

黑色页岩的资源功能和环境效应

彭 渤¹, 吴甫成¹, 肖美莲², 谢淑容¹, 吕焕哲¹, 戴亚南¹

1. 湖南师范大学 资源与环境科学学院, 长沙 410081; 2. 中南大学 湘雅第三医院, 长沙 410013

摘 要: 利用 ICP-MS 等分析技术对典型黑色页岩的微量元素及 P、S 等组分进行了分析, 探讨了黑色页岩的化学特征、风化机制和微量元素富集特征, 阐明了黑色页岩的资源功能和环境效应。结果表明, 黑色页岩不但富含多种矿产资源, 产有大型、超大型多金属矿床, 而且可用作复合化肥以改良土壤。同时, 黑色页岩因风化分解释放 CO₂、产生酸性矿排水、释出重金属元素等而可能对环境产生严重影响, 引起环境问题。开发利用黑色页岩不但要充分认识其资源功能特征, 拓宽其应用途径, 而且要特别注意其可能引发的环境问题。

关 键 词: 黑色页岩; 风化; 资源功能; 环境效应

中图分类号: P588.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2005)02-153-06

黑色页岩是在循环极差的停滞水环境中沉积形成的、富含有机质(如有机碳等)和分散状(浸染状)黄铁矿的一类特殊岩石。该类岩石在全球分布广泛^[1~3], 化学性质特殊, 既是一种十分重要的矿物资源, 又具有特别重要的环境意义。深入认识其资源功能和环境效应特征, 对于更好地开发利用黑色页岩和环境保护等都具有重要的实际意义。

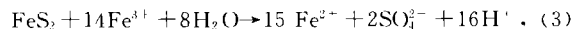
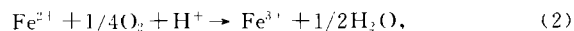
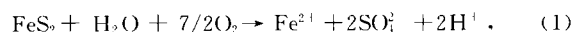
1 黑色页岩的化学特性

1.1 化学风化特征

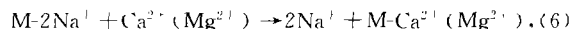
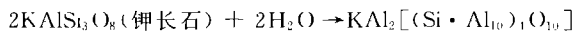
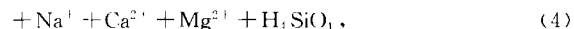
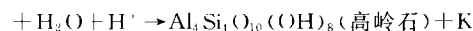
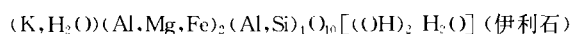
组成黑色页岩的矿物主要为石英、粘土矿物、钾长石、硫化物矿物(如黄铁矿等)、有机质及少量碳酸盐矿物(如方解石等)。如湘西北的震旦—寒武系黑色页岩^[1~7]含石英(31%~58%)、粘土矿物(22%~49%)、钾长石(2%~40%)、黄铁矿等硫化物(4%~8%)和有机质(1%~11%)。除石英外, 其余矿物在表生条件下都易被风化分解。黑色页岩的矿物粒径多为 1 μm 左右或更小^[1,5,7], 其中粘土矿物的粒径则多小于 0.1 μm^[6]。因此, 一旦发生风化反应, 矿物颗粒极易被分解。

黑色页岩形成于还原环境^[1~4]。表生条件下, 由于物理化学条件的改变(如氧化-还原电位升高等), 矿物相的平衡被破坏; 因而在 O₂、CO₂、H₂O 等化学活性组分的作用下, 发生一系列复杂的化学反

应而被风化分解。其中, 硫化物和有机质的氧化分解是主要反应。如黄铁矿在地表水—岩作用过程中, 可发生如下反应^[8]:



而被风化分解形成富含铁、硫的强酸性水溶液。酸性水溶液沿岩石裂隙渗透, 进而与长石、粘土矿物(M)作用, 发生水合(4)、水解(5)和离子交换(6)等反应:



从而使粘土矿物膨胀, 增强了岩石的渗透性, 导致岩石物理化学性质的根本改变。其中离子交换反应可使富 Na 离子的海相粘土矿物转变成富 Ca²⁺ 或 Mg²⁺ 离子的陆相粘土矿物。

