

# 重庆某地质高背景区土壤重金属富集特征与污染风险

蒲刚<sup>1</sup>, 蒙丽<sup>2,3</sup>, 谭林<sup>4</sup>, 宁墨奂<sup>4</sup>, 段佳辉<sup>4</sup>, 邓帅<sup>1</sup>,  
陈际行<sup>1</sup>, 齐小兵<sup>1</sup>, 谢桃园<sup>1</sup>, 刘意章<sup>5,\*</sup>

(1. 重庆市地质矿产勘查开发局 205 地质队, 重庆 401120; 2. 重庆地质矿产研究院, 重庆 401120; 3. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 401331; 4. 重庆市地质调查院, 重庆 401120; 5. 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:** 土壤重金属污染是我国的重要环境问题, 西南地区是我国典型的地质高背景区, 土壤重金属富集引起的环境问题备受关注。前期研究发现渝东北部分地区存在重金属异常富集现象, 但对重金属的区域分布特征与污染风险的认识不足。因此, 本研究选择城巴断裂带以南的区域为研究区, 研究了土壤地球化学组成、重金属分布特征、典型农产品镉污染风险。结果表明: 研究区为典型的地质高背景区, 土壤中镉(Cd)、砷(As)等多种重金属富集, 其中 Cd 的富集程度最高, 是研究区土壤潜在污染风险最高的重金属, 54.4% 的样本 Cd 含量超过农用地土壤污染风险筛选值。土壤 Cd 的富集主要与母岩地球化学继承性有关, 呈明显的局域异常富集特征, 高 pH 和有机质有利于 Cd 的富集; 而受母岩地球化学异质性的影响, 研究区土壤 Cd 的富集机制与纯碳酸盐岩区存在差异。研究区主要农产品中 Cd 的富集程度较低, 整体超标率为 5.97%, 核桃和红薯未超标, 土豆超标率低, 玉米超标率相对较高, 土壤 Cd 整体呈现“高含量、低风险”的特征。研究结果可为区域土壤重金属污染风险防控提供参考。

**关键词:** 地质高背景; 镉; 土壤; 农作物; 黑色岩系

**中图分类号:** P595 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2023)03-0299-09 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.050.085

2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国耕地土壤点位超标率高达 19.4%, 以重金属为主的无机污染是主要污染类型<sup>[1]</sup>; 其中, 西南地区被重金属污染土壤面积的占比高于全国水平<sup>[2]</sup>。西南地区碳酸盐岩集中连片分布, 黑色岩系出露广泛, 也是我国重要的低温成矿域<sup>[3-4]</sup>, 区域地质过程与矿产资源开发利用等自然和人类活动的叠加, 导致该区域土壤重金属异常富集。据估计, 西南地区高 Cd 异常面积逾 20 万 km<sup>2</sup><sup>[5]</sup>, 因此, 其土壤重金属富集引起的环境问题被广泛关注。前人对典型地质高背景区土壤重金属来源、富集机制、分布特征、迁移转运和生态环境风险评价等方面开展了较系统研究, 取得了许多丰硕的成果<sup>[6-12]</sup>。小尺度的研究(如小流域、土壤剖面等), 可一定程度限制人类活动与地层岩性等变化带来的不确定性,

有利于阐明重金属富集过程机制和污染发生机制等科学问题<sup>[11-14]</sup>。而大尺度的区域研究(如省/区、市/县等), 样本涉及的土壤类型和母质类型等信息丰富, 有助于理解重金属的空间分布规律及其与地质环境背景的耦合关系, 为区域耕作土壤的科学管理和安全利用提供依据<sup>[6-10]</sup>。前人研究表明, 位于重庆市东北边缘的区域存在重金属异常富集现象, 土壤 Cd 平均含量可高达 9.36 mg/kg, 并被归因于富重金属黑色岩系的风化成土过程<sup>[11]</sup>, 值得关注的是, 该区域还广泛分布有碳酸盐岩, 其风化成土作用是否会造成区域性的地质高背景? 土壤重金属富集是否威胁农产品质量安全? 这些问题的回答对于该区域土地管理与安全利用至关重要。因此, 在前期工作基础上, 本研究对这一区域土壤的地球化学特征、重金属分布特征和典型农产品重金属含

收稿日期: 2020-06-13; 改回日期: 2020-07-15

基金项目: 重庆市规划和自然资源局地调科研项目(渝规资[2020]188号); 国家自然科学基金项目(41773142); 中国科学院青年创新促进会专项项目(2021399)。

第一作者简介: 蒲刚(1986-), 男, 高级工程师, 从事地球化学与矿产研究。E-mail: 948057039@qq.com.

