

doi: 10.12029/gc20230427003

徐磊, 管继云, 巴永, 陈伟志, 黄加忠, 程琰勋, 张亚, 瞿镗, 赵萌生. 2024. 云南中高山丘陵区土壤重金属元素空间分布格局及驱动机制[J]. 中国地质, 51(1): 304–326.

Xu Lei, Guan Jiyun, Ba Yong, Chen Weizhi, Huang Jiazhong, Cheng Yanxun, Zhang Ya, Qu Qiang, Zhao Mengsheng. 2024. Spatial distribution pattern and driving mechanism of heavy metal elements in soils of middle–alpine hilly region, Yunnan Province[J]. Geology in China, 51(1): 304–326(in Chinese with English abstract).

云南中高山丘陵区土壤重金属元素空间分布格局及驱动机制

徐磊^{1,2}, 管继云^{1,2}, 巴永^{1,2}, 陈伟志^{1,2}, 黄加忠^{1,2},
程琰勋^{1,2}, 张亚^{1,2}, 瞿镗^{1,2}, 赵萌生^{1,2,3}

(1. 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南昆明 650100; 2. 自然资源部自然生态系统碳汇工程技术创新中心, 云南昆明 650100; 3. 中国地质大学(武汉)高等研究院, 湖北武汉 430078)

摘要:【研究目的】查清滇中高山丘陵区土壤重金属地球化学特征及驱动机制, 服务于高原特色农业发展和乡村振兴战略的实施。【研究方法】以滇中大姚县、姚安县和南华县为研究区, 依据 1:25 万土地质量地球化学调查数据, 采用地统计学分析土壤重金属来源、空间分布格局及驱动机制, 建立滇中高山丘陵区土壤重金属表生地球化学过程驱动模式。【研究结果】研究区表层土壤中 Cd、Hg 含量均值高于深层土壤背景值, Cr、Ni 高于云南省土壤背景值, 除 As、Hg、Sb 外的其他重金属显著高于全国土壤背景值, 局部地区土壤可能存在 As、Cd、Pb 生态风险。构建的最小数据集的元素为 As、Co、Cr、TFe、Ni、Pb、Sb、Sn、V、Zn, 莫兰指数显示均具有显著的正空间自相关性。空间分布特征呈现变质岩和侵入岩重金属含量高、碎屑岩和第四系冲积物含量低的特点。多元统计分析表明 Co、Cr、TFe、Mn、Ni、V 主要来源于成土母质, As、Sb、Sn 受原生地层与成矿地质背景影响较大, Cd、Pb、Zn 主要受工矿活动等人类活动影响。【结论】重金属元素的分布与地层分布高度耦合, 地质背景控制了表层土壤重金属的空间分布格局, 不同土壤类型和土地利用类型土壤重金属含量显著差异。岩石风化作用驱动了重金属的垂向迁移和富集, 重金属含量与高程呈显著的多项式线性拟合趋势, 有机质和 pH 是不同高程区间控制重金属行为的主控因素。研究区强烈的表生地球化学作用重塑了重金属的宏观分布, 受自身化学性质的制约以及环境条件(坡度、pH、有机质等)的影响在土壤中发生分配、迁移、富集, 人类活动影响了局部重金属的分布格局。

关键词: 土壤; 重金属; 空间分布; 驱动机制; 表生地球化学; 环境地质调查工程; 滇中

创新点: 依据系统的土地质量地球化学调查数据, 运用地统计学分析方法, 通过滇中高山丘陵区土壤重金属空间分布格局及控制因素研究, 建立土壤重金属表生地球化学过程驱动模式, 探明重金属空间分布的驱动机制, 为合理开发利用土地资源、土壤重金属污染防治和合理规划农业种植等提供科学依据, 进而服务于高原特色农业发展和乡村振兴战略的实施。

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)01-0304-23

Spatial distribution pattern and driving mechanism of heavy metal elements in soils of middle–alpine hilly region, Yunnan Province

收稿日期: 2023-04-27; 改回日期: 2023-06-16

基金项目: 中国地质调查局项目 (ZD20220211, ZD20220210, DD20230482)。

作者简介: 徐磊, 男, 1992 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为地质矿产及生态地质调查; E-mail: 1790968844@qq.com。

通讯作者: 赵萌生, 男, 1989 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为地质矿产及生态地质调查; E-mail: 724374968@qq.com。

XU Lei^{1,2}, GUAN Jiyun^{1,2}, BA Yong^{1,2}, CHEN Weizhi^{1,2}, HUANG Jiazhong^{1,2},
CHENG Yanxun^{1,2}, ZHANG Ya^{1,2}, QU Qiang^{1,2}, ZHAO Mengsheng^{1,2,3}

(1. *Kunming General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Kunming 650100, Yunnan, China;*
2. *Technology Innovation Center for Natural Ecosystem Carbon Sink, Ministry of Natural Resources, Kunming 650100, Yunnan, China;* 3. *Institute of Advanced Research, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China*)

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

[Objective] The investigation of the geochemical behavior of heavy metals in the surface geochemical process has important guiding significance for the construction of life community of mountains, rivers, forests, fields, lakes and grasses. The purpose of this study is to investigate the geochemical behavior and driving mechanism of soil heavy metals in the middle-alpine hilly region of southwest China. It will serve the implementation of the strategy of plateau characteristic agricultural development and rural revitalization.

[Methods] Based on 1 : 250000 land quality geochemical survey data in Dayao County, Yao'an County and Nanhua County in central Yunnan Province, the source, spatial distribution pattern and driving mechanism of soil heavy metals were analyzed by geostatistics, and the driving model of soil epigenetic geochemical process of heavy metals was established in the middle-alpine hilly region of southwest China. **[Results]** The results showed that the average content of Cd and Hg in the surface soil in the study area was higher than the background value of the deep soil, Cr and Ni were higher than the background value of the soil in Yunnan province, and other heavy metals except As, Hg and Sb were significantly higher than the national background value of the soil, and local soil may have ecological risks of As, Cd and Pb. The elements of the constructed minimum dataset are As, Co, Cr, TFe, Ni, Pb, Sb, Sn, V and Zn, and the Moran index shows significant positive spatial autocorrelation. The spatial distribution features high content of heavy metals in metamorphic rocks and intrusive rocks, low content of clastic rocks and quaternary alluvium. Multivariate statistical analysis and spatial distribution characteristics of heavy metals show that Co, Cr, TFe, Mn, Ni and V mainly come from the parent material, As, Sb and Sn are greatly affected by the primary strata and metallogenic geological background, Cd, Pb and Zn are mainly affected by human activities such as industrial and mining activities. **[Conclusions]** The distribution of heavy metals is highly coupled with the ground distribution. The spatial distribution pattern of heavy metals in surface soil is controlled by geological background, and the content of heavy metals in soil varies significantly among different soil types and land use types. The vertical migration and enrichment of heavy metals are driven by rock weathering, and the heavy metal content and elevation show a significant polynomial linear fitting trend. Organic matter and pH are the main factors controlling the heavy metal behavior at different elevation intervals. Strong epigenetic geochemistry in the study area reshaped the macroscopic distribution of heavy metals. Restricted by their own chemical properties and influenced by environmental conditions (slope, pH, organic matter, etc.), distribution, migration and enrichment of heavy metals occurred in the soil. Human activities affected the distribution pattern of local heavy metals.

Key words: soil; heavy metals; spatial distribution; driving mechanism; epigenetic geochemistry; environmental geological survey engineering; central Yunnan

Highlights: Based on the systematic land quality geochemical survey data, this paper uses geostatistical analysis methods, through the study of the spatial distribution pattern and control factors of soil heavy metals in the middle alpine hills of central Yunnan, to establish a soil heavy metal surface geochemical process-driven model, which explored the driving mechanism of spatial distribution of heavy metals. It provides scientific basis for rational development and utilization of land resources, prevention and control of soil heavy metal pollution and rational planning of agricultural planting, and then serves the implementation of plateau characteristic agricultural development and rural revitalization strategy.

About the first author: XU Lei, male, born in 1992, master, engineer, mainly engaged in geological, mineral resources and ecological geological investigation and research; E-mail: 1790968844@qq.com.

About the corresponding author: ZHAO Mengsheng, male, born in 1989, master, engineer, mainly engaged in geological, mineral resources and ecological geological investigation and research; E-mail: 724374968@qq.com.

Fund support: Supported by the projects of China Geological Survey (No. ZD20220211, No. ZD20220210, No. DD20230482).

1 引 言

表生地球化学是研究地球表生作用带的化学组成、化学作用和化学演化的一门地球化学分支学科(王瑞廷和欧阳建平, 2002), 是地球化学中一门古老而崭新的分支学科, 其核心就是研究地球表生带和地表景观中化学元素的迁移过程和机制。而土壤圈是地球表生带的重要组成部分, 土壤圈是连接岩石圈、水圈、生物圈和大气圈的关键边界, 是元素发生重新分配的重要场所(李括等, 2019; 成杭新等, 2019), 同时也是陆地生态系统的重要组成部分, 也是人类生存和发展的重要基础(刘媛媛等, 2021; 刘属灵等, 2023)。重金属是地球化学循环中对生态系统影响最大的物质组分, 直接对生态环境造成破坏, 我国城市、城郊和农村均存在不同程度的土壤重金属污染问题(Chen et al., 2023)。土壤重金属污染会改变土壤的理化性质, 也会通过食物链被人体吸收和积累, 进而危害人体健康(张鹏岩等, 2013; Yuan et al., 2014; Zhao et al., 2014)。通过研究地球表生带中一系列的物理、化学、生物过程以及人地交互作用中的元素地球化学行为, 揭示土壤重金属元素的含量变化、宏观分布规律及其驱动机制, 为合理开发利用土地资源和土壤重金属污染防治提供依据, 对于土壤污染治理与维护生态安全具有重要意义(杨玲等, 2022)。

李明龙(2021)在湖北省恩施市表生环境介质中硒与重金属的地球化学特征及生态效应的研究中发现成土母岩、铁锰氧化物、SOC、粒度等土壤理化性质及其化学风化强度是控制土壤中元素分布的重要因素。张祥年等(2010)研究了甘肃省白银市土壤污染性重金属元素的来源及表生地球化学行为, 认为 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 等重金属元素含量受表生因素影响而强烈富集, 经历氧化还原、水解、络合(螯合)、吸附—解吸、溶胶聚沉等多种土壤和水化学反应主要经水化学迁移和大气飘移、沉降等空间分散过程污染重金属元素经沉淀、吸附等表生作用而在区内土壤局部集中形成污染。成杭新等(2019)以峨眉山玄武岩、碳酸盐岩为地质背景的表生地球化学过程研究中发现, 表生环境中驱动 Ag 和 Pb 地球化学行为的主要因素为有机碳, 影响 Zn 和 Cd 的主要控制因素为 pH, 表生环境中 Cu、Ni、Co、Cr、Ti、V 的流失行为主要受 pH 驱动。因

此不同地质背景、不同景观地貌中, 在不同的表生条件下, 重金属空间分布格局显著差异, 且驱动因素也存在明显的差异性。云南中部地区以中高山丘陵地貌为主, 广泛发育中生代红层, 对云南地区中高山丘陵地形地貌下的表生环境中土壤重金属驱动机制尚待开展研究。

云南位于青藏高原东南侧, 宏观地貌格局受大地构造制约, 各地貌类型和地貌单元具有独特的构造背景, 岩石性质强烈影响地貌发育, 造成山地、丘陵、喀斯特等地貌广泛发育。该区沟谷纵横、水系发育、植被覆盖较厚、水热充足, 岩石风化作用强烈, 表生地球化学过程活跃复杂。同时西南地区土壤多种重金属含量远高于全国土壤背景值, 相关研究表明与该区的特殊地质过程密切相关, 多数土壤重金属处于一种“高背景、低活性”状态(武永锋等, 2008)。因独特复杂的地形地貌, 滇中地区绝大多数重要农耕区主要分布在山间盆地, 因此本文选取滇中大姚县—姚安县—南华县为研究区, 以重金属元素为研究对象, 探讨中高山丘陵区土壤中重金属元素的含量特征、来源、空间分布格局及驱动机制, 以期为土壤重金属污染防治、合理开利用土地资源、规划农业种植等提供科学依据, 服务于云贵高原特色农业发展及乡村振兴战略实施。

2 材料与方 法

2.1 研究区概况

研究区位于滇中楚雄地区的大姚县、姚安县和南华县(图 1), 面积 8213 km², 地势大致由西北向东南倾斜(图 2a), 从南北展布看, 具有中部高、南北低、北部比南部稍高的特点, 从东西展布看, 东西稍高、中部低缓。海拔最高处为大姚县百草岭, 海拔 3657 m, 最低点是双柏县与玉溪市新平县交界的三江口, 海拔 556 m。区内褶皱、断裂发育, 山高谷深, 地形复杂。境内多山, 山地面积占 90% 以上, 盆地及江河沿岸的平坝所占面积不到 10%, 是一个以高中山和低山丘陵为主的地区, 主要山脉有西南的哀牢山、西北的百草岭, 山间盆地主要以姚安平坝区为典型。区内地跨金沙江、元江两大水系, 金沙江属长江上游段, 主要河流有渔泡江、蜻蛉河、龙川江等, 均为南北向河流, 其中渔泡江、龙川江是一级支流, 蜻蛉河是二级支流, 元江为红河上游主干流,

