

刘永旺, 朱宗林, 李海, 等. 巫山官渡河流域黑色岩系中镉元素在地下水系统中的迁移特征研究[J]. 中国岩溶, 2025, 44(2): 238-249.
DOI: 10.11932/karst20250203

巫山官渡河流域黑色岩系中镉元素在地下水系统中的迁移特征研究

刘永旺¹, 朱宗林¹, 李海², 柯青青¹, 罗波¹, 刘进¹, 邓鑫钱¹, 张永文¹

(1. 重庆市地质矿产勘查开发局川东南地质大队, 重庆 400038; 2. 重庆市地质矿产勘查开发局 107 地质队, 重庆 401120)

摘要: 巫山地区二叠系黑色岩系有害元素 Cd 高背景值突出, 表层土壤已受到污染, 对地下水的的影响尚不清楚。本次工作以巫山官渡河流域为研究区, 通过野外调查、资料收集、数据分析、水样测试等方法, 分析研究区二叠系黑色岩系有害元素 Cd 对地下水的影响, 以期揭示 Cd 在岩石—土壤—水中的运移特征。结果表明: (1) 研究区含 Cd 地下水样均来自该流域发源于二叠系黑色岩系的岩溶地下水系统, 水样具有典型的碳酸盐岩岩溶的化学特征, 含 Cd 水样与不含 Cd 水样最显著的差别是含 Cd 水样 SO_4^{2-} 平均含量是不含 Cd 水样的 3 倍。(2) 研究区内二叠系黑色岩性中的 Cd 含量较高, 以二叠系孤峰组为最高, 岩石风化成土壤后 Cd 依旧富集, 但含量大幅降低; Cd 通过溶滤作用进入地下水系统, 是研究区含地下水中 Cd 的主要来源, Cd 与 SO_4^{2-} 具有极显著正相关。(3) 煤矿开采改变了地下水的运动路径, 强化了溶滤作用, Cd 在坑道涌水中富集作用加强, 煤矿坑道涌水中 Cd 含量迅速增高, 相应 TDS 也增高, 水质变差, 具有潜在风险, 不宜作为引用水源。研究区三叠系岩溶地下水系统水量丰富, 稀释了二叠系岩溶地下水中 Cd 的浓度, 降低了 Cd 污染的风险。(4) Cd 在岩石中赋存状态以碳酸盐矿物为主, 风化后 Cd 多数溶解或转化其它可迁移形态, 土壤的酸化使得 Cd 容易迁入水体, 增加环境风险。通过饱和指数分析 Cd 地下水在迁移过程中尚未达到饱和。

关键词: 官渡河流域; 黑色岩系; 地下水系统; 镉污染; 镉迁移

创新点: 首次系统研究了巫山官渡河流域镉(Cd)在黑色岩系—土壤—地下水系统中的迁移特征, 揭示了镉从黑色岩系通过土壤进入岩溶地下水系统的迁移路径、转化机制、富集及贫化特征, 并通过分析镉与地下水化学组分的相关性、饱和指数分析, 定量评估了镉在地下水中的迁移潜力和污染风险, 为黑色岩系重金属(Cd)高背景地区地下水污染防控提供了科学依据。

中图分类号: P641.3 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2025)02-0238-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

黑色岩系是指含有机碳及硫化物较多的深灰、黑色的硅质岩、碳酸盐岩、泥质岩及其变质岩石的组合体系, 通常富集多种有害微量元素^[1-15]。由于其

形成于次氧化—缺氧还原条件, 受到构造作用抬升, 在地表岩溶作用、风化作用以及采矿等人类活动的影响暴露于地表环境后, 极易氧化分解释放有害元素^[2-4], 具有潜在的生态环境风险。由于在沉积过程中富含硫化物和有机质, 因此富含多种重金属元素。

资助项目: 重庆市规划和自然资源局地质矿产勘查类项目(ZC-2021109、21C01719-06)

第一作者简介: 刘永旺(1985-), 男, 高级工程师, 主要从事水文地质调查、区域地质调查。E-mail: 364995909@qq.com。

收稿日期: 2024-08-30

在暴露后极易被风化分解和产生酸性排水, 导致其中的重金属元素进入周围环境^[7]。

近年来, 黑色岩系风化产生的环境问题, 受到国内外学者^[5-6, 13-16]的广泛关注, 在黑色岩系风化造成的土壤和农作物等环境介质有害元素富集与污染等方面的研究取得了较多进展。骆永明等指出我国西南地区(云南、贵州、四川等)土壤中镉、铅、锌、铜、砷等重金属背景值远高于全国土壤背景值^[17], 这主要是重金属含量高的岩石(石灰岩类)在风化成土过程中释放重金属并在土壤中富集, 其中最突出的区域地球化学异常元素是 Cd。刘宜章等^[18]通过对重庆巫山地区二叠系黑色岩系的研究, 阐明了有害元素 Cd 的污染特征及环境健康风险, 加深了对自然过程引起的有害元素环境污染的理解, 深化了对镉等有害元素的赋存形态、迁移活性的研究。余飞等^[19]在重庆市南部典型岩溶区系统地采集大宗农作物(水稻、玉米和红薯)及其耕层土壤测试分析发现 Cd 元素富集现象较为突出, 土壤—农作物系统 Cd 等重金属含量主要受土壤 pH、土壤质地和土壤中铁锰氧化物影响。近年来岩溶水系统的污染问题也备受关注, 刘浩、段逸凡等^[20-21]通过对贵州西南部某岩溶暗河地下水污染溯源研究了人类活动对地下水的污染, 评价对象主要是有机污染物。高旭波等^[22-23]认为我国北方岩溶水水质类型中硫酸盐型水和氯化物型水的分布逐渐增加, 特别是以硫酸盐和硝酸盐污染强度和范围最大。然而, 已有研究对母岩中有害元素的对地下水的影响关注较少, 也未能将其与水中 Cd 含量等重要信息有机联系起来, 限制了对水岩作用中有害元素 Cd 污染机理的理解。

本文在巫山官渡河流域开展水文地质调查工作中发现, 官渡河流域地下水 Cd 含量较高的样品皆分布于二叠系岩溶裂隙水的排泄区, 收集资料发现工作区二叠系地层分布区水系沉积物中也富 Cd, 据此推断这一特征可能与地下水对母岩的地球化学继承关系密切。基于此, 本文在调查官渡河流域地下水系统运动特征的基础上, 结合土地质量调查成果了解该地区上二叠统富 Cd 黑色岩系及土壤中镉元素的迁移过程, 揭示 Cd 在高背景富 Cd 页岩、其风化产物土壤、地下水系统中 Cd 富集、迁移转化特征, 以期为了解类似区域地下水中 Cd 元素污染机理及迁移转化过程提供科学依据, 进而为高背景富 Cd 页岩地区地下水的开采及 Cd 污染防控提供依据。

1 研究区概况

官渡河流域行政区划属重庆市巫山县, 属于长江干流水系, 流域总面积 350 km²。地貌以岩溶溶蚀侵蚀中低山地为主, 整体地势为西高东低、南北两侧高, 中部低的槽谷, 沿官渡河侵蚀堆积形成零星河流冲洪积地貌, 海拔 175~1600 m。区域构造位于齐七曜山隆褶带与大巴山褶皱带的结合部, 区内主要构造为横石溪背斜及猫子山背斜之间的官渡向斜, 走向北北东。

研究区地处亚热带季风性温湿气候区, 气候温和, 多年平均气温 18.4 ℃。根据 2003—2023 年近 21 年巫山国家站降水量资料, 巫山县多年平均降水量 1054.5 mm, 雨量充沛, 年降水量最大值为 1513.2 mm (2017 年), 年降水量最小值为 745.1 mm (2019 年)。区内降水量年内分配不均, 雨季集中在 4—9 月份, 月均降水量在 100.0 mm 以上, 雨季降水量占年降水量的 75% 以上。

