艾晓军,陈占生,侯红星,等. 辽阳—丹东地区土壤重金属分布特征与源解析[J]. 岩矿测试, 2024, 43(5): 755-768. DOI: 10.15898/ j.ykcs.202404070080.

AI Xiaojun, CHEN Zhansheng, HOU Hongxing, et al. Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals in the Liaoyang—Dandong Region[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(5): 755–768. DOI: 10.15898/j.ykcs.202404070080.

辽阳—丹东地区土壤重金属分布特征与源解析

艾晓军^{1,2},陈占生^{1,2},侯红星³,袁国礼⁴,夏锐^{4,5},赵晓峰^{4,5,6},龚仓⁷,李子奇⁴,霍东^{1,2}, 刘玖芬^{4,5,6*}

(1. 中国地质调查局地球物理调查中心,河北廊坊 065000;

- 2. 中国地质调查局地球浅地表探测技术创新中心, 河北 廊坊 065000;
- 3. 中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心,河北廊坊 065000;
- 4. 中国地质大学(北京),北京 100083;
- 5. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心,北京100055;
- 6. 自然资源要素耦合过程与效应重点实验室, 北京 100055;
- 7. 中国地质调查局军民融合地质调查中心,四川成都 611732)

摘要: 辽阳—丹东地区是辽宁省重要粮食与经济作物生产区,以往土壤重金属研究主要集中在 200cm 以浅, 掌握土壤 0~500cm 重金属分布特征及来源,对监测黑土地质量及研究土壤重金属迁移转化意义重大。本文 采集了 1381 件土壤表层 (0~20cm)、160 件土壤中层 (150~250cm) 和 75 件土壤深层 (250~500cm) 样品, 对其中 8 种重金属元素和 Sc 等元素含量进行了测定,探讨研究区土壤重金属在不同层分布规律并解析来源。 调查结果显示:土壤表层、中层和深层 As、Cd、Cr、Hg、Co、Pb、Sc、Zn 和 Cu 平均含量均未超过污染 风险筛选值;通过多元统计,Cd 和 Hg 表层富集明显,Pb 和 Zn 表现一定富集趋势,Cd、Hg 和 Pb 在表层 分布不均匀;通过空间分析方法和地累积指数,研究区土壤表层中 Cd、Hg、Pb 和 Zn 整体表现为轻微污染, 中度污染点零星分布在人员集中和采矿活跃区域;土壤中层 Pb 元素轻微污染,深层元素均未污染;利用 Pearson 相关性分析、主成分分析 (PCA) 和人为贡献率 (ACR) 揭示 Pb、As、Co、Cu、Cr、Sc 和 Zn 主要受 自然背景的影响,Pb 和 Zn 局部轻微受人为因素的影响,Cd 和 Hg 则受人为活动的影响显著。研究区需要 加强对 Hg、Cd、Pb 和 Zn 元素在不同地块富集趋势的监测,中层深度需要关注 Pb 的富集,同时开展区内 不同流域土壤的 Cd 和 Hg 在不同层位的迁移转化研究。

关键词: 重金属; 地累积指数; 多元统计分析; 源解析; ICP-MS

要点:

- (1) 变异系数、富集因子等多元统计方法和地理空间分析,相互印证揭示土壤重金属元素分布特点。
- (2) 地累积指数评价土壤重金属污染程度,表层土壤 Cd、Hg、Pb 和 Zn 表现为轻微污染,中层 Pb 轻微污染, 深层元素均未污染。

(3) Pearson 相关性分析、主成分分析和人为贡献率解析土壤重金属来源, Cd 和 Hg 受人为活动的影响显著。 中图分类号: \$151.93; O657.63 文献标识码: A

收稿日期: 2024-04-07; 修回日期: 2024-08-27; 接受日期: 2024-08-31

基金项目:国家重点研发计划项目"黑土区土壤演变时空格局与分类分区保护利用技术的精准配置"(2023YFD1500100);自然 资源综合调查指挥中心科技创新基金 (KC20220001);中国地质调查局地质调查项目"辽河平原东缘辽阳—丹东 地区黑土地地表基质调查"(ZD20220116);中国地质调查局地质调查项目"鲁中丘陵区 1:25 万地表基质调查" (DD20243192)

第一作者:艾晓军,硕士,高级工程师,主要从事水工环调查研究。E-mail: 179263760@qq.com。

通信作者:刘玖芬,硕士,正高级工程师,主要从事地球化学和分析测试研究。E-mail: 13863858360@163.com。

土壤是人类活动赖以生存的基础,是农作物生 产的主要载体,随工业现代化进程的加快,也影响着 区域内物质和能量的重新分配^[1]。土壤同时是生 态系统的重要组成部分,是环境系统内物质、能量等 转化的重要介质,成土母质决定了土壤的性 质^[2],此外土壤重金属元素还会受到人为活动不同 程度的影响,因此研究土壤重金属元素分布特征,厘 清重金属元素与成土母质之间的关系,在此基础上 可以确定人为活动对重金属元素分布的影响程度^[3]。 表层土壤重金属包含自然背景的继承和人类活动的 输入,一般情况下采用土壤深层重金属含量评价重 金属污染背景值^[4],成土母质和土壤采样一般限在 200cm以浅^[5],对于堆积覆盖较厚的地区,深层深 度 500cm 以浅更能反映土壤母质的真实情况。

地学统计和多元统计分析方法是分析重金属元 素空间分布特征的有效工具^[6],主成分分析法可以 区分人为因素还是自然因素对土壤重金属含量的影 响^[7-9]。研究者利用地累积指数 (I_{ee}) 与生态风险 指数(IER) 探讨了研究区的 Ni、As、Cr、Cu、Pb、Cd 及 Zn 的环境污染状况,同时还对其生态风险作出警 示^[10]。有学者运用土壤重金属静态环境容量的概 念 (QI) 以衡量温州农田土壤的风险程度,并借助地 理统计学的技术手段,明确了污染区域,同时也开展 不确定性的分析,最后用正定矩阵因子分解模型 (PMF) 对可能存在的潜在源进行了数量化的分配^[11], 另有学者运用主成分分析法 (PCA) 和正定矩阵因子 分解法 (PMF) 对沉积物重金属进行源解析, PCA 和 PMF 解析结果都表明鄱阳湖丰水期表层沉积物重金 属受4种来源的共同影响,其中矿业和工业活动的 影响最大,相对贡献率为38%,其次是尾矿和废渣, 相对贡献率为28%,再是农业活动,相对贡献率为 19%,最后是自然来源的相对贡献率为14%^[12]。