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

量进行了系统的调查研究,以期揭示土壤重金属空间分布规律,评估区域农产品的质量安全,为区域土壤重金属污染风险防控提供科学依据。

## 1 研究区域与方法

### 1.1 研究区概况

研究区(东经 108°15'~109°12',北纬 31°39'~32°00')位于重庆市东北部,城巴断裂带以南(图 1),面积为 1 496 km<sup>2</sup>。研究区属北亚热带山地气候,具有山区立体气候的特征,气候温和,雨量充沛,日照较足,四季分明,冬长夏短。多年平均降雨量约为 1 255 mm,年平均气温约为 14 ℃。研究区地处大巴山弧形褶皱带,褶皱紧密,断层密集,山岭绵延,沟壑纵横,地形起伏变化大。全县相对高差约为 2 204 m,山高谷深,耕地主要为旱地,种植玉米、土豆等农作物,水稻种植面积小。研究区出露地层有南华系上统、震旦系、寒武系、奥陶系、志留系、二叠系和三叠系,缺失泥盆系和石炭系(图 1)。区内碳酸盐岩约占研究区面积的 2/3,出露有从寒武纪至中三叠世的生物屑灰岩、砾屑碳酸盐岩及礁灰岩;中上寒武统和中、下三叠统发育白云岩。陆源碎屑岩中,细碎屑沉积岩(黑色页岩、粘土岩和粉砂岩等)也较发育,分布广。二叠系中统、寒武系下统发育黑色岩系,其中寒武系下统主要位于研究区东北部,二叠系中统呈细条状沿北东-南西向展布。

### 1.2 样品采集与分析

样点布设参考《重庆市土地质量地质调查技术指南(1:50 000)》<sup>[15]</sup>进行,采样点位布设采用“网格兼顾土地利用图斑”的方式进行。在适当合并第二次全国土地调查图斑基础上,叠加土地利用现状等图层产生采样图斑。山地等坡度较大、不利于开发利用的林地,采样密度放稀至 1 个/km<sup>2</sup>;对耕地、园地集中的区域及林下经济区需满足 4~6 个/km<sup>2</sup> 的密度进行布设;其余一般研究区根据耕地、园地等图斑类型和分布面积进行布设。在布设的采样点上,以 GPS 定位点为中心,向四周辐射 30 m 确定 4 个分样点,等份组合成一个混合样。采样地块为长方形时,采用“S”形布设分样点;采样地块近似正方形时,采用“X”形或棋盘形布设分样点。共采集表层土壤样品 4 410 件。农作物及根系土的样点根据《重庆市土地质量地质调查技术指南(1:50 000)》<sup>[15]</sup>进行布设,选择主要农产区均匀布设农产品采样点,按 1 个/(8~16) km<sup>2</sup> 的密度布置采集大宗农作物,本次主要布设了旱地区的玉米、红薯、土豆等三种大宗农作物和林区的主要经济作物核桃。农产品样品采集于收获盛期,在采样点地块内视不同情况采用棋盘法、梅花点法、对角线法、蛇形法等进行多点取样,然后等量混匀组成一个混合样品。每一混合样大型果实由 5~10 个以上的植株组成(即分点样),小型果实由 10~20 个以上的植株组成。共采集核桃 31 件,红薯 41 件,土豆 31 件,玉米

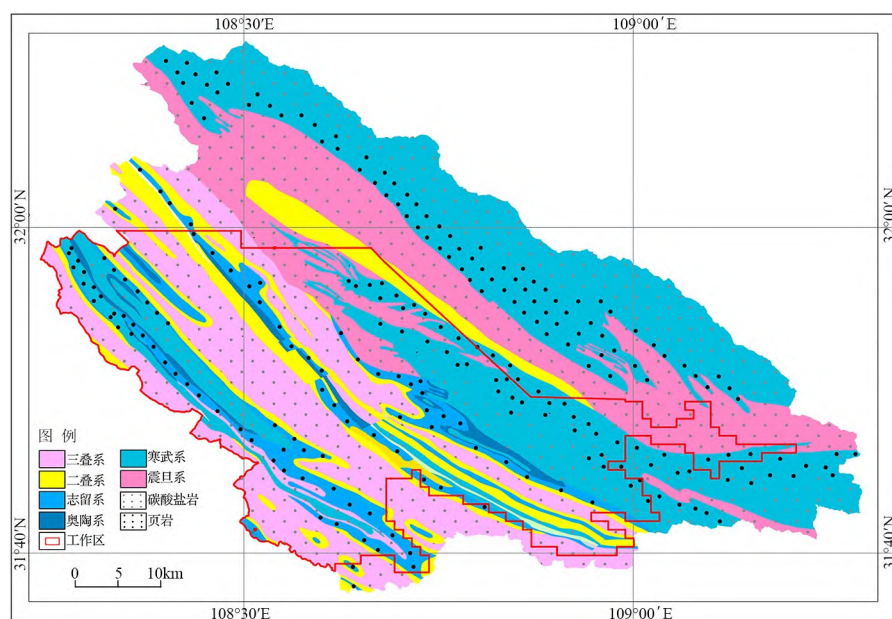


图 1 研究区范围及区域地质背景

Fig. 1 The geological background of the study area

31件。在农作物样品采集同点位采集根系土样品,数量同农作物样品数量。

样品按照《重庆市土地质量地质调查技术指南(1:50 000)》<sup>[15]</sup>、《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》(DZ/T 0258-2014)<sup>[16]</sup>等规范进行加工处理。将自然风干的试样混匀后粗碎过10目筛(除去非土壤杂质),筛下试样混匀后分成两份,一份直接用于pH的测定;另一份采用玛瑙球磨机进行破碎至200目后,用于分析地球化学组成。