区内含水系统主要为碳酸盐岩裂隙岩溶含水系统, 由二叠系中统栖霞组(P_2q)、茅口组(P_2m)和三叠系嘉陵江组(T_j)、大冶组(T_1d)、巴东组三段(T_3b^3)组成。三叠系地层岩性以碳酸盐岩为主, 分布面积占研究区面积的 80% 以上, 岩溶较为发育。研究区地下水补给主要是大气降水入渗补给, 大气降水通过溶孔、溶蚀裂隙、溶蚀洼地、落水洞等直接渗入补给顺坡向渗流汇集, 地下水汇集后顺层形成岩溶管道由西向东形成下水径流, 局部存在越流补给, 主要在官渡河支流切割的河谷地带集中排泄, 在南侧形成了母猪洞(S040)地下河、龙洞地下河(S0391)及一些岩溶大泉(图 1), 是当地居民主要生产生活用水水源地。

二叠系地层仅出露于研究区南部猫子山背斜核部, 分布面积较小。最老地层为栖霞组(P_2q)、茅口组(P_2m), 主要岩性为深灰色厚层瘤状生物碎屑灰岩夹少量薄层灰质泥岩, 为碳酸盐岩含水岩组。其上依次为: 孤峰组(P_2g)黑色薄层含炭质硅质岩及炭质页岩, 厚度 31~44 m; 吴家坪组(P_3w)下部为厚约 10 m 的灰黑色炭质泥岩夹灰白色黏土岩及煤层, 该煤层是研究区主要的可采煤层, 曾有多家矿山开采, 2017 年全部关闭; 吴家坪组(P_3w)上部为灰黑色薄层泥岩与硅质灰岩互层, 厚度约 24 m; 大隆组(P_3d)岩

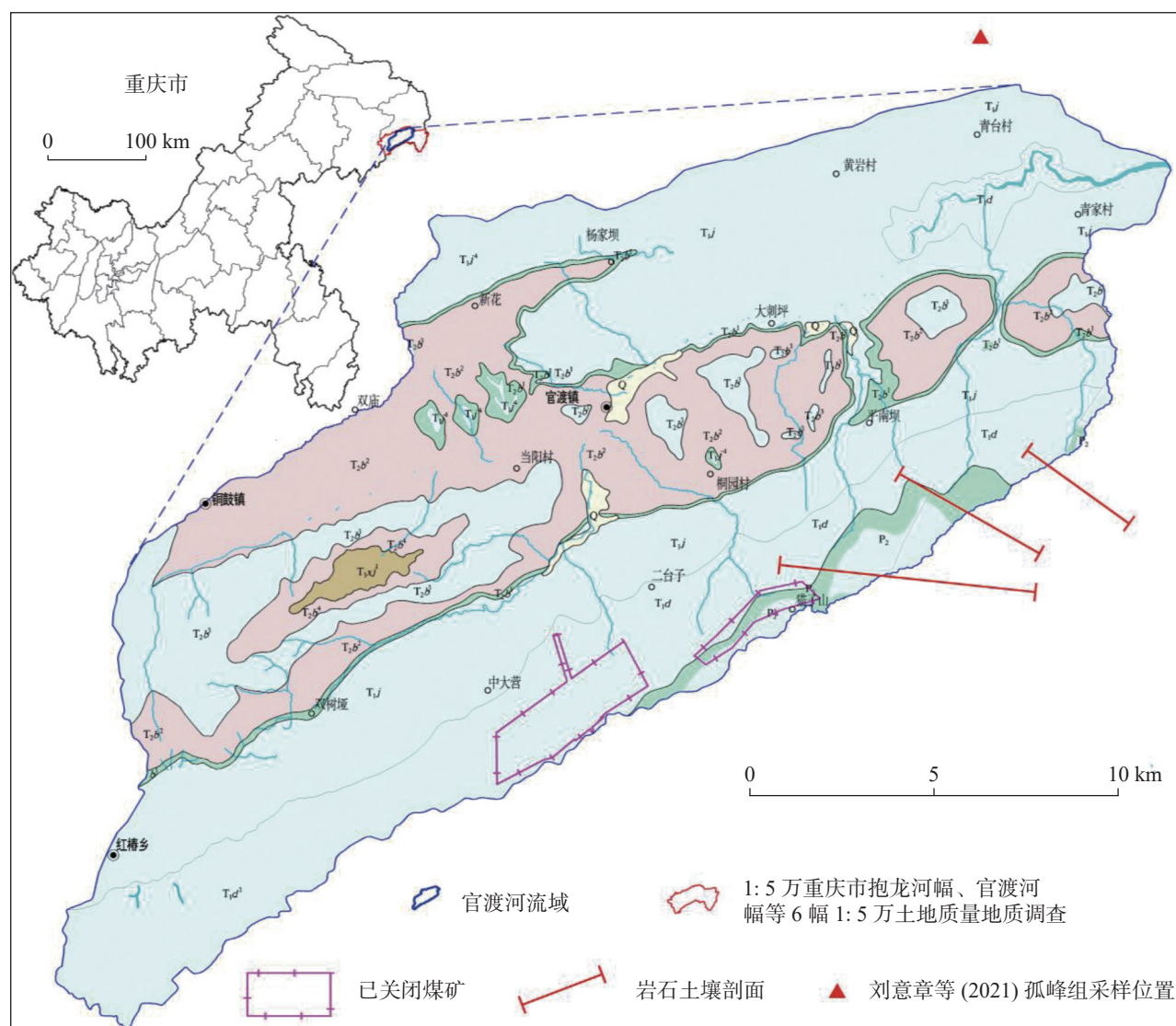


图1 研究区位置及概况

Fig. 1 Location and general situation of the study area

性为黑色薄层泥岩、硅质泥岩或硅质岩夹灰黑色薄至中层灰泥灰岩、硅质灰岩,厚度 25~55 m。研究区内二叠系地层多位于高海拔地区,出露泉点较少,以碳酸盐岩岩溶裂隙水为主,补给方式为大气降雨;入渗后沿坡面汇集,形成了三叠系岩溶水系统的子系统。刘宜章^[15]在研究二叠统巫山地区黑色岩系时将孤峰组作为“黑色岩系”,本次研究将二叠系所有的黑色页岩、黑色炭质硅质岩等都作为“黑色岩系”。

2 样品采集与测试

2022—2023 年期间,本文依托重庆市长江经济带水文地质调查二级项目“1:5 万官渡河幅、培石幅、河梁幅、风吹垭幅水文地质调查”及“重庆市抱

龙河幅、官渡河幅等 6 幅 1:5 万土地质量地质调查”,对研究区进行了水文地质调查、土地质量调查(调查区范围见图 2),并系统地采集了研究区泉水样、钻孔水样、土壤样、岩石样等。

水文地质调查共采水质全分析样 40 件(采样位置见图 2),其中钻孔水样 5 件,其余采样点为泉、地下河、坑道涌水。其中编号 S037、S040、S0391、S2251、S113、MS111、S137,水样为枯水期水样, S037-1、S040-1、S0391-1、S2251-1、S113-1、MS111-1、S137-1 为对应的丰水期水样。水样采集采用 5 L PVC 瓶,现场用水样涮洗 3 次,同时对水样水温、pH、电导率、流量等指标进行现场测定。此后样品在 12 h 内送回室内。水样采集及运输过程中,必须确保水样不受任何外界污染,采用冷藏法或加入稳定

