

# 湘中 HJC 铀矿区黑色页岩土壤 重金属污染地球化学分析

彭渤<sup>1)</sup>, 唐晓燕<sup>1)</sup>, 余昌训<sup>1)</sup>, 许来生<sup>2)</sup>, 谢淑容<sup>3)</sup>, 杨广<sup>1)</sup>, 尹春艳<sup>1)</sup>, 涂湘林<sup>4)</sup>

1) 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙, 410081;

2) 核工业长沙 230 研究所, 长沙, 410011;

3) 东华理工大学地球科学与测绘工程学院, 江西抚州, 344000;

4) 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640

**内容提要:**本文以湘中 HJC 铀矿区黑色页岩土壤为研究对象,对黑色页岩土壤重金属污染进行了地球化学分析。通过测制 A、B、C、D 等土壤剖面并系统取样,借助 ICP-MS 等分析技术,对土壤、成土母岩、玉米等进行了系统的主量元素、重金属和其他微量元素(稀土元素)分析。结果表明,矿区黑色页岩土壤具富  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,而贫  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  的化学组成特征,其化学风化指数 CIA 值在 79~84 之间。土壤因继承成土母岩的元素富集特征而富集 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、Th、U 等多种重金属,其中 Mo、Cd、Sb、U 的富集最强。土壤重金属综合富集指数(EI 值)在 3~9 之间,各剖面 EI 值大小顺序是:D>A>B>C,以 D 剖面土壤重金属综合富集最强。土壤重金属污染富集因子(F)评价结果显示:矿区土壤普遍存在 Cd、Mo、Sn、Sb、U 等重金属污染,其中 Mo、Cd、Sb 等的污染最强,达显著(3 级,  $2 < F < 20$ )污染程度以上。重金属污染效应既表现为 Sc、Cd、Sn、Sb、U、Tl、Pb 等生物毒性重金属在玉米中的富集,又表现为 Mo、Co、Ni、Cu、Zn 等生物有用金属在玉米中的明显亏损。黑色页岩即为土壤重金属污染的污染源。土壤重金属污染与重金属在成土母岩和土壤中的富集程度(Ks、EI、F)、重金属的活动性(Change%)等多种因素有关。重金属污染主影响因子的 Pearson 相关系数分析显示:Cd 对土壤构成持久性污染,Mo、Sn、Sb、U 等的污染程度可随土壤风化的进行因淋失而趋于降低,而 Zn、Mn、Ba、Co、Ni、Th 等目前未达到污染水平的重金属则可因次生富集而在未来引发污染。

**关键词:**重金属污染;黑色页岩土壤;污染效应;HJC 铀矿区;湘中

土壤重金属污染是当前备受关注的环境问题(Nurnberg, 1984; Lakhan et al., 2002; 陈明等, 2006)。因为环境中的重金属 90% 进入土壤(隋红建等, 2006),进入土壤的重金属既可通过食物链影响食品安全、威胁人体健康(滕彦国等, 2005; 庾先国等, 2007);又可引起大气、地下水等其他形式的重金属污染(周涛发等, 2005; Bacon and Hewitt, 2005; Zhou et al., 2008)。近年来,在不断强调工业废物(如 Larocque and Rasmussen, 1998)、采矿冶炼(如 Silva et al., 2004)、农药化肥施用(如滕彦国等, 2005)、交通运输(如 Fakayode and Olu-Owolabi, 2003)等人为作用引起土壤重金属污染的同时,还特别注意到了黑色页岩(风化)作为一重要的自然污染源而引起的土壤重金属污染(Pasava et al., 2003;

雒昆利, 2003; Peng et al., 2004)。因而提出了黑色页岩土壤的称谓,用以专指发育于富含硫化物矿物和有机质的黑色页岩之上、以黑色页岩为成土母岩的土壤(Peng et al., 2004, 2006; 余昌训等, 2008)。世界各地黑色页岩土壤的分析研究(Chon et al., 1996; Lee et al., 1998a; Fang et al., 2002; Pasava et al., 2003; Peng et al., 2004; Ponavic et al., 2006; 余昌训等, 2008)表明,黑色页岩土壤因继承母岩的特征而普遍存在不同程度和不同种类的重金属污染。已有研究从黑色页岩风化(Littke et al., 1991; Petsch et al., 2000; Peng et al., 2004, 2007)及其与重金属的析出迁移(Peucker-Ehrenbrink and Hannigan, 2000; Jaffe et al., 2002; Peng et al., 2004; 谢淑容等, 2007)、重金属赋存状

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40572172)资助的成果。

收稿日期:2008-04-10;改回日期:2008-07-18;责任编辑:周健。

作者简介:彭渤,男,1965 年生。博士、教授,从事矿床地质及环境地球化学教学和科研工作。通讯地址:湖南长沙麓山路 36 号,湖南师范大学资源与环境科学学院;Email:pengbo@hunnu.edu.cn。

态(Chon et al. ,1996;Ponavic et al. ,2006)、重金属污染的评价(Lee et al. ,1998a;Pasava et al. ,2003;余昌训等,2008)及其生态环境效应(Lee et al. ,1998b; Lee and Lee, 2001; Fang et al. , 2002; Loukola-Ruskeeniemi et al. ,2003;彭渤等,2005)等方面,对黑色页岩土壤重金属污染进行了较深入的探讨。强调黑色页岩作为特殊的重金属污染源(Pasava et al. ,2003;Peng et al. ,2004;Lavergren, 2005),可引起土壤重金属污染等一些严重环境问题(Fang et al. ,2002; Peng et al. ,2004,2007;彭渤等,2005),值得引起高度重视。但以往对黑色页岩土壤重金属污染机理、效应、及其发展变化趋势等的地球化学分析,尚很欠缺。湘中 HJC 铀矿区即发育

黑色页岩土壤。由于区内居民骨痛病、癌症等病症发病率高(童潜明,1990;Peng et al. ,2004),其环境问题一直受到关注(李韧杰,2001;王志章,2003)。本文试图对该黑色页岩土壤重金属污染进行地球化学分析,为矿区环境整治和修复等提供科学参考。

1 地质概况

矿床位于湘中资水中游。矿区出露的地层主要有震旦系陡山沱组( $Z_2d$ )黑色硅质板岩、碳质板岩夹白云岩和泥灰岩;震旦系留茶坡组( $Z_2l$ )黑色碳质板岩、硅质板岩;下寒武统烟溪组( $\epsilon_1x$ )黑色碳质页岩、硅质板岩(图 1)。其中黑色碳质板岩、黑色碳质页岩中普遍发育黄铁矿化。黄铁矿呈微细浸染状和

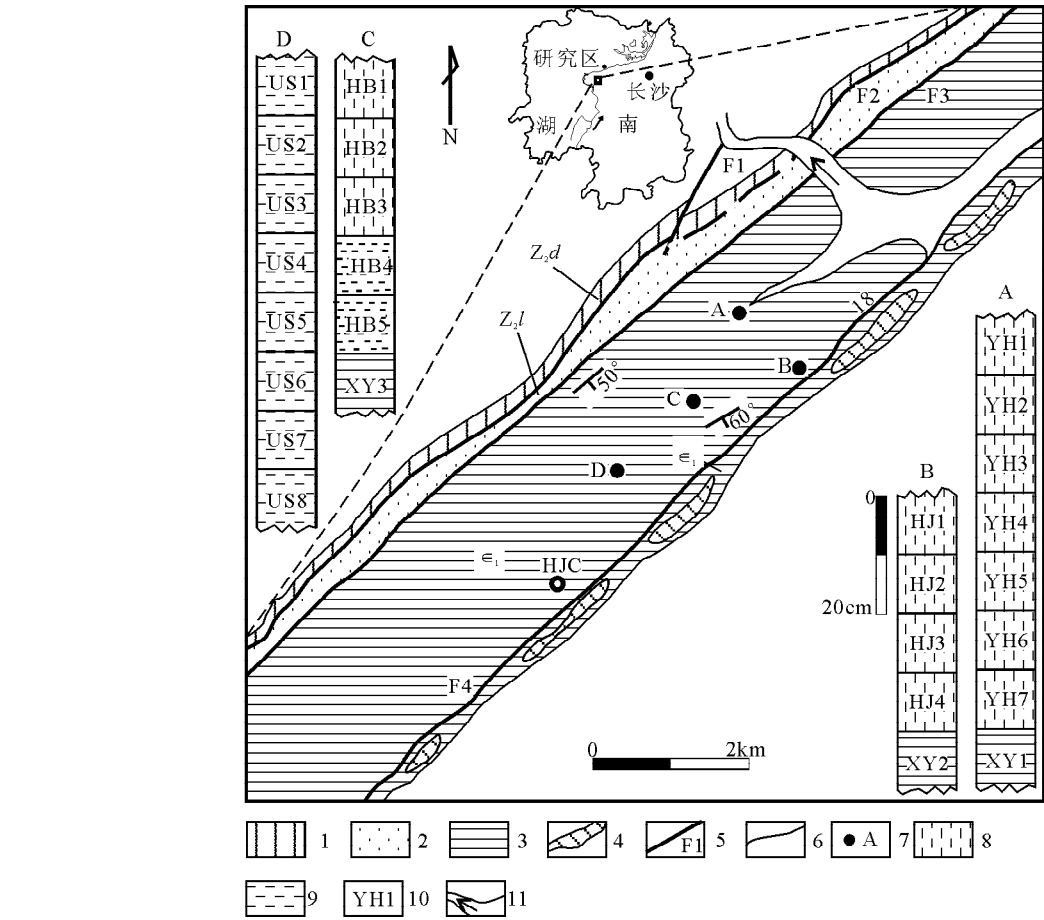


图 1 HJC 矿区地质简图(据核工业长沙 230 研究所,1970<sup>●</sup>编)及土壤剖面图

Fig. 1 Sketch showing general geology of the HJC uranium mine (after unpublished data offered by Changsha Institute of Uranium Geology, 1970) and of the selected soil profiles

1—震旦系陡山沱组黑色碳质页岩、板岩;2—震旦系留茶坡组黑色碳质页岩;3—下寒武统烟溪组黑色碳质页岩;4—铀矿体;5—断层;6—地层界线;7—剖面位置;8—浅黄、黄白色土壤;9—褐灰色、褐黄色土壤;10—土壤采样位置及编号;11—资江

1—Carbonanous black shales and slates of the Duoshantuo Formation of Sinian; 2—carbonanous black shales of the Liuchapo Formation of the Sinian; 3—carbonanous black shales of the Yanxi Formation of the Lower Cambrian; 4—uranium ore body; 5—fault; 6—stratic boundary; 7—location of soil profile; 8—light yellowish and yellowish white soil layer; 9—brownish grey and grey yellowish soil layer; 10—soil sample location and number marked; 11—the Zijiang river

结核状顺层产出。镜下黄铁矿呈莓球状,或为重结晶颗粒。铀矿化主要发育于富含有机质、黄铁矿的下寒武统烟溪组( $\epsilon_1x$ )黑色碳质页岩、黑色碳质板岩中(薛振华等,1999)。组成岩石的主量矿物有:水云母、粘土矿物、白云石、方解石、石英、有机质及黄铁矿,次有褐铁矿、蛋白石、水铝英石等矿物<sup>①</sup>。矿石中还发育钙铀云母、铜铀云母、铀黑和沥青铀矿等铀矿物<sup>②</sup>。矿区自北东向南西依次分布十八渡等矿段(图 1)。本次工作选择基岩为黑色碳质页岩、分布旱地土的十八渡矿段进行研究。

地理上,本区属亚热带湿润气候区。区内年平均气温最低为 16℃、最高为 30℃。年平均降水量约 1600 mm。区内土壤主要为发育于黑色碳质板岩、黑色碳质页岩之上的黄壤。土壤结构性差,种植玉米等农作物。

## 2 样品和分析方法

十八渡矿段分布的土壤为发育于下寒武统黑色碳质页岩和/或黑色碳质板岩上的黄(红)壤。野外针对玉米地 A、柑橘地 B、荒地 C 及用于覆盖废矿堆的土壤 D 等进行土壤剖面测量和取样,剖面分布如图 1 所示。其中,A、B 剖面为耕种的黄红色或棕红色土壤,自上而下分层不明显,测量剖面深度(表土至基岩垂直距离,下同)分别约为 70 cm、40 cm。C 剖面为发育于基岩(黑色页岩)上的自然风化剖面,未耕种。自上而下分层明显,依次发育为黄白色或浅黄色土壤层、褐灰或黄褐色风化残积层、基岩(黑色页岩),各层厚度依次为 10 cm、30 cm、>80 cm。D 剖面为用于掩埋废石堆的人工堆积土壤,土体为取自矿区内的黑色页岩土壤,分层不明显,主要为褐黄色土壤,测量深度约 70 cm。

野外用铁铲开挖剖面。由于土壤分层不明显,故自上而下按 10 cm×10 cm×10 cm 的规格进行连续取样。现场用事先准备好的塑料封口袋装样,并将样品封存送回。同时,除 D 剖面外,各剖面均取得相应的基岩样品。各剖面采样分布如图 1。此外,为探讨土壤重金属污染效应,对 A 剖面土壤上种植的玉米也进行了采样,采得玉米样品 7 件。

室内土壤样品自然风干后,剔除植物根系,研磨过 100 目筛后,将样品充分混合备用。样品 pH 值和总有机质(TOC)含量测定按常规方法(霍亚贞和李天杰,1985)进行。用于地球化学分析的样品(土壤、岩石)再研磨过 200 目筛。土壤、岩石样品的主量元素分析在核工业北京铀矿地质研究院实验室进

