贺灵, 吴超, 曾道明,等. 中国西南典型地质背景区土壤重金属分布及生态风险特征[J]. 岩矿测试,2021,40(3);395-407. HE Ling, WU Chao, ZENG Dao - ming, et al. Distribution of Heavy Metals and Ecological Risk of Soils in the Typical Geological Background Region of Southwest China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3):395 - 407.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202101260016]

中国西南典型地质背景区土壤重金属分布及生态风险特征

贺灵 1,2,3,4 , 吴超 1,2,3 , 曾道明 1,2,3 , 成晓梦 1,2,3 , 孙彬彬 1,2,3*

- (1. 自然资源部地球化学探测技术重点实验室, 河北 廊坊 065000;
- 2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000;
- 3. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
- 4. 成都理工大学地球科学学院,四川 成都 610059)

摘要:中国西南有22.3%的耕地重金属含量超标,区内广泛分布的峨眉山玄武岩和碳酸盐岩被认为是土壤 中重金属的主要母质来源。目前,中国西南地区,尤其是峨眉山玄武岩分布区土壤重金属生态风险的研究程 度仍有待提升,不同地质背景区(成土母岩)土壤中重金属含量、空间分布与生态风险缺乏对比。本文选择 四川省典型地质背景区采集土壤样品,采用原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱/发射光谱等方法测定 重金属元素(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn)含量和 pH 数据,结合地累积指数法和潜在生态风险指数法,研究 了重金属元素的含量、空间分布特征和土壤重金属生态风险。结果表明:①玄武岩区土壤中 Cd、Cr、Cu、Hg、 Ni、Zn 的含量高于碳酸盐岩区,也高于四川和全国背景值。各元素含量分别为四川背景值的 3.25、1.08、 5.08、1.72、1.55、1.63 倍和全国背景值的 2.60、1.40、6.87、1.47、1.87、1.91 倍;②As、Cr、Pb 的高含量区域 与碳酸盐岩分布区对应,Cd、Cu、Hg、Ni、Zn 的高含量区域与峨眉山玄武岩的空间分布对应;③地累积指数表 明玄武岩分布区土壤中 Cd、Cu、Ni、Zn 污染程度高于碳酸盐岩区;④研究区内生态危害程度较高的元素为 Cd、Cu和 Hg:其在玄武岩分布区"强生态危害"及以上的比例比碳酸盐岩区分别高出 22.4%、1.15% 和 26.0%。本研究揭示:①研究区内土壤中重金属元素的含量、分布及生态风险与地质背景密切相关;②产生 这一规律的原因在于母岩中元素含量的差异、成土过程中元素的地球化学行为及元素次生富集等因素综合 作用的结果;③研究区土壤酸碱度偏低(pH 平均值为5.5),需预防土壤进一步酸化引起的重金属活化风险。 关键词: 峨眉山玄武岩; 碳酸盐岩; 重金属; 生态危害; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 揭示了峨眉山玄武岩和碳酸盐岩区土壤重金属地球化学特征和生态风险的差异。
- (2) 玄武岩区土壤中 Cd、Cu、Hg、Ni、Zn 的含量高于碳酸盐岩区和四川、全国背景值。
- (3) 研究区土壤重金属元素的空间分布主要受地质背景控制。

中图分类号: S151.93; O657.63 文献标识码: A

《中国耕地质量调查报告(2015年)》[1]发布之 后,中国耕地的质量和生态风险受到公众的广泛关 注,也成为学者研究的热点[2-6]。中国西南分布有 大面积的峨眉山玄武岩和碳酸盐岩,土壤中金属元

素富集程度较高,是典型的金属元素地球化学高背 景区[7-8]。该区域内已发现重金属污染耕地约 219.5万 hm²,占耕地总面积的22.3%^[1],比全国耕 地点位超标率 19.4% [9] 高 2.9%。土壤中的重金属

收稿日期: 2021-01-26; 修回日期: 2021-03-16; 接受日期: 2021-05-06

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190522 - 03)

第一作者: 贺灵,高级工程师,主要研究方向为生态地球化学调查与评价。E-mail: lingh1237@163.com。

通信作者: 孙彬彬,博士,高级工程师,主要研究方向为地球化学勘查与评价。E - mail: sbinbin@ mail. cgs. gov. cn。

具有不可降解、毒性大、污染隐蔽性强的特点^[10-11]。 针对中国西南地区耕地土壤重金属超标的问题,亟 需厘清土壤重金属元素的含量、空间分布、生态风险 及其与地质背景的关系。

近年来,一些学者相继报道了中国西南地区土 壤重金属生态风险方面的研究成果[8,12-16]。张富 贵等[14]发现云南盲威热水镇碳酸盐岩分布区表层 土壤污染最严重的是 Cu,其次是 Cr 和 Cd,其潜在 生态风险达到"中度污染"以上的样品分别占 84.52%、29.22% 和 10.90%。刘意章等[15]发现重 庆高镉地质背景区农田土壤 Cd、Cr、Ni 和 Zn 显著 富集, 土壤样品 Cd 的超标率为 100%, 91.3% 的土 壤样品 Cd 污染级别为"严重污染"及以上。韩伟 等[16]对四川省沐川县北部土壤重金属的研究发现, 以《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 15618—2018)中重金属元素风险筛洗 值为依据进行评价, Cd、Cu 超标率分别为 45.30% 和10.36%,超标点主要位于峨眉山玄武岩和灰岩 分布区。然而,从已有文献来看,还存在以下不足: 一是对中国西南地区土壤重金属生态风险的认识还 不够全面,研究程度还有提升空间;二是目前峨眉山 玄武岩分布区的研究主要集中在其地质背景、物质 来源和成因方面[17-21],对峨眉山玄武岩分布区土壤 重金属生态风险的关注较少;三是缺乏针对不同地 质背景区土壤重金属含量、空间分布与生态风险的 对比研究。

本文选择四川省凉山州昭觉县典型地质背景区,利用原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等分析技术测定了土壤样品中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn、pH 等指标。采用近年来广泛应用于土壤重金属生态风险评价[22-25]的地累积指数法[26]和潜在生态风险指数法[27],研究了土壤重金属元素含量、空间分布及生态风险特征,对比了其在玄武岩区和碳酸盐岩区(碳酸盐岩为主)的差异。研究结果可丰富对中国西南重金属高背景区土壤重金属含量、空间分布、生态风险与地质背景相互关系的认识,亦可为当地土地资源安全管护利用提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于四川省凉山彝族自治州昭觉县,含阿并洛古乡、革吾乡、特布洛乡和庆恒乡四个乡。该区地处低纬度高海拔的中山和山原,具有高原气候特点,冬季干寒而漫长,夏季暖和湿润。受金沙江水

