

重庆巫山地区上二叠统黑色岩系中 镉等有害元素赋存状态及环境意义

刘意章¹ 陈梓杰² 叶太平³ 朱正杰⁴ 宁增平¹ 肖唐付²

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 550081; 2. 广州大学 环境科学与工程学院, 广州 510006; 3. 贵州省地质矿产勘查开发局 贵州省地质矿产中心实验室 贵阳 550018;
4. 百色学院 农业与食品工程学院 广西 百色 533000

摘要: 本文以重庆巫山地区上二叠统黑色岩系为研究对象,通过全岩化学分析、矿物分析、连续化学提取、浸提实验等方法,揭示黑色岩系中有害微量元素的赋存状态及其环境意义。结果表明,研究区黑色岩系样品富含有机碳和硫,为典型缺氧条件下的产物;明显富集 Cd、Cr 等有害元素。Cd 主要赋存于碳酸盐矿物中,Cr 主要赋存于硅酸盐矿物,Zn 和 Ni 的赋存载体包括硫化物、有机质等。不同样品中有害元素的赋存状态有所差异,且与矿物组分密切相关。母岩中有害元素赋存状态的差异可能控制其在土壤等环境介质中的活性;硫化物含量高而碳酸盐矿物含量低的黑色岩系样品,有害元素释放大,潜在生态风险高,应引起高度重视。

关键词: 黑色岩系; 镉; 有害元素; 赋存状态; 环境风险

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2021)04-0938-08 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.046

Occurrences of Toxic Elements in Upper Permian Black Shales at Wushan Area and Their Environmental Implication

LIU Yi-zhang¹, CHEN Zi-jie², YE Tai-ping³, ZHU Zheng-jie⁴, NING Zeng-ping¹, XIAO Tang-fu²

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 3. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Guiyang 550018, China; 4. College of Agriculture and Food Engineering, Baise University, Baise Guangxi 533000, China

Abstract: Black shales in the upper Permian stratum outcropped at the Wushan County were collected in this study, approaches including bulk chemical analysis, XRD, sequential chemical extraction and leaching test were applied to reveal occurrences and environmental impacts of toxic elements (TEs) in the black shales. The results showed that the black shales enriched in organic carbon and sulfur, and, therefore, might be formed in a reducing environment. The results also showed that the black shales contained elevated Cd, Cr and other toxic elements, cadmium resided mainly in carbonate minerals, Cr was hosted mainly by silicate minerals, Zn and Ni resides in multiple pools, such as sulfides and organic matters. The occurrences of TEs were highly related to the mineral composition of black shales and varied from sample to sample. The mobility of TEs in weathered soils was likely controlled by occurrences of TEs in the parent rock. Characteristics of high sulfides and low carbonates imply that the black shales can release large amounts of TEs into the supergene environment and pose high potential ecological risks.

Key words: black shale; cadmium; toxic trace elements; occurrence; environmental risk

收稿编号: 2020-204 2020-12-30 收到 2021-01-28 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773142); 贵州省科学技术基金项目(黔科合基础[2017]1195, [2018]1177); 国家重点研发计划项目(2017YFD0800302); 百色学院高层次人才启动资金项目(DC2000002769)

第一作者简介: 刘意章(1986-), 男, 副研究员, 研究方向: 土壤环境地球化学. E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn.

0 引言

黑色岩系是指含有机碳及硫化物较多的深灰-黑色的硅质岩、碳酸盐岩、泥质岩及其变质岩石的组合体系,通常富集多种有害微量元素(范德廉等,2004; Parviainen and Loukola-Ruskeeniemi, 2019)。由于其形成于次氧化-缺氧还原条件,暴露于地表环境后,极易氧化分解释放有害元素(Peng et al., 2004; Ling et al., 2015; Liu et al., 2017),具有潜在的生态环境风险。近年来,黑色岩系风化产生的环境问题,受到国内外学者的广泛关注(赵万伏等,2018; Duan et al., 2020; Nganje et al., 2020; 杨连升等,2020; 周东晓等,2020; Liu et al., 2021)。以往的研究在黑色岩系风化造成的土壤和农作物等环境介质有害元素富集与污染等方面取得了一些进展,阐明了有害元素的污染特征及环境健康风险,加深了对自然过程引起的有害元素环境污染的理解。然而,已有研究对母岩中有害元素的赋存状态及释放特征的关注较少,也未能将其与土壤中有毒有害元素的赋存形态、迁移活性等重要信息有机联系起来,因此,限制了对环境介质中有害元素污染机理的理解。

笔者课题组在前期工作中发现,黑色岩系风化土壤中不同有害元素的活性、赋存形态差异极大,据此推断这一特征可能与土壤对母岩的地球化学继承关系密切。基于此,本研究利用连续化学提取方法,结合短时间尺度的水岩反应实验,对重庆巫山地区上二叠统富镉黑色岩系中镉等有害微量元素的赋存状态进行研究,并揭示其环境意义,以期理解环境介质中有害元素污染机理及迁移转化过程提供科学依据,为后续污染防控措施的实施提供支撑。