行,用 PW-2404 型 X 射线荧光光谱仪分析,仪器分析精度优于 1%,检测极限达  $30 \times 10^{-6}$ 。微量元素分析在中国科学院广州地球化学研究所 Perkin-Elmer Elan 6000 型等离子质谱仪(ICP-MS)上进行。40 mg 粉末样品置 Teflon 密封容器中,加 1 mL 浓 HF 和 0.3 mL HNO<sub>3</sub>(1:1)超声波震荡后于电热板上蒸干,然后再加 1 mL 浓 HF 和 0.3 mL HNO<sub>3</sub>(1:1)密封加热(100℃)7 d。样品蒸干后再加 2 mL HNO<sub>3</sub>(1:1)恒温 24 h 后再蒸干,加 2 mL 1:1 的 HNO<sub>3</sub>溶解盐类,然后用 1%的 HNO<sub>3</sub>将样品转移到 50 mL 的容量瓶中,加入 Rh 内标溶液,以 1% HNO<sub>3</sub>稀释至 40 g 备测。所有微量元素分析数据均是 7 次分析结果的平均值,检测极限达  $10 \times 10^{-9}$ ,分析精度好于 5%(刘英等,1996)。

玉米样品去叶、洗净、凉干后,取得玉米籽。微量元素分析在核工业北京铀矿地质研究院实验室 Element I 型等离子质谱仪(ICP-MS)上进行。称取 0.1 g 试样于 Teflon 溶样罐中,加 1 mL 硝酸(1:1),3 mL 氢氟酸混均后加盖密闭,于微波炉上 1000 W 预热 1.0 min,冷却后转移到电热板上(160℃)消解 48 h。然后冷却至室温、蒸干。加 1 mL 高氯酸(5.5)蒸至白烟冒尽。冷却后,加 2 mL 硝酸,于电热板上加热使盐类溶解,蒸干。然后加 1.5 mL 硝酸,密封于电热板上加热(160℃)溶解 12 h 后,冷却至室温,再于电热板上 80℃保温 10 h。冷却后,将溶液转移至 50 mL 容量瓶,用硝酸溶液清洗、稀释并标定至刻度待测。检测极限达  $10 \times 10^{-13}$ ,分析精度优于 5%。

## 3 结果

### 3.1 土壤

#### 3.1.1 主量元素

土壤样品的主量元素含量、pH 值、总有机质(TOC)等的分析、测定结果见表 1。可见,A、B、C、D 四土壤剖面中,土壤 pH 值在 3.7~6.7 之间,且除剖面 C 上的两个风化残积层样品(HB4、HB5)外,其余样品的 pH 值均小于 5,明显呈酸性。土壤总 TOC 含量均较低,如 TOC 含量最高的剖面 A,其土壤 TOC 仅在 1.6%~2.7%之间。

土壤主量元素组成中,大多主量元素(氧化物)含量在单个剖面之土壤中,自上而下无明显变化,但各剖面之间则差别显然。如 SiO<sub>2</sub>在 A、B、C、D 各剖面土壤中的平均含量依次为 73.2%、63.4%、62.3%、76.8%。土壤剖面之间主量组分的明显差别可能与

相应基岩主量组分的明显差别有关,但又不完全受成土母岩控制,如 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等组分在基岩中含量高,在相应土壤中含量也高。但 CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 等组分的含量变化关系复杂(表 1)。另外,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 值也在单个剖面上相对稳定,在各剖面之间则变化明显。而 CaO、Na<sub>2</sub>O 等即便在同一土壤剖面中,其含量也变化明显,CaO/MgO、K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O 等比值(表1)也变化明显。显示这些组分在成土过

表 1 湘中 HJC 铀矿区土壤剖面土壤和岩石样品主量元素分析结果(%)

Table 1 Concentrations (%) of major elements of soil samples and the corresponding bedrocks from the selected soil profiles at the HJC uranium mine in central Hunan, China													
剖面样品	A								B				
	YH1	YH2	YH3	YH4	YH5	YH6	YH7	YX1	HJ1	HJ2	HJ3	HJ4	YX2
pH	4.98	4.46	4.85	4.81	4.76	5.21	5.03	—	4.41	4.61	4.89	4.81	—
TOC	2.01	2.17	2.73	1.98	1.63	2.14	2.16	—	0.70	1.11	0.80	1.07	—
SiO <sub>2</sub>	74.34	73.86	72.42	73.19	72.30	73.9	72.33	70.51	63.45	62.97	63.20	63.89	58.75
TiO <sub>2</sub>	1.07	1.06	1.03	1.05	1.07	1.02	0.96	0.87	0.95	1.00	0.98	1.00	0.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.59	10.24	10.85	10.61	11.04	9.66	10.38	10.12	15.54	15.58	15.48	15.21	14.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	4.58	4.86	5.04	4.81	5.11	4.91	5.25	4.02	7.36	7.28	7.18	6.87	4.97
FeO	2.47	2.17	2.50	1.79	2.42	2.63	2.65	2.19	2.00	2.60	1.77	1.82	1.66
MnO	0.056	0.063	0.06	0.054	0.065	0.07	0.08	0.01	0.045	0.043	0.041	0.042	0.01
MgO	0.72	0.76	0.78	0.77	0.81	0.72	0.80	1.59	1.04	1.02	1.04	0.99	1.28
CaO	0.26	0.23	0.21	0.21	0.20	0.29	0.31	0.07	0.11	0.12	0.12	0.13	0.18
K <sub>2</sub> O	1.57	1.68	1.80	1.80	1.72	1.62	1.99	4.51	2.62	2.42	2.57	2.39	3.72
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.16	0.14	0.11	0.13	0.13	0.12	0.13	0.26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.13	0.11	0.12	0.12	0.18	0.23	0.04	0.086	0.088	0.088	0.086	0.17
Ig	7.36	6.76	7.42	7.08	7.22	7.30	7.36	7.54	8.54	9.24	9.10	9.22	12.38
Total	94.95	95.20	94.95	94.56	95.01	95.16	95.12	94.04	93.33	93.25	92.59	92.56	85.84
Fe <sup>+3</sup> /Fe <sup>+2</sup> ①	0.77	1.12	0.91	1.52	1.00	0.78	0.88	0.75	2.41	1.62	2.75	2.50	1.79
CIA②	83.68	83.80	83.78	83.35	84.53	83.28	82.06	68.15	84.46	85.37	84.64	85.16	77.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.13	0.14	0.15	0.14	0.15	0.13	0.14	0.14	0.24	0.25	0.24	0.24	0.24
CaO/MgO	0.36	0.30	0.27	0.27	0.25	0.40	0.39	0.04	0.11	0.12	0.12	0.13	0.14
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	10.47	11.20	12.00	11.25	11.47	10.13	14.21	41.00	20.15	18.62	21.42	18.38	14.31

剖面样品	C						D							
	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5	YX3	US1	US2	US3	US4	US5	US6	US7	YX
pH	4.94	5.80	5.23	6.34	6.72	—	4.33	4.42	4.43	3.76	3.65	3.90	3.81	—
TOC	0.17	0.25	0.23	0.27	0.28	—	0.91	0.64	0.54	1.02	0.62	0.66	0.93	—
SiO <sub>2</sub>	61.37	61.62	62.05	65.66	60.8	59.18	74.74	74.94	75.41	78.18	78.35	78.21	77.46	62.81
TiO <sub>2</sub>	0.82	0.85	0.83	0.94	0.82	0.80	0.78	0.79	0.78	0.72	0.72	0.56	0.59	0.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.25	17.24	16.68	14.82	16.43	11.24	10.19	10.34	10.33	9.04	8.68	8.02	8.02	11.86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	4.55	6.82	7.19	6.13	6.99	3.54	4.43	4.37	4.31	3.01	3.07	4.63	4.87	4.18
FeO	0.48	0.67	0.54	0.50	0.59	0.54	1.78	1.13	0.82	1.38	1.60	0.98	0.89	1.46
MnO	0.04	0.07	0.08	0.10	0.10	0.01	0.06	0.06	0.06	0.02	0.012	0.02	0.02	0.08
MgO	2.11	1.45	1.42	1.38	2.15	1.27	0.91	0.92	0.94	0.78	0.78	0.79	0.77	1.38
CaO	0.13	0.15	0.14	0.26	0.44	0.19	0.12	0.10	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09	0.15
K <sub>2</sub> O	4.34	3.22	3.32	2.73	2.87	2.68	2.02	2.06	2.09	2.09	2.11	2.02	2.00	3.64
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.14	0.14	0.22	0.23	0.28	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.09	0.10	0.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.12	0.10	0.07	0.086	1.56	0.13	0.11	0.11	0.17	0.19	0.38	0.30	0.59
Ig	7.04	8.12	7.88	7.52	8.98	14.4	6.26	5.92	5.52	5.52	5.62	4.90	5.50	11.44
Total	92.31	92.35	92.49	92.81	91.50	81.29	95.29	94.95	95.07	95.63	95.73	95.80	95.11	87.05
Fe <sup>+3</sup> /Fe <sup>+2</sup> ①	7.63	8.26	11.08	10.13	9.76	5.00	1.34	2.58	3.83	1.06	0.83	3.35	4.02	1.67
CIA②	79.94	83.12	82.25	82.38	83.15	77.62	81.78	81.87	81.72	79.51	78.84	78.4	78.55	74.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.30	0.28	0.27	0.23	0.27	0.19	0.14	0.14	0.14	0.12	0.11	0.10	0.10	0.19
CaO/MgO	0.06	0.10	0.10	0.19	0.20	0.15	0.13	0.11	0.10	0.13	0.12	0.13	0.12	0.11
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	36.17	23	23.71	12.41	12.48	9.57	15.54	15.85	16.08	14.93	16.23	22.44	20.00	16.78

注:YX1、YX2、YX3 分别为相应剖面的基岩,YX 为 3 个基岩样品的平均值,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T)为全铁含量,Ig 为烧失量,—示没有数据;① 计算公式为:  
[2m<sub>Fe</sub>/m<sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> × (w<sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> - w<sub>FeO</sub>)]/(m<sub>Fe</sub>/m<sub>FeO</sub> × w<sub>FeO</sub>),其中,m 代表摩尔质量,w 代表重量百分比;② CIA = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO\* + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) × 100,CaO\* 为硅酸盐中 CaO 的含量,依 Martin 等(2006)的方法修正,当 CaO ≤ Na<sub>2</sub>O 时,CaO\* 即为 CaO 的含量,当 CaO > Na<sub>2</sub>O 时,CaO\* 用 Na<sub>2</sub>O 的含量替代进行计算。核工业北京铀矿地质研究院 X-衍射荧光光谱实验室 XRD 分析结果,分析精度优于 1%。

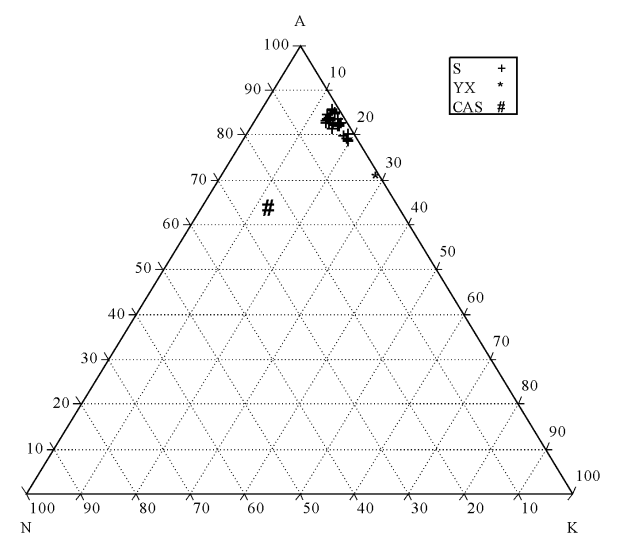


图 2 土壤主量组分 ANK 图

Fig. 2 ANK diagram of major elements of the soils from the selected profiles

A— $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; N— $\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O}$ ; K— $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{CaO}^*$  校正见表 1); S—A、B、C、D 等剖面土壤; CAS—中国平均土壤 (鄢明才和迟清华, 1997); YX—矿区 3 个基岩样品平均值

A, N, and K represents contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O}$ , and  $\text{K}_2\text{O}$  respectively; S, CAS and YX represent soil samples from the selected soil profiles, the average China soils (Yan and Chi, 1997) and the average composition of three bedrocks of this study, respectively

程中有较强的活性。

与中国土壤主量元素组成 (鄢明才和迟清华, 1997) 相比, 矿区土壤明显贫  $\text{Ca}$ 、 $\text{Na}$ , 而富  $\text{Fe}$  (表 1)。在 ANK 图 (图 2) 中, 矿区土壤成分投影点逼近 AK 线而明显偏离中国土壤。土壤化学风化指数 CIA 值 (在 79~84 之间, 计算方法见表 1) 则明显高于平均土壤 (63.3) 和基岩 (69.6) 相应值。因此, 矿区土壤具有较高的风化程度, 其化学组成相对富  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 而贫  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 。

另外, 反映表生条件下土壤氧化还原状况的  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值 (计算公式见表 1), 在各剖面之土壤中也变化明显。如剖面 A 土壤的  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值最高为 1.50, 最低为 0.77。指示土壤可能处于不同的氧化还原状态。另外,  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值与 pH 值关系不明显 (图 3a), 但与 TOC (%) 值似呈指数相关性 (图 3b),  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值随 TOC 值的升高而降低。表明土壤有机质含量可能对土壤氧化还原状态产生影响。4 个剖面中, 自然风化剖面 C 的  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值 (大于 7.6) 远高于其他剖面之耕作土壤的  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值 (0.77~3.8)。指示自然风化剖面 C 之土壤处于相对较强的氧化状态。

