

逐级提取试验研究岩石中氟的化学活动性

徐立荣^{1, 2}, 梁汉东¹, 雒昆利³, 冯福建³, 谭见安³

(1. 中国矿业大学煤炭资源教育部重点实验室, 北京 100083; 2. 济南大学城市发展学院, 济南 250002; 3. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: 使用逐级化学提取方法对岩石中氟元素的化学活动性进行了研究. 结果表明, 不同时代、不同类型岩石中氟的化学活动性具有很大的差异, 碳酸盐岩中氟均具有很强的化学活动性, 其中氟的可淋失比例一般高于 75%; 下寒武统黑色岩系中氟的化学活动性与岩石变质程度有关, 变质程度较高的黑色碳质板岩中氟的可淋失比例一般小于黑色页岩、黑色硅质岩中氟的可淋失比例. 磷块岩中氟的可淋失比例较高, 而千枚岩中氟的可淋失比例一般较低; 辉绿岩中氟的可淋失比例与原岩中氟含量存在正相关关系. 不同时代的石煤中氟的化学活动性具有较大差异. 下志留统石煤中氟的可淋失比例(平均为 47.39%)一般高于下寒武统石煤中氟的可淋失比例(平均为 29.43%).

关键词: 氟; 岩石; 化学活动性; 逐级化学提取; 淋失

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2279-04

Sequential Extraction Experiments Applied to Study Chemical Mobility of Fluorine in Rocks

XU Li-rong^{1, 2}, LIANG Han-dong¹, LUO Kun-li³, FENG Fu-jian³, TAN Jian-an³

(1. Key Laboratory of Coal Resources, Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Department of City Development, University of Ji'nan, Ji'nan 250002, China; 3. Institute of Geographical Sciences and Natural Resource Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Sequential extraction experiments were used to study the chemical mobility of fluorine in rocks. The results show that there are quite big differences in chemical mobility of fluorine in rocks of different types. Fluorine in carbonate rock is very active, in which the proportion of leachable fluorine is generally more than 75%. Fluorine in black rocks of Lower Cambrian is closely related to their different metamorphosed grades, in which fluorine in black carbonaceous slate with higher metamorphosed grade mostly has lower leachability than black shale and black siliceous rock. Generally speaking, the leachable percentage of fluorine is high in phosphorite rocks and low in phyllite. The leachable fluorine in diabase is in direct proportion to its fluorine concentration. There are some differences in chemical mobility of fluorine in stone coal of different ages. Fluorine in stone coal of Silurian has higher leachability than stone coal of Cambrian.

Key words: fluorine; rock; chemical mobility; sequential extraction experiments; leaching

氟在自然界的分布很广, 而且在不断的运动和循环. 环境中的氟主要通过饮水、食物和空气传输进入人体. 当机体内环境氟累积到一定程度即会引起生化和病理改变, 进而导致地方性氟中毒发生. 不同时代地层和不同类型岩石是环境中氟的物质基础, 而地层中氟对其分布区环境的影响不仅取决于其含量高低, 还与氟的赋存状态及其化学活动性密切相关.

目前, 逐级化学提取试验已被运用于研究土壤、工业废弃物和其它固体样品中微量元素的化学活动性及化学形态分布^[1~5]. 但尚未见文献报道应用该方法来研究岩石中氟的赋存状态. 因此本试验使用逐级化学提取方法对大巴山地区及云南、贵州、湖南等地部分岩石中氟元素的化学活动性进行了研究, 探讨了不同类型岩石中氟在自然表生环境条件下的释放难易程度, 为评价这类岩石分布区内氟的环境

污染程度以及制定防治措施提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

样品主要来自大巴山地区主要分布的早古生代地层中 30 个岩石样品; 同时, 选择对比区湖南、贵州、云南相当层位的 35 个岩石样品. 岩石类型主要包括碳酸盐岩、黑色页岩、石煤、碳质板岩、硅质岩、辉绿岩、千枚岩等.

1.2 试验方法及原理

利用蒸馏水、弱酸、强酸这种逐级化学提取方法

收稿日期: 2005-10-21; 修订日期: 2006-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572020); 济南大学博士启动基金项目(B0425)

作者简介: 徐立荣(1976~), 女, 博士后, 主要研究方向为环境地质与健康.