辽阳—丹东地区是辽宁省重要的粮食产地,由 于黑土地高强度利用与城市的工业扩张,该区域重 金属开始出现富集趋势,部分区域重金属元素富集 明显,引起了行业关注^[13-14]。有学者选择辽河平原 作为一个研究区,研究结果发现成土过程对 Cd、Hg、 As 和 Pb 的 平 均 贡 献 率 分 别 为 82.7%、85.2%、 88.6% 和 91.7%,人为活动的平均贡 献 率分别为 17.3%、14.8%、11.4% 和 8.3%,贡献率的空间分布表 现为土壤环境背景与污染源的叠加^[15]。本研究拟 从 500cm 以浅的角度探究辽阳—丹东地区土壤重金 属含量分布特征,并利用皮尔逊(Pearson)相关系数 法、主成分分析 (PCA) 和人为贡献率 (ACR) 来解析 这些重金属的来源,从而为该地区的黑土生态环境 保护提供科学依据。

本次研究对象为土壤表层、中层和深层,深度范 围为 500cm 以浅,表层为 (0~20cm),中层为 150~ 250cm,深层为 250~500cm(含风化壳)。区域尺度上 不同岩性地区土壤表层、中层和深层中重金属元素 含量和空间分布的对比分析,也可以为区分重金属 来源提供有价值的信息,依据 1:20 万地质空间数 据和土壤成因,将研究区划分为变质岩区、沉积岩区、 第四系冰碛物区、第四系冲积物区、花岗岩区和闪长 岩区等。钪 (Sc) 不是重金属,为了表述方便,将 Sc 合并在重金属范围内一并讨论。

1 研究区地质概况

研究区位于辽宁省辽阳市和丹东市之间,地处 中国东北地区,属于辽东半岛地质构造单元。该地区 地质构造复杂,受华北板块、太平洋板块和松花江裂 谷构造运动的影响,地形起伏较大,东部本溪—丹东 一带以丘陵和低山地貌为主,海拔在0~1500,西部 辽阳—鞍山一带地势相对平坦,区内有多条主要河 流贯穿其中,部分形成了广阔的冲积平原,为当地农 业生产提供了大量水源和肥沃土壤^[16],人口密度 适中,主要以农民居多,具有悠久的历史和丰富的民 族文化^[17]。地质构造和矿产资源丰富多样,东边 岩浆岩是以花岗岩和闪长岩为主,沉积岩主要分布 在研究区本溪和灯塔境内,变质岩主要分布在宽甸、 本溪、海城和辽阳县境内,西部以第四系冲积物为主, 土壤类型以棕壤、暗棕壤、草甸土、水稻土和褐土为 主,为研究重金属元素的分布规律和源解析提供了 基础^[18]。

2 实验部分

2.1 样品采集与分析测试

根据研究区土地利用、地质构造和土壤类型,采 用1:25万多目标区域地球化学调查规范采集样品^[19-20](图1)。按照4km×4km网格采取土壤表层 (0~20cm)样品1381件,按照12km×12km网格采集 土壤中层(150~250cm)样品160件,在160个中层 采样点中采集土壤深层(250~500cm)样品75件。 三层样品每件质量约1.0kg,每8件表层样品中间采 取1件中层样品。采集的土壤样品经过晾晒风干, 碾碎并通过孔径为20目的尼龙筛进行处理,用聚乙 烯袋进行储存,对采样点进行微调,尽量选择便于采 集又符合布设的样点,同时标记好采样点、日期、土



图1 研究区地质简图及采样点位图

Fig. 1 Geological schematic map and sampling point bitmap of the study area.

壤名称、编号等信息^[21]。取一份 150g 左右样品, 采用玛瑙无污染样品机器加工,将样品磨碎至 200目,每件样品分成两份:一份纸袋装约 25g 供 X 射线荧光光谱法 (XRF)测试;一份纸袋装约 75g 供 ICP-MS、ICP-OES 和 AFS 法测试^[22]。

分析方法如下: ①Cd 采用电感耦合等离子体质 谱法 (ICP-MS, X-Series II 型, 美国 ThermoFisher 公 司); ②Sc、Co和 Zn 采用电感耦合等离子体发射光 谱法 (ICP-OES, Icap7400型, 美国 ThermoFisher 公司); ③As、Hg 采用原子荧光光谱法 (AFS, XGY-1011A型, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查 研究所); ④Cr、Cu和 Pb 采用 X 射线荧光光谱法 (XRF, PW4400/40型, 荷兰 Panalytical 公司)。

2.2 测试数据质量控制

土壤样品分析工作由自然资源部沈阳矿产资源 监督检测中心完成,分析过程中严格执行多目标区 域地球化学调查(1:25万)(DD2005-01)、《生态地球 化学评价样品分析技术要求(试行)(DD2005-03)和 《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ 0130— 2006)等技术标准。为保证分析测试质量,根据含量 从国家一级标准物质 GBW07401 至 GBW07412 中 每 50 件样品随机插入标准物质及重复样,各元素分 析检出限、准确度、精密度 (RSD) 及报出率见表 1。 分析数据的准确度合格率达到 98% 以上,随机抽取 5% 样品的重复分析表明,相对偏差合格率达到 98% 以上,分析数据质量达到质量管理要求。

2.3 土壤重金属评价方法

2.3.1 地累积指数法

根据土壤重金属元素的含量和分布特征,可以 采用土壤重金属地累积指数(*I*geo)来评估土壤重金属 污染程度。*I*geo 的计算公式如下所示^[23]:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_n}{k \times B_n} \tag{1}$$

式中: *C*_n 是重金属 n 的实际测量值 (mg/kg); *B*_n则表示该种重金属元素在未受到人为污染时的背景数值。 而 *k* 则是根据自然成岩过程中背景数值变化所选择的修正指标, *k*=1.5。

根据地累积指数,对污染严重程度的分类准则 包括:当地累积指数 $I_{geo} \leq 0$ 时,表示没有污染;若 I_{geo} 在 0~1之间,被认为是轻度污染;若 I_{geo} 在 1~2之 间,则视为中等污染;若 I_{geo} 在 2~3之间,则是中等 强度污染;若 I_{geo} 在 3~4之间,表明有较强污染; 若 $I_{geo} \geq 4$,则可认定为强污染;若 $I_{geo} \geq 5$,就意味着存 在极强污染情况^[24]。

