

## PGE-KOVONOSNÉ ČERNÉ BŘIDLICE V JIŽNÍ ČÍNĚ: MECHANISMUS JEJICH OBOHACENÍ A ENVIRONMENTÁLNÍ ASPEKTY – VÝSLEDKY PROJEKTU V ROCE 2003

### PGE metal-rich black shales in south China: mechanism of metal enrichment and environmental aspects – results in 2003

JAN PAŠAVA<sup>1</sup> – BOHDAN KŘÍBEK<sup>1</sup> – KAREL ŽÁK<sup>1</sup> – ANNA VYMAZALOVÁ<sup>1</sup> – MICHAL POŇAVIČ<sup>1</sup> – LI CHAOYANG<sup>2</sup> – LUO TAIJI<sup>2</sup> – ZENG MINGGUO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Česká geologická služba, Klárov 131/3, 118 21 Praha 1

<sup>2</sup> Institute of Geochemistry, Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Guanshui Road 73, Guiyang 550002, People's Republic of China

<sup>3</sup> Institute of Geology, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Guiyang, Guizhou 550004, People's Republic of China

*Key words: metals in soils, extraction analysis, metal-rich black shales, environmental implications, south China*

**Abstract:** The influence of Lower Cambrian metal-rich black shales and locally exploited and damped black shale-hosted Ni-Mo ore layers of south China on the concentrations of selected toxic trace elements in soils was evaluated. In order to better understand the mobility and to evaluate a potential risk of toxic trace element contamination for the environment, a sequential extraction analysis from A, B, C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> soil horizons in the area of the Jiepo-Ling Mo-Ni prospect (Zunyi region) was carried out. Geochemical analyses confirmed a significant enrichment of A-horizon in As, Mo, V and slightly also in Pb and Ni when compared with the local reference sample of blank soil. The study of the distribution of trace elements within the individual soil horizons revealed an anthropogenic contamination of A-horizon by As, Mo, Ni, Pb and Zn most likely by particles of metal-rich black shales blown out of exploitation and waste dump sites in the study area. The distribution of V and Cr in soils is controlled by the host rock. The results of sequential extraction analyses from individual soil horizons showed that almost all As, Ni, V, Cr and Zn are bound to residual fraction. A part of Mo (15.13–39.75 %) was found to be associated with organic matter/sulfide fraction. The distribution of Pb and Hg is rather erratic, indicating considerable mobility of these elements in the soil profile. In Hg-enriched horizons (B and C<sub>1</sub>) most of Hg (78.21–78.95 % of the total content) occurs in organic matter/sulfide fraction. The concentrations of Mo, Ni, Cr, V, Zn and Hg found in different parts of selected agricultural plants (e.g. tobacco leaf, corn grain, corn leaf, corn stalk) exceed normal values given by KABATA-PENDIAS and PENDIAS (1984). It is important to stress that a long-term consumption of these products could result in serious health problems to human population and domestic animals. Arsenic and lead were found in a range of normal values given for agricultural plants.

## ÚVOD

V roce 2001 byla v rámci programu KONTAKT poskytnuta Ministerstvem školství ČR dotace na podporu řešení projektu „*PGE-kovonosné černé břidlice v jižní Číně: mechanismus jejich obohacení a environmentální aspekty*“. Na řešení tříletého projektu (ME-444) se podíleli vedle pracovníků České geologické služby z Prahy kolegové z Geochemického institutu čínské akademie věd z Guiyan-gu v provincii Guizhou. Hlavní cíle projektu i metodika řešení byly popsány v práci PAŠAVY et al. (2003).

