

· 土壤污染防治 ·

# 凭祥金矿风化剖面中砷的地球化学研究

顾尚义<sup>1,2</sup>,万国江<sup>1</sup>,毛健全<sup>2</sup>,张启厚<sup>2</sup>,黄荣贵<sup>1</sup>

(1. 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, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州工业大学, 贵州 贵阳 550003)

**摘要:** 利用连续提取法结合电子探针分析对龙塘金矿风化剖面中砷的赋存状态及其地球化学行为进行了研究。结果表明金矿区表层土壤中砷含量高达 588 mg/kg, 是土壤质量标准的十几至几十倍, 该土壤已受到砷的严重污染。风化母岩中砷主要赋存于含砷黄铁矿与毒砂之中, 而风化样品中砷主要赋存于晶质氧化铁中, 其次为非晶质氧化铁之中, 其他三个结合态相对较少。风化初期, 含砷黄铁矿与毒砂风化溶解, 其中大部分砷被风化溶液淋失, 其他砷被氧化铁吸附。非晶质氧化铁结合态砷在风化过程中显示先升后降的趋势, 而晶质氧化铁结合态砷则逐渐升高。雨水对表层土壤的冲刷、风化母岩中硫化物的风化溶解、风化产物中氧化铁在饱和条件下的溶解等都会使剖面中的砷释放出来, 对周围环境造成潜在的威胁。

**关键词:** 砷; 金矿; 风化; 地球化学; 凭祥

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1001-2141(2001)05-0057-04

## Geochemical Study of Arsenic for Gold Deposit Weathering Profile in Pingxiang

Gu Shangyi<sup>1,2</sup>, Wan Guojiang<sup>1</sup>, Mao Jianquan<sup>2</sup>, Zhang Qihou<sup>2</sup>, Huang Ronggui<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002; 2. Guizhou University of Technology, Guiyang 550003)

**Abstract** Occurrence and geochemical behavior of arsenic was studied with sequential extraction coupled with electronic microprobe analysis for weathering profile of gold deposit in Pingxiang, Guangxi Autonomous District. The results indicate that arsenic concentration is up to 588 mg/kg in surface soil of Pingxiang, a concentration which is more than ten to more than thirty times as soil quality criteria, showing the soil has been seriously polluted by arsenic. The arsenic mainly hosted by pyrite and arsenopyrite in parent rocks whereas much arsenic in weathering samples are bound to crystalline iron oxides and amorphous iron oxides with insignificant part bound to other three fractions. In initial stage of weathering, pyrite and arsenopyrite were oxidized and dissolved with much arsenic lost and the rest adsorbed by iron oxides. Amorphous iron oxide-bound arsenic concentrations relative to total arsenic increased first but decreased during weathering whereas crystalline iron oxide-bound arsenic increased gradually with weathering. Arsenic may be released and cause potential threat to surrounding environment in some conditions such as rain water eroding surface soil, sulfide minerals in parent rocks weathering and reductive dissolving of iron oxides of weathering product in saturation condition.

**Key words** Arsenic, Gold deposit, Weathering, Geochemistry, Pingxiang.

## 1 引言

砷不管对动物还是植物都有潜在的毒性<sup>[1-2]</sup>。环境中砷的来源有两类, 一是人类活动释放, 另一种为天然释放。前者主要通过采矿活动、树木防腐剂的喷洒、矿石的冶炼以及农药施放等释放到环境中<sup>[3-5]</sup>; 后者主要来源于某些金属硫化物矿床特别是金矿床的自然

风化, 一些相对富砷的基岩及冰碛物。近年来, 自然来源的砷污染事件时有发生报道, 如内蒙潜水型砷污染、贵州高砷煤引起的砷中毒, 特别是印度西孟加拉的严重砷污染事件, 已经引起全世界的关注<sup>[6]</sup>。在西孟加拉, 有超过 100 万的人口饮用砷污染的地下水, 几千万人口饮用未测定砷含量的地下水, 其中 20 万人口患上砷导致的皮肤色素沉着, 角质化 (可能导致皮肤癌), 尽管对砷释放机制还有不同的看法, 但有一点是肯定的, 即砷来源于富砷的沉积层, 而非人为污染所致。