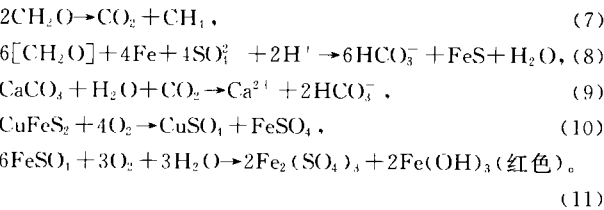
黑色页岩中的有机质主要以干酪根^[9]形式存在。两条途径可导致干酪根的氧化分解。一是自身发酵[反应(7)^[9]], 生成甲烷, 并释放 CO₂ 而被氧化分解。甲烷又可进一步被氧化产生 CO₂; 二是硫化物矿物氧化分解产生强酸性水溶液和过渡价态金属

收稿日期: 2004-10-08 收到, 12-01 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40002021); 湖南省杰出青年基金资助项目(01JZY2102-11)

第一作者简介: 彭渤(1965—), 男, 教授, 主要从事矿床地质和环境地球化学研究。

(如单质铁)共同作用于干酪根,发生如(8)^[10]的反应,使干酪根分解:



有机质氧化分解释放的 CO₂ 对黑色页岩的风化有特殊的作用:CO₂ 促进方解石等碳酸盐矿物的溶解;反应增强了水介质的酸性,促进了硅酸盐[如反应(4)]与硫化物矿物的氧化分解[如黄铜矿的氧化分解反应(10),(11)]。此外,微生物的作用也会促进黄铁矿、有机质的氧化分解。

总之,黑色页岩的化学风化反应具有循环递进的特征。硫化物的氧化分解因产生酸性水而引发并促进有机质的氧化分解、进而引起长石、粘土矿物的水解、水合与离子交换反应;而有机质的氧化分解因产生 CO₂,又反过来促进硫化物的氧化和长石、碳酸

盐矿物的风化分解。

1.2 微量元素富集特征

黑色页岩富集微量元素已为很多研究^[1,2,4,11]所证实。表 1 列举了湘西、新疆塔里木^[2]及美国 Mecca Quarry 地区^[1]黑色页岩的微量元素分析结果。与平均页岩^[12]相比,湘西下寒武系黑色页岩明显富集 As、Sc、Cd、Cr、Pb、Se、Sn、Tl、Cu、Zn、U、Th、V、Mo、Ni、Sb、Ba 等微量元素,其中 As、Cr、Se、U、V、Mo、Sb 等富集较强(富集系数大于 10);塔里木下寒武统黑色页岩则富集 Cd、Cr、Pb、Sr、Cu、Zn、U、V、Mo、Ni、Sb、Ba 等元素,以 Cr、Cu、V、Ba 等的富集最明显。美国 Mecca Quarry 地区的石炭-二叠系黑色页岩中富集的元素有 As、Sc、Cd、Cr、Se、Zn、U、V、Ni、Sb 等,以 Sc、Cd、Se、Zn、U、V、Mo、Sb 等富集较强。可见,虽然不同地区、不同层位的黑色页岩中微量元素富集特征不同,但总的看来,黑色页岩富集各种微量元素的特征十分明显的。

表 1 某些黑色页岩的微量元素含量

Table 1 Contents of trace elements in some black shales from some places of the world

