

DOI: 10.11766/trxb202307090262

胡鹏杰, 詹娟, 刘娟, 李欣阳, 杜彦锴, 吴龙华, 骆永明. 土壤重金属地质高背景成因、风险与管控研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60(5): 1363–1377.

HU Pengjie, ZHAN Juan, LIU Juan, LI Xinyang, DU Yanpei, WU Longhua, LUO Yongming. Research Progress on the Causes, Risks, and Control of High Geological Background of Heavy Metals in Soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(5): 1363–1377.

土壤重金属地质高背景成因、风险与管控研究进展*

胡鹏杰, 詹娟, 刘娟, 李欣阳, 杜彦锴, 吴龙华[†], 骆永明

(中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 土壤重金属地质高背景是近年来学术界研究的热点之一, 涉及地质学、地球化学、土壤学、环境科学等学科。采用文献计量方法分析了土壤重金属地质高背景领域的研究进展与近期热点, 介绍了全球和中国土壤重金属地质高背景分布特征、成因与类型, 梳理了高背景区土壤重金属的环境风险及管控措施, 以期为土壤重金属地质高背景成因机制与风险管控提供理论与技术参考。建议关注高背景区土壤重金属背景值调查、富集特征与形成机制、潜在活化与迁移, 开展地质高背景区土壤风险评估、环境基准研究与管控技术研发。

关键词: 地质高背景; 土壤; 重金属; 成因机制; 风险管控; 文献计量

中图分类号: X53; S151 **文献标志码:** A

Research Progress on the Causes, Risks, and Control of High Geological Background of Heavy Metals in Soils

HU Pengjie, ZHAN Juan, LIU Juan, LI Xinyang, DU Yanpei, WU Longhua[†], LUO Yongming

(CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The high geological/geochemical background of heavy metals in soil is one of the hot spots in academic research in recent years, involving geology, geochemistry, pedology, environmental science and other disciplines. High concentrations of heavy metal (loid)s in soils including cadmium (Cd), arsenic (As), chromium (Cr), nickel (Ni), etc, pose a threat to environmental quality, food safety, and ecological security. This review uses bibliometric methods to analyze the research progress and recent hot spots in the field of high geological background of soil heavy metal. The distribution characteristics, causes, and types of high geological background of soil heavy metals in the world and China are systematically reviewed. The geological high background area in the world shows diversified distribution characteristics, and the causes of geochemical anomalies are complex. In China, the geological high background is mainly distributed in the southwest (Guangxi, Yunnan, Guizhou, Sichuan, etc.), the east, the Yangtze and the Pearl River basins, and is closely related to long-term weathering and migration and transportation of carbonate

* 国家自然科学基金项目(U2002210)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. U2002210)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lhwu@issas.ac.cn

作者简介: 胡鹏杰(1983—), 男, 山西交城人, 博士, 副研究员, 主要从事土壤重金属污染界面过程与治理修复研究。E-mail: pjhu@issas.ac.cn

收稿日期: 2023-07-09; 收到修改稿日期: 2023-08-29; 网络首发日期(www.cnki.net): 2023-09-07

rock, basalt, black shale and other rocks. Lithological types, topography and organisms are key factors that affect elemental geochemical processes in the differentiation of heavy metals during soil formation. The total concentrations of heavy metals (especially Cd) in soils of geological high background areas often exceeded the risk screening values of the *Chinese Soil Environment Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land* (GB 15618-2018). Also, the bioavailability of heavy metals is usually low, especially in carbonate rock areas. The superposition of human activities has intensified the migration, diffusion and enrichment of heavy metals in the soils of geological high background areas, increasing the risk of heavy metal absorption by crops and human health. The screening values for elements such as Cd in the current standards in China are not suitable for ecological risk assessment of geological high background soils, therefore, soil Cd thresholds based on extractability or bioavailability need to be developed. There is still a lack of specialized research on the safe utilization and remediation technology for high geological background areas where the heavy metals concentration in crops exceed the standard. This review aims to provide theoretical and technical references for understanding the mechanism and risk control of high geochemical background soil heavy metal. Future work in high background areas can focus on the investigation of soil heavy metal background values and environmental benchmark values, enrichment and formation mechanisms, potential activation and migration, risk assessment and control technologies.

Key words: High geological background; Soil; Heavy metal; Formation mechanisms; Risk control; Bibliometric

土壤元素地质背景(也称地球化学背景),是指在不受或很少受人类活动影响且不受或很少受现代工业污染与破坏的情况下,土壤固有的化学组成和结构特征^[1],是成土母质、成土过程中元素迁移转化、人为扰动污染等各种因素长期综合作用的结果。土壤重金属高背景是指土壤中重金属含量明显高于其他同地区母质发育的土壤重金属含量的现象。为一定程度上量化土壤元素高背景,国内外学者常通过地球化学基线的识别来表征。地球化学基线表示地球表层物质中元素浓度的自然变化,是区分自然和人为环境影响的重要参照,地质背景代表着不包括人类活动影响在内的自然物质的元素浓度,而地球化学基线则包含了人类非点源活动干扰下自然物质中的元素浓度^[2-3]。

“七五”期间全国土壤环境背景值调查结果表明,镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)在全国分布上表现出明显的区域性特征^[1]。黔滇桂川等西南地区的土壤背景值显著高于全国平均水平,主要源于喀斯特石灰岩地区的内源型母质和自然成土过程所形成的高背景值,加之矿冶活动加剧,导致上述地区土壤重金属严重污染并向下游扩散,呈现流域性和区域性特征^[4]。2014年生态环境部联合自然资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,西南地区和东南经济发达区域镉、汞、砷、铅等重金属污染突出,而地质高背景是其中一个重要原因之一。随着2016年《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”)、2018年《土壤环境质量 农用地

土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)以及2019年《土壤污染防治法》的相继实施,使土壤重金属地质高背景的研究,包括区域分布特征与规律、成因机制、环境风险评估、安全利用与管控等,受到了学术界和管理部门的广泛关注。

本文首先采用文献计量学方法分析了土壤重金属地质高背景领域的研究方向与热点,在此基础上总结了我国和全球土壤重金属地质高背景的区域分布特征,分析了土壤重金属地质高背景的成因与类型,梳理了高背景区土壤重金属的环境风险与管控研究进展,最后提出了土壤重金属地质高背景相关研究的未来研究建议,希望能为土壤重金属地质高背景成因机制与风险管控提供理论与技术参考。

1 基于文献统计的研究方向与热点

1.1 文献数据来源

本文数据源自科睿唯安(Clarivate Analytics)旗下的Web of Science(WoS)核心合集数据库。采用高级检索,主题检索词为:TS=((soil*) AND (“geochemical background*” OR “geological background*” OR “geochemical anomaly” OR “geochemical anomalies” OR “geochemical baseline” OR “geogenic source”)) AND (“heavy metal*” OR “trace element*” OR “toxic element*” OR lead OR cadmium OR copper OR arsenic OR chromium OR

mercury OR thallium OR nickel OR zinc)), 所选文献类型为研究论文(Article)和综述(Review), 检索时间为2023年6月6日。共检索出799篇文献, 涉及2919位作者, 211种期刊, 29381篇参考文献。

利用Histcite引文分析软件、VOSviewer和Citespace文献可视化分析软件、Excel 2019和Origin 2021软件对土壤重金属地质高背景研究领域的发文量与年度变化趋势、研究热点和研究前沿进行文献计量分析。VOSviewer文献可视化分析软件用于绘制关键词共现网络, 反映该领域的研究热点和方向; Citespace用于绘制研究热点科学图谱。

1.2 文献统计分析结果

1.2.1 发文量与年度变化趋势

该研究领域全球发文量在1990—2005年增长缓慢, 自2005年起快速增长(图1); 我国在该领域的研究起步较晚, 1990—2012年处于空白阶段, 自2012年尤其2016年以来发文量呈迅猛增长态势。这与我国近些年来推行一系列土壤环境保护和土壤污染治理的重要举措有关: 2014年《全国土壤污染状况调查公报》的发布引起了国家和社会公众对土壤污染问题的重视; 2016年国务院“土十条”的出台为我国土壤污染防治提出要求并指明方向, 对土壤重金属地质高背景研究方向起到了指导作用。

