

乌江流域沉积岩风化过程中铀的富集与释放

宋照亮^{1,2,3}, 刘从强^{1*}, 韩贵琳¹, 王中良¹, 杨成^{1,3}, 刘占民^{1,3}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 浙江林学院环境科技学院, 浙江临安 311300; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:以乌江流域石灰岩、白云质灰岩、白云岩、硅质岩、黑色页岩和紫色砂岩等典型岩石的 13 条风化剖面为对象, 运用相关分析和质量平衡计算方法, 研究了这些岩石风化过程中铀(U)的富集与释放及其对河水 U 分布的影响, 旨在增进对 U 生物地球化学循环的了解, 也为流域 U 污染防治提供依据。结果表明, ①乌江流域风化物 and 土壤中 U 的富集程度基本上高于上陆壳 (upper continental crust, UCC)、中国土壤 (China soil, CS) 和世界土壤 (world soil, WS); ②U 的富集和释放能力与母岩 U 含量以及风化剖面中粘土矿物和铁氧化物/氢氧化物含量及吸附能力有关; ③石灰岩以及少量白云岩和碎屑岩风化过程中 U 的释放对河水 U 的分布特征具有重要的控制作用。

关键词: 铀元素; 富集; 释放; 岩石风化; 乌江流域

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2273-06

Enrichment and Release of Uranium During Weathering of Sedimentary Rocks in Wujiang Catchments

SONG Zhao-liang^{1,2,3}, LIU Cong-qiang¹, HAN Gu-lin¹, WANG Zhong-liang¹, YANG Cheng^{1,3}, LIU Zhan-min^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. School of Environmental Science and Technology, Zhejiang Forestry University, Lin'an, Zhejiang 311300, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Thirteen weathering profiles of typical rocks such as limestone, dolomitic limestone, dolomite, silicalite, black shale and purple sandrock from Wujiang catchments were selected for discussing enrichment and release behavior of uranium (U) during rock weathering, and studying its impact on riverine U distribution in the catchments during weathering of these rocks with methods of correlation analysis and mass balance calculation. The purpose of this study is to improve our understanding on biogeochemical cycling of U and set a basis for catchment protection against U pollution. The results show that the enrichment extent of U in soils from the Wujiang catchments is usually higher than that of upper continental crust (UCC), China soil (CS) and world soil (WS). The ability of enrichment and release of U is partly controlled by content of U in bedrocks, contents and adsorption ability of clay minerals and Fe oxides/hydroxides in weathering profiles. Our study also reveals that release of U mainly from weathering of limestone and partly from weathering of dolomite and clastic rocks exerts an important control on riverine U distribution.

Key words: uranium; enrichment; release; rock weathering; Wujiang catchments

近年来, 兼具重金属毒性和放射性危害的铀 (U) 在陆地-河流-海洋系统中的迁移和转化行为受到极大关注^[1~5]。目前, 河流-海洋系统中 U 的可能来源主要有陆地岩石风化、核试验、金属和磷矿开采、磷肥施用等。其中黑色页岩、石灰岩、蒸发岩和磷灰岩的风化被认为是沉积岩地区河流中 U 的可能自然来源^[1,2,4]。沉积岩地区河流 U 的上述来源主要是通过河水化学间接推断的^[1~3,6], 而从风化剖面角度对沉积岩风化过程中 U 的富集和释放行为及其对河水 U 的影响进行直接研究还不多见^[4], 故难以提供河流 U 风化来源的直接证据。作为长江上游最大支流的乌江发育于沉积岩上, 其河水溶解态 U 浓度为 1.55 ~ 6.31 nmol/L, 平均为 2.76

nmol/L, 远高于世界河水平均值 (1.3 nmol/L)^[2,6]。已有分析^[6]表明, 乌江河水中 U 的人类活动贡献很小, 可能主要来源于石灰岩等碳酸盐岩的风化。然而石灰岩等碳酸盐岩风化过程中富集和释放 U 的机理是什么, 能否给河水提供足够的 U, 其它碎屑岩风化释放 U 的能力到底如何等问题还不清楚。选择乌江流域沉积岩风化剖面, 探讨上述问题, 旨在增进对 U 生物地球化学循环的了解, 也为流域 U 污染防治