元素	湖南湘西 ^①		新疆塔里木 ^②		美国 Mecca Quarry 地区 ^③		平均页岩 ^④
	变化范围	平均值 N=35	变化范围	平均值 N=12	变化范围	平均值 N=5	
As	80~2330	602.50	—	—	19~38	29.60	13
Sc	5.24~58.64	15.55	3.25~10.50	5.80	210~3880	2102	13
Cd	0.037~11.09	1.35	0.309~8.46	2.60	25~150	82	0.3
Cr	61.83~1193.4	200.63	119~1163	558.80	280~610	532	90
Co	0.607~53.61	21.05	1.34~9.38	4.20	—	—	190
Pb	11.7~184.1	52.79	14.8~54.8	37.80	—	—	20
Se	140~3140	915	—	—	67~251	174.80	0.6
Sn	2.37~24.26	9.63	0.64~3.04	1.60	—	—	6.0
Sr	12.59~406.2	123.62	215~3669	715.6	70~400	152	300
Tl	0.345~5.306	1.84	0.095~3.23	1.10	—	—	1.0
Cu	22.13~306.7	155.70	53.6~1038	237.80	—	—	45
Zn	4.67~867.6	150.11	60.9~553	281.70	1300~5300	2970	95
U	1.47~97.38	35.23	21.10~194.90	61.90	25~165	93.60	3.7
Th	1.27~54.65	15.97	1.34~8.25	4.00	6.50~10.10	7.80	12
V	72.86~12329.6	1780.55	290~12207	2595.70	210~3880	2102	130
Mo	0.84~176.60	38.02	1.10~78.90	30.80	40~2500	938	2.6
Mn	11.80~5991.80	608.86	—	—	100~360	238	850
Ni	2.96~316.10	89.34	38.80~303	93.10	270~530	382	68
Sb	3.69~850.40	137.23	1.11~9.79	7.70	7.80~68.80	36.32	1.5
Ba	197.60~42448	8362.43	378~26448	3509	165~900	333	580
P	62.46~2612.4	752.43	—	—	—	—	—
REE	108.06~786.15	287.22	93.45~703.25	284.38	—	—	—
Sc(%)	0.037~10.006	2.11	—	—	—	—	—
C _{有机} (%)	1.80~13.40	7.31	—	—	6.4~39.3	23.95	—

注:含量单位为 g/t;①由中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室 ICP-MS 分析,分析精度优于 8%,其中 As、Se、S 为 17 个样品的 XRF 分析结果;②、③、④依次据文献[2]、[1]、[12];—为没有数据

此外,黑色页岩还富集 Pd、Pt、Ir、Rh、Ru、Au、Ag 等贵金属元素。如湘西下寒武统牛蹄塘组黑色页岩强烈富集 Pd、Pt、Ir、Rh、Ru、Au、Ag 等^[11],塔里木下寒武统黑色页岩中 Pd、Pt、Ru、Au、Ag 的含量明显高于地壳平均值^[2],加拿大育空地区泥盆系

黑色页岩也富集贵金属元素^[13]。黑色页岩明显富集贵金属元素的特征,使其资源功能更加独特。

2 黑色页岩的资源功能

2.1 黑色页岩中富含多种矿产资源

黑色页岩富含磷、硫、石煤等重要化工、能源矿产。如华南及世界其他地区的磷矿、硫铁矿、石煤矿^[3,14]都产于黑色页岩之中。此外,还聚集铁、锰等黑色金属矿产。如我国的茶店锰矿^[3]、湘潭式锰矿^[3,11]、俄罗斯及世界其他地区的很多锰矿床^[15,16]产于黑色页岩中。有时候黑色页岩中还盛产铜、铅、锌等有色金属矿产,以及 V、U、Mo、Ni、Ta、Tl、Cd、Au、Ag、Pt、Pd、In、Ir 等贵金属资源。如密西西比型铅锌矿^[17~19]、俄罗斯西伯利亚的 U、Mo、V、Cu、Zn、Ni 等多金属矿床^[3]、捷克的 Zn-V-Ni-Cu-Mo-Au 多金属矿床^[20]、突尼斯的 Zn-Pb-Cd 矿床^[3]、美国^[21]、瑞士^[21]、加拿大^[13]、南非^[22]等地的铀、钒、铂族元素(PGE)矿床,以及我国湘西、贵州一带的 Ni-Mo-Pt-Pd-Au-Ag 矿床^[4,11,13]。我国已发现黑色页岩中富集 25 种元素^[23]。对波兰等一些中欧国家而言,产于黑色页岩中的 Au、Ag、Pt、Pd 等贵金属矿床则是它们最主要的金、银矿资源^[19,24]。黑色页岩的矿产资源功能可见一斑。

