

黑色页岩与土壤重金属污染

余昌训¹, 彭 渤¹, 唐晓燕¹, 谢淑容², 吴甫成¹,
尹春艳¹, 杨 广¹, 涂湘林³

1. 湖南师范大学 资源与环境科学学院, 长沙 410081; 2. 东华理工大学 地球科学与测绘工程学院,
江西 抚州 344000; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640

摘 要: 本文利用 ICP-MS 等技术分析了湘中地区黑色页岩及其相应土壤的重金属含量, 在对分析结果进行统计分析的基础上, 探讨了黑色页岩与土壤重金属污染的关系。研究表明, 黑色页岩是富集多种重金属元素的特殊岩石。以黑色页岩系为母岩的土壤, 不仅明显富集 Cu、Cd、Cr、Co、Pb、Zn、Mo、Ni、V、U、Sn、Sb、Tl、Th 等多种重金属元素, 而且受到 Mo、Sb、Cd、U、Tl、Cu、V、Sn、Th 等重金属的污染, 其中以 Mo、Cd、Sb、U、Tl 等的污染尤为严重。黑色页岩土壤重金属污染在一些地方已产生明显的负面环境效应, 值得关注。

关 键 词: 黑色页岩; 土壤; 重金属污染; 污染评价

中图分类号: P588. 22; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2008)02-0137-09

The Black Shale and Relative Heavy Metal Contamination of Soils Derived from the Black Shale

YU Chang-xun¹, PENG Bo¹, TANG Xiao-yan¹, XIE Shu-rong², WU Fu-cheng¹,
YIN Chun-yan¹, YANG Guang¹, TU Xiang-lin³

1. College of Resource and Environment Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China

2. College of Geoscience, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: The concentrations of heavy metals in black shale and soils derived from the black shale in central Hunan Province, China, were measured using ICP-MS technique. The relationship between characteristics of the black shale and the heavy metal contaminations of its overlaid soil was investigated in this study. The results showed that the black shale was abundant in heavy metals and the overlaid soil not only enriched with many heavy metals, such as, Cu, Cd, Cr, Co, Pb, Zn, Mo, Ni, V, U, Sn, Sb, Tl and Th, but also was contaminated by many toxic heavy metals, such as Mo, Sb, Cd, U, Tl, Cu, V, Sn and Th. This study found that contaminations of Mo, Cd, Sb, U and Tl were very serious in the study area. Negative environmental impacts caused by such heavy metals contaminations had been reported in many areas and demands more attention in the future.

Key words: black shale; soil; heavy metal contamination; pollution evaluation

黑色页岩是一类富含硫化物(主要为黄铁矿等)和有机质(主要为有机碳如干酪根 CH_2O)、富集多种重金属元素、具有特殊化学活性的沉积岩^[1,2]。该类岩石形成于停滞还原水环境^[1-3], 暴露地表极

易被风化分解, 进而导致其中的重金属元素淋滤析出^[1-6]。因而是一种潜在的环境重金属污染源^[4,6,7-10], 可直接污染土壤和地表(下)水系等环境。近年来, 很多研究虽然强调了这种“污染源”与

收稿日期: 2007-12-24 收到, 2008-01-17 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40572172)

第一作者简介: 余昌训(1983—)男, 硕士研究生, 专业方向: 环境地球化学和环境评价与规划。E-mail: yuchangxun2006@163.com.

通讯作者: 彭渤. pengbo@hunnu.edu.cn.

土壤重金属污染之间的关系,对其引起的土壤重金属污染程度^[3,5,6~9]和污染效应^[2~4,8,10]等问题进行了较深入的探讨,但究竟黑色页岩与土壤重金属污染的关系如何,土壤重金属污染程度怎样等一些问 题尚不十分明确。本文试图结合笔者取得的实际资料并综合已有研究成果,作初步探讨。

1 黑色页岩是土壤的重金属污染源

黑色页岩作为一种土壤重金属污染源,首先表现在其本身富集多种重金属元素。虽然分布于不同地区的黑色页岩成岩地质年代可能不同,但不同时代的黑色页岩可能具有相似或相同的沉积环境,即相对封闭的海相停滞还原环境^[1~3]。成岩过程中微生物作用、硫化物矿化和有机质的聚集,使岩石富集多种重金属微量元素^[2,6,9]。

表 1 列出了湘中及一些典型地区黑色页岩重金属元素含量分析结果。其中,湖南安化东坪和烟溪、湖南宁乡、贵州遵义^[3],以及新疆塔里木^[11]等地均为下寒武统黑色页岩,湖南桃江^[7]为奥陶系黑色页岩,韩国奥克中(Okchon)地区为前寒武纪黑色页岩^[5,8,9]。与上地壳^[12]相比,这些黑色页岩均不同程度地富集了 As、Mo、Sb、Cd、Ni、Cu、V、U、Tl 等元素,且以 As、Mo、Sb 和 Cd 等重金属元素最为强烈,富集系数(EF)分别为 12.0~208.6,2~149.14,3~43.7 和 1.5~35.5。如 As、Mo 在遵义黑色页岩中达到超强富集(EF>100),Sb 在湘中等地的黑色页岩中为强富集(EF>10),Cd 在所有黑色页岩中富集明显(EF>1)。

不同地区的黑色页岩富集不同种类的重金属元素。如湘中安化东坪、烟溪的下寒武统黑色页岩明显富集 Sb、Mo、Cd 等重金属元素;宁乡下寒武统黑色页岩则富集 Mo、Sb、U、Pb、V(EF>4)等;桃江奥陶系黑色页岩富集 Sb、Mn、Mo、Cd、Ni、Ba、V、U、Cu(EF>4)等重金属元素。而贵州遵义下寒武统黑色页岩富集 As、Mo、Ni、Cd、Cu、Zn(EF>5)等;新疆塔里木下寒武统黑色页岩则明显富集 As、V、Sb、Cd、U、Mo、Cr、Cu(EF>6)等;韩国前寒武系黑色页岩则富集 Mo、Cd、As、U、V(EF>6)等重金属元素(表 1)。