收稿日期: 2005-11-23; 修订日期: 2006-02-05

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-140); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2006CB403200)

作者简介: 宋照亮 (1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: songzl78@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liucqiang@vip.skleg.cn

提供依据。

1 材料与方法

乌江发源于云贵高原的乌蒙山脉,流经滇、黔、川、鄂4省,是长江上游最大的支流(图1)。其流域基岩类型主要有石灰岩、白云岩和碎屑岩(如黑色页岩、硅质岩和紫色砂岩等)等沉积岩,上游以石灰岩为主,中游以石灰岩、白云岩和碎屑岩为主,下游以石灰岩和碎屑岩为主(图1)。整个流域地形起伏大(海拔为300~2300 m),受亚热带湿润性季风气候控制,年均气温为9~17℃,年降水量为900~1400 mm(平均为1100 mm)。乌江上游喀斯特景观发育,石灰土覆盖面积大,灌草丛植被覆盖率低(一般低于50%),土壤侵蚀严重;中游和下游喀斯特和非喀斯特景观都有发育,石灰土和黄壤都有较广的分布,植被覆盖率高(一般高于60%),土壤侵蚀速率相对较低。

2004-08,为研究乌江流域不同部位(上、中、下游)沉积岩风化过程中U的富集与释放及其对河水溶解态U分布的影响,自下游到上游重点考察了思南千佛、龙里把关、贵阳杨中、清镇王家、威宁金钟等地区的典型沉积岩风化剖面(图1)。为重点考察石灰岩的风化并兼顾其它类型沉积岩的风化,在上述重点研究区内采集了8条石灰岩(分别为Q1、Q2、B4、Y1、Y2、Y3、G1和M1)、1条白云质灰岩(W1)、1条白云岩(G2)和1条硅质岩(B1)、1条黑色页岩(L1)和1条紫色砂岩(L2)风化剖面(图1)。为减少物理侵蚀和局部混合,风化剖面的采样位置选择于总体为高地的局部小洼地中^[7]。所有风化剖面都人

工挖到基岩为止。风化样品和土壤样品自下而上地用刻槽法自然分层采集。各土壤层的厚度为0.1~0.4 m。各剖面的具体情况见图1和表1。

风干样品过20目筛后,用1/2.5的土/水质量比和pH计测土壤pH值。其余样品用玛瑙研钵磨至200目以下,再用120℃烘箱烘3 h,供化学全分析和微量元素测试用。化学全分析用传统的湿化学法完成。样品置于聚四氟乙烯罐中混合酸密闭消解后,用Rh作内标,用英国Finnigan MAT公司的ELEMENT型等离子体质谱(ICP-MS)测微量元素含量^[8]。分析质量用石英砂岩(GBW07106)、石灰岩(GBW07120)、石灰土(GBW07404)和黄红壤(GBW07405)标样监控。常量和微量元素的分析精度分别优于2%和8%。用样品和上陆壳(UCC)^[9]数据计算元素的富集因子(enrichment factor, EF)($EFX = X_{\text{sample}} / X_{\text{UCC}}$,其中 X_{sample} 和 X_{UCC} 分别为样品和UCC中元素X的含量)。

2 结果与分析

表1给出了母岩、剖面平均与中国土壤(CS)、世界土壤(WS)、UCC的化学组成及相关参数数据。该表说明,石灰岩(Q1~M1)和白云质灰岩(W1)剖面母岩中CaO和Sr的含量很高,相应土壤呈中偏弱酸性,CaO和Sr含量迅速下降,而SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、烧失(loss of ignition, LOI)、U和Pb的含量迅速上升。白云岩(G2)剖面母岩组成以CaO和MgO为主,其化学组分在风化过程中的趋势与石灰岩和白云质灰岩相似。硅质岩(B1)、页岩(L1)和砂岩(L2)母岩组成以SiO₂为主,相应土壤显酸性,但化学组成没有发生显著变化。

