

# 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

罗超<sup>1</sup>, 龙健<sup>2</sup>, 刘承帅<sup>3</sup>, 高庭<sup>3</sup>, 宁增平<sup>3</sup>, 宋长顺<sup>4</sup>, 刘意章<sup>3\*</sup>

1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院(喀斯特研究院), 贵阳 550001; 2. 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001; 3. 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; 4. 贵州师范学院 地理与资源学院, 贵阳 550018

**摘要:** 本研究以贵州西北部典型喀斯特地质高背景区土壤剖面为对象, 探讨了土壤镉(Cd)含量与形态的纵向分布特征、Cd迁移转化过程及关键影响因素。结果表明, 下伏高Cd碳酸盐岩风化成土作用是剖面土壤Cd富集的重要原因, 在土壤形成初期, 土壤pH较高, 地质源Cd淋失较少, 土壤Cd含量高; 随着土壤发育程度加深, 地质源Cd逐渐淋失, Cd含量降低。此外, 区域人为源输入可能影响表层土壤Cd的富集。土壤地质源Cd主要以残余态存在, 其次为铁锰氧化物结合态, 可交换态的占比相对较低, Cd活性较低。剖面中下层(>60 cm)土壤Cd的赋存形态变化较小, 剖面上层(<60 cm)土壤可交换态Cd的占比随土壤深度的降低而逐渐增大, 地质源Cd被活化。本研究结果可为理解喀斯特地质高背景区土壤Cd的地球化学行为提供科学参考。

**关键词:** 地质高背景; 土壤; 镉; 迁移富集; 赋存形态

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2023)05-1164-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.087

## Study on mechanisms of migration and speciation transformation of cadmium in soil profiles in a typical karst area

LUO Chao<sup>1</sup>, LONG Jian<sup>2</sup>, LIU Cheng-shuai<sup>3</sup>, GAO Ting<sup>3</sup>, NING Zeng-ping<sup>3</sup>,  
SONG Chang-shun<sup>4</sup>, LIU Yi-zhang<sup>3\*</sup>

1. School of Geography and Environment Science (Karst Research Institute), Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;
2. Guizhou Key Laboratory of Mountain Environment Information System and Eco-Environment Protection, Guiyang 550001, China;
3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
4. School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China

**Abstract:** This study investigated the vertical distribution, migration, and chemical speciation changes of cadmium (Cd) in soil profiles collected from a typical high geochemical background karst area and estimated the factors influencing them. The results showed that the natural weathering of the underlying Cd-rich carbonate rocks was the dominant factor for Cd enrichment in local soils. In the early stage of soil formation, the soil pH value was high and the leaching of geogenic Cd was low, resulting in the elevated Cd content in deeper layers of soil profiles. With the increase of soil maturity, geogenic Cd was continuously leached, resulting in the decrease of Cd content in upper layers of soil profiles. In addition, anthropogenic inputs may also affect the Cd content in the surface soil. The sequential extraction experiment showed that most of the geogenic Cd in the soil existed in the residual fraction, followed by the Fe-Mn oxide-bound fraction and then the exchangeable Cd, indicating the low lability of geogenic Cd. The variation of Cd speciation in deeper layers (>60 cm) of the soil profiles was relatively small, whereas the percentage of exchangeable Cd increased gradually from deep to shallow in the upper layers (<60 cm), indicating the mobilization of geogenic Cd. The results of this study are expected

收稿编号: 2023-003, 2023-1-4 收到, 2023-5-31 改回

基金项目: 贵州省科学技术基金重点项目(黔科合基础[2020]1Z036); 贵州省百层次创新人才项目(黔科合平台人才[2020]6010); 中国科学院青年创新促进会项目(2021399); 黔科合平台人才项目[2018]5609

第一作者简介: 罗超(1983—), 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 喀斯特环境保护与污染控制. E-mail: 361615009@qq.com.

\* 通信作者简介: 刘意章(1986—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 土壤环境地球化学. E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn.

to provide a scientific reference for understanding the geochemical behavior of Cd in soils of karst areas with high geochemical background.

**Key words:** high geochemical background; soil; cadmium; migration and enrichment; speciation

## 0 引言

镉(Cd)是典型的有毒有害元素(Satarug et al., 2010),土壤中Cd的富集会威胁农产品质量安全与人体健康。《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤Cd的点位超标率达7.0%,高于其他重金属元素(环境保护部和国土资源部, 2014)。土壤中Cd的富集不仅受工矿业等人类活动的影响,也与区域地质背景和风化成土过程密切相关。碳酸盐岩具有较高的重金属元素释放潜能,其发育的土壤普遍呈现高Cd异常(Quezada-Hinojosa et al., 2009; 骆永明和滕应, 2018; 孙子媛等, 2019)。

我国西南地区是全球碳酸盐岩集中连片分布面积最广的区域,土壤中Cd超标率高(国土资源部中国地质调查局, 2015),因此区域土壤Cd的迁移富集机制与环境效应受到广泛关注。近年来,通过区域调查,国内学者对广西、贵州等地质高背景区土壤Cd的来源与富集过程机制(Wen et al., 2020a; Yang et al., 2021; Xia et al., 2022)、赋存形态与生物有效性(刘旭等, 2017; 郭超等, 2019; Wen et al., 2020b)、迁移转化过程(成晓梦, 2016; Xia et al., 2020; 唐世琪等, 2021)与生态环境风险(杨寒雯等, 2021; 杨琼等, 2021; Yang et al., 2022)等进行了较系统的研究。也有学者对碳酸盐岩风化剖面Cd等重金属的富集特征开展了研究(罗慧, 2018; 刘炫志, 2019; 冯志刚等, 2022),基于Cd总量分析及元素质量平衡,探讨了碳酸盐岩风化成土过程中土壤Cd的地球化学行为与富集机制。这些成果拓展了对喀斯特区土壤Cd富集特征及其环境效应的理论认识。然而,目前对喀斯特地质高背景区土壤发育过程中Cd的形态转化过程及其主要影响因素的系统研究还较为缺乏,对土壤发育过程中地质源Cd的活性变化机制的认识有待深入。基于此,本研究以贵州西北部典型的喀斯特地质高背景区土壤剖面为研究对象,在测定土壤Cd含量与形态、土壤理化性质与主微量元素组成的基础上,分析土壤剖面中Cd含量与赋存形态的纵向分布特征,探讨土壤剖面Cd迁移富集机制、Cd形态转化过程及其关键影响因素,拟阐明喀斯特地质高背景区土壤发育过程中Cd的迁移转化机制,为理解喀斯特地质高背景区土壤Cd的地球化学行为提

