

中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源

罗 慧^{1,2} 刘秀明^{2,3*} 王世杰^{2,3} 刘 方¹ 李 颖²

(¹贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 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;

³中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 普定 562100)

摘 要 土壤重金属污染问题已成为我国广泛关注的生态环境问题, 开展喀斯特地区土壤中 Cd 污染分布规律及来源研究, 可为土壤环境质量评价与管理提供依据。本文收集了近年来南方八省 206 个市(区)土壤 Cd 的相关研究文献数据, 采用单因子污染指数法对土壤 Cd 污染状况进行评价、Pearson 相关分析研究喀斯特出露面积比与土壤 Cd 含量相关关系, 并对来源进行探讨。结果表明: (1) 中国南方喀斯特地区土壤具有较高的 Cd 含量, 几何平均含量为 $0.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于全国土壤平均值、世界平均值及区域非喀斯特地区平均值; (2) 不同省份污染程度趋势为广西>湖南>四川>广东>贵州>重庆>云南>湖北; (3) 人为活动, 无论矿业开发、城镇化、农业活动均不是中国南方喀斯特地区土壤 Cd 含量高的主要因素; 碳酸盐岩 Cd 背景值高及碳酸盐岩风化成土 Cd 的相对富集, 是中国南方喀斯特地区土壤 Cd 含量高的主要自然因素。

关键词 喀斯特; 土壤; Cd; 污染; 来源; 自然因素

Pollution characteristics and sources of cadmium in soils of the karst area in South China. LUO Hui^{1,2}, LIU Xiu-ming^{2,3*}, WANG Shi-jie^{2,3}, LIU Fang¹, LI Ying² (¹College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ³Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding 562100, Guizhou, China).

Abstract: Heavy metal pollution in soils has become an extensive concern of the ecological environment problems in China. Understanding of distribution and source of Cd pollution in soil in karst areas could provide a basis for the assessment and management of soil environmental quality. Here, we collected the soil Cd related research literature, which covers 206 cities (counties) from eight provinces of southern China. We used the single factor pollution index method to evaluate Cd pollution levels and used the Pearson's correlation analysis to reveal the linkage between the Cd concentrations and the area of exposed carbonate rock, and discussed the source of pollution. The results showed that: (1) The soil in karst areas of southern China had high Cd concentration, with a geometric mean value of $0.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which was higher than the national average, the world average and the regional average of non-karst areas. (2) The pollution degree in different provinces was in order of Guangxi > Hunan > Sichuan > Guangdong > Guizhou > Chongqing > Yunnan > Hubei. (3) Anthropogenic activities including mining, urbanization, and agricultural activities were not the main reasons for high soil Cd concentrations in karst areas of southern China. The high background value of Cd in carbonate rocks and the relative enrichment of Cd in weathered carbonate rocks were the main natural factors for high Cd concentrations in karst areas of southern China.

Key words: karst; soil; cadmium; pollution; source; natural factor.

国家重点研发计划项目(2016YFC0502300)和贵州省高层次创新型人才培养计划“十”层次人才项目(黔科合平台人才【2016】5648)资助。

收稿日期: 2017-09-06 接受日期: 2018-02-04

* 通讯作者 E-mail: liuxiuming@vip.skleg.cn

Cd 是一种对人类非必需且极为分散的重金属元素,对人体而言是剧毒元素,人体过量摄入会引起肾衰竭、血尿症及痛痛病等(Zukowska *et al.*, 2008; Johri *et al.*, 2010)。20 世纪日本富山县神通川流域因 Cd 污染而出现的痛痛病事件首次受到关注,2012 年广西龙江河 Cd 污染、2013 年南方某些省份稻米 Cd 污染、粤北大宝山癌症村等事件的连续发生及 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示,土壤 Cd 是点位超标率最高的重金属等(Arao *et al.*, 2010; 杨钢, 2012; Han *et al.*, 2013; 陈能场, 2013; 环境保护部等, 2014; 翁淑贤, 2015), 引起了人们对 Cd 污染的广泛和高度关注。众所周知,土壤是粮食、蔬菜、水果等的物质基础,关系人民群众的身体健康,是国家生态文明建设和国家生态安全维护的重要内容。因此,土壤 Cd 的污染程度、来源解析、风险评价和管控等问题将越来越受到大家的重视,已是近些年的研究热点。

