

岩溶区土壤镉生物有效性影响因素研究

唐世琪, 杨峥, 马宏宏, 郭飞, 杨柯, 刘飞, 彭敏, 李括, 刘秀金

引用本文:

唐世琪, 杨峥, 马宏宏, 等. 岩溶区土壤镉生物有效性影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1221–1229.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1370>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

长江下游南京段典型潮土镉富集以及生物有效性影响因素研究

王成, 李文青, 李婧, 陈森, 陈红燕, 周艳文, 高小杰, 陈旻, 廖启林

农业环境科学学报. 2015(2): 274–281 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.02.010>

不同改良剂对石灰性镉污染土壤的镉形态和小白菜镉吸收的影响

李丹, 李俊华, 何婷, 蒙佩佩

农业环境科学学报. 2015(9): 1679–1685 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.09.008>

羊栖菜生物炭对镉污染土壤性质及镉形态的影响

汪玉瑛, 计海洋, 吕豪豪, 刘玉学, 杨瑞芹, 杨生茂

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1132–1140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1501>

三种生物质炭对红壤和黄壤镉有效性的影响

肖瑞芳, 沈普翠, 赵秀兰

农业环境科学学报. 2017, 36(5): 915–920 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1441>

淹水稻田中土壤性质的变化及其对土壤镉活性影响的研究进展

贺前锋, 桂娟, 刘代欢, 李学钊, 李鹏祥, 权胜祥

农业环境科学学报. 2016, 35(12): 2260–2268 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0892>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

唐世琪, 杨 峥, 马宏宏, 等. 岩溶区土壤镉生物有效性影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1221–1229.

TANG Shi-qi, YANG Zheng, MA Hong-hong, et al. Study on factors affecting soil cadmium bioavailability in soil in karst area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(6): 1221–1229.



开放科学 OSID

岩溶区土壤镉生物有效性影响因素研究

唐世琪^{1,2,3}, 杨 峥^{1,2,3}, 马宏宏^{1,2,3}, 郭 飞^{1,2,3}, 杨 柯^{1,2,3}, 刘 飞^{1,2,3},
彭 敏^{1,2,3}, 李 括^{1,2,3}, 刘秀金^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000; 2. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心, 河北 廊坊 065000; 3. 中国地质科学院地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 河北 廊坊 065000)

摘 要:为研究岩溶区土壤镉生物有效性的影响机制,以广西碳酸盐岩区土壤垂直剖面、水稻子实与根系土协同样品为基础,讨论了土壤pH、有机质含量、黏土矿物含量、碳酸盐含量对土壤镉生物有效性的影响。结果表明,pH、有机质、黏土矿物主要对镉的吸附产生影响,其对镉生物有效性的影响程度由强到弱依次为pH、黏土矿物、有机质,碳酸盐的作用则主要体现为对土壤酸化的缓冲。总体而言,广西岩溶发育强烈,土壤中不断形成表生条件下稳定的新生黏土矿物,加之岩溶区土壤丰富的碳酸盐与有机质,都对该地区碳酸盐岩母质土壤中镉的固定较为有利,但防止土壤酸化是防控其土壤镉污染风险的首要措施。

关键词:广西;碳酸盐岩母质土壤;镉;生物有效性;影响因素

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2020)06-1221-09 **doi:**10.11654/jaes.2019-1370

Study on factors affecting soil cadmium bioavailability in soil in karst area

TANG Shi-qi^{1,2,3}, YANG Zheng^{1,2,3}, MA Hong-hong^{1,2,3}, GUO Fei^{1,2,3}, YANG Ke^{1,2,3}, LIU Fei^{1,2,3}, PENG Min^{1,2,3}, LI Kuo^{1,2,3}, LIU Xiu-jin^{1,2,3}

(1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. Research Center of Geochemical Survey and Assessment on Land Quality, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 3. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: Karst areas are the main soil cadmium content distribution areas in China. Explaining the mechanism of soil cadmium bioavailability in these areas is of great significance to understand the risks associated with soil cadmium of China. In this study, vertical soil profiles, rice seed, and its corresponding root-soil samples were collected in Guangxi and the effects of soil pH, organic matter, clay mineral, and carbonate on the bioavailability of cadmium in carbonate parent soil were discussed. Among them, it was determined that pH, organic matter, and clay minerals mainly affect the adsorption of cadmium. The bioavailability of cadmium is affected by pH, clay minerals, and organic matter in descending degree of strength order. The role of carbonate is mainly reflected as a buffer against soil acidification. In general, Guangxi has strong karst development and the soil is constantly forming new clay minerals that are stable under epigenetic conditions. In addition, the rich carbonate and organic matter in the soil of the karst areas are more favorable for the fixation of cadmium in the parent soil of carbonate rock; however, preventing soil acidification is the first measure to prevent and control the risk of soil cadmium pollution.

Keywords: Guangxi; carbonate parent soil; cadmium; bioavailability; influence factors

收稿日期: 2019-12-12 录用日期: 2020-02-24

作者简介: 唐世琪(1991—), 女, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 从事环境地球化学研究。E-mail: 642191779@qq.com

基金项目: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所基本科研业务费(AS2017J01)

Project supported: Basic Research Funding of Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences(AS2017J01)

镉是表生环境中具有较强活动性的有毒重金属元素,人体过量摄入会导致骨骼、肺、肾脏等损伤^[1-2]。2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,镉位于我国耕地无机污染物首位。2015年公布的《中国耕地地球化学调查报告》中指出,西南碳酸盐岩地区是我国土壤镉污染的主要分布区。广西壮族自治区陆域面积23.76万km²,其中碳酸盐岩母质分布区面积7.66万km²,占全区面积的32.24%,是我国岩溶发育最强烈的地区,也是我国土壤镉污染最严重的省份之一。