地处我国西南边境的广西凭祥近年来发现了具工业价值的金矿体, 其中金与砷有非常密切的关系。在当

收稿日期: 2000-05-21

作者简介: 顾尚义 (1969-), 男, 贵州纳雍人, 1994 年毕业于贵州工业大学, 硕士, 现为博士研究生, 研究方向: 环境地球化学。

地丰富的降雨条件下,风化作用非常发育,砷在表层土壤中大量聚集,最高浓度可达近 600mg/kg,严重污染了当地土壤。砷在土壤中的活动性和毒性不仅取决于其含量,更多地取决于砷的赋存状态。近年来,连续提取(Sequential extraction)技术已广泛应用于土壤和沉积物微量元素(包括砷)的赋存状态研究中,为认识这些元素表生条件下的地球化学行为提供了有力的工具。

## 2 样品准备和实验

样品采于凭祥市龙塘金矿二采区露天采场。风化母岩为流纹岩热液蚀变而来的灰黑色至灰绿色黄铁绢英岩,其组成矿物主要是石英、伊利石、高岭石和黄铁矿,极少量的毒砂,金就赋存于毒砂与黄铁矿之中。风化壳厚度为 50m,经显微镜观察结合 X 射线衍射分析,下部组成矿物为石英、高岭石、伊利石、针铁矿、赤铁矿和非晶质氧化铁,风化壳颜色为褐色、黄色、灰绿色和灰白色。中上部组成矿物为高岭石、石英、伊利石、蒙脱石、赤铁矿、针铁矿和非晶质氧化铁,风化壳颜色为黄色、紫红色和黄色。顶部为砖红色粘土,表层为灰黄色腐殖层。

从下至上根据风化程度的差异共采集了 17 个样品,样重约 2kg,所有样品均在现场装入聚乙烯塑料袋内密封,带回实验室。样品经自然风干后,剔除腐殖层的植物根须和碎片,粉碎研磨至 200 目,在烘箱中 105℃ 条件下加热 48h,然后放入干燥箱内冷却。采用 HF-HNO<sub>3</sub> 混酸密闭溶样,用原子吸收分析其中 Fe 的总量。采用二乙基二硫代氨基甲酸银(DDTC-Ag)比色法测定样品中砷的含量。

经适当修改的 Shuman 连续提取法被用来研究风化壳中砷的形态,分为:水溶态与可交换态、碳酸盐结合态与专性吸附态、不定形氧化铁结合态、晶质氧化铁结合态、硫化物与有机质结合态及残渣态等共计六种,各相态的含义参见文献<sup>[7]</sup>。

## 3 结果与讨论

表 1 列出了龙塘风化剖面中各种形态砷的分析结果,由于剖面中并未发现有碳酸盐矿物,因此碳酸盐结合态与专性吸附态在此简称为专性吸附态。其中 LT-01 为黄铁绢英岩(风化母岩),LT-02 LT-03 LT-04 三个样品含有数量不等的黄铁矿,LT-14 为腐殖层。从表中可以看出,表层土壤中砷含量高达 588mg/kg,超过 GB15618-1995 一级标准 38.2 倍,二三级标准 13.7 倍,也就是说该土壤已经受到砷的严重污染。母岩

(LT-01)中砷含量高于其上部风化产物一至三个数量级,这和砷在剖面中的赋存状态有关。连续提取分析表明,母岩中砷有 97.3% 赋存于硫化物之中,电子探针砷面分布进一步证实了这一认识,定量分析表明该样品含砷黄铁矿中砷含量为 1.38%~7.31%,毒砂中砷的含量为 43.88%。而风化样品中砷绝大部分赋存于氧化铁矿物之中,野外与室内分析均未发现独立砷矿物。一经风化,砷含量就从剖面底部 LT-01 黄铁绢英岩(母岩)中的 11611mg/kg 剧降至 LT-02 的 1272mg/kg,表明在黄铁绢英岩风化过程中绝大部分砷被风化溶液迁移出去。

表 1 龙塘风化剖面连续提取砷浓度组成 (mg/kg)