样品的分析测试由重庆市地质矿产测试中心完成,均按照地球化学样品分析方法的相关标准进行。土壤pH按固液比1:2.5的比例混匀、静置1h后,采用校准的pH电极测定。土壤有机碳(TOC)采用重铬酸钾氧化还原容量法测定。主要地球化学组成(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、K<sub>2</sub>O、MgO、Na<sub>2</sub>O、Mn、Pb、Ti、Zn)采用粉末压片-X射线荧光光谱法(XRF)测定。土壤样品采用混合酸(HF+HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>)消解后,稀释定容,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定Cd、Cu、Mo、Ni、Tl和Cr等元素。样品采用王水消解后,采用原子荧光光谱仪测定As、Sb、Hg和Se含量。植物样品由微波消解仪消解(HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)后,采用ICP-MS测定Cd含量。土壤样品的分析测试过程采用国家标准物质(GBW07404a、GBW07403a、GBW07402a、GBW07408a)对准确度和精密度进行控制,农产品分析测试采用加标回收法进行质量控制,回收率在90%~110%之间,数据质量均符合规范要求。

### 1.3 数据处理与分析

研究数据的整理采用Excel软件完成,相关性分析热点图的绘制采用Origin软件完成,研究区地质背景图使用MapGIS绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤理化性质与地球化学组成

研究区土壤pH为2.26~8.79,中位值为6.31(表1),其中强酸性土壤(pH≤5)占比8.4%,弱酸性土壤(5<pH≤6.5)占比47.5%,中性土壤(6.5<pH≤7.5)占比25.5%,碱性土壤(pH>7.5)占比18.6%,酸性土壤与中性及碱性土壤所占比例相当。相关性分析结果表明,土壤pH与CaO、MgO均呈显著正相关,与SiO<sub>2</sub>呈显著负相关(图2),表明碳酸盐矿物是土壤pH的重要控制因子。碳酸盐岩是研究区的主要母岩类型,在其风化成土作用初期,土壤呈中性或弱碱性,随风化成土过程演化,碳酸盐矿物溶解淋失,土壤pH逐步下降<sup>[17]</sup>。部分土壤存在严重酸化的现象,其中46件土壤样品pH<4.5,主要分布于黑色岩系区,可能与黑色岩系中硫化物风化有关,类似酸化现象普遍存在于黑色岩系地区<sup>[18]</sup>。土壤TOC含量为0.15%~21.5%,中位值为1.88%,高于重庆表层土壤与中国表层土壤有机碳含量<sup>[19]</sup>,可能与该区域较高的植被覆盖率(森林覆盖率达65.3%)和相对温和的气候(年均气温14℃)有关。此外,本研究采集的土壤样本涵盖范围广、类型多,故TOC的变异系数(61.2%)较高。

研究区海拔落差大,出露地层多,岩性较为复杂,立体气候明显,成土母质和土壤发育程度差异较大,因此,土壤主要地球化学成分差异明显,其中CaO和Mn含量的变异系数高于100%。与我国土壤<sup>[19]</sup>相比,SiO<sub>2</sub>、CaO和Na<sub>2</sub>O含量平均值较低,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O和MgO含量平均值较高;与重庆市土壤<sup>[19]</sup>相比,CaO、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>O含量平均值略高,SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O和MgO含量平均值略低。

表1 研究区土壤主要理化参数与主量元素组成

Table 1 Selected parameters and major elemental composition of soils in the study area							n = 4410	
指标 <sup>a</sup>	最小值	最大值	平均值	中位值	标准差	变异系数/%	重庆土壤 <sup>[19]</sup>	中国土壤 <sup>[19]</sup>
pH	2.26	8.79	6.40	6.31	1.06	16.6	/	/
TOC	0.15	21.5	1.88	1.62	1.15	61.2	0.87	1.07
SiO <sub>2</sub>	21.5	80.8	59.6	60.0	5.58	9.36	65.63	64.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.62	21.0	13.4	13.4	1.73	12.9	14.44	12.96
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.26	15.8	5.52	5.41	1.05	19.0	5.04	4.35
CaO	0.08	29.4	1.08	0.54	2.02	187	0.98	2.79
Na <sub>2</sub> O	0.12	4.13	0.67	0.62	0.30	44.8	1.07	1.27
K <sub>2</sub> O	0.61	7.27	2.64	2.57	0.72	27.3	2.43	2.36
MgO	0.51	11.1	1.65	1.51	0.72	43.6	1.71	1.46
Mn	80.1	48 094	1125	1012	1149	102	546	552

