

徐磊, 赵萌生, 徐杰, 等. 滇中富碱斑岩风化剖面中重金属元素地球化学特征和环境风险评价[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 616-631. doi: 10.15898/j.ykcs.202210090187.

XU Lei, ZHAO Mengsheng, XU Jie, et al. Geochemical Characteristics and Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in Weathering Profiles of Alkali-enriched Porphyry in Central Yunnan[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3): 616-631. doi: 10.15898/j.ykcs.202210090187.

滇中富碱斑岩风化剖面中重金属元素地球化学特征和环境风险评价

徐磊^{1,2}, 赵萌生^{1,2*}, 徐杰^{1,2}, 程琰勋^{1,2}, 瞿镔^{1,2}, 陈伟志^{1,2}, 张亚^{1,2}, 王浩宇^{1,2}, 巴永^{1,2},
文方平^{1,2}, 钱坤^{1,2}

(1. 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南昆明 650100;

2. 自然资源部自然生态系统碳汇工程技术创新中心, 云南昆明 650100)

摘要: 中国西南地区发育大规模富碱斑岩带, 通常具有重金属高背景值的特征, 岩石风化是重金属的重要来源, 土壤重金属污染是全球性关注的热点问题。在云南水热条件充足、成土作用强烈的条件下, 为了查清富碱斑岩成土过程中重金属元素地球化学行为特征以及可能带来的一系列生态环境问题。本文选择滇中姚安富碱斑岩岩石风化剖面为研究对象, 采用电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)、原子荧光光谱法(AFS)、X射线荧光光谱法(XRF)、容量法等方法测定岩石和土壤样品中As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn、Al₂O₃、TFe₂O₃、CaO、Na₂O、K₂O、MgO、SiO₂、有机碳等主微量元素含量和pH值, 利用多元统计学方法和质量迁移系数研究风化剖面中重金属元素分布特征、迁移富集规律及影响因素, 探讨富碱斑岩风化成土过程中重金属地球化学特征, 揭示重金属元素迁移富集机制及可能带来的生态环境问题。结果表明: ①富碱斑岩各风化层元素分布特征继承了基岩的特征, 在风化成土过程中, As、Cr、Cu、Hg和Cd、Pb、Zn具有相似的地球化学行为, 相对于Ti, 重金属迁移能力强弱顺序为: Cd>Zn>Pb>Hg>Cu>As>Ni>Cr; ②Cu、Cr、Ni、Hg受其自身化学性质和脱硅富铝铁作用的影响, 随风化最终富集于黏土矿物与Al、Fe氧化物/氢氧化物中, As与Fe、Al结合成难溶性的化合物而显著富集, 土壤层迁移系数均值为7.64, Cd、Pb、Zn在酸性和强淋溶条件下显著地淋失迁移, 土壤层迁移系数均值分别为-0.67、-0.45、-0.59。与大部分铅锌矿区相似, As受富铝铁作用影响原地次生富集, Cd、Pb、Zn受自身活泼的化学性质和pH影响大量淋失; ③研究区土壤生态环境可能存在As、Pb污染的风险, Pb的大量淋失可能随地表径流迁入蜻蛉河, 应加强对富碱斑岩上覆土壤中As、Pb和流经富碱斑岩区河流中Pb、Zn的监测。

关键词: 富碱斑岩; 风化; 重金属; 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法; 原子荧光光谱法; X射线荧光光谱法; 地球化学特征; 环境风险评价

要点:

(1)富碱斑岩本身具有重金属高含量的特征, 尽管Cd、Pb、Zn等元素大量迁移流失, 但风化后表层土壤8种重金属的含量仍高于基岩。

(2)影响重金属迁移富集的因素显著差异, 在受自身化学性质控制的同时, 也受主量元素行为、脱过富铝铁作用、有机质等因素的影响, 重金属风化后的赋存形式也明显不同。

(3)研究区土壤可能存在As、Pb污染的风险, 应加强对大规模分布的富碱斑岩区上覆土壤和区内河流中As、Pb、Zn等重金属的监测, 保证生态安全。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

收稿日期: 2022-10-09; 修回日期: 2022-12-28; 接受日期: 2023-03-31

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“滇中大姚、姚安、南华、双柏四县土地质量地球化学调查”和“滇中楚雄地区土地质量地球化学调查”(ZD20220211, ZD20220210)

第一作者: 徐磊, 硕士, 工程师, 主要从事矿床地球化学及土地质量地球化学调查与研究。E-mail: 1790968844@qq.com。

通信作者: 赵萌生, 硕士, 工程师, 主要从事地质矿产及土地质量地球化学调查与研究。E-mail: 724374968@qq.com。

自20世纪70年代以来,科研工作者对土壤重金属的赋存形态、生物毒性、污染物来源、土壤污染评价方法和修复技术等领域开展了研究^[1-3]。相关数据显示土壤重金属含量超标除了与人为污染有关,特殊的地质背景亦可能造成区域性的土壤重金属超标^[4]。目前,国内外研究的土壤重金属高背景区主要分布在碳酸盐岩、碳质页岩、玄武岩出露区^[5], Madrid等^[6]研究了碳酸盐对土壤中Cu、Zn、Cd重金属反应的影响, Cervi等^[7]研究了玄武岩区具有较高自然背景值的表层土壤的磁化率以探究是否为人污染所致,贵州地区花岗岩等酸性岩类发育的土壤Cd背景值显著低于玄武岩等基性岩类^[8],不同类型岩浆岩分布区土壤重金属背景值差异显著。中国西南许多地区土壤中多种重金属含量远高于全国土壤背景值,相关研究表明与该区的特殊地质过程密切相关,多数土壤重金属处于一种“高背景、低活性”状态^[9]。例如,发育于玄武岩区域的土壤可能具有较高的Cr、Ni、Cu、Zn等环境风险^[10-11],成为著名的重金属地球化学异常区^[12-13]。陈纳川^[14]在滇西卓尔碱性杂岩体风化过程研究中,分析了碱性辉长岩和碱性正长岩风化剖面中元素的迁移规律和机制,查清了稀土元素的富集形式为主要以类质同象在独立矿物磷灰石中赋存。大多数学者对西南地区具有重金属高背景值的花岗岩、玄武岩、碳酸盐岩等地质体风化过程及风化后重金属的研究偏多,而对同样具有重金属高背景值的富碱斑岩风化过程中重金属元素地球化学行为特征研究有待加强,且风化过程中重金属元素迁移转化所带来的生态环境效应尚待开展调查和评估。

富碱斑岩在中国成带状分布,主要分布在新疆乌伦古河带、闽浙沿海带、扬子地台西缘,富碱斑岩区大多分布有金银等贵金属和铜铅锌等多金属稀土稀有元素矿床。扬子地台西缘的富碱斑岩带分布于澜沧江断裂以东,沿红河—金沙江断裂及其两侧呈北西向展布,在云南境内长超800km,宽约40~60km,规模较大,岩性为一套具有高碱特征的岩浆岩(K_2O+Na_2O 含量 $>8\%$),岩性从基性、中性到酸性岩都有产出,产状有岩枝、岩株、岩基等,岩石类型有粗面岩、花岗斑岩、二长斑岩、正长斑岩、碱性正长岩、煌斑岩等^[15]。大多数学者关注于与富碱斑岩密切相关的多金属矿床研究,虽然也对风化壳剖面进行了研究,但重点主要聚焦风化壳型稀土矿成矿潜力分析,对富碱斑岩风化成土过程中重金属的迁移富集机制尚未开展相关研究。

云南省气候属亚热带高原季风型,自新生代以来一直处于陆相环境,发育了广布的夷平面和红色风化壳^[16]。滇中姚安富碱斑岩区分布着与喜山期富碱侵入岩密切相关的老街子Pb-Ag矿床和白马苴Au(Cu)矿床,共同构成了姚安重要的Pb-Ag-Au多金属矿区,因此,该区上覆土壤具有Pb、Zn、Cu等重金属元素高背景值的特征,而该区是太平镇重要的水果种植基地,种植雪桃、梨等,也是重要的中药材种植基地,种植天门冬、紫丹参、续断、黄精等。同时该区是滇中重要流域蜻蛉河的发源地,是蜻蛉河重要的物源区,蜻蛉河是姚安县、大姚县等地的主要灌溉水系,且最终汇入金沙江。本文以滇中姚安地区富碱斑岩风化剖面为研究对象,采集风化剖面中各风化层(基岩-过渡层-半风化层-全风化层)样品,采用电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)、原子荧光光谱法(AFS)、X射线荧光光谱法(XRF)、容量法等方法测定岩石、土壤样品中重金属元素As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn和其他元素/指标(主量元素、有机碳、pH等)的含量,利用统计学分析重金属元素的含量特征和垂向分布特征,采用质量迁移系数研究重金属元素的迁移富集规律,并通过重金属元素迁移系数之间、重金属元素含量与其他指标的皮尔逊相关性分析探讨重金属迁移富集的影响因素,查明富碱斑岩风化成土过程中重金属元素的地球化学特征及其产生的生态环境效应^[17],以期富碱斑岩区重金属污染防治、合理规划农业种植提供科学依据,服务于云贵高原特色农业发展与乡村振兴战略实施。

1 地质环境概况

研究区位于滇中姚安县太平镇老街子附近,该区属亚热带季风气候,由于山高谷深,气候垂直变化明显^[18],同时因各地地形和海拔差异,形成气象要素时空分布复杂、立体气候和小气候特征明显的特点^[19]。年均气温为14.8~21.9℃,降水量偏少,年均降水量800~1000mm。土壤类型为红壤,土地利用为林地、旱地和果园,林地主要生长松树、栎树和灌木,旱地主要种植玉米,果园种植核桃树、梨树、板栗等。

该区位于青藏高原东南缘的西南三江地区金沙江—哀牢山断裂带东侧,康滇地轴西南部,属川滇南北向构造带的中生代—新生代攀西裂谷的南延部分,该构造带是扬子准地台西南缘地壳张裂较为强烈的构造-岩浆岩带。该区包含一套中、新生代河、湖相碎屑岩建造及一套喜马拉雅期富碱中酸性-碱钙性火

