

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.04.002

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

冯志刚^{1,2,3}, 刘威^{1,2,3}, 张兰英^{1,2,3}, 李佩珊^{1,2,3}, 马强^{1,2,3}

FENG Zhigang^{1,2,3}, LIU Wei^{1,2,3}, ZHANG Lanying^{1,2,3}, LI Peishan^{1,2,3}, MA Qiang^{1,2,3}

1. 南华大学资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学稀有金属矿产开发与废物地质处置技术湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001;

3. 南华大学核燃料循环地质理论与技术衡阳市重点实验室, 湖南 衡阳 421001

1. School of Resource & Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China;

2. Hunan Key Laboratory of Rare Metal Minerals Exploitation and Geological Disposal of Wastes, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China;

3. Hengyang Key Laboratory of Geological Theory and Technology for the Nuclear Fuel Cycle, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China

摘要:通过对贵州岩溶区19条风化剖面Cd分布特征的研究,初步揭示了贫Cd碳酸盐岩发育的土壤中Cd的富集机制及Cd含量的约束因素。①贫Cd基岩发育的土壤同样可以导致Cd的明显富集,甚至超常富集,且含量峰值通常位于土壤层底部(T1)。②Cd在基岩中通常优先赋存在酸不溶相,另一方面,由于基岩酸不溶物含量一般极低,酸溶相的Cd占全岩Cd的比例仍处于绝对优势。在富Cd的基岩酸不溶物基础上,叠加了来自酸溶相中Cd的贡献,是岩溶区土壤Cd普遍富集的原因。③土壤中Cd的含量与其在基岩或基岩酸不溶物中的含量均不相关。T1中Cd的含量受制于Cd在基岩酸不溶物中的含量、基岩酸溶相Cd占全岩中Cd的质量百分数、T1中Cd的亏损率的共同约束。有利于Cd在T1中超常富集的最佳条件是: Cd在基岩酸不溶物中含量高、基岩酸溶相Cd占全岩中Cd的比例大、T1中Cd的亏损率小。另外,对于由基岩酸不溶物残余累积形成的土壤层, T1为其发育起点, Cd在T1中含量高, 通常在土壤层中也高, 反映出一般风化剖面的发育特征。研究结果可以深化对岩溶环境Cd地球化学行为的认识, 为区域上基于地质成因开展Cd污染风险评价及建立其清洁水平提供参考。

关键词: 贫Cd碳酸盐岩; 土壤; Cd; 超常富集; 岩溶区; 贵州

中图分类号: P588.24⁺5; S15 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2022)04-0533-12

Feng Z G, Liu W, Zhang L Y, Li P S, Ma Q. Enrichment and supernormal enrichment phenomenon of Cd in soils developed on Cd-poor carbonate rocks: A case study of karst areas in Guizhou, China. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(4): 533-544

Abstract: Based on the study on the distribution characteristics of Cd for 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou, China, this work preliminarily revealed the enrichment mechanisms of Cd and the restrictive factors of Cd contents in soils developed on Cd-poor carbonate rocks. The main conclusions are as follows: ① Soils derived from Cd-poor bedrocks can also contain obvious enrichment or even supernormal enrichment phenomenon of Cd, and the summit content of Cd is usually located at the bottom of the soil layer (i.e., T1). ② Cd generally preferentially occurs in acid-insoluble phase in bedrocks, and on the other hand, owing to very low mass

收稿日期: 2021-08-05; **修订日期:** 2021-09-20

资助项目: 国家自然科学基金项目《贵州岩溶区土壤剖面铀、钍的富集机制及其环境活性研究》(批准号:41373115)和湖南省自然科学基金项目《湘西岩溶区土壤剖面岩-土界面土层镉超常富集的地球化学机制》(批准号:2020JJ4524)

作者简介: 冯志刚(1970-),男,博士,教授,从事环境地球化学及土壤重金属污染修复研究。E-mail: feng_zg@sina.com

percentage of acid-insoluble residues in bedrocks, the proportion of Cd of acid-soluble phase in the bulk rocks still has an abnormal advantage. Thus, on the basis of Cd-rich acid-insoluble phase in bedrocks, combined with the contribution of Cd from acid-soluble phase in bedrocks, it creates a fact that Cd is universally rich in soils in the karst areas. ③ The content of Cd in soils is not directly related to its content in bedrocks or acid-insoluble residues of bedrocks, and it is constrained by the content of Cd in acid-insoluble residues of bedrocks, the mass percentage of Cd of acid-soluble phase in the bulk rock and the loss rate of Cd in T1 together. The optimum conditions conducive to the extraordinary enrichment of Cd in T1 contain three aspects as high level of Cd in acid-insoluble residues of bedrocks, large proportion of Cd of acid-soluble phase in the bulk rock and low loss rate of Cd in T1. In addition, for the soil layer formed by the accumulation of acid insoluble residues in bedrocks, T1 is the starting point for its development and evolution. The higher the content of Cd is in T1, the higher it is usually in the soil layer, reflecting the development characteristics of general weathering profile. This study might deepen the understanding of geochemical behavior of Cd in karst environment, and provide reference for regional Cd pollution risk assessment based on geological genesis and establishing its cleaning level.

Key words: cadmium-poor carbonate rock; soil; cadmium; supernormal enrichment; karst area; Guizhou Province

Cd(镉)是岩石圈中的稀散元素,其地壳丰度为 0.2×10^{-6} ^[1],其中,碳酸盐岩通常被认为是更贫 Cd 的岩石类型,Cd 的平均含量为 $0.03 \times 10^{-6} \sim 0.065 \times 10^{-6}$ ^[2-3]。另外,世界土壤 Cd 的中值含量为 0.35×10^{-6} ^[4],平均值为 0.3×10^{-6} ^[5],而中国土壤 Cd 的平均含量仅为 0.09×10^{-6} ^[6]。

Cd 又是毒性极强且化学性质较活泼的重金属元素^[7-9],一旦在环境中产生污染,会通过食物链对生态系统及人体健康造成严重威胁^[10-11],土壤是其在表生条件下主要的赋存介质^[12]。当前,土壤 Cd 污染已成为全球性的环境问题^[13]。根据 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》^①,中国土壤环境状况总体不容乐观,全国土壤污染总超标率为 16.1%,其中 Cd 严重污染点位超标率达 7%,Cd 已成为中国农田土壤重金属污染的主要元素之一。土壤中 Cd 污染(富集)的来源分为人为和地质成因 2 类,前者包括污灌、施肥、采矿、冶炼、燃料燃烧等人类活动的输入^[14-16];后者通常被认为主要源于富 Cd 母岩风化的贡献^[17-18],如黑色页岩^[19]、磷质沉积岩^[20]等(Cd 平均含量分别为 5×10^{-6} 和 18×10^{-6})。

对于土壤中 Cd 的富集现象,在地质成因方面,岩溶环境正逐渐成为关注的热点。目前主要聚焦于一类所谓“富 Cd”碳酸盐岩的风化。例如,瑞士及邻国的朱拉山地区分布着一类富 Cd 的鲕粒灰岩,Cd 的平均含量为 0.28×10^{-6} ^[21],极值为 8.15×10^{-6} ^[22],甚至达到 21.4×10^{-6} ^[23]。在其发育的土壤中,Cd 平均含量为 4.58×10^{-6} 、极值为 16.3×10^{-6} ^[24],甚至达到 22×10^{-6} ^[25],远超过瑞士官方规定的土壤 Cd 安全限值 0.8×10^{-6} ^[23]。在中国三峡地区,已有研究显示^[26],富 Cd 碳酸盐岩($0.22 \sim 3.6 \times 10^{-6}$)发育

