

# 北京下古生界碳酸盐岩地层中微量元素 迁移富集规律

倪善芹<sup>①</sup>, 侯泉林<sup>①\*</sup>, 琚宜文<sup>①</sup>, 王世杰<sup>②</sup>, 肖玲玲<sup>①</sup>, 武昱东<sup>①</sup>, 刘庆<sup>①</sup>

① 中国科学院研究生院地球科学学院, 北京 100049;

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, 贵阳 550002

\* 联系人, E-mail: [quhou@gucas.ac.cn](mailto:quhou@gucas.ac.cn)

收稿日期: 2008-05-10; 接受日期: 2008-08-18

国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB202201)和北京市自然科学基金(批准号: 8063032)资助

**摘要** 北京下古生界碳酸盐岩地层微量元素分析表明, 从碳酸盐岩原岩到其风化岩、从碳酸盐岩原岩到覆盖在其上的共生土壤, 微量元素 As, Hg, F 表现出富集趋势, 而 S 分布的规律性则不明显. 显微镜下鉴定并结合相关性研究发现, 在不同风化阶段,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  都是 As 的主要吸附剂. 土壤中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对 Hg 的富集起重要作用; 风化样品和原岩中, Hg 富集与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  无关, 原岩中 Hg 的赋存主要与碳酸盐岩吸附作用有关, 碳酸盐岩表面与 Hg 间可能存在简单物理吸附, 共沉淀和假同晶形式. 土壤中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、硫化物对 F 富集起一定作用, 但不具主导性; 原岩中 F 的富集与硫化物、黏土矿物等有密切关系. 研究的风化样品与原岩具有更近的亲缘关系, 因此, 其中 As, Hg, F 的赋存方式应与原岩中更为接近. 在原岩中  $\text{FeS}_2$ , FeS 应是 S 赋存的主要形式, 硫化物在碳酸盐岩原岩中对部分重金属元素具有富集作用, 在土壤和风化样品中这种富集作用则减弱.

**关键词**

碳酸盐岩  
微量元素  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
硫化物  
黏土矿物  
富集

由于长期的地质作用和人类活动, 加剧了碳酸盐岩原生环境中有害元素的迁移、富集, 造成新的环境危害, 并且由此带来一系列生态环境问题<sup>[1,2]</sup>. 目前, 尽管人们对以碳酸盐岩为背景的矿山、矿山尾渣、废石、以及碳酸盐岩风化壳、土壤中微量元素作了大量分析研究<sup>[3-9]</sup>, 但是, 对碳酸盐岩原生沉积环境-风化壳-共生土壤的系统研究却很少. 本次研究以北京地区下古生界碳酸盐岩地层为研究对象, 通过对比碳酸盐岩原岩、风化碳酸盐岩、覆盖在碳酸盐岩上的共生土壤中 As, Hg, S, F 等的含量, 依据元素间相关性, 以微量元素与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (高价铁) 的相关关系分析作为主线, 并结合显微镜下鉴定来探讨碳酸盐岩中微量元素 As, Hg, S, F 的富集规律.

## 1 样品采集

北京地区西部和北部地层中广泛出露碳酸盐岩. 本次研究选择了露头完好的北京市房山区的史家营-柳林水、黄土岭-龙门台两个剖面(图 1)作为取样地点. 研究区地层依据《北京地质百年研究》<sup>[10]</sup>, 划分为寒武系(昌平组、馒头组、张夏组、炒米店组)和奥陶系(冶里组、亮甲山组、马家沟组). 本地区构造格局以燕山期构造为主, 整体沿北东、北北东、北东东伸展. 所取土壤样品分别覆盖在张夏组、冶里组、亮甲山组碳酸盐岩上.

