

# 地质岩性对贵州省表生沉积物中 砷的空间分布的制约

汪花<sup>1,2</sup>, 刘秀明<sup>2,3\*</sup>, 刘方<sup>1</sup>, 王世杰<sup>2,3</sup>, 唐启琳<sup>1,2</sup>

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 中国科学院 普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100)

**摘要:** 为探究贵州省表生沉积物砷(As)元素的空间分布特征及不同地质岩性类型对其空间分布的影响, 在 GIS 软件基础上, 对贵州省 1 : 20 万 As 地球化学分布图与 1 : 50 万岩性类型分布图进行空间叠加分析。结果表明: (1) 表生沉积物 As 含量( $\geq 40$  mg/kg) 主要集中分布在黔西南片区, 其占全省总面积的 6.13%; As 含量( $\leq 15$  mg/kg) 主要集中分布于黔东南片区, 占全省总面积的 42.50%。(2) 碳酸盐岩对表生沉积物 As 含量分布的制约性强于非碳酸盐岩, 以连续性碳酸盐岩的制约性最为突出; 同样, 灰岩与白云岩的纯度对表生沉积物 As 含量空间分布也具有制约性, 其中灰岩组合类型的制约性较为明显。(3) 碳酸盐岩风化成土 As 的相对富集是贵州省表生沉积物 As 含量高的主要来源之一; 在本省内连续性碳酸盐岩区表生沉积物 As 含量大于 15 mg/kg 并不具有普遍性。

**关键词:** 砷; 表生沉积物; 地质岩性; 空间分布; 贵州省

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)02-0114-12

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.02.002

## Constraints of geological lithology in the spatial distribution of arsenic in Guizhou supergene sediments

WANG Hua<sup>1,2</sup>, LIU Xiu-ming<sup>2,3\*</sup>, LIU Fang<sup>1</sup>, WANG Shi-jie<sup>2,3</sup> and TANG Qi-lin<sup>1,2</sup>

1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

3. Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding 562100, China

**Abstract:** We conducted spatial overlay analysis for a 1 : 200000 digital geochemical map of arsenic (As) and a 1 : 500, 000 digital map of lithology in Guizhou Province using a Geographic Information System software to explore the spatial distribution characteristics of As in supergene sediments and the influence of different lithologies on its spatial distribution. Research results show the following: (1) The As content ( $\geq 40$  mg/kg) in supergene sediments mainly occurs in southwestern Guizhou with 6.13% of the total area, while the As content ( $\leq 15$  mg/kg) mainly occurs in the southeastern regions with 42.50% of the total area. (2) The limitation of carbonate rocks on the As spatial distribution in supergene sediments is stronger than that of non-carbonate rocks and continuous carbonate rocks show extreme constraint in the spatial distribution of As. The purity of the limestone and dolomite shows constraint on supergene sediments with As content as well; the limestone assemblage type constraint on the spatial distribution of As is remarkable. (3) The relative enrichment of As in weathered carbonate rocks is among the main natural factors for high As concentrations in Guizhou supergene sediments. An As content greater than 15 mg/kg in continuous carbonate rocks is not universal in the Guizhou

收稿日期(Received): 2018-08-08; 改回日期(Revised): 2018-12-17; 接受日期(Accepted): 2018-12-28

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD0800600); 贵州省高层次创新型人才培养计划“十”层次人才项目(黔科合平台人才资助[2016]5648)

作者简介: 汪花(1991-), 女, 硕士研究生, 主要从事砷的环境地球化学研究。E-mail: wanghua2403@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author): LIU Xiu-ming, E-mail: liuxiuming@vip.skleg.cn; Tel: +86-851-5891338

Province.

**Key words:** arsenic; supergene sediments; geological lithology; spatial distribution; Guizhou Province

## 0 引 言

As 是一种有毒有害的类金属元素, 在岩石、土壤、水体与大气等环境中广泛存在, 因其可通过食物链的逐级累积对人体健康造成严重威胁而备受关注。国际癌症研究组织(International Agent for Research on Cancer, IARC)将 As 归为第一类人类致癌物<sup>[1]</sup>, As 在人体中暴露可导致肝、肺、肾等器官的癌变<sup>[2]</sup>, 长期摄入可引起神经系统功能紊乱、贫血与肝硬化等症<sup>[3-4]</sup>。世界自然土壤中 As 的背景值在 5.0~10.0 mg/kg 之间<sup>[5]</sup>, 我国土壤 As 背景值和水系沉积物 As 平均值分别为 9.2 mg/kg 和 9.0 mg/kg<sup>[6-7]</sup>。As 在岩石圈中的含量并不高, 介于 1.4~2.5 mg/kg 之间<sup>[8]</sup>, 但经过物理化学风化作用后, 不同岩性类型发育的土壤 As 呈不同程度的富集, 尤其是喀斯特地区碳酸盐岩(灰岩和白云岩)形成的土壤具有地球化学高背景分布特征<sup>[9-10]</sup>。近年来, 众多学者分别从人为源(矿山开采<sup>[11-12]</sup>、金属冶炼<sup>[13-14]</sup>及农用化肥和农药<sup>[15-16]</sup>等)和自然源(成土母岩和含砷矿物的风化<sup>[17-19]</sup>等)方面分析了表生沉积物 As 的空间分布特征, 除了表明外源性因素易造成局部地区土壤 As 污染外, 普遍认为表生沉积物 As 的相对富集与成土母岩密切相关。但这类研究多集中在以小区域分布的母质和土壤上, 且岩性类型也较为单一, 这对于掌握岩石风化成土后 As 的富集贫化、土壤 As 的来源等信息有限。且针对喀斯特地区大范围表生沉积物 As 的富集与多种岩性类型相关性的研究鲜见报道。基于此, 本文以贵州省为研究对象, 该区域碳酸盐岩分布广泛, 占全省总面积的 62.13%<sup>[20]</sup>。同时, 其具有重金属地质高背景的特性, 土壤 As 背景值达 14.89 mg/kg<sup>[21]</sup>。开展贵州省地质岩性对表生沉积物 As 的影响研究, 不仅可以深入了解喀斯特地区不同岩性类型表生沉积物中 As 的空间分布、污染现状及来源解析; 且可

以为喀斯特地区农业土壤 As 污染的防治、农业生态结构的调整提供一定数据和理论支撑。

## 1 研究区概况

贵州省位于云贵高原东部(103°36'~109°35'E、24°37'~29°13'N), 属亚热带湿润季风气候, 年均气温为 15.3 °C, 年均降雨量为 1150 mm; 地势西高东低, 平均海拔在 1100 m 左右; 地形起伏较大, 主要以山地、丘陵分布为主, 属于典型的喀斯特地貌。该省地壳结构主要以沉积地层为主, 中晚元古以海相碎屑沉积为主, 古生代至晚三叠系中期主要以海相碳酸盐沉积, 晚三叠世晚期以后为陆相碎屑沉积。全省的岩性分布具有地域性, 按不同岩层组化学成分的差异、碳酸盐岩与碎屑岩在地层中的厚度差异及组合特征, 将碳酸盐岩组合类型分为三大类(表 1); 按岩性和岩层组合形式两个制约因素, 将岩性类型划分为连续性灰岩、灰岩夹碎屑岩、灰岩与碎屑岩互层、连续性白云岩、白云岩夹碎屑岩、白云岩与碎屑岩互层、灰岩白云岩组合和碎屑岩等 8 种岩性(图 1)。

