

文章编号:1674-6139(2009)11-0021-05

湖南下寒武统黑色页岩风化释 Si 的机制与潜力

宋照亮^{1,2}

(1. 浙江林学院 环境科技学院, 浙江 临安 311300; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 岩石风化释 Si 的机制和潜力是 Si 全球生物地球化学循环研究的重要问题。在湖南安化、洞口、桃江和望城等地采集了下寒武统黑色页岩样品, 并选取了麻田(MT)、桃花江(TH)和廖家坪(LJ)等3条风化剖面, 运用R型聚类分析和质量平衡计算等方法, 研究了黑色页岩风化释 Si 的机制与潜力。结果表明, 湖南下寒武统黑色页岩 SiO₂ 含量平均 63.4%, 略高于上陆壳(62.6%)。MT 剖面中 Si 的释放、淀积行为与磷酸盐矿物和含铁矿物(或铁氢氧化物等)的溶解、沉淀有关, LJ 剖面 Si 的释放、淀积行为与含 K 硅酸盐矿物和有机质的溶解、沉淀有关。TH 剖面 Si 表现出的强淋溶行为, 则与上述组分的关系不显著。湖南地区每风化 1 kg 下寒武统黑色页岩至少可释放 12 g~252 g 活动态 Si, 风化释 Si 的潜力巨大。

关键词: 硅(Si); 释放; 风化; 黑色页岩; 湖南

中图分类号: X142

文献标识码: A

Mechanisms and Potentiality of Silicon Release during Weathering of the Lower Cambrian Black Shales in Hunan, China

Song Zhaoliang^{1,2}

(1. School of Environmental Sciences and Technology, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Mechanisms and potentiality of silicon release during rock weathering are important issues in silicon global biogeochemical cycling research. The study sampled the Lower Cambrian Black Shales from Anhua, Dongkou, Taojiang and Wangcheng, Hunan, selected weathering profiles of Matian (MT), Taohuajiang (TH) and Liaojiangping (LJ), and discussed mechanisms and potentiality of silicon release during black shale weathering with methods of R-type cluster analysis and mass balance calculation etc. It is revealed that the average SiO₂ content of the Lower Cambrian Black Shales in Hunan is 63.4%, a value slightly higher than that of upper continental crust (62.6%). The release and supergene enrichment of Si in profile MT is related to the dissolution and precipitation of phosphate minerals and iron-bearing minerals (or Fe-hydroxides), while that in profile LJ is related to the dissolution and precipitation of potassium-bearing silicate minerals and organic matters. The intense leaching loss of Si in profile TH is not obviously related to the above processes. In Hunan, the potentiality of silicon release during black shale weathering is large since weathering of one kg black shales can at least release 12 to 252 g labile Si.

Key words: silicon(Si); release, weathering; black shales; Hunan

作为陆地和海洋生物重要的“营养元素”^[1], 硅(Si)在全球大气 CO₂ 平衡和气候调节等诸多生物

地球化学过程中起关键作用^[1-2]。因此, Si 的全球生物地球化学循环已成为目前地球化学研究的热点。相对于海洋生态系统中 Si 的沉积与循环研究^[3-5], 目前岩石风化过程中 Si 的释放及其在陆地生态系统中的循环研究依然缺乏系统性。特别是岩石风化释 Si 的机制和潜力等问题还有待进一步探讨。

作为全球分布广泛的沉积硅酸盐岩, 黑色页岩形成于还原环境, 常富含硫化物矿物、有机质、碳酸

收稿日期: 2009-04-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572172); 浙江省自然科学基金项目(Y5080110); 浙江林学院科学研究发展基金(2351000741); 环境地球化学国家重点实验室开放基金

作者简介: 宋照亮(1978-), 男, 浙江义乌人, 毕业于中国科学院地球化学研究所, 博士, 副教授, 全国首批注册环评工程师, 主要从事环境地球化学研究、环境评价与修复工作。

盐矿物以及重金属元素^[6-8]。研究表明,作为黑色页岩化学风化的主要方式^[8-10],黄铁矿等硫化物矿物和有机质氧化以及碳酸盐矿物溶解会显著影响重金属的赋存状态^[11-12]和迁移^[13-15],并产生严重的重金属污染等环境问题^[13-15]。然而,黑色页岩风化剖面中黄铁矿等硫化物矿物和有机质氧化以及碳酸盐矿物溶解等微观过程对Si释放、迁移和转化行为影响的系统研究鲜见报道。本文以湖南下寒武统黑色页岩风化剖面为例,探讨黑色页岩风化释Si的机制与潜力问题,一方面为黑色页岩土壤Si营养调控提供参考,另一方面为进一步探讨黑色页岩风化过程中Si循环和C循环的耦合作用机制奠定基础。

