

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄舍舍, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

重构土壤垂直剖面重金属 Cd 赋存形态及影响因素

胡青青¹, 沈强², 陈飞¹, 尹炳¹, 邹宏光¹, 庄红娟¹, 张世文^{1*}

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 淮南 232001; 2. 安徽理工大学测绘学院, 淮南 232001)

摘要: 针对矿业废弃地高背景值-历史矿业源相叠加区下土壤重金属 Cd 污染问题, 以西南地区某历史硫磺矿业废弃地重构土壤为研究对象, 采集剖面土壤共 30 个样品, 分析测试土壤样品中镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)、砷(As)和汞(Hg), 利用电镜扫描-能谱分析(SEM-EDS)和重金属形态连续提取的 BCR 方法, 分析不同土层厚度下 Cd 的赋存形式, 运用风险评价编码法(RAC)和次生相与原生相分布比值法(RSP)对其进行有效性评价, 以及对不同理化性质下 Cd 各形态的变化规律进行了初步探讨。结果表明, 研究区 5 种重金属中 Cd 全量的富集系数最高, 达 4 以上; 通过形貌特征可以发现, 样品中存在较多的次棱角状、棱角状颗粒, 不同深度下的能谱特征显示结果相似, 均含有 Cd、Fe、S 和 As 等元素, Cd 元素是以类质同象形式存在; 对 Cd 进行潜在风险评价, RAC 结果显示为中等风险及以下, RSP 结果主要为重度污染; 重金属全量是影响 Cd 各形态含量分布的最主要因素, 其次 pH、有机质和 CEC, 对垂直深度的土壤 Cd 赋存形态也表现出不同程度的影响。该研究结果可为进一步了解 Cd 在剖面土壤的活性、迁移规律、生物毒性和赋存形式提供科学依据。

关键词: 重构土壤; 赋存形式; 电镜扫描-能谱分析; 不同土层厚度; 影响因素

中图分类号: X825 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2878-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201911023

Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors

HU Qing-qing¹, SHEN Qiang², CHEN Fei¹, YIN Bing¹, ZOU Hong-guang¹, ZHUANG Hong-juan¹, ZHANG Shi-wen^{1*}

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Geodesy and Geomatics, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Aiming at the problem of heavy metal Cd pollution in mining wasteland under the high background value and superposition area of the historical mining source, a total of 30 samples were collected from the reclaimed soil of a historical sulfur mine in Southwest China. The total contents of Cadmium (Cd), Chromium (Cr), Nickel (Ni), Arsenic (As), and Mercury (Hg) in soil samples were analyzed. Scanning electron microscopy-electron diffraction spectroscopy (SEM-EDS) and BCR method for continuous extraction of heavy metals were used to analyze the occurrence of Cd under different soil thicknesses. The effectiveness of heavy metal Cd was evaluated by the risk assessment coding method (RAC), and the ratio of secondary phase and primary phase (RSP) was obtained. In addition, the changes in Cd morphology under different physicochemical properties were discussed. The results show that the concentration factor of Cd in the five heavy metals is the highest over 4. Through the morphological characteristics, it can be found that there are mainly subangular and angular particles in the samples. The resulting energy spectrum characteristics at different depths were similar, and all sampled contained Cd, Fe, S, and As. Isomorphs of Cd element were observed. According to the potential risk assessment of Cd, the RAC results show that the risk is medium or below, while the RSP results may lead to serious pollution except for the bottom layer. The total amount of heavy metals is the most important factor affecting the distribution of Cd forms, followed by pH, organic matter, and CEC. The results of this study can provide scientific basis for further understanding the activity, migration rule, biological toxicity, and occurrence form of Cd in profile soil.

Key words: reconstructed soil; occurrence form; scanning electron microscope-electron diffraction spectra analysis; different thickness of soil layer; influencing factors

矿业废弃地是一类特殊的因矿业活动受损的土地类型,其复垦利用对改善生态环境、优化国土空间开发布局、促进资源节约和生态文明建设具有重要作用^[1]。随着《土地复垦条例》和《土地复垦条例实施办法》等颁布实施,国家从顶层上明确了矿业废弃地复垦内涵、对象以及规划的相关内容,有力推进了我国矿业废弃地复垦的相关工作^[2]。由于当前复垦重工程、轻生态恢复,同时矿业废弃复垦地自身属于重构土体,其扰动性较强,具有无序、易变、垂直突变性和层状介质非均质等特征,上下界面之间理化

性质差异显著,加上废弃时间长,不确定因素多样,复垦后的地力提升与质量改善仍需较长时间^[3]。

由于过去长时间的土法炼磺,加上复垦措施的不到位,导致西南地区废弃地复垦土壤重金属污染问题非常严重,尤其是镉^[4]。重金属可通过植物根

收稿日期: 2019-11-04; 修订日期: 2020-01-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0300801); 陕西省土地整治中心重点实验室开放基金项目(2018-ZD07)

作者简介: 胡青青(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属修复, E-mail: 1064245517@qq.com

* 通信作者, E-mail: mamin1190@126.com

部吸收,对生态系统及人体健康构成威胁. 重金属的毒性及环境行为不仅仅由总量反映,很大程度上取决于在土壤中的化学形态^[5],其各形态分布也受到土壤理化性质的影响. 目前,许多学者就土壤重金属赋存形态、生物有效性及其影响因素展开了相关研究^[6~10]. 就研究对象而言,主要集中于矿区周边农田等原状土壤^[6,7],而针对复垦利用的重构土体,剖面上下之间的迁移转化规律和生物有效性等产生的环境效应研究却涉及较少. 就研究内容而言,关于重金属赋存形式主要侧重于各形态含量的比较^[8~10],而针对矿区土壤元素分析及形貌特征的观察需要进一步地分析. 就研究方法而言,目前多采用相关性分析来解释其影响程度^[11,12],而对于各环境因素进行分段来揭示其形态的变化趋势仍需进一步开展.

针对以上不足,本文以西南地区某历史遗留硫磺矿废弃地为研究对象,以重构土体为研究核心,采用 BCR 连续提取方法对 Cd 进行形态分析,并利用风险评价编码法(risk assessment coding method, RAC)和次生相与原生相分布比值法(ratio of secondary phase and primary phase, RSP)进行有效性评价,利用电镜扫描-能谱分析方法对不同土层厚度下的土壤进行元素和形貌特征分析,同时从样点角度解释土壤理化性质对剖面 Cd 形态的影响,以期重金属污染的监测、进一步的治理及生态修复提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于我国西南地区,地处四川盆地与贵州高原的过渡地带,具有四川盆地气候和贵州高原气候特征,四季分明,雨热同季. 年平均气温在 17℃ 左右,年降水量约为 1 000 mm,湿度适中,光照较充足. 研究区海拔高度在 500 ~ 1 100 m 之间,整个地势呈四周高,中部低. 部分区域土壤偏酸性,且有机质含量低. 研究区为历史遗留的典型硫磺矿生产基地,主要从事硫磺矿的开采与冶炼,经过长时间的土法炼磺,排放的废弃物堆积如山,整个矿区土壤污染严重,特别在暴雨季节,随着雨水的冲刷,污染物沿着河流向周边农用地土壤富集,土壤肥力下降,粮食严重减产. 矿业废弃地复垦试点工作于 2013 年开工,2014 年完成复垦并验收,研究区总复垦面积已达 266.49 hm². 根据重金属污染程度,选择不同的复垦措施,复垦方向包括耕地、林地和草地,耕地占总复垦面积的 66.46%,为研究区主要土地利用类型. 耕地和草地主要采取覆土、土地平整和酸性土壤改良(石灰石改良)等措施,而林地则采取 V 形整理和穴

状种植.