土地质量地球化学调查工作证实,广西碳酸盐岩区土壤镉含量显著高于我国其他地区^[3-7],碳酸盐岩风化成壤过程中的次生富集是重金属含量显著富集的主要原因,矿业活动及人为活动进一步加剧了局部地区土壤镉污染^[8-14]。

已有研究表明,相比于黑色岩系等自然地质背景下发育的高镉含量土壤,岩溶区水稻子实的镉超标率并不突出^[15-16],且水稻子实中镉含量与土壤镉含量无明显对应关系,水稻子实超标多出现在土壤镉含量较低的地区^[17-18],说明土壤镉超标并不能指示农作物超标,碳酸盐岩母质土壤中镉的生物活性影响因素复杂。

本文以广西碳酸盐岩母质土壤剖面、根系土与水稻子实协同样品数据为基础,讨论碳酸盐岩区土壤性质对镉生物有效性的影响,对认识岩溶区镉元素的表生地球化学行为,指导岩溶区土壤镉污染的安全防控具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

碳酸盐岩风化成土作用主要包括淋滤作用、水解作用、水合作用和氧化作用,随着成土作用的进行,土壤会逐渐趋近富铝脱硅阶段。通常用硅铝比(Sa)反映土壤风化发育程度,Sa越小,表示土壤风化发育程度越强。考虑到土壤发育程度会对土壤性质产生影响,利用已有工作数据,圈定3个土壤发育程度不同的研究区,分别位于广西壮族自治区南宁市、来宾市、贵港市(图1)。研究区年均气温22℃,年降雨量1450mm,属炎热潮湿的亚热带气候,化学风化作用强烈。

1.2 样品采集与分析

在每个研究区碳酸盐岩母质分布区的水稻田内,分别布设3条土壤剖面,采集时间在稻田排干期,剖

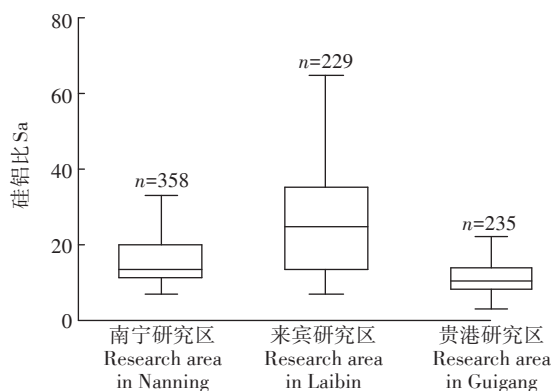


图1 不同研究区土壤风化发育程度对比

Figure 1 Degree of soil weathering in different study areas

面采样深度最深为200cm,实际深度以遇到基岩或遇水深度为准,剖面样品按每10cm 1个样采集,9条土壤剖面共采集137个土壤样品。同时,在水稻收获期,以每条剖面坐标为圆点,在半径200m范围内,协同采集6~10个水稻子实与根系土,共采集86套水稻与根系土样品(图2)。

土壤剖面和根系土样品测试镉、pH、有机碳、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO指标,水稻子实样品测试镉元素含量。土壤样品中元素含量由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室分析完成,水稻子实镉含量测试由安徽省地质实验测试中心分析完成,分析测试的质量监控按中国地质调查局《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005-03)执行,所有分析测试结果均符合要求,数据质量可靠。

1.3 制图与数据处理

采用SPSS 21和Excel 2013进行相关性与通径分析以及描述性统计,用Arcgis 10.2、CorelDRAW X4和Grapher 12.0进行图形处理。采用Kolmogorov-Smirnov(K-S)和Q-Q图对研究数据进行正态分布检验。

2 结果与讨论

2.1 水稻、根系土镉超标情况及生物富集系数对比

9条剖面Sa箱状图显示(图3),来宾地区剖面Sa显著高于其他两个地区,贵港地区剖面Sa最小,南宁地区剖面Sa介于以上两个地区之间,指示贵港地区土壤发育程度最强,南宁地区次之,来宾地区相对较弱,这与上述选区结果一致。