供科学参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

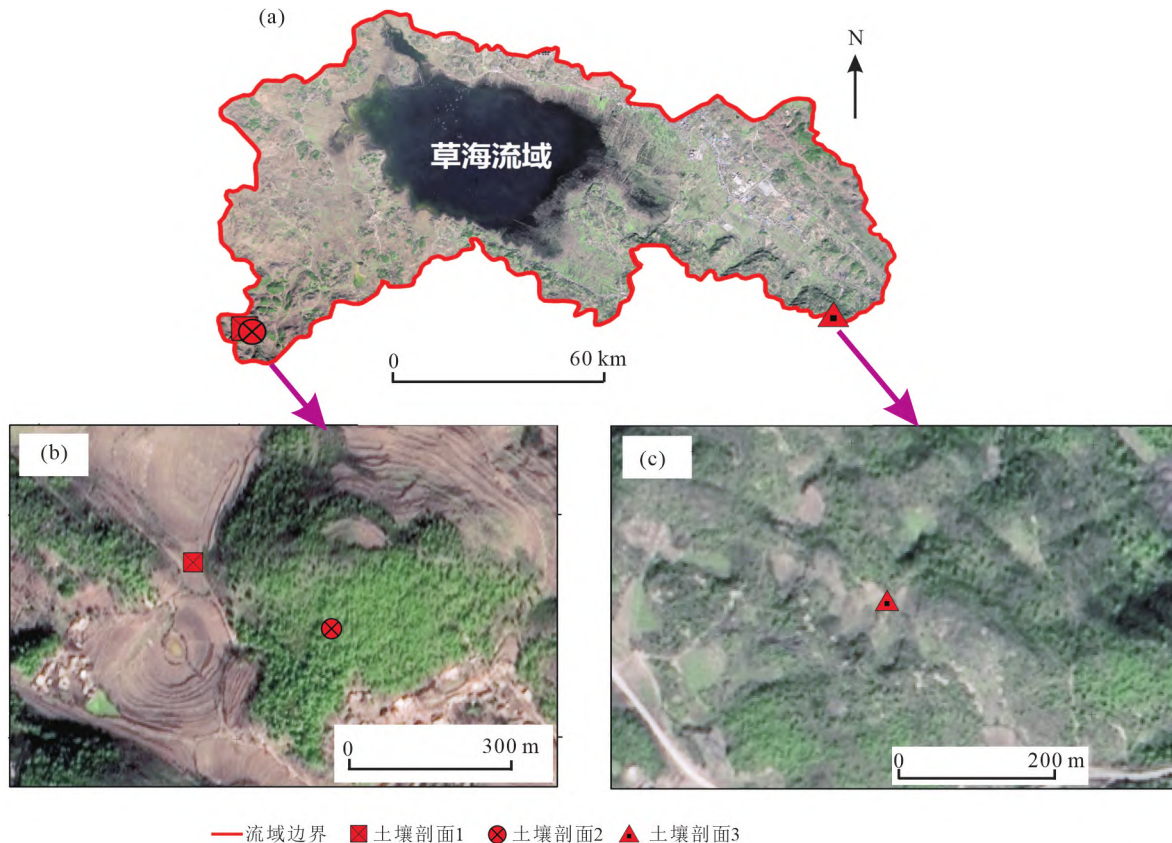
研究区位于贵州省西北边缘威宁彝族苗族自治县县城西南隅,为云贵高原中部顶端的乌蒙山麓腹地(图1),平均海拔为2171 m,气候类型为亚热带季风气候,年平均气温为10.5℃,年均降雨量为950 mm,年均日照时数为1805 h。研究区出露地层以石炭系碳酸盐岩为主,属于典型的喀斯特地质高背景区,土壤中Cd等重金属自然富集(孟伟等, 2022),土壤类型主要为高原黄棕壤。此外,该区域还曾是土法炼锌集散地,当地的土法炼锌活动持续300余年,直至2000年才被全面禁止(闭向阳, 2007)。

### 1.2 样品采集与处理

结合研究区景观的代表性采集了3条土壤剖面(图1)的样品。样品采集按照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)要求执行,采用刻槽法自下而上按10 cm间隔分层取样。剖面1(SP-1)采自草海镇东山村岩溶峰丛洼地,出露地层为石炭系上石组( $C_1d_2$ ),土地利用类型为耕地,采样深度170 cm,采集样品17件;剖面2(SP-2)采自位于SP-1上方的山脊林地,地势较为平坦、受人为干扰较少,无外来物质冲刷堆积;采样深度120 cm,采集样品14件(含基岩和岩-土界面的半风化层样品各1件);剖面3(SP-3)采自陕桥街道天龙村地势较为平缓、无外来物质冲刷堆积的山顶草地,出露地层为石炭系旧石组( $C_1d_1$ ),采样深度为140 cm,采集样品15件(含基岩1件)。土壤样品经自然风干后,用橡胶锤碾碎,去除石块、植物根系等杂物,部分样品过20目尼龙筛后测定土壤pH,余样研磨至200目以下密封保存。

### 1.3 样品测定方法

样品的分析测试均在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完成。常量元素采用压片法由X荧光光谱仪(XRF, Axios Max, 中国)测定。土壤样品采用混合酸(HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>)消解后,由电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent HPLC 1290-7700x, 美国)测定Cd等微量元素含量。土壤按1:2.5(土/水)比例混匀后,



(a,b)影像源自91卫图助手

图1 研究区采样点位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling sites in the study area

