

文章编号: 1000- 6524 (2004) 04- 0365- 05

# 平原区城市及周边 Hg 异常土壤中辰砂的发现及其特征

王之峰, 马生明, 朱立新

(中国地质科学院地球物理地球化学研究所, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 在我国东部平原区城市及其周边土壤 Hg 异常查证过程中首次发现辰砂, 对其矿物学特征进行了研究, 并就辰砂分布与土壤 Hg 异常的空间对应关系、辰砂的含量与 Hg 异常土壤中 Hg 含量间的相关性等问题进行了探讨。结果表明, 辰砂是 Hg 异常土壤中 Hg 的一种主要存在形式。这一发现对研究和评价 Hg 异常土壤的生态环境效应具有重要的理论和实用价值。

**关键词:** 城市及周边; Hg 异常; 辰砂; 相关性; 生态环境效应

中图分类号: P578. 2<sup>+</sup> 3

文献标识码: A

## The discovery of cinnabar in Hg anomaly soil of cities and outskirts in plain areas and its characteristics

WANG Zhi\_feng, MA Sheng\_ming and ZHU Li\_xin

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

**Abstract:** This paper reports the discovery of cinnabar during Hg anomaly inspection in cities and outskirts of eastern China plain areas and describes its mineralogical characteristics. Such problems as the spatial correspondence of Hg anomaly with cinnabar distribution and the correlation between cinnabar amounts and Hg anomaly are also discussed. The research indicates that cinnabar is an important existing form of Hg in Hg anomaly soil. This discovery has important academic and application significance in the study and evaluation of environmental effects of Hg anomaly soil.

**Key word:** city and outskirts; Hg anomaly; cinnabar; correlation; environmental effect

在城市环境地球化学调查异常查证方法研究过程中, 为探讨异常组分的主要存在形式, 笔者开展了土壤重矿物研究工作。研究发现, 在广东黄埔、福建漳州、江苏南京、吉林长春等地区的土壤 Hg 异常区内, 都存在 Hg 的独立矿物——辰砂, 而且辰砂的分布与 Hg 异常有着明显的空间对应关系(朱立新等, 2004)。这一发现改变了 Hg 异常主要与土壤有机质含量和粘土矿物等有关认识(王云等, 1995; 陈满

怀, 1996), 首次确定独立 Hg 矿物——辰砂也是 Hg 异常土壤中 Hg 的一种主要存在形式。该成果对于解释和研究平原区 Hg 异常成因机理, 评价其环境生态效应, 制定 Hg 污染治理方案和建立 Hg 污染预警机制具有重要理论和实用价值。鉴于平原区土壤中辰砂发现的突破性和重要性, 笔者对辰砂的发现过程及其矿物学特征予以介绍, 为下一步研究工作积累经验, 开拓思路。

收稿日期: 2004-03-02; 修订日期: 2004-04-28

基金项目: 中国地质调查局地质调查资助项目(20021420034, 200220130004)

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 辰砂的发现过程

Hg 是一种具有生物毒性的重金属元素, Hg 污染会对人类产生现实或潜在的生存危害。为此, 笔者将 Hg 异常区作为重点研究目标之一, 就 Hg 异常成因及其形成机理进行了系统的实验研究, 共计采集表层和垂直剖面样品 500 余件。采样点的布置充分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, 单样原始质量一般在 3 kg 以上。表层样品采用多点组合方法采集, 垂直剖面样品采样时用洛阳铲从地表到地下 2 m, 每 20 cm 连续采集土壤组合为 1 个样品。本次工作除对土壤重矿物进行分析外, 同时对其化学元素组成、异常组分存在形式、土壤机械组成、粘土矿物组成等进行了分析(另文介绍)。样品自然风干后人工敲碎, 用 20 目孔径尼龙筛筛分。土壤重矿物样品为 300 g, 分离流程同自然重砂分离流程一致(陈满怀, 1996), 重矿物回收率在 98% 以上。

项目组岩矿测试专业人员在 Hg 异常区土壤重矿物分析时发现, 辰砂主要集中在无磁重矿物部分。鉴定和确认辰砂的主要技术手段为: 双目实体显微镜鉴定、偏光显微镜鉴定、矿相显微镜鉴定并结合矿物微化分析。所有样品均经河北省地质矿产局廊坊实验室岩矿组进行质检, 抽检率为 10%, 对发现辰砂样品进行 100% 复检, 总体合格率达 98% 以上。