系强烈切割剥蚀,地貌类型有低山、低中山、中山、山间盆地等地形,相对高差大。区内土地利用类型以有林地、旱地、人工牧草地,其他草地为主,分别占研究区总面积的36.7%、23.6%、16.7%和16.2%,其他用地类型合计占6.60%(图1)。受生物气候条件的垂直变化和区域性变化以及成土母质的影响,土壤类型复杂多样。研究区主要土壤类型包括红壤、黄棕壤、棕壤、石灰土等。

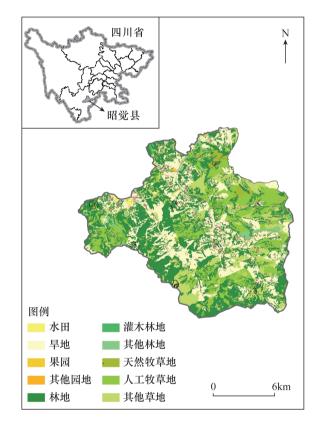


图 1 调查区交通位置和土地利用现状简图

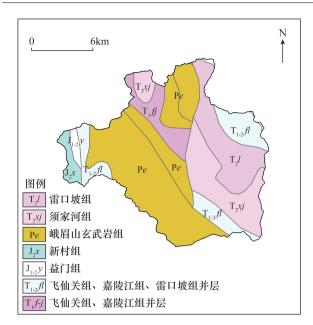
Fig. 1 Location and land use type in the research area

研究区地层主要发育有:中三叠世雷口坡组;晚三叠世须家河组;二叠世峨眉山玄武岩组;中侏罗世新村组;早-中侏罗世益门组;早-中三叠世飞仙关组、嘉陵江组、雷口坡组并层;早三叠世飞仙关组、嘉陵江组并层。从岩性分布来看,研究区近1/2的面积为峨眉山玄武岩分布区,非玄武岩分布区以碳酸盐岩为主,另有少量砂岩、泥岩、页岩等(图2)。

2 实验部分

2.1 样品采集和分析测试

本项研究依托于1:5万土地质量地球化学调查项目。样点布设以农用地耕作层土壤为主,其他用地类型为辅,整体采样密度控制在4~16个



注:雷口坡组:黄灰色中厚层白云岩,夹灰岩、膏盐、盐溶角砾岩;须家河组:灰黄色岩屑长石砂岩、粉砂岩、泥岩,产煤;峨眉山玄武岩组:灰绿色致密、杏仁状玄武岩,夹苦橄岩、凝灰质砂泥岩、煤线及硅质岩;新村组:紫红色泥页岩、粉砂岩及细-中粒砂岩互层;益门组:紫红、灰绿色泥岩、夹细-粉砂岩及生物屑灰岩;飞仙关组、嘉陵江组、雷口坡组并层:白云岩、灰岩、页岩;飞仙关组、嘉陵江组并层:灰岩、白云岩、页岩。

图 2 研究区地质简图

Fig. 2 Geological map in the research area

点/km²,共采集表层土壤样品 1328 件。每件样品由预布点及四周 20~50m 范围内 3~4 个子样等量混合而成,样品原始质量 > 1.0kg,采样深度为0~20cm。样品用干净的棉布袋装好,自然晾干后去除石子等杂物。充分破碎后过 10 目尼龙筛,使小于 10 目(≤2mm)的颗粒全部筛下,充分混匀后送实验室分析。分析过程中,按照规范插入国家一级标准物质(GBW07401~GBW07408和GBW07423~GBW07426),用于控制分析数据的准确度和精密度。

根据不同分析方法的质量水平,本项研究采用原子荧光光谱法(AFS)测定 As、Hg 含量;电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)测定 Cd、Cu、Ni、Pb、Zn含量;电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES)和X射线荧光光谱法(XRF)测定 Cr含量;电极法测定pH值(水、土比例为2.5:1)。各指标分析测试检出限见表1。

样品分析方法和质量控制按《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)和《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)执行。样品分析测试由河南省岩石矿物测试中心完成,各元素

的分析检出限、准确度和精密度均达到或优于 DZ/T 0258—2014 的要求,分析数据质量可靠。

表1 各指标分析测试检出限

Table 1 Detection limit of analyzed indicators

分析项目	检出限	单位	分析项目	检出限	单位
As	0.3	mg/kg	Ni	1	mg/kg
Cd	0.03	mg/kg	Pb	2	mg/kg
Cr	3	mg/kg	Zn	2	mg/kg
Cu	0.5	mg/kg	pН	0.1	/
Hg	0.0005	mg/kg			

2.2 数据处理

地球化学参数统计利用 Excel 2010 和 SPSS 20 软件完成;研究区交通位置图、地质简图、地球化学图等用 Arcgis10.2 制作,后期用 CorelDRAW2018 进行修饰。

2.3 评价方法

2.3.1 地累积指数(I_{geo})

地累积指数(geoaccumulation index, I_{geo})最早由 Müller^[26]提出,用于定量评价水环境沉积物中的重金属污染程度,其表达式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[C_i / (k \times B_i) \right]$$
 (1)
式(1)中: I_{geo} 指地累积指数; C_i 为元素 i 含量的测定值(mg/kg); B_i 为元素 i 含量的背景值(mg/kg); k 为修正系数,一般取 $1.5^{[28]}$ 。本文选择四川省土壤元

素背景值 $^{[29]}$ 作为地球化学背景值,用于计算 I_{sep} 值。

 I_{geo} 值与污染程度之间的对应关系为: $I_{\text{geo}} \leq 0$ 表示"未污染", $0 < I_{\text{geo}} \leq 1$ 表示"未污染至中度污染", $1 < I_{\text{geo}} \leq 2$ 表示"中度污染", $2 < I_{\text{geo}} \leq 3$ 表示"中度至重度污染", $3 < I_{\text{geo}} \leq 4$ 表示"重度污染", $4 < I_{\text{geo}} \leq 5$ 表示"重度至极度污染", $I_{\text{geo}} > 5$ 表示"极度污染"。