2.2 黑色页岩中产有大型、超大型矿床

在黑色页岩中产出的各种矿床中,一般 Sn、Pb、Zn、Cu、Au、Cd、Mn、Ge、V 及重晶石、石煤等可形成大型、超大型矿床^[24]。如北美密西西比型铅锌矿床^[17]、我国湖南锡矿山锑矿、广西大厂锡矿等^[12,23]、波兰西南部白垩系黑色页岩中的铜金矿床^[19,21]、俄罗斯西伯利亚的 U、Mo、V、Cu、Zn、Ni 多金属矿床^[3]、捷克的 Zn-V-Ni-Cu-Mo-Au 多金属矿床^[20]、突尼斯的 Zn-Pb-Cd 矿床^[3,22]等等。因此,从矿床规模看,黑色页岩也显示了重要的资源功能。

2.3 黑色页岩是潜在的“化肥”

大量分析结果^[1~4,5,7](表 1)表明,黑色页岩富集/富含磷、硫、有机质、稀土元素、及 Cu、Zn、Cr、Co、Mn、Mo、Sr 等各种微量元素。如果这些组分能以适当的形式释放出来并进入土壤,它就是一种很

好的天然化肥。与复合化肥^[25]的成分相比,黑色页岩富含稀土元素和微量元素。既然粉煤灰用于土壤改良效果较好^[26],那么理论上利用黑色页岩易于被风化分解并释出微量元素这一特点,也能使其在土壤改良中发挥作用。但目前看来,关键要解决适合施用土壤和化肥的配方问题,要排除硫化物氧化及有害重金属元素对土壤可能产生的负面影响等问题;这些问题的解决尚需进行有关试验研究。

初步研究表明,黑色页岩风化分解的化学肥效功能体现在如下方面:1)风化产物对土壤的微量元素组成有明显影响^[27]。风化分解出的微量元素在地表氧化条件下,因氧化而发生化合价变化,成为土壤溶液中的离子,而成为可被植物吸收利用的成分;2)黑色页岩中的磷、硫、有机质等组分在风化过程中转化成有用组分,也可被微生物降解而直接转化为土壤中的有用组分;3)有机质氧化分解释放的 CO₂ 既可参与土壤溶液起化学作用,又可直接参与植物的光合作用而被植物利用;4)黑色页岩风化释放的酸性溶液对土壤是有害的。能否通过控制用量和选择配方等措施以趋利避害,值得进一步试验研究。

以下以亚热带紫、红壤为例,探讨黑色页岩用于土壤改良的可行性。首先,黑色页岩与亚热带紫、红壤的主量化学组成相似。由表 2 可见:1)黑色页岩的 SiO₂、Al₂O₃ 含量明显低于紫、红壤;2)P₂O₅ 的含量明显高于紫、红壤的平均值;3)Fe、Mg、Ca、K、Na 等化学组分与紫、红壤相近。因此,将黑色页岩施入紫、红壤,有可能不会引起土壤中 SiO₂ 相对富集而影响土质。其次,亚热带紫、红壤一般呈弱酸性,pH 值为 4.5~5^[28]。酸性环境有利于黑色页岩中硫化物矿物和有机质的风化分解,即有利于上述(2)、(4)、(7)、(8)、(9)、(10)等反应的进行,它是一种有利于黑色页岩氧化分解的地球化学环境。

表 2 湖南下寒武统黑色页岩与紫红壤主量化学成分($\times 10^{-2}$)对比

Table 2 Chemical compositions of the Lower Cambrian black shales and the purplish red soils in Hunan

化学组分	湘西北黑色页岩 ^①		湖南紫色土 ^②		桃源红色土 ^③	
	变化范围	平均值 N=14	变化范围	平均值 N=17	变化范围	平均值 N=14
SiO ₂	37.29~75.99	61.40	53.58~83.02	67.38	65.33~77.27	71.47
TiO ₂	0.09~0.55	0.26	0.50~0.88	0.63	0.50~1.09	0.74
Al ₂ O ₃	3.76~15.27	7.76	7.57~24.99	12.53	8.8~16.91	13.20
Fe ₂ O ₃	1.64~9.51	4.54	2.29~8.31	4.85	3.98~6.83	5.19
MgO	0.40~7.45	1.79	0.60~2.61	1.38	0.53~1.58	1.07
CaO	0.18~10.17	2.65	0.03~7.78	2.75	0.33~0.97	0.64
K ₂ O	0.73~4.56	2.05	1.38~3.30	2.17	1.00~2.03	1.64
Na ₂ O	0.03~1.78	0.40	0.07~1.31	0.62	0.12~0.59	0.35
P ₂ O ₅	0.08~4.14	0.90	0.01~0.208	0.08	0.04~0.14	0.11
K ₂ O/Na ₂ O		5.13		3.50		4.69

