

喀斯特地区典型风化剖面重金属超标程度及元素迁移特征研究

孙子媛¹ 文雪峰¹ 吴攀¹ 刘鸿雁¹ 刘元生¹ 潘秋筑¹ 魏晓^{1,2,*} 吴珊珊¹

(1. 贵州大学, 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

摘要: 我国西南喀斯特地区是著名的重金属元素地球化学异常区。除了人类活动所导致的土壤污染问题以外,地质背景很可能是造成土壤重金属超标的重要因素。为了弄清岩石风化和成土过程中重金属的释放规律及其环境效应,本次研究以贵州省罗甸县典型的碳酸盐岩和碎屑岩风化剖面为载体,采用实地调查、地球化学测试分析等手段,结合质量平衡系数的计算方法对研究剖面的重金属元素超标程度及元素迁移规律展开调查。研究表明:碳酸盐岩比泥质岩具有更高的重金属元素释放潜能,其风化和成土过程向环境中释放重金属的量与风化壳的发育程度有关。研究区石灰土剖面重金属元素超标程度严重,且以 Cd 和 As 的超标程度最大。地带性黄壤中 Cr、Ni 元素的富集很可能与剖面发育过程中铁氧化物的沉淀富集有关。综合分析认为岩性不同所导致的风化速率的差异很可能是造成碳酸盐岩和泥质岩剖面重金属淋失程度差异的主要原因。而且,重金属元素在风化剖面中的迁移规律受元素自身地球化学性质、母岩类型和风化壳发育程度等多重因素控制。

关键词: 石灰土; 黄壤; 重金属; 元素迁移; 喀斯特地区

中图分类号: P595; X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2019)01-0050-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.011

随着我国社会经济的迅猛发展,总体粗放的经济发展模式所引发的环境污染问题日益突出。与大气污染和水污染相比,土壤污染具有隐蔽性、滞后性、积累性、持续性和难可逆性等特点,致使土壤污染的修复和治理工作难度加大。自二十世纪七十年代以来,科研工作者对土壤重金属的赋存形态^[1]、生物毒性^[2]、污染物来源^[3]、土壤污染评价方法^[4]和修复技术^[5]等领域开展了研究。其中,人类活动所引发的土壤重金属污染问题始终是本领域研究的焦点^[6,7]。然而,相关数据显示土壤重金属含量超标除了与人为污染有关,特殊的地质背景亦可能造成区域性的土壤重金属超标现象^[8]。例如,西南地区是我国重要的有色金属产区,由于某些地层重金属背景值过高,加之过度的矿山开采和冶炼活动,从而导致该区土壤多种重金属含量远高于全国土壤背景值,成为著名的重金属地球化学异常区。因此,从地质背景角度出发,特殊地层和岩石

风化土壤的重金属超标问题逐渐受到关注^[9]。已有研究表明,喀斯特地区碳酸盐岩风化土壤^[10]以及河流沉积物^[11-12]中某些重金属元素超标。然而,上述研究仅从土壤重金属含量特征、形态分布、超标程度和环境评价等角度展开研究,缺少对岩石风化和成土过程中重金属元素释放、迁移和富集规律的探讨。

因此,本次研究以贵州省罗甸县及周边地区为研究区域,选择贵州高原典型土壤(黄壤和石灰土)剖面为研究对象,通过实地调查和地球化学数据分析,探究不同岩石类型风化土壤中重金属元素含量超标情况、风化壳发育程度和重金属分布特征之间的耦合关系,揭示喀斯特地区岩石风化和成土演化过程中重金属的释放、迁移和富集规律,进而为改善喀斯特地区生态环境提供科学依据。

收稿日期: 2018-08-06; 改回日期: 2018-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473027); 贵州省生态学一流学科建设项目[GNYL(2017)007]; 贵州省普通高等学校特色重点实验室项目[黔教合 KY 字(2016)001]; 国家自然科学基金委贵州省人民政府联合基金项目(U1612442-2); 贵州大学引进人才科研项目[贵大人基合字(2017)53号]。

第一作者简介: 孙子媛(1997-),女,本科生,农业资源与环境专业。E-mail: 1803927098@qq.com.

* 通讯作者: 魏晓(1983-),男,副教授,地球化学专业,研究方向为环境地球化学、第四纪地质学和农业资源与环境。E-mail: xwei1@guz.edu.cn.

