

doi: 10.12029/gc20211126003

李文鹏, 史小龙, 刘建章, 陈爽, 蔡奎, 宋泽峰, 田浩飞. 2024. 工业区周边农田土壤重金属与黏土矿物的关系及其生态健康风险评价[J]. 中国地质, 51(5): 1513–1526.

Li Wenpeng, Shi Xiaolong, Liu Jianzhang, Chen Shuang, Cai Kui, Song Zefeng, Tian Haofei. 2024. Relationship between heavy metals and clay minerals in farmland soil around industrial zone and health risk assessment[J]. Geology in China, 51(5): 1513–1526(in Chinese with English abstract).

工业区周边农田土壤重金属与黏土矿物的关系及其生态健康风险评价

李文鹏¹, 史小龙¹, 刘建章¹, 陈爽², 蔡奎^{2,3}, 宋泽峰³, 田浩飞⁴

(1. 河北省地质矿产勘查开发局第六地质大队(河北省地质矿产勘查开发局航空测量应用中心), 河北石家庄 050085; 2. 河北地质大学河北省战略性关键矿产资源重点实验室, 河北石家庄 050031; 3. 河北地质大学资源与环境工程研究所, 河北石家庄 050031; 4. 韩国群山大学地质科学与工程学院, 韩国全北 573–701)

摘要:【研究目的】为了解工业区周边农田土壤重金属污染状况, 采集了 100 件表层土壤样品, 分析测试 Pb、Cr、As、Cd 和 Hg 等 5 种重金属元素总量、赋存形态以及黏土矿物含量。【研究方法】采用单因子指数法、土壤矿物评价法以及健康风险评估模型等, 对石家庄无极皮革厂, 辛集皮革厂, 邯郸武安冶金、钢铁, 广平化工厂, 以及邢台内丘化工厂周边的农田土壤重金属污染状况、稳定性以及健康水平进行评价。【研究结果】无极皮革厂土壤的 Cr, 内丘、广平化工厂的 Hg 和武安冶金、钢铁的 Cd 和 Hg 污染程度高; 以残渣态为主的重金属与黏土矿物具有显著正相关关系; 土壤黏土矿物对 Cd、Hg 固持量高, 对 Pb 和 As 的固持量低。无极 2 个土壤样品超出了黏土矿物对 Cr 的容纳能力; 人体健康风险评估显示, 在口和皮肤双重摄入途径下, 土壤会对儿童造成非致癌风险(1.02)。但是, 以小麦为摄入介质的癌症风险指数超过了成人(5.16×10^{-4})和儿童(6.44×10^{-4})的耐受限度(1×10^{-4})。【结论】重金属与黏土矿物存在积极的相关性, 对生态健康风险影响大, 当地以小麦为主食的居民对小麦 Cd 应更加关注。

关键词: 工业区; 重金属; 赋存形态; 黏土矿物; 健康地质; 环境地质调查工程

创新点: 工业区异常元素是 Cd、Hg、Cr; 重金属与黏土矿物存在显著正相关关系, 对生态健康风险影响大, 当地以小麦为主食的居民对小麦 Cd 应更加关注。

中图分类号: X53; X826 文献标志码: A 文章编号: 1000–3657(2024)05–1513–14

Relationship between heavy metals and clay minerals in farmland soil around industrial zone and health risk assessment

LI Wenpeng¹, SHI Xiaolong¹, LIU Jianzhang¹, CHEN Shuang², CAI Kui^{2,3}, SONG Zefeng³,
TIAN Haofei⁴

(1. The Sixth Geological Brigade, Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Shijiazhuang 050085, Hebei, China; 2. Hebei Key Laboratory of Strategic Critical Mineral Resources, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 3. Institute of Resources and Environmental Engineering, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China;

收稿日期: 2021–11–26; 改回日期: 2022–03–28

基金项目: 河北省自然科学基金项目(D2020403003)和河北省自然资源厅科技项目联合资助(454–0601–YBN–P6GT)联合资助。

作者简介: 李文鹏, 男, 1978 年生, 高级工程师, 主要从事场地污染防治研究; E-mail: biluochu2019@163.com。

通讯作者: 蔡奎, 男, 1985 年生, 博士, 副研究员, 主要从事环境地球化学研究; E-mail: kcai@hgu.edu.cn。

4. Department of Geological Science & Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk 573–701, South Korea)

Abstract: This paper is the result of environmental geological survey engineering.

[Objective] This study aimed to understand the stability of heavy metal pollution in farmland soils surrounding industrial zones. A total of 100 surface soil samples were collected and analyzed for the total concentration and speciation of Pb, Cr, As, Cd, and Hg as well as their association with clay minerals. **[Methods]** The extent of pollution and stability of farmland soils and health risks associated with the soil and wheat cultivated in these soils around Wuji Tannery, Xinji Tannery, Handan and Wuan Metallurgy, Guangping Chemical Plant, and Neiqiu Chemical Plant were evaluated. The evaluation was conducted using the single-factor index method, soil mineral evaluation method, and health risk assessment model. **[Results]** The analysis revealed high concentrations of Cr in Wuji Tannery soil, Hg in Neiqiu and Guangping Chemical Plant soil, and Cd and Hg in Wuan Metallurgy soil. A significant correlation was observed between heavy metals, particularly those in the residual fraction, and clay minerals such as montmorillonite, chlorite, and illite. Clay minerals exhibited high retention of Cd and Hg but low retention of Pb and As. Additionally, clay minerals in two soil samples from Wuji exceeded the Cr retention capacity. Human health risk assessments indicated that soils posed a noncarcinogenic risk (1.02) to children via oral and dermal exposure. Moreover, the cancer risk index, with wheat as the intake medium, exceeded the acceptable limit (1×10^{-4}) for both adults (5.16×10^{-4}) and children (6.44×10^{-4}). **[Conclusions]** There is a positive relationship between heavy metals and clay minerals. Therefore, residents in industrial areas, particularly those who rely on wheat as a staple food, should pay close attention to the Cd content in wheat.

Key words: industrial zone; heavy metals; speciation; clay minerals; healthy geology; environmental geological survey engineering

Highlights: The industrial area shows abnormal levels of Cd, Hg, and Cr. There is a positive relationship between heavy metals and clay minerals, which has a significant impact on ecological health risks. Local residents should particularly monitor Cd levels in wheat.

About the first author: LI Wenpeng, male, born in 1978, engineer, engaged in the study of prevention and control of site pollution; E-mail: biluochu2019@163.com.

About the corresponding author: CAI Kui, male, born in 1985, associate researcher, mainly engaged in environmental geochemistry investigation and research; E-mail: kcai@hgu.edu.cn.

Fund support: Supported by the project of Hebei Province Natural Science Foundation (No.D2020403003) and science and technology project of Department of Natural Resources of Hebei Province (No.454–0601–YBN–P6GT).

1 引 言

工业化进程为人们带来了越来越多的物质享受, 同时也在快速地破坏自然生态系统, 尤其是中国近二十年来工、矿业和基础建设的快速发展, “三废”排放量也在日益增加, 乱排乱放现象十分普遍, 土壤等生态环境遭到严重破坏(卜帅宾等, 2019; 鲍丽然等, 2020; Liu et al., 2020)。

工业生产过程中产生的大量重金属元素对土壤造成了严重污染, 使土壤成为人类活动的最终受害者, 因此保护土壤不受污染成为重中之重。Pb、Cr、As、Cd 和 Hg 在食物链中的潜在生物积累具有很大的风险, 甚至迁移至地下水中造成严重问题(邢洪连等, 2016; Cai et al., 2019)。而重金属元素生物有效性很大程度取决于土壤的成分, 土壤对重金属

元素的吸附主要取决于黏土矿物(Alexander et al., 2016; Uddin, 2017)。黏土矿物在重金属污染土壤中具有非常强大的自净能力(Zhu et al., 2015; 杜辉辉, 2017; Alexander et al., 2019)。黏土矿物其特殊的分子结构与不规则的晶格缺陷使其具有对重金属的吸附性与离子交换性等特殊的理化性质(Zhu et al., 2015)。土壤中的黏土矿物主要包括蒙脱石、伊利石、高岭石与绿泥石等矿物(Zhu et al., 2015; Du et al., 2019)。这些矿物对重金属的吸附、络合、共沉淀等作用可降低重金属的移动性和生物有效性, 减少土壤重金属向水体和植物及其他环境单元迁移, 具有钝化重金属的作用, 而减少表层土壤重金属活化, 保障农作物安全(杜彩艳等; Bashir et al., 2020), 进而提高居民的健康生活水平。

