

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2020.05.001

岩溶区土壤中重金属的富集机制及环境影响： 以黔中平坝剖面为例

冯志刚^{1,2,3}, 周冰洁^{1,2,3}, 马强^{1,2,3}, 韩世礼^{1,2,3}

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 湖南省稀有金属矿产开发与
废物地质处置技术重点实验室, 湖南 衡阳 421001; 3. 南华大学 衡阳市核燃料循环地质理论与
技术重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要:选择黔中地区一条白云岩发育的土壤剖面(平坝剖面),通过对基岩酸不溶物提取,并结合重金属在剖面中的分布特征和质量平衡计算,初步讨论了土壤中重金属的富集机制及其环境影响。1)碳酸盐岩风化过程中,无论重金属是否强烈亏损,在其发育的土壤剖面中均明显富集,这种现象主要源于基岩中碳酸盐充分溶解导致酸不溶残余物体积的巨大缩小变化,进而使赋存期间的重金属显著残余富集;2)由基岩酸不溶物累积发育而成的土壤剖面中,重金属的进一步带入/带出引起质量比上的增加/减少,具有一般土壤剖面的演化特征;3)贫重金属碳酸盐岩发育的土壤中,大多数重金属质量比大于农用地土壤污染风险筛选值,存在潜在的环境风险,应引起重视。

关键词:岩溶区土壤;重金属;富集机制;环境影响

中图分类号:P512.1 **文献标志码:**A

文章编号:1673-0062(2020)05-0001-08

Enrichment Mechanism and Environmental Impact of Heavy Metals in Soil of Karst Area: A Case Study on Pingba Profile in Central Guizhou

FENG Zhigang^{1,2,3}, ZHOU Bingjie^{1,2,3}, MA Qiang^{1,2,3}, HAN Shili^{1,2,3}

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. Hunan Key Laboratory of Rare Metal Minerals Exploitation and Geological Disposal of Wastes, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 3. Hengyang Key Laboratory of Geological Theory and Technology for the Nuclear Fuel Cycle, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

收稿日期:2020-07-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41373115);湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4524;2018JJ2327)

作者简介:冯志刚(1970-),男,教授,博士,主要从事放射性地质与环境地球化学方面的研究。E-mail: feng_zg@

sina.com

Abstract: A soil profile developed on dolomite rock in central Guizhou, China (i. e., Pingba profile) was taken as a case study. Based on the extraction of acid-insoluble phases from the bedrock, combined with the distribution characteristics and the mass balance calculation of heavy metals such as U, Th, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in the profile, the enrichment mechanism of heavy metals in soil and their environmental impact were preliminarily discussed. (1) During weathering of carbonate rock, heavy metals are obviously enriched in soil, no matter whether they are strongly depleted or not. This phenomenon is mainly due to the fact that volume of acid-insoluble residues is greatly reduced along with the full dissolution of carbonate components in the bedrock, and then heavy metals are significantly enriched in the residues. (2) In the soil formed by the accumulation and development of acid-insoluble phases in the bedrock, the further loss/gain of heavy metals causes their content depletion/increase, which shows the developed characteristics of general soil profiles. (3) In soil derived from carbonate rock poor in heavy metals, the contents of the most of heavy metals are higher than the risk screening values for soil contamination of agricultural land, which has potential environmental risk and should be paid attention to.

key words: soil of karst area; heavy metal; enrichment mechanism; environmental impact

0 引言

重金属是一类对生态环境和人体健康产生危害的微量元素,其表生地球化学行为及环境效应已成为土壤学家和环境地球化学家关注的热点。本文所述及的重金属,包括兼具放射性和化学毒性的 U、Th^[1-2],以及从《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618—2018)》中遴选的6个基本项目(Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb)^[3]。土壤重金属的富集(或污染),除人因输入外,地质成因的来源通常认为源自富重金属母岩风化的贡献^[4-6]。碳酸盐岩是地壳中一类极贫重金属的岩石类型^[7],然而在对全国土壤元素背景值调查^[8]以及土壤重金属纬向分异^[9]的研究中,均发现由碳酸盐岩发育的土壤普遍存在重金属富集的现象。目前,对于岩溶区土壤中重金属富集成因的认识还存在着分歧。本文以贵州岩溶区中部(即黔中)地区平坝县农场的一条白云岩发育的土壤剖面(简称平坝剖面)为例,通过对基岩酸不溶物的提取,并结合重金属在剖面中的分布特征和质量平衡计算,以期揭示重金属的富集机制,并评估其环境影响。本研究可以深化对岩溶环境重金属地球化学的认识,为开展岩溶区土壤重金属环境风险评价甚至污染治理提供参考。