依据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018),86个根系土样品镉

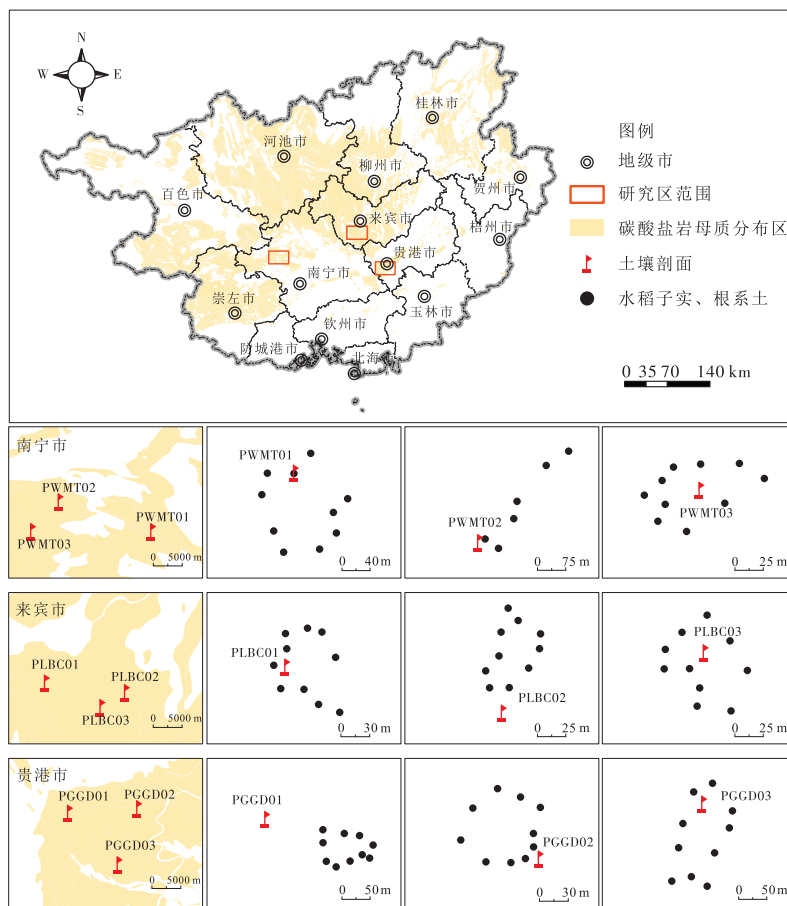


图2 研究区土壤剖面、水稻子实及根系土采样位置示意图

Figure 2 The position map of soil profiles, rice seed and corresponding root soil samples in the study area

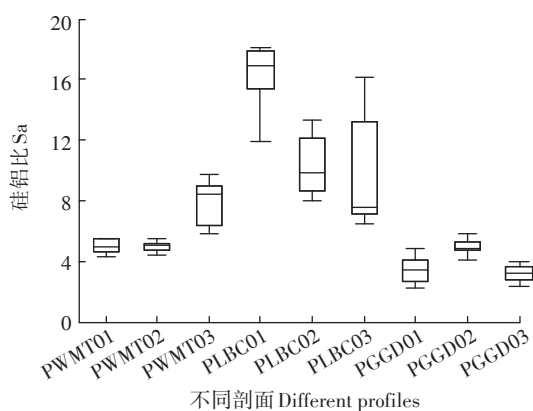


图3 不同土壤剖面风化发育程度对比

Figure 3 Comparison of weathering development in different soil profiles

超过风险筛选值的共有 70 个, 超标率达 81.40%。依据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017), 8 个水稻子实镉含量超过 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超标率仅为 9.30%。说明虽然研究区土壤镉含

量较高, 但生物有效性较低。

由于水稻子实中镉元素的绝对含量并不能客观反映水稻吸收镉的能力, 因此引入生物富集系数 (BCF), 通常用作物某部位某元素含量与根系土中该元素含量的比值表示, 从而表征镉从土壤向水稻子实的迁移能力。不同剖面所在区域耕作层水稻镉元素的 BCF 显示 (表 1), 各剖面间存在明显差异, 总体上贵港地区 BCF 较低, 来宾地区 BCF 较高。

根据不同剖面水稻镉 BCF 的差异, 以 PLBC01 (BCF 高)、PWMT02 (BCF 高)、PGGD03 (BCF 低)、PWMT03 (BCF 低) 4 条剖面为代表, 结合 86 套根系土与水稻子实数据, 进一步探讨不同土壤性质对镉生物有效性的影响。

2.2 镉生物有效性影响因素

镉的生物有效性主要取决于土壤对镉的吸附能力, 吸附能力弱, 会造成镉从土壤中解析进入土壤溶液, 进而易被作物吸收或进入水体参与循环。结合本次分析测试指标, 重点阐述如下土壤性质对镉吸附能

力的影响。

2.2.1 酸碱度

研究区 BCF 高的剖面 PLBC01 和 PWMT02 近地表 pH 最低,指示水稻根系处于较酸性环境中,而 BCF 低的剖面 PGGD03 和 PWMT03 近地表 pH 则高于上述剖面(图 4)。同时,根系土 pH 与水稻子实镉的 BCF 散点图显示(图 5),水稻镉的 BCF 随着 pH 降低而增大。正态分布检验结果显示,BCF 等部分指标不符合正态分布,故选用 Spearman 相关系数,土壤各指标与 BCF 相关系数计算结果见表 2,BCF 与根系土 pH 存在显著负相关性($P<0.01$)。以上均指示土壤 pH 的降低会导致镉的解析从而使镉被作物吸收。

大量文献研究证实,pH 是影响土壤中镉吸附的最主要因素^[19-21]。随着 pH 增加,土壤表面的负电荷

越来越多,土壤对镉元素的吸附能力越来越强^[22-23]。另外,pH 升高会驱动金属离子水解反应^[24]。许多研究已经证明,随着 pH 从 6 增加到 9,镉在金属氧化物上的吸附量急剧增加^[25-27]。X 射线吸收精细结构谱(XAFS)探测发现,在 pH 为 7 时,镉作为外层复合物吸附,在 pH 为 8 时作为外部和内部复合物的组合,而在 pH 为 9 时则主要作为内层复合物^[28]。关于 pH 对镉吸附影响的研究表明,土壤酸化不仅降低了镉的吸附,而且还使镉从专属性吸附转换为非专属性吸附,从而增加了镉易于浸出的趋势和生物可利用性。

研究区属炎热潮湿的亚热带气候,区内土壤广泛分布着粒径差异悬殊的铁锰结核(图 6),虽有利于镉的吸附,但如果土壤不断酸化,则会对其吸附的镉产生活化效应,风险不容忽视。