图2是根据(1)式计算的各剖面母岩与剖面平均的U富集因子(enrichment factor of U, EFU)。从图2可以看出,尽管不同母岩U含量相差显著,乌江流域所有风化物 and 土壤的U含量都显著高于UCC^[9]、CS^[10]和WS^[10]。但图2也说明不同剖面U的富集特征有所差异:相对于UCC,剖面Q1和Q2的石灰岩母岩显著富集U,它们的风化产物和石灰土则进一步富集U;剖面B4、Y1、Y2、Y3、G1和M1的石灰岩母岩中U的含量都很低,但其上发育风化产物和石灰土有一定程度的U富集;虽然剖面W1和G2的母岩分别白云质灰岩和白云岩,这2条剖面的U富集特征与剖面B4、Y1、Y2、Y3、G1和M1的相似;与剖面Q1和Q2相似,剖面B1的硅质岩母岩富集U,风化产物和黄壤则进一步富集U;L1的

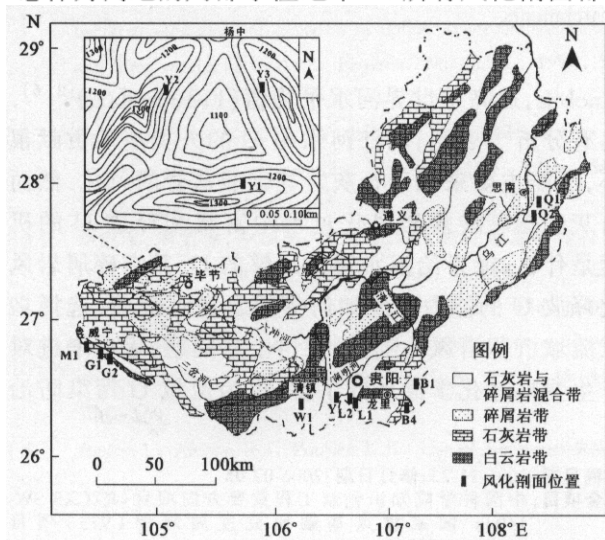


图1 地质与风化剖面位置

Fig. 1 Geological map showing locations of weathering profiles

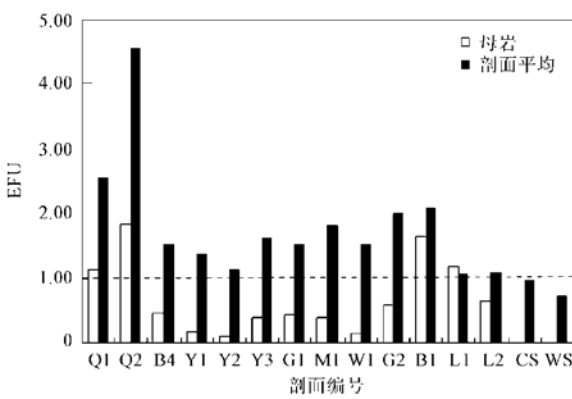


图2 不同风化剖面中母岩以及相应剖面深度作权重平均的U富集因子(相对于上陆壳)
Fig.2 Enrichment factor of U (EFU) for bedrocks and depth-weighted average of their related profiles from different weathering profiles (relative to UCC)

黑色页岩有微弱的U富集,而剖面L2的紫色砂岩亏损U,但相应土壤的U含量都与UCC相当.

U与有关元素或参数间的相关分析表明,EFU与Al、Fe的富集因子(enrichment factor of Al, EFAI; enrichment factor of Fe, EFFE)以及Fe摩尔比(molar ratio of Fe^{3+}/Fe^{2+} , RFe)之间具有较好的正相关关系(图3),而与Mn、P和LOI等其它参数的关系不明显(因相关性不好而未给出相关图).

3 讨论

3.1 U的富集机理

EFU与EFAI、EFU与EFFE以及EFU与RFe之间的正相关性(图3),说明不同岩石风化过程中U的富集可能主要与粘土矿物和铁氧化物/氢氧化物的吸附有关.