## 2 数据与方法

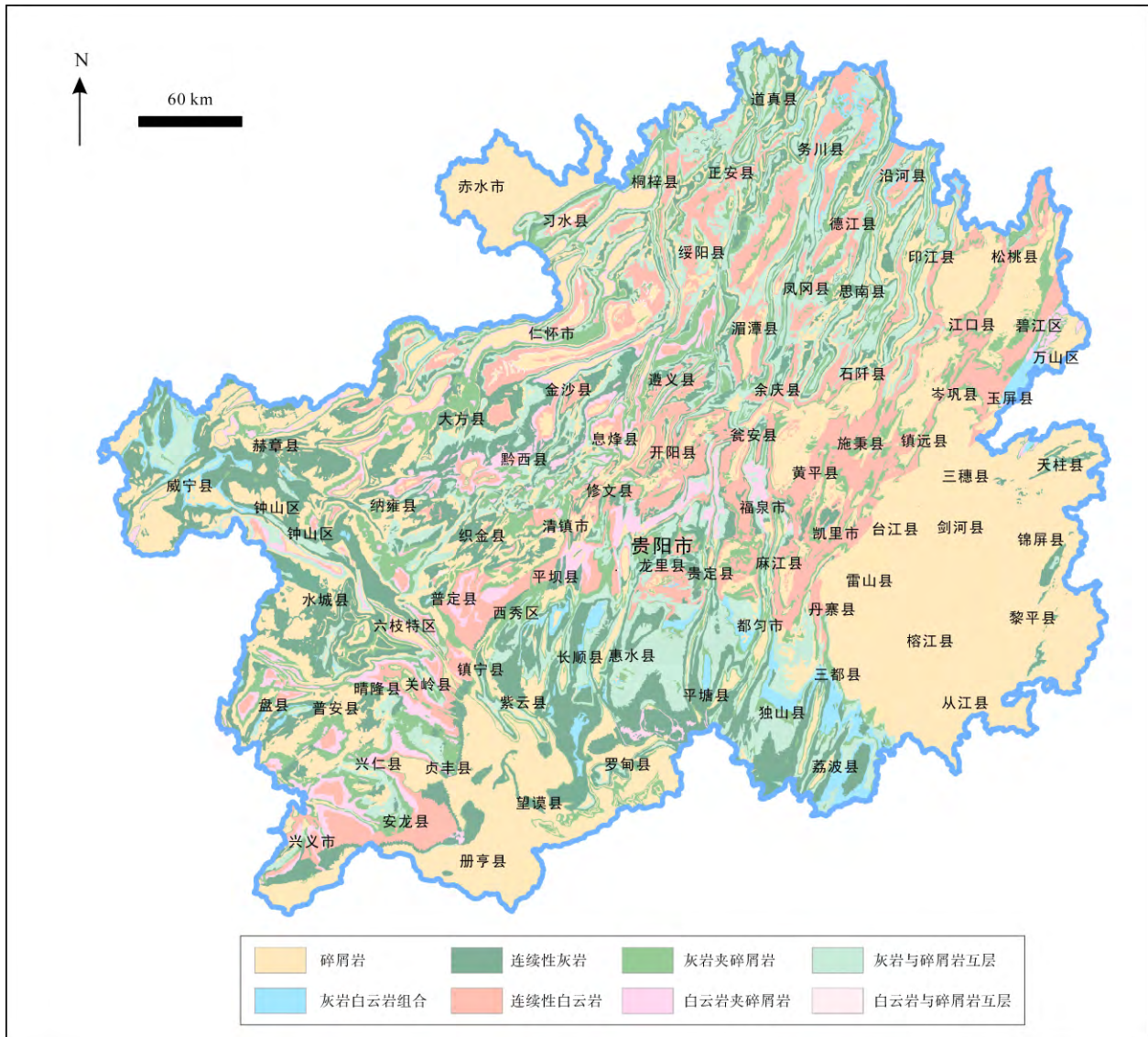
### 2.1 数据来源与处理

本文采用的 As 元素地球化学图来源于冯济舟等人编制的贵州省地球化学图集<sup>[22]</sup>, 在此基础上, 笔者借助 ArcGIS 10.2 技术软件, 完成了 1:20 万贵州省 As 含量分布矢量图; 1:50 万贵州省岩性组合类型分布矢量图来源于本课题组前期的研究成果<sup>[20]</sup>。采用 GIS 软件工具中的空间叠加分析(Overlay analysis)方法, 将 1:20 万 As 地球化学图层与 1:50 万岩性分布图层进行空间叠置, 得到两者新的综合图层,

表 1 贵州岩石类型组合划分(据李瑞玲等<sup>[20]</sup>)

Table 1 Division of rock type assemblages in Guizhou (after Li *et al.*<sup>[20]</sup>)

碳酸盐岩类			非碳酸盐岩类(碎屑岩)		
连续性碳酸盐岩组合 (碳酸盐岩含量 >90%)			碳酸盐岩夹碎屑岩组合 (碳酸盐岩含量 70%~90%)	碳酸盐岩与碎屑岩互层 (碳酸盐岩含量 30%~70%)	包括硅质岩、变质岩、 岩浆岩
连续性 灰岩	连续性 白云岩	灰岩 白云岩组合	灰岩夹 碎屑岩	白云岩夹 碎屑岩	
				灰岩与 白云岩与 碎屑岩互层	

图1 贵州省岩性空间分布(据李瑞玲等<sup>[20]</sup>)Fig.1 Lithologic spatial distribution in Guizhou (after Li *et al.*<sup>[20]</sup>)

此图层既包含岩性类型属性又包含 As 元素含量属性,可以揭示同一空间位置不同岩性表生沉积物中 As 含量分布的差异性特征。矢量数据统一以 GCS-Beijing-1954 定义投影,采用 Origin 8.6 数据分析软件作图。

## 2.2 As 地球化学分级方法

根据贵州省区域化探 46004 个样本数据统计分析得出的表生沉积物 As 含量特征值(As 极大值 1647.0 mg/kg, 极小值 0.03 mg/kg, 中位数 15 mg/kg, 平均值 19.82 mg/kg, 标准差 21.37 mg/kg, 几何平均值 1.17 mg/kg, 几何标准差 0.31 mg/kg)<sup>[22]</sup>与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018)<sup>[23]</sup>, 结合前人的划分方案<sup>[24]</sup>, 将

贵州省表生沉积物 As 含量划分为四个等级: 一级(As 含量  $\leq 15$  mg/kg), 二级(As 含量 15~25 mg/kg), 三级(As 含量 25~40 mg/kg), 高值(As 含量  $\geq 40$  mg/kg)。由于不同区域元素地球化学特征差异较大, 考虑到当地背景值, 将 As 含量  $\leq 15$  mg/kg 作为一级与二级的界限, 更具有现实意义。

## 3 结果与分析

### 3.1 表生沉积物 As 含量的空间分布特征

按照 As 含量等级划分结果, 贵州省 As 含量不同等级占全省总面积百分比如表 2 所示。从全省表生沉积物 As 含量分级图可知(图 2), 一级(As 含量  $\leq 15$  mg/kg)大部分连片集中于黔东南的榕江、剑



表 2 贵州 As 含量分级面积统计  
Table 2 As content grade area in Guizhou

As 含量等级	一级	二级	三级	高值
面积 (km <sup>2</sup> )	74863.77	74655.95	15849.20	10797.91
百分比 (%)	42.50	42.38	9.00	6.13

河、锦屏及三穗等地, 部分分布在黔西南的册亨、水城及黔北的赤水、正安、道真等地, 其分布范围占全省总面积的 42.5%; 二级(As 含量 15~25 mg/kg) 主要连片分布在黔中的贵阳、黔西的六枝及黔北的遵义、务川等地, 黔东北的松桃、岑巩等地区呈带状分布, 约占全省总面积的 42.38%; 三级(As 含量 25~40 mg/kg) 呈零星分布于清镇、威宁、关岭、凤岗与紫云等地, 其面积分布相对较低, 占全省总面积的 9%; 高值(As 含量  $\geq 40$  mg/kg) 大片分布于黔西南的兴义、兴仁、安龙、普安等地, 少数分布于赫章、平坝及罗甸等地, 高者可达 290.40 mg/kg<sup>[22]</sup>,

约为全国土壤砷背景值的 32 倍。总体上, 贵州省表生沉积物 As 的富集具有区域性, 由黔西南延伸至黔西、黔中再到黔东北与黔东南等地区 As 含量依次递减。

### 3.2 岩性与表生沉积物 As 含量的空间相关分析

#### 3.2.1 喀斯特与非喀斯特区表生沉积物 As 含量的对比

表生沉积物中元素的贫富变化与其在母岩的多寡及其自身的地球化学特性有关<sup>[25]</sup>。贵州省喀斯特与非喀斯特区表生沉积物 As 含量不同等级中岩性比例如图 3 所示。非碳酸盐岩在一级 As 含量中所占比例最高, 约为一级区总面积的 64.04%。在二级、三级与高值 As 含量等级中碳酸盐岩所占比例优势明显, 其比例变化范围在 80.32%~86.88%之间, 其中高值 As 含量分布的碳酸盐岩比例高达 82.60%,