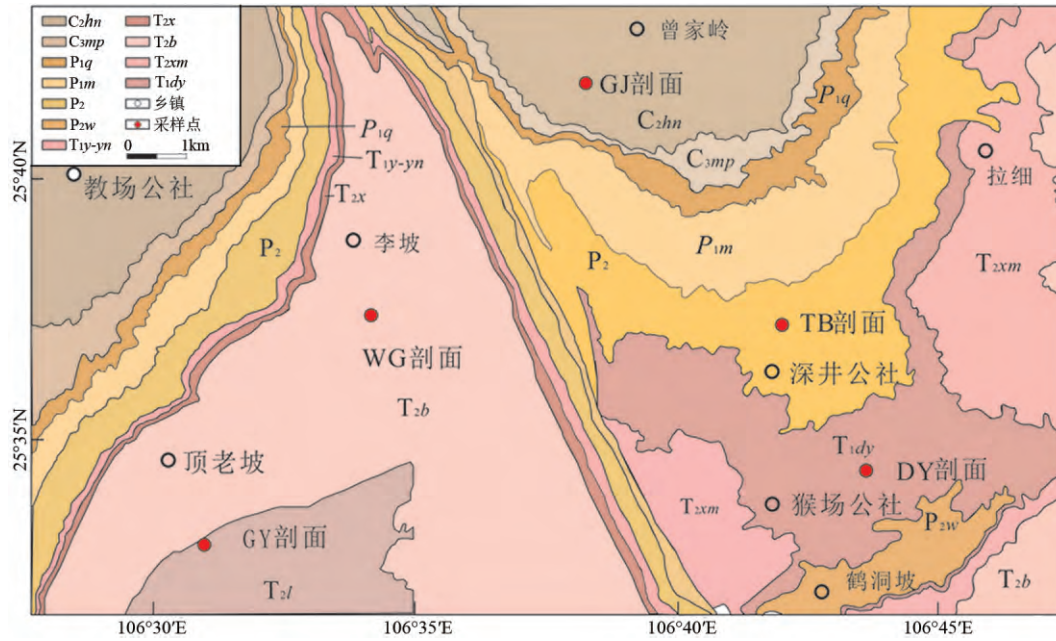


图 1 研究区地质图及采样点位置

Fig.1 Map of geographic position and sampling points in the study area

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省罗甸县(N25°06'~25°45' , E106°23'~107°03') , 本区地处云贵高原南缘向桂西北山区与丘陵过渡的斜坡地带 , 地势北高南低呈阶梯式下降。丰富的水资源使得该地地形复杂、地貌多样 , 以山地为主 , 山地占总面积的 85.8% , 同时还拥有大量的溶洞、溶丘、暗河。气候属亚热带季风气候 , 年均温 19.6℃ , 年降水量 1 150 mm。研究区主要出露地层包括: 二叠系、三叠系、石炭系 , 主要岩石类型为碳酸盐岩 , 偶见碎屑岩夹层(图 1)。

1.2 剖面描述

本次研究以该区主要出露岩石类型(碳酸盐岩和碎屑岩) 风化剖面为主要研究对象 , 共采集 4 个碳酸盐岩风化剖面 and 1 个泥质岩风化剖面(图 1)。其中 , 碳酸盐岩风化剖面包含 1 个风化程度较强的地带性黄壤剖面和 3 个风化程度较弱的石灰岩剖面。剖面具体描述如下:

碳酸盐岩风化剖面

(1) 黄壤剖面

TB 剖面: 位于罗甸县边阳镇的下冲村(N 25°36' 35" , E 106°44' 66") , 海拔 913 m , 基岩是二叠系吴家坪组(P₂) 浅灰至深灰色中厚层燧石灰岩 , 其上发育的风化壳为典型的地带性黄壤 , 剖面整体厚度约为 3 m , 表层为暗褐色腐殖层 , 厚度约为 40 cm(图 2)。

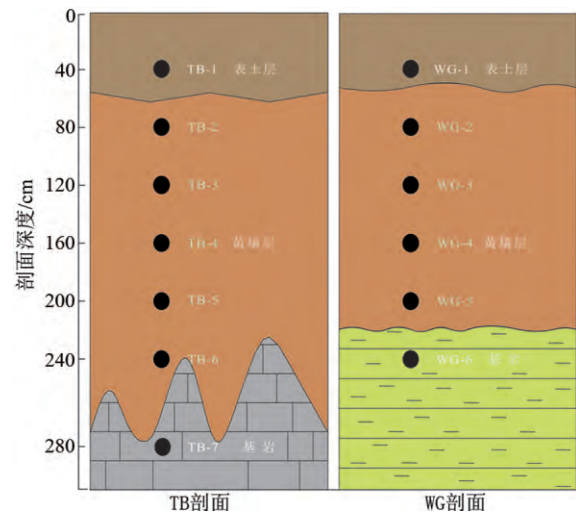


图 2 研究区碳酸盐岩和泥质岩风化剖面柱状图

Fig.2 Histogram of carbonate rocks and calcareous rocks' weathering profiles in the study area

