DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2026.54.014 CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2026.54.014

湘中黑色页岩风化砷和钼的地球化学行为及环境效应

谢淑容[1]，吴能球[2,*]，邬思成[3]

(1. 东华理工大学 地球与行星科学学院,南昌 330013; 2. 湖南师范大学 地理科学学院,长沙 410081;
3. 湖南文理学院 地理科学与旅游学院,湖南 常德 415000)

摘 要: 砷(As)是环境中受到广泛关注的有毒元素,钼(Mo)是植物和动物必需元素,但过量Mo被认为对人体健康有害。黑色页岩作为地壳中As和Mo的重要天然储库且暴露地表极易风化,认识其风化过程中As和Mo地球化学行为,对于评估黑色页岩分布区As和Mo生态环境风险具有重要的科学意义。本研究选取湘中地区木子(MZ)黑色页岩风化剖面为研究对象,系统分析不同风化层主量元素及As和Mo的含量、分布、迁移特征及释放通量。结果表明,从新鲜黑色页岩(FBS)到风化黑色页岩(WBS)再到黑色页岩发育土壤(BSS),化学蚀变指数逐渐增大,风化强度增强;MZ黑色页岩中As和Mo的含量分别为12.60~266.00和3.77~301.20 mg/kg,相对于上地壳,新鲜黑色页岩层As和Mo都显示极度富集(平均富集系数>40);黑色页岩风化过程中As和Mo发生显著淋失,相对于FBS,WBS及BSS中As和Mo质量迁移系数(τ)均小于0,初始风化阶段(新鲜黑色页岩层→初始风化层)是显著释放期,这与初始风化层的强酸性环境(pH<3)密切相关;As和Mo平均质量迁移通量(M_i)分别高达–864.96和–510.18 g/m^2,表明其释放量大,这可能会对当地土壤、地表水与地下水构成潜在威胁,需引起重视。

关键词: 砷和钼;元素释放;质量迁移通量;风化过程;黑色页岩

中图分类号: P595;X142 **文献标识码:** A

砷(As)是环境中受到广泛关注的有毒元素,而钼(Mo)是植物和动物必需的微量元素,但高浓度的Mo可能对人体有害[1-3],As和Mo在自然来源中的释放行为对生态系统和公共健康构成显著威胁[2,4-5]。黑色页岩因其富含有机质和硫化物是地壳中As和Mo的重要天然储库[6-9],且As和Mo作为氧化还原敏感元素。当黑色页岩暴露地表极易风化分解并释放As和Mo及其他伴生微量元素(如镉、铅),进而影响周边土壤、水体环境质量[7,9-11]。目前,针对黑色页岩风化的研究多集中于阳离子型重金属(如Cd、Pb、Cu等)的迁移转化行为[11-14],而对以阴离子形式迁移的As和Mo关注相对不足。As和Mo因其在风化过程中易于释放并进入地下水系统,全球有大量的As和Mo地下水污染来自黑色页岩分布地区[9,15-16]。例如,黑色页岩分布区地下水中As和Mo富集高达数百毫克/升,对饮用水安全构成威胁[4,9,17]。尽管人为污染源(如矿山废弃物)中As和Mo的地球化学行为已有较多研究[18-20],但对黑色页岩风化体系中As和Mo的长期地球化学过程与机制仍认识不足[16,21-22]。此外,黑色页岩风化–成土过程中,既可导致重金属的淋滤释出[10-11,13-14],也可能引起重金属于风化产物、土壤、沉积物等环境介质中发生次生富集[12,23-24]。因此,系统揭示黑色页岩风化过程中As和Mo的分布、迁移、释放机制,对于深入理解其环境归趋及生态风险具有重要的科学意义。

本研究选取湘中地区典型黑色页岩风化剖面为研究对象,系统采集不同风化程度的黑色页岩样品,通过对不同风化程度黑色页岩中As和Mo的分布、活性进行分析,旨在阐明高砷钼黑色页岩在长期风化作用下As和Mo的地球化学行为,识别控制As和Mo活性的关键地球化学过程,揭示黑色页岩区As和Mo的迁移释放机制及潜力,为黑色页岩分布区As和Mo污染的防治提供科学参考。

1. 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于湖南省安化县东坪镇,地处华南黑色

收稿日期: 2025–10–28;**改回日期:** 2025–12–31

基金项目: 湖南省发育生物与生育物种优势特色学科群建设项目(2022XKQ0207);湖南省自然科学基金项目(2022JJ30030);湖南省研究生科研创新项目(CX20250764);湖南文理学院博士科研启动项目(24BSQD77)。

第一作者简介: 谢淑容(1983—),女,博士,讲师,主要研究方向为环境地球化学。email:shrxie@ecut.edu.cn。

***通信作者:** 吴能球(1999—),男,博士研究生,主要研究方向为黑色页岩风化环境地球化学。email:wnq1023@163.com。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY–NC–ND license.

页岩带[8]的中段(图1a),在地质构造上处于雪峰山弧形构造北端向东偏移部位,邻近祁阳弧北段,北为扬子板块的雪峰弧形隆起带,南为华夏板块的湘中凹陷区[25]。区内主要出露下寒武统牛蹄塘组富含有机质及硫化物矿物的碳质黑色页岩、碳质黑色板岩、硅质黑色页岩,岩层厚260 m以上,形成时代为(531±24) Ma[8,13]。该区为低山的山地地貌特征,山峰沟谷纵横。该区属于亚热带季风性气候,年平均日照1 731 h,年平均气温17.5 ℃,年降水量1 329 mm,这种温暖湿润的气候有利于黑色页岩风化过程的进行。

1.2 样品采集

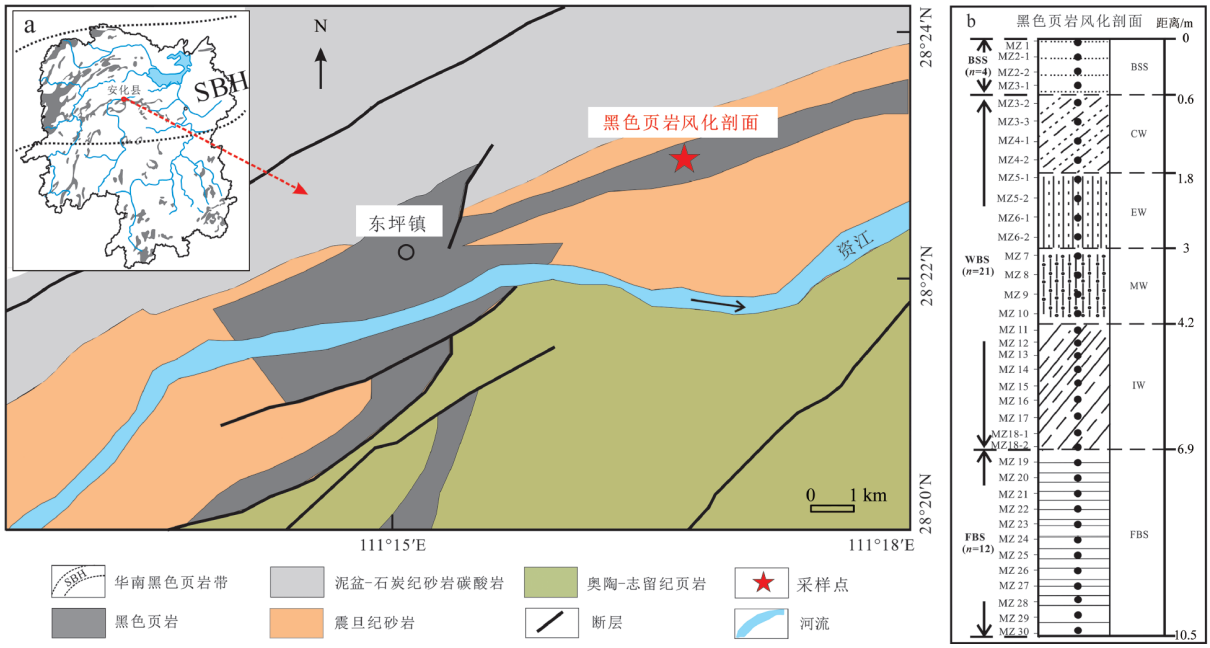
木子(MZ)黑色页岩风化剖面样品采自东坪镇S317省道和Y636乡道交汇处附近,为修建乡道Y636时切坡暴露的黑色页岩剖面。采样点位置如图1a,该处主要出露碳质黑色页岩,以薄层状为主,具有明显的层理。剖面出露水平宽度为10.5 m,产状为163°∠41°。MZ黑色页岩风化剖面依次发育新鲜黑色页岩层(FBS)、初始风化层(IW)、中等风化层(MW)、强风化层(EW)、完全风化层(CW)、土壤层(BSS)(图1b)。剖面附近人类活动较多,周边分布有黑色页岩耕作土壤。