1 采样与方法

1.1 样品采集

贵州岩溶区是中国西南岩溶区的重要组成部分,占全省总面积的73%^[10],充沛的水热条件下,在碳酸盐岩之上广泛分布着一套厚度不一的红棕色土层。其中,在黔中地区的平坝县农场,为地形相对和缓的丘陵龙岗地貌,已有研究表明^[11-13],区域上发育的土壤剖面为组成均一的白云岩原位风化成土的产物。采样剖面(即平坝剖面)位于农场的—个丘陵顶部,被采石开挖形成的人工断面,地理坐标为26°25′58″N、106°21′40″E。地表生长着乔木和杂草,未明显受人类活动的扰动。剖面自下而上呈基岩→岩粉层→土层的分带特征。其中,基岩为下三叠统安顺组白云岩;岩粉层为砂糖状白云岩粉末,为基岩初步溶蚀的产物,层厚10 cm;土层为剖面主体,呈红棕色粘性土,层厚120 cm,其中表土层为10 cm厚的灰黑色腐殖土。岩粉层与土层间呈清晰突变的接触关系,在此称为岩—土界面。采用垂向自下而上刻槽取样的方法采样,单样长度10 cm,共采集基岩(Y)、岩粉层(Yf)以及土层(T1~T11)样品13件,对于表层10 cm厚的土层弃用,以防外来物质的机械混入。平坝剖面特征及采样位置见图1所示。

1.2 碳酸盐岩酸不溶物的提取

用1 mol/L的盐酸溶液分别对500 g基岩及岩粉层碎样进行快速溶解,以提取其酸不溶物,提

取方法详见 S. Wang 等^[13]。通常认为,该浓度提取液不会对酸不溶相产生明显影响^[13-15]。结果显示,基岩(Y)和岩粉层(Yf)的酸不溶物(Yt和Yft)质量分数分别为 0.86% 和 2.93%。

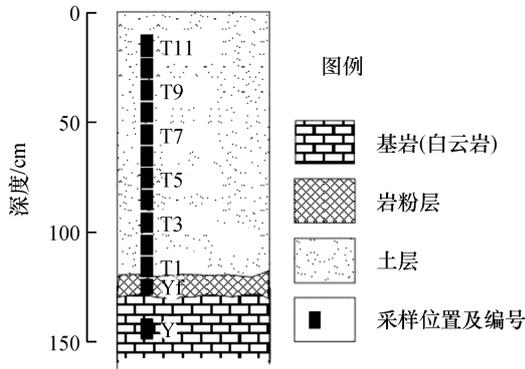


图 1 平坝剖面特征及采样位置示意图

Fig.1 Sketch of the feature and sampling location of Pingba profile

1.3 分析测试

样品的主量元素分析用 PW2403 型 X-射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰飞利浦公司), 微量元素分析用 ELAN DRC-e 型四级杆型电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS, 加拿大 PerkinElmer 公司)。测试过程中, 插入 2 件国标土样(GSS-4 和 GSS-6)和 1 件白云岩标样(GSR-12)进行质量监控。对于主量元素, Na₂O、MgO、CaO 的分析误差绝对值 < 10%, 其余元素 < 5%; 对于本文涉及的微量元素(U、Th、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Zr、Hf、Nb)中, Cr、Th 的分析误差绝对值 < 15%, Cd、U < 10%, 其

余元素 < 5%。主、微量元素测试分别在原国土资源部南昌矿产资源监督检测中心和中国科学院地球化学研究所完成。

剖面样品的 pH 值用上海雷磁公司生产的 PHS-3C 型精密 pH 计测定, 具体方法是: 称取 10 g 过粒度为 0.85 mm 筛的自然风干样品(基岩为破磨碎样)置入 50 mL 烧杯中, 加入 25 mL 新鲜去离子水, 充分搅拌后静置 30 min, 连续测定上清液 3 次, 取其平均值作为样品的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 剖面发育的地球化学特征

从图 2(数据见表 1)可以看出, 剖面自下而上, 作为表征白云岩中碳酸盐成分的 CaO 和 MgO, 其质量分数在基岩(Y)中分别为 38.35% 和 13.59%; 至岩粉层(Yf)中 CaO 微弱降低(37.07%)、MgO 无明显变化; 而至土层 T1 中迅速降低至 0.38% 和 1.29%, 甚至低于中国南方红色风化壳中的质量分数^[16], 碳酸盐已完全淋失, 说明岩—土界面是基岩中碳酸盐充分溶蚀的地球化学作用场所。与此相对应, 伴随碳酸盐的溶解, 作为基岩中微量的酸不溶相组分, Al₂O₃ 和 K₂O 在 T1 中呈现出显著增大的特征; Na₂O 无明显变化, 暗示了碳酸盐溶解的同时, 酸不溶相中的 Na⁺ 也被淋失。在土层剖面演化过程中(即 T1 → T11), 上述组分均呈现出缓慢变化的特征。因此, 酸不溶相组分由基岩至土层中质量分数的显著增大, 主要源于碳酸盐溶解后的残余富集。