## SHRNUTÍ AKTIVIT NA PROJEKTU V ROCE 2003

V průběhu roku 2003 byly dokončeny veškeré plánované analytické práce (zejména stanovení platinoidů a distribuce toxických elementů v opěrném půdním profilu z lokality Jiepo-Ling pomocí techniky sekvenční extrakce) s tím, že aktivity na projektu byly soustředěny na přípravu finálních vědeckých výstupů projektu. Ty byly prezentovány jednak na 7. mezinárodní konferenci SGA (Society for Geology Applied to Mineral Deposits), která se uskutečnila ve dnech 24.–28. srpna 2003 v Aténách, a dále publikovány v domácích i mezinárodních časopisech (PAŠAVA et al. 2003, 2003a, 2003b, ŽÁK et al. 2003). Konference SGA jsou tradičně pořádány každé dva roky od roku 1991 a jde o prestižní mezinárodní setkání odborníků pracujících v oblasti výzkumu ložisek nerostných surovin a environmentálních aspektů spojených s těžbou a úpravou ložisek rud. Konference v Řecku se zúčastnilo asi 400 odborníků z více než padesáti zemí. Zahraniční cesty do Řecka se za projekt ME-444 zúčastnili Jan Pašava, Bohdan Kříbek a Anna Vymazalová (všichni z České geologické služby), kteří na třech panelech shrnuli hlavní výsledky projektu.

## ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ SEKVENČNÍ EXTRAKCE

Kromě stanovení celkové koncentrace kovů v půdách bylo z hlediska potenciálního nebezpečí kontaminace životního prostředí provedeno rovněž studium jednotlivých forem vazby těžkých kovů v půdách pomocí techniky sekvenční extrakce podle TESSIERA et al. (1979). Pro modelové studium forem vazby těžkých kovů (Pb, Ni, Zn, Mo, Hg, Cr, V a As) v půdě byly odebrány vzorky jednotlivých půdních horizontů (A, B, C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>) půdního profilu na lokalitě Jiepo-Ling (obr. 1 a foto 1 v příl. XI).

Úvodní kroky extrakční procedury simulují takové procesy, které mohou nastat i v přírodním prostředí: vytěsnění iontů vázaných na povrchu různých pevných fází, rozpouštění karbonátů, popř. rozpouštění oxyhydroxidů Fe a Mn. Těžké kovy, které se ze studovaných vzorků uvolnily v průběhu těchto extrakčních kroků, se velmi pravděpodobně vyskytují ve formě oxidačních produktů primárních minerálů. To mohou být vlastní sekundární minerály, popř.

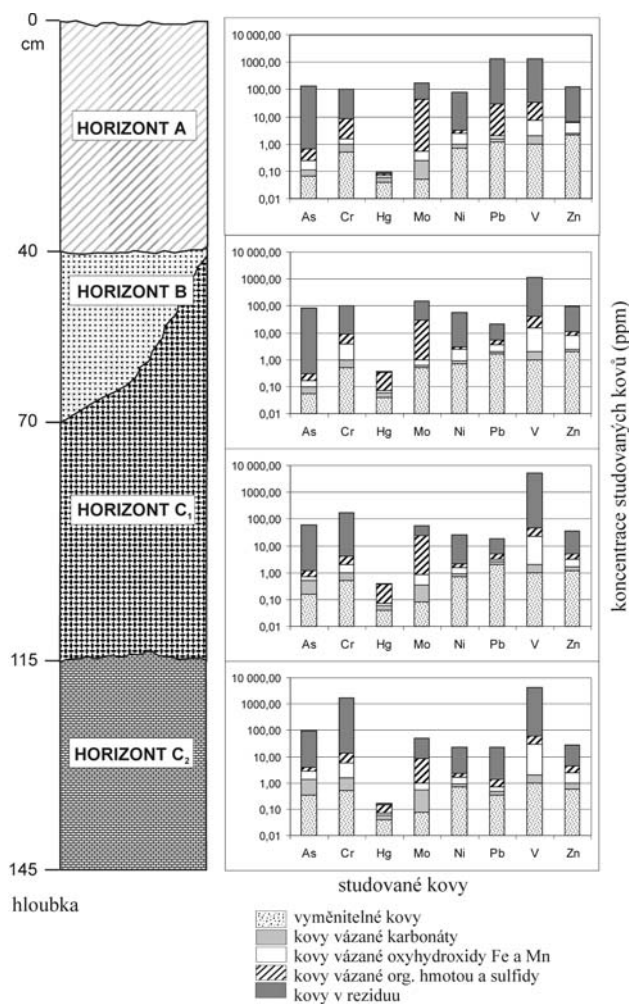
ionty zachycené na povrchu různých pevných fází. Takto vázané kovy mohou v případě změny pH, popř. oxidačně-redukčního potenciálu prostředí představovat značné riziko kontaminace přírodního prostředí. Kovy, které se uvolnily působením silných oxidačních činidel, mohou být v půdě přítomny ve formě sulfidů (Mo, Ni, Zn nebo vázány organickou hmotou (Hg).