了富 Cd 的土壤($0.12 \sim 8.5 \times 10^{-6}$)。田恒川等^[27]认为,广西凌云县石炭系富 Cd 灰岩(达 1×10^{-6})导致其发育的土壤 Cd 污染。许多研究者也认为,中国典型岩溶区,富 Cd 碳酸盐岩的风化,使土壤中 Cd 含量整体高于其他地区^[28-34]。中国地质调查局在 2015 年发布的《中国耕地地球化学调查报告》^②中也强调了西南岩溶区土壤重金属超标 80% 以上都是由区域地质高背景与成土风化作用引起的。另据 Xia 等^[35]报道,中国由碳酸盐岩发育的土壤中 Cd 异常的分布面积达 $20 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。

由于碳酸盐岩酸不溶物含量一般极低($<5\%$),对于岩溶区土壤 Cd 富集的成因,通常认为是基岩风化过程中,碳酸盐大量溶解导致风化残余物体积缩小,使基岩中的 Cd 残留在风化残余物中而富集^[21, 34-39]。如是,则无外源输入的条件下,Cd 在土壤及基岩中的含量应具有正相关性。然而,近年来,笔者课题组在西南岩溶区相继采集的一批风化剖面中,发现贫 Cd 碳酸盐岩同样可以导致土壤中 Cd 的明显富集,甚至超常富集(未发表数据)。对于超常富集,本文所指贫 Cd 基岩发育的土壤中 Cd 含量达到富 Cd 基岩发育的土壤中 Cd 的含量水平,例如达到上述极富 Cd 鲕粒灰岩发育的土壤中 Cd 的含量极值($16.3 \times 10^{-6} \sim 22 \times 10^{-6}$)程度^[24-25]。

本文报道了从贵州岩溶区采集的 19 条风化剖面 Cd 的分布特征。Cd 在基岩中含量普遍低于其地壳丰度(0.2×10^{-6}),而在土壤中明显富集,甚至在部分剖面中的含量峰值达到超常富集的程度。本文旨在揭示贫 Cd 碳酸盐岩发育的土壤中 Cd 的富集机制,厘清土壤中 Cd 含量大小的约束因素,深化对岩溶环境 Cd 地球化学行为的认识,为区域上基

于地质成因开展的 Cd 污染风险评价及建立其清洁水平提供参考。

1 研究区概况

贵州位于云贵高原东部,属于中国地势的第二级阶梯。区内碳酸盐岩地层广泛发育,形成于晚震旦世—中三叠世的不同时期,其分布面积占全省总面积的 62.2%^[40],是西南岩溶区的重要组成部分,其岩溶特征在中国乃至全球都具有代表性。贵州属于亚热带湿润季风气候,各地年平均气温为 8~22℃,大部分地区在 14~16℃之间;各地年平均降水量在 850~1600 mm 之间,大部分地区在 1100~1400 mm 之间。充沛的水热条件下,区域上广泛发育着一套厚度不一的棕褐色土壤。

2 材料与方法

2.1 剖面选择与采样

本文选择的 19 条风化剖面(图 1,数字代表剖面编号),分别来自贵州岩溶区的黔东北铜仁地区(1~2)、黔北遵义地区(3~6)、黔西北毕节地区(7~

8)、黔西六盘水地区(9)、黔中的贵阳和安顺地区(10~18)、黔东南的都匀地区(19)。剖面自下而上,呈现出基岩→岩粉层(有时缺失)→土壤层的分带特征。其中,岩粉层为粉状碳酸盐岩,是基岩初步溶蚀的产物,厚度一般为 0~10 cm,甚至在部分剖面缺失;土壤层为风化剖面的主体,在宏观上与岩粉层(或基岩)呈清晰突变的接触关系,二者之间的界面称为岩-土界面。对于碳酸盐岩风化剖面的形成,越来越多的证据支持其为基岩中碳酸盐(即酸溶相)溶解和酸不溶物残余累积和演化的结果^[41~46],其中,岩-土界面是碳酸盐充分溶解的主要地球化学作用场所^[47~48]。19 条剖面的基本情况见表 1。各剖面均采自区域上地势较高的部位,且未遭受人类活动的明显扰动,以尽量保证所采剖面的原位性。

各剖面采集的样品包括基岩(Y)、岩粉层(Yf)和土壤层(T1~Tn)。其中,土壤层样品的单样长度一般为 10 cm,T1 为紧挨岩-土界面的土壤层底部样品。对于发育浅薄的剖面,土壤层样品的采集为连续刻槽取样,发育深厚的剖面为间隔采样。

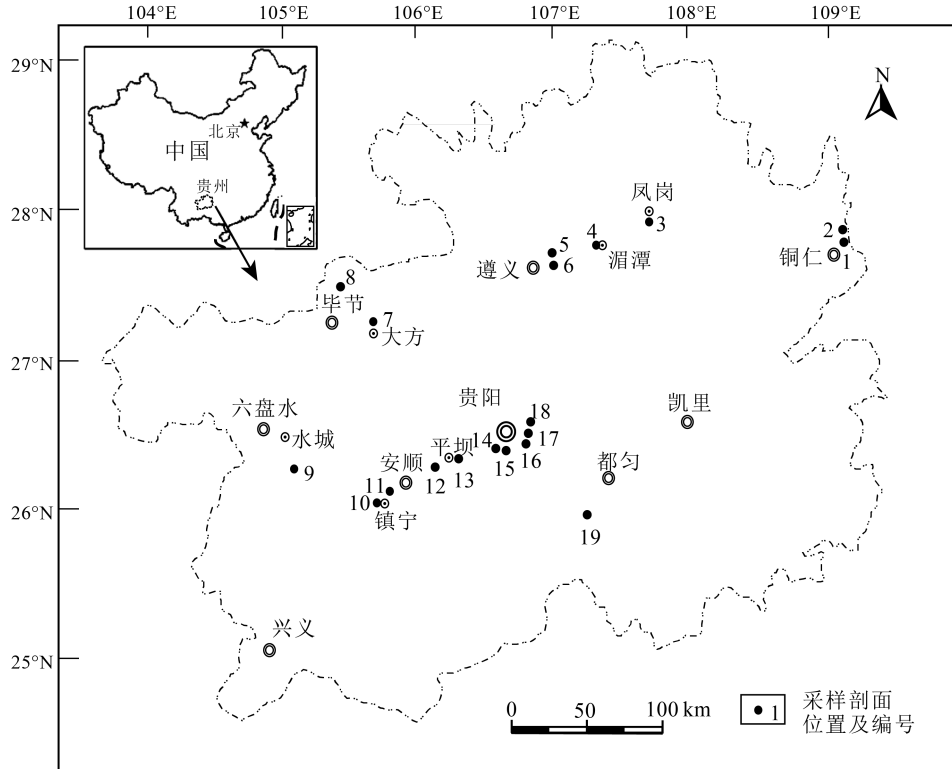


图 1 贵州岩溶区 19 条采样剖面位置

Fig. 1 The locations for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou

表 1 贵州岩溶区 19 条采样剖面基本情况
Table 1 The basic characteristics for the 19 weathering profiles in the karst area of Guizhou

剖面 编号	基岩岩性	所属地层	岩粉 层	土壤层 厚度/cm	土壤质地
1	白云岩	下奥陶统桐梓组	+	400	粘土
2	白云岩	中上寒武统娄山关群	+	240	粘土
3	白云质灰岩	下三叠统永宁镇组	+	340	粘土
4	白云岩	中寒武统高台组	+	220	粘土
5	灰岩	寒武系	+	330	壤质粘土
6	白云岩	中上寒武统娄山关群	+	540	粘土
7	灰岩	下三叠统夜郎组	+	385	粘土
8	灰岩	下二叠统	+	240	粉砂质粘土
9	灰岩	上石炭统	+	110	粘土
10	灰岩	下三叠统大冶组	-	120	粘土
11	白云岩	中三叠统法郎组	+	130	粘土
12	白云岩	下三叠统安顺组	+	50	粉砂质粘土
13	白云岩	下三叠统安顺组	+	120	粘土
14	白云岩	下三叠统安顺组	+	395	粘土
15	灰岩	下三叠统大冶组	+	515	粘土
16	灰岩	下三叠统大冶组	-	30	粉砂质粘土
17	灰岩	下三叠统大冶组	-	95	粘土
18	白云岩	下三叠统安顺组	-	30	粉砂质粘土
19	灰岩	下石炭统簸箕湾组	-	50	粘土