样品	Total	Exc	Carb	Amor	Cry	Sulf	Res
LT-14	588	3.6	2.7	11.5	391.2	17.2	162.8
LT-13	703	4.4	3.9	10.7	350.1	11.0	323.0
LT-12	763	3.0	8.6	11.0	447.4	16.0	277.0
LT-11	360	14.5	10.4	16.7	208.7	14.2	95.5
LT-10	54	2.1	2.1	2.8	39.4	10.7	0.0
LT-09	137	2.1	6.1	6.6	101.1	8.9	12.2
LT-08	296	5.6	1.8	53.7	61.6	4.1	169.2
LT-07	401	11.6	1.9	76.0	257.6	27.3	26.6
LT-06	572	3.6	10.7	201.7	288.1	21.9	46.0
LT-05	1231	2.7	7.9	300.1	769.1	13.3	137.9
LT-04	1341	2.5	5.5	384.7	333.5	202.1	412.7
LT-03	936	3.3	5.9	200.5	588.6	9.7	128.0
LT-02	1272	3.6	9.5	367.1	419.0	65.5	407.3
LT-01	11611	6.2	65.8	193.0	50.2	11297.5	- 1.7

注: Exc—可交换态; Carb—碳酸盐结合态与专性吸附态; Amor—非晶质氧化铁结合态; Cry—晶质氧化铁结合态; Sulf—硫化物与有机质结合态; Res—残渣态; Total—总量。

风化剖面砷的分布呈现出两端高,中间低的特点(图 1A)。野外观察表明,这部分剖面颜色呈黄色、紫红色和灰白色的色调。剖面的黄色是由于饱和条件下赤铁矿(红色)被还原溶解,而针铁矿(黄色)则溶解速度较低(Torrent 等, 1987)<sup>[8]</sup>所致,赤铁矿溶解也导致其中的砷溶解迁出。

可交换态和专性吸附态微量元素是有效态的,能直接为生物吸收。龙塘剖面表层土壤中可交换态和专性吸附态砷含量比较低,仅占其总量的 0.6% 和 0.46%。这是因为土壤中粘土颗粒通常是带负电荷的,而砷在土壤中主要以 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式存在,砷在粘土颗粒上是吸附于晶体边缘带正电荷的 AlOH<sup>+</sup> 官能团之上(Swartz-Alen 和 Matijevic; Keren 和 Talpaz)<sup>[9-10]</sup>。

非晶质氧化铁结合态砷在母岩中只占总砷的 1.7%,但在上部风化样品中升至 28.8%,在 45.67m 达到最大值(35.3%),然后开始下降,到剖面顶部土壤

中降至 2.0% (图 1B) 其原因是黄铁矿和毒砂在表生氧化初期铁主要以非晶质形式存在,随着风化作用的进行,非晶质氧化铁发生去水作用而形成晶质氧化铁(针铁矿、赤铁矿等),导致非晶质氧化铁含量在剖面上部较低。

由于氧化铁矿物的结晶性质与土壤胶体的包裹作用,晶质氧化铁的提取不是百分之百的完全,部分晶质氧化铁结合态砷进入残渣态之中。硅酸盐矿物、粘土矿

物及锰的氧化物的表面电荷特点决定了与它们结合的砷含量非常少,因此残渣态中较高的砷含量是结晶程度很高的晶质氧化铁结合的。有鉴于此,本文将残渣态砷并入晶质氧化铁结合态之中。从图 1C可以看出,晶质氧化铁结合态砷占总砷百分比从风化母岩中的 0.43% 骤升至其上风化样品中的 64.97%,到风化表面达到 95.74%,这与晶质氧化铁从剖面下部到上部含量逐渐升高的趋势是一致的