可见,黑色页岩富集重金属元素的特征十分明显,只是不同地区富集的重金属元素种类和富集程

度有所差别。如湘中地区富集的重金属元素组合为 Sb-Mo-Cd,贵州遵义为 As-Mo-Ni-Zn 等,新疆塔里木为 V-Cd-U-Cr-Cu 等。

表生条件下,黑色页岩中的硫化物和有机质等组分极易被风化分解;风化过程中产生的 H₂SO₄、CO₂ 又促进岩石中其他矿物的氧化分解^[1,2],促使重金属元素被淋滤析出。湘西太平、麻田、桃江等地黑色页岩风化剖面研究^[4]表明,黑色页岩风化可引起 Co、Ni、Zn、Cd、Sn 等多种重金属元素的淋滤析出,各元素的析出率依次高达:69.0%、65.0%、78.8%、89.4%和 25.8%。黑色页岩分布区频繁的采矿活动,加剧了黑色页岩的风化分解,引起严重的环境(土壤、水系等)重金属污染。

2 土壤重金属污染特征

2.1 土壤重金属元素富集

表 2 列出了湘中、贵州遵义、韩国等地以黑色页岩为母岩的土壤重金属元素含量统计结果,以及受人为作用影响较小的西藏土壤^[13]、世界平均土壤^[14]和其他典型成土母岩地区土壤^[15]的相应重金属元素背景值。与西藏土壤及世界平均土壤相比,湘中地区以黑色页岩为母岩的土壤明显富集 Cu、Cd、Cr、Co、Pb、Zn、Mo、Ni、V、U、Sn、Sb、Tl、Th 等元素,其中 Cu、Cd、Mo、V、U、Sn、Sb、Tl、Th 等的富集较强(EF_s>2)。桃江地区黑色页岩上的土壤明显富集 Co、Pb、Zn、Mn 等元素(EF_s>2)。遵义、韩国等地黑色页岩上的土壤,尽管分析数据不很全,但与西藏土壤及世界平均土壤相比,富集 Cu、Cd、Pb、Zn、Mo、U 等元素的特征仍十分明显(EF_s>2,表 2)。

与基性火成岩为母岩的土壤^[15]相比,东坪、烟溪、宁乡、遵义和韩国等地黑色页岩上的土壤 Cr、Co、Mn、Ni 等亲基性岩的元素明显亏损,而 Cu、Cd、Pb、Zn、Mo、V、U、Sn、Sb、Tl、Th 等亲酸性岩的元素明显富集(EF_s>1);桃江土壤中所有重金属元素均明显富集(表 2,图 1a)。而与以酸性火成岩、砂岩、石灰岩等为母岩的土壤^[15]相比,除 Mn 外,Cu、Cd、Cr、Co、Pb、Zn、Mo、Ni、V、U、Sn、Sb、Tl、Th 等元素具明显富集的特征(图 1b、c、d)。因此,总体来看,与其他类型的土壤相比,以黑色页岩为母岩的土壤对重金属元素的富集十分明显。

表 1 湘中及一些典型地区黑色页岩重元素含量统计
Table 1 Concentrations of heavy metals of the black shales distributed in central Hunan and other regions of the world