我国南方喀斯特地区是我国西南大面积低温成矿带的主要区域,是金属矿产及包括 Cd 在内的多种分散元素的生产基地。也就是说,该地区土壤 Cd 具有来源叠加的可能性(包括矿业开发、工业污染、农业活动、自然背景),污染过程和机理非常复杂,亟待开展深入研究。同时,我国南方喀斯特地区是较为贫困地区,安全、生态的农产品出山不仅是供给侧改革的需要,更是脱贫-迈入小康生活的迫切需求。同时,生态安全、质量有保障是农产品出山的重要前提,这也是落实国家《土壤污染防治行动计划》(国发[2016]31 号)的重要体现(郭修平等, 2016)。基于此,开展我国南方喀斯特地区土壤 Cd 污染调查、来源解析、风险评价等方面的研究是十分必要的,不仅具有理论价值,而且具有重要的现实意义。近年来南方喀斯特地区较广泛地开展了土壤 Cd 含量分布、污染水平及污染评价等相关研究,但研究尺度主要以县市级为主,缺乏从区域尺度上对土壤 Cd 污染及来源进行研究。因此,本文拟收集和集成分析我国南方喀斯特土壤 Cd 研究已发表数据,旨在揭示该区域土壤 Cd 含量空间分布、污染现状及来源解析,为后续深入研究奠定基础。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

中国南方喀斯特地区(102°E—111°E, 23°N—32°N) 包括以贵州为中心的滇、桂、渝、川、湘、鄂、粤

八省(市、区),是世界三大喀斯特集中分布区中喀斯特连续分布面积最大、最典型的地区之一,面积约为 54 万 km²,其中,碳酸盐岩出露面积超过 30% 的县有 295 个,主要分布在贵州、重庆、云南和广西(Cao *et al.*, 2015; 王世杰等, 2017)。

1.2 数据收集

收集近年来南方八省 206 个市(区)土壤 Cd 的相关研究文献,包括 449 组文献数据及 17858 个样点,其中数据中岩溶面积超过 30% 的市(区)为 107 个。并将 Cd 含量统一为二位有效数字,经过对数转换后,数据符合正态分布。样点具体分布见图 1,土壤样品采集深度主要为 0~20 cm 的表层土壤,包括农田、菜地、茶园、果园、城市和自然土壤等;基于区域规律分析的目的,点源污染严重的地区没有考虑,如铅锌矿的开采区等。此外,收集信息还包括取样地点、取样日期、Cd 元素测量方法、Cd 含量范围、平均值、pH 范围和取样量。在数据收集过程中,对于跨地区的河流且有意义的地区,则将该河流归在流域面积所占优势的市(区)。对于有多点数据的市(区),采用加权平均算法获取 Cd 含量值;省级区域 Cd 含量值同样采用加权平均算法获得。

1.3 数据处理

1.3.1 单因子污染指数法 单因子污染指数法(陈满怀, 2005)计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中 P_i 为土壤中污染物 i 的环境质量指数; C_i 为污染物 i 实测含量值; S_i 为污染物 i 的单项评价标准值。评价标准值参考《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995) 的指标评价分级(表 1),其标准为:当

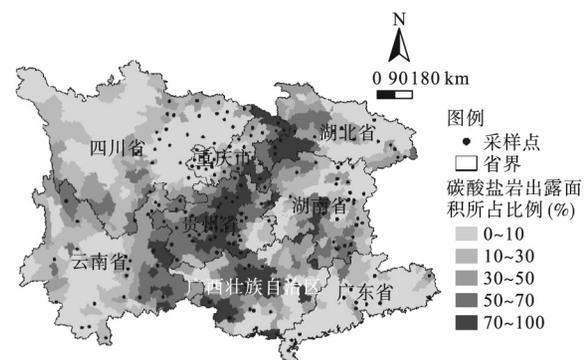


图 1 中国南方八省碳酸盐岩出露面积分布及样点图
Fig.1 Sampling locations and area of exposed carbonate rock of eight provinces in southern China
来源于(Cao *et al.*, 2015) 并经处理。

表1 土壤环境质量标准 II 级限值

Table 1 Second-grade standard value for the soil environmental quality

项目	含量限值		
pH	<6.5	6.5~7.5	>7.5
Cd ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.60

