

文章编号: 1000-6524(2003)04-0437-05

冲积平原区重金属元素异常解析中的矿物学方法

王之峰, 马生明, 朱立新, 吴昆明

(中国地质科学院 物化探研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要: 冲积平原区生态地球化学调查方法技术研究中矿物鉴定和化学分析结果对比研究表明, 土壤中化学元素的含量及其分布特征主要取决于土壤对成壤母质中各种矿物成分的继承, 元素的区域地球化学背景差异和在不同深度的含量变化均可通过矿物和矿物组合特征较为直接地示踪显现, 土壤中矿物组成对其化学元素含量的影响是直接的、决定性的。因此, 利用土壤的矿物组成确定其常量和微量元素的初始值具有重要意义。据此可进一步解析土壤中元素地球化学异常成因, 判别土壤的元素地球化学异常类型。

关键词: 重金属元素异常; 异常解析; 矿物学方法; 冲积平原区

中图分类号: P595; P57

文献标识码: A

Mineralogical methods in the analysis of heavy metal anomalies in alluvial plains

WANG Zhi_feng, MA Sheng_ming, ZHU Li_xin and WU Kun_ming

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, China)

Abstract: Researches on the ecological geochemical surveying method in alluvial plains of China show that the contents and characteristic distribution of elements are determined by inherited mineral assemblages in soil. The differences in regional geochemical backgrounds of elements and in their contents at different depths are shown evidently by minerals and mineral assemblages. The mineral assemblage in soil directly determines the content of elements. Therefore, the application of the mineral assemblage in soil to determination of the initial values of major elements and microelements is of great significance. The result can determine the cause of geochemical anomalies and distinguish the types of geochemical anomalies.

Key word: heavy metal anomaly; analysis of anomaly; mineralogical method; alluvial plain

冲积平原区土壤地球化学异常的成因复杂多样, 可初步划分为自然高背景、次生地质作用叠加、人为环境污染以及这些作用的复合成因等。成因类型不同的土壤地球化学异常的指示意义和环境效应相去甚远, 给人类生存环境和人体健康等带来的危害差异很大。因此, 研究总结科学规范的异常解析方法十分必要。矿物是各种地质作用形成的单质或化合物, 是自然演变的产物, 在矿物形成和变化的整个过程中, 不同时间和空间尺度上的环境变化都会在矿物中留下烙印, 使特定的矿物共生组合和标型特征成为环境演变的信息载体 (Pavich, 1989; 王立本等, 2000; 贾建业等, 2001)。研究发现, 成壤母质对流域源岩物质成分的继承是影响土壤中元素

含量及其区域分布特征的重要因素 (杨守业等, 1999; 陈静生等, 2000)。因此研究平原土壤物源区自然地理条件及成壤母质源岩特性 (矿物组成) 与土壤中元素含量的关系对解释区域地球化学异常具有重要意义, 尤其是在解释不同流域间异常特性时作用更加明显。为了给覆盖区重金属元素地球化学异常的成因解析提供理论依据, 笔者在沿海经济区生态地球化学调查方法技术研究过程中, 在注重对土壤垂直剖面化学元素研究的同时对土壤中重矿物、粘土矿物进行了种类及含量分析, 力图探讨土壤中矿物对化学元素的影响以及两者间的相互关系。

收稿日期: 2003-08-01; 修订日期: 2003-10-21

基金项目: 国土资源大调查资助项目 (DKD9904006)

作者简介: 王之峰 (1964-), 男, 高级工程师, 主要从事矿物学研究, E-mail: mashm@heinfo.net。

1 实验研究方法

研究区位于华北平原黄河三角洲,满城-塘沽及昌黎地区。综合考虑土壤成因类型和地层单元、地貌类型以及人类活动密集程度等因素布置采样点,在剖面上用洛阳铲从地表依次按 20 cm 等间距连续采集土壤组合为 1 个样品并顺序由小到大编号。单样原始质量不低于 3 kg,采样深度从地表(0 cm)到地下 2 m。将所有样品自然风干后人工敲碎,最大粒径小于 0.5 cm,用 20 目孔径尼龙筛筛分。在小于 20 目样品中称出 100 g,机械粉碎至小于 150 目,用作化学元素分析;称出 5 g 在玛瑙钵中研至小于 200 目进行粘土矿物定量分析;称出 300 g 过 150 目水筛,大于 150 目的粗粒级部分称重后进行矿物分选和鉴定。