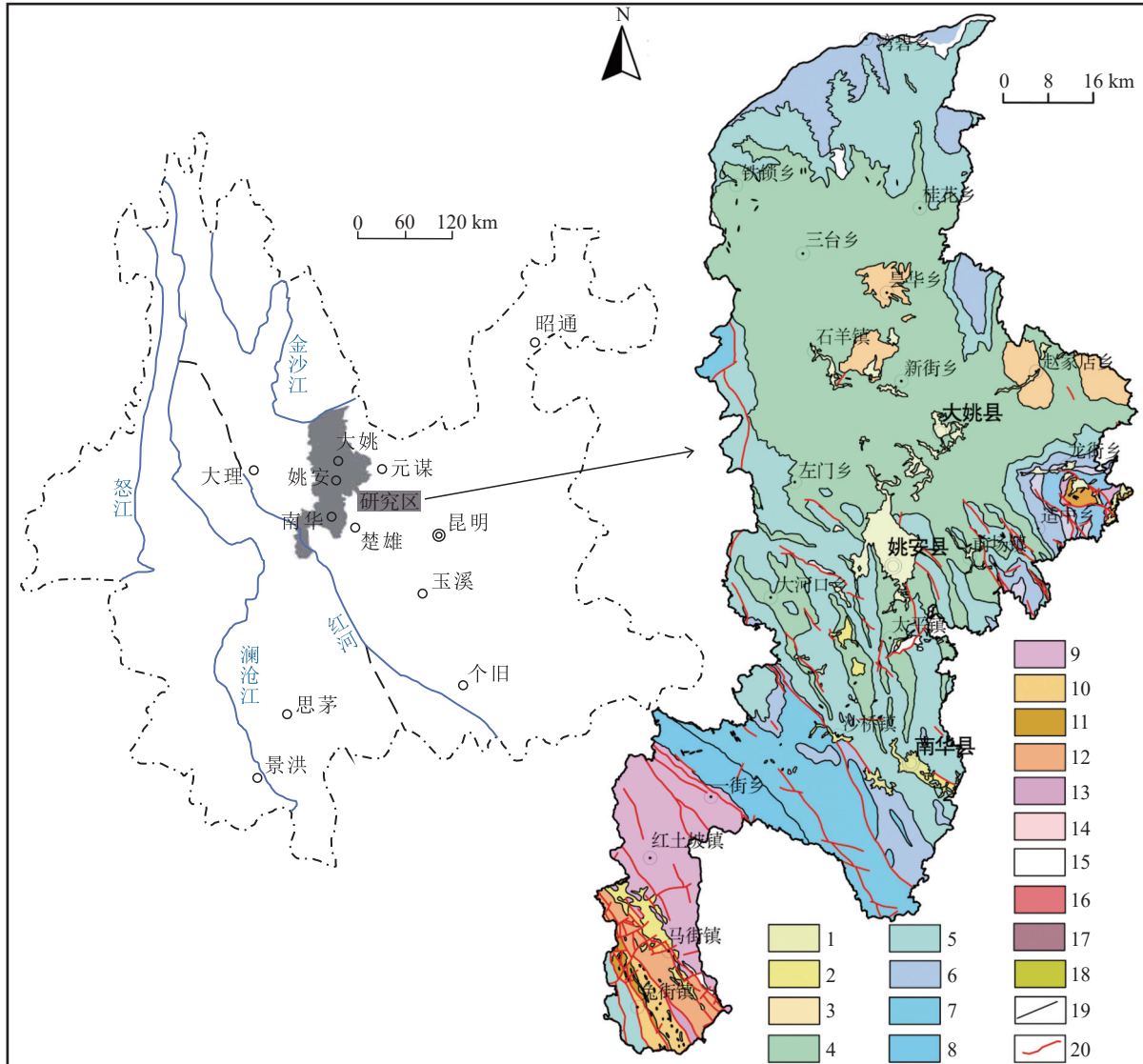


图 1 研究区地理位置及地质背景图

1—第四系; 2—新近系; 3—古近系; 4—上白垩统; 5—下白垩统; 6—上侏罗统; 7—中侏罗统; 8—下侏罗统; 9—上三叠统; 10—上二叠统; 11—下二叠统; 12—元古界哀牢山群; 13—元古界; 14—燕山期细粒含黑云母花岗岩、细粒黑云斜长花岗岩; 15—正长斑岩; 16—碱性粗面岩; 17—印支—燕山期蛇纹岩、斜辉辉橄岩、纯橄岩; 18—煌斑岩、云斜煌斑岩脉; 19—地质界线; 20—断层

Fig.1 Geographical location and geological background of the study area

1-Quaternary; 2-Neogene; 3-Palaeogene; 4-Upper Cretaceous; 5-Lower Cretaceous; 6-Upper Jurassic; 7-Middle Jurassic; 8-Lower Jurassic; 9-Upper Triassic; 10-Upper Permian; 11-Lower Permian; 12-Proterozoic Ailaoshan Group; 13-Proterozoic; 14-Yanshanian fine grained biotite granite, fine grained biotite plagiogranite; 15-Syenite porphyry; 16-Alkaline trachyte; 17-Indochine-Yanshanian serpentinite, harzburgite, dunite; 18-Lamprophyre, kersanite dike; 19-Geological boundaries; 20-Fault

区内为元江上段的礼社江。研究区属亚热带低纬高原季风气候, 由于山高谷深, 气候垂直变化明显(徐磊等, 2022), 日温差大, 年温差小, 干湿分明, 雨热同季, 日照充足, 蒸发量大。因地形和海拔的差异, 有明显的立体气候和区域小气候特征(秦元礼等, 2020), 呈“一山分四季, 十里不同天”的特点, 年均降水量 800~1000 mm, 年平均气温 14.8~21.9℃,

年日照时数约 2681 小时。

研究区内土壤类型受垂直气候影响呈典型的垂直地带性分布特征, 主要有燥红土、水稻土、紫色土、红壤、黄棕壤、棕壤和暗棕壤 7 种主要类型(图 2b), 其中紫色土面积分布最广, 燥红土主要分布在金沙江干热河谷地区, 水稻土主要分布在山间盆地, 棕壤和暗棕壤主要分布在高海拔区域。主要

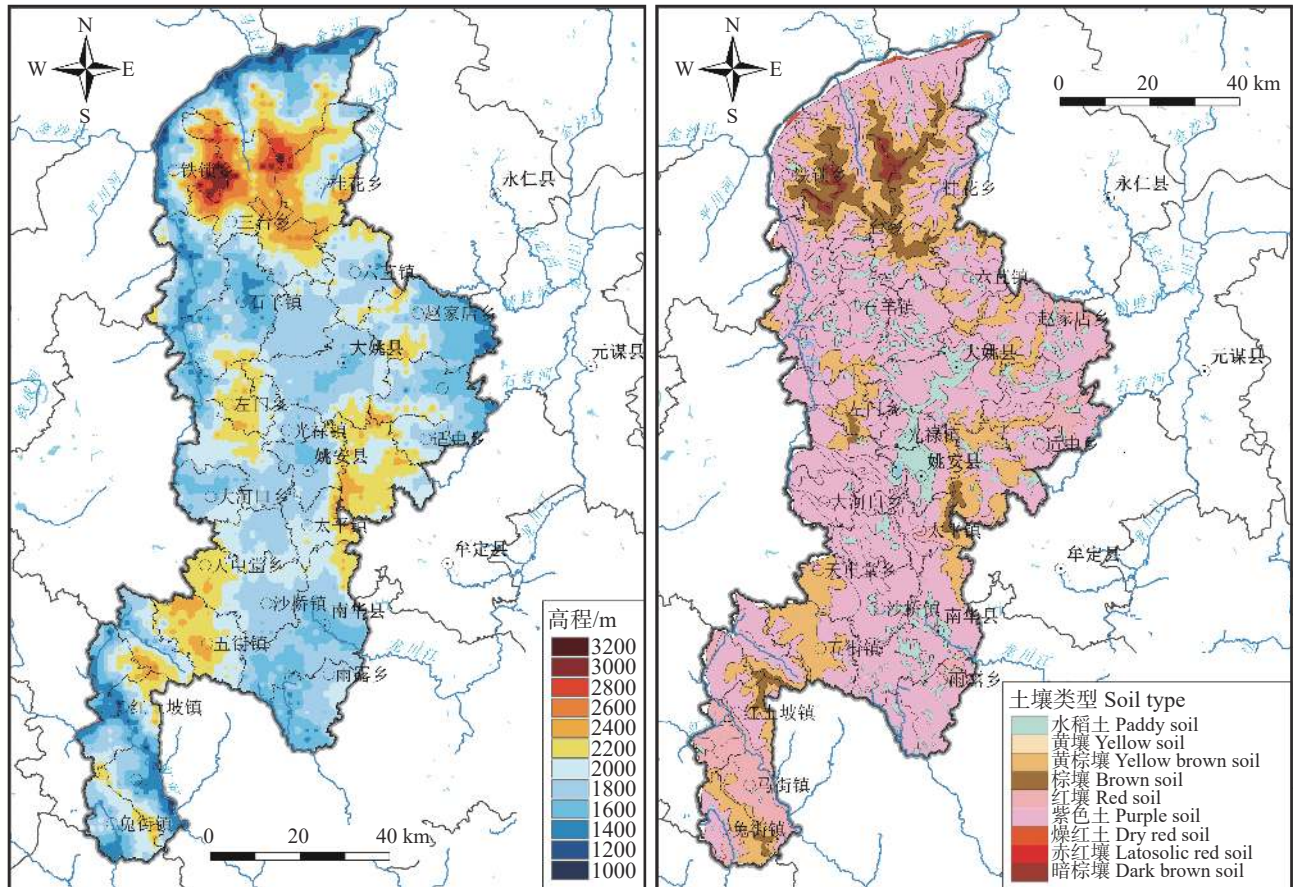


图2 研究区地势分布图及土壤类型图

Fig.2 The map of terrain distribution and soil type of the study area

土地利用类型为水田、旱地、果园、乔木林地、灌木林地和草地，林地占比面积最大，其次为旱地。研究区是滇中城市经济圈重要组成部分，大姚县是重要的核桃、蚕桑、花椒、中药材等高原特色产业基地；姚安平坝区是重要的粮食和蔬菜生产基地；南华是全国最重要的野生菌产地和最大的野生菌交易集散地，拥有“世界野生菌王国”、“中国核桃之乡”、“云南优质烟基地”等多张名片。

该区位于青藏高原东南缘的西南三江地区金沙江—哀牢山断裂带东侧，康滇地轴西南部，属川滇南北向构造带的中—新生代攀西裂谷的南延部分，该构造带是扬子准地台西南缘地壳张裂较为强烈的构造-岩浆岩带(宫伟和姜效典, 2017; 吴鹏等, 2019)。该区包含中新生代河湖相碎屑岩建造、喜马拉雅期富碱中酸性—碱钙性火山-斑岩建造、哀牢山变质岩建造(侯良刚等, 2020)，第四系冲积物主要分布在山间盆地，以姚安平坝区分布最广。中新生代河湖相碎屑岩主要岩性为紫红色砂岩、粉砂岩

和泥岩，在区内呈北西向广泛分布。喜马拉雅期富碱中酸性—碱钙性火山-斑岩建造主要分布在姚安县太平镇出露，该区分布着与喜山期富碱侵入岩密切相关的Pb-Ag-Au多金属矿区，其次主要零星分布在南华县南部的兔街镇。变质岩主要分布在南华县哀牢山地区，主要岩性为板岩、微晶片岩、片麻岩、变粒岩及砂板岩。研究区内矿产资源十分丰富，有煤、铜、铁、铅、锌、钛、铂、金、稀土、芒硝等，铜矿分布较广，主要分布在大姚中北部中生代碎屑岩区，以大姚县六苴铜矿为代表，铅锌矿主要分布在姚安碱性侵入岩区，以姚安铅锌矿为代表，金矿主要分布在姚安太平地区，煤矿主要分布在南华县一街至红土坡镇地区(图3)。区内矿山存在一定的开采活动，污染情况尚不清楚。

2.2 样品采集

按照《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0295-2016)使用网格加图斑的原则采集了2124件表层土壤组合样品(图3)。表层

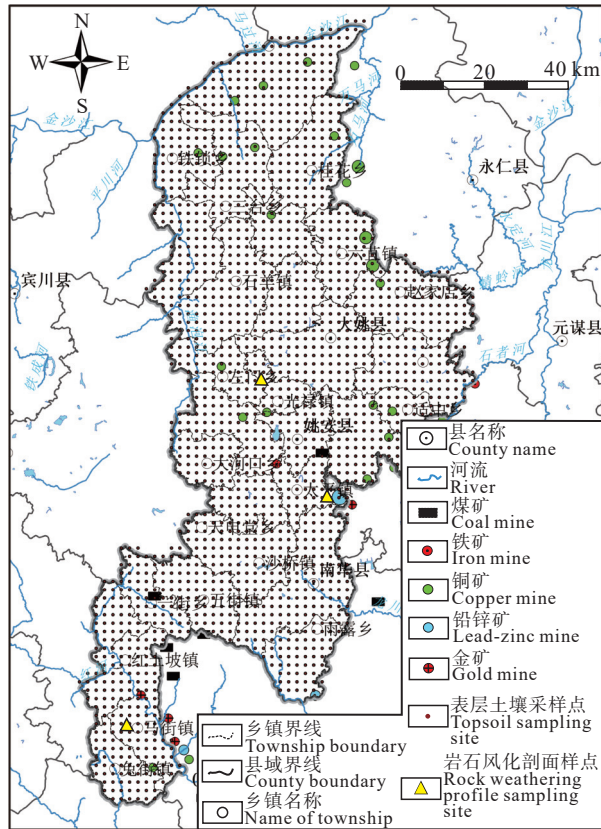


图 3 样品采集点位图及矿产分布图
Fig.3 Map of sampling point and mineral distribution

土壤样品采集密度为 1 点/km², 深层土壤样品采集密度为 4 点/km², 布设点位具有代表性、分布均匀性, 能控制到 3/4 个采样格面积以上。以样品代表性为主要原则, 选择在单元格子中最大汇水面积的盆地沟谷中采集土壤样品。多点采集组样, 表层土壤采样深度 0~20 cm, 深层土壤采样深度 150~180 cm, 原始重量大于 1 kg。样品自然阴干后过 20 目(0.8 mm)尼龙筛, 按 4 km² 大格等重量组合成 1 个分析样品, 样品重量大于 200 g。

分别在喜山期侵入岩、哀牢山变质岩和中生代碎屑岩区各采集了一条岩石风化剖面样品, 岩石风化剖面为较为完整的岩石风化成土剖面(基岩—过渡层—半风化层—风化层/土壤层), 剖面通常选取新挖掘道路旁出露的新鲜剖面。为保证样品为原生风化且未受外来污染, 采取从下往上的采样顺序, 先剥去 10 cm 厚的表层, 根据划分的各风化层按实际情况采集, 各风化层是根据风化程度进行划分的, 根据野外所观察到的现象, 包括岩石的颜色、结

构、构造、组分、节理密度间距、破碎程度、裂隙发育、硬度, 各风化层因风化程度的不同具有不同的理化特征(Ruxton, 1968; 李德胜等, 2004; 巫锡勇等, 2004), 而实验室样品分析数据特征也与野外各风化层划分相吻合。当每个风化层内划分的小层厚度较小(≤40 cm)时采集连续刻槽样, 当厚度较大(>40 cm)时采集中间部位 40 cm 范围内刻槽样, 刻槽宽度和深度均为 5 cm。每个样品重量大于 1.5 kg。

2.3 样品分析

表层土壤样品和岩石样品分析测试在中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心分析测试实验室完成, 执行依据为《岩石矿物分析》第四版和《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279-2016)。测试样品 As、Cd、Co、Cr、Cu、TFe、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、V、Zn、Corg、pH 等指标。有机质含量通过 Corg 含量与换算因数 1.724 换算而得, 表 1 为岩石和土壤样品各元素指标的检测方法和检出限。