1 样品采集与分析

1.1 区域概况

基于笔者课题组的前期调研,本次选择的研究区位于大巴山弧形构造带和川东褶皱带及川鄂湘黔隆起带的结合部位,区域内断裂构造较为发育,地层从志留系至三叠系均有出露(刘意章等,2013),研究区属于亚热带季风气候。本次研究的样品采自重庆市巫山县建坪地区上二叠统孤峰组的黑色岩系,岩石主要为灰黑色薄层含碳硅质岩,部分黑色岩系中夹有煤线。研究区历史上曾有石煤开采和使用,并因此导致了较为严重的地氟病(黎华军和张代兵,2005)。前期研究表明,该地区

黑色岩系中镉等有害微量元素富集程度高(Liu et al., 2013),导致区域内土壤和农作物等环境介质中有害元素的污染,具有较高的生态环境与健康风险(Liu et al., 2015; 刘意章等,2019)。

1.2 样品采集与分析

研究样品采集于2016年8月,采样位置为研究区某施工场地开挖的露头处(E 109.959 2, N 31.350 3, 930 m),为未风化或风化程度较低的碳质泥页岩,硅质含量较高。基于前期元素含量分析结果,选择JPR1-05(泥质硅质岩)、JPR1-10(硅质页岩)、JPR1-12(硅质白云岩)、JPR1-16(硅质灰岩)进行重点研究,其上下间隔厚度约为3 m。样品运回实验室后,将岩石表面的泥土等杂物清理干净,破碎研磨后,过200目筛,用自封袋密封保存,用于后续的地球化学分析。主要化学组成、有害微量元素含量的分析在澳实分析检测(广州)有限公司完成:主量分析采用硼酸锂-硝酸锂熔融,X荧光光谱定量法分析,微量元素分析采用四酸消解,电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)测试。有机碳的分析采用稀HCl去除无机碳后,由Leco红外感应仪在1350℃测试,硫化物硫采用碳酸盐选择性萃取,红外感应仪测二价硫含量。样品的测试采用重复样、空白样和标样的质量控制方式,分析误差整体在10%以内。矿物组成的半定量分析在贵州省地质矿产中心实验室采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, 日本)完成,工作条件为:铜靶($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$),管压40 kV,管流40 mA,扫描范围 2θ 角 $5^\circ \sim 60^\circ$,步长 $0.020^\circ/\text{步}$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。扫描电镜分析在中国科学院地球化学研究所完成。

超纯水单步浸提实验在环境地球化学国家重点实验室完成:准确称取2.000 g样品,置于50 mL离心管中,加入20 mL超纯水,基于预实验结果,在有氧环境下恒温(25℃)振荡72 h,离心后过滤,采用pH电极测试溶液pH,采用离子色谱法(ICS)测试上清液中硫酸根离子(SO_4^{2-})含量,采用ICP-MS测试有害微量元素含量,误差小于5%,实验样品设置三组重复。连续化学提取可用于黑色岩系中有害元素的分析(Lavergren et al., 2009; Yu et al., 2014),本研究的连续化学提取实验参照土壤环境检测技术规范(HJ/T 166-2004)中的五步提取法,包括可交换态:采用1 mol/L MgCl_2 提取1 h;碳酸盐结合态:采用1 mol/L NaAc (pH=5)提取8 h;铁锰氧化物结合态:采用0.04 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 在96

℃提取 4 h; 有机结合态: 采用 0.02 mol/L HNO₃ + 30% H₂O₂(pH=2) 在 85 ℃提取 3 h。残余态: 混合酸完全消解。连续提取实验中 Cd、Zn、Cr 和 Ni 的回收率分别为 94% ~ 101%、98% ~ 107%、102% ~ 109% 和 99% ~ 107%。

2 结果与讨论

2.1 岩石主要化学组成

由黑色岩系样品的主要化学组成分析结果(表 1) 可见, 样品中有机碳(1.99% ~ 26.5%) 和硫化物硫(0.23% ~ 1.97%) 含量高, 为典型的缺氧条件产物。主量元素包括 SiO₂、Al₂O₃、CaO 和 MgO 等, 不同样品中各组分差异明显, 如 JPR1-12 中 SiO₂ 含量较低(8.06%) 而 CaO 和 MgO 含量高, 分别达 30% 和 16.85%; JPR1-16 中 CaO 含量也较高。不同层位样品的主要组分无明显变化规律。全岩样品中 XRD 检测到的主要矿物为石英、长石、伊利石、白云石和方解石等(图 1), 与湘西北和渝东北下寒武统的黑色岩系样品的矿物组成相似(巫锡勇等, 2016; 黄俨然等, 2020), 可能由各种细粒碎屑物质沉积组

