

施小学,孙乾迎,卢 阳,等.碳酸盐岩风化成土过程重金属的迁移富集特征-以华南典型地区为例 [J]. 中国环境科学, 2025,45(4):2063-2074.

Shi X X, Sun Q Y, Lu Y, et al. Migration and enrichment characteristics of heavy metals during the weathering and soil-forming process of carbonate rocks: A case study of typical areas in South China [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):2063-2074.

碳酸盐岩风化成土过程重金属的迁移富集特征

——以华南典型地区为例

施小学^{1,2},孙乾迎^{2*},卢 阳²,吴文成²,陈伟杰² (1.安徽大学资源与环境专业,安徽 合肥 230601; 2.生态环境部华南环境科学研究所,广东 广州 510655)

摘要: 以华南碳酸盐岩地区水田、旱地 2 种典型农用地风化土壤剖面为研究对象,通过 Pb 同位素组成对土壤重金属进行溯源,并系统分析了 8 种常见重金属在农田土壤剖面中的垂直分布及影响因素.结果表明,母岩风化是研究区土壤重金属的主要来源;两个剖面中重金属含量均高于土壤背景值(0.056mg/kg),Cd 偏向于在表层(0.49~2.15mg/kg)与中层(0.75~1.87mg/kg)富集,其他元素均偏向于在中层富集.土壤理化性质、矿物组成,以及氧化还原条件变化对重金属迁移具有重要影响.碳酸盐岩风化过程造成了研究区土壤剖面中重金属元素的次生富集,水田剖面的淋溶作用对重金属的迁移富集影响更大.

关键词: 碳酸盐岩; 农田土壤剖面; 重金属; 垂向迁移; 影响因素

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)04-2063-12

Migration and enrichment characteristics of heavy metals during the weathering and soil-forming process of carbonate rocks: A case study of typical areas in South China. SHI Xiao-xue^{1,2}, SUN Qian-ying^{2*}, LU Yang², WU Wen-cheng², CHEN Wei-jie²

(1.Department of Resources and Environment, Anhui University, Hefei 230601, China; 2.South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 2063~2074

Abstract: The weathered soil profiles were taken as the research objects from paddy and upland fields, which are typical agricultural lands in the carbonate rock regions of South China. The sources of soil heavy metals were traced via Pb isotope composition, and the vertical distribution and influencing factors of eight common types of heavy metals in the farmland soil profiles were systematically analyzed. The results revealed that the weathering of parent rocks was the main source of soil heavy metals in the study area, and the contents of heavy metals in the two profiles were found to be higher than the soil background value (0.056mg/kg). The enrichment of Cd tended to occur in the surface layer (0.49~2.15mg/kg) and the middle layer (0.75~1.87mg/kg) of the soil profiles, while that of the other elements tended to occur in the middle layer. The physicochemical properties and the mineral compositions of the soils, as well as the changes in the redox conditions exerted important impacts on the migration of heavy metals. The secondary enrichment of heavy metals in the soil profiles from the study area was attributed to the weathering process of carbonate rocks, while the impact of the leaching process on the migration and enrichment of heavy metals was more significant in the profile from the paddy field.

Key words: carbonate rock; soil profile of farmland; heavy metals; vertical migration; influence factor

土壤重金属污染是目前的主要环境问题之一。土壤中重金属来源主要分为自然源和人为源两大类^[1]。人为成因的土壤重金属污染包括燃煤和含铅石油燃烧、金属冶炼、污水灌溉、大气干湿沉降等多种来源^[1-3]。地质成因的重金属多与母岩风化及成土作用后期的次生富集有关,由地质成因引起的土壤重金属富集区通常被称为重金属地质高背景区。与人为成因土壤重金属污染相比,地质成因导致的高背景土壤在重金属富集过程、环境风险、控制原理等方面存在显著差异。

目前,国内外有关土壤重金属污染的研究主要聚焦于尾气排放、矿床开采、金属冶炼、污水灌溉等人为污染源,而针对地质高背景区的研究起步较晚,国内仅有部分研究者在广西、云南碳酸盐岩区^[4-7]、重庆黑色页岩区^[8-9]、珠三角等第四系沉积物区开展了相关工作.这些工作侧重于土壤中重金属的来源解析^[10-12],或是对土壤中重金属的含量、空

收稿日期: 2024-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42177183)

* 责任作者, 副研究员, sunqianying@scies.org

间分布、赋存状态等方面的研究^[13-15]。碳酸盐岩是地壳中极贫重金属元素的一类岩石,但碳酸盐岩土壤风化成土过程中,含二氧化碳的流体对岩石进行溶解和溶蚀的过程,会使得母岩中的主体物质碳酸钙/镁等被淋滤迁出,而残留在土体中的主要成土物质—铁、锰、铝氧化物、硅酸盐黏土和重金属元素等得以保留,从而导致岩石中的某些重金属元素在土壤中显著富集,形成具有重金属地质高背景特征的土壤^[26]。因此,近年来碳酸盐岩风化过程的研究受到越来越多的关注^[16-19]。然而,目前对于碳酸盐岩地质高背景地区岩石风化成土过程中重金属垂向迁移富集机制的研究尚不深入,不同用地类型土壤重金属环境行为的影响机理仍缺乏研究。

本研究选取华南地区典型重金属地质高背景区不同类型(水田、旱地)碳酸盐岩风化土壤剖面,利用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)对剖面土壤重金属进行 Pb 同位素溯源,结合土壤理化性质、元素组成、相关性分析等,综合分析了研究区岩石风化成土过程中重金属的垂向迁移特征及其影响因素。本研究将有助于增进对碳酸盐岩地区土壤重金属环境行为的理解,并为土壤重金属污染的修复和治理提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

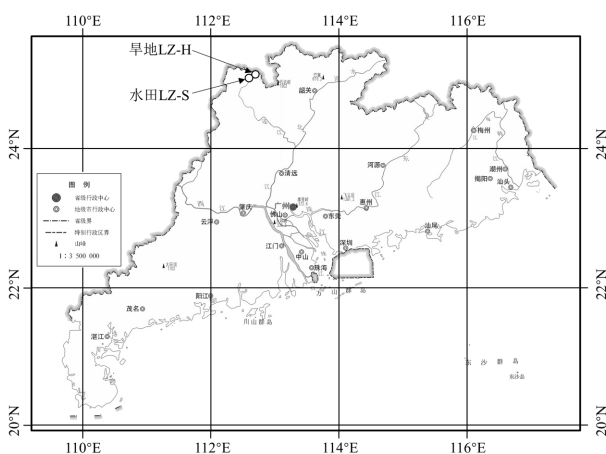


图1 研究区采样点位置

Fig.1 The location of the sampling points

审图号 GS(2019)3333 号

研究区域位于广东省连州市(24°37'~25°12'N, 112°47'~112°07'E),该地区地处南岭山脉南麓,西、

北、东三面均为山地,中部稍低,为丘陵地带(图 1),降雨充沛,霜冻期短,无霜期约 310d,年平均气温为 19.7℃,属亚热带季风气候,年平均降雨量为 1622.0mm,地区分层隶属于华南地层区桂湘赣地层分区连县小区,是以石灰岩为主的碱性土壤分布区,为典型的喀斯特地貌。本研究采样地点远离工矿企业,受人为活动影响较小。