3.1.2 重金属元素

土壤样品 17 种重金属元素的含量分析结果见表 2。其中, Sc、Sn、Tl、Th (U) 等重金属元素, 在各

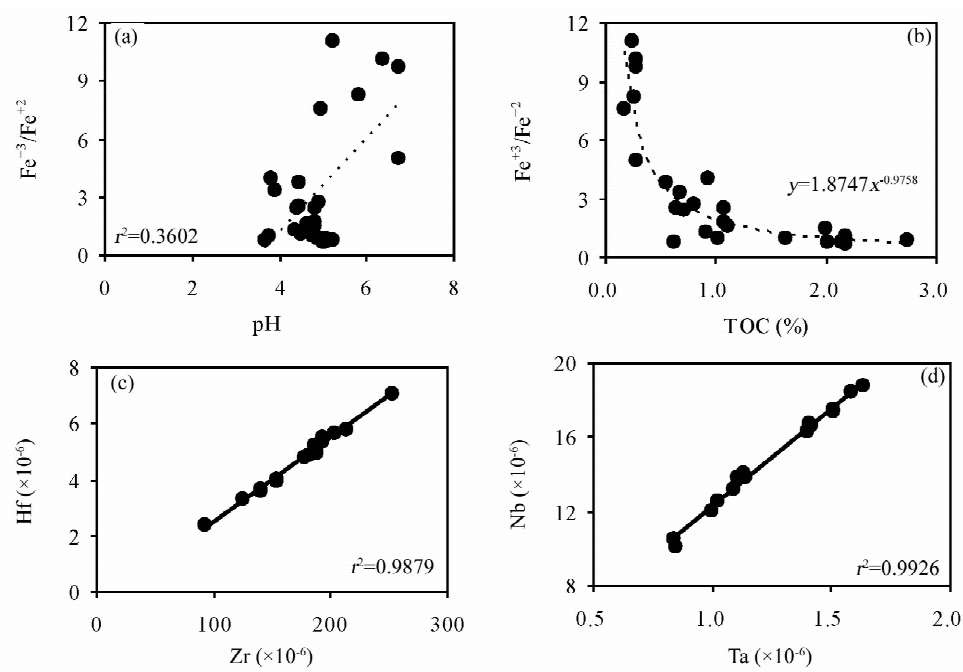


图 3 土壤相关组分投点图

Fig. 3 Plots of  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  vs. pH (a) and TOC (b) values, and Zr vs. Hf (c) and Ta vs. Nb (d)

表 2 湘中 HJC 铀矿床矿区土壤剖面土壤、岩石样品重金属含量( $\times 10^{-6}$ )分析结果及一些元素比值和富集系数  
Table 2 Concentrations ( $\times 10^{-6}$ ) of heavy metals in soil samples and average bedrock from the selected soil profiles  
and some metal ratios and enrichment factors of soils at the HJC uranium mine in central Hunan, China

剖面 样号	A									B						CAS <sup>①</sup>
	YH1	YH2	YH3	YH4	YH5	YH6	YH7	平均	K <sub>s</sub> <sup>②</sup>	HJ1	HJ2	HJ3	HJ4	平均	K <sub>s</sub> <sup>②</sup>	
Ba	507.7	584.3	565.1	558.3	565.5	547.4	730.7	579.9	1.16	945.1	896.2	965.9	822.5	907.43	1.81	500.0
Sc	10.1	11.08	11.35	11.36	11.7	10.71	11.52	11.12	1.01	17.65	18.29	17.98	17.04	17.74	1.61	11.0
V	118.9	123.8	125.1	127	132.9	140.3	164.8	133.26	1.63	152.6	160.2	177.6	155.6	161.5	1.97	82.0
Cr	77.61	81.38	77.62	76.87	79.5	78.53	83.49	79.29	1.22	111.7	117	119.3	106.3	113.6	1.75	65.0
Mn	402.1	441.8	436.8	377.8	477	481.4	560.4	453.9	0.76	360.3	348.1	322.3	307.2	334.5	0.56	600.0
Co	11.5	13.31	13.29	12.01	13.72	14.07	13.73	13.09	1.01	13.18	15.34	15.81	13.85	14.55	1.12	13.0
Ni	26.04	28.23	27.33	25.4	28.41	32.69	34.17	28.9	1.11	35.66	42.02	39.8	35.29	38.19	1.47	26.0
Cu	36.88	35.07	36.42	33.44	34.83	40.03	52.2	38.41	1.60	53.82	52.24	50.08	48.17	51.08	2.13	24.0
Zn	81.06	78.41	80.74	81.17	90.39	104.7	108.5	89.28	1.31	90.95	107.7	97.64	104.8	100.3	1.47	68.0
Mo	22.02	23.27	18.93	19.22	20.39	24.45	30.06	22.62	28.28	5.476	9.752	6.108	5.488	6.706	8.38	0.80
Cd	0.785	0.655	0.508	0.606	0.627	0.97	1.204	0.765	8.5	0.33	0.379	0.416	0.387	0.378	4.20	0.09
Sn	6.952	7.291	7.491	7.904	7.66	7.26	7.774	7.476	2.99	9.221	9.602	9.44	9.693	9.489	3.80	2.50
Sb	4.906	5.636	4.23	4.952	5.01	5.36	4.998	5.01	6.27	5.678	4.572	6.091	4.29	5.16	6.45	0.80
Tl	0.76	0.819	0.855	0.833	0.908	0.768	0.857	0.83	1.38	0.966	0.987	0.949	0.965	0.97	1.61	0.60
Pb	34.18	34.07	35.23	29.58	32.6	33.7	35.23	33.51	1.46	30.98	32.68	34.6	32.05	32.58	1.42	23.0
Th	16.45	18.04	16.82	16.96	17.19	16.63	16.65	16.96	1.36	21.95	21.82	21.67	20.9	21.59	1.73	12.5
U	8.568	8.35	8.273	8.67	9.345	9.754	13.09	9.44	3.63	5.48	5.483	5.55	5.671	5.55	2.13	2.60
Th/U	1.92	2.16	2.03	1.96	1.84	1.71	1.27	1.8		4.01	3.98	3.9	3.69	3.89		4.81
Zn/Pb	2.37	2.3	2.29	2.74	2.77	3.11	3.08	2.66		2.94	3.3	2.82	3.27	3.08		2.96
Pb/U	3.99	4.08	4.26	3.41	3.49	3.46	2.69	3.55		5.65	5.96	6.23	5.65	5.87		8.85
Mo/Cd	28.05	35.53	37.26	31.72	32.52	25.21	24.97	29.57		16.59	25.73	14.68	14.18	17.74		8.89
V/U	13.88	14.83	15.12	14.65	14.22	14.38	12.59	14.12		27.85	29.22	32	27.44	29.12		31.54
Co/Ni	0.44	0.47	0.49	0.47	0.48	0.43	0.4	0.45		0.37	0.37	0.4	0.39	0.38		0.5
EI <sup>③</sup>	3.67	3.78	3.26	3.38	3.56	4.12	4.58	3.80		2.78	2.65	2.38	2.57	2.46		

剖面 样号	C								D								YX <sup>④</sup>
	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5	平均	K <sub>s</sub> <sup>②</sup>	US1	US2	US3	US4	US5	US6	US7	平均	K <sub>s</sub> <sup>②</sup>	
Ba	2255	1561.7	1360.6	1033	1150.8	1472.2	2.94	459.2	428.1	442.1	592.3	570.9	655.5	852.3	571.5	1.14	840
Sc	18.18	17.89	18.33	15.84	17.42	17.53	1.59	10.17	10.06	10.24	10.56	9.036	8.55	8.83	9.64	0.88	9.619
V	164.8	178.5	169.7	147.5	156.9	163.5	1.99	236.3	218.2	189.5	678.6	684.2	1149.3	1096.3	607.5	7.41	460.2
Cr	134.5	87.29	98.1	84.8	88.25	98.59	1.52	73.92	83.51	77.08	107.4	107	138.8	139.8	103.9	1.60	68.57
Mn	271.9	538.6	630.5	854.8	721.6	603.5	1.01	416.7	413.4	389.7	84.3	59.39	78.79	100.1	220.3	0.37	92.59
Co	16.76	28.7	27.65	24.66	21.76	23.91	1.84	11.3	11.46	11.97	3.737	2.297	2.41	2.931	6.59	0.51	12.47
Ni	46.08	60.35	52.76	50.2	59.09	53.70	2.07	26.92	33.34	26.65	19.29	15.44	13.12	14.69	21.35	0.82	63.27
Cu	59.82	57.2	56.84	42.34	49.7	53.18	2.22	49.64	41.53	48.89	57.96	43.05	72.8	67.5	54.48	2.27	57.86
Zn	105	168.1	127.7	145.8	227	154.7	2.28	86.29	76.5	72.73	51.2	35.51	30.94	29.3	54.64	0.80	23.63
Mo	3.78	4.034	4.233	3.986	4.475	4.10	5.13	61.3	58.49	55.27	64.77	68.14	146.3	177.6	90.27	112.8	45.58
Cd	0.528	0.469	0.447	0.737	0.934	0.62	6.92	0.509	0.553	0.575	0.577	0.375	0.452	0.45	0.50	5.54	0.267
Sn	10.73	9.452	8.927	8.553	8.636	9.26	3.70	6.287	6.5	6.212	5.753	5.219	4.547	4.553	5.58	2.23	6.325
Sb	1.651	2.506	0.98	3.783	2.938	2.37	2.96	6.912	4.991	2.706	6.499	7.351	25.96	15.1	9.93	12.41	4.492
Tl	1.036	1.013	0.95	1.009	1.154	1.03	1.72	1.123	1.084	1.135	1.06	0.988	0.899	0.99	1.04	1.73	1.777
Pb	23.31	32.46	30.91	32.59	31.99	30.25	1.32	28.46	27.26	25.74	29.2	27.5	30.74	37.69	29.51	1.28	31.65
Th	23.48	21.76	22.83	20.8	21.72	22.12	1.77	13.35	13.6	14.08	14.09	13.81	13.41	14.48	13.83	1.11	14.44
U	5.512	5.634	5.337	5.441	5.028	5.39	2.07	17.83	13.8	14.87	64.02	28.91	33.5	29.01	28.85	11.10	8.58
Th/U	4.26	3.86	4.28	3.82	4.32	4.1		0.75	0.99	0.95	0.22	0.48	0.4	0.5	0.48		1.68
Zn/Pb	4.51	5.18	4.13	4.47	7.1	5.11		3.03	2.81	2.83	1.75	1.29	1.01	0.78	1.85		0.75
Pb/U	4.23	5.76	5.79	5.99	6.36	5.61		1.6	1.98	1.73	0.46	0.95	0.92	1.3	1.02		3.69
Mo/Cd	7.16	8.6	9.47	5.41	4.79	6.58		120.4	105.8	96.12	112.3	181.71	323.7	394.7	181.0		170.7
V/U	29.9	31.68	31.8	27.11	31.21	30.33		13.25	15.81	12.74	10.6	23.67	34.31	37.79	21.06		53.64
Co/Ni	0.36	0.48	0.52	0.49	0.37	0.45		0.42	0.34	0.45	0.19	0.15	0.18	0.2	0.31		0.2
EI <sup>③</sup>	2.44	2.51	2.31	2.59	2.81	2.53		6.84	6.41	6.01	8.41	7.70	15.38	16.80	9.65		

注:① 为 154 个中国土壤样品(鄯明才和迟清华, 1997)平均值, ② 为剖面土壤样品平均值相对于中国土壤丰度(鄯明才和迟清华, 1997)的富集系数; ③ 为重金属元素综合富集系数, 计算公式见文中; ④ YX 为 3 个基岩样品的平均值。中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室分析, 所列结果为 7 次分析的平均值, 分析精度优于 5%。

土壤剖面中,自上而下含量变化相对稳定。但各剖面之间差别明显。Cr 等其余重金属含量变化不规则。尽管如此,剖面 A、B、C 之土壤仍有相同/似的重金属富集特征,在土壤重金属雷达图(图 4a、b、c)上,具有相似的元素富集型式。而剖面 D 土壤重金属富集型式(图 4d)与前三者明显不同。此外,各剖面土壤重金属富集型式与基岩的重金属富集型式(图 4e)也明显不同,而且,一些元素比值如 U/Th、Zn/Pb、Pb/U、Mo/Cd、V/U 等,在不同土壤之间、不同的剖面之间以及土壤与基岩之间变化十分明显。表明在不考虑其他重金属污染源的情况下,来自基岩的不同重金属,在成土和表生作用过程中,于土壤中有不同的富集特征。

另外,与平均土壤(鄢明才和迟清华, 1997)相比,矿区土壤明显富集 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、Th、U 等重金属元素,其中 Mo、Cd、Sb、U 的富集最强,富集系数  $K_s$  依次分别在 5.1~112、4.2~8.5、3.0~12、2.1~12 之间。为表征土壤重金属富集特征,本文以中国土壤背景值(鄢明才和迟清华, 1997)为参照,按照如下公式计算土壤重金属综合富集指数(EI):

$$EI = (Ba/500 + Sc/11 + V/82 + Cr/65 + Mn/600 + Co/13 + Ni/26 + Cu/24 + Zn/68 + Mo/0.8 +$$

$$Cd/0.09 + Sn/2.5 + Sb/0.8 + Tl/0.6 + Pb/23 + Th/12.5 + U/2.6)/17$$

(1)

计算结果见表 2。可见,土壤重金属综合富集指数(EI)多在 3 以上,剖面 D 土壤的 EI 值甚至达到 9.4 剖面土壤 EI 值大小顺序是:D>A>B>C。显示人为扰动的土壤重金属富集更强烈。矿区土壤中这种重金属富集特征,暗示土壤可能存在潜在的重金属复合污染。