注:剖面编号同图 1;“+”表示岩粉层发育,“-”表示岩粉层缺失

2.2 测试方法

基岩酸不溶物用 1 mol/L 盐酸溶液提取,提取方法详见 Wang 等^[41]。对于本文涉及的元素 Cd、Zr,第一批剖面样品用 Finnigan MAT 公司生产的 ELEMENT 型高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,插入 4 件国标样品(GSS-7、GSS-4、GSS-1、GSR-6)进行质量监控,Cd、Zr 的分析误差绝对值分别小于 10% 和小于 20%;第二批剖面样品用 PerkinElmer 公司生产的 ELAN DRC-e 四级杆型电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS)分析,插入 3 件国标样品(GSS-4、GSS-6、GSR-12)进行质量监控,Cd、Zr 的分析误差绝对值分别小于 10% 和小于 5%。元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。

2.3 数据分析与计算方法

在风化剖面中,一些组分的带入/带出可能导致另一些组分的相对贫化/富集,因此,仅依靠元素

在剖面上的含量变化难以真实反映基岩风化成土过程中元素的得失行为。定量评估风化剖面中元素的亏损/盈余特征,通常需要用到质量平衡计算的方法。根据 Brimhall 等^[49]建立的质量平衡理论,对于均一母岩发育的原位风化剖面,元素 j 在风化层中的带入/带出可通过质量迁移系数(τ_j)进行表征,其计算方法见公式(1):

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

式中, $C_{j,w}$ 和 $C_{j,p}$ 分别代表元素 j 在风化层(w)和基岩(p)中的含量, $C_{i,w}$ 和 $C_{i,p}$ 分别代表参比元素 i (即惰性元素)在风化层和基岩中的含量。当 $\tau_j > 0$ 时,说明元素 j 在风化层采样点产生了带入;当 $\tau_j = 0$ 时,说明元素 j 和 i 具有相同的地球化学惰性,元素 j 没有发生带入/带出;当 $\tau_j < 0$ 时,表示元素 j 遭受了带出(亏损);当 $\tau_j = -1$ 时,表明元素 j 已经完全淋失。由于 Zr 在碳酸盐岩风化过程中比 Ti 等其他惰性元素更稳定^[50],故以 Zr 作为参比元素。元素 j 的亏损/盈余率 = $\tau_j \times 100\%$ 。

3 结 果

3.1 风化剖面 Cd 的分布特征

图 2 显示了 19 条风化剖面 Cd 的分布特征(数据见表 2)。对于各剖面基岩(Y)中的 Cd,其含量仅在剖面 14(0.264×10^{-6})略高于其地壳丰度(0.2×10^{-6}),含量范围为 $0.006 \times 10^{-6} \sim 0.264 \times 10^{-6}$,平均值为 0.111×10^{-6} ,高于上述碳酸盐岩中 Cd 的平均含量($0.03 \times 10^{-6} \sim 0.065 \times 10^{-6}$)^[2-3],仍属于贫 Cd 的岩石类型。在基岩酸不溶物中(Yt,剖面 6、12、15 三件样品未测),除个别样品外,Cd 含量普遍高于甚至明显高于其在基岩中的含量,其含量范围为 $0.03 \times 10^{-6} \sim 2.93 \times 10^{-6}$,平均值为 0.648×10^{-6} 。整体上,基岩中的 Cd 优先赋存在酸不溶相。由基岩初步溶蚀形成的岩粉层(Yf)中,除个别样品外,Cd 表现为富集的趋势,Cd 含量的范围为 $0.044 \times 10^{-6} \sim 2.6 \times 10^{-6}$,平均值为 0.611×10^{-6} 。

在土壤层中,Cd 呈现出如下分布特征:①各剖面 Cd 的平均含量(T_{ave})均明显高于其在基岩中的含量,为 $0.151 \times 10^{-6} \sim 4.97 \times 10^{-6}$;②大多数剖面 Cd 的含量峰值(T_{max})位于土壤层底部,即紧挨岩-土界面的 T1 中,例外的情形是土壤层发育浅薄(表 1)、Cd 分布相对均匀(T_{max} 与 T_{min} 差值小)的剖面 10、17;③在剖面 5、7、9 的 T1 中,Cd 含量分别达到

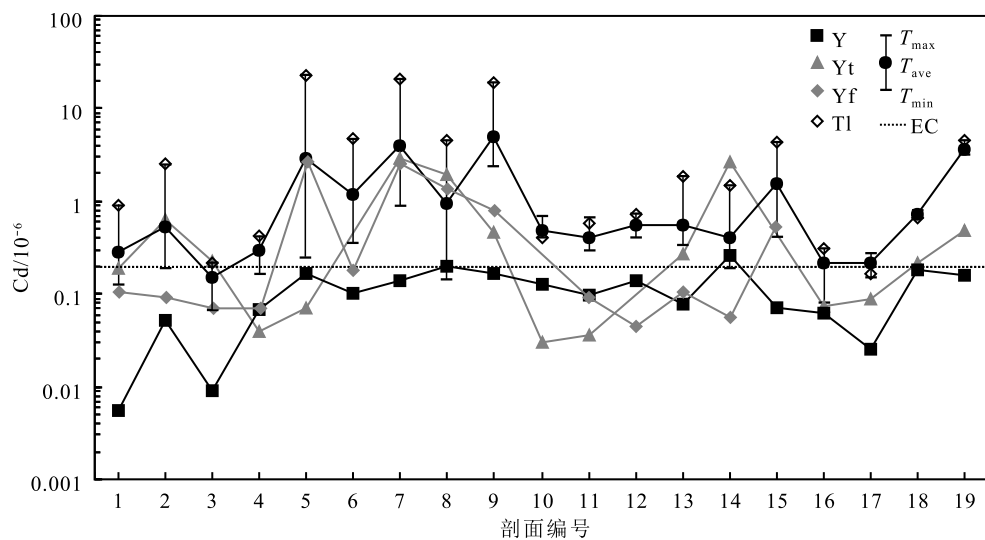


图 2 贵州岩溶区 19 条风化剖面 Cd 分布特征

Fig. 2 The distribution characteristics of Cd for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou
Y—基岩; Yt—基岩酸不溶物; Yf—岩粉层; T1—紧挨岩-土界面的土壤层样品; $T_{\max}$ 、 T_{ave} 、 $T_{\min}$ —土壤层样品中 Cd 含量的峰值、平均值、最小值; EC—Cd 的地壳丰度(0.2×10^{-6})

表 2 贵州岩溶区 19 条风化剖面 Cd、Zr 含量及相关参数

Table 2 The contents of Cd and Zr and some indices for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou

剖面 编号	Cd/ 10^{-6}								Al /%	Cd* /%	Zr/ 10^{-6}			
	Y	Yt	Yf	T1	$T_{\text{ave}}(n)$	T_{max}	T_{min}	Y			Yt	Yf	T1	
1	0.006	0.193	0.102	0.888	0.285(12)	0.888	0.129	0.95	30.56	0.703	46.20	5.62	161	
2	0.051	0.630	0.091	2.55	0.538(17)	2.55	0.19	0.54	6.67	0.581	114	1.14	118	
3	0.009	0.227	0.068	0.213	0.151(12)	0.213	0.068	0.81	20.43	1.16	136	51	168	
4	0.068	0.039	0.069	0.419	0.296(10)	0.419	0.163	2.46	1.41	7.10	232	53.90	152	
5	0.167	0.072	2.60	22.80	2.88(12)	22.8	0.242	1.06	0.46	1.15	64.60	11.90	203	
6	0.102	—	0.179	4.70	1.17(26)	4.7	0.347	4.00	—	1.77	—	3.52	95.44	
7	0.138	2.93	2.51	21.29	4.08(13)	21.29	0.903	0.27	5.73	0.621	398	3.81	441	
8	0.20	1.97	1.34	4.49	0.955(9)	4.49	0.147	0.64	6.30	1.20	112	5.87	139	
9	0.168	0.453	0.782	18.89	4.97(8)	18.89	2.39	0.51	1.38	0.765	220	5.91	244	
10	0.125	0.030	—	0.409	0.488(6)	0.692	0.409	2.79	0.67	17.20	233	—	253	
11	0.095	0.036	0.091	0.582	0.413(11)	0.659	0.297	10.82	4.10	14.30	121	16.50	188	
12	0.137	—	0.044	0.722	0.551(4)	0.722	0.41	0.25	—	0.578	—	3.32	139	
13	0.077	0.267	0.103	1.83	0.544(11)	1.83	0.331	0.86	2.98	2.95	448	10	287	
14	0.264	2.66	0.054	1.46	0.402(23)	1.46	0.192	0.25	2.52	4.88	159	1.11	195	
15	0.071	—	0.526	4.35	1.57(17)	4.35	0.429	4.55	—	10.03	—	20.46	214	
16	0.063	0.075	—	0.308	0.213(6)	0.308	0.08	3.17	3.77	5.80	121	—	243	
17	0.025	0.087	—	0.168	0.219(10)	0.273	0.151	1.80	6.26	3.08	162	—	234	
18	0.179	0.219	—	0.661	0.738(6)	0.794	0.661	1.59	1.95	7.73	255	—	177	
19	0.160	0.474	—	3.46	3.60(5)	4.51	3.22	1.73	5.13	2.74	139	—	283	

注:剖面编号同图 1;对于各样品 Cd 的含量,Y、Yt、Yf、T1 分别代表基岩、基岩酸不溶物、岩粉层、紧挨岩-土界面的土壤层底部样品, T_{ave} 表示土壤层样品 Cd 含量平均值,括号内 n 指土壤层样品数, $T_{\max}$ 、 $T_{\min}$ 分别表示土壤层样品中 Cd 含量的最大值、最小值,其中,Yt 中无数据源于样品量不足而未测试,Yf 中无数据源于该风化剖面缺失岩粉层;AI 指基岩酸不溶物含量;Cd* 表示基岩酸不溶物中 Cd 占全岩中 Cd 的质量百分数,其值(%)=(酸不溶物含量×基岩酸不溶物中 Cd 的含量)/基岩中 Cd 的含量,相应地,基岩酸溶相中 Cd 占全岩中 Cd 的质量百分数(%)=100-Cd*

22.8×10^{-6} 、 21.29×10^{-6} 、 18.89×10^{-6} ,与极富 Cd 碳酸盐岩发育的土壤中 Cd 的含量极值($16.3 \times 10^{-6} \sim 22 \times 10^{-6}$)^[24-25]相当,呈现出超常富集的现象。

3.2 Cd 在基岩酸溶/不溶相中的分布

由图 3 可以看出(数据见表 1),各剖面的基岩酸不溶物含量为 0.25%~10.82%,平均值为 2.06%,属于成分较纯的碳酸盐岩。基岩酸不溶相的 Cd 占全岩中 Cd 的质量百分数为 0.45%~30.56%、平均值为 6.27% ($n = 16$),即平均 90% 以上的 Cd 分布在酸溶相(碳酸盐相)。尽管酸不溶相是 Cd 在基岩中的优先赋存载体,但由于酸不溶物含量极低,酸溶相中的 Cd 仍占全岩 Cd 的优势比例。另外,2 条曲线之间不存在一致或相反的变化趋势,即基岩酸不溶物含量与酸不溶相中 Cd 占全岩 Cd 的比例无明显关联性。

3.3 Cd 的质量平衡计算

本文所涉及的 19 条剖面均为母岩组成均一的原位风化剖面(论证过程略)。图 4 显示了各剖面 Cd 的质量迁移系数(数据见表 3)。基岩酸不溶物(Yt, $n = 16$)的 $\tau_{Cd} = -0.51 \sim -0.99$,平均值为 -0.90,即由基岩溶蚀到其酸不溶物,平均 90% 以上的 Cd 已亏损,与上述计算的基岩酸不溶物中 Cd 占全岩 Cd

的质量百分数(均值 6.27%)相近。对于岩粉层中的 Cd($n = 14$),在一些剖面中呈带出状态($\tau_{Cd} < 0$, 为 -0.09~ -0.94),而在另一些剖面中表现出带入特征($\tau_{Cd} > 0$, 为 0.37~2.67)。

在土壤层,剖面 15 存在 Cd 的明显淋溶沉积作用,即 Cd 在 T1 中带入($\tau_{Cd} = 1.87$),在上部亏损(τ_{Cd} 的平均值(T_{ave})为 -0.05、最小值(T_{min})为 -0.76);其余剖面均呈现为 Cd 的亏损状态。各剖面土壤层(剖面 15 除外)Cd 的亏损情况为: τ_{Cd} 平均

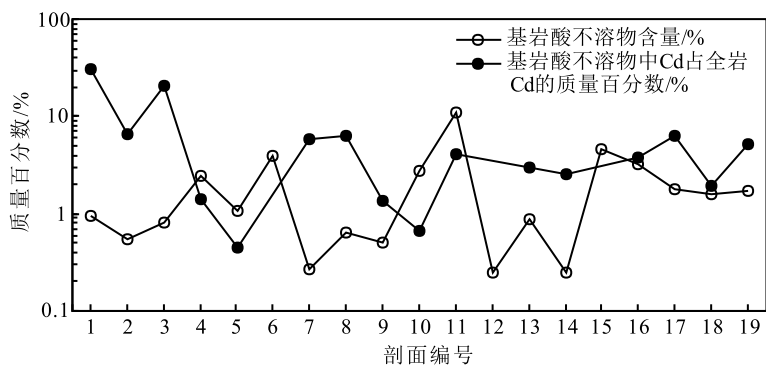


图 3 贵州岩溶区 19 条剖面基岩酸不溶物含量及基岩酸不溶物中 Cd 占全岩 Cd 的质量百分数

Fig. 3 The contents of acid-insoluble residues in bedrocks and the mass percentage of Cd in acid-insoluble residues relative to Cd in whole rocks for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou

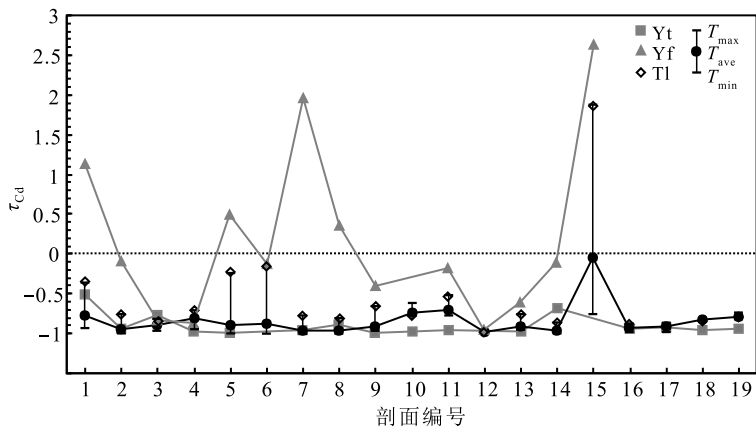


图 4 贵州岩溶区 19 条剖面 Cd 质量迁移系数(τ_{Cd})图

Fig. 4 Graph of mass transfer coefficients(τ_{Cd}) of Cd for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou

Yt—基岩酸不溶物;Yf—岩粉层;T1—紧挨岩-土界面的土壤层样品;
 T_{max} —土壤层样品中 Cd 的质量迁移系数最大值; T_{ave} —土壤层剖面样品中 Cd 的质量迁移系数平均值; T_{min} —土壤层剖面样品中 Cd 的质量迁移系数最小值