2.2.2 有机质

BCF 低的 PGGD03 和 PWMT03 近地表有机碳含量较高,指示水稻根系处于有机质含量相对较多的环

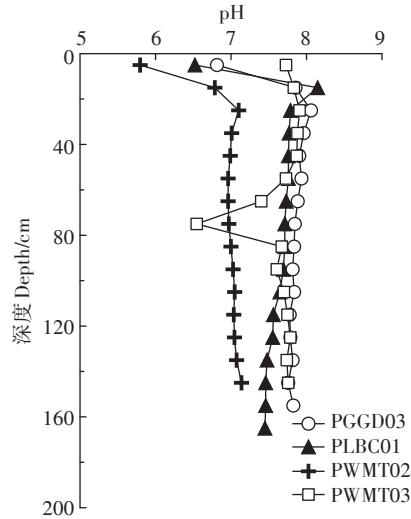


图 4 土壤剖面 pH 垂直分布图

Figure 4 Vertical distribution of pH in soil profiles

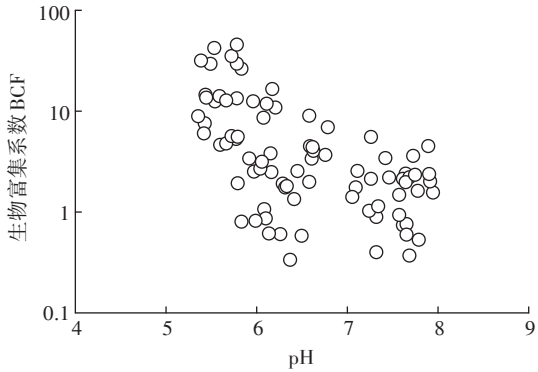


图 5 根系土 pH 与 BCF 散点图

Figure 5 Scatter plot of root soil pH and BCF

表 1 不同剖面对应水稻子实镉生物富集系数对比

Table 1 Comparison of BCF of cadmium in rice grain corresponding to different profiles

项目 Items	PGGD01	PGGD02	PGGD03	PLBC01	PLBC02	PLBC03	PWMT01	PWMT02	PWMT03
最小值 Min	0	0.016	0	0.060	0.007	0.004	0	0.018	0.015
最大值 Max	0.034	0.125	0.056	0.423	0.040	0.457	0.295	0.263	0.045
剖面平均值 Average of profiles	0.016	0.054	0.014	0.196	0.021	0.075	0.075	0.139	0.024
地区平均值 Average of area		0.028			0.097			0.070	

表 2 BCF 与根系土各指标 Spearman 相关系数

Table 2 Spearman correlation coefficients between BCF and root soil indexes

	pH	有机碳 Organic carbon	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
BCF	-0.530**	-0.295**	-0.378**	-0.387**	-0.621**	-0.465**

注:**表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。
Note: Significantly correlated at 0.01 level(both sides).



图6 研究区土壤铁锰结核照片

Figure 6 Photos of soil iron and manganese nodules in the study area

境中,而BCF高的PLBC01和PWMT02近地表有机碳含量较低(图7)。根系土有机碳含量与BCF散点图显示(图8),水稻镉的BCF随根系土有机碳含量下降呈现出升高趋势,且BCF与根系土有机碳含量存在显著负相关性(表2)。以上说明土壤有机质含量的升高有利于镉的吸附。

土壤有机质例如腐植酸、富里酸等含有大量的有机配体^[29-30],其中最重要的是羧基、羰基和酚基^[31],重金属可以与这些有机配体发生络合反应形成稳定复合物,从而使其在土壤中的淋滤迁移量减少。岩溶环

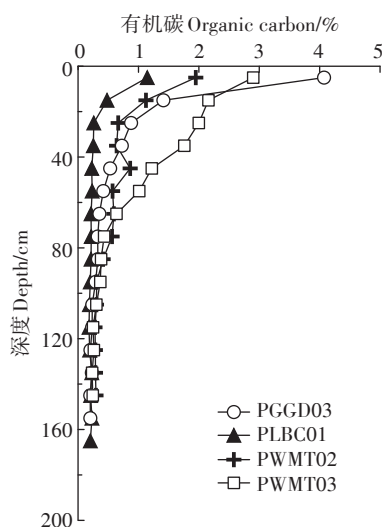


图7 土壤剖面有机碳垂向分布图

Figure 7 Vertical distribution of organic carbon content in soil profiles

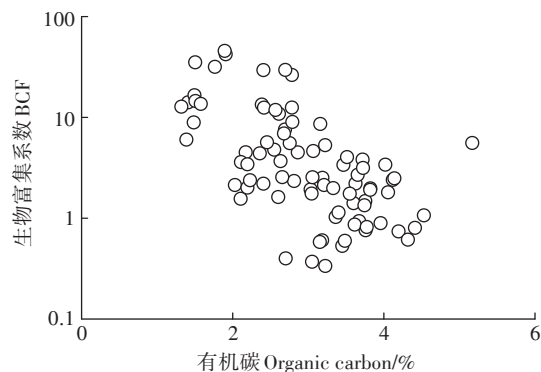


图8 根系土有机碳与BCF散点图

Figure 8 Scatter plot of organic carbon content in root soil and BCF

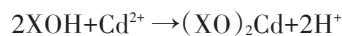
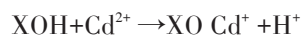
境土壤有机质累积量较同气候条件下其他岩层风化发育的土壤要相对丰富^[32],这对于岩溶区土壤镉的固定较为有利。