对岩石中氟元素进行了研究。

岩石中氟的测定方法: 依据国标 GB/T4633-1997 采用高温燃烧-氟离子选择电极法测试^[6], 测定国家标准物质样品 (GBW11122, 煤) 控制每批样品的测试精度, 相对误差小于 10%, 回收率 90.3%~107.6%, 最低检出限 0.45~6.75 mg/kg。

上清液中氟的测定方法: 蒸馏水提取液中的氟采用氟离子选择电极直接测定, 提取液为醋酸或硝酸时首先加入碱液调节酸碱度为中性, 再采用氟离子选择电极测定。

逐级提取试验参照前人^[7~9]研究成果, 考虑到氟的特殊性做一些改动, 方案如图 1 所示。

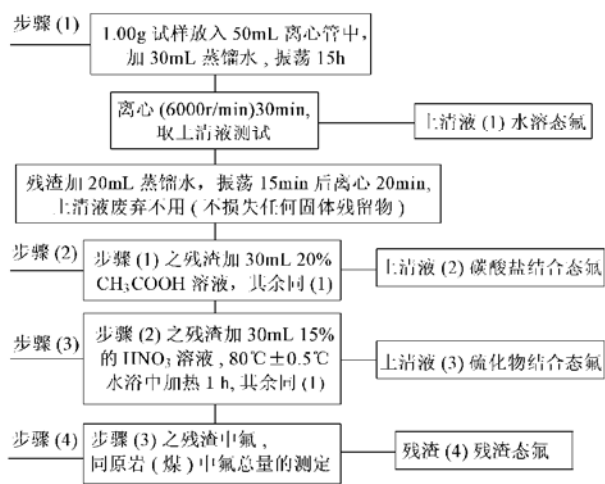


图 1 岩石中氟的逐级提取试验方案

Fig. 1 Scheme of sequential extraction experiments for fluorine in rocks

由于地表环境的复杂多变, 即使是强酸浸出的那部分元素, 在表生条件下也是容易被风化而带出岩石 (或煤), 而残留在强酸浸取后的残渣中的那部分元素主要赋存于硅酸盐矿物晶格中, 它们在自然条件下是稳定的^[9]. 因此, 岩石中可以被酸溶解出的氟, 相当于在风化过程中易于淋出进入地表环境的氟, 岩石中这部分氟的比例越大, 这类岩石对人类的影响就越明显。

2 结果与讨论

2.1 碳酸盐岩中氟的化学活动性

碳酸盐岩提取后残渣中氟含量及其占原岩氟含量的比例如表 1 所示. 本试验研究的碳酸盐岩主要包括白云岩, 硅质白云岩, 灰岩等。

由表 1 可以看出, 碳酸盐岩中氟均具有很强的化学活动性, 其中氟的可淋失比例一般高于 75%, 有的样品中的氟几乎全部 (99% 以上) 被提取出来. 碳酸盐岩是由方解石、白云石等碳酸盐矿物组成的沉积岩, 碳酸盐矿物易溶于酸, 存在于碳酸盐岩中的氟随碳酸盐岩的溶解而流失. 但由于大巴山地区碳酸盐岩中氟含量一般较低, 其中氟的可淋失量也较低, 约为 177~323 mg/kg。

2.2 黑色岩系中氟的化学活动性

我国南方各省广泛分布着下寒武统黑色岩系, 其有机碳含量较高 (一般为 5%~10%, 有时接近 20%), 主要由黑色页岩、黑色硅质岩和黑色碳质硅岩组成; 其中赋存很厚的石煤层、磷块岩层、黑色页岩型钒矿层和钼镍多元素富集层^[10]。

表 1 碳酸盐岩中氟的化学活动性

Table 1 Chemical mobility of fluorine in carbonate rock

类型	采样地点	原样/mg·kg ⁻¹	残渣中比例/%	可淋失比例 ¹⁾ /%	可淋失量/mg·kg ⁻¹
白云岩	大巴山紫阳	269.82	0.39	99.61	268.77
白云岩	大巴山紫阳	177.70	0.57	99.43	176.69
灰质白云岩	大巴山紫阳	496.62	34.87	65.13	323.45
硅质白云岩	大巴山紫阳	411.24	40.63	59.37	244.15
灰岩	湖南	3 809.60	3.12	96.88	3 690.74
白云岩	湖南	790.21	24.41	75.59	597.32
白云岩	贵州	354.65	21.18	78.82	279.54
灰质白云岩	贵州	1 011.46	42.35	57.65	583.11

1) 指被水、弱酸和强酸 3 种试剂所提取的氟占原样氟的比例

该黑色岩系在大巴山区主要层位为下寒武统鲁家坪组, 在对比区扬子地台区的云南、贵州、湖南等地主要为下寒武统牛蹄塘组或相当层位. 黑色岩系提取后残渣中氟含量及其占原岩氟含量的比例如

表 2 所示。

由表 2 可以看出, 下寒武统黑色岩系中氟的化学活动性因岩石类型及其变质程度的不同存在很大的差异. 总体来看, 黑色页岩、黑色硅质岩及黑色碳

质板岩中氟的化学活动性较弱, 氟的可淋失比例范围为 0.74% ~ 34.87%, 岩石中的大部分氟残留在提取后的残渣里. 其中, 氟的可淋失比例同岩石变质程度存在负相关关系, 如黑色碳质板岩较黑色页岩

和黑色硅质岩而言, 变质程度较高, 但其中氟的可淋失比例却小于后两者, 前者经变质后, 矿物重新排列, 可能有一部分氟会进入稳定的矿物晶格内, 其在地表条件下更加稳定.