野外根据风化程度系统采集不同风化层的岩石和土壤样品,其中风化剖面样品为沿距地面高度1.5 m的水平线按30 cm的间距采集的,共采集新鲜黑色页岩(FBS)样品12件,风化黑色页岩(WBS)样品(IW–CW)21件,黑色页岩发育土壤(BSS)样品4件,剖面样品分布图如图1b。同时本研究还采集了黑色页岩风化剖面附近的土壤7件(本研究将其归为黑色页岩发育土壤BSS),黑色页岩土层较薄,厚约5~10 cm,底部可见黑色页岩基岩。采样时除去暴露表层的物质,采得的单个岩石及土壤样品重约1.5~2 kg,记录样品特征并编号后装入样品袋,带回实验室。

1.3 样品处理

黑色页岩风化剖面及土壤样品经自然风干后,剔除样品中的植物残根,捣碎用玛瑙研钵研磨至200目以下(<0.074 mm)得到用于分析的样品。取预处理好的200目样品,加入超纯水(水土比2.5∶1)振荡30 min后静置1 h,用ORP去极化自动分析仪(FJA–6,南京传滴仪器设备有限公司)测量pH。主量元素(SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MnO、MgO、K_2O、CaO、Na_2O、P_2O_5)及微量元素(As、Mo、Zr、Hf)分析均在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学重点实验室进行。

进行主量元素分析前首先称取2 g样品,在105 ℃的烘箱烘3 h,取出后放在干燥皿冷却,再进行元素分析的化学处理。将烘好冷却后的样品在900 ℃的马弗炉中烧失3 h,记录烧失前后的样品质量(烧失量,LOI)。随后准确称取0.5 g样品与4.0 g $Li_2B_4O_7$助熔剂混合于铂



FBS、WBS、BSS分别为新鲜黑色页岩、风化黑色页岩及黑色页岩土壤;FBS、IW、MW、EW、CW及BSS分别为新鲜黑色页岩层、初始风化层、中等风化层、强风化层、完全风化层、土壤层。

图1 湖南省安化县东坪地区地质简图(a)及木子黑色页岩风化剖面采样示意图(b)

Fig. 1 Geological map of the Anhua Dongping area (a) and Sampling schematic of Muzi black shale weathering profile (b)

金坩埚中，放置于Rigaku熔融炉在1 150 ℃下熔样烧制成玻璃片，然后将玻璃片置于ZSX Primus Ⅳ X射线荧光光谱仪(XRF)上进行岩石和土壤样品主量元素的测定[26]，分析精度优于1%。

样品的As、Mo及Zr、Hf、Nb、Ta等微量元素含量在用Perkin–Elmer Elan 6000型电感耦合等离子质谱仪(ICP–MS)进行分析。准确称取50 mg预处理好的粉末样品于微波消解罐中，加入6 mL HNO_3+1 mL HF+1 mL H_2O_2，加盖密闭。随后将消解罐放入微波消解仪(MARS 6，CEM，美国)中，以210 ℃加热50 min，冷却后在电热板上赶酸(150 ℃，约90 min)。待酸赶尽后用3%的HNO_3将溶液过滤转移至50 mL容量瓶中并定容，最后将溶液转移至离心管中备ICP–MS分析。微量元素样品分析用国家标准样GSR–1、GSR–2、GSR–3、AGV–1、BHVO–2、W–2a、GSD–9、GSD–12进行质量控制，其相对标准误差(RSD)全部小于5%。

1.4 数据处理

1.4.1 化学风化程度

地球化学研究中常用化学风化指数来厘定岩石风化程度[27]，许多研究通过化学蚀变指数CIA来分析并表征黑色页岩的风化程度[14,28-30]，其计算公式(1)如下：

$$CIA = 100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O) \quad (1)$$

式中：主要化学成分均为摩尔分数，CaO*为硅酸盐矿物中CaO的摩尔分数，计算时按CaO>Na_2O时，CaO*=Na_2O；当CaO<Na_2O时，CaO*=CaO的方法校正[31]。CIA值在50~70之间，化学风化作用较弱；CIA在70~80之间，反映中等程度的化学风化；CIA值大于80，指示强烈的化学风化作用[28]。

此外，本研究使用Cox等[32]提出的ICV指标，来评判黑色页岩风化样品中黏土矿物的组成特征，从而准确识别新鲜母岩，其计算公式如下：

$$ICV = \left(Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO^* + MgO + MnO + TiO_2\right) / Al_2O_3 \quad (2)$$

式中：各氧化物为其含量的摩尔分数，CaO*同公式(1)。一般地，若ICV>1，表明细碎屑岩含很少黏土物质，成分成熟度较低；若ICV值<1，则表明细碎屑岩含较多黏土成分(如蒙脱石、高岭石)，指示强烈的化学风化作用。

1.4.2 富集系数

富集系数(EF)常用于量化元素的富集水平，本研究将其用作量化As和Mo富集水平的指标，其计算公式如下：

$$EF = (C_i / C_j)_{sample} / (C_i / C_j)_{background} \quad (3)$$

式中：$(C_i/C_j)_{sample}$为分析样品中待计算的元素i与参照元素j的含量比值，$(C_i/C_j)_{background}$为环境背景值中待计算的元素i与参照元素j的含量比值，本研究选取Ti为参照元素。根据Sutherland[33]提出的标准评估富集程度，EF<2表示缺乏至最低富集；2≤EF<5为中等富集；5≤EF<20表示明显富集；20≤EF<40表示高度富集；EF≥40表示极度富集。

1.4.3 质量迁移系数

为了量化风化过程中As和Mo等元素相对母岩的亏损富集情况，本研究通过计算质量迁移系数(τ)[34-36]来定量评价As和Mo的地球化学行为，计算公式如下。

$$\tau_{i,j} = \left(\frac{C_{i,w}}{C_{i,p}}\right) \times \left(\frac{C_{j,p}}{C_{j,w}}\right) - 1 \quad (4)$$

