

森林沼泽景观区水系沉积物中 腐殖作用的地球化学特征

杨少平¹, 刘还林², 刘新华³, 王会锋⁴, 孔牧¹, 刘华忠¹, 徐仁廷¹

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000; 2. 内蒙古自治区地质调查院, 内蒙古呼和浩特 010000; 3. 中石油长城钻探工程分公司录井分公司地质检测中心, 辽宁盘锦 124010; 4. 陕西省地质调查院, 陕西西安 710000)

摘要: 水系沉积物是森林沼泽区的主要表生介质之一, 对其中的有机碳、胡敏酸、富里酸和胡敏素分布状况以及富里酸相和胡敏酸相 Cu、Pb、Zn、Ag、Sb、Mn、Mo、Ni、As、Hg 的分布特征进行了研究。发现有机质主要由胡敏素组成, 其含量可占有机质的 2/3 左右, 地球化学活性很强的富里酸和胡敏酸占腐殖质总量 1/3 左右。影响半数多元素在水系沉积物中地球化学活动性的主要腐殖酸是富里酸, 而影响 Hg、Ag、Pb、Sb 的是胡敏酸。

关键词: 森林沼泽景观; 水系沉积物; 腐殖作用; 地球化学特征

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2009)05-0529-04

在表生环境(土壤、水系沉积物等)中, 植物、动物和微生物等死亡残体物质经分解转化逐渐形成的有机物质和矿物质, 共同组成了土壤和水系沉积物的固相部分。有机质可以分为两大类: 第1类为非特殊性有机质, 包括动植物残体的组成部分和有机质分解的中间产物, 如蛋白质、树脂、糖类、有机酸等; 第2类为腐殖质, 由动植物残体经微生物作用, 发生复杂转化而成的具有复杂结构和组成的特殊有机化合物^[1]。通常, 表生环境中的腐殖质由胡敏酸、富里酸和存在于残渣中的胡敏素等组成^[2]。其中胡敏酸结构最为复杂, 表生地球化学作用比较活跃。腐殖质还可以呈游离的腐殖酸或腐殖酸盐类、与 Fe 和 Al 络合的凝胶、与黏粒紧密结合的有机一无机复合体等形态存在。这些存在形态对表生介质(土壤、水系沉积物等)中一系列的物理化学性质有很大影响^[3-4]。

具有森林沼泽景观的西北欧、前苏联和北美地区的勘查地球化学家们, 在 20 世纪 60 年代至 70 年代, 他们在有机质中元素的存在形式、有机质和铁锰氧化物与元素间的相互关系等方面做了大量的研究工作。Boyle R W 认为铜主要以腐殖酸盐的形式存在于沼泽中^[5]。Gleeson C F 和 Coope J A、Chowdhury A N 和 Bose B B、Baker W E 等学者认为, 腐殖化程度是影响有机质与重金属元素结合的主要因素^[6-8]。Jackson K S 通过有机酸与元素结合能力的

试验, 发现 pH 值和黏土含量控制着有机质与元素的结合能力^[9]。最近几年, 加拿大勘查地球化学家 Hamilton S M 等在森林沼泽景观区开展了卓有成效的表生带元素迁移机理研究工作, 提出了“还原卤”(reduced chimneys)、“森林环”(forest Ring)、酸性帽(acidic caps)的概念和元素电化学迁移模型^[10-11]。上述研究表明, 在森林沼泽区有机质对元素的迁移和富集具有重要影响。这些研究是森林沼泽区化探扫面方法制定的重要理论依据。

在森林沼泽景观区, 有机质, 特别是其中的腐殖质, 在元素表生地球化学作用过程中扮演着十分重要的角色, 它的行为直接影响着元素的迁移、富集规律。但我国在这方面的研究一直比较薄弱, 发表的研究成果很少^[12-13]。

