

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023123001

胡弘桀, 彭渤, 邬思成, 等. 湘西黑色页岩关键带铅的分布及活动特征[J]. 环境化学, 2024, 43(8): 2728-2740.

HU Hongjie, PENG Bo, WU Sicheng, et al. Distribution and mobility characteristics of lead in critical zones of black shales in Western Hunan[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (8): 2728-2740.

湘西黑色页岩关键带铅的分布及活动特征^{*}

胡弘桀^{1,2} 彭渤^{1,2 **} 邬思成^{1,2} 吴能球^{1,2} 谢淑容^{1,2} 杨霞^{1,2}

(1. 湖南师范大学地理科学学院, 长沙, 410081; 2. 湖南师范大学环境重金属污染机理与生态修复重点实验室,
长沙, 410081)

摘要 本研究对湘西一带发育于下寒武统黑色页岩关键带上的新鲜黑色页岩、风化黑色页岩和黑色页岩土壤进行系统采样和元素地球化学分析, 探讨黑色页岩关键带铅(Pb)的分布和循环活动特征。结果表明, 该区黑色页岩相对富集SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等惰性组分和Pb、Zn、Cu、Cd等重金属, 而亏损MgO、Na₂O、K₂O等活性组分。黑色页岩关键带上Pb含量变化在2.3—80 mg·kg⁻¹之间, 分布不均匀且Pb富集不明显(EF<1.5), 自新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤, 其富集程度趋于降低。质量平衡计算表明, 黑色页岩风化过程中, 赋存于硫化物矿物中的Pb等重金属活动性较强, Pb随黄铁矿等硫化物氧化分解而淋滤释出, 淋滤释出率平均达-21.9% (n=36); Pb等重金属在黑色页岩风化的淋滤释出后, 于成土作用过程中进一步被淋滤释出, 淋滤释出率平均达-29.8% (n=36)。黑色页岩风化-成土过程中Pb的淋滤释出与黑色页岩中钙质含量低, 硫化物氧化分解产生的酸难于被中和等因素有关。

关键词 黑色页岩关键带, 主量元素, 风化-成土作用, Pb的活动性, 湘西。

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Distribution and mobility characteristics of lead in critical zones of black shales in Western Hunan

HU Hongjie^{1,2} PENG Bo^{1,2 **} WU Sicheng^{1,2} WU Nengqiu^{1,2}
XIE Shurong^{1,2} YANG Xia^{1,2}

(1. College of Geographical Sciences, Hunan Normal University, Changsha, 410081, China; 2. Key Laboratory of Environmental Heavy-Metal Contamination and Ecological Remediation, Hunan Normal University, Changsha, 410081, China)

Abstract This paper reports the results of a geochemical study on the so-called black shale critical zones by analyzing the concentrations of major elements and heavy metals lead and others in fresh black shales, weathered black shales, and soils derived from black shales of the Lower Cambrian in western Hunan province of China. The results showed that the black shales in this area was relatively rich in major elements SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃, and heavy metals Pb, Zn, Cu, Cd and others; and depleted in mobile elements in MgO, Na₂O, and K₂O and others. Concentrations of Pb in the black

2023年12月30日收稿(Received: December 30, 2023).

* 湖南省“十四五”重点学科地理学建设项目(地理学-5010002), 湖南省发育生物与生育物种优势特色学科群建设项目(2022XKQ0207), 湖南省教育厅重点项目(18A012)和湖南省自然科学基金(2022JJ30030)资助。

Supported by the “14th Five-Year Plan” Key Discipline Geography Construction Project of Hunan Province (Geology-5010002), the Development Biology and Reproductive Species Dominant Characteristic Discipline Group Construction Project of Hunan Province (2022XKQ0207), the Key project of Hunan Department of Education (18A012) and the Natural Science Foundation Project of Hunan Province (2022JJ30030).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: pengbo@hunnu.edu.cn

shale critical zones varied from 2.3—80($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), suggesting Pb was heterogeneously distributed in the rocks of the critical zones, and the enrichment of Pb in the critical zones was insignificant ($\text{EF}<1.5$). The enrichment degrees of Pb decreased from those in the fresh black shales, to the weathered black shales, and then to soils derived from black shales. Results of the mass balance calculation showed that Pb and other metals that were enriched within sulfide minerals of the black shales displayed a strong mobility, for which Pb and other metals were released from the critical zones during the oxidization of sulfide minerals (e.g., pyrite), with release proportion in average of -21.9% ($n=36$). Moreover, Pb and other metals were further strongly released out from the system during the pedogenesis followed the weathering processes, with a release proportion in average of -29.8% ($n=36$). The release of Pb during weathering and soil formation processes was associated closely with the low contents of CaO in the black shales, because such a low concentration of CaO in black shales would hardly lead to the neutralization of the acids produced during sulfide oxidization during weathering.

Keywords black shale critical zone, major element, process of rock weathering and soil formation, Pb mobility, the western Hunan province.

黑色页岩是形成于闭塞的海相还原环境、富含有机质和硫化物矿物(如黄铁矿等)的,具有特殊化学组成的沉积岩,其最典型的特征就是因富含硫化物矿物和有机质而富集Pb、Zn、Co、Ni、Mo、Cd等多种重金属^[1-3]。故发育于黑色页岩之上的地球关键带即“黑色页岩关键带”也是具特殊化学组成的地球关键带^[4-5]。黑色页岩关键带重金属的分布和活动特征是黑色页岩关键带研究的重要科学问题^[6-7]。Pb是人体不需要的有害元素,又是化学性质相对稳定的不活泼重金属。黑色页岩中的Pb常与Cd、Zn、Cu等重金属一起赋存于硫化物矿物中^[8-9],而风化过程中硫化物矿物的氧化分解是黑色页岩关键带过程的重要化学作用^[2,10-11]。因此,探讨黑色页岩关键带Pb的分布和活动特征,不但具有重要的生态环境意义,而且对于借助Pb同位素分析,来示踪分析关键带过程中重金属的循环活动及其对区域环境的影响等,都具有重要的理论意义和实际应用价值^[5-11]。

以往对湘西一带黑色页岩关键带的研究,借助黑色页岩风化剖面的地球化学分析,探讨了Pb等重金属的活动特征^[2,12-13],但采样范围较为局限、样品数量较少,单一剖面采样不具有较好的代表性,且缺乏对Pb自新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤活动性差异的对比分析,由于黑色页岩化学组成的极不均匀性特征,使得借助质量平衡方程对黑色页岩风化过程中Pb等重金属的活动性分析,存在不确定性^[2-15]。故本次工作以湘西东坪、烟溪、辰溪等地下寒武统黑色页岩风化剖面为研究对象进行了系统采样,通过对多个风化剖面上分布的新鲜黑色页岩、风化黑色页岩,和发育于黑色页岩上的土壤,即黑色页岩土壤^[14-16]进行元素地球化学分析,借助统计分析的方法,来探讨黑色页岩关键带过程中Pb等重金属的分布和活动特征,为黑色页岩关键带重金属活动的环境效应研究提供科学参考。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 黑色页岩关键带特征

湘西一带广泛分布有下寒武统黑色页岩^[17],是华南巨型黑色页岩带(SBH)^[2]的重要组成部分(图1a)。湘西黑色页岩主要为下寒武统牛蹄塘组富含有机质的碳质黑色页岩^[2,17],该套岩系出露厚度在260 m,地层时代为(536 ± 5) Ma^[18]。黑色页岩矿物组成主要包括:石英、钠长石、钾长石等碎屑矿物,蛋白石等胶体矿物,高岭石、绿泥石等黏土矿物,方解石、白云石等碳酸盐类矿物,黄铁矿、褐铁矿、针铁矿等含铁矿物,及有机质等其他矿物^[19-21]。大量研究表明,该套黑色页岩富含Pb、V、Co、Ni、Mo、U、Mn、Cu、Zn等多种重金属^[2,17,20,22]。因此,湘西黑色页岩关键带是富含硫化物矿物和有机质、富集Pb等多种重金属微量元素的特殊地球关键带。