元素	湖南安化东坪镇 ^① (n=12)			湖南安化烟溪镇 ^① (n=4)			湖南宁乡 ^① (n=3)			湖南桃江 ^① (n=8)			贵州遵义 ^② (n=3)			新疆塔里木 ^③ (n=12)			韩国奥克中地区 ^④ (n=39)			上地壳 ^⑤
	范围	均值	范围	范围	均值	范围	范围	均值	范围	范围	均值	范围	范围	均值	范围	范围	均值	范围	范围	均值		
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	133~308	208 (208.3)	—	9.13~109	63.7 (63.7)	0.5~11	12.0 (12.0)	—	1		
Cu	8.78~166 (2.7)	66.6 (2.7)	4.36~57.9 (0.8)	19.1 (0.8)	81.5 (3.3)	22.1~182 (3.3)	29.5~166 (4.0)	100 (4.0)	100 (4.0)	100 (4.0)	165 (6.6)	13~422 (6.6)	—	—	53.6~1038 (9.5)	237 (9.5)	16~510 (3.8)	94.0 (3.8)	—	25		
Cd	0.19~4.79 (7.5)	0.75 (7.5)	0.07~0.27 (1.5)	0.15 (1.5)	0.29 (2.9)	0.03~0.45 (2.9)	0.062~3.24 (8.3)	0.83 (8.3)	0.83 (8.3)	0.83 (8.3)	1.17 (11.7)	0.4~2.7 (11.7)	—	—	0.309~8.46 (26.0)	2.60 (26.0)	0.4~36 (35.5)	3.55 (35.5)	—	0.1		
Cr	25.2~112 (2.6)	91.3 (2.6)	7.18~68.6 (0.7)	24.4 (0.7)	130 (3.7)	86.5~217 (3.7)	61.8~94.5 (2.2)	77.8 (2.2)	77.8 (2.2)	77.8 (2.2)	—	—	—	—	119~1163 (16.0)	558 (16.0)	9~510 (3.0)	106 (3.0)	—	35		
Co	4.17~82.6 (1.9)	18.6 (1.9)	2.32~12.5 (0.5)	5.18 (0.5)	14.3 (1.4)	4.93~32.4 (1.4)	12.2~58.6 (3.6)	36.0 (3.6)	36.0 (3.6)	36.0 (3.6)	—	—	—	—	1.34~9.38 (0.4)	4.20 (0.4)	1~26 (1.1)	10.8 (1.1)	—	10		
Pb	4.01~71.1 (1.4)	27.7 (1.4)	2.31~31.7 (0.5)	10.1 (0.5)	90.4 (4.5)	38.45~184 (4.5)	11.7~140.7 (2.1)	42.2 (2.1)	42.2 (2.1)	42.2 (2.1)	24.3 (1.2)	16~33 (1.2)	—	—	14.8~54.8 (1.9)	37.8 (1.9)	5~440 (2.4)	47.9 (2.4)	—	20		
Zn	24.6~412 (1.4)	96.5 (1.4)	11.6~83.5 (0.5)	35.2 (0.5)	31.5 (0.4)	9.26~69.2 (0.4)	80.9~375 (2.9)	204 (2.9)	204 (2.9)	204 (2.9)	366 (5.2)	53~863 (5.2)	—	—	60.9~553 (4.0)	282 (4.0)	27~1100 (2.4)	172 (2.4)	—	71		
Mn	16.1~6417 (1.2)	702.7 (1.2)	83.4~107 (0.2)	93.0 (0.2)	51.5 (0.1)	15.0~120 (0.1)	307~47355 (12.9)	7720 (12.9)	7720 (12.9)	7720 (12.9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	600		
Mo	0.71~53.7 (6.2)	9.4 (6.2)	2.16~45.6 (8.8)	13.2 (8.8)	63.5 (42.3)	39.8~84.4 (42.3)	0.945~64.7 (8.8)	13.2 (8.8)	13.2 (8.8)	13.2 (8.8)	224 (149.5)	113~361 (149.5)	—	—	1.1~78.9 (20.5)	30.8 (20.5)	1~650 (39.5)	59.2 (39.5)	—	1.5		
Ni	11.7~134 (2.6)	52.6 (2.6)	15.5~63.3 (1.4)	28.7 (1.4)	34.7 (1.7)	22.9~52.6 (1.7)	33.3~229 (5.3)	106 (5.3)	106 (5.3)	106 (5.3)	440 (22.0)	78~1142 (22.0)	—	—	38.8~303 (4.7)	93.1 (4.7)	4~380 (3.6)	71.4 (3.6)	—	20		
V	86.3~160 (2.3)	135.7 (2.3)	8.65~460 (2.1)	127 (2.1)	256 (4.3)	200~344 (4.3)	98.3~761 (4.1)	243 (4.1)	243 (4.1)	243 (4.1)	—	—	—	—	290~12207 (43.3)	2596 (43.3)	30~1900 (6.3)	381 (6.3)	—	60		
U	1.83~8.57 (2.2)	6.13 (2.2)	1.08~8.6 (1.1)	3.18 (1.1)	17.6 (6.3)	13.8~22.3 (6.3)	2.32~38.5 (4.1)	11.5 (4.1)	11.5 (4.1)	11.5 (4.1)	—	—	—	—	21.1~195 (22.1)	61.9 (22.1)	2.2~616 (10.2)	28.5 (10.2)	—	2.8		
Sn	2.17~9.86 (1.5)	8.08 (1.5)	0.62~6.33 (0.4)	2.22 (0.4)	15.8 (2.9)	10.7~24.3 (2.9)	7.57~13.7 (1.9)	10.4 (1.9)	10.4 (1.9)	10.4 (1.9)	—	—	—	—	0.64~3.04 (0.3)	1.60 (0.3)	—	—	—	5.5		
Sb	1.06~6.87 (14.3)	2.86 (14.3)	1.66~6.16 (19.6)	3.92 (19.6)	7.68 (38.4)	7.37~7.94 (38.4)	6.69~17.1 (43.7)	8.74 (43.7)	8.74 (43.7)	8.74 (43.7)	—	—	—	—	1.11~9.79 (38.5)	7.70 (38.5)	—	—	—	0.2		
Tl	0.113~2.38 (1.1)	0.85 (1.1)	0.06~1.78 (0.7)	0.52 (0.7)	1.54 (2.1)	0.45~2.09 (2.1)	0.754~2.18 (1.7)	1.24 (1.7)	1.24 (1.7)	1.24 (1.7)	—	—	—	—	0.095~3.23 (1.5)	1.10 (1.5)	—	—	—	0.75		
Th	3.93~28.5 (1.9)	20.0 (1.9)	1.35~14.4 (0.5)	5.00 (0.5)	33.3 (3.1)	22.5~54.7 (3.1)	17.7~25.7 (1.9)	20.1 (1.9)	20.1 (1.9)	20.1 (1.9)	—	—	—	—	1.34~8.25 (0.4)	4.00 (0.4)	—	—	—	10.7		

注:①为中国科学院广州地球化学研究所同位素与年代学实验室 ICP-MS 分析,分析精度优于 8%;②、③、④、⑤分别据文献[3]、[11]、[8]、[12];—为无数据;括号内为与上地壳^⑤相比的富集系数 EF

表 2 湘中及一些典型地区发育于黑色页岩上土壤重金属元素含量统计结果(10⁻⁶)