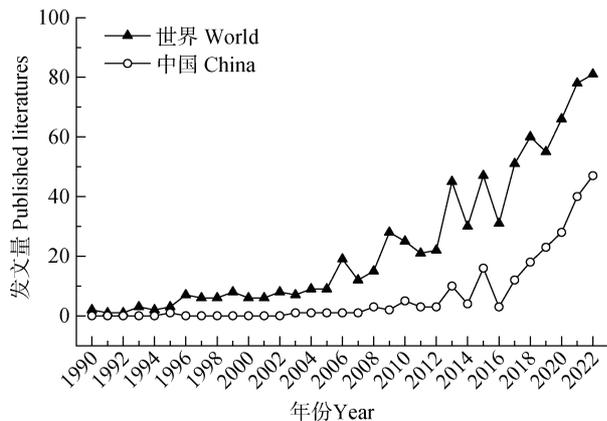


图1 土壤重金属地质高背景研究领域发文量年度变化
Fig. 1 Quantity of publications around the world and China on soil heavy metal with high geological background

1.2.2 研究热点聚类分析

利用VOSviewer文献可视化分析软件绘制土壤重金属地质高背景研究领域的关键词共现网络(图2), 反映该方向的研究热点和趋势。共现网络中圆圈的大小代表关键词重要性的高低, 共现网络圆圈的不同颜色则代表了关键词所属的不同聚类。由图2可知, 关键词网络主要划分为四个聚类,

聚类1的主要关键词有“geochemistry”、“horizon”、“element concentration”、“spatial pattern”以及“grain size”, 说明该聚类主要代表“土壤重金属地质高背景分布规律及地球化学特征”研究主题; 聚类2的主要关键词有“geochemical anomaly”、“composition”、“weathering”和“formation”, 说明该聚类主要代表“土壤重金属地质高背景成因”研究主题; 聚类3的主要关键词有“China”、“risk”、“risk assessment”、“pollution index”以及“source identification”, 说明该聚类主要代表“土壤重金属地质高背景风险评估与源解析”研究主题, 且研究大多集中于我国; 聚类4的主要关键词有“cadmium”、“food chain”、“crop”以及“potential health risk”, 说明该聚类主要代表“地质高背景土壤镉食物链和人体健康风险”研究主题, 该聚类的主要研究内容与聚类3有所重叠, 重点突出了土壤地质高背景重金属元素“镉”。

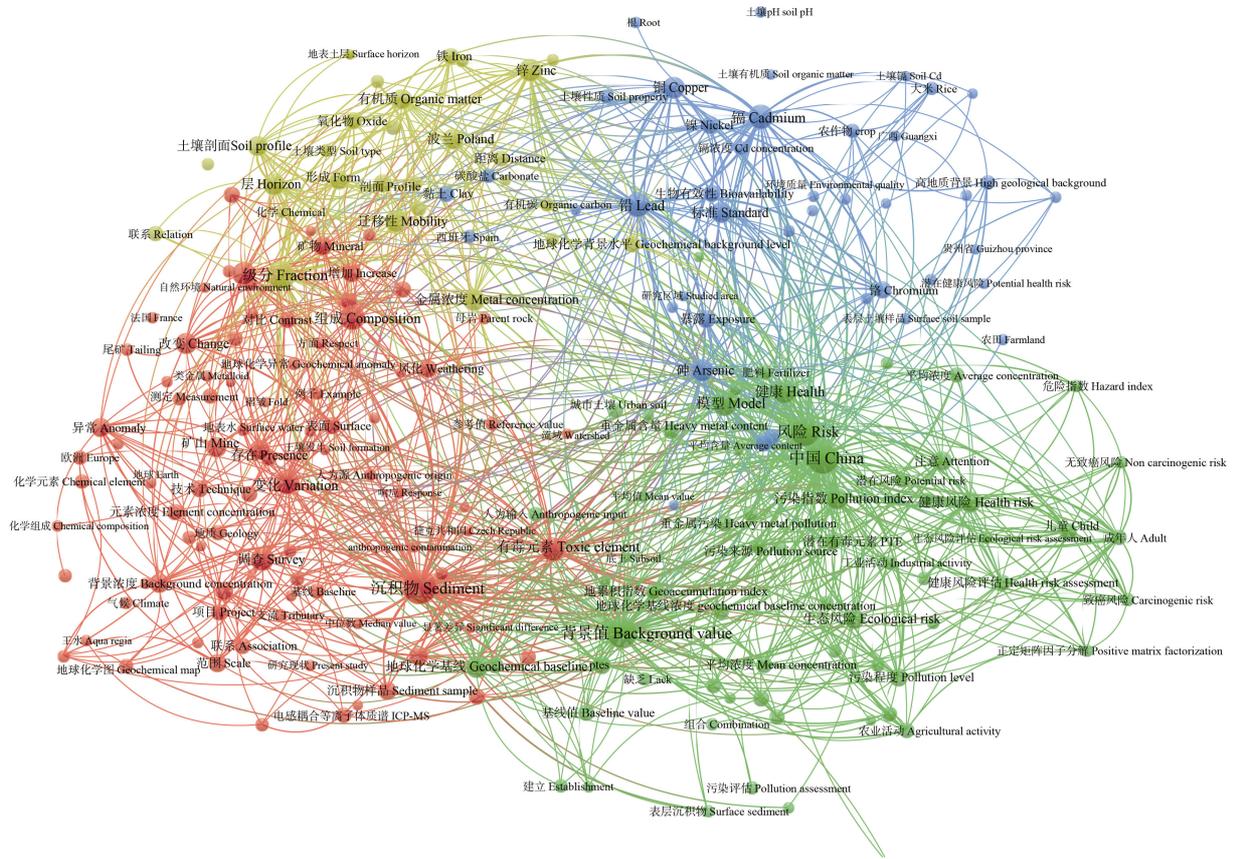
1.2.3 研究前沿分析

突现性关键词是指突然出现、被频繁引用的词汇, 在一定程度上代表了某一个学科领域的研究前沿和热点。关键词的突现强度代表其研究热度, 突现强度越高, 说明该关键词的关注度越高。本文使用Citespace软件提取了土壤重金属地质高背景研究方向突现强度前十的关键词(图3)。按照关键词突现的时间早晚进行排序, 分别为“evolution”、“Spain”、“geochemical background”、“trace elements”、“soil pollution”、“copper”、“China”、“pollution assessment”、“source identification”和“health risk assessment”, 其中突现持续时间最长的突现词为“evolution”, 主要研究内容可能为土壤重金属地质高背景成因。突现强度最高的词为“geochemical background”, 其在2007—2013年被大量关注, 这与土壤重金属地质高背景研究方向发文量的年度变化趋势一致(图1)。目前仍被大量关注的突现词为“source identification”以及“health assessment”, 表明土壤重金属地质高背景污染风险评估以及源解析是目前该领域的研究前沿, 而这部分内容主要归于聚类3和聚类4的相关内容。

2 土壤重金属地质高背景区分布特征与规律

2.1 全球土壤重金属地质高背景分布特征与规律

如前所述, 近20年土壤重金属地质高背景特征



注：节点表示关键词；节点大小表示关键词出现的次数；关键词参数阈值设置为8，即关键词至少出现8次，此图显示427个节点；不同颜色代表不同聚类，黄色代表聚类1“土壤重金属地质高背景分布规律及地球化学特征”研究主题，红色代表聚类2“土壤重金属地质高背景成因”研究主题，绿色代表聚类3“土壤重金属地质高背景风险评估与源解析”研究主题，蓝色代表聚类4“地质高背景土壤镉食物链和人体健康风险”研究主题。Note: Nodes represent keywords. The node size represents the number of occurrences of keywords. The threshold value of keyword parameters is set to 8, that is, keywords appear at least 8 times. Different colors represent different clusters. Yellow represents Cluster 1 focusing on the research theme “distribution and geochemical characteristics of soil heavy metals with high geological background”; red denotes Cluster 2 centering on the research theme “genesis of soil heavy metals with high geological background”; green signifies Cluster 3 dedicating to the research theme “risk assessment and source apportionment of soil heavy metals with high geological background”; and blue stands for Cluster 4 concentrating on the research theme “food chain risks and human health risks of soil cadmium with high geological background”.