表1 母岩、剖面平均与中国土壤(CS)、世界土壤(WS)、上陆壳(UCC)的化学组成及相关参数

Table 1 Bulk chemical data and related parameters of bedrock and average soil profiles compared with China soil (CS), world soil (WS) and upper continental crust (UCC)

基岩类型	土壤类型	剖面编号	深度 /m	样品类型	pH	RFe ⁶⁾	质量分数/ %								含量/ 10 ⁻⁶ g·g ⁻¹		
							LOI ⁷⁾	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ⁸⁾	MnO	CaO	P ₂ O ₅	Sr	U	Pb
石灰岩	棕色石灰土	Q1	0.82	R ⁴⁾ AS(3) ⁵⁾	6.84 6.72	6.84 51.37	0.15 13.50	2.97 54.90	0.67 2.03	0.16 16.65	0.44 8.43	0.04 0.17	52.74 1.35	0.23 0.35	2929.96 104.67	3.15 7.20	1.08 23.91
石灰岩	棕色石灰土	Q2	0.62	R AS(3)	3.06 6.69	3.06 56.84	0.15 13.79	4.31 51.15	0.53 2.08	0.16 17.59	0.23 10.16	0.01 0.18	52.54 1.59	0.30 0.35	2405.85 99.62	5.12 12.78	1.70 24.77
石灰岩	棕色石灰土	B4	1.02	R AS(4)	0.70 7.06	0.70 38.67	0.10 15.03	3.57 61.98	0.53 2.33	0.16 10.30	0.34 5.38	0.05 0.24	52.69 1.99	0.32 0.37	450.74 53.13	1.27 4.25	0.71 16.58
石灰岩	棕色石灰土	Y1	0.71	R AS(3)	1.80 6.50	1.80 59.16	0.10 12.79	3.20 66.33	0.47 1.55	0.15 12.06	0.16 4.19	0.01 0.14	52.10 1.09	0.23 0.36	189.29 56.88	0.44 3.84	0.81 46.58
石灰岩	棕色石灰土	Y2	0.31	R AS(2)	7.50 5.53	7.50 24.11	0.21 25.58	3.15 46.77	0.47 1.15	0.16 16.10	0.28 5.33	0.01 0.15	52.51 2.33	0.23 0.50	170.25 49.59	0.27 3.19	0.38 53.22
石灰岩	棕色石灰土	Y3	0.62	R AS(2)	3.00 6.18	3.00 51.36	0.45 14.18	1.73 46.74	0.73 1.52	0.15 21.19	0.13 6.34	0.01 0.11	53.56 4.52	0.27 0.45	167.12 48.52	1.07 4.52	0.81 60.15
石灰岩	棕色石灰土	G1	0.52	R AS(2)	1.80 6.54	1.80 55.91	0.15 16.85	2.70 52.31	0.47 1.55	0.16 19.43	0.16 6.08	0.05 0.11	53.60 1.56	0.30 0.40	333.38 43.89	1.21 4.29	0.91 70.61
石灰岩	棕色石灰土	M1	1.57	R AS(3)	7.38 6.67	7.38 58.61	0.20 13.56	3.01 59.24	0.77 1.27	2.12 14.85	0.47 6.21	0.04 0.20	51.09 1.14	0.26 0.40	180.55 42.77	1.09 5.04	8.83 168.00
白云质灰岩	棕红色石灰土	W1	0.37	R AS(2)	1.80 6.01	1.80 33.61	0.10 20.09	2.10 49.26	0.50 1.66	0.16 18.46	0.16 6.28	0.01 0.21	49.41 1.20	0.23 0.44	134.95 52.20	0.41 4.29	3.06 117.05
白云岩	红色石灰土	G2	0.72	R AS(3)	1.98 6.73	1.98 39.01	0.20 14.50	2.09 49.96	0.87 1.67	0.16 20.69	0.17 6.66	0.01 0.24	32.18 2.39	0.21 0.41	43.83 39.67	1.60 5.62	1.65 59.86
硅质岩	黄壤	B1	1.40	R AS(8)	46.69 4.69	46.69 53.61	3.90 6.57	83.12 74.50	1.30 1.70	4.94 8.59	4.77 6.69	0.05 0.03	0.28 0.38	0.70 0.31	55.65 34.14	4.57 5.81	7.90 13.33
黑色页岩	黄壤	L1	0.72	R AS(3)	56.44 4.57	56.44 43.99	7.91 9.70	59.96 63.66	1.47 1.04	19.22 18.18	7.02 4.78	0.03 0.03	0.19 0.08	0.41 0.32	45.65 41.94	3.32 2.94	33.38 22.97
紫色砂岩	紫色土	L2	0.82	R AS(3)	25.19 4.78	25.19 50.05	1.59 10.00	89.40 59.31	0.80 1.20	5.77 21.96	1.46 5.66	0.04 0.06	0.15 0.24	0.25 0.34	19.54 28.67	1.84 3.05	8.01 20.83
中国土壤		CS ¹⁾							0.63	12.56	4.25	0.07	1.30		147	2.72	23.50
中国土壤		WS ²⁾						70.71	0.83	13.41	5.72	0.13	2.10	0.18	250	2	35
上陆壳		UCC ³⁾						66.0	0.50	15.20	5.00	0.08	4.20	0.16	350	2.80	20