值(T_{ave})为 -0.70~ -0.98, τ_{Cd} 最小值(T_{min} , 即亏损强度最大值)为 -0.78~ -0.99, τ_{Cd} 最大值(T_{max} , 即亏损强度最小值)为 -0.15~ -0.98; T1 的 τ_{Cd} 值为 -0.15~ -0.98, 是大多数剖面土壤层中 Cd 亏损程度最低的样品, Cd 的亏损强度普遍低于基岩酸不溶物(Yt)的 Cd 亏损强度(剖面 3、14 例外), 其中, 在剖面 5、7、9 的 Cd 超常富集层 T1 中, τ_{Cd} 的值分别为 -0.23、-0.78、-0.65。

表 3 贵州岩溶区 19 条土壤剖面 Cd 质量迁移系数(τ_{Cd})
Table 3 Mass transfer coefficients(τ_{Cd}) of Cd for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou

剖面编号	Y	Yt	Yf	T1	T_{ave}	T_{min}	T_{max}
1	0	-0.51	1.13	-0.35	-0.78	-0.93	-0.35
2	0	-0.94	-0.09	-0.75	-0.95	-0.99	-0.75
3	0	-0.78	-0.83	-0.84	-0.89	-0.96	-0.83
4	0	-0.98	-0.87	-0.71	-0.8	-0.95	-0.71
5	0	-0.99	0.5	-0.23	-0.9	-0.99	-0.23
6	0	-	-0.12	-0.15	-0.88	-0.99	-0.15
7	0	-0.97	1.96	-0.78	-0.96	-0.99	-0.78
8	0	-0.89	0.37	-0.81	-0.96	-0.99	-0.81
9	0	-0.99	-0.4	-0.65	-0.91	-0.96	-0.65
10	0	-0.98	-	-0.78	-0.73	-0.78	-0.61
11	0	-0.96	-0.17	-0.53	-0.7	-0.78	-0.51
12	0	-	-0.94	-0.98	-0.98	-0.99	-0.98
13	0	-0.98	-0.61	-0.76	-0.92	-0.95	-0.76
14	0	-0.69	-0.1	-0.86	-0.96	-0.99	-0.86
15	0	-	2.63	1.87	-0.05	-0.76	1.87
16	0	-0.94	-	-0.88	-0.93	-0.98	-0.88
17	0	-0.93	-	-0.91	-0.91	-0.95	-0.87
18	0	-0.96	-	-0.84	-0.83	-0.84	-0.82
19	0	-0.94	-	-0.79	-0.79	-0.82	-0.74

注:剖面编号同图 1; T_{ave} 、 T_{min} 、 T_{max} 分别表示各剖面土壤层样品中 Cd 的质量迁移系数平均值、最小值、最大值,计算上述 3 个参数所依据的原始数据(即各剖面土壤层全部样品的 Zr、Cd 含量)见表 2

4 讨 论

4.1 土壤中 Cd 的富集现象

图 5 显示了各剖面土壤层 Cd 的富集系数(土壤/基岩),其中, $T1/Y$ (土壤层 T1/基岩)为 3~154, T_{ave}/Y (土壤平均值/基岩)为 2~48。显然,由基岩到土壤是 Cd 的富集过程,而且优先在 T1 中富集,尤其在 Cd 超常富集的剖面 5、7、9 的 T1 中, Cd 的富集系数分别达到 137、154、112,远高于富 Cd 碳酸盐岩发育的土壤中 Cd 的富集系数(≤ 10)^[35,39]。

各剖面土壤层 Cd 的平均含量

($0.151\times 10^{-6}\sim 4.97\times 10^{-6}$)均高于或显著高于中国土壤平均值(0.09×10^{-6}),是后者的 2~55 倍。特别是,对于 Cd 超常富集的 3 条剖面的 T1 中($18.89\times 10^{-6}\sim 22.8\times 10^{-6}$), Cd 的含量是中国土壤平均值的 209~253 倍。

另外,根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018)^[51],农用地土壤 Cd 污染风险筛选值:5.5 < pH ≤ 6.5 时,为 0.4×10^{-6} (水田)或 0.3×10^{-6} (其他);pH ≤ 5.5 时,为 0.3×10^{-6} 。农用地土壤 Cd 污染风险管制值:5.5 < pH ≤ 6.5 时,为 2.0×10^{-6} ;pH ≤ 5.5 时,为 1.5×10^{-6} 。标准中规定,当农用地土壤中 Cd 含量高于风险筛选值时,对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境可能存在风险,应加强土壤环境监测和农产品协同监测;当农用地土壤 Cd 含量高于风险管制值时,食品农产品不符合质量安全标准,土壤污染风险高,原则上应当采取严格管控措施。本次研究的各剖面土壤中 pH ≤ 6.5,甚至 pH ≤ 5.5,因此,将 Cd 污染风险筛选值和风险管制值分别确定为 0.4×10^{-6} 和 2.0×10^{-6} 。图 6 显示了各剖面土壤 Cd 与参考值(筛选值、管制值)的比值。可以看出,无论是 T1 还是土壤层的平均值(T_{ave}), Cd 含量普遍高于农用地土壤 Cd 污染风险筛选值,其中部分剖面土壤的 Cd 含量还高于农用地土壤 Cd 污染风险管制值。由此可见,贫 Cd 碳酸盐岩发育的土壤中, Cd 的富集也会导致环境污染风险,应引起重视。

4.2 土壤中 Cd 的富集机制

由上述分析结果可以看出, Cd 在碳酸盐岩发育

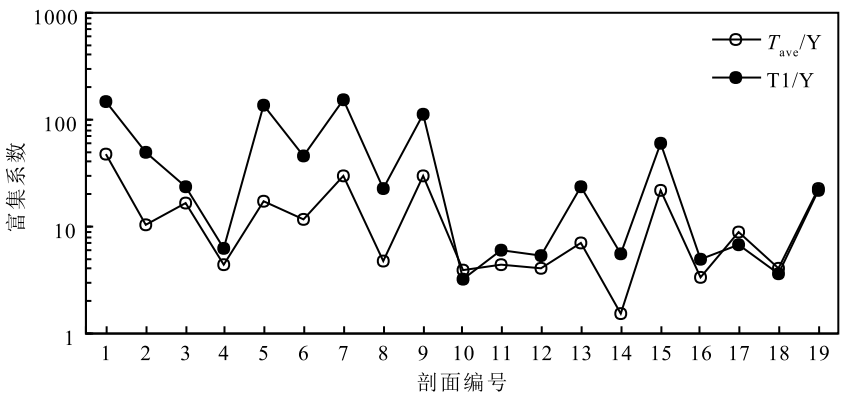


图 5 贵州岩溶区 19 条剖面土壤 Cd 富集系数
Fig. 5 Enrichment coefficients of Cd in the soil layer for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou
Y—基岩; T_{ave} —土壤层平均值; T1—紧挨岩-土界面的土壤层样品

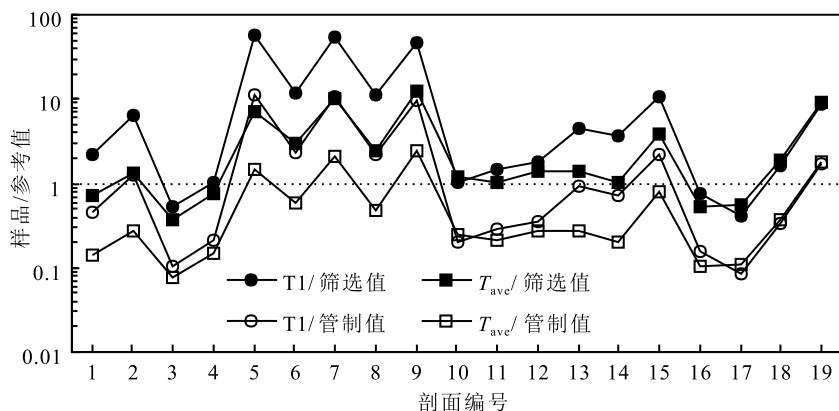


图6 贵州岩溶区19条剖面土壤Cd含量与参考值(风险筛选值及风险管制值)的比值

Fig. 6 Ratios of the contents of Cd in the soils to the reference values (i.e., risk screening values and risk intervention values for soil contamination of agricultural land, respectively) for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou

T1—土壤层 T1 中 Cd 的含量; T_{ave} —土壤层 Cd 的平均含量

的土壤中富集,首先源于一个事实,即 Cd 在基岩中通常优先赋存在酸不溶相(图2)。因此,碳酸盐岩风化过程中,随碳酸盐溶解,即便寄主在酸溶相中的 Cd 全部淋失,由酸不溶物累积形成的土壤中 Cd 也高于其在基岩中的含量。另一方面,由于基岩酸不溶物含量一般极低,酸溶相的 Cd 占全岩 Cd 的比例仍处于绝对优势,平均达 90% 以上(图3)。基岩风化过程中,风化残余物体积出现剧烈缩小变化,酸溶相的 Cd 在风化残余物中残留越多,因浓缩效应 Cd 在残余物中越富集。在富 Cd 的基岩酸不溶物基础上,叠加了来自酸溶相中 Cd 的贡献,是岩溶区土壤 Cd 普遍富集的原因。

经过岩-土界面作用形成的 T1,是土壤层发育的起点。T1 中的 Cd,除剖面 3、14 外,既有从酸不溶相的继承,也有来自酸溶相的部分残留,特别是剖面 15 还存在明显的淋溶淀积(带入)作用(图4)。对于剖面 3、14 中的 T1,不仅基岩酸溶相的 Cd 完全淋失,酸不溶相中的 Cd 也出现亏损,但 Cd 的含量仍高于其在基岩中的含量,支持了 Cd 优先在基岩酸不溶相赋存的事实。对于土壤层,碳酸盐已淋失殆尽,在 T1 基础上的进一步发育是一个等体积演化的过程,随 Cd 的进一步亏损, Cd 含量也相应降低,所以 Cd 在土壤层的含量峰值普遍位于 T1(图2)。

另外,即便如剖面 5、7、9 的 T1 中 Cd 超常富集, Cd 也呈明显淋失的特征,其亏损率分别为 23%、78%、65%。因此, Cd 在岩溶区土壤中的富集,通常是其在基岩风化成土过程中绝对亏损和相对富集的结果。

对于碳酸盐岩风化成土过程中 Cd 的淋溶/释放行为,呈现出几种不同方式(图4):①在剖面 1、5、7、15 的岩粉层(Yf)中, Cd 呈带入状态,指示了 Cd 在剖面中的淋溶淀积作用;②在剖面 15 的土壤层 T1, Cd 也明显带入,也源于淋溶淀积作用的结果;③其余剖面的 Cd 均处于亏损状态,反映了基岩风化成土过程中淋溶的 Cd 均向环境释放。这种差异可能源于风化剖面微环境的不同。

本文的研究结果与前人的认识有所不同。例如, Wen 等^[34]认为,中国西南地区碳酸盐岩风化成土过程中,碳酸盐溶解释放的 Cd 被酸不溶物中粘土及铁/锰氧化物吸附而不易淋失,并随酸不溶物风化成熟度的增大而进一步残余富集; Vingiani 等^[52]认为,地中海地区碳酸盐岩中的重金属主要赋存在酸不溶相中,其在发育的红土中的富集源于从酸不溶相的继承。

4.3 土壤中 Cd 含量的约束因素

从图7可以看出, Cd 在土壤层的平均含量与其在基岩中的含量(图7-a)或基岩酸不溶物中的含量(图7-b)无明显相关性, Cd 在土壤层 T1 的含量与其在基岩中的含量(图7-c)或基岩酸不溶物中的含量(图7-d)也无明显相关性。上述现象表明,无论是基岩还是基岩酸不溶物,都不是约束土壤中 Cd 含量大小的独立因素,这与硅酸盐类岩石发育的土壤中元素含量与其在母岩中的含量具有正相关性^[53-55]的规律不同。

然而,笔者发现, Cd 在 T1 和基岩酸不溶物(Yt)中亏损率的比值与 Cd 在 T1 和基岩酸不溶物(Yt)中含量的比值呈显著的反相关关系(图8)。换言之,相对于基岩酸不溶物, Cd 在 T1 中的亏损率越大,其在 T1 中的含量越低。上述的相关参数

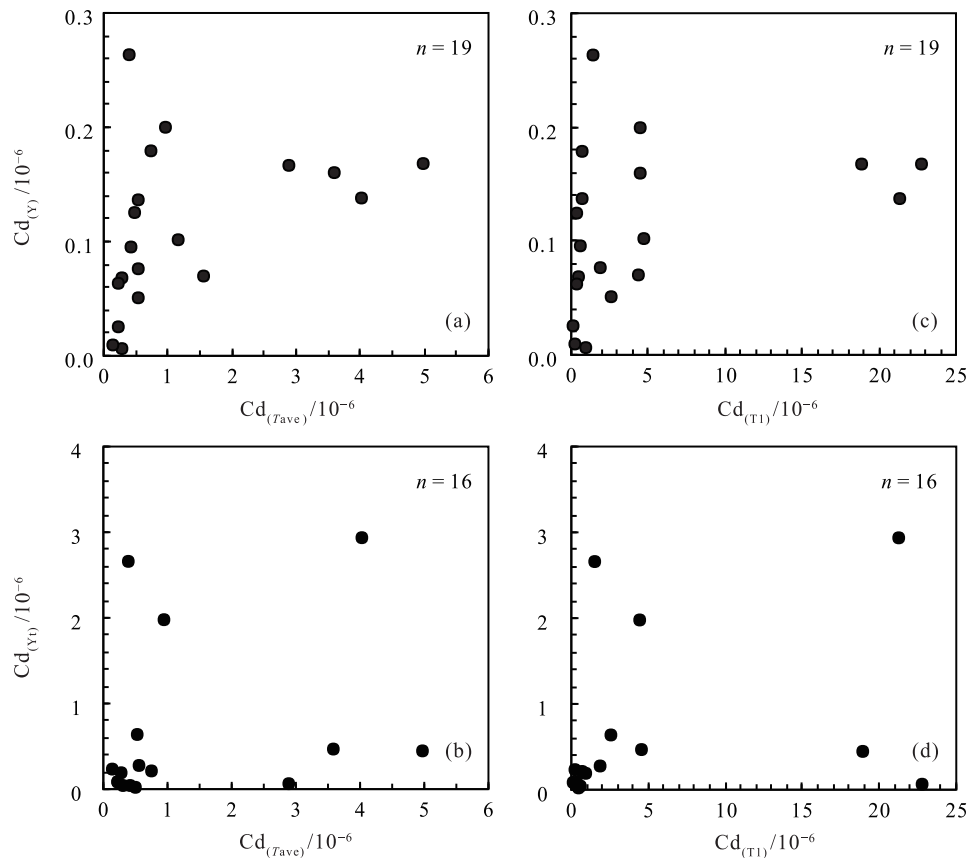


图 7 贵州岩溶区土壤层中 Cd 与基岩或基岩酸不溶物中 Cd 的相关性图解

Fig. 7 The correlation diagrams between Cd in soils and Cd in bedrocks or their acid insoluble residues for the 19 weathering profiles in the karst areas of Guizhou, China

a—土壤层 Cd 的平均含量($Cd_{(Tave)}$)—基岩中 Cd 的含量($Cd_{(Y)}$); b—土壤层 Cd 的平均含量($Cd_{(Tave)}$)—基岩酸不溶物中 Cd 的含量($Cd_{(Yt)}$); c—土壤层 T1 中 Cd 的含量($Cd_{(T1)}$)—基岩中 Cd 的含量($Cd_{(Y)}$); d—土壤层 T1 中 Cd 的含量($Cd_{(T1)}$)—基岩酸不溶物中 Cd 的含量($Cd_{(Yt)}$)