粘土矿物由中国地质科学院矿产资源研究所采用布鲁克公司生产的 IFS25 型红外光谱仪进行鉴定和定量分析。化学元素全量分析由中国地质科学院物化探研究所实验室采用 ICP-MS 等离子质谱仪测试完成。重矿物分析由河北省区域地质矿产研究所完成。

2 结果与讨论

2.1 土壤中矿物特征(母质源岩特性)和元素丰度关系

平原区土壤物源区自然地理条件及成壤母质源岩特性(矿物组成)与土壤中元素含量的关系对解释区域地球化学异常具有重要意义,尤其是在解释不同流域间的异常特性时极其重要。从表 1 和图 1、图 2 以及相关化学分析数据与重砂鉴定结果可以看出,地理位置、土壤成壤原岩母质、相应土壤中矿物种类和含量、搬运距离、风化程度等对元素在土壤中分布均有影响,反映在土壤中同类元素的现实丰度特征差异十分明显。

2.1.1 实验区矿物特征

黄河三角洲地区物源为黄河第四纪冲积物和洪积物,主要物质来源于黄土高原,历经长距离搬运,混匀度高,除长英质矿物外,其他矿物极少且含量极低。粒度细小,每百克土壤中砂矿物含量不足 4 g,重矿物含量远远低于 1g,甚至以颗粒数计。个别层位只有总量不足百粒的 4 种重矿物,主要为钛磁铁矿、磁铁矿、角闪石、绿帘石、锆石、白钛石。满城-塘沽实验区距离物源区较近,汇水区内岩石种类复杂,太古宙变质岩、燕山期侵入岩和火山岩发育,多金属矿化较多,每百克土壤中砂矿物含量可高达 41.9 g,重矿物含量相对高于黄河三角洲地区,矿物粒度较粗大,矿物种类一般在 9~14 种,含钛矿物多达 6 种,含铁镁的角闪石、辉石等矿物较多,常出现变质矿物石榴石和电气石、刚玉等,个别层位有软锰矿、辰砂出现。区域内产出锆石颜色复杂,形态多样,说明其母岩种类的差异(陈光远等,1987)。

表 1 实验区土壤中元素平均含量

元素类型	元素或氧化物名称	黄河三角洲	满城-塘沽	
		平均值 (n= 81~ 89)	平均值 (n= 73~ 79)	
亲石元素	SiO ₂	58.7	60.9	
	Al ₂ O ₃	11.8	13.6	
	Fe ₂ O ₃	3.83	4.41	
	K ₂ O	2.16	2.30	
	CaO	7.51	4.74	
	MgO	2.54	2.73	
	Na ₂ O	1.77	2.13	
亲硫元素	Hg	16.9	28.9	
	Zn	51	64	
	Bi	0.23	0.26	
	Pb	16.8	18.9	
	Mo	0.55	0.54	
	Cd	111	118	
	Cu	17.3	22.5	
亲氧元素	Co	10.9	13.5	
	Ni	25.7	30.8	
	Zr	235	234	
	Mn	534	625	
	P	616	672	
	W	1.49	1.68	
	N	485	508	
亲铁元素	Cr	61.9	67.4	
	Ti	395.4	414.0	
	V	77.0	81.7	
	As	9.3	8.5	
	Sb	0.72	0.65	
	矿化剂元素	F	550	527
		B	52.6	43.6
Se	0.1	0.09		

表中元素含量是对高含量点进行剔除后的平均值(平均值+2倍标准离差);元素含量单位:氧化物为 $w_B/\%$;Hg、Cd 为 $w_B/10^{-9}$;其余元素为 $w_B/10^{-6}$ 。