1), 2) 据参考文献[10]; 3) 据参考文献[9]; 4) 母岩; 5) 土壤剖面深度权重平均, 括号内数字表明用于求平均值的土壤样品个数; 6) 三价铁与二价铁的摩尔比; 7) 烧失; 8) 用三价铁表示的全铁

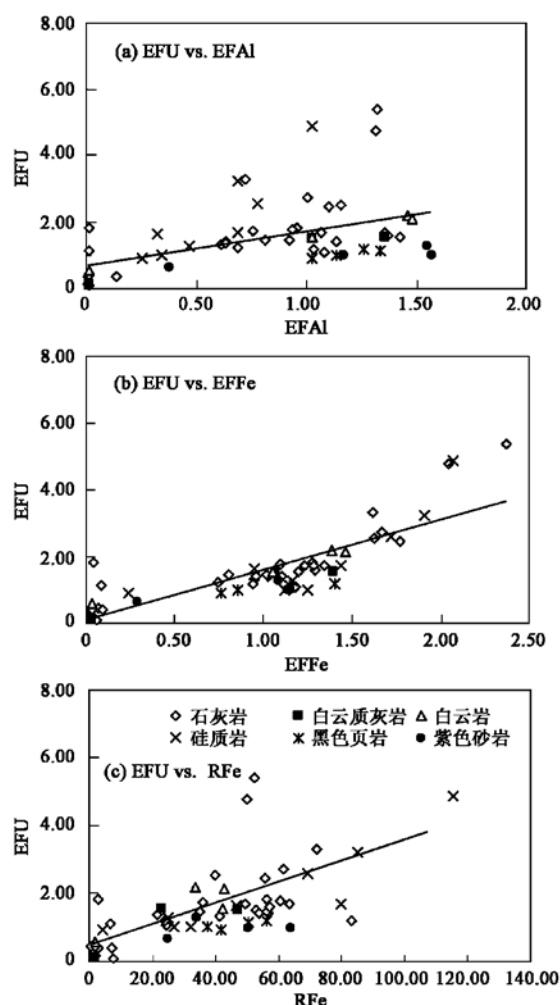


图3 不同样品散点图解

Fig. 3 Scatter plots of different samples

为进一步了解风化剖面中 U 富集的机理, 引进了元素活动性系数(MF), 其定义为^[11]:

$$MF_X = (X/TiO_2)_{\text{sample}} / (X/TiO_2)_{\text{bedrock}}$$

其中 $(X/TiO_2)_{\text{sample}}$ 和 $(X/TiO_2)_{\text{bedrock}}$ 分别为样品和母岩中组分 X 与 TiO_2 的质量比。 TiO_2 被选为参照元素, 是因为多数情况下岩石风化过程中 Ti 具有低溶解度和弱活动性^[11~14]。各剖面 MF_X 的计算结果见图 4 和图 5。

