

DOI: 10.12401/j.nwg.2023170

宁镇矿集区岩石风化成土过程中重金属迁移富集特征

陈雪¹, 汪小祥¹, 景山¹, 张杰¹, 张响荣²

(1. 江苏省地质局, 江苏 南京 210007; 2. 湖北省地质实验测试中心(国土资源部武汉矿产资源监督检测中心)湖北 武汉 430000)

摘要: 岩石的风化成土作用造成重金属富集并导致土壤超标是一类特殊的地质成因土壤重金属污染现象, 也被称为地质高背景问题, 近年来受到学术界的高度关注。为弄清岩石风化成土过程中的重金属的物质来源、释放迁移和富集规律, 本研究以宁镇矿集区代表性碳酸盐岩、岩浆岩和碎屑岩风化成土剖面为对象, 通过野外调查、岩矿鉴定、相关性分析、上陆壳标准化蛛网图解、化学蚀变指数和质量平衡系数计算等方法, 系统研究了重金属在岩石风化成土过程中迁移富集规律。结果表明: 各剖面土壤与其下伏母岩具有物源继承关系; 在同一气候条件下, 重金属在风化剖面中的迁移规律受岩石岩性、剖面化学风化程度和重金属元素在岩石中赋存状态等多因素控制; 岩浆岩和碎屑岩剖面土壤重金属表现出继承母岩化学成分组成和含量特征, 重金属迁移能力与化学风化程度呈正比。而碳酸盐岩剖面重金属迁移能力与化学风化程度呈反比, 导致碳酸盐岩剖面重金属呈现出(岩石)低背景、(土壤)高富集的地球化学特征, 其中 Cd、As 的含量甚至超农用地土壤污染风险管制值, 需要加以重视。在上述研究基础上, 建立了重金属在岩石风化成土过程中的释放迁移模式。

关键词: 土壤重金属; 化学风化; 富集; 矿集区; 宁镇

中图分类号: P595

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(xxxx)xx-xxxx-14

Migration and Enrichment of Heavy Metals During the Weathering Pedogenesis of Rocks in the Ningzhen ore cluster area

CHEN Xue¹, WANG Xiaoxiang¹, JING Shan¹, ZHANG Jie¹, ZHANG Xiangrong²

(1. Geological Bureau of Jiangsu Province, Nanjing 210007, Jiangsu, China; 2. Hubei Geological Research Laboratory (Wuhan Mineral Resources Supervision and Inspection Center, Ministry of Land and Resources), Wuhan 43000, Hubei, China)

Abstract: Weathering pedogenesis of rocks can release heavy metals to soil, and further accumulation of heavy metals in soil may exceed the national standard for safety soils. To understand the source, release, transport, and enrichment of heavy metals in the process of weathering pedogenesis, we systematically studied the migration and enrichment of heavy metals during rock weathering in the representative weathering pedogenesis profiles (carbonate rock, magmatic rock, and clastic rock) of the Ningzhen ore cluster area using a combination of field

收稿日期: 2022-11-11; 修回日期: 2023-06-02; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 江苏省地质学会重点研究课题“苏南地区碳酸盐岩风化成土过程中典型重金属的迁移转化过程研究”(JSDZXH-P2022-04), 江苏省有色金属华东地质勘查局基础研究专项资金“小流域尺度地质高背景区土壤重金属污染来源解析与防治分区”(HDYS-KY2021-07)联合资助。

作者简介: 陈雪(1982-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事地质勘查和地球化学。E-mail: 215779199@qq.com。

survey, rock and mineral identification, geochemical analysis and statistical analysis. The results showed that the soil of each profile has a provenance inheritance relationship with its underlying parent rock. The heavy metals in the soil of magmatic rock and clastic rock profiles showed similar chemical composition and content characteristics to the inherited parent rock. In contrast, the carbonate rock profile showed the geochemical characteristics of a low content of heavy metals in rocks and a high content in soil. In particular, the contents of Cd and As even exceeded the risk intervention values for soil contamination of agricultural land. It was revealed that the migration of heavy metals in weathering profiles of rocks under the same climatic conditions is controlled by multiple factors, such as rock lithology, the degree of chemical weathering of the profiles, and the occurrence state of heavy metals in rocks. The migration ability of heavy metals in magmatic rock and clastic rock profiles is proportional to the degree of chemical weathering, while the migration ability of heavy metals in carbonate rock profiles is inversely proportional to the degree of chemical weathering, leading to a higher potential for enrichment of heavy metals. Based on the above research, the release and migration pattern of heavy metals in the processes of rock weathering and soil formation was established.

Keywords: soil heavy metals; the chemical weathering; enrichment; mining areas; Ningzhen

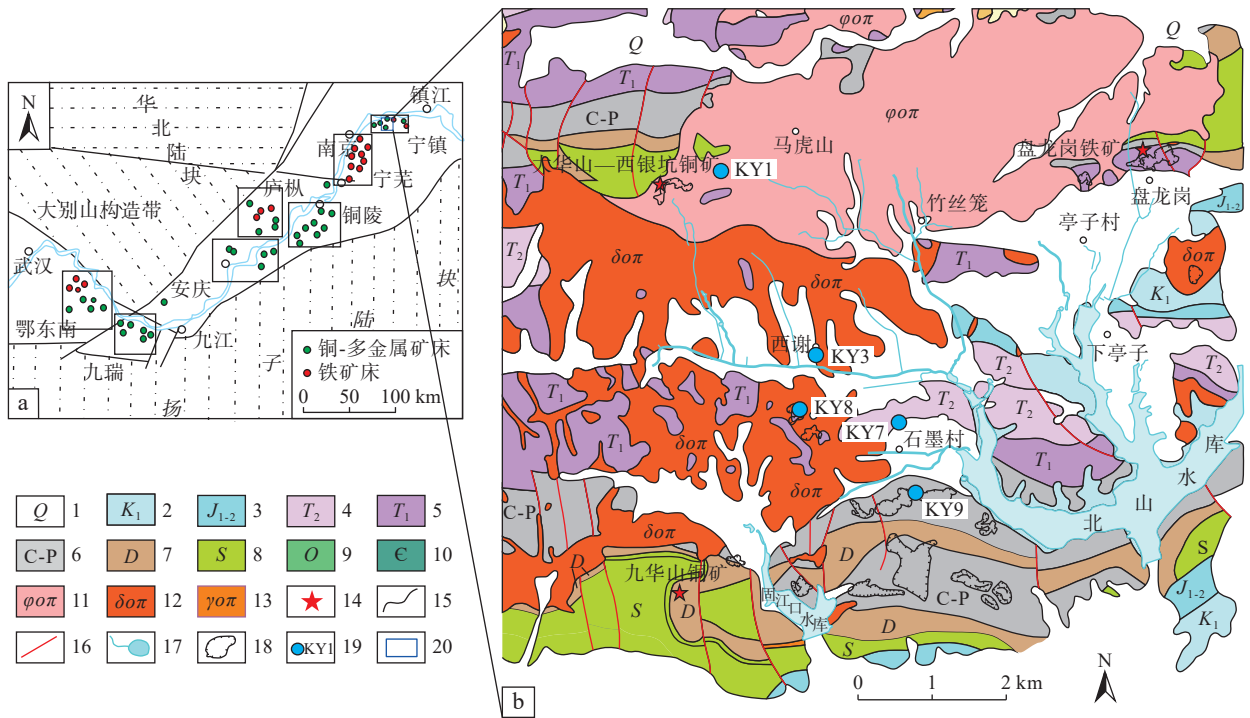
关于矿产资源开发引起的重金属污染问题及机理,国内外学者进行了大量研究,但多集中在重金属进入水土环境后的行为、机理、成因方面(朱继保等,2005; Sheoran et al.,2006; 徐争启,2009; Xu Youning et al.,2014; 李娟,2015; 韩宝华等,2022),对于岩石风化成土过程中重金属元素迁移、富集/亏损的地球化学行为研究则显不足。岩石风化作用是成壤作用的前提和基础(张立娟,2011),富重金属岩石在风化成土过程中会释放重金属到土壤中(徐颖菲等,2019; 刘鹏等,2020; 周正等,2020),贫重金属岩石发育的土壤同样也会引起重金属富集(冯志刚等,2022; 高雅等,2022),甚至导致土壤重金属含量超标(肖高强等,2021; 顾会等,2022)。目前虽对江苏省盱眙-六合玄武岩区开展了相关研究(王浩贤,2019),但关于矿集区等高背景区未见相关报道。因此,探讨表生条件下矿集区不同岩石风化成土过程中重金属元素迁移富集规律,对于辅助解析矿集区重金属来源以及对金属矿山的开发、修复与保护具有重要的现实意义。宁镇矿集区是长江中下游成矿带中重要的铜及多金属矿集区之一,铜及多金属矿资源丰富。在宁镇矿集区内选择受人为活动影响较小的代表性岩石-土壤剖面,运用元素地球化学理论,从岩石风化成土及元素质量平衡角度,探讨不同类型岩石风化成土过程中重金属元素的迁移富集特点,以期为有色金属矿集区矿山开发及重金属污染土壤污染源识别、分类防治提供科学依据。

1 研究区概况

研究区属宁镇铜多金属矿集区,位于江苏省南京市与句容市之间(图1),属于温带向亚热带的过渡性气候,气候温和,雨量适中。地貌类型以低山丘陵为主,山体形态上陡下缓(阎长虹等,2019)。