3.1.3 其他微量元素

各剖面土壤其他微量元素(稀土元素)的分析结果见表 3。可见,除 Rb、Sr 在土壤中的含量变化较大外,Be、Cs、Ga、Ge、Zr、Hf、Ta、Nb 等微量元素含量相对稳定。其中,Be、Cs、Ga、Ge 等表现在同一剖面中,自上而下变化不大,但不同的剖面之间含量有明显差别。如 Be 在剖面 A 土壤中的含量稳定在 1.86 左右,B 剖面则为 2.8 左右。而元素 Zr、Hf、Ta、Nb 则表现在不同剖面之土壤中的含量变化相对稳定,如 Nb 在 A、B、C 三剖面的平均含量依次为  $18.7 \times 10^{-6}$ 、 $19.7 \times 10^{-6}$ 、 $17.6 \times 10^{-6}$ ,略高于其在基岩中的含量( $11.13 \times 10^{-6}$ )。且 Zr/Hf、Ta/Nb 值相对稳定,依次分别变化在 35.58~38.87、0.08~0.09 之间,与基岩值(依次分别为 37.6、0.08)基本一致(表 3)。特别是,Zr 与 Hf、Ta 与 Nb 还呈显著正相关(图 3c、d)。表明,

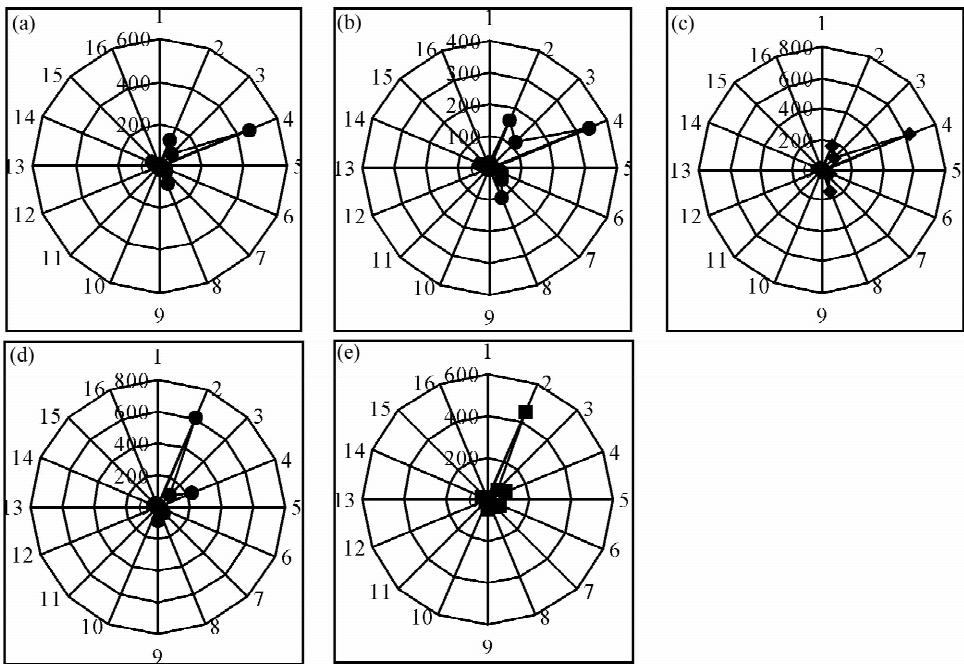


图 4 剖面 A(a)、B(b)、C(c)和 D(d)中土壤及基岩(e)重金属元素平均含量( $\times 10^{-6}$ )雷达图

Fig. 4 Radar diagrams for average concentrations ( $\times 10^{-6}$ ) of heavy metals in soils of profile A(a), B(b), C(c), D(d) and in bedrock (e)

表 3 湘中 HJC 铀矿区土壤其他微量元素及稀土元素含量( $\times 10^{-6}$ )和相关参数值  
Table 3 Concentrations ( $\times 10^{-6}$ ) of other trace elements and rare earth elements and relative parameters of soil samples  
from the selected soil profiles at HJC uranium mine in central Hunan, China

剖面 样品	A								B					YX <sup>①</sup>
	YH1	YH2	YH3	YH4	YH5	YH6	YH7	平均	HJ1	HJ2	HJ3	HJ4	平均	
Be	1.655	1.798	1.882	1.842	1.832	2.047	1.969	1.86	2.998	2.763	3.082	2.495	2.84	2.064
Cs	6.586	7.138	8.157	8.052	8.234	6.585	6.919	7.38	9.924	10.84	10.34	10.68	10.45	4.334
Ga	15.0	16.21	16.93	16.25	16.95	15.19	16.37	16.13	24.81	24.82	25.22	24.16	24.75	16.83
Ge	1.374	1.297	1.271	1.405	1.482	1.359	1.416	1.37	2.065	2.059	2.129	1.875	2.032	1.252
Rb	86.27	92.69	96.43	96.16	99.48	88.79	97.55	93.91	139.9	137.1	140.2	132.8	137.5	118.9
Sr	37.48	37.84	39.16	40.27	42.17	39.14	40.75	39.54	27.8	30.85	29.52	32.91	30.27	23.48
Zr	238.1	256.4	275.7	292.9	281.7	250	243.0	262.54	222.7	237.9	247.1	265.7	243.35	124.9
Hf	6.842	7.481	7.831	8.058	7.663	6.888	6.883	7.38	6.153	6.435	6.736	6.848	6.543	3.322
Ta	1.575	1.635	1.624	1.683	1.705	1.52	1.495	1.61	1.604	1.631	1.619	1.651	1.63	0.921
Nb	18.64	18.82	18.8	19.4	19.66	17.95	17.6	18.70	18.95	20.03	19.92	19.99	19.72	11.13
Ga/Ge	10.92	12.5	13.32	11.57	11.44	11.18	11.56	11.76	12.01	12.05	11.85	12.89	12.18	13.44
Rb/Sr	2.3	2.45	2.46	2.39	2.36	2.27	2.39	2.37	5.03	4.44	4.75	4.04	4.54	5.06
Zr/Hf	34.8	34.27	35.21	36.35	36.76	36.3	35.3	35.58	36.19	36.97	36.68	38.8	37.19	37.6
Ta/Nb	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
La	40.47	41.92	40.75	41.68	43.43	40.78	42.67	41.67	37.17	37.89	38.34	38.64	38.01	30.98
Ce	87.02	86.57	86.81	89.16	94.27	85.85	86.19	87.98	83.71	85.43	84.56	87.18	85.22	58.9
Pr	9.369	9.685	9.495	9.473	9.864	9.436	9.617	9.56	7.886	8.088	8.36	8.37	8.176	7.42
Nd	32.47	32.78	32.29	32.63	34.09	31.98	33.19	32.78	26.26	27.07	27.46	27.5	27.07	25.82
Sm	5.939	5.924	5.774	5.856	6.103	5.781	5.794	5.88	4.407	4.548	4.643	4.73	4.582	4.885
Eu	1.134	1.167	1.093	1.136	1.177	1.127	1.144	1.14	0.887	0.953	0.936	0.901	0.92	0.933
Gd	5.681	5.623	5.623	5.727	6.103	5.775	5.692	5.75	4.54	4.731	4.781	4.692	4.69	4.427
Tb	0.89	0.899	0.87	0.9	0.907	0.886	0.886	0.89	0.673	0.695	0.722	0.713	0.70	0.645
Dy	5.583	5.493	5.459	5.55	5.588	5.47	5.432	5.51	4.353	4.251	4.421	4.404	4.36	3.711
Ho	1.113	1.138	1.139	1.136	1.169	1.144	1.143	1.14	0.907	0.916	0.922	0.926	0.92	0.746
Er	3.053	3.174	3.188	3.247	3.261	3.173	3.17	3.18	2.554	2.591	2.598	2.64	2.60	2.03
Tm	0.46	0.497	0.495	0.497	0.508	0.486	0.49	0.49	0.404	0.399	0.407	0.402	0.40	0.299
Yb	3.131	3.219	3.309	3.307	3.288	3.168	3.186	3.23	2.683	2.702	2.745	2.745	2.72	1.892
Lu	0.486	0.495	0.508	0.501	0.515	0.504	0.495	0.50	0.423	0.419	0.423	0.419	0.42	0.277
Y	27.85	27.56	27.7	28.1	29.33	28.28	28.85	28.24	22.35	22.87	23.13	23.95	23.08	19.08
REE	196.8	198.58	196.8	200.8	210.27	195.56	199.1	199.7	176.86	180.68	181.32	184.26	180.78	143.0
LREE/ HREE	8.14	8.15	8.08	8.13	8.34	8.00	8.20	8.15	9.15	9.23	9.10	9.33	9.20	8.56
Nd/Sm	5.47	5.53	5.59	5.57	5.59	5.53	5.73	5.57	5.96	5.95	5.91	5.81	5.91	5.29
(La/Sm) <sub>n</sub>	4.26	4.42	4.41	4.45	4.45	4.41	4.6	4.43	5.27	5.21	5.16	5.11	5.19	3.96
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	1.11	1.07	1.04	1.06	1.14	1.12	1.10	1.09	1.04	1.07	1.07	1.05	1.06	1.43
(La/Yb) <sub>n</sub>	7.68	7.73	7.31	7.48	7.84	7.64	7.95	7.66	8.23	8.33	8.29	8.36	8.30	9.72
δEu <sup>②</sup>	-0.33	-0.31	-0.35	-0.34	-0.34	-0.33	-0.32	-0.33	-0.32	-0.30	-0.32	-0.35	-0.32	-0.32
δCe <sup>②</sup>	-0.04	-0.06	-0.05	-0.04	-0.04	-0.05	-0.07	-0.05	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.10
剖面 样品	C							D						
	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5	平均	US1	US2	US3	US4	US5	US6	US7	平均
Be	6.362	4.596	4.791	3.728	4.125	4.7204	1.859	1.566	1.792	1.657	1.414	1.542	1.584	1.63
Cs	6.671	9.607	8.419	9.554	10.89	9.0282	6.635	6.187	6.3	5.747	5.172	4.63	5.1	5.68
Ga	27.89	24.68	24.96	21.15	23.16	24.368	15.66	15.5	15.69	14.66	13.72	13.45	13.53	14.60
Ge	1.831	1.769	2.059	1.753	1.793	1.841	1.281	1.286	1.328	1.339	1.287	1.339	1.297	1.31
Rb	204.5	165.6	165.9	144.9	161.6	168.5	93.93	90.25	92.1	79.28	72.43	66.77	67.88	80.38
Sr	24.41	32.06	25.36	41.38	45.91	33.824	40.09	32.04	33.02	32.26	27.85	27.77	29.38	31.77
Zr	192.5	187.8	186.3	252.9	191.9	202.28	91.46	188.2	180.9	178	153	139.1	139.4	152.87
Hf	5.379	5.094	5.241	7.062	5.515	5.6582	2.442	4.928	4.853	4.789	3.96	3.647	3.586	4.03
Ta	1.581	1.505	1.415	1.629	1.395	1.505	1.128	1.107	1.139	1.09	0.995	0.842	0.839	1.02
Nb	18.5	17.39	16.73	18.83	16.41	17.572	14.13	13.87	13.89	13.25	12.04	10.14	10.57	12.56
Ga/Ge	15.23	13.95	12.12	12.07	12.92	13.24	12.22	12.05	11.81	10.95	10.66	10.04	10.43	11.16
Rb/Sr	8.38	5.17	6.54	3.5	3.52	4.98	2.34	2.82	2.79	2.46	2.6	2.4	2.31	2.53



续表 3

剖面 样品	C						D							
	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5	平均	US1	US2	US3	US4	US5	US6	US7	平均
Zr/Hf	35.79	36.87	35.55	35.81	34.8	35.75	37.45	38.19	37.28	37.17	38.64	38.14	38.87	37.94
Ta/Nb	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
La	47.24	46.06	46.29	45.25	61.44	49.256	37.34	35.67	35.7	39.81	35.57	33.32	36.05	36.21
Ce	70.79	115	99.49	106.6	103.8	99.136	75.35	73.04	73.99	66.85	57.89	50.5	53.59	64.46
Pr	9.892	9.828	10.08	11.18	18.15	11.826	8.584	8.119	8.044	8.93	7.457	7.13	7.585	7.98
Nd	32.87	33.44	33.91	39.54	66.2	41.192	28.79	27.29	27.75	30.79	25.93	24.86	26.51	27.42
Sm	5.784	5.985	6.037	7.509	13.54	7.771	5.191	4.808	4.893	5.708	4.594	4.46	4.734	4.91
Eu	1.157	1.24	1.158	1.559	2.994	1.6216	0.998	0.914	0.93	1.167	0.95	0.994	1.04	1.0
Gd	4.991	6.189	5.801	7.244	13.72	7.589	5.037	4.515	4.623	5.745	4.767	4.933	5.301	4.99
Tb	0.761	0.85	0.859	1.106	2.113	1.1378	0.714	0.658	0.658	0.905	0.735	0.814	0.815	0.76
Dy	4.434	4.922	4.917	6.674	12.11	6.6114	4.335	3.89	3.882	5.641	4.658	5.349	5.435	4.74
Ho	0.862	0.976	0.97	1.385	2.501	1.3388	0.859	0.804	0.819	1.194	1.022	1.202	1.227	1.02
Er	2.404	2.611	2.726	3.824	6.51	3.615	2.387	2.242	2.252	3.332	2.862	3.396	3.486	2.85
Tm	0.392	0.41	0.421	0.568	0.944	0.547	0.358	0.34	0.342	0.512	0.444	0.54	0.523	0.44
Yb	2.713	2.634	2.789	3.847	5.97	3.5906	2.241	2.206	2.207	3.304	2.898	3.389	3.448	2.81
Lu	0.409	0.412	0.434	0.6	0.884	0.5478	0.336	0.344	0.335	0.509	0.446	0.531	0.528	0.43
Y	19.15	22.46	22.59	30.48	63.31	31.598	23.68	21.63	21.16	33.68	30.04	37.21	38.48	29.41
REE	184.7	230.56	215.88	236.89	310.88	235.78	172.52	164.84	166.43	174.4	150.22	141.42	150.27	160
LREE/ HREE	9.19	10.39	9.75	7.84	5.51	7.86	8.99	9.36	9.37	6.82	7.00	5.69	5.89	7.59
Nd/Sm	5.68	5.59	5.62	5.27	4.89	5.30	5.55	5.68	5.67	5.39	5.64	5.57	6.00	5.64
(La/Sm) <sub>n</sub>	5.11	4.81	4.79	3.77	2.84	3.96	4.50	4.64	4.56	4.36	4.84	4.67	4.76	4.61
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	1.13	1.44	1.28	1.15	1.41	1.30	1.38	1.25	1.28	1.07	1.01	0.89	0.94	1.09
(La/Yb) <sub>n</sub>	10.34	10.38	9.86	6.98	6.11	8.15	9.89	9.6	9.6	7.15	7.29	5.84	6.21	7.664
δEu <sup>②</sup>	-0.27	-0.3	-0.33	-0.28	-0.25	-0.28	-0.33	-0.33	-0.33	-0.30	-0.31	-0.28	-0.29	-0.31
δCe <sup>②</sup>	-0.19	0.03	-0.04	-0.01	-0.17	-0.08	-0.07	-0.06	-0.06	-0.15	-0.16	-0.19	-0.20	-0.12