采用 pH 600 型 pH 计测定 pH。称取 1 g 土样加入 3 mol/L HCl 去除无机碳后,离心并用超纯水反复清洗至 pH > 6,50 °C 烘干至恒重后研磨至 100 目,采用元素分析仪 (vario MACRO Cube, 德国) 测定土壤有机碳 (SOC),测得的 SOC 值乘以 1.724 换算为土壤有机质 (SOM) 含量 (NY/T 1121.6-2006) (中华人民共和国农业部, 2006)。土壤 Cd 化学形态参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004) (国家环境保护总局, 2004) 提取,将其分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残余态。元素测定和形态提取采用国家标准物质 (GSS-5、GSF-5)、空白实验、平行样等进行质量控制,实验空白结果低于仪器检测限,标准物质元素回收率为 90%~110%,平行样相对偏差小于 10%,结果满足质控要求。

#### 1.4 数据处理与分析

1.4.1 化学蚀变指数 本文采用化学蚀变指数 (CIA) 表征土壤风化程度 (Nesbitt and Young, 1982),计算公式为:

$$CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O) \times 100\%$$

式中,主要化学成分均为摩尔分数,其中  $CaO^*$  为硅酸盐中  $CaO$  摩尔分数,采用 McLennan (1993) 提出的公式计算和校正:  $CaO^* = CaO - (10/3 \times P_2O_5)$ ,当校正后的  $CaO$  摩尔数小于  $Na_2O$  时,采用校正后的  $CaO^*$  摩尔数,反之则采用  $Na_2O$  的摩尔分数作为  $CaO^*$  摩尔分数。通常, CIA 在 50~65 之间指示为寒冷干燥条件下的弱风化, CIA 在 65~85 之间指示为温暖湿润气候条件下的弱风化, CIA 在 85~100 之间指示为炎热、潮湿气候条件下的强风化作用 (Nesbitt and Young, 1989)。

1.4.2 质量迁移系数 本文计算了 Cd 的质量迁移系数 ( $\tau$ ),以评估 Cd 在土壤剖面的相对迁移或富集特征 (Chadwick et al., 1990),参照冯志刚等 (2020) 的研究,选择 Zr 作为参比元素,计算公式为:

$$\tau_{Cd, Zr} = (C_{Cd, w} / C_{Cd, b}) / (C_{Zr, w} / C_{Zr, b}) - 1$$

式中,  $C_{Cd, w}$  和  $C_{Cd, b}$  分别为风化层 (w) 和剖面最底层 (b) 样品中 Cd 的含量,  $C_{Zr, w}$  和  $C_{Zr, b}$  分别为风化层和剖面最底层 (岩—土界面) 样品中参比元素

Zr 含量;当  $\tau_{Cd, Zr} < 0$  时,表明 Cd 遭受了亏损;当  $\tau_{Cd, Zr} > 0$  时,表明 Cd 产生带入富集; $\tau_{Cd, Zr} = 0$  表明 Cd 未发生亏损或富集; $\tau_{Cd, Zr} = -1$  时,表明 Cd 完全淋失。

1.4.3 数据分析 本文采用 Excel 2016 对实验数据进行描述性统计分析,采用 Arcgis 10.2 进行采样点位置示意图制作,采用 IBM SPSS Statistics 22 进行斯皮尔曼相关性分析。

## 2 结果

### 2.1 土壤剖面的原位性验证

剖面的原位性验证是对风化土壤与下伏基岩继承关系的检验,是研究土壤发育过程中元素地球化学行为的重要前提(白佳灵等, 2019)。在表生环境下, Nb、Zr、 $Al_2O_3$  和  $TiO_2$  等组分均表现出极强惰性,它们的比值在风化过程中通常不易发生显著分馏,故本文采用 Nb-Zr、 $Al_2O_3$ - $TiO_2$  的线性关系探讨土壤物源(Babechuk et al., 2015)。结果表明,在 SP-1 中, Nb 与 Zr、 $Al_2O_3$  与  $TiO_2$  相关性较弱, Nb/Zr、 $Al_2O_3/TiO_2$  投点较分散(图 2a、2d),表明土壤物质组成来源复杂,由于该剖面位于峰丛洼地,负地形以及人为活动可能造成外源物质的带入。在 SP-2 和 SP-3 中, Nb 与 Zr 间均呈显著线性关系(图 2b、2c),但 SP-2 中  $Al_2O_3$  与  $TiO_2$  相关性较强(图 2e),而 SP-3 中两者的相关性较弱(图 2f),说明 SP-2、SP-3 的土壤物质组成分别具有同源性和部分同源性;由于 SP-2 和 SP-3 分别采自山脊开阔的林地和山顶平坦的

草地,土壤物质组成受人为扰动和横向外源输入可能性小,土壤主要源自下伏基岩的风化残积。

### 2.2 土壤剖面 Cd 的迁移富集特征

土壤剖面 pH、SOM、CIA 值、主量元素与 Cd 含量统计结果列于表 1。由表可知,在 SP-1、SP-2 和 SP-3 中, pH 为 5.11~5.73、5.11~6.78 和 4.66~6.31,以弱酸性土壤为主;SOM 的变化范围分别为 3.01%~6.03%、0.57%~0.93% 和 0.76%~3.03%, SP-1 剖面的 SOM 高于 SP-2 和 SP-3; CIA 值分别为 91.1~93.3、91.4~93.8 和 81.4~91.3,表明土壤风化程度较高。基岩中 CaO 含量远高于上覆土壤,而土壤中  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  等含量则明显高于下伏基岩,表明碳酸盐岩风化成土过程中碳酸盐矿物等易溶组分溶蚀,不溶物质相对富集。两件基岩样品的 Cd 含量为 0.99 和 0.76 mg/kg,高于碳酸盐岩中 Cd 的平均含量(0.035 mg/kg; Turekian and Wedepohl, 1961)。SP-1、SP-2 和 SP-3 剖面 Cd 的含量分别为 0.92~8.20、1.13~9.50 和 0.51~4.65 mg/kg,平均含量高于贵州碳酸盐岩风化土壤 Cd 背景值(0.66 mg/kg)(瞿飞等, 2020)和我国土壤 Cd 环境背景值(0.097 mg/kg; 魏复盛等, 1991),表明研究区土壤具有高 Cd 地质背景的特征。

图 3 为土壤剖面主要地球化学组成的纵向分布特征图。由图可知,在 SP-1 中,40 cm 以下土壤 Cd 含量变化相对较小,0~40 cm 土壤 Cd 含量随深度降低逐渐增加;土壤 pH 和 CIA 的纵向变化较小, SOM 变化趋势与 Cd 含量变化趋势相似。在 SP-2