Spodnokambrické marinní černé břidlice v jižní a jihozápadní Číně jsou na četných místech hostitelským prostředím Ni-Mo ložisek, která jsou na mnoha místech těžena pro získávání Mo. Kromě vysokých obsahů Ni a Mo jsou tyto facie silně obohaceny o As, Cd, Cr, Hg, Pb, V, Zn a o další kovy. Půdy vyvinuté na těchto kovoносných čených břidlicích anebo v blízkosti těžených Mo-Ni ložisek vykazují extrémní geochemické složení. Detailní studium jednotlivých půdních horizontů (A, B, C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>) v oblasti rudního revíru Jiapo-Ling ukázalo na oba typy obohacení – přírodní i antropogenní.

Porovnání celkových obsahů kovů v půdním horizontu A ve studovaném půdním profilu na lokalitě Jiapo-Ling s jejich obsahy ve vzorku referenční půdy odebraném na vrcholu nedalekého pahorku (obr. 2 v příl. XI) ukázalo, že půdní horizont A na lokalitě Jiapo-Ling je výrazně obohacen o As, Mo, V a méně i Pb a Ni (tabulka 1). Naopak koncentrace Cr a Zn jsou ve vzorku půdního horizontu A mírně nižší a koncentrace Hg dobře srovnatelná v obou půdních vzorcích.

Studium distribuce uvedených toxických kovů v jednotlivých půdních horizontech na profilu z lokality Jiapo-Ling ukázalo, že půdní horizont A je oproti horizontům B, C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> významně obohacen o As, Mo, Ni, Pb a Zn. Toto obohacení je nejpravděpodobněji výsledkem kontaminace částicemi kovoносných černých břidlic, které jsou transportovány větry z nedalekých odvalů hald po těžbě Mo-Ni rud (obr. 3 v příl. XI). Naproti tomu hlubší části půdního profilu (horizonty C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>) jsou zřetelně obohaceny o V a Cr a odrážejí nejpravděpodobněji složení matečných hornin (černých břidlic). Distribuce Hg v rámci půdního profilu na lokalitě Jiapo-Ling je značně nepravidelná a nejvyšší koncentrace Hg byly zjištěny ve vzorcích půd z horizontů B a C<sub>1</sub>.

Výsledky studia sekvenční extrakce z jednotlivých vzorků půd odebraných na profilu Jiapo-Ling ukázaly, že většina As (96,13–99,63 % z celkového obsahu), Ni (91,85–95,98 % z celkového obsahu), V (96,41–99,11 % z celkového obsahu), Cr (90,82–99,23 % z celkového obsahu) a Zn (84,28–94,94 % z celkového obsahu) je vázána na reziduální frakci. Většina Mo (58,76–82,89 % z celkového obsahu) byla rovněž detekována v reziduální frakci s tím, že 15,13–39,75 % Mo je úzce spjato s organicko-sulfidickou frakcí. Podobná situace je i v případě Pb, kdy 46,26–94,21 % z celkového obsahu zůstalo v reziduální frakci a pouze v horizontu A byl významný podíl Pb (49,96 % z celkového obsahu) zjištěn v organicko-sulfidické frakci. Většina Hg (78,21–78,95 % z celkového obsahu) v Hg-obohacených půdních horizontech (B a C<sub>1</sub>) byla zjištěna v organicko-sulfidické frakci. V půdním horizontu A se podstatná část Hg (43,48 % z celkového obsahu) vyskytuje v podobě snadno uvolnitelných sloučenin (organo-komplexů Hg).



Obr. 1. Distribuce kovů v jednotlivých frakcích sekvenční analýzy ve vzorcích půd z profilu Jiapo-Ling v regionu Zunyi, jižní Čína.