— 757 —

表1 分析方法质量监控

Table 1	Ouality	control	of ana	lysis	methods
	×			- / ~ -~	

元素	分析方法	检出限 (mg/kg)	准确度(△logC)	RSD(%)	报出率(%)
As	AFS	0.20	0.004 ~ 0.024	3.06 ~ 6.51	100
Cd	ICP-MS	0.02	0.004 ~ 0.039	3.34 ~ 8.88	100
Cr	XRF	1.80	0.002 ~ 0.011	0.56 ~ 3.71	100
Cu	XRF	0.90	0.002 ~ 0.036	0.59 ~ 6.00	100
Hg	AFS	0.0003	0.000 ~ 0.031	2.69 ~ 8.59	100
Pb	XRF	1.00	0.000 ~ 0.032	$0.44 \sim 4.90$	100
Zn	ICP-OES	0.30	0.000 ~ 0.016	0.30 ~ 8.58	100
Sc	ICP-OES	0.30	0.000 ~ 0.035	$2.50 \sim 6.26$	100
Со	ICP-OES	0.60	0.000 ~ 0.035	1.79 ~ 6.21	100

2.3.2 人为贡献率

人为贡献率 (ACR) 是衡量土壤中重金属元素来 源的重要参数之一,是 Bing 于 2016 提出的地球化 学计算模型^[25],通过对表层土壤样品进行分析,得 出了人为贡献率的具体数值。研究结果显示,人为 贡献率反映了土壤中重金属元素的人为活动来源占 其总含量的比例,为进一步了解土壤表层中重金属 元素的来源提供了重要依据。由于自然界中 Sc 元 素分布广泛,且其分布特征极少受到外界因素的影 响,人为贡献率 (ACR) 是以 Sc 元素作为参考元素, 用来量化土壤中各类重金属元素的人为贡献程度。

$$ACR = 100 \times \frac{Me_{\rm T} - Me_{\rm N}}{Me_{\rm T}}$$
(2)

$$Me_{N} = Sc_{s} \times \left(\frac{Me}{Sc}\right)_{B}$$
(3)

式中: ACR 为人为贡献率 (%), 一般认为 ACR 值小 于 40%, 则其人为贡献率较低; Me_T 为土壤重金属元 素的实测含量 (mg/kg); Me_N 为土壤重金属元素背景 值的修正含量 (mg/kg), 代表自然成因; Sc_s 为实际测 量的 Sc 元素的含量 (mg/kg); $\left(\frac{Me}{Sc}\right)_{B}$ 为重金属元素 和 Sc 元素背景水平之间的比值。

2.3.3 富集因子

Sc 元素因其强大的抗风化性能,将 Sc 作为比较元素对土壤表层、中层、深层元素含量进行标准化处理^[26]。富集因子 (EF) 计算公式如下所示^[27]:

$$EF = \frac{\left(\frac{Me_{\rm T}}{Sc_{\rm s}}\right)_{\pm E \pm \frac{1}{2}}}{\left(\frac{Me_{\rm T}}{Sc_{\rm s}}\right)_{\frac{3}{2}E \pm \frac{1}{2}}}$$
(4)

式中: Me_T 为土壤重金属元素的实测含量 (mg/kg); Sc_s 为实际测量的 Sc 元素的含量 (mg/kg)。

根据研究区重金属的分布特征,将富集因子 分为三个等级: *EF*< 2(无或轻微潜在污染); - 758 — 2<EF<5(中度潜在污染); EF>5(高度潜在污染)。

2.3.4 相关性分析

相关性分析是指对两个或多个具备相关性的变量元素进行分析,从而衡量两个变量因素的相关密切程度,相关性的元素之间需要存在一定的联系或 者概率才可以进行相关性分析。

2.3.5 主成分分析

主成分分析 (PCA) 是一种多元数据的统计学研 究方法, 它通过对数据矩阵进行线性转换, 将初始变 量转化为一系列无关联的主要组成部分, 以揭示数 据之间的内在结构和规律。

2.4 数据处理

数据处理过程中,本课题组首先对获得的 原始数据进行筛选,采用 Grubbs 法去除了可能存在 的异常值和错误数据,以确保数据的可靠性。 然后,采用地学统计和多元统计方法对筛选后的数据 进行计算,包括计算每种重金属的平均值、标准差和 变异系数等统计指标,揭示其含量分布特征^[28]。

同时,使用 GIS 和 SPSS 软件分析了不同层位 土壤重金属元素之间的相关性,通过空间分布分析, 进一步揭示重金属元素在土壤中的空间分布特征和 相互作用规律^[29]。为了深入了解重金属元素的来 源,本文运用主成分分析 (PCA)、人为贡献率 (ACR) 对可能的污染源进行辨识和解析。

3 结果与讨论

3.1 土壤重金属元素含量特征

通过对比土壤表层、中层和深层重金属元素的 平均含量(表 2,图 2),发现As、Cd、Hg、Co、Pb、Cu 和Zn在表层中的含量高于中层和深层,而Cr则相 反;表层Cd、Hg和Pb含量的中值小于平均值,中层 和深层As、Cd、Cr、Hg、Co、Pb和Cu含量的中值小 于平均值,反映出研究区以上重金属含量明显存在

表 2 土壤重金属元素含量统计

Table 2 Statistics of heavy metal element contents in soil.

统计参数 样品数量	采样深度	As	Cd	Cr	Hg	Co	Pb	Sc	Zn	Cu	
	不行环风	(mg/kg)									
1381	1381	表层	9.643	0.243	70.311	0.063	14.991	39.856	11.695	85.196	24.827
平均值	160	中层	8.828	0.084	70.848	0.028	14.186	27.627	11.736	75.194	23.509
	75	深层	9.442	0.107	70.709	0.033	14.081	30.484	11.752	76.426	24.246
	1381	表层	9.650	0.183	71.678	0.060	15.009	36.867	11.750	87.660	24.917
中值	160	中层	8.435	0.078	70.700	0.025	14.000	27.300	11.800	75.950	22.100
	75	深层	8.700	0.088	70.30	0.028	13.80	28.70	11.80	75.70	23.00
	1381	表层	7.294	0.001	43.868	0.020	7.570	18.804	8.483	41.681	15.422
最小值	160	中层	1.410	0.021	19.700	0.006	3.250	2.260	4.350	21.700	6.640
75	75	深层	1.150	0.021	10.70	0.0047	2.260	2.260	3.090	12.00	3.54
1381 最大值 160 75	1381	表层	11.79	1.093	142.353	0.181	20.673	99.575	15.357	140.552	32.513
	160	中层	32.70	0.300	277	0.061	37.800	58.500	21.0 0	270	50.0
	75	深层	49.50	1.480	516	0.250	51.90	231	31.40	402	115
1381 标准偏差 160 75	1381	表层	0.984	0.150	13.144	0.019	2.505	14.862	1.483	14.606	3.432
	160	中层	4.514	0.039	31.644	0.014	5.234	8.173	3.336	26.258	8.277
	75	深层	5.470	0.092	33.293	0.024	5.279	14.082	3.381	27.646	10.446
138 变异系数 16	1381	表层	0.102	0.618	0.187	0.300	0.167	0.373	0.127	0.171	0.138
	160	中层	0.511	0.464	0.447	0.517	0.369	0.296	0.284	0.349	0.352
	75	深层	0.579	0.864	0.471	0.731	0.375	0.462	0.288	0.362	0.431
宣作田子	_	表层/中层	1.096	2.903	0.996	2.249	1.060	1.448	1.000	1.137	1.060
虽果囚丁	-	表层/深层	1.026	2.282	0.999	1.903	1.070	1.314	1.000	1.120	1.029
背景值	_	表层	6.720	0.130	60.000	0.030	11.00	24.000	9.300	54.00	18.700







Hg

图2 土壤重金属元素含量特征

Fig. 2 Content characteristics of heavy metal elements in soil.