选样原则为: 采集下古生界寒武系和奥陶系不同组的岩石样品(包括表面受到不同程度风化而内部保持新鲜的样品), 并且在相应岩石样品上采集土壤

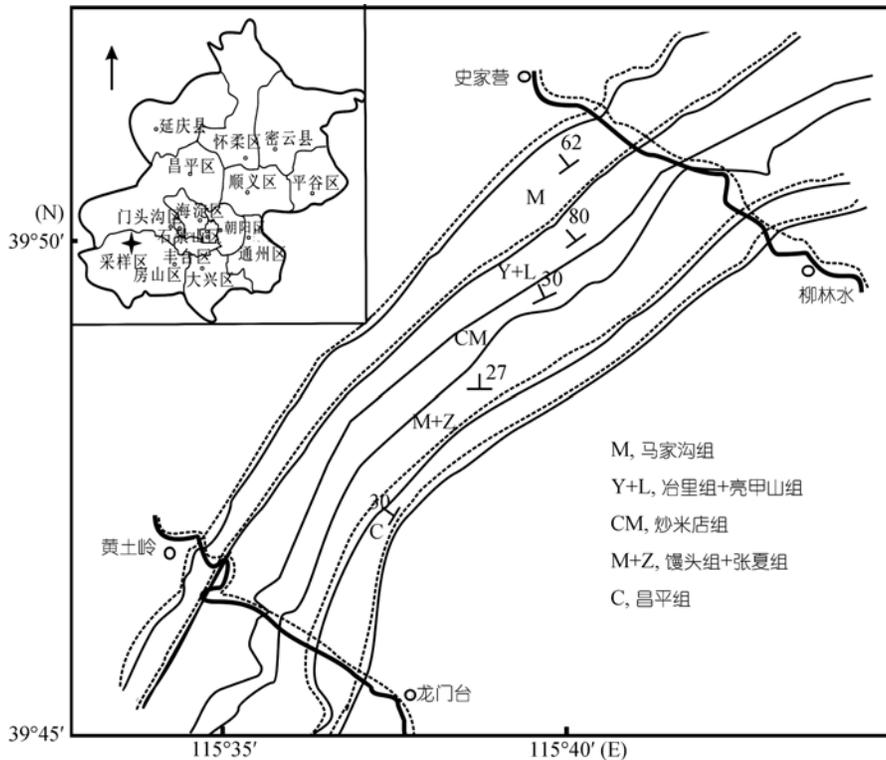


图 1 采样工作区(据北京市地质图<sup>[10]</sup>)

(土壤采集时剥掉其上部的尘土, 取内部新鲜的土壤). 选择的样品见表 1.

## 2 分析方法

碳酸盐岩样品作了内部新鲜碳酸盐岩(原岩)和表面不完全风化碳酸盐岩(风化岩)、新鲜碳酸盐岩样品与其上覆盖土壤样品中微量元素 As, Hg, S, F, Cr, Zn 和 Pb(表 1)含量测试, 以及新鲜碳酸盐岩样品的主量元素分析(表 2). 将全分析结果与显微镜下鉴定相结合, 确定研究样品的岩性(表 1).

### 2.1 元素分析方法

取不同研究样品研磨至 200 目以下. 元素测试在国家地质实验测试中心完成. 主量元素分析是将样品与氧化剂熔成玻璃片, 用 X 射线荧光光谱仪检测. 总铁(TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的测定下限为 0.3%. 氧化亚铁(FeO)量用重铬酸钾容量法测定, 测定下限为 0.01%. 表 2 中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 值是由 TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 去掉 FeO 之后的量.

微量元素 As, Hg, S, F 具体的测试方法如下.

(i) As 的检测. 称取 0.2 g 样品于 25 mL 比色

管中, 加入(1+1)王水 10 mL, 在 95~98°C 水浴上分解样品 30 min, 然后取下冷却, 定容于 25 mL 体积. 分取溶液加入硫脲-抗坏血酸混合溶液还原, 在 AFS-830a 型原子荧光光谱仪上检测.

(ii) Hg 的检测. 称取 0.2 g 样品于 25 mL 比色管中, 加入(1+1)王水 10 mL, 在 95~98°C 水浴上分解样品 30 min, 然后取下冷却, 定容于 25 mL 体积. 在 XGY-1011 型原子荧光光谱仪上检测.

(iii) 元素 S 的检测. 加入 0.2 g 纯铁屑于已经在马弗炉(1000°C)灼烧并冷却后的坩埚中铺底, 称取试剂 50 mg, 再加入 0.2 g 纯铁屑铺盖在所称的样品上, 最后覆盖 1.7 g 钨粒, 将坩埚放入测定仪的高频燃烧炉中, 于 1000°C 燃烧并测定元素 S. 仪器型号为 HIR-944B 型高频-红外碳 S 分析仪.

(iv) 元素 F 的检测. 称取 0.5 g 样品于石墨坩中, 加入过氧化钠, 于 650°C 分解样品, 样品熔好后定容至 50 mL. 调整溶液 pH 为 6.8~7.1, 加入柠檬酸-三乙醇胺缓冲溶液, 分取溶液 50 mL, 用 PXSJ-213 型离子计检测元素 F.

表 1 样品采集及数据统计表<sup>a)</sup>

层位	编号	检测编号	岩性	F	S	Hg	As	Zn	Pb	Cr	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
昌平组	M37	7043002	含灰白云岩	160	—	0.044	0.9	7.62	3.37	50.8	0.03	0.16
馒头组	S40(内)	7043003	泥质灰岩	420	110	0.003	7.04	29.7	10.6	30.5	3.96	0.42
	S40(表)	7043020		530	130	0.003	18.7	29.4	19.3	30.9	4.10	0.31
张夏组	S20(内)	7043005	亮晶灰岩	310	110	0.007	0.33	19.8	9.35	26.1	0.05	1.71
	S20(表)	7043022		900	130	0.019	2.36	68.6	5.97	62.5	1.85	3.04
	土样 22	7043038	白土	320	650	0.033	2.64	52.6	16.2	28.6	1.1	1.11
	土样 23	7043039	黄土	590	370	0.048	7.54	83.4	75.1	101	3.86	2.05
	土样 24	7043040	黑土	510	510	0.048	6.34	77.3	45.3	68.5	2.81	2.6
炒米店组	M43	7043014	亮晶灰岩	380	100	0.006	1.27	39.1	22.5	35.4	0.5	1.69
冶里组	M24	7043006	泥晶灰岩	280	380	0.111	1.08	10.3	4.29	17.7	0.03	1.45
	M23	7043007	砂屑灰岩	1500	4000	0.005	0.2	45.3	4.62	49.3	0.32	4.36
	S117	7043015	泥晶白云岩	210	110	0.003	0.92	9.96	2.16	3.44	0.34	0.31
	土样 111	7043044	黄色风化土	840	2900	0.04	5.35	45.2	19.2	38.8	2.12	0.92
亮甲山组	M108	7043011	亮晶灰岩	190	100	0.044	0.7	4.43	2.13	3.82	0.14	0.05
	S109(内)	7043024	泥晶白云岩	530	130	0.004	1.07	7.67	1.49	5.28	0.43	0.36
	S109(表)	7043025		560	160	0.023	1.01	12.3	3.39	5.92	0.33	0.29
	S60	7043027	泥晶灰岩	160	420	0.03	1.02	4.8	1.49	3.16	0.17	0.02
	土样 59	7043041	淋蚀土	490	390	0.024	2.02	12.5	2.94	9.73	0.79	0.23
	土样 58	7043042	白色风化土	560	380	0.024	1.73	14	3	9.47	0.51	0.44
	土样 57	7043043	小粒粒淋蚀土	820	280	0.091	6.86	38.1	9.25	31.6	3.03	0.21
马家沟组	S63	7043012	亮晶鲕粒砂屑灰岩	680	90	0.003	0.36	2.4	1.39	2.71	0.02	0.09
	S105(内)	7043013	粉晶含泥灰岩	170	60	0.023	1.16	5.76	0.93	3.84	0.03	0.25
	S105(表)	7043030		220	120	0.056	2.41	7.86	1.63	6.64	0.43	0.16