Na lokalitě Jiapo-Ling byly rovněž studovány obsahy kovů v různých typech zemědělských plodin (např. tabákové listy, kukuřičná zrna, listy a lodyhy). Koncentrace Mo, Ni, Cr, V, Zn a Hg v těchto plodinách významně převyšují jejich normální hodnoty uváděné KABATA-PENDIAS a PENDIAS (1984). Je třeba důrazně upozornit na skutečnost, že dlouhodobá konzumace takto kontaminovaných plodin může mít za následek vážné zdravotní problémy osob i domácích zvířat. Naproti tomu koncentrace As a Pb v zemědělských plodinách jsou v rámci normálních hodnot. Výsledky tohoto pilotního studia ukázaly, že pro zhodnocení dopadů konzumace kontaminovaných plodin na zdraví lidské populace a domácího zvířectva by bylo třeba provést ve spolupráci s hygieniky a veterináři nové detailní interdisciplinární studium systému hornina–půda–rostlina–vođa–atmosféra–člověk–zvíře.

## ZÁVĚR

Práce na grantovém úkolu v průběhu roku 2003 probíhaly podle schváleného původního harmonogramu. Byly dokončeny veškeré analytické práce a vědecké výsledky projektu byly jednak předvedeny v podobě tří panelových pre-

Tabulka 1. Průměrné koncentrace se směrodatnými odchylkami pro vybrané kovy ve studovaných půdních horizontech (A, B, C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>) na profilu Jiepo-Ling (region Zunyi) včetně referenčního vzorku půdy z této oblasti

horizont	A	B	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	referenční vzorek
As	130,7 ± 26,13	82,307 ± 16,461	59,21 ± 11,842	98,82 ± 19,764	9,1 ± 0,1
Cr	105,5 ± 21,1	99,1 ± 19,82	174,1 ± 34,82	1713,2 ± 342,64	118 ± 2
Mo	173,6 ± 34,71	149 ± 29,799	57,86 ± 11,572	48,254 ± 9,6508	6 ± 5
Ni	77,1 ± 15,42	55 ± 11	26,13 ± 5,226	23,22 ± 4,644	61 ± 5
Pb	54,04 ± 265,8	21,34 ± 4,268	19,07 ± 3,814	23,353 ± 4,6706	37 ± 15
V	1334,3 ± 266,9	1141 ± 228,2	5146 ± 1029,2	4259 ± 851,8	243 ± 15
Zn	126,4 ± 25,28	96,8 ± 19,36	34,9 ± 6,98	27,29 ± 5,458	192 ± 2
Hg	0,1 ± 0,018	0,358 ± 0,0716	0,38 ± 0,076	0,17 ± 0,04	0,1 ± 0,005

zentací na 7. mezinárodní konferenci SGA v Řecku, jednak publikovány v domácích i mezinárodních časopisech. Celkem bylo v rámci projektových aktivit v průběhu let 2001–2003 prezentováno 13 publikací ve formě krátkých i rozšířených abstraktů a článků v domácích i zahraničních (indexovaných) časopisech. Zároveň jsou v přípravě 2 další články pro indexované zahraniční časopisy. Předběžné výsledky projektu byly prezentovány na Mezinárodní konferenci v Namibii v roce 2002 a finální výsledky projektu na 7. konferenci SGA v Řecku (2003). Jde rovněž o příspěvek k IGCP 454 „Medical Geology“.