1.2 样品采集与前处理

综合考虑矿业废弃地复垦类型,结合前期调查工作与先前经验,确定采样方案. 在以耕地为主,兼顾林地和草地的原则下,根据地块大小和形状,采用梅花法、棋盘式、“S”型等多方法结合,对研究区进行布点. 野外采样于 2018 年 8 月底完成,采集剖面土壤,剖面点分 0 ~ 25、25 ~ 50 和 50 ~ 75 cm 这 3 个层次,10 个样点,共 30 个样品. 野外采用不锈钢挖取采样坑,用竹片去除与金属采样器接触的土样. 以 GPS 定位点为中心,向四周辐射确定 3 ~ 5 个分样点,等份组合成一个混合样,四分法留取 1.0 ~ 1.5 kg 装入样品袋,贴上标签,做好记录,放入冷藏箱随后一并运回实验室. 先挑出土壤样品中根系、石块和虫体等杂物,置于实验室干净通风处自然风干,然后研磨过 100 目尼龙筛,保存于聚乙烯塑料袋中以备进一步分析.

1.3 样品微观形貌和成分表征

样品形貌特征,测量仪器为 SEM 电子显微镜(FlexSEM1000,日本 Hitachi 公司),分辨率为 4.0 nm(20 kV)、15.0 nm(1 kV)和 5.0 nm(20 kV),放大倍数:55 ~ 300 000 倍. 其附件可连接 X-射线能量色散谱(EDS,美国 IXRF Model 550i 型能谱仪)用于样品的能谱及元素面分析.

1.4 样品分析测试与数据处理

根据前期调查,选择该研究区存在潜在污染风险的重金属进行研究. 实验室进行了 5 种重金属(Cd、Cr、Ni、As 和 Hg)全量及 Cd 形态分析. 用于全量分析的土壤样品经 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 加热消解, Cd 和 Ni 的含量测定采用石墨炉原子吸收分光光度法, X 射线荧光光谱法测定 Cr 含量, As 和 Hg 则采用氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS)测定,具体参照国家环境标准测定方法^[13~15]. 除了 5 种重金属之外,土壤 pH 值采用电位测定法检测^[16],有机质采用重铬酸钾容量法进行测定^[17],阳离子交换量(CEC)采用 EDTA-铵盐快速滴定法测定^[16]. Cd 的赋存形态处理过程基于 BCR 法^[18],BCR 法将 Cd 的形态分为四类,弱酸提取态(F1,可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(F2,铁锰氧化物结合态)、可氧化态(F3,有机物及硫化物结合态)和残渣态(F4). 提取步骤参考文献[19,20],具体操作过程如表 1 所示. 为保证土壤样品的预处理和仪器分析质量,实验过程中所涉及的试剂均为优级纯,实验用水为高纯水,且实验过程使用的器皿均提前在 10% 的 HNO₃ 中浸泡 24 h,土壤重金属测定过程中采用国家标准土壤样品 GBW07403(GSS-3)进行质量控制.

表 1 基于 BCR 的形态提取过程
Table 1 Morphological extraction process based on BCR

形态	提取过程
弱酸提取态(F1)	准确称取 0.5 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 0.11 mol·L ⁻¹ 的醋酸溶液,设定温度 (22 ± 5) °C,放于摇床上以 220 r·min ⁻¹ 的转速振荡 16 h,再离心洗涤获得上清液待测,其残渣供下一步提取
可还原态(F2)	将上一步的残渣物加入 40 mL 的盐酸羟胺溶液,用 HNO ₃ 调至 pH 为 1.5, (22 ± 5) °C 下再以 220 r·min ⁻¹ 的转速振荡 16 h,同上离心洗涤,取上清液,其残渣供下一步提取
可氧化态(F3)	将 F2 的残渣物加入 10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ 过氧化氢溶液,室温下消化 1 h, (85 ± 2) °C 水浴消解 1 h 至 3 mL,再重复上面的操作,最后再加入 40 mL 1.0 mol·L ⁻¹ 的乙酸铵溶液,同上 F1 和 F2 步骤,离心洗涤取上清液待测,剩余的残渣物供下一步提取
残渣态(F4)	其提取步骤参考重金属全量的消解步骤

所有样品采用空白试剂及重复样以保证结果的准确性,各元素均获得较好的回收率,在 85% ~ 105% 之间. 本文利用 Excel 2016、SPSS 21.0 和 Origin 2018 对数据进行分析和绘图.

1.5 污染评价方法

本文采取较为常见的风险评价编码法 (RAC) 和次生相与原生相分布比值法 (RSP) 两种方法对重金属 Cd 进行有效性评价. 其中 F1 弱酸提取态为生物可利用态, F2 与 F3 合称为潜在生物可利用态, F4 残渣态则称为生物不可利用态^[21]. 风险评价编码法 (RAC) 主要关注 F1 弱酸提取态, 其计算公式如下:

$$RAC = \frac{C_{F1}}{C_T} \times 100\% \tag{1}$$

式中, RAC 为 F1 (弱酸提取态) 占总量的质量分数, %; C_{F1} 为 F1 (弱酸提取态) 含量, mg·kg⁻¹; C_T 为 BCR 4 种形态含量之和, mg·kg⁻¹.

次生相与原生相分布比值法 (RSP) 将土壤分为原生相和次生相, 通过计算次生相 (原生矿物的风化产物和外来次生物质) 与原生相 (原生矿物) 的比值评价重金属对土壤环境的污染程度. 其计算公式如下:

$$RSP = \frac{M_{sec}}{M_{prim}} \tag{2}$$

式中, RSP 为次生相与原生相的比值; M_{sec} 代表次生相中重金属含量, 本文以 BCR 前三态含量之和为次生相重金属含量, mg·kg⁻¹; M_{prim} 则代表残渣态 (原生相) 含量, mg·kg⁻¹. RAC 与 RSP 的评价标准见表 2.

表 2 评价方法等级划分标准

Table 2 Grade standards of evaluation methods			
风险评价编码法 (RAC)/%	风险程度	次生相与原生相分布比值法 (RSP)	污染程度
<1	无风险	<1	无污染
≥1 ~ 10	低风险	≥1 ~ 2	轻度污染
≥10 ~ 30	中等风险	≥2 ~ 3	中度污染
≥30 ~ 50	高风险	≥3	重度污染
≥50	极高风险	—	—