a) 微量元素含量单位为 ppm(1ppm=1 μg·g<sup>-1</sup>, 下同), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单位为%, —表示检测值低于检测限

表 2 碳酸盐岩原岩中主量元素分析(%)

检测编号	7043002	7043003	7043005	7043006	7043007	7043011	7043012	7043013	7043014	7043015
取样编号	M37	M15(内)	S20(内)	M24	M23	M108	S63	S105(内)	M43	S117
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.11	0.56	0.18	0.57	0.01	0.04	0.19	0.32	0.1
MgO	21.18	1.77	1.79	2.04	3.74	0.7	1.05	16.81	3.22	20.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	3.54	3.92	2.43	7.06	0.56	0.52	0.6	5.02	0.49
SiO <sub>2</sub>	1.2	17.77	15.22	8.11	35.8	1.9	1.56	4.81	17.74	1.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.08	0.04	0.03	0.11	0.02	0.01	0.02	0.11	0.02
K <sub>2</sub> O	0.04	1.07	0.83	0.74	2.01	0.09	0.14	0.06	1.32	0.07
CaO	30.48	37.96	40.76	46.02	24.42	54.16	53.76	33.22	36.72	31.31
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.34	0.28	0.24	0.68	0.03	0.03	0.03	0.28	0.02
MnO <sub>2</sub>	0.02	0.3	0.08	0.03	0.05	0.01	—	0.02	0.34	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	3.96	0.05	0.03	0.32	0.14	0.02	0.03	0.5	0.34
FeO	0.16	0.42	1.71	1.45	4.36	0.05	0.09	0.25	1.69	0.31
LOI	45.66	32.28	33.92	38.51	19.79	42.4	42.59	43.51	31.68	45.62
合计	99.34	99.60	99.16	99.81	98.91	100.07	99.81	99.55	98.94	99.93

Cr, Zn, Pb 测定具体操作如下: 称取样品 0.5 g 于特副龙(Teflon)罐中, 加入 1 mL HF, 0.5 mL HNO<sub>3</sub>, 盖上特副龙上盖, 装入钢套中, 拧紧钢套盖. 将溶样器放入烘箱中, 于 190℃保温 24 h 取出, 冷却后开盖, 取出特副龙罐, 在电热板上于 200℃蒸发至干. 再加入 0.5 mL HNO<sub>3</sub> 蒸发至干, 此步骤重复一次. 加入 HNO<sub>3</sub>(1+1)5 mL, 再次封闭于钢套中, 于 130℃保温

3 h 取出, 冷却后开盖, 移至洁净离心管中, 用水定容为 50 mL, 用型号为 X-series 的 TJA 公司生产的等离子体质谱仪检测. 具体的样品分析评价参数见表 3.

## 2.2 矿物分析方法

单偏光显微镜下主要研究样品的矿物形态、解理、颜色、多色性、吸收性、边缘、贝克线、糙面、

表 3 微量元素数据分析评价参数(单位:  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

	As	Hg	S	F	Cr	Zn	Cd	Pb
检测限	0.2	0.002	50	100	1	2	0.01	0.1
GSR-6 测定值	3.65	0.024	370	430	36	49.7	0.04	13.5
GSR-6 标准值	4.7±0.9	0.016±0.9	370±160	406±44	32±8	52±6	0.07±0.03	18±4
GSR-12 测定值	<0.01	0.003	130	180	2.92	8.6	0.04	1.59
GSR-12 标准值	0.23±0.07	0.004	110±50	140±40	2.6±1.6	11.7±2.6	0.07±0.03	4.44
GSS-3 测定值	3.36	0.048	140	260	28.6	29.1	0.03	24.3
GSS-3 标准值	4.4±0.9	0.06±0.006	120±20	246±40	32±6	31±4	0.059±0.022	26±4
GSR-13 测定值	0.39	0.006	50	280				
GSR-13 标准值	0.67±0.11	0.005±0.002	35±6	240±24				

突起等, 正交偏光显微镜下主要测定光率体半径、干涉色级序及双折率、消光类型、消光角及延性符号, 综合以上两方面内容对样品从结构和成分上进行鉴定和分类, 仪器型号为 OPTON 偏光显微镜, 依据的标准为显微图像分析 ASTM E1382-97.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 镜下鉴定结果

显微镜下鉴定显示, 研究样品主要是石灰岩和白云岩. 样品中方解石的含量从 10%~99%, 白云石含量从 10%~99%, 黏土矿物含量从 0.1%~15%, 铁泥质含量 1%±, 有机质含量 ≤2%~3%.