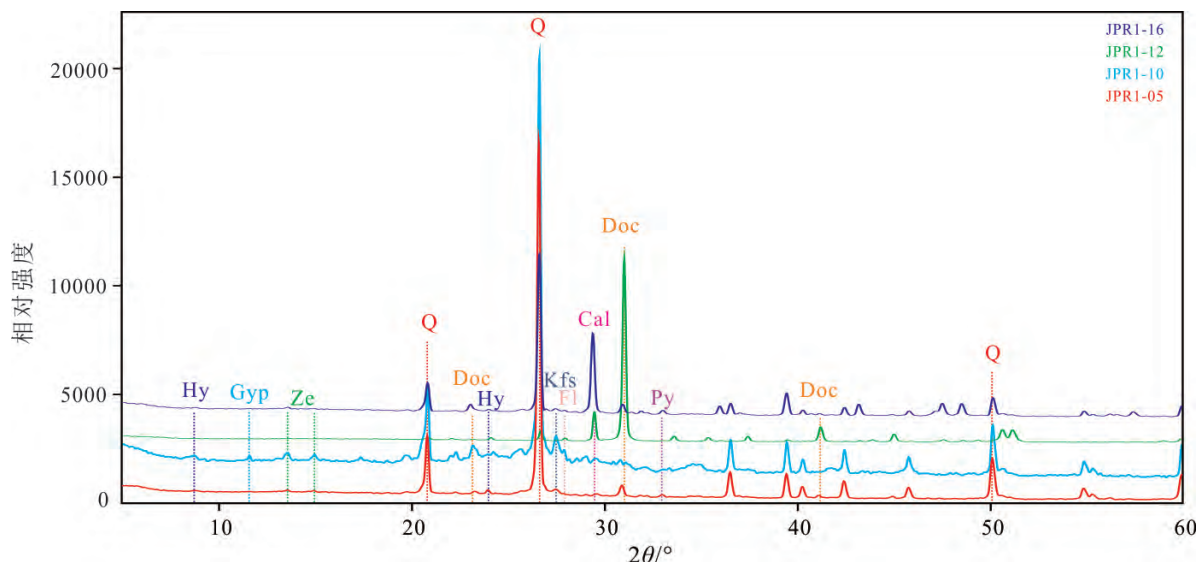
合。JPR1-12 和 JPR1-16 中检测到方解石(分别为 10% 和 33%) , JPR1-12 中白云石含量极高(85%) , 这与主要无机化学组成的结果高度一致, CaO 和 MgO 主要对应碳酸盐矿物; JPR1-05 和 JPR1-16 中检测到黄铁矿(分别为 0.7% 和 1.3%) , 与硫化物硫及铁含量对应。扫描电镜微观分析结果表明(图 2) 样品中草莓状黄铁矿普遍存在, 且存在如闪锌矿、磷灰石和石膏等 XRD 未检出的矿物颗粒。

本研究关注的有害微量元素为 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb、Tl 和 Zn, 均属于优先考虑的重金属污染物(Keith and Telliard, 1979)。分析结果表明(表 2) 与页岩平均含量相比, 研究区黑色岩系样品 Cd、Cr、Ni 和 Zn 含量明显较高, 其中 Cd 的含量可高达 148 mg/kg, Cr 的含量可高达 2 510 mg/kg; As 与之相近, Pb 明显较低, 而 Cu、Sb 和 Tl 含量则差异较大。以页岩的元素平均含量(迟清华和鄢明才, 2007) 作为参比值, 得到有害微量元素的富集系数(图 3), 结果表明, 研究区黑色岩系样品富集 Cd、Cr、Cu、Ni、Sb 和 Zn, 其中 Cd 的富集最为显著, 富集系数高达 335, 其次为 Cr(13.2) 和 Ni(4.91), As 和

表 1 黑色岩系样品的主要化学成分

Table 1 The main chemical compositions of the black shale samples (%)

样品	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	TOC	S
JPR1-05	3.07	1.72	1.40	0.62	0.86	0.01	0.10	0.41	77.20	0.12	8.60	0.93
JPR1-10	6.63	0.96	1.93	1.28	0.18	<0.01	0.32	0.55	48.50	0.23	26.50	1.97
JPR1-12	1.00	30.00	0.44	0.16	16.80	0.05	0.17	0.01	8.06	0.05	1.99	0.23
JPR1-16	2.45	17.40	1.76	0.52	0.82	<0.01	0.11	1.00	46.20	0.09	11.55	1.49