表 2 黑色岩系中氟的化学活动性
Table 2 Chemical mobility of fluorine in black rock series

类型	采样地点	原样/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	残渣中比例/%	可淋失比例/%	可淋失量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
黑色页岩	大巴山紫阳	973.65	90.87	9.13	884.76
	贵州	3 063.22	92.45	7.55	2831.95
	贵州	537.08	85.11	14.89	457.11
	湖南	2 055.31	83.96	16.04	1 725.64
	湖南	1 224.06	65.13	34.87	797.23
黑色硅质岩	大巴山紫阳	897.54	76.48	23.52	686.44
	贵州	1 511.05	70.79	29.21	1 069.67
	贵州	622.24	83.41	16.59	519.01
黑色碳质板岩	大巴山紫阳	369.98	99.26	0.74	367.24
	大巴山岚皋	963.46	92.78	7.22	893.90
	贵州	1 162.17	95.47	4.53	1 109.52

2.3 石煤中氟的化学活动性

大巴山地区石煤及燃烧后的煤渣提取后残渣中氟含量及其占原煤氟含量的比例如表 3 所示.

由表 3 可以看出, 不同地区不同时代的石煤中氟的化学活动性具有较大差异. 石煤氟的可淋失比例为 28.53% ~ 48.20%, 其中大巴山地区下志留统大贵坪组石煤中氟的可淋失比例(平均为 47.39%)一般高于下寒武统石煤中氟的可淋失比例(平均为 29.43%). 石煤中氟的含量一般较高, 氟的可淋失量

也较大. 值得注意的是, 蒿坪石煤燃烧后的煤渣中氟含量为原煤中氟含量的 40.8% 左右, 也就是该石煤在燃烧过程中超过半数的氟进入空气中, 而其分布区恰是大巴山地区燃煤型地方性氟中毒的高发区. 同时, 由于民用炉灶温度偏低, 石煤燃烧不甚完全, 因此, 燃烧后的煤渣中仍然存在一定量的氟, 而蒿坪石煤煤渣中的氟也具有极强的化学活动性, 其中氟的可淋失比例高达 80.89%, 因此, 煤渣堆积体对周围环境及人体健康的影响也不容忽视.

表 3 石煤中氟的化学活动性
Table 3 Chemical mobility of fluorine in stone coal

类型	时代	采样地点	原样/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	残渣中比例/%	可淋失比例/%	可淋失量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
石煤	寒武系	紫阳汉王	1 378.33	71.47	28.53	393.24
石煤	寒武系	紫阳铁佛	349.84	69.68	30.32	106.07
石煤	志留系	紫阳蒿坪	874.54	51.80	48.20	421.53
石煤	志留系	紫阳蒿坪	757.93	53.42	46.58	353.04
煤渣	志留系	紫阳蒿坪	309.41	19.11	80.89	250.28

2.4 其它岩石中氟的化学活动性

大巴山地区除上述碳酸盐岩、碳质板岩、碳质页岩、石煤等分布外, 还分布着硅质岩、辉绿岩体、千枚岩等类型的岩石. 其提取后残渣中氟含量及其占原岩氟含量的比例如表 4 所示.

由表 4 可以看出, 千枚岩中氟的可淋失比例一般较低, 为 12.87% ~ 14.92%. 辉绿岩中氟的可淋失比例存在较大差异, 从本研究所分析样品来看, 辉绿岩中氟的可淋失比例与原岩中氟含量存在正相关

关系. 即原岩中氟含量愈高, 其中氟的可淋失比例愈大, 可淋失量也愈高, 反之亦然.