2 结果与分析

2.1 剖面重金属含量特征

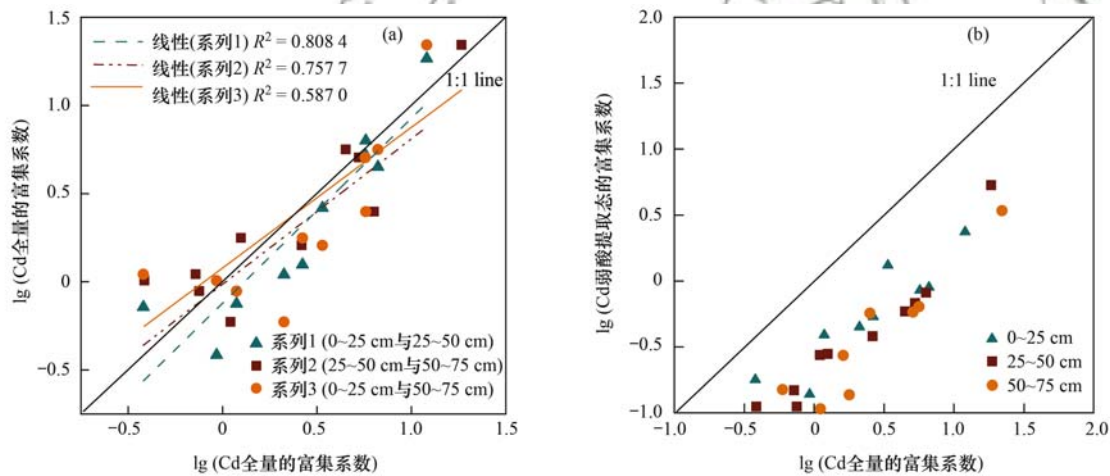
基于 SPSS 21.0 软件, 对采集的土壤样品中 5 种重金属 (Cd、Cr、Ni、As 和 Hg) 进行描述性统计. 其垂直剖面环境指标质量分数的统计结果见表 3. 从中可知, 不同土层厚度, 土壤重金属元素含量不同; 相同土层, 不同重金属元素含量也存在差异. 富集系数 (CF) 为样品土壤中重金属浓度与背景土壤中基线浓度的比值^[22], 表 3 中 5 种重金属富集系数均超过 1, 相对于其它 4 种元素来说, Cd 的富集系数较高, 达到 4 以上, 表明 Cd 是研究区内主要的障碍因子. 剖面土壤中 Cd 均值含量由表层到底层逐渐升高, 底层最高, 为 1.10 mg·kg⁻¹, 主要原因可能为底层矿渣向上迁移的影响. 变异系数反映总体样本中重金属含量的波动特征, 随着纵向沿深, Cd 的变异系数呈上升趋势, 均属于高变异 (CV > 36%)^[23]; 土壤 Ni 含量均值在 50 ~ 75 cm 较低, 但其变异系数高于其他两层, Ni 含量均值在 0 ~ 25 cm 和 25 ~ 50 cm 土层间富集系数相近; As 和 Hg 中间层均值含量较高, 说明 As 和 Hg 可能受结构性因素 (母质、地形等) 影响较大. 偏度代表了正态分布两端尾部特征, 峰度反映了样本含量分布曲线顶端尖峭或扁平程度, 偏度依照大小排序: Cd > Cr > Ni > As > Hg, 其中 Cd 偏度较高, 这可能受人类活动影响而产生较大的正偏度^[24].

研究区土壤中 Cd 富集严重, 0 ~ 25、25 ~ 50 和 50 ~ 75 cm 不同土层之间 Cd 全量之间的相关性 & 全量与酸提取态之间的相关性如图 1 所示. 表层与亚表层之间呈对数线性相关 ($R^2 = 0.8084$, $P < 0.05$), 亚表层与底层之间对数相关性系数 R^2 为 0.7577, 而表层与底层相关性仅为 0.5870, 说明土壤中重金属的运输能力主要取决于它与土壤成分的相互作用^[25]. 从图 1(b) 中可看出, 0 ~ 25、25 ~ 50 和 50 ~ 75 cm 不同土层中 Cd 全量与弱酸提取态之间的 CF 均不在中心线上, 底层较表层与亚表层来

表 3 剖面土壤重金属含量特征¹⁾
Table 3 Characteristics of heavy metals of profile soil

指标	有效土层厚度 /cm	最小值 /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	均值±标准差	偏度	峰度	变异系数/%	富集系数
Cd	0~25	0.10	3.14	1.06±0.93	1.29	1.76	87.74	4.08
	25~50	0.10	4.79	1.08±1.42	2.35	6.13	131.48	4.15
	50~75	0.15	5.74	1.10±1.69	2.77	8.06	153.64	4.23
Cr	0~25	113.00	198.30	142.80±28.50	0.83	-0.33	19.96	1.85
	25~50	112.30	184.70	141.77±25.49	0.32	-1.17	17.98	1.84
	50~75	104.70	217.20	146.07±38.50	0.91	-0.62	26.36	1.90
Ni	0~25	37.90	99.40	67.25±17.73	0.27	0.05	26.36	1.98
	25~50	31.20	110.80	66.66±22.96	0.23	0.51	34.44	1.97
	50~75	34.20	131.00	63.40±28.94	1.46	2.69	45.65	1.87
As	0~25	6.39	22.53	14.28±5.81	-0.22	-1.42	40.69	1.75
	25~50	5.98	22.82	14.37±6.22	-0.07	-1.50	43.28	1.76
	50~75	5.10	24.66	14.24±7.18	0.18	-1.46	50.42	1.74
Hg	0~25	0.07	0.31	0.20±0.09	-0.24	-1.38	45.00	3.33
	25~50	0.07	0.32	0.21±0.09	-0.33	-1.45	42.86	3.50
	50~75	0.07	0.30	0.20±0.09	-0.43	-1.59	45.00	3.33

1) 土壤背景值根据近十年来四川省主要农业区开展的多目标区域地球化学调查表层土壤中元素含量统计,表中 Cd、Cr、Ni、As 和 Hg 的土壤背景值分别为 0.26、76.99、33.91、8.17 和 0.06 mg·kg⁻¹,具体参考文献[2]



(a) 不同土层 Cd 全量与全量之间的 CF 相关性;(b) Cd 全量和弱酸提取部分之间的 CF 相关性

图 1 不同土层之间 Cd 元素线性相关分析

Fig. 1 Linear correlation analysis of Cd elements between different soil layers

说,更偏离中心线,表明 3 层中 Cd 全量与弱酸提取态之间不具有相似性,Cd 弱酸提取态含量在所有形态中不占主导.