Table 2 The heavy metal concentrations of soils derived from black shales distributed in Central Hunan and other regions of the world																				×10 ⁻⁶	
元素	黑色页岩											酸性火成岩土壤 ^⑤		基性火成岩土壤 ^⑥		砂岩土壤 ^⑦		石灰岩土壤 ^⑧		背景值 ^⑨	
	湖南安化东坪镇 ^① (n=12)		湖南安化烟溪镇 ^② (n=12)		湖南宁乡 ^③ (n=2)		湖南桃江 ^④ (n=6)		贵州遵义 ^⑤ (n=3)		韩国奥克中地区 ^⑥ (n=220)		(n=649)		(n=76)		(n=310)		(n=294)		
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围		均值
Cu	49.5~87.5 (2.78)	60.9 (2.78)	35.1~59.8 (2.19)	48.1 (2.19)	12.6~75.7 (2.22)	48.7 (2.22)	29.5~367 (8.47)	186 (8.47)	62~99 (2.56)	56.2 (2.56)	18~403 (2.62)	57.4 (2.62)	17.2	31	17.2	31	24.8	27.7	21.9	21.9	
Cd	0.38~1.24 (10.88)	0.87 (10.88)	0.33~1.2 (7.50)	0.60 (7.50)	0.02~0.08 (0.63)	0.05 (0.63)	0.06~1.05 (9.00)	0.72 (9.00)	0.4~1.4 (12.00)	0.96 (12.00)	0.2~20.1 (14.75)	1.18 (14.75)	0.075	0.078	0.075	0.078	0.08	0.218	0.08	0.08	
Cr	85.2~112 (1.23)	95.5 (1.23)	77.6~134 (1.24)	96.2 (1.24)	83.8~97.1 (1.17)	90.5 (1.17)	64.2~334 (1.49)	116 (1.49)	—	—	15~280 (1.01)	78.1 (1.01)	46.8	101.2	46.8	101.2	68.3	78.1	77.4	77.4	
Co	9.71~24.3 (1.59)	18.4 (1.59)	11.3~28.7 (1.29)	14.9 (1.29)	1.97~2.16 (0.18)	2.06 (0.18)	8.15~157 (5.54)	64.2 (5.54)	—	—	7~83 (1.87)	21.7 (1.87)	11.2	21.9	11.2	21.9	15.4	13	11.6	11.6	
Pb	25.8~48.6 (1.18)	34.1 (1.18)	23.3~35.2 (1.09)	31.6 (1.09)	18.0~23.3 (0.71)	20.7 (0.71)	22.1~337 (5.50)	159 (5.50)	19~25 (0.75)	21.7 (0.75)	12~370 (1.39)	40.2 (1.39)	31.9	22.9	31.9	22.9	25.5	32.7	28.9	28.9	
Zn	88.0~202 (1.84)	135 (1.84)	76.5~108 (1.37)	101 (1.37)	10.6~12.2 (0.16)	11.4 (0.16)	66.9~561 (3.72)	274 (3.72)	139~270 (2.87)	212 (2.87)	50~1100 (2.19)	161 (2.19)	73.8	85.2	73.8	85.2	71.7	97.8	73.7	73.7	
Mn	106~642 (0.70)	443 (0.70)	171~560 (0.64)	405 (0.64)	14.0~15.7 (0.02)	14.8 (0.02)	308~1115 (6.17)	3927 (6.17)	—	—	—	—	636	767	636	767	529	738	636	636	
Mo	3.15~14.5 (6.38)	7.65 (6.38)	3.78~58.5 (17.66)	21.2 (17.66)	7.1~17.9 (10.42)	12.5 (10.42)	1.38~37.5 (12.33)	14.8 (12.33)	51~130 (70.83)	85.0 (70.83)	1~240 (9.23)	11.1 (9.23)	3	1.1	3	1.1	1.1	2.1	1.2 ^⑩	1.2 ^⑩	
Ni	31.5~64.4 (1.33)	42.7 (1.33)	26.0~60.4 (1.14)	36.7 (1.14)	17.8~18.0 (0.56)	17.9 (0.56)	30.7~179 (2.52)	80.8 (2.52)	64~199 (4.61)	148 (4.61)	20~580 (1.70)	54.6 (1.70)	19.9	48.9	19.9	48.9	28.1	38	32.1	32.1	
V	121~275 (2.50)	190 (2.50)	119~236 (2.19)	166 (2.19)	183~193 (2.48)	188 (2.48)	116~2856 (8.02)	608 (8.02)	—	—	—	—	68.2	125.2	68.2	125.2	91.4	114.2	75.9	75.9	
U	4.38~9.95 (3.49)	6.98 (3.49)	5.48~17.8 (4.37)	8.73 (4.37)	15.6~21.7 (9.34)	18.7 (9.34)	4.17~48.1 (6.14)	12.3 (6.14)	—	—	1~780 (9.73)	19.5 (9.73)	4.1	3.9	4.1	3.9	3.05	4.33	2 ^⑪	2 ^⑪	
Sn	8.53~11.0 (2.45)	9.78 (2.45)	6.29~10.7 (2.09)	8.35 (2.09)	8.23~9.05 (2.17)	8.69 (2.17)	7.57~10.1 (2.12)	8.46 (2.12)	—	—	—	—	4	1.9	4	1.9	2.6	2.6	4 ^⑫	4 ^⑫	
Sb	2.66~8.44 (4.54)	4.54 (4.54)	1.65~6.91 (4.08)	4.08 (4.08)	5.89~9.82 (7.85)	7.85 (7.85)	4.53~85.9 (31.80)	31.8 (31.80)	—	—	—	—	0.86	1.04	0.86	1.04	1.5	1.95	1 ^⑬	1 ^⑬	
Tl	0.65~0.94 (3.95)	0.79 (3.95)	0.76~1.12 (4.70)	0.94 (4.70)	1.24~1.25 (6.20)	1.24 (6.20)	0.79~2.08 (6.10)	1.22 (6.10)	—	—	—	—	0.721	0.63	0.721	0.63	0.626	0.697	0.2 ^⑭	0.2 ^⑭	
Th	14.7~22.5 (2.16)	19.5 (2.16)	13.4~23.5 (2.10)	18.9 (2.10)	19.4~23.8 (2.40)	21.6 (2.40)	1451~2132 (1.91)	17.2 (1.91)	—	—	3~32 (1.77)	15.9 (1.77)	21.76	13.79	21.76	13.79	13.77	14.9	9 ^⑮	9 ^⑮	
pH	4.09~8.04	6.78	3.65~6.72	5.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

注: ①为中国科学院广州地球化学研究所同位素与年代学实验室 ICP-MS 分析, 分析精度优于 8%, ②、③、④、⑤、⑥分别据文献[3]、[8]、[13]、[14]、[15], ⑦为数据缺失, 括号内为以西藏、世界土壤作参照的富集系数 EF_s