1 材料与方法

本次研究在湖南的安化、洞口、桃江和望城等地采集了新鲜的下寒武统黑色页岩样品。同时,选取了麻田剖面(MT)、桃花江剖面(TH)和廖家坪剖面(LJ)等3条黑色页岩风化剖面。麻田剖面(MT)位于湖南省望城县麻田磷矿矿区内的由塌陷形成的一个小水库旁。母岩为下寒武统黑色页岩,不整合于震旦系硅质岩、砾岩之上。所选剖面近于直立,且自母岩到表土层依次发育:新鲜黑色碳质硅质页岩、表面风化的灰黑色-褐黑色页岩、土黄色风化产物及土壤。桃花江剖面(TH)位于湖南省桃江县城以南约10 km的桃花江水库北岸的民采石煤矿场,呈南北走向,从母岩到表土层依次发育:新鲜板状黑色碳质硅质页岩、表面轻微风化的黑灰色硅质页岩、表面强烈风化的灰色硅质页岩、松散棕褐色-黄白色风化产物及土壤。廖家坪剖面(LJ)为下寒武统黑色页岩风化剖面,位于湖南省安化县廖家坪水库旁,自母岩到表土层依次发育:新鲜黑色硅质页岩、表面风化的灰黑色页岩、土黄色风化产物及土壤。三条剖面均位于湘中丘陵区(见图1)。受亚热带季风湿润气候的控制,区内年平均气温为16.0℃~18.5℃,年平均降水量为1 250 mm~1 750 mm,无霜期为260 d~300 d,且春夏之交多暴雨。这种地形和气候条件非常有利于物理化学性质极不稳定的黑色页岩化学风化和物理侵蚀。

为避免外来污染的影响,样品采集时先刮去剖面表面几厘米厚的腐殖土,然后由下至上进行系统取样和编号。样品装入聚乙烯塑料袋内密封,带回室内,在自然通风条件下风干,剔除动植物碎片。再将样品粉碎,用研钵研磨,过200目筛。重量法测试

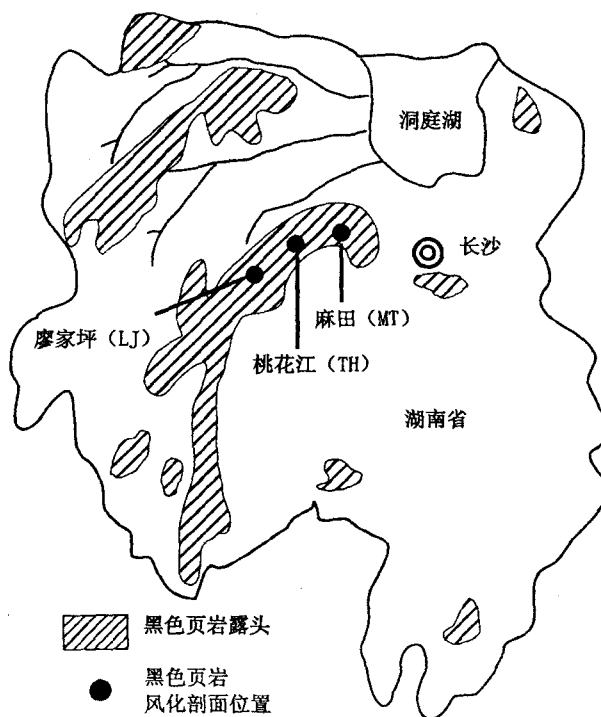


图1 湖南下寒武统黑色页岩露头分布及地质采样

样品的烧失量(loss on ignition, LOI)值。样品碱熔和酸溶后,在中国科学院广州地球化学研究所用电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)分别测试Si和其它元素,其相对误差小于2%。