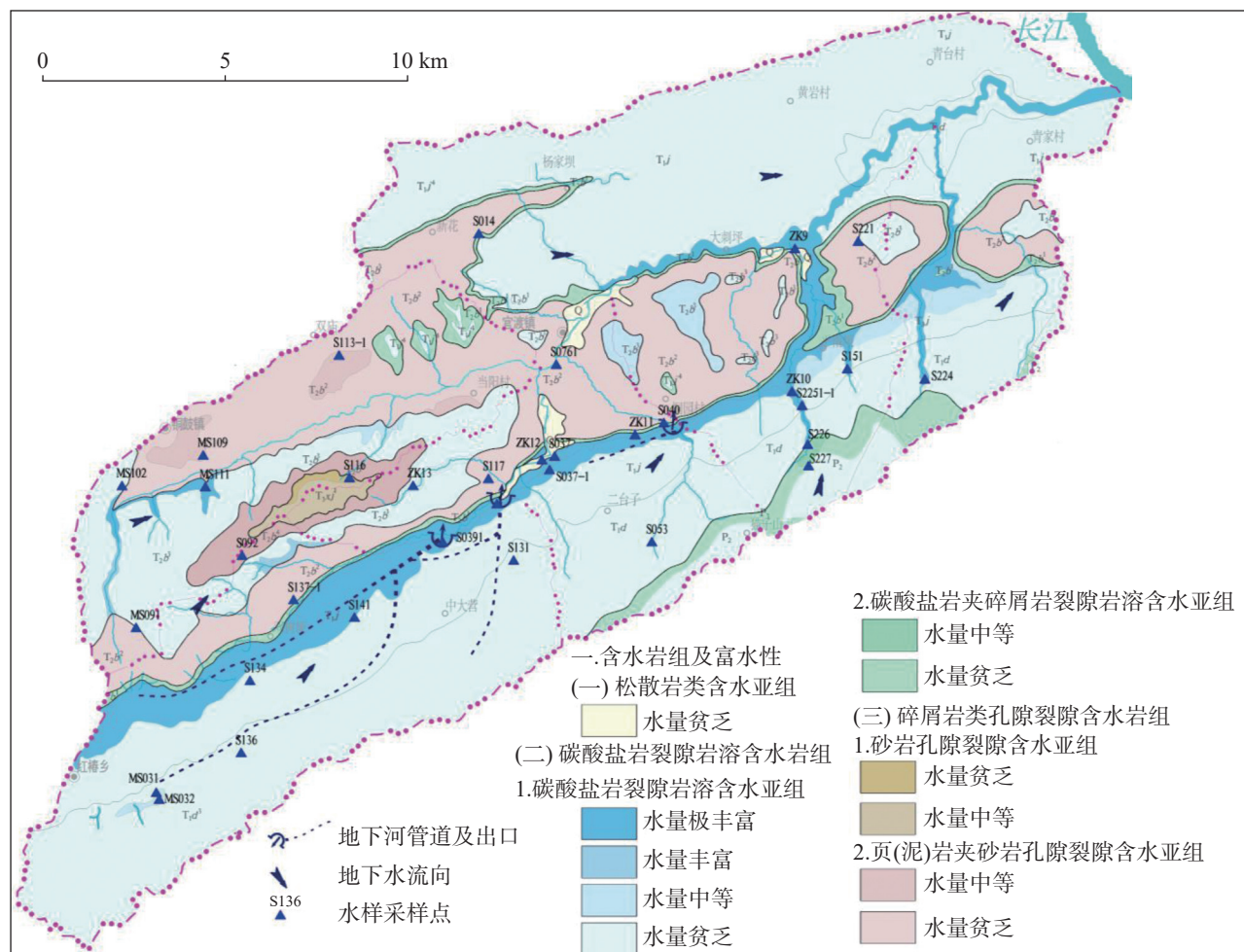


图 2 研究区水文地质图及采样点位

Fig. 2 Hydrogeological map and sampling sites of the study area

剂的方法对采集样品进行保存,以确保水样有效性。水化学样品的测试单位为重庆市地质矿产测试中心,测试标准采用《食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法 GB8538-2022》。阴阳离子主要采用 CIC-D100 离子色谱仪、NexION350X 电感耦合等离子体质谱仪测试,其中 Cd 检测精度为 $0.0001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (相对标准偏差小于 2%)。通过 SPSS.26 实现数据统计分析,空间分布采用 MPGGIS67 绘制,Phreeqc3.2.0 计算矿物饱和指数。

土地质量调查完成 1:5 万土壤样采样分析 2375 件(其中土壤形态分析 16 件),岩石剖面样品 151 件。样品制备根据《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)、《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T0130-2006)、《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005-03)样品验收与试样制备的要求和流程,重庆地质矿产研究院承担样品分析测试工作。样品交接未出现样品错号、倒号、混样、污染、损失

等问题。本次样品 Cd 分析测试采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),岩石及土壤样分别取 0.1000 g ,采用硝酸、氢氟酸、高氯酸分解溶样,采用硝酸或王水提取,上机测定。岩石及土壤样品分析 Cd 检出限皆为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 讨论与分析

3.1 含Cd 地下水的化学特征

根据本次 40 件全分析水质检测成果,地下水中 Cd 元素含量较低,高于检出限值的有 8 件,含量在 $0.0001 \sim 0.0036 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间(表 1),其余 32 件未检出。分析表 1 与表 2 可知,含镉水样 pH 在 7.16~8.26 之间,不含镉水样均值为 7.46, pH 在 6.92~8.25 之间,总体呈中性,差别不大,除 S131 外,化学类型为重碳酸型。指标差异较大的主要有 SO_4^{2-} ,含镉水样中 SO_4^{2-} 平均含量($67.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)是不含镉水样 SO_4^{2-} 平均含量

(22.81 mg·L⁻¹)的 3 倍,这预示着镉含量与 SO₄²⁻含量 等于不含镉水样的平均值(图 3)。有着密切的关系。含镉水样其余指标平均值都小于

表 1 含镉水样主要化学指标
Table 1 Main chemical indicators of Cd-containing water samples

编号	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TDS	镉
S040	7.19	1.37	0.41	57.43	6.08	149.62	39.33	1.46	0.67	281.81	0.0001
S224	8.08	1.65	0.66	72.94	16.4	183.47	89.94	2.61	1.15	291.50	0.0002
S2251	7.51	1.16	0.47	51.96	2.76	131.67	24.04	1.46	0.67	238.84	0.0002
S227	8.26	1.15	0.32	69.67	0.99	145.25	55.07	1.3	0.66	215.00	0.0002
S0391	7.25	1.77	0.3	51.51	4.15	131.67	30.59	1.46	1.2	257.34	0.0003
S0391-1	7.98	4.19	0.51	73.84	6.27	163.43	70.80	3.48	1.25	257.00	0.0003
S226	7.70	1.55	0.25	69.67	9.94	191.11	47.72	1.74	1.28	242.00	0.001
S131	7.16	2.72	0.59	67.21	29.32	126.14	185.22	2.17	1.08	365.00	0.0036
均值	7.64	1.95	0.44	64.28	9.49	152.80	67.84	1.96	1.00	268.56	0.00074
标准差	0.43	1.03	0.15	9.22	9.33	24.47	52.05	0.76	0.28	45.86	0.00119
变异系数	0.06	0.53	0.34	0.14	0.98	0.16	0.77	0.39	0.28	0.17	1.61
最大值	8.26	4.19	0.66	73.84	29.32	191.11	185.22	3.48	1.28	365.00	0.0036
最小值	7.16	1.15	0.25	51.51	0.99	126.14	24.04	1.30	0.66	215.00	0.0001

注: 指标含量单位为mg·L⁻¹, pH无量纲。下表同上。

表 2 研究区各地质单元表层土壤及岩石中 Cd 元素分布特征表
Table 2 Distribution characteristics of Cd in surface soils and rocks from different geological units in the study area