1.2 样品采集与处理

选择水田(LZ-S)和旱地(LZ-H)两种不同用地类型,分别采集基岩(LZ-R)和土壤垂直剖面样品(图 1)。水田采样前,首先将采样区域灌溉水外排,挖掘约 1.5m×1m 的长方形剖面坑,深度到达母质层。水田采样深度为 130cm,分别按 A(0~20cm)、P(20~35cm)、W(35~55cm)、G(55~70cm)、C₁(70~90cm)、C₂(90~110cm)、C₃(110~130cm)对各土壤发生层进行样品采集;旱地采样深度为 120cm,分别按 A(0~20cm)、E(20~30cm)、B₁(30~50cm)、B₂(50~70cm)、C₁(70~90cm)、C₂(90~120cm)对各土壤发生层进行样品采集。母岩选择在岩石出露良好的区域进行采样。采样完成后装入密封袋并对其进行编号,统一带回实验室进行处理。土壤样品均置于通风干燥的房间内自然风干,过 2mm 筛保存,取部分土壤样品用于重金属含量及主要元素测量。岩石样品首先在实验室内进行表面清洗,去除可能的风化层、杂质及土壤颗粒,另取部分岩石样品与土壤样品用玛瑙研钵轻轻研磨至 200 目以上,用于 Pb 同位素测试。

1.3 样品分析

1.3.1 土壤重金属和理化参数 重金属含量(Cd、Pb、As、Hg、Cr、Zn、Ni、Cu)利用原子吸收光谱仪、ICP 电感耦合等离子光谱仪以及原子荧光进行测定。同时利用日本 ZSX primus III+对样品进行 X 射线荧光光谱(XRF)分析,获得主要元素矿物组成比例(Al₂O₃、CaO、TFe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、P₂O₅、SiO₂、TiO₂)。其中,TFe₂O₃代表全铁含量,其计算公式为:

$$TFe_2O_3 = FeO + 0.9Fe_2O_3 \quad (1)$$

在 1:2.5 土壤/去离子水悬浮液中,用校准的 pH 电极测量土壤 pH 值^[20]。土壤阳离子交换量(CEC)利用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测量。土壤有机碳(TOC)利用重铬酸钾容量法-稀释热法测量^[21]。土壤粒度利用湿法测试,采用 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度仪对样品进行测定^[22]。在测试过程中采用

国家标准土壤参比物质(GSS-1)以及重复样的测试进行全程分析质量控制,各类指标分析的准确度($\Delta\lg C$)为 0.10~0.12,精密度(RSD)为 10%~20%,测量过程每个样品均设置 3 个重复,重复样的标准偏差小于 10%,各元素回收率均在(95%±5%),测试结果符合质量控制要求。

1.3.2 连续提取实验 通过连续提取实验测定土壤各提取态重金属含量,将土壤重金属划分为 5 种组分^[52]:可交换态(F1,8mL 1mol/L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$,震荡 1h,离心 20min,过滤),碳酸盐结合态(F2,8mL 1mol/L $NaAc$,pH=5.0,震荡 8h,离心 20min,过滤),铁锰氧化物结合态(F3,20mL 0.04mol/L $NH_2OH \cdot HCl$,pH=1.5,震荡 4h,离心 20min,过滤),有机结合态(F4,5mL 30% H_2O_2 有机质消化,5mL 3.2mol/L NH_4OAc ,pH=2,震荡 3h,离心 20min,过滤),残渣态(F5,硝酸-氢氟酸-高氯酸消解,定容)。

1.3.3 土壤矿物分析 土壤矿物分析采用单晶 X 射线衍射(XRD)全谱分析测定,具体方法如下:取适量研磨至<200 目的土壤细粉填入凹槽,并用平整的玻璃板将其压紧,使样品表面与样品板面平整光滑,使用 *bruker d8advance*(铜靶 X 光管 $CuK\alpha$ 辐射、发射狭缝与散射狭缝 1° 、接受狭缝 0.3mm)进行测定。根据土壤中矿物的晶格大小,确定矿物类型。

1.3.4 Pb 同位素分析 Pb 同位素组成采用 MC-ICP-MS(*Neptune Plus*,德国)进行测定。测试前首先准确称取粉末样品 50~200mg 置于 *Teflon* 溶样弹中;先后加入 1~3mL 高纯 HNO_3 和高纯 HF ;置于 $190^\circ C$ 烘箱中加热 24h 以上。待溶样弹冷却后,于通风橱中开盖置于 $140^\circ C$ 电热板上蒸干,然后加入 1mL HNO_3 并再次蒸干。随后用 1.0mol/L HBr 溶解样品,待上柱分离。化学分离主要用离心机将样品离心后,取上清液上柱。柱子填充 *AG* 树脂。用 1.0mol/L HBr 淋洗去除基体元素。最终用 6.0mol/L HCl 将 *Pb* 从柱上洗脱并收集。收集的 *Pb* 溶液蒸干后等待上机测试。测量指标包括 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 、 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 、 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 、 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 以及 $^{206}Pb/^{204}Pb$,本研究主要选取 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 组成进行分析。

1.3.5 相关参数计算方法 为了研究重金属在成土过程中的输入输出情况,本研究利用元素从成土母岩到土壤中的质量迁移系数 τ 来评价不同重金属元素的富集程度,因 *Ti* 元素在表生环境中十分稳定,

因此选择 *Ti* 作为质量平衡计算的参比元素^[23-24]。

质量迁移系数公式为:

$$\tau = \frac{(X/Ti)_{\text{sample}}}{(X/Ti)_{\text{parent}}} - 1 \quad (2)$$

式中: τ 是迁移系数MTC的值; $(X/Ti)_{\text{sample}}$ 是土壤样品中元素 *X* 与 *Ti* 含量比值; $(X/Ti)_{\text{parent}}$ 是成土母岩(碳酸盐岩)中元素 *X* 与 *Ti* 含量比值。当 $\tau > 0$ 时,说明成土过程中 *X* 元素有外来输入,易产生次生富集;当 $\tau = 0$ 时,说明成土过程中 *X* 元素相对成土母岩/成土母质没有迁移;当 $\tau < 0$ 时,说明成土过程中 *X* 元素发生了流失,易淋滤释出。

化学蚀变指数(CIA)是反映土壤风化强度的有效指标,其计算方式为:

$$CIA = \frac{n(Al_2O_3)}{n(Al_2O_3) + n(CaO^*) + n(Na_2O) + n(K_2O)} \times 100\% \quad (3)$$

通常在碳酸盐岩风化土壤中, CaO/Na_2O 的物质的量比例大于 1,此时可认为 $n(CaO^*)=n(Na_2O)$ ^[25]。

1.4 数据分析

样点分布图采用 *ArcGIS 10.8* 软件绘制;数据描述性统计,多元统计包括逐步多元线性回归和斯皮尔曼相关性分析等利用 *SPSS 22* 完成;数据处理利用 *Excel 2021* 完成;图形绘制由 *Origin 2022* 完成。

2 结果与讨论

2.1 土壤剖面重金属元素的垂向分布规律

本研究中,水田、旱地剖面 *Cd*、*Pb*、*As*、*Hg*、*Cr*、*Zn*、*Ni*、*Cu* 等元素在不同深度土壤样品中的含量可以直观地反映出研究区重金属元素的分布规律。由图 2 可知,*Cd* 在两个土壤剖面中均倾向于在表层(0~20cm)与中层(20~70cm)富集,主要是由于高 *Cd* 含量的碳酸盐岩风化后,继承的风化产物中 *Cd* 含量较高,成土过程的次生富集作用又进一步使 *Cd* 在土壤中浓缩^[26-27]。因此,*Cd* 的富集是母岩继承和次生富集双重作用的结果。两个剖面中其他重金属元素均倾向于在中层富集,一方面是表层土壤中的重金属通过灌溉或雨水淋溶向下迁移;另一方面,由于在重金属迁移过程中土壤组分和矿物对重金属的固定作用减缓了重金属向下的迁移速率。因此,深层土壤重金属含量往往较低^[28]。与旱地剖面相比,水田剖面中 *Cr*、*As* 深层含量较表层偏高(图 2),可能与淹

水条件下土壤中氧化还原电位(*Eh*)降低导致的重金属活化有关;淹水条件下 *Eh* 降低可导致土壤中铁锰氧化物的还原性溶解,从而使得先前被固定的重金属释放到土壤中^[29-30],这一过程加速了土壤重金属的向下淋溶,从而导致了水田中 As 等重金属元素向下迁移.