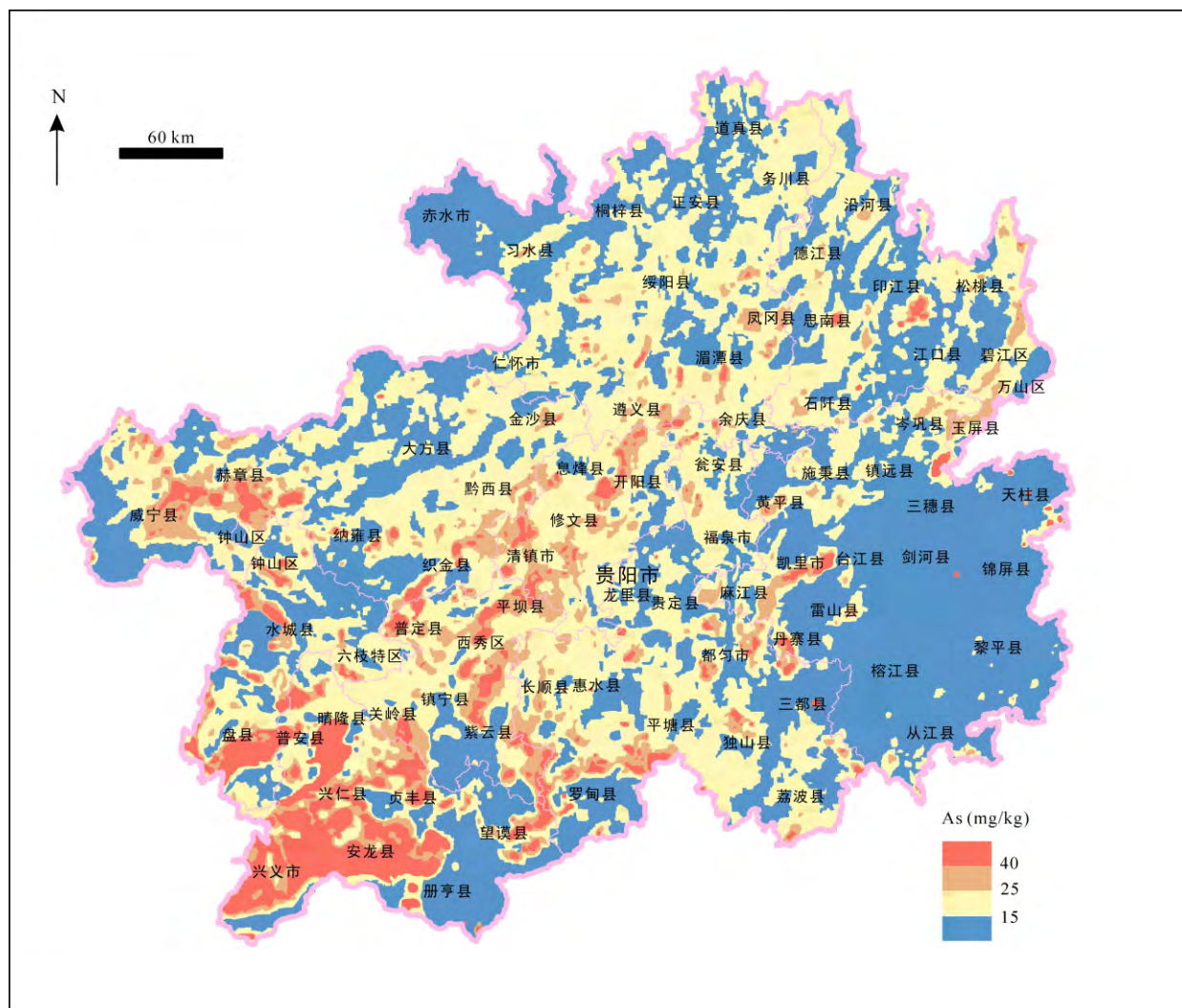


图 2 贵州表生沉积物中 As 的空间分级图

Fig.2 As content spatial distribution grade in supergene sediments of Guizhou

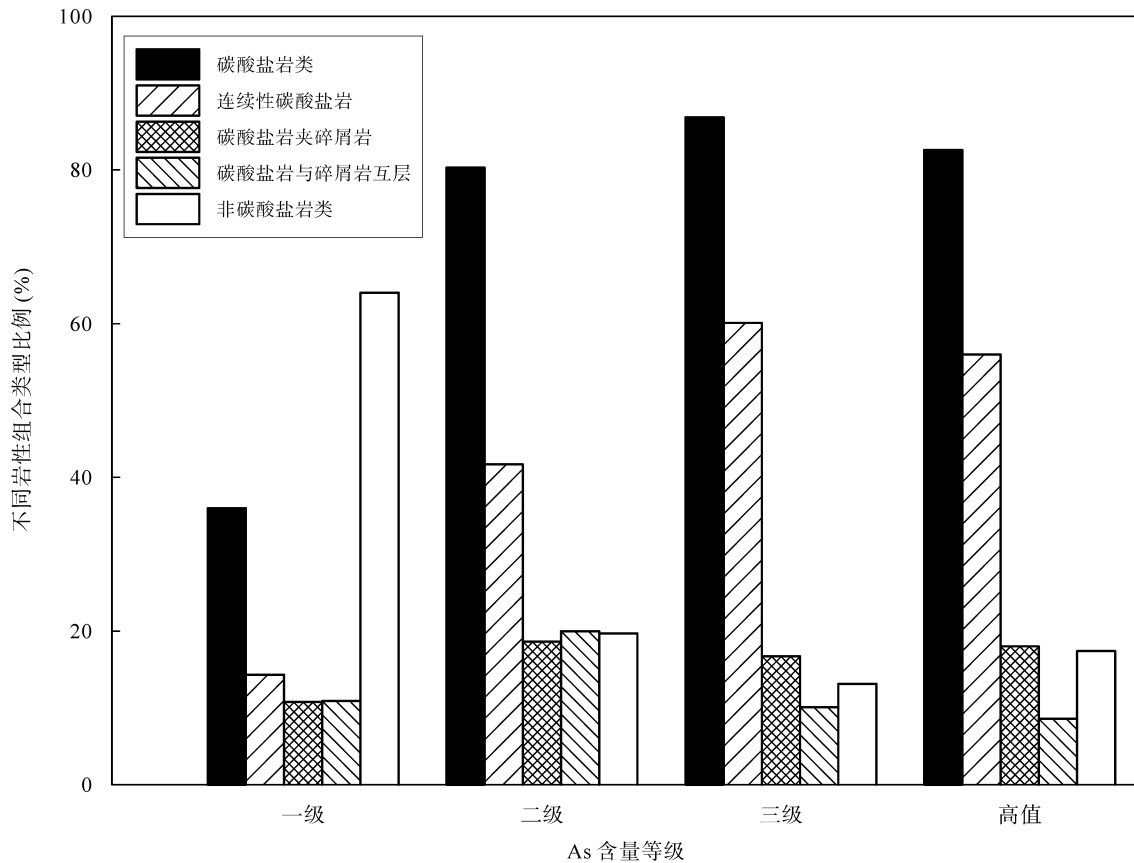


图3 贵州表生沉积物 As 含量等级中不同岩性比例

Fig.3 Percentage of lithology by As content grade in Guizhou supergene sediments

与二级、三级 As 含量中的碳酸盐岩比例无明显差异。连续性碳酸盐岩(碳酸盐岩含量 > 90%)比例在一级、二级、三级 As 含量等级中随表生沉积物 As 含量的增加呈上升趋势,其占比分别为 14.32%、41.72%和 60.08%,在高值中略有下降,但与一级、二级 As 含量分布比例差异不大,约占高值总面积的 55.98%。碳酸盐岩夹碎屑岩(碳酸盐岩含量 70%~90%)和碳酸盐岩与碎屑岩互层(碳酸盐岩含量 30%~70%)比例随表生沉积物 As 含量的升高无明显变化,其中碳酸盐岩夹碎屑岩在 As 含量等级中比例变化顺序为:二级 > 高值 > 三级 > 一级,而碳酸盐岩与碎屑岩互层比例为:二级 > 一级 > 三级 > 高值。通过对碳酸盐岩、碎屑岩出露面积与土壤 As 含量等级进行 Pearson 相关性分析表明,碳酸盐岩出露面积与表生沉积物 As 含量大于 15 mg/kg 时存在极显著相关( $P < 0.01$ ),同样,碎屑岩出露面积与表生沉积物 As 含量小于 15 mg/kg 时存在极显著相关( $P < 0.01$ )。由此可见,表生沉积物 As 含量分布的差异性可能受碳酸盐岩的影响,碳酸盐岩含量越高,As 含量富集越明显,其中连续性碳酸盐岩尤为突出。

### 3.2.2 碳酸盐岩不同岩性类型区表生沉积物 As 含量分布规律

从表 3 可知,在碳酸盐岩类型中,灰岩组合类型在全省占有较大比例(68.77%),灰岩白云岩组合类型分布比例最小(3.37%)。在 As 含量不同等级中,二级 As 含量分布比例最大(54.58%),高值比例最小(仅为 8.20%)。在碳酸盐岩类型与 As 含量等级交互分析中,表生沉积物 As 含量不同等级在灰岩组合类型的分布比例均大于在白云岩组合类型和灰岩白云岩组合中的分布比例,其中二级 As 含量所对应的灰岩组合类型分布比例最大,为 36.34%,高值 As 含量所对应的灰岩白云岩组合类型分布比例最小,仅为 0.32%。说明灰岩组合类型、白云岩组合类型及灰岩白云岩组合对表生沉积物 As 含量分布均有一定的制约性,以灰岩组合类型的制约性较明显。