2.2 剖面土壤的能谱特征分析

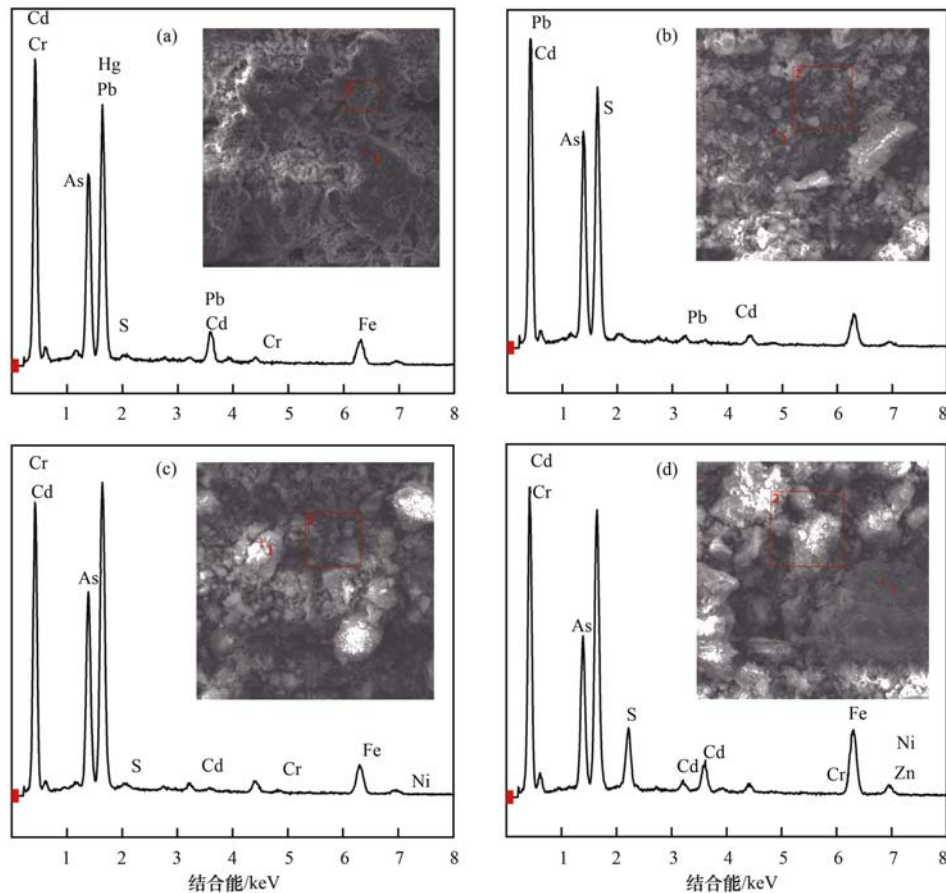
2.2.1 不同层次土壤的 SEM-EDS 特征

为进一步验证复垦土壤剖面不同深度的物相组成,对其进行电镜扫描能谱分析,如图 2 所示.图 2(a)~2(c)分别代表的是 0~25、25~50 和 50~75 cm 的土壤,而图 2(d)则是硫磺矿渣样品.通过扫描电镜观察其形貌特征可以发现,样品中存在较多的次棱角状、棱角状颗粒,较均匀地分布在质地均一的土壤微粒物质中.各土层厚度之间土壤黏粒形貌相似,无明显差异;硫磺矿渣明显颗粒块大,形状不规

则.X-射线能谱图可以看出,所有的图谱特征大体一致,其元素组成相似,主要包括 Cd、As、S 和 Fe 等元素.图 2(d)中元素组成最多,其中重金属 Cd、Cr、As 及 Fe、S 元素含量较高,矿渣中还含有少量的 Ni、Zn 等元素,而图 2(b)中元素最少,但可以发现都含有 Cd 元素.

2.2.2 不同土层深度面扫描分析

对不同剖面深度的土壤以及硫磺矿渣样品进行 S、Fe、Zn 和 Cd 等元素的面扫描,其结果如图 3 所示,不同深度下各种元素的分布形式不同.由图 3 可见,不同样品中 Fe 元素均呈均匀分布,无明显堆积现象,硫磺矿渣样品相比较土壤样品来说,Fe 元素含量更为密集;其次是 S 元素,图 3(a)和 3(d)中 S



(a) 表层土壤样品(0~25 cm);(b) 亚表层土壤样品(25~50 cm);(c) 底层土壤样品(50~75 cm);(d) 硫磺矿渣样品

图2 不同土层厚度下 X-射线电子衍射能谱图

Fig. 2 X-ray electron diffraction spectra under different thicknesses of soil layers

元素含量较多,呈现局部堆积现象,图3(d)中更为显著,而图3(b)和图3(c)中S元素则是零星分布.Cd和Zn元素呈分散状分布,在表层土壤及矿渣中分布面积较广,而随着深度增加,其密集程度降低.图3中Fe和S元素占据大部分面积,Cd和Zn元素呈现一致的离散状态.Cd和Zn元素以较稀疏的状态镶嵌于Fe和S元素中,主要是以类质同象形式赋存其中的.

2.3 土壤重金属污染风险评价

土壤重金属化学形态的分析可为探讨重金属的来源、赋存状态及生物有效性提供了重要的信息^[26].研究区重金属Cd富集严重,故选择Cd元素为研究对象,BCR法提取其各种形态,探究Cd的潜在风险.不同土层Cd形态的潜在风险结果如图4所示.比较RAC可看出,随着土壤的纵向沿深,平均RAC呈下降趋势.其中,表层(0~25 cm)Cd的平均RAC为23.55%,30%的样点为高风险,其余均属于中等风险.亚表层(25~50 cm)和底层(50~75 cm)Cd的平均RAC分别为19.53%和13.53%,除底层中有40%样点处于低风险之外,其它两层中样点均为中等风险.比较RSP计算结果,不同土层也存在

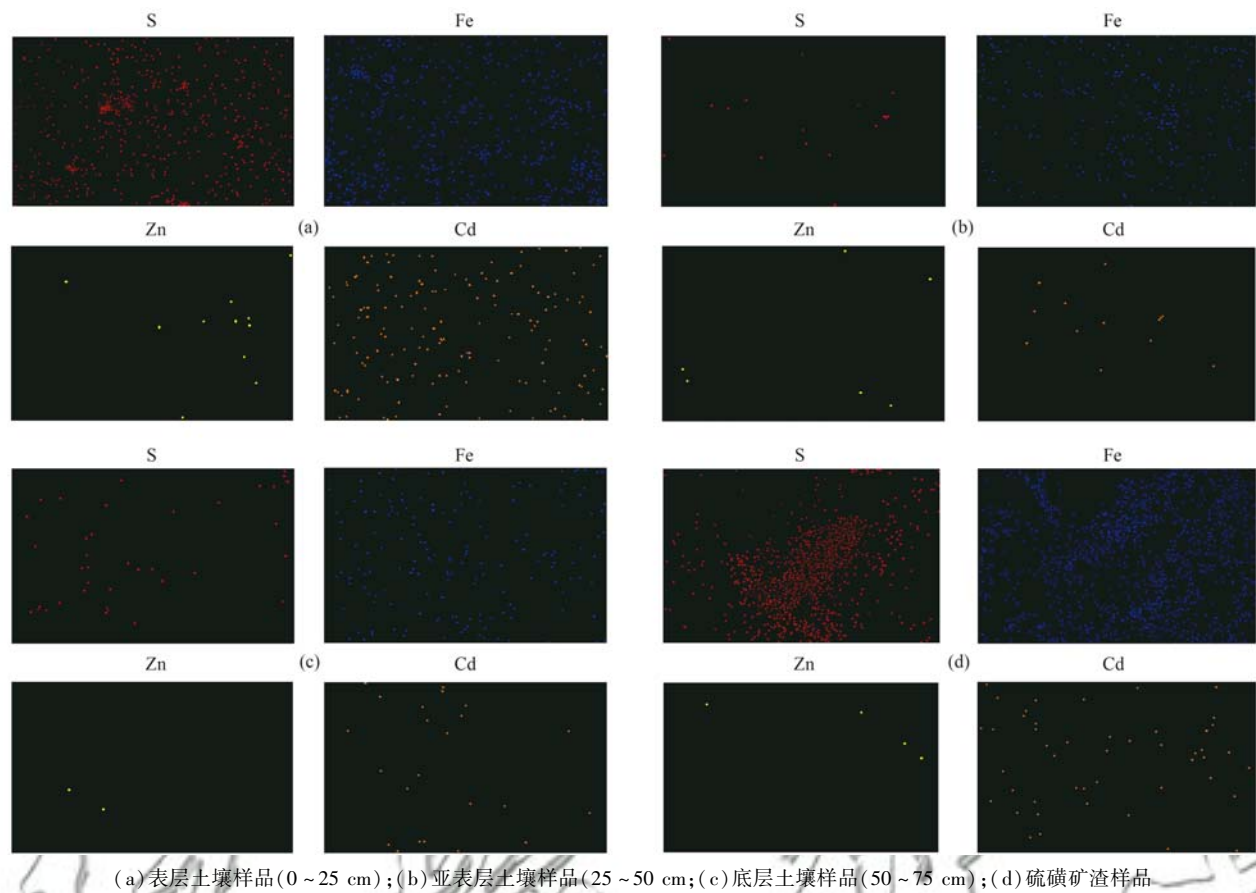
着差异.表层Cd的RSP均值为7.51,属于重度污染,其中有两个样点RSP分别超平均值的1.67倍和5.16倍,亚表层Cd的平均RSP为23.72,所有样点RSP均在1以上,底层Cd的平均RSP相对前两层来说较小,为1.56,70%的样点属于无污染.