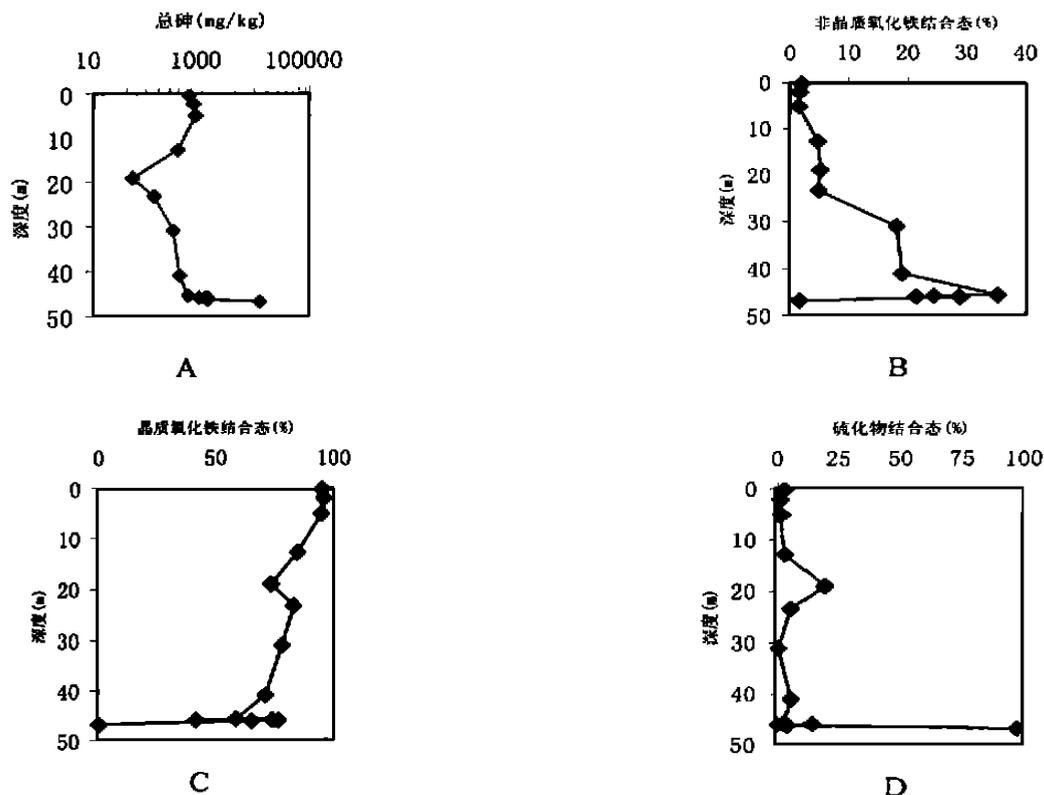


图 1 龙塘风化剖面总砷浓度和各种形态砷占总砷百分比随深度变化曲线

硫化物与有机质结合态砷在风化母岩中含量为 11297.5 mg/kg, 占总砷浓度的 97.30%, 结合前面电子探针分析结果可知风化母岩中砷主要赋存于含砷黄铁矿和毒砂之中。在其上的风化样品 (LT-02) 中, 该结合态砷含量为 65.5 mg/kg, 占总砷含量的 5.15%。其他风化样品中该结合态砷的含量随样品中硫化物与有机质含量的变化而变化, 到风化表层砷含量为 17.2 mg/kg, 占总砷含量的 2.92% (图 1D)。

#### 4 可能的污染途径

尽管研究地区人群中还未发生与砷有关的症状, 但从上述分析可知, 龙塘风化剖面表层土壤中砷的含量已超过国家标准十几至几十倍, 已受到砷的严重污染。如果在该土壤中种植农作物, 则砷可能会通过这些作物对人畜健康构成威胁。其次, 由于本区降雨量较高

(年平均 1376.5 mm) 且雨季集中 (主要在夏季), 遭受严重砷污染的表层土壤在雨水的冲刷下会被带入山下的土壤和水中, 污染这些土壤和水体。第三, 风化母岩中含砷黄铁矿与毒砂风化之后绝大部分砷被风化溶液所淋滤, 这些砷不管是进入地表水还是地下水, 都可能对该水体造成危害。第四, 在饱和条件下 (如雨季), 风化剖面中的氧化铁矿物会发生还原溶解, 其中的砷也会释放出来, 污染周围环境。

#### 5 结论

龙塘金矿区表层土壤已受到砷的严重污染。连续提取与电子探针分析表明, 风化母岩中砷主要赋存于含砷黄铁矿与毒砂内, 风化样品中砷主要赋存于晶质氧化铁, 其次是非晶质氧化铁之中, 生物可利用部分的砷含量极少。表层土壤雨水的冲刷, 母岩中含砷黄铁矿

和毒砂的风化溶解以及风化产物中氧化铁矿物在饱和条件下的还原溶解均可能对下部的土壤和水体造成污染。

## 6 参考文献

- 1 Wauchope, R. D. Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Arsenic in Plants. Lederer, W. H. and Fensterheim, R. J. (eds.), Arsenic, Van Nostrand Reinhold Company, New York. 1983. 348~375.
- 2 Gustafsson, J. P. and Gunnar, J. Arsenic geochemistry in forested soil profile as revealed by solid-phase studies. Applied Geochemistry, 1995, (10): 307~ 315.
- 3 Bergholm, J. and Dryler, K. Studies on the fixation of arsenic in soil and on the mobility of arsenic, copper and chromium in CCA-contaminated soil. Report 161, Swedish Wood Preservation Institute, Stockholm, Sweden. 1989.
- 4 Xu, H., Allard, B. and Grimvall, A. Influence of pH and organic

substance on the adsorption of As(V) on geological materials. Water Air Soil Pollut. 1988, (40): 293~ 305.