(2) 石灰土剖面

DY 剖面: 位于罗甸县大拥村(N25°33'28" , E106°45'58") , 海拔 859 m , 基岩是三叠系大冶组(T_{1dy}) 灰色薄层灰岩 , 其上发育的土壤是黄褐色石灰土 , 厚度约为 30~40 cm;

GY 剖面: 位于大贵州滩外缘 , 涟江边告牙村(N25°32'09" , E106°30'29") , 海拔 500 m , 基岩是三叠系凉水井组(T_{2l}) 浅灰至深灰色块状灰岩 , 其上发育的土壤是褐色石灰土 , 厚度约为 0~30 cm;

GJ 剖面: 位于罗甸县边阳乡关家函村(N25°39'

15" ,E106°44'08") ,基岩是是石炭系黄龙组石灰岩 (C₂hn) ,其上发育的土壤是红色石灰土 ,厚度约为 30~40 cm ;

泥质岩风化剖面

WG 剖面: 该采样点位于罗甸县翁冠村以南 500 m 处(N25°36'43.46" ,E106°34'45") ,海拔为 905 m ,基岩为三叠系边阳组(T₂b) 浅黄绿色中厚层钙质泥岩 ,其上发育的风化壳为典型黄壤 ,剖面整体厚度为 240 m ,表层为暗灰色土壤 ,厚度约为 30~40 cm (图 2) ;

1.3 样品处理及分析测试方法

土壤经自然烘干后 ,过 80 目筛去除石砾和动植物残体 ,用缩分法混合均匀 ,研磨过 200 目筛待用。岩石样品清洗烘干后 ,用球磨机粉碎至 200 目待用。称取粉末状待测样品 0.5 g 置于聚四氟乙烯消解罐 ,以 HNO₃、HClO₄、HF 混酸消化 ,用 5% 的硝酸转移至 50 mL 容量瓶稀释定容 ,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 测定样品中的重金属元素含量 ,测试数据由中国科学院地球化学研究所提供 ,主要测试重金属元素包括 As、Pb、Cd、Zn、Cu、Ni 和 Cr。

根据中国农业行业标准(NY/T1377-2007) 的要求 ,用电位测定法对土壤样品进行 pH 测试。其中浸提液为去离子水 ,水土质量比为 2.5 : 1。

2 结果与讨论

2.1 研究区剖面重金属元素超标情况分析

研究区各风化剖面重金属元素含量列于表 1。我们采用《中华人民共和国土壤环境质量标准(GB 15618-1995) 二级》(下文均称国标) 为评价标准 (表 2) ,利用单因子指数法和内梅罗综合污染指数法判定研究区风化剖面土壤的重金属元素含量超标情况。

单因子污染指数计算公式:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

P_i : 为土壤中 i 类重金属污染物的污染指数;

C_i : 为 i 类重金属污染物的实测含量 ($\mu\text{g/g}$) ;

S_i : 为土壤的 i 类重金属污染物的背景值($\mu\text{g/g}$) 。

内梅罗综合污染指数计算公式:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(\bar{P})^2 + P_{\text{imax}}^2}{2}} \quad (2)$$

$P_{\text{综}}$: 某土壤剖面重金属污染的综合指数;

\bar{P} : 某一剖面中各项污染指数的平均值;

P_{imax} : 某土壤剖面中最大单项污染指数。

表 1 研究区风化剖面多种重金属元素含量及土壤 pH

Table 1 Concentrations of heavy metals and soil pH values of weathering profiles in the study area