山-斑岩建造^[20]。研究区主要出露中生代和新生代地层,绝大部分为中生代红层,仅在姚安老街区附近出现渐新世火山-碎屑岩地层以及少量上新世地层,中生代包括:白垩系下统高峰寺组(K_{1g})、普昌河组(K_{1p})、马头山组(K_{1m})和江底河组(K_{1j}),新生代包括:渐新世老街区组(E_3l)以及上新统(N_2)地层(图1)。姚安老街区板内富碱火山-岩浆杂岩体岩石特征主要包括:正长斑岩、碱性粗面岩、似斑状花岗岩、含宽板状长石正长细晶岩、含假相石榴石斑岩以及外围出现少量的辉绿岩和煌斑岩等,多以脉状、岩株状产出,少量呈岩墙状^[21]。

2 实验部分

2.1 样品采集与处理

在姚安县太平镇老街区富碱斑岩出露区采集了一条风化剖面样品 YPM01, 位于老街区刘家村东北向 250m 处大路旁, 海拔 2262m。基岩为碱性粗面岩, 为较完整的岩石风化剖面, 包括基岩、过渡层、半风化层和全风化层, 点处未见新鲜未风化基岩, 为了更准确、完整地反映整个风化过程, 在该剖面西向 1.5km 处采石场采集了新鲜基岩 YPM01-12。

为保证样品为原生风化且未受外来污染, 本实

验采取从下往上的顺序采样, 先剥去 10cm 厚的表层, 根据划分的各风化层按实际情况采集, 而剖面分层是根据风化程度进行划分, 根据野外所观察到的现象, 包括岩石的颜色、结构、构造、组分、节理密度间距、破碎程度、裂隙发育、硬度来划分, 多是定性的标准, 虽然前人也得出了一些定量的标准^[22-24], 但实际上大都是根据野外岩石风化后所产生的表观现象为依据的^[25]。当每个风化层内划分的小层厚度较小时(≤ 40 cm)采集连续刻槽样, 当厚度较大时(> 40 cm)采集中间部位 40cm 范围内刻槽样, 刻槽宽度和深度均为 5cm。

每个样品质量大于 1.5kg, 装入布制样品袋, 袋口系紧后外套聚乙烯塑料袋, 以防污染。岩石样品分为两份, 一份为不加工的原岩样品, 另一份进行初步加工至碎粒状, 土壤样品按照《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258—2014)进行加工, 首先有效地清除样品中的草根等杂物, 然后过 20 目(0.8mm)尼龙筛, 过筛后将样品装入聚乙烯塑料(样)瓶中, 样品质量大于 500g。

2.2 样品分析测试

样品中的主量元素、微量元素分析测试均在中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心完成。以

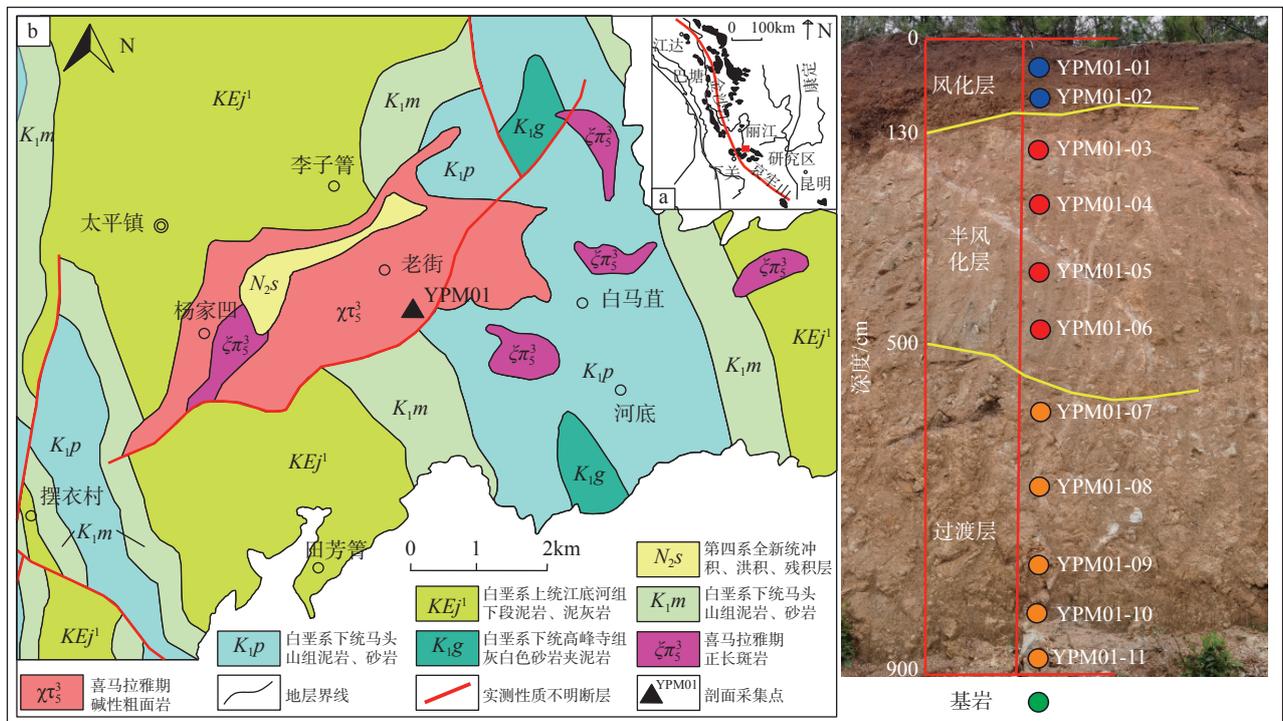


图1 研究区地质背景及采样点位图

Fig. 1 Geological background and sampling site map of the study area (YPM01-12 is fresh bedrock collected from a quarry near the section).

下各项测试方法依据《岩石矿物分析》(第四版)和《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279—2016)。

电感耦合等离子体发射光谱法(仪器型号 iCAP-6300, 美国 ThermoFisher 公司)测定 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 Zn 、 Ni 含量。主要步骤:准确称取 0.2500g 样品于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 5mL 优级纯硝酸、10mL 氢氟酸、2mL 高氯酸,将聚四氟乙烯烧杯置于调温的电炉上蒸干,先用低温,逐步调高温度至 200℃。待冒尽白烟,趁热加入 8mL 王水(优级纯),在电炉中加热至溶液体积剩余 2~3mL,用约 10mL 去离子水冲洗杯壁,微热 5~10min 至溶液清亮,取下冷却;将溶液转入 25.0mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,澄清备测定。

X 射线荧光光谱法(仪器型号 Axios MAX, 荷兰马尔文帕纳科公司)测定 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 Zr 、 Cr 含量。主要步骤:称取 4.0g 试料放入模具内(聚乙烯材质),在 30t 压力下,压制成试样直径为 32mm、镶边外径大于 40mm 的试料片。放入干燥器内保存,防止吸潮和污染。测量结果采用经验系数法与散射线内标法校正元素间的基体效应,同时扣除谱线重叠干扰,计算出元素含量。

电感耦合等离子体质谱法(仪器型号 iCAP-QC, 美国 ThermoFisher 公司)测定 Cu 、 Pb 、 Cd 含量。主要步骤:准确称取 0.2500g 样品于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 5mL 优级纯硝酸、10mL 氢氟酸和 2mL 高氯酸,将聚四氟乙烯烧杯置于调温的电炉上蒸干,低温逐步调高温度至 200℃。趁热加入 8mL 王水(优级纯),加热至溶液体积剩余 2~3mL,用约 10mL 去离子水冲洗杯壁,微热 5~10min 至溶液清亮,取下冷却,将溶液转入聚乙烯试管中,用去离子水稀释至 25.0mL,摇匀澄清,移去清液 1.00mL 置于 10mL 聚乙烯比色管中,用硝酸稀释至刻度并摇匀,测试元素含量。

原子荧光光谱法(仪器型号 AFS-9800, 北京海光仪器有限公司)测定 As 、 Hg 含量。主要步骤:称取样品 $0.2000\pm 0.0003g$,用定量加液器加 3mL 配制好的王水到比色管,摇匀后放入事先准备好水的水浴锅中,沸腾保持 2h,中间摇匀 2~3 次,然后冷却 10min,加入 5mL 配制好的 5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合溶液摇匀,用配制好的含 0.5% 酒石酸的 25% 盐酸溶液定容至刻度,盖上盖子摇匀澄清,测试元素含量。

重铬酸钾容量法测定 C_{org} 。主要步骤:称取样品 0.5g 置于 50mL 比色管中,用少量超纯水润湿,准确加入 10mL 重铬酸钾硫酸混合溶液,摇匀放置

20min,将 50mL 比色管放入 205℃ 浴锅中,调解温度 185℃,油浴 330s 取出,稍冷,转移至锥形瓶中,加三滴邻菲罗啉指示剂,用 0.2mol/L 七水合硫酸亚铁标准溶液滴定至棕红色,溶液变色过程是橙黄-蓝绿-棕红,记录滴定体积。

2.3 数据质量控制

本研究样品为土地质量地球化学调查采集样品,因此按照《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)要求,分析方法准确度用分析国家一级标准物质(GBW)方法进行检验,插入国家一级标准物质比例为 4.7%,各元素准确度合格率为 100%,插入密码样品比例为 5.26%,各元素精密密度合格率大于 90%,分析方法准确度、精密密度要求满足《多目标区域地球化学调查规范(1:2500000)》(DZ/T 0258—2014)。

样品报出率大于 92.1%,能完全满足样品元素分析要求。 Na_2O 的检出限为 0.05%, SiO_2 的检出限为 0.06%, Al_2O_3 的检出限为 0.03%, K_2O 、 MgO 、 CaO 、 TFe_2O_3 的检出限均为 0.01%,重金属元素 Cr 的检出限为 4mg/kg, Zn 的检出限为 2mg/kg, Pb 的检出限为 1mg/kg, As 的检出限为 0.63mg/kg, Cu 的检出限为 0.46mg/kg, Cd 的检出限为 0.03mg/kg, Hg 的检出限为 0.0003mg/kg, Ni 的检出限为 1mg/kg。各元素/指标的分析检出限、准确度和精密密度均达到或优于《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的要求,分析数据质量可靠。