区内广泛出露晚侏罗世—早白垩世中酸性侵入岩,其中西北部为铜山岩体,岩性主要为石英二长斑岩;东部、西部分别为洪水岩和西银坑岩体,岩性为石英闪长斑岩,岩体内局部见有三叠系灰岩捕虏体分布。研究区东北局部有下泥盆统五通组、中志留统坟头组石英砂岩、砂岩,中三叠统黄马青组钙质粉砂岩、砂页岩及下白垩统大王山组中—酸性火山碎屑岩夹凝灰岩分布,南北两侧有二叠统栖霞组、龙潭组及下三叠统青龙组碳酸盐岩分布(张术根等,2010)。在中酸性侵入岩体与碳酸盐岩接触带、热液蚀变带等有利部位,形成铜铁等矽卡岩型、热液型矿床,如分布在研究区北部上游的大华山—西银坑铜矿、老人峰铜多金属矿、盘龙岗铜铁硫矿和仙桃山铁矿等。20世纪70年代末对这些金属矿床(点)的浅表氧化铜矿体和硫铁矿体和南部石灰岩进行了开采,21世纪初陆续停采,遗留采矿宕口(图1)。

土壤类型以粘盘黄褐土为主,次之为黄棕壤、黄棕壤性土、酸性粗骨土、石灰岩土、水稻土(张远根等,1987),土地利用类型以林地、农用地及园地为主。



1-第四系; 2-下白垩统; 3-下-中侏罗统; 4-中三叠统; 5-下三叠统; 6-石炭系—二叠系; 7-泥盆系; 8-志留系; 9-奥陶系; 10-寒武系; 11-石英二长斑岩; 12-石英闪长斑岩; 13-花岗岩斑岩脉; 14-矿床(点); 15-地质界线; 16-断裂; 17-水体; 18-岩口; 19-采样点及编号; 20-研究区范围

图 1 长江中下游成矿带矿集区分布图(a)(据张明超等,2018)及研究区地质简图和采样位置分布(b)

Fig. 1 (a) The distribution of metallogenic province in mineralization belt of the middle and lower reaches of Yangtze River (ZHANG Mingchao et al., 2018), (b) simplified geological map of Ningzhen ore-centralization district and sampling locations

2 材料与方法

2.1 样品采集与测试

根据研究区内岩石、地层出露与分布情况,在基岩露头好、土壤剖面发育、受人类活动和残坡积物干

扰少的丘陵台地顶部和地形和缓部位布置剖面(图 2)。共选取岩浆岩(石英闪长斑岩和石英二长斑岩)成土剖面 2 条,碎屑岩(长石石英砂岩)成土剖面 1 条,碳酸盐岩剖面 2 条(青龙组灰岩和栖霞组灰岩),每条剖面按发生层分别采集测试样品。

样品采集前首先铲去各垂直面上风化表土,修整

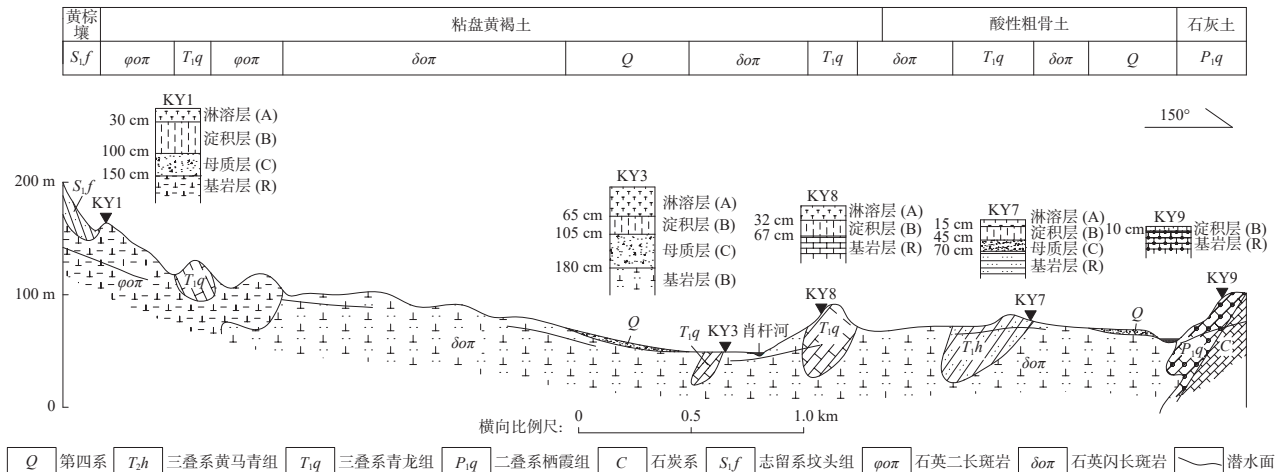


图 2 研究区生态地质剖面图

Fig. 2 Eco-geology profile of the study area

出深及母岩的自然新鲜断面后,根据土壤颜色、质地、结构等形态特征划分层次(A/B/C层),用米尺测量每

个土层的厚度,记录各层形态特征和母岩等信息,并对母岩进行镜下鉴定,各岩石风化成土剖面特征见表1。

表1 宁镇矿集区岩石—土壤剖面特征

Tab. 1 Characters of the rock-soil profiles in Ningzhen ore cluster area

剖面	基岩	岩石特征	剖面特征	海拔/m	坡度/°	土地利用方式
KY1	石英二长斑岩	斑状结构,块状构造。斑晶为斜长石(25%)、钾长石(20%),次为黑云母(10%)及少量角闪石和石英,含黄铁矿和黄铜矿等硫化物	剖面厚度(指岩-土界面以上部分,下同)150 cm,其中土壤层厚100 cm,呈黄棕色粘土状,下伏50 cm厚的粉状岩母质层,向下逐渐过渡到弱风化-新鲜母岩	145	5~10	林地
KY3	石英闪长斑岩	斑状结构,块状构造。斑晶为斜长石(35%)、黑云母(3%)以及少量石英和角闪石	剖面厚度约180cm,土壤层厚105cm,风化壳成棕色粘土状,下伏75 cm厚的砂糖状母质层,向下逐渐过渡到弱风化-新鲜母岩	66	8	林地
KY7	中三叠统黄马青组 长石石英砂岩	细粒结构。主要矿物成分为石英(70%)、长石(20%)及少量灰岩、泥岩碎屑和云母碎片	剖面厚度70 cm,其中土壤层厚45 cm,下伏25 cm厚的砂糖状母质层,向下逐渐过渡到弱风化母岩	83	3~5	林地
KY8	中三叠统青龙组灰岩 (简称“青龙灰岩”)	细晶结构。矿物主要为方解石(98%)和少量粘土、石英等,见铁质分布于方解石上及晶粒间	岩-土界面清晰,剖面发育较薄(67 cm),其呈红棕色粘土状,缺失C层,土壤体(A+B层)直接与下伏基岩接触	90	5	林地
KY9	下二叠统栖霞组含生物碎屑灰岩(简称“栖霞灰岩”)	微晶-细晶结构。矿物为方解石(80%)和生物碎屑(12%)。生物碎屑由纤维状方解石、泥晶方解石组成。矿物间充填铁质、泥质。	岩-土界面清晰,剖面发育极薄(10 cm),土层呈红棕色粘土状,顶部有机质层和腐殖质层已被侵蚀,缺失A层和残存部分B层,C层不发育,下伏基岩	97	2	林地

为降低采矿活动影响,采样前除铲去断面风化土外,还将表层3~5 cm土壤及杂草、碎石去除。标记好分层位置,每条剖面自下而上逐层采集岩石和土壤样品,土壤样品取每层中部,避免土壤各发生层间相互干扰。样品采集完成后用聚乙烯塑料袋封装,单件样重约1 kg。剖面点使用手持GPS定位。共采集岩石样品5件,土壤样品12件,分析主量元素、Zr及8项重金属元素、pH值和有机质等项目。

样品加工与测试由湖北省地质实验测试中心(国土资源部武汉矿产资源监督检测中心)完成。主量元素 Al_2O_3 、CaO、 TFe_2O_3 、 K_2O 、MgO、MnO、 Na_2O 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TiO_2 及Zr采用X射线荧光光谱法测定,Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr采用电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)测定,As和Hg采用气体发生-原子荧光光谱法(AFS)测定,有机质和FeO采用容量法分析,pH值采用离子选择性电极法(ISE)测定,烧失量采用重量法进行测定。所有样品报出率为100%。内插标样测试结果显示,主量元素相对误差均小于1.89%,微量元素

相对误差均小于7.22%;各元素重复分析结果中,主量元素相对偏差均小于6.21%,微量元素均小于12.33%。

2.2 数据处理分析

在样品分析测试基础上,利用Excel 2016对各剖面岩石及土壤元素含量进行统计,并计算富集系数与质量平衡系数,以及绘制主微量元素分布图、主量元素上陆壳(UCC)配分模式图和A-CN-K三角图解,以摸清重金属元素迁移特征。利用SPSS 19.0进行相关性分析。

3 结果与分析

3.1 成土剖面母质均一性

不同类型岩石风化成土剖面中土壤及基岩中主量元素、惰性元素分析结果和风化指标参数见表2。

风化成土剖面内土壤的形成是否源于同一母岩,是研究成土剖面形成和演化过程中重金属地球化学行为的必要前提(Fralick P W et al.,1997;王孝等,2021)。