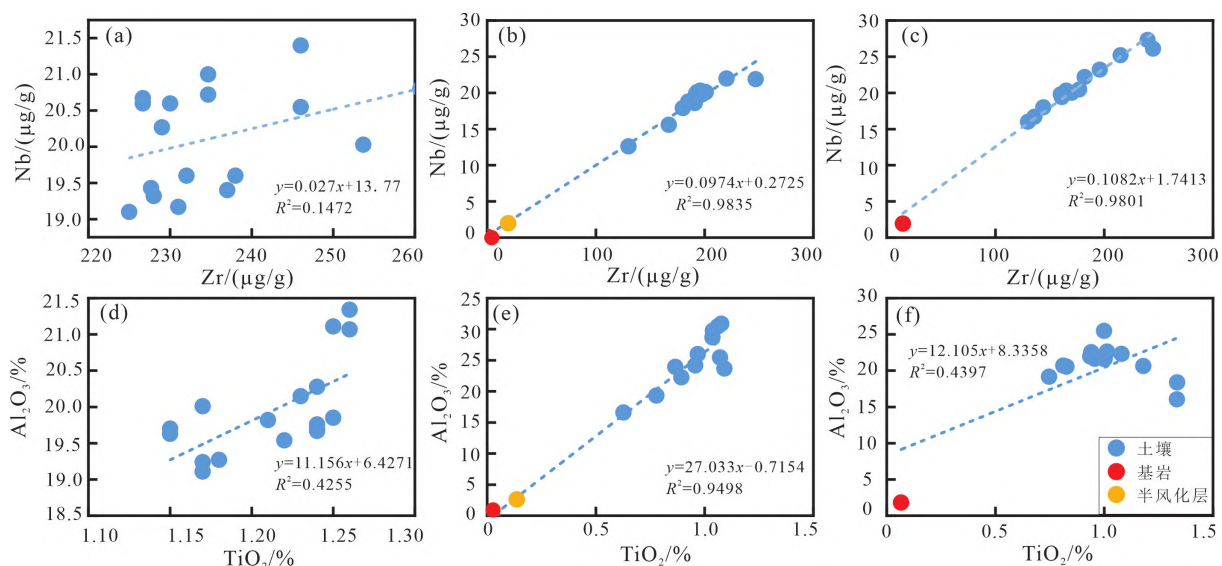


图 2 土壤剖面守恒元素对(Nb-Zr、 $Al_2O_3$ - $TiO_2$ )的相关性图

Fig. 2 The correlation diagrams of conservative element pairs (Nb-Zr,  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ ) in soil profiles

表 1 土壤剖面 pH、SOM、CIA 与主要元素及 Cd 含量

Table 1 Soil pH, SOM, CIA, and concentrations of major elements and Cd in soil profiles

		pH	SOM/%	CIA	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	MgO/%	CaO/%	Cd/ (mg/kg)
SP-1	最大值	5.73	6.03	93.3	52.9	21.3	9.96	1.28	0.65	8.20
	最小值	5.11	3.01	91.1	48.5	19.1	8.78	1.04	0.31	0.92
	平均值	5.34	3.96	92.7	51.0	19.9	9.15	1.14	0.38	2.10
	标准偏差	0.21	0.75	0.59	1.17	0.61	0.35	0.08	0.09	1.85
	变异系数	0.04	0.19	0.01	0.02	0.03	0.04	0.07	0.24	0.88
	基岩*	—	—	—	0.25	0.04	0.02	0.12	55.3	0.99
SP-2	最大值	6.78	0.93	93.8	65.1	30.9	13.3	2.03	0.65	9.50
	最小值	5.11	0.57	91.4	35.4	16.6	6.79	0.95	0.17	1.13
	平均值	5.89	0.77	92.5	47.3	25.1	10.5	1.57	0.39	3.95
	标准偏差	0.59	0.11	0.70	9.02	4.43	2.00	0.36	0.17	3.43
	变异系数	0.10	0.14	0.01	0.19	0.18	0.19	0.23	0.44	0.87
	基岩	—	—	—	0.25	0.04	0.02	0.12	55.3	0.99
SP-3	最大值	6.31	3.03	91.3	61.4	25.5	11.5	3.12	0.53	4.65
	最小值	4.66	0.76	81.4	48.1	16.0	6.59	1.92	0.15	0.51
	平均值	5.26	1.34	87.4	55.1	21.1	7.93	2.73	0.23	2.12
	标准偏差	0.39	0.60	3.25	3.80	2.22	1.20	0.33	0.10	1.21
	变异系数	0.07	0.45	0.04	0.07	0.11	0.15	0.12	0.47	0.57
	基岩	—	—	—	5.37	1.81	0.87	0.79	49.7	0.76