式中：C表示元素含量，i、j分别表示目标元素与参照元素，w、p分别表示风化产物和母岩，当τ>0时，表明元素发生了富集；当τ<0时，表明元素发生了亏损；当τ=0时，表明元素相对参照元素不发生迁移。

1.4.4 质量迁移通量

为了定量评估黑色页岩风化过程中As和Mo的释放量，使用公式(5)、公式(6)计算As和Mo的质量迁移通量M_i[34,36-37]：

$$M_i = C_{i,p}\rho_p \int_0^L \frac{\tau_{i,\mathrm{Ti}}(z)}{\varepsilon(z)+1} \mathrm{d}z \quad (5)$$

$$\varepsilon(z) = \frac{V_w}{V_P} - 1 = \frac{C_{\mathrm{Ti},p}\rho_p}{C_{\mathrm{Ti},w}\rho_w} - 1 \quad (6)$$

式中，M_i为元素i风化剖面中的总质量迁移(g/cm^2)；$C_{i,p}$为母岩中As和Mo的含量(mg/kg)；ρ_p为新鲜黑色页岩密度(g/cm^3)；L为各风化层厚度(cm)；$\tau_{i,\mathrm{Ti}}$为As和Mo的质量迁移系数，计算方式见公式(3)；$\varepsilon(z)$为应变系数，使用公式(6)进行计算，该系数用于反映风化过程中从新鲜黑色页岩V_p到风化层V_w的体积变化(ε>0代表体积增大，ε=0表示体积不变，ε<0代表体积减小[34])；$C_{\mathrm{Ti},p}$和$C_{\mathrm{Ti},w}$分别为母岩和风化岩石中Ti的含量；ρ_w为各风化层的密度。

2. 结果与讨论

2.1 黑色页岩化学风化特征

2.1.1 主量元素组成特征

木子黑色页岩风化剖面各风化层及黑色页岩发育土壤(风化产物)样品主量元素含量统计结果如表1所示。可见，黑色页岩及其风化产物以富含Si、Al、Fe的矿物为主，主量元素中SiO_2、Al_2O_3和Fe_2O_3占比较大，占比均值分别为67.31%、12.26%和5.48%。其次为K_2O、MgO，占比均值分别为2.90%和1.23%，而TiO_2、MnO、

表1 木子黑色页岩风化剖面黑色页岩发育土壤主量元素含量统计结果

Table 1 Statistical results of major elements in Muzi black shales weathering profile and the soils derived from the black shales

样品		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	LOI	CIA	ICV	pH
		%													
所有样品 (n=44)	最小值	26.45	0.09	2.39	0.72	0.00	0.23	0.06	0.46	<0.10	0.02	3.86	70.57	0.63	1.84
	最大值	86.92	1.14	20.96	34.99	0.05	2.70	2.22	4.25	0.15	2.01	32.96	85.77	6.89	6.08
	平均值	67.31	0.63	12.26	5.48	0.01	1.23	0.18	2.90	0.10	0.18	9.44	77.47	1.09	3.60
	变异系数	0.16	0.40	0.37	1.17	1.24	0.40	1.97	0.38	0.09	2.11	0.69	0.05	0.99	0.31
新鲜黑色页岩层 (n=12)	最小值	26.45	0.09	2.39	0.72	0.00	0.23	0.06	0.54	<0.10	0.02	8.25	70.57	0.79	1.84
	最大值	86.92	0.63	13.25	34.99	0.01	1.72	2.22	3.85	<0.10	2.01	32.96	75.59	6.89	3.31
	平均值	62.94	0.31	6.17	9.05	0.00	0.73	0.46	1.69	<0.10	0.49	17.83	73.91	2.03	2.50
	变异系数	0.33	0.50	0.52	1.35	1.13	0.61	1.55	0.57	/	1.51	0.52	0.02	1.00	0.21
初始风化层 (n=9)	最小值	60.70	0.49	10.22	1.11	0.00	1.29	0.06	2.89	<0.10	0.03	7.99	74.40	0.73	2.38
	最大值	71.91	0.63	13.67	7.92	0.01	2.70	0.08	3.73	<0.10	0.42	11.87	77.33	1.32	3.79
	平均值	68.95	0.56	12.14	3.18	0.01	1.64	0.07	3.34	<0.10	0.12	9.69	75.62	0.90	2.74
	变异系数	0.06	0.11	0.09	0.72	0.29	0.30	0.07	0.11	/	1.19	0.16	0.01	0.23	0.17
中等风化层 (n=4)	最小值	59.77	0.58	12.99	3.34	0.01	1.28	0.08	2.89	<0.10	0.05	4.94	75.15	0.74	3.17
	最大值	69.61	0.68	17.53	10.86	0.01	1.62	0.12	4.05	<0.10	0.17	8.58	81.69	1.06	5.01
	平均值	64.27	0.63	14.94	7.66	0.01	1.44	0.09	3.49	<0.10	0.09	6.91	78.37	0.91	4.21
	变异系数	0.06	0.07	0.14	0.43	0.20	0.11	0.20	0.14	/	0.60	0.23	0.04	0.18	0.18
强风化层 (n=4)	最小值	64.26	0.76	15.50	3.85	0.00	1.39	0.07	3.27	0.10	0.04	5.12	76.69	0.70	4.20
	最大值	68.64	0.80	16.24	8.08	0.01	1.57	0.08	4.12	0.10	0.11	6.47	80.12	0.87	4.88
	平均值	67.10	0.77	15.77	5.04	0.01	1.49	0.08	3.77	0.10	0.07	5.65	78.27	0.79	4.49
	变异系数	0.03	0.02	0.02	0.41	0.15	0.05	0.07	0.11	0.02	0.49	0.11	0.02	0.09	0.07
完全风化层 (n=4)	最小值	68.25	0.73	14.47	0.92	0.00	1.46	0.07	3.68	0.10	0.03	3.86	75.90	0.65	4.28
	最大值	73.74	0.83	17.06	2.12	0.01	1.66	0.07	4.25	0.10	0.03	6.10	78.24	0.70	4.90
	平均值	71.08	0.80	15.53	1.47	0.01	1.55	0.07	4.00	0.10	0.03	5.01	77.01	0.68	4.73
	变异系数	0.03	0.06	0.07	0.37	0.09	0.06	0.01	0.06	0.01	0.09	0.23	0.02	0.04	0.06
黑色页岩土壤层 (n=11)	最小值	55.95	0.28	4.41	3.08	0.00	0.25	0.07	0.46	0.10	0.03	4.68	77.25	0.63	3.86
	最大值	85.39	1.14	20.96	7.77	0.05	1.64	0.27	4.18	0.15	0.21	9.16	85.77	0.90	6.08
	平均值	69.64	0.82	13.87	4.83	0.03	1.11	0.14	2.67	0.11	0.11	6.32	81.11	0.76	4.55
	变异系数	0.11	0.29	0.33	0.35	0.71	0.39	0.51	0.41	0.15	0.58	0.23	0.04	0.10	0.15
UCC[39]	平均值	65.89	0.50	15.19	5.00	0.08	2.21	4.20	3.37	3.90	0.16	3.28	47.98	1.77	–
CAS[40]	平均值	65.00	0.72	12.60	4.60	0.08	1.80	3.20	2.50	1.60	0.12	2.91	61.25	1.56	–
NASC[38]	平均值	64.80	0.70	16.90	5.67	–	2.86	3.63	3.97	1.14	0.13	–	67.74	1.45	–