2.1.2 试验区土壤元素含量特征

(1) 黄河三角洲与满城-塘沽地区相比土壤中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O 相对较低,只有 CaO 明显高于满城-塘沽地区,这与其土壤中粘土矿物总量、石英、长石含量低于满城-塘沽试验区、只有方解石含量高于满城-塘沽试验区的矿物分布特征相符。黄河沉积物高 Ca 低微量元素的特征可以从黄土高原及流域蒸发盐的化学成分得到解释(杨守业等,1999)。

(2) 亲硫元素中,Hg、Zn、Bi、Pb、Cd、Cu、Co、Ni 在满城-塘沽地区土壤中的含量高于黄河三角洲地区,Mo 在两个地区含量接近,黄河三角洲略高。从表 1 和矿物鉴定也可以看出满城-塘沽地区矿物种类较多,含量较高,采样区距离物源区较近,母岩多为燕山期侵入岩和火山岩,有多金属矿和矿化分

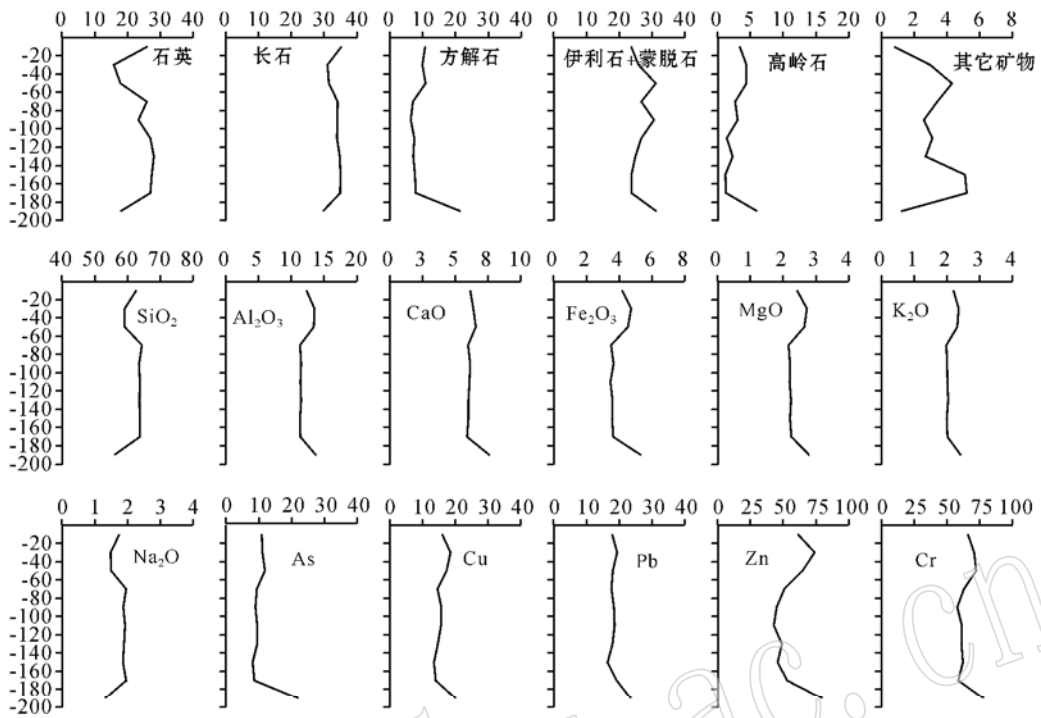


图 1 黄河三角洲实验区土壤垂直剖面元素含量和矿物含量

Fig. 1 Mineral composition and element content of soil along the profile of the Yellow River delta

图中元素的含量: $w_B/10^{-6}$, 矿物含量和氧化物含量: $w_B/\%$; X 轴代表含量, Y 轴代表深度

element content: $w_B/10^{-6}$, mineral composition and oxid content: $w_B/\%$, X: content, Y: depth