矿物符号: Hy-伊利石; Gyp-石膏; Ze-沸石; Q-石英; Doc-白云石; Cal-方解石; Kfs-钾长石; Fl-斜长石; Py-黄铁矿

图 1 黑色岩系样品的 X 衍射图谱

Fig. 1 The X-ray diffraction spectrogram of black shale samples

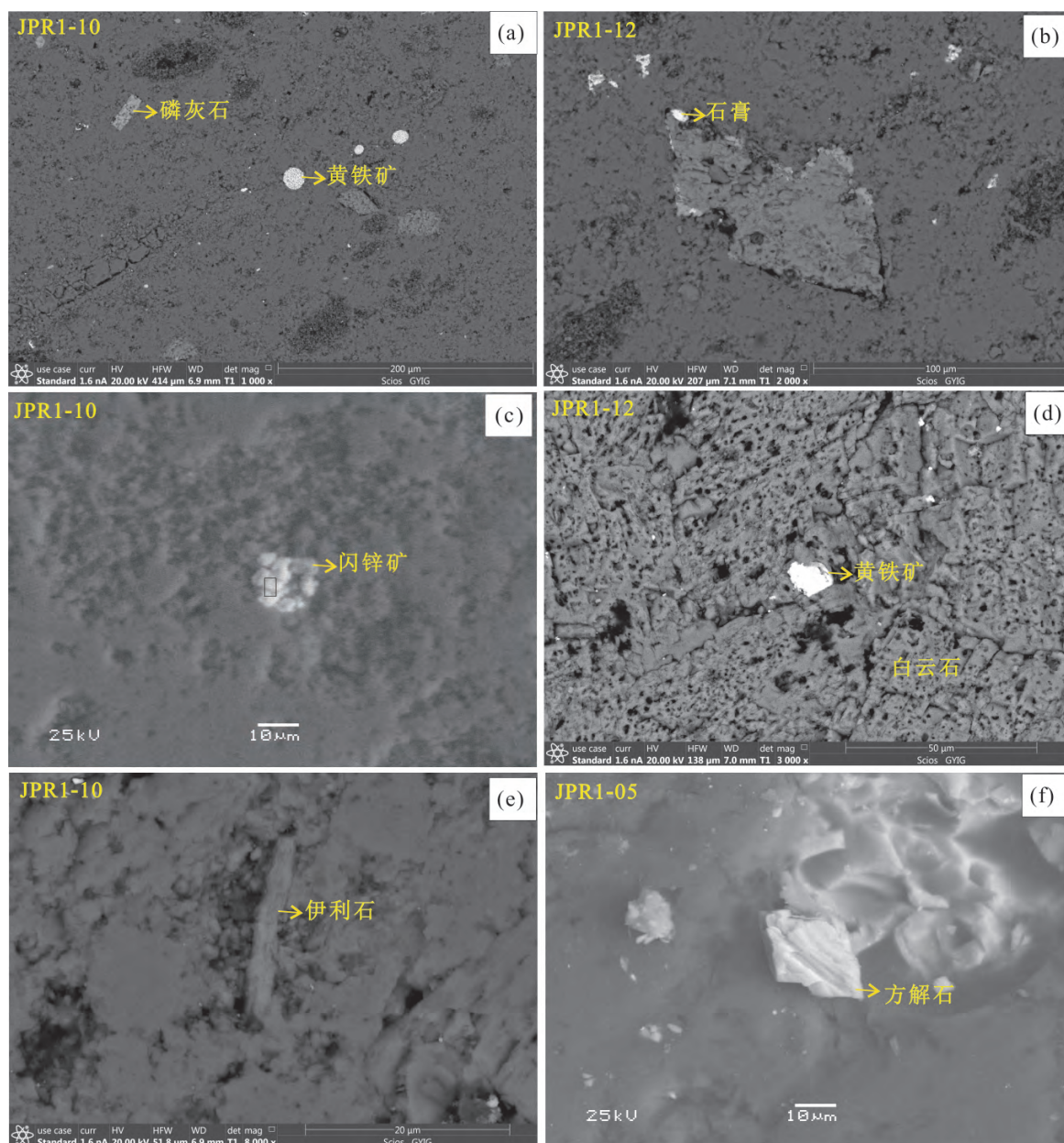


图 2 典型矿物的微观形貌特征
Fig.2 The micro morphology of typical minerals

Pb 不富集。不同层位中各元素的富集系数有所差异,但整体趋势较为一致。不同地层和地区黑色岩系有害元素富集程度差异较大,以 Cd 为例,湘西下寒武统牛蹄塘组黑色岩系中 Cd 含量为 0.16 ~ 74.2 mg/kg(邓义楠等,2015),浙西地区寒武系荷塘组黑色岩系 Cd 含量为 0.06 ~ 104 mg/kg(赵万伏等,2018),广西鹿寨黑色岩系中 Cd 含量为 0.13 ~ 17.9 mg/kg(Duan et al.,2020); Cd 含量整体低于本研究的结果。二叠系黑色岩系中有害微量元素的报道较少,从本研究结果来看,某些地层可能存在 Cd 等有害元素的高度富集,潜在的生态环境效应非常值得关注。

表 2 黑色岩系样品中有害微量元素含量

Table 2 The concentrations of toxic trace elements in black shale samples (mg/kg)

样品	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Tl	Zn
JPR1-05	14.5	148.0	576	50.1	181	4.4	4.55	0.94	123
JPR1-10	13.9	113.0	2510	135.0	671	13.3	6.29	4.41	261
JPR1-12	0.1	121.0	182	18.8	111	1.2	0.91	0.20	152
JPR1-16	11.4	19.4	1470	74.6	372	5.5	3.99	0.98	440
页岩平均值	13.0	0.3	90	45.0	68	20.0	1.50	1.40	95