#### 3.2 实验结果

测试结果显示, 研究区域碳酸盐岩原岩样品中, 微量元素 As, Hg, S, F 等含量(表 1), 都在正常安全的背景值范围内<sup>[11]</sup>. 但是, 除个别样品反常外, As, Hg, F 含量从碳酸盐岩原岩到风化样品, 从碳酸盐岩原岩样品到土壤样品表现出富集的趋势(图 2 和 3), 而 S 分布的规律性则不明显.

#### 3.3 讨论

影响元素迁移的因素很多<sup>[12~20]</sup>, 其中铁氧化物作为微量元素的主要吸附剂一直以来都是研究的热点. 如图 2 对比中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高, 微量元素的含量就高. 以下主要是根据元素间的相关性, 以微量元素与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  间的相关关系作为主线, 来探讨不同地质介质中影响 As, Hg, F, S 的迁移富集规律.

##### 3.3.1 重金属元素 As 和 Hg 的迁移富集

As 在迁移过程中, 由于物理化学作用和生物吸附作用而发生沉淀, 在某些水体及其沉积物中沉淀

形成相对富集. 如  $\text{AsO}_4^{3-}$  被褐铁矿胶体( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )和其他黏土胶体吸附沉淀. 有学者<sup>[21]</sup>测定了游离  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与 As 吸附量的关系, 发现随游离  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量增加, 吸附 As 的能力增加.

笔者分别计算了碳酸盐岩原岩中 As 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 碳酸盐岩风化样品中 As 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 土壤样品中 As 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相关系数. 土壤中, As 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相关系数为 0.99( $n=7$ ,  $P<0.01$ ), 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表现出极显著正相关, 置信度为 99%. 并且, As 与氧化亚铁也表现出明显相关( $r=0.63$ ). Hartley 等<sup>[22]</sup>通过实验研究, 指出在土壤中铁氧化物对砷具有主要的吸附作用, 尤以三价铁的作用最为明显. 本研究结果与 Hartley 等<sup>[22]</sup>的结果具有高度一致性, 反映出研究区土壤中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是 As 的最主要吸附剂. As 在碳酸盐岩风化样品中与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相关系数为 0.93( $n=4$ ,  $P=0.07$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  仍表现出显著的吸附作用. 碳酸盐岩原岩中 As 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相关系数为 0.98( $n=12$ ,  $P<0.01$ ), 置信度同样高达 99%. 因此, 在原岩中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是 As 最主要的吸附剂. 原岩中 As 与氧化锰相关系数为 0.63( $n=9$ ,  $P=0.07$ ). 而与其他主量元素相关性较低(表 4), 甚至为负相关. 尤其值得注意的是, As 与氧化钙、氧化镁的相关系数显示负相关. 引起这种现象的原因主要有两点: As 以晶格替换的形式存在于钙、镁的晶格缺陷里, 形成金属碳酸盐<sup>[23]</sup>; As 吸附于黏土矿物、有机质中. 依据 As 与各成分间的相关性和碳酸盐岩中的矿物组成, 结合前人研究, 笔者认为 As 在碳酸盐岩原岩中主要有以下几种存在形式: (i) As 以很强的结合能力吸附在样品中的铁-锰氧化物上<sup>[24]</sup>, 这是其存在的主要形式. (ii) As 以金属碳酸盐的形式存在于碳酸盐中. (iii) As 吸附于黏土矿物、有机质中.