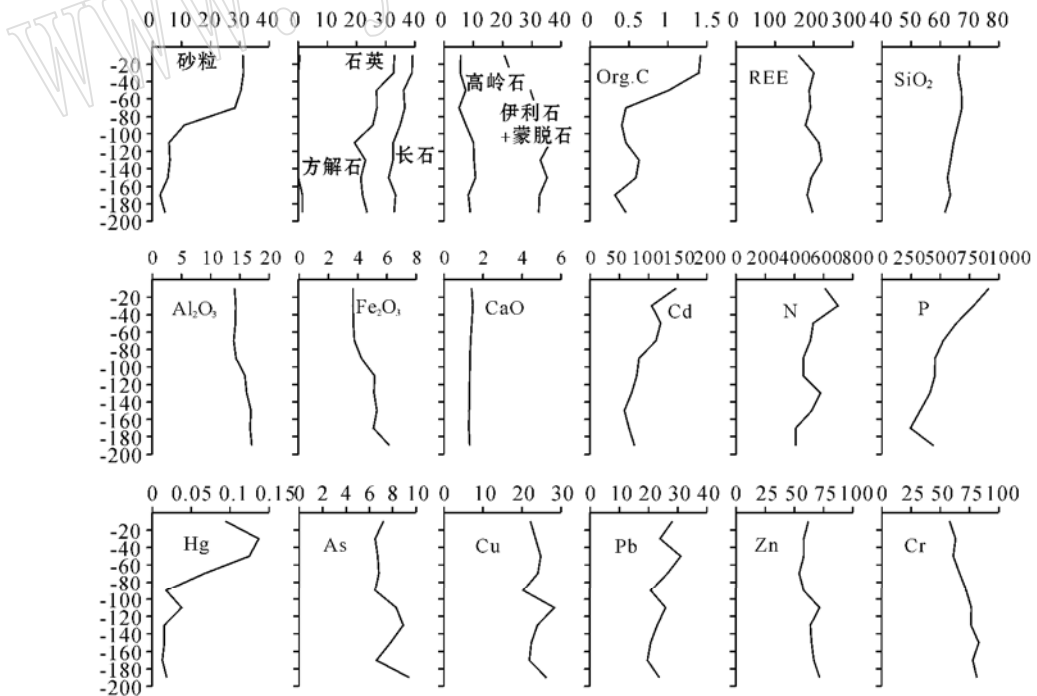


图 2 昌黎实验区土壤垂直剖面元素含量和矿物含量

Fig. 2 Mineral composition and element content of soil along the Changli delta profile

图注同图 1

explanations of diagram are same as those in Fig. 1

布较广,辰砂、黄铁矿的出现也具有一定的示踪性。

(3) 两个研究区亲氧元素中 Zr 的含量基本一致,满城-塘沽试验区土壤中 Mn、P、W、N 含量明显高于黄河三角洲地区,且有含锰矿物电气石、软锰矿和磷灰石等矿物出现。W 与花岗岩高温热液成矿关系密切,区域内背景值较高。P、N 除与物源区有关,还与本区农耕成熟度较高有关。

(4) 黄河三角洲土壤中亲铁元素 Cr、Ti、V 相对低于满城-塘沽地区。满城-塘沽地区矿物种类多,含量高,铁镁矿物、含钛矿物以及磁铁矿含量较高,物源区有大片太古宙变质岩和基性、超基性岩脉体存在,Cr、Ti、V 作为类质同像广泛分布在 Fe、Ti 矿物中。

(5) Se、As、Sb、F、B 等矿化剂元素黄河三角洲高于满城-塘沽地区,这与黄土中的 Se、As、Sb 含量高有关(杨守业等,1999),也可能是由区域内地热以及油气资源丰富造成的。

2.2 土壤剖面中矿物组成与元素含量变化的相关性

发育在冲洪积平原之上的土壤由若干个沉积韵律层构成,因此在垂直剖面上土壤成分随深度变化,即土壤成分(或沉积物成分)随沉积韵律层形成时代和母源差异变化。人类活动对表层或近表层土壤中元素含量变化表现出较强的影响力。众所周知,作为土壤物质基础的土壤固相颗粒,绝大多数是从成壤母质中继承下来的原生矿物碎屑和各类次生矿物。在特定的自然地理景观条件下,土壤中化学元素含量及其分布特征主要取决于土壤对成壤母质中各种矿物成分的继承,土壤中矿物组成的特征对其化学元素含量的影响是直接的、决定性的。矿物或矿物地球化学研究也可以提供环境演化及环境污染等方面的信息(贾建业等,2001;朱立新等,2003)。