2.3.2 潜在生态风险指数(PERI)

潜在生态风险指数(potential ecological risk index, PERI)由瑞典著名地球化学家 Hakanson^[27]提出,其计算公式如下:

$$E_r^i = T_r^i \times (C_d^i / C_l^i) \tag{2}$$

$$PERI = \sum_{i=1}^{m} E_{r}^{i}$$
 (3)

式(2)中: E_r^i 为给定重金属 i 的潜在生态危害系数; C_d^i 为重金属 i 的实测含量(mg/kg), C_l^i 为重金属 i 的土壤背景值(mg/kg), T_r^i 为重金属 i 的毒性响应系数。Hakanson 提出的重金属毒性水平顺序为:Hg > Cd > As > Pb = Cu > Cr = Ni > Zn,给出的毒性响应

系数为:Hg=40、Cd=30、As=10、Pb=Cu=Ni=5、 Zn=1 和 Cr=2。

潜在生态危害系数 (E_r^i) 从低到高分为 5 个等级,用于描述某一污染物 (元素) 的生态危害程度。不同的 E_r^i 值对应的生态危害程度为: $E_r^i < 40$ 为"轻微", $40 \le E_r^i < 80$ 为"中等", $80 \le E_r^i < 160$ 为"强", $160 \le E_r^i < 320$ 为"很强", $E_r^i \ge 320$ 为"极强"。

潜在生态危害指数(PERI)是描述某一点多个污染物(元素)潜在生态危害系数的综合值,分为 4 个等级。PERI < 150 表示"轻微",150 \leq PERI < 300 表示"中等",150 \leq PERI < 300 表示"强",PERI \geq 600表示"很强"。

3 结果与讨论

3.1 研究区土壤重金属含量和酸碱度(pH)

对调查获得的原始数据进行正态分布检验发现:玄武岩区、碳酸盐岩区 8 种重金属和 pH 原始数据大多为近似正态分布。采用算术平均值加减 3 倍标准差(X±3s)对原始数据进行迭代剔除后,获得统计参数。研究区内玄武岩分布区和碳酸盐岩区土壤重金属元素含量数据和四川、全国表层土壤背景值数据,汇总见表 2。

据表 2 可知,玄武岩分布区 8 种重金属元素的变异系数范围为 0. 19 ~ 0. 56,由低到高排序为: Cr < Ni < Zn < Pb < Cd < Cu < Hg < As;非玄武岩分布区变异系数范围为0. 18 ~ 0. 56,由低到高排序为:

Cr < Zn < Pb < Ni < Cd < Cu < Hg < As。不同的变异系数反映了其空间变异的强弱,变异系数大于 0.35 称为高度变异^[30]。玄武岩区属于高度变异的元素为 Cu、Hg、As;碳酸盐岩区高度变异的元素为 Hg、As。从统计结果来看,玄武岩区土壤中 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Zn 的含量中位数高于碳酸盐岩区,也高于四川和全国背景值。玄武岩区土壤中 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Zn 的含量中位数分别为四川背景值的 3.25、1.08、5.08、1.72、1.55、1.63 倍和全国背景值的 2.60、1.40、6.87、1.47、1.87、1.91 倍。

利用公式(1)计算了玄武岩区和碳酸盐岩区土壤中,8种重金属元素的地累积指数及其等级所占比例(表3)。

地累积指数统计结果表明:玄武岩区土壤中As、Pb、Zn污染程度较低,Cr、Hg和Ni污染程度稍高,Cd和Cu污染程度最高。其中Cd"中度至重度污染"、"重度污染"、"重度至极度污染"的比例分别为7.87%、1.15%和0.77%;Cu"中度至重度污染"、"重度污染"、"重度至极度污染"的比例分别为29.8%、0.96%和0.58%。碳酸盐岩区土壤中Ni、Pb、Zn污染程度较低,As、Cr和Hg污染程度稍高,Cd和Cu的污染程度最高,其中Cd"中度污染"、"中度至重度污染"的比例分别为33.8%和0.62%;Cu"中度污染"、"中度至重度污染"的比例分别为33.8%和0.62%;Cu"中度污染"、"中度至重度污染"的比例分别为8.43%、2.35%、0.12%。玄武岩区土壤中Cd、Cu污染程度明显高于碳酸盐岩区。

表 2 不同地质背景区土壤重金属元素含量统计

Table 2 Heavy metals content in soil of different background

背景区	统计值	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	рН
	最小值	1.10	0.10	42.4	21.9	0.017	26.0	9.30	54	4.70
	最大值	15.9	0.55	134	325	0.237	78.6	50.2	228	6.30
玄武岩分布区	算术平均值	6.10	0.27	85.4	158	0.109	50.8	27.4	139	5.40
(n = 521)	中位数	5.30	0.26	85.2	158	0.103	50.5	26.6	141	5.30
	标准离差	3.40	0.09	16.3	58.2	0.048	9.50	7.80	29	0.30
	变异系数	0.56	0.34	0.19	0.37	0.44	0.19	0.28	0.21	0.05
	最小值	1.70	0.04	41.5	14.9	0.020	17.0	13.9	38	4.30
	最大值	32.3	0.40	127	65.3	0.190	60.9	48.6	128	6.60
非玄武岩分布区	算术平均值	12.2	0.22	83.5	35.2	0.084	36.8	32.4	83	5.40
(n = 807)	中位数	10.8	0.21	82.6	32.2	0.081	35.6	32.8	83	5.30
	标准离差	6.90	0.06	14.7	10.5	0.033	8.40	6.30	15	0.40
	变异系数	0.56	0.27	0.18	0.30	0.39	0.23	0.19	0.18	0.07
四川[29]	算术平均值	10.4	0.08	79	31.1	0.06	32.6	30.9	86.5	6.6
全国[29]	算术平均值	11	0.10	61	23	0.07	27	26	74	/

注:表中8种重金属元素含量单位为mg/kg,pH无量纲。"/"表示文献中未提供数据。

表 3 研究区不同地质背景区土壤重金属元素地累积指数等级比例

Table 3 Geoaccumulation index of soil heavy metals in area of different background