注:a为pH无量纲,Mn含量单位为mg/kg,其他指标含量单位为%。



值得注意的是,研究区土壤 Mn 含量平均值显著高于我国土壤和重庆土壤背景值<sup>[19]</sup>,这可能与研究区较丰富的锰矿资源有关,其探明储量约占重庆市锰矿总储量的 60% 以上。相关性分析结果表明:土壤 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 与 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 K<sub>2</sub>O、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 K<sub>2</sub>O 之间呈显著正相关, SiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、K<sub>2</sub>O、MgO 均呈显著负相关(图 2)。碳酸盐岩是研究区的主要岩石类型,在其原位风化成土过程中,碳酸盐矿物溶解淋失,长石分解转化,石英、粘土矿物等原地堆积演化,黄铁矿等硫化物被氧化并形成(氢)氧化物<sup>[20-21]</sup>;随着可溶性盐、碱(土)金属及硅酸的大量淋失,铁铝在土壤中相对富集<sup>[22]</sup>。

### 2.2 土壤重金属富集特征

研究区土壤重金属含量统计指标列于表 2。整体而言,各重金属元素含量变化范围较大,空间变异明显,变异系数均高于 40%,其中 Cd 的变异系数

最高(247%),Hg 和 Sb 的变异系数也大于 100%。除 Cd 外,其他重金属元素含量的平均值与中位值较接近,而 Cd 的平均值是中位值的 2 倍,说明研究区土壤 Cd 存在异常高值区。前人对紧邻本研究区的小流域的研究结果<sup>[11]</sup>也表明,土壤 Cd 含量变化范围极大(0.44 ~ 64.5 mg/kg),Cd 含量平均值(9.36 mg/kg)明显高于中位值(5.23 mg/kg),与本文结果相似。

研究区土壤 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Sb、Tl 和 Zn 平均含量均高于我国土壤与重庆市土壤相应的平均值<sup>[19]</sup>。以重庆土壤重金属含量平均值为参比<sup>[19]</sup>,各元素的平均富集倍数变化规律为: Cd (2.52) > As (2.48) > Hg (1.83) > Sb (1.73) > Cu (1.42) > Ni (1.34) > Tl (1.27) > Zn (1.24) > Cr (1.17) > Pb (1.08),Cd 富集程度最高,As 次之,Pb 富集程度最低。土壤重金属的差异性富集可能与母岩的地

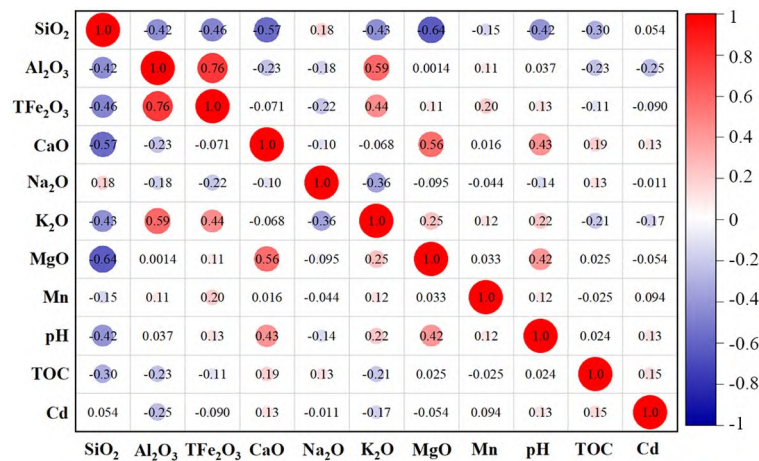


图 2 研究区土壤主要物理化学指标及其与 Cd 的相关性

Fig. 2 Correlation coefficients among major physical-chemical parameters and Cd in soils of the study area

表 2 研究区土壤重金属含量统计表

Table 2 Statistics of concentrations of heavy metals in the collected soils

n = 4410

指标 <sup>a</sup>	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 <sup>b</sup> /%	>风险管制值 占比 <sup>b</sup> /%	重庆表层 土壤 <sup>[19]</sup>	中国表层 土壤 <sup>[19]</sup>
As	1.74	82.6	13.9	12.6	6.99	50.3	4.24	0	5.6	9.1
Cd	0.02	52.2	0.68	0.34	1.68	247	54.4	2.40	0.27	0.15
Cr	14.4	1035	86.5	82.2	37.4	43.2	0.82	0	74	63
Cu	4.20	638	34.1	30.5	21.4	62.8	2.52	0	24	23
Hg	0.01	2.72	0.11	0.08	0.14	127	0.07	0.00	0.06	0.05
Ni	9.14	364	41.5	38.6	17.5	42.2	0.45	0	31	26
Pb	5.00	598	29.1	28.7	12.6	43.3	0.11	0	27	25
Sb	0.12	29.2	1.16	0.88	1.51	130	/	/	0.67	0.80
Tl	0.08	8.76	0.76	0.69	0.36	47.4	/	/	0.6	0.6
Zn	24.8	841	97.7	91.4	44.5	45.5	0.79	0	79	67