2.2.3 黏土矿物

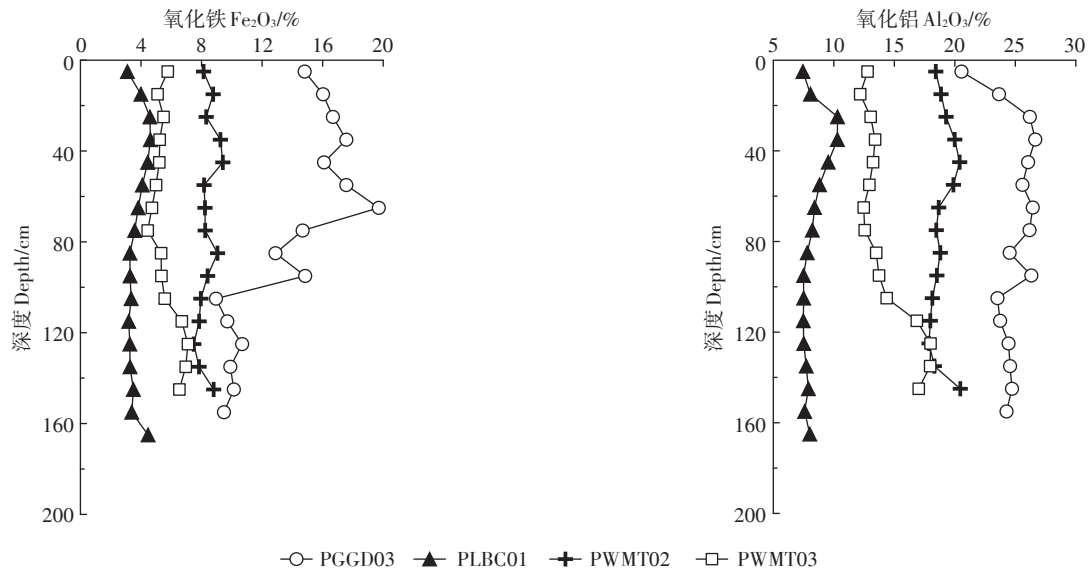
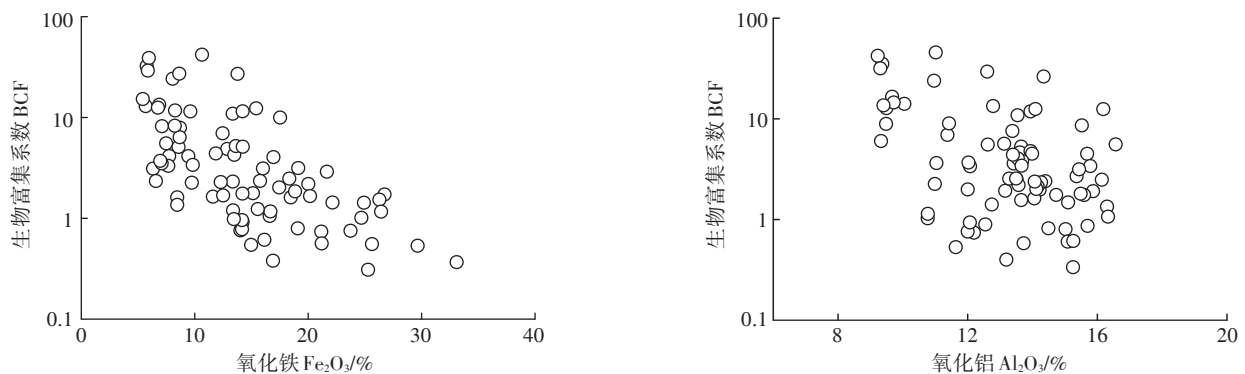
黏土矿物是土壤中的重要矿物组分,主要包括铝硅酸盐类矿物和氧化物类矿物,其比表面积大、表面活性高,对重金属的吸附有着强烈的影响。对成壤作用强烈的岩溶区而言,土壤中 Fe_2O_3 的含量可以在一定程度上表征土壤铁氧化物类矿物的含量, Al_2O_3 的含量则可以表征土壤铝氧化物类矿物和铝硅酸盐类矿物的含量。

BCF最小的PGGD03整体土壤 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量最高,指示其处于黏土矿物相对丰富的环境中,BCF最大的PLBC01土壤 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量最低(图9),值得注意的是,PWMT02虽然 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量高于PWMT03,但BCF却高于PWMT03。根系土 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量与镉的BCF散点图显示(图10),BCF随根系土中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量减少而增大,且BCF与根系土 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量存在显著负相关性(表2)。以上说明黏土矿物含量的增加,可以有效滞留镉,使其生物可利用率降低。

Forbes等^[33]提出矿物表面对重金属离子的亲和力可以被认为是基于矿物表面对镉等重金属的羟基物的亲和力。金属离子在水解过程中,镉通过与单齿配体或多齿配体络合进入 OH^- 基团,形成化合键稳定的羟基络合物^[19],随后吸附在矿物表面,且这种吸附是专属性吸附。



水解过程会受到pH影响,故虽然PWMT03剖面

图9 土壤剖面 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 垂向分布图Figure 9 Vertical distribution of Fe_2O_3 and Al_2O_3 content in soil profiles图10 根系土 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 与 BCF 散点图Figure 10 Scatter plot of Fe_2O_3 and Al_2O_3 content in root soil and BCF

根系土 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量处于相对较低水平,但因其 pH 最高,会促进水解过程中镉的专属吸附,进而降低其生物可利用性。

总体而言,在研究区土壤演化过程中,不断形成铁锰结核和铝硅酸盐等表生条件下稳定的新生矿物,在其形成过程中,镉等重金属不断被吸附^[34-36],并且随着吸附时间的延长,重金属可能扩散到这些矿物的晶格结构中^[37-38],这对研究区镉等重金属的固定十分重要。

2.2.4 碳酸盐

碳酸盐岩母质土壤中,碳酸盐主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与碳酸根结合的形式存在,这两种离子的含量在一定程度上反映了土壤中碳酸盐的含量。