为了量化土壤剖面中重金属的富集特征,本文

根据土壤重金属元素平均含量超出土壤背景值的程度,对两个剖面土壤中重金属的富集程度进行排序.水田、旱地两剖面元素富集程度排序分别为 Cd>Ni>As>Cu>Hg>Cr>Zn>Pb、Cd>Ni>Pb>As>Zn>Cr>Cu>Hg.以富集程度最高的Cd元素为例,LZ-S和 LZ-H两个剖面土壤Cd含量平均值为广东省A层土壤背景值(0.056mg/kg)^[31]的 20.3 倍、38.4 倍.

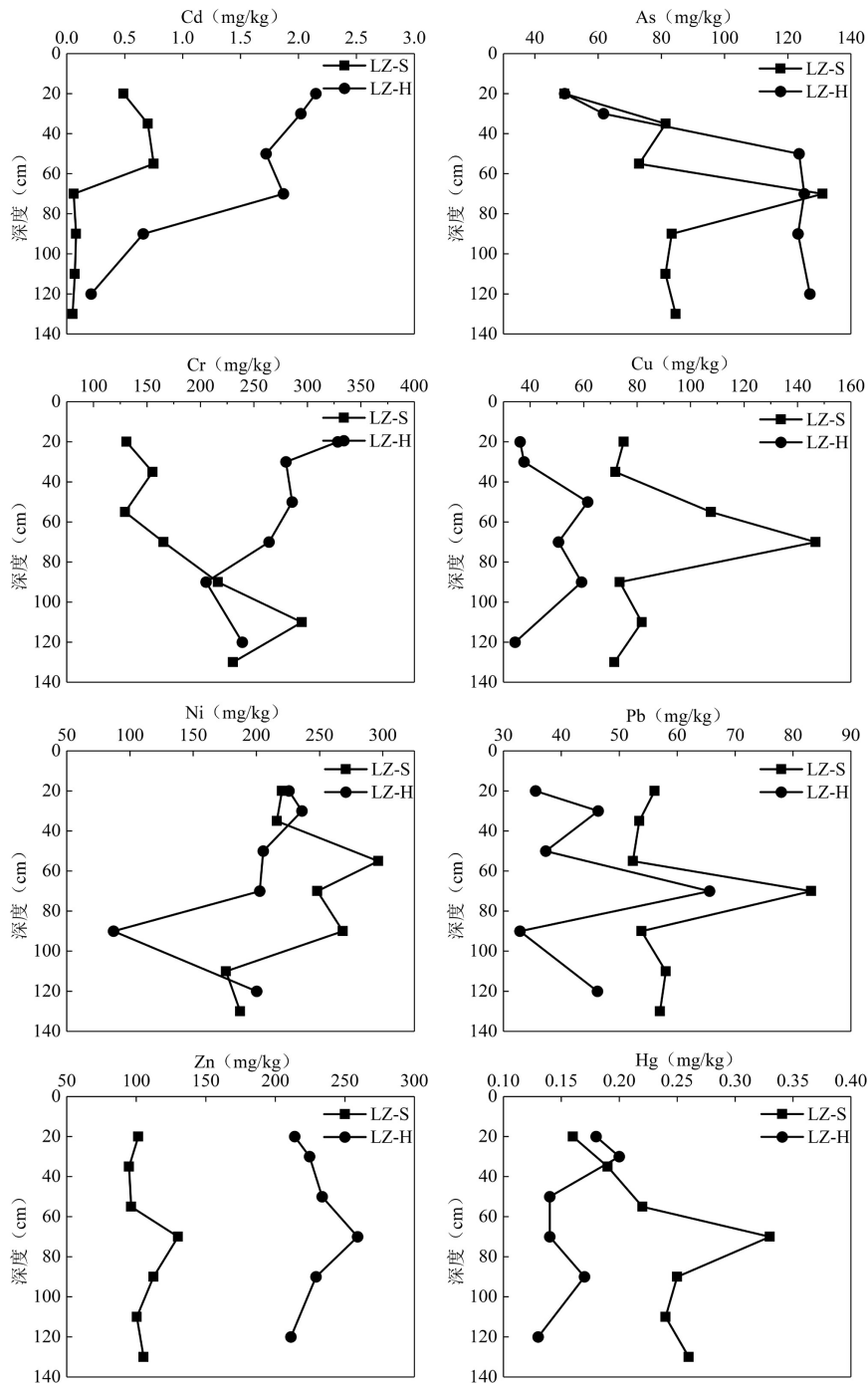


图2 土壤剖面各土层重金属含量分布

Fig.2 The distribution of heavy metal contents in each layer of the soil profiles

2.2 土壤剖面重金属元素源解析

Pb 同位素已经被广泛用于识别各类地质环境样品中的重金属的来源^[32-33]. 其中 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 测量的标准偏差相对较小, 且具有不易发生矿物学变化的特性, 常被用于识别人为来源的 Pb^[34]. 研究表明, 自然源的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值一般较高 (>1.2), 而人为产生 Pb 的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 较低, 在 0.96~1.20 之间^[35], 可据此区分不同的重金属污染来源.

本研究中碳酸盐岩(LZ-R)以及碳酸盐岩风化

土壤剖面(LZ-S、LZ-H)样品的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 组成见图 3(a). 研究区采集的碳酸盐岩以及土壤样品的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 以及 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 均集中在自然源一侧, 且 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 均大于 1.2, 说明碳酸盐岩自然风化是土壤剖面中 Pb 的主要来源, 重金属元素受人为输入影响较小. 表层土壤与深层土壤的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值存在差异, 且表层土壤该比值低于深层土壤(图 3(b)), 可能是由于少量具有较低 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的外部来源的 Pb 被保留在表层土壤中^[33].

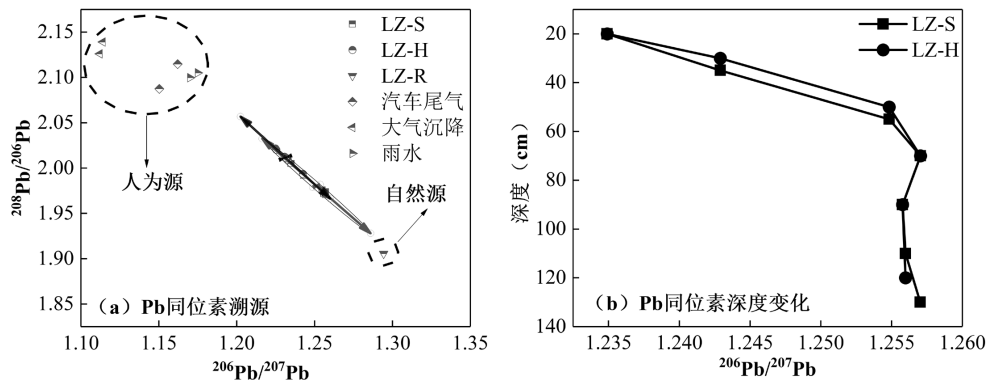


图3 土壤剖面样品中 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的对比图以及土壤剖面样品中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 与深度的对比
Fig.3 Plot of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in the soil profiles and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs depth in the soil profiles

汽车尾气、大气沉降及雨水 Pb 同位素数据来自于文献^[3]

2.3 土壤剖面重金属迁移富集的影响因素

2.3.1 基本理化性质

土壤 pH 值、CEC、TOC 以及质地等是影响土壤中重金属元素迁移和富集的重要因素. 水田和旱地两个剖面土壤 pH 值总体随深度增加呈上升趋势(图 4(a)), 相关性分析结果显示, 两个剖面 pH 值分别与 Cr、Hg、Cu、Zn 元素含量均呈正相关关系, 可能是因为随着土壤 pH 值增加, 表面电荷和电位负性更加明显, 从而增加了土壤矿物对相关重金属的吸附^[36]. 但是对于土壤中的阴离子(如 As), pH 值升高时由于土壤矿物表面带负电荷反而不容易被土壤矿物吸附. 而在土壤有机质较高的情况下, As 等阴离子容易和铁氧化物形成“重金属-铁氧化物-有机质”三元络合物, 导致重金属阴离子在土壤中的富集^[49]. 重金属阴离子与土壤介质的复杂络合特性使其无法和土壤 pH 值呈现简单的正相关关系.