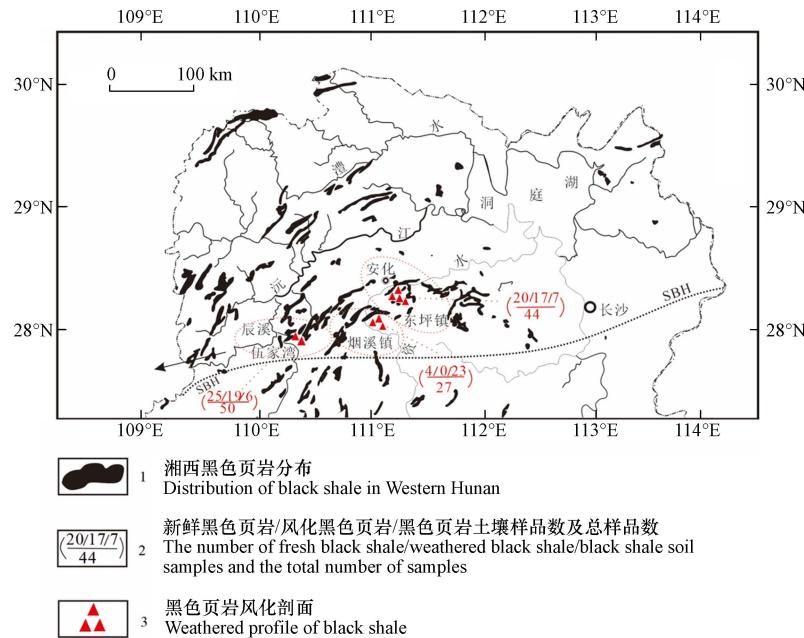


图1 湘西黑色页岩分布略图(依已有研究^[2,16,23]修编)

Fig.1 Map showing the distribution of the Lower Cambrian black shales in Western Hunan
(modified based on existing research^[2,16,23])

1.2 样品

本研究对湘西安化县东坪、烟溪,怀化辰溪等地下寒武统黑色页岩关键带上分布的典型黑色页岩风化剖面进行系统采样,在2个剖面系统采集新鲜黑色页岩(FBS)(n=49),风化黑色页岩(WBS)(n=36)、黑色页岩土壤(BSS)(n=36)样品。其中,新鲜黑色页岩样品为未暴露地表、表面新鲜并呈黑色的岩石样品,具有岩石结构致密、掂提重实、原生构造(如微层理)发育,可见原生矿物(如细粒黄铁矿等)分布等特征;而风化黑色页岩则是长期暴露地表、岩石表面明显褪色的岩石样品。岩石因风化程度不同而呈灰色、灰白色,褐黄色、褐红色,黄白色、黄红色、土黄色等不同颜色,具有岩石结构疏松或破碎、掂提质轻、原生(如微层理等)构造消失(甚至呈土状)、原生矿物发生蚀变或者消失等特征;黑色页岩土壤即是专指发育于黑色页岩之上、以黑色页岩为成土母岩,经历风化-成土作用而形成的结构疏松、发育植物残根、颜色以黄褐或黄红色为主的黄壤^[2,15-16]。本次工作采集样品的剖面分布如图1b,其中安化梅城和怀化辰溪两典型风化剖面及样品分布图如图2所示。野外样品(单个样品重1.5—2.0 kg)装入干净的塑料封口袋带回实验室。

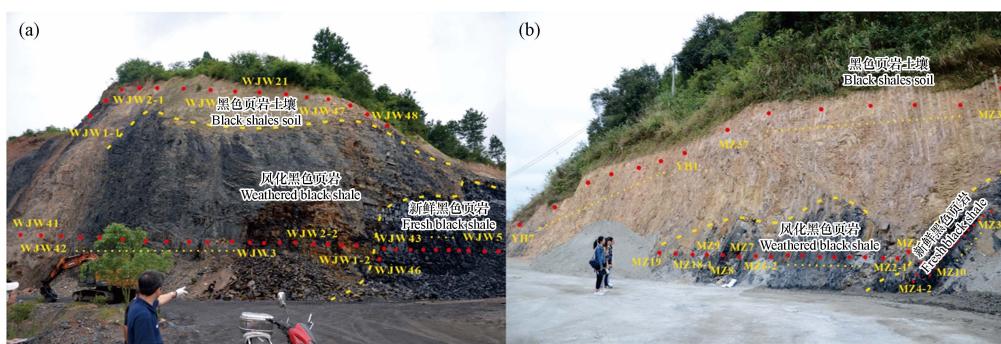


图2 野外样品采集示意图
a、b 分别为安化梅城和怀化辰溪采样点

Fig.2 Photos showing the weathering profiles and sample locations in the field
a and b are the sampling points of Meicheng in Anhua and Chenxi in Huaihua respectively

1.3 分析方法

新鲜岩石、风化岩石和土壤样品于烘箱中40 °C条件下烘干,破碎过60目筛得粉末样,再用玛瑙研钵研磨过200目(<75 μm)筛,得到粉末样,备元素分析用。

元素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。其中, 主量元素用 PW2404 型 X 射线荧光分析仪(XRF)进行分析, 样品处理和分析方法、分析精度等参见文献[2,16]。

微量元素分析在 Perkin-Elmer Elan 6000 型等离子质谱仪(ICP-MS)上进行。40.0 mg 粉末样置于 Teflon 密闭容器中, 加 1 mL 浓 HF 和 0.3 mol·L⁻¹HNO₃(1:1), 超声波振荡后于电热板上蒸干, 然后再加入 1 mL 浓 HF 和 0.3 mL HNO₃(1:1)于 100 ℃ 下密封加热 7 d。样品蒸干后再加 2 mL HNO₃(1:1)恒温 24 h 后再蒸干, 加 2 mL HNO₃(1:1)溶解, 然后用 1% 的 HNO₃ 将样品移至 50 mL 容量瓶, 加 Rh 内标液, 以 1% HNO₃ 稀释备 ICP-MS 分析用。工作条件: RF 功率 1000—1100 W, 雾化器流速 1.14 L·min⁻¹, 等离子体氩气流速 15 L·min⁻¹, 辅助氩气流速 1.2 L·min⁻¹, 透镜电压为自动聚焦, 扫描方式为跳峰, 积分时间 100 ms, 测定极限 10×10⁻⁹, 用标准样 GSR-3 进行 7 次平行测定, 元素分析精度(相对标准偏差, RSD)小于 5%。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 主量元素

湘西黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩和黑色页岩土壤主量元素分析结果统计如表 1 所示。

表 1 湘西黑色页岩关键带新鲜、风化黑色页岩及土壤主量元素(%)和微量元素(mg·kg⁻¹)含量统计结果

Table 1 Statistical results of concentrations of major(%) and trace elements(mg·kg⁻¹) in fresh and weathered black shales and the soils derived from the black shales in critical zones of black shale in western Hunan