元素/指标	统计参数	P _{2l}	P _{2q}	P _{2m}	P _{2g}	P _{3w}	P _{3d}	T _{1d}	T _{1j}	T _{2b}	T _{3xj}	Q
土壤	样品件数	—	68	50	10	129	63	367	479	946	14	83
	Cd	X	—	1.945	2.332	6.671	1.697	1.582	0.461	0.327	0.223	0.162
		CV	—	1.14	0.92	0.77	2.00	1.26	1.04	0.45	0.50	0.36
	pH	X	—	6.044	5.973	6.728	5.63	6.511	6.62	7.224	7.319	5.176
		CV	—	0.17	0.18	0.17	0.17	0.18	0.14	0.14	0.14	0.07
	样品件数	1	1	37	21	59	9	22	—	—	—	—
岩石	Cd	X	0.42	0.28	1.03	24.41	1.16	0.19	0.06	—	—	—

注: X为平均值, CV为变异系数, 括号内为样品数, Cd含量单位为mg/kg, pH无量纲。

含 Cd 水样 TDS 值为 215~365 mg·L⁻¹, 均值为 268.56 mg·L⁻¹, 为微硬水、硬水。结合 Durov 图可知: 阳离子以 Ca²⁺为主, Ca²⁺含量 51.51~73.84 mg·L⁻¹, Na⁺和 K⁺含量较低, 仅有 S131、S224 样品的 Mg²⁺毫克当量百分比超过 25%, 随着 mg²⁺含量的增加 Cd 含量呈增高的趋势比较明显; 阴离子以 HCO₃⁻和 SO₄²⁻为主, 除 S131 样 SO₄²⁻毫克当量百分比为 64.4%, 其余样品 HCO₃⁻毫克当量百分比 40%~60%, SO₄²⁻毫克当量百分比 20%~40%, 随着 SO₄²⁻量的增加 Cd 含量增高的趋势比较明显。Na⁺、K⁺和 Cl⁻含量低说明该区域地下水受工农业活动影响非常小。除 S131 外其余

水样都表现出碳酸盐岩溶水的特征, 离子以弱酸根及碱土金属离子为主, 碳酸盐硬度>50%。TDS 值随着 SO₄²⁻占比的增加而增加, Cd 含量也随之增加。

3.2 岩石、土壤与地下水中Cd 含量的相关性

据唐将^[12]研究结论, 长江水系沉积物 Cd 存在连续的中至重度污染, Hg、Pb 存在局部性中度至重度污染; 长江水系沉积物重金属污染具有 Cd>Hg>Pb(Cu)>Zn>As>Ni>Cr 的特征; 长江上游来源 Cd 是三峡库区长江水系沉积物 Cd 污染主要原因; 巫山建平重金属高含量区土壤中 Cd 已经从土壤向

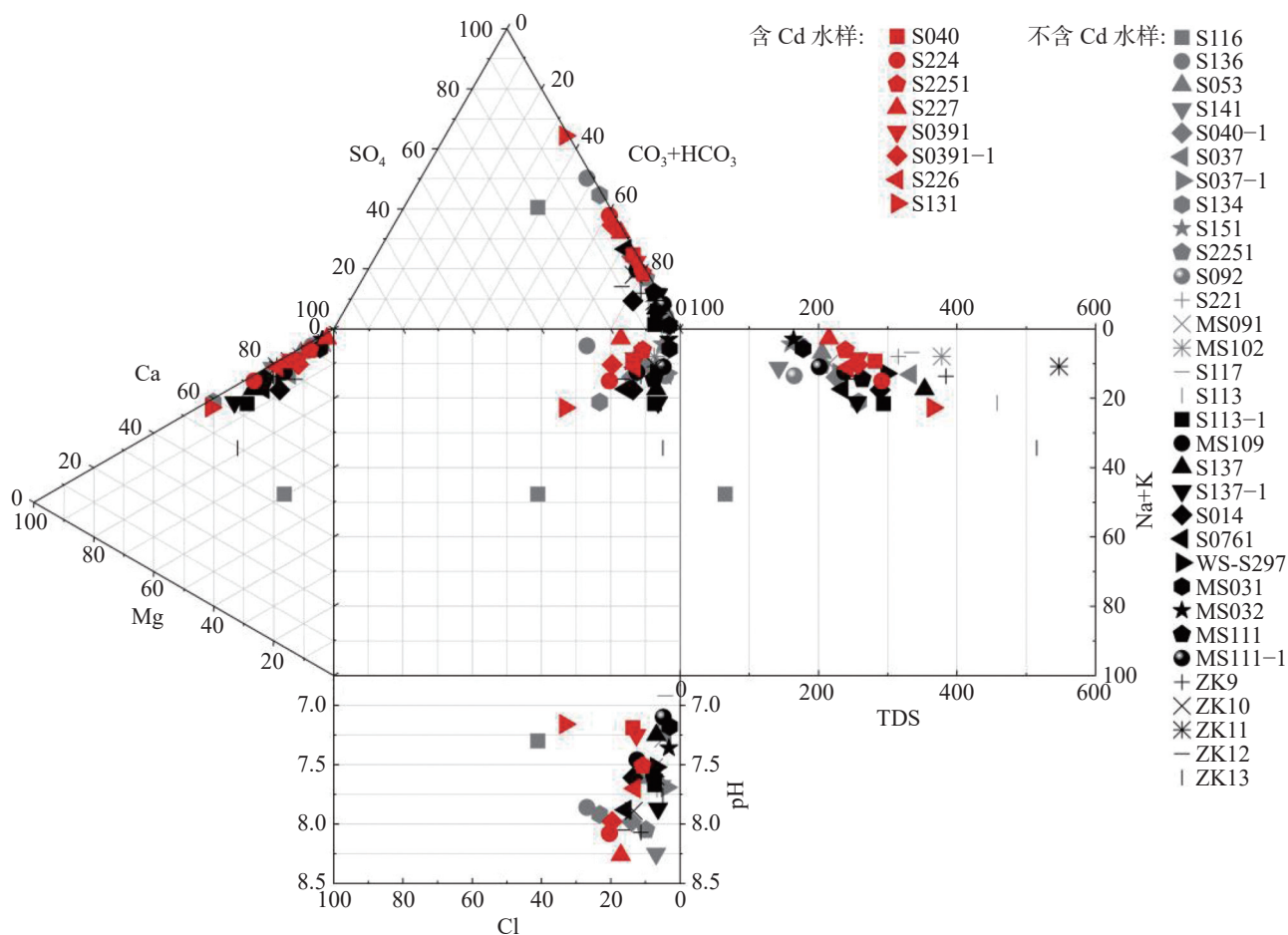


图 3 地下水水样 Durov 图

Fig. 3 Durov diagram of the groundwater samples

农作物转化,并通过食物链在人体中富集。刘意章等^[18]通过对重庆巫山地区镉等有害元素研究指出,二叠统黑色岩系富集 Cd、Cr、Cu、Ni、Sb 和 Zn 等有害微量元素,其中镉的富集程度最高,其中 Cd 的含量可高达 $148 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于页岩均值 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (地壳中 Cd 元素丰度 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

据土地质量地质调查成果显示,工作区二叠系地层中表层土壤中 Cd 元素含量均值远高于国内土壤中位值^[24] $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 2),继承了二叠系岩石 Cd 的高背景,但含量明显减少,说明表层土壤风化过程中 Cd。三叠系地层土壤 Cd 元素含量趋于背景值。

将地下水中 Cd 元素分布点与表层土壤中 Cd 元素异常区进行组合,得到官渡河流域地下水中 Cd 元素与土壤中 Cd 元素分布组合图(图 4),可知地下水中 Cd 元素低于检出限值的 8 件水样分布较为集中, Cd 含量最高的两个水样分别是废弃煤矿坑道涌水(S131)、二叠系泉(S226)。表层土壤以弱酸性为主,有利于 Cd 的溶解。