注:a 表示重金属含量单位为 mg/kg, b 据 GB 15618-2018<sup>[25]</sup>。

球化学组成有关,研究区母岩地球化学组成异质性较高,以关注较多的黑色岩系为例,下寒武统鲁家坪组的富集层位中 Cd 含量高达 12 ~ 64.3 mg/kg<sup>[23]</sup>,而部分非富集层位中 Cd 含量为 0.44 ~ 4.64 mg/kg<sup>[11]</sup>,重金属富集程度差异极大,Cd 富集程度高,Pb 富集程度较低<sup>[11,24]</sup>。相关性分析结果表明,除 Cu 和 Pb 外,其他重金属元素间均具有显著的正相关关系(图 3),说明这些重金属具有同源性。尽管不能排除农业活动和局部矿化对某些重金属的富集产生影响,但土壤重金属在大区域尺度上的高度正相关,且绝大部分区域未受到工矿业活动的影响<sup>[11]</sup>,说明研究区土壤重金属的富集主要源于自然地质过程,也表明区域地质高背景是我国西南地区土壤重金属(特别是 Cd)富集的重要原因之一。

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)<sup>[25]</sup>,研究区土壤重金属含量高于风险筛选值的样本占比由大至小依次为 Cd(54.4%)>As(4.24%)>Cu(2.52%)>Cr(0.82%)>Zn(0.79%)>Ni(0.45%)>Pb(0.11%),Cd 含量高于风险管制值的样本占比为 2.40%,其他元素未超过相应的风险管制值。因此,按照 GB 15618-2018 中的风险筛选值和风险管制值进行评价,研究区土壤存在较高风险的重金属为 Cd,逾半数土地原则上需采用安全利用措施,以降低对农产品质量安全、农作物生长等的潜在风险。

### 2.3 土壤重金属富集机制

在无明显工矿业活动等人为源输入的地区,母质是影响土壤中重金属含量的主要因素<sup>[26]</sup>。母质中重金属元素具有地球化学继承性,铁氧化物等矿

物在表生风化过程中相对稳定,与之结合的 Cd 和 Zn 等元素可直接被土壤物理继承<sup>[27-28]</sup>;未完全风化溶解的含重金属的碳酸盐矿物也可直接进入土壤<sup>[29]</sup>。如前所述,碳酸盐岩风化成土过程中,碳酸盐矿物被溶蚀,Ca 和 Mg 等元素大量淋失,产生巨大的体积和质量变化,导致残积物中 Cd 等重金属的相对富集<sup>[30-31]</sup>。从研究区土壤 Cd 的空间分布特征来看,Cd 的局部异常富集现象极为明显(图 4),这也解释了其平均值远高于中位值的原因,异常富集区域(如靠近城巴断裂带的区域),极可能与下寒武统富重金属的黑色岩系风化成土有关。类似现象也存在于碳酸盐岩地区,Yang 等<sup>[32]</sup>对广西贵港市碳酸盐岩区母岩与土壤重金属的空间分布特征进行对比研究,发现母岩 Cd 含量低于 0.2 mg/kg 的区域,土壤 Cd 含量低于 0.8 mg/kg;而母岩 Cd 含量高于 0.2 mg/kg 的区域,土壤 Cd 含量高于 0.8 mg/kg。说明地球化学继承性对研究区 Cd 富集的重要影响。

对研究区土壤 Cd 含量与土壤主要地球化学组成的相关性分析结果表明,土壤 Cd 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈显著负相关,与 CaO、pH 和 TOC 呈显著正相关,而与 TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn 并无明显相关性(图 2)。一般来说,碳酸盐岩风化残积物中多为铁锰氧化物和粘土矿物等组分,对 Cd 等重金属具有较强的吸附性能,有利于固定溶解态的重金属<sup>[6,32]</sup>,例如,杨琼等<sup>[9]</sup>对广西喀斯特区土壤的研究结果表明,土壤 Cd 含量与 TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO 呈显著正相关,相关系数分别为 0.335 和 0.520;对碳酸盐岩风化剖面的研究发现 Cr、Pb、Zn 和 Cd 等重金属的分布趋势与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一致,铁氧