为了探讨我国东北(含内蒙古东部)森林沼泽区水系沉积物中腐殖作用的地球化学特征, 选择大兴安岭的绰尔多金属矿化区和小兴安岭的小西林 Pb-Zn-Ag 矿区作为研究区。对粗(-10目~+60目)、细(-60目)粒水系沉积物样品, 进行了胡敏酸、富里酸和胡敏素分布状况的研究; 在小西林 Pb-Zn-Ag 矿区利用各相提取液分析测试了胡敏酸相和富里酸相 Cu、Pb、Zn、Ag、Sb、Mn、Mo、Ni、As、Hg 含量, 以及 Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Y、Yb 等稀土元素含量。计算了富里酸和胡敏酸中各元素的提取率。

1 水系沉积物中腐殖质的组成特点

表 1 为水系沉积物中腐殖质组成的研究结果。研究发现,在 2 个研究区中,不同形式的腐殖质均在 -60 目水系沉积物中出现明显富集,其含量是 +60 目水系沉积物的 4 倍以上;同时,胡敏素中碳在有机碳中仍然占有举足轻重的地位(50% 以上),其中的有机酸仍然是富里酸为主,其含量明显高于胡敏酸。小兴安岭地区的结果与大兴安岭地区类似。说明在森林沼泽区的水系沉积物中最活跃的有机酸是富里酸。

综上所述,在东北森林沼泽区,水系沉积物中的腐殖质主要由胡敏素组成,其含量可占腐殖质的 2/3 左右,是东北森林沼泽区腐殖质的主要存在形式。地球化学活性很强的富里酸和胡敏酸占腐殖质总量的 1/3 左右,其中胡敏酸在 +60 目水系沉积物中比例小于 15%,在 -60 目水系沉积物中大于 20%。小兴安岭地区的比例明显低于大兴安岭地区(小于 10%)。在 2 种腐殖酸中,富里酸的含量在 2 种介质内都比胡敏酸高,达到腐殖质总量的 30% 左右。因此,森林沼泽区水系沉积物中影响元素地球化学活动性的主要有机酸应是富里酸。

表 1 东北森林沼泽区水系沉积物中腐殖质组分 %

地域	研究区	样品数	有机碳	胡敏酸碳	富里酸碳	胡敏素碳
大兴安岭	得耳布尔、塔源(+60 目)	4	0.385	0.033	0.103	0.25
	得耳布尔、塔源(-60 目)	8	2.063	0.186	0.470	1.406
	绰尔(+60 目)	9	0.686	0.098	0.200	0.389
	绰尔(-60 目)	19	6.050	1.422	1.604	3.024
小兴安岭	小西林(+60 目)	10	0.327	0.011	0.079	0.238
	小西林(-60 目)	10	2.348	0.237	0.416	1.695

注:得耳布尔、塔源的研究结果据杨少平等 2003 年资料

表 2 小西林研究区水系沉积物不同粒级胡敏酸相偏提取率 %

介质粒级/目	项目	Cu	Pb	Zn	Ag	As	Sb	Hg	Mo	Ni	Mn	La	Ce	Y	Yb
-10 ~ +60	样品数	9	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	平均值	4.95	0.18	0.33	0.31	1.68	0.44	3.39	2.06	1.98	0.13	0.06	0.08	0.14	0.10
	变差系数	1.15	1.08	0.67	1.47	0.58	0.81	1.55	0.60	0.59	1.89	1.99	1.95	1.02	0.77
-60	样品数	6	6	6	6	6	6	5	6	6	6	5	5	5	5
	平均值	8.90	1.05	0.53	2.28	2.88	1.51	34.56	7.50	3.27	0.47	0.45	0.58	1.88	2.01
	变差系数	0.58	0.60	0.80	0.58	0.98	0.44	0.51	0.83	0.68	1.23	1.70	1.39	1.49	1.62

2 水系沉积物中腐殖作用对元素迁移和富集的影响

水系沉积物是森林沼泽区地球化学勘查经常使用的常规采样介质之一。讨论腐殖酸对不同粒度水系沉积物中元素含量的影响,对该景观区地球化学勘查(特别是区域化探扫面)具有十分重要的意义。