背景区	重金属元素 -	各元素不同地累积指数级别的样品数占该区域样品总数的百分比(%)									
		$I_{\mathrm{geo}} \leq 0$	$0 < I_{\text{geo}} \leq 1$	$1 < I_{\mathrm{geo}} \leq 2$	$2 < I_{\rm geo} \leq 3$	$3 < I_{\rm geo} \le 4$	$4 < I_{\text{geo}} \leq 5$	$I_{\rm geo} > 5$			
玄武岩 分布区 (n=521)	As	98.3	1.7	0	0	0	0	0			
	Cd	1.2	37.8	51.2	7.9	1.1	0.8	0			
	\mathbf{Cr}	92.9	6.7	0.4	0	0	0	0			
	Cu	3.45	8.6	56.6	29.7	1.0	0.6	0			
	Hg	40.9	50.5	8.6	0	0	0	0			
	Ni	42.2	56.8	1.0	0	0	0	0			
	Pb	97.3	2.7	0	0	0	0	0			
	Zn	34.5	65.5	0	0	0	0	0			
碳酸盐岩 分布区 (n=807)	As	74.6	23.9	1.5	0	0	0	0			
	Cd	2.5	63.1	33.8	0.6	0	0	0			
	Cr	90.5	6.9	2.6	0	0	0	0			
	Cu	69.9	19.2	8.4	2.4	0.1	0	0			
	Hg	58.6	39.8	1.6	0	0	0	0			
	Ni	87.2	12.8	0	0	0	0	0			
	Pb	98.3	1.7	0	0	0	0	0			
	Zn	94.1	5.9	0	0	0	0	0			

由上分析可知,本研究区的土壤中重金属元素 含量较高,与中国西南地区土壤重金属元素具有高 地质背景的认识一致。与中国东部玄武岩区土壤中 重金属元素含量[31-32]相比,本研究玄武岩区土壤中 Cd、Cu、Zn 含量较高; As、Cr、Ni、Pb 含量较低。洪涛 等[33]研究发现,云南东南部岩溶地区土壤中 Cd、 Cu、Hg、Ni、Zn 的含量分别为 4. 96mg/kg、50. 02 mg/kg 0. 35mg/kg 63. 58mg/kg 224. 63mg/kg 宋波等[34]研究发现广西碳酸盐岩分布区自然土壤 Cd 平均含量为 0.92mg/kg。与之相比,本研究区的 Cd、Hg 等元素含量偏低,但玄武岩区 Cu 含量更高。 土壤是由一定的成土母岩发育而成,不同成土母质 发育的土壤,其元素含量必定具有一定的差异。上 述对比结果,体现了不同地区成土母岩元素含量的 差异。此外,玄武岩区土壤中 Cu 的高含量,则是由 与地幔柱活动引起的晚二叠世峨眉山玄武岩具有高 铜背景值决定的[35-36]。

研究区土壤中 pH 平均值为 5.5 左右,显著低于四川省土壤 pH 平均值 6.6。按照 DZ/T 0295—2016 中土壤酸碱度分级标准,主要为强酸性和酸性土壤。研究表明,在过去的数年中,四川省土壤酸化趋势明显^[37-39],研究区土壤可能受此影响从而导致pH 值降低。绝大多数金属元素随着 pH 的下降(酸性增加)其溶解性增强^[40],土壤酸性增强会增加土壤 Cd、Pb 等元素毒性、生物有效性及其植物累积量^[41-42]。针对研究区土壤 pH 值偏低的情况,需要引起重视,防范土壤酸化引起重金属活化导致的

生态风险。

3.2 研究区土壤重金属空间分布特征

利用土壤样品的元素含量实测数据,制作了8种重金属元素的地球化学图(图3)。

图 3 清楚地显示出各重金属元素含量的空间分布特征。As 的高含量区域集中分布在雷口坡组地层区,成土母岩为白云岩、夹灰岩,低含量区域分布于峨眉山玄武岩区;Cd、Cu、Ni、Zn 的高含量区域与峨眉山玄武岩的空间分布对应非常好,表明区域内这四种重金属元素与玄武岩密切相关;Cr 的高含量区域主要分布在飞仙关组、嘉陵江组、雷口坡组并层白云岩、灰岩、页岩和雷口坡组地层区;Hg 的高含量区域主要分布在峨眉山玄武岩区,在飞仙关组、嘉陵江组、雷口坡组并层白云岩、灰岩、页岩区也有分布;Pb 的高含量区域比较分散,呈点状分布于区内主要碳酸盐岩地层区。

吴月照等^[31]发现中国东部玄武岩与玄武岩发育的土壤,其元素之间表现出较好的继承性。尤其是微量元素的含量,明显地受到母岩的影响和控制。唐瑞玲等^[8]发现云南宣威某地土壤中 Cu 高含量区域主要分布于玄武岩出露区,受地层控制明显。结合本文研究结果可知,研究区内土壤中重金属元素的含量分布与其对应的地层岩性密切相关。Cd、Cu、Ni、Zn 的高含量区域受峨眉山玄武岩控制,As、Cr、Pb 的高含量区域受碳酸盐岩控制,Hg 的高含量区域与两者都有联系。

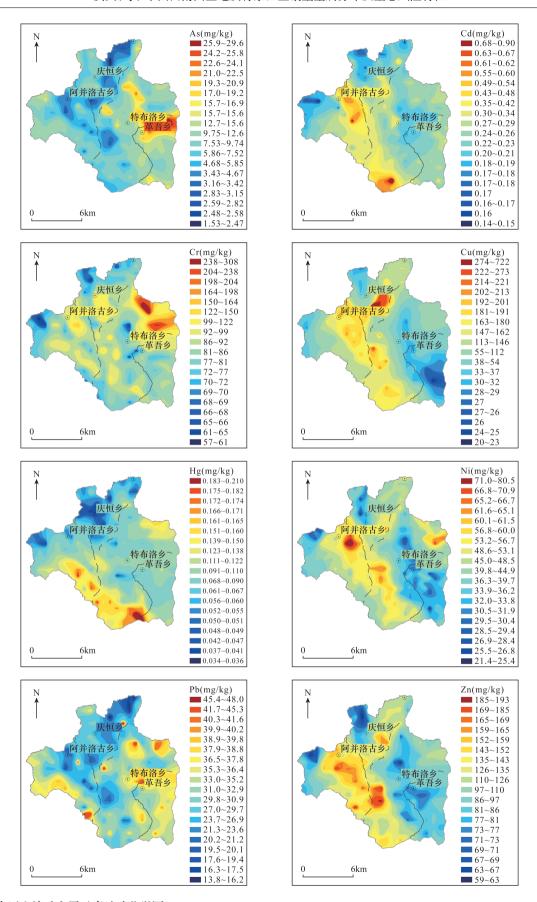


图 3 调查区土壤重金属元素地球化学图

Fig. 3 Geochemistry maps of heavy metals in soil of the research area

3.3 研究区土壤重金属潜在生态风险评价

利用公式(2)计算了各重金属元素的潜在生态危害系数,结果见表 4。表中数据显示:整个研究区内生态危害程度较高的元素为 Cd、Cu 和 Hg; Cd、Cu 和 Hg 在玄武岩区"强生态危害"及以上的比例比碳酸盐岩区分别高出 22.4%、1.15% 和 26.0%,即玄武岩区 Cd、Cu 和 Hg 的生态危害程度更高。