极大值;与辽河流域的土壤地球化学背景值相比, 研究区表层土壤重金属含量普遍超过了辽河流域的 背景值,但相较农用地土壤污染风险管控标准,均未 超过污染风险筛选值。

表层与中层、表层与深层比值富集因子(表 2, 图 2)变化规律基本一致,而 Cd、Hg、Pb 和 Zn 两种 富集因子均超过了 1,说明这 4 种元素在研究区存在 富集趋势,Cd 和 Hg 两种元素的富集因子超过了 1.9, 表现明显富集,其余重金属元素的两种富集因子均 在 1 左右。表层 Cd 和 Pb 变异系数大于中层,Cd 变 异系数为 0.618,属于强度变异,表明局部地区污染 源较为明显,Pb 和 Hg 变异系数大于 0.25,属于中等 强度变异,人为因素对 Pb 和 Hg 的富集有一定影响, 深层变异系数均大于表层和中层,可能是深层重金 属元素含量受风化层影响。

3.2 土壤重金属元素空间分布特征

土壤元素地球化学图能够为识别元素潜在来源、 圈定潜在污染区域提供有效的信息^[30]。本文利用 ArcGis 软件,通过空间克里金插值法 (Kriging) 绘制 了研究区土壤表层和中层重金属元素地球化学图 (图 3),鉴于表层与中层、表层与深层的富集系数规 律一致,本次空间数据只制作表层和中层重金属化 学元素图。

图 3 展示了不同深度土壤层重金属含量空间差 异性很大, As、Cr、Co、Sc 和 Cu 元素在表层土壤的 高峰区域几乎与其下部土壤一致, 这表明这些元素 具有良好的传承特性。然而, 对于 Cd 和 Hg 而言, 其 空间分布模式显著异于其他元素。这两种元素在表 层土壤的高峰地区也明显区别于中层土壤, 由此可 以推断出表层土壤内的 Cd 和 Hg 含量分布受到人类 活动的潜在影响。从图 3 可以看出, 表层 Cd 和 Hg 的高值区位于辽宁的海城市和辽阳地区, 该地区一 直以来是农业和采矿业比较活跃的地区, 容易引起 重金属在表层富集。

通过对变质岩、沉积岩、第四系冰碛物、第四系 冲积物和花岗岩中层样品和其相对应的表层样品的 数据进行皮尔逊相关性的研究,可以评估出这些样 品间的关联度高低。研究区土壤表层和中层重金属 元素之间的相关系数列于表 3,显示 Cr、Sc、Co 元素 之间存在着明显的正相关关系 (相关系数介于 0.521~0.891之间, *p*<0.01),冰碛物的 As 呈现弱相 关,其他都是中等强度相关, Pb 呈现中等程度相关, Zn 除了变质岩区域, Cu 除了冰碛物区域不相关,其 他区域表现相关,说明表层土壤中 Cr、Sc 和 Co 主要 来源于中层土壤,受母质控制,外源输入较小,而在 所有类型区域,表层与中层土壤中的 Hg 呈现不相关 或相关性较弱,在沉积岩、冰碛物、第四系冲积物区 域,表层与中层土壤中的 Cd 表现不相关,表层土壤 Hg 和 Cd 受人为活动影响较大。

3.3 土壤不同层位重金属污染情况 (地累积指数)

经过计算, 辽阳—丹东地区土壤重金属元素的 地累积指数 (*I*geo) 统计如图 4 所示。表层土壤中的 As、Cr、Co、Sc、Cu 的地累积指数均值都低于 0, 此外重金属在土壤表层、中层和深层地累积指数按 顺序递减, 土壤表层为: Hg(0.41)>Pb(0.06)>Zn(0.05) >Cd(0.02)> As(-0.07)> Co(-0.16)> Cu(-0.19)> Sc(-0.27)> Cr(-0.38); 土 壤 中 层 为 : Pb(0.71) >Zn(-0.19)> Sc(-0.31)> Co(-0.32)> Cu(-0.34)> As(-0.38)> Cr(-0.46)> Hg(-0.92)> Cd(-1.37);土壤 深 层 为: Cd(-0.31> As(-0.35)> Zn(-0.36)> Cu(-0.39)> Sc(-0.45)> Pb(0.48)> Co(-0.51)> Hg (-1.18)>Cr(-1.36)。

土壤表层地累积指数除了 Pb. 其余元素都大于 中层,土壤中层地累积指数除了 Pb,其余元素均小 于 0, 表层、中层 Pb 地累积指数分别为 0.06 和 0.71, 均为轻度污染。臧传子等^[31]研究了不同 pH 值、有 机质含量和土壤黏粒对 Pb 地球化学行为的影响,认 为 Pb 离子交换态含量随 pH 值降低而升高, 随有机 质含量降低而升高,随黏粒含量降低而升高。由于 长期的不合理耕作使得东北黑土退化严重,土壤有 机质不断减少、土壤持续酸化等问题凸显^[32]。研 究区表层土壤酸化使 Pb 离子交换态比例上升,直接 导致土壤中离子交换态 Pb 含量增加, 在淋溶作用下 活性离子交换态 Pb 在土壤中层富集; 深层土壤重金 属的地累积指数都小于 0,表明深层没有受到重金属 污染,在土壤中层富集的 Pb 元素在土壤深层没有富 集; Igeo 分布图显示, 土壤表层 Cd 和 Hg 有超过 60% 的采样点地累积指数大于 0, 说明它们受到了一定程 度的污染。对于森林、草甸、灌丛和草原表层土壤, 大气零价汞沉降输入的贡献分别为: 62.2%±12.5%、 45.1%±11.7%、50.9%±9.7%、50.4%±12.7%, 大气 二价汞沉降输入的贡献分别为: 10.2%±4.2%、 18.3%±6.5%、14.0%±5.7%、16.5%±7.6%, 地质来 源汞的贡献分别为: 27.7%±8.7%、36.6%±6.8%、 35.2%±4.9%、33.1%±10.0%^[33]。根据土壤表层、中 层和深层 Hg 地累积指数,从表层到深层依次降低, 结合 Hg 表层空间分布特点,高值区主要集中在鞍山 一辽阳一本溪一带,结合地质构造,这一带是辽宁铁



图3 土壤重金属元素含量空间分布图

Fig. 3 Spatial distribution diagrams of heavy metal elements in soil.