中, Cd 在 Yt 中的亏损率($\tau_{Cd(Yt)}$)理论上等于基岩酸溶相 Cd 占全岩中 Cd 的质量百分数(计算公式见表 2 中脚注), 与基岩酸不溶物含量、Cd 在基岩及酸不溶物中的含量有关; Cd 在 T1 中的亏损率($\tau_{Cd(T1)}$)与岩-土界面作用中 Cd 的淋失强度有关, 受风化条件约束; Cd 在基岩酸不溶物中的含量($Cd_{(Yt)}$)与其在全岩中的含量无直接关联性, 与酸不溶相的来源有关。因此, 土壤层 T1 中 Cd 的含量大小受制于 $\tau_{Cd(Yt)}$ 、 $\tau_{Cd(T1)}$ 、 $Cd_{(Yt)}$ 三个参数的共同约束。有利于 Cd 在土壤层 T1 中超常富集的最佳条件是: Cd 在基岩酸不溶物中含量高、基岩酸溶相 Cd 占全岩中 Cd 的比例大、T1 中 Cd 的亏损率小。其中, 基岩酸溶相 Cd 占全岩 Cd 的比例越大, 岩-土界面作用形成的 T1 中 Cd 的亏损率越小, 意味着酸溶相的 Cd 在基岩风化残余物中越易浓缩富集。对于 Cd 超常富集的 3 条剖面(5、7、9)的数据点(图 8),

与其他剖面相比, 并非都表现出含量比值最大、亏损率比值最小的特征, 体现了土壤层 T1 中 Cd 的含量受多重因素的影响。此外, 如剖面 15, 尽管 T1 中的 Cd 显著带入(盈余率达 187%, 见图 4), 其含量(4.35×10^{-6} , 图 2)也未达到超常富集的程度。

图 9 显示出土壤层 T1 中 Cd 含量与土壤层 Cd 平均含量呈正相关关系。T1 为土壤层的发育起点, Cd 在 T1 中含量高, 通常在土壤层中也高, 反映出一般风化剖面的发育特征。可见, 由基岩酸不溶物残余累积形成的土壤层, 其发育和进一步演化类似于硅酸盐类岩石风化成土过程^[41]。

5 结 论

(1) 碳酸盐岩风化成土作用是一个富 Cd 的过程, 且 Cd 的含量峰值通常位于土壤层底部(T1)。贫 Cd 基岩发育的土壤同样可以导致 Cd 的明显富

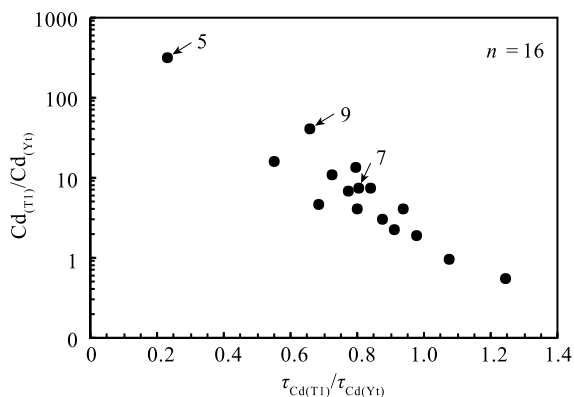


图8 16个剖面中Cd在T1和Yt中亏损率比值与Cd在T1和Yt中含量比值相关性图解

Fig. 8 The correlation diagram between the ratio of the loss rate of Cd in the sample T1 to that in the sample Yt and the ratio of the content of Cd in the sample T1 to that in the sample Yt for the 16 weathering profiles

$\tau_{Cd(T1)}$ —土壤层T1中Cd的质量迁移系数(亏损率); $\tau_{Cd(Yt)}$ —基岩酸不溶物中Cd的质量迁移系数(亏损率); $Cd_{(T1)}$ —土壤层T1中Cd的含量; $Cd_{(Yt)}$ —基岩酸不溶物中Cd的含量; 5、7、9—代表剖面5、7、9

集,甚至超常富集。如在3条剖面的T1中,Cd的含量分别达到 22.8×10^{-6} 、 21.29×10^{-6} 、 18.89×10^{-6} ,富集系数(土壤/基岩)分别达到137、154、112倍,与目前已报道的极富Cd碳酸盐岩发育的土壤中Cd的含量极值相当。

(2)碳酸盐岩中,Cd通常优先赋存在酸不溶相,另一方面,由于基岩酸不溶物含量一般极低,酸溶相的Cd占全岩Cd的比例仍处于绝对优势。基岩风化过程中,风化残余物体积出现剧烈缩小变化,酸溶相的Cd在风化残余物中残留越多,因浓缩效应Cd在残余物中越富集。在富Cd的基岩酸不溶物基础上,叠加了来自酸溶相中Cd的贡献,是岩溶区土壤Cd普遍富集的原因。换言之,Cd在岩溶区土壤中的富集,是其在基岩风化成土过程中绝对亏损和相对富集的结果。

(3)土壤中Cd的含量与其在基岩或基岩酸不溶物中的含量均不相关。岩-土界面作用形成的T1,是基岩中碳酸盐充分溶解、残余酸不溶物累积的结果,因此,T1中Cd的含量受制于Cd在基岩酸不溶物中的含量、基岩酸溶相Cd占全岩中Cd的质量百分数、T1中Cd的亏损率的共同约束。Cd在T1和基岩酸不溶物中亏损率的比值与Cd在T1和

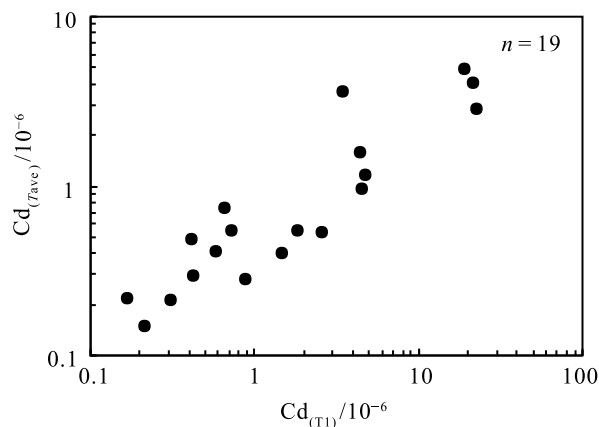


图9 19个剖面中土壤层T1中Cd含量($Cd_{(T1)}$)与土壤层Cd平均含量($Cd_{(Tave)}$)相关性图解

Fig. 9 The correlation diagram between the contents of Cd in the sample T1 ($Cd_{(T1)}$) and the average contents of Cd in the soil layer ($Cd_{(Tave)}$) for the 19 weathering profiles

基岩酸不溶物中含量的比值呈显著的反相关关系。有利于Cd在土壤层T1中超常富集的最佳条件是: Cd在基岩酸不溶物含量高、基岩酸溶相Cd占全岩中Cd的比例大、T1中Cd的亏损率小。其中,基岩酸溶相Cd占全岩Cd的比例越大,岩-土界面作用形成的T1中Cd的亏损率越小,意味着酸溶相的Cd在基岩风化残余物中越易浓缩富集。另外,对于由基岩酸不溶物残余累积形成的土壤层,T1为其发育起点,Cd在T1中含量高,通常在土壤层中也高,反映出一般风化剖面的发育特征。

致谢:中国科学院地球化学研究所刘秀明研究员、罗维均研究员在野外样品采集及微量元素分析测试过程中给予了大力支持,在此表示感谢。

参考文献

- [1] 牟保磊.元素地球化学[M].北京:北京大学出版社,1999: 181-183.
- [2] Alloway B J. Cadmium [C]//Heavy metals in soils (2nd edition). London: Blackie Academic and Professional, 1995: 122-147.
- [3] Gong H, Rose A W, Suhr N H. The geochemistry of cadmium in some sedimentary rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41: 1687-1692.
- [4] Bowen H J M. Environmental chemistry of the elements[M]. London: Academic Press, 1979: 59.
- [5] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [C]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry (The Crust vol.3) Oxford: Elsevier Science, 2003: 1-64.
- [6] 迟清华, 鄯明才.应用地球化学元素丰度数据手册[M].北京:地质