含 Cd 水样全部来自官渡河流域南部发源于二叠系黑色岩系的岩溶地下水系统,二叠系黑色岩系地层为地下水的补给区,地下水中 Cd 元素分布位于地下水的排泄区,其分布受到地下水系统的制约, S131 兴营煤矿坑道涌水检测出的 Cd 元素含量 $0.0036 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而该煤矿涌水补给来源于吴家坪组(P_3w)。充分说明二叠系黑色岩系中的 Cd 是地下水 Cd 元素的来源。

3.3 地下水运动特征与 Cd 含量关系

本次研究全分析水样全覆盖研究区南侧山麓岩溶含水层的大泉及地下河。从图 5 剖面地下水运动特征图上可以看出,二叠系黑色岩系位于补给区,猫子山背斜轴是地下水系统边界,在补给区地下岩溶水系统主要顺层面发育,二叠系黑色岩系以泥页岩夹薄层硅质岩为弱含水层,渗透系数较其上部和下部的岩溶含水层要小,透水性差。对比煤层开采前(图 5 深蓝色)后(图 5 红色)的地下水渗流途径可以

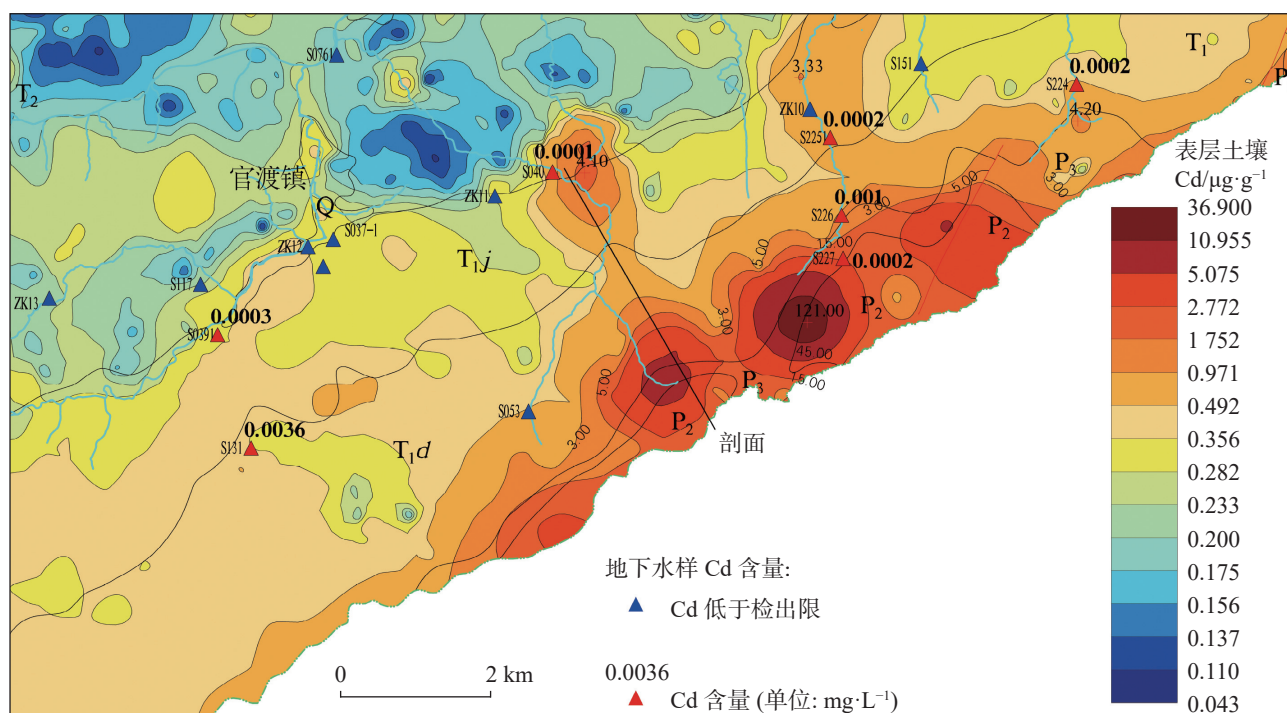


图 4 研究区地下水 Cd 分布与表层土壤 Cd 含量关系

Fig. 4 Relationship between Cd distribution in groundwater and Cd content in surface soil in the study area

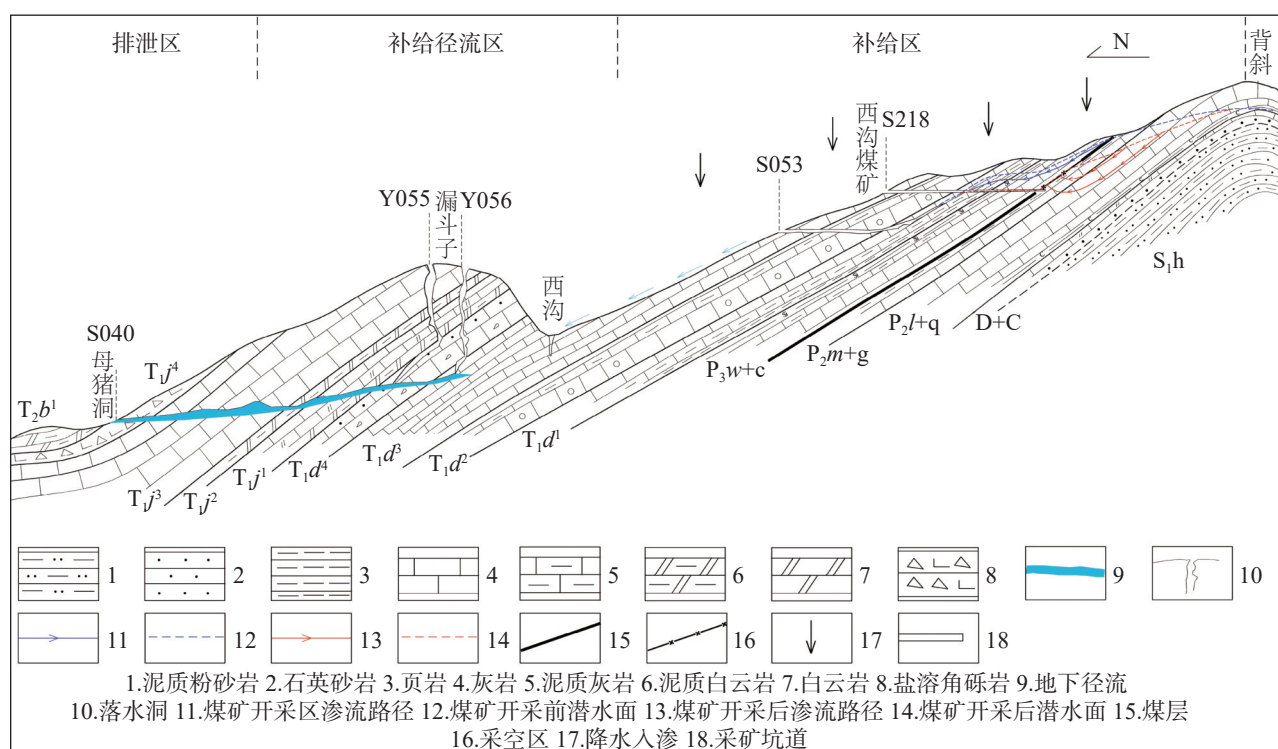


图 5 地下水运动特征图

Fig. 5 Characteristics of groundwater movement

看出,煤层的开采破坏了其完整性,在开采区水头突降形成渗流,加剧了黑色岩系中重金属 Cd 等的溶解,使得 SO_4^{2-} 、Cd 在坑道涌水中富集。三叠系大冶组岩表层岩溶泉 S053 全分析并未检出 Cd,说明该表层岩