土壤样品中密码插入 51 件 GBW 标准物质, 岩石样品插入 3 件 GBW 标准物质, 每个元素每次分析结果单独计算测定值与标准值的对数误差 $\Delta \lg C(\text{GBW})$ 来控制分析的准确度, 其方法精密度和准确度均满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130-2006)要求。元素分析方法的报出率、检出限、准确度、精密性等指标均满足相关规范要求, 分析数据质量可靠。

2.4 数据处理与分析

2.4.1 最小数据集构建方法

利用主成分分析得到的结果, 将特征值 ≥ 1 、载荷值 ≥ 0.5 的重金属元素归为一组, 计算每个主成分上重金属元素的多维空间中矢量常模(Norm)长度, 选取每组最大 Norm 值的元素及与之相差在 10% 范围内的元素, 最终保留下来的元素/指标为最小数据集, 能最大程度地代表全部土壤重金属元素的信息。Norm 值的大小决定了对综合信息的解释力大小, Norm 值越大对主成分的综合载荷越大, 对综合信息的解释力越强(王敏等, 2021), Norm 值计算公式为:

$$N_{ik} = \sqrt{\sum_i^k (u_{ik}^2 \lambda_k)} \quad (1)$$

式(1)中: N_{ik} 为综合荷载值, u_{ik} 为第 i 个指标在

表 1 元素分析及检出限

元素	实验室检出限	规范检出限	分析方法
Cu	0.46	1	电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)
Co	0.6	1	
Cd	0.03	0.03	
Pb	1	2	
Mn	5	10	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)
Zn	2	4	
V	3	5	
Ni	1	2	
Cr	4	5	X射线荧光光谱法 (XRF)
TFe ₂ O ₃ *	0.01	0.05	
Sn	0.5	1	发射光谱法 (ES)
As	0.63	1	原子荧光光谱法 (AFS)
Sb	0.031	0.05	
Hg	0.003	0.005	
pH**	0.1	0.1	离子选择电极法 (ISE)
Corg*	0.04	0.1	容量法 (Vap-Vol)

注: *计量单位为%, **为无量纲, 其余计量单位为mg/kg。

第 k 个主成分上的荷载值, λ_k 为第 k 个主成分的特征值。

2.4.2 莫兰指数

莫兰指数 (Moran'I 指数) 是用来表征同一个变量在不同空间位置上的相关性, Moran'I 指数的计算公式为:

$$I = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \omega_{ij}} \times \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \omega_{ij} (x_i - \bar{x})(x_j - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

式(2)中: x_i 为重金属元素 x 在 i 处测得的实际值, \bar{x} 为元素 x 的平均值, ω_{ij} 为空间权重函数, 通常采用随机条件下近似正态分布假设的标准差 Z 值来判断空间相关性 (Zhang et al., 2008)。当 $Z > 1.96$, $p < 0.05$ 时, 拒绝零假设, 空间自相关为正, 即相似的观测值趋于空间聚集; 当 $1.96 > Z > -1.96$ 时, 接受零假设, 空间分布呈现随机性; 当 $Z < -1.96$, $p < 0.05$ 时, 接受零假设, 空间自相关为负, 即相似的观测值趋于空间孤立。

2.4.3 质量迁移系数

质量迁移系数 (τ_{iw}) 能够定量表征土壤风化过程中的元素带入带出程度, 通常利用在土壤风化过程中不易迁移的元素, 如 Ti、Zr 等作为参比元素, 本文选取 Ti 作为参比元素, 以最底层的新鲜母岩样品为对照, 计算重金属元素在化学风化过程中的相对损失或富集程度。质量迁移系数计算公式为:

$$\tau_{iw} = (c_{jw}/c_{jp}) / (c_{iw}/c_{ip}) - 1 \quad (3)$$

式(3)中, c_{jw} 为各风化层元素 j 的含量; c_{jp} 为基岩中元素 j 的含量; c_{iw} 和 c_{ip} 分别参比元素 i 在风化层和基岩中的含量。若 $\tau_{iw} > 0$, 说明元素 j 在该风化层位置相对于基岩中惰性元素 i 产生了富集或者迁入; 若 $\tau_{iw} = 0$, 说明该元素相对基岩没有发生淋失和富集; 若 $\tau_{iw} < 0$, 表示该元素相对基岩遭受了淋失; $\tau_{iw} = -1$ 时, 说明该元素已经完全淋失迁出了 (虎贵朋等, 2017)。

2.4.4 统计分析与编图

本文采用 EXCEL 2021 统计重金属含量特征值, 制作相关元素散点图、折线图和百分比堆积柱形图; 采用 SPSS 24.0 进行元素皮尔逊相关性分析和主成分分析; 采用地统计分析软件 GS+9.0 进行空间自相关分析; 采用 Originlab 2021 绘制相关系数矩阵图; 采用 CoreIDRAW 18.0 绘制土壤重金属元素表生地球化学过程驱动模式图; 采用 ArcGIS 10.8 绘制地势分布图、土壤类型图、采样点位图及地球化学图。

3 结果与讨论

3.1 土壤重金属地球化学特征

3.1.1 土壤重金属含量特征

表 2 为研究区 2124 件表层土壤 14 种元素指标统计特征。研究区表层土壤 pH 值变化范围为 3.91~8.32, 算术均值为 5.76, 小于 7 的样品占 87.90%, 以酸性土壤为主。各重金属元素含量变化范围较

表 2 表层土壤重金属统计特征 (n=2124)

Table 2 Statistical characteristics of heavy metals in surface soil (n=2124)

元素	最小值/ (mg/kg)	最大值/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	标准差/ (mg/kg)	变异系数	深层土壤均值/ (mg/kg)	云南省土壤背景值/ (mg/kg)	全国土壤背景值/ (mg/kg)	K_1	K_2	K_3	超标率/%
As	0.54	316.00	9.09	10.98	1.21	10.10	10.60	11.20	0.90	0.86	0.81	2.68
Cd	0.04	14.20	0.24	0.36	1.51	0.11	0.27	0.10	2.20	0.90	2.49	18.36
Co	2.07	59.30	16.04	4.91	0.31	17.44	16.40	12.70	0.92	0.98	1.26	—
Cr	31.20	572.00	109.35	32.25	0.29	113.70	91.00	61.00	0.96	1.20	1.79	4.66
Cu	1.30	1758.00	34.49	40.61	1.18	34.50	40.00	22.60	1.00	0.86	1.53	5.56
TFe ₂ O ₃	1.14	15.08	5.60	1.21	0.22	6.06	6.76	2.94	0.92	0.83	1.90	—
Hg	0.01	0.58	0.05	0.04	0.85	0.04	0.07	0.07	1.25	0.72	0.77	0.09
Mn	72.60	5119.00	661.73	349.56	0.53	672.29	687.00	583.00	0.98	0.96	1.14	—
Ni	7.94	328.00	44.68	16.94	0.38	49.13	38.00	26.90	0.91	1.18	1.66	5.74
Pb	8.53	1819.00	32.16	48.15	1.50	31.29	39.00	26.00	1.03	0.82	1.24	2.31
Sb	0.11	14.60	1.01	0.90	0.89	0.97	1.16	1.21	1.05	0.87	0.84	—
Sn	1.42	12.70	2.98	0.66	0.22	3.06	4.60	2.60	0.97	0.65	1.15	—
V	27.30	276.00	113.17	24.84	0.22	121.09	125.00	82.40	0.93	0.91	1.37	—
Zn	13.40	2403.00	81.85	58.63	0.72	81.35	96.00	74.20	1.01	0.85	1.10	0.99
pH	3.91	8.32	5.76	0.91	0.16	6.04	6.14	6.8	0.95	0.94	0.85	—

注: 云南、全国土壤背景值来自文献(侯青叶等, 2020); K_1 、 K_2 、 K_3 分别表示土壤重金属元素平均含量与深层、云南省、全国土壤背景值的比值; “—”表示无相应风险筛选值来计算超标率。

大, 最小值与最大值之间的差异明显, As、Cd、Co、Cr、Cu、TFe、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、V、Zn 含量算术均值分别为 9.09 mg/kg、0.24 mg/kg、16.0 mg/kg、109 mg/kg、34.5 mg/kg、5.60 mg/kg、0.05 mg/kg、661 mg/kg、44.7 mg/kg、32.2 mg/kg、1.01 mg/kg、2.98 mg/kg、113 mg/kg、81.9 mg/kg。变异系数可以反映元素分布的均匀性和变异程度(赖书雅等, 2021)。相关研究表明变异系数大于 50%, 说明元素空间分布不均匀, 存在点状污染可能, 有外来物质源的加入(郭志娟等, 2020; Ji et al., 2021; 郑飞等, 2022), 研究区表层土壤中 Cd(1.51)、Pb(1.50)、As(1.21)、Cu(1.18)、Sb(0.89)、Hg(0.85)、Zn(0.72)、Mn(0.53)属高度变异, 说明在土壤中的分布不均匀, Cd、Pb、As、Cu 尤为显著, 明显受人类活动的影响。

为研究表层土壤与深层土壤元素含量的差异性, 将表层土壤与深层土壤背景值对比, 表层土壤 Cd 和 Hg 明显富集, 是深层土壤背景值的 2.20 和 1.25 倍, 其余元素含量与深层土壤背景值接近; 与云南省表层土壤背景值(侯青叶等, 2020)相比, Cr、Ni 相对较富集, 比值分别为 1.20 和 1.18, Co、Mn、V 的比值在 0.91~0.98, 其他重金属比值在 0.65~0.90, 呈相对亏损; 与全国土壤背景值(侯青叶等, 2020)相比, As、Hg、Sb 的比值在 0.77~0.84, 相对亏损, 其他重金属比值范围在 1.10~2.49, 相对富集, 尤其是 Cd 显著富集。

与《农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)中土壤污染风险筛选值相比, As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的超标率分别为 2.68%、18.36%、4.66%、5.66%、0.09%、5.74%、2.31% 和 0.99%, 表明研究区部分土壤可能存在生态风险, 尤其是 Cd; 与风险管制值相比, 有 2 件样品超出 As 风险管制值, 3 件样品超出 Cd 风险管制值, 4 件样品超出 Pb 风险管制值。

3.1.2 最小数据集构建和空间自相关分析

为深入研究土壤重金属的来源途径, 利用 SPSS24.0 软件对研究区样点数据进行主成分分析(表 3), KMO 的计算结果为 0.79(>0.5), Bartlett 球体检验的显著性为 0.000(<0.05), 因此数据可以进行主成分分析, 具有统计学意义。3 个主成分对变量具有较好的解释性, 累计贡献率达 56.33%, 其中第一主成分 F1 为 35.91%, 第二主成分 F2 为 12.64%, 第三主成分 F3 为 7.78%。三个主成分的特征值分别为 5.028、1.769 和 1.090, 均大于 1, 可以代表原始数据的绝大多数信息。

第一主成分中 Norm 值最大的为 Ni(2.024), 与 Ni 的 Norm 值相差在 10% 以内(1.821~2.024)的元素有 Co、V、TFe、Cr。第二主成分中 Norm 值最大的为 Sb(1.054), 与 Sb 的 Norm 值相差在 10% 以内(0.948~1.054)的元素有 Sn 和 As。第三主成分中 Norm 值最大的为 Pb(0.849), 与 Pb 的 Norm 值相差在 10% 以内(0.764~0.849)的元素有 Zn。故进

表 3 表层土壤重金属主成分分析及特征值

Table 3 Principal component analysis and characteristic values of heavy metals in surface soil

项目	成分			分组	Norm值
	1	2	3		
As	-0.001	0.749	0.040	2	0.998
Cd	0.066	-0.132	0.665	3	0.731
Co	0.881	0.169	0.159	1	1.994
Cr	0.815	-0.057	-0.034	1	1.830
Cu	0.210	0.071	0.185		0.517
TFe ₂ O ₃	0.814	0.406	0.081	1	1.905
Hg	0.130	0.496	0.072		0.725
Mn	0.553	0.409	0.198	1	1.370
Ni	0.901	0.054	0.083	1	2.024
Pb	-0.132	0.389	0.580	3	0.849
Sb	0.211	0.685	0.228	2	1.054
Sn	0.231	0.641	-0.063	2	1.000
V	0.859	0.286	0.076	1	1.964
Zn	0.203	0.147	0.645	3	0.836
特征值	5.028	1.769	1.090		
方差百分比/%	35.91	12.64	7.78		
累计贡献率/%	35.91	48.55	56.33		

入最小数据集的元素为 As、Co、Cr、TFe、Ni、Pb、Sb、Sn、V、Zn。

空间自相关方法对土壤微量元素空间相关性的判断要优于半方差函数法(刘庆等, 2011), 因此通过计算 10 种重金属空间自相关分析的 Moran's I 指数(表 4), 根据 Z 值和 P 可以判断空间自相关是否显著。10 种重金属 Z 值均大于 1.96, P 均小于 0.05, 表明这 10 种重金属均具有显著的正空间自相关性, 即表层土壤中 10 种重金属含量分布具有良好的空间结构, 但 Zn 的 Z 值(14.95)和指数(0.16)偏小, 表明 Zn 的空间结构受其他因素有一定程度的影响。

3.1.3 表层土壤重金属空间分布特征

为了更直观分析表层土壤中重金属含量的空间分布情况及异常程度, 利用 ArcGIS 10.8 软件采用反距离权重插值法绘制了研究区表层土壤 10 种重金属含量(图 4)、pH 及有机质(图 5)空间分布图。可以看出, 重金属的空间分布与地层的分布具有高度的空间耦合性, Co、Cr、TFe、Ni、V 的分布

特征具有一致性, 高值区域和低值区域分布情况与区内地层分布高度吻合, 高值区域主要呈带状分布在南华哀牢山地区和大姚县南部、西部地区, 说明表层土壤 Co、Cr、TFe、Ni、V 空间分布受成土母质制约。As、Sb、Sn 的分布特征也具有一致性, 高值区域主要带状分布在南华县哀牢山变质岩区域、姚安县太平地区和大姚县龙街地区。Pb、Zn 的高值区域主要分布在姚安县太平地区。

3.1.4 表层土壤重金属源解析

土壤重金属主要来源于自然因素和人为输入两种途径(赵鑫娜等, 2023), 有研究表明来自同一来源的重金属之间的相关性较大(孙慧等, 2018; 冯乾伟等, 2020), 可以用相关性分析对土壤重金属的来源进行解析。本文用 SPSS 24.0 软件对研究区表层土壤重金属元素之间进行皮尔逊相关性分析(图 6)。结果表明, 研究区表层土壤 As 与 Sb 相关系数为 0.51, Co、Cr、TFe、Ni、V 之间的相关系数范围为 0.54~0.91, 均表现在 0.01 水平上显著正相关。表明 As、Sb、Co、Cr、TFe、Ni、V 分别具有相同的来源。