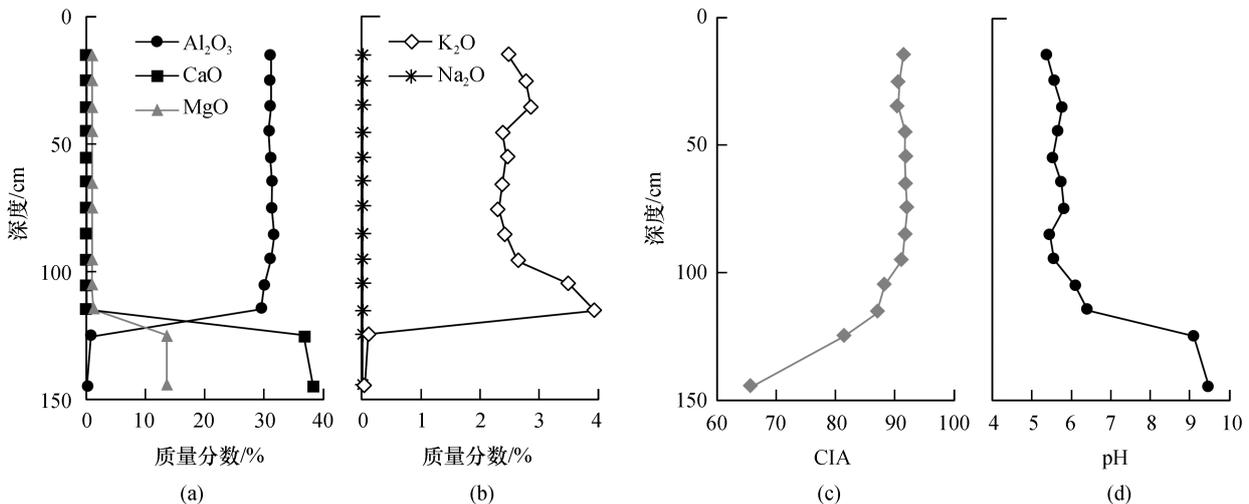


图 2 平坝剖面部分主量元素质量分数、CIA 及 pH 值随深度的变化

Fig.2 Variation of major element contents, CIA and pH values with the depth of Pingba profile

表1 平坝剖面部分主微量元素质量分数、CIA及pH值

Table 1 Partial major and trace element contents, CIA and pH values of bulk samples in Pingba profile

样品 ^①	深度/cm	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	pH	CIA ^②	U	Th	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Zr
		质量分数/%							质量分数/(mg·kg ⁻¹)								
T11	10~20	31.01	0.07	0.86	2.48	0.04	5.37	91.66	9.2	33	118	123	118	336	0.35	112	240
T10	20~30	30.99	0.04	0.88	2.77	0.04	5.57	90.81	9.7	33.9	115	152	130	418	0.36	147	263
T9	30~40	31.01	0.05	0.89	2.85	0.04	5.8	90.58	9.88	32.9	117	154	133	398	0.37	151	256
T8	40~50	30.92	0.22	0.85	2.4	0.04	5.68	91.87	9.43	33.9	120	127	121	366	0.37	110	233
T7	50~60	31.08	0.08	0.84	2.44	0.03	5.55	91.88	9.59	33.9	118	141	126	398	0.37	106	238
T6	60~70	31.44	0.04	0.81	2.4	0.03	5.77	92.08	9.67	33	115	146	126	403	0.33	105	236
T5	70~80	31.47	0.05	0.82	2.31	0.03	5.84	92.35	9.76	33.7	120	151	131	396	0.4	127	236
T4	80~90	31.75	0.06	0.83	2.41	0.04	5.47	92.04	9.91	33.4	118	150	131	406	0.45	151	239
T3	90~100	31.16	0.14	0.91	2.63	0.03	5.59	91.34	9.9	32.3	114	162	127	465	0.35	244	237
T2	100~110	29.98	0.29	1.13	3.49	0.04	6.14	88.44	10.9	32.9	120	202	146	470	0.8	421	271
T1	110~120	29.69	0.38	1.29	3.91	0.04	6.43	87.16	11.5	32	115	263	183	538	1.83	556	287
Yft									7.71	26.6	101	147	134	303	0.66	65.7	263
Yt									8.31	10.9	221.8	53.8	80.6	75.1	0.27	35.6	448
Yf	120~130	0.68	37.07	13.64	0.11	0.01	9.12	81.7	0.73	1.18	8.23	31.77	6	14.1	0.1	5.82	10
Y	140~150	0.23	38.35	13.59	0.05	0.02	9.49	65.7	0.29	0.27	1.75	6.69	1.81	2.56	0.077	0.79	2.95
Tm									9.95	33.17	117	161	134	418	0.54	203	
UCC									2.8	10.7	35	20	25	71	0.098	20	
CS(A)									3.03	13.75	61	26.9	22.6	74.2	0.097	26	
CS(C)											60.8	28.6	23.1	71.1	0.084	24.7	
GS(A)									5.2	17.68	95.9	39.1	32	99.5	0.659	35.2	
GS(C)											133.3	66.7	38.6	135.9	1.244	33.1	
SEQ											250	70	50	200	0.3	90	