注:① 为 3 个基岩样品的平均值; ②  $\delta\text{Eu} = \text{Eu}/[(\text{Sm})_n * (\text{Gd})_n]^{1/2}$ ;  $\delta\text{Ce} = \lg\{3\text{Ce}/[2(\text{La})_n + (\text{Nd})_n]\}$ ,  $n$  为球粒陨石标准化值;中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室分析,所列结果为 7 次分析的平均值,分析精度优于 5%。

Zr、Hf、Ta、Nb 等微量元素在母岩风化成土过程中,活动性不强。这可能与这些元素及其寄居矿物的水溶解度低等因素有关(Kurtz et al.,2000)。

与其他微量元素(重金属元素)不同,矿区土壤稀土元素继承母岩的特征更明显。表现在:①虽然土壤的稀土总量( $150\times10^{-6}\sim236\times10^{-6}$ ,平均  $194\times10^{-6}$ ,样品数 23,表 3)略高于基岩( $143\times10^{-6}$ ,样品数 3),但 LREE/HREE、 $(\text{La}/\text{Sm})_n$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_n$ 、 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 等比值(表 3)不但在不同剖面的土壤之间趋于一致,而且与基岩相应比值也近一致;②虽然剖面 C 土壤稀土元素有一定程度的分异(图 5c),但总体上所有土壤稀土分配模式曲线均为富集轻稀土的右倾型(图 5),与基岩(图 5d)的稀土分配模式近乎相同;③土壤与基岩具相同的  $\delta\text{Eu}$ 、 $\delta\text{Ce}$  值,即 Eu 亏损明显( $\delta\text{Eu}$  在  $-0.25\sim-0.35$  之间,平均  $-0.33$ ),而 Ce 无明显异常, $\delta\text{Ce}$  值多稳定在  $-0.01$  左右(表 3、图 5);④各剖面土壤的 Nd/Sm 值稳定,平均值变化在  $5.30\sim5.90$  之间,与成土母岩值(5.29,表 3)近一致。表明矿区土壤很好地继承了成土母岩的稀土元素组成特征。

3.2 玉米

A 剖面土壤上 7 件玉米样品重金属及其他微量元素(稀土元素)的分析结果如表 4,表 4 还列举了陆生植物灰分相应元素的平均值(CPC,别乌斯等,1976)。可见,与 CPC 相比,玉米明显富集 Sc、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、U(As)等重金属元素,其中 Cd、U 的富集尤为突出(富集系数依次分别在 10、100 以上)。而 Ba、V、Cr、Co、Ni、Zn、Mo、Rb、Sr 等元素则相对亏损(表 4)。若对比元素的环境地球化学分类(别乌斯等,1976;戎秋涛和翁焕新,1990),则不难发现:玉米中富集的元素 Sc、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、U(As)等属生物毒性元素之列,而玉米中明显亏损的元素 Ba、V、Cr、Co、Ni、Zn、Mo、Rb、Sr 等则多为生物必需微量元素。显示矿区土壤玉米富集生物毒性重金属而亏缺生物必需金属的元素富集特征。玉米中这种元素的富集、亏损特征,除与玉米对元素的生物吸收特征有关外,还离不开土壤的直接影响。

元素在植物中的吸收系数( $A_x$ )为该元素在植物灰分中的含量与其在相应土壤中的含量之比(别乌斯等,1976)。依玉米重金属微量元素平均含量和

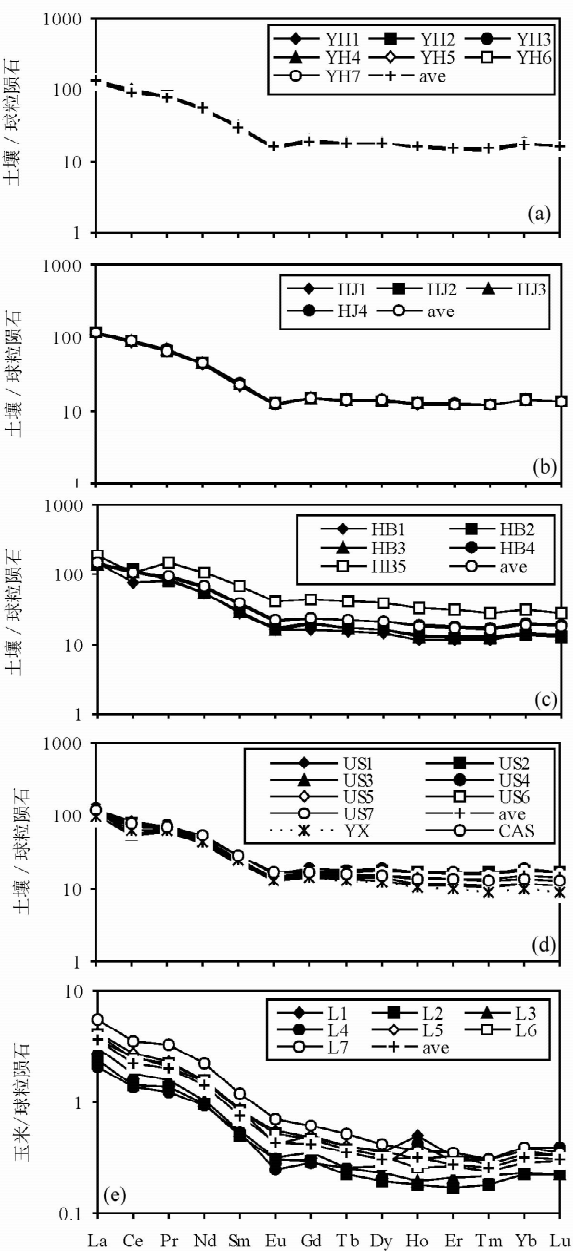


图 5 土壤及玉米的稀土元素配分模式图  
Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns for soils and maize  
a, b, c, d 依次代表土壤剖面 A、B、C、D; e 为玉米  
a, b, c, and d represent soils from profiles A, B, C, and D, respectively; and e maize growing from them

A 剖面表土相应元素的平均含量求得各元素在玉米中的  $A_x$  值列入表 4。可见,一些重金属的  $A_x$  值大小顺序为:  $U > Pb > Cu > Zn > Cd = Sn > Sb > Mn > Sc > Mo$ , 而  $Ba, V, Cr, Co, Ni, Tl, Th$  等的  $A_x$  值均小于 0.05。总体看,  $U, Pb, Cd, Sn, Sb, Sc$  等生物毒性金属元素在玉米中的吸收系数大, 而  $Ba, V, Cr,$

$Co, Ni, Cu, Zn, Mo$  等生物必需金属微量元素的吸收系数小。另外,  $Tl$  等其他  $A_x$  值并不大的元素却也可在玉米中明显富集。故上述玉米中重金属的富集、亏损特征可能是土壤重金属污染背景下, 玉米对金属元素选择性吸收的结果。是否因为玉米对  $U, Pb, Cd, Sn, Sb, Sc$  等生物毒性重金属的吸收而抑制了对  $Ba, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo$  等其他生物必需微量金属的吸收利用? 值得进一步探讨。

$Ga, Ge, Rb, Sr$  等其他微量元素在玉米中的含量变化不规则,  $Ga/Ge$  等比值变化明显。特别是,  $Zr/Hf, Ta/Nb$  等在土壤中相对稳定的元素比值, 在玉米子中则变化明显(表 4)。而且, 玉米的  $Ga/Ge, Rb/Sr, Zr/Hf$  等值小于土壤相应值, 但  $Ta/Nb$  值则正好相反。反映  $Ge$  较  $Ga, Sr$  较  $Rb, Hf$  较  $Zr, Ta$  较  $Nb$  易于被玉米吸收的特征。

玉米对稀土元素的吸收系数  $A_x$  很低 ( $\leq 0.03$ ), 故玉米中稀土元素含量低 ( $\sum REE$  在  $7.6 \times 10^{-6}$  以下)。但 A 剖面土壤玉米与土壤有相似的稀土分配型式(图 5a, e), 为富集轻稀土、Eu 亏损的右倾型分配型式。特别是, 玉米的  $Nd/Sm$  值在 5.30~5.98 之间, 平均 5.67(样品数 7), 与 A 剖面土壤的  $Nd/Sm$  值(平均 5.57, 表 3)惊人地一致。因此, 如果不考虑玉米中稀土元素的其他来源途径(如大气沉降等), 则认为玉米继承了土壤的稀土配分特征。进而指示玉米中重金属的积聚可能与土壤重金属富集有关。

## 4 讨论

### 4.1 重金属污染评价

前述分析表明, 矿区土壤富集多种重金属, 并存在潜在的重金属复合污染。本文采用富集因子( $F$ )法(IAEA-TCS-4, 1992)来评价矿区土壤重金属污染程度。因为很多研究(Sutherland, 2002; Peng et al., 2004; 张秀芝等, 2006)表明, 该法在评价区域性土壤重金属污染时, 不但可与地累积指数法等其他方法对比, 而且有明显的技术优势(IAEA-TCS-4, 1992; 张秀芝等, 2006)。其计算公式为:

$$F = (X/M_i)_s / (X/M_i)_b \tag{2}$$

其中,  $F$  为富集因子;  $X$  为待评价的重金属元素的浓度;  $M_i$  为参照元素的浓度, 一般为惰性元素;  $s, b$  依次分别代表土壤、背景值。用该公式评价重金属污染得到的结果是否合理, 关键取决于参照元素  $M_i$  和背景值的选取。很多研究(Kurtz et al., 2000; Jaffe et al., 2002; Pengetal., 2004; 张秀芝等, 2006)就  $M_i$