表 4 调查区内不同背景区土壤重金属元素潜在生态危害 系数(Eⁱ_i)

Table 4 Potential ecological risk coefficient of soil heavy metals in different background

111	unicici	n backgr	Juna						
		各元素不同生态危害程度的样品数 占该区域样品总数的百分比(%)							
背景区	重金属元素	危害程度 轻微 (<i>E</i> ⁱ _r <40)	中等 (40≤E _r ⁱ	强 (80≤E _r i	危害程度 很强 (160≤E ⁱ _r <320)	极强 (E _r			
	As	100	0	0	0	0			
	Cd	0.6	26.7	58.9	11.3	2.5			
	Cr	100	0	0	0	0			
玄武岩区 (n=521)	Cu	92.1	6.7	1.0	0.2	0			
	Hg	17.3	41.7	40.9	0.2	0			
	Ni	100	0	0	0	0			
	Pb	100	0	0	0	0			
	Zn	100	0	0	0	0			
	As	100	0	0	0	0			
	Cd	1.4	48.3	48.7	1.6	0			
碳酸盐岩区 (n=807)	Cr	100	0	0	0	0			
	Cu	99.3	0.7	0	0	0			
	Hg	26.3	58.6	15.0	0.1	0			
	Ni	100	0	0	0	0			
	Pb	100	0	0	0	0			
	-	100							

注:表格中的"0",以As元素为例,即玄武岩区所有样品As的生态 危害程度均为"轻微"级别,所占比例为100%;其他级别的样品 数为0,占样品总数的比例也为0,以此类推。

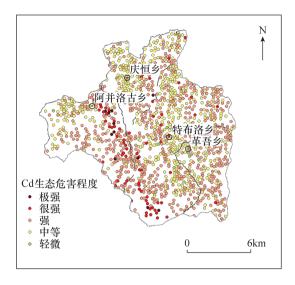
利用潜在生态危害系数 Eⁱ 计算得到潜在生态危害指数 PERI(公式3)。结果显示,玄武岩区潜在生态危害程度为轻微、中等、强、很强的比例为9.60%、75.0%、13.6%、1.73%;碳酸盐岩区轻微、中等、强、很强的比例为31.2%、68.3%、0.50%、0%,玄武岩分布区潜在生态危害程度为中等、强、很强的比例比碳酸盐岩区分别高6.70%、13.1%和1.73%。

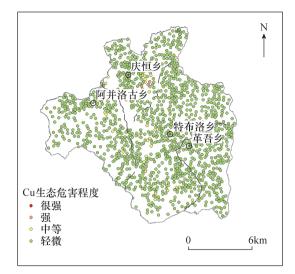
Cd、Cu、Hg 单元素生态危害程度和研究区潜在 生态危害指数空间分布见图 4。从图 4 中可以看 出,在 Cd 的生态危害程度分布图中,等级为"很强" 和"极强"的样点主要分布于玄武岩区;在 Cu 的生态危害程度分布图中,"中等"及以上与峨眉山玄武岩分布区对应良好;在 Hg 的生态危害程度分布图中,"强"和"很强"等级的样点多数分布于玄武岩分布区,少量分布在碳酸盐岩区。整体的生态危害指数结果中,"强"和"很强"的样点主要集中于玄武岩区。

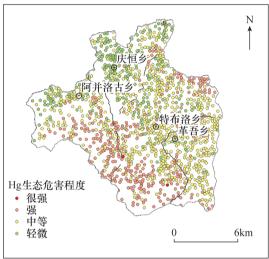
Cd 是对植物和动物毒性最强的重金属元素之 一,长期食用镉污染土壤中产出的镉超标作物,可导 致人体镉累积从而产生慢性毒性,最终引发肺损伤、 "痛痛病"等多种疾病^[43]。Hg 蓄积在人体中枢神经 系统的半衰期可长达几年,还可影响胚胎发育[44], 导致儿童脑损伤、智力低下及其他多种伤害^[45]。Cu 是人体必需的微量元素[46],当环境中铜过度暴露或 人体内铜含量过高时,会对肝和胆造成危害,进而引 发代谢紊乱[47]。土壤中重金属的生态危害主要通 过食物链传递到人体,其在土壤中赋存的形态和被 植物有效利用的程度是决定其生态危害的关键因 素。包括本研究在内,现有的大部分土壤重金属生 态风险评价案例[6,14,48]以及《土壤环境质量农用地 土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018)都是基 于重金属全量进行评价,还存在评价方法未能与污 染物存在形态完全匹配的问题[49]。因此,在将来的 研究中,要更多地关注重金属元素的生物有效性,逐 步建立以重金属元素生物有效性或有效态为依据的 生态风险评价体系,进一步提高土壤重金属元素生 态风险评价的科学性和针对性。

4 结论

选择中国西南典型地质背景区采集表层土壤样 品,采用原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法 等方法测定了样品中 8 种重金属元素含量和 pH 值。利用调查数据统计结果,结合地累积指数法和 潜在生态危害指数法,对四川省昭觉县峨眉山玄武 岩和碳酸盐岩分布区的土壤重金属含量、空间分布 和生态风险特征进行了对比研究。结果表明:研究 区土壤 pH 平均值约为 5.5, 大部分样点属于强酸性 和酸性土壤。玄武岩区土壤中 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、 Zn 的含量较高,其中位数分别为四川背景值的 3.25、1.08、5.08、1.72、1.55、1.63 倍和全国背景值 的 2.60、1.40、6.87、1.47、1.87、1.91 倍。从生态危 害程度来看,玄武岩区 Cd、Cu 和 Hg"强生态危害" 及以上程度的样点比例分别为 72.7%、1.15% 和 41.1%,比碳酸盐岩区分别高 22.4%、1.15% 和 16.0%。土壤中重金属元素高含量主要受地质背景