表 2 岩石风化剖面主量元素(%)、惰性元素(m/kg)含量及 CIA 值

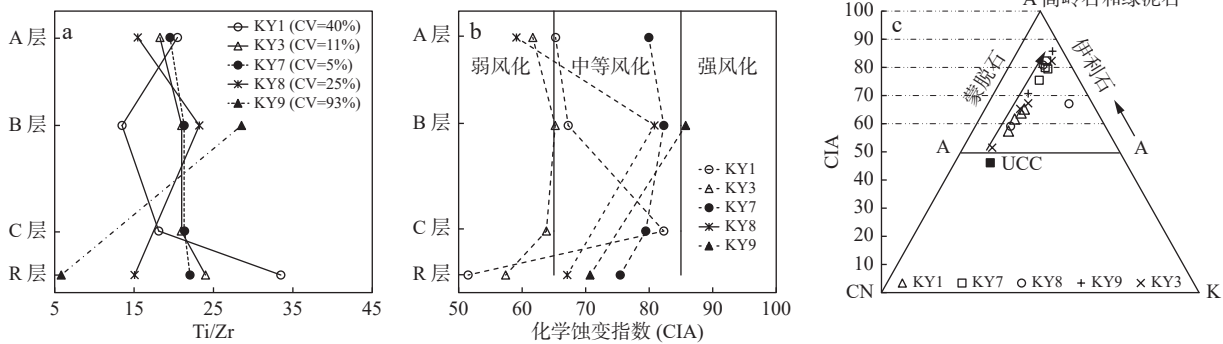
Tab. 2 Concentrations of major (%), immobile (mg/kg) elements and CIA values in rock weathering profiles

剖面 (母岩)	KY1 (石英二长斑岩)				KY3 (石英闪长斑岩)				KY8 (青龙灰岩)			KY9 (栖霞灰岩)		(KY7) 长石石英砂岩				UCC
	A层	B层	C层	R层	A层	B层	C层	R层	A层	B层	R层	B层	R层	A层	B层	C层	R层	
SiO ₂	65.21	70.82	67.22	59.79	64.70	64.22	63.51	63.73	62.85	57.87	6.32	34.18	0.02	64.89	60.28	63.53	59.05	66*
Al ₂ O ₃	16.87	13.87	18.29	16.64	15.78	16.93	17.23	16.82	13.99	18.72	1.40	17.55	0.29	16.29	18.70	17.82	20.61	15.2*
Fe ₂ O ₃	2.71	2.97	3.10	5.04	1.49	3.49	4.11	4.81	0.91	5.36	0.44	7.11	0.03	5.64	6.70	6.10	6.00	5*
FeO	1.61	0.94	0.44	0.52	2.89	1.28	0.56	0.22	2.80	1.25	0.22	1.17	0.10	1.20	1.20	0.55	0.18	
MgO	1.03	0.86	0.76	2.70	1.17	1.53	1.63	1.41	0.96	1.68	0.37	1.27	0.38	1.11	1.36	1.42	1.55	2.2*
CaO	1.29	0.72	0.28	3.51	1.25	1.04	1.14	1.27	4.19	2.67	50.23	15.87	55.44	0.39	0.36	0.33	0.68	4.2*
Na ₂ O	2.30	1.73	0.40	3.85	2.85	2.38	2.70	4.17	2.14	0.61	0.05	0.20	0.02	0.62	0.54	0.71	1.34	3.9*
K ₂ O	2.63	2.39	2.55	2.72	2.62	2.97	3.00	3.05	2.42	2.23	0.49	2.07	0.04	2.17	2.28	2.62	3.01	3.4*
MnO	0.08	0.04	0.04	0.13	0.06	0.07	0.17	0.09	0.07	0.14	0.04	0.20	0.02	0.08	0.07	0.04	0.05	0.08*
TiO ₂	0.54	0.67	0.43	1.01	0.63	0.65	0.58	0.64	0.52	0.56	0.06	0.52	0.01	0.89	0.81	0.67	0.72	0.5*
P ₂ O ₅	0.15	0.06	0.08	0.44	0.22	0.21	0.27	0.38	0.10	0.19	0.03	0.11	0.01	0.06	0.06	0.07	0.07	0.16*
LOI	5.27	4.63	6.11	3.30	6.05	4.92	4.80	3.09	8.74	8.42	40.02	19.44	43.53	6.34	7.33	5.85	6.41	—
Zr	159.0	298.0	144.0	181.0	206.0	187.0	165.0	160.0	202.0	145.0	23.50	109.00	10.30	275.0	229.0	188.0	196.0	190*
Th	9.89	11.60	9.73	6.05	9.13	7.56	7.02	7.47	9.14	10.40	1.00	10.31	0.48	14.20	12.60	12.60	13.30	10.7*
U	2.62	2.80	2.19	1.76	2.25	2.23	1.93	1.79	2.82	4.02	2.69	5.34	2.07	2.75	2.93	3.06	3.19	2.8*
CIA	65.26	67.25	82.30	51.49	61.68	65.20	63.81	57.40	59.10	80.83	67.10	85.74	70.70	79.94	82.30	79.46	75.44	40.2

注: *上陆壳元素平均含量(UCC)(Taylor and McLennan,1985); LOI-烧失量; R-基岩; C-母质层; B-淀积层; A-淋溶层; CIA-化学蚀变指数, $CIA=Al_2O_3/[Al_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO^*] \times 100$, 摩尔比, CaO*采用 S.M. McLennan (1993) 方法校正

惰性元素对含量比值如 Ti/Zr、U/Th、Zr/Hf 等(陈留美等,2009; Hao,Q.Z et al.,2010; Mahmoodi M et al.,2016; 冯志刚等,2018)常被用于岩石风化成土过程中沉积物物源示踪。本研究选择 Ti/Zr 比值来研究母质均一性,当剖面内 Ti/Zr 比值变异系数在±22% 以内时(Drees L R et al.,1978)与下伏母岩同源,而 Chapman 等(1968)

研究认为剖面内 Ti/Zr 比值变异系数小于 100 % 能够说明母质同源。研究区的 5 条岩石风化成土剖面 Ti/Zr 比值剖面分布特征及变异系数(图 3a)可以看出,各剖面内 Ti/Zr 比值变异系数小于 95 %,结合野外实地调查与观察,认为各剖面物质源于下伏基岩的溶解残积。



A=Al₂O₃; CN=CaO*+Na₂O, CaO*采用 McLennan(1993)提出的方法校正; K=K₂O; 上陆壳数据来自 Taylor, 1985; 箭头表示化学风化趋势线

图 3 不同岩石风化剖面 Zr/Ti 比值剖面分布、变异系数(a)及各发生层化学蚀变指数(b)和 A-CN-K 三角图解(c)

Fig. 3 (a)The distribution and (b)coefficients of variation of Zr / Ti ratios and A-CN-K ternary diagrams (c) in different rock weathering profiles

3.2 剖面化学风化程度特征

常用指标化学蚀变指数(CIA)可定量反映基岩风化成土过程中 Ca、Na 和 K 等组分的淋溶程度和化学风化程度,当 CIA 值小于 50 时表示未受到化学风化,50~65 为弱化学风化程度,65~85 为中等化学风化程度,85~100 为强化学风化程度(Nesbitt et al., 1984; 冯连君等, 2003)。Nesbitt 等(1984)还根据元素活动性顺序将风化过程分为早期去 Na、Ca、中期去 K 和晚期脱 Si 富铝 3 个阶段,并提出用 A-CN-K 图解进一步展示剖面化学风化趋势以及风化过程中主要矿物成分的变化情况。

从 CIA 计算结果(表 2)和剖面分布情况(图 3b)可知,各基岩化学风化程度为:长石石英砂岩(75.44) > 栖霞灰岩(70.70) > 青龙灰岩(67.10) > 石英闪长斑岩(57.40) > 石英二长斑岩(51.49);在成土剖面(不含母岩)中,石英二长斑岩剖面达到了中等化学风化强度(CIA=65.26~82.30),石英闪长斑岩剖面处于弱化学风化阶段(CIA=61.68~63.81),长石石英砂岩成土剖面指示了中等化学风化强度(CIA=79.46~82.30),青龙灰岩成土剖面为弱-中等化学风化程度(CIA=59.10~80.83),栖霞灰岩成土剖面 B 层达到强化学风化程度(CIA=85.74)。总体上,各剖面土层的 CIA 值大于母岩,土壤剖面层次间化学风化也存在差

异,B 层和 C 层土壤化学风化程度最强;各剖面从基岩向上到 C 层、B 层土壤, CIA 值逐渐升高,化学风化程度不断增加;剖面 A 层化学风化程度弱于 B 层。

各样品投影得出的 A-CN-K 图解(图 3c)中,各岩石成土剖面中 A 层、B 层及 C 层样品点的变化趋势线大致与 CN-A 连线平行,且向 A 点接近。其中,石英闪长斑岩剖面(KY3)和青龙灰岩剖面(KY8)A 层处于较弱的去 Na、Ca 阶段,其他元素未发生明显的化学风化或迁移,即方解石、斜长石、角闪石等造岩矿物发生风化分解释出 Na、Ca 的过程;长石石英砂岩(KY7)剖面 and 灰岩(KY8 和 KY9)剖面淀积层样品向 A 端靠近,表明其去 Ca、Na 程度越来越高,淋失作用增强,进入脱 K 阶段,矿物组成上表现为方解石大量溶解,钾长石、斜长石逐渐化学分解形成蒙脱石,并继续向高岭石转化、富铝的过程。