注:①样品 Y、Yf、T1~T11 同图 1, Yt 和 Yft 分别为 Y 和 Yf 的酸不溶物(由于样品量不足,未做主量元素分析), Tm 为土层剖面样品(T1~T11)的平均值;UCC(chemical composition of the upper continental crust)^[17]为大陆壳平均化学组成;CS(A)、CS(C)分别代表中国土壤 A 层和 C 层的元素背景值^[8],GS(A)、GS(C)分别代表贵州省土壤 A 层和 C 层的元素背景值^[8],由于原文献未提供,部分重金属数据缺失;SEQ 代表《中国环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》在 5.5<pH≤6.5 条件下的污染风险筛选值^[3]。②CIA(chemical index of alteration)^[18]=[Al₂O₃/(Al₂O₃+K₂O+CaO*+Na₂O)]×100,为分子比,其中 CaO* 指硅酸盐相中的 CaO,按照 S. M. McLennan^[19]提议的方法校正。

化学蚀变指数 CIA^[17]是反映硅酸盐组分(特别是长石类矿物)在风化过程中脱盐基(Ca²⁺、K⁺、Na⁺)富铝化(Al³⁺)程度,是评价土壤剖面发育程度的一个常用风化指数,CIA 越大,剖面风化程度越强。CIA 向上呈现出单调增大的趋势指示了平坝剖面正向演化的特征,另外,由 Y→Yf→T1, CIA 快速增大,说明基岩中碳酸盐溶蚀的同时酸不溶相也出现了明显风化倾向。pH 与 CIA 呈现出反向的变化特征,基岩与岩粉层由于碳酸盐的存在呈碱性,而在土层中,由于盐基离子的淋失而呈酸性,且淋失越强,pH 值越低,主要在 5.5<pH≤6.5 范围内。

2.2 剖面中重金属分布特征及其亏损/富集行为

平坝剖面重金属质量比随深度的变化见图 3a1-3h1 所示(数据见表 1)。在 Y→Yf→T1 的演化过程中,8 个元素呈现出相似的变化趋势,即由基岩微弱溶蚀形成的岩粉层中,各元素含量轻微增大;而在碳酸盐充分溶解形成的 T1 中,上述元素质量比突变性增大。另外,基岩和岩粉层酸不溶物(Yt 和 Yft)相对于各自的全岩(Y 和 Yf),重金属质量比均明显增大,说明碳酸盐岩中的重金属优先赋存在酸不溶相。在土层剖面(T1~T11),即由基岩酸不溶相残余累积发育的过程中,重金属质量比呈现出渐变演化的特征。其中,对于 U、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb,质量比峰值位于紧侯

岩—土界面的土层 T1, 然后随剖面向上显示出降低的趋势; Cr 在土层中基本保持稳定; Th 随剖面向上呈轻微增大的趋势。

然而, 在岩石风化成土作用中, 一些组分的带入/带出可能导致另一些组分的相对贫化/富集, 仅仅依靠元素的质量比变化有时难以真实反映其在剖面中的得失行为。定量评估风化剖面中元素的绝对亏损/富集特征, 需要利用质量平衡计算的方法。根据 G. H. Brimhall 等^[20] 建立的质量平衡计算理论, 对于在均一母岩发育的原位风化剖面, 元素 j 在风化层中的绝对亏损/富集率可通过质量迁移系数 $\tau_{j,i}$ 进行表征, 计算方法见式(1):

$$\tau_{j,i} = (C_{j,w}/C_{j,p}) / (C_{i,w}/C_{i,p}) - 1 \quad (1)$$

式中, $C_{j,w}$ 和 $C_{j,p}$ 分别代表元素 j 在风化层(w)和基岩(p)中的质量比, $C_{i,w}$ 和 $C_{i,p}$ 分别代表参比元素 i (即惰性元素) 在风化层和基岩中的质量比。当 $\tau_{j,i} > 0$, 说明元素 j 在风化层采样点产生了带入即富集; $\tau_{j,i} = 0$, 说明元素 j 和 i 具有相同的地球化学惰性, 元素 j 没有发生亏损或富集; $\tau_{j,i} < 0$, 表示元素 j 遭受了亏损, 当 $\tau_{j,i} = -1$ 时, 表明元素 j 已经完全淋失。由于 Zr 在碳酸盐岩风化过程中表现出极强的惰性^[21], 本文的质量平衡计算中, 以 Zr 作为参比元素。