- 5 Johnson, R. K., Eriksson L. and Wiederholm, T. Ordination of profundal zoobenthos along a trace metal pollution gradient in northern Sweden. Water Air Soil Pollut. 1993, (65): 339~ 351.
- 6 Bagla, P. and Kaiser, J. India's spreading health crisis draws global arsenic experts. Science, 1996, (274): 174~ 175.
- 7 Shuman, L. M. Fractionation method for soil microelements. Soil Science, 1985, 140(1): 11~ 22.
- 8 Torrent, J., U. Schwertmann. and V. Barron. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. Clay Miner, 1987, (22): 329~ 337.
- 9 Swartzen-Allen L. S., Matijevic E. Surface and colloid chemistry of clays. Chem. Rev. 1974, (74): 385~ 400.
- 10 Keren R, Talpaz H. Boron adsorption by montmorillonite as affected by particle size. Soil Sci. Soc. Am. J. 1984, (48): 555~ 559.

· 征订 ·

## 《四川水力发电》杂志 2002年征订启事

《四川水力发电》系四川省水力发电工程学会主办的技术性季刊。1982年创刊,国内外公开发行。《四川水力发电》杂志为四川省一级期刊;四川省优秀期刊;中国科技论文统计源期刊;《中国学术期刊(光盘版)》入编期刊,同时入编“中国期刊网”;中国学术期刊综合评价数据库来源期刊;中国科学引文数据库来源期刊;《中国四川经济大典》光盘系列篇 CD-ROM(四川新闻出版)电子信息光盘入编期刊;“万方数据(China Info)数字化期刊群”入网期刊。北极星网、中华期刊网入网期刊。

本刊主要刊载水电勘测、规划、设计、施工、运行、管理、教学、科研、能源政策以及地方水电建设等方面的论著、技术经验总结、科研成果、国内外技术动态、技术引进及新兴科学知识等科普性文章。对于中小型水电工程的新经验、新技术亦辟有专栏介绍。

本刊每逢3、6、9、12月末出版,每期每册定价5.00元,全年20.00元。

本刊平寄免收邮资费,但如有遗失,本部不负责查询,挂号则每期每册另加收邮费1.00元。

征订单函索即寄。征订者通过银行或邮局汇款均可,并凭银行信汇单或邮汇单及订阅报销凭证一并报销。

编辑部地址:四川省成都市浣花北路1号《四川水力发电》编辑部 电话:(028)7319023-3327 邮编:610072

开户银行:成都市工行青羊宫分理处

帐号:21808932476

· 征订 ·

## 《新疆环境保护》 欢迎订阅 欢迎投稿

《新疆环境保护》由新疆环境保护科学研究所主办,是我国最早创办的环境保护专业期刊之一。本刊旨在反映我国干旱、半干旱地区环境科学、生态环境保护及相关学科领域内的新理论、新观点、新成果、新技术和新方法。主要刊登环境管理、研究报告、环境与发展、生态环境保护、污染与防治、监测与分析、环境与资源及大自然保护等方面的稿件。面向从事环境科学、生态科学研究及环境管理的管理人员、科研人员、专家、学者、大专院校师生及社会各界热心环保事业的公众。

《新疆环境保护》在1999年,获得新疆第四届优秀科技期刊三等奖;2000年,获得第一届全国优秀环境期刊三等奖和执行《CAJ-CD规范》优秀奖。入编《中国学术期刊(光盘版)》《中国期刊网》、《万方数据资源系统(China Info)数字化期刊群》及《中国环保网》等大型数据库。

《新疆环境保护》为季刊,每季末月25日出版,大16开48页,国内外公开发行。标准刊号:CN65-1135/X,ISSN1008-2301 全国各地邮局均可订阅,邮发代号:58-129,每期定价5.00元/本,全年20元,欢迎单位和个人订阅。

编辑部地址:乌鲁木齐市北京南路38号

邮政编码:830011

电话:(0991)3845044

传真:(0991)3838944

电子信箱:xjep@mail.xj.cninfo.net