元素 Element	新鲜黑色页岩(n=49) Fresh Black Shale				风化黑色页岩(n=36) Weathered Black Shale				黑色页岩土壤(n=36) Black Shales Soil				背景值 Background value		
	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	Cv/%	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	Cv/%	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	Cv/%	上地壳 UCC ^[24]	北美页岩 NASC ^[25]	中国平均 土壤 CAS ^[27]
SiO ₂	5.22	81.41	63.47	36.94	22.47	77.33	65.30	18.68	55.95	85.39	70.68	9.50	65.50	64.80	65.00
TiO ₂	0.04	0.83	0.39	50.85	0.17	0.86	0.58	37.68	0.28	1.14	0.82	27.87	0.65	0.70	0.72
Al ₂ O ₃	1.58	15.48	8.00	45.08	4.08	17.53	11.96	32.98	4.41	20.96	11.93	31.87	13.65	16.90	12.60
Fe ₂ O ₃	0.62	11.13	2.79	80.31	1.14	37.44	7.40	98.86	3.01	7.85	5.34	26.30	5.35	5.66	4.60
MnO	0.00	0.01	0.01	51.90	0.00	0.22	0.02	211.96	0.00	0.10	0.04	59.93	0.10	0.06	0.08
MgO	0.61	4.69	1.46	76.87	0.17	4.50	1.29	58.87	0.25	6.03	1.11	83.54	2.52	2.86	1.80
K ₂ O	0.41	4.50	2.21	51.36	0.08	4.18	2.63	48.73	0.46	4.34	2.11	34.62	2.58	3.97	2.50
CaO	0.06	45.26	6.56	236.48	0.07	18.93	1.87	252.49	0.08	0.44	0.17	47.60	3.31	3.63	3.20
Na ₂ O	0.10	0.34	0.13	53.21	0.10	0.11	0.10	2.87	0.09	0.23	0.13	24.20	2.75	1.14	1.60
P ₂ O ₅	0.02	0.40	0.09	98.93	0.03	1.90	0.27	169.68	0.07	0.51	0.16	62.86	0.15	0.13	0.12
LOI	6.10	41.18	14.53	74.45	3.86	29.01	8.33	67.33	4.90	10.63	7.16	20.06	0.91	3.28	2.91
总量	99.64	100.01	98.63	0.34	99.34	100.12	99.75	0.23	96.56	99.99	99.66	0.56			
Pb	2.31	80.23	23.85	61.80	13.07	54.58	25.68	32.08	21.34	68.57	33.03	26.56	18.00	20.00	23.00
Cu	4.36	260.60	38.62	111.85	6.56	366.40	85.73	108.58	28.40	124.70	54.94	43.85	32.00	25.00	24.00
Zn	11.62	2352.10	136.68	242.55	46.55	342.20	107.97	59.74	29.30	227.00	101.67	41.73	70.00	71.00	68.00
Cd	0.07	10.44	1.09	210.41	0.25	32.30	2.37	259.06	0.17	1.26	0.54	47.29	0.079	0.30	0.09
ICV	0.69	60.10	8.00	18.00	0.65	10.30	1.750	2.26	0.62	3.13	0.89	0.39	1.77	1.46	1.56
CIA	52.50	76.40	72.30	7.00	74.80	96.30	79.80	4.99	76.30	85.80	81.40	2.53	53.55	67.74	61.25
WIP	11.20	31.20	18.20	60.50	31.50	29.20	19.60	73.50	38.50	32.60	16.30	55.90	41.45	36.83	31.90
WB	-130.00	-7.70	-29.80	36.40	-26.50	-0.44	-8.82	5.84	-21.9	8.80	-1.15	7.90	-22.86	-15.04	-13.48

注: 总量包括 LOI 的含量; UCC—上地壳^[24]; 其中, CIA、WIP、WB 等指数都采用各氧化物的摩尔百分比计算。

The total amount includes the content of LOI; CIA, WIP, WB and other indices are calculated using the molar percentage of each oxide.

表1可见,总体上新鲜黑色页岩、风化黑色页岩和黑色页岩土壤的主量元素组成没有明显的区别,且三者的主量元素组成与上地壳^[24]、北美页岩^[25]的主量元素组成可对比。如新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤三者SiO₂的平均含量在63.47%—70.68%之间,Al₂O₃平均含量在8.00%—11.96%之间,与上地壳^[24]、北美页岩^[25]相应值可对比。但新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤的主量元素含量变化较大,且自新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤,主量元素的含量变化趋于减小,如SiO₂的含量变异系数(CV)依次自36.94%变到18.68%,再变到9.50%(表1),暗示自新鲜黑色页岩到风化黑色页岩,再到黑色页岩土壤,岩石/土壤化学组成趋于相对均一。这与已有研究^[6-7,16]得到的结果近一致。

此外,化学性质相对稳定的主量元素如SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等自新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤,含量趋于升高,如SiO₂平均含量依次由63.47%→65.30%→70.68%;而化学性质活泼的元素如CaO、MgO、Na₂O、K₂O、LOI等自新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤,含量趋于降低,如CaO的平均含量由6.56%→1.87%→0.17%(表1)。P₂O₅的含量依次趋于升高,这可能与表层土壤生物活动增强特别是植物的生长对磷等营养元素的吸收有关^[26]。

上述主量元素含量变化特征在主量元素含量变化图(图3)上得到很好的体现,新鲜黑色页岩和风化黑色页岩的投影点明显分散,而黑色页岩土壤的投影点明显相对集中(图3)。但所有主量元素与SiO₂均不显示明显的线性关系,暗示影响岩石/土壤主量元素含量变化的因素多样,与岩石形成的沉积环境、以及岩石风化-成土等多种因素有关。

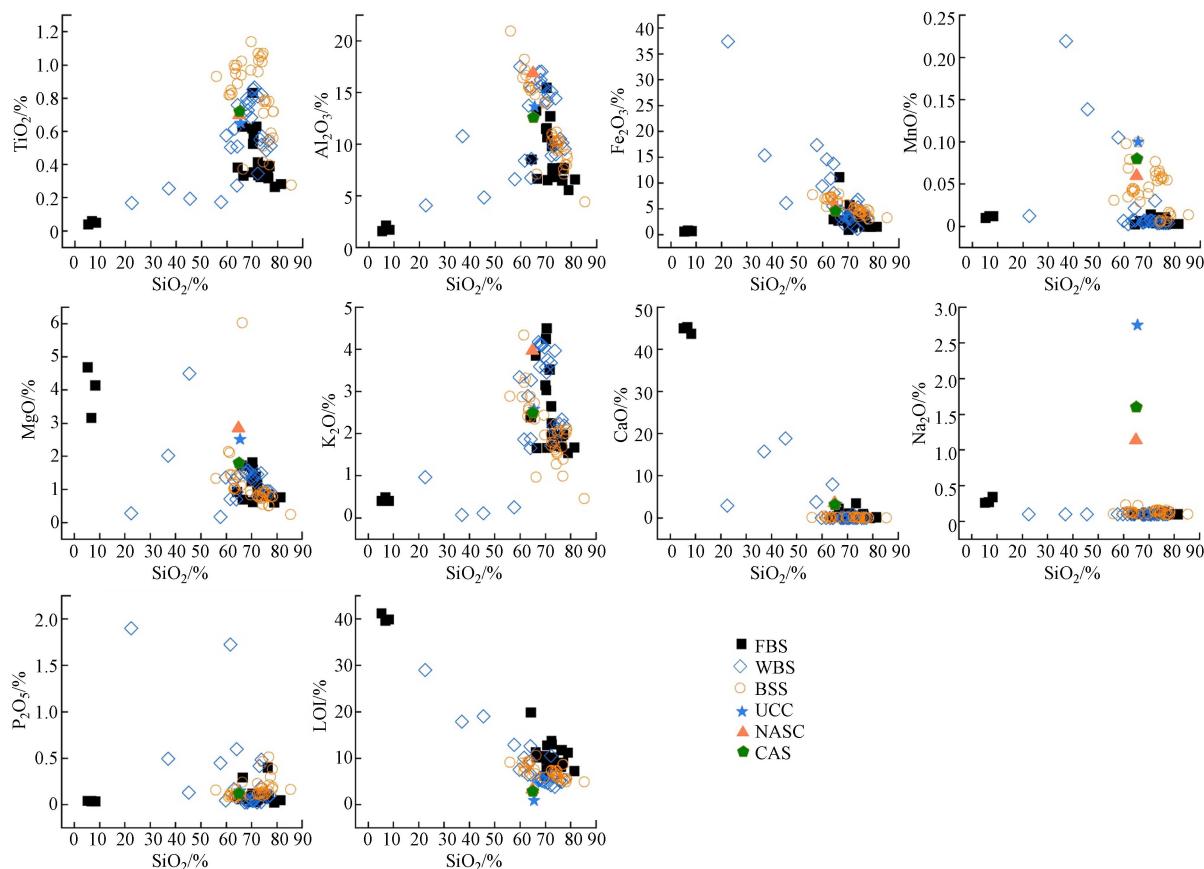


图3 湘西新鲜黑色页岩、风化黑色页岩及黑色页岩土壤主量元素含量变化图解

FBS. 新鲜黑色页岩; WBS. 风化黑色页岩; BSS. 黑色页岩土壤; UCC. 上地壳^[24]; CAS. 中国平均土壤^[27]; NASC. 北美页岩^[25]