表 4 湘中 HJC 铀矿区土壤玉米重金属、微量元素、稀土元素含量(×10<sup>-6</sup>)分析结果及有关元素比值

Table 4 Concentrations (×10 <sup>-6</sup> ) of heavy metals, other trace elements and rare earth elements in indian corns grown in soils at the HJC uranium mine in central Hunan, China										
样品	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	平均	CPC <sup>①</sup>	Ax <sup>②</sup>
Ba	22.6	20.8	24.6	14.6	23.5	21.5	23.0	21.51	n×10 <sup>2</sup>	0.04
Sc	1.98	2.29	2.53	0.732	1.87	1.37	1.29	1.72	n×10 <sup>-2</sup>	0.15
V	2.28	1.25	1.42	1.52	1.64	3.43	3.59	2.16	22	0.02
Cr	2.11	2.86	1.42	1.84	1.9	3.68	3.86	2.52	5	0.03
Co	0.809	0.428	0.283	0.292	0.438	0.459	0.53	0.46	4	0.04
Ni	1.04	1.22	0.641	1.66	1.83	1.76	1.91	1.44	50	0.05
Cu	51.7	45.9	45.1	15.9	98.4	52	59.8	52.69	50	1.37
Zn	39.3	58.2	114	38.7	106	55.2	72.4	69.11	100	0.77
Mo	1.38	1.84	3.13	1.78	2.8	3.81	4.27	2.72	20	0.12
Cd	0.15(15)	0.436(43.6)	0.401(40.1)	0.104(10.4)	0.465(46.5)	0.221(22.1)	0.381(38.1)	0.31(31)	0.01	0.40
Sn	3.25	13.6	1.19	0.819	0.855	0.61	0.848	3.02	—	0.40
Sb	0.416	0.706	1.48	4.32	1.06	0.932	1.09	1.43	n×10 <sup>-2</sup>	0.29
Tl	0.031(3.1)	0.022(2.2)	0.03(3)	0.026(2.6)	0.048(4.8)	0.03(3)	0.049(4.9)	0.03(3)	0.01	0.04
Pb	25.90(2.6)	63.20(6.3)	77.20(7.7)	20.9(2.1)	87.0(8.7)	60.0(6)	62.10(6.2)	56.61(5.7)	10	1.69
Th	0.543	0.448	0.644	1.61	1.01	0.625	0.894	0.82	—	0.05
U	110.0(>100)	5.06(101)	6.62(132)	42.30(>100)	94.1(>100)	6.15(123)	7.73(155)	38.85(>100)	0.05	4.12
As	0.841(2.8)	1.4(4.7)	2.05(6.8)	0.977(32.3)	1.9(6.3)	1.52(5.1)	5.78(19.3)	2.07(6.9)	0.3	n×10 <sup>-2</sup>
Se	0.075	0.245	0.487	0.052	0.116	0.083	0.039	0.16	—	
Th/U	0.005	0.09	0.10	0.04	0.01	0.10	0.12	0.02	—	0.03
Zn/Pb	1.52	0.92	1.48	1.85	1.22	0.92	1.17	1.22	—	0.15
Pb/U	0.24	12.49	11.66	0.49	0.92	9.76	8.03	1.46	—	0.09
Mo/Cd	9.20	4.22	7.81	17.12	6.02	17.24	11.21	8.81	—	0.16
V/U	0.02	0.25	0.21	0.04	0.02	0.56	0.46	0.06	—	0.04
Co/Ni	0.78	0.35	0.44	0.18	0.24	0.26	0.28	0.32	—	0.03
Be	0.132	0.067	0.057	0.064	0.78	0.074	0.148	0.19	—	0.03
Ga	0.473	0.333	0.384	0.264	0.473	0.532	0.712	0.453	—	0.15
Ge	0.194	0.174	0.26	0.121	0.244	0.174	0.247	0.202	—	0.09
Rb	7.90	5.79	8.81	5.12	8.28	11.7	11.3	8.41	200	0.16
Sr	7.61	5.74	4.92	4.52	7.95	4.59	8.23	6.22	300	0.04
Zr	7.92	16.8	14.3	4.55	12.7	7.26	10.1	10.52	—	0.05
Hf	0.365	0.539	0.485	0.166	0.438	0.246	0.343	0.37	—	0.04
Ta	0.138	0.215	0.037	0.008	0.016	0.006	0.01	0.06	—	0.03
Nb	0.807	0.599	0.374	0.463	0.468	0.267	0.321	0.47	—	0.03
Ga/Ge	2.44	1.91	1.48	2.18	1.94	3.06	2.88	2.24	—	0.03
Rb/Sr	1.04	1.01	1.79	1.13	1.04	2.55	1.37	1.35	—	0.02
Zr/Hf	21.70	31.17	29.48	27.41	28.99	29.51	29.45	28.52	—	0.03
Ta/Nb	0.17	0.36	0.10	0.02	0.03	0.02	0.03	0.13	—	0.02
La	1.17	0.774	0.985	0.662	1.34	1.29	1.79	1.14	—	0.03
Ce	2.41	1.33	1.68	1.28	2.6	2.32	3.26	2.13	—	0.02
Pr	0.253	0.162	0.19	0.149	0.278	0.27	0.389	0.24	—	0.03
Nd	0.903	0.586	0.614	0.556	0.953	0.96	1.35	0.846	—	0.03
Sm	0.168	0.098	0.112	0.105	0.173	0.169	0.235	0.15	—	0.03
Eu	0.04	0.022	0.023	0.018	0.031	0.038	0.052	0.032	—	0.02
Gd	0.15	0.091	0.11	0.087	0.153	0.143	0.188	0.13	—	0.02
Tb	0.02	0.011	0.013	0.013	0.02	0.019	0.026	0.02	—	0.02
Dy	0.11	0.061	0.071	0.083	0.112	0.1	0.131	0.10	—	0.02
Ho	0.036	0.013	0.014	0.031	0.022	0.019	0.027	0.02	—	0.02
Er	0.069	0.036	0.043	0.061	0.068	0.056	0.075	0.06	—	0.02
Tm	0.009	0.006	0.007	0.01	0.01	0.008	0.01	0.009	—	0.02
Yb	0.064	0.042	0.044	0.074	0.07	0.055	0.073	0.06	—	0.02
Lu	0.01	0.007	0.007	0.012	0.01	0.009	0.011	0.009	—	0.02
REE	5.412	3.239	3.913	3.141	5.84	5.456	7.617	4.95	—	0.02
LREE/HREE	9.65	10.21	10.79	7.07	10.77	11.21	11.84	10.34	—	0.02
Nd/Sm	5.38	5.98	5.48	5.30	5.51	5.68	5.74	5.59	—	0.02
La/(Gd)n	7.56	8.24	8.67	7.37	8.48	8.74	9.22	8.42	—	0.02
Gd/(Yb)n	1.44	1.33	1.53	0.72	1.34	1.59	1.58	1.34	—	0.02
La/(Yb)n	10.85	10.94	13.29	5.31	11.37	13.93	14.56	11.27	—	0.02
δEu <sup>③</sup>	-0.14	-0.21	-0.29	-0.36	-0.35	-0.17	-0.16	-0.23	—	0.02
δCe <sup>③</sup>	0.09	0.1	0.11	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	—	0.02

注:① CPC 为陆生植物灰分平均含量,转引自别乌斯等(1976),并取 Малого(1963)、Перельман(1965)、Cannon(1960)三数据的中间值,其中 Ba、Cd、Pb、Ni、As、Mo、U、Tl、Rb、Sr 引自 Малого(1963),Cu、Zn、Sc、Co、Cr、Se 引自 Перельман(1965),其余引自 Cannon(1960);( ) 内为相对于 CPC 的富集系数,一为没有数据;② Ax 为生物吸收系数,计算方法及说明见文中;③ δEu=Eu/[(Sm)<sub>n</sub>\*(Gd)<sub>n</sub>]<sup>1/2</sup>; δCe=lg{3Ce/[2(La)<sub>n</sub>+(Nd)<sub>n</sub>]}, n 为球粒陨石标准化值;中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室分析,为 7 次分析的平均值,分析精度优于 5%。

应满足的条件和背景值的选择等作了详细的讨论。本次工作取得的土壤微量元素分析结果(表 3)显示:①Zr、Hf、Ta、Nb 等微量元素在土壤中的含量均较其在相应基岩中的含量要高,说明成土过程中这些元素未发生明显的淋失迁出;②土壤中的 Zr/Hf、Ta/Nb 值不但相对稳定(图 3c、d),而且与基岩的 Zr/Hf、Ta/Nb 值近一致(表 3);③Zr、Hf、Ta、Nb 等在表生环境中的水溶解度低(Kurtz et al., 2000; Jaffe et al., 2002)。故 Zr、Hf、Ta、Nb 等在成土过程中相对不活泼,可用作参照元素进行计算。另外,由于目前有关湘中地区土壤元素背景值的分析数据不

多,故选用中国 154 个土壤组合样的元素丰度值(鄢明才和迟清华, 1997)作为背景值来进行土壤重金属污染的富集因子评价。

选择 Zr 作为参照元素计算,得到各剖面表土重金属污染富集因子( $F$ )评价结果(与分别选择 Hf、Ta、Nb 等作为参照元素进行计算得到的评价结果基本一致)如表 5。可见,剖面 A 土壤污染的重金属有 Sc、Mo、Cd、Sn、Sb、U 等,其中 Mo 达高度污染程度,Cd、Sb 达显著污染程度;剖面 B 污染的有 V、Cu、Mo、Cd、Sn、Sb、U 等重金属,其中 Mo、Sb 达显著污染程度;剖面 C 污染的有 Ba、V、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、

表 5 湘中 HJC 铀矿床矿区土壤重金属污染富集因子( $F$ )评价结果  
Table 5 Heavy metal contamination degrees evaluated by environmental factor ( $F$ ) of soils from the selected soil profiles in HJC uranium mine in central Hunan, China

剖面样号	A								污染等级 <sup>①</sup>	B					污染等级 <sup>①</sup>
	YH1	YH2	YH3	YH4	YH5	YH6	YH7	平均		HJ1	HJ2	HJ3	HJ4	平均	
Ba	1.07	1.14	1.02	0.95	1.00	1.09	1.50	1.10	1	2.12	1.88	1.95	1.55	1.86	1
Sc	0.96	0.98	0.94	0.88	0.94	0.97	1.08	0.96	1	1.80	1.75	1.65	1.46	1.67	1
V	1.52	1.47	1.38	1.32	1.44	1.71	2.07	1.55	1	2.10	2.05	2.19	1.79	2.02	2
Cr	1.25	1.22	1.08	1.01	1.09	1.21	1.32	1.16	1	1.93	1.89	1.86	1.54	1.80	1
Mn	0.70	0.72	0.66	0.54	0.71	0.80	0.96	0.72	1	0.67	0.61	0.54	0.48	0.57	1
Co	0.93	1.00	0.93	0.79	0.94	1.08	1.09	0.96	1	1.14	1.24	1.23	1.00	1.15	1
Ni	1.05	1.06	0.95	0.83	0.97	1.26	1.35	1.06	1	1.54	1.70	1.55	1.28	1.51	1
Cu	1.61	1.42	1.38	1.19	1.29	1.67	2.24	1.52	1	2.52	2.29	2.11	1.89	2.19	2
Zn	1.25	1.12	1.08	1.02	1.18	1.54	1.64	1.25	1	1.50	1.66	1.45	1.45	1.51	1
Mo	28.9	28.36	21.46	20.51	22.62	30.56	38.66	26.93	4	7.68	12.81	7.72	6.45	8.61	3
Cd	9.16	7.10	5.12	5.75	6.18	10.78	13.76	8.10	3	4.12	4.43	4.68	4.04	4.31	2
Sn	2.92	2.84	2.72	2.70	2.72	2.90	3.20	2.85	2	4.14	4.04	3.82	3.65	3.90	2
Sb	6.44	6.87	4.79	5.28	5.56	6.70	6.43	5.97	3	7.97	6.01	7.70	5.05	6.62	3
Tl	1.33	1.33	1.29	1.18	1.34	1.28	1.47	1.32	1	1.81	1.73	1.60	1.51	1.66	1
Pb	1.56	1.44	1.39	1.10	1.26	1.47	1.58	1.39	1	1.51	1.49	1.52	1.31	1.46	1
Th	1.38	1.41	1.22	1.16	1.22	1.33	1.37	1.29	1	1.97	1.83	1.75	1.57	1.77	1
U	3.46	3.13	2.89	2.85	3.19	3.75	5.18	3.46	2	2.37	2.22	2.16	2.05	2.19	2

剖面样号	C						污染等级 <sup>①</sup>	D								污染等级 <sup>①</sup>
	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5	平均		US1	US2	US3	US4	US5	US6	US7	平均	
Ba	5.86	4.16	3.65	2.04	3.00	3.64	2	2.51	1.14	1.22	1.66	1.87	2.36	3.06	1.87	1
Sc	2.15	2.17	2.24	1.42	2.06	1.97	1	2.53	2.14	1.29	1.35	1.34	1.40	1.44	1.43	1
V	2.61	2.90	2.78	1.78	2.49	2.46	2	7.88	3.54	3.19	11.62	13.63	25.19	23.98	12.12	3
Cr	2.69	1.79	2.03	1.29	1.77	1.87	1	3.11	1.71	1.64	2.32	2.69	3.84	3.86	2.61	2
Mn	0.59	1.19	1.41	1.41	1.57	1.24	1	1.90	0.92	0.90	0.20	0.16	0.24	0.30	0.60	1
Co	1.67	2.94	2.85	1.88	2.18	2.27	2	2.38	1.17	1.27	0.40	0.29	0.33	0.40	0.83	1
Ni	2.30	3.09	2.72	1.91	2.96	2.55	2	2.83	1.70	1.42	1.04	0.97	0.91	1.01	1.34	1
Cu	3.24	3.17	3.18	1.74	2.70	2.74	2	5.65	2.30	2.82	3.39	2.93	5.45	5.04	3.71	2
Zn	2.01	3.29	2.52	2.12	4.35	2.81	2	3.47	1.49	1.48	1.06	0.85	0.82	0.77	1.31	1
Mo	6.14	6.71	7.10	4.93	7.29	6.34	3	209.5	97.12	95.48	113.7	139.2	328.7	398.1	184.5	5
Cd	7.62	6.94	6.66	8.09	13.52	8.56	3	15.46	8.16	8.83	9.00	6.81	9.03	8.97	9.06	3
Sn	5.57	5.03	4.79	3.38	4.50	4.58	2	6.87	3.45	3.43	3.23	3.41	3.27	3.27	3.65	2
Sb	2.68	4.17	1.64	4.67	4.78	3.66	2	23.62	8.29	4.67	11.41	15.01	58.32	33.85	20.3	4
Tl	2.24	2.25	2.12	1.66	2.51	2.13	2	5.12	2.40	2.61	2.48	2.69	2.69	2.96	2.83	2
Pb	1.32	1.88	1.80	1.40	1.81	1.63	1	3.38	1.57	1.55	1.78	1.95	2.40	2.94	2.10	2
Th	2.44	2.32	2.45	1.64	2.26	2.19	2	2.92	1.45	1.56	1.58	1.81	1.93	2.08	1.81	1
U	2.75	2.88	2.75	2.07	2.52	2.56	2	18.75	7.05	7.90	34.58	18.17	23.16	20.01	18.15	3

注:① 污染等级划分据 Sutherland (2002):1( $F < 2$ )为无污染或弱污染;2( $2 < F < 5$ )中度污染;3( $5 < F < 20$ )显著污染;4( $20 < F < 40$ )高度污染;5( $40 < F$ )极度污染, $F$ 的计算方法见文中。