基于平原区 Hg 异常土壤中辰砂发现的突破性和辰砂在 Hg 异常查证研究和污染成因研究中的重要价值, 为了慎重起见, 项目组对长春、广东、南京等地的 Hg 异常区进行了重复采样, 进一步分析结果表明, Hg 异常区内土壤中辰砂重现率达 100%。

## 2 辰砂的矿物学特征及矿物成分分析

土壤中的辰砂存在于无磁重矿物部分, 单件样品中辰砂含量少者 1 粒, 多者 90 余粒, 平均在 10 粒左右。粒度细小, 以 0.02~0.1 mm 为主, 少量 0.15~0.2 mm, 个别达 0.2~0.4 mm。矿物表面比较新鲜, 多为块状、细粒集合体状(图 1), 为朱红色、浅红色, 个别表面呈铅灰青色, 条痕鲜红色或浅红色, 半透明, 油浸薄片透明, 一轴晶, 金刚光泽, 硬度低, 性脆, 断口不平整。在矿相显微镜下为纯白色, 非均质体, 内反射红色。矿物颗粒不溶于酸碱, 仅溶于王

水, 将炽热的碳酸钠珠球与其接触, 在接触处分解析出雾状金属汞细粒。将矿物颗粒放在新鲜的铝薄片上按压磨擦, 可见一种白色丝状即毛刷状物质( $Al_2O_3$ )。上述所有特征均与辰砂相符(中国地质科学院地质所, 1977), 因此, 初步确认其为辰砂。

为了进一步验证鉴定结果的准确性和可靠性, 在每个 Hg 异常区重砂中选取部分辰砂颗粒进行电镜扫描和电子探针成分分析, 结果见表 1。

## 3 辰砂的拉曼光谱特征

为获取更多的矿物成因信息, 对每个异常区矿物都做了拉曼光谱分析。测试单位为中国地质科学院矿产资源研究所, 测试条件: RENISHAW 2000 型显微激光拉曼光谱仪, 光源采用波长为 514.5 nm 的 Ar 离子激光, 光谱分辨率优于  $1\text{ cm}^{-1}$ , 测量范围  $2000\sim 100\text{ cm}^{-1}$ , 扫描 64 次, 相对湿度 45%。

测试样品为细小单晶体, 为了避免污染, 样品不进行任何加工处理直接上机测试, 每个样品的测试位置是随机的, 即每个样品测试点的结晶学位置不一样。光谱中出现的拉曼位移均是辰砂所有的分子振动谱带(图 2), 和标样完全符合。光谱中低于  $500\text{ cm}^{-1}$  的谱带( $494\text{ cm}^{-1}$ 、 $342\text{ cm}^{-1}$ 、 $251\text{ cm}^{-1}$ ) 是辰砂晶体中 S—S 共价键和 S—Hg 键振动引起的。

## 4 辰砂的含量和分布特征

大量 Hg 异常土壤重矿物研究结果显示, 不同地区 Hg 异常土壤中辰砂含量不同, 同一地区不同位置辰砂含量不同, 同一位置不同深度辰砂含量也有差异, 其含量与 Hg 异常呈明显的空间对应关系。在长春、南京、漳州和广州研究区土壤表层和垂直剖面上, 土壤 Hg 含量高的地段(或层位)辰砂的含量就高, 反之辰砂的含量就低, 说明土壤中 Hg 含量与辰砂之间存在着某种内在的必然联系。以南京地区为例, 尽管研究区内不同地点土壤 Hg 含量存在差异, 但辰砂数量与 Hg 含量之间却始终存在着一种相互依存的正相关关系(图 3, 表 2)。初步研究成果表明, 辰砂是城市及其周边地区土壤 Hg 异常内 Hg 的存在形式之一, 辰砂与土壤 Hg 地球化学异常是土壤中 Hg 的两种不同的表现形式, 一种是矿物态形式, 一种是化学态形式, 而矿物态和化学态之间一定具有某种相互依存的成因联系。