$P_i \leq 1$ 时, 为非污染; 当 $1 < P_i \leq 2$ 时, 为轻度污染; 当 $2 < P_i \leq 3$ 时, 为中度污染; 当 $P_i > 3$ 时, 为重污染。

2 结果与分析

2.1 土壤 Cd 含量及空间分布特征

根据 449 组文献数据及 17858 个样点的统计结果, 中国南方 8 省(市、区) 土壤 Cd 含量变化范围为 $0.01 \sim 6.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 几何平均含量为 $0.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中位数为 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显高于全国土壤平均值 ($0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zhang *et al.* 2014)。具体来看, 喀斯特地区土壤 Cd 含量变化范围为 $0.01 \sim 5.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 几何平均含量为 $0.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中位数为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显高于全国土壤平均值 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zhang *et al.* 2014) 且高于世界土壤平均值 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (陈满怀等 2002); 非喀斯特地区土壤 Cd 含量变化范围为 $0.03 \sim 6.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 几何平均含量为 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中位数为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 基本与全国土壤平均值相当。

从土壤 Cd 含量空间分布图看(图 2), $0 \sim 0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 占统计数据的 47%, 主要分布在广东、四川、重庆的非喀斯特地区及贵州、湖北的喀斯特地区; $0.30 \sim 0.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 占统计数据的 35%, 主要分布在重庆、四川、湖南及广东的非喀斯特地区及贵州喀斯特地区; $0.60 \sim 1.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 占统计数据的 9%, 主要分布在湖南、广西及重庆的喀斯特地区; 大于 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 占统计数据的 9%, 主要分布在湖南、广西喀斯特地区及湖南非喀斯特地区。

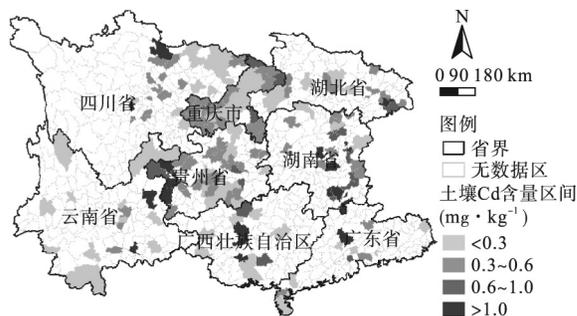


图2 中国南方八省土壤 Cd 含量空间分布

Fig.2 Spatial distribution of soil Cd concentrations in eight provinces in southern China

2.2 土壤 Cd 污染评价

按不同省份分别进行喀斯特地区与非喀斯特地区单因子污染指数评价, 并分别将所得 Cd 污染指数 P_{Cd} 制成箱线图(图 3)。从图 3 可以看出, 中国南方八省(市、区) 的喀斯特地区土壤 Cd 的污染指数总体明显高于非喀斯特。广西、贵州、云南非喀斯特地区 P_{Cd} 整体分布较集中, 且 P_{Cd} 均低于 1, 远小于喀斯特地区 P_{Cd} , 为无污染区域; 湖南非喀斯特地区与喀斯特地区 P_{Cd} 整体分布都较分散, 但基本都大于 1, 污染程度为喀斯特地区比非喀斯特地区严重; 四川、广东及重庆非喀斯特地区 P_{Cd} 较集中分布在 1 以下, 与喀斯特地区相比, 污染程度低; 湖北非喀斯特地区 P_{Cd} 中位数为 1.03, 较高于喀斯特地区, 更趋向于轻度污染, 整体来看 P_{Cd} 分散程度与喀斯特地区相当。

在喀斯特地区, 单因子污染指数判定 41.67% 为无污染区域, 33.33% 为轻度污染区域, 11.11% 为中度污染区域, 13.89% 为重污染区域。从空间上看, 喀斯特地区土壤 Cd 污染程度总体为广西>湖南>四川>广东>贵州>重庆>云南>湖北。具体体现为: 广西 P_{Cd} 中位数最高, 达 2.67, 为中度污染; 湖南次之, P_{Cd} 中位数为 2.25, 为中度污染; 四川、广东、贵州及重庆 P_{Cd} 中位数为 1~2, 为轻度污染, 云南和湖北 P_{Cd} 中位数则低于 1, 污染区域较少。另从箱线图(图 3) 可以发现, 广西、湖南及四川 P_{Cd} 变异性大, 污染程度差异大; 贵州、重庆、云南及湖北则相对集中, 污染程度差异较小。此外, 广西、贵州及云南出现了高偏离值, 部分远大于重污染的界线值, 表明这些地区存在污染异常区。