样品编号	岩石/土壤类型	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Zr	pH
		$\mu\text{g/g}$								
GJ-1	灰岩	8.42	23.30	1.02	3.17	1.45	0.24	0.42	0.92	—
GJ-2	石灰土	239.49	115.00	33.80	273.00	135.55	5.39	52.54	304.00	7.01
DY-1	灰岩	10.67	17.90	4.51	10.60	3.06	0.06	1.77	10.40	—
DY-2	石灰土	126.59	53.80	36.80	130.00	34.15	0.23	42.68	326.00	7.26
GY-1	灰岩	0.84	23.10	2.01	3.16	0.25	0.06	0.53	1.29	—
GY-2	石灰土	125.09	75.90	43.20	243.00	66.58	1.57	79.48	340.00	7.47
TB-1	灰岩	16.57	23.40	1.89	4.72	1.03	0.14	0.44	1.93	—
TB-2	黄壤	108.01	53.40	32.80	105.00	40.53	0.21	28.82	230.00	5.37
TB-3	黄壤	105.12	45.20	29.00	107.00	22.86	0.19	25.61	214.00	5.38
TB-4	黄壤	302.70	114.00	21.20	66.40	23.92	0.11	18.18	230.00	5.45
TB-5	黄壤	115.48	27.70	20.20	68.90	26.05	0.13	17.51	265.00	5.25
TB-6	黄壤	101.44	26.10	15.70	76.90	31.36	0.13	19.40	267.00	4.67
TB-7	黄壤	71.17	15.90	12.20	69.50	21.00	0.16	21.84	259.00	4.19
WG-1	泥质岩	79.15	52.10	32.90	114.00	11.99	0.31	49.10	181.00	—
WG-2	黄壤	88.83	38.90	30.50	118.00	20.47	0.15	37.47	230.00	5.56
WG-3	黄壤	77.33	30.60	24.80	95.00	18.47	0.13	35.69	221.00	5.19
WG-4	黄壤	56.77	17.40	16.10	65.00	15.28	0.12	20.73	326.00	4.93
WG-5	黄壤	312.08	136.00	19.70	68.80	11.77	0.14	25.05	312.00	4.96
WG-6	黄壤	58.56	20.00	19.20	85.60	12.17	0.12	26.94	317.00	4.82

注: 表中 “—” 表示基岩 pH 未测定。

表 2 土壤标准、单因子指数与内梅罗综合指数评判标准

Table 2 The Standard of soil, the Judging Standard of single factor index and Nemerom composite index

元素	国标二级标准			等级	单因子指数		内梅罗综合指数	
	pH<6.5	6.5≤pH≤7.5	pH>7.5		超标指数	超标程度	超标指数	超标程度
Cr	150	200	250	I	$P_i < 1$	未超标	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	未超标
Ni	40	50	60		$1 < P_i < 2$	轻微超标	$0.7 \leq P_{\text{综}} \leq 1$	超标阈值
Cu	50	100	100	III	$2 < P_i < 3$	中等超标	$1 \leq P_{\text{综}} \leq 2$	轻微超标
Zn	200	250	300		$P_i > 3$	严重超标	$2 \leq P_{\text{综}} \leq 3$	中等超标
As	40	30	25	V			$P_{\text{综}} \geq 3$	严重超标
Cd	0.3	0.3	0.6					
Pb	250	300	350					

注: 表中土壤标准为《中华人民共和国土壤环境质量标准(GB 15618-1995) 二级》。

表 3 研究区各风化剖面土壤单因子指数和内梅罗指数重金属超标情况

Table 3 Excessive degrees of heavy metals in different weathering profiles of the study area by Single factor index and Nemerom composite

样品编号	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	\bar{P}	P_{max}	$P_{\text{综}}$	等级
GJ-2	1.20	2.30	0.34	1.09	4.52	17.97	0.18	3.94	17.97	13.01	严重超标
DY-2	0.63	1.08	0.37	0.52	1.14	0.77	0.14	0.66	1.14	0.93	未超标
GY-2	0.63	1.52	0.43	0.97	2.22	5.23	0.26	1.61	5.23	3.87	严重超标
TB-2	0.72	1.34	0.66	0.53	1.01	0.70	0.12				
TB-3	0.70	1.13	0.58	0.54	0.57	0.63	0.10				
TB-4	2.02	2.85	0.42	0.33	0.6	0.37	0.07	0.60	2.85	2.06	中等超标
TB-5	0.77	0.69	0.40	0.34	0.65	0.43	0.07				
TB-6	0.68	0.65	0.31	0.38	0.78	0.43	0.08				
TB-7	0.47	0.40	0.24	0.35	0.53	0.53	0.09				
WG-2	0.59	0.97	0.61	0.59	0.51	0.50	0.15				
WG-3	0.52	0.77	0.50	0.48	0.46	0.43	0.14				
WG-4	0.38	0.44	0.32	0.33	0.38	0.40	0.08	0.55	3.40	2.44	中等超标
WG-5	2.08	3.40	0.39	0.34	0.29	0.47	0.10				
WG-6	0.39	0.50	0.38	0.43	0.30	0.40	0.11				