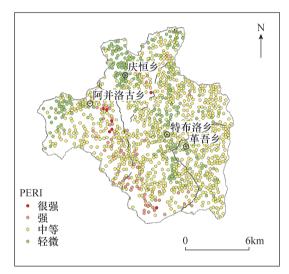


图 4 镉、铜、汞单元素生态危害程度和调查区总体潜在生态危害指数分布图

Fig. 4 Ecological risk of Cd, Cu, Hg and PERI in the research area

控制,是成土母岩中元素含量差异、成土过程中元素 地球化学特性和次生富集等综合因素作用的结果。

针对研究结果,有必要采取科学措施控制土壤 进一步酸化,有效预防土壤酸化导致的重金属活化。 此外,还需进一步研究超标重金属元素的生物有效 性,以合理评估其生态危害,保证土地的安全利用。

致谢: 桂林理工大学研究生黄文斌、何旺、李帅、曹宁在野外样品采集过程中付出了辛勤的劳动,河南省岩石矿物测试中心承担了样品分析测试任务,在此一并致谢!

5 参考文献

[1] 中国地质调查局. 中国耕地质量调查报告(2015 年) [DB/OL]. http://zrzy. jiangsu. gov. cn/upfile/File/

201512/10/10431190. pdf (2015).

China Geological Survey. Investigation report on cultivated land quality in China (2015) [DB/OL]. http://zrzy. jiangsu. gov. cn/upfile/File/201512/10/10431190.pdf (2015).

- [2] Wang C Y, Sun X F, Wang M, et al. Chinese cropland quality and its temporal and spatial changes due to urbanization in 2000—2015 [J]. Journal of Resources and Ecology, 2019, 10(2):174-183.
- [3] 朱瑕,张立亭,靳焕焕. 基于因素法和 SVM 模型的耕地质量评价方法研究[J]. 土壤通报,2020,51(3):561-567.

Zhu X, Zhang L T, Jin H H. Cultivated land quality assessment methodology based on factor method and SVM model [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2020, 51 (3):561-567.

[4] 向梦杰,胡晓亮. 溧阳市耕地质量空间分布特征与保

- 护分区研究[J]. 土壤通报,2020,51(1):18-25. Xiang M J, Hu X L. Spatial distribution and protection zoning of cultivated land in Liyang[J]. Chinese Journal of Soil Science,2020,51(1):18-25.
- [5] 侯磊,段建南,李萍,等. 国内耕地质量研究知识图谱分析[J]. 湖北农业科学,2019,58(11):135-140.

 Hou L, Duan J N, Li P, et al. Analysis of knowledge graph of cultivated land quality research in China[J].

 Hubei Agricultural Sciences,2019,58(11):135-140.
- [6] 陈文轩,李茜,王珍,等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2822-2833.

 Chen W X, Li Q, Wang Z, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China[J]. Environmental Science, 2020,41(6):2822-2833.
- [7] 成杭新,彭敏,赵传冬,等. 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,2019,26(6):159-191.
 Chen H X, Peng M, Zhao C D, et al. Epigenetic geochemical dynamics and driving mechanisms of distribution patterns of chemical elements in soil, southwest China [J]. Earth Science Frontiers, 2019, 26 (6):159-191.
- [8] 唐瑞玲,王惠艳,吕许朋,等. 西南重金属高背景区农田系统土壤重金属生态风险评价[J]. 现代地质, 2020,34(5):917-927.

 Tang R L, Wang H Y, Lv X P, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in farmland system from an area with high background of heavy metals, southwestern China[J]. Geoscience, 2020,34(5):917-927.
- [9] 李括,彭敏,赵传冬,等. 全国土地质量地球化学调查二十年[J]. 地学前缘,2019,26(6):128-158.
 Li K,Peng M,Zhao C D, et al. Vicennial implementation of geochemical survey of land quality in China[J]. Earth Science Frontiers,2019,26(6):128-158.
- [10] 陈满怀. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社,2005. Chen M H. Environmental pedology [M]. Beijing: Science Press,2005.
- [11] Jiao W T, Chen W P, Chang A C, et al. Environmental risks of trace elements associated with long term phosphate fertilizers applications: A review [J]. Environmental Pollution, 2012, 168:44 53.
- [12] 罗慧,刘秀明,王世杰,等. 中国南方喀斯特集中分布 区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. 生态学杂志,2018,37 (5):1538-1544. Luo H, Liu X M, Wang S J, et al. Pollution characteristics and sources of cadmium in soils of the Karst Area in

- South China [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37 (5):1538 1544.
- [13] 和淑娟,李丽娜,杨牧青,等. 云南某冰川侵蚀区域土壤高背景值成因及农作物重金属累积规律探究[J]. 环境科学导刊,2020,40(2):68-75.

 He S J,Li L N, Yang M Q, et al. Research on the causes of high soil background value and the accumulation of heavy metals in crops in a glacier eroded area in Yunnan [J]. Environmental Science Survey, 2020, 40 (2): 68-75.
- [14] 张富贵,彭敏,王惠艳,等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. 环境科学, 2020,41(9):4197-4209.

 Zhang F G, Peng M, Wang H Y, et al. Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals, southwestern, China [J]. Environmental Science, 2020,41(9):4197-4209.
- [15] 刘意章,肖唐付,熊燕,等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. 环境科学, 2019,40(6):2877-2884.

 Liu Y Z,Xiao T F,Xiong Y, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with a high geochemical background of cadmium, southwestern China [J]. Environmental Science, 2019, 40 (6): 2877-2884.
- [16] 韩伟,王成文,彭敏,等. 川南山区土壤与农作物重金属特征及成因[J]. 环境科学, https://doi. org/10. 13227/j. hjkx. 202008257.