注:UCC、CAS、NASC分别为上地壳、中国平均土壤、北美页岩;"/"表示该参数无法计算或不存在;"–"表示数据缺失。

CaO、Na_2O、P_2O_5等占比较低，平均占比均小于1%。LOI含量为2.86%~32.96%(均值9.44%)，需要指出的是，黑色页岩的烧失量LOI值是有机质燃烧、黏土矿物脱水、碳酸盐分解以及硫化物氧化等多种过程的综合反映。然而，在本研究关注的木子黑色页岩体系中，主量元素分析结果显示(表1)，CaO和MgO含量极低(均值分别低于1%)，表明碳酸盐矿物含量甚微，其对LOI的贡献有限。同时，黑色页岩以富含有机质为典型特征。因此，尽管LOI值在理论上包含多种来源的损失，但在本研究的特定地质背景下，LOI的变化趋势主要被解释为反映了有机质在风化过程中的迁移和损失，这与其他在富有机质、贫碳酸盐的黑色页岩研究中的处理方式一致[13-14]。黑色页岩及其风化产物主量元素组成差异较大，如新鲜黑色页岩层中除Na_2O含量较低(均低于检测限)，这一方面与黑色页岩作为化学风化沉积产物，其物源区碱性元素已遭受强烈淋失有关，另一方面也可能与新鲜黑色页岩硫化物矿物风化，产生的酸性流体使得Na_2O显著溶解有关(pH<4，表1)，其余主量元素变异系数(CV值)均大于0.2。对于新鲜黑色页岩中出现的SiO_2含量异常低值(如26.45%、39.71%、45.58%)，这些样品同时表现出极高的烧失量(LOI值分别为32.96%、32.81%、20.72%)和显著偏高的Fe_2O_3含量(分别为34.99%、19.62%、17.65%)，表明新鲜黑色页岩这些样品中富含大量的挥发性组分(主要是有机质)以及铁氧化物/硫化物矿物。

与其他参照体相对比，木子剖面黑色页岩及其风化产物主量元素组成除LOI含量明显高于上地壳相应值(3.28%)，Na_2O、CaO低于北美页岩(1.14%、3.63%)、上地壳(3.90%、4.20%)相应值外，其余组分如Al_2O_3、P_2O_5、K_2O、TiO_2、MnO、Fe_2O_3等含量(表1)总体上与北美页岩[38]和上地壳[39]主量元素相接近，这暗示着黑色页岩及其风化产物中有机质含量高，而Ca、Na等碱性矿物含量相对较低。从新鲜黑色页岩到风化黑色页岩再到黑色页岩发育土壤，LOI、CaO、P_2O_5含量明显减少，主要反映了风化过程中有机质的大量损失以及碳酸盐矿物(如方解石)和磷酸盐矿物(如磷灰石)的溶解淋失；Al_2O_3含量有所增加，说明随着风化增强，黏土矿物含量增加；而Fe_2O_3变化比较大，可能与黑色页岩中黄铁矿的氧化及次生铁氧化物矿物的形成有关[13-14]。

2.1.2 化学风化程度

黑色页岩及其风化产物CIA计算结果(表1)显示FBS、IW、MW、EW、CW及BSS的CIA平均值依次为73.91、75.62、78.37、78.27、77.01、81.11，CIA值大都在70~80之间，说明木子黑色页岩及其风化产物整体处于中等化学风化程度。CIA值在木子剖面自新鲜黑色页岩层到黑色页岩发育土壤层呈逐渐增高的变化趋势，暗示剖面风化程度自基岩到土壤明显增强，这与野外观察到的岩石颜色、结构、粒度等的变化及由此划分的风化层是相一致的。

A–C*N–K(Al_2O_3–CaO*+Na_2O–K_2O)图解[41]能够很好地反映岩石风化过程中矿物与元素的变化趋势，从木子剖面A–C*N–K图(图2)可以看到，在新鲜黑色页岩到风化黑色页岩的风化过程中，风化趋势线大致平行于A–C*N，说明其处于脱Ca、Na而富Al，由斜长石转变为黏土矿物的阶段。从风化黑色页岩到黑色页岩发育土壤的风化成土过程中，风化趋势线大致与A–K平行，说明在此阶段，伊利石转变为高岭石，K发生淋失，而Al产生富集[14,29-30]。

2.2 黑色页岩中砷和钼的含量与分布特征

木子黑色页岩风化剖面不同风化层样品中As和Mo属含量分析结果如图3a所示。木子黑色页岩风化剖面及周边土壤中As的含量为12.60~266.00 mg/kg，均值为48.24 mg/kg；Mo的含量为3.77~301.20 mg/kg，均值为37.27 mg/kg。可见，在黑色页岩风化剖面中，从FBS到WBS再到BSS，As和Mo的含量呈降低趋势。其中，As的均值分别为82.62、34.87、31.90 mg/kg，Mo的均值分别为65.09、32.55、15.92 mg/kg。值得注意的是，BSS中As和Mo具有较高的含量，As和Mo的含量均高于中国土壤背景值(11.2和2 mg/kg)和湖南省土壤背景值(15.7和1.4 mg/kg)[42]。

与上地壳(UCC)[39](5.7 mg/kg)相比，黑色页岩及其风化产物中As和Mo等重金属含量明显偏高。本研究选择Ti作为参照元素，Ti因其地球化学惰性，广泛用作标准化元素，且随着黑色页岩风化程度增强含量有所增加(表1)，说明其在风化过程中基本不迁移淋失，以上地壳[39]作为环境背景值计算黑色页岩中As和Mo的EF值。EF计算结果如图3b–c所示。由图可见，相对于上地壳，木子黑色页岩及其风化产物中As和Mo富集十分显著，在FBS中As和Mo都显示极度富集(EF>40)，EF分别为3.61~141.73(均值42.44)和37.76~840.40(均值259.45)。随着风化程度增强，As和Mo的EF显著降低，如As在WBS和BSS均为中等富集到高度富集，EF均值分别为7.10和6.35；而Mo在WBS到BSS，由极度富集变为高度富集，EF均值分别为54.65和23.46，这表明黑色页岩风化过程中As和Mo具有相似的地球化学行为，新鲜黑色页岩的风化使得大量的As和Mo释放到周围环境中。