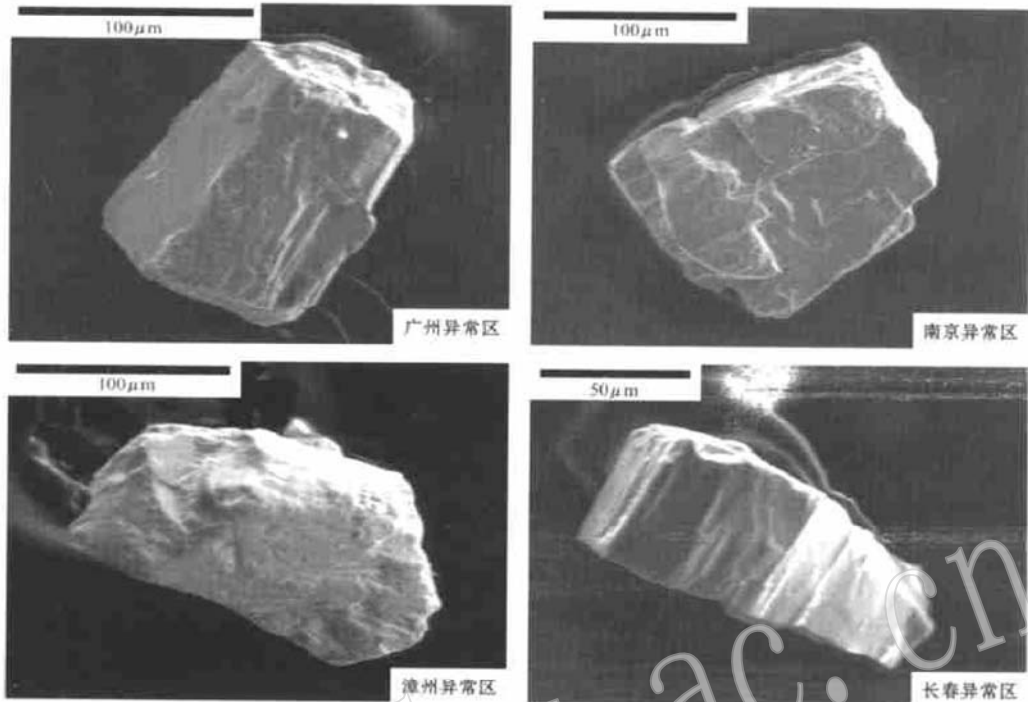


图 1 Hg 异常土壤中辰砂形貌特征

Fig. 1 The shape of cinnabar in Hg anomaly soil

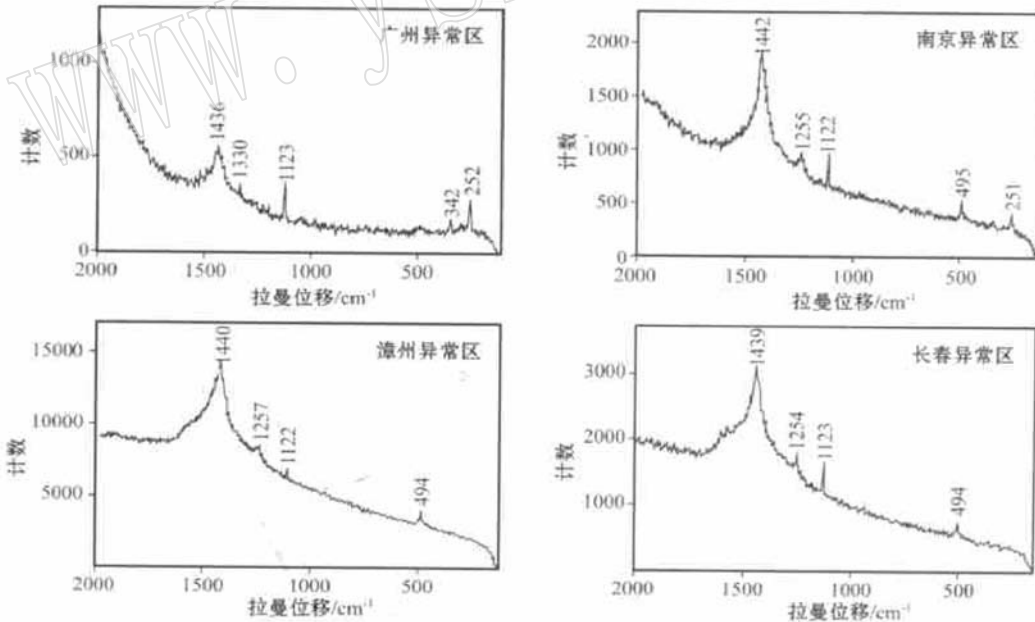


图 2 辰砂拉曼光谱特征

Fig. 2 Raman spectrometric pattern of cinnabar

### 5 辰砂发现的意义和进一步工作设想

如何正确认识 Hg 异常, 查清 Hg 异常的成因机理, 科学评价土壤中 Hg 污染, 是进一步治理 Hg 污

染的前提和依据。平原区城市及其周边地区环境地球化学异常具有其特殊性, 主要表现在成因类型多样, 控制因素复杂。为了研究土壤中 Hg 元素的自然背景, 确定异常形成机理, 人们做过各种各样的尝

wt.-%

表1 辰砂的电子探针成分分析结果  
Table 1 Electron microscope analyses of cinnabar

序号	样号	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Au	Hg	Pb	Total
1	3-ZJ02-1-1	14.39	0.02	0.08	0.01	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.09	0.13	0.00	83.98	0.00	98.78
2	3-ZJ02-1-2	13.73	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	84.91	0.00	98.94
3	3-CC02-9-1	14.05	0.00	0.22	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	85.11	0.11	99.96
4	3-CC02-9-2	14.34	0.02	0.00	0.20	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	84.05	0.07	99.32
5	3-CC02-10	14.21	0.37	0.30	0.06	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	85.48	0.00	99.95
6	3-CC02-11	14.30	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	85.74	0.00	99.85
7	3-ZZ02-3-1	13.65	0.00	0.21	0.00	0.18	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	82.46	0.00	96.89
8	3-ZZ02-4-1	13.99	0.18	0.00	0.00	0.19	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	84.33	0.07	98.99
9	3-ZZ02-5-1	14.09	0.04	0.13	0.14	0.00	0.00	0.04	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	84.99	0.03	99.48