3.3 剖面元素地球化学特征

3.3.1 主量元素

从 5 条岩石风化成土剖面土壤及母岩中主量元素含量(表 2)及其 A-CN-K 三角图解(图 3c)和上陆壳元素平均值(UCC)(Taylor et al.,1985)标准化蛛网图(图 4)可以看出,由于母岩矿物组成和化学成分不同,各剖面处于不同的风化阶段,相应成土体系内元素组成和变化也存在差异。

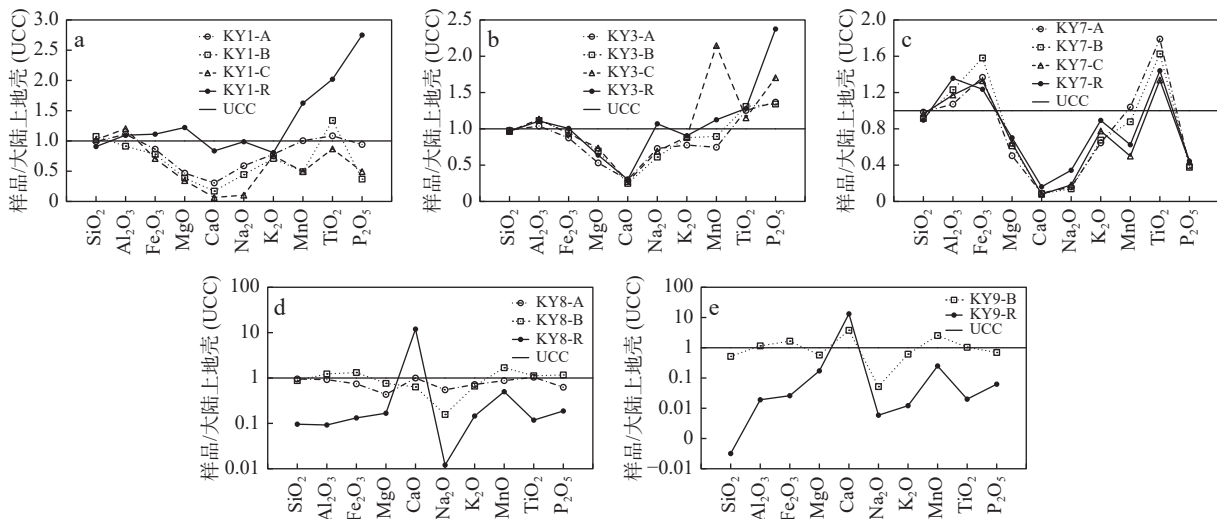


图 4 不同剖面主量元素 UCC 标准化蛛网图

Fig. 4 UCC-normalized spider diagram of major elements of different profiles

(1)长石石英砂岩剖面 Na₂O/K₂O 均值为 0.31, K₂O 含量多于 Na₂O; 石英二长斑岩剖面 Na₂O/K₂O 均值为 0.81, K₂O 含量略高于 Na₂O, 而石英闪长斑岩剖面 K₂O 和 Na₂O 的含量大致相当, Na₂O/K₂O 均值为

1.04。这主要与岩石岩性有关,碎屑岩中钾长石含量较高,石英二长斑岩钾长石含量高。

(2)岩浆岩剖面(图 4a 和图 4b)中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 在母岩石中含量高(76.43%~80.55%),相应土层中也

为高含量(80.48%~85.50%), 但 CaO、Na₂O、K₂O 等易迁移组分的含量变化复杂: 石英二长斑岩在风化成土过程中 Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O 相对基岩发生了显著迁出, 而在石英闪长斑岩剖面中各层次仅 Na₂O 迁出明显, Fe₂O₃、MgO、CaO 这些元素并未显著迁出剖面; MnO 也表现出迁出特征。

(3) 长石石英砂岩剖面(图 4c)中主量元素在岩石和土壤发生层中的富集或贫化的变化趋势基本一致, 具有明显的继承性, Al₂O₃、Na₂O、K₂O 相对迁出, Fe₂O₃ 和 MnO 富集。

(4) 灰岩成土剖面(图 4d、图 4e)土壤主量元素相对基岩富集显著, 土壤中 SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 含量接近上陆壳元素平均含量, CaO 因方解石分解淋失而减少; 除 Ca、Na、K 外, 土壤(B层)主量元素变化趋势与母岩基本一致, 表现出对母岩分解残留物成分的继承性; B层化学风化程度高于 A层, 且表现出富 Al、Fe、

Mn, 亏损 Na、Ca。

3.3.2 重金属元素

从各剖面重金属含量(表 3)和剖面分布(图 5)可以看出: 长石石英砂岩 As、Cd、Cu、Zn、Pb 含量超背景值 1 倍以上, 灰岩的 Cd 含量超背景值 2 倍以上, 石英二长斑岩中 Cd、Cu、Zn 含量是背景值的近 2 倍, 其它重金属元素含量基本上低于背景值; 各岩石风化剖面土壤重金属含量大多超过宁镇扬深层背景值, 其中, 栖霞灰岩剖面中土壤 Cd 的含量达背景值的 57 倍, As 和 Cd 超出农用地土壤污染风险管制值(生态环境部, 2018), 存在潜在环境风险; 岩浆岩(KY1 和 KY3)与其风化所成土壤中的重金属元素含量特征相当, Cd、Hg 等元素由 C 层→B 层→A 层逐渐富集趋势; 长石石英砂岩(KY7)从底部基岩(R层)到上部土壤(C/B/A层)重金属含量逐渐降低, 显示出土壤在继承相应基岩化学成分的同时也继承了其内重金属元素

表 3 岩石风化剖面重金属(mg/kg)、有机质(%)含量及 pH 值

Tab. 3 Characteristics of average contents of heavy metals in soils from rocks Concentrations of heavy metals (mg/kg), organic matter (%) and pH value in rock weathering profiles

母岩	剖面	分层	重金属元素								pH值	有机质
			As	Cd	Cr	Cu	Hg	Zn	Ni	Pb		
石英二长斑岩	KY1	A	3.51	0.26	38.60	61.00	0.024	99.30	17.40	71.00	6.38	1.26
		B	4.76	0.10	44.50	58.30	0.03	57.30	18.80	26.80	5.06	0.98
		C	3.49	0.07	38.50	51.20	0.01	43.80	14.20	19.50	5.45	0.35
		R	1.77	0.13	78.60	63.20	0.003	110.00	61.70	16.30	—	—
石英闪长斑岩	KY3	A	6.05	0.17	34.5	32.7	0.035	82.7	20.7	23.3	7.13	2.25
		B	5.46	0.09	29.7	33.2	0.024	76.3	21.4	20.8	7.83	0.71
		C	12.1	0.11	26.7	46.9	0.018	68.5	22.1	58.6	7.44	0.47
		R	3.65	0.05	22.10	25.10	0.003	73.00	17.6	12.30	—	—
长石石英砂岩	KY7	A	20.00	0.13	87.80	41.20	0.039	135.00	35.60	86.30	5.58	0.83
		B	22.80	0.12	96.00	49.90	0.035	173.00	43.40	101.00	5.53	0.81
		C	29.60	0.28	63.8	56.20	0.033	239.00	31.50	140.00	5.66	0.40
		R	26.00	0.28	61.2	50.9	0.029	240	35.3	159	—	—
细晶灰岩	KY8	A	18.9	0.56	47.5	29.2	0.051	101.00	20.70	48.10	8.09	2.51
		B	49.00	0.37	95.3	53.3	0.04	183.00	47.80	46.30	8.15	0.77
		R	11	0.34	9.53	8.83	0.01	56.30	6.65	13.80	—	—
含生物屑微晶- 细晶灰岩	KY9	B	224.00	5.37	194.00	44.50	0.31	221.00	111.00	36.80	8.35	0.89
		R	4.70	0.26	13.10	1.35	0.022	8.76	1.74	1.99	—	—
宁镇扬丘陵深层(150~200 cm) 土壤背景值(廖启林, 2004)			11.3	0.094	84	29	0.03	69	38	24.5	—	—
农用地土壤风险筛选值 (GB 15618-2018)			30	0.4	250	50	0.5	200	70	100	—	—
			25	0.6	300	100	0.6	250	100	140	—	—