2.2 有害元素赋存状态

母岩中有害元素绝对含量的富集,并不完全意味着其具有高释放活性和环境风险,因此有必要揭示其赋存状态。已有的研究表明,通常应用于土壤

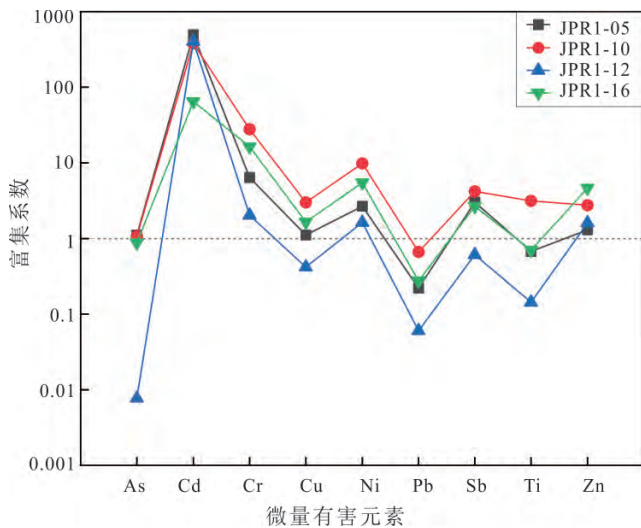


图3 黑色岩系样品中有害微量元素的富集特征

Fig.3 The enrichment coefficients of toxic trace elements in black shale samples

和沉积物等环境样品分析的连续化学提取方法,也可用于揭示黑色岩系中有害元素的赋存状态(Lavergren et al., 2009; Yu et al., 2014)。从本研究的提取结果来看,各元素的回收率均比较理想,数据可靠性高。基于有害微量元素的富集程度以及元素地球化学性质,本研究选择Cd、Zn、Cr和Ni的提取结果(图4)进行讨论。整体来看,Cd的主要赋存状态为碳酸盐矿物(碳酸盐结合态:19%~66%),Cr的主要赋存状态为硅酸盐矿物(残余态:15%~90%);Ni的主要赋存状态包括有机质/硫化物(19%~46%)与铁锰氧化物(4%~49%)。Zn的赋存较为分散,硫化物、铁锰氧化物、有机质和硅酸盐矿物等均是其赋存载体。不同样品中各元素的赋存状态差异明显,JPR1-10中Cd、Zn、Cr和Ni的吸附态比例平均值分别为66%、46%、2%和56%,均高于其他样品,JPR1-12中与铁锰氧化物结合的Cr含量明显高于其他样品。结合矿物组成(图1、图2)样品JPR1-12中碳酸盐矿物比例最高,JPR1-16次之,这与样品中有害元素在碳酸盐矿物中的赋存比例相吻合,如JPR1-12中碳酸盐结合态Cd的比例高达79%,碳酸盐结合态Cr(14%)和Ni(26%)所占比例也明显高于其他样品。JPR1-10中伊利石的占比高达20.6%,这一黏土矿物常出现在含煤层岩系及黑色岩系中(巫锡勇等,2016; Li et al., 2019; 黄俨然等,2020),有机碳含量也高达26.5%,因此黏土矿物/有机质的吸附可能是该样品中有害元素的可交换态占比高的重要原因,以离子态被吸附的有害元素可被提取液中的 Mg^{2+} 交换出来。样品中发育的闪锌

矿、黄铁矿等硫化物可能是有害元素的重要载体之一,如JPR1-10中的闪锌矿颗粒中含有Cd。结果表明有害元素赋存状态与矿物组成密切相关。

从元素地球化学特征来看,Cd和Zn都属于亲铜元素,且两者的地球化学行为相似(涂光炽,2004)。以往的研究表明,闪锌矿、黄铁矿等硫化物矿物是黑色岩系中Cd和Zn的主要赋存矿物(Lavergren et al., 2009; Tuttle et al., 2009; Perkins and Mason, 2015),例如,基于闪锌矿的存在以及Cd与Zn的高度相关性,有学者认为闪锌矿是黑色页岩中Cd和Zn的主要赋存矿物(Tuttle et al., 2009; Perkins and Mason, 2015);通过对黑色页岩中的黄铁矿进行化学分析,发现其中Cd和Zn富集,并认为黄铁矿是Cd和Zn的重要赋存矿物(Tuttle et al., 2009);Lavergren等(2009)通过连续化学提取的手段,证实硫化物是黑色页岩中Cd的主要赋存形态。虽然本研究中闪锌矿颗粒含有一定量的Cd,但整体来说,样品中Cd与Zn的赋存状态差异较大,其中碳酸盐矿物是镉的主要赋存载体,但Cd是以Cd- CO_3 矿物的形式存在,还是通过替换碳酸盐矿物中的Ca或共沉淀(Liu et al., 2017)而赋存于磷灰石、方解石等矿物中,由于镉的含量低,本研究的结果还无法厘清。而Zn的赋存状态则呈多元化,碳酸盐矿物、有机物/硫化物、硅酸盐矿物、铁锰氧化物等载体贡献不一,闪锌矿颗粒的存在表明硫化物是其重要载体之一。Cr属于亲铁元素,主要赋存于残余态中,这与前人的研究结果一致(Lavergren et al., 2009),说明Cr在黑色岩系中可能主要赋存于黏土矿物等硅酸盐矿物中(Tuttle et al., 2009)。从本研究结果来看,硫化物和有机质可能是Ni的重要赋存载体,但有待于进一步厘清各端元的比例。由于元素的赋存状态存在显著差异,可能导致风化过程中各元素的环境地球化学行为与释放活性也明显不同,潜在生态环境风险差异大。

值得注意的是,本研究中有毒元素部分与铁锰(氢)氧化物结合。类似的现象也存在于以往研究中,采用连续提取方法对新鲜的黑色岩系样品的分析结果表明,Fe、Cr、Ni、Cd和Zn等元素的铁锰氧化物结合态也占有一定比例(Lavergren et al., 2009; Yu et al., 2014)。由于黑色岩系形成于缺氧条件,变价元素主要以还原态存在(如 FeS_2);暴露于地表后,硫化物、有机碳等极易氧化分解,Fe可能形成次生铁(氢)氧化物,并成为有害元素的重要赋存载体。综合化学组成和矿物组成来看,研究区样品风化程度较低;但样品可能形成于相对氧化的水体条