2.4 土壤剖面Cd各形态影响因素研究

有研究发现土壤重金属的累积能力不仅与重金属的全量有关,更与其赋存形态密切联系^[27],尽管土壤重金属全量在一定程度上能反映其污染程度,但在评价潜在风险时存在局限性,重金属的流动性、毒性、生物可利用性等主要取决于其形态分布^[28].土壤重金属的形态含量变化主要受土壤理化性质、气候条件和人类活动等综合因素的影响,其中土壤理化性质最为显著.

2.4.1 土壤Cd全量

土壤重金属Cd的赋存形态分布主要取决于自身特性,与其重金属全量密切相关.重金属全量与各形态的相关系数能反映土壤重金属负荷水平对形态的影响^[29].Cd总量与4种形态的相关性如表4所示.不同土层Cd的各形态受全量影响明显,表层(0~25 cm)中4种形态与全量的相关系数均达0.8以



(a) 表层土壤样品(0~25 cm);(b) 亚表层土壤样品(25~50 cm);(c) 底层土壤样品(50~75 cm);(d) 硫磺矿渣样品

图3 不同土层厚度下S、Fe、Zn、Cd元素的面扫描分布

Fig. 3 Plan scanning analysis of Fe, S, Zn, and Cd elements in different thicknesses of soil layers

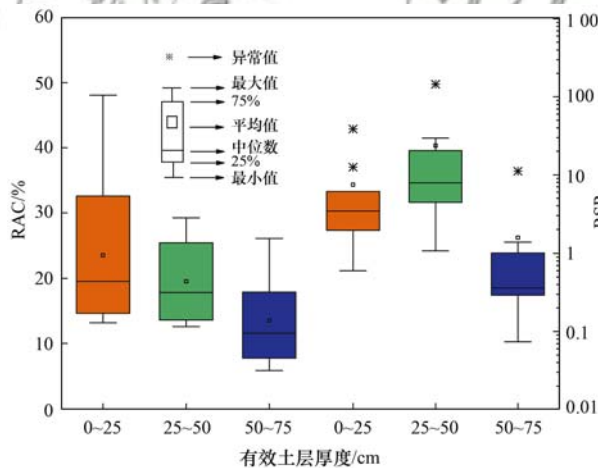


图4 不同土层下Cd的两种评价结果

Fig. 4 Two evaluation results of Cd under different soil layers

上($P<0.01$),呈极显著正相关,其中Cd可氧化态相关系数最大,为0.948.亚表层(0~25 cm)与底层(50~75 cm)相关系数相似,Cd全量与残渣态无显著相关性,而与弱酸提取态、可还原态和可氧化态的相关性均达0.9以上($P<0.01$),说明Cd的活性随着全量的增加更显著.

2.4.2 土壤酸碱度(pH值)

土壤酸碱度(pH)是影响重金属的赋存形态、生物有效性、吸附解吸过程及迁移能力的重要因素之

表4 不同土层土壤Cd总量与各形态的相关关系¹⁾

Table 4 Correlation matrix of the total heavy metal Cd and four forms in different soil layers

重金属形态	Cd 全量		
	0~25 cm	25~50 cm	50~75 cm
F1	0.907 **	0.970 **	0.992 **
F2	0.848 **	0.993 **	0.997 **
F3	0.948 **	0.943 **	0.967 **
F4	0.835 **	0.358	0.063

1) **表示呈极显著相关($P<0.01$)

一,pH的改变会导致土壤各离子之间的吸附、沉淀、配位等发生变化.Cd在不同酸碱度下各形态占全量的质量分数如表5所示.由于不同层次土壤介质之间的差异,其土壤pH分布也不同.表层(0~25 cm)酸性土壤中可氧化态占全量质量分数较低,可还原态在中性和碱性土壤中占全量质量分数较高.0~25 cm土层中随着pH的增大,可还原态(铁锰氧化物结合态)呈上升趋势,这可能是由于氧化物表面的专性吸附随pH升高而增强所导致的.亚表层(25~50 cm)和底层(50~75 cm)在不同酸碱度下均是可还原态占主导,两层中残渣态均在碱性中占比最高,碱性条件下Cd易形成沉淀.

表5可以看出,不同层Cd的4种形态比例大小

排序不同. 表层(0 ~ 25 cm)大致排序为可还原态 > 残渣态 > 弱酸提取态 > 可氧化态, 亚表层(25 ~ 50 cm)和底层(50 ~ 75 cm)中 Cd 形态的关系为可还原态 > 弱酸提取态 > 残渣态 > 可氧化态. 3 层中 Cd 的含量主要由可还原态(铁锰氧化物结合态)决定, 铁锰氧化物结合态与 Cd 全量相关性最强. 铁锰氧化物结合态的 Cd, 是较强的离子键结合, 不易释放,

Cd 被吸附或沉淀于 Fe/Mn 氧化物表面形成氢氧化物或碱式盐, 但如果土壤中氧化还原电位发生变化时, 成为生物可利用态^[30,31], 故不同土层中 Cd 的迁移因其生物有效性而存在差异, 亚表层相对于表层与底层来说, 可还原态加上弱酸提取态的占比较高, 故其 Cd 的流动性在该层中更强烈, 可能有向表层与底层迁移的趋势.

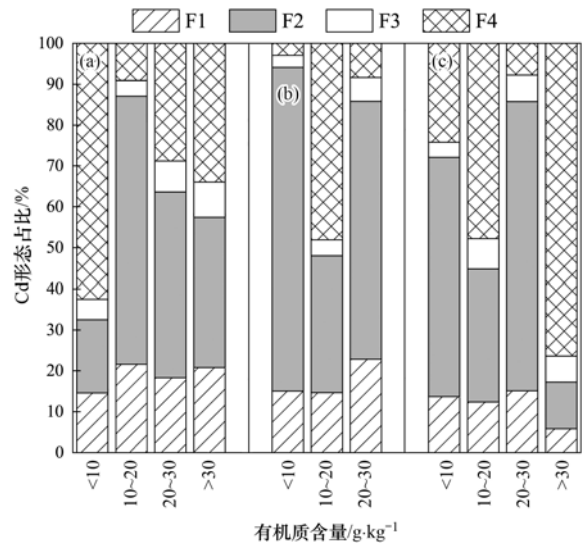
表 5 不同酸碱度下 Cd 在各土层中 4 种形态占全量的质量分数/%

形态	表层(0 ~ 25 cm)			亚表层(25 ~ 50 cm)			底层(50 ~ 75 cm)		
	酸性	中性	碱性	酸性	中性	碱性	酸性	中性	碱性
	4.76 ~ 6.41	7.09 ~ 7.51	7.79 ~ 8.05	4.92 ~ 6.26	6.71 ~ 7.45	8.02 ~ 8.12	5.61 ~ 6.17	6.54 ~ 7.35	7.60 ~ 8.11
F1	24.03	14.89	16.06	28.74	14.29	14.29	14.79	11.75	19.23
F2	33.48	60.37	61.93	61.81	64.86	62.67	69.16	59.29	34.62
F3	7.08	6.12	6.42	4.72	4.00	8.29	7.00	3.28	8.65
F4	34.55	18.35	15.14	4.13	14.86	16.13	8.59	24.86	34.62