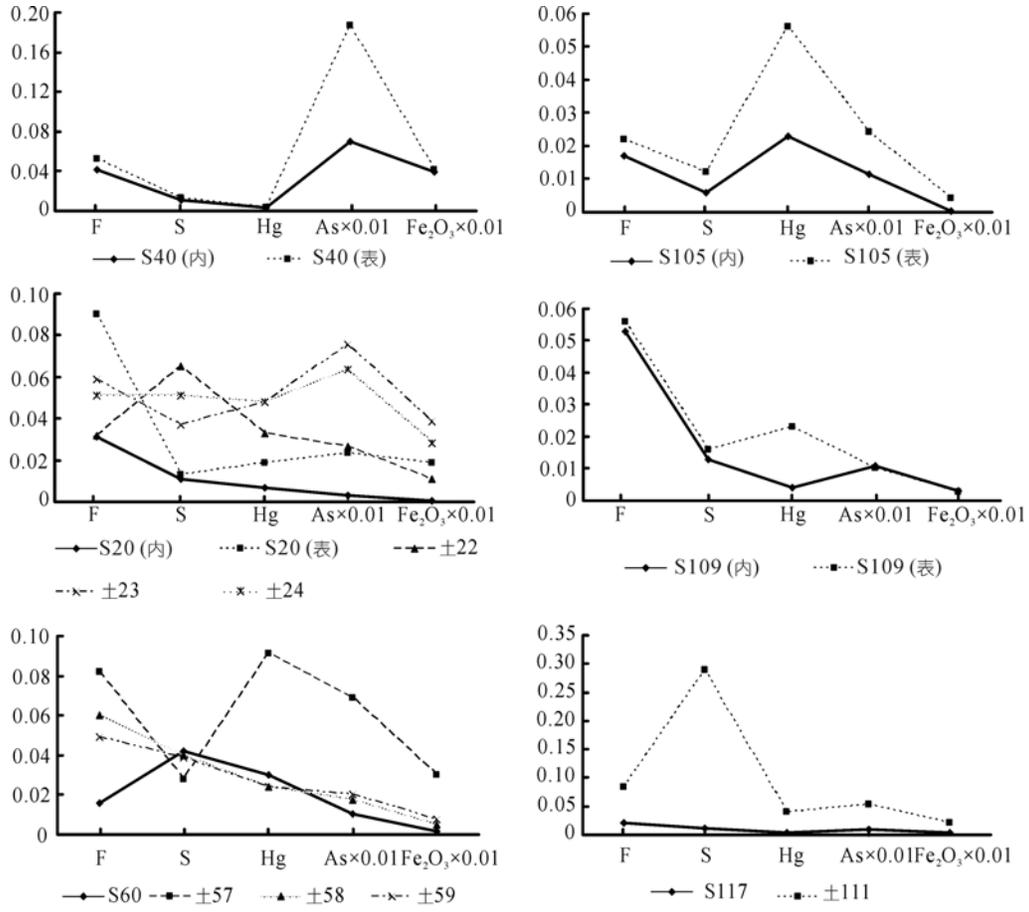


图2 碳酸盐岩新鲜样品与风化样品中元素含量对比图  
图中纵坐标单位 F, S, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为百分含量(%), Hg, As 为 ppm

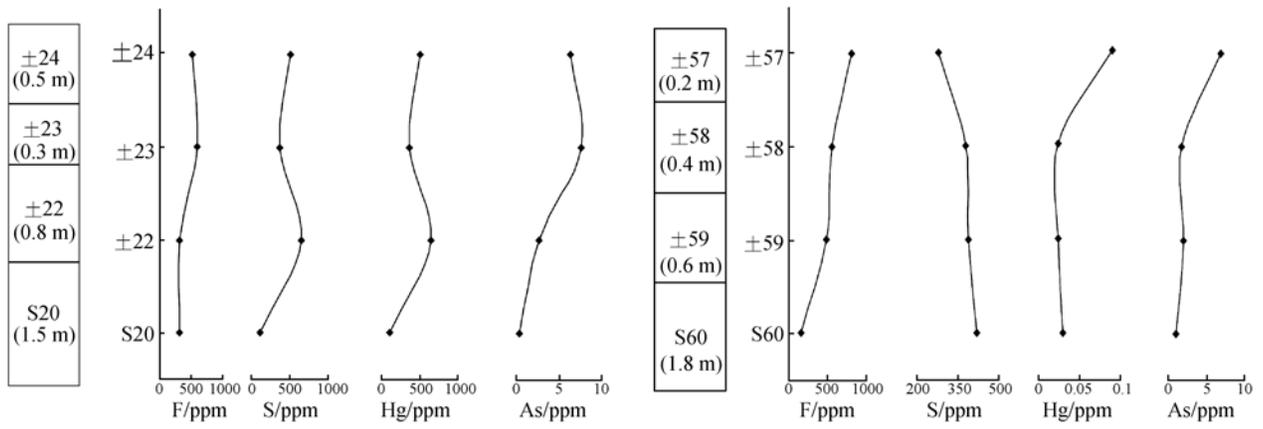


图3 碳酸盐岩新鲜样品与其上覆盖土壤微量元素含量对比图

Hg 在土壤样品中与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相关系数为 0.70 (n=7, P=0.08), 二者存在明显的相关性, 反映土壤样品中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Hg 的富集起重要作用. 而 Hg 在碳酸盐

岩原岩、碳酸盐岩风化样品中, 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相关系数为负值, 分别为 -0.27(n=12, P=0.39), -0.74(n=4, P=0.26), 说明在碳酸盐岩原岩和碳酸盐岩风化样品

表 4 微量元素与各主量元素间的相关系数表

	F	S	Hg	As	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
F	1.00														
S	0.89	1.00													
Hg	-0.34	-0.10	1.00												
As	-0.12	-0.21	-0.14	1.00											
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	-0.08	-0.27	0.98	1.00										
FeO	0.58	0.59	-0.14	-0.16	-0.06	1.00									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	0.70	-0.24	0.10	0.23	0.90	1.00								
MnO	0.06	-0.14	-0.40	0.63	0.66	0.08	0.50	1.00							
CaO	-0.31	-0.49	0.30	-0.05	-0.09	-0.48	-0.41	-0.02	1.00						
MgO	-0.36	-0.18	-0.04	-0.15	-0.23	-0.32	-0.49	-0.43	-0.59	1.00					
Na <sub>2</sub> O	0.54	0.61	-0.24	-0.26	-0.16	0.86	0.82	0.10	-0.50	-0.21	1.00				
SiO <sub>2</sub>	0.79	0.80	-0.29	0.15	0.29	0.91	0.97	0.41	-0.48	-0.42	0.79	1.00			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.60	0.58	-0.35	0.29	0.41	0.73	0.92	0.72	-0.42	-0.41	0.60	0.90	1.00		
K <sub>2</sub> O	0.74	0.73	-0.20	0.17	0.30	0.89	0.99	0.51	-0.39	-0.50	0.74	0.97	0.93	1.00	
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.81	-0.16	0.16	0.29	0.92	0.96	0.34	-0.43	-0.46	0.76	0.98	0.85	0.97	1.00