2.3 黑色页岩风化砷和钼的地球化学行为及影响因素

本研究通过计算质量迁移系数(τ)来判断As和Mo

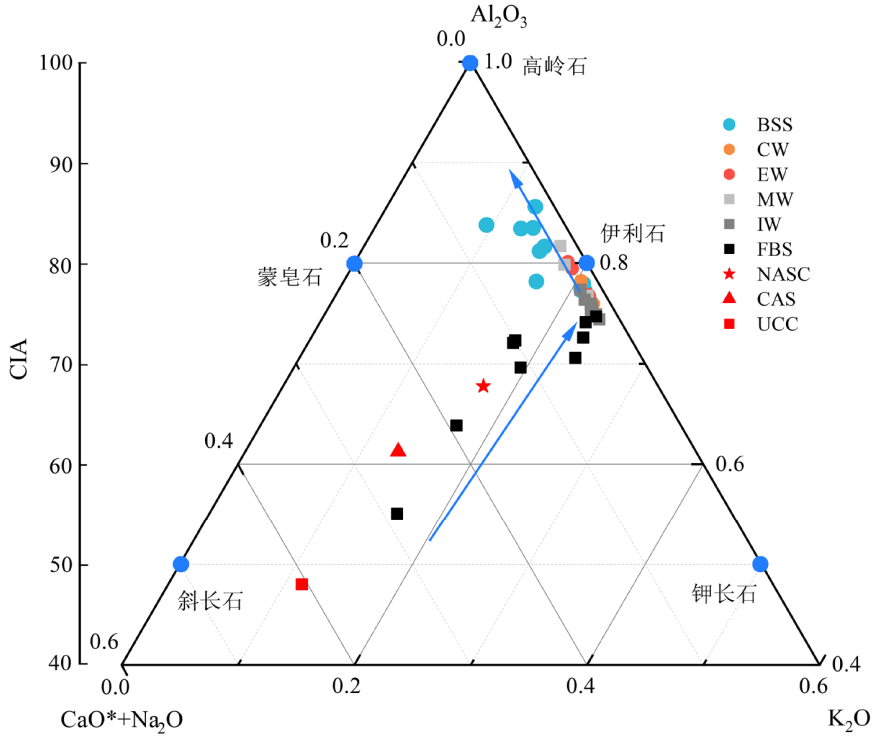


图2 木子黑色页岩风化剖面样品A–C*N–K图

Fig. 2 The A–C*N–K diagram of samples from Muzi black shales weathering profile

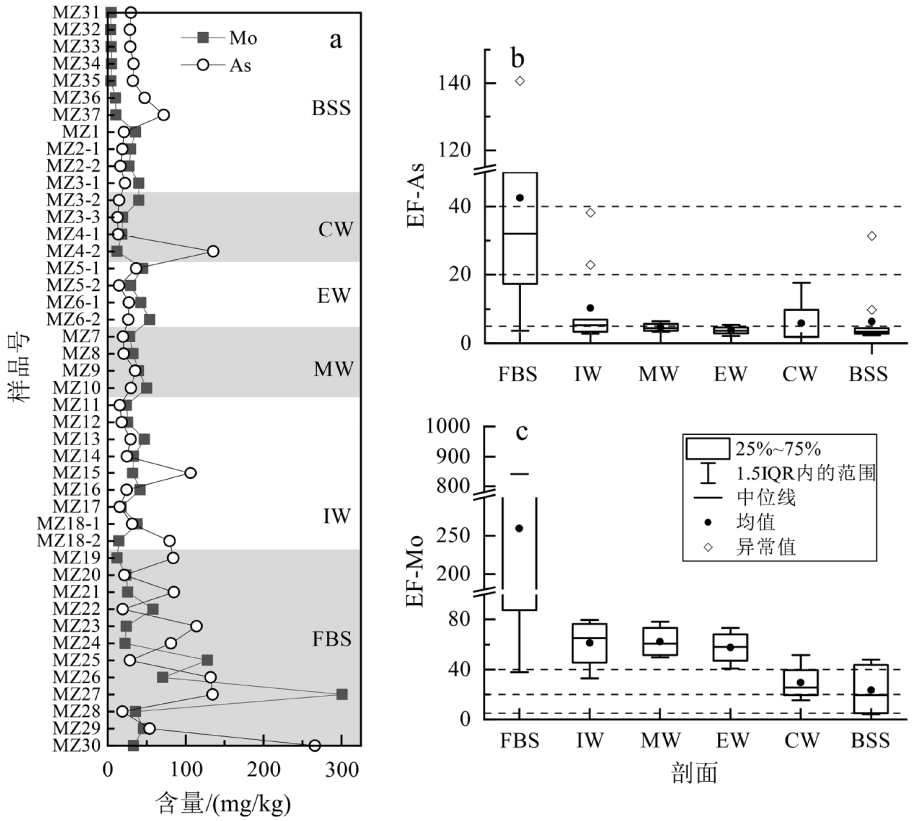


图3 木子黑色页岩剖面As和Mo含量随风化程度变化及剖面不同风化层中As和Mo富集系数箱型图

Fig. 3 Concentration variations of As and Mo versus weathering degree from Muzi black shale weathering profile and boxplots of As and Mo enrichment factors in different weathering zones of the profile

的地球化学行为。在质量平衡计算中，母岩的准确识别，参考元素的正确选择对于τ计算的准确性十分重要。本研究使用Cox等[32]提出的ICV指标，来评判黑色页岩风化样品中黏土矿物的组成特征，从而准确识别新鲜母岩。木子剖面FBS、IW、MW、EW、CW及BSS的ICV平均值分别为2.03、0.90、0.91、0.79、0.68和0.76，显示自FBS到WBS，ICV值明显降低的变化特征，且FBS中ICV>1，暗示其黏土矿物含量低，可能富含易于风化蚀变的矿物，而IW、MW、EW、CW和BSS中ICV<1（表1），随着风化程度增强黏土矿物含量明显增多，说明本研究采集的FBS可以代表未风化母岩。

为评估母岩均一性，本研究分析了通常在地表风化过程中化学性质高度惰性的元素对锆（Zr）与铪（Hf）、铌（Nb）与钽（Ta）在木子黑色页岩风化剖面所有样品中的含量相关性。如图4所示，Zr与Hf、Nb与Ta之间均呈现出极显著的线性正相关关系（Zr-Hf的R^2>0.98，Nb-Ta的R^2>0.95）。这种高度相关性表明，本研究所有样品中，这些惰性元素的行为高度一致，证明其物源相同且母岩组成相对均一。因此，将FBS化学组成的中位数值作为计算风化过程中元素迁移的母岩参考值是合理的。

与富集系数一样仍选择Ti作为参照元素计算τ，得到湘中黑色页岩As和Mo及LOI、P、Ca、Al、Fe等主量元素的τ，结果如图5所示。As在FBS、IW、MW、EW、CW及BSS中τ的均值分别为0.20、–0.71、–0.87、–0.89、–0.84、

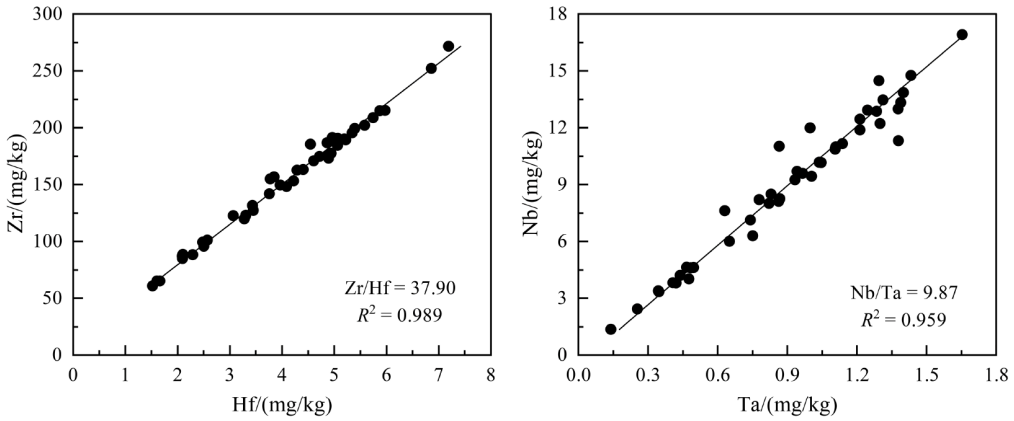


图4 木子黑色页岩风化剖面样品Zr–Hf和Nb–Ta的含量关系图

Fig. 4 Bivariate plots of Zr–Hf and Nb–Ta content for samples from Muzi black shale weathering profile