BCF 较大的 PLBC01 和 PWMT02 近地表土壤中 CaO 含量较低,而 BCF 较小的 PGGD03 和 PWMT03 近

地表 CaO 含量则较高。 MgO 含量 PLBC01、PWMT02 和 PWMT03 3 条剖面整体差异不大,BCF 最小的 PGGD03 剖面 MgO 含量整体上远高于其他 3 条剖面(图 11)。根系土 CaO 和 MgO 含量与 BCF 散点图显示(图 12),BCF 随着 CaO 和 MgO 含量的降低而增大。相关性分析结果显示 BCF 与根系土 CaO 和 MgO 含量存在显著负相关性(表 2)。以上证明土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增加,也即土壤中碳酸盐含量的增加,会抑制重金属元素向农作物中迁移。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是土壤盐基离子中最重要的组分,其对土壤酸化具有重要的调节作用,且 Ca^{2+} 对土壤 pH 的抑制能力强于 Mg^{2+} 。土壤中碳酸盐含量越高,对于土壤酸化的缓冲能力越强,即有利于镉在土壤中的吸附。此外,由于 Cd^{2+} 与 Ca^{2+} 具有相似的离子半径,部分 Cd^{2+} 会以类质同象方式置换 Ca^{2+} 而进入碳酸盐,一旦

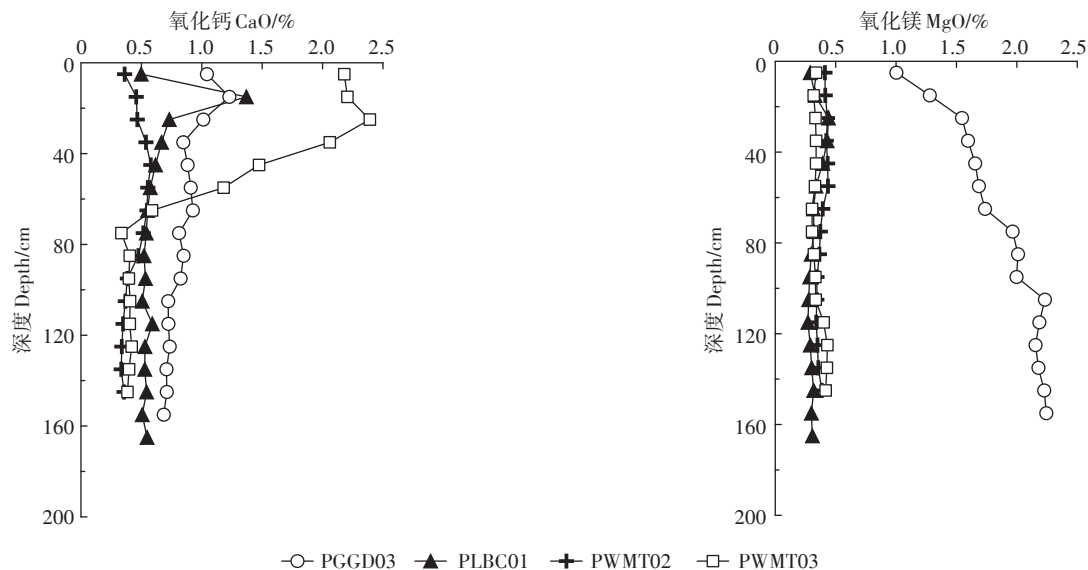


图 11 土壤剖面 CaO、MgO 垂向分布图

Figure 11 Vertical distribution of CaO and MgO content in soil profiles

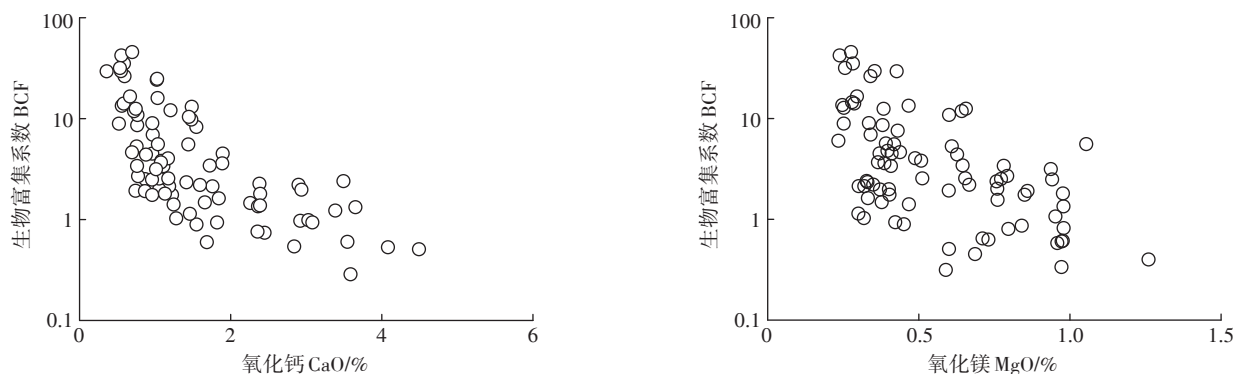


图 12 根系土 CaO、MgO 与 BCF 散点图

Figure 12 Scatter plot of CaO and MgO content in root soil and BCF

土壤中的碳酸盐被溶解,这部分 Cd^{2+} 进入土壤溶液而增加了其生物可利用率^[39]。因此,虽然碳酸盐岩母质土壤对酸化有一定的缓冲能力,进而对镉起到较好的固定作用,但防止酸沉降导致碳酸盐溶解流失尤为重要。

2.3 不同土壤性质对镉生物有效性的影响程度

基于以上土壤性质对于镉生物有效性的影响,利用通径分析来比较其影响程度。通径分析是数量遗传学家 Sewall Wright 于 1921 年提出的一种多元统计分析方法,它在多元回归的基础上将相关系数分解为直接通径系数(某一自变量对因变量的直接作用)和间接通径系数(该自变量通过其他自变量对因变量的间接作用),从而反映各自变量对因变量的影响程度和相对重要性,在众多领域得到广泛应用^[40-43]。