从图 4 和图 5 可以看出, 相对于 Ti, U 在剖面 Q1、Q2、B4 和 B1 中表现为大量释放淋失, 在 G1 剖面中表现为弱活动性, 而在其它剖面中则表现为从剖面上部淋滤到剖面中下部淀积。再结合风化剖面化学组成数据(表 1) 和 U 在风化剖面中的富集特征可知(图 2), Q1、Q2、B4、G1 和 B1 剖面中 U 的富集是剖面中其它更易溶元素(如 Ca 和 Sr)强烈迁出引起残留富集的结果, 而其它剖面中 U 的富集则与 U 从剖面上部淋滤到下部淀积并伴有后期侵蚀作用产

生的淀积富集机制有关。U 在风化剖面中的迁移可能与重碳酸根存在条件下 UO_2 的氧化性溶解有关^[15], 弱残留富集可能与富 U 母岩的 U 释放量超过粘土矿物和铁氧化物/氢氧化物的吸附能力有关, 而淀积富集则可能与贫 U 母岩的 U 释放量低于粘土矿物和铁氧化物/氢氧化物的吸附能力有关。

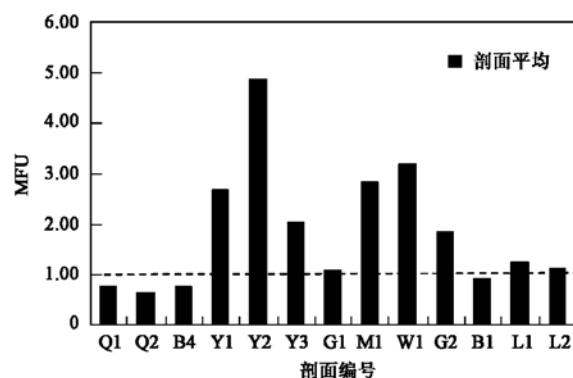


图4 不同风化剖面的深度作权重的剖面平均 U 活动性因子(假设 Ti 为不活动元素)

Fig. 4 Depth-weighted average mobility factor of U (MFU) from different weathering profiles (assuming the immobility of Ti)

