

侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度及富集影响的研究进展

张峰¹, 陈佳^{1,2,3,4,5}, 范萍萍¹, 牛勇^{2,3,4},
方怒放⁵, 吴泽燕^{2,3,4}, 谭廷俊¹, 龙文涛¹, 邵良¹

(1.贵州大学农学院, 贵州贵阳 550025; 2.自然资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室, 广西桂林 541004; 3.中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004; 4.广西平果喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 广西桂林 541004; 5.西北农林科技大学黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要: [目的] 探讨侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的作用规律,旨在明晰侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的影响机制,为流域土壤重金属污染防治提供科学依据。[方法] 基于国内外有关侵蚀—沉积对土壤重金属影响的相关文章,借助 CiteSpace 和 VOSviewer 软件对侵蚀—沉积过程中影响土壤重金属的知识图谱进行研究,并对相关研究成果进行系统分析。[结果] ①近 30 a 侵蚀—沉积与重金属的研究呈上升趋势。在 2017—2023 年迅猛上升,地球化学特征、生态风险评估、源解析、迁移转化等是侵蚀—沉积与重金属研究的热点。②侵蚀过程中降雨促使重金属由颗粒态向溶解态转化。径流导致土壤重金属含量的空间分异,沉积环境中土壤团聚体和黏粒含量影响重金属分布和富集。③有机质对重金属具有双重作用。既能吸附游离态重金属离子,降低土壤重金属的交换态含量,又能与重金属发生络合作用,提高重金属的有机结合态含量。④pH 值对重金属形态的转化具有显著影响。酸性条件下促进重金属离子间络合、沉淀等作用;而碱性条件下土壤颗粒表面正电荷增加与重金属离子所带正电荷相排斥,进而影响土壤颗粒表面对重金属离子的吸附。⑤土壤水分影响重金属的还原释放。土壤水分越高重金属的溶解度越大,但过量的水分会导致氧气不足,降低氧化还原电位(Eh),Eh 的变化直接影响土壤铁锰氧化物和硫化物的稳定性,进而造成重金属浓度变化。[结论] 侵蚀—沉积过程中土壤重金属赋存形态、浓度变化和富集特征受多种环境因子共同作用,呈现侵蚀区到沉积区显著的差异,未来研究应关注侵蚀—沉积过程中重金属动态演化监测的新技术与新方法的开发;侵蚀—沉积过程对重金属的赋存形态、浓度变化和富集特征的内在联系机制的研究;不同因素在侵蚀—沉积过程中对重金属的交互影响,以期为土壤重金属污染的防控提供更加精准的策略。

关键词: 土壤重金属; 侵蚀和沉积; 赋存形态; 浓度变化; 富集特征

文献标识码: C

文章编号: 1000-288X(2024)06-0222-15

中图分类号: S157, X53

文献参数: 张峰, 陈佳, 范萍萍, 等. 侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度及富集影响的研究进展[J]. 水土保持通报, 2024, 44(6): 222-236. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2024.06.024; Zhang Feng, Chen Jia, Fan Pingping, et al. Research progress on effects of soil erosion and sedimentation on form, concentration and enrichment of heavy metals [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2024, 44(6): 222-236.

Research Progress on Effects of Soil Erosion and Sedimentation on Form, Concentration and Enrichment of Heavy Metals

Zhang Feng¹, Chen Jia^{1,2,3,4,5}, Fan Pingping¹, Niu Yong^{2,3,4},
Fang Nufang⁵, Wu Zeyan^{2,3,4}, Tan Tingjun¹, Long Wentao¹, Tai Liang¹

(1.College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;

2.Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, Ministry of

收稿日期: 2024-07-03

修回日期: 2024-08-27

资助项目: 国家自然科学基金项目“喀斯特地质高背景区坡耕地土壤侵蚀对 Cd 迁移的作用机制”(42367047); 自然资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室开放基金专项/广西岩溶动力学重大科技创新基地开放课题“喀斯特区浅层岩溶裂隙土壤漏失对 Cd 迁移的影响机制”(YRSW-2023-086); 中国科学院水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室基金“地球化学异常区坡耕地地表/地下土壤侵蚀对镉迁移的影响规律”(F2010121002-202416)

第一作者: 张峰(2000—), 男(汉族), 贵州省六盘水市人, 硕士研究生, 研究方向为侵蚀对重金属的影响。Email: gs.fzhang23@gzu.edu.cn。

通信作者: 陈佳(1983—), 男(汉族), 安徽省铜陵市人, 博士, 副教授, 主要从事土壤侵蚀及其环境效应方面的研究。Email: chen_li@nwafu.edu.cn。

Natural Resources, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004, China; 4. Pingguo Guangxi, Karst Ecosystem, Observation and Research Station, Guilin, Guangxi 541004, China; 5. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shanxi 712100, China)

Abstract: [Objective] The effects of soil erosion and sedimentation on the form, concentration, and enrichment of heavy metals were explored, and the mechanism of the influence of soil erosion and sedimentation on the form, concentration and enrichment of heavy metals were studied, in order to provide a scientific basis for the prevention and control of soil heavy metal pollution in river basins. [Methods] Based on relevant domestic and foreign studies about the influence of erosion-deposition on soil heavy metals, CiteSpace and VOSviewer software were used to study the knowledge map of the influence of soil heavy metals during erosion-deposition and the relevant research results were systematically analyzed. [Results] ① The research on erosion-sedimentation and heavy metals has shown an upward trend in the past 30 years, increasing rapidly from 2017 to 2023, and geochemical characteristics, ecological risk assessment, source analysis, migration, and transformation are the hot spots in the research area. ② During the erosion process, rainfall promoted the transformation of heavy metals from a granular state to a dissolved state, runoff led to the spatial differentiation of soil heavy metal content, and soil aggregate and clay content in the sedimentary environment affected the distribution and enrichment of heavy metals. ③ Organic matter has dual effects on heavy metals; it can adsorb free heavy metal ions and reduce the exchange state content of heavy metals in soil. In addition, it can also have complexation with heavy metals and increase the organic binding state content of heavy metals. ④ The pH value has a significant effect on the transformation of heavy metal forms. Under acidic conditions, the complexation and precipitation of heavy metal ions are promoted. In contrast, under alkaline conditions, the positive charge on the surface of soil particles repels the positive charge carried by heavy metal ions, thus affecting the adsorption of heavy metal ions on the surface of soil particles. ⑤ Soil water affects the reduction and release of heavy metals. The higher the soil water, the greater the solubility of heavy metals, but excessive water will lead to insufficient oxygen and reduce the REDOX potential (Eh). The change of Eh directly affects the stability of iron and manganese oxides and sulfides in soil, causing changes in heavy metal concentration. [Conclusion] The occurrence forms, concentration changes, and enrichment characteristics of soil heavy metals during the erosion-deposition process are affected by various environmental factors, showing significant differences from erosion area to sedimentary area. Future studies should focus on the development of new technologies and new methods for monitoring the dynamic evolution of heavy metals during the erosion-deposition process. To provide more accurate strategies for the prevention and control of soil heavy metal pollution, a study on the internal relation mechanism of the occurrence form, concentration change, and enrichment characteristics of heavy metals during the erosion-sedimentation process and interaction effects of different factors on heavy metals during erosion-deposition should be conducted.

Keywords: soil heavy metals; erosion and sed sedimentation; occurrence form; concentration change; enrichment characteristics

土壤是人类生存的基础资源,对陆地生态系统的稳定和功能发挥起着至关重要的作用,然而随着全球气候变化和土壤侵蚀的持续加剧,已导致全球约四分之一的地表遭受退化^[1-2]。其中土壤侵蚀的加剧导致土壤重金属在环境中迁移数量增加,进而造成土壤重金属含量在时空分布上的差异,进一步恶化了土壤的重金属污染状况。《全国土壤污染状况调查公报

(2014)》显示,其中重金属污染尤为突出,受污染的耕地面积超过 2.00×10^6 hm^2 。

重金属污染物具有不易被降解及不可逆的特点,易在土壤中富集,随食物链迁移并在人体中累积,对生态环境和人类健康造成潜在威胁^[3]。当前环境土壤学研究的热点主要是关注土地利用类型对重金属在时间和空间上的分布影响,土壤—食物—人类—环

境的生态系统的循环机制等^[4-5]。但对土壤侵蚀—沉积过程对土壤重金属的影响机制研究不够,土壤侵蚀—沉积作用是影响地球化学物质循环的重要机制之一。不仅直接对土壤重金属的形态、浓度及富集产生影响,还间接通过土壤理化性质来影响土壤重金属,有研究认为在侵蚀作用下土壤重金属富集能力与土壤团聚体粒径大小有关^[6],土壤细粒组分中土壤重金属浓度高于粗粒,而最近喀斯特区的一项研究却得出相反结论^[7],此外,在侵蚀作用下阳离子交换量与重金属赋存形态存在显著相关^[8],但也有研究发现侵蚀作用下阳离子交换量只与少数重金属赋存形态存在相关性^[9],由此可见,关于侵蚀—沉积过程对土壤重金属形态、浓度及富集影响的研究理解尚不全面,因此本文采用文献计量的方法,通过对已有文献的梳理,旨在深入认识侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的影响机制。

基于此,以“土壤侵蚀—沉积与重金属”为主题,对1989—2023年的文献进行检索,借助CiteSpace和VOSviewer软件,从土壤侵蚀—沉积与重金属的研究文献数量、研究热点与关键词突现等内容进行计量分析。同时根据已有文献,梳理侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的作用规律,填补侵蚀作用对重金属形态、浓度和富集的影响机制研究空白。并进一步分析侵蚀—沉积作用下土壤理化性质、降雨、地表覆盖对重金属赋存形态、浓度变化和富集特征的具体作用机制,准确辨析侵蚀—沉积过程中对土壤重金属形态、浓度和富集起着关键作用的因素,为源头控制和阻断,采取相应的措施,提供科学依据。