在通径分析过程中, Al_2O_3 、CaO 和 MgO 指标在逐

步回归过程中被剔除,其原因主要是 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 在一定程度上都代表了黏土矿物类,两者之间存在较强的相关性。CaO 和 MgO 的作用则是体现在对 pH 的调节,因此最终通径分析结果只保留了 pH、有机碳和 Fe_2O_3 3 项指标因子,结果见表 3。

通径分析结果表明, pH、有机碳和 Fe_2O_3 对 BCF 的贡献均以直接作用为主,且均表现为负效应。直接

表 3 BCF 与各指标间通径系数

Table 3 Path coefficient between BCF and each index

	直接通径系数 Direct path coefficient	间接通径系数 Indirect path coefficients		
		pH	有机碳	Fe_2O_3
pH	-0.569		-0.012	0.019
有机碳	-0.200	-0.034		-0.050
Fe_2O_3	-0.387	0.029	-0.026	

通径系数显示 pH 对 BCF 的影响最为显著,以 Fe_2O_3 为代表的黏土矿物含量对 BCF 的影响次之,有机质含量影响相对最弱。

3 结论

(1)影响碳酸盐岩母质土壤镉生物有效性的主要土壤性质有 pH、有机质含量、黏土矿物含量、碳酸盐含量等,影响程度由强到弱依次为 pH、黏土矿物、有机质,碳酸盐的作用则主要体现为对土壤酸化的缓冲。

(2)广西岩溶发育强烈,土壤中不断形成铁锰结核和铝硅酸盐等表生条件下稳定的新生黏土矿物,这对该地区土壤中镉的固定较为有利。丰富的碳酸盐与有机质的普遍高累积,也是碳酸盐岩母质土壤镉生物可利用率降低的有利条件。

(3)对于碳酸盐岩母质土壤,防止土壤酸化是降低土壤镉污染风险的首要防控措施,此外,防止土壤有机质流失,避免通过矿业、施肥等人为活动产生进一步污染都是必要的防控手段。

致谢:样品采集过程中得到广西壮族自治区地质调查院吴天生长,郑国东所长的大力协助,在此深表感谢。

参考文献:

- [1] Pan J, Plant J A, Voulvoulis N, et al. Cadmium levels in Europe: implications for human health[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(1):1-12.
- [2] Godt J, Scheidig F, Grosse-siestrup C, et al. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health[J]. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2006, 1(1):22.
- [3] 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].生态学报,2018,37(5):1538-1544.
LUO Hui, LIU Xiu-ming, WANG Shi-jie, et al. Pollution characteristics and sources of cadmium in soils of the karst area in south China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(5):1538-1544.
- [4] Wang L, Cui X, Cheng H, et al. A review of soil cadmium contamination in China including a health risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(21):16441-16452.
- [5] 凌乃规.广西不同类型农田土壤重金属含量状况分析[J].农业环境与发展,2010,27(4):91-94.
LING Nai-gui. Analysis of heavy metal content in different types of farmland soils in Guangxi[J]. *Agro-Environment & Development*, 2010, 27(4):91-94.
- [6] 王素娟,李正文,廖秋佳,等.广西矿区土壤镉、铅污染状况研究[J].生态科学,2008,27(1):50-54.
WANG Su-juan, LI Zheng-wen, LIAO Qiu-jia, et al. A study on contamination status of the Cd and Pb in the mines soil of Guangxi[J]. *Ecological Science*, 2008, 27(1):50-54.
- [7] 钟雪梅,夏德尚,宋 波,等.广西土壤镉含量状况与风险评估研究进展[J].自然资源学报,2017,32(7):1256-1270.
ZHONG Xue-mei, XIA De-shang, SONG Bo, et al. Review on soil cadmium study and risk assessment in Guangxi[J]. *Journal of Natural Resources*, 2017, 32(7):1256-1270.
- [8] 邓齐玉,赵银军,林 清,等.广西重金属镉的区域性分布特征与土壤污染状况评价[J].环境工程,2019,37(1):164-171.
DENG Qi-yu, ZHAO Yin-jun, LIN Qing, et al. Regional distribution characteristics of cadmium and evaluation of soil pollution situation in Guangxi[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(1):164-171.
- [9] Li M S, Luo Y P, Su Z Y. Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, south China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(1):168-175.
- [10] 刘 芳,兰翠玲,黄科瑞,等.广西百色不同功能区土壤重金属污染与来源[J].地球与环境,2012,40(2):232-237.
LIU Fang, LAN Cui-ling, HUANG Ke-rui, et al. Contamination and source identification of soil heavy metals in different functional zones at Baise, Guangxi[J]. *Earth and Environment*, 2012, 40(2):232-237.
- [11] 宋 波,张云霞,庞 瑞,等.广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析[J].环境科学,2018,39(9):4317-4326.
SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, et al. Analysis of characteristics and sources of heavy metals in farmland soils in the Xijiang River draining of Guangxi[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9):4317-4326.
- [12] 宋书巧,胡 伟.广西某喀斯特流域土壤重金属镉分布及其来源分析[J].科学技术与工程,2015,15(17):237-241.
SONG Shu-qiao, HU Wei. Cadmium content of soil in Karst basin of Guangxi district: Distribution and source recognition[J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 15(17):237-241.
- [13] 田恒川,徐国志.镉地球化学行为与我国西南地区镉污染[J].现代矿业,2014(11):134-136.
TIAN Heng-chuan, XU Guo-zhi. Cadmium geochemical behavior and cadmium pollution in southwest China[J]. *Modern Mining*, 2014(11):134-136.
- [14] 李 杰,陈 彪,刘枝刚,等.贵港城区土壤重金属的空间分布特征及来源解析[J].南方国土资源,2013(4):31-34.
LI Jie, CHEN Biao, LIU Zhi-gang, et al. Spatial distribution characteristics and source analysis of heavy metals in soils of Guigang[J]. *Nanfang Guotu Ziyuan*, 2013(4):31-34.
- [15] 唐豆豆,袁旭音,汪宜敏,等.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[J].农业环境科学学报,2018,37(1):18-26.
TANG Dou-dou, YUAN Xu-yin, WANG Yi-min, et al. Enrichment characteristics and risk prediction of heavy metals for rice grains growing in paddy soils with a high geological background[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):18-26.
- [16] Gu Q, Yu T, Yang Z, et al. Prediction and risk assessment of five heavy metals in maize and peanut: A case study of Guangxi, China[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019, 70:103-199.
- [17] 刘 旭,顾秋蓓,杨 琼,等.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[J].现代地质,2017,31(2):