因此, 作为一项重要的基础工作, 揭示黏土矿

物与土壤重金属之间的关系,尤其对工业区周边农田土壤黏土矿物与重金属的关系研究甚少,缺乏局部工业区重金属污染农田土壤黏土矿物组成的研究。因此,本文对河北省 5 个典型工业区进行表层农田土壤采样分析,明确工业区周边农田土壤重金属分布特征;确定土壤黏土矿物组成,明确土壤黏土矿物与重金属关系;结合矿物学评价方法评价工业区的污染程度;基于此,评价工业区健康风险水平。以期为当地管理部门提供土壤健康风险评估数据,并为居民健康提供保障。

2 材料与方法

2.1 研究区概况

5 个典型工业区位于冀中南平原,行政区属于石家庄、邢台和邯郸等 3 个省辖市(图 1)。坐标范围为 36°50'N~38°47'N, 113°30'E~115°49'E,属于太行山东麓南段,西连太行山地,西部、西北部为陡峻的断块山地,山峦起伏,地形平坦,耕地广泛分布。主要土壤类型为潮土,质地类型为壤土,壤砂土和黏土。年平均气温一般为 10~15℃。农作物主要以玉米、小麦为主,是河北省粮、棉主产区,是中国北方绿色农业基地之一。工业主要以钢铁、冶金、建筑材料、化工医药为主(Cai et al., 2019)。

2.2 样品采集

2.2.1 表层土壤样品

2021 年 6 月在石家庄无极和辛集采集了皮革企业周边土壤表层样品,两地累计 40 件(无极皮革厂 20 件,辛集皮革厂 20 件),邢台内丘化工企业周边采集农田土壤表层样品 20 件,邯郸武安、广平分别采集了钢铁、化工企业周边农田土壤样品 40 件(武安钢铁化工 20 件,广平化工 20 件)(图 1)。采样方法按照“随机”、“等量”和“多点混合”原则,采用对角线法采样,采样深度为 0~20 cm。在每个重点区选择 2~3 个地区取样,每个样品重复 3 次。每个土壤样本 1.0~1.5 kg。室内风干,研磨至 200 目,送实验室分析测试。

2.2.2 根系土样品

在无极、辛集、邢台内丘、邯郸武安、广平工业区采集根系土和对应小麦籽实样品(小麦籽实样品主要用于健康风险评估)共计 50 对(无极 20 对,辛

集 7 对,内丘 5 对,武安 7 对,广平 11 对)。样品参照《区域生态地球化学评价技术要求》(DD2005—02)采集。

2.2.3 黏土矿物样品

在无极、辛集、邢台内丘、邯郸武安、广平五个工业区,采集表层样品 10 件 WA-2、WA-11、NQ-3、NQ-4、WJ-6、WJ-12、GP-8、GP-12、XJ-11、XJ-19(WA 代表武安, NQ 代表内丘, WJ 代表无极, GP 代表广平, XJ 代表辛集)进行土壤黏土矿物含量分析。

2.3 实验方法

土壤重金属分析测试方法: As 参照《区域地球化学样品分析方法第 13 部分: As、铋和铊量测定氢化物发生-原子荧光光谱法》(DZ/T 0279.13—2016); Hg 参照《区域地球化学样品分析方法第 17 部分: Hg 量测定蒸汽发生-冷原子荧光光谱法》DZ/T 0279.17—2016; Cd 参照《区域地球化学样品分析方法第 5 部分: Cd 量测定电感耦合等离子体质谱法》(DZ/T 0279.5—2016); Cr 参照《区域地球化学样品分析方法第 1 部分: 三氧化二铝等 24 个成分量测定粉末压片-X 射线荧光光谱法》(DZ/T 0279.1—2016); Pb 参照《区域地球化学样品分析方法第 3 部分: 钡、铍、铋等 15 个元素量测定电感耦合等离子体质谱法》(DZ/T 0279.3—2016)。

形态分析方法: 严格按照中国地质调查局《区域生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005—3)进行。称取定量样品,分别以水、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢、氢氟酸为提取剂提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态,残渣态,制备各形态分析液。取适量上述各形态分析液后的残渣,用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残渣态分析液。用全谱直读电感耦合等离子发射光谱法分析各形态中的 Pb、Cd、Cr。用氢化物发生原子荧光光谱法分析 As、Hg。样品分析在中矿(天津)岩矿检测有限公司进行。通过插入标准参考物,采取实验室内部检查的手段,监控分析质量。

土壤矿物分析方法: 黏土矿物 X 射线衍射法检测,参考《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线分析方法》(SY/T5163—2010)执行。

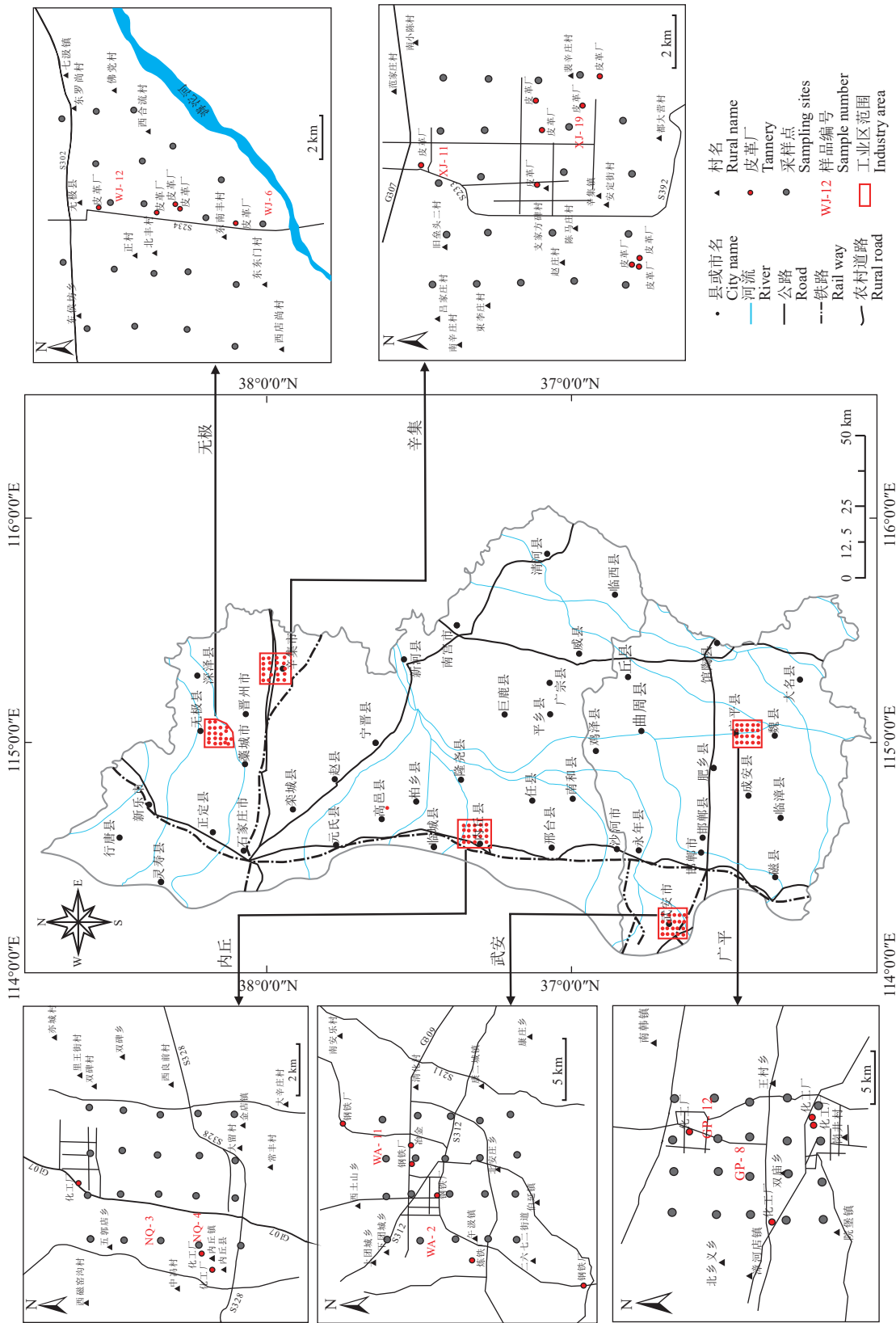


图 1 5 个工业区表层土壤(0~20 cm)样品采集示意图
Fig.1 Indicator map of topsoil (0~20 cm) samples across the five industrial zones

3 评价方法

3.1 重金属污染评价方法

单因子污染指数法是利用实测数据与标准值的比值关系,判断单项指标污染程度的一种常用方法,计算公式如下:

$$P_i = C_i/S_i \quad (1)$$

式中, P_i 为单项污染指数,可划分为 5 个等级,无污染 $P_i \leq 1$; 轻微污染 $1 < P_i \leq 2$; 轻度污染 $2 < P_i \leq 3$; 中度污染 $3 < P_i \leq 5$; 重度污染 $P_i \geq 5$ 。 C_i 为土壤重金属实测含量; S_i 为重金属的评价标准或参考值,此处参考《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618—2018)。