表 3 土壤表层和中层重金属元素之间的相关系数

 Table 3
 Correlation coefficients between heavy metal elements in surface and deep soil.

元素 -	Pearson 系数								
	变质岩	沉积岩	第四系冰碛物	第四系冲积物	花岗岩				
As	0.491**	0.408^*	0.285^{*}	0.530**	0.491**				
Cd	0.658^{**}	0.112	0.045	0.208	0.613**				
Cr	0.713**	0.641**	0.742 **	0.571**	0.596**				
Hg	0.283	0.027	0.073	0.215	0.236				
Co	0.723**	0.774^{**}	0.723**	0.654**	0.600^{**}				
Pb	0.584^{**}	0.477^{**}	0.481**	0.539**	0.507^{**}				
Sc	0.620^{**}	0.891**	0.558**	0.521**	0.541**				
Zn	0.078	0.623**	0.658^{**}	0.391**	0.326^{*}				
Cu	0.393*	0.899**	-0.049	0.506**	0.290^{*}				

注: ***"表示在 0.01 级别 (双尾) 相关性显著; **"表示在 0.05 级别 (双尾) 相关性显著。

矿分布区,也是人类活动密集和森林覆盖区,研究区 土壤表层的 Hg 富集,大部分来至大量 Hg 废渣经大 气沉降输入;Cd 重金属分布为面污染形态,研究区有 多条河流经过,且属于农业高度利用区域,河流灌溉 是土壤表层 Cd 富集的主要因素。

3.4 土壤重金属来源解析

3.4.1 主成分分析

本次研究中,主成分分析(PCA)用于揭示土壤 中重金属元素的来源和污染情况。经过 PCA 分析 发现表层第一主要成分与 As、Zn 和 Cu 存在正相关 关系,而与 Cd 呈现负相关关系,第二主要成分与 Cr、 Pb、Co、Sc 和 Hg 呈负相关关系。

在稳健多元成分数据分析图中,表层土壤前两 个主轴解释了 61% 总累积方差(图 5)。此两种主成 分代表了土壤重金属的主要影响因素,不同区域取 样的元素成分差异比较大。

第一主成分 (PC1) 对总体变异性的贡献率达到 了 44.3%, 这表明其是决定土壤表层中重金属含量的 关键要素。第二个主成分 (PC2) 对总体变异性的贡 献率达到 16.7%。

其中, As 成分变异性最高, 沉积岩区土壤表层 的 As 含量最高, 同时该岩区的土壤表层样品也集中 在 As 元素周围, 可以看出土壤表层 As 分布受沉积 岩控制。

Co、Cu、Cr、Pb和Zn元素组合在第一主成分 上具有显著的影响力,花岗岩区的取样点主要位于 该元素组合周围,故这些元素组合在土壤表层中的 含量分布特征主要是成土母质所决定的^[34], 也就是受花岗岩控制。对于Pb而言,由于其在土壤



图4 不同层位土壤重金属元素地累积指数 (Igeo) 分布图

Fig. 4 Distribution diagrams of geoaccumulation index (I_{geo}) of heavy metal elements in different depths of soil.

中层的含量高于表层,花岗岩对其控制更为显著,此 外,随着研究区土壤表层酸化,土壤表层受人为影响 富集的 Pb 在淋溶作用下发生了迁移,在土壤中层发 生了富集。Cd 和 Hg 元素在第二主成分上具有较高 的权重。根据这些重金属的空间分布特征,可以看 出这些重金属在人类活动的频繁地区及工业矿区的 含量相对较高,因此有理由推断出,人为干扰可能是 导致该地区土壤表层的 Cd 和 Hg 含量显著升高的关 键因素。汪春鹏等^[13]研究了辽阳地区的土壤重金 属分布特点,表明 Hg 和 Cd 是最重要的生态环境

— 762 —



图5 表层土壤对称-稳健多元成分数据分析

Fig. 5 Symmetric and robust multi-component data analysis diagram of surface soil.

威胁因素之一, Hg 被列为较强的生态风险, Cd 属于 中等生态风险, 这与本次研究的结果一致。此外, Hg 元素在第一主成分上也具有较高的权重, 变质岩 的样品点主要分布 Hg 元素, 可见 Hg 元素受到变质 岩的控制, 土壤表层 Hg 有来自土壤中层的迁移转化。 3.4.2 人为贡献率

人为活动对表层土壤中的重金属含量的影响程 度差异较大,由于 Sc 是参比元素,本次不参与讨论。 然而,值得注意的是,如表 4 所示,在所有采集的样 品中,无论是 Co 还是 Cu,其人为贡献率 (ACR)皆小 于 40%,只有极少数点位的 As、Cr 及 Zn 的 ACR 值 超出 40%,并且这些数值都在 60% 以下,这意味着表 层土壤中 As、Co、Cu、Cr 和 Zn 五种元素主要为自 然风化成因来源,另外还有 19% 的 Pb 和 1.3% 的 Zn 的样品点 ACR 值超过 40%,表明 Pb 和 Zn 轻微 受到人为因素的影响;与此相反,Cd、Hg 则受到了较 为强烈的人为干扰,大约 50% 样品中 Hg 的 ACR 值 高于 40%,近 30% 样品中 Cd 的 ACR 值超过 40%, 近 15% 样品中 Cd 的 ACR 值超过 60%。

3.5 本文研究采集土壤的主要特点

本文研究的土壤为 500cm 以浅深度范围, 与以 往土壤的调查深度稍微有点不同。本文研究的

表 4 表层土壤人为贡献率统计

Table 4Statistics of anthropogenic contribution rate of surface soil.