碳酸盐岩不同岩性组合类型中表生沉积物 As 含量等级所占比例如图 4 所示,在灰岩组合类型中,连续性灰岩、灰岩夹碎屑岩和灰岩与碎屑岩互层表生沉积物 As 含量等级比例均呈以下变化规律:二级 > 一级 > 三级 > 高值,且三级与高值 As 含量比例

表 3 贵州省碳酸盐岩组合类型-As 含量等级比例转换矩阵(%)

Table 3 Percentage of carbonate rock assemblage types-As content grade transformation matrix of Guizhou

As 含量等级		一级	二级	三级	高值	合计
碳酸盐岩类	灰岩组合类型	20.11 (81.62)	36.34 (66.58)	7.32 (58.17)	5.00 (61.00)	68.77
	白云岩组合类型	4.08 (16.54)	16.48 (30.19)	4.42 (35.16)	2.88 (35.17)	27.86
	灰岩白云岩组合	0.45 (1.83)	1.76 (3.23)	0.84 (6.68)	0.32 (3.84)	3.37
合计		24.64	54.58	12.58	8.20	100.00

注: 括号内为各类岩性中 As 含量不同等级面积与 As 含量等级总面积的比值

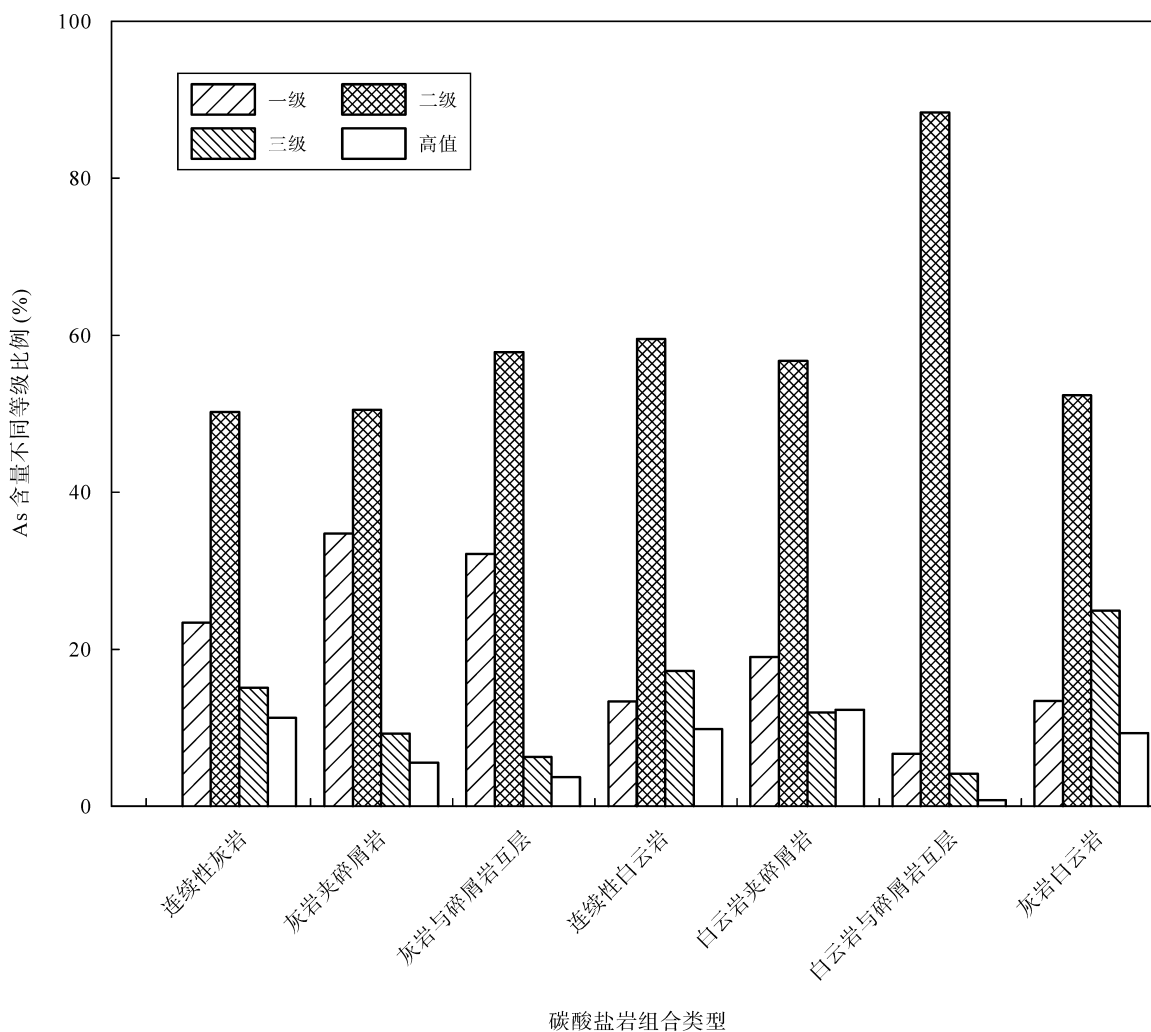


图 4 贵州碳酸盐岩组合类型区中 As 含量等级比例

Fig. 4 As content grade percentage in carbonate rock assemblage types of Guizhou

随灰岩纯度的降低, 碎屑岩成分的增加呈下降趋势。在白云岩组合类型中, 连续性白云岩、白云岩夹碎屑岩及白云岩与碎屑岩互层在二级区中比例均达到最大, 分别为 59.55%、56.78%和 88.37%, 且三级 As 含量比例随白云岩纯度的降低, 碎屑岩成分的增加同样呈下降趋势, 其余岩性的 As 含量等级比例相对无明显变化规律。在灰岩白云岩组合类型中, 二级 As 含量分布比例最大, 为 52.36%, 次之为三级、一级、高值比例。说明灰岩、白云岩纯度对表

生沉积物 As 空间分布的制约主要集中在 As 含量大于 25 mg/kg, 且随灰岩、白云岩纯度的降低, As 含量等级分布比例也随之下降。

## 4 As 元素的来源讨论

### 4.1 人为来源

首先, 贵州省分布有大面积的低温热液成矿, 是金属矿产及包括 As 在内的多种分散元素的生产

基地<sup>[26]</sup>。随着这些矿藏资源的开发与利用,局部区域土壤 As 表现出较强的地球化学异常<sup>[27]</sup>。如在贵州兴仁县由于高砷煤矿区的开采和冶炼导致周边土壤 As 含量高达 431.2 mg/kg<sup>[28]</sup>,已远超过 GB 15618—2018 规定的土壤标准限值。而在湖南株洲、甘肃白银等地,部分冶炼厂周边土壤 As 含量介于 50~100 mg/kg 之间<sup>[29]</sup>。其次,燃煤排放的含 As 烟尘也可经过雨水淋溶、地表径流等作用在土壤中进一步富集<sup>[30]</sup>。此外,化肥和农药的使用也会提高土壤 As 含量,贵州省常用的化肥中均含有一定量的 As,尤其是有机-无机复混肥料中 As 含量最高<sup>[31]</sup>,但由于贵州喀斯特地貌和坡耕地的特殊性,受雨水冲刷的影响,全省化肥的使用率低于全国平均水平,约为全国平均水平的 35%左右,属于低强度施肥区<sup>[32]</sup>。同时,含砷农药的使用容易导致 As 在土壤中残留,不易被土壤微生物分解与利用,从而导致土壤 As 污染<sup>[33]</sup>。据统计,自 20 世纪 50 年代至今,贵州省人均农药使用量逐年增加,平均每公顷耕地输入农药 3.19 kg,但远低于全国平均水平 13.97 kg/ha<sup>[34]</sup>。综上所述,在地质背景基础上,矿产的开采、金属冶炼厂排放的“三废”及长期使用含砷化肥、农药等均会造成土壤 As 进一步富集,但这类污染仅围绕在矿区和冶炼厂密集区周边土壤的局部区域,并且随污染源距离的增加 As 含量逐渐降低。