10	3-ZZ02-5-2	13.60	0.19	0.00	0.18	0.00	0.00	0.40	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	84.99	0.00	99.46
11	3-ZZ02-5-3	13.43	0.00	0.16	0.00	0.07	0.14	0.23	0.00	0.00	0.06	0.07	0.00	85.30	0.00	98.88
12	3-ZZCS02-2-1	13.70	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	85.16	0.00	98.88
13	3-ZZCS02-3-1	14.84	0.00	0.16	0.03	0.00	0.06	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	84.62	0.11	100.06
14	3-ZZ02-7-1	13.20	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	84.84	0.14	98.52
15	NJ03-3-2a	13.99	0.00	0.00	0.00	0.11	0.26	0.17	0.00	0.08	0.51	0.03	0.00	84.18	0.00	99.33
16	NJ03-4-1a	14.16	0.07	0.00	0.00	0.87	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	84.33	0.10	99.96
17	NJ03-5-1a	13.99	0.18	0.00	0.00	0.19	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	85.07	0.00	99.50
18	NJ03-13a	14.16	0.00	0.00	0.02	0.21	0.34	0.34	0.00	0.00	0.16	0.21	0.00	84.52	0.00	99.96
19	NJ03-14a	13.02	0.19	0.21	0.00	0.12	0.51	0.00	0.12	0.00	0.00	0.12	0.00	85.05	0.11	99.45
20	NJ03-15a	14.23	0.00	0.04	0.00	0.07	0.14	0.23	0.22	0.00	0.06	0.07	0.02	84.62	0.00	99.70
21	NJ03-16a	13.70	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	85.31	0.00	99.04

由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室测试。

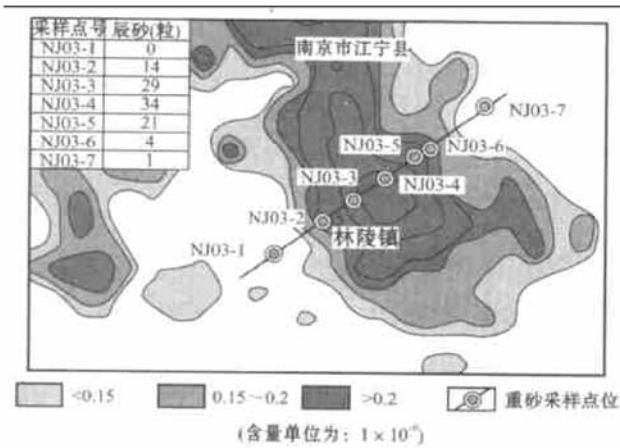


图 3 南京研究区 Hg 异常及重砂查证工作布置图  
Fig. 3 Arrangement for inspection of Hg anomaly and cinnabar in Nanjing study area