人为贡献率 数值范围	样品数量 (件)									
	As	Cd	Cr	Hg	Со	Pb	Sc	Zn	Cu	
ACR>40%	2	398	5	686	0	262	-	18	0	
ACR>60%	0	207	0	56	0	43	-	0	0	

250~500cm 深度范围是以往土壤研究没有涉及的 深度,这个深度对应到地表基质层次模型的沉积 层^[35],主要由风化层组成,相比于土壤中层,本次 深层土壤重金属分布特征表现为:深层的 8 种重金 属含量中值均小于表层中值,反映出研究区深层 8 种重金属元素含量明显存在极大值;表层与深层富 集因子相对于表层与中层富集因子,变化规律基本 一致,Cd 和 Hg 富集因子略有降低,这与深层采集样 品有关,深层包含风化层,风化层重金属的含量对深 层土壤具有一定的影响;相比于中层 (Pb 的地累积指数大于 0),深层土壤重金属地累积指数全部小于 0, 深层土壤均未受到人为因素的影响,因此本文认为 表层与深层的比值更适合进行富集因子评价。

4 结论

研究区土壤表层和中层各重金属含量变异系数 和富集因子揭示的重金属分布特征为:土壤表层 Cd 和 Hg 变异系数大于 0.25, 富集因子大于 1.9, 呈现出 土壤表层富集规律; 地理空间分析显示 As、Cr、Co、Sc 和 Cu 元素在土壤表层的高峰区域几乎与其下部土 壤一致, Cd 和 Hg 的空间分布模式显著异于其他元 素; 地累积指数法评价研究区重金属污染情况, 结果 显示表层 Cd、Hg、Pb 和 Zn 整体处于轻微污染状态, 中度污染点零星分布在人员集中和采矿活跃区域, 土壤中层 Pb 表现轻微污染, 原因是由于土壤表层酸 化引起离子交换态 Pb 含量增加, 在淋溶作用下迁移 富集, 土壤深层重金属均未受到污染; Pearson 相关系 数显示, 所有区域 Hg 相关性较弱或不相关, 在沉积 岩、冰碛物、第四系冲积物区域, Cd 表现不相关。

土壤表层 Hg 和 Cd 受人为活动影响较大; 通过 土壤表层重金属含量主成分分析和人为贡献率计算, As、Co、Cu、Cr、Pb 和 Zn 主要来自自然背景的贡献, As 主要受沉积岩控制, Pb 主要受花岗岩控制, Pb 和 Zn 局部轻微受到人为因素的影响, Cd 和 Hg 受人为 活动的影响显著, Hg 部分来自变质岩的贡献。土壤 中层和深层采样点分层深度不完全一致, 样品采集 数量不足是本文研究的主要弊端。 **致谢:**在论文写作过程中,中国地质调查局地球物理 调查中心耿国帅高级工程师、于小健工程师、张沥元 工程师、王乔助理工程师、杨硕助理工程师在制图和 数据方面给予了大量帮助,在此一并表示感谢。

Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals in the Liaoyang—Dandong Region

- AI Xiaojun^{1,2}, CHEN Zhansheng^{1,2}, HOU Hongxing³, YUAN Guoli⁴, XIA Rui^{4,5}, ZHAO Xiaofeng^{4,5,6}, GONG Cang⁷, LI Ziqi⁴, HUO Dong^{1,2}, LIU Jiufen^{4,5,6*}
- (1. Center for Geophysical Survey, China Geological Survey, Langfang 065000, China;
- 2. Innovation Center of Earth Shallow Surface Exploration Technology, China Geological Survey, Langfang 065000, China;
- 3. Langfang Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Langfang 065000, China;
- 4. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
- 5. Natural Resources Comprehensive Survey Command Center of China Geological Survey, Beijing 100055, China;
- 6. Key Laboratory of Coupling Process and Effect of Natural Resources Elements, Beijing 100055, China;
- 7. Civil-Military Integrated Geological Survey Center, China Geological Survey, Chengdu 611732, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Multivariate statistical methods such as variation coefficient and enrichment factor and geospatial analysis confirm each other and reveal the distribution characteristics of heavy metal elements in soil.
- (2) Soil heavy metal pollution was evaluated by index of geoaccumulation. The surface soil was slightly polluted by Cd, Hg, Pb and Zn, the middle layer of soil was slightly polluted by Pb, and the deep soil was not polluted.
- (3) The sources of heavy metals in soil were analyzed by Pearson correlation analysis, principal component analysis and anthropogenic contribution rate, and Cd and Hg were significantly affected by anthropogenic activities.

ABSTRACT: The Liaoyang—Dandong region is an important grain and cash crop production area in Liaoning Province. It is of great significance for monitoring the quality of black soil and studying the migration and transformation of heavy metals in soil to understand the distribution characteristics and sources of heavy metals in soil from 0 to 500cm. Soil samples were collected from different layers, and the contents of 8 heavy metal elements and Sc elements were determined. The average contents did not exceed the pollution risk screening value, Cd and Hg were obviously enriched in the surface soil, and Pb and Zn showed a certain enrichment trend. Cd, Hg, Pb and Zn in the surface soil were slightly polluted, the middle layer of soil was slightly polluted by Pb, and the deep layer of soil was not polluted. Pb, As, Co, Cu, Cr, Sc and Zn were affected mainly by natural background, Pb and Zn were affected slightly by local human factors, and Cd and Hg were affected significantly by human activities. In the future, it will be necessary to strengthen the monitoring of the enrichment trend of Hg, Cd, Pb and Zn elements in different plots. The BRIEF REPORT is available for this paper at http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202404070080.

KEY WORDS: heavy metals; index of geoaccumulation; multivariate statistical analysis; source analysis; ICP-MS

BRIEF REPORT

Significance: The Liaoyang—Dandong area is an important grain producing area in Liaoning Province. Due to the intensive use of black land and the industrial expansion of the city, a heavy metal enrichment trend began to appear in this area, attracting professional attention. The degradation of geochemical properties of black soil often shows heavy metal toxic elements (As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni, etc.) exceeding the normal content in terms of trace elements. The purpose of this study was to explore the distribution characteristics of heavy metal elements in soil in the Liaoyang—Dandong area from a shallow perspective of 500cm, and analyze the sources of these heavy metal elements, to provide scientific basis for the ecological environment protection of black soil in this area.

Methods: 1381 surface (0–20cm), 160 middle (150–250cm) and 75 deep soil samples were collected from the Liaoyang—Dandong area (Fig.1). The contents of heavy metals As, Cd, Cr, Hg, Co, Pb, Zn, Cu and Sc in soil were determined by XRF or ICP-MS/OES or AFS method (Table 1). Multivariate statistical and spatial distribution analysis methods were used to reveal the distribution characteristics of heavy metals in soil, and the geoaccumulation index, which isolates anthropogenic pollution from the total concentration determined within a sample ^[23], was used to assess the pollution degree of different depths of soil. Pearson correlation analysis, principal component analysis (PCA) and anthropogenic contribution rate (ACR) were used to further explore the potential sources and effects of heavy metals.