#### 4.2 自然来源

贵州在前震旦系地层中,As 含量并不高,从寒武系至三叠系地层以来,As 元素呈现高背景分布,其含量值变化范围在 16.10~20.41 mg/kg 之间,尤其是在石炭系地层中 As 背景达到最高值<sup>[25]</sup>。As 通常以类质同象形式赋存于黄铁矿、雄黄和雌黄等矿物分布在煤矿、金矿和铋矿等硫化物矿床中<sup>[35]</sup>。各煤矿中 As 的含量极不均匀,贵州省煤中 As 含量范围为 1.00~1438 mg/kg 之间,平均含量为 20.16 mg/kg<sup>[36]</sup>,其中,黔中、黔北地区煤中 As 含量较低,在黔中的织金,煤中 As 含量为 1.88 mg/kg,黔北的仁怀煤中 As 含量介于 3.89~32.57 mg/kg 之间<sup>[37]</sup>,而高砷煤主要集中于黔西南,属于“金三角”地区,在黔南、黔西南地区煤层 As 含量可达 105.8~30110 mg/kg<sup>[38-39]</sup>,但黔西南地区沉积成岩时期黄铁矿中的 As 含量低于受热液作用改造后的含砷黄铁矿,其 As 含量约为 4 mg/kg<sup>[40]</sup>。这可能与成煤环境及后期的岩浆热液改造作用有关,致使受到后期含矿热液蚀变影响的煤

层中 As 的含量增高,但这类高砷煤仅分布在局部地段<sup>[41]</sup>。已有研究表明,以碳酸盐岩沉积的地区,地球化学背景普遍较高<sup>[9-10]</sup>。如主要以连续性白云岩分布的安顺市,其土壤 As 背景值为 26.28 mg/kg,以灰岩夹碎屑岩分布的都匀市,土壤 As 背景值为 25.47 mg/kg,而以碎屑岩居多的毕节市,土壤 As 背景值为 15.54 mg/kg<sup>[20-21]</sup>。因此,我们初步推断贵州省大范围表生沉积物中 As 的相对富集除了受到热液成矿作用形成局部性 As 异常外,可能还受到地层岩性的影响。

通过比较不同岩性中 As 含量特征发现(表 4):成土母岩中 As 含量相对于地壳平均含量均呈不同程度的富集。在不同沉积环境下同一岩性中 As 含量差异较大,其中贵州省碳酸盐岩中 As 含量高达 35.32 mg/kg;在同一沉积环境下的碳酸盐岩 As 含量高于碎屑岩,碳酸盐岩中 As 平均含量为 26.97 mg/kg,富集系数达 4.1~14.4,碎屑岩中 As 平均含量为 11.03 mg/kg,富集系数在 1.3~8.8 之间。贵州省境内火成岩出露面积不大,分布较零星<sup>[37]</sup>,黑色岩系主要沉积于黔北地区的下寒武系地层,As 含量为 28.8 mg/kg<sup>[47]</sup>,黔西南地区以煤层沉积的峨眉山玄武岩,As 平均含量为 2 mg/kg 左右<sup>[48]</sup>。本研究中 As 含量大于 15 mg/kg 时与碳酸盐岩的分布具有极显著相关( $P < 0.01$ ),与碎屑岩的分布无显著相关性( $P > 0.05$ ),而 As 含量小于 15 mg/kg 时与碎屑岩的分布也具有极显著相关( $P < 0.01$ ),此结果与众多研究结论一致<sup>[9,18,42-45]</sup>。

贵州省碳酸盐岩上覆土壤是碳酸盐岩酸不溶物原地风化残积的产物,表生土壤与成土母岩具有地质同源性<sup>[49-50]</sup>。从喀斯特与非喀斯特区表生沉积物 As 含量的对比来看(图 3),贵州省碳酸盐岩表生沉积物 As 含量高于非碳酸盐岩表生沉积物 As 含量,这一研究结果与杨奇勇等<sup>[51]</sup>对云南省岩溶地区研究结论相似。碳酸盐岩在风化成土过程中,Ca 和 Mg 等盐基性离子大量淋失,富含 Fe、Al 和 Mn 等组分的黏土矿物对砷酸根离子具有较强的吸附作用<sup>[52-53]</sup>,且形成的土壤主要以弱碱性为主,在碱性条件下,氢氧化物易与 OH<sup>-</sup> 离子发生溶解,导致原本吸附在氢氧化物表面的 As 被释放到溶液中<sup>[54]</sup>,而碎屑岩风化作用主要为物理风化,风化程度低于碳酸盐岩,Ca 和 Mg 等元素的流失量少,未发生溶解的 Fe、Al 氧化物与砷酸根反应发生共沉淀使得 As 被截留下来<sup>[55]</sup>。这也是在许多领域碳酸盐岩常被用来处理含

表4 不同岩性中As含量统计表  
Table 4 As content of samples of different lithology

地点	沉积地层	岩性	As (mg/kg)	富集系数	数据来源
云南	三叠系	灰岩	12.89	5.2	王宇等 <sup>[42]</sup>
		泥岩、页岩	6.57	2.6	
广西	二叠系	灰岩、白云岩	28.26	11.3	郑国东 <sup>[43]</sup>
		砂岩	7.85	3.1	
	三叠系	灰岩、白云岩	33.46	13.4	
		砂页岩	9.79	3.9	
泥盆系	灰岩、白云岩	36.08	14.4		
	粉砂岩	19.34	7.7		
重庆	侏罗系	泥岩、泥页岩	21.9	8.8	李艳等 <sup>[18]</sup>
		砂岩	12.9	5.2	
湖北	第三系	紫红色砂岩	21.1	8.4	闭向阳等 <sup>[44]</sup>
		砾岩	3.3	1.3	
贵州	三叠系	灰岩	10.2	4.1	陈武等 <sup>[45]</sup>
		黏土岩	2.7	1.1	
		灰岩	18.5	7.4	
	—	泥质岩	13.3	5.3	任明强等 <sup>[9]</sup>
		碳酸盐岩	35.32	14.1	
	—	碎屑岩	10.89	4.4	本研究
—	碳酸盐岩	>15	0.971**		
—	碎屑岩	<15	0.955**		

注:富集系数 = 岩样中平均含量/中国上陆壳As的丰度值,中国上陆壳As的丰度值引自黎彤<sup>[46]</sup>;\*\*(P < 0.01)为极显著相关

As酸性废水的原因,碳酸盐岩中的矿物方解石和白云石对酸性矿废水有很强的中和能力,其高含量的铁离子对As具有较强的吸附作用<sup>[56]</sup>。据统计发现,灰岩及白云岩中As含量偏高,发育的土壤中As含量也相对较高,如毕节大方的灰岩及云南的白云岩,母岩中As含量分别为10.6 mg/kg和9.59 mg/kg,土壤As的富集系数达3~6<sup>[42,45]</sup>。此外,灰岩及白云岩中As含量不高,但风化成壤过程中由于岩/土不等体积的变化造成As在岩-土界面相对富集,如贵州遵义碳酸盐岩中As含量仅为2~3 mg/kg,但形成的土壤As含量可达18.2~28.6 mg/kg<sup>[57]</sup>。以上研究结果表明,贵州省表生沉积物As的富集具有双重地球化学行为,即碳酸盐岩As本底值高(初次富集)和碳酸盐岩风化成土As的次生富集。

不同的碳酸盐岩含As量也有所不同。在贵阳乌当区以灰岩发育的土壤中As平均含量(21.71 mg/kg)高于白云岩发育的土壤中As平均含量(16.77 mg/kg)<sup>[58]</sup>,在云南省以灰岩发育的土壤As含量大于白云岩形成的土壤<sup>[10]</sup>,本研究结果与李丽辉等<sup>[10]</sup>、何腾兵等<sup>[58]</sup>的研究结论类似。说明碳酸盐岩不同岩性类型的分布面积在一定程度上决定了表生沉积物As含量的

高低。灰岩的迁移主要以Ca<sup>2+</sup>为主,白云岩以Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>为主,前者主要通过岩石的化学风化形成,发育的土壤较黏重,砂粒含量低,后者主要是原地逐步淋溶的物理风化形成,土壤残留的砾石较多,颗粒较粗<sup>[59]</sup>。在同样条件下,颗粒比表面积愈大,对As离子吸附的As离子能力愈强。此外,白云岩比灰岩较容易破碎,裂隙发育,具有很好的渗透性,一旦下雨As元素会随水迁移下渗至地下水中<sup>[60]</sup>,从而导致灰岩与白云岩地区土壤As含量有所差异。据不完全统计,在不同地区灰岩与白云岩发育的土壤中As含量普遍大于15 mg/kg<sup>[42,43,45]</sup>,但在本研究中连续性灰岩、连续性白云岩及灰岩白云岩组合在一级区内仍占有一定的比例。理论上,越纯的碳酸盐岩风化成土后表生沉积物As含量越高,然而,造成这一差异除了与母岩自身特性有关外,可能还受到气候条件、地形地貌、生物作用等多重因素的影响<sup>[61]</sup>。