2.4 数据处理

采用 EXCEL2021 进行数据处理分析,制作相关元素散点图及折线图;采用 SPSS24.0 进行元素相关性分析;采用 Coreldraw18.0 绘制地质简图及采样点位图。

3 结果

在研究岩石风化过程中元素地球化学行为的重要前提是没有外来物质的加入,因此先进行母岩组成均一性验证,在没有外源加入的前提下通过化学风化指数 CIA、硅铝铁系数等分析风化剖面的风化特征,通过分析重金属元素在风化剖面中的含量特征和垂向分布特征探讨重金属元素分布规律,运用质量迁移系数探明重金属元素的迁移富集规律,利用多元统计分析探讨影响重金属元素迁移富集的主要因素,参照相关标准规范进行环境风险评价,总结归纳出富碱斑岩风化成土过程中重金属元素的地球化学行为及产生的生态环境效应。

风化剖面样品微量元素、有机质、化学风化指数(CIA)数据结果见表 1。

3.1 剖面风化特征

研究风化剖面演化过程中,母岩组成的均一性是重要前提。岩石风化成土过程中,主量元素 Al_2O_3 、 TiO_2 以及 Zr、Hf、Nb、Ta 等高场强元素具有强烈惰性,元素间不发生明显分馏,而不同成因母岩具有不同的化学组成特征,上述元素间的含量变化趋势可以在风化产物中继承,因此,常利用元素对比值进行物源示踪^[28-31]。对于风化剖面而言,通过不同深度样品间上述元素对比值或相关性分析来评价母岩化

学组成的均一性,实质上也是一种物源示踪过程^[32]。风化剖面中 Ti 与 Al_2O_3 呈显著的正相关关系(图 2a),相关系数 R^2 等于 0.85,说明风化剖面中各样品均来源于统一的物源,没有明显的外来组分的加入。基岩与各风化层的 Yb 与 Y 表现出过原点的线性正相关关系(图 2b),相关系数 R^2 等于 0.96,也说明了风化剖面物质来源相同,没有外源的加入。

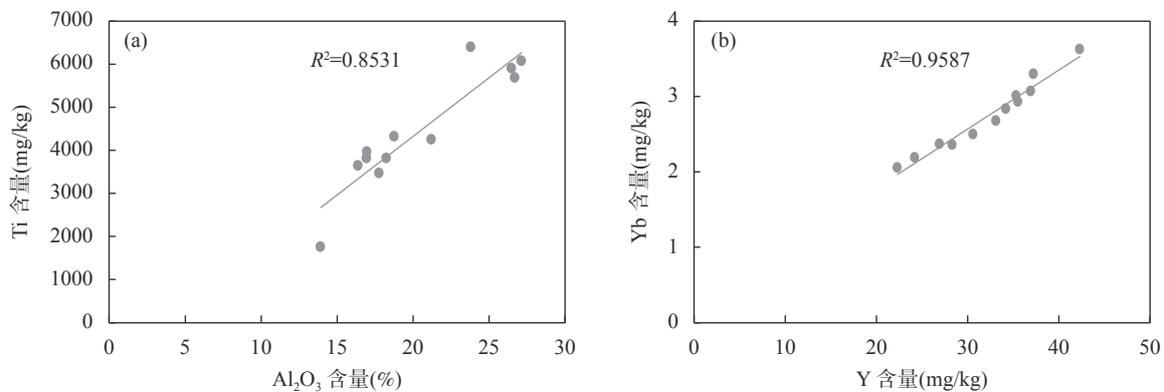
化学风化指数 CIA 被广泛地用来反映化学风化程度^[33-35]。图 3A 所示,整个风化剖面中 CIA 值变化范围为 46.08 ~ 93.04, CIA 随深度的减小不断增大,风化剖面中基岩为未风化,过渡层主要经历了初等

表 1 富碱斑岩风化剖面中微量元素组成与理化指标

Table 1 Composition and physical and chemical indexes of trace elements in weathering profile of alkali-rich porphyry.

风化层划分	样品编号	深度 (cm)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Zr (mg/kg)	Ti (mg/kg)	SOM (%)	CIA (%)
全风化层	YPM01-01	30	71.70	0.16	142.00	52.40	0.05	60.40	241.00	147.00	756.00	6076	0.40	93.04
	YPM01-02	90	70.10	0.16	128.00	41.00	0.05	50.60	201.00	119.00	754.00	5896	0.53	90.50
半风化层	YPM01-03	200	74.10	0.16	134.00	39.50	0.04	51.10	204.00	141.00	735.00	5681	0.34	91.69
	YPM01-04	270	63.90	0.10	105.00	18.30	0.03	48.40	168.00	152.00	957.00	6398	0.28	81.18
	YPM01-05	320	6.81	0.09	58.40	12.50	0.02	60.00	108.00	192.00	827.00	4252	0.17	72.82
	YPM01-06	370	7.45	0.08	53.70	11.90	0.01	46.20	123.00	145.00	899.00	4316	0.14	64.20
过渡层	YPM01-07	440	5.12	0.20	52.30	17.30	0.01	51.40	117.00	171.00	894.00	3813	0.16	62.55
	YPM01-08	530	2.25	0.21	61.20	21.70	☆	49.40	108.00	183.00	891.00	3471	0.14	59.96
	YPM01-09	700	3.19	0.12	57.80	15.90	☆	52.10	84.00	196.00	833.00	3817	0.10	58.65
	YPM01-10	820	3.34	0.18	59.90	17.60	0.005	50.60	88.80	182.00	854.00	3960	0.07	58.88
	YPM01-11	900	1.40	0.09	79.70	13.70	0.01	59.80	93.40	142.00	864.00	3639	0.24	55.56
基岩	YPM01-12	1000	2.41	0.14	10.20	8.36	0.01	10.40	118.00	94.40	584.00	1757	0.12	46.08
	UCC		1.50	0.098	35.85	25.00	0.0123	20.44	20.17	71.00	190.00	3000	△	△
碱性侵入岩区表层土壤			5.10	0.11	32.00	13.00	0.06	13.00	36.00	65.00	311.00	3571	2.14	△
云南省表层土壤			10.60	0.27	91.00	40.00	0.07	38.00	39.00	96.00	336.00	6193	2.48	△

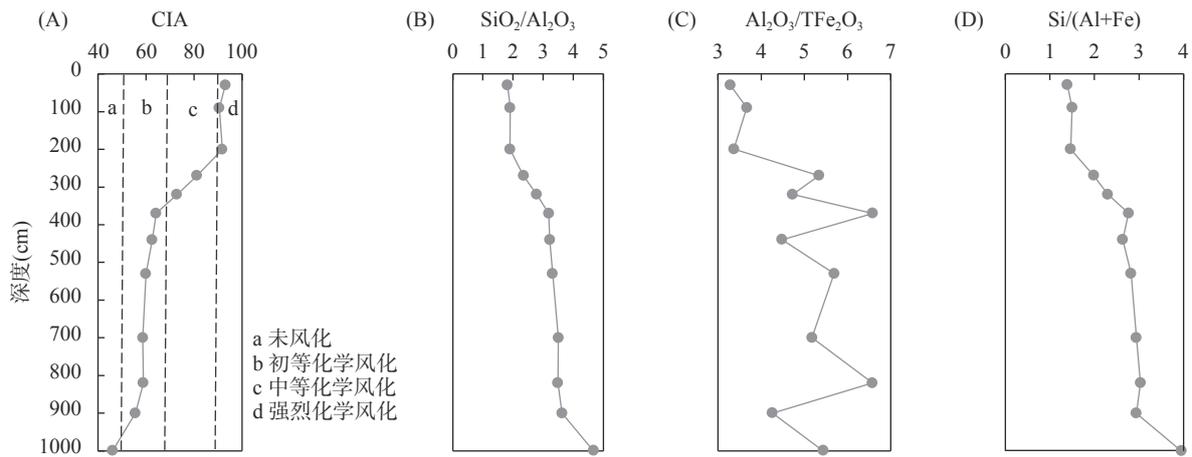
注：“△”表示低于检测限，“☆”表示无此数据，UCC 数据来源于文献 [26]，碱性侵入岩区表层、深层土壤数据来源于文献 [27]。



a—风化剖面中 Ti- Al_2O_3 关系图； b—风化剖面中 Yb-Y 关系图。

图2 风化剖面 Ti- Al_2O_3 与 Yb-Y 关系图

Fig. 2 Correlation diagrams of weathering profile Ti- Al_2O_3 and Yb-Y. (a) Ti- Al_2O_3 relationship in weathering profile; (b) Yb-Y relationship in weathering profile.



A—风化剖面中化学风化指数 CIA 变化特征； B—风化剖面中硅铝比 SiO_2/Al_2O_3 变化特征； C—风化剖面中铝铁比 Al_2O_3/TFe_2O_3 变化特征； D—风化剖面中脱硅富铝铁程度变化特征。

图3 风化剖面中风化强度演化特征

Fig. 3 Evolution characteristics of weathering intensity in weathering profile. (A) Variation characteristics of chemical weathering index (CIA); (B) Variation characteristics of SiO_2/Al_2O_3 ratio ; (C) Variation characteristics of Al_2O_3/TFe_2O_3 ratio; (D) Variation characteristics of desilication aluminum-rich iron degree.