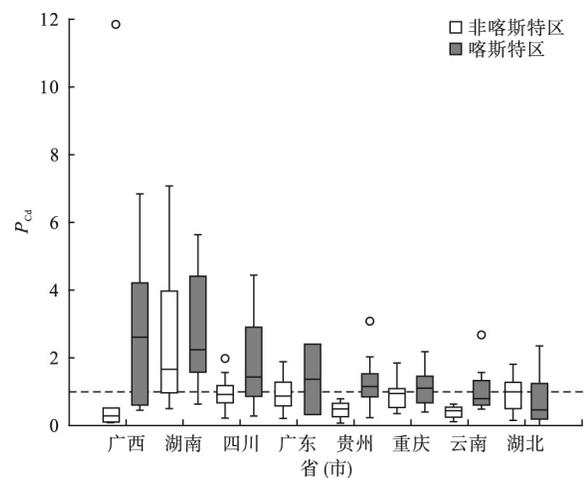
图3 不同省份下喀斯特地区与非喀斯特地区 P_{Cd} 箱型图

Fig.3 Boxplots of the single factor pollution index for Cd of different provinces between karst and non-karst areas

表 2 各省碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量 Pearson 相关系数

Table 2 Pearson's correlation coefficient between Cd concentrations and the area of exposed carbonate rock

	贵州	湖南	湖北	广西	广东	云南	重庆	四川
碳酸盐岩出露面积比例(0~100%) (n=206)	-0.114	-0.106	-0.546*	0.525*	0.021	0.586**	0.360*	0.177
碳酸盐岩出露面积比例(30%~100%) (n=107)	-0.197	0.582*	0.802**	0.027	-	0.388	0.655*	-

* : 在 0.05 水平上显著相关; ** : 在 0.01 水平上显著相关; 其他无显著相关。

与此同时,我们按土地利用分类将土壤分为农业土壤、城市土壤及其他类型土壤 3 种类型,目的在于解析人为活动对土壤 Cd 的污染程度。从图 4 可以看出,喀斯特地区城市、农业和其他类型土壤 p_{Cd} 中位数分别为 1.79、1.20、0.70,表明喀斯特地区城市及部分农业土壤处于污染水平,其他类土壤大部分为无污染水平;而非喀斯特地区城市、农业及其他类土壤 p_{Cd} 中位数分别为 0.70、0.90、0.86,均无污染。显然,中国南方八省(市、区)的喀斯特地区城市和农业土壤的污染程度明显均高于非喀斯特地区,说明了人类生活方式的不同并没有改变喀斯特地区土壤 Cd 污染程度高于非喀斯特地区这一普遍事实。

2.3 碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量相关性分析

采用 Pearson 相关分析评价各省碳酸盐岩出露面积比(0~100%)与对应土壤 Cd 含量的关系。从 Pearson 相关分析结果可看出(表 2),广西、云南和重庆碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量正相关,湖北碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量负相关,而贵州、湖南、广东及四川碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量不相关。具体来看,广西碳酸盐岩出露

面积比与土壤 Cd 含量存在强正相关系数(Cohen, 1988) ($r = 0.525, P < 0.05$),在统计学上,能够解释 28% 的土壤 Cd 含量变异;云南碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量也存在强正相关关系 ($r = 0.586, P < 0.01$),在统计学上,能够解释 34% 的土壤 Cd 含量变异;重庆碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量存在中度正相关关系 ($r = 0.360, P < 0.05$),在统计学上,能够解释 13% 的土壤 Cd 含量变异;湖北碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量存在强负相关关系 ($r = -0.546, P < 0.05$),在统计学上,能够解释 31% 的土壤 Cd 含量变异。

碳酸盐岩地区(>30%)碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量 Pearson 相关分析结果表明:湖南、湖北及重庆碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量正相关,而贵州、广西及云南碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量不相关(广东与四川喀斯特地区土壤 Cd 含量数据较少,故不做分析)。具体来看,湖南碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量为强正相关关系 ($r = 0.582, P < 0.05$),在统计学上,能够解释喀斯特地区 34% 的土壤 Cd 含量变异;湖北碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量存在强正相关关系 ($r = 0.802, P < 0.01$),在统计学上,能够解释喀斯特地区 64% 的土壤 Cd 含量变异;重庆碳酸盐岩出露面积比与土壤 Cd 含量也存在强正相关关系 ($r = 0.655, P < 0.05$),在统计学上,能够解释喀斯特地区 43% 的土壤 Cd 含量变异。