## 5 结论

(1) 贵州省表生沉积物As的空间分布具有异质性,高值主要集中分布于黔西南地区,所占比例为



6.13%; 一级 As 含量在省内分布面积最广, 大部分连片分布于黔东南地区, 约占 42.50%。

(2) 碳酸盐岩上覆表生沉积物 As 含量高于非碳酸盐岩, 碳酸盐岩含量越高, 对 As 含量分布影响越明显, 表现为连续性碳酸盐岩比例随表生沉积物 As 含量的增大明显上升, 而碳酸盐岩夹碎屑岩、碳酸盐岩与碎屑岩互层等岩性间的变化规律不明显。

(3) 灰岩与白云岩的纯度对表生沉积物 As 的空间分布具有制约性, 随着灰岩、白云岩纯度的降低, As 含量等级分布比例也随之下降, 以灰岩组合类型最为突出。贵州省连续性碳酸盐岩区表生沉积物 As 含量大于 15 mg/kg 并不具有普遍性。

(4) 碳酸盐岩 As 本底值高及碳酸盐岩风化成土 As 的相对富集是贵州省表生沉积物 As 含量高的主要因素之一, 而热液成矿作用和人为活动的影响使局部地区表生沉积物呈明显的地球化学异常。

#### 参考文献(References):

- 伯英, 罗立强. 砷的地球化学特征与研究方向[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 569-575.  
Bo Ying, Luo Li-qiang. Geochemical characteristics and research direction of arsenic [J]. Rock Miner Anal, 2009, 28(6): 569-575 (in Chinese with English abstract).
- Ray P D, Yosim A, Fry R C. Incorporating epigenetic data into the risk assessment process for the toxic metals arsenic, cadmium, chromium, lead, and mercury: Strategies and challenges [J]. Front Genet, 2014, 16(5): 201-205.
- Naujokas M F, Anderson B, Ahsan H, Aposhian V, Graziano J H, Thompson C, Suk W A. The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: Update on a worldwide public health problem [J]. Environ Health Perspect, 2013, 121(3): 295-302.
- Yunus M, Sohel N, Hore S K, Rahman M. Arsenic exposure and adverse health effects: A review of recent findings from arsenic and health studies in Matlab, Bangladesh [J]. Kaohsiung J Med Sci, 2011, 27(9): 371-376.
- Boyle R W, Jonasson I R. The geochemistry of As and its use as an indicator element geochemical prospecting [J]. J Geochem Explor, 1973, 2(3): 251-296.
- 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 郑春江. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 12(4): 12-19.  
Wei Fu-sheng, Chen Jing-sheng, Wu Yan-yu, Zheng Chun-jiang. Study on the background contents on 61 elements of soils in China [J]. Chinese J Environ Sci, 1991, 12(4): 12-19 (in Chinese with English abstract).
- 史长义, 梁萌, 冯斌. 中国水系沉积物 39 种元素系列背景值[J]. 地球科学, 2016, 41(2): 234-251.  
Shi Chang-yi, Liang Meng, Feng Bin. Average background values of 39 chemical elements in stream sediments of China [J]. Earth Sci, 2016, 41(2): 234-251 (in Chinese with English abstract).
- 杨忠芳, 朱立, 陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 1-453.  
Yang Zhong-fang, Zhu Li, Chen Yue-long. Modern Environmental Chemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999: 1-453 (in Chinese).
- 任明强, 张家德, 卢正艳, 罗明学, 毕坤, 陈蓉. 贵州喀斯特与非喀斯特农业生态地质环境质量对比研究[J]. 中国岩溶, 2009, 28(4): 397-401.  
Ren Ming-qiang, Zhang Jia-de, Lu Zheng-yan, Luo Ming-xue, Bi Kun, Chen Rong. Contrastive studies on agro-ecological geology environment quality between karst and non-karst area in Guizhou [J]. Carsol Sinica, 2009, 28(4): 397-401 (in Chinese with English abstract).
- 李丽辉, 王宝禄. 云南省土壤 As, Cd 元素地球化学特征[J]. 物探与化探, 2008, 32(5): 497-501.  
Li Li-hui, Wang Bao-lu. Geochemical characteristics of As and Cd in soil of Yunnan Province [J]. Geophys Geochem Explor, 2008, 32(5): 497-501 (in Chinese with English abstract).
- Wongyai K, Garivait S, Donald O. A geochemistry study of arsenic speciation in overburden from Mae Moh Lignite Mine, Lampang, Thailand [J]. Environ Earth Sci, 2013, 70(5): 2047-2053.
- Drahota P, Knappová M, Kindlová H, Culka A, Majzlan A, Mihaljevič M, Rohovec J, Veselovský F, Fridrichová M, Jehlička J. Mobility and attenuation of arsenic in sulfide-rich mining wastes from the Czech Republic [J]. Sci Total Environ, 2016, 557: 192-203.
- 刘灵飞, 李娟, 龙健, 廖洪凯, 李菲, 张文娟. 喀斯特山区晴隆锑矿不同介质砷锑镉污染特征研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2014, 32(4): 83-87.  
Liu Ling-fei, Li Juan, Long Jian, Liao Hong-kai, Li Fei, Zhang Wen-juan. Study on pollution characteristics of arsenic, antimony, and bismuth on environment in karst areas of Qinglong antimony mine, China [J]. J Guizhou Normal Univ (Nat Sci), 2014, 32(4): 83-87 (in Chinese with English abstract).
- Akopyan K, Petrosyan V, Grigoryan R, Melkomian D M. Assessment of residential soil contamination with arsenic and lead in mining and smelting towns of northern Armenia [J]. J Geochem Explor, 2018, 184: 97-109.
- Quazi S, Sarkar D, Datta R. Human health risk from arsenical pesticide contaminated soils: A long-term greenhouse study [J]. J Hazard Mater, 2013, 262(15): 1031-1038.
- 王卫星, 曹淑萍, 李攻科, 张亚娜. 常用化肥重金属元素含量分析评价及其对土壤环境的影响[J]. 天津农业科学, 2017, 23(4): 19-22.  
Wang Wei-xing, Cao Shu-ping, Li Gong-ke, Zhang Ya-na. Analysis and evaluation of heavy metal elements in common fertilizers and their effects on soil environment [J]. Tianjin Agr Sci, 2017, 23(4): 19-22 (in Chinese with English abstract).
- 何腾兵, 董玲玲, 李广枝, 刘元生, 舒英格, 罗海波, 刘方. 喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤主要重金属含量差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 27(1): 188-193.  
He Teng-bing, Dong Ling-ling, Li Guang-zhi, Liu Yuan-sheng, Shu Ying-ge, Luo Hai-bo, Liu Fang. Differences of heavy