2.4.3 土壤有机质和阳离子交换量(CEC)

土壤有机质和阳离子交换量(CEC)亦是影响土壤重金属形态的重要因素. 土壤有机质能与重金属离子形成具有不同化学和生物学的稳定性物质, 影响重金属各形态的含量及所占比例, 并使重金属的不同形态之间发生相互转化^[32]. CEC 因土壤矿物组成的不同而不同, 对重金属离子的吸附能力也存在差异. 图 5 为不同有机质含量下 Cd 各形态的含量比较, 表层(0 ~ 25 cm)中有机质含量小于 10 g·kg⁻¹ 时, 残渣态占比最高, 当有机质 10 ~ 20 g·kg⁻¹, 弱酸提取态和可还原态占主导; 亚表层(25 ~ 50 cm)和底层(50 ~ 75 cm)中有机质含量在 20 ~ 30 g·kg⁻¹ 之间时, 除残渣态之外, 其他形态含量均较高, 比例顺序为可还原态 > 弱酸提取态 > 可氧化态. 图 6 为不

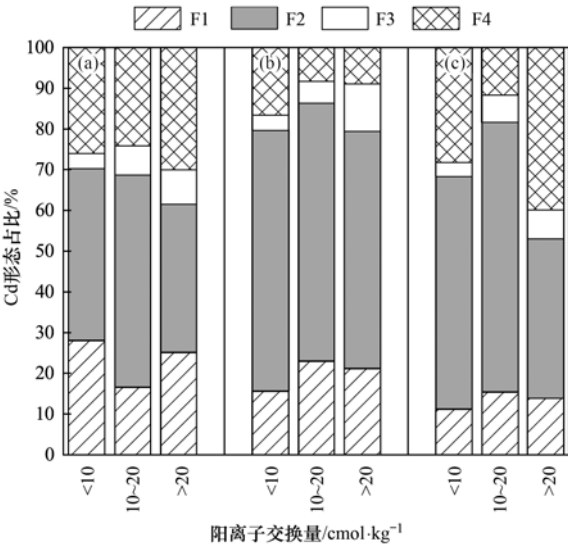
同阳离子交换量下 Cd 各形态的分布情况. 从图 6 可看出, 不管在哪个土层中, 当阳离子交换量为 10 ~ 20 cmol·kg⁻¹, 其生物有效性最高, 其中可还原态占主导; 随着深度的增加, 可还原态含量缓慢增加, 而可氧化态含量逐渐降低.



(a) 表层土壤样品(0 ~ 25 cm); (b) 亚表层土壤样品(25 ~ 50 cm); (c) 底层土壤样品(50 ~ 75 cm)

图 5 有机质与 Cd 各形态的关系

Fig. 5 Relationship between organic matter and Cd forms



(a) 表层土壤样品(0 ~ 25 cm); (b) 亚表层土壤样品(25 ~ 50 cm); (c) 底层土壤样品(50 ~ 75 cm)

图 6 阳离子交换量(CEC)与 Cd 各形态的关系

Fig. 6 Relationship between cation exchange capacity (CEC) and the morphology of Cd

3 讨论

本研究区复垦前存在较长时期的硫铁矿开采和不同时期的土法冶炼, 废弃硫铁矿及硫磺矿堆积严重, 导致整个矿区污染加剧, 2013 年进行了复垦整治. 但野外踏勘发现区内仍有 3 个规模较大的矿渣堆分布, 局部耕地可见土法冶炼的炼炉, 土壤中有硫磺渣分布. 通过检测, 土壤重金属 Cd 超标严重. 造

成本区域土壤 Cd 污染的主要原因是该土壤中含有较多的冶炼矿渣(可能还有黄铁矿),其中存在超显微颗粒的闪锌矿,Fe 和 S 元素含量丰富,Cd 元素是以类质同象的形式赋存其中的^[33]. Cd 元素作为一种稀散元素,在自然界中一般以类质同象的形式存在于闪锌矿之中^[34],同时研究发现 Cd 在硫化物矿床中主要以 3 种形式存在:①以类质同象形式赋存在硫化物中,所占质量分数一般在 10^{-3} 以上. ②硫镉矿呈固溶体形式分布在硫化物中或与硫化物共生. ③硫化物对 Cd^{2+} 具有较强的吸附能力,特别是闪锌矿对 Cd^{2+} 吸附能力极强^[35]. 本研究中可以看出,表层土壤及硫镉矿渣中 Fe-Cd 类质同象明显,Zn 和 Cd 呈正相关趋势;Fe 是变价元素,在氧逸度高时可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,鉴于 Cd 与 Fe^{2+} 地球化学参数相似,由此 Cd 进入晶格占据 Fe 的晶格位置^[36]. 在表生环境下,CdS 与 O_2 、 H_2SO_4 反应可形成 CdSO_4 ($\text{CdS} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CdSO}_4$, $\text{CdS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$). 从而使以类质同象形式存在的 Cd 释放出来,形成 Cd^{2+} , CdSO_4 溶解度大,能长期在水中溶解迁移(只有在强碱性条件下,才会沉淀),从而进入土壤溶液,进入农作物之中. 释放出的 Cd 能否容易地进入环境主要取决于它们的迁移特性,土体成分又受理化性质的影响,故研究区重金属超标则是矿渣体与土壤性质之间一系列化学反应产生而来.

不同的评价方法呈现出不同的评价结果在不少研究中均有报道. 如叶宏萌等对武夷山茶园土壤中重金属进行污染评价,发现风险评价编码法(RAC)中 Pb 呈现中等风险,而次生相与原生相分布比值法(RSP)的结果则为无污染~轻度污染^[37]. 陈明等^[38]研究了钨尾矿库周边土壤中重金属 Cd 与 Pb 的潜在风险,富集系数法评价的平均污染程度为 $\text{Cd} \gg \text{Pb}$,而 RSP 法评价的平均污染程度则是 $\text{Cd} < \text{Pb}$,差别较大. Marrugo-Negrete 等^[39]的研究发现,Ni 的地积累指数为重度污染,而 RAC 法则是低风险. 杨新明等^[40]利用潜在生态风险指数法和 RAC 法对 As 进行评估,潜在生态风险指数法的结果是处于轻微-中等风险水平,而 RAC 结果为低风险. 本研究亦是如此,两种评价结果不同. 造成这种差异原因一方面可能是判断标准和关注点的不同,RAC 侧重于生物可直接利用形态的污染程度,而 RSP 关注于直接可利用与潜在可利用的污染程度. 另一方面可能是评价等级划分有偏差,RAC 的评价等级比 RSP 的评价等级更广泛,故评判的结果存在差异,两种评价方法可互为补充,使评价结果更加合理.