3 讨论

从 449 组文献数据及 17858 个样点的统计结果,可知,中国南方喀斯特地区土壤 Cd 含量高于全国土壤平均值、世界土壤平均值、本区域土壤平均值,其来源有待讨论。

3.1 人为来源

众多研究已经证实,人类活动(包括矿业开发、城镇化、农业活动)是导致土壤 Cd 污染的主要途径之一(Barcellos *et al.*, 1994; 骆永明, 2009; 韩存亮, 2012)。

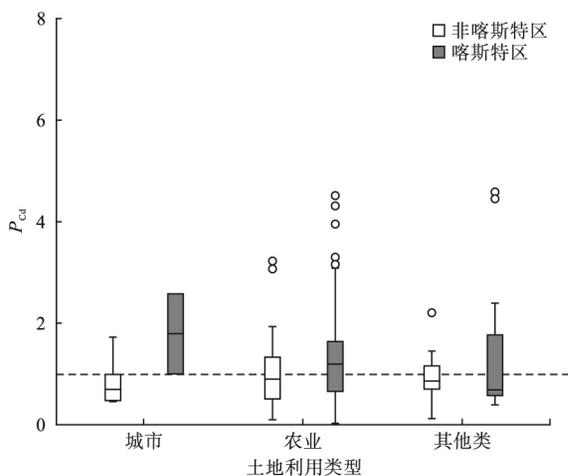


图 4 不同土地利用类型下喀斯特地区与非喀斯特地区 P_{Cd} 箱型图

Fig.4 Boxplots of the single factor pollution index for Cd of different land use types between karst and non-karst areas

中国南方喀斯特地区为矿业开发密集区,尤其是铅锌矿的开采、冶炼造成了土壤 Cd 的极大污染。本文主要目的不是探究矿业开发对于土壤 Cd 污染的问题,在数据收集的时候就已尽量剔除矿山及其冶炼区的土壤。因此,本区域大范围土壤 Cd 含量高或污染应不是矿业开发所导致的。

随着城镇化水平的不断提升,城市土壤 Cd 污染的风险增大。在收集的中国南方喀斯特地区南宁和贵阳 2 个城市土壤中,Cd 含量较高,达 $0.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,尤其是工厂附件的土壤明显高于农业土壤,体现出与其他区域相同的规律,即受工业活动影响导致中国南方喀斯特地区城市土壤 Cd 含量高或被污染。但是,在本文所统计的数据中,城市土壤仅占 2%。因而,本区域大范围土壤 Cd 含量高或被污染也不是城镇化所导致的。

施用化肥、农药和地膜等农业生产活动可能会导致土壤 Cd 含量增高或污染(Chang *et al.*, 2004; Chien *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2015; 张璐等, 2017),也是中国南方喀斯特地区大范围土壤 Cd 含量高或被污染最大的可能人为来源。自 1978 年以来,我国耕地化肥的施用量逐年递增,到 2015 年达 6022.6 万 t (折纯量,下同),而中国南方八省(市、区)占 30% (中华人民共和国统计局, 2016)。氮肥钾肥因含重金属少,对土壤重金属贡献率低,但磷肥、复混肥的施用能增加土壤中 Cd 含量(王美等, 2014)。磷肥中 Cd 主要来源于磷矿,由于复混肥由禽畜粪便及添加的无机肥发酵制成,复混肥中 Cd 主要来源于禽畜所食的饲料添加剂(陈海燕等, 2006; 张青梅等, 2016)。根据最近对湖南磷肥生产企业的调查,计算磷肥中 Cd 平均含量为 $1.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于我国水溶性肥料有害元素限量标准 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (NY-1110, 2010; 张青梅等, 2016)。我们以化肥中 Cd 含量最高的磷肥为例,将 $1.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 作为中国南方八省(市、区)磷肥中的平均含量,计算 2015 年施磷肥对耕作土壤 Cd 的贡献大小,2015 年该区域耕地面积为 $36331 \times 10^3 \text{ hm}^2$,磷肥施用为 256.5 万 t,得出磷肥施用单位面积农田 Cd 的强度为 $0.649 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。按土壤平均比重为 $2.65 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (胡会峰等, 2013),土壤耕层厚度为 20 cm,由以上数据得出中国南方八省(市、区)磷肥施用对土壤重金属 Cd 的贡献量为 $0.122 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,比《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ 332—2006) 指标限值 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 低了 3 个数量级,磷肥的施用对土壤重金