注：“—”表示无数据；“\*”表示因 SP-1 与 SP-2 出露地层岩性相同，故 SP1 基岩数据参照 SP-2。

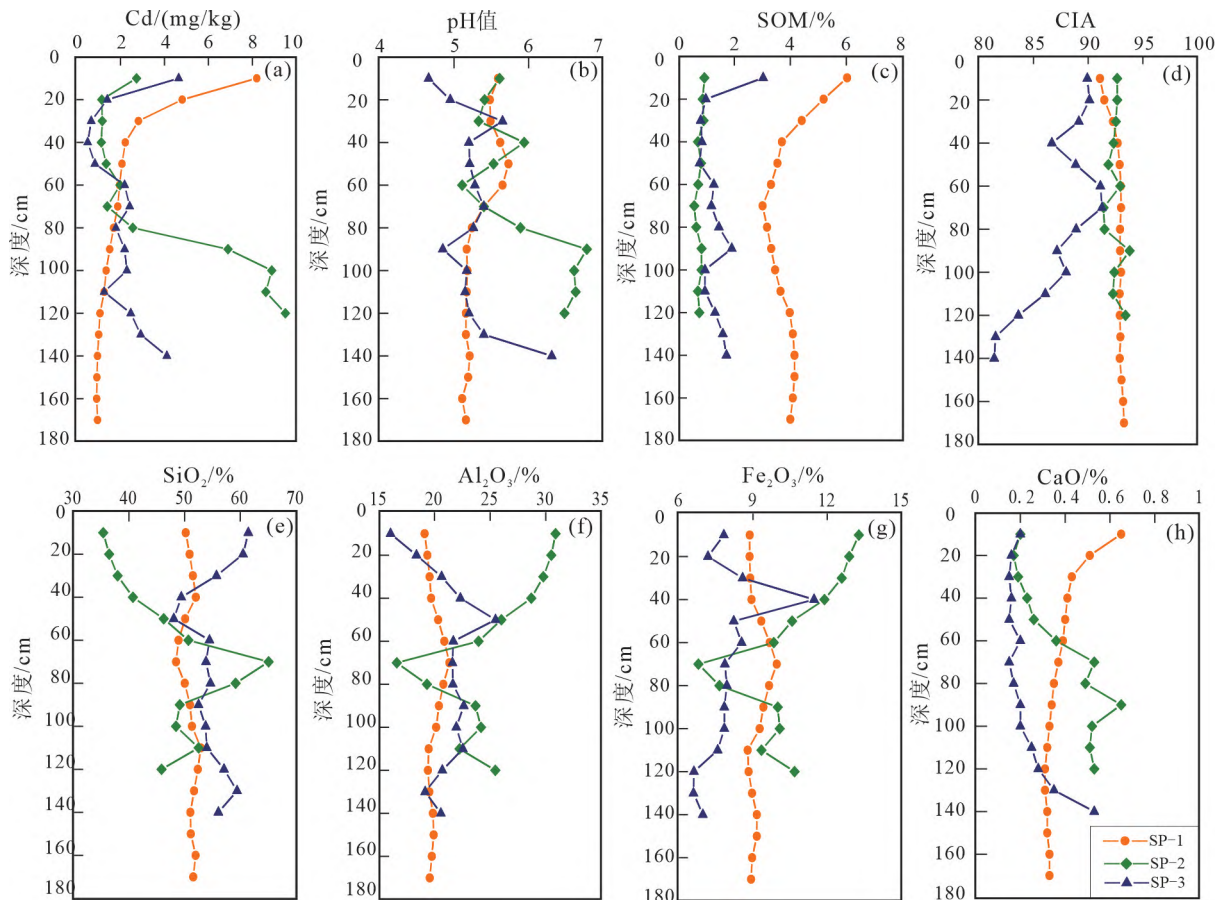


图 3 土壤剖面 Cd、pH、SOM、CIA 和主要元素的纵向分布特征

Fig. 3 Vertical distribution of Cd, pH, SOM, CIA and major elements in soil profiles

中,90~120 cm 土壤 Cd 含量高于0~80 cm 土壤;pH 变化范围较大,其中 90~120 cm 土壤 pH 接近中性,80 cm 及以上土壤 pH<6,SOM 与 CIA 无明显纵向变化趋势。在 SP-3 中,底层 120~140 cm 与表层 0~10 cm 土壤 Cd 含量较高,其余层位 Cd 含量有一定波动;pH 变化较大,140 cm 处土壤 pH>6,0~20 cm 土壤 pH<5,SOM 整体变化较小,0~10 cm 土壤 SOM 相对较高;深层土壤 CIA 值较低且随深度降低呈逐渐升高的趋势。SP-1 剖面各层土壤的主要化学组成变化较小;SP-2 和 SP-3 剖面各层土壤的主要化学组成变化较大,其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的变化趋势基本一致,而 SiO<sub>2</sub> 的变化趋势则与两者相反。

质量迁移系数的计算结果表明(图 4),在 SP-1 中,120 cm 及以下土壤中 Cd 未发生富集或淋失,而 120 cm 以上土壤中表现为 Cd 带入富集,且随土壤深度降低 Cd 富集现象加剧;在 SP-2 和 SP-3 中,Cd 的质量迁移系数  $\tau$  基本小于 0,土壤 Cd 亏损,且随深度降低土壤 Cd 亏损程度加剧,但 0~10 cm 土壤中 Cd 的质量迁移系数高于 20 cm 处土壤。

### 2.3 土壤剖面 Cd 的形态分布特征

赋存形态分析结果(图 5)表明,SP-1、SP-2 和 SP-3 剖面土壤 Cd 形态以残余态为主,平均占比分别为 52.8%、67.1%、50.9%;铁锰氧化物结合态次之,平均占比分别为 27.4%、15.5%、19.1%;可交换态平均占比分别为 10.9%、8.73%、19.6%;有机结合态(分别为 6.56%、5.95%、7.85%)和碳酸盐结合态(分别为 2.37%、2.68%、2.52%)占比较低。从 Cd 形态的纵向分布特征来看,在 SP-1 中,土壤 Cd 的赋存形态随深度变化无明显变化趋势,0~40 cm 土壤中可交换态 Cd 的占比有随深度降低而增加的

趋势(图 5a)。在 SP-2 中,铁锰氧化物结合态 Cd 的占比由深至浅呈现逐渐降低的趋势,而残余态 Cd 的占比随深度降低呈升高趋势;0~60 cm 土壤中可交换态 Cd 的占比有随深度降低逐渐升高的趋势(图 5b)。SP-3 剖面土壤 Cd 形态分布的变化最为明显,0~60 cm 层位中,土壤可交换态 Cd 的占比随深度的降低而增加(最高达 68.7%),残余态 Cd 的占比随深度降低而降低(最低至 6.24%),铁锰氧化物结合态的占比低于 60~140 cm 的土壤(图 5c)。

## 3 讨论

### 3.1 土壤剖面 Cd 的迁移富集机制

SP-2 和 SP-3 剖面土壤与下伏基岩的地球化学继承性以及 Cd 在深层土壤中的富集,说明碳酸盐岩的自然风化是土壤中 Cd 的主要来源,基岩中较高的 Cd 含量为土壤中 Cd 的富集提供了物源(表 1)。碳酸盐岩属于可溶性岩类,其主要组成为碳酸盐矿物(酸溶相),其次为石英、长石和黏土矿物等酸不溶物质(王世杰等, 1999; Ji et al., 2004)。前人研究表明,碳酸盐岩中的酸溶相和酸不溶相均含有一定量的 Cd,且 Cd 主要赋存于酸溶相中(冯志刚等, 2022; 王秋艳等, 2022)。碳酸盐矿物在风化过程中被溶蚀(表 1、图 3),赋存于其中的 Cd<sup>2+</sup> 被释放,大部分溶解态 Cd 随风化流体携带迁出,造成土壤中 Cd 亏损,如 SP-2 和 SP-3 中 Cd 的质量迁移系数与含量由深至浅呈逐渐降低的趋势(图 3、图 4)。风化残余物中富含铁锰氧化物、黏土矿物等活性矿物(Wen et al., 2020a),在表生风化过程中较为稳定,不仅赋存于其中的 Cd 可被土壤直接继承(Jacquat et al., 2009; Richardson et al., 2022),部分溶