从表 1 中可以看出,碳酸盐岩风化土壤的重金属元素含量均显著高于基岩,而泥质岩与其风化土壤中的重金属元素含量相当。这说明碳酸盐岩风化土壤相对于基岩,重金属元素表现出明显的富集特征,很大程度上与碳酸盐岩风化过程中 Ca、Mg 离子的大量淋失有关。

内梅罗综合污染指数法研究结果显示碳酸盐岩风化的石灰土重金属元素超标程度严重,而碳酸盐岩和泥质岩风化的地带性黄壤重金属元素超标程度不显著(表 3)。这一结果说明岩性和风化程度对土壤的重金属含量均有较强的控制作用。首先,泥质岩本身重金属含量偏低,造成其风化土壤重金属含量不高;尽管碳酸盐岩中重金属含量不高,但其风化土壤往往会由于元素富集作用而造成不同程度的重金属元素超标现象。其次,碳酸盐岩风化的黄壤为风化程度高的地带性土壤,气候和时间往往是控制其发育程度的主要因素;石灰土为风化程度低的初育土,土壤性质受母岩影响较强。虽然,

这两类土壤均由碳酸盐岩风化而来,但是它们的重金属元素含量却表现出较大差异。黄壤中重金属轻度超标,而石灰土中重金属元素富集和超标程度尤为显著(达到严重超标程度),这一研究结论与谢代兴等^[13]调查结果相一致。

单因子污染指数法研究结果表明地带性黄壤剖面(TB 和 WG 剖面)的特殊层位(例如 TB-4 和 WG-5)元素 Cr 和 Ni 含量超标程度中等,而其他重金属元素均为达到超标水平;石灰土剖面中重金属元素 Cd 和 As 含量超标程度严重,特别是石灰土样品 GJ-2 中 Cd 含量超过国家标准 17.97 倍。综上所述,研究区石灰土重金属超标程度严重,其中元素 Cd 和 As 含量超标程度最为严重,而地带性黄壤中重金属含量为轻度超标。

2.2 风化过程中重金属元素的释放、迁移和富集规律

质量平衡系数通常被用来评估某种微量元素相对于新鲜基岩的迁移和富集规律^[14-15]。为了探

究重金属元素在各个剖面中的迁移和富集规律,本文亦尝试采用该方法探讨研究剖面中重金属元素在垂向上的分布特征(表4图3)。

质量平衡系数(τ)可以通过方程(1)来定义:

$$\tau = \left(\frac{X}{Zr} \right)_s / \left(\frac{X}{Zr} \right)_p - 1 \quad (1)$$

式中的下角标 S 代表任意待测样品,下角标 P 表示新鲜基岩。 τ 值=0,意味着待测样品中的元素 X 相对于新鲜基岩没有任何迁移; τ 值>0,表示系统有外来 X 元素的加入; τ 值<0,说明样品中的元素 X 在风化和蚀变过程中有迁移或者损失; τ 值=-1 时,代表元素 X 已经被全部迁移殆尽。

表4 研究区各风化剖面土壤重金属元素的平衡系数

Table 4 Mass balance coefficients of soil heavy metals of different weathering profiles in the study area

样品编号	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
GJ-2	-0.91	-0.99	-0.90	-0.74	-0.72	-0.93	-0.63
DY-2	-0.62	-0.90	-0.74	-0.61	-0.64	-0.87	-0.23
GY-2	-0.44	-0.99	-0.92	-0.71	0.01	-0.90	-0.43
TB-2	-0.95	-0.98	-0.85	-0.81	-0.67	-0.99	-0.45
TB-3	-0.94	-0.98	-0.86	-0.80	-0.80	-0.99	-0.48
TB-4	-0.85	-0.96	-0.91	-0.88	-0.81	-0.99	-0.65
TB-5	-0.95	-0.99	-0.92	-0.89	-0.82	-0.99	-0.71
TB-6	-0.96	-0.99	-0.94	-0.88	-0.78	-0.99	-0.68
TB-7	-0.97	-0.99	-0.95	-0.89	-0.85	-0.99	-0.63
WG-2	-0.12	-0.41	-0.27	-0.19	0.34	-0.61	-0.40
WG-3	-0.20	-0.52	-0.38	-0.32	0.26	-0.64	-0.40
WG-4	-0.60	-0.81	-0.73	-0.68	-0.29	-0.79	-0.77
WG-5	1.29	0.51	-0.65	-0.65	-0.43	-0.74	-0.70
WG-6	-0.58	-0.78	-0.67	-0.57	-0.42	-0.79	-0.69