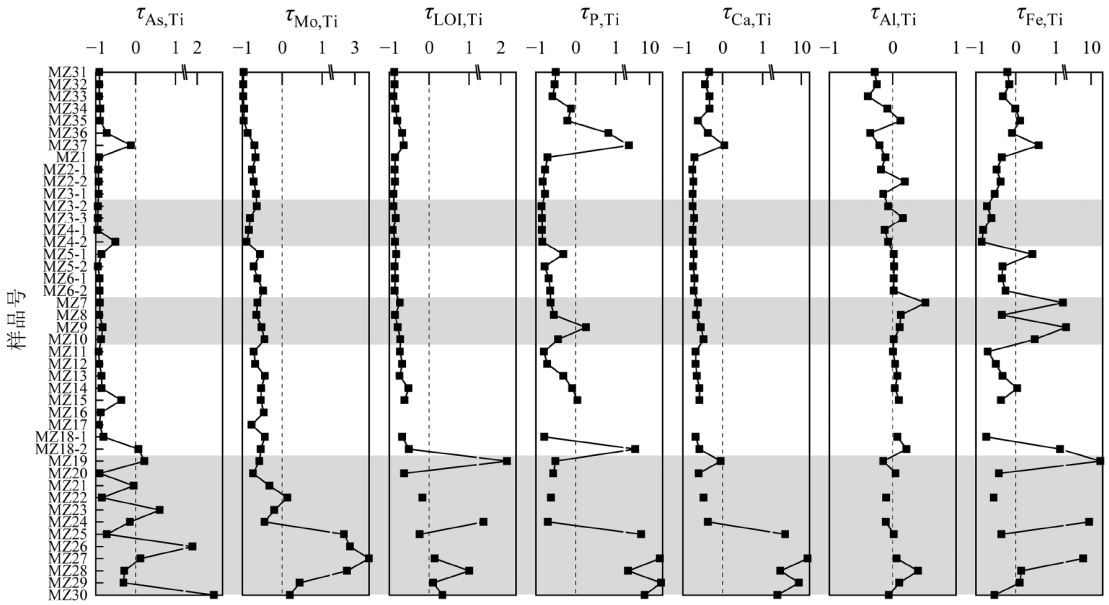


图5 木子黑色页岩风化剖面样品元素As、Mo、LOI、P、Ca、Al、Fe的τ值随风化程度变化图

Fig. 5 The mass transfer coefficient of elements As, Mo, LOI, P, Ca, Al, and Fe versus weathering degree for samples from Muzi black shale weathering profile

–0.82。可见,除FBS之外,WBS及BSS中τ几乎都小于0,说明As在风化黑色页岩及黑色页岩发育土壤中发生显著亏损,在风化过程中主要表现为淋滤释出。对于Mo来说,Mo的τ值与As具有相似富集亏损特征,除新鲜黑色页岩外τ均小于0,其均值分别为0.86、–0.56、–0.55、–0.59、–0.79、–0.83、–0.61,且在风化黑色页岩中有随着风化程度增强τ逐渐减小的趋势,说明随着风化程度增强Mo的淋滤释出率有逐渐增大的趋势,其与As在初始风化阶段淋滤释出率即达到70%不同。

值得注意的是,质量平衡计算结果显示,不仅有毒微量元素As和Mo发生了强烈的淋失,LOI(主要代表有机质)、P和Ca也表现出显著的淋失趋势(图5),$\tau_{LOI,Ti}$、$\tau_{P,Ti}$、$\tau_{Ca,Ti}$在FBS、IW、MW、EW、CW及BSS中的均值分别为0.41、–0.51、–0.77、–0.85、–0.87、–0.82;6.81、0.04、–0.33、–0.60、–0.84、–0.22;3.34、–0.63、–0.57、–0.72、–0.74、–0.48,风化产物的$\tau_{LOI,Ti}$、$\tau_{P,Ti}$、$\tau_{Ca,Ti}$大都小于0。而$\tau_{Fe,Ti}$在风化过程中既有正值又有负值,在FBS、IW、MW、EW、CW及BSS中的均值分别为3.66、–0.21、0.67、–0.13、–0.75、–0.16,说明Fe在黑色页风化过程中活动性复杂,既发生淋滤释出,也发生次生富集(图5)。Spearman相关性分析进一步表明,$\tau_{As,Ti}$与$\tau_{LOI,Ti}$、$\tau_{P,Ti}$、$\tau_{Ca,Ti}$和$\tau_{Fe,Ti}$显著正相关(p<0.01),相关性分别为0.82、0.74、0.68和0.51;$\tau_{Mo,Ti}$与$\tau_{LOI,Ti}$、$\tau_{P,Ti}$和$\tau_{Ca,Ti}$的相关性分别为0.66(p<0.01)、0.43(p<0.01)和0.34(p<0.05),说明这些组分的τ值在黑色页岩风化过程中与As和Mo呈现出相似的变化趋势(图5),证实了As和Mo的释放与LOI所代表的有机质、磷酸盐矿物和黄铁矿等硫化物矿物的风化分解过程紧密关联。这与前人研究发现As和Mo主要赋存于黄铁矿等硫化物矿物和有机质中[8,43]的结论相一致。

本研究测得了风化剖面的pH值,发现新鲜黑色页岩和初始风化层的pH值均低于4(平均值小于3,表1),表明风化早期环境持续处于强酸性条件,这与主量元素分析显示的极低CaO、Na_2O含量(表1)相一致。在此强酸性环境中,硫化物矿物和有机质等原生载体(如磷酸盐矿物等)的风化分解速率被极大地促进,导致赋存于黄铁矿等硫化物矿物和有机质中的As和Mo被快速、大量地释放到孔隙流体中。尽管黄铁矿等氧化形成的次生铁氧化物在酸性条件下对砷酸盐等有一定吸附潜力,但初始风化阶段次生矿物的固定机制是短暂且不稳定的[44-45]。一方面,黄铁矿、有机质和磷酸盐矿物氧化产生的高浓度SO_4^{2-}、PO_4^{3-}会与砷酸根/钼酸根竞争吸附位点[45];另一方面,在持续强酸环境中,早期形成的次生铁氧化物相(如施氏矿物)可能不稳定而发生溶解或相变[44],导致其已固定的As和Mo再次释放。因此,从原生矿物中释放出的As和Mo无法被风化壳中的次生相有效固定,从而表现出极高的迁移性,发生观测到的强烈淋失(图5)[9,15-16,21,46],这与Yu等[21]观察到在较低pH值(pH<3)时,黑色页岩淋滤释出高浓度的砷(1 000 μg/L)相一致。

与As不同,Mo的释放行为呈现出随风化增强而释放率增大的趋势($\tau_{As,Ti}$值从–0.56降至–0.83),这表明Mo的释放更受控于原生载体的持续分解。Mo在黑色页岩中虽也赋存于硫化物,但其在有机质中的赋存比例可能更高[8,43]。有机质的氧化是一个相对缓慢和持续的过程($\tau_{LOI,Ti}$值从–0.51降至–0.87),这可能导致Mo的释放周期比As更长,速率变化相对平缓。

2.4 黑色页岩风化过程中As和Mo的环境效应

As和Mo的高活性意味着黑色页岩风化是As和Mo的潜在污染源,这些被淋滤出的元素很可能进入地下水或地表水体,对生态系统和人体健康构成威胁,计算得到各风化层及黑色页岩风化剖面As和Mo的质量迁移通量如表2所示。