1 侵蚀—沉积与土壤重金属文献计量学分析

为了全面了解侵蚀—沉积与重金属在国内外取得的研究进展及热点,本文采用了文献计量学系统回顾了该领域近30 a全球研究情况。文献计量学通过定量分析特定主题文献的发展情况,根据对文献的总结分析,可以帮助我们客观地探索学科的热点和趋势^[10]。本文对下载的检索数据使用CiteSpace及VOSviewer软件实现文献计量可视化分析,通过CiteSpace和VOSviewer软件识别关键词和研究热点,探究该领域研究前沿的演变趋势,综合得到侵蚀—沉积与重金属研究概况与发展趋势。

本文数据来源于Web of science和CNKI核心数据库,根据研究领域核心关键词制定检索,在CNKI数据库检索为SU=(‘侵蚀’+‘侵蚀作用’)

AND(‘沉积’+‘沉积环境’)AND(‘重金属’),WOS数据库检索为TS=((“erosion”OR“deposition”)AND(“heavy metal”))。检索到1989—2023年本研究领域共发表16 063篇,结合人工筛选,剔除与主题不符的文章,得到有效数据中文文章2 565篇,英文文章8 059篇。将10 624篇文献信息导入CiteSpace和VOSviewer软件,对侵蚀—沉积与重金属进行可视化研究。

1.1 文献产出分析

发文量是衡量学术文献产出的关键指标,包括了发文量与累积发文量。对这两项指标进行分析,有助于评估该研究领域所处的发展阶段,并明确下一步研究目标^[11],相关研究文献的数量随时间呈持续增长的趋势(图1)。本研究将该领域的发展历程划分为3个阶段:第一阶段(1989—2000年),年累计发文量低于100篇,标志着侵蚀—沉积及重金属研究的起步期。在此阶段,研究重点在于吸收和转化国外先进的理论和技术,以适应国内实践需求。第二阶段(2000—2017年),年累计发文量介于100至1 000篇之间,该时期研究工作主要集中在黄土高原地区或主要流域,通过模拟实验提出数学模型或进行实地采样对侵蚀—沉积过程中影响重金属的因子进行分析。第三阶段(2017—2023年),年累计发文量超过1 000篇,此阶段共发表文章8 317篇,占1989—2023年期间发文总数的51%,标志着该研究领域处于高速发展期。在这一阶段,研究的焦点转向了对重金属风险的评估和关注重金属的时空分布,其中运用到放射性核素及三维激光扫描技术对重金属的时空分布进行分析(图2)。

1.2 研究主题内容及趋势分析

为全面了解侵蚀—沉积与重金属的研究热点,明确未来的研究方向,基于Web of Science和CNKI核心数据库提取了2 565篇中文期刊与8 059篇SCI文章中的关键词,通过CiteSpace和VOSviewer软件对文献的关键词进行共现的网络密度视图与关键词突现。由图3和图4关键词共现的网络密度视图可知,在近10 a期间关于侵蚀—沉积与重金属出现频率较高的关键词分别为地球化学特征、生态风险、重金属污染等,图谱呈现重金属研究为核心并向外扩散的特点,研究者更加关注流域重金属地球化学特征与沉积环境重金属的生态风险。其中重金属地球化学特征涵盖了重金属元素在地球各圈层中关于分布、迁移、富集和转化的研究,因此关于重金属地球化学特征也是尤为重要。

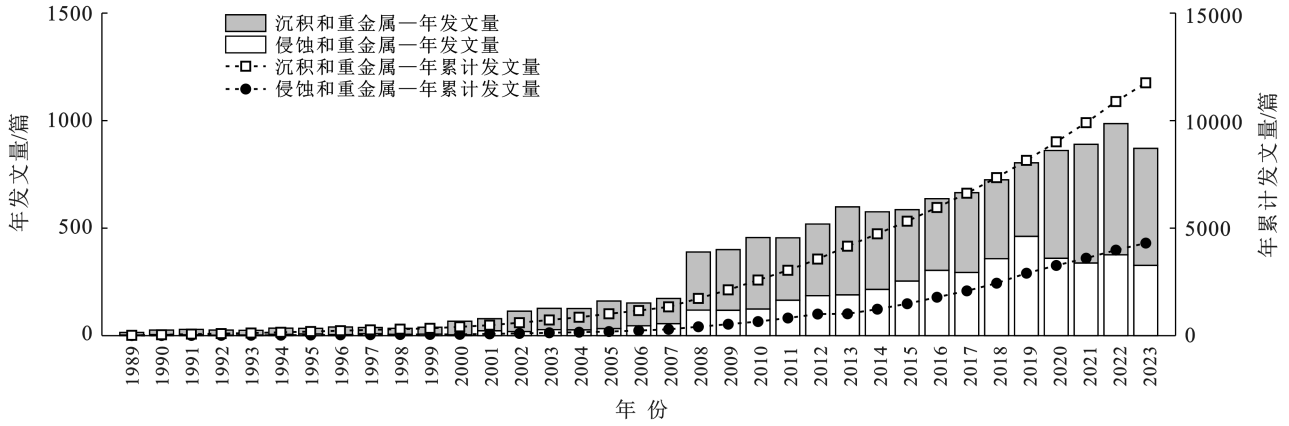


图 1 关于侵蚀—沉积对土壤重金属作用研究的年度及累计发文章量

Fig.1 Publication year and cumulative number of papers on effects of erosion and sedimentation on soil heavy metals

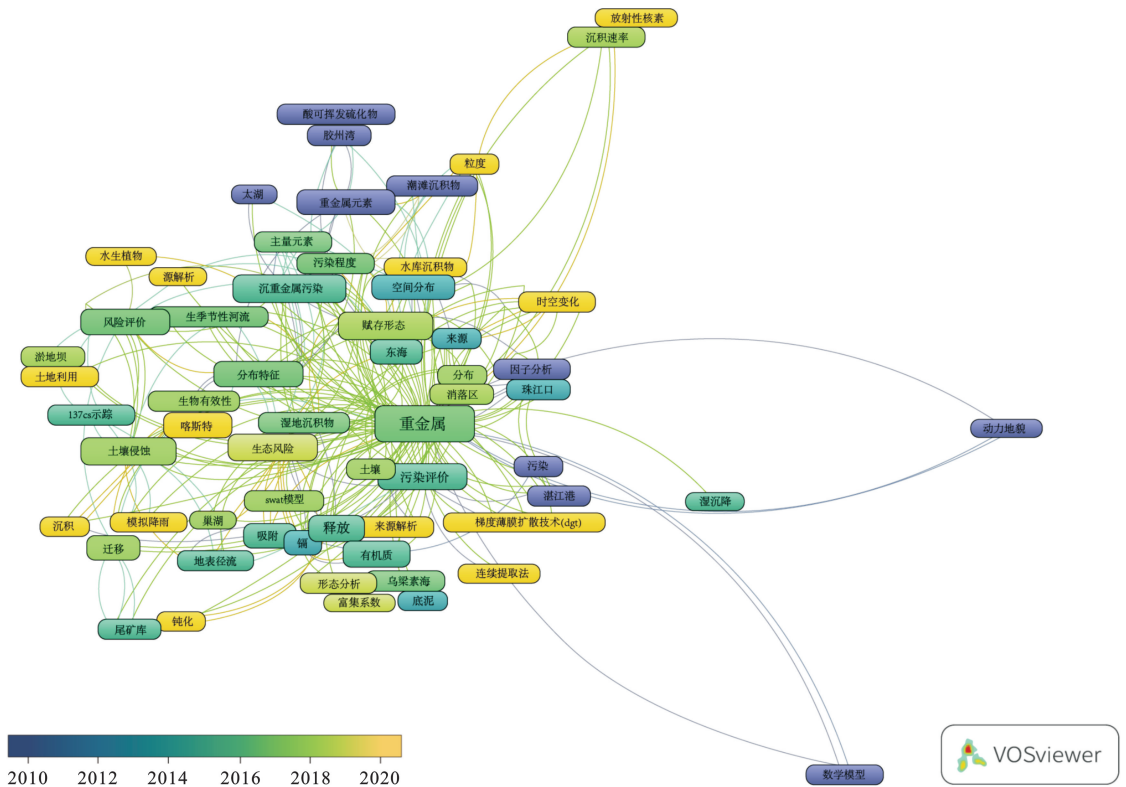


图 2 关于侵蚀—沉积对土壤重金属作用研究关键词共现网络叠加视图

Fig.2 Keywords co-occurrence network overlay view on effects of erosion and sedimentation on soil heavy metals

为进一步了解该领域研究内容的演变情况,通过 CiteSpace 软件分析近 10 a 中文期刊与 SCI 关键词及频次。由图 3 与图 4 可知,尽管大部分关键词,在中外期刊上均有出现,但频次出现顺序发生了较大变化。

2005—2007 年“生态”的频次增加,其中生态环境,生态风险与生态风险评价相关的关键词在中外期刊都出现较高频次,2021—2024 年间迁移转化、源解析等频次增加,目前流域尺度重金属的迁移转化和对重金属来源解析受到了研究学者的广泛关注。

近 10 a 侵蚀—沉积与重金属的研究有以下特点:①对于重金属的源解析定量的要求越来越高,为

确保重金属治理措施可以布设在重金属释放源地,使用“Cs-137”法追溯重金属释放的来源^[12]。随着三维激光扫描技术的发展,目前研究多集中在定量分析流域不同位置和地质区对重金属迁移转化的影响。②研究侵蚀—沉积与土壤重金属的影响应从系统的角度出发,土壤侵蚀造成土壤团聚体的破碎,进而引起重金属离子的释放,重金属随径流携带土壤颗粒在异质景观中运移、沉积和输出^[13]。热点关键词“土壤侵蚀”“地球化学特征”“erosion”等也反映了这点。③关于侵蚀—沉积与土壤重金属模型的开发仍然是流域研究的热点,由于不同模型的建立都有其适用性