Cd、Sn、Sb、Tl、Th、U 等重金属,其中 Mo、Cd 达显著污染程度;剖面 D 污染的有 V、Cr、Cu、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb、U 等重金属,其中 Mo 达极度污染程度,Sb 达高度污染程度,Cd、U 达显著污染程度。总之,矿区废矿堆剖面 D 土壤重金属污染程度最强。且整个矿区土壤可能普遍存在 Mo、Cd、Sn、Sb、U 等重金属的污染,其中 Mo、Cd、Sb 等的污染程度最强,达显著污染程度(3 级,  $5 < F < 20$ ) 以上。

4.2 重金属污染效应

如前述,剖面 A 土壤富集 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、Th、U 等重金属,其中 Mo、Cd、Sn、Sb、U 达到污染程度。对比土壤重金属富集、污染特征与玉米中重金属的富集、亏缺特征(表 4)可见:①除 Mo 外,在土壤中富集并达到污染程度的 Cd、Sn、Sb、U 等重金属,在玉米中也明显富集。显示土壤重金属污染可对玉米重金属的富集产生直接影响;②Sc、Tl、Pb 等在土壤中富集程度不高(Ks 在 1.4 左右)、未达到污染水平,却也在玉米中富集;③在土壤中富集强烈、达到高度污染程度的 Mo、V 等,却在玉米中明显亏损。总体看,似乎 Sc、Cd、Sn、Sb、U、Tl、Pb 等生物毒性重金属不论在土壤中富集/污染与否,都在玉米中富集。而 Mo、Cu、V、Cr 等生物必需(有用)金属元素即使在土壤中富集,甚至达到污染水平,也不在玉米中富集。因此,如果以玉米中重金属的富集程度来衡量土壤重金属污染效应,则土壤重金属污染效应可总结为:生物毒性重金属如 Sc、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、U(As)等在玉米中富集,而生物必需(有用)金属元素如 Ba、V、Cr、Co、Ni、Zn、Mo、Rb、Sr 等则在玉米中亏损。是否矿区其他农作物也是这样,值得进一步探讨。

4.3 重金属污染机理

4.3.1 黑色页岩为土壤重金属污染源

作为成土母岩的黑色碳质页岩,其富集重金属的特征十分明显。与中国东部泥质岩(鄢明才和迟清华, 1997)相比,本区黑色碳质页岩明显富集 V、Ni、Cu、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、U 等重金属(富集系数大于 1.3),其中 Mo 为超强富集(富集系数大于 53.0,表 2)。故成土母岩本身具备重金属污染源的潜能。另外,矿区土壤与成土母岩的化学组成(图 2)基本一致。且土壤与成土母岩具相似的 Zr、Hf、Ta、Nb 等微量元素地球化学特征,不但其在土壤中的含量可与成土母岩相对比,而且 Zr/Hf、Ta/Nb 值也与成土母岩的一致(表 3),Zr 与 Hf、Ta 与 Nb 呈线性正相关(图 3c、d)。再者成土母岩、土壤、玉米具有相

同的稀土配分型式(图 5)和相同的 Eu、Ce 异常特征(表 3)。而且成土母岩中明显富集的重金属在土壤中也明显富集并达污染水平(表 2)。特别是,成土母岩、土壤、玉米的 Nd/Sm 值十分接近(表 3)。综合以上可推得:矿区成土母岩(黑色页岩)本身应为土壤重金属污染的(直接)污染源。

4.3.2 重金属的活动性

表生条件下,土壤中重金属的活动性特征是阐明土壤重金属污染机理的关键。元素的活动性一般用元素的变化百分比(Change%)来表示(Nesbitt, 1979; Kurtz et al., 2000; Jaffe et al., 2002)。其计算公式为:

$$\text{Change}\% = [(C_j/C_i)_s - (C_j/C_i)_r] / (C_j/C_i)_r \times 100\% \tag{3}$$

其中,  $j$  为待分析的元素;  $i$  为参照不活泼元素,选取原则如前所述;  $s, r$  依次代表土壤、相应的成土母岩/基岩。  $\text{Change}\% > 0$ , 代表该元素在土壤中积聚,不发生淋失迁出;  $\text{Change}\% < 0$ , 则说明该元素淋失迁出。选择 Zr 为参照元素和基岩为参照系进行计算,得到矿区土壤重金属元素的活动系数(Change%)对风化指数 CIA 的图解(图 6)。可见,不同剖面重金属的活动性特征不同。对于 CIA 值介于 82~86 之间的剖面 A、B 土壤, Zn、Cd、Mn 等的  $\text{Change}\% > 0$  (图 6a), 在成土过程中可能不发生淋失;其余重金属的  $\text{Change}\% < 0$  (图 6b、c), 在成土过程中淋失迁出明显。而对于 CIA 值介于 78~81 之间的剖面 C、D 土壤,除 Zn、Cd、Mn(图 6a)外, V、Cr、Mo、Sb、U 等的  $\text{Change}\%$  也大于 0(图 6b), 在成土过程中不发生淋失;而 Ba、Sc、Co、Ni、Cu、Sn、Tl、Pb、Th 等的  $\text{Change}\% < 0$  (图 6c), 在成土过程中淋失迁出明显。

在引起土壤污染的重金属中, Cd 的  $\text{Change}\%$  大于 0(图 6a), 可能在土壤中形成次生富集, 而达到污染水平。而 Mo、Sn、Sb、U 等的  $\text{Change}\% < 0$ , 且多在一 30% 以下(图 6b、c), 在成土过程中明显表现为淋失迁出。但因 Mo、Sn、Sb、U 等在母岩、土壤中的高度富集, 因此, 成土过程中即使淋失迁出, 它们仍在土壤中有较高的富集, 并达到污染水平。

对于 Zn、Mn, 虽然其  $\text{Change}\%$  大于 0, 在土壤中可产生次生富集, 但由于该两金属在成土母岩和土壤中的富集程度低甚至亏损(表 2), 土壤中的次生富集尚未达到污染水平, 故不形成污染。而对于 Sc、V、Cr、Ba、Co、Ni、Cu、Th 等重金属, 除 V 在母岩和土壤中有较高的富集外, 其余多在母岩和土壤中不

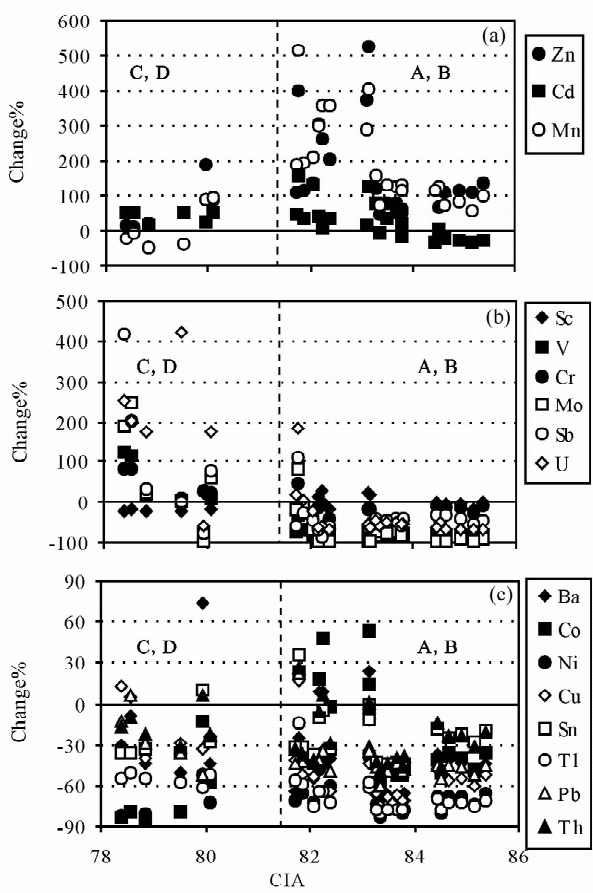


图 6 土壤重金属元素活动系数 Change%  
对化学风化指数(CIA)的图解  
Fig. 6 Plots of heavy-metal mobility represented  
by Change% to chemical weathering index (CIA)

明显富集甚至亏损(表 2),加上这些重金属的  $\text{Change}\% < 0$ ,在成土过程中以淋失迁出为特征,不构成土壤重金属污染。因此,黑色页岩土壤重金属污染除与重金属元素在成土母岩中的富集程度有关外,还与元素的活动性特征有关。

4.3.3 重金属污染趋势分析

土壤重金属活动性特征对预测土壤重金属污染的变化趋势具有指示意义。理论上,  $\text{Change}\% > 0$  的重金属趋于在土壤中积聚而加剧重金属污染;而  $\text{Change}\% < 0$  的重金属则由于淋滤析出而可逐渐降低其污染程度。然而,土壤中重金属的活动性特征还与元素的赋存状态、酸碱性和土壤介质的氧化还原条件、有机质含量以及生物作用等各种因素有关。因此,求解土壤重金属活动性特征的影响因素,可为预测重金属污染的变化趋势提供参考。

本次工作得到土壤的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量、CIA 值、pH

值、 $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值、TOC 值依次可作为土壤粘土矿物含量、风化程度、酸碱度、氧化还原条件、总有机质含量等指标。这些因子与重金属活动系数  $\text{Change}\%$  的 Perason 相关系数分析结果见表 6。可见:①重金属 V、Cr、Mo、Sb、U 等的  $\text{Change}\%$  值与土壤 CIA、pH、 $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量等呈显著负相关( $r > 0.51$ ),即随土壤风化进行,土壤  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量、CIA、pH、 $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  值等的升高,这些重金属的  $\text{Change}\%$  值降低,淋失迁出的活性增强。故土壤重金属污染程度趋于降低;②重金属 Cd 的  $\text{Change}\%$  值与这些参数无明显相关性。其  $\text{Change}\%$  值大于 0 (图 6a),故随着风化进行,Cd 趋于在土壤中形成次生富集,污染程度趋于加强;③Cu、Tl、Pb 等重金属的  $\text{Change}\%$  值与 CIA、pH 值呈显著负相关( $r > 0.50$ )。故随风化进行,这些重金属的  $\text{Change}\%$  值也趋于降低,淋失迁出活动性增强,污染程度也趋于降低;④ Sc、Ni、Cu、Sn、Tl、Pb、Th 等重金属的  $\text{Change}\%$  值与土壤 TOC 值的负相关性明显( $r > 0.50$ ),暗示随土壤有机质含量的升高,这些重金属的淋失迁出活性增强,污染程度可趋于降低;⑤ Zn、Mn、Ba、Co、Ni、Th 等重金属的  $\text{Change}\%$  值与土壤 pH、TOC 值呈明显正相关( $r > 0.50$ )。指示这些重金属的  $\text{Change}\%$  值随土壤 pH 值升高、总有机质含量的增加而增加,淋失迁出活动性减弱,产生次生富集而使污染趋于增强。故总体看,目前处于污染状态的 Cd 将继续是土壤重金属污染的重要元素,即重金属 Cd 可构成持久性重金属污染。但随着土壤风化的进行,目前处于污染状态的 Mo、Sn、Sb、U 等重金属,其污染程度可因为淋失迁出而趋于降低。而目前未达到污染水平的 Zn、Mn、Ba、Co、Ni、Th 等重金属,则有可能因为次生富集等而进一步引发土壤重金属污染,值得引起注意。

5 结论

本文对湘中 HJC 铀矿区黑色页岩土壤重金属污染的地球化学分析,初步得到如下一些认识:

(1) 矿区黑色页岩土壤具有富  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、而贫  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  的化学组成特征,土壤继承母岩的元素富集特征,富集 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb、Th、U 等多种重金属。形成 Cd、Mo、Sn、Sb、U 等重金属复合污染,其中 Mo、Cd、Sb 等的污染最强。

(2) 黑色页岩土壤的重金属污染效应既表现为 Sc、Cd、Sn、Sb、U、Tl、Pb 等生物毒性重金属在玉米

表 6 重金属活动性影响因子的 Pearson 相关系数分析结果

Table 6 Pearson correlation coefficients among heavy-metal mobility expressed by Change% and some relative factors

	CIA	pH	TOC	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc%	Zn%	Cd%	V%	Cr%	Mo%	Sb%	U%	Co%	Ni%	Cu%	Sn%	Tl%	Pb%	Th%
CIA	1.00																					
pH	0.45	1.00																				
TOC	0.34	-0.15	1.00																			
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	-0.11	0.65	-0.71	1.00																		
SiO <sub>2</sub>	-0.53	-0.67	0.42	-0.63	1.00																	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	0.58	-0.25	0.47	-0.86	1.00																
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	0.63	-0.51	0.67	-0.99	0.78	1.00															
Sc%	-0.10	0.23	-0.73	0.60	-0.58	0.42	0.63	1.00														
Zn%	0.18	0.69	-0.45	0.63	-0.58	0.44	0.58	0.74	1.00													
Cd%	-0.37	0.16	0.00	0.06	0.30	-0.33	-0.32	0.18	0.48	1.00												
V%	-0.81	-0.59	-0.24	-0.07	0.54	-0.41	-0.52	0.05	-0.30	0.19	1.00											
Cr%	-0.76	-0.50	-0.50	0.11	0.23	-0.23	-0.19	0.47	-0.01	0.23	0.87	1.00										
Mo%	-0.74	-0.61	-0.14	-0.17	0.64	-0.46	-0.63	0.03	-0.26	0.33	0.94	0.84	1.00									
Sb%	-0.63	-0.51	-0.12	-0.15	0.51	-0.30	-0.52	0.03	-0.25	0.24	0.91	0.80	0.89	1.00								
U%	-0.77	-0.66	-0.15	-0.25	0.66	-0.64	-0.60	0.04	-0.24	0.33	0.80	0.69	0.76	0.66	1.00							
Co%	0.27	0.67	-0.45	0.71	-0.67	0.54	0.69	0.73	0.87	0.21	-0.44	-0.13	-0.39	-0.39	-0.42	1.00						
Ni%	0.09	0.59	-0.61	0.72	-0.65	0.47	0.69	0.87	0.94	0.32	-0.26	0.11	-0.24	-0.24	-0.23	0.94	1.00					
Cu%	-0.70	-0.38	-0.50	0.18	0.22	-0.20	-0.17	0.58	0.21	0.44	0.78	0.93	0.80	0.76	0.69	0.10	0.30	1.00				
Sn%	-0.09	0.17	-0.59	0.44	-0.46	0.25	0.52	0.94	0.74	0.31	-0.03	0.42	0.02	0.00	0.03	0.72	0.84	0.56	1.00			
Tl%	-0.54	-0.29	-0.50	0.12	0.23	-0.28	-0.16	0.63	0.41	0.55	0.51	0.73	0.62	0.48	0.60	0.25	0.44	0.86	0.70	1.00		
Pb%	-0.55	-0.33	-0.27	0.03	0.34	-0.21	-0.33	0.47	0.25	0.55	0.70	0.80	0.80	0.69	0.63	0.11	0.26	0.90	0.49	0.87	1.00	
Th%	-0.30	0.09	-0.70	0.55	-0.39	0.25	0.44	0.96	0.67	0.31	0.26	0.65	0.26	0.23	0.19	0.62	0.79	0.74	0.92	0.75	0.65	1.00