Fig.3 Variation diagram of major elements against SiO₂ in fresh and weathered black shales and the soils derived from the black shales in critical zones of black shale in western Hunan

2.2 Pb的分布特征

由于黑色页岩中,Pb常与Cu、Zn、Cd等重金属一起赋存于硫化物矿物中^[8],这些重金属在黑色页岩风化中的活性都与硫化物矿物的氧化分解有关^[28]。故本文对这些重金属一起进行分析。湘西一带

黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤中 Pb 等重金属含量分析结果统计如表 1 所示。表 1 可见, 黑色页岩关键带上 Pb 含量变化在 $2.3\text{--}80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 在新鲜、风化黑色页岩和黑色页岩土壤中含量变化大($\text{CV}>20\%$), 且自新鲜黑色页岩 → 风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤, Pb 含量趋于升高, 如含量平均值依次为 $23.85\rightarrow 25.68\rightarrow 33.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 但黑色页岩土壤中 Pb 的含量变化趋于降低, Cv 值依次变为 $61.80\%\rightarrow 32.08\%\rightarrow 26.56\%$ 。说明自新鲜黑色页岩 → 风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤, Pb 的分布趋于相对均一。

研究区重金属 Cu、Zn、Cd 等的平均含量在新鲜黑色页岩、风化黑色页岩及黑色页岩土壤中均明显高于上地壳^[24]、北美页岩^[25]和中国平均土壤^[27]的平均值, 且自新鲜黑色页岩 → 风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤趋于降低。但其在新鲜、风化黑色页岩和黑色页岩土壤中的含量变化(Cv 值)与 Pb 相似, 显示自新鲜黑色页岩 → 风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤, Cv 值趋于降低, 如 Cd 的 Cv 值由 210.41 变为 259.06, 再变为 47.29, 说明这些重金属在黑色页岩土壤中分布也趋于相对均匀。这与已有研究^[6,16]得到的结果基本一致。

2.3 黑色页岩风化与关键带的形成

上述新鲜黑色页岩、风化黑色页岩和土壤中主量元素的含量变化特征显示, 黑色页岩关键带的形成经历活泼元素 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 LOI 等的淋滤释出和不活泼元素 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 等的次生富集等化学作用过程。为揭示关键带形成的化学过程, 这里先计算能反映岩石黏土矿物组成变化的指数 ICV 值^[29], 其计算公式如下:

$$\text{ICV} = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}^* + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (1)$$

黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤的 ICV 值计算结果统计如表 1。可见, 新鲜黑色页岩的 ICV 值变化大(在 0.69—60 之间), 且多大于 1.0(平均 8.0)。指示新鲜岩石矿物组成中土矿物含量较低。而黑色页岩土壤的 ICV 值变化小(在 0.62—3.0 之间), 且多小于 1.0(平均 0.89)。指示黑色页岩土壤黏土矿物含量增高, 且土壤化学组成趋于相对均一。风化黑色页岩的 ICV 值及其变化范围介于新鲜黑色页岩和黑色页岩土壤之间。即黑色页岩关键带自新鲜黑色页岩 → 风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤, ICV 值趋于降低, 土壤黏土矿物含量趋于增高, 化学组成趋于均一。故新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等的 ICV 值指示黑色页岩关键带形成过程中的矿物组成趋于向黏土矿物转变。这种转变是黑色页岩的风化-成土作用的结果^[2]。

为揭示关键带过程的化学风化作用, 这里依次按如下公式计算新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等样品的 CIA^[30]、WIP^[31]、WB^[23] 等风化指数值。

$$\text{CIA} = 100 \times [(\text{Al}_2\text{O}_3) / ((\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{CaO}^*) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O}))] \quad (2)$$

$$\text{WIP} = 100 \times [(2\text{Na}_2\text{O}/0.35) + (\text{MgO}/0.9) + (2\text{K}_2\text{O}/0.25) + (\text{CaO}^*/0.7)] \quad (3)$$

$$\text{WB} = 28.8 \times \ln(\text{SiO}_2) + 16.67 \times \ln(\text{TiO}_2) + 10.52 \times \ln(\text{Al}_2\text{O}_3) + 5.62 \times \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2.01 \times \ln(\text{MgO}) + 4.10 \times \ln(\text{CaO}^*) - 4.24 \times \ln(\text{K}_2\text{O}) - 5.06 \times \ln(\text{Na}_2\text{O}) + 5.07 \times \ln(\text{LOI}) - 158.13 \quad (4)$$

式中 CaO^* 为校正后硅酸盐中 CaO 的含量, 校正方法为: 当 $\text{CaO} \leq \text{Na}_2\text{O}$ 时, CaO^* 即为 CaO 的含量; 当 $\text{CaO} > \text{Na}_2\text{O}$ 时, CaO^* 用 Na_2O 的含量替代进行计算。计算结果统计如表 1。

可见, 新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤的 CIA 值依次变化在 52.5—76.4、74.8—96.3、76.3—85.8 之间, 平均依次为 72.3、79.8、81.3。显示自新鲜黑色页岩 → 风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤, CIA 值趋于升高的变化趋势。在 A-C*N-K 投影图(图 4a)上, 新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等的投影点均偏离上地壳投影点向 AK 线靠近, 暗示包括新鲜黑色页岩在内的样品都经历了一次 CaO 、 Na_2O 等活性组分的丢失, 即黑色页岩是至少经历一次地质旋回风化作用(I)的沉积岩^[23]。且风化黑色页岩的样品投影点多介于新鲜黑色页岩和黑色页岩土壤样品的投影点之间, 黑色页岩土壤样品投影点明显靠近端点 A。暗示黑色页岩风化在经历 CaO 、 Na_2O 等活性组分的淋失后, 又经历 K_2O 的淋失(图 4a), 即黑色页岩风化转变为土壤的过程中, 存在导致 K_2O 淋失而 Al_2O_3 富集的化学作用过程。

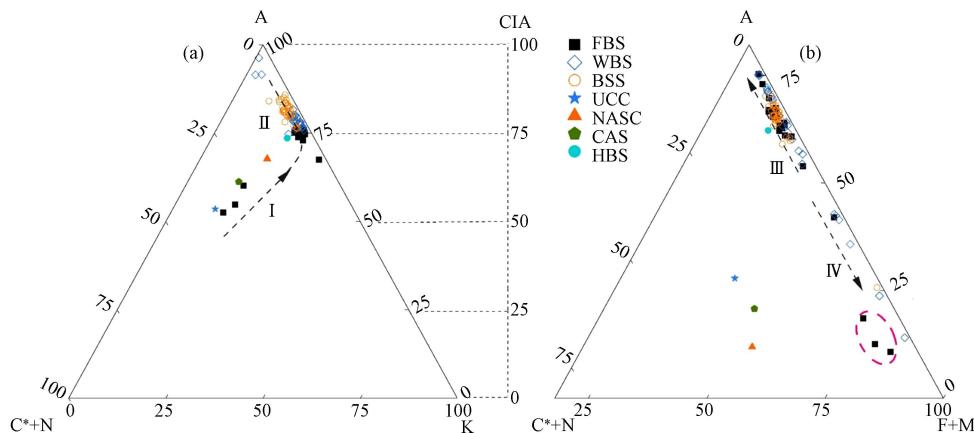


图4 湘西黑色页岩关键带新鲜、风化黑色页岩及黑色页岩土壤化学成分的A-C*N-K(a)和A-C*N-FM(b)投影图
Fig.4 A-C*N-K and A-C*N-FM diagram of chemical composition in fresh and weathered black shales and the soils derived from the black shales in critical zones of black shale in western Hunan

特别是,新鲜黑色页岩本身的CIA值也较高(平均72.3),进一步说明黑色页岩本身经历一次地质旋回的风化作用,风化黑色页岩、黑色页岩土壤等的CIA值则是历史地质旋回风化作用(I)和现阶段风化作用(II)的综合结果^[23]。故此,本文试图用Parker提出的长石蚀变指数WIP来表征黑色页岩的风化程度^[31],但新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤三者的WIP值不但变化不规则,变化范围很小(表1),且与CIA值的相关性不明显(图5c),说明新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤过程中,长石蚀变引起的化学组成变化不明显,即WIP值不适合用于黑色页岩风化程度的厘定。