Data and results: The variation coefficient of Cd and Hg in the surface soil was greater than or equal to 0.3, and the enrichment factor was greater than 1.9, showing the enrichment rule of the surface soil (Table 2 and Fig.2). The content of heavy metals in soil at different depths varied greatly. As, Cr, Co, Sc and Cu elements were almost identical in the peak area of the topsoil with those in the lower soil, which indicated that these elements had good inheritance characteristics. However, for Cd and Hg, their spatial distribution patterns were significantly different from those of other elements (Fig.3). Pearson correlation coefficient showed that Hg correlation was weak or not correlated in all regions, and Cd was not correlated in sedimentary rocks, moraines and quaternary alluvial regions (Table 3). Hg and Cd in surface soil were greatly affected by human activities. The evaluation results of geoaccumulation index showed that the surface soil was slightly polluted by Cd, Hg, Pb and Zn as a whole, the moderate pollution points were scattered in the areas where people were concentrated and mining was active, and the middle layer of soil was slightly polluted by Pb, which was due to the increase of ion exchange Pb content caused by topsoil acidification. According to the principal component analysis of heavy metal content in the surface and middle layers of soil and the calculation of anthropogenic contribution, As, Co, Cu, Cr, Pb and Zn originated mainly from the natural background, Pb and Zn were slightly affected by local human factors, while Cd and Hg were significantly affected by anthropogenic activities (Table 4, Fig.5). In addition, As was controlled mainly by sedimentary rocks. Pb was controlled mainly by granite, and Hg was partly attributed to metamorphic rocks.

参考文献

 [1] 黄勇,段续川,袁国礼.北京市延庆区土壤重金属元素
 地球化学特征及其来源分析[J].现代地质,2022, 36(2):634-644.

Huang Y, Duan X C, Yuan G L. Geochemical characteristics and sources of heavy metals in soils of Yanqing District, Beijing[J]. Geoscience, 2022, 36(2): 634–644.

 [2] 孙凯,孙彬彬,周国华,等.福建龙海土壤重金属含量特征及影响因素研究[J].现代地质,2018,32(6): 197-205.

Sun K, Sun B B, Zhou G H, et al. Characteristics and influencing factors of heavy metals in soils of Longhai, Fujian[J]. Geoscience, 2018, 32(6): 197–205.

[3] 汤金来,赵宽,胡睿鑫,等.滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价[J].环境科学,2023,44(6):3562-3572.

Tang J L, Zhao K, Hu R X, et al. Characteristics, source analysis and pollution assessment of heavy metals in surface soil of Chuzhou[J]. Environmental Science, 2023, 44(6): 3562–3572.

[4] 宋运红,杨凤超,刘凯,等.三江平原耕地土壤重金属 元素分布特征及影响因素的多元统计分析[J].物探与 化探,2022,46(5):1064–1075.

Song Y H, Yang F C, Liu K, et al. Multivariate statistical analysis of distribution characteristics and influencing factors of heavy metal elements in cultivated soil in Sanjiang Plain[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2022, 46(5): 1064–1075.

- [5] 姚晓峰,杨建锋,左力艳,等.地表基质的内涵辨析与 调查思路[J].地质通报,2022,41(12):2097-2105.
 Yao X F, Yang J F, Zuo L Y, et al. Connotation analysis and investigation of surface matrix[J]. Geological Bulletin of China, 2022, 41(12):2097-2105.
- [6] Yuan G L, Sun T H, Han P, et al. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital iron & steel factory, Beijing, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 130(1): 15–21.
- [7] Wang A T, Wang Q, Li J, et al. Geo-statistical and multivariate analyses of potentially toxic elements'

distribution in the soil of Hainan Island (China): A comparison between the topsoil and subsoil at a regional scale[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 197: 48–59.

- [8] 王诚煜,李玉超,于成广,等. 葫芦岛东北部土壤重金 属分布特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2021, 41(11): 5227-5236.
 Wang C Y, Li Y C, Yu C G, et al. Distribution characteristics and sources of heavy metals in soil of Northeast Huludao[J]. China Environmental Science, 2021, 41(11): 5227-5236.
- [9] 王建明, 施泽明, 郑培佳, 等. 四川铅锌冶炼工业区周 边土壤重金属地球化学特征及源解析[J]. 地球与 环境, 2023, 51(3): 287-298.
 Wang J M, Shi Z M, Zheng P J, et al. Geochemical characteristics and source apportionment of heavy metals

in soil around Sichuan lead-zinc smelting industrial zone[J]. Earth and Environment, 2023, 51(3): 287–298.

- [10] Zhu Y, An Y F, Li X Y, et al. Geochemical characteristics and health risks of heavy metals in agricultural soils and crops from a coal mining area in Anhui Province, China[J]. Environmental Research, 2023, 241(1): 117670–117680.
- Xia F, Zhao Z F, Niu X, et al. Integrated pollution analysis, pollution area identification and source apportionment of heavy metal contamination in agricultural soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465(3): 133215.1–133215.10.
- [12] 匡荟芬, 胡春华, 吴根林, 等. 结合主成分分析法 (PCA) 和正定矩阵因子分解法 (PMF) 的鄱阳湖丰水期表层 沉积物重金属源解析[J]. 湖泊科学, 2019, 32(4): 964-976.

Kuang H F, Hu C H, Wu G L, et al. Analysis of heavy metal sources in surface sediments of Poyang Lake in wet period by combining principal component analysis (PCA) and positive definite matrix factorization (PMF)[J]. Lake Science, 2019, 32(4): 964–976.

[13] 汪春鹏, 尤建功, 孙浩, 等. 辽阳市土壤重金属含量特
 征及潜在风险评价[J]. 地质通报, 2021, 40(10):
 1680-1687.

Wang C P, You J G, Sun H, et al. Characteristics and potential risk assessment of soil heavy metal content in

— 766 —

Liaoyang City[J]. Geological Bulletin, 2021, 40(10): 1680–1687.

[14] 丁宇雪, 初禹, 金晶泽, 等. 东北地区自然资源监测与
 黑土退化研究[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2021:
 199-205.

Ding Y X, Chu Y, Jin J Z, et al. Study on natural resources monitoring and degradation of black soil in Northeast China [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2021: 199–205.

- [15] Wu B, Li L L, Guo S H, et al. Source apportionment of heavy metals in the soil at the regional scale based on soilforming processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 448(1): 130910–130915.
- [16] 赵秀芳, 张永帅, 冯爱平, 等. 山东安丘地区农业土壤 重金属元素地球化学特征及环境评价[J]. 物探与 化探, 2020, 44(6): 1446-1454.