平坝剖面重金属质量迁移系数随深度的变化如图 3a2-3h2 所示。在基岩酸不溶物 Yt 中, U、Th、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 等 8 个元素的质量迁移系数 $\tau_{j,i}$ 分别为 -0.81、-0.73、-0.17、-0.95、-0.71、-0.81、-0.98、-0.70, 即基岩酸溶相(碳酸盐相)中上述元素占全岩中该元素的百分比分别为 81%、73%、17%、95%、71%、81%、98%、70%, 除了 Cr, 其余元素在酸溶相中所占比例均具有明显优势。

对于 U(图 3a2)、Cd(图 3g2), 在全剖面深度均处于强烈亏损状态。由 Y 向 Yf、T1 的演化过程中, 亏损程度显著增强, 其中, 在 T1 中, 其 $\tau_{j,i}$ 分别为 -0.59 和 -0.76, 但仍大于 Yt 的 $\tau_{j,i}$ (-0.81 和 -0.98)。这个结果表明, 虽然土层 T1 中的碳酸盐完全溶解, 但基岩酸溶相中的 U、Cd 未随之全部淋失, 部分残留在风化残余物中。另外, U、Cd 在 Yf 中的 $\tau_{j,i}$ 大于 Yt 的 $\tau_{j,i}$, 也暗示了碳酸盐岩溶蚀过程中, 酸不溶相的风化非但未亏损其中的 U、Cd, 而且有吸持来自酸溶相释放的 U、Cd 的潜力。在土层剖面的演化过程中(T1→T11), U

的进一步亏损非常微弱; Cd 的进一步亏损在下部明显, 到中上部保持稳定。U、Th 质量比在土层中的变化幅度与之相适应, 亏损弱, 其质量比缓慢降低; 亏损强, 其质量比快速降低。由此可见, 在碳酸盐岩溶蚀形成残积土(T1)过程中, 尽管 U、Cd 强烈亏损, 但由于基岩酸不溶物质量分数极低(0.86%), 碳酸盐大量溶解导致风化残余物体积的巨大缩小变化, 使赋存期间的 U、Cd 显著残余富集, 其质量比呈现出显著增大的特征; 而在土层剖面演化过程中, 剖面中已不含碳酸盐, 剖面的发育无明显体积上的变化, 因此, U、Cd 的亏损导致其质量比的降低。

对于 Cr(图 3c2)、Ni(图 3d2), 呈现出淋溶淀积的特征, 其在土层中亏损, 在岩粉层 Yf 中明显带入。然而, 由于碳酸盐大量存在产生的稀释效应, 土层中的 Cr、Ni 仍比 Yf 中显著富集。另外, 在土层中, 元素亏损越强, 其质量比越低, 于是, 随剖面向上, Cr 质量比基本保持稳定, 而 Ni 呈明显降低的趋势。

对于 Cu(图 3e2), 尽管在基岩酸溶相中的比例占 71%, 但由 Y→Yf→T1 演化过程中, 未显示出亏损的迹象, 即碳酸盐溶解过程中释放的 Cu 均吸持在风化残余物中。T1 中 Cu 质量比的显著增大也是源于酸不溶相的残余富集。在土层剖面, Cu 的微弱亏损导致其质量比的降低。

对于全剖面均存在明显带入的元素 Th(图 3b2)、Zn(图 3f2)、Pb(图 3h2), 带入的部分可能来自剖面原上覆土层(现已被剥蚀)中元素的淋溶。其中, Th 的带入随剖面向上增加, 其质量比也轻微增大; Zn、Pb 的带入有在土层底部淀积的趋势, 相应地, 其质量比峰值也位于土层底部的 T1 中。

以上结果表明, 碳酸盐岩发育的土壤剖面, 无论重金属是否强烈亏损, 在土层中均显著富集。其原因主要源于碳酸盐溶解导致风化残余物体积的巨大缩小变化, 使赋存其中的重金属显著残余富集。而土层剖面演化过程中元素带入/带出对重金属含量的影响, 是在上述重金属富集基础上的综合效应, 即使亏损也影响不了元素在土层富集的格局。至于各元素间在土壤剖面形成和演化过程中表现出的差异, 可能与各自的化学性质有关, 将在另文讨论。