3.2 土壤矿物评价方法

利用土壤中各个矿物分别对重金属元素的饱和和吸附量数据资料(郑喜坤等, 2007; 吴萍萍等, 2011; 王洪丽等, 2014; Chen et al., 2015; 陈理想等, 2015; Glatstein and Francisca, 2015; Du et al., 2016; 胡超等, 2016; 卜帅宾等, 2019; 谢娜等, 2020), 结合土壤中的矿物组成和含量,得到各个样品中重金属元素的吸附量。

土壤对重金属的吸附量取决于组成土壤矿物的吸附量(郑喜坤等, 2005, 2008)。土壤吸附重金属的临界吸附量取决于组成土壤的无机矿物吸附重金属的临界吸附量。在不考虑竞争吸附的情况下,土壤对金属离子的临界吸附量可以由土壤中单个矿物对金属离子的临界吸附量加权平均得到。土壤矿物评价方法表达式:

$$L = \sum C_i S_i (i = 1, 2, 3, 4, \dots, n) \quad (2)$$

式中: C_i 为单元样品中组成每个矿物(i)的百分含量,%; S_i 为矿物 i 吸附金属离子的临界吸附量, mg/kg; L 表示土壤对金属离子的临界吸附量即固持

量值, mg/kg。

$$E = [(Q - L)/L] \times 100\% \quad (3)$$

式中: E 为单元样品中某重金属元素污染度, Q 为单元样品中某重金属元素的实测含量(mg/kg), L 为土壤对金属离子的临界吸附量,即固持量值(mg/kg)。根据 E 值的大小可评价单元土壤中某重金属元素污染的情况(郭平等, 2005)。当 $E \leq 0$ 时,表明土壤无污染。当 $E > 0$ 时,表明土壤有污染。污染程度可根据 E 值判定。

3.3 健康风险评估方法

3.3.1 暴露量计算

健康风险评估采用一种评价指标来表达风险程度,它将环境污染程度与人体健康联系起来,定量地描述污染物对人体健康的危害(鲍丽然等, 2020; 林苾等, 2021)。采用 USEPA 健康风险评估模型(USEPA, 2009, 2011, 2013), 计算研究区儿童和成人通过三种途径(口服、吸入和皮肤接触)对耕地土壤、小麦中 As、Cd、Cr、Hg、Pb 健康商(HQ)的日均暴露量。相关计算公式及参数值如表 1 所示。

3.3.2 健康风险表征

通过健康商(HQ)和健康风险指数(HI)表征潜在非致癌风险,计算公式为:

$$HQ_x = ADD_x / RfD_x \quad (7)$$

$$HI = HQ_{\text{摄入}} + HQ_{\text{呼吸}} + HQ_{\text{皮肤}} \quad (8)$$

其中, HQ_x ($HQ_{\text{摄入}}$ 、 $HQ_{\text{呼吸}}$ 和 $HQ_{\text{皮肤}}$) 为 x 暴露途径下 As、Cd、Cr、Hg、Pb 的非致癌风险指数; ADD_x 为元素 As、Cd、Cr、Hg、Pb 途径的暴露量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; RfD_x 是非致癌性元素 As、Cd、Cr、Hg、Pb 通过 x 射线照射途径的参考剂量; HI 为 As、Cd、Cr、Hg、Pb 通过三种暴露途径的总非致癌风险指数。 HQ_x 或 $HI < 1$ 说明非致癌健康风险为可接受的风险水平。 HQ_x 或 $HI > 1$ 为非致癌性健康风险,

表 1 各种暴露途径日摄入量计算公式

Table 1 Formulas of calculating daily intake of various exposure pathways

介质	暴露途径	计算公式
土壤	摄入/口	$ADD_{\text{ingestion}} = \frac{C_s \times IR_s \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$ (4)
	皮肤/接触	$ADD_{\text{dermal}} = \frac{C_s \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$ (5)
小麦	摄入/口	$ADD_{\text{ingestion}} = \frac{C_{\text{wheat}} \times IR_{\text{wheat}} \times EF \times ED}{BW \times AT}$ (6)

值越大,健康风险越大(鲍丽然等, 2020; 朱丹尼等, 2021)。通过风险指数 CR 表征潜在致癌风险,计算公式为:

$$CR_x = ADD_x \times SF_x \quad (9)$$

$$TCR = CR_{\text{摄入}} + CR_{\text{呼吸}} + CR_{\text{皮肤}} \quad (10)$$

其中, CR_x 是 x 暴露途径下致癌元素的单一致癌风险指数; SF_x 是 x 暴露途径 ($SF_{\text{摄入}}$, $SF_{\text{呼吸}}$) 中致癌元素 As、Cr、Cd 的斜率因子, $\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$; TCR 是元素 As、Cr、Cd 通过三种暴露途径的总致癌风险指数。当 $CR < 10^{-6}$ 时,表示无癌症风险; $10^{-6} < CR < 10^{-4}$,人体可耐受癌症风险; $CR > 10^{-4}$,人体不能耐受癌症风险。各参数的取值及意义如表 2 所示。

4 结果与分析

4.1 重金属污染水平

根据工业区内典型皮革厂、化工厂及钢铁厂等工业场地周边的农田采集土壤样品,其重金属含量见表 3。根据统计分析结果可以发现,5 个工业区重金属 Hg、Pb、Cr、Cd、As 的变异程度均不超过 100%,但是, Hg 的变异程度高于其他重金属,广平 Hg(97.76%)变异程度最高。从每个工业区看,5 个工业区的重金属含量具有相似性,均表现出 Cd 和 Hg 的高富集和 As 的淋滤,其中武安冶金、钢铁工业区周边农田土壤中的 Pb、Cr、As、Hg 五种元素平均含量高于其余四个地区。无极皮革厂周边农田土壤中 Cr 元素含量高于其他地区。

为进一步了解不同工业区的污染程度,选取河北省土壤背景值作为评价标准,分别对 5 个工业区土壤重金属进行单因子污染指数评价。

根据图 2 可以看出,5 个工业区中辛集污染程度整体较低,仅 Cd 和 Hg 出现轻度污染;广平整体污染程度高于辛集, Cd 和 Hg 污染情况仍最突出, Cd 出现了中度污染, Hg 出现了重度污染(占比 6%);无极污染程度略高于辛集,整体仍以无污染和轻微污染为主,个别元素出现轻度污染,污染相对较轻;内丘与无极的污染具有一定相似性,但 Cd 和 Hg 污染程度略高于无极;武安在 5 个地区污染程度最高, Cd(轻度—中度污染占比 85%)和 Hg 污染严重(中度污染占比 50%),其他地区的 As 部分超过

表 2 健康风险计算参数的取值及意义

Table 2 Value and significance of health risk calculation parameters

参数	单位和取值	意义
C_s, C_w	mg/kg	暴露浓度
EF	365 d/a	年暴露频率
ED	成人 70 a; 儿童 6a	持续时间
ET	24 h/d	日暴露频率
AT	$365 \times ED$ day	(非)致癌物的平均时间
BW	成人 70 kg; 儿童 18 kg	体重
SA	成人 $5700 \text{ cm}^2 \cdot \text{day}^{-1}$, 儿童 $2800 \text{ cm}^2 \cdot \text{day}^{-1}$	暴露皮肤面积
AF	成人 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 儿童 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	吸附因子
ABS	0.001	皮肤吸收分数
PEF	$1.36 \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	粒子排放因子
CF	$10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1}$	单位转换因子
IR_s	成人 $100 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$, 儿童 $200 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$	土壤摄入率
IR_{wheat}	成人 $0.225 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$, 儿童 $0.075 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$	小麦摄入率
	RFD 摄入: $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, RFD-Cd RFD 呼吸: $0.00001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, RFD 皮肤: $0.00001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	慢性参考剂量
	RFD _{ingestion} : $3 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, RFD-As RFD _{inhale} : $1.23 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, RFD _{dermal} : $1.23 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	
	RFD _{ingestion} : $3 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, RFD-Cr RFD _{inhale} : $2.86 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, RFD _{dermal} : $6 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	
SF	Cd: $SF_{\text{摄入}}: 15 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$, $SF_{\text{呼吸}}: 6.3 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$; As: $SF_{\text{摄入}}: 1.5 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$, $SF_{\text{呼吸}}: 15.1 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$, 斜率因子 $SF_{\text{皮肤}}: 3.66 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$; Cr: $SF_{\text{呼吸}}: 42 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$	

背景值。综合来看,5 个工业区中以 Hg 污染水平最高, Cd 的污染程度次之。Hg 和 Cd 受工业活动影响较为严重,应对工业区周边农田土壤 Hg、Cd 含量水平引起重视。