图2 土壤重金属地质高背景研究方向研究热点分布

Fig. 2 Distribution of hot spots on soil heavy metal with high geological background

关键词 Keywords	突现强度 Strength	起始年份 Begin	结束年份 End	1993—2023
演化 Evolution	4.30	2001	2015	—————
西班牙 Spain	4.76	2003	2011	—————
地球化学背景 Geochemical background	8.78	2007	2013	—————
痕量元素 Trace elements	5.81	2007	2011	—————
土壤污染 Soil pollution	3.49	2008	2015	—————
铜 Copper	4.05	2013	2016	—————
中国 China	4.75	2015	2018	—————
污染评估 Pollution assessment	3.56	2015	2019	—————
源解析 Source identification	4.97	2019	2023	—————
健康风险评估 Health risk assessment	4.70	2019	2023	—————

图3 土壤重金属地质高背景研究方向关键词突现分析

Fig. 3 Burst analysis of keywords on soil heavy metal with high geological background

受到国际社会的广泛关注。全球范围内分布着不同地质高背景的重(类)金属元素,如 As、Cd、铬(Cr)、镍(Ni)、钒(V)、Pb 等。不同重金属的高背景成因差异大,分布特征也不一致,大部分高背景区集中在火山活动和热液形成活跃的地带,如欧洲南部大部分地区 and 欧洲中部部分地区^[5], 主要与富含重金属的岩石矿物风化及环境迁移作用有关,呈现分布区域广、元素背景值变异大的特征。

2.1.1 土壤砷的地质高背景区分布 欧洲是全球主要的 As 地质高背景区之一。例如奥地利 Carinthia 州 Saualpe 地区,侵入角砾岩中极细粒石英和方解石诱导自然 As 与雄黄的矿化过程,矿石 As 含量达 $14 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 使当地土壤 As 浓度达世界平均值 ($5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的 6 倍~20 倍^[5-6]。受中新世至全新世的热液和火山活动影响,西班牙东南部阿尔梅里亚地区 As 背景值为 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过该地区设定的土壤筛选值 ($\text{As } 24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[7]。受当地弥漫的蒸发岩和热液过程形成的硼钙石、石膏和雄黄的地质过程作用,土耳其安纳托利亚西部 Kutahya 地区存在局部土壤 As 高背景^[8]。匈牙利东北部富含中新世安山岩,经低温热液矿化等地质过程导致该地区土壤 As 异常富集,浓度达 $65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[9]。据报道,瑞士存在三个主要的 As 地质高背景区:(1) 东北部,可能与低温热液成矿区地裂缝的富 As 水体溢出有关;(2) 侏罗,含铁的石灰岩和黏土指示岩石风化成土的 As 次生富集区;(3) 阿尔卑斯山低温热液成矿带,富含 As 矿床和结晶岩层,经风化和侵蚀将 As 释放至周围环境介质,导致阿尔卑斯山另一侧的意大利提契诺州、格里松州和瓦莱州等地土壤 As 高富集。此外,意大利中部和法国中央山脉区域火山成因导致土壤 As 高背景^[10-11]。南美洲安第斯科迪勒拉 (Andine Cordillera) 沿线众多火山形成的火山碎屑岩也经常产生天然高 As 水平,如阿根廷北部 Jujuy 省图孜格勒火山脚下的土壤 As 达 $890 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[12]。

2.1.2 土壤铬的地质高背景区分布 欧洲希腊、南美洲巴西、大洋洲巴布亚新几内亚等地均存在土壤 Cr 高背景。其中,希腊大陆东南部苏萨基地区发生的地热脱气和富马酸蚀变促进了强酸性环境的形成,导致蛇纹石化超镁铁质母岩的严重风化和微量元素元素的释放,在土壤中新形成富马酸变化产物和次生含 Cr 黏土,进而呈现 Cr 高背景特征;巴西南部

Carajás 盆地基性-超基性岩的地球化学变化使区域 Cr 偏高;巴布亚新几内亚地区发现的土壤 Cr 高背景与马鲁姆蛇绿岩和巴布亚超镁铁带等蛇绿岩复合体中 Cr 的浓度显著相关,区域沉积物 Cr 平均浓度约 $145 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 显著高于欧洲、澳大利亚、北美和中国的 Cr 地球化学基线值^[13-14]。由于波河及其支流在西阿尔卑斯山和亚平宁山脉北部几个地区广泛出露的富含 Cr 和 Ni 的超基性岩的长期侵蚀,意大利波河平原晚第四纪沉积物 Cr、Ni 高富集。

2.1.3 土壤镉和矾的地质高背景区分布 全球土壤 Cd 高背景区分布广,最常见的是与碳酸盐岩及黑色页岩相关。瑞士侏罗山脉土壤继承了碳酸盐岩的高 Cd 浓度^[15];黑色页岩的风化导致韩国部分土壤 Cd 高达 $5.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[16]。在美国加利福尼亚州圣莫尼卡山脉地区,页岩发育的土壤 Cd 高达 $22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均 $8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17]。土壤 Cd 的地质高背景也与铅锌低温热液成矿的元素伴生密切相关,如玻利维亚波托西地区的圣胡安矿、加拿大安大略省罗思矿、乌兹别克斯坦的 Kochbulak、Kanimansur 和 Zambarak 的浅成热液矿床等区域土壤富含 Cd。欧洲多个地区赋存的绿片岩富含过渡金属的铁镁铝硅酸盐矿物,使得挪威、芬兰与瑞典等地土壤 V 可达 $170 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;俄罗斯北部因黑色页岩的地质作用,土壤 V 浓度可达 $125 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;波罗的海国家、白俄罗斯、波兰和德国北部土壤 V 浓度约为 $55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 这些完全不同的土壤 V 背景值表明不同区域自然地质背景具有明显变异性^[18]。

2.2 中国土壤重金属地质高背景分布特征与规律

我国地质高背景主要分布于西南地区(广西、云南、贵州、四川等)、东部地区、长江流域与珠江流域等地,与碳酸盐岩、玄武岩与黑色页岩等岩石长期风化作用以及迁移运输紧密相关,呈现出多元化分布特征。

2.2.1 西南土壤重金属地质高背景区分布 我国西南地区可能是世界上分布最广的土壤 Cd、As 等重/类金属地质高背景区,包括广西、贵州、云南、四川、湖南、重庆等^[19]。广西比较有代表性的广西北部碳酸盐岩岩溶区(如马山岩溶区)与黑色页岩地区(如鹿寨县),以 Cd、As 高背景最为突出^[20-24]。云南多地区土壤中 Cr、As、Cd 等重金属均显著高于 GB 15618—2018,如丽江^[25]、鲁甸^[26]等地土壤重

金属含量与碳酸盐岩及玄武岩的继承性关系密切。值得注意的是, 云南存在典型重金属地质高背景与采矿等人为活动叠加的现象, 如滇东昭通、曲靖、文山等地土壤重金属点位超标率显著高于单纯的地质高背景区^[27]。黔西南地区如毕节等地具有典型的喀斯特地貌^[28], 呈显著的 Cd 地质高背景特征^[29]。与国外典型受铅锌低温热液成矿的元素伴生作用形成的 Cd 高背景区域类似, 我国贵州黔南牛角塘等地土壤 Cd 高富集^[30]。成都平原东北部存在重金属地球化学异常区, 如德阳市旌阳区周边土壤受到地质背景与人为活动双重影响呈现高 Cd 含量^[31]。湖南湘西新元古代-寒武纪地层土壤 As 异常富集, 显著高于湖南土壤 As 背景值 ($14.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[32]。重庆存在与黑色页岩有关的土壤 Ni 高背景^[33]。

2.2.2 长江中上游土壤重金属地质高背景区分布
长江流域沿江分布着宽度达几十至数百千米、贯穿全流域的 Cd 等重金属异常带, 包括沱沱河、金沙河、大渡河及嘉陵江上游、子江、沅江、漓江中游及石固、攀枝花、宜宾、石棉、重庆等少数城市。这些地区 Cd 平均约 $0.71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过了长江中游沉积物的背景值 ($0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 其中大渡河和攀枝花市 Cd 达 $0.60\sim 3.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。长江三峡地区某地土壤 Cd 高达 $1.01\sim 59.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。湖北恩施的典型 Cd 地质高背景区, 土壤 Cd 超过 $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[34], 严重威胁当地居民健康, 地质成因分析发现这与碳酸盐岩、碳质泥岩、粉砂岩和煤层的分布相关。