- 374–385.
- LIU Xu, GU Qiu-bei, YANG Qiong, et al. Distribution and influencing factors of cadmium geochemical fractions of soils at carbonate covering area in Hengxian and Xiangzhou of Guangxi[J]. *Geoscience*, 2017, 31(2):374–385.
- [18] Gu Q, Yang Z, Yu T, et al. From soil to rice – a typical study of transfer and bioaccumulation of heavy metals in China[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Soil & Plant Science*, 2018, 68(7):631–642.
- [19] 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.
- [20] Buekers J, Laer L V, Amery F, et al. Role of soil constituents in fixation of soluble Zn, Cu, Ni and Cd added to soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(6):1514–1524.
- [21] Degryse F, Smolders E, Parker D R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: Concepts, methodologies, prediction and applications: A review[J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60(4):590–612.
- [22] Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A. Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO_2 , MgO , and Al_2O_3 nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2013, 200(3):448–470.
- [23] Tahervand S, Jalali M. Sorption, desorption, and speciation of Cd, Ni, and Fe by four calcareous soils as affected by pH[J]. *Environ Monit Assess*, 2016, 188(6):322.
- [24] Tiller K G, Gerth J, Brümmer G. The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite[J]. *Geoderma*, 1984, 34(1):17–35.
- [25] Lackovic K, Angove M J, Wells J D, et al. Modeling the adsorption of Cd(II) onto mulloorina illite and related clay minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 257(1):31–40.
- [26] Spark K M, Wells J D, Johnson B B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite[J]. *European Journal of Soil Science*, 1995, 46(4):633–640.
- [27] Srivastava P, Singh B, Angove M. Competitive adsorption behaviour of heavy metals on kaolinite[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2005, 290(1):28–38.
- [28] Vasconcelos I F, Haack E A, Maurice P A, et al. EXAFS analysis of cadmium(II) adsorption to kaolinite[J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(3/4):237–249.
- [29] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 209(1):27–39.
- [30] Neal R H, Sposito G. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations[J]. *Soil Science*, 1986, 142(3):164–172.
- [31] Temminghoff E J, Van der Z, Sjoerd E A T M, et al. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter[J]. *Environmental Science Technology*, 1997, 31(4):1109–1115.
- [32] 李阳兵, 王世杰, 王 济. 岩溶生态系统的土壤特性及其今后研究方向[J]. 中国岩溶, 2006, 25(4):285–289.
- LI Yang-bing, WANG Shi-jie, WANG Ji. Soil properties in karst ecosystem and further study[J]. *Carsologica Sinica*, 2006, 25(4):285–289.
- [33] Forbes E A, Posner A M, Quirk J P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, 27(2):154–166.
- [34] Baize D, Bellanger L, Tomassone R. Relationships between concentrations of trace metals in wheat grains and soil[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2008, 29(2):297–312.
- [35] Tan W, Liu F, Feng X, et al. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe–Mn nodules from Chinese soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(2):600–605.
- [36] Sun Q, Cui P X, Zhu M, et al. Cd(II) retention and remobilization on δ - MnO_2 and Mn(III)-rich δ - MnO_2 affected by Mn(II)[J]. *Environment International*, 2019, 130:104932.
- [37] Davis J A, Hayes K F. Geochemical processes at mineral surfaces: An overview[J]. *ACS Symposium*, 2014, 323(1):2–18.
- [38] Trivedi P, Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides[J]. *Environmental Science Technology*, 2000, 34(11):2215–2223.
- [39] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4):419–429.
- [40] Wright S. The method of path coefficients[J]. *The Annals of Mathematical Statistics*, 1934, 5(3):161–215.
- [41] Riadi M, Sjahril R, Kasim N, et al. Heritability and path coefficient analysis for important characters of yield component related to grain yield in M4 red rice mutant[J]. *IOP Conference Series Earth Environmental Science*, 2018, 157(1):12–15.
- [42] 程永毅, 李忠意, 陈杰华, 等. 重庆地区紫色土壤镉有效性水平及分异特性研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2012, 34(1):91–97.
- CHENG Yong-yi, LI Zhong-yi, CHEN Jie-hua, et al. Study on the available Cd level of purple soil and its differentiation characteristics in Chongqing[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2012, 34(1):91–97.
- [43] 王淑芳, 王效科, 欧阳志云. 环境因素对密云水库上游流域土壤有机碳和全氮含量影响的通径分析[J]. 生态环境学报, 2014, 23(8):1378–1383.
- WANG Shu-fang, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun. Path analysis on environmental factors controlling soil organic carbon and total nitrogen contents in the upstream watershed of Miyun Reservoir, north China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(8):1378–1383.