<sup>[31]</sup>对生菜的水培实验结果显示,当Zn: Cd>100:1时,茎中镉含量低于检测限,而当Zn: Cd为1.25:1时,生菜Cd含量最

高。据此推断,研究区土壤Zn的低活性及土壤溶液中(0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub>提取)相对较低的Zn: Cd摩尔比,可能有利于植物对Cd的吸收。

### 3 结论

研究区黑色岩系风化土壤中Zn明显富集,平均含量为457 mg/kg,高于我国土壤环境背景值和重庆市表层土壤平均值,其中80%的土壤样品超过我国农用地土壤污染风险筛选值。自然高Zn土壤中Zn的环境活性普遍低于人为源输入的Zn污染土壤,研究区土壤中CaCl<sub>2</sub>提取的活性态Zn含量平均值为0.92 mg/kg,平均提取率仅为0.26%,土壤Zn的生物活性低,其关键影响因素是土壤pH。EDTA提取的潜在活性态Zn的平均含量为12.7 mg/kg,平均提取率为2.74%,受土壤Zn含量的影响较大。活性态在潜在活性态中的占比为7.63%,活化潜力较大,且随着土壤pH的升高逐步降低。研究区土壤溶液中Zn: Cd摩尔比较低,74%的样品摩尔比低于10,可能有利于植物对Cd的吸收。

## 参 考 文 献

- [1] Noulas C, Tziouvalakas M, Karyotis T. Zinc in soils, water and food crops[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2018, 49: 252–260.
- [2] Huang T, Huang Q, She X, et al. Grain zinc concentration and its relation to soil nutrient availability in different wheat cropping regions of China[J]. *Soil & Tillage Research*, 2019, 191: 57–65.
- [3] Wan Y, Jiang B, Wei D, et al. Ecological criteria for zinc in Chinese soil as affected by soil properties[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 194: 110418.
- [4] 生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618—2018) [M]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [5] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals[M]. 2nd Edition. New York: Springer, 2001.
- [6] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1991, 12(4): 12–19.
- [7] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京. 2014.
- [8] Wen H, Zhang Y, 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.
- [9] Liu X, Gu S, Yang S, et al. Heavy metals in soil-vegetable system around E-waste site and the health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 779: 146438.
- [10] 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.
- [11] Liu Y Z, Xiao T F, Zhu Z J, et al. Geogenic pollution, fractionation and potential risks of Cd and Zn in soils from a mountainous region underlain by black shale[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143426.
- [12] 陈梓杰, 肖唐付, 刘意章, 等. 典型黑色岩系地质高背景区农田土壤-玉米系统重金属富集特征[J]. *生态学杂志*. <https://doi.org/10.13292/j.1000-4890.202108.009>.
- [13] 环境保护部. 土壤环境监测技术规范(HJ/T1662—2004) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [14] Hendershot W H, Duquette M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations[J]. *Soil Science Society America Journal*, 1986, 50: 605–608.
- [15] Voegelin A, Tokpa G, Jacquat O, et al. Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: Influence of soil properties and zinc content[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37: 1190–1200.
- [16] Rivera M B, Giráldez M I, Fernández-Caliani J C. Assessing the environmental availability of heavy metals in geogenically contaminated soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). Is there a health risk? [J] *Science of the Total Environment*, 2016: 560–561.
- [17] Ma Q, Zhao W F, Guan D X, et al. Comparing CaCl<sub>2</sub>, EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114042.
- [18] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108–118.
- [19] 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.
- [20] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control—A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14: 975–1001.
- [21] Liang Z Z, Chen S C, Yang Y Y, et al. Baseline map of soil organic matter in China and its associated uncertainty[J]. *Geoderma*, 2019: 335: 47–56.
- [22] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace element in soil and plants[M]. Third ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [23] Shi J, Wu Q, Zheng C, et al. The interaction between particulate organic matter and copper, zinc in paddy soil[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1394–1402.
- [24] 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.
- [25] Pueyo M, López-Sánchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504: 217–226.
- [26] Chlopecka A. Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 188: 253–262.
- [27] Jacquat O, Voegelin A, Juillot F, et al. Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 5554–5571.
- [28] Fernández-Caliani J C, Giráldez M I, Rivera M B, et al. Geochemical partitioning and mineral speciation of Zn in naturally metal-enriched soils of SW Spain[J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 75: 840.
- [29] Anju M, Banerjee D K. Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential ex-

- tractions[J]. *Environmental Monitoring and Assessment* , 2011 , 176: 67–85.
- [30] Hart J J , Welch R M , Norvell W A , et al. Transport interactions between cadmium and zinc in roots of bread and durum wheat seedlings [J]. *Physiologia Plantarum* , 2002 , 116: 73–78.
- [31] Zare A A , Khoshgoftarmansh A H , Malakouti M J , et al. Root uptake and shoot accumulation of cadmium by lettuce at various Cd:Zn ratios in nutrient solution [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 2018 , 148: 441–446.
- [32] 应金耀, 徐颖菲, 杨良飏, 等. 施用 Zn 肥对水稻吸收不同污染水平土壤中镉的影响 [J]. *江西农业学报* , 2018 , 30( 7) : 51–55.
- [33] Morera M T , Echeverría J C , Mazkiarún , C , et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils [J]. *Environmental Pollution* , 2001 , 113: 135–144.
- [34] 周坤华, 周航, 王子钰, 等. 组配改良剂联合 Zn 肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响 [J/OL]. *环境科学* , <https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202101150>.
- [35] Chaney R L , Filcheva E , Green C E , et al. Zn deficiency promotes Cd accumulation by lettuce from biosolids amended soils with high Cd: Zn ratio [J]. *Journal of Residuals Science & Technology* , 2006 , 3: 79–85.

## Accumulation and Environmental Availability of Zinc in Soils from a High Geological Background Area Underlain by Black Shale

WANG Chun<sup>1</sup> , CHEN Zijie<sup>2</sup> , WANG Yin<sup>2</sup> , LIU Yizhang<sup>2</sup> , LIU Chengshuai<sup>2</sup>

( 1. College of Environmental and Biological Engineering , Guangdong University of Petrochemical Technology , Maoming Guangdong 525000 , China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China)

**Abstract:** Zinc ( Zn ) is an essential element and is toxic at high concentration. Zinc plays a vital role in the processes of plant uptake , translocation and accumulation of Cd under Cd-Zn combined contamination. However , previous studies usually focused on the mobility of Cd and ignored the environmental availability of Zn. Therefore , this study collected naturally occurring Zn-rich soils from a high geological background area underlain by black shale , and quantified the mobile and mobilizable pools of Zn , and also investigated the factors influencing the environmental availability of Zn. The results showed that soils from the study area had an average Zn content of 457 mg/kg , with about 80% of samples exceeding the risk screening values of Chinese agricultural soils. The average content of CaCl<sub>2</sub> extractable Zn , which represent the mobile pool , was 0.92 mg/kg , presenting 0.26% of total Zn. Mobile Zn decreased with increased soil pH. The average content of EDTA extractable Zn , which represent the mobilizable pool , was 12.7 mg/kg , presenting 2.74% of total Zn. Mobile Zn accounted for 7.63% of the mobilizable fraction , indicated the potential of Zn mobility , and the mobility increased with decreased pH. Soils from the study area had low Zn:Cd molar ratio , which may favor the uptake of Cd by plants. The finding of this study is important for understanding and regulation of Cd availability in Zn-Cd contaminated soils.

**Key words:** geogenic accumulation; soil; heavy metals; mobility; bioavailability