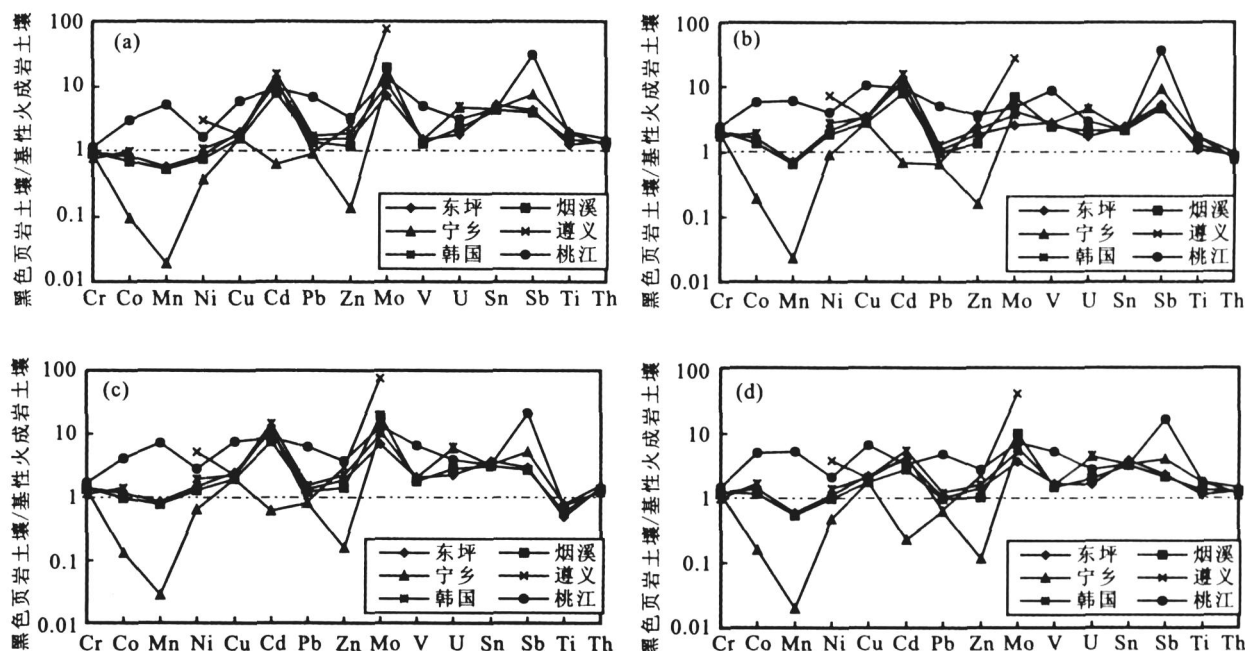


图 1 黑色页岩土壤与基性火成岩(a)、酸性火成岩(b)、砂岩(c)、石灰岩(d)土壤重金属含量比值

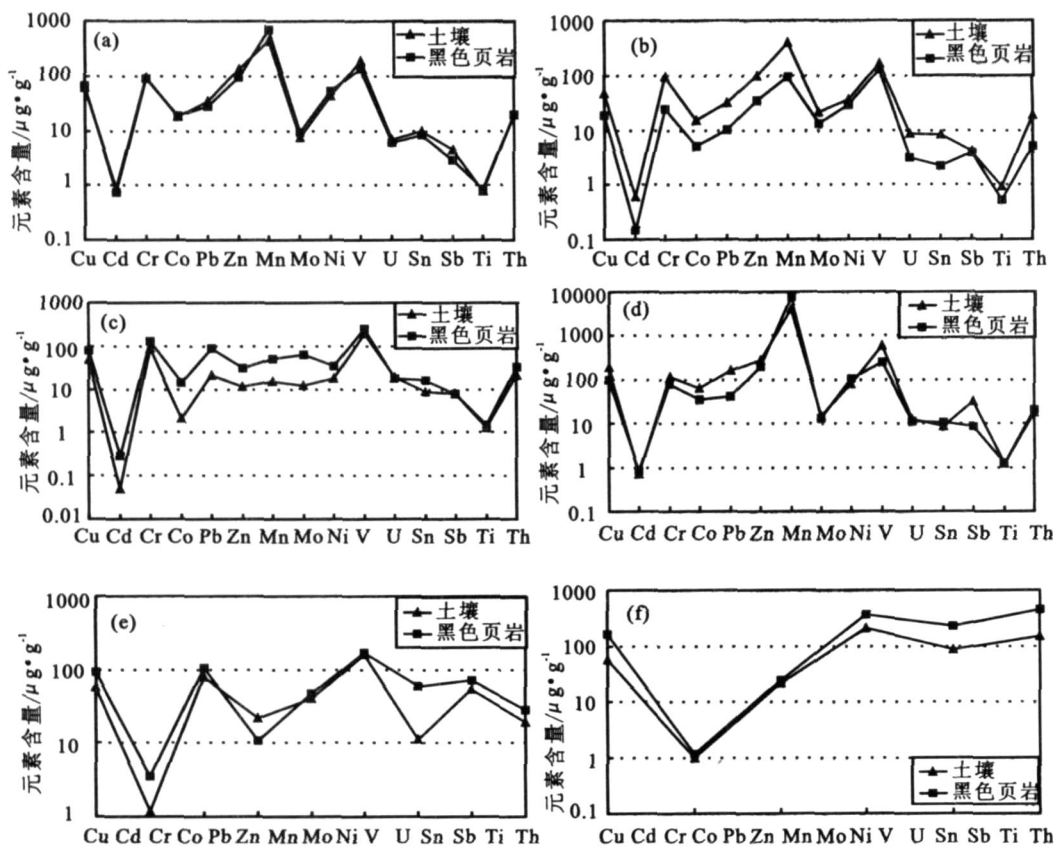
Fig. 1 Patterns of heavy metal concentrations of soils derived on black shales normalized to soils developed on basic igneous rocks (a), acid igneous rocks (b), sandstones (c), and limestone (d)