化学风化作用,半风化层主要经历了中等化学风化作用,全风化层经受了强烈化学风化作用,风化剖面随着深度的减小风化程度增强,在全风化层达到最强,说明剖面长期处于湿热的气候条件下遭受了强烈的风化淋溶过程,在岩石风化过程中 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等易溶组分相对于 Al_2O_3 大量淋失,而长石是富碱斑岩的主要矿物组成,在风化过程中容易大量淋溶。此外,铝铁的富集程度也是反映岩石风化程度的重要指标,脱硅富铝铁作用是红壤形成的主要化学机制^[36],因此常用 SiO_2/Al_2O_3 、 Al_2O_3/TFe_2O_3 和 $SiO_2/(Al_2O_3+TFe_2O_3)$ 这三个系数来反映脱硅富铝铁的程度^[37]。风化剖面中硅铝系数变化范围为 1.82~4.67(图 3B),铝铁系数变化范围为 3.28~6.58(图 3C),硅铝铁系数变化范围为 1.40~3.95(图 3D),三个系数整体变化趋势为随风化强度的增强而减小,硅铝系数和硅铁铝系数的变化特征表明随着风化强度的增强不断发生着脱硅富铝铁作用,而铝铁系数的变化特征说明在风化过程中发生不同程度的富铝作用与富铁作用,在水热条件充足的化学风化环境下,半风化层与全风化层中的富铁作用更为强烈。

土壤有机质(SOM)与重金属离子的络合作用对土壤中重金属离子的固定和迁移有极其重要的影响,风化剖面中有机质含量总体偏低,其变化范围为 0.07%~0.53%,基本上随风化剖面自下而上显著增大,在土壤层达到最大值 0.53%。

3.2 重金属含量及分布特征

3.2.1 重金属含量特征

由表 1 可知,风化剖面中 As 含量的变化范围较大,为 1.4~74.1mg/kg,表现为随风化程度的增强含量变高,在基岩至半风化层下部(1000~320cm),As 含量变化范围不大(1.4~7.45mg/kg),由半风化层上部(270cm)开始含量急剧升高,至全风化层含量变化范围为 63.9~74.1mg/kg; Cd 在风化过程中含量变化相对稳定,其变化范围为 0.08~0.21mg/kg; Cr 含量变化范围为 10.2~142mg/kg,与 As 的变化特征相似,由半风化层上部开始含量显著升高; Cu 含量变化范围为 8.36~52.4mg/kg,与 As、Cr 相似,表现为随风化程度的增强含量变高,在半风化层上部(200cm)含量显著变高; Hg 含量的变化相对稳定,最大含量为 0.05mg/kg,在全风化层相对富集; Ni 含量变化范围为 10.4~60.4mg/kg,在基岩其含量最低,在各风化层变化相对稳定; Pb 含量变化范围为 84~241mg/kg,表现为随风化程度的增强含量变高; Zn 含量的变化范围为 94.4~196mg/kg,表现为随风化程度的增强其含量先变高后变低的特征。

3.2.2 重金属垂向分布特征

姚安富碱岩浆上升至壳幔混合带与地壳混染^[38-39],使得岩浆具地幔与地壳的物质混合组成特征,为研究富碱斑岩与大陆风化壳演化特征的区别,因此本文选择上陆壳元素丰度作为参照,将风化剖面样品元素进行标准化^[40],由于样品 YPM01-08 与 YPM01-09

的 Hg 含量低于检测限, 为便于作图, 将这两个样品的值定义为检测下限值 0.0005mg/kg。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 这 8 种重金属元素 UCC 标准化的垂向分布特征如图 4 所示, 全风化层(土壤层)8 种重金属含量均显著高于基岩, 表层土壤与基岩重金属含量比值变化范围为 1.14 ~ 29.75, 尤其是 As 与 Cr 在全风化层相对基岩明显富集。在风化剖面自下而上的演化过程中, 除了 Cd, 其余重金属元素总体趋势均表现出含量增大的特征。

图 5a 所示为风化剖面中基岩 UCC 标准化与全风化层的碱性侵入岩区表层土壤背景值标准化图解。基岩中重金属元素 UCC 标准化值的变化范围为 0.28 ~ 5.85, 基岩中 As、Cd、Zn 含量略高于 UCC, 其标准化值变化范围为 1.33 ~ 1.61, Cr、Cu、Hg、Ni 低于 UCC, 其标准化值变化范围为 0.28 ~ 0.81, Pb 显著高于 UCC, 其标准化值为 5.85。姚安富碱斑岩位于金沙江—哀牢山富碱斑岩成矿带的中段, 发育有与富碱火山-岩浆热液密切相关的 Pb-Ag 多金属矿床^[41], 因此富碱火山-岩浆形成的基岩富含 Pb、Zn 等元素, Cd 的主要矿物有硫镉矿(CdS), 赋存于锌矿、铅锌矿和铜铅锌矿石中^[42], 所以基岩中 Cd 含量也相对 UCC 偏高。全风化层(土壤层)与碱性侵入岩区表层土壤背景值相比(图 5b), 基岩中 Hg 含量略低于碱性侵入岩区表层土壤, 其比值为 0.83; Cd、Zn 含量略高于碱性侵入岩区表层土壤, 其比值变化范围

为 1.45 ~ 2.26; As、Cr、Ni、Pb 显著比碱性侵入岩区表层土壤富集, 其比值变化范围为 3.15 ~ 14.06。与云南省表层土壤背景值相比(图 5c), As、Pb 显著富集, 其比值变化范围为 5.15 ~ 6.76, 除了 Cd、Hg 相对

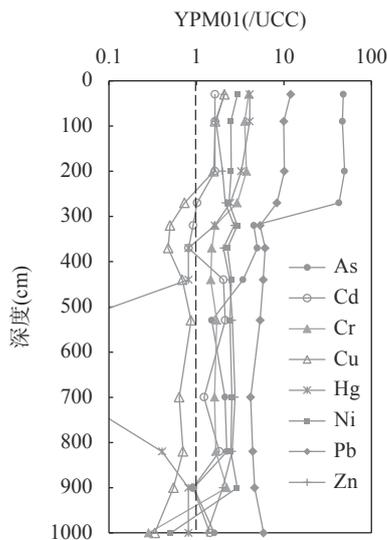
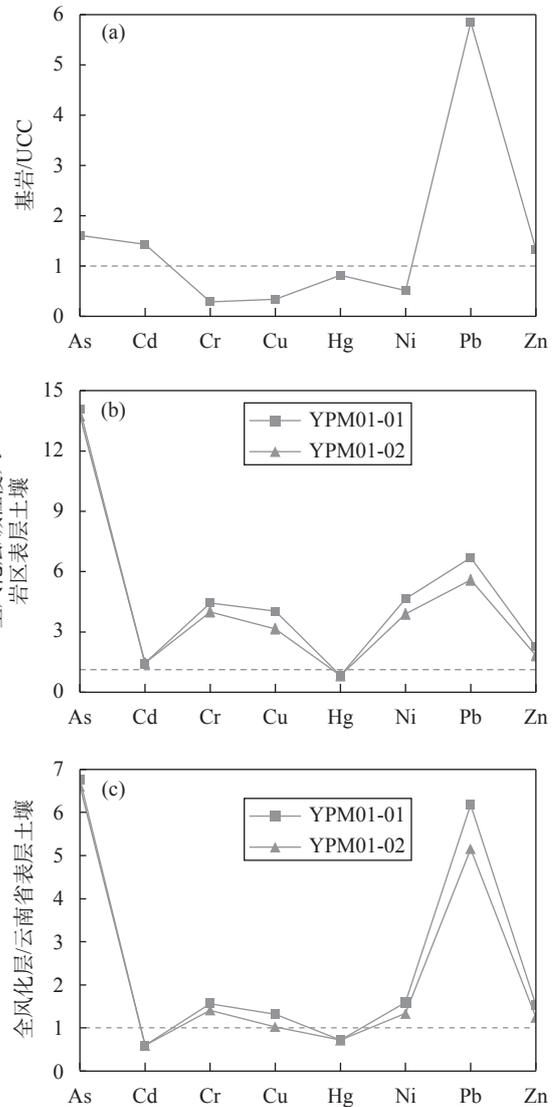


图4 重金属上陆壳(UCC)标准化垂向分布特征

Fig. 4 Distribution characteristics of heavy metal contents normalized by upper continental crust (UCC) background in weathering profile.



a—基岩重金属的 UCC 标准化图解; b—全风化层重金属的碱性侵入岩区表层土壤背景值标准化图解; c—全风化层重金属的云南省表层土壤背景值标准化图解。

图5 基岩与全风化层重金属元素标准化图解

Fig. 5 Standardized diagram of heavy metal elements in bedrock and full weathered layer. (a) UCC standardized diagram of heavy metals in bedrock; (b) Standardized diagram of surface soil background values in alkaline intrusive rock areas of heavy metals in full weathered layer; (c) Standardized diagram of surface soil background values of heavy metals in full weathered layer in Yunnan Province.

云南省表层土壤较贫化(比值变化范围为 0.59 ~ 0.71),其余重金属元素相对较富集,比值变化范围为 1.03 ~ 1.59。

4 讨论

4.1 重金属迁移富集特征及影响因素分析

4.1.1 重金属迁移富集特征

为了定量表征土壤风化过程中的元素带入带出程度,本文采用质量迁移系数来分析主微量元素相对于基岩的活动性^[43-44]。人们通常利用在土壤风化过程中不易迁移的元素,如 Ti、Zr 等作为参比元素^[45-48],结合前人研究^[49],本文选取 Ti 元素为不活动元素计算其他元素化学风化过程中的相对损失或富集程度。以新鲜基岩样品(YPM01-12)为对照,分别计算迁移系数(τ)。迁移系数计算公式为:

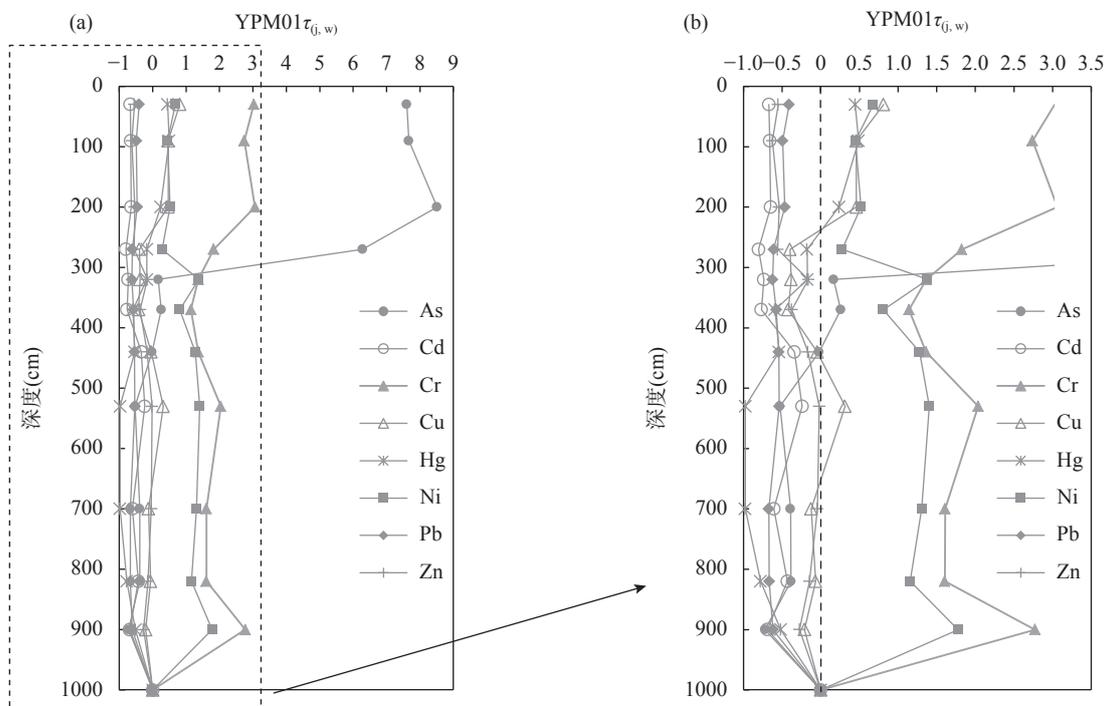
$$\tau_{j,w} = (C_{j,w}/C_{j,p}) / (C_{i,w}/C_{i,p}) - 1 \quad (1)$$

式中: $C_{j,w}$ 为各风化层元素 j 的含量; $C_{j,p}$ 为基岩中元素 j 的含量; $C_{i,w}$ 和 $C_{i,p}$ 分别参比元素 i 在风化层和基岩中的含量,若 $\tau_{j,w} > 0$,说明元素 j 在该风化层位置相对于基岩中惰性元素 i 产生了富集或者迁入;若

$\tau_{j,w} = 0$,说明该元素相对基岩没有发生淋失和富集;若 $\tau_{j,w} < 0$,表示该元素相对基岩遭受了淋失, $\tau_{j,w} = -1$ 时,说明该元素已经完全淋失迁出^[50]。

图 6 为重金属元素在风化剖面中的迁移系数分布特征,从计算结果与分布特征来看,从基岩-全风化层(土壤)中重金属元素相对于 Ti 在风化成土过程中迁移富集显著分异。基岩至过渡层界面(基岩至 900cm 的深度范围内)表现出明显的分异特征,Cr、Ni 表现出强烈富集的特征($\tau_{j,w}$ 分别为 2.77 与 1.78),其余重金属元素均表现出不同程度的淋失迁出特征($\tau_{j,w}$ 变化范围为 -0.72 ~ -0.21),尤其是 As、Cd、Pb、Hg 极显著淋失($\tau_{j,w}$ 变化范围为 -0.72 ~ -0.52); Cu、Zn 显著淋失($\tau_{j,w}$ 变化范围为 -0.38 ~ -0.21)。

过渡层中(900~440cm 的深度范围内)重金属元素迁移或富集程度无显著分异,均保持着相对稳定的迁移富集程度。Cr、Ni 强烈富集($\tau_{j,w}$ 变化范围为 1.16 ~ 2.04); As、Cd、Pb、Zn 表现不同程度的淋失($\tau_{j,w}$ 变化范围为 -0.67 ~ -0.02),其中 Zn 淋失较轻微; Cu 在过渡层中部表现为富集的特征,其余过渡层样品为轻微淋失; Hg 则表现出极显著淋失的特征($\tau_{j,w}$



(a) 风化剖面重金属元素迁移系数垂向分布特征全图; (b) 风化剖面重金属元素迁移系数垂向分布特征局部放大图。

图6 风化剖面重金属元素迁移系数垂向分布特征

Fig. 6 Distribution characteristics of vertical migration coefficient of heavy metal elements in weathering profile. (a) The vertical distribution characteristics of heavy metal migration coefficients in weathering profile; (b) Local magnification of vertical distribution characteristics of heavy metal migration coefficient in weathering profile.

变化范围为-0.98 ~ -0.54), 尤其过渡层中部全部迁出, 说明过渡层中, 在风化程度相对较低且风化条件较稳定的环境下, 易溶组分开始溶蚀, 因重金属元素活动性差异, 伴随着 Cr、Ni 的富集和其余重金属元素的淋失迁出。

半风化层(370~200cm 的深度范围内)重金属元素迁移富集显著分异, As 在半风化层中下部轻微富集, 在中上部强烈富集($\tau_{j,w}$ 变化范围为 0.17 ~ 8.51), 表现出明显的突变界线, 并在半风化层顶部迁入富集程度达到最强; Cd、Pb、Zn 表现出稳定淋失迁出的特征($\tau_{j,w}$ 变化范围为-0.80 ~ -0.16); Cr、Ni 强烈富集($\tau_{j,w}$ 变化范围为 0.28 ~ 3.06), Cr 尤为强烈且在半风化层顶部富集程度达到最强; Cu、Hg 变化特征相似, 均表现为由中下部的淋失迁出向上部的迁入富集演化, 表现出明显的突变界面, 其变幅分别为 0.86 和 0.41($\tau_{j,w}$ 变化范围为-0.59 ~ 0.46)。说明在半风化层处于较强的氧化环境中, 风化程度变强, 钾长石和铅锌金属矿物大量溶蚀淋失, 大量钾长石风化黏土矿物, 伴随着强烈的脱硅富铝铁化作用, 铅锌金属

矿物的风化使得 Cd、Pb、Zn 淋失迁出, As 随氧化而强烈富集, Cr、Ni 随风化残余物原地富集, Cu、Hg 也因风化条件的改变由中下部迁至上部富集。全风化层(90cm 至表层土壤的范围内)重金属仍然保持着半风化层的上部的迁移富集程度。

4.1.2 重金属元素迁移富集的影响因素

通过对重金属元素迁移系数之间进行皮尔逊相关性分析(表 2), 查清重金属元素在风化成土过程中地球化学行为的相似性。可知在富碱斑岩风化成土过程中, As、Cr、Cu、Hg 在 $p=0.05$ 水平上显著正相关, Cd、Pb、Zn 也在 $p=0.05$ 水平上显著正相关, 说明 As、Cr、Cu、Hg 和 Cd、Pb、Zn 分别具有相似的地球化学行为。

通过对重金属元素与其他元素(指标)进行相关性分析, 查清重金属元素在风化成土过程中的迁移富集机制及其影响因素。表 3 为风化剖面重金属元素与主量元素、有机质、CIA、硅铝铁系数的皮尔逊相关性分析, 可以看出不同重金属元素的影响因素存在差异, 在受主量元素行为控制的同时, 还受风化

表 2 风化剖面重金属元素迁移系数皮尔逊相关性特征

Table 2 Pearson correlation characteristics of heavy metal migration coefficient in weathering profile.

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1							
Cd	0.422	1						
Cr	0.634**	0.538	1					
Cu	0.603*	0.175	0.594*	1				
Hg	0.818**	-0.220	0.364	0.529	1			
Ni	-0.610*	-0.119	0.174	-0.246	-0.652*	1		
Pb	0.137	0.639*	-0.365	0.341	0.477	-0.663*	1	
Zn	-0.889**	0.680*	-0.661*	-0.349	-0.722**	0.444	0.101	1

注: “**”表示在 $p=0.01$ 水平上显著; “*”表示在 $p=0.05$ 水平上显著; $n=12$ 。

表 3 风化剖面重金属元素与其他指标的皮尔逊相关性特征

Table 3 Pearson correlation characteristics of heavy metal elements and other indicators in weathering profile.

指标	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
SiO ₂	-0.895**	-0.211	-0.973**	-0.942**	-0.874**	-0.542	-0.872**	0.094
Al ₂ O ₃	0.938**	0.055	0.925**	0.851**	0.929**	0.447	0.907**	-0.145
TFe ₂ O ₃	0.888**	0.155	0.907**	0.922**	0.929**	0.394	0.912**	-0.260
MgO	-0.684*	-0.240	-0.439	-0.615*	-0.675*	0.432	-0.782**	0.758**
CaO	-0.338	0.021	-0.588*	-0.376	-0.281	-0.899**	-0.236	-0.581*
Na ₂ O	-0.879**	-0.033	-0.899**	-0.805**	-0.871**	-0.546	-0.832**	-0.001
K ₂ O	-0.975**	-0.086	-0.884**	-0.871**	-0.975**	-0.213	-0.967**	0.375
SOM	0.871**	0.043	0.864**	0.816**	0.929**	0.283	0.860**	-0.468
CIA	0.931**	0.054	0.926**	0.850**	0.921**	0.469	0.895**	-0.117
Si/(Al+Fe)	-0.876**	-0.071	-0.939**	-0.835**	-0.866**	-0.606*	-0.833**	0.004

注: “**”表示在 $p=0.01$ 水平上显著; “*”表示在 $p=0.05$ 水平上显著; $n=12$ 。

程度、脱硅富铝铁作用和有机质的影响。

重金属元素 As、Cr、Cu、Hg、Pb 在 $p=0.01$ 水平上,与 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 呈显著的正相关,皮尔逊相关系数大于 0.851,而与 SiO_2 、硅铝铁率呈显著的负相关,皮尔逊相关系数小于 -0.833,说明 As、Cr、Cu、Hg、Pb 的迁移富集受脱硅富铝铁作用的控制。重金属元素 As、Cr、Cu、Hg 与 CIA、SOM 在 $p=0.01$ 水平上呈显著的正相关,皮尔逊相关系数大于 0.816,说明这些重金属的富集还受有机质的影响,土壤有机质含有多种官能团,对重金属离子有较强的络合和富集能力^[51]。重金属元素 As、Cr、Cu、Hg 与 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 的相关性在 $p=0.01$ 水平上呈显著负相关,皮尔逊相关系数小于 -0.281,说明在风化过程中随风化程度的增强,As、Cr、Cu、Hg 的富集与硅酸盐阳离子的淋失相对应,富碱斑岩风化主要是大量的钾长石风化成为黏土矿物,因此重金属 As、Cr、Cu、Hg 随硅酸盐矿物的风化不同程度地赋存于残余物中,而黏土矿物对重金属元素又具有一定的吸附作用。