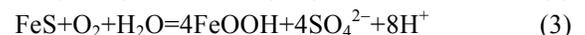
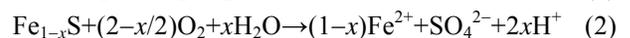
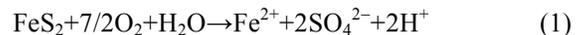
中, 控制Hg迁移富集的因素不是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但是二者是否存在反向行为, 还有待于进一步研究. Hg在碳酸盐岩原岩中与氧化钙的相关系数则上升到0.30(表4), 表明方解石对Hg具有一定的吸附作用. 有学者指出<sup>[25-28]</sup>, Hg富集与有机质存在着很大的关联; Yudovich和Ketris<sup>[29]</sup>认为煤中Hg主要以黏土结合态、有机结合态和硫化物结合态等形式赋存. 而从表4可以看到, 本次研究碳酸盐岩原岩中, 没有发现Hg与硅、铝、磷氧化物及硫等的相关性, 因此, 碳酸盐岩表面与Hg间的简单物理吸附, 共沉淀和假同晶形式应是Hg存在的主要形式<sup>[30]</sup>.

### 3.3.2 岩土中F和S的迁移赋存

本次所有测试样品都表现出, 从碳酸盐岩原岩样品到风化样品、从碳酸盐岩原岩样品到土壤样品, F含量规律性的富集变化. 各样品中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量也表现出与F含量一致的规律性变化(图2和3). 高乃云等<sup>[31]</sup>发现Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对F的去除率达90%以上. 朱立军等<sup>[32]</sup>对贵州碳酸盐岩红色风化壳中自然风干土样、土层中针铁矿集合体和黏土矿物中F的测试结果也显示针铁矿易富集F. 但是, 笔者发现土壤、风化样品和原岩中F与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相关系数都较低, 分别是0.43, 0.27和0.05. 这说明土壤、风化样品和原岩中对F起控制作用的因素不再是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 土壤中F与S相关系数为0.50, 并且, 根据前人研究<sup>[33,34]</sup>, 黏土是土壤中F的主要吸附剂, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硫化物对F也具有吸附作用. 风化样品中F与氧化亚铁相关性较显著(0.86). 这是否

表明风化样品中与氧化亚铁有关的矿物(黏土矿物、黄铁矿等)对吸附F起主要作用, 还有待于进一步研究. 原岩中F与S相关系数为0.89( $n=11, P<0.01$ ), 置信度达到99%, F与黏土矿物的主要成分氧化亚铁、氧化铝、二氧化硅、氧化钾、氧化钛的相关系数也达到0.5以上(表4), 并且多数相关系数置信度水平都在95%左右. 这表明, 原岩中F主要是以硫化物结合态、黏土结合态等形式赋存. 原岩中F与氧化钙、氧化镁具有负相关性, 意味着F由碳酸钙和碳酸镁吸附的很少.

原岩中S与二价铁、铝、硅、磷、钾、钛的氧化物具有很好的相关性(表4), 与重金属锌、铬相关性明显(图4). 而S在土壤和风化样品中与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及各微量元素元素相关性普遍较差甚至负相关(图4). 前人指出<sup>[35,36]</sup>, 在还原性沉积物中, 许多金属会形成难溶的硫化物, 从而阻止这些金属的迁移, 降低其活性. 当沉积物氧化后, 硫化物被氧化成溶解性很高的硫酸根离子, 所结合的金属离子就被释放到间隙水中, 然后又重新分配到其他相态中, 这一过程可发生类似如下反应<sup>[37-39]</sup>:



本次研究中, 原岩内S与氧化亚铁表现出较明显相关性( $r=0.59, n=11, P=0.05$ ), 表明在原岩中S与二价铁形成化合物(FeS<sub>2</sub>, FeS)是其赋存的主要形式<sup>[18]</sup>,

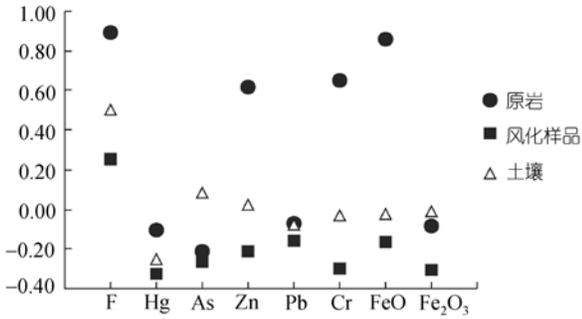


图4 硫与各微量元素间相系数

S与铝、硅、磷、钾、钛的氧化物具有很好的相关性, 则意味着硫化物可能存在于黏土矿物、有机质等物相中. 原岩中S与重金属锌、铬较好的相关性, 显示出其对部分重金属具有固定作用. 风化样品、土壤样品中S没有表现出F与重金属元素较好的相关性(图4), 表明风化样品和土壤样品中S受到了氧化作用, 形成硫酸根离子, 释放出金属离子, 从而对重金属元素失去固定作用.