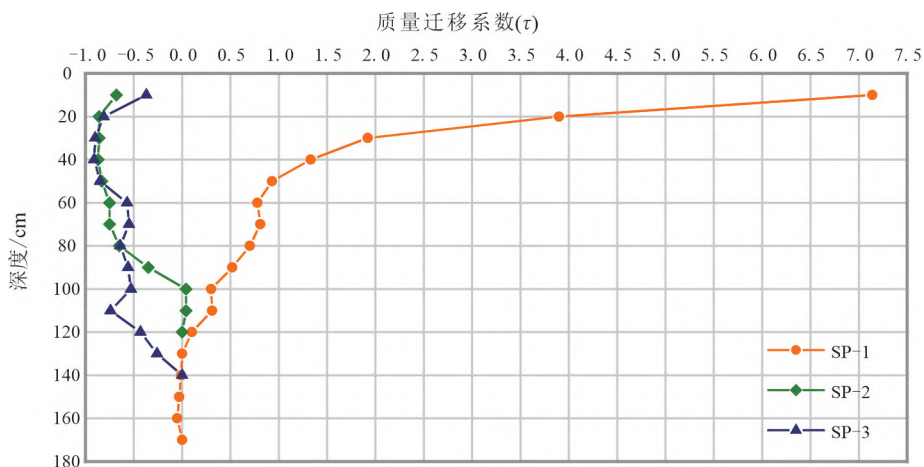


图 4 不同地类土壤剖面 Cd 的质量迁移系数

Fig. 4 Mass transfer coefficients of Cd in weathered soil profiles of different land types

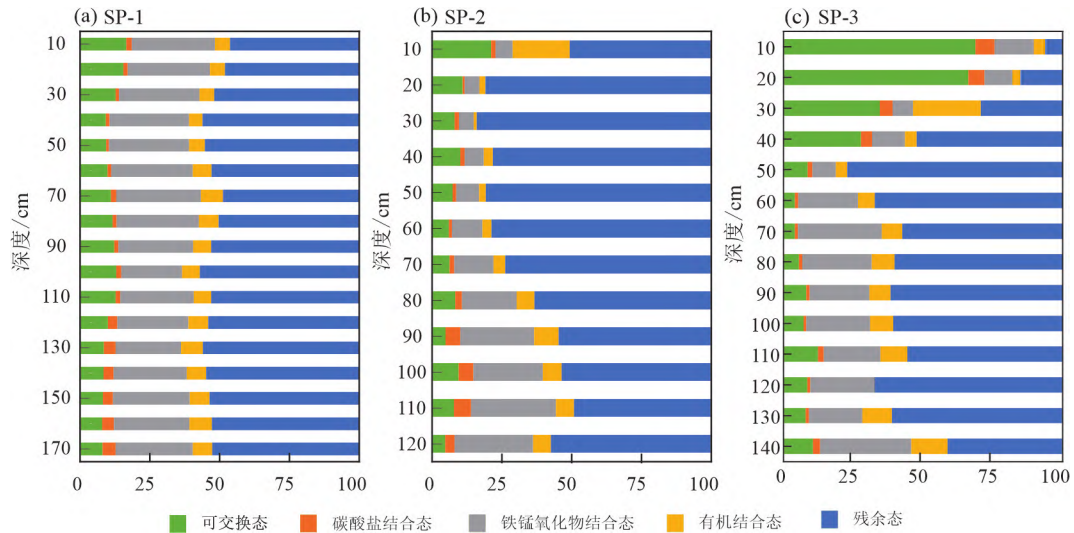


图5 土壤剖面 Cd 的形态分布特征

Fig. 5 Vertical distribution of Cd speciation in soil profiles

解态 Cd 也可被其吸附固定(冯志刚等, 2022)。此外,研究区为山区地形,海拔落差较大,地形差异造成的区域土壤水平运移也可能对土壤剖面 Cd 的分布产生影响,处于负地形的 SP-1 耕地土壤剖面更易受外源输入的影响,故其 0~120 cm 土壤中 Cd 的迁移系数与含量的变化趋势有别于 SP-2 和 SP-3,具体表现为土壤 Cd 的带入富集显著。类似现象普遍存在于山地土壤(Quezada-Hinojosa et al., 2015; Liu et al., 2022),例如, Liu 等人(2022)的研究表明,受土壤区域运移的影响,负地形处的土壤剖面上层 Cd 含量与 Cd 同位素组成与剖面下层明显不同。相关性分析表明,SP-1 中 Cd 与 pH、CaO 的相关系数分别为 0.807 和 0.883( $p < 0.01$ ),SP-2 中 Cd 与 pH、CaO 的相关系数分别为 0.622 和 0.697( $p < 0.05$ ),SP-3 中 Cd 与 CaO 的相关系数为 0.637( $p < 0.01$ )。在风化初期,因残积作用或受基岩淋溶阻隔,部分盐基离子在岩-土界面聚集(图 3h),剖面底部土壤 pH 较高(图 3b),黏土矿物、金属氧化物等重金属载体矿物表面负电荷增加,对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力较强,有利于 Cd 的固定(Li et al., 2022),因此,SP-2 底层土壤 Cd 的迁移系数约为 0,土壤 Cd 含量较高。随着风化程度深入,土壤 pH 逐渐降低,促进了土壤 Cd 的淋失,因此,SP-2 剖面上层土壤 Cd 的迁移系数与含量显著降低。

值得注意的是,SP-1 剖面的 0~30 cm 层位、SP-2 和 SP-3 剖面的 0~10 cm 层位中,土壤 Cd 的含量和质量迁移系数均高于对应的下层土壤(图 3, 图 4),这可能与区域人为源的输入有关。研究区曾有 300 余年的土法炼锌历史,无序排放的冶炼烟尘进