4.2 剖面重金属元素分布特征

4.2.1 剖面上重金属元素分布趋势

As 元素的含量在表层含量较低,随着深度增加含量呈增高趋势(图 3)。Hg 元素在上部含量较高,在下部含量降低。Cd 元素在表层含量最高,整体含量随深度增加呈减少趋势,在 40~60 cm 处略有增高。Cr 元素在表层含量最少,整体含量随深度增加呈增高趋势,在 80~100 cm 处略有降低。Pb 元素在

表 3 工业区周边农田表层土壤重金属含量 ($\mu\text{g/g}$) 统计
 Table 3 Statistics of heavy metal content ($\mu\text{g/g}$) in surface soil of farmland around industrial zone

地名/性质	元素	最大值	最小值	平均值	标准差	变异系数/%	河北省背景值	富集系数
辛集工业区 (皮革) N=20	Pb	32.1	17.2	22.23	3.79	17.03	21.1	1.05
	Cr	84	56.8	66.7	6.75	10.12	68.1	0.98
	Cd	0.22	0.08	0.15	0.04	26.42	0.09	1.67
	As	11.6	7.01	8.98	1.05	11.68	13	0.69
	Hg	0.097	0.013	0.045	0.02	44.17	0.04	1.13
广平工业区 (化工) N=20	Pb	25.9	20.4	23.23	1.53	6.59	21.1	1.10
	Cr	76.1	58.9	67.19	4.6	6.84	68.1	0.99
	Cd	0.3	0.12	0.17	0.04	23.81	0.09	1.89
	As	12.9	8.82	10.74	1.25	11.61	13	0.83
	Hg	0.231	0.022	0.049	0.05	97.76	0.04	1.23
无极工业区 (皮革) N=20	Pb	36.9	17.7	23.98	3.64	15.19	21.1	1.14
	Cr	165	58	78.87	23.96	30.38	68.1	1.16
	Cd	0.25	0.1	0.15	0.03	19.97	0.09	1.67
	As	9.21	6.85	8.53	0.61	7.14	13	0.66
	Hg	0.084	0.015	0.055	0.02	35.50	0.04	1.38
内丘工业区 (化工) N=20	Pb	41.2	20.6	24.06	4.36	18.11	21.1	1.14
	Cr	72.6	59.4	64.35	3.88	6.03	68.1	0.94
	Cd	0.32	0.12	0.16	0.04	26.15	0.09	1.78
	As	10.5	6.96	8.633	0.91	10.49	13	0.66
	Hg	0.18	0.022	0.066	0.04	59.24	0.04	1.65
武安工业区 (冶金、钢铁) N=20	Pb	38.1	23.4	32.43	3.53	10.88	21.1	1.54
	Cr	74.6	56.3	66.91	4.57	6.83	68.1	0.98
	Cd	0.25	0.12	0.21	0.03	15.58	0.09	2.33
	As	13.4	8.93	11.16	1.29	11.51	13	0.86
	Hg	0.184	0.034	0.09	0.04	47.40	0.04	2.25

上部含量较高,下部含量较低。

总体上,重金属元素中 Cr 元素含量最高,其次为 Pb、As 含量较低,Cd、Hg 含量最低。Hg、Cd、Pb 元素在表层含量高,在 40 cm 以下降幅较大。Pb、Cd 表层含量高与农药、地膜、肥料和粪肥等的使用有关(郑袁明等, 2005; 赵中秋等, 2005), Hg 元素表层含量较高与燃煤、大气降尘等人为活动有关(郑喜坤等, 2002; 温小亚, 2009)。As、Cr 元素在表层含量低,在下部含量较高,是由于自然背景,成土母质中该元素含量较高。

工业化程度越高的地区污染越严重,市区高于远郊和农村,地表高于地下,污染区污染时间越长重金属积累就越多,尤其是以大气传播为主造成的土壤重金属污染愈发严重(栾文楼等, 2020)。

4.2.2 剖面重金属赋存形态变化

研究表明重金属的环境效应与总量有关,但最主要还是取决于它在土壤中的赋存形态以及各种形态的比例(Kim et al., 2010; Cui et al., 2018)。另一方面重金属在土壤中的形态还会随着土壤环境的变化而改变,在相对稳定态(铁锰氧化态、强有机结合态与腐殖酸结合态)和不稳定态(如:水溶态,离

子交换态与碳酸盐结合态)之间转化。不同的形态迁移能力存在较大差异。通常来说,越不稳定的形态其迁移性越强,相应的环境危害越大。研究土壤重金属的形态分布,对分析其迁移规律和环境效应都有重要意义。因此,本文通过对表层土壤重金属含量分析,分别在无极工业区(WJ)、广平工业区(GP)、武安工业区(WA)采集了 3 个土壤剖面(图 4),总体分析 0~100 cm 内重金属不同深度形态的变化趋势。

由图 3 可见,水溶态的 Hg 在 0~20 cm、20~40 cm 和 80~100 cm 深度的百分比,Cd 在 40~60 cm 和 60~80 cm 百分比高于其他重金属水溶态比例;离子交换态的 Cd 在 0~100 cm 内不同深度的百分比最高,在 0~20 cm 表层百分比达 13.52%;碳酸盐结合态的 Cd 在 0~100 cm 内不同深度百分比最高,80~100 cm 深度达到 13.42%;铁锰氧化态的 Pb 百分比在 0~80 cm 高于其他重金属元素,在 80~100 cm 深度内 Hg 百分比最高,为 39.45%;强有机结合态的 Cd 在 0~20 cm 百分比为 14.45%,Cr 在 80~100 cm 深度最高,百分比为 18.67%;腐殖酸结合态的 As 和 Hg 的占比高于 Pb、Cd、Cr,40~60 cm

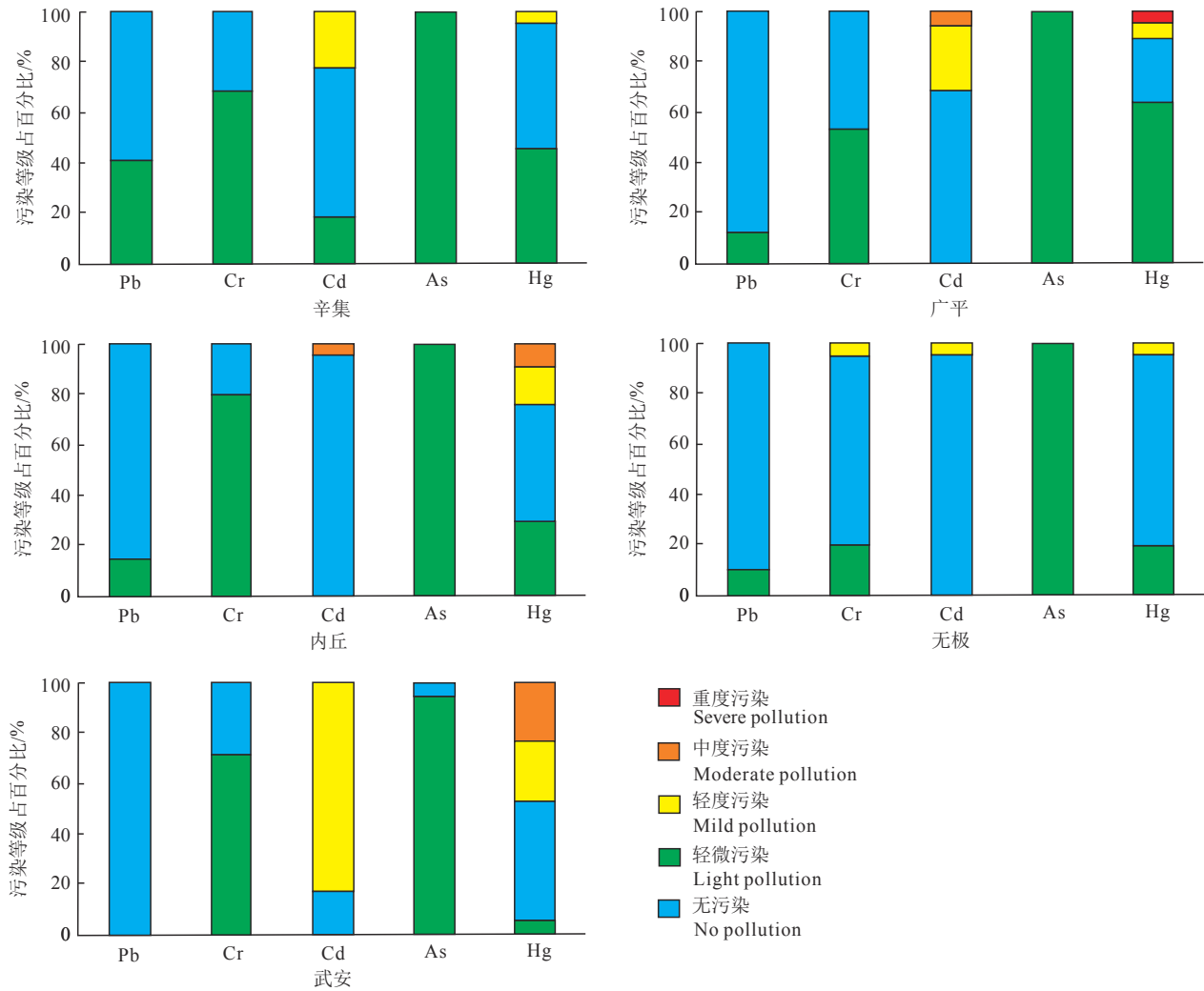


图 2 工业区单因子污染指数分级百分比柱状图

Fig.2 Bar chart of the percentage distribution of single-factor pollution index grades in the industrial area