 Han W, Wang C W, Peng M, et al. Characteristics and origin of heavy metals in soil and crops in mountain area of southern Sichuan[J]. Environmental Science. https://doi.org/10.13227/j. hjkx. 202008257.
- [17] Thompson G M, Ali J R, Song X Y, et al. Emeishan basalts, SW China: Reappraisal of the formation's type area stratigraphy and a discussion of its significance as a large igneous province [J]. Journal of the Geological Society, 2001, 158:593-599.
- [18] Courtillot V E, Renne P R. On the ages of flood basalt events Surlâge des trapps basaltiques [J]. Comptes Rendus Geoscience, 2003, 335:113 140.
- [19] Hanski E, Richard J, Walker H H, et al. Origin of the Permian—Triassic komatiites, northwestern Vietnam[J].

 Contributions to Mineralogy and Petrology, 2004, 147: 453-469.
- [20] Xu Y G, He B. Thick, high velocity crust in the Emeishan large igneous province, southwestern China: Evidence for crustal growth by magmatic underplating or intraplating [J]. Article in Special Paper of the

- Geological Society of America, 2007, DOI: 10. 1130/2007.2430(39).
- [21] 刘成英,朱日祥. 试论峨眉山玄武岩的地球动力学意义[J]. 地学前缘,2009,16(2):52-69.

 Liu C Y, Zhu R X. Discussion on geodynamic significance of the Emeishan basalts[J]. Earth Science Frontiers,2009,16(2):52-69.
- [22] 李一蒙,马建华,刘德新,等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学,2015,36(3): 1037-1044.

 Li Y M, Ma J H, Liu D X, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk of urban soil in Kaifeng City, China[J]. Environmental Science,2015, 36(3):1037-1044.
- [23] 陈佳林,李仁英,谢晓金,等. 南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价[J]. 环境科学,2021,42(2):909-916.

 Chen J L, Li R Y, Xie X J, et al. Distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in greenbelt soils of Nanjing City [J]. Environmental Science,2021,42(2):909-916.
- [24] 胡月琪,郭建辉,张超,等. 北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险[J]. 环境科学,2019,40(9): 3924-3934.

 Hu Y Q, Guo J H, Zhang C, et al. Pollution characteristics and potential ecological risks of heavy metals in road dust in Beijing [J]. Environmental Science,2019,40(9):3924-3934.
- [25] 顾涛,赵信文,胡雪原,等.珠海市新马墩村农业园区 土壤重金属分布特征及风险评价[J]. 岩矿测试, 2018,37(4):419-430. Gu T, Zhao X W, Hu X Y, et al. Distribution on characteristics and risk assessment of heavy metals in soil from an agricultural park of Xinma Dun Village, Zhuhai City[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (4): 419-430.
- [26] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geology Journal, 1969, 2 (3): 109-118.
- [27] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control—A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8):975 1001.
- [28] Loska K, Wiechulła D, Korus I. Metal contamination of farming soils affected by industry [J]. Environment International, 2004, 30:159 165.
- [29] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990. China National Environmental Monitoring Center.

- Background value of soil elements in China [M]. Beijing; China Environmental Science Press, 1990.
- [30] Wilding L P. Spatial variability: Its documentation, accommodation and implication to soil surveys [J]. Spatial Variations, 1985; 166 194.
- [31] 吴月照,潘懋.中国东部玄武岩地区母岩及土壤元素 含量变化规律研究[J].环境科学进展,1993(5): 26-36.
 - Wu Y Z, Pan M. Study on the regularity of changes of contents of the parent rock and soil elements in the basalt regions, eastern China [J]. Advances in Environmental Science, 1993(5):26-36.
- [32] 陈静生,洪松,邓宝山,等. 中国东部花岗岩、玄武岩及石灰岩上土壤微量元素含量的纬向分异[J]. 土壤与环境,1999,8(3):161-167.

 Chen J S, Hong S, Deng B S, et al. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from granite, basalt and limestone of eastern China[J]. Soil and Environmental Sciences,1999,8(3):161-167.
- [33] 洪涛,孔祥胜,岳祥飞. 滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价[J]. 环境科学,2019,40(10):4620-4627.

 Hong T, Kong X S, Yue X F. Concentration characteristics, source analysis, and potential ecological risk assessment of heavy metals in a peak cluster depression area, southeast of Yunnan Province [J]. Environmental Science, 2019, 40(10):4620-4627.
- [34] 宋波,王佛鹏,周浪,等.广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价[J]. 环境科学,2019,40 (5):2443-2452.

 Song B, Wang F P, Zhou L, et al. Cd content characteristics and ecological risk assessment of paddy soil in high cadmium anomaly area of Guangxi [J].
- [35] Xu Y G, Chung S L, Jahn B M, et al. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian— Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China [J]. Lithos, 2001, 58:145-168.

Environmental Science, 2019, 40(5): 2443 - 2452.

- [36] 胡瑞忠,陶琰,钟宏,等. 地幔柱成矿系统:以峨眉山地幔柱为例[J]. 地学前缘,2005,12(1):42-54. Hu R Z,Tao Y,Zhong H,et al. Mineralization systems of a mantle plume: A case study from the Emeishan igneous province, southwest China[J]. Earth Science Frontiers, 2005,12(1):42-54.
- [37] 叶德宪,李昆. 四川土壤养分及酸碱性变化趋势分析 [J]. 西南农业学报,2003,16(增刊):101-107. Ye D X, Li K. Analysis of the variation of soil nutrient contents and soil pH in Sichuan Province [J]. Southwest

[48]

- China Journal of Agricultural Sciences, 2003, 16 (Supplement): 101 107.
- [38] 李珊,肖怡,李启权,等.近30年川中丘陵县域表层土壤 pH 值时空变化分析——以四川仁寿县为例[J].四川农业大学学报,2015,33(4):377-384. Li S,Xiao Y,Li Q Q,et al. Temporal and spatial variation of top soil pH value in hilly area of middle Sichuan Basin during 1981—2012: A case study in Renshou County, Sichuan[J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2015,33(4):377-384.
- [39] 王珊,廖桂堂,熊鸿焰,等. 川南地区耕地土壤 pH 时空变化分析——以宜宾市南溪区长兴镇为例[J]. 内江师范学院学报,2013,28(2):52-55.
 Wang S, Liao G T, Xiong H Y, et al. Analysis of spatial and temporal change of the farmland soil pH in southern Sichuan Province—A case study of Changxi, Nanxi District of Yibin [J]. Journal of Neijiang Normal University,2013,28(2):52-55.
- [40] 周国华. 土壤重金属生物有效性研究进展[J]. 物探与化探,2014,38(6):1097-1106.