2.2.3 东部和珠江三角洲土壤重金属地质高背景区分布
我国东部地区也是较为典型的重金属地质高背景区。浙江西部是富 Cd 黑色页岩地层的典型代表, 河流作用对含 Cd 基岩的持续风化和侵蚀导致 Cd 释放, 呈现地质高背景特征。江苏盱眙地处中国东部新生代玄武岩分布区西侧, 其境内大量分布钙碱性玄武岩^[35], 且发育玄武岩性土壤, 造成区域土壤 Cu、Ni 的高背景。安徽东部存在着玄武岩风化形成的土壤 Cr、Ni 高背景现象。珠江三角洲地区是典型的运积型高背景值重金属污染区域。如珠海斗门土壤 Cd、Cu、As 分别有 50%、22.9%和 2.86%的点位超过了 GB 15168-2018 风险筛选值^[36]。广东雷州与湛江土壤发育自玄武岩母质, 具有 Ni 高背景特征。海南海口玄武岩基岩与农田表层土壤均显著富集 Cr、Cu、Ni 三种元素, 显示高背景的地质成因特征。

3 地质高背景土壤重金属富集的地球化学机制

3.1 地质高背景土壤重金属富集的影响因素

国内外对地质高背景地区土壤重金属的富集机制尚未完全明晰, 关于地质高背景土壤中重金属的来源学术界争论已久, 岩性类型、地形地貌、植被生物等对元素地球化学过程的影响是成土过程中重金属分异的关键因素, 而人为活动也会对高背景区土壤重金属富集与分异产生影响。

3.1.1 母岩与母质对土壤重金属富集和分异的贡献
母岩是形成土壤的物质基础, 是造成土壤重金属空间变异的重要因素。岩石的风化和成土作用是影响元素迁移和富集的最常见的地球化学作用。在成矿带上高金属含量的岩石 (如硫化矿床) 的化学风化是土壤中重金属的主要来源, 使土壤中铀 (U)、钼 (Mo)、Ni、锰 (Mn)、V、Hg、锑 (Sb)、Pb、Zn 和金 (Au) 等金属和类金属富集程度增加^[37]。一些本身金属含量不高的岩石 (如碳酸盐岩), 由于矿物形成过程中的次生富集作用, 导致 Cd、Pb、As 等元素异常富集。例如, 碳酸盐系石灰岩发育而来的土壤 Cd 元素含量高于第四纪河流沉积物发育而来的其他土壤; 而且风化淋溶程度越深, 次生富集作用越大, 进而土壤重金属富集含量越高^[38]。此外, 土壤的主要成分, 如铁锰氧化物、黏土矿物和有机质等也在重金属的分布中起重要作用。研究发现在碳酸盐岩表层土壤中, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、Mn 浓度均与 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 显著正相关^[39]。

3.1.2 地形地貌在土壤重金属富集和分异中的作用
坡度、坡长与坡向等地形地貌因子是局部尺度上控制成土过程与重金属累积的最重要非生物因子之一。由于不同坡度和坡向在热量和水分状态方面差异很大, 因此, 地形对土壤中重金属的累积和分布具有重要影响。例如, 丘陵和山地等中地形相较于平原等小地形具有更强烈的微小土壤颗粒的剥蚀与堆积, 使土壤 Cd 呈现显著的地形变化趋势, 即山地坡下土壤镉总量高于坡上。在农业用地中, 坡位与母质作用之间存在复杂的相互作用, 母质对径流生成和土壤侵蚀的影响值得重视。Sadiki 等^[40]在摩洛哥里夫的研究发现, 不同坡度下第三纪泥灰岩和第四纪坡积物发育土壤中的 ^{137}Cs 衍生率差异显著, 通过放射

性同位素示踪手段初步建立了地形坡度与土壤微细颗粒剥蚀堆积的相关性。Gaspar 等^[41]利用放射性¹³⁷Cs 研究报道了西班牙北部某岩溶山坡地土壤中 15 种微量元素的活化迁移与再分配,明确了山坡上层区域的渗透至山坡下层区域的径流逐渐加剧了土壤细颗粒的剥蚀堆积,进而导致沿坡向土壤链的元素活化迁移与元素累积。坡向是影响重金属总量、流动性和酸溶性化合物的重要因素,坡向作为重要的地形地貌因子被发现与重金属的富集密切相关^[42]。

3.1.3 生物因素在土壤重金属富集和分异中的作用 植被是矿物风化成土过程中的关键生物因子。相较于母质和地形等成土因素,对地质高背景的生物成因关注更少。植物生长过程中,可通过根系物理生长活动、根系分泌物释放、养分离子吸收和改变土壤性质等多种途径促进土壤风化。植物作用已被证实可使土壤矿物风化速率提高 2 倍~10 倍,被认为是影响矿物风化成土过程的关键生物因子^[43]。植被覆盖将加速矿物的风化,并显著影响矿物中元素的释放。Ruiz 等^[44]研究表明,较高的根系生物活性触发了原生矿石(白云石、长石、白云母、石英等)的风化作用,导致 K、Ca、Mg 和 Si 从矿物结构释放至土壤中。根际土壤溶液中硅和碱(主要是钙和镁)的富集触发了黏土矿物的转化,导致了非晶质硅相的形成,因而影响着母岩-土壤剖面中重金属的赋存形态与分布。除了根系代谢对矿物风化有直接影响外,微生物也可络合反应显著加速矿物溶解。植物根系生长活动(如分泌质子、有机酸等)可显著改变土壤性质,且不同类型植被因根系生长和活动差异较大,尤其是根系分泌物,导致根际土壤性质通常存在较大差异^[45]。

3.1.4 人类活动对高地质背景区土壤重金属富集和分异的影响 除母质、地形和生物等因素的影响,人类活动在高地质背景土壤元素富集和分异的过程中发挥着独特的作用。人类活动改变了地表生态系统物质循环与元素分异。其中,高背景区大规模的矿冶活动使地质高背景区重金属的富集程度增加,而高地质背景区农田开垦、灌溉、施肥等因素改变了原有的地形地貌、土壤性质、生物类型,使高地质背景区土壤元素富集和分异过程与机制更加复杂。在碳酸盐岩和黑色页岩混合形成的高地质背景区,黑色岩系(黑色硅质岩、碳酸盐岩、泥岩及其相应的变质岩组合,其含有 1%有机碳和硫化物)通

常可形成一些大型、超大型的矿床,由于早期的金属矿采、选、冶活动较为粗放,废弃矿山和尾矿的不当处理导致土壤中重金属元素的异常富集^[46],造成有色金属矿产开采、冶炼与碳酸盐岩高地质背景叠加的土壤重金属污染现象,例如刁江流域^[46]和珠江三角洲^[36]。此外,污水灌溉、农业和畜牧业不合理使用化肥等农业活动也可能加剧高地质背景区土壤重金属的富集和分异。磷肥、杀虫剂和有机肥料也被认为是农业土壤中 Pb、Cd、Cu、As 的重要来源。

3.2 不同类型地质高背景土壤重金属富集的地球化学机制

根据成因的差异,大致可将地质高背景土壤重金属的形成分为运积型、残积型和次生风化富集型 3 种类型,其地球化学机制存在差异(表 1)。

3.2.1 运积型地质高背景土壤重金属富集的地球化学机制 运积母质是指经外力,如水、风、冰川和地心引力等作用从其他地区迁移而来的母质。运积型地质高背景土壤主要形成于洪冲积母质上,是由于上游开矿等工业活动导致地表风化物或矿渣经地表流水搬运至中、下游异地堆积形成。一般分布于山地丘陵坡地、山谷谷地、现代洪积扇和河流冲积平原上。我国长江流域、珠江三角洲、浙江、安徽等地区分布有运积型重金属地质高背景土壤。研究发现,在酸浸状态下,碳酸盐岩冲积层中的镉含量远远大于残积层的镉含量,来自冲积层的土壤具有较高镉风险^[47]。运积型高地质背景土壤以镉、铅、砷的污染为主。就重金属的风险角度而言,碳酸盐岩地区冲积层上发育的土壤更应引起重视。

3.2.2 残积型地质高背景土壤重金属富集的地球化学机制 残积母质是指岩石风化后,基本未经搬运而残留在原地的风化物。残积型地质高背景农田形成于残积和坡积及其再积母质上,主要由富含重金属的岩体因自然风化或开矿在原位残积或经短距离搬运坡积形成,集中分布于山地丘陵及丘间凹地中,以玄武岩和黑色页岩分布区域最具代表性。与花岗岩和砂岩相比,玄武岩含有显著更高浓度的重金属,如钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌和铅。而且风化速率远高于酸性侵入岩,导致钙、钠、镁等可溶成分在自然风化过程中迅速淋滤,而硅、铝、铁相对富集,形成了富含铁、铝氧化物的肥沃土壤,重金属元素也随之富集^[48]。黑色页岩中含有大量的金属硫化物(如黄铁矿和闪锌矿)以及亲硫元素如