元素的释放率用元素活动性系数(MF)表示,其定义为^[16]:

$$MFX = (X/TiO_2)_{\text{样品}} / (X/TiO_2)_{\text{母岩}} \quad (1)$$

其中 $(X/TiO_2)_{\text{样品}} / (X/TiO_2)_{\text{母岩}}$ 分别为样品和母岩中组分X与TiO₂的质量比。TiO₂被选为参照元素,是因为多数情况下岩石风化过程中Ti具有低溶解度和弱活动性^[16-18]。若MFX < 1,表示元素X释放迁出,且MFX越小,元素X的迁出程度越高;若MFX = 1,表示元素X迁出与迁入平衡;若MFX > 1,表示元素X从剖面上部迁入并发生淀积,且MFX越大,元素X的淀积富集程度越高。

2 结果与分析

2.1 湖南下寒武统黑色页岩中SiO₂的含量特征

图2给出了湖南下寒武统黑色页岩及上陆壳中SiO₂的含量特征。如图2所示, SiO₂的含量在洞口黑色页岩中最低(25.6%),在绕溪河黑色页岩中最高(77.1%)。湖南省下寒武统黑色页岩平均SiO₂含量为63.4%,略高于上陆壳的平均SiO₂含量(62.6%)。

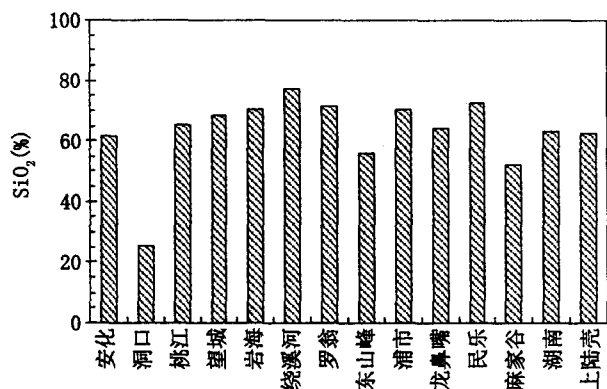


图2 湖南下寒武统黑色页岩及上陆壳中SiO₂的含量分布
(注:安化、洞口、桃江和望城数据来自本文,岩海、绕溪河、罗翁、东山峰、浦市、龙鼻嘴、民乐、麻家谷数据来自孙一虹(1986),湖南平均数据根据本文和孙一虹(1986)^[19]统计,上陆壳数据来自Taylor and McLennan(1985)^[20]。)

2.2 风化剖面的化学组成及释Si特征

见表1给出了湖南麻田剖面(MT)、桃花江剖面(TH)和廖家坪剖面(LJ)等3条黑色页岩风化剖面的化学组成特征。该表显示,MT剖面母岩具有低SiO₂、CaO含量和CIA值以及高TiO₂、Al₂O₃、MgO、Na₂O、K₂O、P₂O₅含量的特征;TH剖面母岩具有低TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、Na₂O、K₂O含量以及高LOI值特征;LJ剖面母岩具有低P₂O₅含量和LOI值以及高SiO₂、Fe₂O₃含量和CIA值特征。剖面上其它样品的化学组成特征基本上继承了各自母岩的特征。如MT剖面风化样品总体上具有低SiO₂、CaO含量和CIA值以及高TiO₂、Al₂O₃、K₂O含量的特征;TH剖面风化样品具有低TiO₂、K₂O含量以及高LOI值的特征;LJ剖面风化样品具有低P₂O₅含量和LOI值以及高SiO₂含量和CIA值的特征。