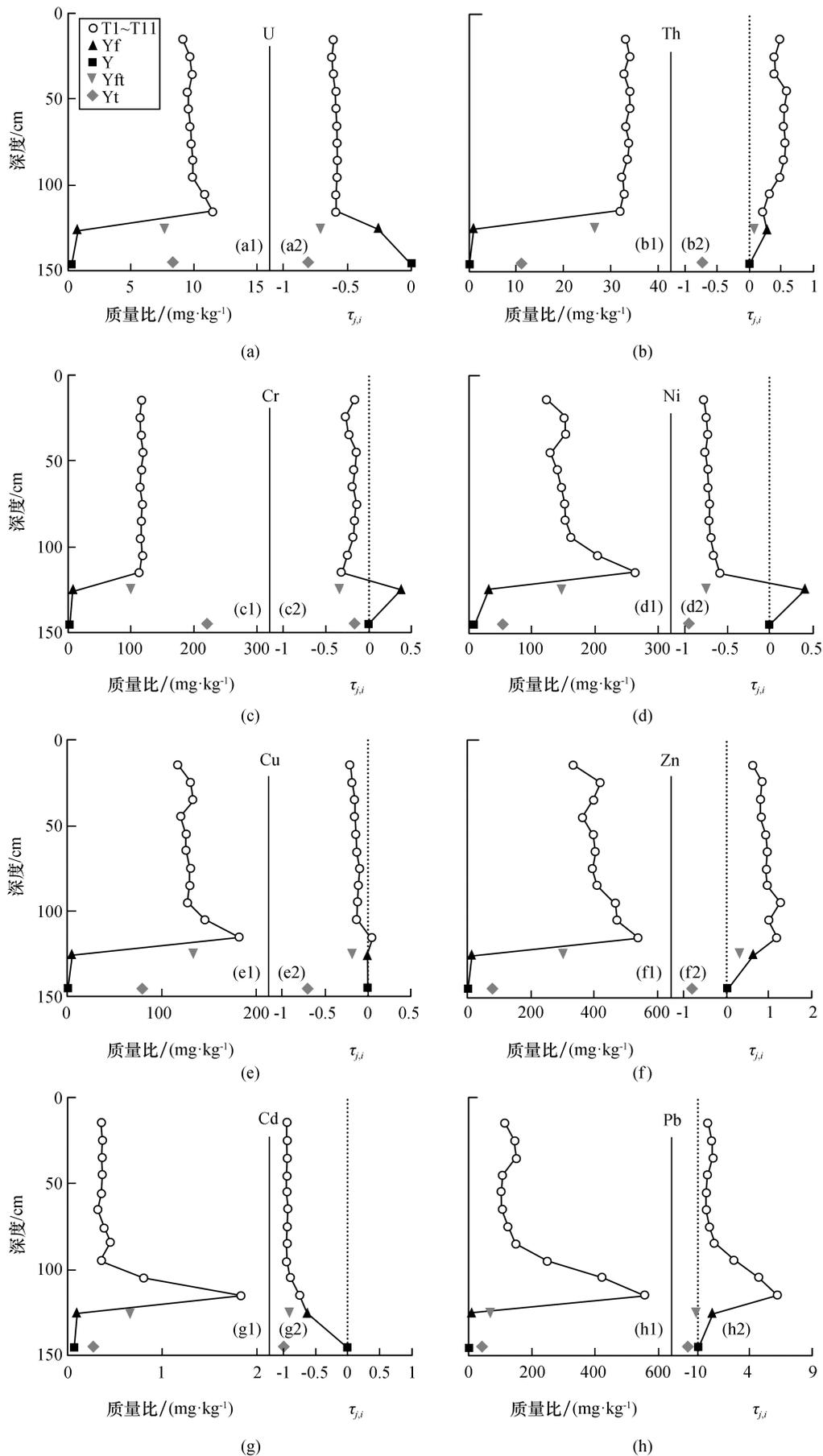


图3 平坝剖面重金属质量比(a1-h1)及其质量迁移系数(a2-h2)随深度的变化

Fig.3 Variation of the contents(a1-h1) and mass transfer coefficients(a2-h2) of heavy metals with the depth in Pingba profile