### 3.3.3 问题讨论

研究发现, 置信度的高低与相关性的好坏密切联系: 相关性好, 置信度高; 相关性差, 则置信度低. 导致置信度低的主要原因, 是选择的样本不合理或两变量间关系较为复杂, 变量间不存在成因上的必然联系. 由于本研究中变量间相关程度较高时, 置信度很高, 反映出样品选择是合理的. 因而, 引起变量间线性相关置信度低的原因, 应是两变量不存在成因上的必然联系, 第三者以外的其他因素也产生了较大的影响. 如研究样品中As与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相关性极显著, 并且置信度很高, 这主要是因为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是As的主要载体, 其他因素对As吸附的影响较小. 而F尽管与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在着一定的相关性, 但是置信度较差, 这主要是由于影响F富集的主要因素不是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而是黏土矿物、硫化物等, 这些因素的存在弱化了F与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相关性, 同时也增加了这种相关性的不确定性.

风化样品处于岩石的风化阶段, 对微量元素起富集作用的因素, 由于风化程度的差异而可能存在不同. 随着风化程度的不断增加, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量增加, 而氧化亚铁的量减少. 铁氧化物在整个风化过程中对

微量元素的富集都起着一定作用, 只是在不同阶段作用不同. 如图5所示, 风化样品与原岩中的F, Hg, As与铁氧化物的相关性具有一致性, 表明风化样品与原岩具有更近的亲缘关系, 这也意味着F, Hg, As在风化样品中的赋存方式与原岩中更为接近.

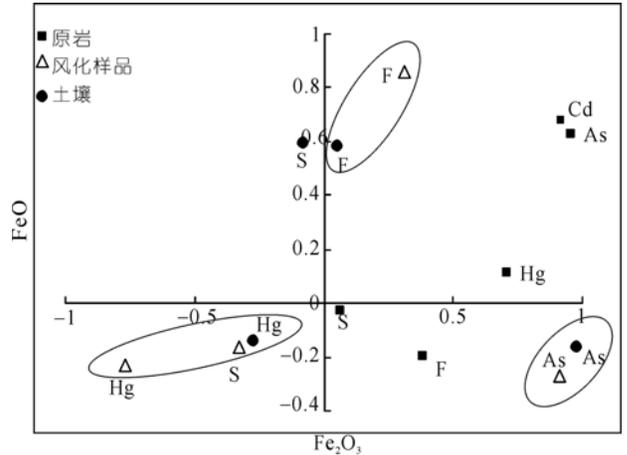


图5 微量元素在不同风化阶段与铁氧化物相关关系

纵坐标代表微量元素与FeO的相关系数, 横坐标代表微量元素与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相关系数

在迁移富集过程中, 只有As的富集主要与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>有关. 而Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Hg和F的富集则不具有控制作用. 图2中, Hg和F量的变化与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量的变化尽管表现出一致性, 但是, 风化过程中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量增加与Hg和F含量增加不存在必然联系. Hg和F含量增加是岩石风化分解过程中, 多因素共同作用的结果, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仅是其中的一个并不具主导作用的因素.

## 4 结论

研究表明, 碳酸盐岩中微量元素F, Hg, As从原岩到风化样品、从原岩到其共生土壤样品是不断增加和积累的过程, S含量变化的规律性则不明显.

在不同的风化阶段, As迁移富集都主要受Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>影响. 土壤中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Hg具有重要的吸附作用; 原岩中Hg的赋存主要与碳酸盐岩吸附作用有关, 碳酸盐岩表面与Hg间的简单物理吸附, 共沉淀和假同晶形式应是Hg存在的主要形式. 在土壤中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硫化物对F具有吸附作用, 但不是主要的, 黏土应是土壤中F的主要吸附剂. 碳酸盐岩原岩中F主要以硫化物结合态、黏土结合态等形式赋存. 风化样品中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

对 F 和 Hg 的迁移富集影响很小, 风化样品中 F, Hg, As 的赋存与原岩中的更为接近. S 在原岩中主要与二价铁形成化合物( $\text{FeS}_2$  和  $\text{FeS}$ ), 对重金属具有固定作用, 在土壤和风化样品中这种作用则减弱.

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见.