表1 湖南下寒武统黑色页岩风化剖面的化学组成特征

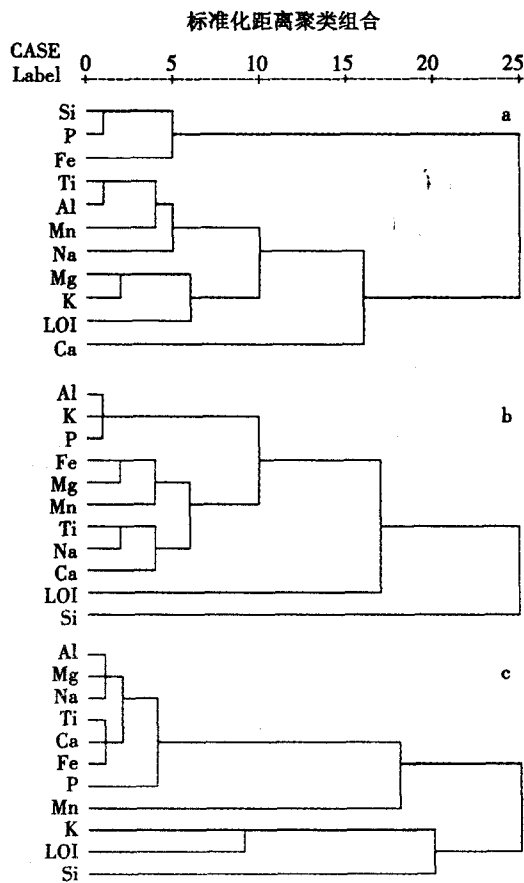
剖面名称	编号	深度(m)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total	CIA
麻田剖面(MT)	MT1	5.0	68.20	0.90	16.30	1.10	0.002	0.86	0.02	0.08	4.19	0.23	8.04	99.92	77.61
	MT2	3.0	67.16	0.90	17.50	1.57	0.002	0.71	0.00	0.10	3.95	0.13	8.01	100.03	79.72
	MT3	2.0	73.74	0.69	14.40	2.82	0.002	0.60	0.00	0.08	3.45	0.42	3.73	99.93	78.80
	MT4	1.0	70.25	0.80	16.40	3.60	0.002	0.53	0.01	0.07	3.15	0.30	4.86	99.97	82.22
	MT5	0.5	68.45	0.98	19.20	1.77	0.003	0.68	0.00	0.10	4.26	0.14	4.49	100.07	80.04
桃花江剖面(TH)	TH1	9.0	77.62	0.23	5.22	0.93	0.003	0.42	0.05	0.02	1.13	0.16	13.80	99.58	79.78
	TH2	6.0	83.66	0.28	5.23	0.75	0.008	0.30	0.02	0.03	0.99	0.12	8.62	100.01	81.99
	TH3	4.0	80.81	0.54	8.55	0.78	0.001	0.46	0.04	0.02	1.86	0.33	6.57	99.96	80.27
	TH4	2.0	74.06	0.45	13.10	3.77	0.036	0.58	0.00	0.02	2.05	0.94	5.00	100.01	85.30
	TH5	1.0	46.69	0.52	26.90	5.77	0.020	0.98	0.05	0.05	3.12	3.10	12.90	100.10	88.40
	TH6	0.5	70.70	0.89	13.40	5.15	0.046	1.22	0.10	0.25	1.95	0.23	6.04	99.98	83.46
廖家坪剖面(LJ)	LJ1	5.5	78.05	0.64	12.76	1.60	0.002	0.66	0.05	0.07	2.66	0.14	3.58	100.21	80.67
	LJ2	5.0	87.47	0.34	7.90	0.25	0.002	0.34	0.01	0.05	1.23	0.01	2.53	100.13	84.65
	LJ3	4.5	89.86	0.31	5.79	0.17	0.024	0.29	0.02	0.04	1.16	0.02	2.40	100.09	80.95
	LJ4	3.5	76.42	0.76	14.85	3.78	0.004	0.76	0.05	0.09	1.79	0.09	1.60	100.19	87.28
	LJ5	2.5	76.33	1.05	14.18	4.49	0.004	0.75	0.10	0.09	1.49	0.11	1.54	100.13	88.24
	LJ6	1.5	76.98	0.80	14.38	3.88	0.044	0.71	0.07	0.08	1.51	0.11	1.48	100.05	88.50
	LJ7	0.5	76.44	0.88	14.30	4.19	0.018	0.77	0.08	0.10	1.55	0.10	1.55	99.98	88.00

(注:MT1、TH1和LJ1分别为麻田(MT)、桃花江(TH)和廖家坪(LJ)黑色页岩风化剖面的母岩;LOI为烧失量,代表有机质和含水矿物的含水量;CIA = [Al₂O₃ / (Al₂O₃ + CaO * + Na₂O + K₂O)] × 100,式中各氧化物都以摩尔比计算,CaO * 为硅酸盐矿物中的CaO。)

Si与其它化学成分的R型分层聚类分析(见图3)表明,MT剖面Si的分布特征与P、Fe比较接近,而与其它组分关系较远;TH剖面Si的分布特征相对于其它组分比较独立;LJ剖面Si的分布特征与K、LOI有些接近,而与其它组分关系较远。