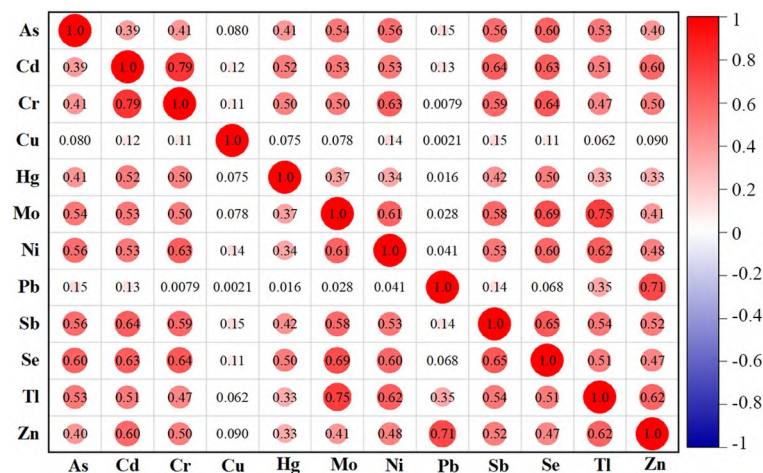


图 3 研究区土壤重金属含量间的相关性

Fig. 3 Correlation coefficients among heavy metals concentrations in soils of the study area

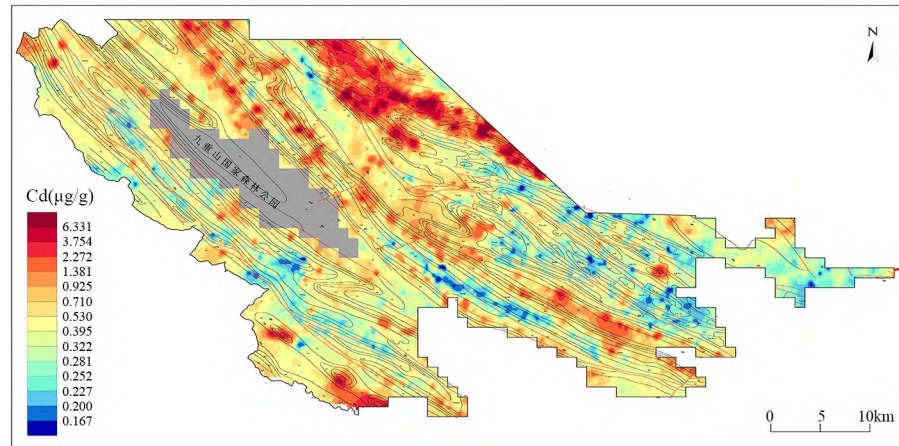


图4 研究区土壤Cd含量空间分布特征

Fig. 4 Spatial distribution of Cd content in collected soils of the study area

化物显著影响土壤中重金属的富集<sup>[14]</sup>。本文结果与已有研究的差异,可能与研究区出露地层多、岩性复杂有关,出露岩性包括生物屑灰岩、砾屑灰岩、礁灰岩、白云岩、黑色岩系等,因此母岩的地球化学组成异质性高,导致铁锰氧化物对研究区土壤Cd富集的影响与纯碳酸盐岩区土壤有所差异。土壤Cd与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、pH和TOC的相关性则与前人在碳酸盐岩区的研究结果<sup>[9]</sup>一致,但相关系数较低。风化程度较低的土壤中碳酸盐矿物含量和pH较高,有利于Cd等重金属元素的持留,随着风化成土作用深入,土壤pH降低,Cd等重金属元素逐渐淋失迁移。而黑色岩系中硫化物氧化产酸,可促进碳酸盐矿物的溶解,并导致初始土壤pH低,这可能造成土壤Cd含量与pH、CaO间的弱相关性。土壤有机质具有丰富的官能团,可为重金属的吸附提供大量点位<sup>[33]</sup>,研究区植被覆盖率高,土壤有机质含量也较高,有利于Cd等重金属元素的富集。

#### 2.4 研究区农产品镉污染风险

从前人在地质高背景区的研究结果来看,土壤高Cd含量并不意味着高风险<sup>[7,9]</sup>。为查明研究区土壤重金属的污染风险,本研究采集了134件主要

农产品及其对应根系土并进行了分析,Cd含量的结果列于表3。与表层土壤结果相似,根系土中约50%的样本Cd含量高于风险筛选值,其中土豆根系土Cd(0.15~1.71 mg/kg)超标率最高,红薯根系土Cd(0.09~1.78 mg/kg)超标率最低。尽管根系土中Cd超标,但农产品中Cd含量较低,其中核桃中Cd含量(干重)全部低于检测限(0.03 mg/kg),红薯和玉米样品Cd含量(干重)低于检测限的样本占比分别为65.9%和64.5%。土豆Cd含量相对较高,可能与根系土Cd含量较高有关。与《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB2762-2017)<sup>[34]</sup>相比,本研究采集的农产品样本整体超标率仅为5.97%,其中核桃和红薯样本不超标,2件土豆样本超标,6件玉米样本超标(超标倍数平均值为2倍),玉米样品的超标率略高于前人在相近地区的结果,如陈梓杰等<sup>[35]</sup>的研究结果表明玉米籽粒超标率为14%,王锐等<sup>[36]</sup>报导的玉米籽粒超标率为11.3%。

从农产品Cd含量与土壤总Cd含量的散点图来看,农产品中Cd的富集与土壤总Cd含量呈一定的正相关(图5)。对高于检测限的样本,红薯中Cd含量随土壤Cd含量的变化较小,土豆和玉