注：%代表重金属的淋失率 Change%，计算方法见文中公式(3)， $p < 0.05$ 。

中的富集,又体现在 Mo、Co、Ni、Cu、Zn 等生物必需(有用)金属在玉米中的明显亏损。

(3)矿区成土母岩黑色碳质页岩为黑色页岩土壤重金属污染的直接污染源。黑色页岩土壤重金属污染程度既与重金属在成土母岩和土壤中富集有关,又与成土过程中重金属的活动性特征有关。

(4)重金属 Cd 可对土壤构成持久性污染,而 Mo、Sn、Sb、U 等重金属的污染程度可随土壤风化的进行因淋失而趋于降低。但目前未达到污染水平的 Zn、Mn、Ba、Co、Ni、Th 等重金属则可因次生富集而在未来引发土壤重金属污染,值得关注。

**致谢:**感谢核工业北京地质研究院分析测试中心张彦辉、刘高辉高级工程师完成样品的主量元素、和部分微量元素的分析测试工作。周涛发教授审阅全文并提出建设性修改意见,特此致谢。

## 注 释

① 核工业长沙 230 研究所,1970. XX 矿床(内部资料)。

## 参 考 文 献

- 别乌斯 A A,格拉波夫斯卡娅 Л И,季霍诺瓦 H B. 1982. 环境地球化学. 朱颜明译. 北京:科学出版社, 196~197.
- 陈明,曹晓娟,谭科艳,牟永明,曹淑萍,冯鑫,冯流. 2006. 土壤环境中化学定时炸弹的研究现状与展望. 地质学报, 80(10): 1607~1615.
- 霍亚贞,李天杰. 1985. 土壤地理实验实习. 北京:高等教育出版社, 19~23.
- 李韧杰. 2002. 湖南某铀矿退役矿坑水的治理. 铀矿冶, 21(3): 146~150.
- 刘英,刘海臣,李献华. 1996. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中 40 余种微量元素. 地球化学, 25(6): 552~556.
- 雒昆利. 2003. 陕南硒中毒区地层时代厘定. 地质论评, 49(4): 383~388.
- 彭渤,吴甫成,肖美莲,谢淑容,吕焕哲,戴亚南. 2005. 黑色页岩资源功能和环境效应. 矿物岩石地球化学通报, 24(2): 153~158.
- 戎秋涛,焕翁新. 1990. 环境地球化学. 北京:地质出版社, 20~25.
- 隋红建,吴璇,崔岩山. 2006. 土壤重金属迁移模拟研究的现状与展望. 农业工程学报, 22(6): 197~200.
- 滕彦国,倪师军,林学钰,王金生. 2005. 城市环境地球化学研究综述. 地质论评, 51(1): 64~75.
- 童潜明. 1990. 湖南采矿活动引起的环境污染. 湖南地质, 9(1): 11~14.
- 庾先国,徐争启,滕彦国,穆克亮. 2007. 攀枝花钒钛磁铁矿矿区土壤重金属地球化学特征及污染评价. 矿物岩石地球化学通报, 26(2): 127~131.
- 王志章. 2003. 铀尾矿库的退役环境治理. 铀矿冶, 22(2): 95~99.
- 谢淑容,彭渤,唐晓燕,余昌训. 2007. 湘中桃江锰矿废矿堆环境地球化学分析. 地质通报, 26(3): 335~343.
- 薛振华,蔡源,康自立. 1999. 湘西南桂北下寒武统富铀黑色岩系中变质沉凝灰岩的岩石学特征. 铀矿地质, 15(3): 142~148.
- 鄢明才,迟清华. 1997. 中国东部地壳与岩石的化学组成. 北京:科学出版社, 113~114, 126~129.
- 余昌训,彭渤,唐晓燕,谢淑容,吴甫成,尹春艳,杨广,涂湘林. 2008. 黑色页岩与土壤重金属污染. 矿物岩石地球化学通报, 27(2): 137~145.
- 张秀芝,鲍掣宇,唐俊红. 2006. 富集因子在环境地球化学重金属污染评价中的应用. 地质科技情报, 25(1): 65~72.
- 周涛发,范裕,袁峰,张鑫,岳书仑. 2005. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的防治对策. 地质论评, 51(2): 181~188.
- Bacon J R, Hewitt I J. 2005. Heavy metal deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. Geochim. et Cosmochim. Acta, 69(1): 19~33.
- Chon H T, Cho C H, Kim K W, Moon H S. 1996. The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. Appl Geochem, 11: 69~76.
- Fakayode S O, Olu-Owolabi B L. 2003. Heavy metal contamination of roadside topsoil in Osogbo, Nigeria: its relationship to traffic density and proximity of highways. Environ. Geol., 44: 150~157.
- Fang W X, Hu R Z, Wu P W. 2002. Influence of black shales on soils and edible plants in the Ankang area, Shaanxi Province, P. R. China. Environ. Geochem. and Health, 24: 35~46.
- IAEA-TEC-4. 1992. Sampling and analytical methodologies for instrumental neutron activation analysis of airborne particulate matter. Training courses no 4. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Jaffe L A, Peucker-Ehrenbrink B, Petsch S T. 2002. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering. Earth and Planet. Sci. Lett., 198: 339~353.
- Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A, Alfano M J. 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. Geology, 28: 683~686.
- Lakhan V C, Cabana K, LaValle P D. 2002. Heavy metal concentrations in surficial sediments from accreting and eroding areas along the coast of Guyana. Environ. Geol., 42: 73~80.
- Larcoque A C, Rasmussen P E. 1998. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. Environ. Geol., 33(2/3): 85~90.
- Lavergren U. 2005. Black shale as a metal contamination source. PhD thesis of the University of Kalmar, Sweden.
- Lee C H, Lee H K. 2001. Hydrochemical monitoring and heavy metal contamination at the Narim mine creek in the Sulcheon district, Republic of Korea. Environ. Geochem. and Health, 23: 347~372.
- Lee J S, Chon H T, Kim J S, et al. 1998a. Enrichment of potentially toxic elements in areas underlain by black shales and slates in Korea. Environ. Geochem. and Health, 20: 135~147.
- Lee J S, Chon H T, Kim K W. 1998b. 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: 61~78.
- Littke R, Klusmann U, Krooss B, Leythaeuser D. 1991. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. Geochim. et Coschim. Acta, 55(6): 3369~3378.
- Loukola-Ruskeeniemi K, Kantola M, Halonen T, Seppanen K, Henttonen P, Kallio E, Kurki P, Salvolainen H. 2003.



- Merrcury-bearing black shales and human Hg intake in eastern Finland: impact and mechanisms. *Environ. Geol.*, 43: 283~297.
- Martin R, Jerome V, Stephane B, et al. 2006. Controls in weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Amazonian sediments. *Chem. Geol.*, 226: 31~65.
- Nesbitt H W. 1979. Mobility and fractionation of REE during weathering of granodiorite. *Nature*, 279: 206~210.
- Nurnberg H W. 1984. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural wasters and atmospheric precipitation. *Anal. Chem. Acta*, 164: 1~21.
- Pasava J, Kribek B, Zak K. 2003. 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 ). In: Eliopoulos et al., eds. *Mineral Exploration and Sustainable Development*, 53~56.
- Peng B, Song Z L, Tu X L, Lü H Z, Wu F C. 2004. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China. *Environ. Geol.*, 45(8): 1137~1147.
- Peng B, Xie S R, Xiao M L, Song Z. 2006. Geochemistry of soils derived from black shales, central Hunan, China. *Chinese J. of Geochem.*, 25(Suppl.): 85~86.
- Peng B, Piestrzynski A, Pieczonka J, Xie S R, Xiao M L, Wang Y Z, Tang X Y, Yu C X, Song Z. 2007. Mineralogical and geochemical constrains on environmental impacts from waste rock at Taojiang Mn-ore deposit, central Hunan, China. *Environ. Geol.*, 52 (7): 1277~1296.
- Petsch S T, Berner R A, Eglinton T I. 2000. A field study of the chemical weathering of ancient organic matter. *Org. Geochem.*, 31: 475~487.
- Peucker-Ehrenbrink B, Hannigan R. 2000. Effects of black shale weathering on mobility of rhenium and platinum group elements. *Geology*, 28: 475~478.
- Ponavic M, Pasava J, Vymazalonva A, Kribek B, Deng H L, Luo T J, Li C Y, Zeng M G. 2006. Fractionation of toxic trace elements in soils around Mo-Ni black shale-hosted minesite, Zunyi regional, southern Chinaman; Environmental implications. *Bulletin of Geoscience*, 81(3): 197~206.
- Silva E F, Zhang C S, Pinto L S, Patinha C, Reis P. 2004. Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal. *Appl. Geochem.*, 19: 887~898.
- Sutherland R A. 2002. Bed sediment-associated trace metals in an Urban stream Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.*, 36: 5841~5851.
- Zhou T F, Fan Y, Yuan F, Cooke D, Zhang X, Li L J. 2008. A preliminary investigation and evaluation of the thallium environmental impacts of the unmined Xiangquan thallium-only deposit in Hexian, China. *Environmental Geology*, 54(1):131~145.

## Geochemical Study of Heavy Metal Contamination of Soils Derived from Black Shales at the HJC Uranium Mine in Central Hunan, China

PENG Bo<sup>1)</sup>, TANG Xiaoyan<sup>1)</sup>, YU Changxun<sup>1)</sup>, XU Laisheng<sup>2)</sup>,  
XIE Shurong<sup>3)</sup>, YANG Guang<sup>1)</sup>, YIN Chunyan<sup>1)</sup>, TU Xianglin<sup>4)</sup>

1) *Faculty of Resource and Environment Science, Hunan Normal University, Changsha, 410081;*

2) *Changsha Institute of Uranium Geology, Changsha, 410011;*

3) *College of Geoscience and Survey Engineering, East China Institute of Science and Technology, Fuzhou, 344000;*

4) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640*

### Abstract

This study carried out a geochemical approach on heavy-metal contamination of soils derived from black shale (black-shale soils) from the HJC uranium mine in central Hunan, China. Four soil profiles numbered as A, B, C and D were surveyed and sampled. The concentrations of major elements, heavy metals, and other trace elements as well as rare earth elements of the soils from the four profiles, the bedrocks (the black shale) and the maize were analyzed using the ICP-MS machine. The results show that the black-shale soils of the mine are enriched in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and depleted by  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , with CIA ranging from 79 to 84. The black-shale soils are distinctly enriched in heavy metals including V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Th and U, among which Mo, Cd, Sb and U are in highest degrees, with enrichment factors (Ks) ranging from 5.1 to 112, 4.2 to 8.5, 3.0 to 12, and 2.1 to 12, respectively. The synthetic enrichment index (EI) values of the four soil profiles range from 3 to 9 with an order of  $D > A > B > C$ , showing that the soils from the profile D are enriched with heavy metals in highest degree. The heavy-metal contamination assessment using the method of enrichment factor ( $F$ ) shows that the soils of the mine area are mostly contaminated by heavy metals Cd, Mo, Sn, Sb and U, among which the metals Mo, Cd and Sb are in highest degrees of contamination, with  $F$  values ranging from 5 to 20. The impact of the heavy-metal contamination of the soils was testified by some maize growing from the

soils, for which the biological toxic metals including Sc, Cd, Sn, Sb, U, Tl are enriched in the maize and depleted in biological essential trace metals including Mo, Co, Ni, Cu and Zn. The sources for the heavy-metal contamination of the soils are directly related to the bedrock, the carbonaceous black shale. The heavy-metal contamination of the soils was controlled by many factors such as the enrichment of heavy metals both in bedrock and the soils derived from it, the mobility of heavy metals during the processes of soil formation, and others. Therefore, understanding the relationship between the heavy-metal contamination and the influencing factors can help to predict the future developing tendency of the heavy-metal contamination of the soils. The results show that the metal Cd might be a long-time lasting heavy-metal contamination for the soils, and the contamination extents of metals Mo, Sn, Sb and U might be reduced by releasing of the metals during weathering of the soils. However, the metals Zn, Mn, Ba, Co, Ni and Th that have not achieved the contamination degree at present might cause the heavy-metal contamination to the soils in the mine area in future due to the secondary enrichment during weathering.

**Key words:** heavy-metal contamination; soils derived from black shales; contamination effect; the Hejiacun uranium mine; central Hunan