Cd、Zn、Ni 与成土元素(主量元素)、SOM、CIA 无显著的相关性,说明 Cd、Zn、Ni 受成土过程主量元素行为和有机质的控制较弱。Cd、Pb、Zn 主要赋存于长石矿物和铅锌金属矿物中,Cd、Zn 在表生环境中化合物和络合物的水溶性高,因此在风化过程中它们表现出较强迁移能力,而 Pb 在土壤中迁移能力较弱,但是该区酸性土壤(全风化层 pH 均值为 4.74)和强淋溶条件可能会增加 Pb 的活动性,虽然 Cd、Pb、Zn 含量随风化而升高,但是相对于 Ti 表现出迁移淋失的特征,且 Pb 在表层的迁移能力不及 Cd、Zn。Al、Fe 的氧化物/氢氧化物是过渡金属元素 Cr、Ni 的良好吸附剂,受铁铝氧化物/氢氧化物吸附影响,常以类质同象的形式进入黏土矿物晶格内,因此 Cr、Ni 在整个风化过程中表现出随风化残余物的累积而富集,尤其在半风化层及全风化层显著富集。相比 UCC 与全风化层,虽然基岩中明显亏损 Cu、Cr、Ni、Hg,但受其自身化学性质和脱硅富铝铁作用的影响,随风化最终富集于黏土矿物与 Al、Fe 氧化物/氢氧化物中。黄颜珠对广东大宝山矿区土壤重金属离子迁移影响因素研究中发现土壤 As 主要以残渣态存在,晶质 Fe 氢氧化物吸附态砷、非晶质或低结晶度 Fe 氢氧化物吸附态砷和硅铁氧化物中砷占一定比例^[52],As 的可溶性随 pH 的升高而变强。研究区酸性土壤降低了 As 的可溶性,As 在表生环境中通常与 Fe、Al 结合成难溶性的化合物,研究区

风化作用强烈,富铝铁作用极强,因此 As 与 Fe、Al 形成难溶的化合物而富集,As 与 Al、Fe 的显著正相关也说明了 As 的富集主要受富铝铁作用的控制。

4.2 环境风险评价

大多研究表明在多金属矿区周围重金属均存在不同程度的生态风险,例如黔西北玉兰、永昌铅锌矿周边农田土壤 Pb、Zn、Cd 和 Cu 为重度污染,黔西北杉树林矿区 Pb、Zn、Cd、Hg 和 As 为重度污染^[53],安徽庐江矾矿区农用地土壤重金属含量随着土壤深度的减小呈现升高的趋势,As 和 Cd 污染情况最为严重,其次是 Cu 和 Pb^[54]。吴鹏盛等^[55]在四川省乌斯河铅锌矿重金属淋滤实验中发现 Zn 的淋滤程度最高,其次是 Cd 和 Pb,As 也轻微淋滤,淋出液中 Zn、Cd、Pb、As 的质量分数达 21.3%、0.216%、0.145%、0.002%。叶霖等^[56]在贵州都匀牛角塘富镉铅锌矿床的表生风化淋滤研究中发现 Zn、Cd 在风化过程中大量淋出。

为了定量评价富碱斑岩风化最终产物土壤层(全风化层)重金属的环境风险,本文采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中农用地土壤不同 pH 条件下的污染风险筛选值和管制值为基准值,对风化剖面全风化层 8 种重金属元素平均含量进行标准化(图 7)。其中全风化层 YPM01-01 与 YPM01-02 的 pH 值分别为 4.65 和 4.82。

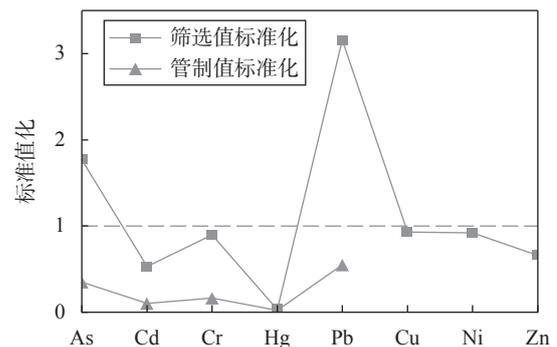


图7 全风化层重金属风险筛选值和管制值标准化图解

Fig. 7 standardized diagram of heavy metal risk screening value and control value for full weathering layer.

由图 7 可知,研究区土壤生态环境可能存在 As、Pb 污染的风险,而其余重金属元素没有污染的风险,即使 Cr、Ni、Cu、Hg 相对于 Ti 在全风化层富集,但对土壤生态环境的风险是低的。基岩 Pb 含量最高,随风化迁移大量淋失,但是基岩的高含量致使表层

土壤 Pb 含量也偏高,其含量值高于风险筛选值而低于管制值。基岩 As 含量没有 Pb 高,但随风化在土壤层异常富集,主要受强烈的富铝铁化作用控制,致使表层土壤 As 含量也偏高,其含量值高于风险筛选值而低于管制值。值得注意的是,该区是蜻蛉河的发源地,Pb、Zn 等在风化过程中大量淋失可能随流体迁移流入蜻蛉河,从而影响河流流经的姚安平坝区等重要农耕区。王京^[57]在四川汉源唐家乡铅锌矿区环境影响评价研究中发现地表径流中 Pb 元素含量高于国家标准,其余重金属元素均为超标,土壤及植物受矿区影响较大,表层土壤中 Pb、Zn、As、Cd、Hg 等重金属元素均超过背景值数倍乃至数十倍。因此,建议加强对蜻蛉河流域水质的监测,特别是加强对 Pb、Zn 等重金属的监测,同时也应加强对研究区表层土壤 As、Pb 等重金属的监测。

5 结论

通过对姚安富碱斑岩风化剖面中 8 种重金属元素含量及分布特征分析,查明了风化成土过程中重金属的迁移富集机制,并对区内表层土壤进行了环境风险评价。风化剖面各风化层与基岩物质来源相同,没有外源的加入,在整个风化过程中发生着不同程度的脱硅富铝铁作用,在表层尤为强烈,在自下而上的演化过程中,除了 Cd 其余重金属元素总体趋势

均表现出含量增大的特征,As、Cr、Cu、Hg、Ni 在风化过程中表现为不同程度的富集,Cd、Pb、Zn 淋失迁出。重金属迁移能力由强带弱的顺序为: Cd>Zn>Pb>Hg>Cu>As>Ni>Cr, As、Cr、Cu、Hg 和 Cd、Pb、Zn 分别具有相似的地球化学行为。Cd、Pb、Zn 主要赋存于长石矿物和铅锌金属矿物中,在酸性和强淋溶条件下表现出迁移淋失的特征。基岩虽然明显亏损 Cu、Cr、Ni、Hg,但受其自身化学性质和脱硅富铝铁作用的影响,随风化最终原地富集于黏土矿物与 Al、Fe 氧化物/氢氧化物中。As 的富集主要受富铝铁作用的控制,研究区强烈的富铝铁作用使得 As 原地次生富集。受基岩 Pb 高含量和富铝铁作用的影响,研究区土壤生态环境可能存在 As、Pb 污染的风险。

本研究查明了富碱斑岩风化成土过程中重金属元素的迁移富集机制,丰富了岩浆岩风化成土过程中重金属元素行为理论认识,并为富碱斑岩区的环境风险评价提供了一定理论依据。在大规模分布的富碱斑岩带上,成土过程中重金属的迁移富集所引起的环境效应引起关注,建议加强对富碱斑岩区水质的监测,特别是加强对 Pb、Zn 等重金属的监测,同时也应加强对富碱斑岩区表层土壤 As、Pb 等重金属的监测。

Geochemical Characteristics and Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in Weathering Profiles of Alkali-enriched Porphyry in Central Yunnan

XU Lei^{1,2}, ZHAO Mengsheng^{1,2*}, XU Jie^{1,2}, CHENG Yanxun^{1,2}, QU Qiang^{1,2}, CHEN Weizhi^{1,2}, ZHANG Ya^{1,2}, WANG Haoyu^{1,2}, BA Yong^{1,2}, WEN Fangping^{1,2}, QIAN Kun^{1,2}

(1. Kunming General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Kunming 650100, China;

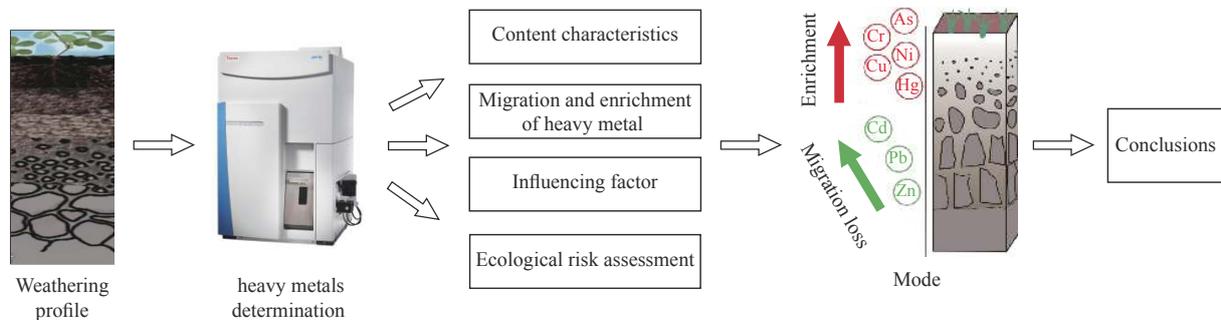
2. Technology Innovation Center for Natural Ecosystem Carbon Sink, Ministry of Natural Resources, Kunming 650100, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Alkali-enriched porphyry has the characteristics of high content of heavy metals. Although Cd, Pb, Zn and other elements migrate and therefore diminish, the content of all heavy metals in the surface soil after weathering is still higher than that in the bedrock.
- (2) There are significant differences in the factors affecting the migration and enrichment of heavy metals, which are not only controlled by their own chemical properties, but also affected by the behavior of major elements,

desiliconization and aluminum-iron enrichment, organic matter, and other factors. The occurrence forms of heavy metals after weathering are also significantly different.