注:①本文;②据文献[28];③据文献[29]

亚热带紫、红壤本身具有粘重、瘠薄、稀土含量低、保水性能差等特点^[28,29,30],是“改土”研究的重点之一。如果能用黑色页岩来改良,不但将发掘黑色页岩的资源功能,而且可望为土壤改良提供一种新的技术方法,不啻是一种“双赢”的方法。

3 环境效应

表生条件下,黑色页岩风化释出各种化学组分,会对环境产生直接的影响。

(1)释放 CO₂ 参与全球碳循环:黑色页岩的有机质主要(95%以上)为不能水解的、由聚甲烯碳链组成的干酪根^[8,9]。干酪根氧化、发酵[反应(4)、(5)]释放出 CO₂^[9,10]。有人估算了黑色页岩风化的 CO₂ 年释出量,如喜马拉雅地区恒河-布拉马普特拉河流域古生代黑色页岩的风化,每年释放 CO₂ 0.5×10¹² mol^[31];美国俄亥俄地区泥盆系黑色页岩风化 CO₂ 的年释出量为 0.5×10¹² mol^[32],纽约州的尤蒂卡地区 CO₂ 的年释出量则达 13×10¹² mol^[32]。对于有机碳含量多于 5%的黑色页岩,不但是地壳有机碳储库的组成部分^[8,9,32],而且释出的量大于地壳中硅质岩风化分解消耗的 CO₂ 量。如恒河-布拉马普特拉河流域的黑色页岩风化 CO₂ 的年释出量是该区硅质岩风化需要消耗 CO₂ 的量的三倍^[31]。据此,有人估算全球黑色页岩风化释出的 CO₂ 仅抵偿了硅质岩石风化从大气中消耗 CO₂ 的 8%^[32]。因此,黑色页岩风化释出的 CO₂ 是全球碳循环中不可忽视的有机碳组成部分。

(2)产生酸性矿排水,引起环境污染:富含黄铁

矿等硫化物的黑色页岩在地表水-岩作用过程中,由于硫化物的氧化分解,常常产生素有“红龙之害”之称的酸性矿排水。笔者曾于 2002 年 7 月 10 日在湖南桃江石煤矿附近风化露头上见到奥陶系黑色页岩(因人工开采石煤而被风化)中的“红龙”。其成分以 Fe²⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻、Cl⁻、Cu²⁺ 等为主^[33,34],并含有有机酸、Zn、As、Cd、Pb、Sb 等^[27,35]。pH 值一般为 3~5^[33~35]。“红龙”所到之处对环境的影响和危害极大,是黑色页岩分布区主要的环境问题之一。

(3)释出重金属元素,成为重金属污染源:黑色页岩风化释出的重金属微量元素对环境的影响颇大。如美国阿巴拉契亚地区流经黑色页岩的地表水明显富集 Cu、Pb、Zn、U 等重金属元素^[36];对泥盆系富硫铁矿的黑色页岩风化前后的对比研究^[37]表明,As、Co、Mo、Ni、Th、U、Zn 等重金属元素在风化过程中被淋滤释出。美国中西部二叠系含煤黑色页岩分布区的地表水中 Pb、Cd、Mn、Se、U、Zn 等重金属元素的含量远远超出了其最大环境容量值^[30]。笔者对湘西下寒武统黑色页岩风化过程中 Co、Ni、Zn、Cd、Sn 等重金属元素的风化释出率定量估算^[27]结果见表 3。根据微量元素的风化释出率,并参照黑色页岩中的元素含量,即可估算单位质量黑色页岩风化引起重金属元素释出的量(计算公式:释出量=释出率×元素浓度值×岩石质量)。如太平剖面,1 kg 黑色页岩风化可释出 Co、Ni、Zn、Cd、Sn 的量依次为 18.2 g、259.2 g、826.9 g、10.5 g、2.18 g^[27]。可见风化过程中重金属元素释出的量是十分可观的,是一种十分重要的重金属污染源,应引起高度重视。