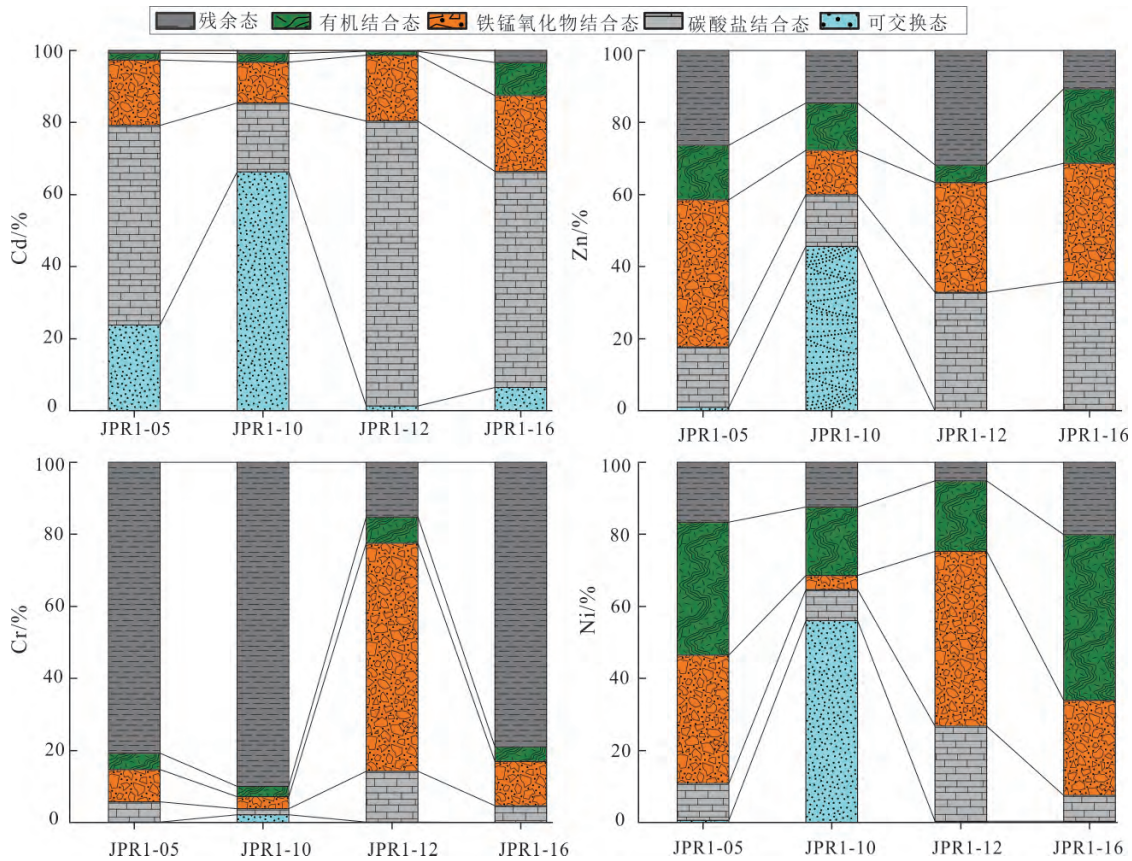


图4 黑色岩系样品中有害元素赋存状态

Fig. 4 The geochemical occurrences of toxic trace elements in black shale samples

件 在初始阶段生成了一定量的铁锰(氢)氧化物。

2.3 有害微量元素的释放

为阐明黑色岩系中元素赋存状态等地球化学特征对有害元素释放的影响机制,本研究开展了72 h的超纯水浸提实验。结果(表3)表明,浸出液pH可分为酸性(2.39)和近中性(7.05~7.58);元素浸出浓度的变化规律为Ni>Zn>Cd>Cr,释放比例为Cd>Zn>Ni>Cr,Cd可达0.43%,且酸性体系释放量明显高于近中性体系;SO₄²⁻含量的变化规律为JPR1-10>JPR1-16>JPR1-05>JPR1-12。结合样品地球化学组成及元素赋存状态来看,JPR1-10中硫化物含量高(S=1.97%),而碳酸盐矿物含量低(CaO=0.96%),因此产酸能力强而缓冲能力弱,导致液相pH极低、SO₄²⁻含量高;其他样品虽含有硫化物,但碳酸盐矿物比例高,pH缓冲能力较强,因此浸出液呈近中性。JPR1-10中有害元素浸出浓度与释放比例高于其他样品几个数量级,可能的原因包括:一方面样品中元素主要以可交换态形式存在,液相中溶出的其他阳离子可竞争吸附位点,导致有害元素释放量大;另一方面,可能是由于其中的硫化物氧化产酸,酸性体系促进了其他矿物的溶解

(Liu et al., 2017)。Cd的含量低但释放比例高,可能与其以离子态被吸附的比例高有关;Cr绝对含量最高但浸出浓度和释放比例最低,可能与其主要赋存于硅酸盐矿物有关。总体来看,反应体系pH及有害微量元素的释放规律与全岩地球化学组成及有害元素的赋存状态特征密切相关,硫化物在有氧条件下氧化产酸并释放SO₄²⁻,导致体系pH降低,而碳酸盐矿物对体系pH具有明显的缓冲作用,酸性体系可促进矿物溶解,释放的其他阳离子又可与有害元素竞争吸附点位,多个反应过程共同作用,增加有害元素释放量。