通过主成分分析, 结合空间分布特征进一步解析表层土壤重金属来源(表 3), 第一主成分的贡献率远高于其他主成分, Co、Cr、TFe、Ni、V 在因子 1 上的荷载值均大于 0.553, 这些元素的变异系数相对较小(21.61%~52.83%), Co、Cr、TFe、Ni、V 为亲铁元素, 化学活动性较弱, 高值区域主要分布在元古界哀牢山变质岩群和上白垩统江底河组, 低值区域主要分布在古近系和侏罗系, 且高值区域的分布不受区内矿山、重要农耕区及人类活动密集区的制约, 说明表层土壤 Co、Cr、TFe、Ni、V 主要来源于成土母质, 基本不受人为因素影响。第二主成分中 As、Sb、Sn 在因子 2 上的荷载值均大于 0.641, 变异系数分别为 1.21、0.89 和 0.22, 变异程度存在显著差异。这 3 种元素之间均在 0.01 水平上呈正相关, 高值区主要分布在碱性侵入岩区和哀牢山变质岩区, 这些区域分布有金矿、铅锌矿矿产资源(图 3),

表 4 表层土壤重金属空间自相关分析

Table 4 Spatial autocorrelation analysis of heavy metals in surface soil

项目	As	Co	Cr	TFe	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn
方差	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0001
Z	25.39	32.13	30.85	35.6	29.72	24.89	30.61	27.91	35.75	14.95
P	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
指数	0.37	0.51	0.48	0.56	0.46	0.3	0.48	0.44	0.56	0.16

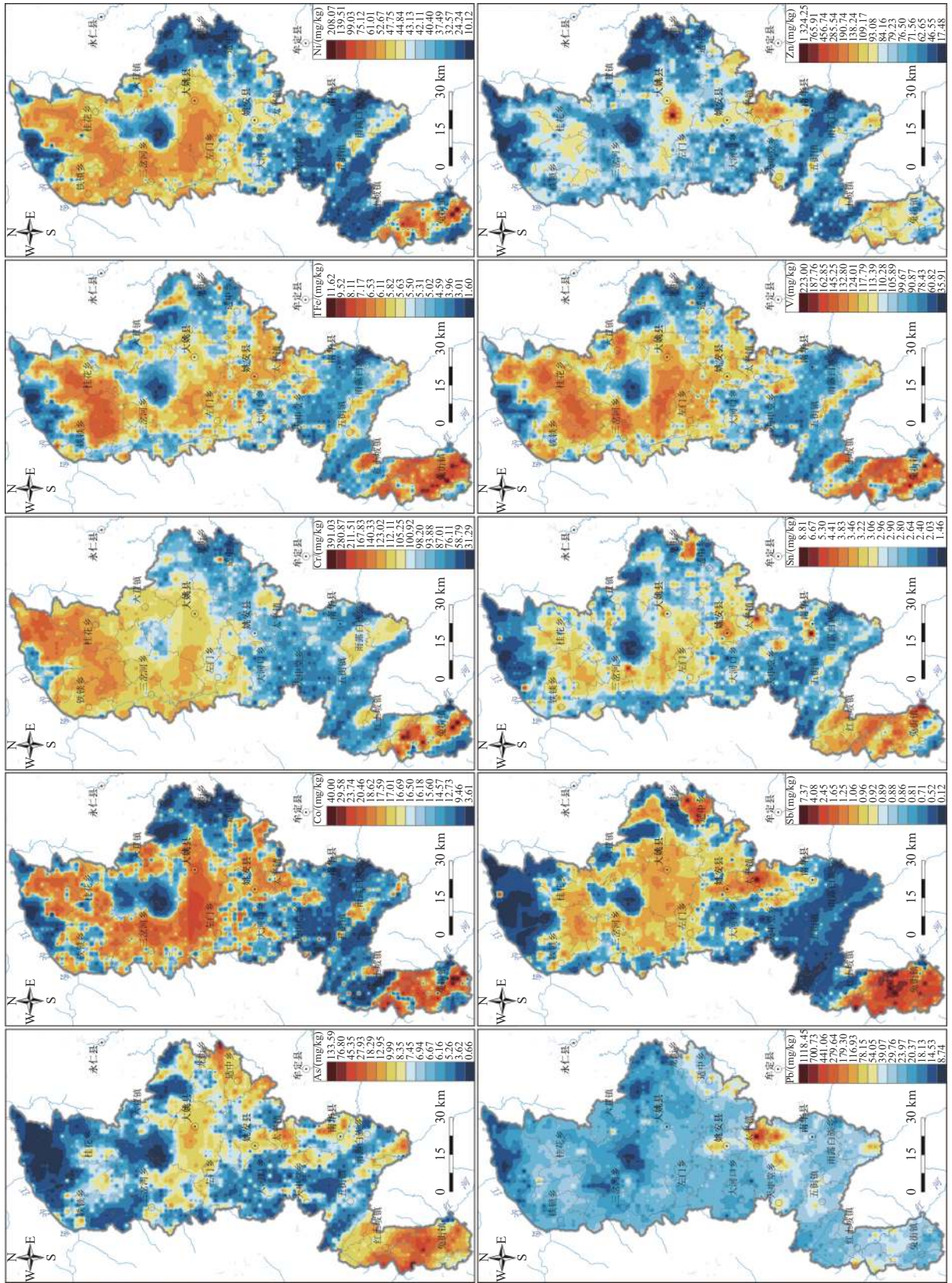


图 4 表层土壤重金属空间分布特征
 Fig.4 Spatial distribution characteristics of heavy metals in surface soil

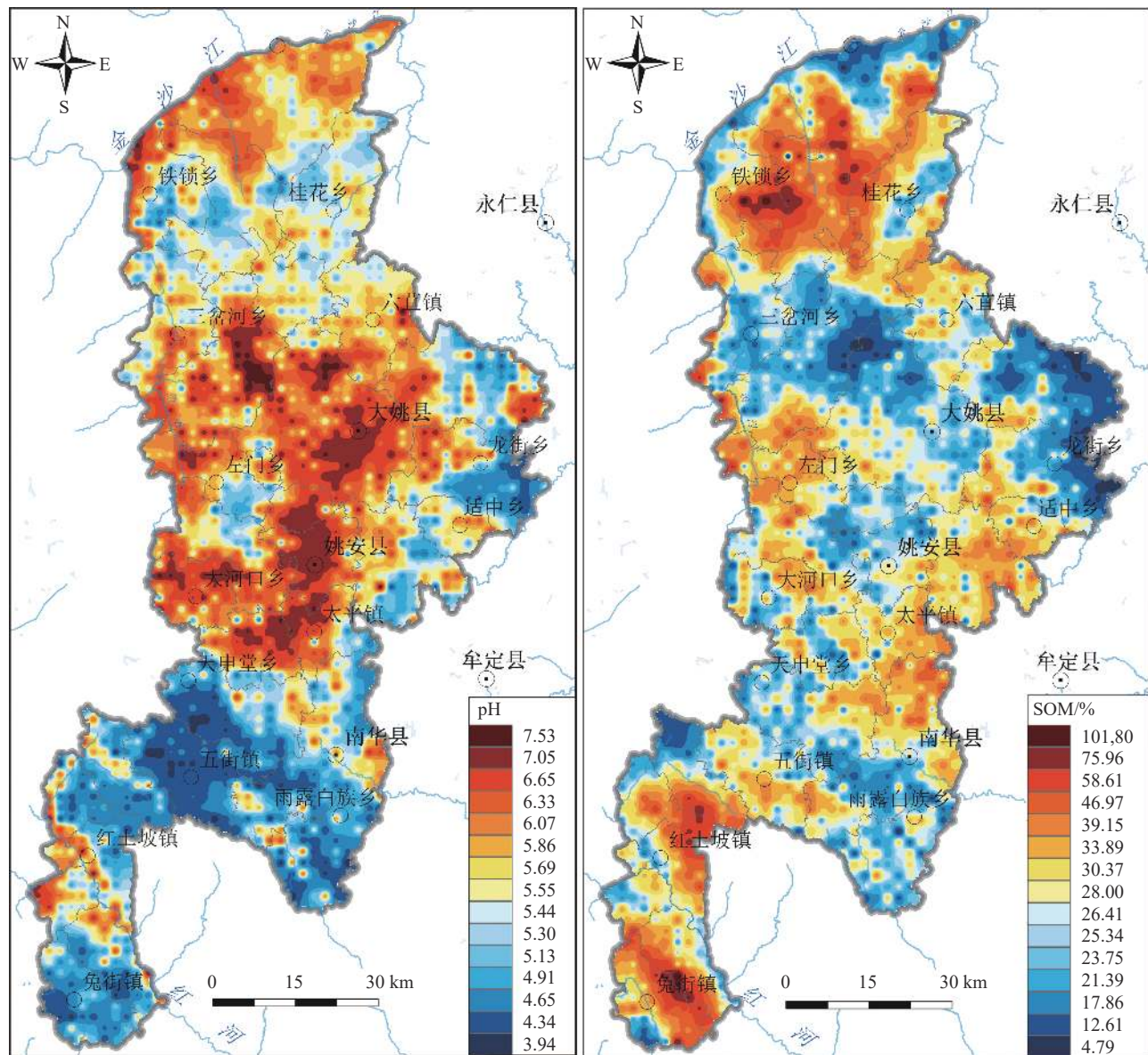


图5 表层土壤 pH 及有机质空间分布特征
Fig.5 Spatial distribution characteristics of pH and organic matter in surface soil

具有较好的成矿地质背景。且 As、Sb、Sn 在金矿区土壤中具有极强的相关性, 并作为金矿的尾晕指示元素(赵玉龙等, 2021), As 与 Sb 在热液矿床中有较强的伴生关系, 具有相似的地球化学行为(Guo et al., 2021; Zhu et al., 2020; 陈盟等, 2022), 说明 As、Sb、Sn 受原生地层与工矿地质背景影响较大。第三主成分中 Cd、Pb、Zn 在因子 3 上的荷载值均大于 0.580, 变异系数分别为 150.56%、149.68% 和 71.63%, 变异程度大, 且 Cd 常为铅锌矿伴生的矿物组分, Cd、Pb、Zn 的高值区域主要分布在姚安

太平镇的铅锌矿附近, 且该区域存在一定的工矿活动, 说明 Cd、Pb、Zn 可能主要受工矿活动的影响。

3.2 土壤重金属空间分布控制因素

本文从成土母质、土壤类型、土地利用类型、土壤理化性质等方面研究表层土壤重金属宏观空间分布格局的主控因素, 为进一步探讨表层土壤重金属表生地球化学驱动机制, 分别从岩石风化成土过程和表生动力学过程分析并建立重金属迁移富集的驱动模式。

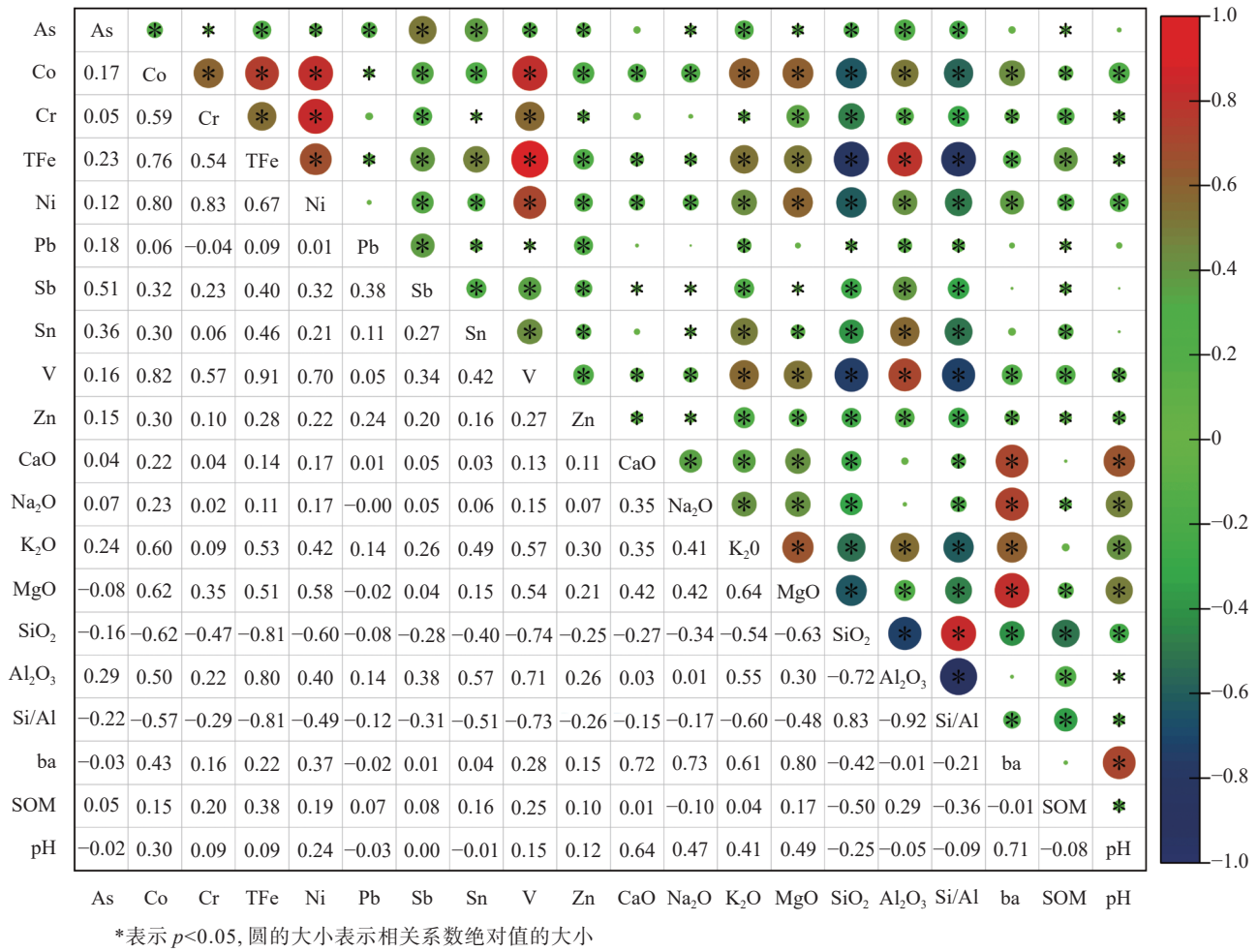


图 6 表层土壤重金属与各理化指标的皮尔逊相关矩阵

Fig.6 Pearson correlation matrix between heavy metals and physical and chemical indexes in surface soil