和局限性。需要大量实验数据进行补充与修正,土壤侵蚀—沉积与重金属模型的研究也逐渐从黄土高原

地区及沿海地区向喀斯特和红壤丘陵地区延伸,根据热点图可知,SWAT 模型应用最为广泛。

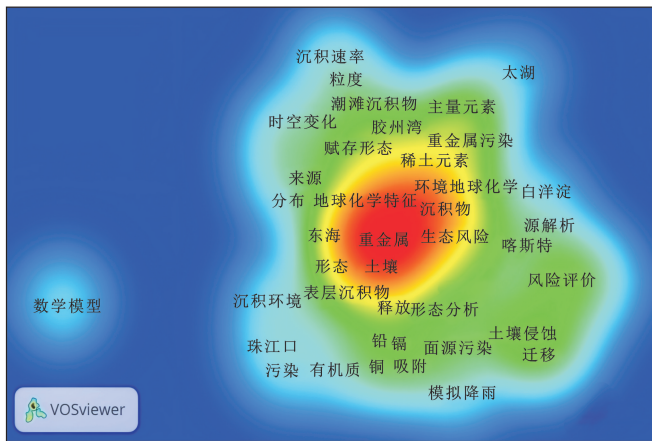


图 3 关于侵蚀—沉积与重金属研究关键词共现网络密度视图及关键词突现信息(基于 CNKI 核心数据库)

Fig.3 Keyword co-occurrence network density view and keyword emergence information on erosion-deposition and heavy metal research (based on CNKI core database)

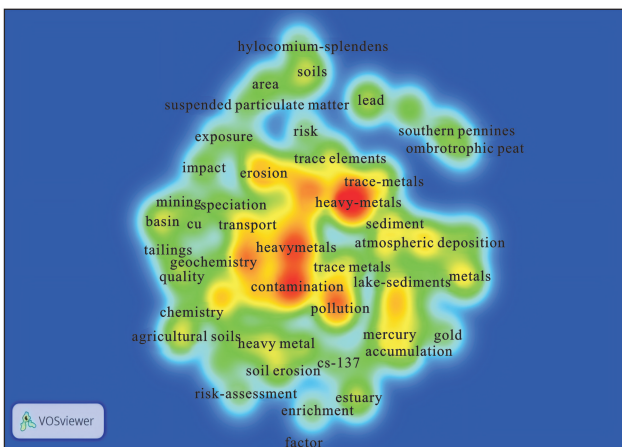


图 4 关于侵蚀—沉积与重金属研究关键词共现网络密度视图及关键词突现信息(基于 Web of science 核心数据库)

Fig.4 Keyword co-occurrence network density view and keyword emergence information on erosion-deposition and heavy metal research (based on Web of Science core database)

根据发文数量和关键词热点图,流域尺度重金属地球化学特征正在成为热点,但是关于流域侵蚀—沉积对重金属影响的系统研究较少,且多数学者从沉积的角度出发,而忽视侵蚀作用对土壤重金属形态、浓度及富集的影响,关于侵蚀—沉积对土壤重金属影响机制的认识需要进一步的分析总结。

2 侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的作用规律

土壤侵蚀—沉积作用影响土壤重金属赋存形态,浓度变化及富集特征,造成土壤重金属在侵蚀区和沉积区的显著差异。

2.1 土壤侵蚀对重金属形态、浓度和富集的作用

在侵蚀过程中,土壤重金属主要通过颗粒态中的

可氧化态和残渣态进行迁移。随着水流的径流作用而发生移动。在此过程中强烈及极强烈侵蚀的地区,易引起有效态重金属(如弱酸提取态)释放迁移,周莹莹等^[14]发现,侵蚀过程中当降雨强度为 80 ml/h 时可交换态的 Mn 大量流失,而当降雨强度升到为 400 ml/h 时 Mn 可交换态流失量减少,在两个降雨强度下 Mn 的碳酸盐结合态出现明显的增加。徐蝶等^[15]研究表明,土壤重金属迁移特征得出重金属随径流迁移主要以悬浮颗粒态为主,占重金属流失总量的 80% 以上。

侵蚀作用下被释放的重金属随径流迁移造成沉积区土壤重金属含量高于侵蚀区。土壤重金属含量受侵蚀强度影响,在侵蚀强烈的区域,土壤表层的重金属被分离和搬运,而在侵蚀较弱的区域,土壤重金

属可能累积形成高危险区。Cai Zhen 等^[16]研究表明,土壤重金属的空间分布呈现为自上而下递增,同时土壤沉积区(如平台和坡脚)的累积程度超过土壤侵蚀区(如坡顶和坡中),其中径流和泥沙作为重金属污染物迁移的主要载体,导致污染物在沉积区累积。

降雨侵蚀对地表的冲击会造成土壤团聚体破碎,进而导致部分重金属离子的释放。重金属离子吸附于土壤颗粒表面并随着径流迁移。Quinton J. N. 等^[17]研究发现,侵蚀影响土壤中粉砂、黏土和有机碳的富集,进而对重金属的吸附产生影响。

综上所述,侵蚀作用显著影响了土壤中重金属的形态、浓度及富集。在强烈及极强烈侵蚀的地区,侵蚀造成团聚体结构更破碎,从而形成细颗粒物,重金属多以无机态和有机态形式吸附和结合于细颗粒物表面优先被径流带走,导致表层土壤重金属的流失;而在轻度侵蚀的区域,侵蚀作用对团聚体结构的破坏性影响相对较小,多数为比较粗的颗粒物,不易被水侵蚀从表层土壤中带走。重金属吸附在较粗的颗粒物可能在土壤中累积,土壤重金属的空间分布呈现出从坡顶到坡脚递增的趋势,尤其是在沉积区(如坡脚),重金属的累积更为显著。

2.2 土壤沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的作用

在沉积环境中重金属离子被沉积物的表面吸附,从而由溶解态转变为颗粒态或吸附态,在还原条件下,二价重金属离子与硫离子(S^{2-})结合形成更难溶的硫化物或氧化物形态。程俊伟等^[18]发现,位于支流和径流汇集的山脚区域重金属吸附和累积现象明显,径流迁移是主要的影响因子,其中沉积物中 Mo 主要以可氧化态存在,在沉积作用下易转化释放。刘庆等^[19]发现,沉积物中存在大量 S^{2-} ,在沉积作用下会使重金属随孔隙水进入沉积物进而累积。

沉积作用使携带土壤重金属的颗粒物在低洼处或水流静止的区域沉积下来,造成侵蚀区与沉积区重金属浓度的空间分布差异。Duan Xingwu 等^[20]研究发现,Cr, Ni, Zn, Pb 在低海拔和坡度低的集水区浓度高。蔡敬怡等^[21]研究发现,在自然条件下废弃矿区的颗粒物输送导致河流下游的 Cd 浓度超标。

在沉积区域重金属随着土壤颗粒的沉积而富集于沉积物中,通过吸附、络合、离子交换等机制与沉积物中的有机质和矿物颗粒结合,从而在沉积区富集。Zhou Lingfeng 等^[22]得出结论土壤侵蚀是湘江流域 Cd 输入的最大来源,约 45.1% 的 Cd 被输入沉积。富集在沉积物中的重金属离子会随环境的改变而缓慢释放,造成“二次污染”^[23]。

沉积作用通过影响重金属的形态转化,显著改变

了沉积物中重金属的富集程度、沉积环境的改变影响到沉积物中重金属的释放,导致了侵蚀区与沉积区重金属形态、浓度及富集差异,并对土壤重金属的污染和生态风险产生长期影响。

综上所述,侵蚀—沉积过程引起了土壤重金属离子的迁移,造成侵蚀和沉积区域重金属形态、浓度和富集上的差异。侵蚀作用破坏土壤结构,造成重金属离子的释放,重金属离子附着在土壤颗粒表面随径流迁移,在地势低洼处累积,在沉积作用下,一部分重金属离子部分被吸附固定,向氧化物态或硫化物态转化,导致其生物有效性降低。而另一部分则因沉积环境的改变而被重新释放,增加了“二次污染”风险(图 5)。上述表明,除侵蚀作用和沉积作用外,土壤理化性质是影响侵蚀—沉积过程中土壤重金属赋存形态、浓度变化及富集特征的关键因素,因此有必要进行梳理总结。

3 侵蚀—沉积对土壤重金属赋存形态的影响机制

深入理解侵蚀—沉积过程对土壤重金属赋存形态的影响,关键在于剖析侵蚀区和沉积区中具体影响因子的作用机制,研究表明降雨、有机质、氢离子浓度指数(pH 值)、阳离子交换量(CEC)在重金属赋存形态转换过程中起着关键作用。

3.1 降雨对土壤重金属赋存形态的影响

侵蚀作用下降雨将重金属从土壤颗粒中分离出来,其中土壤重金属可交换态和碳酸盐结合态在降雨后可能会增加,而重金属的残渣态迁移性则会降低^[24]。降雨对土壤重金属赋存形态产生双重影响:一方面,它激发重金属的淋洗效应,尤其在酸性降雨条件下,增强了土壤中重金属的溶解性,促使其从固相分离并随颗粒迁移^[25];另一方面,降雨增加土壤水分含量,导致土壤结构变化及孔隙水压力增加,进一步促进了重金属的迁移^[26]。此外,降雨还通过改变径流量来改变沉积环境的干湿交替,进而沉积环境中重金属由酸可提取态向可氧化态转化。