由表2可见,木子黑色页岩风化剖面各风化层As和Mo质量迁移通量均小于0,表明相对于新鲜黑色页岩,风化黑色页岩及风化黑色页岩发育土壤As和Mo发生了净亏损,整个剖面As和Mo的质量迁移通量分别为–993.56~–421.54和–624.08~–402.34 g/m^2,均值分别为–864.96和–510.18 g/m^2。值得注意的是,As和Mo的释放过程呈现出显著的阶段性特征,释放主要发生在FBS向WBS转化阶段(占全剖面迁移通量的80%以上),且初始风化阶段释放量最大,而风化页岩发育成土阶段(WBS→BSS)迁移通量显著降低(As:–77.96 g/m^2;Mo:–59.44 g/m^2)。因此,黑色页岩风险防控应聚焦于新鲜页岩出露的初期风化阶段(源头控制)。

黑色页岩在中国华南地区广泛分布[8,13],黑色页岩风化是该区域砷、钼等有毒元素的一个重要自然源,其在风化过程中释放的As、Mo与其他阳离子(如Cd、Pb[7,14,43])共同构成潜在的生态环境威胁,可能导致周边水体、土壤的本底值升高[7,9,15]。例如,前人研究发现在约旦北部上白垩统油页岩分布区,地下水中Mo的浓度为0.07~1.44 mg/L,平均值为98 μg/L,这主要归因于水–油页岩相互作用、钼向地下水的迁移[47]。美国新泽西州的纽瓦克盆地也有报道相似的高砷现象,砷可高达215 μg/L,这也与富含有机质的黑色页岩有关[15]。本研究数据表明,黑色页岩发育的土壤中有36.4%的样品(4/11)高于农用地土壤风险筛选值30 mg/kg(GB 15618

表2 木子黑色页岩风化剖面As和Mo质量迁移通量计算

Table 2 Mass fluxes of As and Mo depletion in MZ black shales weathering profiles

样品		C_j	C_{Ti}	$\tau_{i,Ti}$			层厚	全岩密度	应变系数	M_{min}	M_{max}	M_{ave}
		μg/g		最小值	最大值	平均值	/cm	/(g/cm^3)		g/m^2		
As	BSS	31.90	3 810.50	–0.93	–0.11	–0.82	30.00	1.31	–0.52	–88.81	–10.68	–77.96
	CW	44.04	3 834.45	–0.95	–0.50	–0.84	60.00	1.44	–0.57	–199.57	–105.40	–175.63
	EW	26.27	3 723.95	–0.94	–0.85	–0.89	60.00	1.54	–0.58	–205.23	–184.93	–195.39
	MW	26.38	3 001.85	–0.91	–0.82	–0.87	60.00	1.60	–0.50	–165.73	–149.76	–158.89
	IW	38.39	2 503.52	–0.92	0.08	–0.71	140.00	1.63	–0.41	–334.22	29.23	–257.10
	FBS	86.62	1 364.42					1.75				
	总计									–993.56	–421.54	–864.96
Mo	BSS	15.92	3 810.50	–0.97	–0.66	–0.83	30.00	1.31	–0.52	–69.31	–47.00	–59.44
	CW	22.47	3 834.45	–0.89	–0.63	–0.79	60.00	1.44	–0.57	–140.94	–99.95	–124.79
	EW	42.75	3 723.95	–0.71	–0.47	–0.59	60.00	1.54	–0.58	–116.46	–77.93	–96.59
	MW	37.57	3 001.85	–0.65	–0.44	–0.55	60.00	1.60	–0.50	–88.75	–60.38	–76.11
	IW	30.27	2 503.52	–0.77	–0.43	–0.56	140.00	1.63	–0.41	–208.62	–117.08	–153.25
	FBS	65.09	1 364.42					1.75				
	总计									–624.08	–402.34	–510.18

—2018)，有81.8%的样品(9/11)高于第一类建设用地土壤污染风险筛选值20 mg/kg(GB 36600—2018)，说明黑色页岩发育土壤可能存在一定的风险。此外，As作为强致癌物，可通过“土壤–水–水稻”系统进入食物链[48]，而Mo在氧化还原波动下易二次活化(如次生铁氧化物溶解)，应同时加强黑色页岩分布区土壤–水系统的长期监测。

3 结论

本文通过对湘中地区木子黑色页岩风化剖面中As和Mo的含量、分布及活性等地球化学性特征进行分析，得到以下主要认识：

1)湘中黑色页岩中As、Mo显著富集，但在风化过程中发生强烈淋失，其质量迁移通量分别高达–864.96和–510.18 g/m^2，表明黑色页岩风化是As、Mo向环境释放的重要来源。

2)As、Mo释放主要发生在风化初期，与初始风化层的强酸性环境(pH<3)密切相关，导致其从原生载体中快速释放。

3)高释放通量表明，黑色页岩风化区土壤和水体面临潜在的As、Mo污染风险，需在环境监测与风险管理中重点关注新鲜黑色页岩风化初期的控制。

参 考 文 献

[1] Drahota P, Ettler V, Košek F. Arsenic bioaccessibility in environmentally important arsenic minerals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 485: 136838.

[2] Koopmann S, Prommer H, Pichler T. Molybdenum release triggered by dolomite dissolution: experimental evidence and conceptual model[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(17): 12325–12335.

[3] Pichler T, Koopmann S. Should monitoring of molybdenum (Mo) in groundwater, drinking water and well permitting made mandatory?[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(1): 1–2.

[4] Koopmann S, Prommer H, Siade A, et al. Molybdenum mobility during managed aquifer recharge in carbonate aquifers[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(19): 7478–7489.

[5] Pichler T, Mozaffari A. Distribution and mobility of geogenic molybdenum and arsenic in a limestone aquifer matrix[J]. Applied Geochemistry, 2015, 63: 623–633.

[6] Long J, Luo K L. Trace element distribution and enrichment patterns of Ediacaran-early Cambrian, Ziyang selenosis area, Central China: constraints for the origin of Selenium[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 172: 211–230.

[7] Parviainen A, Loukola-Ruskeeniemi K. Environmental impact of mineralised black shales[J]. Earth-Science Reviews, 2019, 192: 65–90.

[8] Jiang S Y, Chen Y Q, Ling H F, et al. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb–Pb dating of black shales and intercalated Ni–Mo–PGE–Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China[J]. Mineralium Deposita, 2006, 41(5): 453–467.

[9] Smedley P L, Kinniburgh D G. Molybdenum in natural waters: a review of occurrence, distributions and controls[J]. Applied Geochemistry, 2017, 84: 387–432.

[10] Peng B, Song Z L, Tu X L, et al. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian Black Shales in western Hunan, China[J]. Environmental Geology, 2004, 45(8): 1137–1147.

[11] Yu C X, Peng B, Peltola P, et al. Effect of weathering on abundance and release of potentially toxic elements in soils developed on Lower Cambrian black shales, P. R. China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2012, 34(3): 375–390.

[12] Liu Y Z, Xiao T F, Zhu Z J, et al. Geogenic pollution, fractionation and potential risks of Cd and Zn in soils from a mountainous region underlain by black shale[J]. Science of the Total Environment, 2021, 760: 143426.

[13] Peng B, Rate A, Song Z L, et al. Geochemistry of major and trace elements and Pb–Sr isotopes of a weathering profile developed on the Lower Cambrian black shales in central Hunan, China[J]. Applied Geochemistry, 2014, 51: 191–203.

[14] Wu S C, Peng B, Wu N Q, et al. Mobility and environmental impact of cadmium (Cd) during weathering of carbonaceous black shales in western Hunan, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 470: 134267.