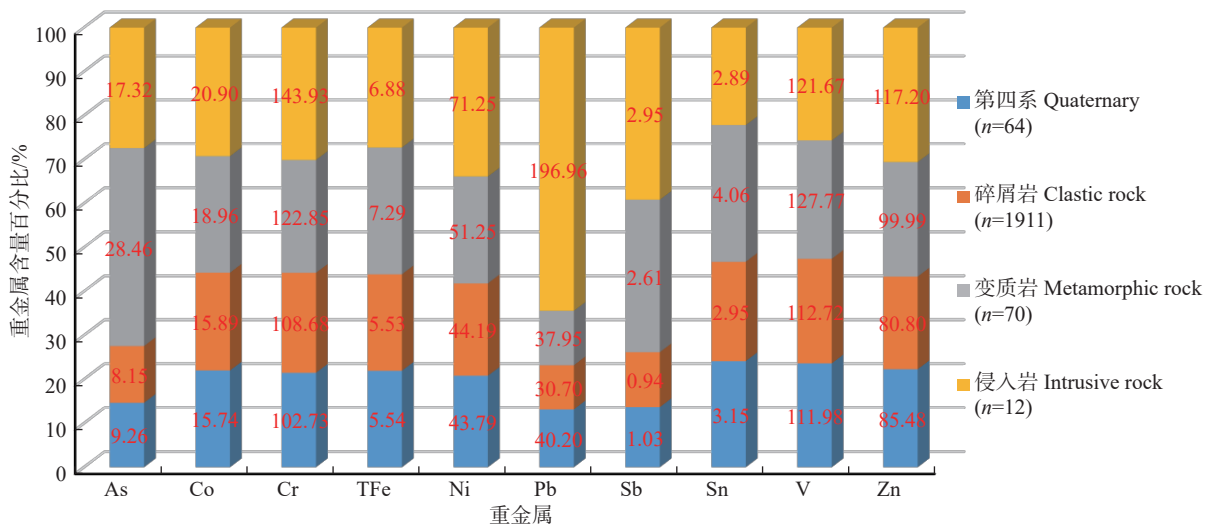


图 7 不同成土母质类型表层土壤重金属含量百分比堆积柱形图

Fig.7 Column chart of heavy metal content percentage accumulation in surface soil of different parent material types

3.2.1 成土母质

研究区主要成土母岩类型为第四系冲积物、沉积碎屑岩、哀牢山变质岩和喜山期碱性侵入岩。图 7 为研究区不同类型成土母质表层土壤中 10 种重金属含量百分比特征, 结果表明, 变质岩区域表层土壤中 As、TFe、Sn、V 平均含量最高, 侵入岩区域表层土壤中 Co、Cr、Ni、Pb、Sb、Zn 平均含量最高, 总体呈现变质岩和侵入岩重金属含量高、碎屑岩和第四系冲积物重金属含量低的特点。变质岩区域主要岩性为下元古界板岩、石英片岩, 元古界哀牢山变质岩群微晶片岩、片麻岩和变粒岩, 二叠系砂板岩和结晶灰岩等。哀牢山地区所发育的各时代地层变质岩较富集 As、Sb、V、Pb(胡云中等, 1995; 赵凯, 2014), 而姚安铅锌矿床的铅矿化与多个期次的岩浆活动密切相关(王建飞, 2016), 富碱侵入岩富集 Pb、Zn 等元素。另一方面, 经单因素方差分析(ANOVA), 不同成土母质区表层土壤重金属含量均存在显著性差异, 结合重金属的空间分布特征, 与地层的分布具有高度的空间耦合性, 因此可推断出表层土壤重金属主要由地质背景(成土母质)控制。

3.2.2 土壤类型

土壤类型是土壤理化性质的综合体现, 有研究表明, 不同土壤类型中重金属含量存在较大差异(夏增禄, 1994; 龚仓等, 2022; 凌云等, 2023), 研究区主

要的土壤类型为水稻土、黄棕壤、棕壤、红壤、紫色土和燥红土。图 8 为不同土壤类型表层土壤重金属含量百分比堆积柱形图, 整体上表现为红壤、暗棕壤和水稻土中的重金属含量高, 燥红土和紫色土中重金属含量低的特点。红壤中重金属 As、Sb、Sn、Pb 的平均含量(21.16 mg/kg、2.29 mg/kg、3.57 mg/kg、52.68 mg/kg)最高, 暗棕壤中 Cr、TFe、Ni、V 的平均含量(139.47 mg/kg、7.09%、48.51 mg/kg、131.95 mg/kg)最高, 暗棕壤中 Co、Cu 的平均含量(17.94 mg/kg、37.27 mg/kg)最高, 水稻土中 Zn、Cd 的平均含量(106.87 mg/kg、0.32 mg/kg)最高。除了燥红土中 Cr 含量高外, 其余重金属均在燥红土和紫色土中含量均较低。经单因素方差分析, 不同土壤类型区表层土壤重金属含量均值存在显著性差异。

研究区垂直气候分带显著, 随海拔增高, 气温不断降低, 气候和植被随之变化, 土壤类型的分布与海拔密切相关, 随海拔的升高依次为燥红土—水稻土—紫色土、红壤—黄棕壤—棕壤—暗棕壤, 为典型的垂直地带性分布特征。经单因素方差分析, 不同土壤类型中 pH、有机质含量、硅铝率、铁锰氧化物含量、铁铝氧化物/氢氧化物含量等理化指标存在显著差异, 相关研究表明, 土壤理化性质是控制土壤重金属含量的重要因素(龚仓等, 2022; 郑飞等, 2022), 因此, 这些因素的差异造成了重金属含量的显著分异, 即理化性质的显著差异是土壤类型

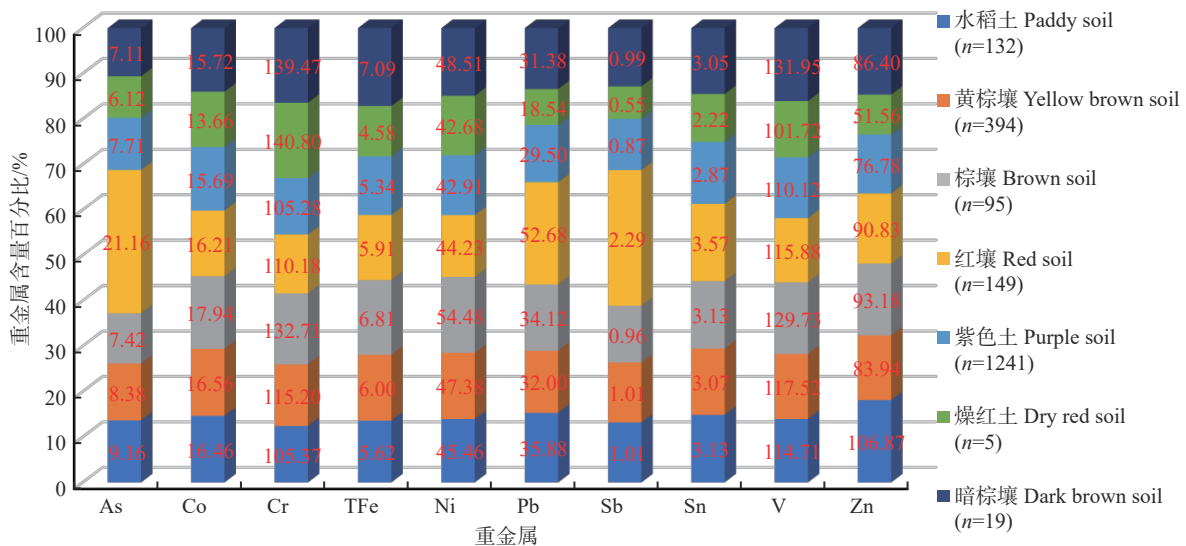


图 8 不同土壤类型表层土壤重金属含量百分比堆积柱形图
Fig.8 Accumulation column of heavy metal content in surface soil of different soil types

控制重金属分布的内在因素。

3.2.3 土地利用类型

土地利用类型是人类活动的重要体现形式, 通过影响土壤理化性质进而影响重金属的迁移富集能力(王乔林等, 2021; 刘属灵等, 2023)。研究区的主要土地利用类型为水田、旱地、果园、乔木林地、灌木林地和草地, 林地占比面积最大, 其次为旱地。图 9 为不同土地利用类型表层土壤重金属含量百分比堆积柱形图, 草地表层土壤富集 Co、Cr、TFe、Ni、Zn, 而灌木林地相对富集 As、Sb, 果园相对富集 V, 旱地相对富集 Pb, 水田相对富集 Sn。经单因素方差分析, 不同土地利用类型表层土壤重金属含量存在显著性差异。

3.2.4 土壤理化性质

土壤理化性质直接影响重金属的地球化学行为, 通过皮尔逊相关系数分析土壤中主量元素、脱硅富铝化程度(Si/Al)、土壤风化淋溶系数(ba)、有机质(SOM)和 pH 对重金属的影响(图 5)。微量元素地球化学行为通常受主量元素的控制, 研究区表层土壤 10 种重金属与 CaO、Na₂O、K₂O、MgO 均表现出不程度的正相关关系, Ca、Na、K、Mg 等碱性元素在风化成土过程中容易且首先被释放出来, 因其强烈的迁移特性易随流体迁移至有利部位富集, 例如在研究区的山间盆地沉淀富集下来, 因此土壤碱性元素的含量大小代表了该区域是否有利于聚积富集活动性元素的特征, 而 10 种重金属

元素的迁移富集能力明显不同, 因此在碱性元素易于流失和富集区域, 重金属也表现为不同程度的迁移和富集。重金属与土壤风化淋溶系数(ba)的相关性也证明了这一点, ba 值越小, 说明土壤淋溶作用越强, Co、Cr、TFe、Ni、V、Zn 与 ba 呈显著的正相关, 说明淋溶作用越强, 重金属淋失迁出的能力也越强。

土壤中的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量, 以及硅铝分子摩尔比(Si/Al)反映土壤质地情况, 通常 Si/Al 比值越小, 土壤中黏质越高、砂质越少, 反之土壤中黏质越少、砂质越高。研究区表层土壤重金属与 SiO₂、Si/Al 均呈显著的负相关, 与 Al₂O₃ 呈显著的正相关表明土壤重金属的富集明显受土壤质地的影响, 由于土壤黏土矿物强烈的吸附性(杨剑洲等, 2022), 使得重金属随黏土含量的增高而富集。

土壤有机质含有多种官能团, 对重金属离子有较强的络合和富集能力(徐建明, 2019)。研究区土壤重金属与有机质(SOM)均存在不同程度的正相关关系, 相关系数变化范围为 0.05~0.38, 尤其是 Cr、TFe、V 受有机质影响较显著, 说明有机质也是控制研究区表层土壤重金属富集的因素。

土壤 Co、Cr、TFe、Ni、V、Zn 与 pH 呈较显著的正相关关系, 相关系数变化范围为 0.08~0.30, 尤其是 Co、Ni 受 pH 的影响较显著, 在碱性环境中有利于上述重金属元素的富集, 而在酸性环境中重金属活性增强, 易于流失。

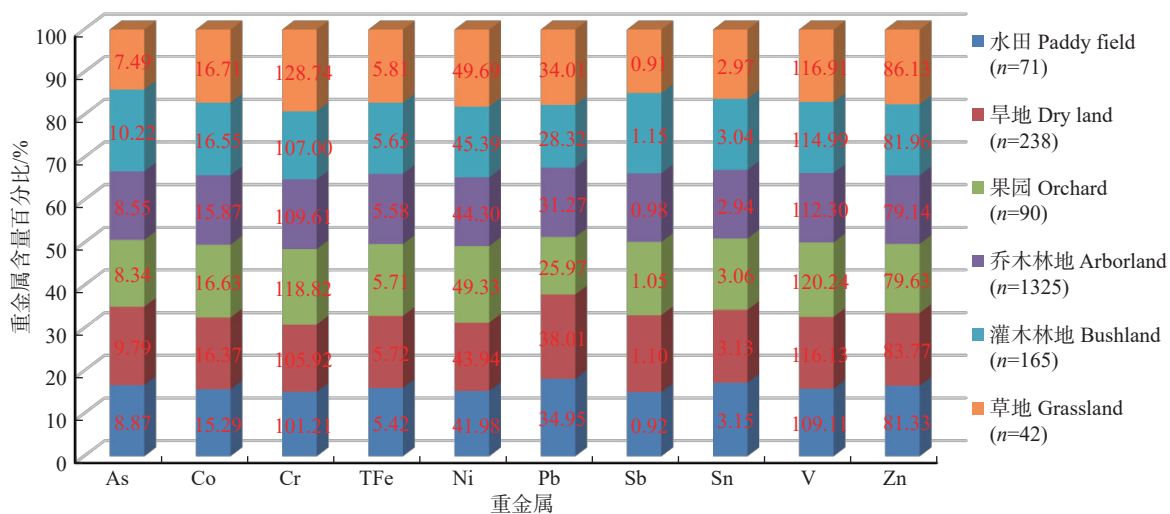


图 9 不同土地利用类型表层土壤重金属含量百分比堆积柱形图

Fig.9 Column chart of heavy metal content percentage accumulation in surface soil of different land use types

3.3 土壤重金属表生地球化学过程

3.3.1 岩石风化作用

为了定量表征岩石风化过程中重金属元素的迁移富集程度,本文采用质量迁移系数来分析重金属相对于基岩的活动性(Nesbitt, 1979; Chadwick et al., 1990),本文以最底层新鲜基岩样品为对照,选取 Zr 为不活动元素计算化学风化过程中(母岩—母质—土壤)的重金属元素迁移系数($\tau_{j,w}$),定量表征相对损失或富集的程度。

图 10 为研究区 3 种主要成土母岩风化剖面中的重金属迁移系数分布图。可以看出,受元素表生地球化学行为的控制,3 种成土母岩风化过程中重金属的地球化学行为既相似又有明显不同,在 3 种母岩类型风化剖面中 Co、Cr、TFe、Ni、V 组合,As、Sb、Sn 组合与 Pb、Zn 组合分别具有相似的迁移富集规律,但是因成土母岩和化学风化条件的差异在不同剖面中表现出迁移或富集程度的不同。

Co、Cr、TFe、Ni、V 均为亲铁元素,化学性质相似,在侵入岩和变质岩风化成土过程中,在土壤层表现为不同程度的富集特征,且 Cr、Ni 在土壤层富集更为显著,但是在碎屑岩区的土壤层轻微流失,Ni 显著流失。Sb、Sn 在侵入岩风化剖面的土壤层显著流失,而 As 则异常富集,可能是该区域的工矿活动引起的 As 异常富集,As、Sn 在变质岩风化剖面的土壤层显著流失,Sb 轻微富集,而 As、Sb 则在碎屑岩风化剖面的土壤层显著富集。活动性元素 Pb、Zn 则在三个风化剖面中不同程度的流失。