溶泉未受到二叠系地下水系统的影响。

从地下水补径排途径分析,地表水在入渗二叠系地层后,渗流经过黑色岩系,溶解其中的 Cd,形成含 Cd 量较高的地下水、矿坑涌水,以二叠系煤采空

区的矿坑涌水(S131)最高,且呈现出二叠系入渗面积越大相应流域泉 Cd 含量越高的规律(水样 Cd 含量 $S131>S226>S224$);二叠系地下水系统泉、矿坑涌水排出地表后又迅速入渗补给三叠系岩溶含水层(如 S131 补给 S039),由于三叠系岩溶含水层富水性较好, Cd 在其地下水中得到稀释,含量迅速降低(S039 含量降至 $0.0003\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,洞 S040 枯水期检出 Cd 含量为 $0.0001\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。在 S039、S040 等岩溶水排泄区附近的实施的钻孔 ZK10、ZK11、ZK12 中并未检测出 Cd。得益于三叠系岩溶含水层, Cd 在地下水径流途径中逐步被稀释。

对比枯水期和丰水期水样 Cd 含量, S040、S2251 仅在枯水期检测出 Cd,含量在 $0.0001\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,龙洞地下河 S039 在枯水期和丰水期都检测出 Cd,且其含量相当,皆为 $0.0003\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且其地下河流域内表层岩溶泉 S134、S136 等并未检测出 Cd,说明 S039 可能不只接受了 S131 排出的 Cd 含量较高的矿坑涌水,龙洞地下河流域可能接受了较多渗流过二叠系黑色岩系的地下水汇入,且地下水补给范围广、径流深度大。影响枯水期和丰水期 Cd 含量差异的主要因素应为地下水径流量的差异。

3.4 含Cd地下水水化学组分相关性分析

水化学组分之间的相关性分析常用来揭示离子之间的来源关系^[25],通过水化学组分间的 Pearson 相关性分析,可以判断地下水主要成分与 Cd 的相关程度,揭示 Cd 与主要组分的来源关系。由表 3 可知,

TDS 与主要离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 以都呈正相关关系,说明这些物质都是 TDS 的来源;其中 Na^+ 、 K^+ 、 HCO_3^- 与 TDS 相关系数最大,为 $0.754\sim 0.819$,说明其对 TDS 的贡献最高。 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、Cd 三者相关系数为极显著,说明其三者有同源关系;而 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 相关系数较小,说明白云岩溶解并非其主要来源。Cd 与 pH 呈负相关,是由于随着 pH 值的增大, Cd 的溶解度在降低。

3.5 Cd 的赋存状态与迁移

从元素地球化学特征来看, Cd 和 Zn 都属于亲铜元素,且两者的地球化学行为相似^[26]。前人研究表明,闪锌矿、黄铁矿等硫化物矿物是黑色岩系中 Cd 和 Zn 的主要赋存矿物^[7-9,11],例如,基于闪锌矿的存在以及 Cd 与 Zn 的高度相关性,有学者认为闪锌矿是黑色页岩中 Cd 和 Zn 的主要赋存矿物^[8-9];通过对黑色页岩中的黄铁矿进行化学分析,发现其中 Cd 和 Zn 富集,并认为黄铁矿是 Cd 和 Zn 的重要赋存矿物^[8]。本次并未在地下水及土壤中发现 Zn 异常,可能是因为工作区黑色岩系中 Zn 富集作用不明显^[27]。

本次对研究区土壤形态进行统计, Cd 元素主要以较活泼的铁锰氧化物结合态、残渣态形式存在(表 4),平均值分别为 $0.400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.387\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各占全量的 25.03%、24.22%,其次为离子交换态(15.58%)、腐殖酸结合态(15.58%)、碳酸盐结合态(10.2%),水溶态比例最小,占全量的 0.63%。Cd 形态变异系数均大于 1,在异常查证区分布不均匀。土

表 3 含 Cd 水样水化学参数相关系数矩阵(样品数 8)

Table 3 Correlation coefficient matrix of hydrochemical parameters in Cd-containing water samples (eight samples)

	pH	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	TDS	Cd
pH	1										
Na^+	0.336	1									
K^+	0.557	0.634*	1								
Ca^{2+}	0.931**	0.514	0.663*	1							
Mg^{2+}	0.069	0.588*	0.667*	0.296	1						
HCO_3^-	0.898**	0.430	0.580*	0.929**	0.231	1					
SO_4^{2-}	0.168	0.685*	0.702*	0.397	0.957**	0.254	1				
Cl^-	0.519	0.917**	0.798**	0.696*	0.571	0.655*	0.637*	1			
NO_3^-	0.657*	0.671*	0.555	0.762**	0.460	0.784**	0.450	0.759**	1		
TDS	0.790**	0.575	0.809**	0.819**	0.602*	0.754**	0.641*	0.665*	0.724**	1	
Cd	-0.038	0.564	0.438	0.150	0.914**	0.054	0.917**	0.410	0.315	0.478	1

** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 4 土壤 Cd 元素地球化学形态组成

Table 4 Geochemical speciation composition of Cd element in soil

元素形态	全量	水溶态	离子交换态	碳酸盐结合态	腐殖酸结合态	铁锰氧化物结合态	强有机结合态	残渣态
最小值	0.123	0.001	0.019	0.012	0.014	0.016	0.007	0.022
平均值	1.598	0.010	0.249	0.163	0.249	0.400	0.081	0.387
最大值	8.737	0.061	1.158	0.845	1.857	2.339	0.399	1.781
标准离差	2.044	0.014	0.275	0.206	0.437	0.556	0.096	0.502
变异系数	1.279	1.400	1.104	1.264	1.755	1.390	1.185	1.297
占比(%)	100.00	0.63	15.58	10.20	15.58	25.03	5.07	24.22

注: 含量单位 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 样品数 $n=16$ 。

壤中 Cd 元素的金属元素有效态, 即 Cd 元素有效量 (水溶态+离子交换态+碳酸盐结合态) 与其全量的比值, 为 26.41%。

Lavergren 等^[7, 11]通过连续化学提取的手段, 证实硫化物是黑色页岩中 Cd 的主要赋存形态。刘意章等^[15]对巫山建坪地区黑色岩系超纯水单步浸提实验结果进行了分析, Cd 的主要赋存状态为碳酸盐矿物 (碳酸盐结合态: 19%~66%)。这说明在黑色岩系风化成土过程中碳酸盐结合态的 Cd 多数溶解或转化其它可迁移形态, 研究区内黑色岩系土壤的酸化比较明显, 在缓冲作用较弱的土壤中, 极易导致土壤严重酸化, 这一现象在黑色岩系地区普遍存在^[13, 28], 土壤的酸化又可提高有害元素的活性^[4], 导致其易于迁移进入水体, 增加生态环境与健康风险。重金属硫化物是比氢氧化物溶解度更小的一类难溶沉淀物, 重金属硫化物在中性条件下实际上是不溶的^[29], 只有在酸性的环境中才能溶解。研究区黑色岩系中的硫化物受到大气降水入渗作用溶解, 表生环境下的土壤随之酸化形成, 由于开放系统氧气的带入促使硫氧化反应形成硫酸盐, Cd 被溶解并被地下水带走, 在岩溶系统中随着 pH 的升高, Cd 溶解度降低而趋向饱和。

3.6 含 Cd 水样饱和指数分析

通过含镉水样的矿物饱和指数 (图 6) 分析可知, 地下水中方解石、白云石接近饱和, 是地下水系统中的反应性矿物, 控制着地下水成分。硫酸钙、二水硫酸钙与碳酸镉饱和指数相当并趋向于饱和但还没有达到饱和, Cd 在地下水中还有进一步富集的可能。