表3 研究区典型农产品及其根系土中重金属含量统计表

Table 3 The statistics of heavy metals in major agricultural products and related soils

农产品	根系土Cd含量	>风险筛选值	农产品Cd含量	食品Cd限量 <sup>b</sup>	>食品Cd限量
	/(mg/kg)	占比 <sup>a</sup> /%	/(mg/kg)	/(mg/kg)	占比 <sup>b</sup> /%
核桃 (n=31)	0.08~4.13 (平均值 0.59)	48.4	<0.03	0.5(干重含量)	0
红薯 (n=41)	0.09~1.78 (平均值 0.44)	43.9	<0.03~0.51	0.1(鲜重含量)	0
土豆 (n=31)	0.15~1.71 (平均值 0.56)	67.7	0.05~0.50	0.1(鲜重含量)	6.45
玉米 (n=31)	0.11~9.63 (平均值 0.73)	58.1	<0.03~0.28	0.1(干重含量)	19.3

注:a 据 GB 15618-2018<sup>[25]</sup>; b 据 GB2762-2017<sup>[34]</sup>。



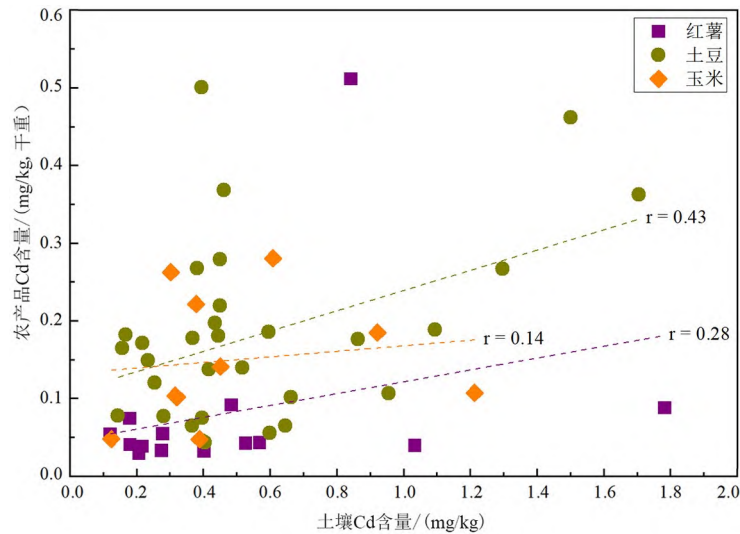


图5 农产品Cd含量与根系土Cd含量关系图

Fig. 5 Relationship between Cd in agricultural products and Cd in soils

米中Cd含量则随土壤Cd含量增加而增加,相关系数分别为0.43和0.14。土豆等块根类作物中Cd含量与土壤Cd含量的高相关性与前人的研究结果<sup>[18]</sup>一致。玉米Cd含量与土壤总Cd的弱相关性,也与前人对土壤-玉米系统的研究结果<sup>[35]</sup>基本一致,可能与Cd高度富集的土壤pH较高从而导致其生物有效性较低有关<sup>[7,36]</sup>,由于本文重点关注土壤重金属的污染风险,故不同农作物对Cd等重金属的富集过程与机制在此不予深入讨论。综上可知,研究区土壤Cd向农产品迁移的风险相对较低,但对于黑色岩系风化形成的异常富集区域,由于土壤酸化导致Cd的生物有效性高<sup>[11,37]</sup>,仍有必要采取安全利用措施,以保障区域农产品质量安全。

### 3 结论

研究区为典型的地质高背景区,土壤Cd、As等多种重金属富集,Cd富集程度最高,是研究区土壤中潜在风险最高的重金属,54.4%的样本Cd含量超过我国农用地土壤污染风险筛选值。土壤中Cd的富集主要与母岩的地球化学继承性有关,局域富集特征明显,高pH和TOC有利于Cd的富集;而受母岩地球化学异质性的影响,研究区土壤Cd的富集机制与纯碳酸盐岩区存在差异,主要表现为铁锰氧化物与Cd的相关性低。研究区主要农产品中Cd的富集程度相对较低,整体超标率为5.97%,核桃和红薯未超标,玉米超标率相对较高,土壤Cd整体呈现“高含量、低风险”的特征。

### 参 考 文 献

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[Z]. 北京, 2014.
- [2] 国土资源部中国地质调查局. 中国耕地地球化学调查报告[Z]. 北京, 2015.
- [3] 袁道先. 中国西南部的岩溶及其与华北岩溶的对比[J]. 第四纪研究, 1992, 12(4): 352-361.
- [4] 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.
- [5] Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, et al. Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126799.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Yang Q, Yang Z F, Zhang Q Z, et al. Transferability of heavy metal(loid)s from karstic soils with high geochemical background to peanut seeds[J]. Environmental Pollution, 2022, 299: 118819.
- [9] 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.