碱性粗面岩矿物组成为钾长石、石英以及少量斜长石、黑云母和辉石,化学风化过程中斜长石中的 Ca、Na 易于流失且在风化早阶段就显著流失,钾长石的风化贯穿于整个风化过程,且伴随着 K、Mg、Si 的淋失,风化作用中晚阶段发生着强烈的脱硅富铝铁作用。Pb、Zn 以及 Cd 主要赋存于长石矿物和铅锌金属矿物中,在酸性和强淋溶条件下表现出迁移淋失的特征。基岩虽然明显亏损 Cu、Cr、Ni、Hg,但受其自身化学性质和脱硅富铝铁作用的影响,随风化最终原地富集于黏土矿物与 Al、Fe 氧化物/氢氧化物中,As 的富集主要受富铝铁作用的控制。

变质岩主要形成富铁土(邱志腾等, 2020),本身含有较高的亲铁元素,易风化且风化物疏松,低有机质,在水热条件充足的条件下有利于 Co、Cr、

TFe、Ni、V 等亲铁元素的富集,盐基离子大量淋失,在酸性环境下 Pb、Zn 等活性重金属元素也大量淋失。碎屑岩主要岩性为中生代紫红色砂岩、粉砂岩和泥岩,主要矿物成分为石英、钠长石、黏土矿物和少量的赤铁矿,黏土矿物主要为伊利石、绿泥石和高岭石。碎屑岩中重金属含量相对较低,砂质组成较高,有机质含量低,在风化过程中铝硅酸盐矿物分解,重金属大多表现为迁出淋失的特点。

3.3.2 高程的耦合控制作用

研究区为典型的中高山丘陵地貌,沟谷纵横,切割较强烈,水系发育,表生地球化学过程强烈复杂,对表层土壤分布宏观趋势的重塑作用极其重要,本文从高程和坡度两个因素分析地形地貌对重金属分布趋势的控制。不同高程范围内,气候、水热条件、植被类型及覆盖程度等环境条件也明显不同,这些因素的差异性控制了土壤的形成类型及某些理化性质,因此高程在一定程度上可以综合解释气候、水热、植被等因子对表层土壤重金属分布的控制作用。

通常表层土壤中的表生地球化学作用要强于深层土壤,为了对比分析表层与深层土壤中重金属元素在不同高程区间分布的差异性,制作了研究区表、深层土壤中重金属、有机质含量和 pH 算术均值随高程变化的趋势图(图 11)。可以看出,研究区表、深层土壤所有重金属其含量与高程均呈一定的多项式线性关系,且拟合趋势线的决定系数均较高, R^2 范围为 0.12~0.93,说明重金属的宏观分布与高程具有很高的耦合程度,高程对重金属的宏观分布趋势控制作用显著。且同种重金属表层和深层的变化规律既有相似又有显著差异。从表、深层重金属随高程的分布情况及线性拟合决定系数的大小可以从一定程度上判断表层土壤重金属在表生地球化学过程中的重塑程度,以及是否受人类活动的影响和受影响程度的高低。

表层土壤 Co、Cr、TFe、Ni、V 均为二次多项式线性拟合,且拟合程度极高($0.81 \leq R^2 \leq 0.93$),相对深层的拟合程度偏高,说明表生过程作用驱动比较显著,从空间分布特征来看,该重金属组合基本不受人类活动影响。总体上表现为随高程的增加重金属越富集,高值区域主要出现在高程最高处(3600 m 处),低值区域主要出现在高程 1800~2000 m

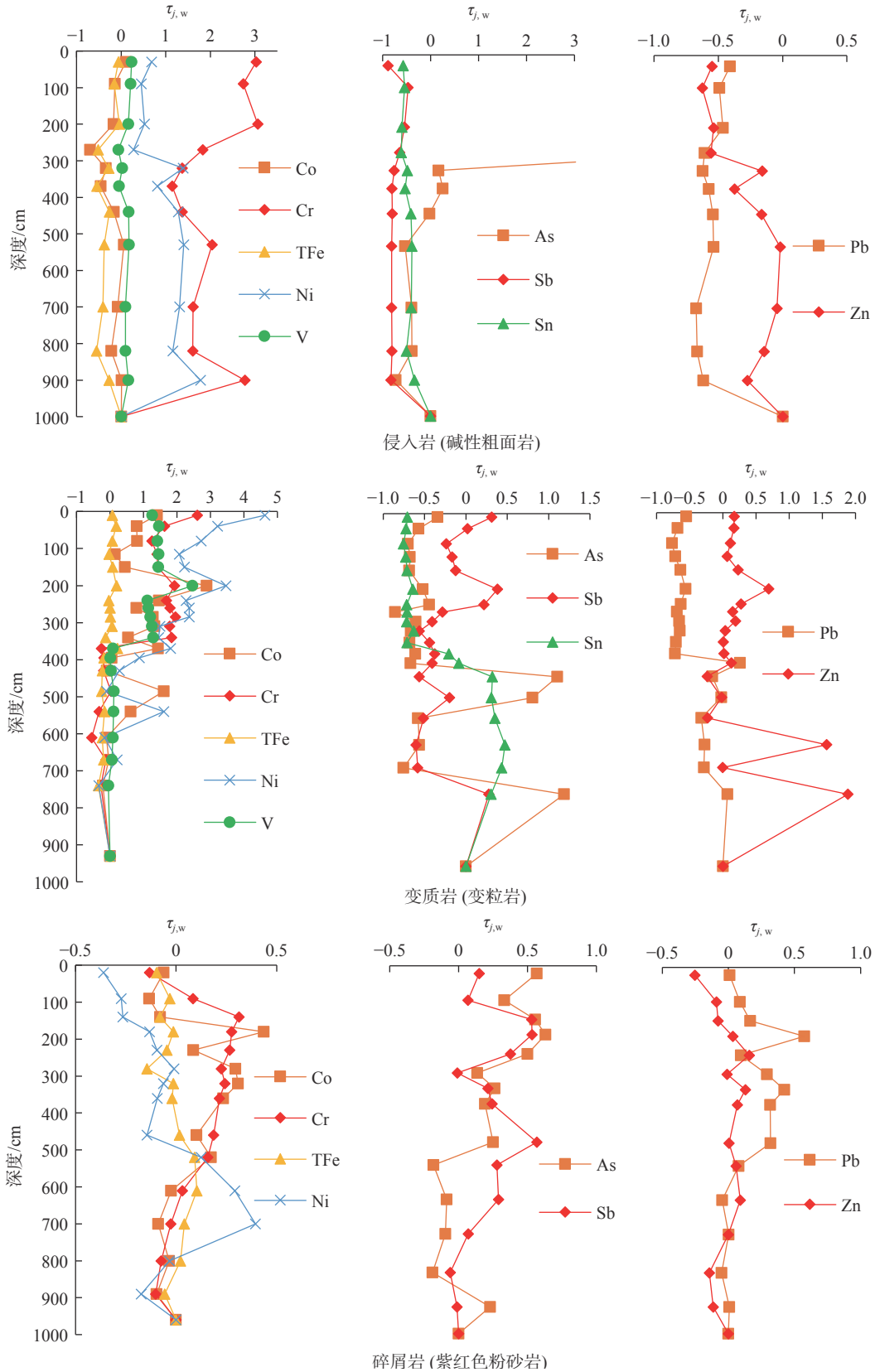


图 10 研究区主要成土母岩风化过程中重金属迁移系数分布图
Fig.10 Distribution map of heavy metals migration coefficient during weathering of main parent rocks in the study area

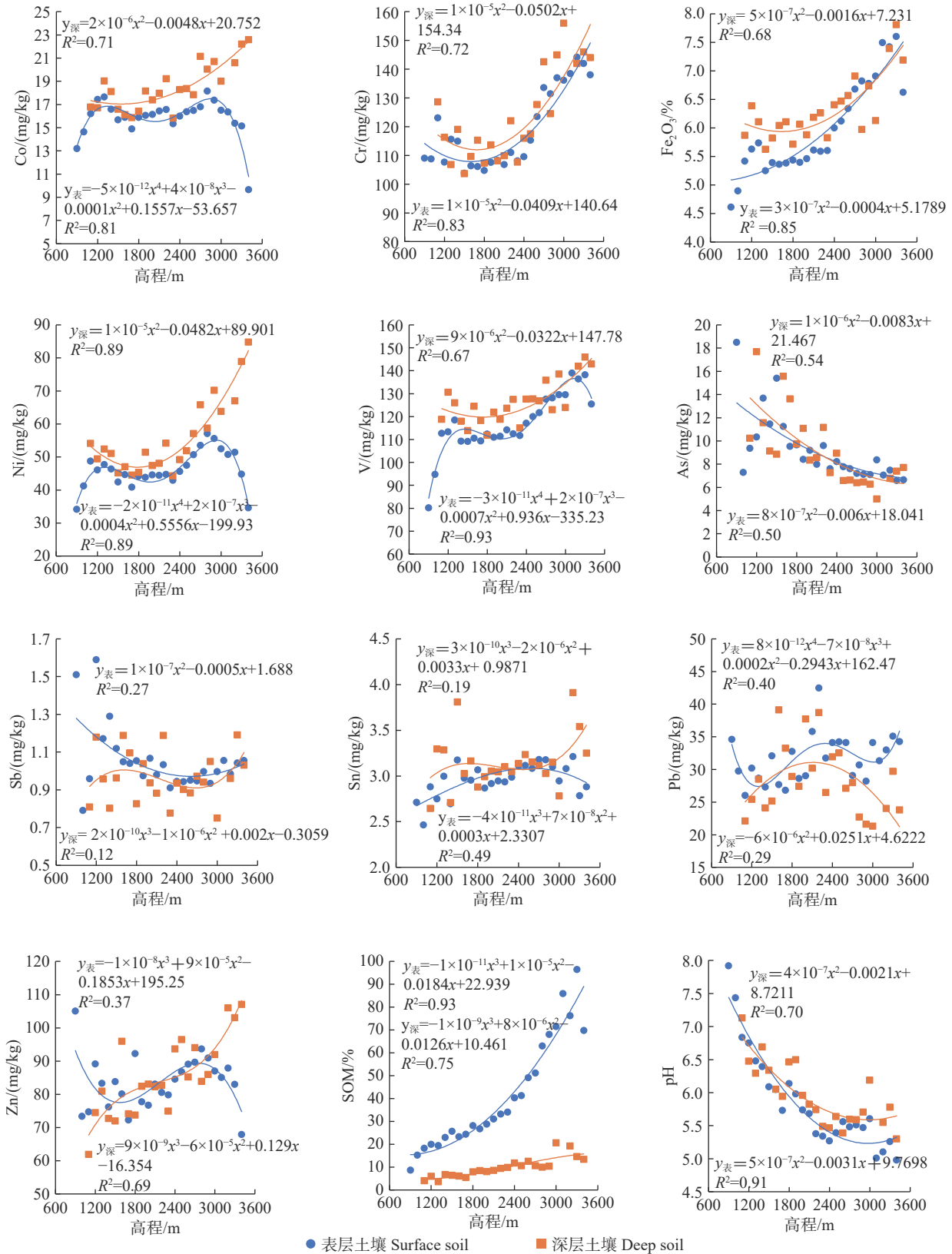


图 11 不同高程表、深层土壤重金属和有机质含量、pH 变化图
 Fig.11 Heavy metals and organic matter contents and pH changes in surface and deep soil of different elevations

处。从有机质和 pH 随高程的协同变化图可以看出, 随着高程的增加, 有机质含量呈二次方显著增加, pH 呈二次方显著降低。在高程 >2000 m 范围内, 有机质含量最高, pH 最低, 虽然酸性环境会增强重金属元素的活动性, 但有机质对 Co、Cr、TFe、Ni、V 富集的控制作用明显强于 pH。在高程 1800~2000 m 区间范围内, pH 变化范围为 5.74~6.14, 有机质含量范围为 26.72%~28.74%, 相对研究区整个高程范围来说, 此区间为低 pH 和低有机质环境区域, 在此条件下的重金属活动性最强, 容易迁移流失, 因此 Co、Cr、TFe、Ni、V 在此高程区间流失程度最大, 含量最低。重金属元素迁移至低海拔区域 (1200 m 左右) 聚积富集, 此区域有机质含量低、pH 高, 碱性环境有利于重金属的富集。综上, 有机质和 pH 是不同高程区域控制重金属行为的主控因素, 与前人研究结果一致(成杭新等, 2019)。

表层土壤 As、Sb、Sn 含量随高程的变化呈较显著的二次多项式线性关系($0.28 \leq R^2 \leq 0.50$), 相对深层的拟合程度来说, As 偏低, Sb、Sn 明显偏高, 说明表生过程对 Sb、Sn 的重塑作用显著。As、Sb 在低海拔区间表层土壤中的含量均值差异显著, 人类活动主要集中在中低海拔区域, 可能受一定人类活动的影响。As、Sb 整体上在低海拔区域相对富集, 在高海拔区域相对贫化, Sn 在中高海拔区域相对富集。As、Sb、Sn 与 pH 和有机质的相关性不显著(图 6), 说明 pH 和有机质不是 As、Sb、Sn 的主控因素, 该元素组合与 TFe、 Al_2O_3 、Si/Al 的相关性显著, 说明 As、Sb、Sn 主要受脱硅富铝铁作用的控制, As 在表生环境中通常与 Fe、Al 结合成难溶性

的化合物, 研究区风化作用强烈, 富铝铁作用极强, As 与 Fe、Al 形成难溶的化合物而富集, As、Sb、Sn 化学性质相似, 它们与 Al、Fe 的显著正相关关系也正说明了 As、Sb、Sn 主要受富铝铁作用的控制。

表层土壤 Pb、Zn 含量随高程的变化呈较显著的三次多项式线性关系(R^2 分别为 0.13 和 0.37), 相对深层的拟合程度显著偏低, 结合分布特征来看, 说明在表生作用对 Pb、Zn 的重塑过程中人类活动具有显著影响。在中低海拔区域 (<2400 m) Pb、Zn 含量均值分散、线性拟合程度最差, 说明了人类活动的影响程度在该海拔区间最大, 且对 Pb 的影响程度明显大于 Zn, 研究区内广泛分布有铅锌矿产资源, 且主要分布在中低海拔区域, 并存在一定的工矿活动, 因此工矿活动影响了 Pb、Zn 以及 Cd 的分布。