- (3) According to the environmental risk assessment, the soil in the study area may have the risk of As and Pb pollution, and the monitoring of heavy metals such as As, Pb and Zn in the overlying soil and rivers in the large-scale alkali-enriched porphyry area should be increased to ensure ecological safety.



ABSTRACT

BACKGROUND: The contents of many heavy metals in soil in many areas of southwest China are much higher than the national soil background value, and related studies show that most heavy metals in soil are in a state of “high background and low activity”, which is closely related to the special geological process in the area. Most scholars have concentrated more on the weathering process and post-weathering heavy metals of granite, basalt, carbonate rocks and other geological bodies with high background value of heavy metals in southwest China. However, alkali-enriched porphyry also has the characteristics of high background value of heavy metals, and the geochemical behavior characteristics of heavy metals in the weathering process of alkali-enriched porphyry are less studied. The ecological and environmental effects of heavy metal element migration and transformation during weathering are still unclear. There is a large-scale alkali-enriched porphyry belt located in southwest China. Most of the alkali-enriched porphyry areas have precious metals such as gold and silver, and polymetallic deposits such as copper, lead and zinc. Therefore, soil in alkali-enriched porphyry areas usually has the characteristic of high background value of heavy metals.

OBJECTIVES: For identifying geochemical characteristics of heavy metal elements and a series of ecological and environmental problems during the soil-forming process of alkali-enriched porphyry, to provide a scientific basis for the prevention and control of heavy metal pollution in alkali-enriched porphyry areas and rational planning of agricultural planting.

METHODS: For sufficient hydrothermal conditions and strong soil-forming in Yunnan Province, a rock weathering profile of Yao’an alkali-enriched porphyry in central Yunnan Province was selected as the research object. The contents of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Al_2O_3 , TFe_2O_3 , CaO, Na_2O , K_2O , MgO, SiO_2 , organic carbon and pH in rock/soil samples were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry/optimal emission spectrometry (ICP-MS/OES), atomic fluorescence spectrometry (AFS), X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and volumetric method. Multivariate statistics method and mass migration coefficient were used to study the distribution characteristics, migration and enrichment rules of heavy metal elements in the weathering profile, as well as the factors affecting the migration and enrichment of heavy metals.

RESULTS: Based on the analysis of the content and distribution characteristics of eight heavy metals in the weathering profile of Yao'an alkali-enriched porphyry, the migration and enrichment mechanism of heavy metals during the weathering process was identified, and the environmental risk assessment of the surface soil in the area was carried out.

(1) In the weathering profile, all the weathering strata have the same source as the bedrock material, and there is no exogenous addition. Different degrees of desilicization and aluminum-iron enrichment occur in the whole weathering process, especially in the surface layer. In the bottom-up evolution process, all of the heavy metal elements except Cd show an overall trend of increasing content. As, Cr, Cu, Hg and Ni are enriched to different degrees during weathering, while Cd, Pb and Zn are leaching out. The order of heavy metal migration capacity from strong to weak is Cd>Zn>Pb>Hg>Cu>As>Ni>Cr. As, Cr, Cu, and Hg have similar geochemical behavior, as do Cd, Pb, and Zn.

(2) Cd, Pb and Zn occur mainly in feldspar minerals and lead-zinc metallic minerals and exhibit the characteristics of migration and leaching under acidic and strong leaching conditions. Although the bedrock is obviously deficient in Cu, Cr, Ni and Hg, it is eventually enriched *in-situ* in clay minerals and Al and Fe oxides/hydroxides with weathering due to its own chemical properties and the effect of desilication to enrich aluminum and iron. The enrichment of As is mainly controlled by aluminum-Fe enrichment, and the strong aluminum-Fe enrichment in the study area results in the *in-situ* secondary enrichment of As.

(3) The soil ecological environment in the study area may be polluted by As and Pb due to the high content of Pb in the bedrock and the effect of aluminum-iron enrichment.

CONCLUSIONS: The risk of As and Pb pollution may exist in the soil ecological environment of the study area, and a large amount of Pb leaching may migrate into the Dragonling River with surface runoff. It is necessary to strengthen the monitoring of heavy metals such as As and Pb in the overlying soil of alkali-enriched porphyry and heavy metals such as Pb and Zn in the rivers around alkali-enriched porphyry so as to ensure ecological safety.

KEY WORDS: alkali-enriched porphyry; weathering; heavy metals; inductively coupled plasma-mass spectrometry/optical emission spectrometry; atomic fluorescence spectrometry; X-ray fluorescence spectrometry; geochemical behavior characteristics; environmental risk assessment

参考文献

- [1] Castilho P D, Rix I. Ammonium acetate extraction for soil heavy metal speciation; model aided soil test interpretation[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1-4): 59-64.
- [2] Sun Y, Zhou Q, Xie X, et al. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3): 455-462.
- [3] 顾涛, 赵信文, 胡雪原, 等. 珠海市新马墩村农业园区土壤重金属分布特征及风险评价[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 419-430.
- [4] 何腾兵, 董玲玲, 刘元生, 等. 贵阳市乌当区不同母质发育的土壤理化性质和重金属含量差异研究[J]. *水土保持学报*, 2006, 20(6): 157-162.
- [5] He T B, Dong L L, Liu Y S, et al. Change of physical-chemical properties and heavy metal element in soil from different parent material/rock[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2006, 20(6): 157-162.
- [6] Wu W H, Qu S Y, Nel W, et al. The influence of natural weathering on the behavior of heavy metals in small basaltic watersheds: A comparative study from different regions in China[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127897.
- [7] Madrid L, Diaz - Barrientos E. Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils[J]. *Journal of Soil Science*, 1992, 43(4): 709-721.
- [8] Cervi E C, da Costa A C S, de Souza Junior I G. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in soil from an agricultural park of Xinmadun Village, Zhuhai City[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 419-430.

- Magnetic susceptibility and the spatial variability of heavy metals in soils developed on basalt[J]. *Journal of Applied Geophysics*, 2014, 111: 377-383.
- [8] 夏学齐,季峻峰,杨忠芳,等.母岩类型对土壤和沉积物镉背景的控制:以贵州为例[J].*地学前缘*, 2022, 29(4): 438-447.
Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, et al. Parent rock type control on cadmium background in soil and sediment: An example from Guizhou Province[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(4): 438-447.
- [9] 武永锋,刘丛强,涂成龙.贵阳市土壤重金属元素形态分析[J].*矿物学报*, 2008, 28(2): 177-180.
Wu Y F, Liu C Q, Tu C L. Speciation analysis of heavy metals in urban soils of Guiyang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, 28(2): 177-180.
- [10] Mendoza-Grimon V, Hernandez-Moreno J M, Rodriguez Martin J A, et al. Trace and major element associations in basaltic ash soils of El Hierro Island[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 147: 277-282.
- [11] Mikkonen H G, Robert V D G, Clarke B O, et al. Geochemical indices and regression tree models for estimation of ambient background concentrations of copper, chromium, nickel and zinc in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 193-203.
- [12] 孙子媛,文雪峰,吴攀,等.喀斯特地区典型风化剖面重金属超标程度及元素迁移特征研究[J].*地球与环境*, 2019, 47(1): 50-56.
Sun Z Y, Wen X F, Wu P, et al. Excessive degrees and migration characteristics of heavy metals in typical weathering profiles in karst areas[J]. *Earth and Environment*, 2019, 47(1): 50-56.
- [13] 贺灵,吴超,曾道明,等.中国西南典型地质背景区土壤重金属分布及生态风险特征[J].*岩矿测试*, 2021, 40(3): 384-396.
He L, Wu C, Zeng D M, et al. Distribution of heavy metals and ecological risk of soils in the typical geological background region of southwest China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(3): 384-396.
- [14] 陈纳川.滇西卓潘碱性杂岩体风化过程中元素迁移过程和机制[D].北京:中国地质大学(北京), 2019: 53-59.
Chen N C. Study on the process of the element migration and its mechanism during weathering of the Zhuopan alkaline complex in Yunnan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2019: 53-59.
- [15] 郭小飞,刘汇川,吴开兴,等.金沙江—哀牢山富碱侵入岩带的判别、成因及构造环境[J].*江西理工大学学报*, 2018, 39(5): 71-78.
Guo X F, Liu H C, Wu K X, et al. Study on discrimination, genesis and tectonic setting of Jinsha River—Mount Ailao alkaline-rich intrusive rocks[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*, 2018, 39(5): 71-78.
- [16] 张涛,季宏兵,温月花,等.昆明石林碳酸盐岩红色风化壳元素地球化学特征[J].*高校地质学报*, 2017, 23(3): 465-477.
Zhang T, Ji H B, Wen Y H, et al. Geochemical characteristics of red weathering cruston carbonate rocks in Shilin County, Kunming[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2017, 23(3): 465-477.
- [17] 张连凯,季宏兵,刘秀明,等.热带地区碳酸盐岩上覆红色风化壳的成因机理及元素演化[J].*中国地质*, 2021, 48(2): 651-660.
Zhang L K, Ji H B, Liu X M, et al. Genetic mechanism and elemental evolution of weathering laterite crust overlying carbonate rocks in tropical areas[J]. *Geology in China*, 2021, 48(2): 651-660.
- [18] 徐磊,黄加忠,张亚,等.滇中高山丘陵区土壤重金属来源及影响因素——以武定县为例[J].*中国农学通报*, 2022, 38(1): 82-92.
Xu L, Huang J Z, Zhang Y, et al. Sources and influencing factors of soil heavy metals in the high mountain and hilly area of central Yunnan: Taking Wuding County as an example[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2022, 38(1): 82-92.
- [19] 秦元礼,张富贵,彭敏,等.云南省武定县土壤重金属地球化学分布特征及其来源浅析[J].*地质与勘探*, 2020, 56(3): 540-550.
Qin Y L, Zhang F G, Peng M, et al. Geochemical distribution characteristics and sources of heavy metals in soils of Wuding County, Yunnan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2020, 56(3): 540-550.
- [20] 侯良刚,袁玲,李徐瑾.云南姚安县老街区碱性杂岩体特征及稀土找矿前景[J].*云南地质*, 2020, 39(1): 20-25.
Hou L G, Yuan L, Li X J. The feature and REE prospecting potentiality of Laojiezi alkaline complex body in Yao'an County, Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 2020, 39(1): 20-25.
- [21] 江小均,严清高,李文昌,等.滇中老街区Pb-Ag多金属矿床的成矿时代及成矿动力学背景探讨:来自硫化物Re-Os同位素证据[J].*地质学报*, 2018, 92(6): 1280-1296.
Jiang X J, Yan Q G, Li W C, et al. The metallogenic age and geodynamic setting of the Laojiazzi Pb-Ag polymetallic deposit, central Yunnan Province: Evidence from Re-Os isotope of sulfides[J]. *Acta Geological Sinica*, 2018, 92(6): 1280-1296.