- 出版社,2007: 1-148.
- [7] Vig K, Megharaj M, Sethunathan N. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review[J]. *Advances in Environmental Research*,2004,8: 121-135.
- [8] Pan J, Plant J A, Voulvoulis N, et al. Cadmium levels in Europe: implications for human health[J]. *Environmental Geochemistry and Health*,2010,32: 1-12.
- [9] Reimann C, Fabian K, Flem B. Cadmium enrichment in topsoil: separating diffuse contamination from biosphere-circulation signals[J]. *Science of the Total Environment*,2019,651: 1344-1355.
- [10] Luo L, Ma Y, Zhang S, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009,90: 2524-2530.
- [11] Zhu J, Hong K, Shen X, et al. A new method for evaluating the bioaccessibility of different foodborne forms of cadmium[J]. *Toxicology Letters*,2020,319: 31-39.
- [12] Liang J, Feng C, Zeng G, et al. Spatial distribution and source identification of heavy metals in surface soils in a typical coal mine city, Lianyuan, China[J]. *Environmental Pollution*,2017,225: 681-690.
- [13] World Health Organization(WHO). Exposure to Cadmium: A Major Public Health Concern[C]//World Health Organization, Geneva, 2010: 3-6.
- [14] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals[J]. *Nature*, 1988,333: 134-139.
- [15] Baveye P, McBride M B, Bouldin D, et al. Mass balance and distribution of sludge-borne trace elements in a silt loam soil following long-term applications of sewage sludge[J]. *Science of the Total Environment*,1999,227: 13-28.
- [16] Luo L, Ma Y, Zhang S, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009,90: 2524-2530.
- [17] Garrett R G, Porter A R D, Hunt P A, et al. The presence of anomalous trace element levels in present day Jamaican soils and the geochemistry of Late-Miocene or Pliocene phosphorites[J]. *Applied Geochemistry*,2008,23: 822-834.
- [18] Liu Y, Xiao T, Zhu Z, et al. Geogenic pollution, fractionation and potential risks of Cd and Zn in soils from a mountainous region underlain by black shale[J]. *Science of the Total Environment*,2021, 760: 143426.
- [19] Ketris, M P, Yudovich Ya E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals[J]. *International Journal of Coal Geology*,2009,78: 135-148.
- [20] Nathan Y, Benalioulhaj N, Prevot L, et al. The geochemistry of cadmium in the phosphate-rich and organic-rich sediments of the Oulad-Abdoun and Timahdit basins(Morocco)[J]. *Journal of African Earth Sciences*,1996,22: 17-27.
- [21] 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.
- [22] Baize D, Sterckeman T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements[J]. *Science of the Total Environment*,2001,264: 127-139.
- [23] Rambeau C. Cadmium Anomalies in Jurassic Carbonates(Bajocian, Oxfordian) in Western and Southern Europe[D]. University of Neuchâtel, Switzerland,2006: 1-236.
- [24] Quezada Hinojosa R, Föllmi K B, Gillet F, et al. Cadmium accumulation in six common plant species associated with soils containing high geogenic cadmium concentrations at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains[J]. *Catena*,2015,124: 85-96.
- [25] Prudente D. Distribution des teneurs naturelles en cadmium dans les sols de la forêt communale des Fourgs (Doubs, France)[D]. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland,1999: 1-100.
- [26] Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, et al. High cadmium concentrations in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability[J]. *Applied Geochemistry*,2013,37: 149-156.
- [27] 田恒川,徐国志. 镉地球化学行为与我国西南地区镉污染[J]. *现代矿业*,2014,(11): 134-136.
- [28] 何腾兵,董玲玲,李广枝,等. 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.
- [29] Chen H, Teng Y, Lu S, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015,512/513: 143-153.
- [30] Zhao F J, Ma Y, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*,2015,49: 750-759.
- [31] Yang Q, Li Z, Lu X, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*,2018,642: 690-700.
- [32] Zhang S, Song J. Geochemical cadmium anomaly and bioaccumulation of cadmium and lead by rapeseed(*Brassica napus* L.) from noncalcareous soils in the Guizhou Plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 2018,644: 624-634.
- [33] 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,(4): 245-250.
- [34] 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.
- [35] Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, et al. Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock[J]. *Chemosphere*, 2020,254: 126799.
- [36] Zhu L, Qi L. Chemical forms of heavy metals in carbonate-derived laterite and enrichment of its iron oxide minerals[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*,1997,16: 263-270.
- [37] Jacquat O, Voegelin A, Juillot F, et al. Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2009,73: 5554-5571.

- [38] Ni S, Ju Y, Hou Q, et al. Enrichment of heavy metal elements and their adsorption on iron oxides during carbonate rock weathering process[J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19: 1133–1139.
- [39] Rambeau C M C, Baize D, Saby N, et al. High cadmium concentrations in Jurassic limestone as the cause for elevated cadmium levels in deriving soils: a case study in Lower Burgundy, France[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 61: 1573–1585.
- [40] 李瑞玲, 王世杰, 周德全, 等. 贵州岩溶区土地石漠化与岩性的空间相关性研究[J]. *地理学报*, 2003, 58(2): 314–320.
- [41] Wang S, Ji H, Ouyang Z, et al. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock[J]. *Science in China (Ser. D)*, 1999, 42(6): 572–581.
- [42] Ji H, Wang S, Ouyang Z, et al. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan–Guizhou Plateau I. The formation of the Pingba profile[J]. *Chemical Geology*, 2004, 203: 1–27.
- [43] Feng J L, Zhu L P, Cui Z J. Quartz features constrain the origin of terra rossa over dolomite on the Yunnan–Guizhou Plateau, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2009, 36: 156–167.
- [44] Liu W J, Liu C Q, Zhao Z Q, et al. Elemental and strontium isotopic geochemistry of the soil profiles developed on limestone and sandstone in karstic terrain on Yunnan–Guizhou Plateau, China: Implications for chemical weathering and parent materials[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 67/68: 138–152.
- [45] Wei X, Ji H, Li D, et al. Material source analysis and element geochemical research about two types of representative bauxite deposits and terra rossa in western Guangxi, southern China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 133: 68–87.
- [46] Gong Q, Zhang G, Zhang J, et al. Behavior of REE fractionation during weathering of dolomite regolith profile in southwest China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(6): 1439–1447.
- [47] 冯志刚, 马强, 李石朋, 等. 碳酸盐岩风化壳岩-土界面风化作用机制——对岩粉层淋溶模拟的初步研究[J]. *地质学报*, 2013, 87(1): 119–132.
- [48] 孙承兴, 王世杰, 刘秀明, 等. 碳酸盐岩风化壳岩-土界面地球化学特征及其形成过程——以贵州花溪灰岩风化壳剖面为例[J]. *矿物学报*, 2002, 22(2): 126–132.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 《中国环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018: 1–4.
- [52] Vingiani S, Di Iorio E, Colombo C, et al. Integrated study of red mediterranean soils from southern Italy[J]. *Catena*, 2018, 168: 129–140.
- [53] Pinto M M S C, Silva M M V G, da Silva E A F, et al. Transfer processes of potentially toxic elements (PTE) from rocks to soils and the origin of PTE in soils: A case study on the island of Santiago (Cape Verde)[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 183: 140–151.
- [54] Duan Y, Yang Z, Yu T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113905.
- [55] Bradshaw P M D, Thomson I, Smee B W, et al. The application of different analytical extractions and soil profile sampling in exploration geochemistry[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1974, 3: 209–225.
- ① 环境保护部, 国土资源部. 《全国土壤污染状况调查公报》, 2014. <https://wenku.baidu.com/view/71b0794b90c69ec3d5bb7559.html>.
- ② 中国地质调查局. 《中国耕地地球化学调查报告(2015)》, 2015. <https://max.book118.com/html/2018/0812/7140124163001142.shtm>.