3.3.3 坡度的控制作用

坡度也是影响元素迁移富集的重要影响因素之一, 通常情况下陡坡区水土侵蚀严重, 重金属易淋失迁移, 本文分析了不同坡度等级下表层土壤重金属含量特征(图 12), 可以看出, 研究区表层土壤中重金属并不是坡度越大重金属含量越低, Co、Cr、TFe、Ni、Sb、V 含量均值在坡度等级为 2 时最低, 且随着坡度等级的增高而增高, 从有机质、pH 与高程的协同变化图可以看出, 坡度等级在 2~3 为低 pH、低有机质区域, 即元素易迁移流失环境, 因此该区域重金属的流失程度最大, 含量也因此最低, 而随着坡度的增大, 植被覆盖越密集, 人类活动越少, 有机质含量增高, 对重金属的富集作用越强,

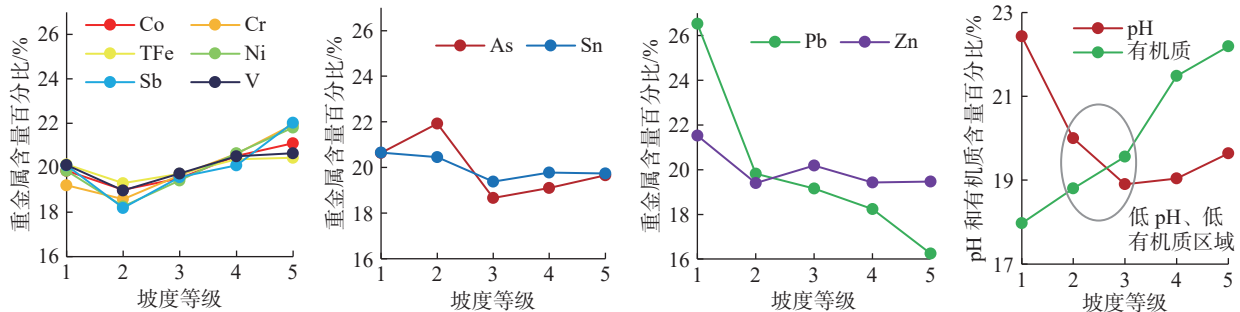


图 12 不同坡度等级重金属含量百分比变化趋势图

坡度等级 1、2、3、4、5 分别代表坡度为 $\leq 2^\circ$ 、 $2^\circ \sim 6^\circ$ 、 $6^\circ \sim 15^\circ$ 、 $15^\circ \sim 25^\circ$ 、 $\geq 25^\circ$

Fig.12 Trend chart of percentage change of heavy metals content in different slope grades

Slope grades 1, 2, 3, 4 and 5 respectively represent slopes $\leq 2^\circ$, $2^\circ \sim 16^\circ$, $6^\circ \sim 15^\circ$, $15^\circ \sim 25^\circ$ and $\geq 25^\circ$

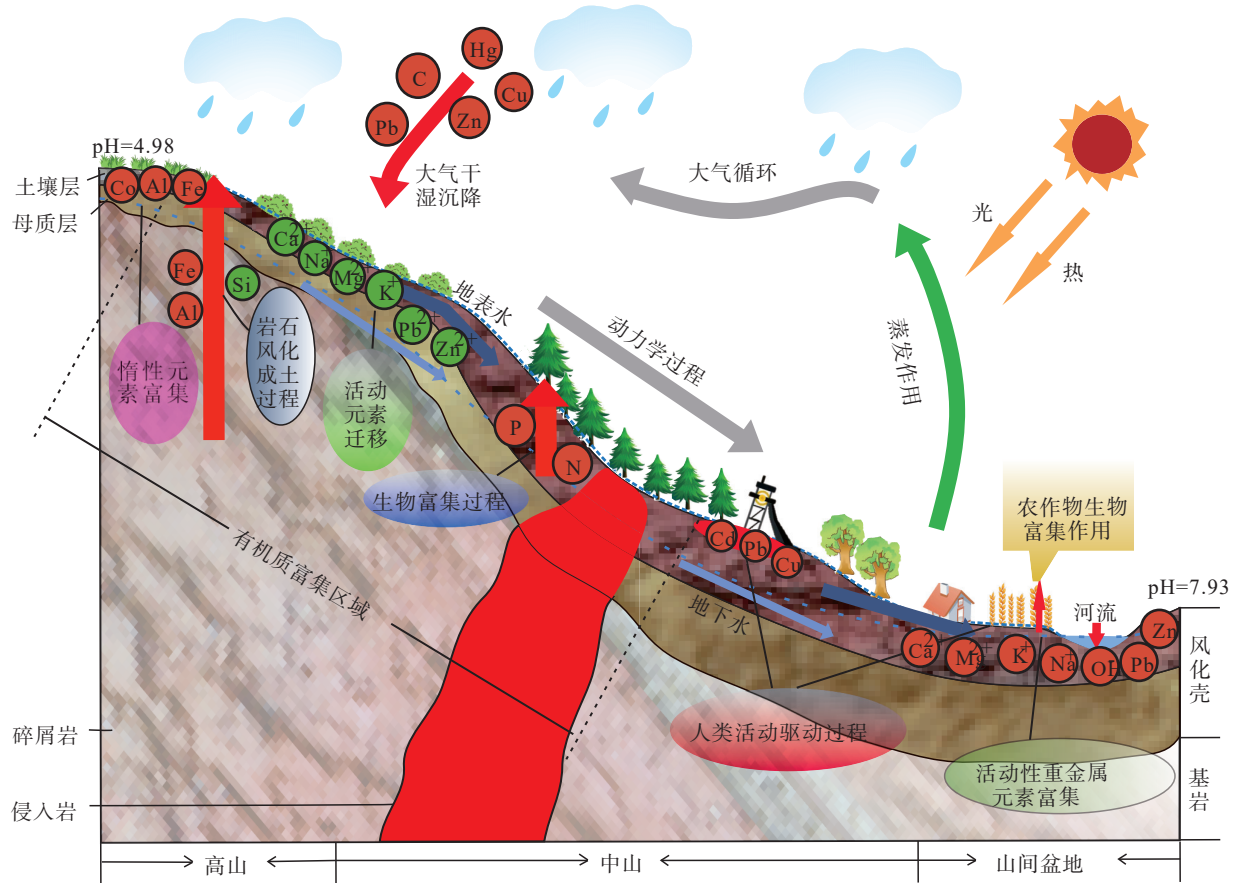


图 13 西南中高山丘陵区山间盆地土壤重金属表生地球化学过程驱动模式

Fig.13 Driving mode diagram of soil surface geochemical processes of heavy metals in the middle-alpine hilly region of southwest China

也说明了有机质是 Co、Cr、TFe、Ni、V 富集的主控因素。而活性较大的元素 Pb、Zn 受有机质和 pH 的影响较小,随坡度的增大流失程度也增大。

3.3.4 表生地球化学过程驱动模式

土壤圈是连接岩石圈、水圈、生物圈和大气圈的关键边界,是元素发生重新分配的重要场所。本文分别从成土母岩风化成土驱动作用(垂向驱动)和地形地貌元素迁移富集(水平驱动)探讨西南中高山丘陵区山间盆地土壤的重金属表生地球化学过程驱动模式(图 13)。

元素在岩石化学风化(母岩—母质—土壤)过程中发生迁移富集,母质为土壤提供了源源不断的物质来源,岩石风化作用是重金属的重要来源之一,成土母质控制了表层土壤中重金属的空间分布格局,成土母质、土壤类型、土地利用类型和土壤理化性质控制着重金属的含量变化,表生地球化学作用重塑了重金属的宏观分布。研究区水热充足,沟谷

纵横,水动力作用强,因此在强烈的表生动力学过程中,重金属受自身化学性质的制约以及环境条件(坡度、pH、有机质等)的影响在土壤中发生分配、迁移、富集。人类活动影响了局部重金属的分布规律,局部的地质高背景和工矿活动造成了 Cd、Pb 等重金属的污染,农耕区的农耕活动也影响了土壤中重金属的分布。

4 结 论

(1)滇中丘陵区表层土壤中重金属元素含量均值, Cd、Hg 高于深层土壤背景值, Cr、Ni 高于云南省土壤背景值,除 As、Hg、Sb 外的其他重金属显著高于全国土壤背景值。部分地区土壤可能存在 As、Cd、Pb 的生态风险问题。构建最小数据集的元素为 As、Co、Cr、TFe、Ni、Pb、Sb、Sn、V、Zn,均呈显著的正空间自相关性。Co、Cr、TFe、Mn、Ni、V 主要来源于成土母质,不受人为活动影响, As、

Sb、Sn 受原生地层与成矿作用地质背景影响较大, Cd、Pb、Zn 主要受工矿活动等人类活动影响。

(2) 土壤重金属的空间分布与区内地层分布高度耦合, 重金属的空间分布主要受成土母质制约, 土壤类型、土地利用类型和土壤理化性质是控制重金属含量变化的重要因素。

(3) 岩石风化作用驱动了重金属的垂向迁移富集, 重金属含量与高程具有高度的耦合性, 呈显著的多项式线性拟合趋势, 坡度对重金属含量变化的控制受 pH 和有机质的影响。强烈的表生动力学过程驱动了重金属的空间分布格局, 受自身化学性质的制约以及环境条件的影响在土壤中发生再分配、迁移、富集, 人类活动影响了局部重金属的分布规律。建立了西南地区丘陵山间盆地重金属表生地球化学过程驱动模式, 探明重金属空间分布的驱动机制, 为合理开发利用土地资源、土壤重金属污染防治等提供科学依据, 进而服务于高原特色农业发展和乡村振兴战略的实施。

注释

①胡有刚, 李春林, 江艳, 胡国华, 安定国, 杨成华, 代清华, 李凤萍. 2019. 楚雄彝族自治州矿产资源总体规划 (2016—2020 年)[R]. 楚雄: 云南省有色地质局楚雄勘查院, 1-61.

References

Chadwick O A, Brimhall G H, Hendricks D M. 1990. From a black to a gray box—A mass balance interpretation of pedogenesis[J]. *Geomorphology*, 3(3/4): 369-390.

Chen Meng, Pan Yongxing, Huang Yixiang, Wang Xiaotong, Zhang Ruidong. 2022. Spatial distribution and source of heavy metals in soil of a typical lead-zinc mining area, Yangshuo[J]. *Environmental Science*, 43(10): 4545-4555 (in Chinese with English abstract).

Chen Z Y, Zhao Y Y, Chen D L, Huang H T, Zhao Y, Wu Y J. 2023. Ecological risk assessment and early warning of heavy metal cumulation in the soils near the Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration area, Henan Province, central China[J]. *China Geology*, 6: 15-26.

Cheng Hangxin, Peng Min, Zhao Chuandong, Han Wei, Wang Huiyan, Wang Qiaolin, Yang Fan, Zhang Fugui, Wang Chengwen, Liu Fei, Zhou Yalong, Tang Shiqi, Li Kuo, Yang Ke, Yang Zheng, Cheng Xiaomeng, Chen Ziwan, Zhang Hua, Mo Chunhu. 2019. Epigenetic geochemical dynamics and driving mechanisms of distribution patterns of chemical elements in soil, Southwest China[J]. *Earth Science Frontiers*, 26(6): 159-191 (in Chinese with English

abstract).

Feng Qianwei, Wang Bing, Ma Xianjie, Jiang Zonghong, Chen Miao. 2020. Characteristics and sources of heavy metal pollution in soils of typical lead-zinc mining areas in northwest Guizhou[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 39(4): 863-870(in Chinese with English abstract).

Guo W J, Zhang Z Y, Wang H, Qin H J, Fu Z Y. 2021. Exposure characteristics of antimony and coexisting arsenic from multi-path exposure in typical antimony mine area[J]. *Journal of Environmental Management*, 289: 112493.

Gong Cang, Wang Liang, Wang Shunxiang, Zhang Zhixiang, Dong Hang, Liu Jiufen, Wang Dewei, Yan Buqing, Chen Ying. 2022. Spatial differentiation and influencing factor analysis of soil heavy metal content at Town level based on geographical detector[J]. *Environmental Science*, 43(10): 4566-4577 (in Chinese with English abstract).

Gong Wei, Jiang Xiaodian. 2017. Thermal evolution history and its genesis of the Ailao Shan-Red River fault zone in the Ailao Shan and Day Nui Con Voi Massif during Oligocene-Early Miocene[J]. *Earth Science*, 42(2): 223-239 (in Chinese with English abstract).

Guo Zhijuan, Zhou Yalong, Yang Zheng, Zhao Chuandong, Cheng Hangxin, Kong Mu, Peng Min. 2020. Discussion on key issues of geochemical monitoring of soil heavy metal in Xiong'an New District[J]. *Environmental Science*, 41(9): 4169-4179 (in Chinese with English abstract).

Hou Lianggang, Yuan Ling, Li Xujin. 2020. The feature and REE prospecting potentiality of Laojiezi alkaline complex body in Yaolan, Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 39(1): 20-25 (in Chinese with English abstract).

Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yu Tao, Cheng Hangxin, Zhou Guohua. 2020. *Soil Geochemical Parameters in China* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 16-2573(in Chinese).

Hu Guipeng, Wei Gangjian, Ma Jinlong, Zeng Ti, Liu Zhifeng. 2017. Mobilization and redistribution of major and trace elements during the process of moderate weathering of carbonates in northern Guangdong, South China[J]. *Geochemica*, 46(1): 33-45 (in Chinese with English abstract).

Hu Yunzhong, Tang Shanghechun, Wang Haiping, Yang Yueqing, Deng Jian. 1995. *Geology of Ailaoshan Gold Mine*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1-278(in Chinese).

Ji Z H, Long Z W, Zhang Y, Wang Y K, Pei Y S. 2021. Enrichment differences and source apportionment of nutrients, stable isotopes, and trace mental elements in sediments of complex and fragmented wetland systems[J]. *Environmental Pollution*, 289: 1-12.

Lai Shuya, Dong Qiuyao, Song Chao, Yang Zhenjing. 2021. Distribution characteristics and ecological risk assessment of soil heavy metals in the Eastern mountainous area of Nanyang Basin[J]. *Environmental Science*, 42(11): 5500-5509 (in Chinese with English abstract).