图 2 是黑色页岩土壤和与之对应基岩(新鲜黑色页岩)的重金属元素含量变化曲线。由图可见,黑色页岩土壤和与之对应基岩的重金属元素含量有明显的协调变化关系,即土壤中含量高(低)的重金属元素明显对应于基岩中含量高(低)的元素。这不仅说明土壤重金属元素含量继承母岩的特点,还表明黑色页岩是土壤的重金属污染源,安化东坪、烟溪、桃江、遵义等地甚至土壤重金属元素含量明显高于母岩的相应含量(图 2a、b、d、f)。这表明,不仅采矿活动可通过矿物颗粒的沉降和酸性水排放,提高土壤中重金属元素的含量,而且在黑色页岩风化成土过程中,还可有重金属元素的次生富集。

2.2 土壤重金属污染程度

为了真实地反映以黑色页岩为母岩的土壤在自然和人为作用下的重金属污染程度,本文选择西藏土壤背景值和部分世界土壤平均值为参比值,用地质累积指数法^[16]和富集指数法^[3,5,7,8,9]评价土壤的重金属污染。地质累积指数计算公式^[16]为: $I_{geo} = \log_2 (C_i / (K \times B_i))$ 。式中, I_{geo} 为地质累积指数; C_i 为元素 i 的浓度; B_i 为背景值中元素 i 的浓度; K 为考虑成岩作用引起背景值的变动,一般取 1.5。

湘中等地黑色页岩土壤重金属污染地质累积指数和污染等级(GD)评价结果见表 3。由表 3 可见,安化东坪与烟溪的土壤重金属污染元素($GD > 1$,下同)为 Cu、Cd、Cr、Co、Zn、Mo、V、U、Sn、Sb、Tl、Th,其中 Mo、Cd 的污染达中到强的程度($GD > 3$);韩国土壤重金属污染元素是 Cu、Cd、Co、Zn、Mo、Ni、U、Th,其中 Mo、Cd、U 的污染达中到强的污染程度($GD > 3$)。桃江锰矿区土壤中除 Cr 外,其他重金属均达到污染水平,且 Sb、Mo、Cu、Cd、Mn、V、U、Tl 的污染达中度到强的程度($GD > 3$)。贵州遵义矿区土壤中 Mo 和 Cd 的污染程度特别高,分别达极强($GD = 6$)和强($GD = 4$)污染。相比而言,湖南宁乡土壤的重金属污染程度较低,除 Mo、U、Sn、Sb 和 Tl 达中度到强污染($GD = 3$)外,Cu、V、U、Sn 和 Th 的污染程度较低($GD = 1$)。总体看来,湘中等地黑色页岩土壤重金属污染具复合污染的特征,存在 Mo、Sb、Cd、U、Tl、Cu、V、Sn 和 Th 等多种重金属元素的污染,其中 Mo、Cd、Sb、U、Tl 等的污染尤为严重。而且黑色页岩采矿区(烟溪、桃江、遵义)土壤的重金属污染程度明显高于非采矿区(东坪、宁乡)。



自然风化区:(a) 东坪,(c) 宁乡,(e) 韩国;采矿活动区:(b) 烟溪,(d) 桃江,(f) 遵义
The natural weathering areas: (a) Dongping, (c) Ningxiang, (e) Korea; The mining areas: (b) Yanxi, (d) Taojiang, (f) Zunyi

图2 黑色页岩发育的土壤与相应黑色页岩的重金属含量变化曲线

Fig.2 Comparisons for heavy metal concentrations of soils derived from black shales to that of the corresponding bedrock (the black shales)

黑色页岩地区土壤重金属污染的多重复合特征需用富集指数法来进行进一步的污染评价。富集系数的计算公式为:

$$EI = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{B_i} / n$$

式中,EI 为富集指数;Ci 为参加评价的元素 i 的含量;Bi 为参评元素 i 的背景值;n 为参评元素的数量。

富集系数反映的是多种重金属平均污染状况,因此,评价元素的选取和背景值的确定会直接影响评价结果。为便于与地质累积指数对比,本文仍选择西藏土壤背景值和部分世界土壤平均值作为背景值;并选择在评价区已开始转为或达到污染(即至少有一个样品的重金属元素含量高于相应背景含量)的元素为参评元素:安化东坪、桃江和韩国评价区元素为上文所列重金属元素;安化烟溪为除 Mn 外所列的重金属元素;宁乡为 Cu、Cd、Cr、Mo、V、U、Sn、Sb、Ti、Th;遵义为 Cu、Cd、Zn、Mo、Ni。

富集系数评价结果见表 3。由表 3 可见,与西

藏土壤及世界土壤部分重金属元素相比,湘中等地黑色页岩地区的土壤重金属污染已相当严重,EI 值均在 3 以上,最高达 18.58。与地质累积指数评价结果相似,烟溪镇、桃江和遵义等采矿区的污染程度均较高。这些地区的土壤受到严重的复合污染(EI=3.11~7.14),污染程度依次为:桃江>宁乡>烟溪镇>东坪镇。

综上所述,以黑色页岩为母岩的土壤明显受到多种重金属的复合污染,采矿区土壤则更为严重。

3 土壤重金属污染效应

黑色页岩分布地区(特别是矿区)存在黑色页岩-土壤-农作物-人体的元素迁移链。重金属元素从黑色页岩中迁移析出,在土壤中富集。重金属被农作物吸收便通过食物链进入人体。且此过程中,重金属元素还可能发生浓缩与放大等环境地球化学作用,对食品安全和人体健康构成威胁。如安化县烟溪在黑色页岩采矿区的居民常患骨痛病、高血压、乳腺癌、肝癌和呆痴病等疾病^[17]。

表 3 湘中及一些典型地区黑色页岩土壤重金属地质累积指数以及污染等级和富集指数
Table 3 The Igeo ,GD and EI values of heavy metals of soils derived from black shales distributed in
Central Hunan and other regions of the world