表 3 湖南部分黑色页岩风化剖面一些重金属元素含量分析和释出率计算

Table 3 Content and release percent of some heavy metals in black shale weathering profiles distributed in Hunan, China

地 点	太平剖面		麻田剖面		桃江剖面	
	含量(10 ⁻⁶)	释出率(%)	含量(10 ⁻⁶)	释出率(%)	含量(10 ⁻⁶)	释出率(%)
Co	30.51	59.75	32.37	79.54	29.49	67.81
Ni	316.1	82.09	52.64	28.37	168.1	84.67
Zn	867.4	95.31	69.21	58.67	397.2	82.51
Cd	11.09	94.62	0.151	87.57	3.244	85.93
Sn	6.545	33.26	24.26	19.33	10.406	24.90

注:重金属元素含量值由中科院广州地球化学研究所同位素实验室 ICP-MS 分析

4 讨论与结论

黑色页岩的矿产资源功能已受到高度重视^[3~7,11,13,22],而作为复合化肥进行土壤改良的功能尚待发掘。特别是它的环境效应。应该作为一项系

统工程来考虑。

(1) 黑色页岩具有强大的资源功能,富含多种矿产资源,产有大型、超大型矿床,而基于其风化分解的地球化学原理可将其用作复合化肥改良土壤。

(2) 黑色页岩化学性质活泼,表生条件下风化

分解可释放 CO_2 , 产生酸性矿排水, 释出重金属元素。这一系列作用和产物对环境产生严重的影响, 引起重要的环境问题, 应当引起重视。

参考文献 (References):