- metal contents in soils derived from different parent materials/rocks in karst mountain area [J]. *J Agr Environ Sci*, 2007, 27(1): 188–193 (in Chinese with English abstract).
- [18] 李艳, 张薇薇, 程永毅, 李忠意, 谢德体. 重庆紫色母岩及土壤 As、Hg 环境地球化学基线研究[J]. *土壤学报*, 2017, 54(4): 917–926.  
Li Yan, Zhang Wei-wei, Cheng Yong-yi, Li Zhong-yi, Xie De-ti. Environmental geochemical baseline of As and Hg in purple soil and its parent rock in Chongqing [J]. *Acta Pedol Sinica*, 2017, 54(4): 917–926 (in Chinese with English abstract).
- [19] Savage K S, Tingle T N, O'Day P A, Waychunas G A, Bird D K. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California [J]. *Appl Geochem*, 2000, 15(8): 1219–1244.
- [20] 李瑞玲, 王世杰, 周德全, 张殿发, 李凤全, 周忠发, 熊康宁. 贵州岩溶地区岩性与土地石漠化的相关分析[J]. *地理学报*, 2003, 58(2): 314–320.  
Li Rui-ling, Wang Shi-jie, Zhou De-quan, Li Feng-quan, Zhou zhong-fa, Xiong Kang-ning. The correlation between rock desertification and lithology in karst area of Guizhou [J]. *Acta Geogr Sinica*, 2003, 58(2): 314–320 (in Chinese with English abstract).
- [21] 何邵麟, 陈敏, 刘应忠, 任明强, 汪玉琼, 袁义生, 杨清群. 贵州主要城市地表松散沉积物中微量元素与土壤环境[J]. *贵州地质*, 2005, 22(3): 147–155.  
He Shao-lin, Chen Min, Liu Ying-zhong, Ren Ming-qiang, Wang Yu-qiong, Yuan Yi-sheng, Yang Qing-qun. Trace elements and their environmental problems with in the surface loose sediments in the major cities of Guizhou Province [J]. *Guizhou Geol*, 2005, 22(3): 147–155 (in Chinese with English abstract).
- [22] 冯济舟. 贵州省地球化学图集[M]. 北京: 地球出版社, 2008: 1–61.  
Feng Ji-zhou. *Geochemical Atlas of Guizhou Province* [M]. Beijing: Earth Press, 2008: 1–61 (in Chinese).
- [23] 国家生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1–4.  
Ministry of Ecology and Environment. *Soil environmental quality: Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB15618–2018* [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 1–4 (in Chinese).
- [24] 祁轶宏. 基于 GIS 的铜陵地区土壤重金属元素的空间分布及污染评价[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.  
Qi Yi-hong. *The study on the spatial distribution and pollution assessment of heavy metal elements in soil of Tongling area based on GIS* [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2006 (in Chinese with English abstract).
- [25] 杨永忠. 贵州环境异常元素地球化学研究[J]. *贵州地质*, 1999, 16(1): 66–72.  
Yang Yong-zhong. The geochemistry of anomalous elements in the environment of Guizhou [J]. *Guizhou Geol*, 1999, 16(1): 66–72 (in Chinese with English abstract).
- [26] 黄智龙, 胡瑞忠, 苏文超, 温汉捷, 刘燊, 符亚洲. 西南大面积低温成矿域: 研究意义、历史及新进展[J]. *矿物学报*, 2011, 31(3): 309–314.  
Huang Zhi-long, Hu Rui-zhong, Su Wen-chao, Wen Han-jie, Liu Shen, Fu Ya-zhou. A study on the large-scale low-temperature metallogenic domain in southwestern China: Significance, history and new progress [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2011, 31(3): 309–314 (in Chinese with English abstract).
- [27] 邓琴, 吴迪, 秦樊鑫, 李存雄, 吴坤. 铅锌矿区土壤重金属含量的调查与评价[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2010, 28(3): 34–37.  
Deng Qin, Wu Di, Qin Fan-xin, Li Cun-xiong, Wu Kun. Survey and evaluation of heavy metal contents in Pb-Zn area [J]. *J Guizhou Normal Univ (Nat Sci)*, 2010, 28(3): 34–37 (in Chinese with English abstract).
- [28] 刘文政, 李存雄, 秦樊鑫, 庞文品. 高砷煤矿区土壤重金属污染及潜在的生态风险[J]. *贵州农业科学*, 2015, 43(7): 181–185.  
Liu Wen-zheng, Li Cun-xiong, Qin Fan-xin, Pang Wen-pin. Heavy metal pollution and potential ecological risk in the soils around a high-arsenic coal mine area [J]. *Guizhou Agr Sci*, 2015, 43(7): 181–185 (in Chinese with English abstract).
- [29] 曾希柏, 苏世鸣, 吴翠霞, 王亚男. 农田土壤中砷的来源及调控研究与展望[J]. *中国农业科技导报*, 2014, 16(2): 85–91.  
Zeng Xi-bai, Su Shi-ming, Wu Cui-xia, Wang Ya-nan. Research and prospect of arsenic source and its regulation in arable land soil [J]. *J Agr Sci Technol*, 2014, 16(2): 85–91 (in Chinese with English abstract).
- [30] Marcotte S, Estel L, Minchin S, Leboucher S, Meur S L. Monitoring of lead, arsenic and mercury in the indoor air and settled dust in the natural history museum of rouen (France) [J]. *Atmos Pollut Res*, 2017, 8(3): 483–489.
- [31] 陈海燕, 高雪, 韩峰. 贵州省常用化肥重金属含量分析及评价[J]. *耕作与栽培*, 2006 (4): 18–19.  
Chen Hai-yan, Gao Xue, Han Feng. Analysis and evaluation of heavy metal content in common fertilizers in Guizhou Province [J]. *Tillag Cultivat*, 2006 (4): 18–19 (in Chinese with English abstract).
- [32] 刘钦普. 中国化肥施用强度及环境安全阈值时空变化[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(6): 214–221.  
Liu Qin-pu. Spatio-temporal changes of fertilization intensity and environmental safety threshold in China [J]. *Trans Chinese Soc Agr Eng*, 2017, 33(6): 214–221 (in Chinese with English abstract).
- [33] 周莉, 郑向群, 丁永祯, 黄宏坤, 郑顺安, 师荣光, 李晓华, 冯人伟, 王瑞刚. 农田镉砷污染防控与作物安全种植技术探讨[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(4): 613–619.  
Zhou Li, Zheng Xiang-qun, Ding Yong-zhen, Huang Hong-kun, Zheng Shun-an, Shi Rong-guang, Li Xiao-hua, Feng Ren-wei, Wang Rui-gang. Probes of prevention and control of farmland pollution by cadmium and arsenic and crop production safety [J]. *J Agr Environ Sci*, 2017, 36(4): 613–619 (in Chinese with English abstract).
- [34] 杨俊波, 刘鸿雁. 贵州省农业面源污染现状与生态农业发展[A]. 贵州省高效生态(有机)特色农业学术研讨会论文集. 贵阳: 贵州省农业工程学会, 2011.  
Yang Jun-bo, Liu Hong-yan. Present situation of agricultural

- non-point source pollution and development of ecological agriculture in Guizhou provinc [A]//Proceedings of the Symposium on Efficient Ecological (Organic) Characteristic Agriculture in Guizhou Province. Guizhou Society of Agricultural Engineering, 2011 (in Chinese with English abstract).
- [35] 郑禄林, 杨瑞东, 陈军, 高军波, 张旭, 魏怀瑞. 黔西南普安泥堡大型金矿床黄铁矿与毒砂标型特征及金的赋存状态[J]. 地质论评, 2017, 63(5): 1361–1377.  
Zheng Lu-lin, Yang Rui-dong, Chen Jun, Gao Jun-bo, Zhang Xu, Wei Huai-rui. Typomorphic characteristics of pyrite, arsenopyrite and occurrence of gold in the giant Nibao gold deposit, puan, southwestern Guizhou [J]. Geol Rev, 2017, 63(5): 1361–1377 (in Chinese with English abstract).
- [36] 卢新卫. 煤中砷的地球化学研究[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2004, 35(3): 348–354.  
Lu Xin-wei. Study on the geochemistry of arsenic in coal [J]. Acta Sci Nat Univ Nei Mongol, 2004, 35(3): 348–354 (in Chinese with English abstract).
- [37] 丁振华, 郑宝山, 庄敏, 胡天斗, 刘涛. 贵州中北部燃煤型砷中毒地区煤中砷的赋存状态研究[J]. 矿物学报, 2009, 29(1): 70–74.  
Ding Zhen-hua, Zheng Bao-shan, Zhuang Min, Hu Tian-dou, Liu Tao. Modes of occurrence of arsenic in high-As coals from north western Guizhou Province, China [J]. Acta Mineral Sinica, 2009, 29(1): 70–74 (in Chinese with English abstract).
- [38] 丁振华, 郑宝山, Finklman R B, Belkin H E, 陈朝刚, 周代兴, 周运书. 黔西南高砷煤的分布及地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2000, 29(5): 493–494.  
Ding Zhen-hua, Zheng Bao-shan, Finklman R B, Belkin H E, Chen Chao-gang, Zhou Dai-xing, Zhou Yun-shu. Distribution of high arsenic coals from southwest Guizhou Province [J]. Geochimica, 2000, 29(5): 493–494 (in Chinese with English abstract).
- [39] 李俊海. 黔西南高砷煤形成特殊性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2009.  
Li Jun-hai. Study on forming particularity of high arsenic coals in southwestern Guizhou [J]. Guiyang: Guizhou University, 2009 (in Chinese with English abstract).
- [40] 顾雪祥, 章永梅, 吴程赞, 彭义伟, 李葆华, 付绍洪, 夏勇, 董树义. 黔西南卡林型金矿床与古油藏的成因联系: 有机岩相学证据[J]. 地学前缘, 2013, 20(1): 92–106.  
Gu Xue-xiang, Zhang Yong-mei, Wu Cheng-yun, Peng Yi-wei, Li Bao-hua, Fu Shao-hong, Xia Yong, Dong Shu-yi. The genetic relationship between Carlin-type gold deposits and paleo-petroleum reservoirs in SW Guizhou, China: Evidence from organic petrography [J]. Earth Sci Front, 2013, 20(1): 92–106 (in Chinese with English abstract).
- [41] 聂爱国, 黄志勇, 谢宏. 黔西南地区高砷煤与金矿的成因研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2006, 21(3): 21–25.  
Nie Ai-guo, Huang Zhi-yong, Xie Hong. Research on origin between high-As coal and gold deposit in southwestern area of Guizhou Province [J]. J Hunan Univ Sci Technol (Nat Sci), 2006, 21(3): 21–25 (in Chinese with English abstract).
- [42] 王宇, 彭淑惠, 杨双兰. 云南岩溶区 As、Cd 元素异常特征[J]. 中国岩溶, 2012, 31(4): 377–381.  
Wang Yu, Peng Shu-hui, Yang Shuang-lan. The anomaly features of As and Cd in the karst area in Yunan Province [J]. Carsol Sinica, 2012, 31(4): 377–381 (in Chinese with English abstract).
- [43] 郑国东. 广西北部湾地区表层土壤重金属分布特征及其影响因素研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.  
Zheng Guo-dong. Factors influencing the distribution and accumulation of heavy metals in topsoil across Beibu gulf of Guangxi [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016 (in Chinese with English abstract).
- [44] 闭向阳, 马振东, 任利民. 鄂东南矿集区土壤砷环境地球化学特征[J]. 物探与化探, 2003, 27(6): 480–483.  
Bi Xiang-yang, Ma Zhen-dong, Ren Li-min. Environmental geochemistry of soil arsenic in ore cluster areas of southeastern Hubei [J]. Geophys Geochem Explor, 2003, 27(6): 480–483 (in Chinese with English abstract).
- [45] 陈武, 任明强, 王宁宁. As、Hg 元素对土壤环境质量和农产品质量安全的影响[J]. 贵州农业科学, 2009, 37(2): 164–166.  
Chen Wu, Ren Ming-qiang, Wang Ning-ning. The effects of arsenic and mercury on soil environmental quality and the quality security of agricultural products [J]. Guizhou Agr Sci, 2009, 37(2): 164–166 (in Chinese with English abstract).
- [46] 黎彤. 中国陆壳及其沉积层和上陆壳的化学元素丰度[J]. 地球化学, 1994, 23(2): 140–145.  
Li Tong. Element abundances of China's continental crust and its sedimentary layer and upper continental crust [J]. Geochimica, 1994, 23(2): 140–145 (in Chinese with English abstract).
- [47] 杨剑. 黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学研究[D]. 西安: 长安大学, 2009.  
Yang Jian. Study on the formation environment and geochemistry of lower cambrian black shale series, northern Guizhou Province, China [D]. Xi'an: Chang'an University, 2009 (in Chinese with English abstract).
- [48] 聂爱国, 龙江平. 贵州西南部高砷煤的砷(As)来源及所致中毒途径研究[J]. 贵州环保科技, 1996, 4(2): 25–28.  
Nie Ai-guo, Long Jiang-ping. Study on the sources of arsenic and the ways of poisoning in high arsenic coal in southwestern Guizhou Province [J]. Guizhou Environ Prot Sci Technol, 1996, 4(2): 25–28 (in Chinese with English abstract).
- [49] 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 周德全, 郑乐平, 黎廷宇. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学(D辑), 1999, 29(5): 441–449.  
Wang Shijie, Ji Hongbing, Ouyang Ziyuan, Zhou Dequan, Zheng Leping, Li Tingyu. Preliminary study on soil formation by weathering carbonate rocks [J]. Sci China (D), 1999, 29(5): 441–449 (in Chinese).
- [50] 刘秀明, 王世杰, 冯志刚, 孙承兴, 周德全. 贵州岩溶区镶嵌景观上覆土层的粒度分布特征及其指示意义[J]. 中国岩溶, 2002, 21(4): 245–251.  
Liu Xiu-ming, Wang Shi-jie, Feng Zhi-gang, Sun Cheng-xing,