## Literatura

- KABATA-PENDIAS, A. – PENDIAS, H. (1984): Trace elements in soils and plants. – CRC Press.
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. (2002a): Tracage des interaction fluides hydrothermaux et microorganismes dans les schistes noirs anciens: localisation minéralogique et chimique de Se, Mo, As, U, Tl, Zn, Ni, Cu, Ag, Cd, Pt, Au et évaluation des conditions physico-chimiques de l'environnement de dépôt. – Colloque National d'EXOBILOGIE, CNES, Paris 27–29 Mai 2002
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. (2002b): Se, As, Mo, Pt, Au, Cd traces in framboidal pyrite, Ni-Fe and Zn-sulfides from Ni-Zn-Mo-PGE rich sulfide layers (Nick Property, Yukon, Canada): preliminary nuclear microprobe results. Extended abstract. – Geocongress 2002 Meeting, July 22–26, Windhoek, Namibia (CD rom).
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. – TROCELLIER, P. (2002c): Se, As, Mo, Pt, Au, Cd nuclear microprobe analyses in framboidal pyrites, Ni-Fe and Zn-sulfides (Selwyn Basin, Yukon Territories, Canada). Book of abstracts, P3-32. – 8th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, September 8–13, 2002, Takasaki, Gunma, Japan.
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. – DAUDIN, L. – PINTI, D. L. (2003a): Biogenic and abiogenic hydrothermal sulfides: controls of rare metal distribution in black shales (Yukon Territories, Canada). – J. Explor. Geochem., 78–79, 559–563.
- ORBERGER, B. – PAŠAVA, J. – GALLIEN, J. P. – DAUDIN, L. – TROCELLIER, P. (2003b): Se, As, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Tl, Re traces in biogenic and abiogenic sulfides from black shales (Selwyn basin, Yukon territories, Canada): a nuclear microprobe study. – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 210, 441–448.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – LI, Ch. – ZENG, M. (2002a): Distribution of potentially toxic elements in soils and crop plants in areas of black shale hosted deposits (Zunyi region, Guizhou Province, southwest China). Extended abstract. – Geocongress 2002 Meeting, July 22–26, Windhoek, Namibia.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – LI, Ch. – GAO, Z. – LUO, T. – ZENG, M. (2002b): PGE-kovonosné černé břidlice v jižní Číně: mechanismus jejich obohacení a environmentální aspekty. – Zpr. geol. Výzk. v Roce 2001, 193–196.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – VYMAZALOVÁ, A. – POŇAVIČ, M. – LI, Ch. – LUO, T. – ZENG, M. (2003): PGE kovonosné černé břidlice v jižní Číně: mechanismus jejich obohacení a environmentální aspekty. – Zpr. geol. Výzk. v Roce 2002, 214–217.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – LI, Ch. – DENG, H. – ZENG, M. (2003a): 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, D. et al. (eds): Mineral Exploration and Sustainable Development. – Proceedings of the 7<sup>th</sup> Biennial SGA Meeting, August 24–28, 2003, Athens, Greece, 1, 53–56.
- PAŠAVA, J. – VYMAZALOVÁ, A. – BARNES, S. J. (2003b): Can we use mantle normalization and metal ratios for identification of PGE sources in metal-rich black shales? In: ELIOPOULOS, D. et al. (eds): Mineral Exploration and Sustainable Development. – Proceedings of the 7<sup>th</sup> Biennial SGA Meeting, August 24–28, 2003, Athens, Greece, 2, 849–852.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – LI, Ch. – DENG, H. – LIU, J. – GAO, Z. – LUO, T. – ZENG, M. (2003c): Environmental impacts of mining of Ni-Mo black shale hosted deposits (Zunyi region, Guizhou province, southwest China): An example of the study of potentially toxic elements in rocks, soils and crop plants. – Bull. Geosci., 78, 251–260, Prague.
- PAŠAVA, J. – BARNES, S. J. – VYMAZALOVÁ, A. (2003d): The use of mantle normalization and metal ratios in identification of PGE sources in various metal-rich black shales. – Mineralium Depos., 38, 775–783.
- PAŠAVA, J. – KRÍBEK, B. – ŽÁK, K. – VYMAZALOVÁ, A. – POŇAVIČ, M. – LI, Ch. – LUO, T. – ZENG, M. (2003e): PGE-kovonosné černé břidlice v jižní Číně: mechanismus jejich obohacení a environmentální aspekty. – Zpr. geol. Výzk. v Roce 2002, 214–217.
- POŇAVIČ, M. – PAŠAVA, J. – VYMAZALOVÁ, A. – KRÍBEK, B. – HAILIN, D. – LUO, T. – LI, Ch. – ZENG, M. (submitted): Fractionation of toxic trace elements in soils in the area of Mo-Ni black shale-hosted mines, Zunyi region, south China: results from sequential extraction analysis with environmental implications. – Appl. Geochem.
- TESSIER, A. – CAMPBELL, P. G. C. – BOSSON, M. (1979): Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. – Anal. Chemistry, 51, 844–851.
- ŽÁK, K. – PAŠAVA, J. – VYMAZALOVÁ, A. – KRÍBEK, B. – LI, Ch. – HAILIN, D. – ZENG, M. (2003): Ni-Mo-PGE rich black shales of South China: Preliminary results from the isotope study of related barite and carbonates. In: ELIOPOULOS, D. et al. (eds): Mineral Exploration and Sustainable Development. – Proceedings of the 7<sup>th</sup> Biennial SGA Meeting, August 24–28, 2003, Athens, Greece, vol. 2, pp. 861–864.

Fotografie jsou v příloze XI