- [1] Coveney Jr R M, Leventhal J S, Glascock M D, Hatch J R. Origins of metals and organic matter in Mecca Quarry shale member and stratigraphically equivalent beds across the Midwest [J]. *Economic Geol.*, 1987, 82: 915—933.
- [2] 于炳松, 陈建强, 李兴武, 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)*, 2002, 32(5): 374—382.
Yu Binsong, Chen Jianqiang, Li Xingwu, Lin Changsong. Geochemistry of the Low Cambrian black shales in Talimu basin, Xinjiang [J]. *China Science (D)*, 2002, 32(5): 374—382. (in Chinese)
- [3] 王登红. 与黑色岩系有关矿床研究进展[J]. *地质地球化学*, 1997, 2: 85—88.
Wang Denghong. Ore deposits relative to black shales [J]. *Geology-Geochemistry*, 1997, 2: 85—88. (in Chinese with English abstract)
- [4] 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 陈南生. 某地下寒武统含镍钴多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点[J]. *地球化学*, 1973, 3: 143—168.
Fan Delian, Yang Xiuzhen, Wang Lianfang, Chen Lansheng. Petrology and geochemistry of the Mo-Ni bearing black shales [J]. *Geochemistry*, 1973, 3: 143—168. (in Chinese)
- [5] 饶雪峰, 范德廉. 湘中桃江中奥陶系黑色岩系岩石学地球化学及成因[J]. *岩石学报*, 1990, 6(3): 69—86.
Yao Xuefeng, Fan Delian. Petrology and geochemistry of the Ordovician black shales in central Hunan, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1990, 6(3): 69—86. (in Chinese with English abstract)
- [6] 黄文楷. 湘西震旦—寒武系页岩中粘土矿物和层状变质矿物的研究[J]. *湖南地质*, 1989, 8(1): 54—59.
Huang Wenkai. Clay and metamorphic minerals in the Cambrian black shales in western Hunan [J]. *Hunan Geology*, 1989, 8(1): 54—59. (in Chinese with English abstract)
- [7] 吴朝东, 陈其英, 雷家锦. 湘西震旦—寒武纪黑色岩系的有机岩石学特征及其形成条件[J]. *岩石学报*, 1999, 15(3): 453—462.
Wu Caodong, Chen Qiyong, Lei Jiajin. Petrology and genetic condition of the Sinian—Cambrian black shales in western Hunan [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1999, 15(3): 453—462. (in Chinese with English abstract)
- [8] Petsch S T, Eglinton T I, Edwards K J. ^{14}C -dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering [J]. *Science*, 2001, 292: 1127—1130.
- [9] Littke R, Klusmann U, Krooss B, Leythaeuser D. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics [J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1991, 55(6): 3369—3378.
- [10] Dinh H T, Kuever J, Mubamnn M, Hassel W, Stratmann M, Widdel F. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms [J]. *Nature*, 2004, 427: 829—832.
- [11] 涂光炽, 等. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 83—85.
Tu Guangzhi, et al. Low-temperature Geochemistry [M]. Beijing: Science Publishing House, 1998. 83—85. (in Chinese)
- [12] Mason B, Moore C B. Principles of geochemistry (4th ed.) [M]. New York: Wiley, 1982. 46—47, 176—177.
- [13] Horan M F, Morgan J W, Grauch R I, Coveney Jr R M, Murochick J B, Hulbert L J. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PEG-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou Provinces, China [J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1994, 58(1): 257—265.
- [14] 叶连俊, 陈其英, 刘魁梧. 工业磷块岩的物理富集成矿说[J]. *沉积学报*, 1987, 5(3): 135—148.
Ye Lianjun, Chen Qiyong, Liu Kuifu. Physical metallogeny for the economic phosphate rocks [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1987, 5(3): 135—148. (in Chinese with English abstract)
- [15] Calvert S E. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for environmental of formation of black shales [J]. *Econ. Geol.*, 1996, 91(1): 36—47.
- [16] Liu T B, Fan D L. Origin of the black shale-hosted Chadian phosphorus-manganese deposit [J]. *Econ. Geol.*, 1996, 91(1): 48—54.
- [17] Leach D L, Bradley D, Lewchuk M T, Symons D T A, Marsily G. Mississippi valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age—dating research [J]. *Miner. Deposita*, 2001, 26(2): 180—188.
- [18] Loukola-Ruskeemiemi K. Geochemistry and genesis of the black shale-hosted Ni-Cu-Zn deposit at Talvivaara, Finland [J]. *Econ. Geol.*, 1996, 91: 80—110.
- [19] Kucha H. Platinum group metals in the Zechstein copper deposits, Lower Silesia, Poland [J]. *Econ. Geol.*, 1982, 77: 1578—1591.
- [20] Pasava J. Origin of proterozoic metal-rich black shales from the Bohemian massif, Czech Republic [J]. *Econ. Geol.*, 1996, 91: 1—3.
- [21] Leventhal J S. Comparison of organic geochemistry and metal enrichment in two black shales: Cambrian Alum Shale of Sweden and Devonian Chattanooga Shale of United States [J]. *Miner. Deposita*, 1991, 26(2): 104—112.
- [22] Meyer F M et al. The geochemistry of black shales from the Chuniesport group Transvaal sequence, eastern Transvaal, South Africa [J]. *Econ. Geol.*, 1996, 91: 111—121.
- [23] 涂光炽, 等. 中国超大型矿床(I) [M]. 北京: 科学出版社, 2000, 204—219.
Tu Guangzhi et al. Super-large ore deposits in China [M]. Beijing: Science Publishing House, 2000. 204—219. (in Chinese)