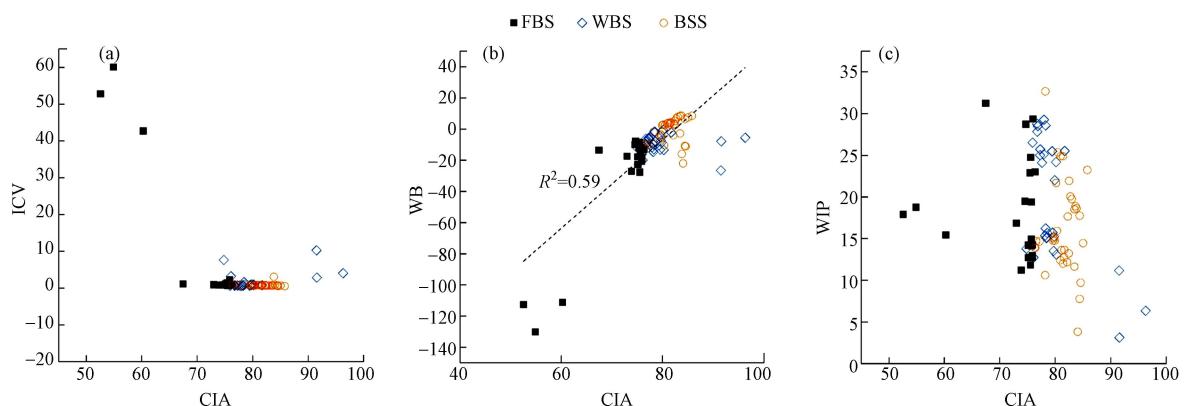


图5 湘西黑色页岩关键带新鲜、风化黑色页岩及黑色页岩土壤的CIA-ICV(a)、CIA-WB(b)、CIA-WIP(c)关系图
 $A=Al_2O_3$; $C^*=N=CaO^*+Na_2O$; $K=K_2O$; $F+M=Fe_2O_3+MgO$; 其中 CaO^* 为硅酸盐中 CaO 的含量,当 $CaO \leq Na_2O$ 时, CaO^* 即为 CaO ;当 $CaO \geq Na_2O$ 时, $CaO^* = Na_2O$ 的含量;所有数据使用摩尔百分比计算。

Fig.5 Plots of CIA to ICV, CIA to WB and CIA to WIP values in fresh and weathered black shales and the soils derived from the black shales in critical zones of black shale in western Hunan

另外,指示风化岩石中黏土矿物富集程度的ICV值与CIA值的相关性也不明显(图5a),说明ICV指示的黏土矿物富集特征不能很好地指示黑色页岩的风化程度。故此,本文又计算基于多元统计分析建立起来的、用于厘定黑色页岩风化程度的WB值^[23],结果(表1)表明,自新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤,WB值不但变化范围大(依次变化在-130—-7.7、-26—-0.44、-21—-8.8之间),而且显示明显升高的变化趋势(平均依次为-29.8、-8.8、-1.15)。此外,WB值与CIA值呈明显的正相关关系(图5b)。说明WB更适合用于厘定黑色页岩风化程度^[23]。故WB与CIA值结合,能很好地厘定黑色页岩的风化程度,揭示风化过程中的化学变化。由于WB值既考虑活性组分的淋滤释出与黑色页岩风化程度的关系,又将不活泼组分的次生富集纳入风化程度的估算,故这里作新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤三者的A-C*N-FM投影图(图4b)。可见,黑色页岩风化在经历了 CaO 、 Na_2O 的淋失后向A-FM线靠近,然后既指向端点A(III),又指向端点FM(IV),即黑色页岩风化成土过程不但包括 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 淋失的化学过程(图4a),还包括 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 等组分次生

富集的化学过程(图4b的Ⅲ、Ⅳ箭头线).因此,黑色页岩关键带的形成经历了CaO、Na₂O、K₂O等活动组分的淋滤释出和Al₂O₃、Fe₂O₃等惰性组分的次生富集等化学作用过程.

2.4 关键带Pb的分布及活动特征

2.4.1 关键带Pb的富集特征

富集因子(EF, enrichment factor)是国际原子能机构推荐的用于评价土壤、沉积物重金属富集程度的指标^[12].该指标已被广泛应用,其计算公式如方程(5):

$$EF = (X/M)_{\text{sample}} / (X/M)_{\text{background}} \quad (5)$$

式中,(X/M)_{sample}为样品中重金属X与参照元素M含量的比值,(X/M)_{background}为重金属X与参考元素M在背景中的含量比值.可见,参照元素和背景值的选择是决定计算结果EF值是否反映客观实际的重要因素.这里选择黑色页岩中含量变化不大、化学性质不活泼、无明显人为源带入的元素TiO₂作为参照元素^[2,11],以湘西区域黑色页岩(HBS)平均值(n=37)^[2]为背景值来计算Pb等重金属的EF值,表征新鲜黑色页岩、风化黑色页岩和黑色页岩土壤中Pb等重金属的富集特征,计算结果统计于表2和图6a.

表2 湘西黑色页岩关键带新鲜、风化黑色页岩及黑色页岩土壤Pb等重金属富集因子(EF)和变化百分比(%)

Table 2 The enrichment factor (EF) and percentage change (%) of heavy metal concentrations in weathered black shales and soils derived from black shales relative to fresh black shales in the black shale critical zones in western Hunan province of China

	新鲜黑色页岩(n=49)					风化黑色页岩(n=36)					黑色页岩土壤(n=36)			
	Fresh Black Shales					Weathered Black Shales					Black Shales Soil			
元素 Element	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	Cv/%	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	Cv/%	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	Cv/%		
EF	Pb	0.37	4.14	1.28	58.04	0.47	2.49	1.00	48.04	0.47	2.74	0.92	58.01	
	Cu	0.10	4.59	0.72	105.76	0.05	9.70	1.34	140.20	0.19	2.20	0.57	85.10	
	Zn	0.28	41.56	2.67	222.76	0.55	8.44	1.66	108.37	0.34	3.50	0.93	62.77	
	Cd	0.17	21.38	2.07	206.23	0.25	63.59	5.27	276.01	0.16	1.57	0.51	68.03	
Change% (FBS)	Pb				-62.04	66.28	-21.99	-153.13	-61.57	51.18	-34.12	-73.39		
	Cu				-92.03	70.84	-22.48	-234.99	-72.72	97.73	-29.86	-150.68		
	Zn				-77.30	66.89	-51.15	-61.87	-86.10	44.77	-61.53	-39.25		
	Cd				-87.08	70.59	-66.30	-59.63	-91.95	-19.14	-73.93	-23.99		

参照Sutherland关于EF值对元素富集程度的评判标准^[32],可见,Pb和Cu在关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等中的EF值多小于1.5,富集不甚明显.但新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤中依次分别有22%、19%、11%的样品,其Pb的EF>1.5,依次分别有8%、28%、6%的样品其Cu的EF>1.5(图6a).说明Pb、Cu在黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等组分中的分布不均一,存在局部富集的特征.

而Zn、Cd在关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等介质中的EF值多>1.5,且新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤中依次分别有43%、25%、11%的样品中Zn的EF值>1.5,有22%、22%、6%的样品中Cd的EF值>1.5(图6a).显示Zn、Cd两重金属在黑色页岩关键带不同介质中明显相对富集的特征^[33-34],且Zn与Cd可能有相似的富集和活动特征.

此外,Pb、Cu、Zn、Cd等重金属都具有自新鲜黑色页岩→风化黑色页岩→黑色页岩土壤,其EF值趋于降低的变化特征,说明该4种重金属不仅在新鲜黑色页岩中共同赋存于硫化物矿物(如黄铁矿等),而且在黑色页岩风化过程中有相似的活动性特征^[35],即都趋于在风化过程中被淋滤释出,在黑色页岩土壤中趋于相对均匀分布.故而对重金属Pb的分析,能揭示该4种重金属在关键带过程中的活动特征.