在侵蚀过程中降雨量与降雨强度对土壤重金属赋存形态分布有显著影响。降雨强度的增加促进了土壤颗粒中重金属的解吸和分离,导致重金属颗粒态的含量的增加^[27]。柳山等^[28]发现,酸雨淋溶后重金属残渣态和可还原态下降,酸可提取态和可氧化态上升,其中 Cu 残渣态下降幅度最大,从 72.36% 下降至 51.66%。

在沉积过程中,降雨量通过调节径流量来增加沉积区溶解态重金属的含量^[29]。高强度、持续的降雨导致径流量的突增,沉积区发生淹水。杨宾等^[30]在模拟

淹水条件重金属赋存形态转化的研究中发现,淹水促使重金属赋存形态由酸可提取态转化为可还原态和可氧化态,降低了重金属活性。常春英等^[31]也发现,重金

属 Cr 在处于干湿交替的环境时,会从已固化/稳定化的酸可提取态向相对稳定的可氧化态转化,土壤中 Cr 的酸可提取态含量比例的降幅最高为 60.17%。

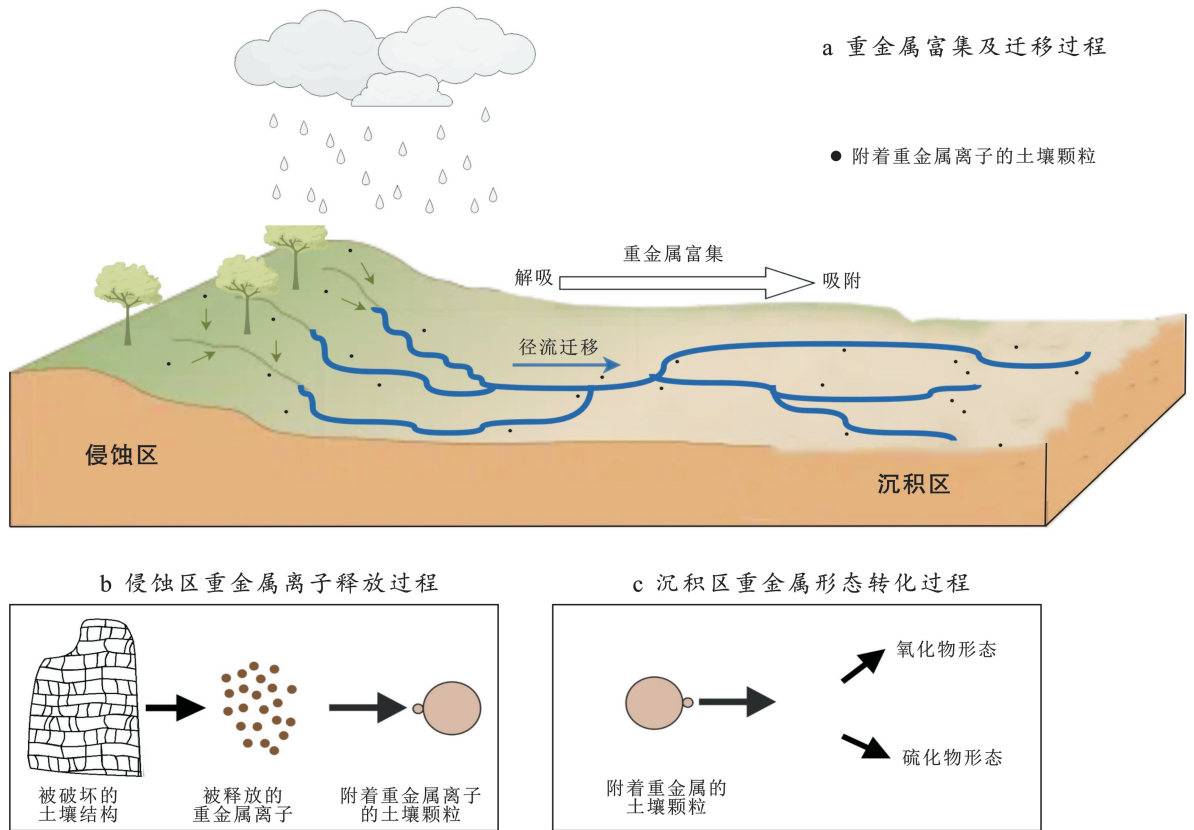


图 5 侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的影响(由 Figdraw 制作)

Fig.5 Effects of erosion and deposition on form, concentration and enrichment of soil heavy metals (By Figdraw)

3.2 有机质对土壤重金属赋存形态的影响

土壤有机质在侵蚀过程中通过固定作用减少颗粒态重金属的释放,沉积过程下通过其组分和含量影响土壤重金属的赋存形态,在沉积环境中主要以络合作用和离子交换等化学过程调节重金属形态的转化。有机质对土壤重金属赋存形态的影响存在双重作用,一方面吸附游离态重金属离子,降低土壤重金属交换态含量;另一方面与土壤重金属发生络合作用,提高重金属有机结合态的含量。有机质本身的含量对土壤重金属的输出不产生影响,而是通过与重金属离子反应,从而促进土壤重金属的迁移和转化。

侵蚀过程中有机质与重金属通过螯合作用形成的螯合物,减少了重金属的溶解度,从而减少重金属随径流迁移的颗粒态数量^[3]。王依滴等^[32]研究发现,黄河干流沉积物中的 As, Zn, Pb 和 Cu 主要以可氧化态形式存在,重金属离子直接吸附在有机质表面或通过配位键与有机质络合进行迁移转化。Ji Yanping 等^[33]却认为有机质对重金属的迁移影响有限。侵蚀—沉积过程中有机质对重金属赋存形态的影响还是主要集中在沉积区,沉积区汇集大量有机质对重金属赋存

形态之间的转换产生显著影响。

土壤有机质本身不含重金属,因此,在不考虑外源物质添加时,土壤有机质含量增加并未对土壤重金属的输入产生影响,在沉积过程中有机质主要通过组分和含量对重金属赋存形态产生影响。土壤组分分组方式包括物理组分、化学组分和生物稳定组分^[34]。在土壤有机质组分与重金属形态相关报道中,主要是溶解性有机质和颗粒态有机质对土壤重金属形态的影响。溶解性有机质主要影响重金属离子的有机物之间离子交换、氧化还原反应等,进而影响土壤重金属的活性和形态转化。唐世琪等^[35]研究发现,可溶性有机质够吸附重金属离子,而吸附的重金属离子可以转化为水溶态或离子交换态。这种转化可能是导致重金属迁移能力与土壤有机质含量之间呈现显著正相关关系的原因。

3.3 氢离子浓度指数对土壤重金属赋存形态的影响

在侵蚀条件下,土壤 pH 值主要通过影响土壤重金属的吸附点位、吸附表面的稳定性来影响重金属的赋存形态,酸性条件使重金属活性提高,易于重金属从土壤颗粒中分离。而沉积环境下 pH 值则通过对

土壤酸化或碱化影响重金属的有效态含量。

在侵蚀过程中降雨引发的碳酸盐淋溶、有机质的分解以及土壤养分流失导致 pH 值的下降,促进了重金属从残渣态向生物可利用态的转化,增强了重金属在土壤中的迁移性。低 pH 值(<6)条件下,pH 值主要通过吸附作用与电荷相斥的作用,影响土壤重金属有效态的含量^[36]。王一志等^[37]发现土壤 pH 值为 4.0 时,Cd 主要以可交换态为主,随着 pH 值的上升可交换态含量下降,而残渣态含量却上升。胡青青等^[8]研究发现,在中性至碱性土壤中,随着土壤 pH 值的增加,可还原态(铁锰氧化物结合态)呈现上升趋势,这可能与土壤 pH 值升高导致氧化物表面特异性吸附作用增强有关。

在沉积过程中 pH 值的变化显著影响重金属的赋存形态,在 pH 值升高时土壤重金属交换态逐渐减少呈负相关,而重金属有机态随 pH 值的含量却不断增大^[38]。碱性条件主要是以电荷的相斥影响形态转化。俞汉静^[39]等发现高 pH 值(>6)主要通过水解影响土壤重金属的吸附和形态之间的转化。窦韦强等^[40]研究发现,pH 值的升高使电荷的相斥进一步减弱,而 Cd 的专性吸附得到加强,导致土壤重金属 Cd 的有效态含量下降。

3.4 阳离子交换量对土壤重金属赋存形态的影响

在侵蚀与沉积过程中,重金属的赋存形态受到阳离子交换量(CEC)的影响。CEC 作为影响重金属形态之间转化的重要因素,主要反映了土壤重金属与其他阳离子发生置换反应的阳离子含量,其大小受到了有机质和黏土矿物的影响。在侵蚀作用下,CEC 与重金属竞争土壤吸附位点,进而影响重金属的迁移和有效性。而在沉积环境中,CEC 通过有机质的作用机制使重金属被固定在沉积物中,调控重金属的有效性及其赋存形态的迁移转化。

降雨侵蚀作用促使土壤中带正电荷的重金属离子释放,这些离子随后与土壤中的其他阳离子竞争土壤颗粒上的吸附位点,阳离子的增加可能会减少重金属的吸附,从而增加其在土壤水中的溶解度。钟晓兰等^[9]在对重金属形态分布特征及其影响因素研究中得出 CEC 与重金属形态之间相关性未达到显著水平,只与 Co, Ni, Pb 和 Zn 等少数重金属相关。潘永兴等^[41]也得相似结论,Cr 的残渣态受 CEC 的显著影响,影响程度达到 79.4%。Cr 的残渣态在整个 Cr 含量中所占比例超过 90%,表明 CEC 是影响 Cr 形态分布的主要控制因素。CEC 的变化不会直接引起土壤中 Cr 含量的增减,而是通过促进 Cr 在不同形态之间的转化,进而间接影响土壤中 Cr 的含量的变化。