研究区重构土体中重金属 Cd 污染严重,故对

其进行重金属形态分析,不同形态重金属具有不同的地球化学特性,而有效态的含量决定其生态风险及生物毒性. 本研究表明,各土层厚度下,可还原态(铁锰氧化物结合态)比例最高,其生态风险较低,这进一步验证了研究区虽然土壤 Cd 全量较高,但生物可利用系数偏低,主导作物玉米籽粒中重金属含量低^[41]. 土壤重金属 Cd 形态分布,很大程度上取决于土壤理化性质的影响^[42],研究中 Cd 的 4 种形态的相对分布与总量关系密切,基本上相关系数均达 0.8 以上,其中对可还原态和可氧化态的影响更甚. 另外,pH、有机质和阳离子交换量更是其重要影响因素之一. 不同酸碱度下,各形态差异较大,在表层土壤中,随着 pH 的增大,弱酸提取态与残渣态占比逐渐降低,可氧化态变化不大,而可还原态呈上升趋势;在亚表层和底层土壤中随着 pH 的增大,残渣态占比逐渐增加,可能原因是表层受外界环境影响较大,而亚表层和底层相对来说影响较小. 有机质和阳离子交换量同样影响着 Cd 形态的变化. 宋杨^[43]的研究发现添加含有大量有机质的固态污泥和秸秆均能使土壤中交换态镉和残渣态镉的含量降低,但同时也使土壤中铁(铝/锰)氧化物结合态镉和有机结合态镉的含量升高. 但图 5 中显示,有机质含量在 $20 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,各形态含量较高,当超过 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,生物有效性有下降的趋势,究其原因可能是由于有机物质的各种影响相互抵消所致^[44]. 一般来说,随着土壤 CEC 含量的增加,重金属的生物有效性降低^[45]. 本文中当阳离子交换量 CEC 在 $10 \sim 20 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,不同土层下各形态的含量是最高的,生物有效性也是最大的;当 CEC 含量大于 $20 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,其潜在生物有效性有下降趋势,可能原因是阳离子交换量含量增加,土壤对于重金属离子吸附固持作用增大,使其有效性降低^[46].

4 结论

(1)从剖面角度来看,5 种重金属全量的变化趋势并不明显;富集系数表明 Cd 是研究区主要障碍因子,应为优先控制对象,并采取相关措施进行改善.

(2)不同深度的能谱特征基本一致,其元素组成相似,Cd、As、S 和 Fe 等元素在样品中均有分布,矿渣中还含有少量的 Ni 和 Zn 等元素;面扫描结果显示,Fe 和 S 元素密集分布,而 Cd 和 Zn 元素呈一致的离散状态分布,表明 Cd 以类质同象形式存在于闪锌矿之中.

(3)重金属的移动性主要受各形态分布影响,其相关性分析表明,除亚表层与底层的残渣态之外,

Cd 各形态与全量之间相关系数达 0.8 以上;不同 pH 下随着深度的增加,其形态占比存在差异,且在不同剖面下可还原态占主导,说明土壤中 Cd 可能会受环境因素的影响而发生迁移;当有机质含量大于 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和阳离子交换量含量大于 $20 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,生物有效性均降低,主要归结于重金属总量与土壤理化性质之间的相互影响与相互制约。

参考文献:

- [1] 周妍, 罗明, 周旭, 等. 工矿废弃地复垦土地跟踪监测方案制定方法与实证研究[J]. 农业工程学报, 2017, **33**(12): 240-248.
Zhou Y, Luo M, Zhou X, *et al.* Making method of tracking monitoring scheme for abandoned industrial and mining land reclamation and its empirical research[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, **33**(12): 240-248.
- [2] 张世文, 周妍, 罗明, 等. 废弃地复垦土壤重金属空间格局及其与复垦措施的关系[J]. 农业机械学报, 2017, **48**(12): 237-247.
Zhang S W, Zhou Y, Luo M, *et al.* Spatial pattern of heavy metal in reclaimed soil of wasteland and its relationship to reclamation measures[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, **48**(12): 237-247.
- [3] Zhang S W, Liu H L, Luo M, *et al.* Digital mapping and spatial characteristics analyses of heavy metal content in reclaimed soil of industrial and mining abandoned land[J]. Scientific Reports, 2018, **8**(1): 17150.
- [4] 刘慧琳, 葛畅, 周妍, 等. 硫磺矿废弃地复垦土壤重金属含量演变规律研究[J]. 安徽农业大学学报, 2018, **45**(1): 123-130.
Liu H L, Ge C, Zhou Y, *et al.* Variations of heavy metals in the reclaimed soil from a sulfur mine wasteland[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2018, **45**(1): 123-130.
- [5] Sastre J, Hernández E, Rodríguez R, *et al.* Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident[J]. Science of the Total Environment, 2004, **329**(1-3): 261-281.
- [6] 刘智峰, 呼世斌, 宋凤敏, 等. 陕西某铅锌冶炼区土壤重金属污染特征与形态分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(4): 818-826.
Liu Z F, Hu S B, Song F M, *et al.* Pollution characteristics and speciation analysis of heavy metals in soils around a lead-zinc smelter area in Shaanxi Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(4): 818-826.
- [7] Shen F, Liao R M, Ali A, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, **139**: 254-262.
- [8] 严明书, 李武斌, 杨乐超, 等. 重庆渝北地区土壤重金属形态特征及其有效性评价[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(1): 64-70.
Yan M S, Li W B, Yang L C, *et al.* Speciation characteristics and effectiveness assessment of heavy metals in soils in Yubei district, Chongqing[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, **27**(1): 64-70.
- [9] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 449-459.
Ma H H, Peng M, Liu F, *et al.* Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in soil-crop system from a typical carbonate rocks area in Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 449-459.
- [10] 陈浩, 吉力力·阿不都外力, 刘文, 等. 博尔塔拉河沿岸土壤重金属含量特征与有机质、pH 值的关系[J]. 水土保持研究, 2016, **23**(5): 210-213.
Chen H, Jilili · Abuduwaili, Liu W, *et al.* Correlation between heavy metals organic matter, pH value in the soils along the Bortala river[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2016, **23**(5): 210-213.
- [11] 王逸群, 许端平, 薛杨, 等. Pb 和 Cd 赋存形态与土壤理化性质相关性研究[J]. 地球与环境, 2018, **46**(5): 451-455.
Wang Y Q, Xu D P, Xue Y, *et al.* Correlation between fractionation content of Pb, Cd and physico-chemical properties of contaminated soils[J]. Earth and Environment, 2018, **46**(5): 451-455.
- [12] 范明毅, 杨皓, 黄先飞, 等. 典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(8): 2425-2436.
Fan M Y, Yang H, Huang X F, *et al.* Chemical forms and risk assessment of heavy metals in soils around a typical coal-fired power plant located in the mountainous area[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2425-2436.
- [13] GB/T 17141-1997, 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- [14] HJ 680-2013, 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法[S].
- [15] HJ 780-2015, 土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法[S].
- [16] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(4): 1266-1273.
Zhong X L, Zhou S L, Huang M L, *et al.* Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, **18**(4): 1266-1273.
- [17] 徐良骥, 黄璨, 章如芹, 等. 煤矸石充填复垦地理化特性与重金属分布特征[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(5): 211-219.
Xu L J, Huang C, Zhang R Q, *et al.* Physical and chemical properties and distribution characteristics of heavy metals in reclaimed land filled with coal gangue[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, **30**(5): 211-219.
- [18] Chakraborty P, Babu P V R, Vudamala K, *et al.* Mercury speciation in coastal sediments from the central east coast of India by modified BCR method[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, **81**(1): 282-288.
- [19] 李佳璐, 姜霞, 王书航, 等. 丹江口水库沉积物重金属形态分布特征及其迁移能力[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(4): 1207-1217.
Li J L, Jiang X, Wang S H, *et al.* Heavy metal in sediment of Danjiangkou reservoir: chemical speciation and mobility[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(4): 1207-1217.
- [20] 林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 等. 九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 453-460.
Lin C Q, Huang H B, Hu G R, *et al.* Assessment of the speciation and pollution of heavy metals in paddy soils from the