2.4.2 关键带Pb活动性特征

黑色页岩关键带重金属活动特征是阐明关键带过程及其环境效应的关键^[2,7].对黑色页岩风化过程

中重金属的活动性一般借助质量平衡方程^[2,12],通过选择参照体(reference)和参照元素(I),计算风化岩石中重金属的含量相对新鲜岩石含量的变化百分比(Change),来定量表征风化过程中重金属的活动性。计算公式如方程(6):

$$\text{Change} = ((X/I)_{\text{Sample}} / (X/I)_{\text{Reference}} - 1) \times 100\% \quad (6)$$

式中, $(X/I)_{\text{Sample}}$ 、 $(X/I)_{\text{Reference}}$ 依次为拟计算的重金属 X 与参照元素 I 在样品(风化黑色页岩、黑色页岩土壤)和参照体(新鲜黑色页岩)中的含量比值。参照元素 I 如前述选择 TiO_2 做参考元素。计算结果统计如表 2 和图 6b。

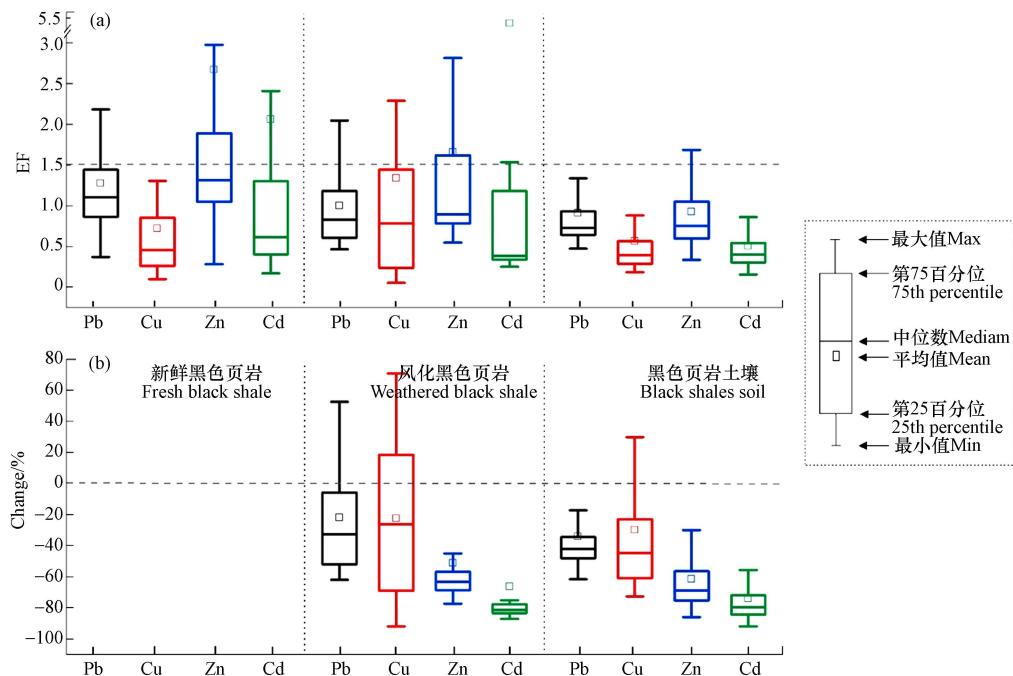


图 6 湘西黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩及黑色页岩土壤 Pb、Cu、Zn、Cd 富集系数 EF 值(a)和变化百分比(b)箱型图

Fig.6 Box-plots of EF values(a) and percentage change(b) of Pb, Cu, Zn, Cd in fresh and weathered black shales and the soils derived from the black shales in critical zones of black shale in western Hunan

可见,黑色页岩关键带风化黑色页岩、黑色页岩土壤中重金属 Pb、Cu、Zn、Cd 等相对新鲜黑色页岩的 Change 值多小于 0。风化黑色页岩中 Pb、Cu、Zn、Cd 等的 Change 值大于 0 的样品占比依次为 19%、28%、8%、6%,而黑色页岩土壤中的比例依次为 14%、17%、3%、0%。即 4 种重金属 Change 值大于 0 的样品占比多低于 20%,暗示黑色页岩风化成土过程中,这些赋存于硫化物矿物中的重金属活动性较强,主要发生淋滤释出的迁移活动,仅局部产生次生富集。且总体看,自风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤,Pb 等 4 种重金属的 Change 值明显趋于降低(图 6b),如 Pb 的 Change 值平均依次由-21.9% 变为-34.1%(表 2, 图 6b)。故黑色页岩风化过程中,Pb 等重金属的活动性较强,在黑色页岩风化过程中经历淋滤释出后,在成土作用过程中又被淋滤释出。这与 Pb 等重金属的活动性主要受硫化物矿物的氧化分解控制有关,并伴随硫化物矿物氧化分解而总体被淋滤释出。这一结果与一些研究认为黑色页岩风化过程中 Pb 相对稳定而不活泼的认识^[36–37]不同。这可能与所分析的区域黑色页岩样品钙质含量高低不同有关,因为钙质含量高的黑色页岩,当硫化物矿物氧化分解时,其释放的酸可被因钙质溶解释放的碱质(CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^-)所中和,使 Pb 等重金属的活性降低而沉淀^[11]。本文分析的新鲜黑色页岩,其钙质含量多较低, CaO 在新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤平均含量依次为 6.5%、1.86%、0.17%(表 1),故黑色页岩风化过程中,硫化物矿物氧化分解释放的酸被中和的可能性不大,故而重金属不断被淋滤释出,而表现较强的活动性。

2.4.3 黑色页岩关键带过程 Pb 循环活动机制

重金属在黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等中的矿物赋存特征及其

变化是探讨其活动性的依据^[2,16,38]. 本文借助重金属 Pb 与主量元素的主成分分析及 Pearson 线性相关性分析, 来推判 Pb 的赋存特征及其变化. 将研究区黑色页岩关键带新鲜黑色页岩 ($n=49$)、风化黑色页岩 ($n=36$)、黑色页岩土壤 ($n=36$) 等的主量元素与重金属含量分析结果分别进行主成分分析, 得到 KMO 测度值 0.762, 且 Bartlett 球度检验相伴概率为 0, 故本研究得到的数据适合进行主成分分析^[39]. 分析计算得到新鲜黑色页岩、风化黑色页岩、黑色页岩土壤等的第 1 主成分 PC1、第 2 主成分 PC2、第 3 主成分 PC3 这 3 个主成分均可反映全部信息 80.21%, 可有效解释 15 个变量, 有较好的代表水平. 主成分分析(图 7)显示, 关键带新鲜黑色页岩 Pb 等重金属与主量元素的载荷投影可分为 2 个载荷区, 即位于 $-0.5 < PC1 < 1$ 、 $PC2 > 0$ 、 $-0.5 < PC3 < 0.5$ 的 A 载荷区和位于 B 其他载荷区(图 7a). 可见, Pb 等重金属与 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等位于 A 载荷区, 且 Pearson 分析结果(表 3)显示, Pb 与 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等主量组分明显线性正相关($r > 0.65$, $P < 0.01$). 说明新鲜黑色页岩中 Pb 赋存于硫化物矿物、黏土矿物中, 且部分 Pb 可能还赋存在长石等硅酸盐矿物中.

而对风化黑色页岩而言, Pb 等重金属 Pb 与主量元素主成分分析载荷投影也可分为位于 $-1 < PC1 < 0.1$ 、 $PC2 < 0$ 、 $-0.5 < PC3 < 0.5$ 的 A 载荷区, 和位于 B 的其他载荷区(图 7b). 但 Pb 不位于 A 载荷区, 而是与 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等主量组分位于 B 载荷区(图 7b), 显示风化黑色页岩中 Pb 的分布相对于新鲜黑色页岩发生了明显的变化. 而 Pearson 相关性分析结果显示, Pb 除与 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等主量组分有一定的相关性外($r > 0.5$, $P < 0.01$), 与 Fe_2O_3 、 MnO 、 LOI 等都不显明显的正相关性(表 3). 说明黑色页岩风化过程中, 重金属 Pb 随黄铁矿等硫化物矿物氧化分解而淋滤释出. 风化黑色页岩中 Pb 与 SiO_2 的明显线性正相关关系($r = 0.5$, $P < 0.01$), 暗示部分赋存于硅酸盐矿物中的 Pb 还尚未被淋滤释出.