沉积过程中土壤对重金属的固持随着 CEC 的增大而降低,含有大量 CEC 的土壤胶体对带正电荷的重金属离子吸附能力较强,而带负电荷的重金属离子吸附较弱。其中由于 CEC 易受到外界环境因素影响,导致不同学者出现结论的差异。郭鹏然等^[42]研究发现,CEC 的增加能导致的 Th 离子交换态和碳酸盐结合态含量增加,而 Th 的稳定态或残渣态则随 CEC 增加而减少。王芳婷等^[43]发现,在高离子强度条件下,CEC 的增加导致 Cd 的吸附位点减少。此外,由于静电作用力的降低,Cd²⁺ 与吸附物质之间的吸引力相应减弱,这促使 Cd²⁺ 更易于形成具有较低电荷和较低吸附亲和力的离子对。

4 侵蚀—沉积对土壤重金属浓度变化的影响机制

重金属浓度变化主要指土壤溶液里重金属离子浓度的变化^[44]。在土壤侵蚀与沉积过程中地表覆盖、土壤水分和氧化还原电位是调控土壤中重金属离子释放的关键因素。地表覆盖在侵蚀区起到了减缓土壤侵蚀和对重金属的吸收,减少了重金属离子随径流的迁移。在沉积区由于侵蚀作用对泥沙分选,其中土壤水分和氧化还原电位对重金属的释放产生了显著影响。

4.1 地表覆盖度对土壤重金属浓度变化的影响

在侵蚀过程中较高的地面覆盖度能有效减缓径流速度和降低侵蚀作用,维持土壤结构从而减缓重金属的释放。其中地表覆盖度还减少水分蒸发,以及调节土壤颗粒间的孔隙水压力,降低重金属的迁移能力。在重金属随径流迁移过程中,进一步减缓重金属的迁移,沉积环境下重金属被地表植被吸收并转移至地上,进而影响土壤中重金属的浓度。

侵蚀作用下较高的地表覆盖度,通过植被或覆盖物对土壤表面的保护作用,有效减轻了降雨对土壤的冲击,减缓径流的冲刷作用,降低了重金属随泥沙迁移的可能性,导致泥沙中重金属浓度下降。此外,地表覆盖度的增加还伴随流失泥沙的量减少,进而减少了重金属的迁移量,降低了土壤中重金属的分离与流失。Rao Zhongxiu 等^[45]发现秸秆覆盖对土壤重金属迁移和运输过程具有显著影响,相较于裸露土壤,秸秆覆盖条件下重金属浓度显著下降 79.90%~90.07%,累积总重金属流失减少 86.5%~94.6%,特别是对颗粒态重金属的流失及累积总重金属的削减效果显著。

在沉积过程中,某些超积累植物通过根系吸收土壤重金属,并转移地上部分,从而减少土壤中重金属的浓度^[46]。杨洋等^[29]研究发现,在相同降雨量条件

下,重金属在水体中流失的浓度与地表覆盖度呈现负相关性;随着植物数量的增加,其对水溶性重金属的吸收量也相应提高,从而降低了水样中重金属的浓度。Obarska-Pempkowiak H.^[47]发现,在人工湿地中,植物对重金属的吸附是溶解重金属的主要机制,悬浮物中的重金属随着地表植被吸收其含量不断下降。

4.2 土壤水分对土壤重金属浓度变化的影响

在侵蚀—沉积过程中,土壤水分对重金属浓度的变化起着关键作用。在侵蚀区降雨增加了土壤水分,促进了重金属的浸出和迁移。在沉积区土壤水分的累积导致重金属长期处于淹水环境。在淹水初期,随着土壤水分的增加,重金属的可溶性增强,导致不断地释放。当土壤水分过量时,新生成的硫化物和氧化铁会与重金属发生化学反应,形成沉积物,从而降低重金属的浸出浓度。

侵蚀作用下水分胁迫通过改变土壤结构及重金属离子化学稳定性,降低土壤含氧量和氧化还原电位,并通过吸附—解吸、氧化—还原、有机—无机络合等途径影响重金属的浸出^[48]。随着侵蚀的加剧,侵蚀区土壤水分的累积导致土壤水分过多,引起氧气不足导致氧化还原电位的降低,进而影响重金属的还原释放。常春英等^[31]强调在水分胁迫下可提高稳定态 Cd 的浸出浓度,土壤水分通过降低氧化还原电位(Eh)和 pH 值影响 Cd 的稳定性,促使 Cd 的释放。随着时间的变化,Cd 浸出浓度降低,其中硫化物与铁氧化物和土壤重金属发生化学沉积,进而影响重金属浸出的浓度。

沉积区土壤水分的累积导致溶解态重金属浓度上升。土壤水分对土壤重金属的浓度变化是多种因素共同的作用,土壤水分通过与 pH 值,氧化还原电位(Eh)和有机质等的反应共同影响重金属的释放和浓度变化。邓林等^[49]发现,土壤溶液中 Cu 和 Ni 随水分减少呈降低的趋势。杨宾等^[30]发现,长期处在淹水条件下重金属 Cu,Zn,Cd 和 Pb 浸出的浓度先增加后降低。

4.3 氧化还原电位对土壤重金属浓度变化的影响

氧化还原电位(Eh)是反映所处土壤氧化程度的指标,土壤重金属易与氧化还原电位的敏感组分发生化学反应,从而影响土壤重金属形态的释放量和活性^[50],在侵蚀过程中,硫化物在氧化条件下形成硫酸盐促进了重金属的释放。其中在高 Eh 环境中,铁和锰离子的沉淀以及其氧化物形态的变化,形成了吸附能力强的无定形铁锰氧化物吸附游离态的金属离子,从而降低了重金属的迁移性。在沉积环境下 Eh 的变化对重金属的影响存在双重影响;在淹水条件下 Eh 降低,引发反硝化反应,导致铁锰氧化物和硫酸盐的还原,进而使 pH 值向中性靠拢。间接导致酸性土

壤中游离态的重金属发生沉淀,在碱性土壤中吸附态的重金属可能被释放。而在厌氧环境下,Eh 值的下降会促进铁锰氧化物的还原反应,大分子有机质的分解。分解产物与重金属离子的相互作用增强了重金属的溶解性,从而增加环境中可溶性重金属的浓度^[50-51]。

土壤侵蚀过程中,Eh 的变化会影响重金属的释放,尤其是易于发生氧化还原反应的重金属,如 Fe,Mn 等。Eh 通过对铁锰氧化物和硫化物的影响,间接地对土壤重金属浓度产生影响。铁锰氧化物比表面积大、活性强,对土壤重金属易产生吸附和氧化还原反应,与重金属的总量呈正相关^[52],Xu Xiaowei 等^[53]研究中发现土壤溶液中的 As 的浓度与 Fe,Mn 的含量有关,固相中的 As 被铁锰氧化物还原溶解。而另一间接影响是硫化物,硫化物通过与重金属形成无机金属硫化物,在氧化还原反应中影响重金属的释放和浓度变化。

在沉积过程中氧化还原电位的变化直接影响到重金属的溶解性,在还原条件下,重金属被还原后释放重金属离子与氧化物结合,增加了重金属的溶解性^[50]。李柏良等^[54]在对不同氧化条件下影响 Cd,Zn,Cu 的迁移模拟试验中发现,Eh 的增加促进 pH 值的增加,导致输出的 Cd,Zn 浓度大于输入浓度;而在 Miao Shenyu 等^[55]的研究中发现,以 50 mV 为增量,逐级不断氧化还原沉积物,氧化后的沉积物随酸度的增加,导致 Ca,Pb,Mg 释放到溶液中,得出元素的溶液浓度与 Eh 呈负相关。

5 侵蚀—沉积对土壤重金属富集特征的影响机制

侵蚀作用下土壤团聚体结构遭受破坏,降雨溅蚀作用会使土壤颗粒分散引起重金属离子的释放,其中形成较小的土壤颗粒,对重金属有较强的吸附能力,径流优先选择较小的泥沙颗粒运移而造成侵蚀区细小的黏粒不断流失。在沉积区,由于细颗粒、黏土矿物和有机质的累积,沉积物中的重金属浓度通常较侵蚀区更高^[15-56]。因而在侵蚀—沉积过程中土壤团聚体和质地是决定土壤重金属富集的关键因素。

5.1 土壤团聚体对重金属富集特征的影响

土壤侵蚀促使重金属从大团聚体($>250 \mu\text{m}$)向微团聚体($<250 \mu\text{m}$)转化,其中微团聚体随径流迁移至沉积区。沉积区的微团聚体影响重金属的吸附和分布,从而对重金属的富集产生影响。

侵蚀过程中,当降雨强度超出土壤的入渗能力,地表即形成径流,这一过程破坏表层土壤的结构,导致土壤团聚体的裂解,伴随侵蚀的加剧土壤颗粒的黏粒含量增加,黏粒对重金属的吸附,导致土壤颗粒对

重金属的富集增加^[3]。石璞等^[57]发现,随时间推移,降雨对土壤团聚体的破坏不断增强,其中>250 μm 团聚体的破碎导致重金属向小粒径团聚体(<63 μm)转移,其中土壤颗粒可供重金属吸附的比表面积与颗粒粒径成反比,即土壤颗粒粒径越小,富集程度越高,位于沉积区小粒径团聚体引起重金属的富集^[57],而小粒径团聚体易在侵蚀过程中随地表径流迁移,造成沉积区重金属富集。

在沉积区,沙粒、黏粒和粉粒在沉积作用下使得土壤质地更为紧实,重金属随微粒径团聚体,在沉积区土壤团聚体周围富集^[58]。土壤团聚体由微团聚体和粘结剂组成,内含的大量有机质,通过内含的有机质引起土壤重金属表面的络合作用,对重金属的富集特征产生影响。Liu Guannan 等^[59]认为,重金属的含量与土壤粒径成反比,重金属优先富集于粒径小的土壤颗粒,这是由于细小土壤颗粒有更大的比表面积和黏粒含量,与重金属结合的能力更强。