表 1 不同类型高背景土壤重金属富集特征

Table 1 The enrichment characteristics of heavy metal in different types of high background soils

	运积型 Migration type	残积型 Residual type	次生富集型 Secondary enrichment type
形成母质 Parent material	洪冲积母质	残积、坡积及其再积母质	残积母质
代表岩石类型 Representative rock type	—	玄武岩	黑色页岩
岩石矿物组成 Rock mineral composition	—	长石、辉石、橄榄石、角闪石、黑云母等易风化的原生基性硅酸盐矿物和玻璃基质	金属硫化物（如黄铁矿和闪锌矿）以及亲硫元素
主要分布区域 Main distribution areas	中国的长江流域、珠江三角洲、浙江、安徽等地区	北美、亚洲、南美、非洲以及中国西南部和东部	瑞典、美国东部和中部以及中国华南、西南地区
形成机制 Formation mechanism	经外力，如水、风、冰川和地心引力等作用而迁移到其他地区	玄武岩通常含有大量的镁、铁质矿物。矿物结晶后，某些重金属（如铜、铬、镍）进入矿物晶格，占据玄武岩中镁、铁的位置。同时，玄武岩主要由橄榄石和辉石组成，玄武岩中含有高浓度的铬、镍等重金属	硫化物黑色页岩，主要是黄铁矿和闪锌矿，容易在表面环境中被氧化，释放 Cd 和其他潜在的有毒元素
富集元素 Enriched element	镉、铅、砷等	铬、镍	镉、铅、锌、铜、铬、镍

镉、砷、钼、锌、镍、锌等^[49]，暴露在外的黑色页岩很容易发生风化和迁移， S^{2-} 迅速氧化为 SO_4^{2-} ，释放大量的 H^+ 和 Cd^{2+} 等重金属离子至水环境中。

3.2.3 次生富集型地质高背景土壤重金属富集的地球化学机制 与残积型地质高背景土壤相比，次生富集型地质高背景土壤多分布于丘陵山地及其附近区域，多形成于碳酸盐岩的残积母质上，这类岩石本身含重金属不一定高，但风化过程岩石中大量物质损失，而重金属相对富集。碳酸盐岩的主要成分为方解石、白云石、泥灰石和泥质白云石等。在碳酸盐岩上发育的土壤镉富集机制被认为是在风化和土壤形成过程中的“相对凝结”，可分为两个阶段，即：（1）“淋滤-堆积”阶段，即碳酸盐岩的淋滤和不溶性残留物在岩溶地形上的堆积（形成残留土）阶段，这一阶段方解石、白云石和其他碳酸盐矿物在风化过程中溶解和淋溶，钙和镁等主要元素被大

量浸出，流动性非常弱的痕量元素富集在石英、长石和黏土矿物等不溶性残留物中^[50]；（2）“风化”阶段，即残留土的化学风化过程，这一阶段与非碳酸盐岩的风化过程相似^[47]。一般而言，相对纯净的石灰石和白云石中不溶性残留物的比例小于 5%，而当石灰石或白云石富含泥质物质时，不溶性残留物的比例可高达 39%^[51]。受碳酸盐岩地区土壤形成过程中次生富集的影响，土壤中镉、铅、锌、铜、铬、镍等元素的富集程度增加^[39, 52]。

4 我国地质高背景土壤重金属环境风险与管控

4.1 地质高背景土壤重金属含量与有效性特征

结合母质发育特征，我国地质高背景类型主要

包括碳酸盐岩、玄武岩、黑色页岩等风化成土及次生富集过程形成的重金属元素高背景，这三种母岩发育的高背景土壤中重金属的地球化学赋存形态和有效性以及环境风险差异显著。

碳酸盐岩发育高背景土壤总体呈现出“总量高、有效性低”特征，环境风险相对较小。调查显示，贵州^[53-54]、广西^[39, 55-57]、云南^[26, 58]等地碳酸盐岩区土壤 Cd、As、Cu、Zn、Cr、Pb、Ni 均存在明显的超出 GB 15618-2018 风险筛选值的现象，以 Cd 最为突出，土壤 Cd 含量分别达 0.10~17.8 mg·kg⁻¹、0.12~93.9 mg·kg⁻¹、0.085~25.4 mg·kg⁻¹，超标率均在 80%以上。广西地区土壤含有大量铁锰结核，其主要成分为铁氧化物和锰氧化物，对重金属的固定作用较强，铁锰结核中 Cd 含量可达 24.0~119 mg·kg⁻¹，是广西岩溶区重金属含量高的重要原因^[39, 59]。然而，贵州、广西、云南等碳酸盐岩高背景区土壤中大部分重金属有效性极低，仅 Cd 有效性略高。调查发现，广西南宁、河池等地质高背景区耕地土壤 As、Cr、Zn、Ni、Cu 等元素均主要以稳定的残渣态（>85%）形式存在；而 Cd 残渣态仅占 26.8%、可溶态和离子交换态占 28.2%、腐殖酸态占 15.4%、铁锰氧化态占 18.6%，生物有效性较高^[60]。云南宣威市碳酸盐岩高背景区农田土壤重金属的研究结果^[61]类似。

玄武岩发育高背景土壤 Ni、Cr、Cu、Mn、Zn、Co、Pb 等金属元素“总量高”，尤其是 Ni 和 Cr^[37, 62]。例如，江苏省盱眙玄武岩区水稻土中 Ni、Cr、Zn 含量较高；其中，Ni 浓度高达 45~269 mg kg⁻¹，超标（80%）最为严重^[48]。云南鲁甸县玄武岩发育土壤 Cr（26~460 mg·kg⁻¹）、Ni（21~144 mg·kg⁻¹）、Cd（0.087~1.91 mg·kg⁻¹）、Cu（44~559 mg·kg⁻¹）等重金属元素污染风险较高^[26]。有关玄武岩发育高背景土壤重金属有效性的研究较为缺乏。

黑色页岩发育高背景土壤富含有机质与硫化物，呈现出“酸化严重、Cd 有效性较高”的特征，环境风险相对较大^[49]。例如，浙江西北部黑色页岩区发育的土壤中 Cd、As、Cu、Zn、Hg 等元素存在超标现象，以 Cd 超标最为严重^[55, 63]。重庆巫山县黑色页岩发育土壤存在 Cd、Ni、Zn 等超标现象，含量分别高达 59.7 mg·kg⁻¹、388 mg·kg⁻¹、962 mg·kg⁻¹；土壤中 Ni、Zn 的残渣态占比均达 80%以上，而 Cd 的弱酸提取态占比 20.6%~33.4%，生物有效性较高^[64-65]。广西鹿寨黑色页岩出露区土壤

Cd 富集且酸化严重，Cd 有效性相对较高、环境风险较大^[23]。

人为活动叠加进一步加剧了地质高背景区土壤重金属环境风险，尤其是工农业生产活动，如矿业开采和冶炼等。重庆巫山县地质高背景区土壤重金属超标率表现为：Cr>As>Pb>Cd>Ni>Cu>Zn，而 Cd 的可溶态、可交换态和碳酸盐结合态总占比达 31%，环境风险最高，为黑色页岩风化叠加采矿活动所致^[65-67]。广西西北部是典型的碳酸盐岩高背景区，也是当地有色金属矿采选、冶炼活动密集区，导致土壤 Cd、As、Pb、Zn 等元素超标严重。此外，贵州黔西北地质高背景区土壤 Cd 超标严重也主要与当地严重的土法炼锌等工矿业源有关。

4.2 地质高背景土壤重金属农作物吸收风险

地质高背景区作物重金属吸收总体表现出“高背景、低风险”特征，重点是 Cd。云南碳酸盐岩和玄武岩高背景区马铃薯和玉米等大宗作物重金属含量均不超标^[61]，广西中部碳酸盐岩高背景区水稻 Cd、As、Pb、Ni、Cu、Zn 等重金属含量也不超标^[55]。然而，部分地质高背景区农作物存在超标现象。如贵州碳酸盐岩高背景农田马铃薯 Cd 超标（17.1%）^[68]；安徽青阳碳酸盐岩高背景区水稻籽粒 Cd 超标（51%）^[47]；广西碳酸盐岩高背景区水稻 Cd（10.8%~12.5%）、Cr（1%）、Hg（1%）、As（0.3%）超标^[20-21]。此外，地质高背景区不同作物重金属富集情况也有所差异。重庆巫山县黑色页岩高背景区 12 种作物均以 Cd 超标最为严重，叶类蔬菜 Cd 超标率最高（84%），根类和茎类等作物 Cd 超标率为 61.8%，豆类、部分辣椒及油菜籽则不存在超标现象^[64]。滇东碳酸盐岩高背景区叶菜类、根茎类、茄果类蔬菜中，叶菜类 Cd 超标（11%~75%）风险最高^[69]。由此可见，地质高背景区农作物重金属超标表现出“叶类蔬菜超标风险大、水稻超标广泛、Cd 超标最为严重”等典型特征，亟需重点关注和防控。