4 结 论

(1) 研究区含 Cd 地下水样均来自该流域发源于二叠系黑色岩系的岩溶地下水系统, 水样具有典型

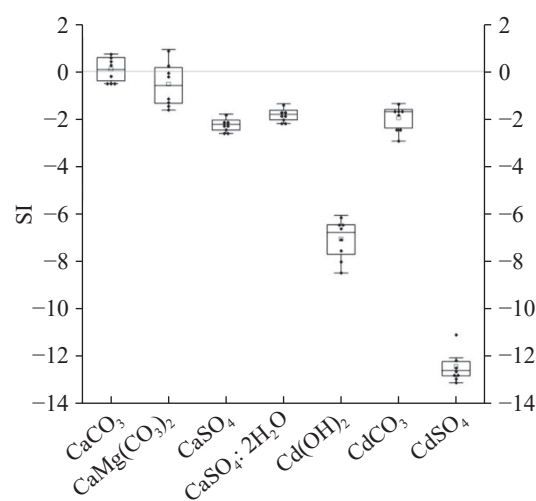


图 6 含 Cd 水样矿物饱和指数箱形图

Fig. 6 SI box-plot of the Cd-containing groundwater samples

的碳酸盐岩的化学特征, 含 Cd 水样与不含 Cd 水样最显著的差别是含 Cd 水样 SO_4^{2-} 平均含量是不含 Cd 水样的 3 倍。

(2) 研究区内二叠系黑色岩性中的 Cd 含量较高, 以二叠系孤峰组为最高, 岩石风化成土壤后 Cd 依旧富集, 但含量大幅降低。Cd 通过溶滤作用进入地下水系统, 是研究区含地下水中 Cd 的主要来源, Cd 与 SO_4^{2-} 具有极显著正相关。

(3) 煤矿开采改变了地下水的运动路径, 强化了溶滤作用, Cd 在坑道涌水中富集作用加强, 煤矿坑道涌水中 Cd 含量迅速增高, 相应 TDS 也增高, 水质变差, 具有潜在风险, 不宜作为引用水源。研究区三叠系岩溶地下水系统水量丰富, 稀释了二叠系岩溶地下水中 Cd 的浓度, 降低了 Cd 污染的风险。

(4) Cd 在岩石中赋存状态以碳酸盐矿物为主, 风化后 Cd 多数溶解或转化其它可迁移形态, 土壤的酸化使得 Cd 容易迁入水体, 增加环境风险。饱和指数分析表明 Cd 地下水在迁移过程中尚未达到饱和。

参考文献

- [1] Parviainen A, Loukola-Ruskeeniemi K. Environmental impact of mineralised black shales[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 192: 65-90.
- [2] Peng B, Song Z L, Tu X L, Xiao M L, Wu F C, Lv H Z. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China[J]. *Environmental Geology*, 2004, 45(8): 1137-1147.
- [3] Ling S X, Wu X Y, Ren Y, Sun C W, Liao X, Li X N, Zhu B L. Geochemistry of trace and rare earth elements during weathering of black shale profiles in Northeast Chongqing, Southwestern China: Their mobilization, redistribution, and fractionation[J]. *Geochemistry*, 2015, 75(3): 403-417.
- [4] Liu Y Z, Xiao T F, Perkins R B, Zhu J M, Zhu Z J, Xiong Y, Ning Z P. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 176: 42-49.
- [5] Duan Y R, Yang Z F, Yu T, Yang Q, Liu X, Ji W B, Jiang H Y, Zhuo X X, Wu T S, Qin J X, Wang L. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113905.
- [6] Nganje T N, Edet A, Cuthbert S, Adamu C I, Hursthouse A S. The concentration, distribution and health risk from potentially toxic elements in the soil-plant-water system developed on black shales in SE Nigeria[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2020, 165: 103806.
- [7] Ulf Lavergren, Mats E. Åström, Bo Bergbäck, Henning Holmström. Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2009, 9(1): 71-79.
- [8] Tuttle M L W, Breit G N, Goldhaber M B. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky: II. Redistribution of minor and trace elements[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(8): 1565-1578.
- [9] Perkins R B, Mason C E. The relative mobility of trace elements from short-term weathering of a black shale[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 56: 67-79.
- [10] Falk H, Lavergren U, Bergbäck B. Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 90(3): 157-165.
- [11] Lavergren U, Åström M E, Falk H, Bergback B. Metal dispersion in groundwater in an area with natural and processed black shale: Nationwide perspective and comparison with acid sulfate soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24: 359-369.
- [12] 唐将, 刘安云, 邓富银, 雷家立. 长江三峡库区土壤与水系沉积物 Cd 地球化学特征[J]. *地质通报*, 2005, 24(8): 750-754.
TANG Jiang, LIU Anyun, DENG Fuyin, LEI Jiali. Geochemical characteristics of cadmium in soils and stream sediments in the Three Gorges reservoir area, China. *Geological Bulletin of China*, 2005, 24(8): 750-754.
- [13] 赵万伏, 宋垠先, 管冬兴, 马强, 郭超, 文字博, 季峻峰. 典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1332-1341.
ZHAO Wanfu, SONG Yinxian, GUAN Dongxing, MA Qiang, GUO Chao, WEN Yubo, JI Junfeng. Pollution status and bioavailability of heavy metals in soils of a typical black shale area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1332-1341.
- [14] 杨连升, 周明忠, 熊康宁, 杨桦, 张迪, 姚成斌, 张先荣. 贵州黑色页岩土壤地球化学特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(5): 1023-1037.
YANG Liansheng, ZHOU Mingzhong, XIONG Kangning, YANG Hua, ZHANG Di, YAO Chengbin, ZHANG Xianrong. Geochemical characteristics of black-shale soils in Guizhou Province, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(5): 1023-1037.
- [15] 范德廉, 张焘, 叶杰. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社. 2004: 1-441.
FAN Delian, ZHANG Tao, YE Jie. China's black shales and their associated mineral deposits[M]. Beijing: Science Press, 2004: 1-441.
- [16] 周东晓, 彭渤, 王勤, 方小红, 郭思成, 赵亚方, 刘静, 陈丹婷, 王欣, 谭长银, 王大娟. 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 Dongxiao, PENG Bo, WANG Qin, FANG Xiaohong, WU Sicheng, ZHAO Yafang, LIU Jing, CHEN Danting, WANG Xin, TAN Changyin, WAN Dajuan. 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.
- [17] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(2): 145-152.
LUO Yongming, TENG Ying. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(2): 145-152.
- [18] 刘意章, 陈梓杰, 叶太平, 朱正杰, 宁增平, 肖唐付. 重庆巫山地区上二叠统黑色岩系中镉等有害元素赋存状态及环境意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(4): 938-945.
LIU Yizhang, CHEN Zijie, YE Taiping, ZHU Zhengjie, NING Zengping, XIAO Tangfu. Occurrences of toxic elements in upper permian black shales at Wushan area and their environmental implication[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(4): 938-945.
- [19] 余飞, 罗恺, 王佳彬, 李瑜, 周皎, 王锐, 余亚伟, 张云逸. 重庆岩溶地质高背景区土壤—农作物系统重金属累积特征及影响因素[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(1): 71-83.
YU Fei, LUO Kai, WANG Jiabin, LI Yu, ZHOU Jiao, WANG Rui, YU Yawei, ZHANG Yunyi. Characteristics and influencing factors of heavy metal accumulation in soil-crop system in the