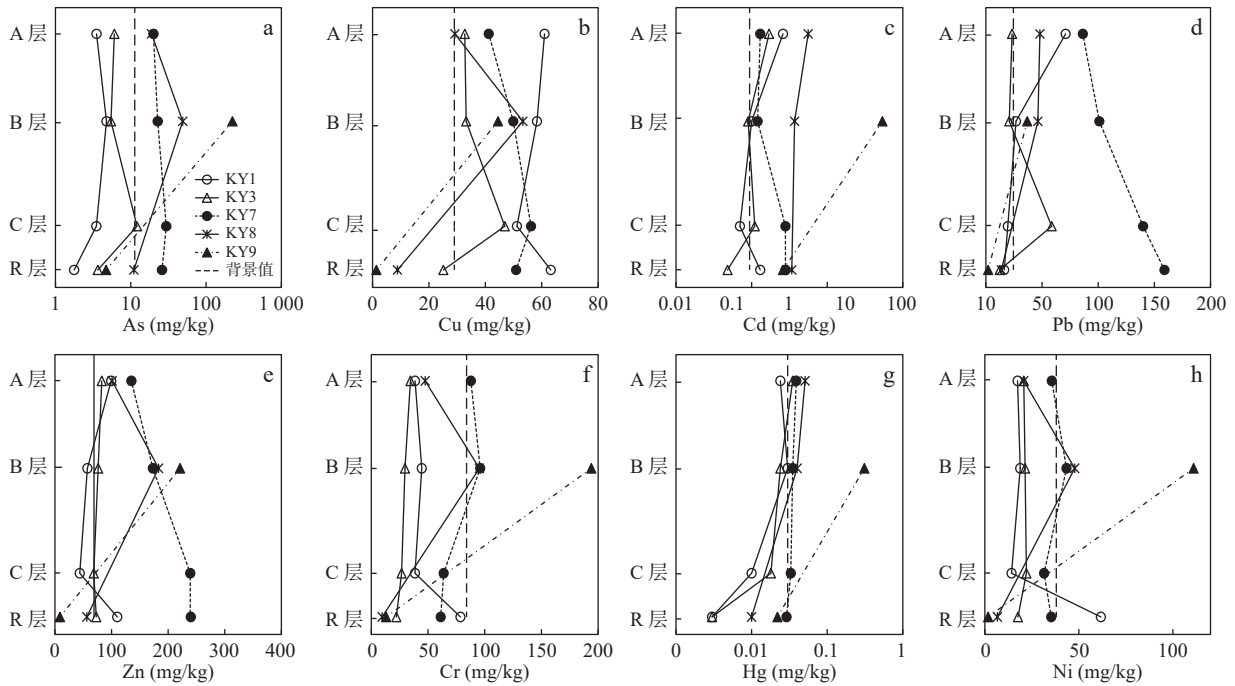


图 5 岩石风化土剖面重金属元素含量剖面分布

Fig. 5 Variations of contents of heavy metal elements in weathering rock profiles

的高含量,但受风化成土作用的影响含量向上逐渐降低;灰岩风化所成土壤中的重金属含量显著高于相应母岩(KY8 和 KY9),尤其是 KY9 剖面,其上部土壤重金属含量是基岩的几倍至 50 倍之多,呈现出(岩石)低背景(土壤)高富集的特点。重金属在灰岩中含量低,但在其风化所形成土壤中重金属含量骤然升高的特征,与中国南方碳酸盐岩地区重金属累积特征相似(李杰等, 2021)。

3.3.3 相关性分析

从重金属元素与氧化物含量相关关系(表 4)可知,氧化物的迁移富集主要受化学蚀变指数(CIA)影响,各剖面发生层中的 Na₂O、K₂O 含量与 CIA 值呈显著负相关,相关系数分别为-0.963 和-0.621,表明化学蚀变指数越大,风化程度越强,Na₂O 和 K₂O 迁移淋失量越多;Al₂O₃、Fe₂O₃ 与 CIA 值的相关系数分别为 0.695 和 0.839,呈正相关,表明随着风化程度的增强,Al₂O₃、

表 4 重金属与主量元素含量相关系数(r)

Tab. 4 The correlation coefficient (r) between heavy metals and major elements content

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	OM	pH	CIA
As	-0.975**	0.226	0.564	-0.079	0.164	0.960**	-0.486	-0.542	0.711**	-0.091	0.458	0.512
Cd	-0.948**	0.114	0.435	-0.010	0.042	0.983**	-0.380	-0.477	0.670*	-0.004	0.459	0.397
Cr	-0.901**	0.328	0.738**	-0.113	0.164	0.814**	-0.703*	-0.772**	0.596*	-0.150	0.256	0.710**
Cu	0.108	0.346	0.356	-0.642*	-0.055	-0.167	-0.357	-0.126	-0.048	-0.580*	-0.531	0.394
Hg	-0.949**	0.087	0.456	0.023	0.050	0.978**	-0.390	-0.522	0.657*	0.024	0.447	0.403
Zn	-0.634*	0.460	0.776**	-0.140	0.444	0.446	-0.622*	-0.523	0.328	-0.202	0.144	0.633*
Ni	-0.965**	0.330	0.701*	-0.106	0.272	0.886**	-0.572	-0.623*	0.709**	-0.150	0.400	0.612*
Pb	0.039	0.310	0.532	-0.266	0.264	-0.229	-0.325	-0.117	-0.129	-0.269	-0.383	0.325
OM	0.050	-0.659*	-0.664*	0.971**	-0.329	0.117	0.508	-0.105	-0.153	1	0.342	-0.624*
pH	-0.564	0.015	-0.100	0.416	0.487	0.583*	0.264	0.08	0.674*	0.342	1	-0.245
CIA	-0.481	0.695*	0.839**	-0.574	0.104	0.291	-0.963**	-0.621*	0.202	-0.624*	-0.245	1

**在 0.01 水平(双侧)上显著相关, *在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

Fe₂O₃ 含量逐渐升高; pH 值仅与 CaO、MnO 呈正相关关系, 表明随着 pH 值升高, Ca、Mn 由可迁出向形成不可溶解物质转化, 并残余富集(K.H.马尔夫,1979)。结合主量元素 UCC 标准化蛛网图(图 4)可以看出, 岩浆岩和碎屑岩剖面元素迁移能力与化学风化程度呈正比, 而灰岩元素迁移能力与化学风化程度呈反比, 与中国东部花岗岩及石灰岩土壤微量元素含量与风化淋滤关系研究认识一致(陈静生等,1999)。

Cr、Ni 与 Fe₂O₃、MnO、CaO 呈正相关($r > 0.6$), As、Cd 与 MnO、CaO 呈正相关($r > 0.7$), Hg 与 MnO、CaO 呈正相关($r > 0.7$); Zn 与 Fe₂O₃ 呈正相关($r=0.776$); Pb 与 Fe₂O₃ 存在一定相关关系但相关性不明显($r=0.532$); Cu 与 FeO、OM 呈负相关关系($|r| > 0.6$), As、Cd、Hg、Zn、Cr、Ni 与 SiO₂ 呈显著负相关($|r| > 0.9$), Cr、Zn 与 Na₂O($|r| > 0.6$)和 Cr、Ni 与 K₂O($|r| > 0.6$)也呈负相关关系。由此显示出, 在岩石风化成土过程中, 铁的氧化物/氢氧化物的吸附对 Zn、Cr、Ni 富集起到控制作用, 而 Cr、Ni 还受锰的氧化物吸附控制; As、Hg、Cd、Cr、Ni 元素除被锰的氧化物吸附而与之共同沉淀富集外, 还会被碳酸盐吸附或与 Ca 发生类质同象进入含 Ca 矿物中, 如 As 可与 Ca 离子结合形成难溶性的砷化物或钙化物沉淀, Cd 与土壤中游离的 Ca 反应生成碳酸盐沉淀(如 CdCaO₃), Cr、

Ni 或以碳酸盐形式存在而迁移能力减弱产生富集; Pb 与 Zn 类似, 富集受铁的氧化物/氢氧化物的吸附控制。有机质有利于土壤中 Cu 的移动, 土壤溶液中 Fe²⁺ 浓度的升高也会促使 Cu 的有效性增强, 使得土壤中 Cu 活动迁出剖面而含量降低; 有机质(OM)与其余重金属元素相关性不明显, 表明有机质并非重金属的主要赋存载体, 对重金属元素地球化学行为的影响是相对微弱。

3.4 基岩-土壤重金属元素质量平衡系数

通过计算质量平衡系数(τ)定量分析岩石化学风化成土过程中重金属元素的释放、迁移和聚集规律, 计算公式(Brimhall and Dietrich et al., 1987)为:

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

式 1 中, τ_j 为重金属 j 质量平衡系数; $C_{j,w}$ 和 $C_{j,p}$ 表示元素 j 在土层(w)和基岩(p)中的含量; $C_{i,w}$ 和 $C_{i,p}$ 为土层和基岩中参比元素 i 的含量, 选择在碳酸盐岩风化过程中也稳定的惰性元素 Zr(冯志刚,2018)作为参比元素。当 $\tau_j > 0$, 说明元素 j 在该土层相对基岩发生富集; $\tau_j < 0$, 表示元素 j 在该土层相对基岩遭受了淋失/亏损, 当 $\tau_j = -1$ 时, 表明元素 j 已经完全淋失殆尽; $\tau_j = 0$, 说明元素 j 相对基岩没有发生迁移或富集。

从剖面土壤(C/B/A 层)重金属元素质量平衡系数计算结果(表 5)及其随深度变化(图 6)可知:

表 5 剖面土壤重金属元素质量平衡系数

Tab. 5 The mass-balance calculation of heavy metal elements in profiles

岩石	剖面	τ_{As}	τ_{Cd}	τ_{Cr}	τ_{Cu}	τ_{Hg}	τ_{Zn}	τ_{Ni}	τ_{Pb}	平均值
石英二长斑岩	KY1-A	1.26	1.28	-0.44	0.10	8.11	0.03	-0.68	3.96	1.70
	KY1-B	0.63	-0.53	-0.66	-0.44	5.07	-0.68	-0.81	0.00	0.32
	KY1-C	1.48	-0.32	-0.38	0.02	3.19	-0.50	-0.71	0.50	0.41
	平均值	1.12	0.14	-0.49	-0.11	5.46	-0.39	-0.73	1.49	0.81
石英闪长斑岩	KY3-A	0.29	1.75	0.21	0.01	8.06	-0.12	-0.09	0.47	1.32
	KY3-B	0.28	0.60	0.15	0.13	5.84	-0.11	0.04	0.45	0.92
	KY3-C	2.21	1.22	0.17	0.81	4.82	-0.09	0.22	3.62	1.62
	平均值	0.93	1.19	0.18	0.32	6.24	-0.11	0.06	1.51	1.29
长石石英砂岩	KY7-A	-0.45	-0.67	0.02	-0.42	-0.04	-0.60	-0.28	-0.61	-0.38
	KY7-B	-0.25	-0.63	0.34	-0.16	0.03	-0.38	0.05	-0.46	-0.18
	KY7-C	0.19	0.04	0.09	0.15	0.19	0.04	-0.07	-0.08	0.07
	平均值	-0.17	-0.42	0.15	-0.14	0.06	-0.31	-0.10	-0.38	-0.17
青龙灰岩	KY8-A	-0.80	-0.81	-0.42	-0.62	-0.41	-0.79	-0.64	-0.59	-0.63
	KY8-B	-0.28	-0.82	0.62	-0.02	-0.35	-0.47	0.16	-0.46	-0.20
	平均值	-0.54	-0.82	0.10	-0.32	-0.38	-0.63	-0.24	-0.53	-0.42
栖霞灰岩	KY9-B	3.50	0.95	0.40	2.11	0.33	1.38	5.03	0.75	1.81

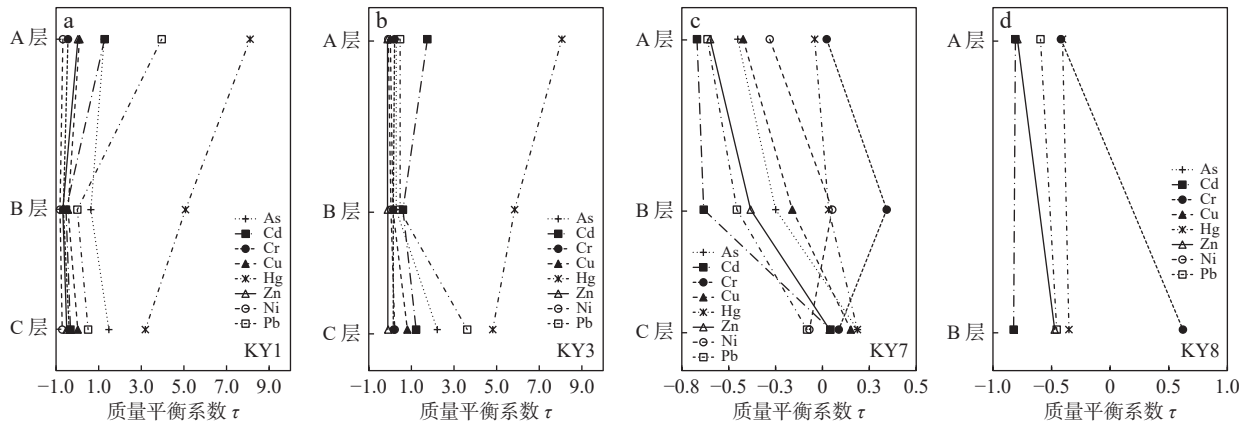


图6 重金属元素质量平衡系数随采样深度分布

Fig. 6 Distribution of mass-balance calculation of heavy metal elements with sampling depth

不同岩石风化成土剖面土壤平均迁移能力大小为 KY8(-0.42) > KY7(-0.17) > KY1(0.81) > KY3(1.29) > KY9(1.81)。同一剖面不同重金属元素的迁移能力也不同, 石英二长斑岩剖面(图 6a) Hg、Pb、Cd、As 由剖面底部向上部逐渐富集, Cu、Zn、Cr、Ni 淋失; 石英闪长斑岩剖面(图 6b) Cd、Hg 由剖面底部向顶部(A 层)逐渐富集, 其它重金属元素质量平衡系数在 0 附近波动, 未发生明显迁移; 长石石英砂岩剖面(图 6c) 除 Cr 表现为富集外, 其他元素基本上以淋失迁出剖面为主, 且自底部向顶部淋失程度逐渐升高; 青龙灰岩剖面(图 6d) 重金属元素整体表现为淋失迁出特征, 且自 B 层向 A 层淋失程度增大; 栖霞灰岩剖面重金属元素质量平衡系数均大于 0, 表现为富集。

4 讨论

宁镇铜多金属矿集区, 重金属主要赋存在金属硫化物和硅酸盐矿物晶格中, 如 Cu、Pb、Zn、As 多以硫化物形式存在(刘南, 2010), Cd 多呈类质同象赋存于闪锌矿、黄铜矿或含 Ca 矿物中(涂光炽等, 2004), Ni 在酸性环境下具有亲硫性(曾昭华, 1998), Cr 在还原和较高硫逸度条件下也显示亲硫性, Hg 主要赋存在硅酸盐矿物晶格中(王云等, 1995)。由于碳酸盐和硫化物的风化溶解速率比硅酸盐矿物快几个数量级(Morse J W et al., 2002), 故碳酸盐和硫化物晶格内的重金属先于硅酸盐矿物中的重金属释放。因此, 在同一气候条件下, 重金属在岩石风化成土过程中的富集/迁移能力, 受成土母岩岩性、元素自身性质及其在岩石中的赋存状态等因素影响。岩石类型不同, 其所成

土壤剖面所处风化的阶段不同, 矿物成分及化学组成变化程度不同, 所形成的次生粘土矿物种类、铁锰氧化物、氢氧化物的数量也不同。

(1) 石英二长斑岩剖面已经经历了早期去 Ca、Na 阶段, 进入中期去 K 阶段。原生矿物长石、黑云母、角闪石等分解开始形成绢云母、蒙脱石等次生矿物, 释放出的 Na、Ca、K、Ni、Cr、Cu、Zn 等随水迁移流失, 部分难溶物质(Fe、Mn 等氧化物/氢氧化物)呈胶体溶液形式迁移随水流失, pH 值降低(曲向荣, 2010), 大部分难溶物质(石英、铁锰氧化物、粘土矿物等)残留在原地聚积。Fe、Mn 等氧化物/氢氧化物选择吸附的 As、Cd、Hg 等也随之残留富集。Pb 在岩石风化成土过程中不易被释放出来, 大部分 Pb 仍保留在土壤中且稍高于母质母岩的含量(王云等, 1995)。

(2) 石英闪长斑岩剖面处于脱盐基初期去 Na、Ca 阶段。母岩所形成的土壤继承了母岩的矿物组成和化学成分特性, 除 Na、Mn 发生明显淋失外, 其他主要元素未发生明显的化学风化迁移, 除 Hg、Pb、Cd 外的重金属元素也没有明显的迁移富集。Hg、Cd 等被 Mn 的氧化物选择吸附而富集。

(3) 长石石英砂岩剖面进入去 K 阶段后期, 脱盐基作用强烈, 次生矿物云母、蒙脱石等进一步脱钾形成高岭石和 SiO₂(硅酸)。在此过程中, 能溶于水的重金属离子、盐基(K、Na、Ca)及部分难溶物质(Fe、Mn 等氧化物/氢氧化物和 SiO₂)呈胶体溶液随水从土壤中淋失。而被 Fe、Mn 等氧化物/氢氧化物和高岭石吸附的重金属 As、Cd、Hg、Zn、Cr、Ni 等则与其余难溶物质一起残留在原地富集。但由于有机质含量的增加和 pH 值(5.58~5.66)的降低, 导致铁锰氧化物对重金

属元素的吸附作用降低而解吸作用增强(王云等,1995),使部分重金属如 As、Cd、Zn、Ni 等又转变为淋失。

(4)灰岩剖面重金属的富集与碳酸盐岩风化成土的两阶段性(季文兵等,2021)密切相关:由于碳酸盐风化速率是硅酸盐几个数量级倍数(Morse J W et al.,2002),因此在相同气候条件下,方解石和硫化物首先开始快速大量分解,灰岩体积迅速缩小,并在岩-土界面形成碱性地球化学障(pH=8.09~8.15),使得盐基、Fe、Mn、重金属元素及酸不溶物(石英、粘土等)一起被保留下来残留聚积;随后残留的酸不溶物进入风化成土阶段,这个过程与长石石英砂岩风化成土过程相似,重金属元素迁移特征也类似(图 6c, 6d)。灰岩风化成土前一阶段重金属元素和主量元素均强烈快速聚积而掩盖了淋失,可能会表现为富集特征。而随着第一阶段完成,风化成土作用的持续进行,进入去 Na、Ca 阶段,重金属淋失。栖霞灰岩剖面较之青龙灰岩重金属富集程度高,究其原因:①由于岩性不同,栖霞灰岩为含生物碎屑灰岩,相较于青龙灰岩(细晶灰岩)胶结程度弱、更易破碎分解、矿物化学风化更彻底,土

壤 pH 更高,除分解形成 Fe、Mn 氧化物外,还去 Si 形成氢氧化铝,相应地吸附固定更多重金属。②栖霞灰岩酸不溶物含量(0.56%)远低于青龙灰岩(7.88%),所形成土壤主量元素 Si、Al、Fe 要达到上陆壳相应元素平均含量水平,所需消耗的灰岩体积和量相对越大,累积的难迁移重金属也相对越多。