地质高背景区土壤重金属通过食物链进入人体的潜在健康风险与土壤-作物系统重金属富集情况具有一致性。总体而言，地质高背景区重金属潜在生态风险相对较低，高风险区域较小，Cd 为最主要的贡献元素^[70-72]。小麦、水稻等谷物以及蔬菜类作物均存在非致癌风险或致癌风险，以 Cd 为最主要的风险因子，叶类蔬菜 Cd 健康风险最高。矿山开采、冶炼、交通运输、农业生产等人为活动加剧

了地质高背景区土壤综合潜在生态风险^[71]。

4.3 土壤重金属地质高背景环境风险管控

4.3.1 阈值研究与标准制修订建议 中国、德国、加拿大、英国、日本和荷兰等国家已有较为完整的农用地土壤环境质量标准体系。不同国家对于高背景浓度问题的处理方式不同。在美国,对于背景值较高的情况,可通过基于现场特征参数的风险分析,对实际风险进行评估。在欧洲,欧盟委员会通过的土壤专题战略(STS)认为,自然背景值的风险可忽略不计。在意大利,如果给定区域的元素自然背景浓度高于法律规定的阈值,背景值将被定义为“修复目标值”,但评估背景值的方式和背景值本身未得到政府机构的充分承认和接受^[73]。

当前,我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)采用基于土壤重金属总量的风险筛选值和风险管制值“双线管理”。大量研究已经表明,该标准中Cd等元素筛选值并不适用于地质高背景土壤的生态风险评价工作。多数情况下,依据现行风险筛选值对于高背景区(尤其是西南喀斯特地区)土壤过于严格,出现过度保护的情况。因此制定适合地质高背景区的土壤重金属安全阈值显得尤为重要。例如,Mu等^[74]调查了云南昆明32个蔬菜品种的镉积累差异,通过物种敏感性分布法推导出保护20%、50%和95%的蔬菜品种不超标的土壤Cd阈值为6.66、4.15和1.57 mg·kg⁻¹,该预测阈值是GB 15618-2018中Cd筛选值和管制值的两倍多。Xiao等^[75]通过对广西北部 and 西部地质高背景区903份土壤-水稻成对样品的分析,推荐pH≤5.5、5.5<pH≤6.5、6.5<pH≤7.5和pH>7.5下土壤镉的风险筛选值分别为0.5、0.7、1.5和2.4 mg·kg⁻¹,与现行标准筛选值相比,水稻中镉浓度是否超标的准确性分别提高了12%、20%、21%和47%。对贵州西北部镉高背景区的调查发现,现行土壤环境质量标准出现土壤超标而农产品不超标的误判比例较高,基于物种敏感分布法推导保护95%和5%品种不超标的土壤Cd临界值和警戒值,水稻为0.7和20.9 mg·kg⁻¹、玉米为2.4和48.5 mg·kg⁻¹、叶菜蔬菜为2.5和151 mg·kg⁻¹,高出现行风险筛选值和管制值数倍^[76]。

此外,由于高背景区土壤重金属主要来自成土母质,多以残渣态为主,作物吸收与土壤重金属总量之间的相关性通常不强,因此许多学者提出制定

基于浸提态或有效态的土壤重金属阈值^[77]。例如,通过CaCl₂提取态可很好地预测广西喀斯特镉高背景区域不同类型土壤上水稻镉的吸收,而梯度扩散薄膜(DGT)技术的预测精度更高^[20]。对贵州省喀斯特地区调查发现,马铃薯Cd与土壤全Cd相关系数为0.587,而与0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取的有效态Cd的相关系数可达0.755^[68]。因此,从保护食物链安全及地下水 and 地表水环境质量安全角度出发,筛选出适合不同类型高背景区土壤及不同作物重金属的有效态提取方法,建立标准的参比样品与操作规范,形成基于土壤重金属有效性的阈值标准,对于高背景区土壤重金属风险评价和安全利用具有重要意义。

4.3.2 安全利用与管控 对于地质高背景区重金属的风化迁移扩散问题,尤其是黑色页岩地区镉高背景区,人类挖掘活动如采矿和道路建设等,特别是随着有色金属、页岩气勘探和油页岩开采的不断发展,可能会加速富含镉的岩石风化,因此,在黑色页岩或其他已知富含镉等潜在有毒微量元素的岩石区进行开发前,应进行重金属环境风险评估^[49]。碳酸盐岩区的土壤酸化是导致土壤重金属活化和环境风险提高的重要原因,今后需进行适当的土地管理。例如,将土地用于森林而不是耕地,避免种植叶菜和水稻等镉富集能力强的作物,而种植玉米、甘蔗、土豆等镉低积累作物。

就当前掌握的数据而言,我国西南地区大部分地质高背景区的多数作物重金属含量未超标,这些区域可不采取额外措施。但对于发现存在作物重金属超标的区域,尤其是土壤酸化、重金属活性高的区域以及受矿冶活动影响的叠加区域,根据我国现行的土壤污染防治法,须采取安全利用或严格管控措施。Yang等^[21]提出广西岩溶区土壤Cd安全利用和风险控制措施:pH>6.5的土壤属于优先保护类别,其中镉在水稻和其他作物中的超标率很低,安全性高;pH≤6.5和Cd≤0.6 mg·kg⁻¹的土壤属于安全利用类别中的土壤改良利用子类别,应采取有效的农艺措施提高土壤pH,降低Cd的生物有效性;pH≤6.5和Cd 0.6~1.4 mg·kg⁻¹的土壤属于安全利用类别中的作物替代种植子类别,应种植玉米、甘蔗和其他低镉积累作物,而不是水稻;pH≤6.5和Cd>1.4 mg·kg⁻¹的土壤属于严格控制类别,不适合种植水稻和其他作物。

目前,关于地质高背景区作物超标区域的安全

利用技术尚缺乏专门的研究，主要是沿用重金属土壤污染农田安全利用技术，包括低积累品种筛选、土壤 pH 调节、水分与养分调节、原位钝化、替代种植、植物修复等。元素拮抗效应在污染土壤上常被用作减少作物重金属积累的安全利用技术。土壤-水稻系统中硒和镉之间的拮抗作用在控制条件下已得到验证，通过调节土壤 pH 等农艺措施调节硒镉比可降低镉积累^[78]。但在镉硒地质高背景区的研究表明，土壤硒并未减少镉在水稻中的积累和运输^[79-80]。

5 研究展望

5.1 地质高背景区土壤重金属富集机制与规律研究

现阶段关于我国地质高背景区土壤环境基础数据仍较为缺乏，有必要开展系统的土壤调查，利用土壤环境地球化学法确定各区域的土壤元素环境背景值，在此基础上开展地质高背景区及其与外源污染叠加区土壤重金属赋存形态、生物有效性等的系统研究；结合地质高背景区土壤理化、生物学性质，利用多种宏观和微观的先进研究方法，揭示重金属在不同类型地质高背景地区表生生态系统中的来源、富集机制与分布规律；研究不同区域、不同类型土壤上重金属的提取性及主控因素，绘制区域及全国尺度的地质高背景区域土壤重金属总量与可提取态分布图，探究高背景区土壤重金属有效性分布规律，为地质高背景区农田分区管理规划提供科学依据和技术支撑。

5.2 地质高背景区土壤重金属基准与农作物安全性及风险评估研究

我国现行土壤环境质量标准对地质高背景区土壤的重金属生态风险及农作物安全生产指导作用有限，需要开展重金属作物吸收性及影响因素等的基础研究。开展地质高背景区不同母质、土壤性质、作物类型与品种等复杂情景下的重金属吸收累积性阈值与基准研究；建立地质高背景区土壤-作物吸收性预测模型，推导保护土水环境、作物安全、人体健康的土壤重金属安全阈值及基准体系；开展区域尺度地质高背景及其人为污染叠加区重金属污染风险评估、农作物安全生产研究。