如图4所示湖南下寒武统黑色页岩风化剖面中Si迁移因子(MFSi)随深度的变化趋势。该图显示,MT剖面上部样品表现出Si的弱迁移释放(MFSi值为0.92),中部样品表现出Si的淀积富集(MFSi值

为1.2~1.9),整个剖面总体上淀积程度要强于释放(深度权重平均MFSi值为1.11);TH剖面样品都表现出Si的释放迁移(深度权重平均MFSi值为0.56),特别是中上部样品Si的释放较强(MFSi值0.24~0.27);LJ剖面介于MT和TH剖面之间,表现为中上部样品Si的较强释放迁移(MFSi值0.59~0.82),中下部样品表现出Si的淀积富集(MFSi值为2.08~2.34),总体上淀积程度略强于释放(深度权重平均MFSi值为1.09)。



(a)麻田(MT)剖面;(b)桃化江(TH)剖面;(c)廖家坪(LJ)剖面

图3 湖南下寒武统黑色页岩风化剖面中Si与其它组分的R型分层聚类分析树状图

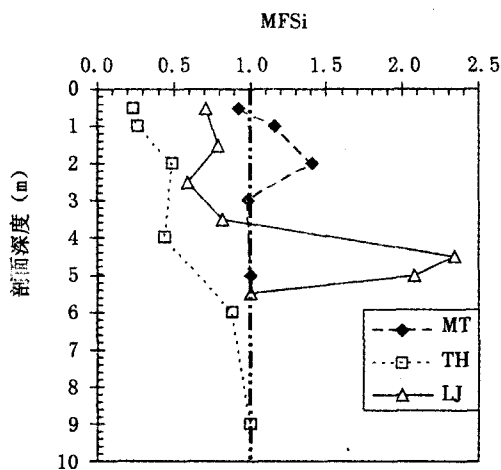


图4 湖南下寒武统黑色页岩风化剖面中Si迁移因子(MFSi)随深度的变化

3 讨论

3.1 黑色页岩风化的释Si机制

根据剖面Si质量平衡计算结果,Si在MT和LJ剖面部分样品中表现出释放,在其它样品表现出淀

积,而且总体上淀积的程度要强于释放(深度权重平均MFSi值均大于1,分别为1.11和1.09)(见图4),说明MT和LJ剖面上部原有的Si淋溶带已被部分侵蚀,从而导致现存MT和LJ剖面保存不完整,Si淀积的程度强于释放。典型淀积元素Al在MT剖面以及Fe在MT和LJ剖面中表现出的淀积程度强于释放(见图5),也支持了我们的上述判断。结合图3(a,c)可知,MT剖面中Si释放、淀积行为与磷酸盐矿物和含铁矿物(或铁氢氧化物)溶解、沉淀有关,而LJ剖面Si释放、淀积行为与含K硅酸盐矿物和有机质的溶解、沉淀有关。

TH剖面除母岩外的其它样品MFSi均小于1,且从剖面深部到表层MFSi逐渐减小(见图4),说明TH剖面黑色页岩风化过程中Si的释放逐步增强,表现出理想风化剖面中淋溶元素的行为。但根据典型淀积元素Al和Fe的迁移因子(MFAI和MFFE)剖面分布特征(见图5),TH剖面中上部MFAI和MFFE显著大于1,说明TH剖面上部原有的Al和Fe淋溶带已被部分侵蚀,现存TH剖面保存也不完整。由此可推断,TH剖面上部原有的Si淋溶带也已被部分侵蚀。结合图3(b)可知,TH剖面Si表现出的强淋溶行为,比较独特,与磷酸盐矿物、铁矿物、含K硅酸盐矿物和有机质等的溶解关系不显著。

3.2 黑色页岩风化的释Si潜力

黑色页岩风化的释Si潜力可根据页岩中SiO₂含量数据以及Si风化释放率计算,其公式为^[14]:

$$\text{Si释放量(g/kg页岩)} = \text{黑色页岩Si含量} \times \text{Si释放率} \times 10 \text{(g)} \quad (2)$$