- Zhou De-quan. The grain-size distributing features of soil layers on a carbonate-noncarbonate rock contact karst landscape in Guizhou Province and their indication [J]. *Carsol Sinica*, 2002, 21(4): 245-251 (in Chinese with English abstract).
- [51] 杨奇勇, 谢运球, 罗为群, 谷佳慧, 曾红春. 基于地统计学的土壤重金属分布与污染风险评价[J]. *农业机械学报*, 2017, 48(12): 248-254.
- Yang Qi-yong, Xie Yun-qiu, Luo Wei-qun, Gu Jia-hui, Zeng Hong-chun. Spatial distribution and soil pollution risk evaluation of soil heavy metals content based on geostatistics [J]. *Trans Chinese Soc Agr Mech*, 2017, 48(12): 248-254 (in Chinese with English abstract).
- [52] 周德全, 王世杰, 刘秀明. 石灰土(碳酸盐岩风化壳)形成地球化学过程研究[J]. *地球与环境*, 2005, 33(2): 31-38.
- Zhou De-quan, Wang Shi-jie, Liu Xiu-ming. Study on geochemical processes in limestone soil profiles [J]. *Earth Environ*, 2005, 33(2): 31-38 (in Chinese with English abstract).
- [53] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. *环境科学进展*, 1998, 6(1): 22-37.
- Xie Zheng-miao, Huang Chang-yong, He Zhen-li. Chemical equilibria of arsenic in soils [J]. *Adv Environ Sci*, 1998, 6(1): 22-37 (in Chinese with English abstract).
- [54] 石荣, 贾永锋, 王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. *土壤通报*, 2007, 38(3): 584-589.
- Shi Rong, Jia Yong-feng, Wang Cheng-zhi. A review of arsenic adsorption onto mineral constitutions in the soil [J]. *Chinese J Soil Sci*, 2007, 38(3): 584-589 (in Chinese with English abstract).
- [55] 谢代兴, 杨杨, 苏春田, 孟小军. 碳酸盐岩与碎屑岩母质土壤地球化学特征及质量差异[J]. *贵州农业科学*, 2015, 43(4): 128-132.
- Xie Dai-xing, Yang Yang, Su Chun-tian, Meng Xiao-jun. Contrasts of geochemical characteristics and environmental quality between soil of carbonate and clastic matrix [J]. *Guizhou Agr Sci*, 2015, 43(4): 128-132 (in Chinese with English abstract).
- [56] 熊玲, 张瑞雪, 吴攀, 杨绍章. 碳酸盐岩处理煤矿酸性废水的试验研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(8): 45-48.
- Xiong Ling, Zhang Rui-xue, Wu Pan, Yang Shao-zhang. Experimental study on acid coal mine drainage treatment with carbonate [J]. *Technol Water Treat*, 2010, 36(8): 45-48 (in Chinese with English abstract).
- [57] 陶平, 马荣, 杜昌乾, 雷志远, 杨光龙, 朱华. 遵义地区岩石及土壤环境元素分布和农业地质环境评述[J]. *贵州地质*, 2005, 22(3): 157-161.
- Tao Ping, Ma Rong, Du Chang-qian, Lei Zhi-yuan, Yang Guang-long, Zhu Hua. Microelements distribution in the rock and soil and appraisal for the agrogeological environment in the Zunyi area [J]. *Guizhou Geol*, 2005, 22(3): 157-161 (in Chinese with English abstract).
- [58] 何腾兵, 董玲玲, 李广枝, 刘元生, 舒英格, 罗海波, 刘方. 贵阳市乌当区不同母质发育的土壤理化性质和重金属含量差异研究[J]. *水土保持学报*, 2006, 20(6): 157-162.
- He Teng-bing, Dong Ling-ling, Li Guang-zhi, Liu Yuan-sheng, Shu Ying-ge, Luo Hai-bo, Liu Fang. Change of physical-chemical properties and heavy metal element in Soil from different parent material/rock [J]. *J Soil Water Conserv*, 2006, 20(6): 157-162 (in Chinese with English abstract).
- [59] 王尚彦, 况顺达, 戴传固, 王明章, 刘家仁. 白云岩和石灰岩山区石漠化速度差异原因分析[J]. *贵州地质*, 2009, 26(1): 49-51.
- Wang Shang-yan, Kuang Shun-da, Dai Chuan-gu, Wang Ming-zhang, Liu Jia-ren. Analyses on the reason of rocky desertification speed difference of dolomite and limestone in mountain area [J]. *Guizhou Geol*, 2009, 26(1): 49-51 (in Chinese with English abstract).
- [60] 赵洋毅, 周运超, 段旭. 黔中喀斯特地区不同岩性土壤的抗蚀抗冲性研究[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(29): 9311-9313, 9317.
- Zhao Yang-yi, Zhou Yun-chao, Duan Xu. Anti-erodibility and anti-scourability of different lithological soils in karst area of central Guizhou Province [J]. *J Anhui Agr Sci*, 2007, 35(29): 9311-9313, 9317 (in Chinese with English abstract).
- [61] 张莉, 季宏兵, 高杰, 李锐, 李今今. 贵州碳酸盐岩风化壳主元素、微量元素及稀土元素的地球化学特征[J]. *地球化学*, 2015, 44(4): 323-336.
- Zhang Li, Ji Hong-bing, Gao Jie, Li Rui, Li Jin-jin. Geochemical characteristics of major, trace and rare earth elements in typical carbonate weathered profiles of Guizhou plateau [J]. *Geochimica*, 2015, 44(4): 323-336 (in Chinese with English abstract).