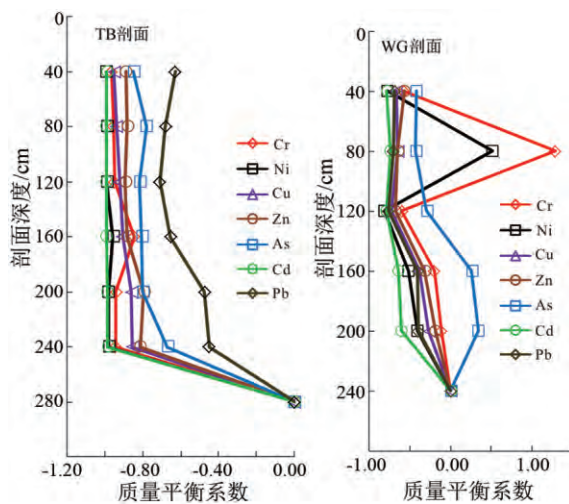


图3 质量平衡系数与采样深度关系图

Fig.3 Skest of the relationship between mass balance coefficient and sampling depth

虽然碳酸盐岩(TB剖面)和泥质岩(WG剖面)风化的地带性黄壤重金属含量均为轻度超标,但是两类典型剖面的重金属淋失程度存在显著差异。WG剖面各种重金属元素的质量平衡系数明显大于TB剖面(表4),表明碳酸盐岩风化剖面重金属淋失程度明显强于泥质岩风化剖面。同时也表明碳酸盐岩相对于泥质岩具有更高的重金属元素释放潜能,只是由于元素Ca、Mg的“稀释效应”致使重金属在碳酸盐岩中的含量不明显。碳酸盐岩风化过程中,Ca、Mg会随着碳酸盐岩矿物的分解而迅速淋失,从而造成重金属在石灰土中相对富集和含量超标的现象。由此看来,碳酸盐岩的风化作用很可能是造成研究区,乃至广大华南喀斯特地区自然风化(非人为干扰)土壤重金属地球化学异常的重要原因之一。

从质量平衡系数与采样深度关系图(图3)中可以看出,TB剖面多种重金属元素自上而下整体表现出强烈淋溶的特征,而WG剖面多种重金属元素则表现为上部相对亏损(Cr、Ni除外)下部相对富集(甚至元素As在剖面底部的富集系数已经大于零)的特征。在相同区域气候和地貌条件下,上述两类典型风化剖面的重金属迁移富集特征的差异很大程度上是由岩性差异造成的。碳酸盐岩风化通常经历两个阶段^[16]:第一个阶段为碳酸盐岩矿物(方解石和白云石)的淋溶过程,第二阶段为硅酸盐矿物(层状硅酸盐矿物)的深度风化过程。“第二阶段”实际上类似于泥质岩的风化过程,即以硅酸盐矿物风化为主的过程。碳酸盐矿物在中国南方湿热气候条件下可以迅速溶解,而硅酸盐矿物的分解则相对较为缓慢。由此推测岩性不同所导致的风化速率的差异很可能是造成研究区两类典型剖面重金属淋失程度差异的主要原因。如果这一推论成立,本次研究结果同时也暗示了碳酸盐岩中的重金属元素很可能有相当一部分赋存于碳酸盐岩矿物之中。

另外,在黄壤风化剖面的中部和上部(样品TB-4和WG-5),元素Cr、Ni的质量平衡系数明显偏高,而且在该层位元素Cr、Ni的含量明显超过国家二级标准(表3),表现出显著富集,甚至有外源迁入($\tau_{WG-5}^{Cr, Ni} > 0$)的特征(表4,图3)。同时,我们发现样品TB-4和WG-5中其它重金属元素并未富集,这很可能也暗示了元素Cr、Ni的富集受同一种因素控制,从而与其它重金属元素发生了分异现象。实际