在以上重金属在岩石风化成土过程迁移富集规律研究基础上,建立了释放迁移模式(图 7):在温带向亚热带的过渡性气候下,岩石经过风化淋溶作用(溶解、氧化、水解、碳酸化等作用),碳酸盐矿物首先开始快速大量分解,灰岩体积迅速缩小,并形成碱性地球化学障,使得盐基、重金属及酸不溶物(石英、粘土、铁锰氧化物等)大多被迅速保留下来残留聚积;中酸性岩浆岩中长石、角闪石、黑云母等硅酸盐矿物发生风化分解、硫化物氧化,生成可溶性盐及蒙脱石等粘土矿物、铁锰氧化物等新矿物和残余碎屑,形成酸性环境,使得赋存于岩石矿物间或矿物晶格内的 Cd、Zn、Pb、As 等重金属活化,从岩石释放进入土壤;随后,能溶于水的重金属离子、盐基及部分难溶物质呈胶体溶液随水流失,而被铁锰氧化物和蒙脱石吸附的重金属

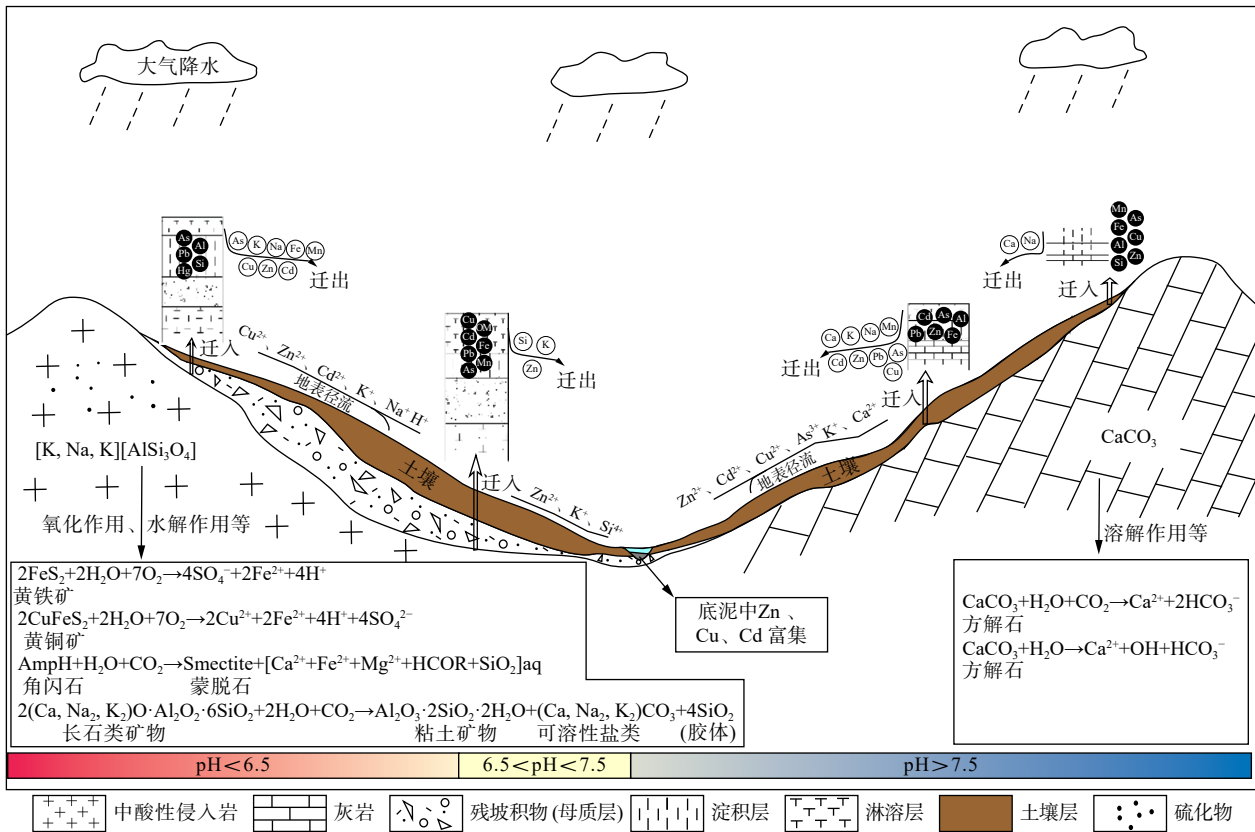


图 7 重金属在岩石风化成土过程中的释放迁移模式

Fig. 7 The release and migration pattern of heavy metals in the rock weathering process

As、Cd、Hg、Cr 等则与剩余难溶物质一起残留在原地富集;随着风化淋溶作用的持续进行,土壤中部分重金属经氧化、水解、解吸附和络合,以离子、可溶性分子和络合物等形式,经地表径流或斜坡为介质进行远距离迁移进入下游水体,并在底泥中停留下来。

5 结论

(1) 岩浆岩、碎屑岩和碳酸盐岩剖面土壤重金属含量大多高于宁镇扬深层土壤背景值,其中碳酸盐岩剖面土壤 As、Cd、Hg 含量可达母岩含量的 10~50 倍,甚至超出风险管制值,呈现出(岩石)低背景、强亏损、(土壤)高富集的地球化学特征。该类岩石风化形成的土壤,存在潜在的环境风险,在重金属源识别时应引起重视,加以区分。

(2) 岩石风化成土作用对土壤重金属元素富集影响显著。碳酸盐岩风化成土过程中,碳酸盐快速溶解导致其自身体积巨量缩小、酸不溶物残余,并形成碱性地球化学障,进而使赋存矿物晶格间的重金属也残余并显著富集,且在后续的风化成土过程不断迁移淋失。重金属在岩浆岩和碎屑岩风化成土过程中,一方面继承了母岩重金属含量特征,另一方面随着剖面化学风化程度的升高/降低,重金属随之迁出/富集,含量相应增加/减少。

(3) 同一气候条件下,重金属在岩石风化成土过程中的释放迁移,与母岩岩性、元素在岩石中的赋存状态、剖面化学风化程度、原生矿物化学风化产物及形成土壤的酸碱度密切相关。结合野外地质调查,建立了重金属在岩石风化成土过程中的迁移机制模式。

(4) 由于本次研究的有机质与重金属相关性不明显,故探讨岩石风化成土过程中重金属元素的迁移富集规律时,未考虑植物对重金属迁移富集的影响。

致谢:感谢国家科技基础条件平台-国家地球系统科学数据中心(<http://www.geodata.cn>)提供数据支撑。

参考文献(References):

陈静生,洪松,邓宝山,等.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,(3):161-167.
CHEN Jingsheng, HONG Song, DENG Baoshan, et al. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from gran-

ite, basalt and limestone of Eastern China[J]. Soil and Environmental Sciences, 1999, (3): 161-167.

陈留美,张甘霖.滨海沉积物发育的水稻土时间序列母质均一性判定与特性演变[J].土壤学报,2009,46(5):753-763.
CHEN Liumei, ZHANG Ganlin. Parent material uniformity and evolution of soil characteristics of a paddy soil chronosequence derived from marine sediments[J]. Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(5): 753-763.
冯连君,储雪蕾,张启锐,等.化学蚀变指数(CIA)及其在新元古代碎屑岩中的应用[J].地学前缘,2003,10(4):539-544.
FENG Lianjun, CHU Xuelei, ZHANG Qirui, et al. CIA (chemical index of alteration) and its applications in the Neoproterozoic clastic rocks[J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(4): 539-544.
冯志刚,刘威,张兰英,等.贫Cd碳酸盐岩发育土壤Cd的富集与超常富集现象——以贵州岩溶区为例[J].地质通报,2022,41(4):533-544.
FENG Zhigang, LIU Wei, ZHANG Lanying, et al. Enrichment and supernormal enrichment phenomenon of Cd in soils developed on Cd-poor carbonate rocks: a case study of karst areas in Guizhou, China[J]. Geological Bulletin of China, 2022, 41(4): 533-544.
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.
FENG Zhigang, LIU Xuanzhi, HAN Shili, et al. Study on geochemical behavior of high field strength elements during weathering of carbonate rocks: Evidence from leaching experiment on carbonate rock[J]. Carsologica Sinica, 2018, 37(3): 315-329.
高雅,胡晨,张春雷,等.安徽石台地区富硒土壤分布及硒的富集迁移规律探讨[J].西北地质,2022,55(2):284-291.
GAO Ya, HU Chen, ZHANG Chunlei, et al. Study on the distribution of selenium-rich soil and the regularity of selenium enrichment-migration in Shitai area, Anhui, China[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(2): 284-291.
顾会,赵涛,高月,等.贵州省典型铅锌矿区土壤重金属污染特征及来源解析[J].地球与环境,2022,50(4):506-515.
GU Hui, ZHAO Tao, GAO Yue, et al. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in soils of a typical lead-zinc mining area in Guizhou province[J]. Earth and Environment, 2022, 50(4): 506-515.
韩宝华,胡永浩,段星星,等.西北地区重金属元素累积现状及典型地区成因分析[J].西北地质,2022,55(3):318-325.
HAN Baohua, HU Yonghao, DUAN Xingxing, et al. Accumulation status of heavy metals in northwest China and analysis of causes in typical areas[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(3): 318-325.
李杰,战明国,钟晓宇,等.广西典型岩溶地区重金属在土壤-农