- karst area with high geological background of Chongqing[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(1): 71-83.
- [20] 刘浩, 田茂中, 陈再谦. 水文地质条件对岩溶地下暗河污染的影响[J]. *中国岩溶*, 2024, 43(2): 314-325.
LIU Hao, TIAN Maozhong, CHEN Zaiqian. Influence of hydro-geological conditions on the pollution of karst underground rivers[J]. *Carsologica Sinica*, 2024, 43(2): 314-325.
- [21] 段逸凡, 贺秋芳, 刘子琦, 张远瞩, 张弘, 赵瑞一. 岩溶区地下水微生物污染特征及来源: 以重庆南山老龙洞流域为例[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(4): 504-511.
DUAN Yifan, HE Qiufang, LIU Ziqi, ZHANG Yuanzhu, ZHANG Hong, ZHAO Ruiyi. Characteristics and source of microbial contamination of groundwater in Laolongdong basin[J]. *Carsologica Sinica*, 2014, 33(4): 504-511.
- [22] 高旭波, 王万洲, 侯保俊, 高列波, 张建友, 张松涛, 李成城, 姜春芳. 中国北方岩溶地下水污染分析[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(3): 287-298.
GAO Xubo, WANG Wanzhou, HOU Baojun, GAO Liebo, ZHANG Jianyou, ZHANG Songtao, LI hengcheng, JIANG Chunfang. Analysis of karst groundwater pollution in northern China[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(3): 287-298.
- [23] 孙斌, 邢立亭, 李常锁. 趵突泉泉域岩溶水典型污染组分变化特征及污染途径[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(6): 810-818.
SUN Bin, XING Liting, LI Changsuo. Variation of typical pollution components and pollution way of karst water in Baotou Spring region[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(6): 810-818.
- [24] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1-148.
CHI Qinghua, YAN Mingcai. The data book of the application geochemical element contents[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 1-148.
- [25] 张文强, 滕跃, 唐飞, 王金晓, 许庆宇, 张海林. 山东省肥城断块岩溶水系统地下水水化学特征及演化分析[J]. *中国岩溶*, 2023, 42(5): 1047-1060, 1084.
ZHANG Wenqiang, TENG Yue, TANG Fei, WANG Jinxiao, XU Qingyu, ZHANG Hailin. Groundwater hydrochemical characteristics and evolution of the karst water system in the Feicheng fault block in Shandong Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2023, 42(5): 1047-1060, 1084.
- [26] 涂光炽. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
XU Guangchi. Geochemistry and metallogenic mechanism of dispersed elements [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004.
- [27] 双燕, 李航, 杨振鸿, 易宗旺, 李海. 三峡库区二叠系孤峰组硅质岩分布区土壤-农作物重金属元素地球化学特征[J]. *地球与环境*, 2024, 52(2): 188-198.
SHUANG Yan, LI Hang, YANG Zhenhong, YI Zongwang, LI Hai. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops in the Permian Gufeng Formation siliceous rock distribution region in Three Gorges Reservoir Area[J]. *Earth and Environment*, 2024, 52(2): 188-198.
- [28] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2877-2884.
LIU Yizhang, XIAO Tangfu, XIONG Yan, NING Zengping, SHUANG Yan, LI Hang, MA Liang, CHEN Haiyan. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with a high geochemical background of cadmium, Southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2877-2884.
- [29] 吴吉春, 孙媛媛, 徐红霞. 地下水环境化学[M]. 北京: 科学出版社. 2019: 1-295.
WU Jichun, SUN Yuanyuan, XU Hongxia. Environmental chemistry of groundwater[M]. Beijing: Science Press. 2019: 1-295.

Study on the migration characteristics of cadmium element in the black shales of the groundwater system in the Guandu River Basin of Wushan area

LIU Yongwang¹, ZHU Zonglin¹, LI Hai², KE Qingqing¹, LUO Bo¹,
LIU Jin¹, DENG Xinqian¹, ZHANG Yongwen¹

(1. Southeast Sichuan Geological Team, Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing 400038, China; 2. Geological Team 107 of Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration and Development, Chongqing 401120, China)

Abstract The Permian black shale in the Wushan area is characterized by high background values of harmful trace elements, among which cadmium (Cd) is particularly prominent. These elements can easily enter groundwater systems through rock weathering, soil erosion, and human activities such as coal mining, thus posing potential threats to regional ecosystems and public health. However, previous studies have predominantly focused on Cd accumulation in soil and crops, while paying less attention to the migration characteristics and pollution mechanisms of Cd in groundwater systems. This study employs a multidisciplinary approach, integrating techniques from geology, hydrology, geochemistry, and environmental science, to systematically investigate the migration characteristics of Cd in the Guandu River Basin. The primary research methods include field surveys, water sampling and testing, data

analysis, and geochemical modeling. By examining the pathways and mechanisms of Cd migration from black shale to groundwater, this study reveals the transport patterns of Cd within the rock–soil–groundwater system, clarifies its pollution mechanisms, and provides a scientific basis for environmental protection and resource utilization.

Analysis of 40 groundwater samples revealed that eight samples contained detectable levels of Cd, ranging from $0.0001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.0036 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, while Cd was undetectable in the other 32 samples. The pH values of Cd-containing samples ranged from 7.16 to 8.26, indicating neutral conditions. The average sulfate (SO_4^{2-}) concentration in Cd-containing samples was $67.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, three times higher than that in Cd-free samples ($22.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), highlighting a strong correlation between SO_4^{2-} and Cd migration. Additionally, the Total Dissolved Solids (TDS) values in Cd-containing samples ranged from $215 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $365 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, with an average of $268.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicating moderately hard to hard water. Research findings show that Cd-containing groundwater in the Guandu River Basin primarily originates from the karst groundwater system of the Permian black shale. The Gufeng Formation within the Permian System exhibited the highest Cd content. Although Cd remained enriched in soils derived from weathered rocks, its concentration significantly decreased. Cd entered the groundwater system through leaching, which is the main source of Cd in the groundwater of the study area. Coal mining activities have significantly altered the groundwater flow paths and intensified leaching effects, leading to Cd enrichment in mine gushing water. The highest Cd concentration detected was $0.0036 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in gushing water (Sample S131) in an abandoned coal mine, indicating that coal mining activities are a significant anthropogenic factor contributing to Cd contamination. Additionally, TDS values in mine gushing water increased sharply, resulting in water quality deterioration and posing potential environmental risks. The Triassic karst groundwater system can effectively dilute Cd concentrations. This system is characterized by abundant water resources and demonstrates significant dilution effects on Cd concentrations in Permian karst water. For example, Cd was detected in the Longdong Underground River (Sample S039) during both the dry season and wet season, but its concentration was only $0.0003 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which is far lower than that in mine gushing water. This dilution effect effectively reduces the risk of Cd contamination. Geochemical modeling revealed that calcite and dolomite in groundwater are close to saturation, while cadmium sulfate and cadmium carbonate have not yet reached saturation. This indicates that Cd has the potential for further enrichment in groundwater. Cd in rocks mainly exists in carbonate minerals (19%–66%). Analysis of Cd speciation in soil shows that Cd primarily exists in the forms of iron-manganese oxide-bound (25.03%) and residual (24.22%) fractions, with the smallest proportion in the water-soluble fraction (0.63%), indicating that soluble Cd in soils is mostly leached into groundwater through weathering, and soil acidification further enhances the dissolution and migration of Cd.

This study elucidates the migration mechanisms and contamination risks of Cd within the black shale–soil–groundwater system, offering essential theoretical support for controlling Cd contamination in similar regions. The findings regarding Cd enrichment in coal mine gushing water provide scientific evidence for groundwater protection and pollution management in mining areas. By clarifying the impact of soil acidification on Cd migration, this study underscores the significance of controlling soil acidification for regional ecological restoration and environmental protection. Additionally, this study also highlights the dilution effect of Triassic karst groundwater on Cd pollution, offering guidance for the sustainable development and utilization of groundwater in the region. The results of this study can serve as a reference for ecological conservation in the Wushan area and other regions characterized by black shale.

Key words the Guandu River Basin in Wushan area, black shale, groundwater system, cadmium contamination, cadmium migration

(编辑 杨杨)