2.2.1 矿物组成与常量化学组分的关系

从图1可以看到,黄河三角洲实验区土壤剖面不同深度土壤层中常量化学组分含量的分布明显受矿物成分的控制, SiO₂ 和 Na₂O 呈拉长的“S”型,与石英、长石等原生矿物的分布形态基本相同,而 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂O 则正好相反,呈拉长的反“S”型,其分布与粘土矿物呈正相关关系,这两组组分含量变化的深度恰好吻合。CaO 的含量分布具有其特殊性,大体呈拉长的“L”型,与方解石分布曲线对应。除 Zn 以外,其他微量元素如 As、Cu、Pb、Cr 等的含量分布形态与粘土矿物更相似。与黄河三角洲实验区土壤剖面上的元素分布特征相似,满城-塘沽实验区(图略)土壤剖面上 SiO₂ 和 Na₂O 的分布形态与石英、长石等常见矿物的分布形态很相近, Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂O 却恰好与其相反,总体上粘土矿物伊利石+蒙脱石、高岭石的分布特征大同小异,CaO 的含量与方解石的含量密切相关。虽然 As、Cu、Pb、Cr 等微量元素含量的分布形态与 CaO 相似,但综合分析后认为,这些元素的含量分布特征可能与剖面上粘土矿物的含量变化关系更为密切。通过对研究区剖面元素地球化学图的综合对比、分析后不难发现,同一剖面上,大多数常量化学组分的含量都表现出基本相同或相关的变化趋势。当微量元素与常量化学组分相

关性较强时,这些元素(包括主要环境污染元素和农业营养元素)含量变化趋势与常量化学组分相同或相近,可以认为此时这些元素的含量和分布受土壤矿物组成以及常量化学组分的制约。当微量元素与常量化学组分相关性较差时,不同元素可能具有各种各样的形态特征,表明这些元素的分布受到不同主导因素的控制。在不同土壤剖面之间,元素含量的变化特征各不相同,反映出土壤成分在时、空两个尺度上的变化。

2.2.2 矿物组成与微量元素的关系

为进一步探讨土壤剖面矿物和矿物组成及含量变化对环境敏感元素的影响,再以昌黎实验区土壤剖面(图2)中重矿物、粘土矿物、石英、长石与常量化学组分和微量化学组分关系为例进行解析。由于篇幅所限,文中只插入部分微量化学组分、环境敏感元素 As、Hg、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn 和农业营养指标 N、P、Org、C 以及稀土元素(REE)的地球化学剖面图。

昌黎剖面位于河北省昌黎县境内,属山前冲积平原堆积,主要矿物成分石英与伊利石+蒙脱石、长石与高岭石之间的反消长关系很明显(图2)。矿物成分间的含量关系制约着常量化学组分 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等的分布特征, SiO₂ 与长石而不是与石英对应关系更好, Al₂O₃、Fe₂O₃ 等与高岭石的含量变化基本一致。CaO 的含量与方解石的含量呈正相关关系。自然重砂分析发现,区域内土壤所含矿物组合复杂、种类较多,不稳定矿物、弱迁移力矿物含量较高(如辰砂、白铅矿、黄铁矿、雄黄、辉石、角闪石等),矿物粒度较粗,搬运距离短,风化程度低。剖面由浅到深,矿物种类逐渐较少,一些特征矿物(辰砂、生物残骸)消失,重矿物总量明显降低。从矿物组合及一种特征球粒物上看,剖面的不同层位之间物源成分存在差异,说明有风化面和沉积间断存在的可能。分析对比垂直剖面上化学元素曲线,结合相关层位重矿物总量综合分析可以看出,由于搬运距离短,风化程度低等原因,元素含量曲线受矿物含量变化影响明显,如含 As、Hg、Pb 等矿物出现时,在相应层位上,化学元素 As、Hg、Pb 等含量曲线出现较高峰值。在铅石矿物含量高的区域,铅元素含量明显高于其他层位。同时稀土元素含量较高,其上部有昌黎斑状花岗岩体,岩体中有锆石、榍石、褐帘石等。钛元素受含钛类矿物含量变化影响,在地下 100~160 cm 间,含钛类矿物明显增多,钛元素含量有一峰值对应。在地下 40~60 cm 处,矿物种类最多,并伴有金属硫化物出现,这一区域亲硫元素等明显富集,说明化学元素在土壤中的含量不但受其单矿物影响,而且与母源中该元素的高含量背景值以及一些元素间类质同象现象有关,三者都会对其在土壤中的含量分布产生影响。值得注意的是,该剖面 Hg 同时与 Org·C 的分布形态和土壤机械组成具有密切的空间联系,即 Hg 既和土壤机械组成呈正相关,又和 Org·C 的含量变化趋势一致。一般情况下, Hg 与 Org·C 和土壤中的细粒级组分关系更密切,此处出现的特殊现象表明土壤中 Hg 的含量可能受到某种特殊因素的控制。进一步的矿物研究证实,在 Hg 含量高的土壤层中有辰砂、黄铁矿、雄黄等金属硫化物矿物存在,说明土壤中金属硫化物矿物与 Hg 的含