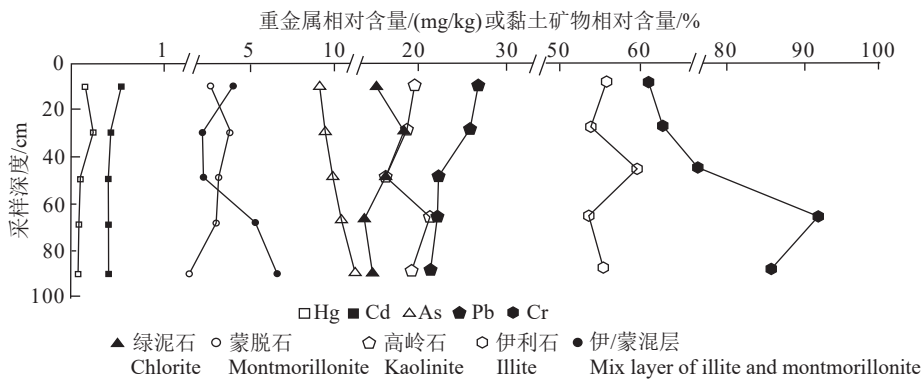


图 3 工业区农田土壤重金属元素与黏土矿物平均含量剖面(0~100 cm)分布图

Fig.3 Profile distribution map (0~100 cm) of heavy metal elements and clay minerals in industrial farmland soils

的 Hg 高达 25.47%; 残渣态的 Cr 和 As 在 40~60 cm 百分比最低, 为 44.75%; Hg 在 80~100 cm 百分比最低, 为 33.76%。

相反, Cd 在 0~20 cm 残渣态

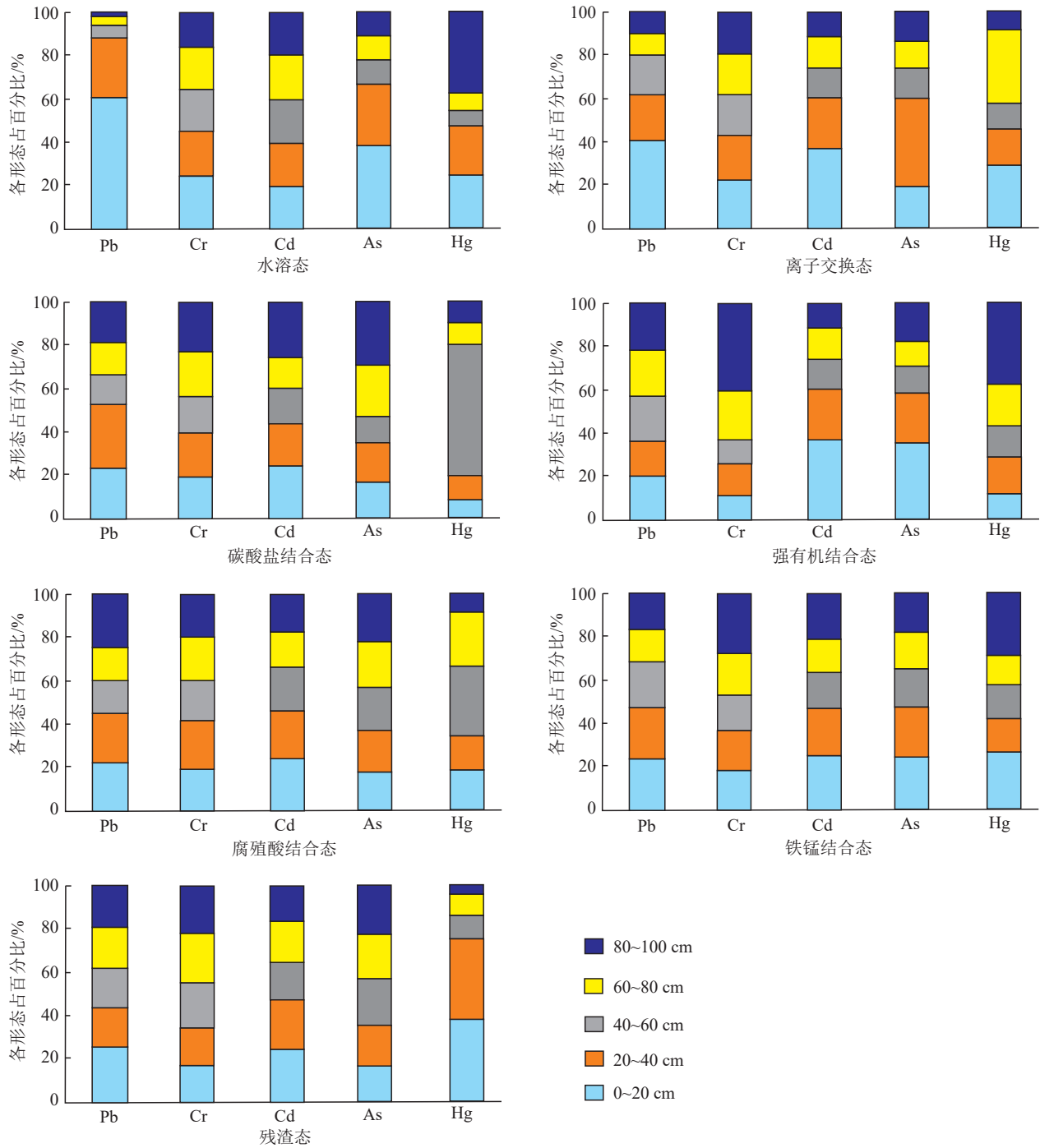


图 4 重金属不同深度赋存形态相对含量分布图
 Fig.4 Relative content distribution of heavy metal speciation in different soil depths

由以上可知: Cr、As 元素表层水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态这三种不稳定的形态占比较低, 向下减少, 表明元素迁移能力较弱, 在土壤和沉积物中能稳定存在, 环境危害也较小, Cr、As 元素残渣态含量较高, 相对稳定其潜在危害性较小。

Cd 残渣态(残渣态是稳定存在于黏土矿物晶格里的重金属离子, 迁移能力弱)比例较小, 说明生物可利用性及迁移转化率较高, 应加强对 Cd 元素的重视。除残渣态外, 其余重金属元素形态中主要以铁锰氧化态、强有机结合态与腐殖酸结合态为主, 表

明土壤中重金属元素较为稳定,除极端条件下(如酸雨)不易发生迁移。除此之外,Hg、Pb元素具有潜在生态风险,较其他元素明显更高,需要引起重视。

4.3 黏土矿物分布特征

4.3.1 表层分布特征

X射线衍射分析结果表明,表层土壤黏土矿物包括伊利石、高岭石、绿泥石、蒙脱石和伊/蒙混层。伊利石含量最高,其次为高岭石、绿泥石,变化范围分别为44%~66%、14%~24%、11%~21%,平均含量分别为57.5%、19.3%、17.1%。伊/蒙混层和蒙脱石含量较少,变化范围分别为2%~9%、1%~7%,平均含量分别为3.7%、2.4%。

4.3.2 剖面分布趋势

蒙脱石在表层含量较低,20~40 cm处随深度增加含量呈降低趋势(图3)。伊利石在40~60 cm处含量最高,表层和底部含量次之,20~40 cm处和60~80 cm处含量最少。高岭石随深度增加含量呈降低趋势,在60~80 cm处含量增加,向下略微减少。绿泥石表层含量较少,在20~40 cm处含量最高,向下随深度增加含量呈降低趋势。伊/蒙混层表层含量中等,向下含量降低,40~60 cm处向下含量增加,底部含量最高。

4.4 黏土矿物与重金属元素的相关性

为进一步确定黏土矿物与土壤重金属元素之间的关系,通过SPSS24.0相关性分析分别得到表层和剖面土壤黏土矿物含量与土壤重金属元素的相关关系,结果见表4。与As元素达到显著性相关水