 Zhou G H. Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil[J]. Geophysical and Geochemical Exploration,2014,38(6):1097-1106.
- [41] Jin C W, Zheng S J, He Y F, et al. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability [J]. Chemosphere, 2005, 59;1151-1159.
- [42] Mcbride M, Sauvea S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils[J]. European Journal of Soil Science, 1997, 48;337 346.
- [43] Nordberg G F. Cadmium and health in the 21st Century— Historical remarks and trends for the future [J].

- BioMetals , 2004 , 17 : 485 489.
- [44] Bjørklund G, Chirumbolo S, Dadar M, et al. Mercury exposure and its effects on fertility and pregnancy outcome [J]. Basic Clinical Pharmacology Toxicology, 2019,125;317 327.
- [45] 李平,陈敏,王波. 中国居民甲基汞暴露的来源和健康风险[J]. 矿物岩石地球化学通报,2019,38(4):725-728.

 Li P, Chen M, Wang B. Sources and health risks of
 - methylmercury exposure in Chinese residents [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2019,38(4):725-728.
- [46] Bhattacharya P T, Misra S R, Hussain M. Nutritional aspects of essential trace elements in oral health and disease: An extensive review [J]. Scientifica, 2016: 1-12.
- [47] Ameh T, Sayes C M. The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2019, 71:1-8.

贺灵,孙彬彬,吴超,等. 浙江省江山市猕猴桃果园土

- 壤环境质量与生态风险评价[J]. 岩矿测试,2019,38 (5):524-533.

 He L, Sun B B, Wu C, et al. Assessment of soil environment quality and ecological risk for kiwifruit orchard in Jiangshan City, Zhejiang Province [J]. Rock and Mineral Analysis,2019,38(5):524-533.
- [49] 王立婷,刘仁志. 土壤污染的健康风险评价研究进展
 [J]. 中国环境管理,2020(2):62-68.
 Wang L T, Liu R Z. Research progress on soil pollution risk assessment [J]. Chinese Journal of Environmental Management,2020(2):62-68.

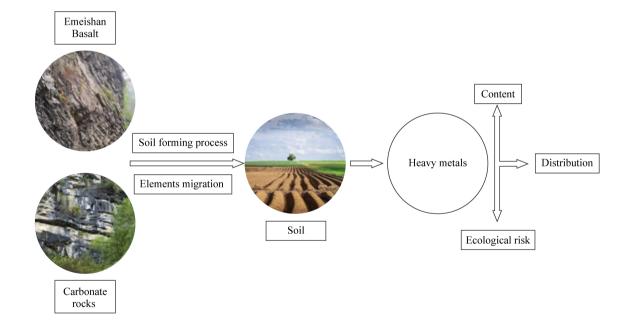
Distribution of Heavy Metals and Ecological Risk of Soils in the Typical Geological Background Region of Southwest China

 $HE\ Ling^{1,2,3,4}$, $WU\ Chao^{1,2,3}$, $ZENG\ Dao\ -ming^{1,2,3}$, $CHENG\ Xiao\ -meng^{1,2,3}$, $SUN\ Bin\ -bin^{1,2,3}$ *

- (1. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Langfang 065000, China;
 - 2. UNESCO International Center on Global scale Geochemistry, Langfang 065000, China;
 - 3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
 - 4. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The geochemical characteristics and ecological risk of heavy metals in the soils of Emeishan basalt and carbonate rock areas were compared.
- (2) The content of Cd, Cu, Hg, Ni and Zn in the basalt areas were higher than those in the carbonate areas and the background values of Sichuan and China.
- (3) In the studied area, the spatial distribution of heavy metals in soils was mainly determined by the geological background.



ABSTRACT

BACKGROUND: 22.3% of the cultivated land in southwest China has excessive heavy metal content. The widely distributed Emeishan basalt and carbonate rocks in the region are considered to be the main source of heavy metals in the soil. At present, the level of research on the ecological risk of soil heavy metals in southwestern China, especially in the Emeishan basalt areas, still needs to be improved. The content, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils of different geological backgrounds (earthogenic parent rocks) lack comparison.

OBJECTIVES: To understand the content and spatial distribution characteristics of heavy metals in the soils from Emeishan basalt and carbonate rock areas.

METHODS: Soil samples from the typical geological background areas of Sichuan were collected. AFS, ICP – MS and ICP – OES were used to determine the content of heavy metal elements (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) and pH values. The content and spatial distribution of the heavy metals in the soils, as well as the ecological risks were studied using the accumulation index and potential ecological risk index methods.

RESULTS: The results showed that: (1) The content of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, and Zn in the soils of the basalt areas were generally higher than those of the non – basalt areas and the background values of Sichuan and China. The content of the above elements were respectively 3. 25, 1. 08, 5. 08, 1. 72, 1. 55, 1. 63 times the Sichuan background values and 2. 60, 1. 40, 6. 87, 1. 47, 1. 87, 1. 91 times background values of China. (2) The high content areas of As, Cr and Pb corresponded well to the carbonate rock areas, whereas the high content areas of Cd, Cu, Hg, Ni and Zn corresponded well to the Emeishan basalt areas. The corresponding relationship indicated that the spatial distribution of heavy metals in the soil was mainly determined by the geological background in the studied area. (3) The Geoaccumulation Index results indicated that the soil pollution degree of Cd, Cu, Ni and Zn in Emeishan basalt areas was obviously higher than those of the non – basalt areas; (4) Ecological hazard index results showed that Cd, Cu and Hg were the highest ecological hazard elements in the studied area. The proportions of "strong ecological hazard", "very strong ecological hazard" and "strong estecological hazard" of Cd, Cu and Hg in the basalt areas were respectively 22. 4%, 1. 15% and 26.0% higher than those in the non – basalt areas.

CONCLUSIONS: The content, distribution and ecological risk of heavy metal elements in the soil in the study area are closely related to the geological background. Reasons include the differences in the element content in the parent rock, the geochemical behavior of the elements during the soil formation, and the secondary enrichment of the elements. The pH of the soil in the study area is low, and it is necessary to prevent the risk of heavy metal activation caused by further acidification of the soil.

KEY WORDS: Emeishan basalt; carbonate rocks; heavy metals; ecological risks; inductively coupled plasma – mass spectrometry