[15] Paikaray S. Environmental hazards of arsenic associated with black shales: a review on geochemistry, enrichment and leaching mechanism[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2012, 11(3): 289–303.

[16] Cui J L, Zhou X Y, Chen Y X, et al. Geochemical enrichment, speciation and mobilization of arsenic and antimony in black shales (Southern China): evidence from sequential fractionation and XANES spectroscopy[J]. Chemical Geology, 2023, 637: 121647.

[17] Bondu R, Kloppmann W, Naumenko-Dèzes M O, et al. Potential impacts of shale gas development on inorganic groundwater chemistry: implications for environmental baseline assessment in shallow aquifers[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(14): 9657–9671.

[18] Filippi M, Drahota P, Machovič V, et al. Arsenic mineralogy and mobility in the arsenic-rich historical mine waste dump[J]. Science of the Total Environment, 2015, 536: 713–728.

[19] Nieva N E, Garcia M G, Borgnino L, et al. The role of efflorescent salts associated with sulfide-rich mine wastes in the short-term cycling of arsenic: insights from XRD, XAS, and μ-XRF studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124158.

[20] Kocourková E, Sracek O, Houzar S, et al. Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 110(2): 61–73.

[21] Yu C X, Lavergren U, Peltola P, et al. Retention and transport of arsenic, uranium and nickel in a black shale setting revealed by a long-term humidity cell test and sequential chemical extractions[J]. Chemical Geology, 2014, 363: 134–144.

[22] Armstrong J G T, Parnell J, Bullock L A, et al. Mobilisation of arsenic, selenium and uranium from Carboniferous black shales in west Ireland[J]. Applied Geochemistry, 2019, 109: 104401.

[23] Chen L Y, Ren B Z, Deng X P, et al. Black shale bedrock control of soil heavy metal typical high geological background in China Loushao Basin: pollution characteristics, source and Influence assessment based on spatial analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 477: 135072.

[24] Duan Y R, Yang Z F, Yu T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 113905.

[25] 刘静. 湘中黑色页岩风化元素活动性研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2021.

[26] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 等. 硅酸盐岩石化学组成的ICP–AES和ICP–MS准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化学, 2002,31(3): 289–294.

[27] 吴蓓娟, 彭渤, 张坤, 等. 黑色页岩化学风化程度指标研究[J]. 地质学报, 2016, 90(4): 818–832.

[28] Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. Nature, 1982, 299(5885): 715–717.

[29] Zhang Y H, Wang J, Qu Y X, et al. Mobility of rhenium and selenium during chemical weathering and their implication for petrogenic organic carbon oxidation[J]. Science China Earth Sciences, 2024, 67(3): 740–750.

[30] 巫锡勇, 凌斯祥, 任勇, 等. 渝东北黑色页岩元素迁移特征及化学风化程度[J]. 地球科学, 2016(2): 218–233.

[31] McLennan S M. Weathering and global denudation[J]. The Journal of Geology, 1993, 101(2): 295–303.

[32] Cox R, Lowe D R, Cullers R L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(14): 2919–2940.

[33] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii[J]. Environmental Geology, 2000, 39(6): 611–627.

[34] Brimhall G H, Dietrich W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(3): 567–587.

[35] Anderson S P, Dietrich W E, Brimhall G H. Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment[J]. Geological Society of America Bulletin, 2002, 114(9): 1143–1158.

[36] Jin L X, Ma L, Dere A, et al. REE mobility and fractionation during shale weathering along a climate gradient[J]. Chemical Geology, 2017, 466: 352–379.

[37] Herndon E M, Jin L X, Brantley S L. Soils reveal widespread manganese enrichment from industrial inputs[J]. Environmental Science & Technology, 2011,

45(1): 241–247.

[38] Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, et al. The “north American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(12): 2469–2482.

[39] Hu Z C, Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: a revision and update[J]. Chemical Geology, 2008, 253(3/4): 205–221.

[40] 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究[J]. 物探与化探, 1997(6): 451–459.

[41] Nesbitt H W, Young G M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(7): 1523–1534.

[42] 魏复盛, 杨国治, 蒋德珍, 等. 中国土壤元素背景值基本统计量及其特征[J]. 中国环境监测, 1991(1): 1–6.

[43] Wei W, Ling S X, Li X N, et al. Mineral-dependent release, migration and enrichment of toxic elements during black shale weathering: an integrated study from profile scale to mineral scale[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 487: 137119.

[44] Burton E D, Bush R T, Sullivan L A, et al. Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: reaction rates and implications for iron–sulfide formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(18): 4551–4564.

[45] Paikaray S, Schröder C, Peiffer S. Schwertmannite stability in anoxic Fe(II)-rich aqueous solution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 217: 292–305.

[46] Waersted F M, Riss P J, Skipperud L. The effect of water exchange on the leaching of alum shale[J]. Applied Geochemistry, 2020, 119: 104610.

[47] Al Kuisi M, Al-Hwaiti M, Mashal K, et al. Spatial distribution patterns of molybdenum (Mo) concentrations in potable groundwater in Northern Jordan [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(3): 148.

[48] Yang J M, Chen H L, Wang X, et al. Toward safe rice production in As-Cd co-contaminated paddy soils: biogeochemical mechanisms and remediation strategies[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2025, 55(1): 1–24.

Geochemical Behavior and Environmental Effects of Arsenic and Molybdenum During Black Shales Weathering in Central Hunan, China

XIE Shurong[1], WU Nengqiu[2,*], WU Sicheng[3]

(1. School of Earth and Planetary Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. College of Geographical Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;
3. College of Geography and Tourism, Hunan University of Arts and Science, Changde Hunan 415000, China)

Abstract: Arsenic (As) is a toxic element that has garnered significant attention in environmental studies, whereas molybdenum (Mo) is an essential element for both plants and animals; however, excessive Mo is considered detrimental to human health. Black shale serves as a crucial natural reservoir for As and Mo within the Earth′s crust and is highly susceptible to weathering when exposed to the surface. Understanding the geochemical behavior of As and Mo during the weathering process is of great scientific significance for assessing the ecological and environmental risks associated with As and Mo in areas where black shale is distributed. This study focuses on the Muzi (MZ) black shale weathering profile in the central Hunan region as the research subject and systematically analyzes the content, distribution, migration characteristics, and release flux of major elements as well as As and Mo across different weathering layers. The results indicate that from fresh black shale (FBS) to weathered black shale (WBS) and subsequently to black shale-derived soil (BSS), the Chemical Index of Alteration (CIA) gradually increases alongside heightened weathering intensity. The contents of As and Mo in MZ black shale range from 12.60 to 266.00 mg/kg and 3.77 to 301.20 mg/kg, respectively. Compared to the upper crust, fresh black shale layers exhibit extreme enrichment of As and Mo (average enrichment coefficient >40). During the weathering process, significant leaching of As and Mo occurs; the mass transfer coefficients (τ) of As and Mo for WBS and BSS are all less than 0 when compared to FBS. The initial weathering stage (transition from fresh black shale layer to initial weathering layer) represents a significant release period, closely associated with the strongly acidic environment (pH<3) of the initial weathering layer. The average mass transfer fluxes (Mi) of As and Mo reached –864.96 g/m^2 and –510.18 g/m^2, respectively, indicating substantial release amounts; this situation may pose a potential threat to local soil, surface water, and groundwater, necessitating serious consideration.

Keywords: arsenic and molybdenum; element release; mass transfer flux; weathering process; black shale