其中Si的释放率可根据剖面MFSi值确定,其公式为:

$$\text{Si释放率} = (1 - \text{MFSi}) \times 100\% \quad (3)$$

其中MFSi值可根据公式(1)计算。

根据对湖南下寒武统黑色页岩风化剖面(MT、TH和LJ)释Si机制的分析,MT、TH和LJ剖面上部原有的Si淋溶带均已被部分侵蚀,从而导致现存3条剖面保存均不完整。因此,目前保存下来的MT、TH和LJ剖面中上部Si的释放率可作为相应原始风化剖面Si释放率的下限。根据MT、LJ和TH剖面中上部MFSi值,本文选取10%、30%和70%的Si释放率,结合湖南各地下寒武统黑色页岩的SiO₂含量特征数据,按照公式(2)和(3)对湖南各地下寒武统黑色页岩风化的释Si潜力进行了初步估算。

143.32%;防城港市GDP增长速度远大于入海污染物增长速度。

(4)1996年至2008年间,广西沿海三市GDP的秩相关系数 r_s 为0.995,显示其增长趋势明显,2008年的GDP比1996年增加了262.74%;入海污染物的秩相关系数 r_s 为0.648,显示其增长趋势也明显,2008年入海污染物量与1996年相比增加了79.25%;但广西沿海三市GDP增长速度大于入海污染物量增长速度。

参考文献:

[1]全国海岸带办公室.中国海岸带和海涂资源综合调查专业报告集[M].北京:海洋出版社,1988.

[2]海洋监测规范(GB17378-2007)[S].2007.

[3]地表水和污水监测技术规范(HJ/T91-2002)[S].2002.

[4]国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.

[5]广西壮族自治区统计局.1997年-2008年广西统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2008.

[6]北海市2009年政府工作报告[R].2009.

[7]广西壮族自治区环境保护局.广西壮族自治区近岸海域环境质量报告书(1996-2000年度)[R].2001年内部资料,2001.

[8]广西壮族自治区环境保护局.广西壮族自治区近岸海域环境质量报告书(2001-2005年度)[R].2006年内部资料,2006.

[9]广西壮族自治区环境保护局.广西壮族自治区近岸海域环境质量报告书(2006年度)[R].2007年内部资料,2007.

[10]广西壮族自治区环境保护局.广西壮族自治区近岸海域环境质量报告书(2007年度)[R].2008年内部资料,2008.

[11]广西壮族自治区环境保护局.广西壮族自治区近岸海域环境质量报告书(2008年度)[R].2009年内部资料,2009.

[12]钦州市2009年政府工作报告[R].2009.

[13]防城港市2009年政府工作报告[R].2009.



(上接第25页)

南方几省下寒武统黑色岩系及层状多金属富集层沉积岩石学研究[M].北京:科学出版社,1981.

[7]宋照亮.湖南下寒武统黑色页岩风化的环境地球化学初步研究[D].中国科学院广州地球化学研究所硕士学位论文,2003.

[8]Litke R, Klusmann U, Krooss B, et al. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kergen and bitumen characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3369-3378.

[9]Petsch S T, Berner R A, Eglinton T I. 14C - dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering [J]. *Science*, 2001, 292(11): 1127-1130.

[10]巫锡勇,朱宝龙,罗健.黑色岩层的风化过程及其热力学分析[M].北京:科学出版社,2008.

[11]Chon H T, Cho C H, Kim K W, et al. The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1-2): 69-76.

[12]Ponavic M, Pasava J, Vymazalova A, et al. Fractionation of toxic trace elements in soils around Mo-Ni black shale-hosted minesite, Zunyi regional, southern Chinaman: Environmental implications[J]. *Bulletin of Geoscience*, 2006, 81(3): 197-206.

[13]Fang W X, Hu R Z, Wu P W. Influence of black

shales on soils and edible plants in the Ankang area, Shaanxi, P. R. China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2002, 24(1): 35-46.

[14]Peng B, Song Z, Tu X, 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.

[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*, 2008, 82(12): 1-19.

[16]Middelburg J J, Van der weijden C H, Woittiez J R W. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks [J]. *Chemical Geology*, 1988, 68(3-4): 253-273.

[17]Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(8): 1653-1670.

[18]宋照亮,彭渤,刘丛强.黑色页岩风化过程中元素的活动性及参照系的选取初探——以湖南麻田和桃花江剖面为例[J]. *地质科技情报*, 2004, 23(3): 25-29.

[19]孙一虹.湘西北下寒武统碳质页岩岩石学、岩石化学和地球化学研究[J]. *湖南地质*, 1986, 5(1): 1-15.

[20]Taylor, S R, McLennan, S M. *The Continental Crust: its composition and evolution* [M]. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.