2.3 剖面重金属质量比与参考样品的比较

图 4 显示了基岩(Y)、岩粉层(Yf)及其酸不溶物(Yt、Yft)中重金属被上陆壳平均化学组成(UCC^[16])标准化的图解(数据见表 1)。可以看出,与 UCC 相比,平坝剖面基岩中的重金属均明显贫化,特别是 U、Th、Cr、Cu、Zn、Pb,其质量比比 UCC 低 1 个数量级及以上;在基岩微弱溶蚀的岩粉层中各元素质量比呈增大的趋势;在 Yt 及 Yft,重金属显著富集,已高于 UCC,且除 U、Cr 外,其余元素由 Yt→Yft 进一步富集。由于碳酸盐岩发育的土壤剖面是其酸不溶物残余累积演化的结果,因此,对于重金属在平坝剖面的富集,本质上来自富重金属母质(基岩酸不溶物)的贡献。

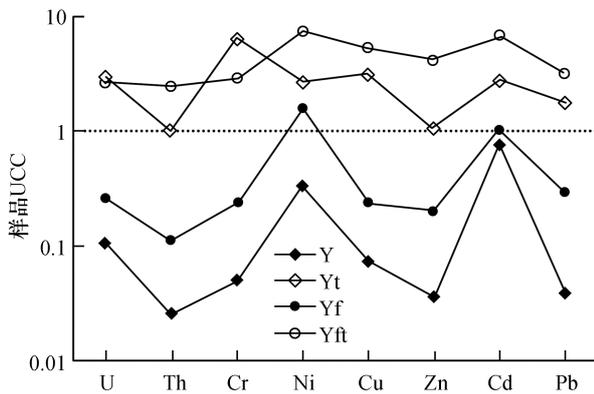


图 4 基岩、岩粉层及其酸不溶物中重金属的 UCC 标准化图解

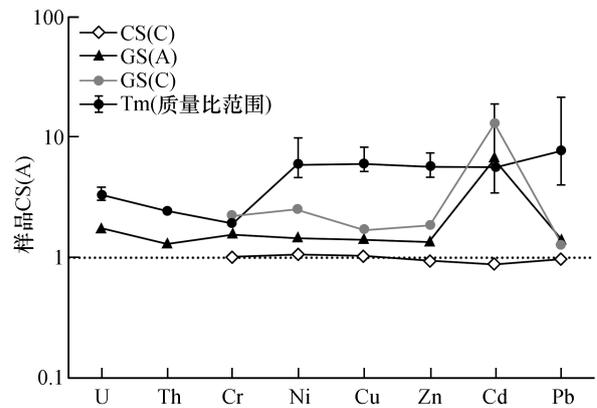
Fig.4 Diagram of heavy metals normalized by UCC in the samples Y and Yf and their acid-insoluble matter Yt and Yft, respectively

另外,从图 5 可以看出,平坝剖面土层重金属平均质量比(Tm)及其质量比范围均明显高于全国土壤(A、C层)元素背景值,也普遍高于贵州省土壤(A、C层)元素背景值。而贵州省高于全国土壤重金属元素背景值的原因正是大面积岩溶区的存在。因此,碳酸盐岩虽然是一类贫重金属的岩石类型,但具有为土壤中重金属富集提供物源的潜力。

2.4 平坝剖面重金属的环境影响

平坝剖面土层的 pH 主要在 5.5 < pH ≤ 6.5 范围内,在此条件下的农用地土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 等 6 个元素的风险筛选值见表 1。根据标准规定^[3],当土壤中污染物质量比高于规定的风险筛选值时,可能存在农用地土壤污染风险,应加强土壤环境监测和农产品协同监测。图 6 显示了

土层中上述 6 个元素质量比与其风险筛选值的比值,可以看出,除了 Cr 外,其余元素在全土层剖面的比值均 > 1,说明土壤中 Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 存在潜在的环境风险,特别是在土层底部的富集,应引起重视。对于 U、Th,尽管未作为上述标准^[3]的基本项目,但其平均质量比分别是全国土壤元素背景值的 3.3 和 2.4 倍(图 5),其潜在的环境影响不容忽视。



CS(A)—全国土壤 A 层元素背景值;CS(C)—全国土壤 C 层元素背景值;GS(A)—贵州省土壤 A 层元素背景值;GS(C)—贵州省土壤 C 层元素背景值;Tm—平坝剖面土层元素平均值。

图 5 平坝剖面土层与对比样品中重金属的 CS(A) 标准化图解

Fig.5 Diagram of heavy metals normalized by CS(A) in the soil layer of Pingba profile and contrastive samples