水田剖面 CEC 范围在 0.25~22.24 cmol/kg 之间, 均值为 6.386 cmol/kg, 旱地剖面 CEC 范围在 2.33~13.58 cmol/kg 之间(图 4(b)), 均值为 7.484 cmol/kg. 旱

地剖面 CEC 略大于水田剖面, 表明研究区旱地土壤保持养分的能力优于水田剖面, 且两个剖面 CEC 与 Cu、Ni、Zn、As、Hg 均呈正相关关系.

两个土壤剖面的 TOC 最大值均在 A(0~20 cm) 层, 并且随着土壤深度的增加呈下降趋势(图 4(c)). 与水田相比, 旱地剖面在 0~60 cm 处 TOC 值下降趋势更为显著(图 4(c)), 主要是由于旱地处于干燥、氧气充足状态, 有机质分解速度较快, 且深层土壤无法得到有效的 TOC 补充, 多次轮作翻耕使土壤颗粒结合形成大团聚体, 进一步降低了深层土壤的固碳能力^[37]. 水田剖面土壤 TOC 含量与 Cd、Zn 含量呈正相关关系, 而旱地剖面土壤 TOC 含量与 Cd、Cr、Ni、Hg 含量呈正相关关系(图 5), 与 TOC 含量的变化趋势(图 4(c))较为一致. 两个剖面中 TOC 均与 Cd 呈正相关关系, 一方面是由于 TOC 与铁氧化物的相互作用能明显增强还原环境下 Cd 的再释放^[40], 另一方面是由于有机质富含各种官能团, 能够充当载体, 与 Cd 等重金属离子出现络合反应, 进而促使含重金属有机螯合物的形成^[38].

在各种土壤质地中,粘粒对重金属的固存作用更强,重金属在粘粒含量较高的土壤中具有更小的迁移率^[39].本研究两个剖面质地均以粘粒为主且粘粒含量均在 70cm 处出现高值,而重金属在该层位的含量也较高,两个剖面中粘粒含量随着土壤深度的增加呈上升趋势(图 4(d)).相关性分析结果显示,水田和旱地剖面土壤中粘粒含量分别与 As 呈显著正相关关系(图 5),可能是由于土壤中粘粒组分往往伴

随着较高含量的土壤有机质和铁铝氧化物的存在,这两种组分都是土壤 As 的重要络合物质,从而降低 As 在土壤中的迁移性^[28].

综上所述,两个剖面 pH 值、TOC 变化趋势较为一致,但旱地剖面分解有机质速度更快且土壤保持养分的能力优于水田剖面.统计相关性分析结果总体表明,Cd 的迁移富集主要受 TOC 影响,As 主要受 CEC 及土壤质地(粘粒组分)控制.

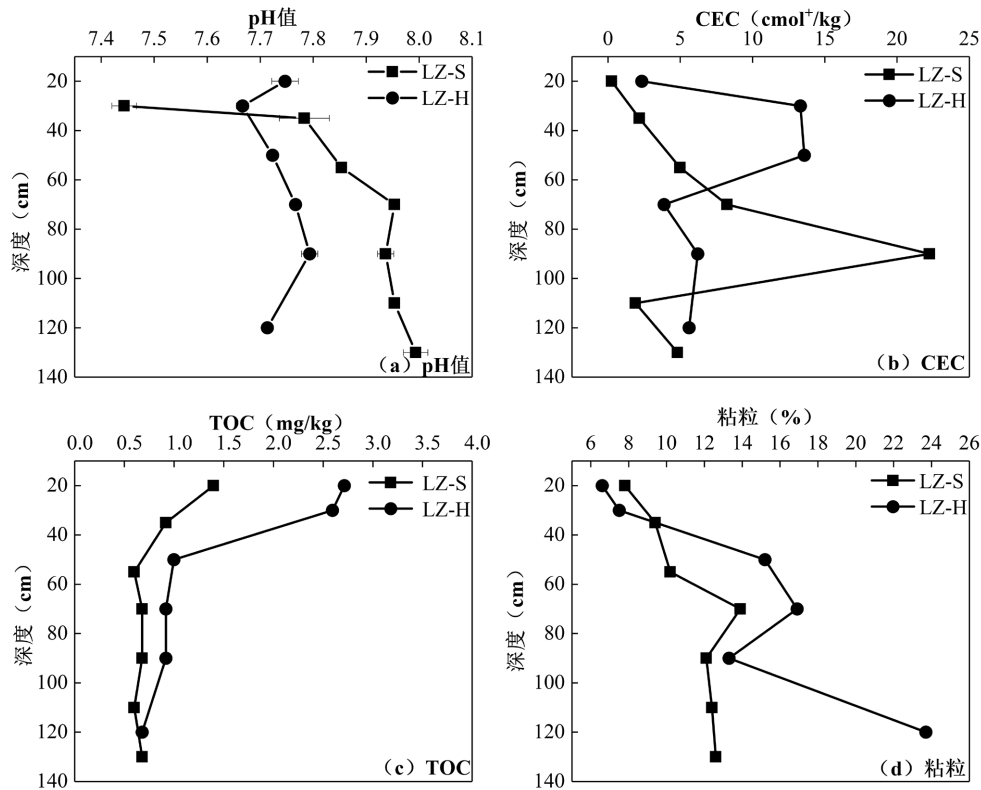


图 4 土壤剖面各土层基本理化性质分布

Fig.4 The basic soil physicochemical properties in each layer of the soil profiles

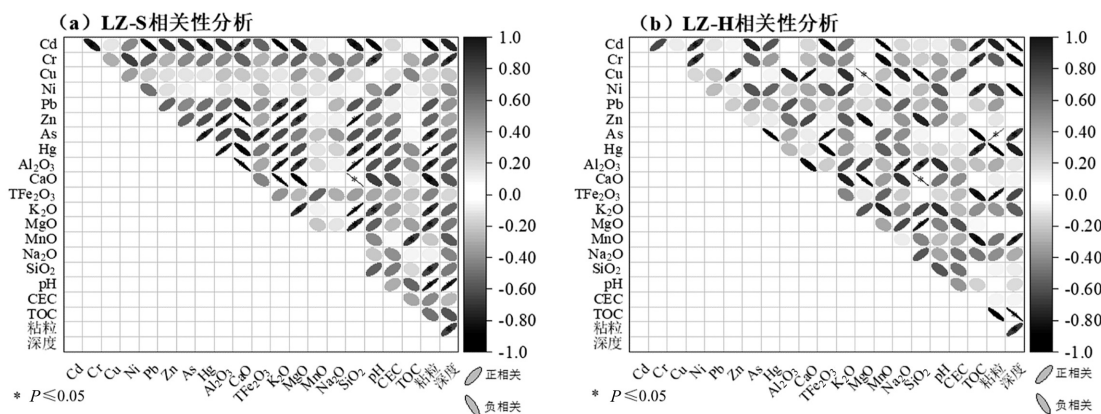


图 5 土壤剖面相关性分析

Fig.5 Correlation analysis of the soil profiles

2.3.2 土壤矿物组成 土壤矿物组成是影响重金属元素迁移和富集的重要因素.通过 XRD 分析结果可知(图 6),两个剖面土壤样品的矿物组成主要以石英和方解石为主,与碳酸盐岩母岩矿物组成一致.相关性分析结果表明,研究区两个土壤剖面 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 与 Cd 、 Pb 、 Cu 均呈显著正相关(图 5).一方面说明在碳酸盐岩溶解过程中, K 、 Ca 、 Na 等主要元素被淋溶并导致重金属元素发生次生富集^[26],另一方面也佐证了碳酸盐岩自然风化是本研究中两种土壤剖面重金属的主要来源,与 Pb 同位素分析结果一致(图 3).此外,从图 5(a)可以看出,水田剖面上 Al_2O_3 与 Zn 、 Hg 呈显著正相关, Al_2O_3 是土壤中含铝矿物的重要组分,土壤中常见的含铝矿物主要有粘土矿物和长石类矿物^[40-41],其中粘土矿物具有粒度小、比表面积大和可变电荷等特点,对重金属离子具有强烈的吸附作用,这表明土壤中的 Zn 、 Hg 可能受到含铝粘土矿物吸附固定的影响.