5.3 重金属地质高背景区土壤安全利用原理与风险管控方法研究

在上述土壤重金属富集特征、源解析及有效性

与作物安全性研究的基础上，借鉴已有重金属污染土壤安全利用与治理修复原理研究及技术研发经验，针对地质高背景区特点，尤其是存在土壤酸化以及人为污染叠加的区域，开展地质高背景区土壤 Cd 等重金属的农作物安全利用原理、风险控制技术体系研究和安全生产技术研发，开展地质高背景区作物安全利用分区风险管控方法与管理体制研究，为地质高背景区土壤管理规范的建立提供科学依据，也为地质高背景区作物安全、环境安全、人体健康安全提供理论依据和技术支撑。

参考文献 (References)

- [1] China National Environment Monitoring Centre. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990. [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.]
- [2] Zhang H B, Luo Y M. Researches on the estimate methods and applications of soil environmental geochemical baseline at a regional scale[J]. Environmental Science, 2010, 31 (7): 1607—1613. [章海波, 骆永明. 区域尺度土壤环境地球化学基线估算方法及其应用研究[J]. 环境科学, 2010, 31 (7): 1607—1613.]
- [3] Wang X Q, Zhou J, Xu S F, et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. Geology in China, 2016, 43 (5): 1469—1480. [王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质, 2016, 43 (5): 1469—1480.]
- [4] Luo Y M, Teng Y. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2018, 33 (2): 145—152. [骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33 (2): 145—152.]
- [5] Reimann C, Garrett R G. Geochemical background—concept and reality[J]. Science of the Total Environment, 2005, 350 (1/3): 12—27.
- [6] Göd R, Zemann J. Native arsenic-realgard mineralization in marbles from Saualpe, Carinthia, Austria[J]. Mineralogy and Petrology, 2000, 70 (1/2): 37—53.
- [7] Sierra M, Martínez F J, Aguilar J. Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almería (SE Spain) [J]. Geoderma, 2007, 139 (1/2): 209—219.
- [8] Dogan M, Dogan A U. Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya region of the western Anatolia, Turkey[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29 (2): 119—129.
- [9] Ódor L, Wanty R B, Horváth I, et al. Mobilization and

- attenuation of metals downstream from a base-metal mining site in the Mátra Mountains, northeastern Hungary[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 65 (1): 47—60.
- [10] Cremisini C, Armiento G. High geochemical background of potentially harmful elements. The “geochemical risk” and “natural contamination” of soils and water: Awareness and policy approach in Europe with a focus on Italy[J]. *Rendiconti Lincei*, 2016, 27: 7—20.
- [11] Criaud A, Fouillac C. The distribution of arsenic (III) and arsenic(V) in geothermal waters: Examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, USA, and southwest Bulgaria[J]. *Chemical Geology*, 1989, 76 (3/4): 259—269.
- [12] Bundschuh J, Litter M I, Parvez F, et al. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 429: 2—35.
- [13] Sahoo P K, Dall'Agnol R, Salomão G N, et al. Regional-scale mapping for determining geochemical background values in soils of the Itacaiúnas River Basin, Brazil: The use of compositional data analysis (CoDA) [J]. *Geoderma*, 2020, 376: 114504.
- [14] Zhao Y H, Kumul C, Wang T G, et al. National-scale geochemical baseline and anomalies of chromium in Papua New Guinea[J]. *Minerals*, 2023, 13 (2): 205.
- [15] Quezada-Hinojosa R P, Matera V, Adatte T, et al. Cadmium distribution in soils covering Jurassic oolitic limestone with high Cd contents in the Swiss Jura[J]. *Geoderma*, 2009, 150 (3/4): 287—301.
- [16] Park M, Chon H T, Marton L. Mobility and accumulation of selenium and its relationship with other heavy metals in the system rocks/soils-crops in areas covered by black shale in Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 107 (2): 161—168.
- [17] Burau R G. National and local dietary impact of cadmium in south coastal California soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1983, 7 (1): 53—57.
- [18] Garrett R G. Natural sources of metals to the environment[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2000, 6 (6): 945—963.
- [19] Liu Y Z, Chen Z J, Xiao T F, et al. Enrichment and environmental availability of cadmium in agricultural soils developed on Cd-rich black shale in southwestern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29 (24): 36243—36254.
- [20] Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the Karst region, southwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113645.
- [21] Yang Q, Yang Z F, Zhang Q Z, et al. Ecological risk assessment of Cd and other heavy metals in soil-rice system in the Karst areas with high geochemical background of Guangxi, China[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2021, 64 (7): 1126—1139.
- [22] Zhang B L, Liu L L, Huang Z B, et al. Application of stochastic model to assessment of heavy metal (loid) source apportionment and bio-availability in rice fields of Karst area[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148614.
- [23] Duan Y R, Yang Z F, Yu T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113905.
- [24] Zhong C, Feng Z X, Jiang W, et al. Evaluation of geogenic cadmium bioavailability in soil-rice system with high geochemical background caused by black shales[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21 (2): 1053—1063.
- [25] Lin S X, Liu X L, Zhang Z L, et al. Speciation characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments from Caohai Lake, Guizhou Province[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2022, 36 (11): 3929—3944.
- [26] Xiao G Q, Chen J, Bai B, et al. Content characteristics and risk assessment of heavy metals in soil of typical high geological background areas, Yunnan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2021, 57 (5): 1077—1086. [肖高强, 陈杰, 白兵, 等. 云南典型地质高背景区土壤重金属含量特征及污染风险评估[J]. *地质与勘探*, 2021, 57 (5): 1077—1086.]
- [27] Lu W H, Liu J, Wang Y F, et al. Cumulative risk assessment of soil-crop potentially toxic elements accumulation under two distinct pollution systems[J]. *Minerals*, 2022, 12 (9): 1134.
- [28] Xu X M, Luo P, Li S H, et al. Distributions of heavy metals in rice and corn and their health risk assessment in Guizhou Province[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 108(5): 926—935.
- [29] Li D S, Zhang C, Li X X, et al. Co-exposure of potentially toxic elements in wheat grains reveals a probabilistic health risk in Southwestern Guizhou, China[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 934919.
- [30] Ye L, Cook N J, Liu T G, et al. The Niujiatong Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou Province, Southwest China: Ore genesis and mechanisms of cadmium concentration[J]. *Mineralium Deposita*, 2012, 47 (6): 683—700.
- [31] Li B, Xiao R, Wang C Q, et al. Spatial distribution of soil cadmium and its influencing factors in peri-urban farmland: A case study in the Jingyang District, Sichuan, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*,