属 Cd 贡献率仅为 0.04%。由于中国农药所含重金属 Cd 含量较低,因此在土壤 Cd 输入量的研究中可不考虑农药的因素(王鑫, 2012)。另外,中国南方喀斯特地区因污灌引起的 Cd 污染主要分布在湖南部分湘江带、广西刁江沿岸(刘小楠等, 2009; 吴洋, 2015),且污灌区土壤 Cd 分布在水平上受污水流经路线影响,以污灌沟为中轴线,向两边呈锯齿状阶梯形分布(王凯荣等, 2007),因而也不是大范围土壤 Cd 含量高或被污染的主要原因。此外,农膜制作过程中会添加 Pb、Cd 重金属物质作为热稳定剂,大量膜残片滞留是土壤 Cd 的潜在来源,但中国南方喀斯特地区土壤中残膜量水平低且降解速度慢(蔡金洲等, 2013; 邹小阳等, 2017),因而也不是造成土壤 Cd 污染的主要原因。

综上,我们可以得出这样一个推论,即中国南方喀斯特地区土壤 Cd 含量高不是人为因素造成的,并从区域上确证了中国南方喀斯特土壤 Cd 的背景值高。

3.2 自然来源

碳酸盐岩及风化土 Cd 的富集是否具有普遍性? 的确,一些研究认为中国南方喀斯特地区土壤 Cd 的背景值高(朱学礼, 2001; 李丽辉等, 2008; 韩存亮, 2012),部分研究认为这种高背景值与碳酸盐岩密切相关(朱学礼, 2001; Zhang *et al.*, 2002; 李丽辉等, 2008; 郑国东, 2016)。从理论上来看,碳酸盐岩风化土的巨大岩/土体积变化以及 Cd 的地球化学性质,很容易导致 Cd 从岩石-土壤的相对富集。我们调查的多个碳酸盐岩风化壳剖面岩石和土壤 Cd 含量数据对比证实了这种假设(表 3): 相对于岩石,土壤中 Cd 含量均有不同程度地增大,富集系数(土壤/岩石)高达 8.3。与此同时,一些研究发现碳酸盐岩也具高 Cd 含量特征,如: 瑞士与法国 Jura 地区碳酸盐岩 Cd 的含量可达 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Rambeau,

表 3 碳酸盐岩风化剖面 Cd 含量统计表

Table 3 Cd concentrations of the samples on the carbonate weathered profile

剖面名称	地层	岩石 Cd ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	土层平均 Cd ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	土层 Cd/岩石 Cd
吉首(泥质灰岩)	奥陶系大湾组	0.05	0.23	4.6
贵阳花溪(灰岩)	三叠系大冶组	0.38	3.15	8.3
花溪湖潮(白云岩)	三叠系安顺组	0.26	0.42	1.6
松桃大兴(白云岩)	寒武系娄山关群	0.08	0.47	5.9
遵义新浦(白云岩)	寒武系娄山关群	0.21	1.17	5.6

2006; Rambeau *et al.* 2010); 黔南地区贵州滩(生物礁)灰岩的 Cd 含量达 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (课题组所调查数据); 广西凌云县石炭系灰岩的 Cd 含量也达 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (田恒川等 2014)。从以上推理和发现的现象来看, 似乎说明了中国南方喀斯特地区土壤 Cd 的来源存在着双重富集机制, 即碳酸盐岩背景值高(一次富集)、碳酸盐岩风化成土的二次富集。也就是说, 在中国南方喀斯特地区碳酸盐岩的分布面积在一定程度上决定了土壤 Cd 含量的高低。从本文统计的数据来看, 中国南方八省(市、区)喀斯特地区土壤 Cd 含量普遍明显高于非喀斯特地区, 也印证了碳酸盐岩风化成土是该地区土壤 Cd 的主要来源。