上,元素 Cr、Ni 在土壤中超常富集的现象已有报道,这很可能与铁质壳的形成有关^[17]。在风化壳的形成和发育过程中,风化壳表层的可溶态和胶体态铁会随风化流体淋溶并向下迁移,当地球化学场发生变化时(如 pH 升高),铁会以氧化铁/氢氧化铁的形式在此处重新沉淀析出形成铁质壳。与此同时,多种亲铁元素(如 Cr、Ni)会随铁质壳共同沉淀和富集^[18]。但是,在石灰土剖面中元素 Cr、Ni 并无富集或超标现象,这很可能与此类风化剖面的风化程度较低有关。

从整体来看,TB 剖面中 Cd、Ni、Cr 的迁移程度最强,Cu、Zn 次之,As、Pb 的迁移程度最弱。三个石灰土剖面与 TB 剖面的情况类似: Ni、Cd、Cu 的迁移程度最强,Cr、Zn 次之,Pb、As 的迁移程度最弱。然而,WG 剖面与 TB 剖面有所不同: Cd、Pb 的迁移程度最强,Cu、Zn、Ni 次之,As、Cr 的迁移程度最弱。从重金属元素的地球化学性质上分析,Cd、Ni、Cr、Cu、Zn 在表生环境中大多以阳离子形态存在,其化合物和络合物的水溶性高,因此它们表现出较强迁移能力。但是,由于 Cr、Ni 常以类质同象的形式进入粘土矿物晶格内,并置换八面体片中的 Al^{3+} 离子,致使泥质岩风化剖面中 Cr、Ni 的活动性明显低于碳酸盐岩风化剖面。通常在土壤中的 Pb 迁移能力较弱,然而,南方酸性土壤环境和强烈的淋溶条件可能会增加它的活动性,致使 WG 剖面中 Pb 的迁移程度较强。TB 剖面中,Pb 的活动性明显降低,特别是在剖面底部出现了 Pb 的相对富集层(图 3),而在石灰土剖面中 Pb 的迁移程度更弱。综合分析认为,这很可能与碳酸盐岩风化剖面中难溶的 $PbCO_3$ 含量增加有关^[19]。As 的地球化学性质有别于其它重金属元素,它在表生环境中通常以 As(III) 和 As(V) 形态存在于土壤中,形成亚砷酸盐和砷酸盐类。

研究区地带性黄壤剖面(TB 和 WG 剖面)As 的迁移能力都相对较低,这反映了我国南方酸性富铁、铝土壤中的铁、铝氧化物容易与 AsO_4^{3-} 结合,形成砷酸铁、铝等难溶盐类物质^[20]。研究区石灰土剖面中 As 的活动性依然较差,且含量超过国家土壤二级标准,这很可能与石灰土中含有大量碳酸盐岩矿物有关。有研究表明 AsO_4^{3-} 可以吸附或沉淀于碳酸盐表面而降低其移动性^[21]。

3 结论

通过对贵州省罗甸县典型风化剖面重金属元素的地球化学行为特征分析研究,得到以下结论:

1) 与泥质岩相比碳酸盐岩具有更高的重金属元素释放潜能,碳酸盐岩风化和成土过程很可能是造成研究区,乃至广大华南喀斯特地区自然风化土壤重金属地球化学异常的重要原因之一。

2) 碳酸盐岩在风化初期,即石灰土发育阶段,重金属元素超标程度严重。研究区石灰土均以 Cd 和 As 的超标程度最大;经历长期风化淋溶过程后,即黄壤发育阶段,重金属元素转为轻度超标。据此推测,碳酸盐岩风化过程向环境中释放重金属的量与风化壳的发育程度密切相关。

3) 岩性不同所导致的风化速率的差异很可能是造成碳酸盐岩和泥质岩剖面重金属淋失程度差异的主要原因。进而推测碳酸盐岩中的重金属元素很可能有相当一部分赋存于碳酸盐岩矿物之中。