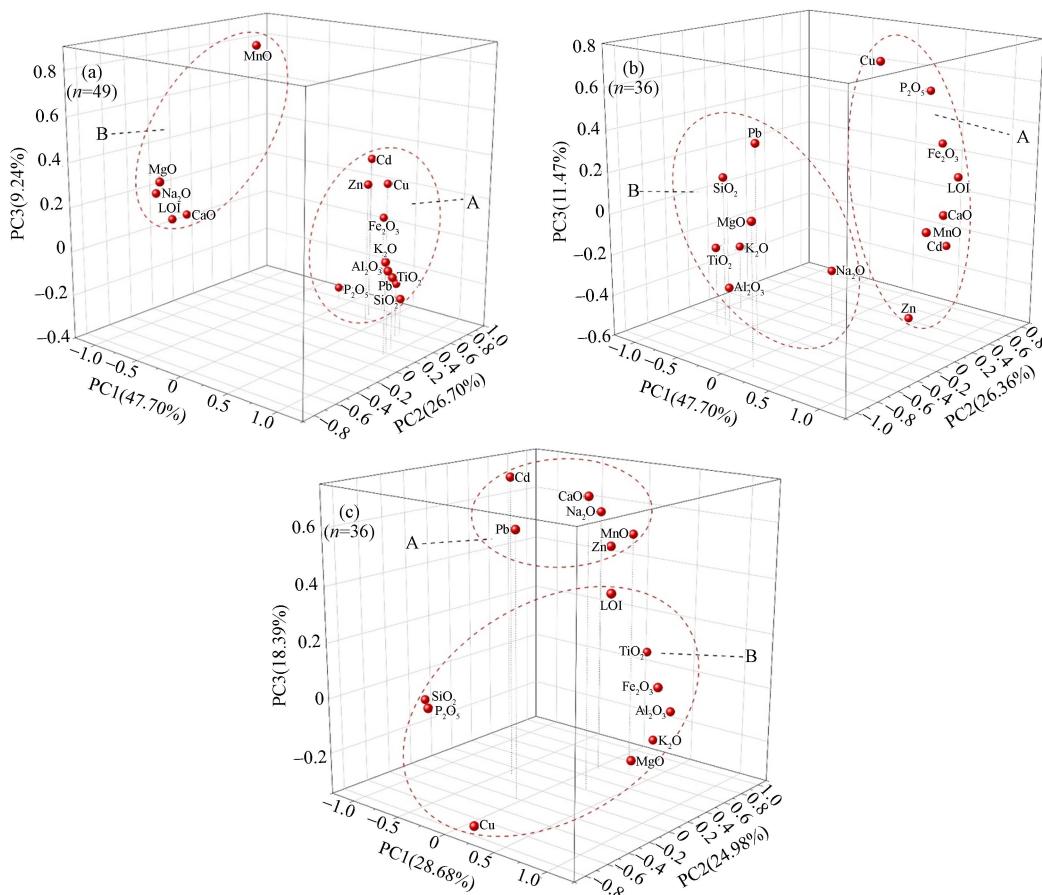


图 7 湘西黑色页岩关键带新鲜黑色页岩(a)、风化黑色页岩(b)及黑色页岩土壤(c)主量元素与重金属 Pb 的主成分分析 PC1-PC2-PC3 投影图

Fig.7 Projection plot of PC1-PC2-PC3 principal components for major elements in fresh and weathered black shales and the soils derived from the black shales in critical zones of black shale in western Hunan

表 3 湘西黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩及黑色页岩土壤 Pb 与主微量元素的 Pearson 相关矩阵分析结果

Table 3 Pearson correlation coefficients of Pb with main and trace elements in fresh and weathered black shales and the soils derived from the black shales in critical zones of black shale

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	K ₂ O
Pb(FBS)	0.914**	0.863**	0.825**	0.650**	-0.341	-0.79**	0.823**
Pb(WBS)	0.501**	0.469*	0.399*	-0.366	-0.314	0.384*	0.286
Pb(BSS)	0.051	-0.069	-0.092	0.000	0.072	-0.285	-0.126
	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Cu	Zn	Cd
Pb(FBS)	-0.767**	-0.901**	0.270	-0.78**	0.572**	0.323*	0.321*
Pb(WBS)	-0.385*	-0.130	-0.204	-0.50**	-0.099	-0.236	-0.518**
Pb(BSS)	0.186	0.060	0.186	0.165	-0.191	0.266	0.384*

注: **. $P < 0.01$; *. $P < 0.05$.

对于黑色页岩土壤而言, Pb 等重金属与主量元素主成分分析载荷投影也分为位于 $-0.5 < PC1 < 0.5$ 、 $-0.2 < PC2 < 0.7$ 、 $PC3 > 0.5$ 的 A 载荷区, 和位于 B 的其他载荷区(图 7c). 主成分分析结果显示 Pb 等重金属与 CaO、Na₂O、MnO 位于同一载荷 A 区(图 7c), 但 Pearson 相关性分析结果显示, Pb 等重金属与所有主量组分都不显示明显的线性相关性(表 3), 显示黑色页岩土壤中 Pb 的分布与新鲜黑色页岩、风化黑色页岩等的分布都明显不同. 暗示风化成土过程中, Pb 等重金属活动的复杂性, 除硫化物矿物中赋存的重金属被淋滤释出外, 还有长石等硅酸盐矿物中赋存的 Pb 也被淋滤释出, 但 Pb 等重金属的次生富集不明显. 这与前文分析得到质量平衡计算得到的 Change 值相吻合, 也与黑色页岩中钙质含量低, 硫化物氧化分解释放的酸未被中和等事实和分析结论相一致. 综上, 湘西黑色页岩关键带过程中 Pb 等重金属总体呈现被淋滤释出的活动特征, 仅在风化黑色页岩及黑色页岩土壤中产生局部($< 20\%$ 的样品)次生富集.

3 结论(Conclusion)

(1) 湘西黑色页岩关键带新鲜黑色页岩、风化黑色页岩和黑色页岩土壤的主量元素分析显示, 黑色页岩关键带的形成经历了 CaO、Na₂O、K₂O 等活动组分的淋滤释出和 Al₂O₃、Fe₂O₃ 等惰性组分的次生富集等化学作用过程.

(2) 湘西黑色页岩关键带上 Pb、Cu、Zn、Cd 等重金属分布不均匀, 其中 Pb、Cu 富集不明显, 而 Zn、Cd 富集明显, 且 Pb 等重金属自新鲜黑色页岩 → 风化黑色页岩 → 黑色页岩土壤, 其富集程度趋于降低, 显示该 4 种重金属共同赋存于黑色页岩的硫化物矿物中, 且在黑色页岩风化过程中有相似的活动特征.

(3) 湘西黑色页岩关键带过程中铅等重金属活动总体以淋滤释出为特征, 既有硫化物矿物氧化分解引起的淋滤释出, 又可能有硅酸盐矿物水解引起的淋滤释出. 铅等重金属的这种活动特征与黑色页岩钙质含量低, 硫化物矿物氧化分析释放的酸未被中和等因素有关.

致谢: 湖南师范大学资源与环境科学学院硕士研究生陈海生、李晓敏、吴晶、郭馨彤、江春霞等参加了本研究的部分野外工作, 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的涂湘林高级工程师为元素分析提供帮助和技术指导, 特此致谢.

参考文献 (References)

- [1] 彭渤, 吴甫成, 肖美莲, 等. 黑色页岩的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 B, WU F C, XIAO M L, et al. The resource functions and environment effects of black shales[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2005, 24(2): 153-158 (in Chinese).