- [24] Piestrzynski A, Wodzicki A. Origin of the gold deposit in the Polkowice, West Mine, Lubin-Sieroszowice mining district, Poland [J]. *Miner. Deposita*, 2000, 35(1): 37—47.
- [25] 陈福兴, 姚造华, 徐明岗. 红壤复合改良剂研制及其功效[J]. *土壤肥料*, 2000, 1: 42—44
Chen Fuxing, Yao Zaohua, Xu Minggang. Material used for red soil improvement [J]. *Soil Fertilizer*, 2000, 1: 42—44. (in Chinese)
- [26] 徐红. 施粉煤灰农田和作物的有害元素含量及其影响评价[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1999, 18(1): 29—32
Xu Hong. Analysis of impact from fly ash on soil and crop in farmland [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 1999, 18(1): 29—32. (in Chinese with English abstract)
- [27] Peng B, Song Z L, Tu X L, Xiao M L, Wu F C, Lu H Z. Heavy metal release during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China [J]. *Environ. Geol.*, 2004, 45(8): 1137—1147.
- [28] 湖南省农业厅. 湖南土壤[M]. 北京: 农业出版社, 1989. 84—172.
Bureau of Hunan Agriculture. *Soils in Hunan* [M]. Beijing: Agricultural Press, 1989. 84—172 (in Chinese)
- [29] 龚子同, 等. 华中亚热带土壤[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1983, 76—101.
Gong Zitong, *et al.* *Soils distributed in central China* [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1983. 76—101. (in Chinese)
- [30] Coveney R M, Tao S. Metal pollution from Late Paleozoic black shales of the Midwestern United States[DB/OL]. GSA Annual Meeting, Environmental Geoscience II. <http://www.gsa.confex.com/gsa/2001AM>.
- [31] France-Lanord C, Derry L A. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion [J]. *Nature*, 1997, 390: 65—67.
- [32] Jaffe L A, Peucker-Ehrenbrink B, Petsch S T. Mobility of rhentum group elements and organic carbon during black shale weathering[J]. *Earth and Plan. Sci. Lett.*, 2002, 198: 339—353.
- [33] Moses C O, Nordstrom D K, Hernan J S, Mills A L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 1561—1571
- [34] Sullivan P J, Yelton J L, Reddy K J. Iron sulfide oxidation and the chemistry of acid generation [J]. *Environ. Geol. Water Sci.*, 1988, 11(3): 289—295.
- [35] 卢龙, 王汝成, 薛纪越, 陈俊. 黄铁矿风化过程中元素的活性及对环境的影响[J]. *地质论评*, 2001, 47(1): 96—101.
Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, Chen Jun. Element mobility during pyrite weathering and its effects on environment [J]. *Geological Review*, 2001, 47(1): 96—101. (in Chinese with English abstract)
- [36] Nora F, Scott S, Schultz A P, *et al.* 2002 Geochemical, mineralogical, and environmental characteristics of metamorphosed black shales of the Central Appalachians, with comparisons to metalliferous shales of the Northern Appalachians[DB/OL]. USGS Appalachian Region Science. <http://www.appalachianregionscience.usgs.gov>.
- [37] Tuttle M L W, Goldhaber M B, Breit G N. Mobility of metals from weathering black shale: the role of salt efflorescences [DB/OL]. Environmental Geoscience II. <http://www.gsa.confex.com/gsa/2001AM>
- [38] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 刘强. 土壤稀土元素地球化学研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(3): 259—264.
Zhu Weihuang, Yang Yuangen, Bi Hua, Liu Qiang. Progress in geochemical study of rare earth elements in soils [M]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(3): 259—264. (in Chinese with English abstract)

The Resource Functions and Environment Effects of Black Shales

PENG Bo¹, WU Fu-cheng¹, XIAO Mei-lian², XIE Shu-rong¹, LÜ Huan-zhe, DAI Ya'nan¹

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

2. Xiangya 3rd Hospital, Central-South University, Changsha 410013, China

Abstract: The concentrations of trace elements, P and S of the black shales distributed in some important areas in Hunan, China were analyzed by ICP-MS in this study. Based on the chemical characteristics, weathering mechanism, and trace element enrichment of the black shales, the resource functions and environmental impacts were elucidated. This study indicates that the black shales could be the hosts of many sorts of mineral resources including some large or superlarge polymetallic ore deposits, or could be treated as compound fertilizer for improving soil quality mainly due to their chemical composition and weathering properties. However, the release of carbon dioxide, the acidic drainage, and the dissolution of heavy metals caused by the weathering of the black shales could cause heavy environmental impacts. Therefore, both the resource functions and environment impacts should be taken into account in the process of exploiting for mineral resources in black shales, and producing chemical fertilizer from black shales. This is for the purpose of developing the resources in black shales under the precondition of preventing environmental impact.

Key words: black shale; weathering; resource function; environmental effect