5.2 土壤质地对重金属富集特征的影响

按砂粒、粉粒和黏粒的质量分数将土壤质地分为砂土、壤土、黏土三类^[60]。随着侵蚀的加剧造成较轻的土壤颗粒(如砂粒和粉砂)被径流搬运,而较重的黏土颗粒则可能留在原地。重金属通过吸附作用附着于黏土颗粒表面:在侵蚀过程中,吸附在较重黏土颗粒上的重金属由于较重黏土颗粒迁移能力弱在侵蚀区域沉积而固定;相对地,吸附于较轻黏土颗粒上的重金属则因径流迁移而在沉积区累积。沉积区重金属在沉积

作用下可能导致在特定区域的富集,尤其是当沉积物中包含较高比例的黏土和有机质时,其增加了对重金属离子的吸附,使重金属离子在土壤中富集。

侵蚀过程中降雨改变了土壤颗粒的组成和形态。沙粒不断增加的同时粉粒与黏粒却在不断减少,进而对重金属迁移和吸附能力造成影响^[61]。其中黏粒和粉粒高的黏土对重金属吸附能力强,而砂土由于孔隙大,保水能力差,对重金属吸附能力较弱。Quinton J. N.等^[17]研究发现,侵蚀的选择性使沉积区淤泥的泥沙和黏土富集,导致沉积物中的重金属是侵蚀区土壤的 3.99 倍。

在沉积环境中土壤质地中的黏粒含量通过影响土壤胶体的电荷量,来增加静电吸附的重金属离子数量^[62],从而影响到重金属在土壤中的富集。粒径不同,对重金属的吸附能力也不同。Zhou Wenxiang 等^[63]也发现在表层土壤中土壤质地主导重金属迁移的行为,进而影响重金属的富集。Campos D. A. 等^[64]研究发现铀(U)在侵蚀过程中富集在土壤胶体表面沿着斜坡迁移在坡脚积累,其中土壤质地与 U 的侵蚀和迁移存在相关性。

除侵蚀—沉积直接作用于土壤重金属赋存形态、浓度变化及富集特征外,土壤重金属形态、浓度及富集还受到土壤理化性质的影响:具体作用于重金属形态的转化,重金属离子的释放及解吸—吸附,相关机制仍有待深入研究。从侵蚀—沉积对土壤重金属赋存形态、浓度变化及富集特征三方面综合考虑,侵蚀—沉积对土壤重金属影响机制集成概念框架见图 6。

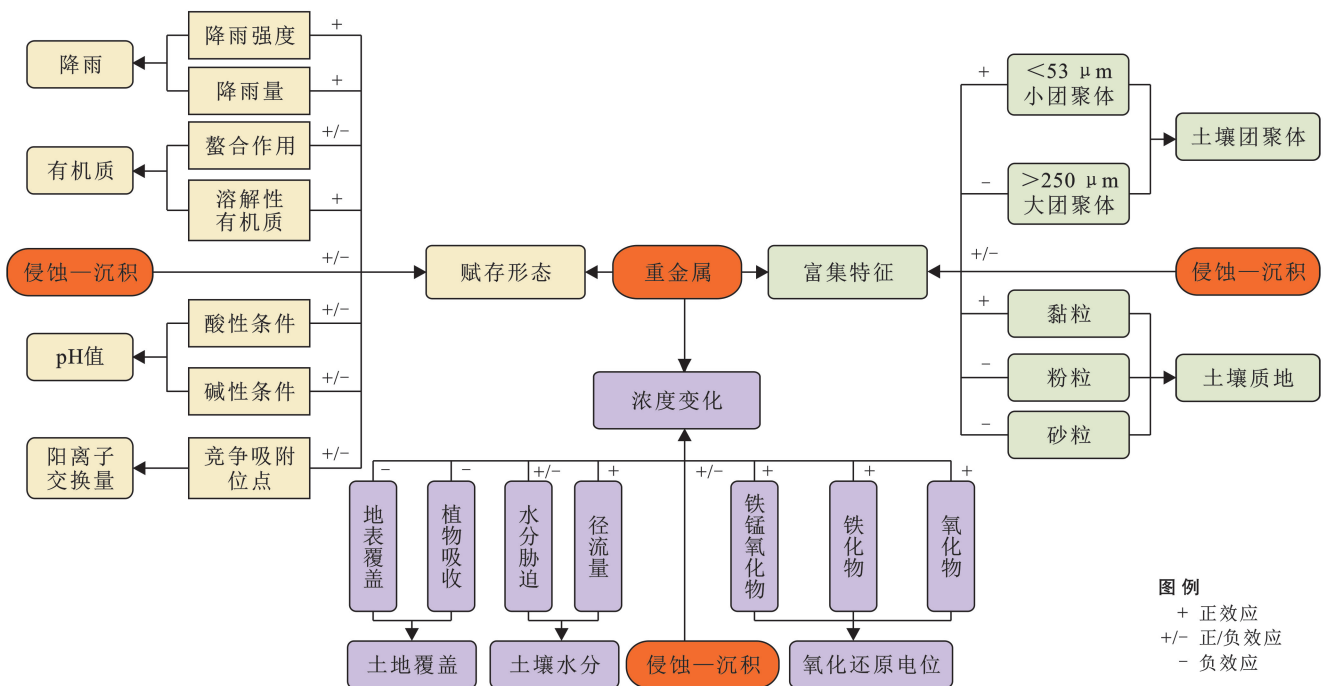


图 6 侵蚀—沉积对土壤重金属形态、浓度和富集的作用机制

Fig.6 Mechanism of erosion-deposition on form, concentration and enrichment of soil heavy metals

6 亟待加强研究的若干问题

在过去 30 a 的研究中,学者们从侵蚀—沉积特征、影响因素、预测模型、研究方法与技术等多个角度,深入探讨了侵蚀—沉积过程对重金属的影响机制,相关研究取得了重大的成果,丰富了关于侵蚀—沉积过程重金属迁移转化的理解,为重金属污染的治理提供了科学依据。然而,当前仍存在一些研究领域需要进一步深化和加强。

Eh 通过土壤组分中的 Fe, Mn, 有机质, 硫化物等介质影响土壤中重金属迁移转化,在侵蚀—沉积过程中介质之间的相互作用使得它们对重金属迁移转化的影响变得极为复杂。目前常用的化学提取法对重金属有效性与迁移性分析存在局限性,如萃取过程会改变样品的氧化还原状态,萃取剂对硫化物的选择性较差,导致定量分析结果不准确,使得 Eh 对重金属活性影响的机制难以明确。因此未来可采取采用 X 射线荧光光谱分析法,结合电感耦合等离子体质谱仪的稳定同位素稀释法,减少试验过程中对 Eh 值及土壤组分的干扰,量化 Eh 值对重金属活性的影响。

土壤团聚体筛分方法选择应根据土壤团聚体在自然田间条件下所承受的破坏力形式及其强度。但目前尚未建立统一的土壤团聚体分解特性测定方法,不同研究得出的结论进行比较,收集基于相似的筛分方法或者粒度分类。造成不同的研究却得出了相同的结果,即重金属(样物质)在最细的组分中更丰富,这些研究中所定义的“最细组分”是指粒径相差一个数量级的颗粒,具体到“最细组分”,不同的研究可能会有不同的界定,其中最细组分的界定范围有分别为 $<0.25\ \mu\text{m}$, $<0.053\ \mu\text{m}$, $<0.002\ \mu\text{m}$ 和 $<0.2\ \mu\text{m}$ 。因此,很难对这些研究的结果进行比较,土壤颗粒的分馏和分离方法应尽可能统一。

7 结论

(1) 国内外关于侵蚀—沉积与重金属的研究文献发文量与累计发文量随时间整体呈现增加的趋势,特别是 2017—2023 年期间发文量超过总发文量的一半。国外对侵蚀—沉积与重金属的发文量上处于领先地位,与国外研究相比,中国相关研究起较晚,但近年来发展较为迅速。研究区也由早期的黄土高原、沿海地区等逐渐向喀斯特、红壤丘陵区等水力侵蚀强烈的区域转移。研究方法从传统核素示踪法发展到磁性示踪法。关于侵蚀—沉积与重金属研究具有影响力的前沿热点包括地球化学特征、生态风险评价、源解析、迁移转化、环境行为等。

(2) 在侵蚀—沉积过程中,降雨破坏土壤结构,造成重金属离子的释放,其中颗粒态重金属附着在土壤颗粒表面随径流迁移,在地势较低的区域累积,在沉积环境中,重金属离子与硫离子(S^{2-})相互作用,易于结合形成硫化物或氧化物的形态。其中强烈侵蚀区重金属浓度低,轻度侵蚀区重金属浓度高。伴随侵蚀加剧,土壤中粉砂、黏土和有机碳的富集对重金属的吸附产生影响,在沉积区重金属以吸附、络合、离子交换等机制与沉积物相结合,受干湿交替的影响,富集在沉积物中的重金属可能再次释放,造成二次污染。

(3) 侵蚀—沉积过程中,有机质既能吸附游离态重金属离子,降低土壤重金属的交换态含量,又能与重金属发生络合作用,提高重金属的有机结合态含量。酸性条件下促进重金属离子间的络合作用和沉淀作用影响形态间的转换;碱性条件下土壤表面正电荷增加与重金属离子的正电荷相排斥,减少了对重金属离子的吸附。一般土壤水分越高,重金属溶解度越大,但过量的水分会导致氧气不足,降低氧化还原电位,进而影响重金属的还原释放。氧化还原电位的变化直接影响到土壤中铁锰氧化物和硫化物的稳定性,从而影响重金属的浓度变化。侵蚀作用下重金属离子向微粒团聚体富集,而在沉积环境中,粘粒含量影响了土壤胶体静电吸附的重金属离子数量,进而影响了重金属在土壤中的富集特征。