- 2017, 189 (1): 21.
- [32] Lu X W, Zhang X L. Environmental geochemistry study of arsenic in Western Hunan mining area, P. R. China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, 27 (4): 313—320.
- [33] Ding S, Guan D X, Dai Z H, et al. Nickel bioaccessibility in soils with high geochemical background and anthropogenic contamination[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 310: 119914.
- [34] Chang C Y, Zhang H, Huang F, et al. Understanding the translocation and bioaccumulation of cadmium in the Enshi seleniferous area, China: Possible impact by the interaction of Se and Cd[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 300: 118927.
- [35] Zeng G, Chen L H, Hu S L, et al. Genesis of Cenozoic low-Ca alkaline basalts in the Nanjing basaltic field, eastern China: The case for mantle xenolith-magma interaction[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, 14 (5): 1660—1677.
- [36] Liu S, Zhao H F, Wu K N, et al. Evaluation of heavy metal distribution characteristics of agricultural soil-rice system in a high geological background area according to the influence index of comprehensive quality (IICQ) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27 (17): 20920—20933.
- [37] Wu W H, Qu S Y, Nel W, et al. The influence of natural weathering on the behavior of heavy metals in small basaltic watersheds: A comparative study from different regions in China[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127897.
- [38] Sun B, Wei Z M, Zhang L H, et al. Distribution of heavy metals and microbial community structure in soils high in geological background value[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (5): 1246—1255. [孙斌, 魏志敏, 张力浩, 等. 地质高背景土壤重金属赋存特征及微生物群落结构差异[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (5): 1246—1255.]
- [39] Yang Q, Yang Z F, Filippelli G M, et al. Distribution and secondary enrichment of heavy metal elements in karstic soils with high geochemical background in Guangxi, China[J]. *Chemical Geology*, 2021, 567: 120081.
- [40] Sadiki A, Faleh A, Navas A, et al. Assessing soil erosion and control factors by the radiometric technique in the Boussouab Catchment, Eastern Rif, Morocco[J]. *Catena*, 2007, 71 (1): 13—20.
- [41] Gaspar L, Lizaga I, Navas A. Elemental mobilisation by sheet erosion affected by soil organic carbon and water fluxes along a radiotraced soil catena with two contrasting parent materials[J]. *Geomorphology*, 2020, 370: 107387.
- [42] Dubovik D V, Dubovik E V. Heavy metals in ordinary chernozems on slopes of different gradients and aspects[J]. *Eurasian Soil Science*, 2016, 49: 33—44.
- [43] Li Y, Zhang Q W, Wan G J, et al. Physical mechanisms of plant roots affecting weathering and leaching of loess soil[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2006, 49 (9): 1002—1008.
- [44] Ruiz F, Andrade G R P, Sartor L R, et al. The rhizosphere of tropical grasses as driver of soil weathering in embryonic Technosols (SE-Brazil) [J]. *Catena*, 2022, 208: 105764.
- [45] Pawlik L, Phillips J D, Šamonil P. Roots, rock, and regolith: Biomechanical and biochemical weathering by trees and its impact on hillslopes—A critical literature review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 159: 142—159.
- [46] Wu W H, Qu S Y, Nel W, et al. The impact of natural weathering and mining on heavy metal accumulation in the Karst areas of the Pearl River Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 734: 139480.
- [47] Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, et al. Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126799.
- [48] Wang H X, Li X M, Chen Y, et al. Geochemical behavior and potential health risk of heavy metals in basalt-derived agricultural soil and crops: A case study from Xuyi County, eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 729: 139058.
- [49] Liu Y Z, Xiao T F, Perkins R B, et al. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 176: 42—49.
- [50] Li C, Zhang C S, Yu T, et al. Use of artificial neural network to evaluate cadmium contamination in farmland soils in a Karst area with naturally high background values[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 304: 119234.
- [51] Wang S J, Ji H B, Ouyang Z Y, et al. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 1999, 42(6): 572—581.
- [52] Liu X, Yu T, Zhang C, et al. Identification of high ecological risk areas with naturally high background value of soil Cd related to carbonate rocks[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45: 1861—1876.
- [53] Wang Q Y, Wen X F, Wei X, et al. Heavy metal migration and enrichment mechanism and the environmental risks during the weathering and soil formation of carbonate rocks[J]. *Earth and Environment*, 2022, 50(1): 119—130. [王秋艳, 文雪峰, 魏晓, 等. 碳酸盐岩风化和成土过程的重金属迁移富集机理初探及环境风险评价[J]. *地球与环境*, 2022, 50 (1): 119—130.]
- [54] Wang X W, Liu H Y, Gu X F, et al. Distribution characteristics of heavy metals in soils affected by different land use types in a superimposed pollution area with high geological background[J]. *Environmental Science*, 2022, 43 (4): 2094—2103. [王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 等. 地质高背景与污染叠加区不同土地利

- 用方式下土壤重金属分布特征[J]. 环境科学, 2022, 43(4): 2094—2103.]
- [55] Tang D D, Yuan X Y, Wang Y M, et al. Enrichment characteristics and risk prediction of heavy metals for rice grains growing in paddy soils with a high geological background[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1): 18—26. [唐豆豆, 袁旭音, 汪宜敏, 等. 地质高背景农田土壤中水稻对重金属的富集特征及风险预测[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1): 18—26.]
- [56] Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the Karst region, southwestern China[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125620.
- [57] Zhang C L, Li Z Y, Yang W W, et al. Assessment of metals pollution on agricultural soil surrounding a lead-zinc mining area in the Karst region of Guangxi, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 90(6): 736—741.
- [58] Liu J, Li X Y, Zhang P Y, et al. Contamination levels of and potential risks from metal (loid) s in soil-crop systems in high geological background areas[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 881: 163405.
- [59] Ji W B, Yang Z F, Yu T, et al. Potential ecological risk assessment of heavy metals in the Fe-Mn nodules in the Karst area of Guangxi, Southwest China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106(1): 51—56.
- [60] Wen Y B. Enrichment mechanism and bioavailability of heavy metals in soils with high geochemical background in the Karst region of Guangxi Province, China[D]. Nanjing: Nanjing University, 2020. [文字博. 广西岩溶地质高背景地区土壤重金属的富集机制和生物有效性研究[D]. 南京: 南京大学, 2020.]
- [61] 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. [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.]
- [62] Cox S F, Rollinson G, McKinley J M. Mineralogical characterisation to improve understanding of oral bioaccessibility of Cr and Ni in basaltic soils in Northern Ireland[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 183: 166—177.
- [63] Zhao W F, Song Y X, Guan D X, et al. Pollution status and bioavailability of heavy metals in soils of a typical black shale area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1332—1341. [赵万伏, 宋垠先, 管冬兴, 等. 典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1332—1341.]
- [64] 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. [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.]
- [65] Tang J, Xiao T F, Wang S J, et al. High cadmium concentrations in areas with endemic fluorosis: A serious hidden toxin?[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(3): 300—305.
- [66] Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, et al. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 37: 149—156.
- [67] Tian X S, Chai G Q, Xie Q, et al. Risk identification of heavy metals in agricultural soils from a typically high cd geological background area in upper reaches of the Yangtze River[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 109(5): 713—718.
- [68] Wang X L, Liu H Y, Zhou X Y, et al. Risk threshold for soil cadmium, based on potato quality in a high geological background area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2): 355—363. [王旭莲, 刘鸿雁, 周显勇, 等. 地质高背景区马铃薯安全生产的土壤镉风险阈值[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 355—363.]
- [69] Li Y, Zhang N M, Wei F S. A benchmark study on soil health risks of vegetable fields in a high-cadmium background area in eastern Yunnan[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4522—4530. [李洋, 张乃明, 魏复盛. 滇东镉高背景区菜地土壤健康风险评价与基准[J]. 中国环境科学, 2020, 40(10): 4522—4530.]
- [70] 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. [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.]
- [71] Qin X Z, Luo Z X, Ji W B, et al. Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in surrounding soil by nonferrous metal smelting with high geological background in Northwest Guangxi[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2021, 40(8): 2324—2333. [秦旭芝, 罗志祥, 季文兵, 等. 桂西北地质高背景区有色金属冶炼对周边土壤重金属污染与生态风险评价[J]. 生态学杂志, 2021, 40(8): 2324—2333.]
- [72] Chen Z W, Xu J, Duan R C, et al. Ecological health risk assessment and source identification of heavy metals in surface soil based on a high geochemical background: A case study in Southwest China[J]. *Toxics*, 2022, 10(6): 282.

- [73] Armiento G, Cremisini C, Nardi E, et al. High geochemical background of potentially harmful elements in soils and sediments: Implications for the remediation of contaminated sites[J]. *Chemistry and Ecology*, 2011, 27 (S1): 131—141.
- [74] Mu D M, Zheng S N, Lin D S, et al. Derivation and validation of soil cadmium thresholds for the safe farmland production of vegetables in high geological background area[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 873: 162171.
- [75] Xiao N C, Wang F P, Tang L B, et al. Recommended risk screening values for Cd in high geological background area of Guangxi, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, 194 (3): 202.
- [76] Yang L Y, Wu P, Xu M Q, et al. A novel approach to accurate management of agricultural land with high level Cd in northwest Guizhou—Based on current soil standards suitability evaluation and study of environmental benchmark[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16 (12): 4049—4057. [杨利玉, 吴攀, 徐梦琪, 等. 基于土壤标准适宜性评价与环境基准的黔西北高 Cd 农用地精准管理新思路[J]. *环境工程学报*, 2022, 16 (12): 4049—4057.]
- [77] Zhang H B, Luo Y M, Li Y, et al. Screening of criteria for heavy metals for revision of the national standard for soil environmental quality of China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (3): 429—438. [章海波, 骆永明, 李远, 等. 中国土壤环境质量标准中重金属指标的筛选研究[J]. *土壤学报*, 2014, 51 (3): 429—438.]
- [78] Sun C X, Rong Q L, Guo X, et al. Land-use types regulate Se: Cd ratios of natural seleniferous soil derived from different parent materials in subtropical hilly areas[J]. *Forests*, 2023, 14 (3): 656.
- [79] Yang R Y, He Y H, Luo L F, et al. The interaction between selenium and cadmium in the soil-rice-human continuum in an area with high geological background of selenium and cadmium[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 222: 112516.
- [80] Yang B B, Yang C, Shao Z Y, et al. Selenium (Se) does not reduce cadmium (Cd) uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) in naturally occurred Se-rich paddy fields with a high geological background of Cd[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103 (1): 127—132.

(责任编辑：陈荣府)