## 参考文献

- 1 蒋忠诚. 岩溶动力系统系统中的元素迁移. 地理学报, 1999, 4(5): 438—444
- 2 吴攀, 刘丛强, 张国平, 等. 碳酸盐岩矿区河流沉积物中重金属的形态特征及潜在生态风险. 农村生态环境, 2004, 20(3): 28—31, 36
- 3 Šurija B, Branica M. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *Sci Total Environ*, 1995, 170(1-2): 101—118[[doi](#)]
- 4 Zhu L J, Qi L. Chemical forms of heavy metals in carbonate derived laterite and enrichment of its iron oxide minerals. *Chin J Geochem*, 1997, 16(3): 263—270[[doi](#)]
- 5 Williams T M, Smith B. Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Iron Duke mine, Magowe, Zimbabwe. *Environ Geol*, 2000, 39(3-4): 272—278[[doi](#)]
- 6 Talluri J K, Pandalai H S, Jadhav G N. Fluid chemistry and depositional mechanism of the epigenetic, discordant ores of the proterozoic, carbonate-hosted, Zawarmala Pb-Zn deposit, Udaipur district, India. *Econom Geol*, 2000, 95(7): 1505—1525[[doi](#)]
- 7 Schneider J. Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the lower Cambrian of Hunan, South China: a radiogenic (Pb, Sr) isotope study. *Econom Geol*, 2002, 97(8): 1815—1827[[doi](#)]
- 8 杨元根, 刘丛强, 张国平, 等. 铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4): 305—309
- 9 Peng B, Zhao L S, Tu X L, et al. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China. *Environ Geol*, 2004, 45(8): 1139—1147
- 10 鲍亦冈, 刘振锋, 王世发, 等. 北京地质百年研究. 北京: 地质出版社, 2001. 56—74
- 11 戎秋涛, 翁奕新. 环境地球化学. 北京: 地质出版社, 1990. 330—332
- 12 James B R, Bartlett R J. Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and decrease of hexavalent forms. *J Environ Qual*, 1983, 12(2): 177—181
- 13 Orasa I T, Macha S. Speciation of heavy metals in soils, sediments and sludge using DC-plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatograph. *Intern Environ Ahal Hem*, 1996, 64: 83—95
- 14 Tessier A, Fortin D, Belzile N, et al. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 387—404[[doi](#)]
- 15 Wang F, Chen J, Forsling W. Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 448—453[[doi](#)]
- 16 Turner A. Trace metal contamination in sediments from U. K. estuaries: an empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides estuarine. *Coast Shelf Sci*, 2000, 50: 355—371[[doi](#)]
- 17 Jang J H, Dempsey B A, Catchen G L, et al. Effects of Zn(II), Cu(II), Mn(II), Fe(II),  $\text{NO}_3^-$ , or  $\text{SO}_4^{2-}$  at pH 6.5 and 8.5 on transformations of hydrous ferric oxide (HFO) as evidenced by Mössbauer spectroscopy. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2003: 55—68
- 18 Ladonin D V. The effect of iron and clay minerals on the adsorption of copper, zinc, lead, and cadmium in the nodular horizon of podzolic soil. *Euras Soil Sci*, 2003, 36(10): 1065—1073
- 19 Shao L Y, Jones Tim, Gayer R, et al. Petrology and geochemistry of the high-sulphur coals from the Upper Permian carbonate coal measures in the Heshan Coalfield, southern China. *Int J Coal Geol*, 2003, 1(55): 1—26[[doi](#)]
- 20 Ponthieu M, Juillot F, Hiemstra T, et al. Metal ion binding to iron oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 2679—2698[[doi](#)]
- 21 林炳营. 环境地球化学简明原理. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 385—387
- 22 Hartley W, Lepp N W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productiv-

- ity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci Total Environ*, 2008, 390: 35—44[[doi](#)]
- 23 Hartley W, Edwards R, Lepp N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ Pollut*, 2004, 131: 495—504[[doi](#)]
- 24 Orasa I T, Macha S. Speciation of heavy metals in soils, sediments and sludge using DC-plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatograph. *Int Environ Anal Chem*, 1996, 64: 83—95
- 25 Bool L E, Helble J J. A laboratory study of the partitioning of trace-elements during pulverized coal combustion. *Energy Fuels*, 1995, 9(5): 880—887[[doi](#)]
- 26 Zhang J, Qi U Y, Ren D, et al. Concentrations and occurrences of mercury and arsenic in coals from the Qianxi fault depression area in southwestern Guizhou, China. 12th International Conference of Coal Science, Cairns, Australia, 2004, 7(2): 9
- 27 Zhang J, Ren D, Xu D. Distribution of arsenic and mercury in Triassic coals from Longtoushan syncline, southeastern Guizhou, P. R. China. In: Li B Q, Liu Z Y, eds. *Prospects for Coal Science in the 21st Century*. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Press, 1999. 153—156
- 28 Skyllberg U, Xia K, Bloom P R, et al. Binding of mercury (II) to reduced S in soil organic matter along upland-peat soil transects. *J Environ Qual*, 2004, 29: 855—865
- 29 Yudovich Y E, Ketris M P. Mercury in coal: a review Part 1. *Geochemistry. Int J Coal Geol*, 2005, 62: 107—134[[doi](#)]
- 30 涂光炽. 地球化学. 上海: 上海出版社. 1984. 349
- 31 高乃云, 徐迪民, 范瑾初, 等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层砂改性滤料除氟性能研究. *中国给水排水*, 2000, 16(1): 1—4
- 32 朱立军, 李景阳, 牟成刚. 黔中岩溶地区岩溶系统中氟的环境地球化学研究. *中国岩溶*, 1999, 18(2): 109—115
- 33 代世峰, 任德贻, 马施民. 黔西地方流行病——氟中毒起因新解. *地质论评*, 2005, 51(1): 42—45
- 34 王尚彦, 刘家仁. 贵州西部氟中毒地区氟来源地质背景研究. *沉积与特提斯地质*, 2006, 26(3): 72—76
- 35 Grabowski L A, Houppis J L J, Woods W I, et al. Seasonal bioavailability of diment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain. *Chemosphere*, 2001, 45(4-5): 643—651[[doi](#)]
- 36 Griethuysen C van, Gillissen F, Koelmans A A. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. *Chemosphere*, 2002, 47(4): 395—400[[doi](#)]
- 37 Mckibben M A, Barnes H L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface texture. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1509—1520[[doi](#)]
- 38 Koski R A, Munk L, Foster A L, et al. Sulfide oxidation and distribution of metals near abandoned copper mines in coastal environments, Prince William Sound, Alaska, USA. *Appl Geochem*, 2008, 23(2): 227—254[[doi](#)]
- 39 Förster U. *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*. Berlin: Springer, 1995. 247—307