2.4 环境意义

本研究结果表明,黑色岩系富集Cd等有害微量元素,且在一定条件下会大量释放,潜在环境风险较高。本节主要以土壤为例,探讨黑色岩系中有害元素赋存状态及释放特征的环境意义。土壤组成与成土母质/母岩具有地球化学继承性,土壤中有有害元素的赋存状态也在一定程度上受到母岩的影响(Quezada-Hinojosa et al., 2015; Liu et al., 2017)。本研究区黑色岩系中Cd主要赋存于碳酸盐矿物和以离子态被吸附(两者占比接近80%),而

表3 黑色岩系样品中有害微量元素的释放特征
Table 3 The releasing characteristics of toxic trace elements in black shale samples

样品	pH	SO ₄ ²⁻	Cd	Cd 释放率	Zn	Zn 释放率	Cr	Cr 释放率	Ni	Ni 释放率
		/(mg/L)	/(μg/L)	%	/(μg/L)	%	/(μg/L)	%	/(μg/L)	%
JPR1-05	7.05±0.05	374±23.3	75.9±18.8	0.0026	9.20±3.86	0.0004	30.1±50.3	0.0003	28.2±21.1	0.0008
JPR1-10	2.39±0.02	4346±74.9	9621±137	0.4257	16910±202	0.3240	9023±2735	0.0180	36850±299	0.2746
JPR1-12	7.73±0.30	118±1.11	0.67±0.50	0.0000	2.75±0.40	0.0001	2.24±0.34	0.0001	3.53±2.07	0.0002
JPR1-16	7.58±0.07	593±5.03	3.40±0.19	0.0009	19.2±2.46	0.0002	2.56±0.31	0.0000	36.7±0.76	0.0005

硅酸盐矿物中含量低,这可能是风化土壤中 Cd 具有高活性的重要原因之一:赋存于活性较高储库中的 Cd 在母岩风化过程中被释放出来,进而被风化成土过程中形成的次生矿物(如黏土矿物)吸附,最终导致土壤中 Cd 富集且可交换态比例和环境风险较高。Cr 在母岩中主要赋存于硅酸盐矿物中,在风化过程中相对不活跃(特别是在中性体系下),其赋存形态在土壤形成和演化过程中可能具有可继承性,因此导致土壤中 Cr 总量高,但主要以残余态的形式存在,环境风险相对较低。这与前期对该研究区土壤中有害元素的赋存形态研究结果(刘意章等,2019)相符;也可能是其他地区(如 Lee et al., 1998)黑色岩系土壤中有害元素赋存形态差异显著的重要原因。因此,了解黑色岩系中有害微量元素的赋存状态,有助于预测其潜在环境风险,并揭示环境介质的污染特征和机理。

由浸出实验结果来看,硫化物含量高而碳酸盐矿物比例低的样品,在风化过程中会产生大量的酸,导致液相体系 pH 极低。一方面,有害元素的释放量随体系 pH 降低而增加(Falk et al., 2006),酸性体系也可促进其他矿物溶解并释放有害元素(Liu et al., 2017; 周东晓等, 2020),因此导致土壤、水体等环境介质中有害元素的含量升高。另一方面,硫化物氧化产酸,在缓冲作用较弱的土壤中,极易导致土壤严重酸化,这一现象在黑色岩系地区普遍存在(Park et al., 2010; 赵万伏等, 2018; 刘意章等, 2019),土壤的酸化又可提高有害元素的活性(Liu et al., 2017),导致易于被农作物吸收或迁移进入水体,增加生态环境与健康风险。

黑色岩系在我国分布较为广泛(Yu et al., 2012; 周东晓等, 2020),且发育有诸多金属矿床(范德廉等, 2004)。近年来,富含有害微量元素的黑色岩系在自然风化及矿山开采过程中,产生的生态环境与人体健康问题,特别是土壤和农作物中 Cd 等有害元素的污染问题报导较多(Duan et al., 2020; Liu et al., 2021),而母岩地球化学组成差异对有害元素污染及环境活性的影响,值得广泛关注。

3 结论

(1) 重庆巫山上二叠统黑色岩系富集 Cd、Cr、Cu、Ni、Sb 和 Zn 等有害微量元素,其中镉的富集程度最高。

(2) 重庆巫山黑色岩系中有害元素的赋存状态存在显著差异,镉主要赋存于碳酸盐矿物中,铬主要赋存于硅酸盐矿物中,Zn 和 Ni 的赋存较分散,包括硫化物、有机质、铁锰(氢)氧化物、碳酸盐矿物等。在一定条件下,以离子态被黏土矿物/有机质吸附可能是有害元素的重要赋存状态。

(3) 重庆巫山黑色岩系中有害元素的释放与矿物组成、赋存状态密切相关,活性态易于释放,且在硫化物氧化产生的酸性体系中,各有害元素的释放量大、释放比例高,环境风险高。

致谢: 本文在修改过程中,矿床地球化学国家重点实验室韩涛副研究员提出了专业建议,在此谨致谢忱。

参考文献 (References):

- Duan Y R, Yang Z F, Yu T, Yang Q, Liu X, Ji W B, Jiang H Y, Zhuo X X, Wu T S, Qin J X, Wang L. 2020. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi. *Environmental Pollution*, 260: 113905
- Falk H, Lavergren U, Bergbäck B. 2006. Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 90(3): 157-165
- Keith L, Telliard W. 1979. ES&T Special Report: Priority pollutants: I—a perspective view. *Environmental Science & Technology*, 13(4): 416-423
- Lavergren U, Åström M E, Bergbäck B, Holmström H. 2009. Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 9(1): 71-79
- Lee J S, Chon H T, Kim K W. 1998. Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 65(1): 61-78
- Li B Q, Zhuang X G, Querol X, Moreno N, Córdoba P, Li J, Zhou J B,