量之间存在着必然的联系。经对剖面矿物特征和元素化学特征曲线图对比分析,发现某些元素在土壤中的分布特征受成土矿物制约并呈正相关,由于各种元素的地球化学特征不同,母源不同,对其影响可能来自某种单矿物、某种矿物组合、粘土矿物吸附、铁锰结核二次富集等多种因素。

3 结 论

从上述分析可以看出,矿物学方法能为平原区重金属元素异常的解析提供丰富而准确的矿物学信息,元素的区域地球化学背景差异和深度剖面上不同深度元素含量变化都可以通过矿物和矿物组合较为直接地反映出来,矿物标型和矿物组合的深入研究对解析异常成因、确定污染类型具有极高参考价值。该方法具有直观和可再现性,工作成本较低。建议今后工作应在重视和加强矿物共生组合和标型特征综合研究的基础上增加石英和锆石的表面特征研究及锆石、磁铁矿等矿物的成分研究。粘土矿物研究应以无污染分选为突破,将粘土矿物种类和含量分析以及粘土矿物吸附化学元素成分研究由定性到定量化。

Reference

Chen Guangyuan, Sun Daisheng and Yin Huian. 1987. Genetic Mineralogy and Find Mineralogy [M]. Chongqing Publishing Company, 185~ 220 (in Chinese).

Chen Jingsheng, Hong Song and Wang Lixin. 2000. Geo_chemical parameters of river particulate in eastern China [J]. Acta Geographica Sinica, 55(4): 417~ 427(in Chinese).

Jia Jianye and Tang Yanjie. 2001. New progress in the study of mineral indicators for environment evolution[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 419~ 427 (in Chinese with English abstract).

Pavich M J. 1989. Regolith residence time and the concept of surface age of the Piedmont [J]. Geomorphol., 2: 181~ 196.

Wang Liben, Huang Yunhui and Lu Anhuai. 1999. New progress in study of environmental mineralogy on international [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(4): 377~ 383 (in Chinese).

Yang Shouye and Li Congxian. 1999. Effect and element content of Yellow River and Changjiang [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 19(2): 19~ 25 (in Chinese).

Zhu Lixin, Ma Shengming and Wang Zhifeng. 2003. Element content character and its influencing factors in soil in inshore alluvial plain [J]. Geology and Prospecting, 39(1): 45~ 49 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 1987. 成因矿物学与找矿矿物学[M]. 重庆: 重庆出版社. 185~ 220.

陈静生, 洪松, 王立心, 等. 2000. 中国东部河流颗粒物的地球化学性质[J]. 地理学报, 55(4): 417~ 427.

贾建业, 汤艳杰. 2001. 环境演变的矿物学标识研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 419~ 427.

王立本, 黄蕴慧, 鲁安怀. 1999. 国际环境矿物学研究新进展[J]. 岩石矿物学杂志. 18(4): 377~ 383.

杨守业, 李从先. 1999. 长江与黄河沉积物元素组成及地质背景[J]. 海洋地质与第四纪地质. 19(2): 19~ 25.

朱立新, 马生明, 王之峰, 等. 2003. 沿海冲击平原区土壤中元素含量特征及其影响因素研究[J]. 地质与勘探, 39(1): 45~ 49.