然而, 从 Pearson 相关分析结果来看(表 2), 中国南方八省(市、区)碳酸盐岩分布面积与土壤 Cd 含量并没有呈现出一致的规律性。就整个区域来看, 广西、云南、重庆地区土壤 Cd 含量与碳酸盐岩分布面积正相关, 体现出碳酸盐岩对土壤 Cd 的总体制约; 贵州、湖南、广东、四川地区两者之间没有相关性; 湖北地区两者呈现负相关性, 可能是湖北非喀斯特地区采样地受秦岭造山带表壳岩系组成制约, 这一构造单元表壳岩系相对富 Cd 的岩石风化产物造成土壤 Cd 含量高, 而在碳酸盐岩出露面积高的喀斯特地区, 不受这一构造单元表壳岩系影响(马振东等 2005)。就喀斯特地区而言, 只有湖南、湖北、重庆喀斯特地区两者呈现出土壤 Cd 含量随着碳酸盐岩分布面积增加而增大, 而中国南方喀斯特的主体区域贵州、广西、云南喀斯特地区并没有这种规律性。因此我们认为: (1) 我国南方喀斯特地区碳酸盐岩富 Cd 并不具有普遍性, 可能不同的沉积环境会导致碳酸盐岩 Cd 含量不同; (2) 碳酸盐岩风化成土过程中 Cd 的相对富集并具有稳定性, 可能不同的环境条件与风化程度会导致土壤 Cd 的相对富集程度不同。

4 结 论

通过分析系统收集获取的中国南方八省 206 个市(区)土壤 Cd 含量数据, 可以得到如下几个方面的认识: (1) 我国南方喀斯特地区土壤具有较高的 Cd 含量值, 其变化范围为 $0.01 \sim 5.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 几何平均值为 $0.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于全国平均值、世界平均值及区域非喀斯特地区平均值; (2) 人为活动, 无论矿业开发、城镇化、农业活动均不是我国南方喀

斯特地区土壤 Cd 含量高的主要因素; (3) 碳酸盐岩 Cd 背景值高及碳酸盐岩风化成土 Cd 的相对富集, 是我国南方喀斯特地区土壤 Cd 含量高的主要自然因素; (4) 我国南方喀斯特地区碳酸盐岩富 Cd 及碳酸盐岩风化成土 Cd 的相对富集程度, 并不具有普遍规律性。下一步研究应聚焦于碳酸盐岩 Cd 含量与沉积环境的内在关联、碳酸盐岩风化成土过程中 Cd 的迁移转化机制。

参考文献

- 蔡金洲, 张富林, 范先鹏, 等. 2013. 南方平原地区地膜使用与残留现状调查分析. 农业资源与环境学报, 30(5): 23-30.
- 陈海燕, 高 雪, 韩 峰, 等. 2006. 贵州省常用化肥重金属含量分级及评价. 耕作与栽培, (4): 18-19.
- 陈满怀. 2005. 环境土壤学. 北京: 科学出版社.
- 陈满怀, 郑春荣, 周东美, 等. 2002. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社.
- 陈能场. 2013. “镉米”背后的土壤污染. 中国经济报告, (7): 25-28.
- 郭修平, 郭庆海. 2016. “土十条”与土壤污染治理. 生态经济, (2): 10-13.
- 韩存亮. 2012. 地球化学异常与猪粪施用条件下土壤镉的分布、有效性与风险控制(博士学位论文). 南京: 中国科学院南京土壤研究所.
- 胡会峰, 刘国华. 2013. 人工油松林恢复过程中土壤理化性质及有机碳含量的变化特征. 生态学报, 33(4): 1212-1218.
- 环境保护部, 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报. 中国环保产业, (5): 10-11.
- 李丽辉, 王宝禄. 2008. 云南省土壤 As、Cd 元素地球化学特征. 物探与化探, 32(5): 497-501.
- 刘小楠, 尚 鹤, 姚 斌. 2009. 我国污水灌溉现状及典型区域分析. 中国农村水利水电, (6): 7-11.
- 骆永明. 2009. 中国土壤环境污染态势及预防、控制和修复策略. 环境污染与防治, 31(12): 27-31.
- 马振东, 张德存, 闭向阳, 等. 2005. 武汉沿长江、汉江 Cd 高值带成因初探. 地质通报, 24(8): 740-743.
- 田恒川, 徐国志. 2014. 镉地球化学行为与我国西南地区镉污染. 现代矿业, (11): 134-136.
- 王凯荣, 张玉烛. 2007. 25 年引灌含 Cd 污水对酸性农田土壤的污染及其危害评价. 农业环境科学学报, 26(2): 658-661.
- 王 美, 李书田. 2014. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响. 植物营养与肥料学报, 20(2): 466-480.
- 王世杰, 刘再华, 倪 健, 等. 2017. 中国南方喀斯特地区碳循环研究进展. 地球与环境, 45(1): 2-9.
- 王 鑫. 2012. 绵竹玉泉镇农田土壤镉污染及生态效应研究(硕士学位论文). 四川绵阳: 西南科技大学.
- 翁淑贤. 2015. 广东韶关上坝 “癌症村毒土”修复记. 今日