4) 地带性黄壤中 Cr、Ni 元素的富集很可能与剖面发育过程中铁氧化物的沉淀富集有关。

5) 在区域气候和地貌条件相似条件下,重金属元素在风化剖面中的迁移规律受元素自身地球化学性质、母岩类型和风化壳发育程度等多重因素控制。

参 考 文 献

- [1] Castilho P D, Rix I. Ammonium acetate extraction for soil heavy metal speciation; model aided soil test interpretation[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1-4): 59-64.
- [2] 孙晋伟,黄益宗,石孟春,等. 土壤重金属生物毒性研究进展[J]. 生态学报, 2008, 28(6): 2861-2869.
- [3] Sun Y, Zhou Q, Xie X, et al. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1-3): 455.
- [4] 郭笑笑,刘丛强,朱兆洲,等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 889-896.
- [5] 骆永明. 金属污染土壤的植物修复[J]. 土壤, 1999, 31(5): 261-265.
- [6] 蔡美芳,李开明,谢丹平,等. 我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S2): 223-230.
- [7] Viard B, Pihan F, Promeyrat S, et al. Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: bioaccumulation in soil, graminaceae and land snails [J]. Chemosphere, 2004, 55(10): 1349-1359.
- [8] 何腾兵,董玲玲,刘元生,等. 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.
- [9] 何邵麟,龙超林,刘应忠,等. 贵州地表土壤及沉积物中镉的地球化学与环境问题[J]. 贵州地质,2004,21(4): 245-250.
- [10] 龙家寰,刘鸿雁,刘方,等. 贵州省典型污染区土壤中镉的空间分布及影响机制[J]. 土壤通报,2014(5): 1252-1259.
- [11] 范成五,张邦喜,秦松,等. 贵州麦西河沉积物及土壤中重金属分布特征及污染评价[J]. 湖北农业科学,2012,51(20): 4485-4490.
- [12] 吴攀,刘丛强,张国平,等. 碳酸盐岩矿区河流沉积物中重金属的形态特征及潜在生态风险[J]. 生态与农村环境学报,2004,20(3): 28-31.
- [13] 谢代兴,杨杨,苏春田,等. 滇东南石灰土重金属超标程度及潜在生态危害评价:以三迭系至寒武系地层土壤为例[J]. 贵州农业科学,2015,1: 162-166.
- [14] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. Nature, 1979, 279: 206-210.
- [15] Chadwick O A, Brimhall G H, Hendricks D M. From a black to a gray box—a mass balance interpretation of pedogenesis [J]. Geomorphology, 1990, 3: 369-390.
- [16] 王世杰,季宏兵. 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.
- [17] 李艳丽. 贵州碳酸盐岩红色风化壳稀土富集与分异的机理研究[D]. 中国科学院研究生院(地球化学研究所) 2004.
- [18] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社,1984: 1-548.
- [19] 李小平,王继文,赵亚楠,等. 城市土壤中铅地球化学过程与儿童铅暴露的关系[J]. 国外医学医学地理分册,2016,37(2): 85-92.
- [20] Fordham A W, Norrish K. Electron microprobe and electron microscope studies of soil particles [J]. Australian Journal of Soil Research, 1979, 17(3): 283-306.
- [21] Ayoub G M, Mehawej M. Adsorption of arsenate on untreated dolomite powder [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148: 259-266.

Excessive Degrees and Migration Characteristics of Heavy Metals in Typical Weathering Profiles in Karst Areas

SUN Ziyuan¹, WEN Xuefeng¹, WU Pan¹, LIU Hongyan¹, LIU Yuansheng¹,
PAN Qiuzhu¹, WEI Xiao^{1,2}, WU Shanshan¹

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The karst area in southwest China is a famous geochemical anomaly region of heavy metals. Besides human activities, the regional geological background could be another significant factor for which results in excessive heavy metals in soils. In order to figure out releasing rules and environmental effects of heavy metals during weathering and pedogenesis processes of rocks, investigations of excessive degrees and migration rules of heavy metals in representative weathering profiles of carbonate and clastic rocks in the Luodian County, Guizhou, were carried out using field surveys, geochemical analyses and mass balance calculations. The results show that, compared to clastic rocks, carbonate rocks have higher potential to release heavy metals, and that the amount of heavy metals released from carbonate rocks by either weathering or pedogenesis process is closely related to the weathered crust development degree. In the study area, concentrations of heavy metals in calcareous soil profiles exceed the national standards remarkably, especially of Cd and As. The enrichments of Cr and Ni in yellow soils are probably associated to the precipitation and enrichment of iron oxides during the development processes of weathering profiles. The difference of weathering rates caused by different lithology is probably the main reason for the difference of heavy metal leaching degrees between carbonate rocks and mudstone profiles. Moreover, the migrations of heavy metals in weathering profiles are controlled by their geochemical properties, parent rock types and development degrees of weathered crusts.

Key words: calcareous soil; yellow soil; heavy metal element; element migration; Karst region