入大气后长距离传输,经干湿沉降进入土壤后可造成表层土壤 Cd 的富集,例如,有研究表明,我国云贵高原交界地带土法炼锌区土壤 Cd 含量高达数十 mg/kg,且土壤 Cd 含量随着距炼锌点距离的增加而降低(闭向阳, 2007);同时,黔西北地区部分土壤还受到土法炼锌炉渣的影响,Cd 的淋滤迁移导致剖面上层土壤 Cd 富集(彭益书, 2018)。

### 3.2 土壤剖面 Cd 的形态转化影响因素

与土壤 Cd 的总量相比,Cd 的赋存形态研究更为关键(张倩和韩贵琳, 2022),更能体现 Cd 的迁移特性,并对 Cd 的生态环境效应起关键作用(Bingham et al., 1984; Adamo et al., 2014)。一般可交换态和碳酸盐结合态 Cd 的迁移能力与生物有效性强,环境危害性较大;铁锰氧化物和有机结合态的 Cd 具有潜在的生物有效性和环境危害性;而残余态 Cd 通常存在于矿物晶格中,在自然条件下较为稳定,难以被生物利用(Ma and Rao, 1997; 刘旭等, 2017)。土壤中重金属的形态受元素自身特性、生物作用、人为活动、大气降水(酸雨)、土壤理化性质等自然和人为因素的综合影响(Kang et al., 2019; 马丽等, 2019; 朱平等, 2021)。

研究区碳酸盐岩风化成土过程中,基岩释放的 Cd 可通过沉淀、络合、吸附等作用以不同的结合态滞留于土壤。在 SP-1 中,由于在搬运沉积的空间运移过程中发生了混匀作用,土壤主要地球化学组成与土壤理化性质等变化较小(图 3),剖面风化程度趋于一致(图 3d),不同深度土壤中 Cd 的各主要形态占比的变化较小。SP-2 和 SP-3 剖面深层土壤中可交换态 Cd 的占比比较低(基本<10%),说明地质源

Cd 的活性较低,与前人研究结果一致(Quezada-Hinojosa et al., 2015);剖面中下层土壤中 Cd 的形态占比变化相对较小,可能是由于黏土矿物、铁锰氧化物在所研究的土壤环境下较为稳定,且中下层土壤受人类活动、生物作用等因素影响较小,地质源 Cd 的活性变化小。值得关注的是,SP-2 和 SP-3 剖面上层土壤可交换态 Cd 的占比随土壤深度的降低逐渐增大,特别是在 SP-3 剖面,可交换态 Cd 的占比由 4.14%(60 cm)逐渐上升至 68.7%(10 cm),说明低活性的地质源 Cd 被活化,该结果与前人对广西碳酸盐岩区稻田土壤剖面 Cd 形态的研究结果一致(唐世琪等, 2021)。如前所述,碳酸盐岩风化成土过程中盐基离子不断淋失,土壤 pH 逐渐降低(图 3),而土壤 pH 变化可显著影响 Cd 的形态分布,特别是可交换态 Cd 对 pH 的变化极为敏感;低 pH 条件下土壤胶体表面正电荷增加,不利于 Cd<sup>2+</sup> 在土壤胶体表面的吸附(罗文贱等, 2016),非专性吸附的 Cd 易与土壤溶液中的 H<sup>+</sup> 交换,导致可交换态 Cd 的占比增加(刘旭等, 2017),SP-3 剖面上层土壤 pH 的降低可能是地质源 Cd 被活化的重要原因之一。此外,土壤 Cd 的形态转化还可能受到生物作用、外源 Cd 输入等因素的影响,地质源 Cd 的活化机制尚有待深入研究。

## 4 结论

(1)剖面下伏基岩 Cd 含量高,其自然风化成土作用是剖面土壤 Cd 富集的重要原因。在土壤形成初期,土壤 pH 较高,源自母岩的地质源 Cd 淋失较少,土壤 Cd 含量高;随着土壤发育程度加深,土壤中地质源 Cd 呈逐渐亏损的趋势,土壤 Cd 含量降低。此外,区域人为源输入可能影响表层土壤 Cd 的富集。

(2)土壤中的地质源 Cd 主要以残余态存在,其次为铁锰氧化物结合态,可交换态 Cd 的占比低,Cd 活性较低。剖面中下层(> 60 cm)土壤 Cd 的赋存形态变化较小,剖面上层(<60 cm)土壤可交换态 Cd 的占比随土壤深度降低逐渐增加,低活性的地质源 Cd 被活化。

## 参考文献 (References):

Adamo P, Iavazzo P, Albanese S, Agrelli D, De Vivo B, Lima A. 2014. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 500–501: 11–22

Babechuk M G, Widdowson M, Murphy M, Kamber B S. 2015. A com-

pared Y/Ho, high field strength element (HFSE) and Nd isotope perspective on basalt weathering, Deccan Traps, India. *Chemical Geology*, 396: 25–41

Bingham F T, Sposito G, Strong J E. 1984. The effect of chloride on the availability of cadmium *Journal of Environmental Quality*, 13(1): 71–74

Chadwick O A, Brimhall G H, Hendricks D M. 1990. From a black to a gray box—A mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*, 3(3–4): 369–390

Jacquat O, Voegelin A, Juillot F, Kretzschmar R. 2009. Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19): 5554–5571

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. *Chemical Geology*, 203(1–2): 1–27

Kang M X, Tian Y M, Peng S, Wang M Q. 2019. Effect of dissolved oxygen and nutrient levels on heavy metal contents and fractions in river surface sediments. *Science of the Total Environment*, 648: 861–870

Li C, Zhang C S, Yu T, Liu X, Yang Y Y, Hou Q Y, Yang Z F, Ma X D, Wang L. 2022. Use of artificial neural network to evaluate cadmium contamination in farmland soils in a karst area with naturally high background values. *Environmental Pollution*, 304: 119234

Liu Y Z, Xiao T F, Zhu J M, Gao T, Xiong Y, Zhu Z J, Ning Z P, Liu C S. 2022. Redistribution and isotope fractionation of endogenous Cd in soil profiles with geogenic Cd enrichment. *Science of the Total Environment*, 852: 158447