平的矿物中,伊利石在0.01水平上呈显著正相关关系,绿泥石在0.01水平上呈显著负相关,蒙脱石、高岭石、伊/蒙混层呈负相关;与Hg元素达到显著性相关水平的矿物中,伊/蒙混层呈显著负相关,蒙脱石、伊利石、绿泥石呈正相关,高岭石呈负相关;与Cd元素达到显著性相关水平的矿物中,绿泥石呈显著负相关,蒙脱石、高岭石、伊/蒙混层呈负相关,伊利石呈正相关;与Cr元素达到显著性相关水平的矿物中,伊/蒙混层在0.01水平上呈显著正相关,伊利石呈显著负相关,绿泥石呈显著正相关,高岭石呈正相关,蒙脱石呈负相关;与Pb元素达到显著性相关水平的矿物中,蒙脱石、高岭石、伊/蒙混层、绿泥石呈负相关,伊利石呈正相关。

重金属元素As、Cd、Pb与伊利石呈正相关关系,与高岭石、绿泥石呈负相关关系,表明这两种重金属元素被高岭石、绿泥石吸附的可能性较小;重金属元素Cr与高岭石、绿泥石、伊/蒙混层呈正相关,与伊利石呈负相关,在对表层土壤重金属元素进行治理时可增加蒙脱石、伊利石、高岭石、绿泥石、伊/蒙混层的含量,使黏土矿物在地表吸附重金属元素,防止重金属元素向深层土壤及地下水迁移。

总体来看,黏土矿物与重金属元素相关性显著。As与蒙脱石、高岭石、伊利石呈显著正相关,绿泥石呈显著负相关。Hg与蒙脱石呈显著正相关(0.01水平),高岭石、绿泥石呈负相关。Cd与蒙脱石呈显著正相关,高岭石、绿泥石呈负相关(0.01水平)。Cr与高岭石呈显著正相关,伊利石呈显著负

表4 黏土矿物与重金属元素相关性

Table 4 Correlation of clay minerals and heavy metal elements

表层黏土矿物与重金属元素相关性					
矿物类型	As	Hg	Cd	Cr	Pb
蒙脱石	-0.116	0.307	-0.101	-0.307	-0.118
伊利石	0.632*	0.168	0.354	-0.625	0.345
高岭石	-0.389	-0.112	-0.168	0.458	-0.153
绿泥石	-0.694*	0.004	-0.509	0.56	-0.281
伊/蒙混层	-0.247	-0.573	-0.021	0.646*	-0.304
剖面黏土矿物与重金属元素相关性					
蒙脱石	0.632*	0.45	0.717**	-0.275	0.634*
伊利石	0.728**	0.278	0.366	-0.684**	0.355
高岭石	0.567*	-0.312	-0.326	0.838**	-0.341
绿泥石	-0.808**	-0.24	-0.444	0.33	-0.405
伊/蒙混层	0.065	-0.133	-0.178	-0.009	-0.104

注: **表示P<0.01水平上显著相关; *表示P<0.05水平上显著相关。

相关(0.01 水平)。Pb 与蒙脱石呈显著正相关(0.01 水平),高岭石、绿泥石呈负相关。

剖面上黏土矿物与重金属元素均具有极显著正相关关系,表明黏土矿物对重金属的吸附、络合、共沉淀等作用(Alexander et al., 2016, 2019; 杜辉辉, 2017)。可以降低重金属的移动性和生物有效性,减少土壤重金属向水体和植物及其他环境单元的迁移,实现重金属污染土壤的修复。As 和 Cd 元素与绿泥石呈负相关关系,表明在当地土壤环境中,As 和 Cd 在绿泥石矿物中存在与其他重金属相互竞争关系,使 As 更容易吸附在铁锰氧化物中(Cai et al., 2019)。

4.5 土壤环境质量评价——以黏土矿物为例

笔者在利用土壤中黏土矿物蒙脱石、高岭石、伊利石百分含量的基础上,采用土壤环境质量矿物学评价的方法,用污染度的计算来评价土壤中重金属污染的状况。

根据已有实验的土壤矿物对重金属饱和吸附量的数据,可以获取不同 pH 值下土壤矿物吸附重金属的饱和吸附量,即固持量值(鲁安怀, 2000)。土壤中重金属元素的含量越低,它的固持量越高,那么土壤的环境质量就越好(鲁安怀, 2000)。经计算污染度,表层土壤中 Cd 元素的污染度均为负值,说明土壤中的 Cd 元素均没有达到污染的程度,反映土壤中 Cd 元素的固持量较高。土壤中 Cd 元素的污染程度越低,土壤环境质量越高。污染度均在 -90% 以上,土壤中的黏土矿物对 Cd 元素具有较强的固定与容纳能力,环境质量较好。进一步表明,土壤黏土矿物对 Cd 吸附还未达到最大饱和吸附量,拥有较高的土壤重金属自净极限值。

5 个工业区表层土壤中 Cr 元素的污染度大部分为负值,说明土壤中的 Cr 元素大部分没有达到污染的程度,反映大部分土壤中 Cr 的固持量较高,矿物对 Cr 元素具有较强的固定与容纳能力,环境质量较好。但是,有 2 个土壤样品(WJ6 和 WJ12)的污染度为正值,污染度值较大(81% 和 29.9%),超出了矿物对 Cr 元素的容纳能力。

表层土壤中 Hg 元素的污染度均为负值,说明土壤中的 Hg 元素均没有达到污染的程度,反映土壤中 Hg 元素的固持量较高。土壤中 Hg 元素的污染程度越低,土壤环境稳定性越高。污染度均在

-90% 以上,土壤中的黏土矿物对 Hg 元素具有较强的固定与容纳能力。

表层土壤中 Pb 元素(129.20%~347.70%)和 As 元素的污染度(20.76%~555.12%)为正值,说明黏土矿物对两种元素的吸附能力低,反映土壤中黏土矿物对 Pb 元素和 As 元素的固持量较低,有可能黏土矿物会优先吸附其他元素,但是 5 个工业区蒙脱石含量低,Pb 元素和 As 元素与其他元素比起来,竞争力下降,于是更偏向于和其他的除黏土矿物外的铁锰氧化物、有机质结合(朱立军等, 1997; 鲁安怀等, 2000),土壤的主要矿物组成除黏土矿物外,还存在大量的铁锰铝氧化物及氢氧化物、硅氧化物、碳酸盐、有机硫化物等天然矿物。有机物与氧化铁在土壤中普遍存在。各种氧化铁和腐殖质,有巨大的比表面积,反应性强。研究表明铁/锰/铝氧化物及氢氧化物具有净化重金属污染物的功能,能够吸附固定重金属污染物(Esmaceli and Eslami, 2019; Otunola and Ololade, 2020)。

本研究仅限于土壤黏土矿物,土壤中除黏土矿物外,还存在大量的铁/锰氧化物及氢氧化物、碳酸盐、有机质等天然物质,这些矿物或物质也会对重金属有络合、吸附作用。在黏土矿物、铁/锰氧化物及氢氧化物、有机质等介质都存在的复杂环境下,重金属的迁移转化及归趋如何,还需要进一步研究。

4.6 生态健康风险评估

文章利用 5 个工业区采集的 100 件表层土壤样品和 50 件小麦样品的 Cd、As、Pb、Cr、Hg 5 种元素含量,进行综合健康风险评价。

评价结果(表 5)表明,Pb 通过皮肤接触方式的暴露量最高,儿童(4.48×10^{-3})高于成人(2.35×10^{-3})的暴露量,其次是 Pb 的皮肤接触的暴露量。当介质为土壤时,5 种重金属的暴露总量为成人 4.37×10^{-3} 、儿童 8.44×10^{-3} ;介质为小麦籽实时,暴露总量为成人 5.00×10^{-7} 、儿童 6.24×10^{-7} ;非致癌风险指数 HQ,介质为土壤时,皮肤接触 Pb 的最高,儿童(0.96)大于成人(0.50),但不会对人体造成非致癌风险;其次是 Hg,儿童为 3.10×10^{-2} 、成人为 1.62×10^{-2} 。介质为小麦籽实的摄入途径低于介质为土壤的摄入途径的非致癌风险。土壤的总非致癌风险指数儿童为 1.02,略大于 1,会对人体造成非致癌风险。

表 5 不同暴露方式下土壤和小麦的非致癌风险 (HQ) 和致癌风险 (CR) (成人-a, 儿童-c)

Table 5 Non-carcinogenic and carcinogenic risks of soil and wheat under different exposures (-a for adults and -c for children)