另外, 磷块岩中氟的可淋失比例较高, 为 40.84% ~ 99.96%. 而我国南方黑色岩系赋存有较厚的磷块岩层, 其中氟含量一般超过 $1 \times 10^4 \text{ mg/kg}$, 且通常以氟磷灰石的形式存在^[11, 12], 由于氟磷灰石易溶于稀盐酸、硝酸等溶液, 存在于其中的氟随氟磷灰石的溶解而流失. 虽然下寒武统黑色岩系中赋存的磷块岩分布范围不是很广, 但因为其中

的氟极为富集,加上其中的氟在自然条件下的化学活动性又很强,因此,这些岩层中的氟对其分布区内

的土壤、水等环境要素及人体健康存在较大潜在影响.

表 4 其它类型岩石中氟的化学活动性
Table 4 Chemical mobility of fluorine in other rock types

类型	采样地点	原样/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	残渣中比例/%	可淋失比例/%	可淋失量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
磷块岩	大巴山紫阳	1 244.39	59.16	40.84	508.21
	大巴山紫阳	1 769.73	50.95	49.05	868.05
	贵州	16 928.71	0.11	99.89	18.62
	贵州	9 648.39	0.15	99.85	14.47
	云南	10 897.89	8.24	91.76	897.99
	云南	19 521.36	0.10	99.90	19.52
	云南	18 518.02	0.04	99.96	7.41
	云南	14 510.92	4.96	95.04	719.74
辉绿岩	大巴山紫阳	405.68	88.33	11.67	47.34
	大巴山紫阳	421.21	82.93	17.07	71.90
	大巴山紫阳	906.69	36.95	63.05	571.67
	大巴山紫阳	523.48	44.29	55.71	291.63
千枚岩	大巴山紫阳	11 099.75	87.13	12.87	141.54
	大巴山紫阳	1 046.46	85.08	14.92	156.13

3 结论

(1) 不同时代、不同类型地层中氟的化学活动性具有很大的差异,碳酸盐岩中氟均具有很强的化学活动性,其中氟的可淋失比例一般高于 75%;下寒武统黑色岩系中氟的化学活动性与岩石变质程度有关,变质程度较高的黑色碳质板岩中氟的可淋失比例一般小于黑色页岩、黑色硅质岩中氟的可淋失比例.

(2) 不同时代的石煤中氟的化学活动性具有较大差异.下志留统大贵坪组石煤中氟的可淋失比例(平均为 47.39%)一般高于下寒武统石煤中氟的可淋失比例(平均为 29.43%).另外,下志留统大贵坪组石煤燃烧后煤渣中的氟也具有极强的化学活动性,其中氟的可淋失比例高达 80.89%,因此,煤渣堆积体对周围环境及人体健康的影响不容忽视.

(3) 硅质岩中氟的可淋失比例一般较低(小于 30%);千枚岩中氟的可淋失比例很低,为 12.87%~14.92%.辉绿岩中氟的可淋失比例与原岩中氟含量存在正相关关系,即原岩中氟含量愈高,其中氟的可淋失比例愈大,可淋失量也愈高.

致谢:野外采样过程中得到了陕西紫阳县矿产资源管理局向连华先生的大力支持,在此表示衷心感谢.

参考文献:

[1] Tessier A, Campbell P G C, Bisso M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J].

Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844~850.
[2] Feng X B, Hong Y T. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China[J]. Fuel, 1999, 78: 1181~1188.
[3] Laban K L, Atkin B P. The determination of minor and trace element associations in coal using a sequential microwave digestion procedure[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 41: 351~369.
[4] Querol X, Klika Z, Weiss Z, et al. Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples[J]. Fuel, 2001, 80(1): 83~96.
[5] Su D C, Wong J W C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash stabilized sewage sludge[J]. Environment International, 2004, 29(7): 895~900.
[6] 齐庆杰, 刘剑, 刘建忠, 等. 煤中氟高温燃烧水解法测定影响因素实验研究[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2002, 21(4): 401~404.
[7] 刘晶, 陆晓华, 郭欣, 等. 煤中痕量砷和汞的形态分析[J]. 华中理工大学学报, 2000, 28(7): 71~73.
[8] 郭欣, 郑楚光, 刘迎晖, 等. 煤中汞, 砷, 硒赋存形态的研究[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(6): 763~766.
[9] Querol X, Juan R, Lopez-Soler A, et al. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes[J]. Fuel, 1996, 75(7): 821~838.
[10] 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 南方几省下寒武统黑色岩系及层状多金属富集层[A]. 沉积岩石学研究[C]. 北京: 科学出版社, 1981. 23~45.
[11] 吴祥和, 韩至钧, 蔡继锋, 等. 贵州磷块岩[M]. 北京: 地质出版社, 1999. 1~115.
[12] 杨卫东, 肖金凯, 于炳松, 等. 滇黔磷块岩沉积学 地球化学与可持续发展战略[M]. 北京: 地质出版社, 1997. 1~95.