	东坪	烟溪	宁乡	桃江	遵义	韩国
Cu	0.89(1)	0.55(1)	0.57(1)	2.50(3)	0.77(1)	0.80(1)
Cd	2.86(3)	2.32(3)	-1.26(0)	2.58(3)	3.00(4)	3.30(4)
Cr	-0.28(0)	-0.27(0)	-0.36(0)	-0.01(0)	-	-0.57(0)
Co	0.08(1)	-0.22(0)	-3.08(0)	1.88(2)	-	0.32(1)
Pb	-0.35(0)	-0.46(0)	-1.07(0)	1.87(2)	-1.00(0)	-0.11(0)
Zn	0.29(1)	-0.13(0)	-3.27(0)	1.31(2)	0.94(1)	0.54(1)
Mn	-1.11(0)	-1.23(0)	-6.01(0)	2.04(3)	-	-
Mo	2.09(3)	3.56(4)	2.80(3)	3.04(4)	5.56(6)	2.62(3)
Ni	-0.17(0)	-0.39(0)	-1.43(0)	0.75(1)	1.62(2)	0.18(1)
V	0.74(1)	0.54(1)	0.72(1)	2.42(3)	-	-
U	1.22(2)	1.54(2)	2.64(3)	2.03(3)	-	2.7(3)
Sn	0.70(1)	0.48(1)	0.53(1)	0.50(1)	-	-
Sb	1.60(2)	1.44(2)	2.39(3)	4.41(5)	-	-
Tl	1.40(2)	1.65(2)	2.05(3)	2.02(3)	-	-
Th	0.53(1)	0.48(1)	0.68(1)	0.35(1)	-	0.24(1)
EI	3.11	3.65	4.49	7.14	18.58	4.50

注:括号内数字为重金属元素的污染等级 (GD)^[16]:1 级为无污染到中度污染,2 级为中度污染,3 级为中度污染到强污染,4 级为强污染,5 级为强污染到极强污染,6 级为极强污染;- 为数据缺失; 为自然风化区; 为采矿活动区

3. 1 重金属生物富集特点

重金属的生物有效性是指重金属元素在生物体内的吸收、积累或毒性程度^[18]。所以,黑色页岩地区土壤的重金属生物危害程度不仅与总量有关,还取决于重金属的赋存状态(包括溶解态和可交换态)。黑色页岩土壤中 As、Ni、V、Cr、Zn、Cu 等主要以残留态形式存在(90 %左右),而 Hg 和 Cd 主要以活动态形式存在^[6,8]。黑色页岩地区土壤一般呈酸性,湘中安化东坪、烟溪土壤的 pH 值分别为 6.78 和 5.01(表 2)。以碳酸态形式存在的重金属易被酸性溶液溶解而呈活动态,易被植物吸收而具较强的毒性。

韩国奥克中地区、中国遵义与陕西等地黑色页岩土壤的农作物重金属元素富集特征研究发现,这些地区的作物明显富集重金属元素^[3,8,10]。如奥克中地区的稻米中 Cu、Pb、Zn、Cd 等重金属的平均含量($n=56$)分别为 3.66 $\mu\text{g/g}$ 、0.52 $\mu\text{g/g}$ 、20.81 $\mu\text{g/g}$ 和 0.39 $\mu\text{g/g}$;依次分别是其他类型土壤上稻米相应含量^[22]的 1.59、1.19、1.25 和 6.46 倍。另外,植

物器官的不同部位对重金属元素有着不同的富集能力:叶一般更易富集重金属元素。奥克中地区的白菜的 Cu、Pb、Zn、Cd 的平均含量($n=2$)分别高达:14.2 $\mu\text{g/g}$ 、8.2 $\mu\text{g/g}$ 、49.7 $\mu\text{g/g}$ 和 1.58 $\mu\text{g/g}$;陕西安康黑色页岩土壤萝卜叶中的 Se、Cu、Zn、Mo 和 V 等含量分别高达 28 $\mu\text{g/g}$ 、4.67 $\mu\text{g/g}$ 、33.2 $\mu\text{g/g}$ 、50 $\mu\text{g/g}$ 和 1.05 $\mu\text{g/g}$ 。

黑色页岩地区土壤中不同的重金属元素有着不同的生物富集特征^[3,8]。Cd 的生物富集系数远高于其他元素,如遵义小竹和芥坡岭矿区,Cd 在烟叶中的富集系数分别高达 11.49 和 24.98,表明这些地区 Cd 的污染甚为严重。

3. 2 重金属污染效应的示踪

目前对黑色页岩地区土壤重金属污染与人体健康的关系,仅仅是借助统计资料进行的推测和判断^[19],并未找到可靠的地球化学证据。微量元素和同位素地球化学示踪技术已被广泛用于环境地球化学的各个研究领域^[20~25],特别是 Sr、Pb 同位素用于环境效应示踪研究的技术已经十分成熟^[22~25],因

此,结合主量元素和微量元素的分析研究,应用 Sr、Pb 同位素示踪的理论和技術,对黑色页岩土壤重金属污染及其环境效应进行示踪,探索黑色页岩土壤重金属污染的环境效应,将是今后研究工作的重点之一。

4 结 论

(1) 黑色页岩富集 As、Mo、Sb、Cd、Ni、Cu、V、U 和 Tl 等多种重金属元素,风化后会引起 Co、Ni、Zn、Cd 和 Sn 等重金属元素的淋滤析出,成为污染源。

(2) 黑色页岩地区的土壤不但富集 Cu、Cd、Cr、Co、Pb、Zn、Mo、Ni、V、U、Sn、Sb、Tl 和 Th 等重金属元素,而且受到 Mo、Sb、Cd、U、Tl、Cu、V、Sn、Th 等多种重金属的复合污染;采矿区的污染尤甚。

(3) 黑色页岩地区的土壤重金属污染会产生明显的负面环境效应,应引起高度关注。

参考文献(References):