重金属	介质	暴露方式	ADD-a	ADD-c	HQ-a	HQ-c	CR-a	CR-c
Cd	土壤	皮肤	3.47×10^{-8}	6.65×10^{-8}	2.83×10^{-4}	5.40×10^{-4}	—	—
		摄入/口	2.11×10^{-10}	3.43×10^{-10}	7.05×10^{-7}	1.44×10^{-6}	3.17×10^{-10}	5.15×10^{-10}
	小麦	摄入/口	1.03×10^{-7}	1.29×10^{-7}	3.44×10^{-5}	4.29×10^{-5}	5.16×10^{-4}	6.44×10^{-4}
As	土壤	皮肤	1.69×10^{-6}	3.23×10^{-6}	1.37×10^{-2}	2.63×10^{-2}	6.19×10^{-6}	1.18×10^{-5}
		摄入/口	8.06×10^{-8}	1.67×10^{-8}	2.69×10^{-4}	5.57×10^{-5}	1.21×10^{-7}	2.50×10^{-8}
	小麦	摄入/口	9.03×10^{-8}	1.13×10^{-7}	3.01×10^{-4}	3.75×10^{-4}	1.35×10^{-7}	1.69×10^{-7}
Cr	土壤	皮肤	2.35×10^{-3}	4.48×10^{-3}	1.56×10^{-3}	2.99×10^{-3}	—	—
		摄入/口	3.00×10^{-8}	4.87×10^{-8}	2.00×10^{-5}	3.25×10^{-8}	1.26×10^{-6}	2.04×10^{-6}
	小麦	摄入/口	1.05×10^{-7}	1.30×10^{-7}	6.97×10^{-8}	8.69×10^{-8}	4.39×10^{-6}	5.48×10^{-6}
Pb	土壤	皮肤	2.01×10^{-3}	3.85×10^{-3}	0.50	0.96	—	—
		摄入/口	2.57×10^{-8}	4.18×10^{-5}	6.43×10^{-6}	1.04×10^{-5}	—	—
	小麦	摄入/口	1.95×10^{-7}	2.43×10^{-7}	4.87×10^{-5}	6.07×10^{-5}	—	—
Hg	土壤	皮肤	4.90×10^{-6}	9.30×10^{-6}	1.62×10^{-2}	3.10×10^{-2}	—	—
		摄入/口	6.22×10^{-11}	1.01×10^{-10}	1.04×10^{-7}	3.37×10^{-7}	—	—
	小麦	摄入/口	6.88×10^{-9}	8.57×10^{-9}	2.29×10^{-5}	2.86×10^{-5}	—	—
			ADD-a/总	ADD-c/总	HQ		TCR	
小计	土壤		4.37×10^{-3}	8.44×10^{-3}	0.53	1.02	7.57×10^{-6}	1.39×10^{-5}
	小麦		5.00×10^{-7}	6.24×10^{-7}	4.07×10^{-4}	5.07×10^{-4}	5.20×10^{-4}	6.5×10^{-4}
合计			4.37×10^{-3}	8.39×10^{-3}	0.53	1.02	5.28×10^{-4}	6.64×10^{-4}

小麦的非癌症风险指数均小于 1, 不会对人体造成非致癌风险。

从致癌风险来看, 小麦致癌风险指数大于土壤的致癌风险指数(以皮肤和摄入主要暴露途径为主), 最高的是介质为小麦的 Cd 经摄入/口途径, 成人和儿童致癌风险指数为 5.16×10^{-4} 和 6.44×10^{-4} , 达到人体不能耐受癌症风险值。总癌症风险指数由于 Cd 的高水平, 也相应超过安全限值。因摄入 Cd 引起的癌症风险指数超过了成人和儿童的耐受限度(1×10^{-4})。所以, 工业区以小麦为主食的居民对小麦 Cd 含量应更加关注。

5 结论

(1) 从 5 种重金属的最大值来看, 无极皮革厂农田土壤中 Cr, 内丘、广平化工厂的 Hg 和武安冶金、钢铁厂农田土壤中的 Cd 和 Hg 含量较高。但是, 基本属于无污染偏向轻度污染的水平, 不存在任何重金属严重污染的风险。

(2) 土壤重金属赋存形态均以黏土矿物固定重金属的残渣态为主, 稳定性高。土壤重金属元素与黏土矿物的相关性分析表明, 表层重金属元素和剖面上各种重金属元素与黏土矿物均具有显著相关性。进一步说明, 黏土矿物是固定土壤中重金

属的主要矿物, 对重金属元素的地球化学行为起主导作用。

(3) 表层土壤中黏土矿物对 Cd、Hg 固持量较高。但是, Cr 元素有 2 个土壤样品超出了黏土矿物对 Cr 元素的容纳能力。Pb 元素和 As 元素的污染度为正值, 固持量较低。此次只研究黏土矿物对重金属的固持量, 后期工作还需要结合铁锰氧化物/氢氧化物、有机质等与重金属关系综合考虑。

(4) 健康风险评价表明, 土壤的非致癌风险指数 HQ 为儿童(1.02)大于成人(0.53), 会对儿童造成非致癌风险。人体对于小麦籽实的摄入非致癌风险要低于介质为土壤的摄入和皮肤的非致癌风险, 不会对人体造成非致癌风险。但是, 以小麦为摄入介质引起的致癌风险指数(TCR)成人(5.16×10^{-4})和儿童(6.44×10^{-4})均超过其耐受限度值(1×10^{-4})。所以, 应考虑降低小麦籽实 Cd 含量, 或建议相关居民减少对 Cd 超标小麦的摄入量。

References

- Alexander J A, Ahmad Zaini M A, Surajudeen A, Aliyu E N U, Omeiza A U. 2019. Surface modification of low-cost bentonite adsorbents —A review[J]. *Particulate Science and Technology*, 37(5): 538–549.
- Alexander W G, Wisecaver J H, Rokas A, Hittinger, C T. 2016.

- Horizontally acquired genes in early-diverging pathogenic fungible the use of host nucleosides and nucleotides[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(15): 4116–4121.
- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Mingshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil of northwest Xiushan, Chongqing[J]. *Geology in China*, 47(6): 1625–1636 (in Chinese with English abstract).
- Bashir S, Ali U, Shaaban M, Gulshan A B, Iqbal J, Khan S, Hu H. 2020. Role of sepiolite for cadmium (Cd) polluted soil restoration and spinach growth in wastewater irrigated agricultural soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 258: 110020.
- Bu Shuaibin, Meng Zhaofu, Sambath Yek, Zhang Mengfei, Wang Teng, Ren Shuang, Zhang Lingkai. 2019. Adsorption and interaction of Cu^{2+} and Pb^{2+} on BS-12 amphoteric modified bentonites[J]. *Environmental Science*, 40(10): 4611–4619 (in Chinese with English abstract).
- Cai K, Kim K, Cui X T, Song Z F. 2019. Form distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils from Handan and Xingtai, China[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(8): 5811–5819.
- Chen C, Liu H, Chen T, Chen D, Frost R L. 2015. An insight into the removal of Pb (II), Cu (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Ag (I), Hg (I), Cr (VI) by Na (I)-montmorillonite and Ca (II)-montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 118: 239–247.
- Chen Lixiang. 2015. Preparation and Characterization of Organic Clay Minerals and Their Adsorption Properties for Heavy Metals [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 1–153 (in Chinese with English abstract).
- Cui J L, Zhao Y P, Li J S, Bei Y, Jing Z, Tsang D. 2018. Speciation, mobilization, and bioaccessibility of arsenic in geogenic soil profile from Hong Kong[J]. *Environmental Pollution*, 232: 375–384.
- Du Caiyan, Wang Panlei, Du Jianlei, Zhu Hongye, Bao Li, Guo Yurong, Zhang Naiming, Pan Yanhua. 2019. Influence of fixed addition of biochar, zeolite and bentonite on growth and Cd, Pb, Zn uptake by maize[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 28(1): 190–198 (in Chinese with English abstract).
- Du H, Chen W, Cai P, Rong X, Feng X, Huang Q. 2016. Competitive adsorption of Pb and Cd on bacteria-montmorillonite composite[J]. *Environmental Pollution*, 218: 168–175.
- Du Huihui. 2017. Molecular Binding Mechanisms of Cd (II) And Pb (II) at Soil Mineral-Organic Interface [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 1–138 (in Chinese with English abstract).
- Esmaili A, Eslami H. 2019. Efficient removal of Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto a native natural bentonite[J]. *MethodsX*, 6: 1979–1985.
- Glatstein D A, Francisca F M. 2015. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 118: 61–67.
- Guo Ping. 2005. Study on Mechanism and Countermeasures of Soil Heavy Metal Pollution in Changchun City[D]. Changchun: Jilin University, 1–183 (in Chinese with English abstract).
- Hu Chao. 2016. Adsorption of Heavy Metal Ions by Montmorillonite Loaded Chitosan and Its Complex[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 1–104 (in Chinese with English abstract).
- Kim Y, Kim B K, Kim K. 2010. Distribution and speciation of heavy metals and their sources in Kumho River sediment, Korea[J]. *Environmental Earth Sciences*, 60(5): 943–952.
- Lin Jin, Liang Wenjing, Jiao Yang, Yang Li, Fan Yaning, Tian Tao, Liu Xiaomeng. 2021. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil around the gold mining area in Tongguan of Shaanxi Province[J]. *Geology in China*, 48(3): 749–763 (in Chinese with English abstract).
- Liu R P, Xu Y N, Zhang J H, Wang W K, Elwardany R M. 2020. Effects of heavy metal pollution on farmland soils and crops: A case study of the Xiaoqinling gold belt, China[J]. *China Geology*, 3(3): 402–410.
- Lu Anhuai. 2000. Development of properties of mineralogy from resource to environmental[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 245–251 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Lu Xiaoying, Ren Ziping, Han Rongfang, Fang Qinfang, Han Yong. 2000. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. *Earth Science Frontiers*, 7(2): 473–483 (in Chinese with English abstract).
- Luan Wenlou, Liu Hongwei, Wen Xiaoya, Dujun, Li Zhenning, Chen Zhixian, Gu Haifeng. 2010. An analysis of the modes of occurrence and validities of the heavy metal elements in soil of eastern Hebei plain[J]. *Geology in China*, 37(2): 508–514 (in Chinese with English abstract).
- Otunola B O, Ololade O O. 2020. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 18: 100692.
- Uddin M K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 308: 438–462.
- USEPA. 2009. Highlights of the Child-specific Exposure Factors Handbook(Final Report) [R]. Washington DC: U. S. Environmental Protection Agency.
- USEPA. 2011. Exposure Factors Handbook[R]. Washington DC: National Center for Environmental Assessment.
- USEPA. 2013. Regional Screening Level (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites[R]. Washington DC: U. S. Environmental Protection Agency.
- Wang Hongli, Yangbin, Guo Ling. 2014. Research on the adsorption model of nickel ions on montmorillonite[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 43(10): 1244–1249 (in Chinese with English abstract).
- Wen Xiaoya. 2009. Geochemical Evaluation of Ecological Effects of Heavy Metal Elements in Eastern Hebei Plain [D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang University of Economics, 1–89 (in Chinese with English abstract).
- Wu Pingping. 2011. Adsorption and Desorption of Arsenic in Different Minerals and Soils[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 1–94 (in Chinese with English abstract).