(4) 目前现有研究技术和方法很难实现对侵蚀—沉积过程中重金属迁移转化的定量分析与动态演化监测,导致侵蚀—沉积过程中重金属的赋存形态、浓度变化和富集特征的内在联系及不同因素对重金属的交互影响等机制尚不清楚,未来可重点从以下方面开展研究:①侵蚀—沉积过程对重金属动态演化监测的新技术与新方法的开发;运用多种方法分析侵蚀—沉积过程有对重金属的相互影响机制,采用纳米级二次离子质谱和 X 射线荧光光谱分析法结合顺序提取方法相结合,确定纳米级土壤结构中重金属与土壤组分之间的相关性。②侵蚀—沉积过程对重金属的赋存形态、浓度变化和富集特征的内在联系机制的研究;重金属的赋存形态决定了其在土壤中的浓度分布和迁移能力,进而影响其富集特征,通过深入分析侵蚀—沉积过程中重金属赋存形态、浓度分布和富集特性的动态变化,明确它们之间的内在联系,对于实现重金属污染的源头控制和有效阻断具有重要意义。③不同因素在侵蚀—沉积过程中对重金属的交互影响。Eh 值通过 Fe, Mn, 有机质以及硫化物等介质对重金属的迁移转化产生作用。表明土壤性质对重金

属的影响不是简单的叠加,而是涉及到土壤理化性质之间复杂的相互作用。因此,深入对侵蚀—沉积过程中土壤理化性质的相互作用机制研究,对于重金属污染治理材料选择具有重要意义。

参考文献 (References)

- [1] 崔德杰,张玉龙.土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J].土壤通报,2004,35(3):366-370.
Cui Dejie, Zhang Yulong. Current situation of soil contamination by heavy metals and research advances on the remediation techniques [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004,35(3):366-370.
- [2] Cadwalader G O, Renshaw C E, Jackson B P, et al. Erosion and physical transport via overland flow of arsenic and lead bound to silt-sized particles [J]. Geomorphology, 2011,128(1/2):85-91.
- [3] 陈佳,范萍萍,龙文涛,等.土壤侵蚀对重金属迁移的作用规律与机制研究进展[J].水土保持研究,2024,31(1):460-470.
Chen Jia, Fan Pingping, Long Wentao, et al. Research progress in mechanism of impact of soil erosion on heavy metal migration [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2024,31(1):460-470.
- [4] Gu Baojing, Chen Deli, Yang Yi, et al. Soil-food-environment-health nexus for sustainable development [J]. Research, 2021,2021:9804807.
- [5] Shi Jiangdan, Zhao Di, Ren Futian, et al. Spatiotemporal variation of soil heavy metals in China: The pollution status and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2023,871:161768.
- [6] Shi Pu, Schulin R. Erosion-induced losses of carbon, nitrogen, phosphorus and heavy metals from agricultural soils of contrasting organic matter management [J]. Science of the Total Environment, 2018,618:210-218.
- [7] Wei Xiao, Bai Xiaoyong, Wen Xuefeng, et al. A large and overlooked Cd source in Karst areas: The migration and origin of Cd during soil formation and erosion [J]. Science of the Total Environment, 2023,895:165126.
- [8] 胡青青,沈强,陈飞,等.重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素[J].环境科学,2020,41(6):2878-2888.
Hu Qingqing, Shen Qiang, Chen Fei, et al. Reconstructed soil vertical profile heavy metal Cd occurrence and its influencing factors [J]. Environmental Science, 2020,41(6):2878-2888.
- [9] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等.土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J].生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.
Zhong Xiaolan, Zhou Shenglu, Huang Mingli, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009,18(4):1266-1273.
- [10] Ouyang Wei, Wang Yidi, Lin Chunye, et al. Heavy metal loss from agricultural watershed to aquatic system: A scientometrics review [J]. Science of the Total Environment, 2018,637:208-220.
- [11] Yuan Shengguang, Zhang Wenqiang, Li Wenye, et al. Accumulation and potential ecological risks of heavy metals in sediments from rivers in the Beijing-Tianjin area [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022,109(5):691-697.
- [12] 黄萱.植被覆盖和降雨变化对流域水沙过程的影响机制:以堵河流域为例[D].武汉:华中农业大学,2019.
Huang Xuan. The effect and mechanism of vegetation cover and rainfall change on runoff and sediment yield in Du Watershed, China [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.
- [13] Bracken L J, Wainwright J, Ali G A, et al. Concepts of hydrological connectivity: Research approaches, pathways and future agendas [J]. Earth-Science Reviews, 2013,119:17-34.
- [14] 周莹莹.锰矿废石中Mn、As、Pb赋存形态、淋溶特性及溶出机理研究[D].湘潭:湖南科技大学,2019.
Zhou Yingying. Study on the heavy metal of Mn, As and Pb in waste manganese rock: Chemical speciation, leaching characteristics and mechanism [D]. Hunan University of Science and Technology, 2019.
- [15] 徐蝶,赵士杰,蔡雄飞,等.水蚀过程中土壤重金属元素的迁移特征[J].水土保持通报,2022,42(1):83-92.
Xu Die, Zhao Shijie, Cai Xiongfei, et al. Migration characteristics of heavy metals in soil during water loss process [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2022,42(1):83-92.
- [16] Cai Zhen, Lei Shaogang, Zhao Yibo, et al. Spatial distribution and migration characteristics of heavy metals in grassland open-pit coal mine dump soil interface [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022,19(8):4441.
- [17] Quinton J N, Catt J A. Enrichment of heavy metals in sediment resulting from soil erosion on agricultural fields [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(10):3495-3500.
- [18] 程俊伟,蔡深文,黄明琴.贵州毛石钼矿区土壤及表层沉积物中重金属形态分析及生态风险评价[J].水土保持研究,2021,28(1):353-359.
Cheng Junwei, Cai Shenwen, Huang Mingqin. Analysis on speciation and risk assessment of heavy metals in soils and surface sediments of Maoshi molybdenum mining area in Guizhou [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2021,28(1):353-359.

- [19] 刘庆,谢文军,游俊娥,等.湿地沉积物重金属环境化学行为研究进展[J].土壤,2013,45(1):8-16.
Liu Qing, Xie Wenjun, You June, et al. Environmentally chemical behaviors of heavy metals in wetland sediments: A review [J]. Soils, 2013,45(1):8-16.
- [20] Duan Xingwu, Zhang Guangli, Rong Li, et al. Spatial distribution and environmental factors of catchment-scale soil heavy metal contamination in the dry-hot valley of Upper Red River in Southwestern China [J]. Catena, 2015,135:59-69.
- [21] 蔡敬怡,谭科艳,路国慧,等.贵州万山废弃矿区小流域系统沉积物及悬浮物重金属的空间分布特征[J].岩矿测试,2019,38(3):305-315.
Cai Jingyi, Tan Keyan, Lu Guohui, et al. The spatial distribution characteristics of heavy metals in river sediments and suspended matter in small tributaries of the abandoned Wanshan mercury mines, Guizhou Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(3):305-315.
- [22] Zhou Lingfeng, Teng Miaomiao, Song Fanhao, et al. Integrated assessment of land-to-river Cd fluxes and riverine Cd loads using SWAT-HM to guide management strategies [J]. Journal of Environmental Management, 2023,334:117501.
- [23] 丁平,张丽娟,吴庆瑶,等.淮河江苏段沉积物重金属的分布特征、来源解析及其生态风险[J].环境化学,2023,42(2):425-434.
Ding Ping, Zhang Lijuan, Wu Qingyao, et al. Pollution characteristics, potential sources, and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Jiangsu section of Huaihe River [J]. Environmental Chemistry, 2023,42(2):425-434.
- [24] 张陆,钱建平,刘津瑞,等.土壤重金属形态提取方法研究现状及发展趋势[J].地球科学前沿,2024,14(1):30-37.
Zhang Lu, Qian Jianping, Liu Jinrui, et al. Research status and development trend of soil heavy metal speciation extraction methods [J]. Advances in Geosciences, 2024,14(1):30-37.
- [25] 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.
Sun Bin, Wei Zhimin, Zhang Lihao, 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.
- [26] 刘继东,任杰,陈娟,等.酸雨淋溶条件下赤泥中重金属在土壤中的迁移特性及其潜在危害[J].农业环境科学学报,2017,36(1):76-84.
Liu Jidong, Ren Jie, Chen Juan, et al. Migration characteristics and potential hazards of heavy metals from bauxite residue to soil under simulated acid rain [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017,36(1):76-84.
- [27] Qiao Pengwei, Wang Shuo, Li Jiabin, et al. Process, influencing factors, and simulation of the lateral transport of heavy metals in surface runoff in a mining area driven by rainfall: A review [J]. Science of the Total Environment, 2023,857:159119.
- [28] 柳山,向珏怡,李燕妮,等.模拟酸雨入渗对土壤重金属释放规律的研究[J].环境科学与技术,2021,44(5):132-139.
Liu Shan, Xiang Jueyi, Li Yanni, et al. Investigation on releasing process of heavy metals under simulated acid rain infiltration [J]. Environmental Science & Technology, 2021,44(5):132-139.
- [29] 杨洋,铁柏清,张鹏,等.降雨和植被覆盖对土壤重金属流失的影响[J].水土保持学报,2011,25(1):39-42.
Yang Yang, Tie Boqing, Zhang Peng, et al. Effect of rainfall and vegetation coverage on runoff loss of heavy metals from soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011,25(1):39-42.
- [30] 杨宾,罗会龙,刘士清,等.淹水对土壤重金属浸出行为的影响及机制[J].环境工程学报,2019,13(4):936-943.
Yang Bin, Luo Huilong, Liu Shiqing, et al. Effect and mechanism of water inundation on the leaching behavior of heavy metals in contaminated soils [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019,13(4):936-943.
- [31] 常春英,曹浩轩,陶亮,等.淹水和干湿交替对修复后土壤铬的稳定性影响研究[J].环境科学研究,2022,35(5):1150-1158.
Chang Chunying, Cao Haoxuan, Tao Liang, et al. Effects of flooding and dry-wet alternation on the stability of chromium (Cr) in soil after solidification/stabilization remediation [J]. Research of Environmental Sciences, 2022,35(5):1150-1158.
- [32] 王依滴,欧阳威,刘连华,等.黄河干流沉积物重金属的赋存形态特征及污染评价[J].环境科学,2023,44(12):6720-6727.
Wang Yidi, Ouyang Wei, Liu Lianhua, et al. Fraction characteristic and risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Yellow River mainstream [J]. Environmental Science, 2023,44(12):6720-6727.
- [33] Ji Yanping, Xu Jiang, Zhu Lizhong. Impact of a super typhoon on heavy metal distribution, migration, availability in agricultural soils [J]. Environmental Pollution, 2021,289:117835.
- [34] Meijboom F W, Hassink J, Van Noordwijk M. Density