- [2] PENG B, RATE A, SONG Z L, et al. Geochemistry of major and trace elements and Pb-Sr isotopes of a weathering profile developed on the Lower Cambrian black shales in central Hunan, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51: 191-203.
- [3] YU C X, BOILY J F, SHCHUKAREV A, et al. A cryogenic XPS study of Ce fixation on nanosized manganite and vernadite: Interfacial reactions and effects of fulvic acid complexation[J]. *Chemical Geology*, 2018, 483: 304-311.
- [4] JIN L X, MA L, DERE A, et al. REE mobility and fractionation during shale weathering along a climate gradient[J]. *Chemical Geology*, 2017, 466: 352-379.
- [5] STOLZE L, ARORA B, DWIVEDI D, et al. Aerobic respiration controls on shale weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 340: 172-188.
- [6] 周东晓, 彭渤, 王勤, 等. 扬子地台西缘下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(1): 59-71.
ZHOU D X, PENG B, WANG Q, et al. Elemental geochemical characteristics of soils derived from the lower Cambrian black shales in the western Yangtze platform, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(1): 59-71 (in Chinese).
- [7] 李晓敏, 彭渤, 邬思成, 等. 扬子地台西缘震旦系-下寒武统黑色页岩中磷块岩环境地球化学分析 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(6): 1369-1383.
LI X M, PENG B, WU S C, et al. Environmental geochemical approach to phosphorite in the simian-Lower Cambrian black shale in western Yangtze platform, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(6): 1369-1383 (in Chinese).
- [8] DERKOWSKI A, MARYNOWSKI L. Binding of heavy metals by oxidised kerogen in (palaeo)weathered black shales[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 441-450.
- [9] TYSZKA R, PIETRANIK A, KIERCZAK J, et al. Cadmium distribution in Pb-Zn slags from Upper Silesia, Poland: Implications for cadmium mobility from slag phases to the environment[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 186: 215-224.
- [10] QUEZADA-HINOJOSA R P, FÖLLMI K B, VERRECCHIA E, et al. Speciation and multivariable analyses of geogenic cadmium in soils at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains[J]. *CATENA*, 2015, 125: 10-32.
- [11] NOIREAUX J, SULLIVAN P L, GAILLARDET J, et al. Developing boron isotopes to elucidate shale weathering in the critical zone[J]. *Chemical Geology*, 2021, 559: 119900.
- [12] PENG B, SONG Z L, TU X L, et al. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian Black Shales in western Hunan, China[J]. *Environmental Geology*, 2004, 45(8): 1137-1147.
- [13] YU C X, PENG B, PELTOLA P, et al. Effect of weathering on abundance and release of potentially toxic elements in soils developed on Lower Cambrian black shales, P. R. China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(3): 375-390.
- [14] XU J Z, PENG B, YU C X, et al. Geochemistry of soils derived from black shales in the Ganziping Mine area, western Hunan, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(1): 175-190.
- [15] 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 等. 湘中HJC铀矿区黑色页岩土壤重金属污染地球化学分析 [J]. 地质学报, 2009, 83(1): 89-106.
PENG B, TANG X Y, YU C X, et al. Geochemical study of heavy metal contamination of soils derived from black shales at the HJC uranium mine in central Hunan, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83(1): 89-106 (in Chinese).
- [16] 余昌训, 彭渤, 唐晓燕, 等. 湘中下寒武统黑色页岩土壤的地球化学特征 [J]. 土壤学报, 2009, 46(4): 557-570.
YU C X, PENG B, TANG X Y, et al. Geochemical characteristics of soils derived from the lower-Cambrian black shales distributed in central Hunan, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(4): 557-570 (in Chinese).
- [17] MAO J. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[J]. *Economic Geology*, 2002, 97(5): 1051-1061.
- [18] 周明忠, 罗泰义, 刘世荣, 等. 贵州江口平引老堡组顶部的锆石 SHRIMP 年龄与对比意义 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(7): 1195-1206.
ZHOU M Z, LUO T Y, LIU S R, et al. SHRIMP zircon age for a K-bentonite in the top of the Laobao Formation at the Pingyin section, Guizhou, South China[J]. *Scientia Sinica (Terra)*, 2013, 43(7): 1195-1206 (in Chinese).
- [19] JIANG S Y, CHEN Y Q, LING H F, et al. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China[J]. *Mineralium Deposita*, 2006, 41(5): 453-467.
- [20] JIANG S Y, ZHAO H X, CHEN Y Q, et al. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(3/4): 584-604.
- [21] PENG B, PIESTRZYNSKI A, PIECZONKA J, et al. 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.
- [22] JIANG S Y, YANG J H, LING H F, et al. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254(1/2): 217-228.
- [23] 吴蓓娟, 彭渤, 张坤, 等. 黑色页岩化学风化程度指标研究 [J]. 地质学报, 2016, 90(4): 818-832.

- WU B J, PENG B, ZHANG K, et al. A new chemical index of identifying the weathering degree of black shales[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(4): 818-832 (in Chinese).
- [24] 高山, 骆庭川, 张本仁, 等. 中国东部地壳的结构和组成 [J]. 中国科学 (D辑: 地球科学), 1999, 29(3): 204-213.
- GAO S, LUO T C, ZHANG B R, et al. Structure and composition of the crust in Eastern China[J]. *Scientia Sinica (Terra)*, 1999, 29(3): 204-213 (in Chinese).
- [25] GROMET L P, HASKIN L A, KOROTEV R L, et al. The “North American shale composite” : Its compilation, major and trace element characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(12): 2469-2482.
- [26] 刘家齐, 梁燕, 肖凡, 等. 西南喀斯特区域不同植被恢复阶段土壤磷主要来源及其季节变化 [J]. 应用生态学报, 2023, 34(12): 3313-3321.
- LIU J Q, LIANG Y, XIAO F, et al. Main sources of soil phosphorus and their seasonal changes across different vegetation restoration stages in Karst Region of southwest China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2023, 34(12): 3313-3321 (in Chinese).
- [27] 鄭明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 中国东部上地壳化学组成 [J]. 中国科学 (D辑: 地球科学), 1997, 27(3): 193-199.
- YAN M C, CHI Q H, GU T X, et al. Chemical composition of the upper crust in Eastern China[J]. *Science in China, Ser. D*, 1997, 27(3): 193-199 (in Chinese).
- [28] PARVIAINEN A, LOUKOLA-RUSKEENIEMI K. Environmental impact of mineralised black shales[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 192: 65-90.
- [29] COX R, LOWE D R, CULLERS R L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(14): 2919-2940.
- [30] NESBITT H W, YOUNG G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299: 715-717.
- [31] PARKER A. An index of weathering for silicate rocks[J]. *Geological Magazine*, 1970, 107(6): 501-504.
- [32] SUTHERLAND R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6): 611-627.
- [33] DUAN Y R, YANG Z F, YU T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113905.
- [34] ZHONG C, FENG Z X, JIANG W, et al. Evaluation of geogenic cadmium bioavailability in soil-rice system with high geochemical background caused by black shales[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(2): 1053-1063.
- [35] WEI W, LING S X, WU X Y, et al. Geochemical accumulation and source tracing of heavy metals in arable soils from a black shale catchment, southwestern China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 857(Pt 2): 159467.
- [36] LV Y W, LIU S A, ZHU J M, et al. Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China[J]. *Chemical Geology*, 2016, 445: 24-35.
- [37] ZHANG S, XU Y F, WU M J, et al. Geogenic enrichment of potentially toxic metals in agricultural soils derived from black shale in northwest Zhejiang, China: Pathways to and risks from associated crops[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 215: 112102.
- [38] 唐晓燕, 彭渤, 余昌训, 等. 湖南安化下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(12): 2623-2634.
- TANG X Y, PENG B, YU C X, et al. Elemental geochemistry of soils derived from the Lower-Cambrian black shales in Anhua County, central Hunan(China)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(12): 2623-2634 (in Chinese).
- [39] TOLOSANA-DELGADO R, MCKINLEY J. Exploring the joint compositional variability of major components and trace elements in the Tellus soil geochemistry survey (Northern Ireland)[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 75: 263-276.