- [10] 罗慧, 刘秀明, 王世杰, 等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1538-1544.
- [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] Duan Y R, Yang Z F, Yu T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113905.
- [13] 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.
- [14] Ni S Q, Ju Y W, Hou Q L, et al. Enrichment of heavy metal elements and their adsorption on iron oxides during carbonate rock weathering process[J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19(9): 1133-1139.
- [15] 重庆市规划和自然资源局. 重庆市土地质量地质调查技术指南(1:50 000)[M]. 重庆, 2020.
- [16] 中华人民共和国国土资源部. 多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [17] Norton S A, Kopáček J, Fernandez I J. Acid rain - Acidification and recovery[M]//*Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 379-414.
- [18] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2877-2884.
- [19] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020.
- [20] 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 等. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学 D 辑, 1999, 29(5): 441.
- [21] Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, et al. Geochemistry of red residua underlying Dolomites in Karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau[J]. *Chemical Geology*, 2004, 203(1-2): 1-27.
- [22] 徐建明. 土壤学[M]. 第四版. 北京: 中国农业出版社, 2019.
- [23] 程军, 程礼军. 重庆城口地区下寒武统黑色岩系重金属富集特征及其生态环境效应[J]. 地球与环境, 2012, 40(1): 93-99.
- [24] Ling S X, Wu X Y, Ren Y, et al. Geochemistry of trace and rare earth elements during weathering of black shale profiles in Northeast Chongqing, Southwestern China: Their mobilization, redistribution, and fractionation[J]. *Geochemistry*, 2015, 75(3): 403-417.
- [25] 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(试行)(GB 15618-2018)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [26] Zinn Y L, de Faria J A, de Araujo M A, et al. Soil parent material is the main control on heavy metal concentrations in tropical Highlands of Brazil[J]. *Catena*, 2020, 185: 104319.
- [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(19): 5554-5571.
- [28] Richardson J B, Mischenko I C, Mackowiak T J, et al. Trace metals and metalloids and Ga/Al ratios in grey shale weathering profiles along a climate gradient and in batch reactors[J]. *Geoderma*, 2022, 405: 115431.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Cadmium sorption and desorption in soils; A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(5): 489-533.
- [34] 卫生部, 国家食品药品监督管理局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量 (GB 2762-2017) [S]. 2017.
- [35] 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, 2021, 40(8): 2315-2323.
- [36] 王锐, 邓海, 贾中民, 等. 地质高背景区土壤及玉米中重金属的含量及污染评价——以城口县为例[J]. 生态环境学报, 2021, 30(4): 841-848.
- [37] 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.



## Enrichment Characteristics and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils with High Geochemical Background in Chongqing City

PU Gang<sup>1</sup>, MENG Li<sup>2,3</sup>, TAN Lin<sup>4</sup>, NING Mohuan<sup>4</sup>, DUAN Jiahui<sup>4</sup>, DENG Shuai<sup>1</sup>,  
CHEN Jixing<sup>1</sup>, QI Xiaobing<sup>1</sup>, XIE Taoyuan<sup>1</sup>, LIU Yizhang<sup>5</sup>

(1. No. 205 Geological Team, Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing 401120, China; 2. Chongqing Institute of Geology and Mineral, Chongqing 401120, China; 3. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 401331, China; 4. Chongqing Institute of Geological Survey, Chongqing 401120, China; 5. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** Heavy metal pollution is one of the most important environmental issues in China. Southwest China is a typical region with the high geochemical background, where environmental problems result from enrichment of heavy metals in soil was widely concerned. In previous studies, abnormal enrichment of heavy metals in soils was observed in the northeast region of Chongqing City. However, the spatial distribution and pollution risks of heavy metals on a regional scale are not well documented. Therefore, in this study, the southern area of Chengkou-Bashan fault zone was selected as the study area, to investigate the geochemical composition and spatial distribution of heavy metals in soils, and to evaluate the pollution risks of heavy metals in main agricultural products. The results show that the study area is a typical region with high geochemical background, where Cd, As and other heavy metals are enriched in local soils. Cd presents the highest risk among the heavy metals in soils and about 54.4% of soil samples have Cd concentrations exceeding the risk screening values for soil contamination of agricultural land in China. The geochemical composition of parent rocks is the major factor that controls Cd distribution in collected soils, which present high enrichment in some regions with black shale. High pH and TOC favor enrichment of Cd in soils. However, geochemical heterogeneity of bedrocks makes enrichment mechanisms of Cd in local soils slightly different from the typical carbonate regions. Although Cd is enriched in soils, the concentrations of Cd in main agricultural products are relatively low. Only 5.97% of collected food crops exceed the safety threshold of foodstuff, Cd in walnut and sweet potato are lower than the threshold, a low percentage of potato and a relatively high percentage of maize exceed the threshold. These results indicated that Cd in soils of the study area presents a characteristic of high concentration but low pollution risks. The findings of this study provide guidelines for pollution prevention and control of heavy metals in local soils.

**Key words:** high geochemical background; cadmium; soil; food crops; black shale