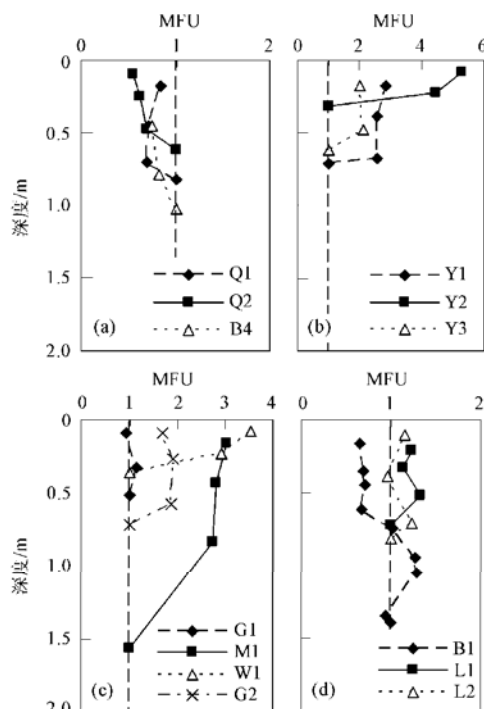


图5 不同风化剖面中 MFU 值随深度的变化

Fig. 5 Variation of MFU values with depth in different weathering profiles

3.2 U 的释放及其对河水 U 分布的影响

根据前面分析, U 在 Q1、Q2、B4 和 B1 风化剖面的母岩中含量高, 且较易从这些剖面中淋出; U 在其它风化剖面的母岩中含量低, 且从剖面上部淋滤出的 U 基本上储存于剖面中下部而很难淋出风化剖面. 因此, 位于中下游的 Q1、Q2、B4 和 B1 剖面母岩的风化释放出较多 U, 对河水 U 的分布可能产生较大影响; 相反位于中上游的其它剖面母岩的风化只能释放出很少的 U, 对河水 U 的分布影响可能较小. 这一发现可以用于解释韩贵琳等^[6]关于乌江主河道 U 浓度从上游到下游增高趋势的报道, 上游的石灰岩(如 G1、M1)和白云岩(如 G2)释放 U 的能力小, 河水 U 浓度低; 中游石灰岩(如 Y1、Y2 和 Y3)和白云质灰岩(如 W1)风化过程中释放 U 的能力小, 但硅质岩(如 B1)和一些石灰岩(如 B4)风化过程中释放 U 的能力稍大, 河水 U 浓度增加; 下游石灰岩风化(如 Q1 和 Q2)过程中释放 U 的能力很强, 河水中 U 浓度进一步增高.

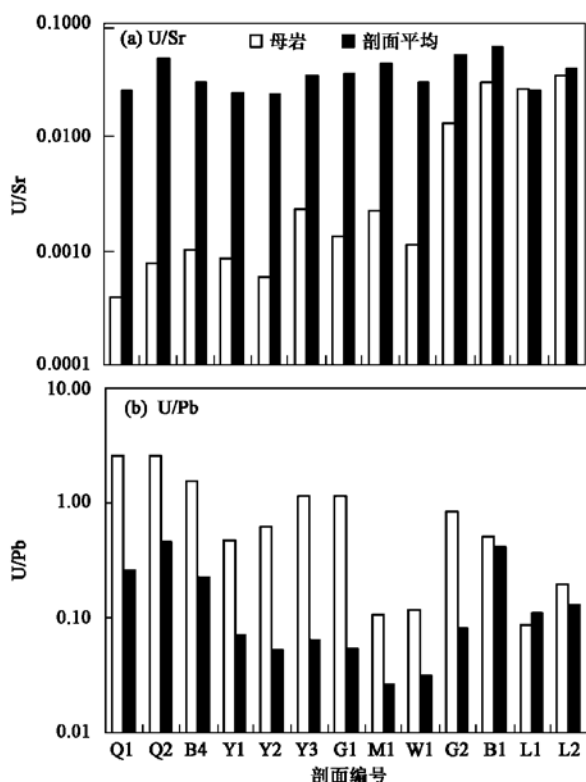


图 6 不同风化剖面中母岩以及相应剖面深度平均的元素对比值

Fig. 6 Elemental ratios of bedrocks and depth-weighted average of their related profiles from different weathering profiles

沉积岩中 U 主要以粘土矿物和有机质吸附以及碳酸盐矿物共沉淀的形式存在, Sr 和 Pb 可能以粘土矿物和有机质吸附以及类质同像置换方解石中的 Ca 等形式存在. 在沉积岩风化过程中, 元素活

动性自强到弱依次为 $Sr > U > Pb$. 因此, 可用 U/Sr 比与 U/Pb 比反映沉积岩风化对河水 U 分布的影响. 图 6(a)、(b) 分别给出了不同风化剖面中 U/Sr 和 U/Pb 比.

由图 6(a) 可知, 石灰岩和白云质灰岩的 U/Sr 比为 0.000 4~0.002 3, 相应石灰土的 U/Sr 比为 0.022 7~0.059 4, 根据质量平衡原理, 石灰岩地区河水的 U/Sr 比应小于 0.000 4~0.002 3; 白云岩的 U/Sr 比为 0.013 4, 相应土壤的 U/Sr 为 0.043 1~0.057 8, 白云岩地区河水的 U/Sr 比应小于 0.013 4; 碎屑岩(硅质岩、黑色页岩和紫色砂岩)的 U/Sr 比为 0.026 8~0.034 7, 而相应土壤的 U/Sr 比为 0.025 0~0.142 7, 其河水的 U/Sr 比具有较大的变化范围. 乌江河水样品的 U/Sr 比^[6]多数远小于 0.002 3, 少数在 0.002 3 与 0.003 之间, 说明石灰岩风化在乌江河水 U 平衡中的控制作用, 同时也说明白云岩和碎屑岩风化的影响.