- Jiulong river basin[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 453-460.
- [21] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4291-4299.
- Qin Y W, Zhang L, Zheng B H, *et al.* Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Taihu lake[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(12): 4291-4299.
- [22] Qiao P W, Yang S C, Lei M, *et al.* Quantitative analysis of the factors influencing spatial distribution of soil heavy metals based on geographical detector[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **664**: 392-413.
- [23] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 507-515.
- Dai B, Lü J S, Zhan J C, *et al.* Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong province, eastern China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 507-515.
- [24] 徐夕博, 吕建树, 徐汝汝. 山东省沂源县土壤重金属来源分布及风险评价[J]. *农业工程学报*, 2018, **34**(9): 216-223.
- Xu X B, Lü J S, Xu R R. Source spatial distribution and risk assessment of heavy metals in Yiyuan county of Shandong province[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, **34**(9): 216-223.
- [25] Jiang B, Adebayo A, Jia J L, *et al.* Impacts of heavy metals and soil properties at a Nigerian e-waste site on soil microbial community[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **362**: 187-195.
- [26] Adamo P, Iavazzo P, Albanese S, *et al.* Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **500-501**: 11-22.
- [27] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. *环境科学*, 1996, **17**(1): 89-92.
- Liu Q, Wang Z J, Tang H X. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metals[J]. *Environmental Science*, 1996, **17**(1): 89-92.
- [28] 王蕊, 陈明, 陈楠, 等. 基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比: 以龙岩市适中镇为例[J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4348-4359.
- Wang R, Chen M, Chen N, *et al.* Comparison of ecological risk assessment based on the total amount and speciation distribution of heavy metals in soil: a case study for Longyan city, Fujian province[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4348-4359.
- [29] 周小娟, 张嫣, 尹猛. 恩施北部土壤 Cd 形态分布特征及影响因素研究[J]. *腐植酸*, 2018, (2): 21-27.
- Zhou X J, Zhang Y, Yin M. Distribution characteristics and influence factors of Cd in soils of northern Enshi[J]. *Humic Acid*, 2018, (2): 21-27.
- [30] 杨长明, 张芬, 徐琛. 巢湖市环城河沉积物重金属形态及垂直分布特征[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2013, **41**(9): 1404-1410.
- Yang C M, Zhang F, Xu C. Chemical speciation and vertical distribution characteristics of heavy metals in sediment cores of an urban river from a typical city in Chaohu lake watershed[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2013, **41**(9): 1404-1410.
- [31] Vink J P M, Harmsen J, Rijnaarts H. Delayed immobilization of heavy metals in soils and sediments under reducing and anaerobic conditions; consequences for flooding and storage[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, **10**(8): 1633-1645.
- [32] 曹勤英, 黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. *生态科学*, 2017, **36**(6): 222-232.
- Cao Q Y, Huang Z H. Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors[J]. *Ecological Science*, 2017, **36**(6): 222-232.
- [33] 乔东海, 赵元艺, 汪傲, 等. 西藏多龙矿集区地堡铜(金)矿床年代学、流体包裹体、地球化学特征及其成因类型研究[J]. *地质学报*, 2017, **91**(7): 1542-1564.
- Qiao D H, Zhao Y Y, Wang A, *et al.* Geochronology, fluid inclusions, geochemical characteristics of Dibao Cu (Au) deposit, Duolong ore concentration area, Xizang (Tibet), and its genetic type[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, **91**(7): 1542-1564.
- [34] 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 等. 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色变化而变化[J]. *中国地质*, 2010, **37**(5): 1457-1468.
- Liu T G, Ye L, Zhou J X, *et al.* The variation of Fe and Cd correlativity in sphalerite with the variation of the mineral color[J]. *Geology in China*, 2010, **37**(5): 1457-1468.
- [35] 魏宏炼, 皮桥辉, 杨寿仁. 丹池成矿带稀散元素镉的富集规律研究[J]. *矿业工程*, 2017, **15**(2): 3-6.
- Wei H L, Pi Q H, Yang S R. Enrichment regular research of scattered element cadmium in Danchi metallogenic belt[J]. *Mining Engineering*, 2017, **15**(2): 3-6.
- [36] 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 等. 闪锌矿中的 Cd 主要类质同象置换 Fe 而不是 Zn[J]. *矿物学报*, 2010, **30**(2): 179-184.
- Liu T G, Ye L, Zhou J X, *et al.* Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, **30**(2): 179-184.
- [37] 叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 等. 武夷山茶园土壤中五种重金属的化学形态和生物有效性[J]. *环境化学*, 2016, **35**(10): 2071-2078.
- Ye H M, Li G P, Zheng M Z, *et al.* Speciation and bioavailability of five toxic heavy metals in the tea garden soils of Wuyishan[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(10): 2071-2078.
- [38] 陈明, 杨涛, 徐慧, 等. 赣南某钨矿区土壤中 Cd、Pb 的形态特征及生态风险评价[J]. *环境化学*, 2015, **34**(12): 2257-2262.
- Chen M, Yang T, Xu H, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals Cd and Pb in soils around a tungsten mine of Gannan[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(12): 2257-2262.
- [39] Marrugo-Negrete J, Pinedo-Hernández J, Díez S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú river basin, Colombia[J]. *Environmental Research*, 2017, **154**: 380-388.
- [40] 杨新明, 庄涛, 韩磊, 等. 小清河污灌区农田土壤重金属形态分析及风险评价[J]. *环境化学*, 2019, **38**(3): 644-652.
- Yang X M, Zhuang T, Han L, *et al.* Fraction distribution and ecological risk assessment of soil heavy metals in the farmland soil from the sewage irrigated area of Xiaoqing river[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(3): 644-652.
- [41] 胡青青, 聂超甲, 沈强, 等. 矿业废弃复垦地主导作物重金属健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(3): 534-543.
- Hu Q Q, Nie C J, Shen Q, *et al.* Assessment of health risk of heavy metals in major crops in mining abandoned reclamation land[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(3): 534-543.

- [42] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, **42**(2): 503-512.
- Guan T X, He H B, Zhang X D, *et al.* The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, **42**(2): 503-512.
- [43] 宋杨. 冻融作用下外源有机质对东北耕地土壤中重金属 Pb 和 Cd 赋存形态的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- Song Y. Effect of exogenous organic matter on the forms of lead and cadmium in freeze-thaw cycles [D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [44] Burgos P, Madejón E, Pérez-de-Mora A, *et al.* Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation[J]. Geoderma, 2006, **130**(1-2): 157-175.
- [45] 王哲, 必展盛, 郑春丽, 等. 生物炭对矿区土壤重金属有效性及形态的影响[J]. 化工进展, 2019, **38**(6): 2977-2985.
- Wang Z, Mi Z C, Zheng C L, *et al.* Effect of biochar on the bioavailability and transformation of heavy metals in soil of mining area[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, **38**(6): 2977-2985.
- [46] Zhou D M, Wang Y J, Cang L, *et al.* Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics[J]. Chemosphere, 2004, **57**(10): 1237-1244.

环境科学

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)