除粘土矿物外,铁锰氧化物也被证明是土壤重金属主要吸附载体^[42].两个剖面中 TFe_2O_3 均与 As 、 Pb 、 Zn 等呈正相关关系(图 5),前人研究表明,这些元素可通过类质同象形式进入铁氧化物晶格或被这些矿物吸附^[43].其中 As 表现为显著正相关,可能是因为 As 为典型的亲铁元素,铁氧化物的存在对 As 吸附固定产生重要影响^[44].与旱地剖面相比,水田剖面上 MnO 与 Cd 、 Ni 呈正相关关系,可能与铁锰氧化物的还原以及淹水土壤中氧化还原电位降低导致的活化有关^[29].

2.3.3 土壤风化强度 为阐明重金属在成土过程中的输入或流失情况,通过质量迁移系数 τ 来评价不同重金属元素的富集程度.结果表明(图 7(a)和图 7(b)),两个剖面 7 种重金属元素的质量迁移系数存在明显差异.LZ-S 剖面 As 、 Cr 、 Cu 、 Pb 、 Zn 质量迁移系数 $\tau > 0$; LZ-H 剖面 As 、 Pb 、 Zn 质量迁移系数 $\tau > 0$, Cu 、 Ni 元素质量迁移系数 $\tau < 0$.结合同位素结果可知,重金属主要来自于自然源(图 3),即成土母岩.因此,推断两个剖面土壤的重金属元素是在碳酸盐岩风化土壤剖面发育和土地长期利用的长期过程中发生了次生富集,导致了在不同深度土壤中不同程度的富集和流失(图 2).

风化作用持续时间的长短,直接影响到风化壳

的发育程度,最终导致碳酸盐岩发育土壤的 pH 值、TOC 以及土壤的铁锰氧化物和粘土矿物等矿物组成发生显著变化^[26].为了量化土壤的风化程度,本文进一步对土壤 CIA 进行了分析,土壤 CIA 值越高,说明风化程度越强^[26].结果显示,研究区水田和旱地剖面的 CIA 值均大于 85(图 7(c)),表明在母岩风化过程中, Ca 、 Na 和 K 等组分相对于 Al 发生了较强烈的淋溶作用^[45].但是,与旱地剖面相比,水田剖面 CIA 值相对较高,说明水田剖面由于母岩风化导致的主要元素淋溶程度比旱地剖面大^[46].相关性分析结果表明,水田剖面 CIA 与 Cr 、 As 、 Hg 呈正相关关系(图 5),且 Cr 、 As 、 Hg 深层含量高于表层(图 2),与水田剖面 CIA 结果一致(图 7(d)),进一步说明与旱地剖面相比,水田剖面更强的淋溶作用对重金属的迁移富集影响更大.

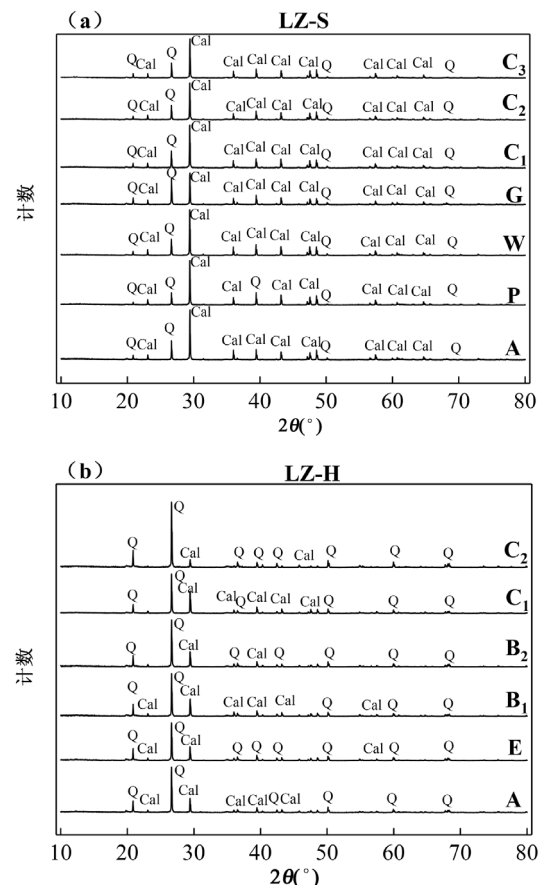


图 6 土壤剖面各土层矿物组成
Fig.6 Soil mineral composition in each layer of the soil profiles

Q:石英;Cal:方解石

为了进一步阐明土壤化学风化与重金属元素的

关系,本文进一步分析了土壤剖面钙铝系数比.研究区两个土壤剖面中钙铝系数间均存在显著的负相关关系(图 7(e)和图 7(f)).说明随着风化程度的加强,剖面土壤脱钙富铁铝化程度增大,赋存在粘土矿物等酸

不溶物中的重金属元素将被释放出来,导致土壤中相关重金属含量增加^[47-48].这一结果进一步验证了碳酸盐岩的风化成土作用(表生地质过程)造成了研究区水田和旱地土壤剖面中重金属的次生富集.