- [22] Reiche D. Graphic representation of chemical weathering[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1943, 13(2): 58–68.
- [23] Ruxton B F. Measures of the degree of chemical weathering of rocks[J]. *The Journal of Geology*, 1968, 76(5): 518–527.
- [24] 李德胜, 杨忠芳, 靳职斌. 太原盆地土壤微量元素的地球化学特征[J]. *地质与勘探*, 2004, 40(3): 86–89.
Li D S, Yang Z F, Jin J B. Geochemical characteristics of trace elements of soil from the Taiyuan Basin[J]. *Geology and Prospecting*, 2004, 40(3): 86–89.
- [25] 巫锡勇, 罗健, 魏有仪. 岩石风化与岩石化学成分的变化研究[J]. *地质与勘探*, 2004, 40(4): 85–88.
Wu X Y, Luo J, Wei Y Y. Research of rock weathering and chemical composition of rock[J]. *Geology and Prospecting*, 2004, 40(4): 85–88.
- [26] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[J]. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 1985, 42(3): 196–197.
- [27] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020: 1910–1921.
Hou Q Y, Yang Z F, Yu T, et al. Soil geochemical parameters in China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020: 1910–1921.
- [28] Babechuk M G, Widdowson M, Murphy M, et al. A combined Y/Ho, high field strength element (HFSE) and Nd isotope perspective on basalt weathering, Deccan Traps, India[J]. *Chemical Geology*, 2015, 396: 25–41.
- [29] Mahmoodi M, Khormali F, Amini A, et al. Weathering and soils formation on different parent materials in Golestan Province, northern Iran[J]. *Journal of Mountain Science*, 2016, 13(5): 870–881.
- [30] Fralick P W, Kronberg B I. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources[J]. *Sedimentary Geology*, 1997, 113(1-2): 111–124.
- [31] 毛俊杰, 刘威, 冯志刚, 等. 黑色页岩风化剖面母岩均一性的验证[J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2021, 35(4): 29–34.
Mao J J, Liu W, Feng Z G, et al. Verification of parent rock chemical homogeneity for weathering profile of black shale[J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2021, 35(4): 29–34.
- [32] 白佳灵, 冯志刚, 马强, 等. 湘西北黑色泥灰岩风化剖面重金属富集的地球化学机制[J]. *地球与环境*, 2019, 47(4): 436–447.
Bai J L, Feng Z G, Ma Q, et al. Geochemical mechanism for the enrichment of heavy metals in a weathering profile of black marlstone in the northwestern Hunan Province, China[J]. *Earth and Environment*, 2019, 47(4): 436–447.
- [33] Velbel P. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks[J]. *Chemical Geology*, 2003, 202(3-4): 397–416.
- [34] Rieu R, Allen P A, Plotze M, et al. Compositional and mineralogical variations in a Neoproterozoic glacially influenced succession, Mirbat area, South Oman: Implications for paleoweathering conditions[J]. *Precambrian Research*, 2007, 154(3-4): 248–265.
- [35] 李徐生, 韩志勇, 杨守业, 等. 镇江下蜀土剖面的化学风化强度与元素迁移特征[J]. *地理学报*, 2007, 62(11): 1174–1184.
Li X S, Han Z Y, Yang S Y, et al. Chemical weathering intensity and element migration features of the Xiashu loess profile in Zhenjiang[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(11): 1174–1184.
- [36] 陈怀满. 环境土壤学(第三版)[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 41–42.
Chen H M. Environmental soil science (The third edition) [M]. Beijing: Science Press, 2018: 41–42.
- [37] 杨艳芳, 李德成, 张甘霖, 等. 雷州半岛玄武岩发育的时间序列土壤的发生演变[J]. *土壤学报*, 2010, 47(5): 817–825.
Yang Y F, Li D C, Zhang G L, et al. Evolution of chrono sequential soils derived from volcanic basalt on tropical Leizhou Peninsula, South China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5): 817–825.
- [38] 邓军, 杨立强, 葛良胜, 等. 滇西富碱斑岩型金成矿系统特征与变化保存[J]. *岩石学报*, 2010, 26(6): 1633–1645.
Deng J, Yang L Q, Ge L S, et al. Character and post-ore changes modification and preservation of Cenozoic alkali-rich porphyry gold metallogenic system in western Yunnan, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(6): 1633–1645.
- [39] 吴鹏, 杨航, 韩润生, 等. 滇中楚雄盆地老街子铅-银矿床镜铁矿特征及地质意义[J]. *岩石学报*, 2019, 35(5): 1489–1502.
Wu P, Yang H, Han R S, et al. Signature and geological significance of the specularite from the Laojiezi Pb-Ag deposit in the Chuxiong Basin, central Yunnan, SW China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(5): 1489–1502.
- [40] 袁余洋, 蔡春芳, 刘永林, 等. 浙西底本剖面皮园村组硅质岩元素地球化学特征及成因分析[J]. *高校地质学报*, 2022, 28(4): 516–526.
Yuan Y Y, Cai C F, Liu Y L, et al. Geochemistry and genetic analysis of chert of the Piyuancun Formation in

- western Zhejiang[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2022, 28(4): 516–526.
- [41] 罗晨皓, 周晔, 沈阳. 云南姚安Au-Pb-Ag矿床含矿富碱岩浆岩地球化学特征及岩石成因[J]. *地球科学*, 2019, 44(6): 2063–2083.
- Luo C H, Zhou Y, Shen Y. The geochemical characteristics and petrogenesis of mineralized alkali-rich magmatic rock in Yao'an Au-Pb-Ag deposit, Yunnan Province[J]. *Earth Science*, 2019, 44(6): 2063–2083.
- [42] 王金贵. 我国典型农田土壤中重金属镉的吸附-解吸特征研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012: 1-5.
- Wang J G. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in typical agricultural soils in China[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2012: 1-5.
- [43] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 1979, 279(5710): 206–210.
- [44] Chadwick O A, Brimhall G H, Hendricks D M. From a black to a gray box—A mass balance interpretation of pedogenesis[J]. *Geomorphology*, 1990, 3(3-4): 369–390.
- [45] Brimhall G H, Ford C, Bratt J, et al. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: Importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization[J]. *Geoderma*, 1991, 51(1-4): 51–91.
- [46] Merritts D J, Chadwick O A, Hendricks D M. Rates and processes of soil evolution on uplifted marine terraces, northern California[J]. *Geoderma*, 1991, 51(1): 241–275.
- [47] Riebe C S, Kirchner J W, Granger D E, et al. Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates[J]. *Geology*, 2001, 29(6): 511–514.
- [48] White A F, Blum A E, Schulz M S, et al. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(2): 209–226.
- [49] 李锐, 高杰, 张莉, 等. 黔北白云岩红色风化壳元素地球化学特征[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(4): 396–404.
- Li R, Gao J, Zhang L, et al. Element geochemical characteristics of red weathering crust from dolomite, north Guizhou, China[J]. *Carsologica Sinica*, 2014, 33(4): 396–404.
- [50] 虎贵朋, 韦刚健, 马金龙, 等. 粤北碳酸盐岩化学风化过程中的元素地球化学行为[J]. *地球化学*, 2017, 46(1): 33–45.
- Hu G P, Wei G J, Ma J L, et al. Mobilization and redistribution of major and trace elements during the process of moderate weathering of carbonates in northern Guangdong, South China[J]. *Geochemica*, 2017, 46(1): 33–45.
- [51] 徐建明. 土壤学(第四版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2019: 50-80.
- Xu J M. Soil Science (The fourth edition)[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2019: 50-80.
- [52] 黄颜珠. 大宝山矿区Mn、Cu、Cd、Pb和As环境地球化学效应研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010: 86-88.
- Huang Y Z. Study on geochemical environmental effects of Mn, Cu, Cd, Pb, As in Dabaoshan mine, Guangdong Province[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010: 86-88.
- [53] 冯乾伟, 王兵, 马先杰, 等. 黔西北典型铅锌矿区土壤重金属污染特征及其来源分析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(4): 863–870.
- Feng G W, Wang B, Ma X J, et al. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in soils of typical lead-zinc mining areas in northwest Guizhou, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(4): 863–870.
- [54] 祝琳. 典型矾矿区环境质量综合评价与治理体系研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2020: 54–55.
- Zhu L. Study on comprehensive evaluation and governance system of environmental quality in typical alunite mining area[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2020: 54–55.
- [55] 吴鹏盛, 施泽明, 石建凡. 淋溶过程中重金属的风化淋滤特征[J]. *地质论评*, 2015, 61(S1): 53–54.
- Wu P S, Shi Z M, Shi J F. Weathering and leaching characteristics of heavy metals in leaching process[J]. *Geological Review*, 2015, 61(S1): 53–54.
- [56] 叶霖, 李朝阳, 刘铁庚, 等. 铅锌矿床中镉的表生地球化学研究现状[J]. *地球与环境*, 2006, 34(1): 55–60.
- Ye L, Li C Y, Liu T G, et al. The status-quo of research on supergenic geochemistry of cadmium Pb-Zn deposits[J]. *Earth and Environment*, 2006, 34(1): 55–60.
- [57] 王京. 铅锌矿区重金属地球化学特征及环境影响评价——以汉源唐家乡铅锌矿为例[D]. 成都: 成都理工大学, 2017: 75–76.
- Wang J. Geochemical characteristics and environmental impact assessment of heavy metals in lead zinc mine—In Tangjia township Hanyuan lead-zinc deposit as an example[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017: 75–76.