- fractionation of soil macroorganic matter using silica suspensions [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1995, 27(8):1109-1111.
- [35] 唐世琪,刘秀金,杨柯,等.典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J].环境科学,2021,42(8):3913-3923.
Tang Shiqi, Liu Xiujin, Yang Ke, et al. Migration, transformation characteristics, and ecological risk evaluation of heavy metal fractions in cultivated soil profiles in a typical carbonate-covered area [J]. *Environmental Science*, 2021,42(8):3913-3923.
- [36] 窦韦强,安毅,秦莉,等.土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J].土壤,2020,52(3):439-444.
Dou Weiqiang, An Yi, Qin Li, et al. Advances in effects of soil pH on cadmium form [J]. *Soils*, 2020,52(3):439-444.
- [37] 王一志,曹雪莹,谭长银,等.不同土壤 pH 对红壤稻田镉形态及水稻镉积累的影响[J].湖南师范大学自然科学学报,2017,40(1):10-16.
Wang Yizhi, Cao Xueying, Tan Changyin, et al. Effects of different soil pH on cadmium fractions and cadmium accumulation in rice [J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2017,40(1):10-16.
- [38] 杨秀敏,任广萌,李立新,等.土壤 pH 值对重金属形态的影响及其相关性研究[J].中国矿业,2017,26(6):79-83.
Yang Xiumin, Ren Guangmeng, Li Lixin, et al. Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship [J]. *China Mining Magazine*, 2017,26(6):79-83.
- [39] Yu Hanjing, Li Chenchen, Yan Jin, et al. A review on adsorption characteristics and influencing mechanism of heavy metals in farmland soil [J]. *RSC Advances*, 2023,13(6):3505-3519.
- [40] 窦韦强,安毅,秦莉,等.土壤 pH 对汞迁移转化的影响研究进展[J].农业资源与环境学报,2019,36(1):1-8.
Dou Weiqiang, An Yi, Qin Li, et al. Research progress on effects of soil pH on migration and transformation of mercury [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019,36(1):1-8.
- [41] 潘泳兴,陈盟,王楠楠.典型铅锌矿流域土壤重金属累积与分布的影响因素分析[J].环境科学,2023,44(11):6071-6084.
Pan Yongxing, Chen Meng, Wang Xiaotong. Analysis of influencing factors on the accumulation and distribution of heavy metals in soil of a typical lead-zinc mine watershed [J]. *Environmental Science*, 2023,44(11):6071-6084.
- [42] 郭鹏然,段太成,刘欣丽,等.粘粒和阳离子交换量对土壤中钍形态分布的影响[J].环境化学,2009,28(1):76-79.
Guo Pengran, Duan Taicheng, Liu Xinli, et al. Effects of soil clay and cation exchange capacity on fraction distribution of thorium in soil from Baotou areas [J]. *Environmental Chemistry*, 2009,28(1):76-79.
- [43] 王芳婷,包科,黄长生,等.广州市南沙区第四系剖面镉富集特征及生物有效性[J].环境科学,2022,43(7):3789-3798.
Wang Fangting, Bao Ke, Huang Changsheng, et al. Cadmium enrichment and bioavailability of quaternary profiles in Nansha District, Guangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2022,43(7):3789-3798.
- [44] Zhao Miao, Zhang Shenghui, Han Haitao, et al. Heavy metals in sediments of Yellow Sea and East China Sea: Chemical speciation, distribution, influence factor, and contamination [J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2021,39(4):1277-1292.
- [45] Rao Zhongxiu, Huang Daoyou, Zhu Hanhua, et al. Effect of rice straw mulching on migration and transportation of Cd, Cu, Zn, and Ni in surface runoff under simulated rainfall [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016,16(8):2021-2029.
- [46] 杨肖娥,龙新宪,倪吾钟.超积累植物吸收重金属的生理及分子机制[J].植物营养与肥料学报,2002,8(1):8-15.
Yang Xiaoe, Long Xinxian, Ni Wuzhong. Physiological and molecular mechanisms of heavy metal uptake by hyperaccumulating plants [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002,8(1):8-15.
- [47] Obarska-Pempkowiak H. Retention of selected heavy metals: Cd, Cu, Pb in a hybrid wetland system [J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44 (11/12): 463-468.
- [48] 常春英,曹浩轩,陶亮,等.固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展[J].土壤,2021,53(4):682-691.
Chang Chunying, Cao Haoxuan, Tao Liang, et al. Advances on heavy metal stability and reactivation for soil after solidification/stabilization remediation [J]. *Soils*, 2021,53(4):682-691.
- [49] 邓林,李柱,吴龙华,等.水分及干燥过程对土壤重金属有效性的影响[J].土壤,2014,46(6):1045-1051.
Deng Lin, Li Zhu, Wu Longhua, et al. Influence of moisture and drying process on soil heavy metal availability [J]. *Soils*, 2014,46(6):1045-1051.
- [50] 毛凌晨,叶华.氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J].环境科学研究,2018,31(10):1669-1676.
Mao Lingchen, Ye Hua. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: A review [J]. *Research*

- of Environmental Sciences, 2018,31(10):1669-1676.
- [51] Calmano W, Hong J, Förstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential [J]. Water Science and Technology, 1993,28(8/9):223-235.
- [52] Nethaji S, Kalaivanan R, Arya Viswam, et al. Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017,115(1/2):469-479.
- [53] Xu Xiaowei, Chen Chuan, Wang Peng, et al. Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides [J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 37-47.
- [54] 李柏良, 纪书华, 于童, 等. 不同氧化还原条件下土壤中 Cd/Zn/Cu 共运移特征及数值模拟 [J]. 中国环境科学, 2022,42(8):3841-3848.
- Li Boliang, Ji Shuhua, Yu Tong, et al. Characteristics and numerical simulation of the co-transport of Cd/Zn/Cu in soils under different redox potentials [J]. China Environmental Science, 2022,42(8):3841-3848.
- [55] Miao Shenyu, DeLaune R D, Jugsujinda A. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake [J]. Science of the Total Environment, 2006,371(1/2/3):334-343.
- [56] Huang Bin, Yuan Zaijian, Li Dingqiang, et al. Effects of soil particle size on the adsorption, distribution, and migration behaviors of heavy metal (loid)s in soil: A review [J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2020,22(8):1596-1615.
- [57] 石璞, Yang Chiahue Doua, 赵鹏志. 间歇性降雨对土壤团聚体粒级及磷、铜、锌富集的影响 [J]. 土壤学报, 2021,58(4):948-956.
- Shi Pu, Yang Chiahue Doua, Zhao Pengzhi. Effect of intermittent rainfall on size distribution and phosphorus, copper and zinc enrichment of soil aggregates [J]. Acta Pedologica Sinica, 2021,58(4):948-956.
- [58] 苟晓敏, 赵玉珍, 等. 东北黑土区土壤侵蚀对土壤持水性的影响 [J]. 水土保持学报, 2015,29(1):62-65.
- Zhang Rui, Gou Xiaomin, Zhao Yuzhen, et al. Influence of soil erosion on soil water capacity in the black soil area of Northeast China [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015,29(1):62-65.
- [59] Liu Guannan, Wang Juan, Xue Wei, et al. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption [J]. Journal of Soils and Sediments, 2017,17(12):2810-2821.
- [60] 吴克宁, 赵瑞. 土壤质地分类及其在我国应用探讨 [J]. 土壤学报, 2019,56(1):227-241.
- Wu Kening, Zhao Rui. Soil texture classification and its application in China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56(1):227-241.
- [61] 刘强, 穆兴民, 高鹏, 等. 土壤水力侵蚀对土壤质量理化指标影响的研究综述 [J]. 水土保持研究, 2020,27(6):386-392.
- Liu Qiang, Mu Xingmin, Gao Peng, et al. Review of studies on the effects of soil water erosion on physical and chemical properties of soil quality [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2020,27(6):386-392.
- [62] Yuan Yuan. Research progress in the effect of physical and chemical properties on heavy metal bioavailability in soil-crop system [J]. Advances in Geosciences, 2014, 4(4):214-223.
- [63] Zhou Wenxiang, Han Guilin, Liu Man, et al. Vertical distribution and controlling factors exploration of Sc, V, Co, Ni, Mo and Ba in six soil profiles of the Mun River basin, Northeast Thailand [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020,17(5):1745.
- [64] Campos D A, Blanché S, Jungkunst H F, et al. Distribution, behavior, and erosion of uranium in vineyard soils [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021,28(38):53181-53192.