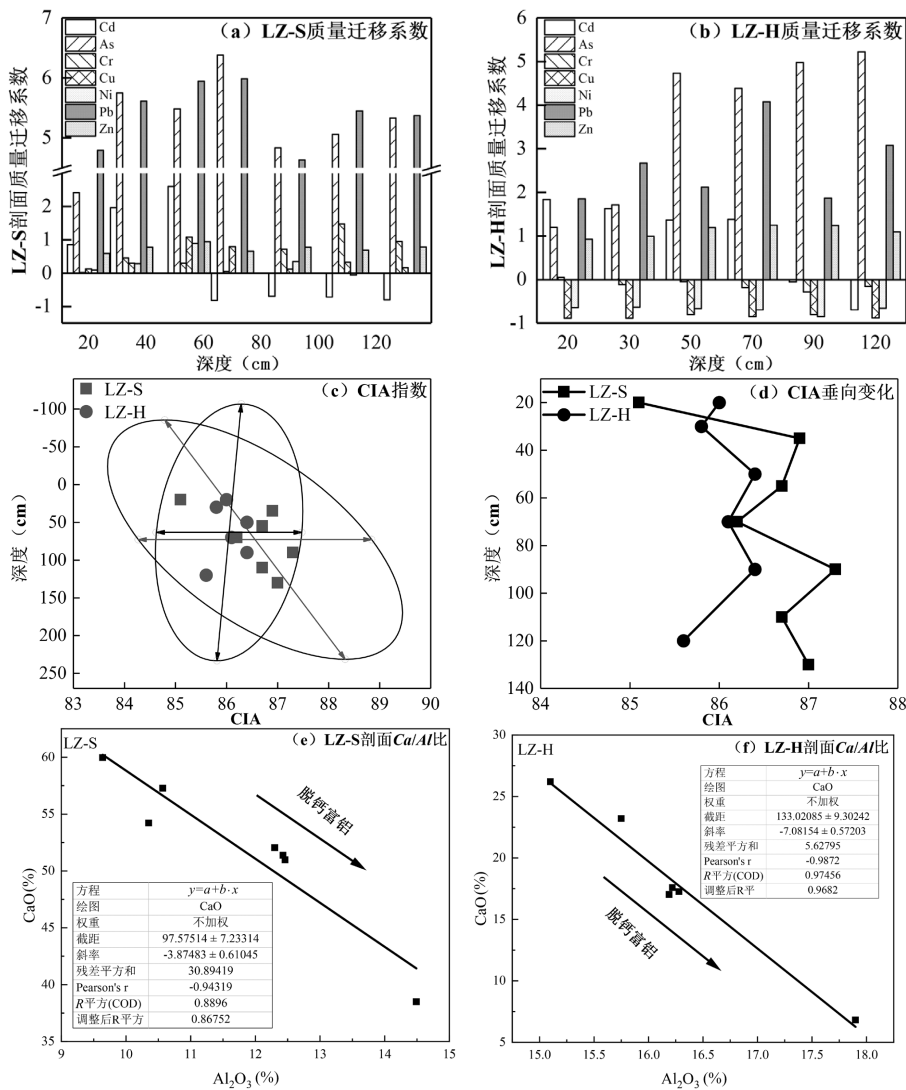


图7 土壤剖面重金属输入输出情况及风化程度

Fig.7 The input and output of heavy metals and the degree of weathering in the soil profiles

2.4 碳酸盐岩地质高背景区土壤重金属潜在风险分析

全球碳酸盐岩分布面积占陆地总面积的 12%,我国是世界上岩溶面积最大的国家,西南地区分布最为广泛^[45,53].研究表明,西南岩溶区土壤重金属超标主要与风化成土过程导致的地质高背景有关^[45],地质高背景区土壤重金属的环境行为对于农用地安全利用具有重要影响.目前国内外土壤质量评价标准主要依据土壤重金属的总量和土壤的 pH 值,而

土壤中重金属的生态风险并不完全取决于其总量,不同的赋存形态对土壤重金属的迁移和转化能力影响更大^[45].

Tessier 连续提取实验结果显示(图 8),研究区 Cd 在水田剖面中 C 层以残渣态为主,占比 63%,而在旱地剖面中以及水田其他层位主要以铁锰氧化物结合态为主,占比均在 60%以上,表明土壤中 Cd 比较稳定.Pb 在水田和旱地两个剖面中主要以残渣态(平均占比 57%、51%)和有机结合态(平均占比 38%、30%)

为主,说明 Pb 在土壤中主要赋存在硅酸盐矿物和硫化物中^[51].Cu、Zn、Cr 在两个剖面中主要以残渣态

为主,占比均在 70%以上,说明重金属元素迁移能力较弱,在土壤中能稳定存在.

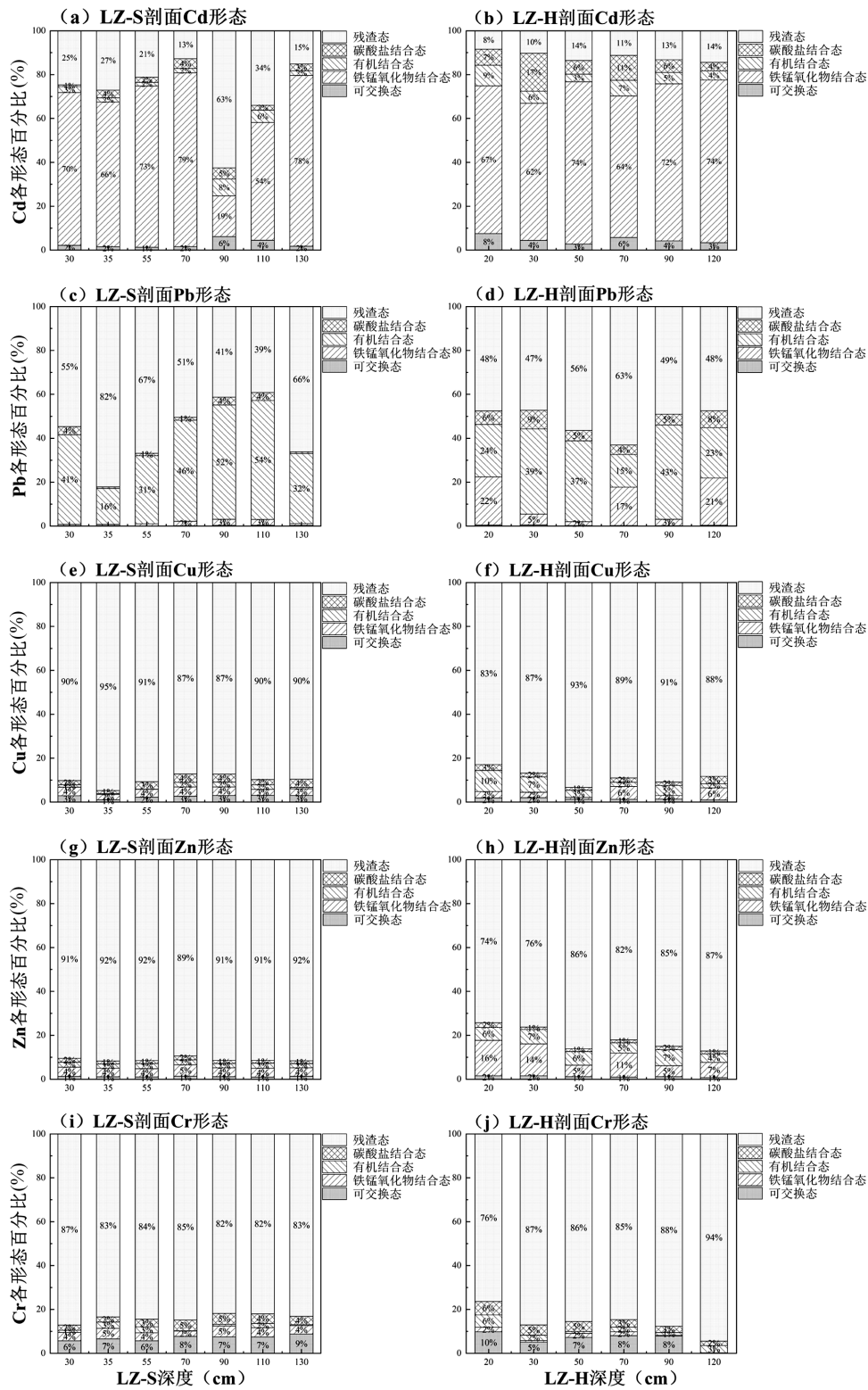


图 8 土壤剖面各土层重金属形态分布

Fig.8 Distribution of heavy metal contents in each layer of the soil profiles

研究区两个土壤剖面均表现出重金属含量高 而有效态含量低的特点,类似的情况同样出现在我

国西南和国外部分岩溶地区^[45,55,57].如马宏宏等^[53]在广西碳酸盐岩地质高背景区进行的土壤调查发现,土壤中各重金属元素的含量均明显高于全国土壤背景值,但重金属的生物有效性均较低.Wen 等^[11]同样在广西岩溶区耕地土壤中发现 As、Cr 等重金属含量均超出全国土壤背景值,且均以残渣态为主(>85%),可交换态比例较低.对我国西南以及北美加勒比地区岩溶区土壤重金属生物有效性进行了分析和评价的研究结果显示,与土壤中 Cd、As、Pb 等重金属异常高的浓度相比,研究区稻米等农产品中的重金属含量均较低^[57-58].