- 作物系统中累积特征及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(2): 597–606.
- LI Jie, ZHAN Mingguo, ZHONG Xiaoyu, et al. Distribution and accumulation of heavy metals in soil-crop systems from a typical carbonate rocks area in Guangxi[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(2): 597–606.
- 李娟. 黄铁矿表生氧化及其微生物相互作用关系研究[D]. 南京大学, 2015.
- LI Juan. Supergenic oxidation of pyrite and the study for microbial oxidation mechanism [D]. Nanjing University, 2015.
- 廖启林, 吴新民, 金洋. 南京—镇江地区多目标地球化学调查初步成果[J]. *物探与化探*, 2004, 28(3): 257–260.
- LIAO Qilin, WU Xin Min, JIN Yang. Preliminary achievements of multi-objective geochemical survey in Nanjing-Zhenjiang area[J]. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 2004, 28(3): 257–260.
- 刘南. 宁镇中段矽卡岩型铜多金属矿床成矿物质来源及找矿方向[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LIU Nan. Ore sources and prospecting direction of skarn-type copper-polymetallic deposit in the middle of ningzhen mountains [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- 刘鹏, 张德会, 吴鸣谦, 等. 浅谈花岗岩浆热液的形成及成矿作用[J]. *地质论评*, 2020, 66(3): 699–719.
- LIU Peng, ZHANG Dehui, WU Mingqian, et al. Discussion on magma-hydrothermal formation and mineralization of granites[J]. *Geological Review*, 2020, 66(3): 699–719.
- 季文兵, 杨忠芳, 尹爱经, 等. 地质高背景地区土壤中中铁锰结核形成机理——以广西桂中地区为例[J]. *生态学杂志*, 2021, 40(8): 2302–2314.
- JI Wenbing, YANG Zhongfang, YIN Aijing, et al. Formation mechanisms of iron-manganese nodules in soils from high geological back-ground area of central Guangxi[J]. *生态学杂志*, 2021, 40(8): 2302–2314.
- K. H. 马尔夫. 层控矿床河层状矿床 (第三卷)[M]. 北京: 地质出版社, 1979.
- K. H. 马尔夫. 层控矿床河层状矿床 (第三卷)[M]. 北京: 地质出版社, 1979. K. H. Wolfed. Hndbook of strti-bound nd strtriform ore deposits(Vol. 3)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1979.
- 曲向荣. 土壤环境学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010.
- QU Xiangrong. Soil environmental science[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010.
- 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (GB 15618-2018)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- The Ministry of Ecology and Environment P. R. C. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land(GB 15618-2018) [S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co. Ltd, 2018.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- TU Guangchi, GAO Zhenmin, HU Ruizhong, et al. Disperse element geochemistry and metallogenic mechanism [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004.
- 王浩贤. 江苏盱眙和雷琼地区玄武岩地质高背景农田重金属污染研究[D]. 南京大学, 2019.
- WANG Haoxian. Study on heavy metals in agricultural land of basaltic area in xuyi county, jiangsu province and leiqiong area, eastern china[D]. Nanjing University, 2019.
- 王孝, 叶青, 李建武, 等. 新嵯盆地玄武岩发育土壤的母质均一性判定[J]. *土壤通报*, 2021, 52(2): 253–260.
- WANG Xiao, YE Qing, LI Jianwu, et al. Determination for the uniformity of parent material of basalt-developed soil in the Xinsheng Basin[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(2): 253–260.
- 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 1995.
- WANG Yun, WEI Fusheng. Soil environmental element chemistry [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995.
- 肖高强, 向龙洲, 代达龙, 等. 花岗质岩浆岩土壤重金属地球化学特征及生态风险评价——以云南盈江旧城一姐冒地区为例[J]. *物探与化探*, 2021, 45(5): 1135–1146.
- XIAO Gaoqiang, XIANG Longzhou, DAI Dalong, et al. Geochemical characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in granitic magmatic soil: A case study of the Jiucheng-Jiemao area in Yingjiang County, Yunnan Province[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2021, 45(5): 1135–1146.
- 徐颖菲, 张耿苗, 张丽君, 等. 亚热带不同母岩成壤过程中金属元素的迁移和积累特点[J]. *浙江农业学报*, 2019, 31(12): 2064–2072.
- XU Yingfei, ZHANG Gengmiao, ZHANG Lijun, et al. Migration and accumulation of metal elements during formation of soils derived from different parent rocks in subtropical zone[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2019, 31(12): 2064–2072.
- 徐争启. 攀枝花钒钛磁铁矿重元素地球化学特征[D]. 成都理工大学, 2009.
- XU Zhengqi. Geochemical Characteristics of heavy metals in different media in Panzhihua V-Ti-Magnetite zone[D]. Chengdu University of Technology, 2009.
- 阎长虹, 许宝田, 吴澄宇, 等. 宁镇地区山前缓坡地层结构及其稳定性分析[J]. *工程地质学报*, 2019, 27(1): 48–54.
- YAN Changhong, XU Baotian, WU Chengyu, et al. The stratigraphic structure and stability analysis in gentle slopes of piedmontat Ningzhen area[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2019, 27(1): 48–54.
- 曾昭华. 长江中下游地区地下水的 Ni, Ti, Mo 元素的形成及其

- 分布规律[J]. 江西科学, 1998, (1): 28-32.
- ZENG Zhaohua. Formation and distribution of Ni, Ti, Mo elements in groundwater in the middle and lower reaches of the Yangtze River[J]. Jiangxi Science, 1998, (1): 28-32.
- 张立娟. 热带土壤剖面风化成壤过程中的元素地球化学特征[D]. 南京大学, 2011.
- ZHANG Lijuan. The element geochemistry characteristic of weathering and soil forming processes in tropical soil profiles—take soil profiles developed from basalts in leiqiong area for example[D]. Nanjing University, 2011.
- 张明超, 陈仁义, 叶天竺, 等. 宁镇矿集区安基山花岗闪长斑岩和韦岗花岗闪长岩的锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素特征及其地质意义[J]. 地质学报, 2018, 92(11): 2248-2268.
- ZHANG Mingchao, CHEN Renyi, YE Tianzhu, et al. Zircon U-Pb dating and Hf isotopic compositions of the Anjishan granodiorite porphyry and Weigang granodiorite in the Ningzhen ore cluster area and their geological implications[J]. ACTA GEOLOGICA SINICA, 2018, 92(11): 2248-2268.
- 张术根, 徐莺, 余旭辉. 宁镇中段岩浆带杂岩体的斜长石矿物学研究[J]. 矿物岩石, 2010, 30(3): 15-22.
- ZHANG Shugen, XU Ying, YU Xuhui. Research on the mineralogy of plagioclase from the magmatic complex in the middle segment of nanjing-zhenjiang mesozoic magmatic belt[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2010, 30(3): 15-22.
- 张远根, 周木林, 吴行国. 江苏省句容县土壤志[R]. 句容: 句容县土壤普查办公室, 1987.
- 周正. 碎屑岩储层成岩作用影响因素研究[J]. 石化技术, 2020, 27(2): 115+135.
- ZHOU Zheng. Study on the influencing factors of diagenesis of clastic reservoir[J]. Petrochemical Industry Technology, 2020, 27(2): 115+135.
- 朱继保, 陈繁荣, 卢龙, 等. 广东凡口 Pb-Zn 尾矿中重金属的表生地球化学行为及其对矿山环境修复的启示[J]. 环境科学学报, 2005, (3): 414-422.
- ZHU Jibao, CHEN Fanrong, LU Long, et al. Heavy metal geochemistry behavior during the oxidation of the Fankou Pb-Zn minet-ailings in Guangdong province and the implications for environmental remediation of the mines[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, (3): 414-422.
- 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.
- Chapman S L, Horn M E. Parent material uniformity and origin of silty soils in northwest Arkansas based on zirconium-titanium contents. Soil Sci Soc Am Proc, 1968, 32: 265-271.
- Drees L R, Wilding L P. Elemental distribution in the light isolate of soil separates[J]. Soil Science Society of America Journal, 1978, 42: 976-978.
- Fralick P W, Kronberg B I. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources[J]. Sedimentary Geology, 1997, 113: 111-124.31-33.
- Hao, Q. Z. , Guo, Z. T. , Qiao, Y. S. , et al. Geochemical Evidence for the provenance of middle pleistocene loess deposits in Southern China. Quaternary Science Reviews, 2010, 29: 3317-3326.
- Mahmoodi M, Khormali F, Amini A, et al. Weathering and soils formation on different parent materials in Golestan Province, Noethern Iran[J]. Journal of Mountain Science, 2016, 13(5): 870-881.
- McLennan S M. 1993. Weathering and global denudation. The Journal of Geology, 101: 295-303.
- Morse J W, Arvidson R S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. Earth-Sci Rev, 2002, 58: 51-84.
- Nesbitt H W, Young G M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(7): 1523-1534.
- Sheoran A S, Sheoran V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review[J]. Minerals Engineering, 2006, 19: 105-116.
- Taylor S R , McLeman S M. The continental crust: its composition and evolution [M]. London: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- Xu Youning, Zhang Jianghua, Ke Hailing, et al. An assessment method for heavy metal cumulative risk on farmland soil in the mining area: A case study of the Xiaoqinling gold mining area[J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(8): 1097-1105.