- [1] Lavergren Ulf. Black Shale as a metal contamination source [D]. Sweden: Department of Biology and Environmental Science, 2005.
- [2] 彭勃, 吴甫成, 肖美莲, 谢淑容, 吕焕哲, 戴亚南. 黑色页岩资源功能和环境效应[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2): 153 - 158.
Peng Bo, Wu Fucheng, Xiao Meilian, Xie Shurong, Lu Huanzhe, Dai Ya 'nan. The resource functions and environment effects of Black Shales [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2005, 24(2): 153 - 158. (in Chinese with English abstract)
- [3] Pasava J. Kribek B, Zak K, Zeng M. Preliminary results of the study of toxic elements in soils and crop plants in areas of Ni-Mo black shale-hosted deposits (Zunyi region, South China) [J]. Mineral Exploration and Sustainable Development, 2003: 53 - 56.
- [4] Peng B, Zhao L S, Xiang L T, Mei L X, Fu C W, Huan Z L. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China[J]. Environmental Geology, 2004, 45(8): 1137 - 1147.
- [5] Chon H T, Cho C H, Kim K W, Hi S M. The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea[J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 69 - 76.
- [6] Ponavic M, Pasava J, Vymazalonva A, Kribek B, Deng H L, Luo T J, Li C Y, Zeng M G. Fractionation of toxic trace elements in soils around Mo-Ni black shale-hosted mines, Zunyi regional, southern China: Environmental implications [J]. Bulletin of Geoscience, 2006, 81(3): 197 - 206.
- [7] Peng B, Piestrzynski A, Pieczonka J, Xiao M L, Wang Z Y, Xie S X, Tang X Y, Yu C X, Song Z. Mineralogical and geochemical constraints on environmental impacts from waste rock at Taojiang Mn-ore deposit, central Hunan, China[J]. Environmental Geology, 2007, 52(7): 1277 - 1296.
- [8] Lee J S, Chon H T, Kim K W, Kim K W, Moon H S. 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[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 65: 61 - 78.
- [9] Lee J S, Chon H T, Kim J S, Kim K W, Moon H S. Enrichment of potentially toxic elements in areas underlain by black shales and slates in Korea[J]. Environmental Geochemistry and Health, 1998, 20: 135 - 147.
- [10] Fang W X, Hu R Z, Wu P W. Influence of black shales on soils and edible plants in the Ankang area, Shaanxi Province, P. R. China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 24: 35 - 46.
- [11] 于炳松, 陈建强, 李高武, 林畅松. 塔里木盆地寒武统底部黑色页岩地球化学及其岩石圈演化意义[J]. 中国科学(D 辑), 2002, 32(5): 374 - 382.
Yu Binsong, Chen Jianqiang, Li Gaowu, Lin Changsong. Geochemistry of the Low Cambrian black shales in Tarim basin, Xinjiang[J]. China Science (series D), 2002, 32(5): 374 - 382. (in chinese with English abstract)
- [12] Taylor S R, McClellan S M. The continental crust: Its composition and evolution [M]. London: Blackwell Scientific Publication, 1985: 65 - 68.
- [13] 张晓平. 西藏土壤环境背景值的研究[J]. 地理科学, 1994, 1(14): 49 - 55.
Zhang Xiaoping. Research on the environmental background values of soils in Xizang[J]. scientia geography sinica. 1994, 1(14): 49 - 55. (in chinese with English abstract)
- [14] Bowen H J M. Environmental chemistry of the elements [M]. London, Academic Press, 1979:333.
- [15] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 260 - 323.
Terminal of Environmental Monitoring of China. Background value of soil element in China[M]. Beijing: China Environ-

- mental Science Press, 1990: 260 - 323. (in Chinese)
- [16] Muller G Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108 - 118.
- [17] 童潜明. 湖南开发矿业污染环境的问题不能忽视[J]. *湖南地质科技情报*, 1990, 1: 11 - 14.
- Tong Qianming The environmental contamination caused by mining activities of Hunan Province can not be ignored [J]. *Hunan Geological Science and Technology Information*, 1990, 1: 11 - 14. (in chinese with English abstract)
- [18] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 刘强. 海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属含量及其生物效性的研究[J]. *矿物学报*, 2005, 4 (24): 239 - 244.
- Zhu Weihuang, Yang Yuangen, Bi Hua, Liu Qiang Resarch on the total bioavailable concentrations and bioavailability of Zn, Pb, Cu, Cd in soils in Hainan Province[J]. *Acta mineralogica Sinica*, 2005, 4 (24): 239 - 244. (in chinese with English abstract)
- [19] Petsch S T, Berner R A, Eglinton T L ^{14}C -dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering [J]. *Science*, 2001, 292 (11): 1127 - 1130.
- [20] Loukola-Ruskeeniemi K, Kantola M, Halonen T, Seppanen P, Kallio E, Kurki P, Savolainen H. Mercury-bearing black shales and human Hg intake in eastern Finland: Impact and mechanisms[J]. *Environmental Geology*, 2003, 43(2): 283 - 297.
- [21] Sutton P, Maskall J, Thornton I Concentrations of major and trace elements in soil and grass at Shimba Hills National Reserve, Kenya[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 1003 - 1016.
- [22] Miller E K, Blum J D, Frendland A J. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes[J]. *Nature*, 1993, 362: 438 - 441.
- [23] Rhodes M K, Carroll A R, Pietras J T, Beard B L, Johnson C M. Strontium isotope record of paleohydrology and continental weathering, Eocene Green River Formation, Wyoming [J]. *Geology*, 2002, 30(2): 167 - 170.
- [24] Erel Y, Blum J D, Roueff E, Ganor J. Lead and strontium isotopes as monitors of experimental granitoid mineral dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(22): 4649 - 4663.
- [25] Fernandez I, Olias M, Ceron J C, Rosa J D. Application of lead stable isotopes to the Guadamar Aquifer study after the mine tailings spill in Aznalcollar (SW Spain) [J]. *Environmental Geology*, 2005, 47(1): 197 - 204.