岩溶区土壤重金属的高含量主要与自然地质背景和特殊的成土过程有关,但是其生物有效态的含量和农作物重金属超标率显著偏低,这与非地质高背景的人为活动污染区明显不同^[54].例如,Li 等^[56]通过对比喀斯特与非喀斯特地区农用地,结果表明岩溶区土壤碳酸盐使土壤 pH 值升高,铁锰氧化物/氢氧化物对 Cd 的吸附作用显著降低了 Cd 的生物有效性.因此,如何科学评价地质高背景区土壤环境质量,并制定合理的指标体系,进一步建立农产品质量与土壤环境质量的相关性,仍需深入探索.

3 结论

3.1 研究区两个碳酸盐岩风化土壤剖面中重金属在不同土壤发生层均有不同程度的富集,Cd 主要倾向于在表层(0.49~2.15mg/kg)和 中 层 (0.75~1.87mg/kg)富集,其他重金属均偏向于在中层富集,其中 Cd 富集程度最高,具有明显的地质高背景特征.

3.2 统计相关性分析结果整体显示,Cd 的迁移和富集主要受 TOC 以及粘土矿物的影响;而 As 主要受 CEC、土壤质地(粘粒含量)以及铁锰氧化物控制.

3.3 分析结果表明,碳酸盐岩风化过程造成了研究区土壤剖面中重金属元素的次生富集,两个剖面 CIA 值均大于 85,且水田 CIA 值高于旱地剖面,其淋溶作用对重金属的迁移富集影响更大.

参考文献:

[1] Alloway B J. Heavy Metals in Soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability [M]. Environmental Pollution, 2013, 22:50.
[2] Acosta J A, Martínez-Martínez S, Arocena J, et al. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight

different parent materials [J]. Geoderma, 2010,161:30-42.
[3] Peng M, Zhao C, Ma H. Heavy metal and Pb isotopic compositions of soil and maize from a major agricultural area in Northeast China: Contamination assessment and source apportionment [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020,208:106403.
[4] Gu Q, Yu T, Yang Z, et al. Prediction and risk assessment of five heavy metals in maize and peanut: A case study of Guangxi, China [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2019,70:103199.
[5] Zhang L, McKinley J, Cooper M, et al. A regional soil and river sediment geochemical study in Baoshan area, Yunnan province, southwest China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 217:106557.
[6] Zhang L, McKinley J, Cooper M, et al. Transfer processes of potential toxic elements (PTE) between rock-soil systems and soil risk evaluation in the Baoshan area, Yunnan Province, Southwest China [J]. Applied Geochemistry, 2020,121:104712.
[7] Yang Q, Yang Z, Filippelli G M, et al. Distribution and secondary enrichment of heavy metal elements in karstic soils with high geochemical background in Guangxi, China [J]. Chemical Geology, 2021,567:120081.
[8] Liu Y, Xiao T, Ning Z, et al. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability [J]. Applied Geochemistry, 2013,37:149-56.
[9] 刘意章,肖唐付,朱建明. 镉同位素及其环境示踪 [J]. 地球与环境, 2015,43:687-696.
Liu Y Z, Xiao T F, Zhu J M. Cadmium isotopes and environmental tracing [J]. Earth and Environment, 2015,43:687-696.
[10] Wei X, Bai X, Wen X, et al. A large and overlooked Cd source in karst areas: The migration and origin of Cd during soil formation and erosion [J]. Science of the Total Environment, 2023,895:165126.
[11] Wen Y, Li W, Yang Z, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J]. Chemosphere, 2020,245: 125620.
[12] Wen Y, Li W, Yang Z, et al. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J]. Environmental Pollution, 2020,258:113645.
[13] Mu D, Zheng S, Lin D, et al. Derivation and validation of soil cadmium thresholds for the safe farmland production of vegetables in high geological background area [J]. Science of the Total Environment, 2023,873:162171.
[14] Xiang M, Ma J, Cheng J, et al. Collaborative evaluation of heavy metal pollution of soil-crop system in the southeast of Yangtze River Delta, China [J]. Ecological Indicators, 2022,143:109412.
[15] 肖蓓,王正海,申晋利,等. 内蒙古钱家店铀矿区土壤-植物中重金属元素迁移富集特征 [J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2022, 48:625-634.
Xiao B, Wang Z H, Shen J L, et al. Migration and enrichment characteristics of heavy metal elements in soil plants of Qianjiadian Uranium Mining Area, Inner Mongolia [J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences Edition), 2022,48:625-634.
[16] Temur S, Orhan H, Deli A. Geochemistry of the limestone of Mortas

- Formation and related terra rossa, Seydisehir, Konya, Turkey [J]. *Geochemistry International*, 2009,47:67-93.
- [17] Xiao J, Chen W, Wang L, et al. New strategy for exploring the accumulation of heavy metals in soils derived from different parent materials in the karst region of southwestern China [J]. *Geoderma*, 2022,417:115806.
- [18] Zhou Z, Wen H, Zhu C, et al. Effects of lithology and acid mine drainage on Cd concentration and isotope distribution in a large riverine system, Guangxi Province, South China [J]. *Chemical Geology*, 2023,634:121571.
- [19] 王振耀. 广西龙州喀斯特地区碳酸盐岩风化成土作用中 Cd 元素的行为研究 [D]. 南宁: 南宁师范大学, 2020.
- Wang Z Y. Study on the behavior of Cd element in the weathering and soil formation of carbonate rocks in the karst area of Longzhou, Guangxi [D]. Nanning: Nanning Normal University, 2020.
- [20] 陈 健. 土壤 pH 测试方法及应用分析 [J]. *化工设计通讯*, 2020, 46:230,260.
- Chen J. Soil pH testing methods and application analysis [J]. *Chemical Design Newsletter*, 2020,46:230,260.
- [21] 叶 钰, 徐 泽, 阳冬秀, 等. 耕地土壤 pH 值和有机质含量空间分布特征及影响因素——以长沙县为例 [J]. *湖南农业科学*, 2024,3:37-40.
- Ye Y, Xu Z, Yang D X, et al. Spatial distribution characteristics and influencing factors of soil pH value and organic matter content in cultivated land: a case study of Changsha County [J]. *Hunan Agricultural Science*, 2024,3:37-40.
- [22] 孙福军, 苗涵博, 韩春兰, 等. 激光粒度仪法与湿筛-沉降法测定火山碎屑物发育土壤颗粒组成的比较 [J]. *土壤通报*, 2020,51:574-579.
- Sun F J, Miao H B, Han C L, et al. Comparison of laser particle size analyzer method and wet sieving sedimentation method for determining soil particle composition of volcanic debris development [J]. *Soil Bulletin*, 2020,51:574-579.
- [23] Feng J L, Pei L L, Zhu X, et al. Absolute accumulation and isotope fractionation of Si and Fe during dolomite weathering and terra rossa formation [J]. *Chemical Geology*, 2018,496:43-56.
- [24] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979,279:206.
- [25] Song C, Ji H, Beckford H O, et al. Assessment of chemical weathering and physical erosion along a hillslope, southwest China [J]. *CATENA*, 2019,182:104133.
- [26] 文字博. 广西岩溶地质高背景地区土壤重金属的富集机制和生物有效性研究 [D]. 南京: 南京大学, 2022.
- Wen Y B. Enrichment mechanism and bioavailability of heavy metals in soil of karst geological high background areas in Guangxi [D]. Nanjing: Nanjing University, 2022.
- [27] 杨 琼, 杨忠芳, 张起钻, 等. 中国广西岩溶地质高背景区土壤-水稻系统 Cd 等重金属生态风险评估 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2021,51: 1317-1331.
- Yang Q, Yang Z F, Zhang Q Z, et al. Ecological risk assessment of heavy metals such as Cd in the soil rice system of karst geological high background areas in Guangxi, China [J]. *Chinese Science: Earth Science*, 2021,51:1317-1331.
- [28] Xu Z, Yin M, Yang X, et al. Simulation of vertical migration behaviors of heavy metals in polluted soils from arid regions in northern China under extreme weather [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 919:170494.
- [29] Gao T, Ke S, Wang S J, et al. Contrasting Mg isotopic compositions between Fe-Mn nodules and surrounding soils: Accumulation of light Mg isotopes by Mg-depleted clay minerals and Fe oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018,237:205-222.
- [30] 张良东, 杨建军, 夏 星, 等. E_h 耦合的稻田土壤镉、砷释放机制 [J]. *环境科学学报*, 2020,40(5):1828-1835.
- Zhang L D, Yang J J, Xia X, et al. E_h coupled cadmium and arsenic release mechanism in paddy soil [J]. *Journal of Environmental Science*, 2020,40(5):1828-1835.
- [31] 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.
- China Environmental Monitoring Station. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [32] Cheema A I, Liu G, Yousaf B, et al. A comprehensive review of biogeochemical distribution and fractionation of lead isotopes for source tracing in distinct interactive environmental compartments [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,719:135658.
- [33] Huang Y, Zhang S, Chen Y, et al. Tracing Pb and possible correlated Cd contamination in soils by using lead isotopic compositions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,385:121528.
- [34] Liu Y, Xiao T, Zhu J M, et al. Redistribution and isotope fractionation of endogenous Cd in soil profiles with geogenic Cd enrichment [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,852:158447.
- [35] 方敏雯, 王 成, 熊盈菡, 等. 基于形态提取与同位素指纹技术研究铅在土壤剖面中的迁移转化——以某铅锌矿周边森林土壤为例 [J]. *地球与环境*, 2023,51:235-245.
- Fang M W, Wang C, Xiong Y H, et al. Study on the migration and transformation of lead in soil profiles based on morphological extraction and isotope fingerprinting techniques: a case study of forest soil around a lead-zinc mine [J]. *Earth and Environment*, 2023,51: 235-245.
- [36] Esfandbod M, Forghani A, Adhami E, et al. The role of CEC and pH in Cd retention from soils of North of Iran [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2011,20(8):908-920.
- [37] 张 秋. 土地利用方式转变对重金属在土壤中吸附特征和形态分布的影响研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- Zhang Q. Study on the impact of land use change on the adsorption characteristics and form distribution of heavy metals in soil [D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [38] Salem Mansour A, Bedade D K, AlEthawi L, et al. Assessment of physiochemical properties and concentration of heavy metals in agricultural soils fertilized with chemical fertilizers [J]. *Heliyon*, 2020,6:e05224.
- [39] 许子昕. 内蒙古典型矿区影响区重金属源解析和垂向迁移研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2024.
- Xu Z X. Source apportionment and vertical transport of heavy metals in the impact area of typical mining areas in Inner Mongolia [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2024.
- [40] Sterckeman T, Douay F, Baize D, et al. Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from