试。本项目引入的重矿物分析,就是将找矿矿物学(王之峰,2003)与环境矿物学(贾建业等,2001)新理论结合起来,研究平原区土壤中元素的自然背景和异常。此次平原区 Hg 异常土壤中多处辰砂的发现增加了笔者采用新方法、新技术开展城市土壤生态地球化学调查和评价的信心,重新认识利用土壤中 Hg 总量作为污染判别标准的可靠性,调整土壤中 Hg 存在形式的研究方向、方法和内容,修改、补充、完善土壤 Hg 污染评价指标体系。因此,下一步工作重点确定为异常土壤中含 Hg 矿物辰砂的成因研究,解决土壤中的辰砂是内生地质作用成因还是人为污染所致,即研究表生条件下产生辰砂的可能性,为推断 Hg 来源提供重要事实依据,使 Hg 异常研究更加深入。尝试查明土壤中除肉眼可见的颗粒辰砂外有

表 2 南京研究区土壤垂直剖面 Hg 含量与辰砂数量对应关系

Table 2 Corresponding relationship between Hg content and cinnabar amounts in soil of Naniing study area

剖面深度/cm	NJ3_1		NJ3_2		NJ3_3		NJ3_4		NJ3_5		NJ3_6		NJ3_7	
	w(Hg) / 10 <sup>-9</sup>	辰砂 / 粒	w(Hg) / 10 <sup>-9</sup>	辰砂 / 粒	w(Hg) / 10 <sup>-9</sup>	辰砂 / 粒	w(Hg) / 10 <sup>-9</sup>	辰砂 / 粒	w(Hg) / 10 <sup>-9</sup>	辰砂 / 粒	w(Hg) / 10 <sup>-9</sup>	辰砂 / 粒	w(Hg) / 10 <sup>-9</sup>	辰砂 / 粒
- 20	86		500	8	732	4	622	32	1 256	8	328	1	118	1
- 40	141		681	4	1 120	21	355	2	1 004	10	747		198	
- 60	89		254	1	300	4	36		373	3	351	3	33	
- 80	32		84	1	49		25		140		151		19	
- 100	27		39		43		28		61		33		19	
- 120	30		35		34		27		54		28		15	
- 140	22		29		49		24		52		63		15	
- 160	15		29		51		20		59		29		13	
- 180	15		29		57		23		59		18		11	
- 200	25		35		31		25		63		27		12	

Hg 含量由中国地质科学院地球物理地球化学研究所中心实验室采用原子荧光光谱法测试,仪器为 XGY1011 型原子荧光光度仪。

无超微粒或纳米级辰砂颗粒存在以及辰砂分选提纯方法,也将是下一步的工作内容。

Reference

Chen Manhui. 1996. Heavy Metal Pollute in Soil- Plant System [M]. Beijing: Science Press, 195~ 207 (in Chinese).  
 Institute of Geology, CAGS. 1977. Lead Identifying Enchiridion [M]. Beijing: Geologic Publishing House, 6: 163~ 164. (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).  
 Wang Yun and Wei Fusheng. 1995. Soil Geochemistry [M]. Beijing: China Environmental Press, 145~ 155(in Chinese).  
 Wang Zhifeng, Ma Shengming, Zhu lixin, et al. 2003. Mineralogical methods in the analysis of heavy metal anomalies in alluvial plains [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 437~ 441(in Chinese with English abstract).

Zhu Lixin, Ma Shengming and Wang Zhifeng. 2004. New advances on the study of urban environment geochemistry [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 28(2): 95~ 98. (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈满怀. 1996. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 195~ 207.  
 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.  
 王云, 魏复盛. 1995. 土壤元素地球化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 145~ 155.  
 王之峰, 马生明, 朱立新, 等. 2003. 冲积平原区重金属元素异常解析中的矿物学方法[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 437~ 441.  
 中国地质科学院地质所. 1977. 砂矿物鉴定手册[M]. 地质出版社, 6: 163~ 164.  
 朱立新, 马生明, 王之峰. 2004. 城市环境地球化学研究新进展[J]. 物探与化探, 28(2): 95~ 98.