- Xie Na, Zhang Jingyang, Liu Peide. 2020. Preparation of fly ash/bentonite particles and adsorption experiment of Pb^{2+} [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 40(1): 41–46 (in Chinese with English abstract).
- Xing Honglian, Guo Huaming, Wang Yi, Li Ruimin, Liu Yongsheng, Xu Huizhen. 2016. Fraction distribution and risk assessment of soil heavy metals in Anxin– Qingyuan County in Baoding of Hebei[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 43(2): 140–146 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhongqiu, Zhu Rongguan, Cai Yunlong. 2005. Transport and transformation of cadmium in soil–plant systems and the influence factors[J]. *Ecology and Environment*, 14(2): 282–286 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Xikun, Lu Anhuai, Gao Xiang, Zhaojin, Zheng Desheng. 2002. Contamination of heavy metals in soil present situation and method[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 11(1): 79–84 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Xikun, Lu Anhuai, Wang Qinghua, Zheng Jia, Zhu Chaohui, Yufang. 2008. Mineralogical method for evaluating Pb pollutant status in soil from Zhejiang Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 27(3): 77–82 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Xikun, Lu Anhuai, Wang Qinghua, Zheng Jia, Zhu Chaohui, Yufang. 2007. A mineralogical method for evaluation Cd pollution in soils of Zhejiang Province, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 26(5): 598–604 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Xikun, Wang Qinghua, Lu Anhuai, Zhu Chaojun, Yu Fang, Zheng Jia, Wang Peiyong. 2005. Features of the mineral composition of soils from Zhejiang, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 24(8): 761–766 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Yuanming, Chen Tongbin, Zheng guodi, Chen Huang. 2005. Soil copper accumulation under different land use types—The case of Beijing[J]. *Journal of Natural Resources*, 20(5): 690–696 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Danni, Zou Shengzhang, Zhou Changsong, Lu Haiping, Xie Hao. 2021. Hg and As contents of soil–crop system in different tillage types and ecological health risk assessment[J]. *Geology in China*, 48(3): 708–720 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Lijun, Fu Pingqiu, Wan Guojiang. 1997. Study on surface chemical characteristics and adsorption mechanism of Iron oxide minerals in carbonate laterite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 17(2): 174–178 (in Chinese with English abstract).
- Zhu R, Chen Q, Zhu R, Xu Y, Ge F, Zhu J, He H. 2015. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment[J]. *Applied Clay Science*, 107: 90–97.
- 和 Pb^{2+} 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用[J]. *环境科学*, 40(10): 4611–4619.
- 陈理想. 2015. 有机粘土矿物的制备与表征及其对重金属吸附性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1–153.
- 杜彩艳, 王攀磊, 杜建磊, 朱红业, 包立, 郭玉蓉, 张乃明, 潘艳华. 2019. 生物炭、沸石与膨润土混施对玉米生长和吸收 Cd、Pb、Zn 的影响研究[J]. *生态环境学报*, 28(1): 190–198.
- 杜辉辉. 2017. Cd(II)、Pb(II) 在土壤矿物—有机互作界面的分子结合机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 1–138.
- 郭平. 2005. 长春市土壤重金属污染机理与防治对策研究[D]. 长春: 吉林大学, 1–183.
- 胡超. 2016. 蒙脱石加载壳聚糖及复合物对重金属离子的吸附[D]. 武汉: 华中农业大学, 1–104.
- 林彦, 梁文静, 焦喏, 杨莉, 范亚宁, 田涛, 刘晓萌. 2021. 陕西潼关县金矿矿区周边农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 48(3): 749–763.
- 鲁安怀. 2000. 矿物学的研究从资源属性到环境属性的发展[J]. *高校地质学报*, 6(2): 245–251.
- 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 韩丽荣, 方勤方, 韩勇. 2000. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. *地学前缘*, 7(2): 473–483.
- 栾文楼, 刘洪微, 温小亚, 杜俊, 李振宇, 陈志贤, 谷海峰. 2020. 冀东平原土壤重金属元素的存在形态及有效性分析[J]. *中国地质*, 37(2): 508–514.
- 王洪雨, 杨斌, 郭玲. 2014. 蒙脱石对水中 Ni^{2+} 的吸附模型研究[J]. *辽宁化工*, 43(10): 1244–1249.
- 温小亚. 2009. 冀东平原重金属元素生态效应地球化学评价[D]. 石家庄: 石家庄经济学院, 1–89.
- 吴萍萍. 2011. 不同类型矿物和土壤对砷的吸附—解吸研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 1–94.
- 谢娜, 张敬阳, 刘培德. 2020. 粉煤灰/膨润土颗粒的制备与 Pb^{2+} 吸附实验[J]. *矿物学报*, 40(1): 41–46.
- 邢洪连, 郭华明, 王轶, 李瑞敏, 刘永生, 徐慧珍. 2016. 河北保定市安新一清苑县土壤重金属形态分布及风险评估[J]. *水文地质工程地质*, 43(2): 140–146.
- 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 2005. 镉在土壤–植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. *生态环境*, 14(2): 282–286.
- 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 赵谨, 郑德圣. 2002. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. *土壤与环境*, 11(1): 79–84.
- 郑喜坤, 鲁安怀, 汪庆华, 郑佳, 朱朝晖, 于芳. 2007. 用矿物学方法评价浙江土壤中 Cd 污染的状况[J]. *地质通报*, 26(5): 598–604.
- 郑喜坤, 鲁安怀, 汪庆华, 郑佳, 朱朝晖, 于芳. 2008. 基于矿物学方法评价浙江省土壤中 Pb 污染状况[J]. *地质科技情报*, 27(3): 77–82.
- 郑喜坤, 汪庆华, 鲁安怀, 朱朝晖, 于芳, 郑佳, 王佩璞. 2005. 浙江土壤矿物组成特征[J]. *地质通报*, 24(8): 761–766.
- 郑袁明, 陈同斌, 郑国砥. 2005. 不同土地利用方式对土壤铜积累的影响——以北京市为例[J]. *自然资源学报*, 20(5): 690–696.
- 朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 卢海平, 谢浩. 2021. 不同耕作类型下土壤–农作物系统中汞、砷含量与生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 48(3): 708–720.
- 朱立军, 傅平秋, 万国江. 1997. 碳酸盐岩红土中氧化铁矿物表面化学特征及其吸附机理研究[J]. *环境科学学报*, 17(2): 174–178.

附中文参考文献

- 鲍丽然, 邓海, 贾中民, 李瑜, 董金秀. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 47(6): 1625–1636.
- 卜帅宾, 孟昭福, SambathYek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺. 2019. Cu^{2+}