Zhao X F, Zhang Y S, Feng A P, et al. characteristics and environmental evaluation of heavy metal elements in agricultural soils in Anqiu, Shandong Province[J]. Geophysical and Chemical Exploration, 2020, 44(6): 1446–1454.

- [17] Hou S N, Na Z, Lin T. Effect of soil pH and organic matter content on heavy metals availability in maize (Zea mays L.) rhizospheric soil of non-ferrous metals smelting area[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, 10(191): 1–10.
- [18] Ali I, Khan I M, Khan M J, et al. Exploring geochemical assessment and spatial distribution of heavy metals in soils of Southern KP, Pakistan: Employing multivariate analysis[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020, 17(102): 1–15.
- [19] 赵岩,郭常来,崔健,等. 辽宁省锦州市北镇农业区土 壤重金属分布特征、生态风险评价及源解析[J/OL].
 中国地质 (2023-03-14).https://kns.cnki.net/kcms/detail/
 11.1167.P.20230313.1251.002.html.

Zhao Y, Guo C L, Cui J, et al. Distribution characteristics, ecological risk assessment and source analysis of soil heavy metals in Beizhen agricultural area, Jinzhou City, Liaoning Province[J/OL]. Geology in China (2023-03-14).https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20230313. 1251.002.html.

[20] 刘玖芬,赵晓峰,侯红星,等.地表基质调查分层及分

层测试指标体系设计与构建[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 16-29.

Liu J F, Zhao X F, Hou H X, et al. The surface of the substrate layered and layered testing index system design and construction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 16–29.

[21] 赵君,饶竹,王鹏,等.黑龙江讷河市富锗土壤地球化
 学特征及影响因素浅析[J]. 岩矿测试, 2022, 9(4):
 642-651.

Zhao J, Rao Z, Wang P, et al. Heilongjiang nehe rich germanium soil geochemical characteristics and influencing factors of analyses[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 9(4): 642–651.

[22] 赵恒谦,常仁强,金倩,等.河北西石门铁矿区土壤重
 金属污染空间分析及风险评价[J].岩矿测试,2023,
 42(2):371-382.

Zhao H Q, Chang R Q, Jin Q, et al. Hebei westone door iron mining area of soil heavy metal pollution of spatial analysis and risk evaluation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 371–382.

- [23] Williams A J, Antoine J. Evaluation of the elemental pollution status of Jamaican surface sediments using enrichment factor, geoaccumulation index, ecological risk and potential ecological risk index[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 157: 111288.
- [24] 陈泽华, 焦思, 余爱华, 等. 土壤重金属污染评价方法 探析——以南京市为例[J]. 森林工程, 2019, 36(3): 28-36.
 Chen Z H, Jiao S, Yu A H, et al. Evaluation methods of soil heavy metal pollution: A case study of Nanjing[J].
 Forest Engineering, 2019, 36(3): 28-36.
- [25] Bing H J, Wu Y H, Zhou J, et al. Historical trends of anthropogenic metals in Eastern Tibetan Plateauas reconstructed from alpine lake sediments over the last century[J]. Chemosphere, 2016, 148: 211–219.
- [26] 张宪依, 庞成宝, 王安婷, 等. 海南岛表层及深层土壤 重金属分布特征及源解析[J]. 现代地质, 2020, 34(5): 970-978.

Zhang X Y, Pang C B, Wang A T, et al. Distribution and source analysis of heavy metals in surface and deep soil of Hainan Island [J]. Geoscience, 2020, 34(5): 970–978.

[27] Gao L, Wang Z W, Shan J J, et al. Aquatic environ

mental changes and anthropogenic activities reflected by the sedi-mentary records of the Shima River, Southern China[J]. Environmental Pollution, 2017, 224(5): 70–81.

[28] 刘兴旺, 苗万里. 基于多元统计和地统计分析法的县 域土壤重金属源解析[C]//中国土壤学会土壤环境专 业委员会第十九次会议暨农田土壤污染与修复研讨 会, 2017.

> Liu X W, Miao W L. Analysis of heavy metal sources in county soil based on multivariate statistics and geostatistical analysis [C]//The 19th Meeting of the Soil Environment Professional Committee of the Chinese Soil Society and the Symposium on Agricultural Soil Pollution and Remediation, 2017.

- [29] Duan X C, Yu H R, Ye T R, et al. Geostatistical mapping and quantitative source apportionment of potentially toxic elements in top- and sub-soils: A case of suburban area in Beijing, China[J]. Ecological Indicators, 2020, 112(5): 106085.1–106085.11.
- [30] Xia R, Zhang S Q, Li J, et al. Spatial distribution and quantitative identification of contributions for nutrient and beneficial elements in top- and sub-soil of Huairou District of Beijing, China[J]. Ecological Indicators, 2023, 154: 110853.
- [31] 臧传子, 温汉辉, 蔡立梅, 等. 广东省揭阳市土壤铅的 空间分布特征及影响因素[J]. 现代地质, 2019, 35(5): 1425-1432.

Zang C Z, Wen H H, Cai L M, et al. Spatial distribution characteristics and influencing factors of soil lead in Jieyang City, Guangdong Province [J]. Geoscience, 2019, 35(5): 1425-1432.

[32] 刘忆莹, 裴久渤, 汪景宽. 东北典型黑土区耕地有机质与pH的空间分布规律及其相互关系[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(6): 738-743.

Liu Y Y, Pei J B, Wang J K. Spatial distribution and relationship between organic matter and pH in the typical black soil region of Northeast China[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, 36(6): 738–743.

- [33] Liu N T, Cai X Y, Jia L Y, et al. Quantifying mercury distribution and source contribution in surface soil of Qinghai—Tibetan Plateau using mercury isotopes, environmental science & technology[J]. 2023, 57(14): 5903–5912.
- [34] Ma Z W, Chen K, Li Z Y, et al. Heavy metals in soils and road dusts in the mining areas of Western Suzhou, China: A preliminary identification of contaminated sites[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16: 204–214.
- [35] 裴小龙, 祝晓松, 冯欣, 等. 基于自然资源统一管理的 地表基质模型、分类及调查研究[J/OL].地质通报 (2024-06-06). https://link.cnki.net/urlid/11.4648.P.20240 605.1410.004.

Pei X L, Zhu X S, Feng X, et al. Based on unity of natural resources management of surface matrix model, classification and investigation[J/OL]. Geological Bulletin (2024-06-06). https://link.cnki.net/urlid/11.4648. P.20240605.1410.004.