Li Desheng, Yang Zhongfang, Jin Zhibin. 2004. *Geochemical*

- characters of trace elements of soil from the Taiyuan basin[J]. *Geology and Prospecting*, 40(3): 86–89 (in Chinese with English abstract).
- Li Kuo, Peng Min, Zhao Chuandong, Yang Ke, Zhou Yalong, Liu Fei, Tang Shiqi, Yang Fan, Han Wei, Yang Zheng, Cheng Xiaomeng, Xia Xueqi, Guan Tao, Luo Jianlan, Cheng Hangxin. 2019. Vicennial implementation of geochemical survey of land quality in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 26(6): 128–158 (in Chinese with English abstract).
- Li Minglong. 2021. Geochemical Characteristics and Ecological Effects of Se and Heavy Metals in Supergene Environmental Media: A Case Study of Enshi City, Hubei Province[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–142(in Chinese with English abstract).
- Ling Yun, Liu Hanyi, Zhang Xiaoting, Wei Shiqiang. 2023. Characteristics of typical soil acidification and effects of heavy metals speciation and availability in Southwest China[J]. *Environmental Science*, 44(1): 376–386 (in Chinese with English abstract).
- Liu Qing, Xia Jiangbao, Xie Wenjun. 2011. Application of semi-variogram and Moran's I to spatial distribution of trace elements in soil: A case study in Shouguang County[J]. *Geomatics and Information Science of Wuhan University*, 36(9): 1129–1133 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shuling, Wu Mei, Liu Zhiyuan, Liu Shuangyan, Liu Yonglin, Zhao Jiayu, Liu Yi. 2023. Soil heavy metal Content, pollution and influencing factors in typical farming areas of Sichuan basin[J]. *Environmental Science*, 44(1): 347–355 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yuanyuan, Ma Tengfei, Chen Yang, Yang Xiaofan, Liu Chongxuan. 2021. Scaling behavior of surficial geochemical reactions[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(5): 1107–1120(in Chinese with English abstract).
- Nesbitt H W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 279(5710): 206–210.
- Qin Yuanli, Zhang Fugui, Peng Min, Zhang Shunyao, Ma Honghong, Tang Ruiling, Zhao Zhihui, Cheng Hangxin. 2020. Geochemical distribution characteristics and sources of heavy metals in soils of Wuding County, Yunnan Province[J]. *Geology and Exploration*, 56(3): 540–550 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Zhiteng, Ma Wanzhu, Zhang Mingkui. 2020. Formation characteristics of soils developed from metamorphic rocks in the hilly and mountain areas of Southwest Zhejiang Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 51(5): 1009–1015.
- Ruxton B P. 1968. Measures of the degree of chemical weathering of rocks[J]. *The Journal of Geology*, 76(5): 518–527.
- Sun Hui, Bi Rutian, Guo Ying, Yuan Yuzhi, Chai Min, Guo Zhixing. 2018. Source apportionment analysis of trace metal contamination in soils of Guangdong Province, China[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 38(2): 704–714 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jianfei. 2016. Lithology-fault ore-controlling characteristics and deep prospecting prediction of 2108 m and 2073 m middle section of Yao'an lead deposit[J]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1–75(in Chinese with English abstract).
- Wang Min, Dong Jiaqi, Bai Longlong, Zhang Yong, Jiang Zhonglong, Jiang Niwen, Wu Jiasen, Zhang Luyao, Fang Jia, Fu Weijun. 2021. Spatial variation and risk assessment of heavy metals in soils of main *torreya grandis* plantation region in Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 42(12): 5949–5957 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qiaolin, Song Yuntao, Wang Chengwen, Xu Renting, Peng Min, Zhou Yalong, Han Wei. 2021. Source identification and spatial distribution of soil heavy metals in Western Yunnan[J]. *China Environmental Science*, 41(8): 3693–3703 (in Chinese with English abstract).
- Wang Ruiting, Ouyang Jianping. 2002. The situation and progress of supergenic geochemistry mineral[J]. *Mineral Resources and Geology*, 16(1): 61–64 (in Chinese with English abstract).
- Wu Peng, Yang Hang, Han Runsheng, Jiang Longyan, Jiang Xiaojun, Wang Die, Guan Shenjin. 2019. Signature and geological significance of the specularite from the Laojiezi Pb–Ag deposit in the Chuxiong basin, central Yunnan, SW China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(5): 1489–1502 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xiyong, Luo Jian, Wei Youyi. 2004. Research of rocks weathering and chemical composition of rock[J]. *Geology and Prospecting*, 40(4): 85–88 (in Chinese with English abstract).
- Wu Yongfeng, Liu Congqiang, Tu Chenglong. 2008. Speciation of heavy metals in urban soil of Guiyang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(2): 177–180 (in Chinese with English abstract).
- Xia Zenglu. 1994. Factors affecting regional differentiation of critical levels and environmental capacities of some heavy metals in main soil types of China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 31(2): 161–169 (in Chinese with English abstract).
- Xu Jianming. 2019. *Soil Science (Fourth Edition)* [M]. Beijing: China Agriculture Press, 50–80(in Chinese).
- Xu Lei, Huang Jiazhong, Zhang Ya, Xiang Jingwei, Ye Lei, Yang Minglong, Duan Xingwu, Guan Jiyun. 2022. Sources and influencing factors of soil heavy metals in the high mountain and hilly area of central Yunnan: Taking Wuding County as an example[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 38(1): 82–92 (in Chinese with English abstract).
- Yang Jianzhou, Gong Jingjing, Wang Zhenliang, Gao Jianweng, Yang Jiankun, Hu Shuqi, Tang Shixin. 2022. Enrichment factors, health risks and source identification of heavy metals in agricultural soils in semi-arid region of Hainan Island[J]. *Environmental Science*, 43(10): 4590–4600 (in Chinese with English abstract).
- Yang Ling, Tian Lei, Bai Guangyu, Pei Shengliang, Zhang Deqiang. 2022. Ecological risk assessments and source analysis of heavy metals in the soil of Xin Barag Youqi, Inner Mongolia[J]. *Geology in China*, 49(6): 1970–1983 (in Chinese with English abstract).

- Yuan G L, Sun T H, Han P, Li J, Lang X X. 2014. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 136: 40–47.
- Zhang C S, Luo L, Xu W L, Valerie L. 2008. Use of local Moran's I and GIS to identify pollution hotspots of Pb in urban soils of Galway, Ireland[J]. *Science of the Total Environment*, 398(1/3): 212–221.
- Zhang Pengyan, Qin Mingzhou, Chen Long, Hu Changhui, Zhao Yaping, Dong Wenjun. 2013. Study on distribution characteristics and potential ecological risk of soil heavy metals in the Yellow river beach region in Kaifeng City[J]. *Environmental Science*, 34(9): 3654–3662 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiangnian, Xin Cunlin, Li Chunliang. 2010. Geochemical characteristics of heavy metal's contamination and its surface geochemical mechanism in Baiyin City, Gansu Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 29(4): 124–131 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Kai. 2014. *Geochemistry of Ore-forming Processes in the Ailaoshan Orogenic Gold Belt, West Yunnan*[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 1–164(in Chinese with English abstract).
- Zhao L, Xu Y F, Hou H, Shanguan Y X, Li F S. 2014. Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 468/469: 654–662.
- Zhao Xinna, Yang Zhongfang, Yu Tao. 2023. Review on heavy metal pollution and remediation technology in the soil of mining areas[J]. *Geology in China*, 50(1): 84–101 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yulong, Sun Zhongyuan, Li Pengxiao. 2021. Geochemical characteristics of soil and prospecting prediction of Niutougou gold deposit in western Henan[J]. *Western Resources*, 63(5): 180–183 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Fei, Guo Xin, Tang Mingyang, Zhu Dong, Dong Sijun, Kangle, Chen Bing. 2022. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in Baiyangdian Lake[J]. *Environmental Science*, 43(10): 4556–4565 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y M, Yang J G, Wang L Z, Lin Z T, Dai J X, Wang R J, Yu Y S, Liu H, Christopher R, Feng R W. 2020. Factors influencing the uptake and speciation transformation of antimony in the soil-plant system, and the redistribution and toxicity of antimony in plants[J]. *Science of the Total Environment*, 738: 140232.
- 莫春虎. 2019. 表生地球化学动力学与中国西南土壤中化学元素分布模式的驱动机制[J]. *地学前缘*, 26(6): 159–191.
- 冯乾伟, 王兵, 马先杰, 蒋宗宏, 陈森. 2020. 黔西北典型铅锌矿区土壤重金属污染特征及其来源分析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 39(4): 863–870.
- 龚仓, 王亮, 王顺祥, 张志翔, 董航, 刘玖芬, 王德伟, 严步青, 陈映. 2022. 基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析[J]. *环境科学*, 43(10): 4566–4577.
- 宫伟, 姜效典. 2017. 哀牢山—红河断裂带哀牢山—大象山段渐新世—早中新世热史演化及成因[J]. *地球科学*, 42(2): 223–239.
- 郭志娟, 周亚龙, 杨峥, 赵传冬, 成杭新, 孔牧, 彭敏. 2020. 雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨[J]. *环境科学*, 41(9): 4169–4179.
- 侯良刚, 袁玲, 李徐瑾. 2020. 云南姚安县老街区碱性杂岩体特征及稀土找矿前景[J]. *云南地质*, 39(1): 20–25.
- 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 夏学齐, 成杭新, 周国华. 2020. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 16–2573.
- 虎贵朋, 韦刚健, 马金龙, 曾提, 刘志锋. 2017. 粤北碳酸盐岩化学风化过程中的元素地球化学行为[J]. *地球化学*, 46(1): 33–45.
- 胡云中, 唐尚鹑, 王海平, 杨岳清, 邓坚. 1995. 哀牢山金矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1–278.
- 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京. 2021. 南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 42(11): 5500–5509.
- 李德胜, 杨忠芳, 靳职斌. 2004. 太原盆地土壤微量元素的地球化学特征[J]. *地质与勘探*, 40(3): 86–89.
- 李括, 彭敏, 赵传冬, 杨柯, 周亚龙, 刘飞, 唐世琪, 杨帆, 韩伟, 杨峥, 成晓梦, 夏学齐, 关涛, 骆检兰, 成杭新. 2019. 全国土地质量地球化学调查二十年[J]. *地学前缘*, 26(6): 128–158.
- 李明龙. 2021. 表生环境介质中硒与重金属的地球化学特征及生态效应研究—以湖北省恩施市为例[D]. 成都: 成都理工大学, 1–142.
- 凌云, 刘汉焱, 张小婷, 魏世强. 2023. 西南地区典型土壤酸化特征及其与重金属形态活性的耦合关系[J]. *环境科学*, 44(1): 376–386.
- 刘庆, 夏江宝, 谢文军. 2011. 半方差函数与 Moran's I 在土壤微量元素空间分布研究中的应用—以寿光市为例[J]. *武汉大学学报(信息科学版)*, 36(9): 1129–1133.
- 刘属灵, 吴梅, 刘志远, 刘双燕, 刘永林, 赵家宇, 刘怡. 2023. 四川盆地典型农耕地土壤重金属含量、污染及其影响因素[J]. *环境科学*, 44(1): 347–355.
- 刘媛媛, 马腾飞, 陈珺, 杨晓帆, 刘崇炫. 2021. 表生地球化学反应的尺度效应[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 40(5): 1107–1120.
- 秦元礼, 张富贵, 彭敏, 张舜尧, 马宏宏, 唐瑞玲, 赵智慧, 成杭新. 2020. 云南省武定县土壤重金属地球化学分布特征及其来源浅析[J]. *地质与勘探*, 56(3): 540–550.
- 邱志腾, 麻万诸, 章明奎. 2020. 浙西南丘陵山地变质岩发育土壤的成土特征[J]. *土壤通报*, 51(5): 1009–1015.
- 孙慧, 毕如田, 郭颖, 袁宇志, 柴敏, 郭治兴. 2018. 广东省土壤重金属溯源及污染源解析[J]. *环境科学学报*, 38(2): 704–714.
- 王建飞. 2016. 云南姚安铅矿床 2108m 和 2073m 中段岩性—断裂控矿特征及深部找矿预测[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1–75.

附中文参考文献

- 陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王橛橛, 张睿东. 2022. 阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. *环境科学*, 43(10): 4545–4555.
- 成杭新, 彭敏, 赵传冬, 韩伟, 王惠艳, 王乔林, 杨帆, 张富贵, 王成文, 刘飞, 周亚龙, 唐世琪, 李括, 杨柯, 杨峥, 成晓梦, 陈子万, 张华,

- 王敏,董佳琦,白龙龙,张勇,蒋仲龙,姜霓雯,吴家森,张璐瑶,方嘉,傅伟军. 2021. 浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险[J]. 环境科学, 42(12): 5949-5957.
- 王乔林,宋云涛,王成文,徐仁廷,彭敏,周亚龙,韩伟. 2021. 滇西地区土壤重金属来源解析及空间分布[J]. 中国环境科学, 41(8): 3693-3703.
- 王瑞廷,欧阳建平. 2002. 表生地球化学研究现状及进展[J]. 矿产与地质, 16(1): 61-64.
- 吴鹏,杨航,韩润生,姜龙燕,江小均,王蝶,管申进. 2019. 滇中楚雄盆地老街区铅-银矿床镜铁矿特征及地质意义[J]. 岩石学报, 35(5): 1489-1502.
- 巫锡勇,罗健,魏有仪. 2004. 岩石风化与岩石化学成分的变化研究[J]. 地质与勘探, 40(4): 85-88.
- 武永锋,刘丛强,涂成龙. 2008. 贵阳市城市土壤重金属元素形态分析[J]. 矿物学报, 28(2): 177-180.
- 夏增禄. 1994. 中国主要类型土壤若干重金属临界含量和环境容量区域分异的影响[J]. 土壤学报, 31(2): 161-169.
- 徐建明. 2019. 土壤学(第四版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 50-80.
- 徐磊,黄加忠,张亚,向经纬,叶雷,杨明龙,段兴武,管继云. 2022. 滇中高山丘陵区土壤重金属来源及影响因素—以武定县为例[J]. 中国农学通报, 38(1): 82-92.
- 杨剑洲,龚晶晶,王振亮,高健翁,杨建坤,胡树起,唐世新. 2022. 海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别[J]. 环境科学, 43(10): 4590-4600.
- 杨玲,田磊,白光宇,裴圣良,张德强. 2022. 内蒙古新巴尔虎右旗土壤重金属生态风险与来源分析[J]. 中国地质, 49(6): 1970-1983.
- 张鹏岩,秦明周,陈龙,胡长慧,赵亚平,董文君. 2013. 黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价[J]. 环境科学, 34(9): 3654-3662.
- 张祥年,辛存林,李春亮. 2010. 甘肃省白银市土壤重金属污染地球化学特征及其表生地球化学成因[J]. 地质科技情报, 29(4): 124-131.
- 赵凯. 2014. 滇西哀牢山造山带金成矿作用地球化学[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1-164.
- 赵鑫娜,杨忠芳,余涛. 2023. 矿区土壤重金属污染及修复技术研究进展[J]. 中国地质, 50(1): 84-101.
- 赵玉龙,孙中原,李鹏霄. 2021. 豫西牛头沟金矿土壤地球化学特征及找矿预测[J]. 西部资源, 63(5): 180-183.
- 郑飞,郭欣,汤名扬,朱冬,董四君,康乐,陈兵. 2022. 白洋淀及周边土壤重金属的分布特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 43(10): 4556-4565.