- northern France [J]. *Applied Geochemistry*, 2004,19:89–103.
- [41] Tack F M G, Vanhaesebroeck T, Verloo M G, et al. Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium) [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134:173–179.
- [42] Suda A, Makino T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review [J]. *Geoderma*, 2016,270:68–75.
- [43] 杨 琼. 广西岩溶区土壤 Cd 等元素次生富集、生态风险与防控 [D]. 北京:中国地质大学, 2022.
- Yang Q. Secondary enrichment of Cd and other elements in soil of Karst Areas in Guangxi, ecological risks and prevention and control [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2022.
- [44] Ji W, Lu Y, Zhao C, et al. Mineral composition and environmental importance of Fe–Mn Nodules in soils in Karst Areas of Guangxi, China [J]. *Sustainability*, 2022,14:12457.
- [45] 郭 超. 典型岩溶地质高背景土壤镉生态地球化学研究 [D]. 南京:南京大学, 2022.
- Guo C. Ecological geochemistry of Cadmium in high background soil of typical Karst Geology [D]. Nanjing: Nanjing University, 2022.
- [46] Li C, Yang Z, Yu T, Jiang Z, et al. Cadmium accumulation in paddy soils affected by geological weathering and mining: Spatial distribution patterns, bioaccumulation prediction, and safe land usage [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,460:132483.
- [47] 蒋玉莲. 贵州六盘水碳酸盐岩成壤过程中重金属的迁移富集机制 [D]. 北京:中国地质大学, 2022.
- Jiang Y L. Migration and enrichment mechanism of heavy metals during soil formation of carbonate rocks in Liupanshui, Guizhou [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2022.
- [48] 宣 斌, 王 济, 段志斌, 等. 铅同位素示踪土壤重金属污染源解析研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2017,40:17–21.
- Xuan B, Wang J, Duan Z B, et al. Research progress on lead isotope tracing of soil heavy metal pollution sources [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017,40:17–21.
- [49] Hu S, Lu Y, Peng L, et al. Coupled kinetics of ferrihydrite transformation and As(V) sequestration under the effect of humic acids: A mechanistic and quantitative study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(20):11632–11641.
- [50] 张 磊, 宋柳霆, 郑晓笛, 等. 溶解有机质与铁氧化物相互作用过程对重金属迁移的影响 [J]. *生态学杂志*, 2014,33:2193–2198.
- Zhang L, Song L T, Zheng X D, et al. The influence of the interaction process between dissolved organic matter and iron oxides on the migration of heavy metals [J]. *Ecological Impurities*, 2014,33:2193–2198.
- [51] Quezada-Hinojosa R P, Matera V, Adatte T, et al. Cadmium distribution in soils covering Jurassic oolitic limestone with high Cd contents in the Swiss Jura [J]. *Geoderma*, 2009,150:287–301.
- [52] Tessier A P, Campbell P G C, Bisson M X. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry* 1979,51:844.
- [53] 马宏宏, 彭 敏, 刘 飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征 [J]. *环境科学*, 2020,41(1):449–459.
- Ma H H, Peng M, Liu F, et al. Biological availability and migration enrichment characteristics of heavy metals in the soil crop system of typical carbonate rock areas in Guangxi [J]. *Environmental Science*, 2020,41(1):449–459.
- [54] 杨忠芳. 保护国土生态环境安全永续利用资源——解读《广西土地质量地球化学评价报告(2016)》 [J]. *南方国土资源*, 2017,2:18–20.
- Yang Z F. Protecting the national ecological environment security and sustainable utilization of resources – Interpretation of the "Guangxi land quality geochemistry evaluation report (2016)" [J]. *Southern Land and Resources*, 2017,2:18–20.
- [55] Bolun Z, Ling L L, Zhan B H, et al. Application of stochastic model to assessment of heavy metal(loid)s source apportionment and bio-availability in rice fields of Karst Area [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,793:148614–148614.
- [56] Li C, Yang Z F, Tao Y, et al. Study on safe usage of agricultural land in karst and non-karst areas based on soil Cd and prediction of Cd in rice: A case study of Heng County, Guangxi. [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020,208:111505.
- [57] Grant C N, Dennis H T, Antoine J M R, et al. Agglomerative hierarchical clustering analysis of twenty-six rice samples analysed by instrumental neutron activation analysis and other techniques [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013,297:233–239.
- [58] Gu Q B, Yang Z F, Yu T, et al. From soil to rice—A typical study of transfer and bioaccumulation of heavy metals in China [J]. *Acta Agriculturae Scandinavica and Section B-Soil & Plant Science*, 2018, 68:631–642.

作者简介: 施小学(2000–),女,安徽合肥人,安徽大学硕士研究生,主要从事农田土壤重金属迁移机制的研究.1623520130@qq.com.