Ma L Q, Rao G N. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 26(1): 259–264

McLennan S M. 1993. Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*, 101(2): 295–303

Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885): 715–717

Nesbitt H W, Young G M. 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *The Journal of Geology*, 97(2): 129–147

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(3–4): 287–301

Quezada-Hinojosa R P, Föllmi K B, Verrecchia E, Adatte T, Matera V. 2015. Speciation and multivariable analyses of geogenic cadmium in soils at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains. *CATENA*, 125: 10–32

Richardson J B, Mischenko I C, Mackowiak T J, Perdrial N. 2022. Trace metals and metalloids and Ga/Al ratios in grey shale weathering profiles along a climate gradient and in batch reactors. *Geoderma*, 405: 115431

Satarug S, Garrett S H, Sens M A, Sens D A. 2010. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Environmental Health Perspectives*, 118(2): 182–190

Turekian K K, Wedepohl K H. 1961. Distribution of the Elements in



- some major units of the Earth's crust. *GSA Bulletin*, 72(2): 175-192
- 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, South-western China. *Chemosphere*, 245: 125620
- Wen Y B, Li W, Yang Z F, Zhu 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. *Environmental Pollution*, 258: 113645
- Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, Han H J, Huang C L, Li Y, Zhang W. 2020. Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock. *Chemosphere*, 254: 126799
- Xia X Q, Ji J F, Zhang C S, Yang Z F, Shi H D. 2022. Carbonate bedrock control of soil Cd background in Southwestern China: Its extent and influencing factors based on spatial analysis. *Chemosphere*, 290: 133390
- 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. *Chemical Geology*, 567: 120081
- Yang Q, Yang Z F, Zhang Q Z, Ji W B, Guan D X, Liu X, Yu T, Wang L, Zhuo X X, Ji J F. 2022. Transferability of heavy metal (loid)s from karstic soils with high geochemical background to peanut seeds. *Environmental Pollution*, 299: 118819
- 白佳灵, 冯志刚, 马强, 刘炫志, 景称心. 2019. 湘西北黑色泥灰岩风化剖面重金属富集的地球化学机制. *地球与环境*, 47(4): 436-447
- 闭向阳. 2007. 西南土法炼锌导致的环境重金属污染研究. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所
- 成晓梦. 2016. 云南不同成土母质土壤剖面中重金属元素地球化学行为与风险分析. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 冯志刚, 周冰洁, 马强, 韩世礼. 2020. 岩溶区土壤中重金属的富集机制及环境影响: 以黔中平坝剖面为例. *南华大学学报(自然科学版)*, 34(5): 1-8
- 冯志刚, 刘威, 张兰英, 李佩珊, 马强. 2022. 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. *地质通报*, 41(4): 533-544
- 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(自然科学版)*, 55(4): 678-687
- 国家环境保护总局. 2004. HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范. 中国环境科学出版社, 北京
- 国土资源部中国地质调查局. 2015. 中国耕地地球化学调查报告. (2015.6.25) [2023.1.4]. [https://www.cgs.gov.cn/xwl/ddyw/201603/t20160309\\_302254.html](https://www.cgs.gov.cn/xwl/ddyw/201603/t20160309_302254.html)
- 环境保护部, 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报. (2014.4.17) [2023.1.4]. [https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417\\_270670.htm](https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm)
- 刘旭, 顾秋蓓, 杨琼, 余涛, 张起钻. 2017. 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. *现代地质*, 31(2): 374-385
- 刘炫志. 2019. 碳酸盐岩风化成土过程中重金属元素的富集行为及其环境风险评价——以贵州岩溶区为例. 硕士学位论文. 衡阳: 南华大学
- 罗慧. 2018. 贵州碳酸盐岩风化成土过程中镉的迁移转化过程与机理研究. 贵阳: 硕士学位论文. 贵州大学
- 罗文贱, 张政勤, 陈勇, 邹献中. 2016. 连续解吸中离子强度对可变电荷土壤和高岭石体系 pH 的影响. *土壤学报*, 53(1): 146-154
- 骆永明, 滕应. 2018. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略. *中国科学院院刊*, 33(2): 145-152
- 马丽, 宋雁辉, 徐政雄. 2019. 浅析土壤重金属形态转化与土壤污染治理. *环境影响评价*, 41(5): 18-21
- 孟伟, 莫春虎, 刘应忠. 2022. 黔西北地区土壤重金属地球化学背景及管理目标值. *物探与化探*, 46(1): 250-257
- 彭益书. 2018. 黔西北土法炼锌区炉渣、土壤与植物系统中重金属分布及迁移研究. 博士学位论文. 贵阳: 贵州大学
- 瞿飞, 文林宏, 范成五, 刘桂华, 秦松. 2020. 不同母质土壤重金属含量与生态风险评价. *矿物学报*, 40(6): 677-684
- 孙子媛, 文雪峰, 吴攀, 刘鸿雁, 刘元生, 潘秋筑, 魏晓, 吴珊珊. 2019. 喀斯特地区典型风化剖面重金属超标程度及元素迁移特征研究. *地球与环境*, 47(1): 50-56
- 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峥, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括. 2021. 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. *环境科学*, 42(8): 3913-3923
- 王秋艳, 文雪峰, 魏晓, 刘鸿雁. 2022. 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. *地球与环境*, 50(1): 119-130
- 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)*, 29(25): 441-449
- 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 郑春江. 1991. 中国土壤环境背景值研究. *环境科学*, 12(4): 12-19
- 杨寒雯, 刘秀明, 刘方, 王世杰, 胡静娴. 2021. 喀斯特高镉地质背景区水稻镉的富集、转运特征与机理. *地球与环境*, 49(1): 18-24
- 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
- 张倩, 韩贵琳. 2022. 贵州普定喀斯特关键带土壤重金属形态特征及风险评价. *环境科学*, 43(6): 3269-3277
- 中华人民共和国农业部. 2006. NY/T 1121.6-2006
- 朱平, 崔姗姗, 李占彬, 朱雪铜, 何锦林, 谭红. 2021. 大气降水对贵州喀斯特地区高背景值土壤镉的释放影响. *生态环境学报*, 30(11): 2213-2222

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)