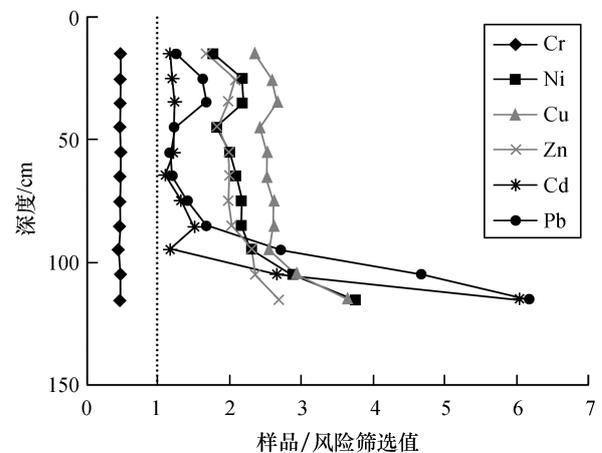


图 6 平坝剖面土层重金属与农用地土壤污染风险筛选值的比值

Fig.6 The ratios of heavy metal contents in the soil layer of Pingba profile to risk screening values for soil contamination of agricultural land

3 结 论

1) 碳酸盐岩风化过程中, 无论重金属是否强烈亏损, 在其发育的土壤剖面中均明显富集。这种现象主要源于基岩中碳酸盐溶解导致酸不溶残余物体积的巨大缩小变化, 进而使赋存期间的重金属显著残余富集。

2) 由基岩酸不溶物累积发育而成的土壤剖面中, 重金属的进一步带入/带出引起质量比上的增加/减少, 具有一般土壤剖面的演化特征。

3) 贫重金属碳酸盐岩发育的土壤中, 大多数重金属质量比大于农用地土壤污染风险筛选值, 存在潜在的环境风险, 应引起重视。

参考文献:

- [1] RUMP A, EDER S, LAMKOWSKI A, et al. A quantitative comparison of the chemo- and radiotoxicity of uranium at different enrichment grades [J]. *Toxicology letters*, 2019, 313: 159-168.
- [2] FOULKES M, MILLWARD G, HENDERSON S, et al. Bioaccessibility of U, Th and Pb in solid wastes and soils from an abandoned uranium mine [J]. *Journal of environmental radioactivity*, 2017, 173: 85-96.
- [3] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 中国环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [4] GUAGLIARDI I, ZUZOLO D, ALBANESE S, et al. Uranium, thorium and potassium insights on Campania region (Italy) soils: Sources patterns based on compositional data analysis and fractal model [J]. *Journal of geochemical exploration*, 2020, 212: 106508.
- [5] KHAN S, REHMAN S, KHAN A Z, et al. Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2010, 73(7): 1820-1827.
- [6] PINTO M M S C, SILVA M M V G, DA SILVA E A F, et al. Transfer processes of potentially toxic elements (PTE) from rocks to soils and the origin of PTE in soils: A case study on the island of Santiago (Cape Verde) [J]. *Journal of geochemical exploration*, 2017, 183: 140-151.
- [7] 牟保磊. 元素地球化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1999: 27-183.
- [8] 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: 1-493.
- [9] 陈静生. 中国东部花岗岩、玄武岩及石灰岩上土壤微量元素含量的纬向分异 [J]. *土壤与环境*, 1999, 8(3): 161-167.
- [10] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1988.
- [11] JI H, WANG S, OUYANG Z, et al. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau I. The formation of the Pingba profile [J]. *Chemical geology*, 2004, 203(1/2): 1-27.
- [12] FENG J L, ZHU L P, CUI Z J. Quartz features constrain the origin of terra rossa over dolomite on the Yunnan-Guizhou Plateau, China [J]. *Journal of Asian earth sciences*, 2009, 36(2/3): 156-167.
- [13] WANG S, JI H, OUYANG Z, et al. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock [J]. *Science in China series D earth sciences*, 1999, 42(6): 572-581.
- [14] GARZANTI E, RESENTINI A. Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands) [J]. *Sedimentary geology*, 2016, 336: 81-95.
- [15] ELLINGBOE J, WILSON J. A quantitative separation of non-carbonate minerals from carbonate minerals [J]. *Journal of sedimentary petrology*, 1964, 34(2): 412-418.
- [16] 黄镇国, 张伟强, 陈俊鸿, 等. 中国南方红色风化壳 [M]. 北京: 海洋出版社, 1996: 39-57.
- [17] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. *Reviews of geophysics*, 1995, 33(2): 241-265.
- [18] NESBITT H W, YOUNG G M. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutite [J]. *Nature*, 1982, 299: 715-717.
- [19] MCLENNAN S M. Weathering and global denudation [J]. *Journal of geology*, 1993, 101(2): 295-303.
- [20] BRIMHALL G H, DIETRICH W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1987, 51: 567-587.
- [21] 冯志刚, 刘炫志, 韩世礼, 等. 碳酸盐岩风化过程中高场强元素的地球化学行为研究: 来自碳酸盐岩淋溶实验的证据 [J]. *中国岩溶*, 2018, 37(3): 315-329.