- 国土, (4): 54-55.
- 吴洋, 杨军, 周小勇, 等. 2015. 广西都安县耕地土壤重金属污染风险评价. *环境科学*, **36**(8): 2964-2971.
- 杨钢. 2012. 广西龙江河镉污染事件应急调水方案分析. *中国防汛抗旱*, **22**(5): 66-80.
- 张璐, 聂建欣, 赵著燕, 等. 2017. 典型地膜残留地区土壤重金属残留测定及其健康风险评价. *有色金属材料与工程*, **38**(1): 35-39.
- 张青梅, 向仁军, 刘湛, 等. 2016. 湖南省磷肥中重金属含量及形态特征. *有色金属科学与工程*, **7**(5): 125-130.
- 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.
- 中华人民共和国统计局. 2016. 中国统计年鉴 2016. 北京: 中国统计出版社.
- 朱学礼. 2001. 成都平原西部土壤中镉的分布与镉污染. *四川环境*, **20**(2): 41-43.
- 邹小阳, 牛文全, 刘晶晶, 等. 2017. 残膜对土壤和作物的潜在风险研究进展. *灌溉排水学报*, **36**(7): 47-54.
- Arao T, Ishikawa S, Murakami M, et al. 2010. Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan. *Paddy and Water Environment*, **8**: 247-257.
- Barcellos C, Lacerda LD. 1994. Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bayand basin region. *Environmental Monitoring and Assessment*, **29**: 183-199.
- Cao JH, Yuan DX, Tong LQ, et al. 2015. An overview of karst ecosystem in Southwest China: Current state and future management. *Journal of Resources and Ecology*, **6**: 247-256.
- Chang AC, Page AL, Krage NJ. 2004. Role of Fertilizer and Micronutrient Applications on Arsenic, Cadmium, and Lead Accumulation in California Cropland Soils. California: California Department of Food and Agriculture.
- Chien SH, Prochnow LI, Cantarella H. 2009. Recent developments of fertilizer production and use to increase nutrient efficiency and minimize environmental impacts. *Advances in Agronomy*, **102**: 261-316.
- Cohen J. 1988. *Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences*, 2nd edition. Hillsdale: Lawrence Erlbaum Associates.
- Han SS, Kim M, Lee SM, et al. 2013. Cadmium exposure induces hematuria in Korean adults. *Environmental Research*, **124**: 23-27.
- Johri N, Jacquillet G, Unwin R. 2010. Heavy metal poisoning: The effects of cadmium on the kidney. *Biometals*, **23**: 783-792.
- Lin W, Cui XF, Cheng HG, et al. 2015. A review of soil cadmium contamination in China including a health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**: 16441-16452.
- Rambeau C. 2006. Cadmium Anomalies in Jurassic Carbonates (Bajocian, Oxfordian) in Western and Southern Europe (Doctoral thesis). Neuchatel: University of Neuchatel.
- Rambeau CMC, Baize D, Saby N, et al. 2010. High cadmium concentrations in Jurassic limestone as the cause for elevated cadmium levels in deriving-soils: A case study in lower Burgundy, France. *Environmental Earth Science*, **61**: 1573-1585.
- Zhang XP, Deng W, Yang XM. 2002. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. *Journal of Asian Earth Science*, **21**: 167-174.
- Zhang XY, Chen DM, Zhang TY, et al. 2014. Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in China. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**: 4932-4941.
- Zukowska J, Biziuk M. 2008. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake. *Journal of Food Science*, **73**: 21-29.

作者简介 罗慧女, 1993年生, 硕士研究生, 主要研究方向为Cd的环境地球化学。E-mail: 646168646@qq.com
责任编辑 魏中青