从图 6(b) 可看出, 除黑色页岩和硅质岩外, 流域中所有母岩的 U/Pb 比均高于相应土壤的 U/Pb 比, 说明河水的 U/Pb 比应高于多数母岩的 U/Pb 比. 因此, Q1 和 Q2 附近的下游河水的 U/Pb 比应高于 2.54, 中游 B4、Y1、Y2、Y3 和 W1 附近河水的 U/Pb 比应高于 0.12~1.55, 上游 M1、G1 和 G2 附近河水的 U/Pb 比应高于 0.11~1.16. 这一预测的河水 U/Pb 比变化趋势与韩贵琳等^[6]报道的河水 U/Pb 比的变化趋势基本一致.

综上所述, 石灰岩及少量白云岩和碎屑岩风化过程中 U 的释放可基本上解释乌江河水中 U 浓度、U/Sr 比和 U/Pb 比的分布特征. 而前期研究^[6]表明, 人类活动对乌江河水溶解态 U 的影响很小. 此外, 尽管河流是流动的, 由于较长时间的水-岩相互作用, 自然河流河水的化学组成(特别是元素对比值不受降水或蒸发引起的稀释或浓缩效应影响)基本上反映了岩石风化来源的组成. 因此, 石灰岩及少量白云岩和碎屑岩风化过程中 U 的释放控制着河水 U 的分布特征.

4 结论

(1) 尽管不同母岩 U 含量相差显著, 乌江流域风化物 and 土壤中 U 的富集程度基本上高于上陆壳(UCC)、中国土壤(CS)和世界土壤(WS).

(2) 不同剖面中 U 的富集和释放能力可能与母岩 U 含量以及风化剖面中粘土矿物和铁氧化物/氢氧化物含量及吸附能力有关.

(3) 石灰岩以及少量白云岩和碎屑岩风化过程中 U 的释放对河水 U 的分布特征具有重要的控制作用。

参考文献:

- [1] Sarin M M, Krishnaswami K, Somayajulu B L K, *et al.* Chemistry of uranium, thorium, and radium isotopes in the Gangā-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of the Bengal [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54**: 1387~ 1396.
- [2] Palmer M R, Edmond J M. Uranium in river water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, **57**: 4947~ 4955.
- [3] Klinkhammer G P, Palmer M R. Uranium in the Oceans: Where it goes and why [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, **55**: 1799~ 1806.
- [4] Singh S K, Dalai Tarun K, Krishnaswami S. ^{238}U series isotopes and ^{232}Th in carbonates and black shales from the Lesser Himalaya: implications to dissolved uranium abundances in Gangā-Indus source waters [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2003, **67**: 69~ 90.
- [5] Taboada T, Cortizas A M, García C, *et al.* Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **356**(1~ 3): 192~ 206.
- [6] 韩贵琳, 刘丛强, 王中良, 等. 贵州喀斯特地区乌江河水中铀的地球化学研究 [J]. *地质地球化学*, 1999, **27**(4): 66~ 71.
- [7] Chadwick O A, Gavenda R T, Kelly E F, *et al.* The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils [J]. *Chemical Geology*, 2003, **202**: 195~ 223.
- [8] Qi L, Hu J, Conrad Gregoire D. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, **51**: 507~ 513.
- [9] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 312~ 312.
- [10] 陈怀满主编. 环境土壤学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005. 549~ 549.
- [11] Middelburg J J, Van der Weijden C H, Woittiez J R W. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks [J]. *Chemical Geology*, 1988, **68**: 253~ 273.
- [12] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979, **279**: 206~ 210.
- [13] Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, **61**(8): 1653~ 1670.
- [14] 宋照亮, 彭渤, 刘丛强. 黑色页岩风化过程中元素的活动性及参照系的选取初探——以湖南麻田和桃花江剖面为例 [J]. *地质科技情报*, 2004, **23**(3): 25~ 29.
- [15] De Pablo J, Casas I, Giménez J, *et al.* The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide: I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(19/20): 3097~ 3103.