- Ma X P, Liu S B, Shanguan Y F. 2019. The mode of occurrence and origin of minerals in the Early Permian high-rank coals of the Jimunai depression, Xinjiang Uygur Autonomous Region, NW China. *International Journal of Coal Geology*, 205: 58–74
- Ling S X, Wu X Y, Ren Y, Sun C W, Liao X, Li X N, Zhu B L. 2015. Geochemistry of trace and rare earth elements during weathering of black shale profiles in Northeast Chongqing, Southwestern China: Their mobilization, redistribution, and fractionation. *Geochemistry*, 75(3): 403–417
- Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, Li H J, Tang J, Zhou G Z. 2013. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability. *Applied Geochemistry*, 37: 149–156
- Liu Y Z, Xiao T F, Baveye P C, Zhu J M, Ning Z P, Li H J. 2015. Potential health risk in areas with high naturally-occurring cadmium background in southwestern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112: 122–131
- Liu Y Z, Xiao T F, Perkins R B, Zhu J M, Zhu Z J, Xiong Y, Ning Z P. 2017. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale. *Journal of Geochemical Exploration*, 176: 42–49
- Liu Y Z, Xiao T F, Zhu Z J, Ma L, Li H, Ning Z P. 2021. Geogenic pollution, fractionation and potential risks of Cd and Zn in soils from a mountainous region underlain by black shale. *Science of the Total Environment*, 760: 143426
- Nganje T N, Edet A, Cuthbert S, Adamu C I, Hursthouse A S. 2020. The concentration, distribution and health risk from potentially toxic elements in the soil-plant-water system developed on black shales in SE Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 165: 103806
- Park M, Chon H T, Marton L. 2010. Mobility and accumulation of selenium and its relationship with other heavy metals in the system rocks/soils-crops in areas covered by black shale in Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 107(2): 161–168
- Parviainen A, Loukola-Ruskeeniemi K. 2019. Environmental impact of mineralised black shales. *Earth-Science Reviews*, 192: 65–90
- Peng B, Song Z L, Tu X L, Xiao M L, Wu F C, Lv H Z. 2004. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China. *Environmental Geology*, 45(8): 1137–1147
- Perkins R B, Mason C E. 2015. The relative mobility of trace elements from short-term weathering of a black shale. *Applied Geochemistry*, 56: 67–79
- Quezada-Hinojosa R P, Föllmi K B, Verrecchia E, Adatte T, Matera V. 2015. Speciation and multivariable analyses of geogenic cadmium in soils at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains. *CATENA*, 125: 10–32
- Tuttle M L W, Breit G N, Goldhaber M B. 2009. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky: II. Redistribution of minor and trace elements. *Applied Geochemistry*, 24(8): 1565–1578
- Yu C X, Peng B, Peltola P, Tang X Y, Xie S R. 2012. Effect of weathering on abundance and release of potentially toxic elements in soils developed on Lower Cambrian black shales, P. R. China. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(7): 375–390
- Yu C X, Lavergren U, Peltola P, Drake H, Bergbäck B, Åström M E. 2014. Retention and transport of arsenic, uranium and nickel in a black shale setting revealed by a long-term humidity cell test and sequential chemical extractions. *Chemical Geology*, 363: 134–144
- 迟清华, 鄢明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册. 北京: 地质出版社
- 邓义楠, 郭庆军, 朱茂炎, 张俊明. 2015. 湘西下寒武统牛蹄塘组黑色岩系的微量元素地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 34(2): 410–418
- 范德廉, 张焘, 叶杰. 2004. 中国的黑色岩系及其有关矿床. 北京: 科学出版社
- 国家环境保护总局. 2004. 土壤环境监测技术规范 HJ/T 166–2004
- 黄伊然, 肖正辉, 余焯, 焦鹏. 2020. 湘西北下寒武统黑色岩系元素地球化学特征及地质意义. *地球化学*, 49(5): 516–527
- 黎华均, 张代兵. 2005. 重庆市巫山县燃煤污染型氟中毒流行特征的变化. *中华流行病学杂志*, 26(9): 683
- 刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙旻. 2013. 三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究. *环境科学*, 34(6): 2390–2398
- 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕. 2019. 西南高锡地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征. *环境科学*, 40(6): 2877–2884
- 涂光炽. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社
- 巫锡勇, 凌斯祥, 任勇, 廖昕, 赵思远, 李晓宁. 2016. 渝东北黑色页岩元素迁移特征及化学风化程度. *地球科学*, 41(2): 218–233
- 杨连升, 周明忠, 熊康宁, 杨桦, 张迪, 姚成斌, 张先荣. 2020. 贵州黑色页岩土壤地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 39(5): 1023–1037
- 赵万伏, 宋垠先, 管冬兴, 马强, 郭超, 文宇博, 季峻峰. 2018. 典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究. *农业环境科学学报*, 37(7): 1332–1341
- 周东晓, 彭渤, 王勤, 方小红, 邬思成, 赵亚方, 刘静, 陈丹婷, 王欣, 谭长银, 王大娟. 2020. 扬子地台西缘下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 39(1): 59–71

(本文责任编辑: 刘莹, 英文审校: 肖保华)