2.1 胡敏酸的影响

在小西林研究区,不同粒级水系沉积物中,胡敏酸相高偏提取率平均值全部出现在细粒级(-60 目)内(表 2),细粒级的偏提取率一般都比粗粒级高出 1 倍以上,最大达 1 个数量级以上,如 Yb 为 20.10 倍、Y 为 13.43 倍、Hg 为 10.19 倍、La 为 7.50 倍、Ce 为 7.25 倍、Pb 为 5.83 倍、Mo 为 3.64 倍、Mn 为 3.62 倍、Sb 为 3.43 倍。

在不同地点之间的变化方面(以表 2 中变差系数来度量),Cu、Pb、Ag、Sb、Hg、Mn、La、Ce 是粗粒级

的变化大于细粒级,Zn、As、Mo、Ni、Y、Yb 呈相反的趋势。其中 Cu、Ag、Hg 的变化幅度 2 类介质相差 2 倍以上,其他元素的差距不大。

总的来说,在小西林研究区水系沉积物不同粒级中,胡敏酸络合作用对元素活动性的影响主要出现在细粒级(<60 目)中。元素活动性的总体排序(以表 2 中平均值来度量)由大至小为 Hg, Cu, Mo, (Ni, As, Ag, Yb), (Y, Sb, Pb), (Ce, Zn, Mn, La)。

2.2 富里酸的影响

在小西林研究区,水系沉积物不同粒级中,富里酸相偏提取率的规律非常明显。绝大多数元素偏提取率的高值(平均值)都出现在细粒级中(表 3),只有 Mo 例外。多数元素偏提取率值都是粗粒级中的 3 倍以上,Ag、Cu、Mn、Hg、Pb、La、Ce、Y、Yb 分别达到 2.9、3.1、5.3、5.8、8.7、10.6、14.4、17.6、17.8 倍。Mo 的偏提取率高值虽然出现在粗粒级中,但其值只略高一点,可能是分析误差所致。

表3 黑龙江省小西林研究区水系沉积物不同粒级富里酸相偏提取率

介质粒级/目	项目	Cu	Pb	Zn	Ag	As	Sb	Hg	Mo	Ni	Mn	La	Ce	Y	Yb
-10 ~ +60	样品数	9	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	平均值	5.13	0.37	1.82	0.30	7.64	3.22	1.26	11.88	5.12	0.20	0.14	0.16	0.30	0.28
	变差系数	1.15	1.25	0.68	1.06	0.63	0.48	0.62	0.23	0.35	1.61	1.30	1.33	0.98	0.77
-60	样品数	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5	5	5	5
	平均值	15.66	3.22	2.62	0.86	13.05	3.40	7.31	10.11	7.71	1.05	1.49	2.3	5.27	4.97
	变差系数	0.30	0.38	0.27	0.58	0.42	0.37	1.48	0.18	0.13	0.60	0.53	0.37	0.54	0.61

小西林水系沉积物中另一个显著特点是,几乎所有元素变差系数的高值都出现在粗粒级中,且半数以上的元素的变差系数值是细粒级中的2倍以上,特别是Cu、Pb、Ce达到3倍以上,Cu、Pb、Ce分别为3.83、3.29、3.59倍。

从各元素富里酸相偏提取率(平均值)得到的小西林研究区在富里酸络合作用中元素活性顺序由大至小为Cu、As、Mo、(Ni、Hg)、(Y、Yb)、(Sb、Pb)、(Zn、Ce)、(La、Mn、Ag)。

上述讨论表明,在森林沼泽区的水系沉积物中,腐殖酸对各元素含量存在不同程度的影响,这种影响因有机酸类的不同和元素的地球化学特性而异。在胡敏酸络合作用中元素活性顺序(以偏提取率平均值来度量)由大至小为Hg、Cu、Mo、(Ni、As、Ag、Yb)、(Y、Sb、Pb)、(Ce、Zn、Mn、La)。在富里酸络合作用中元素活性顺序由大至小为Cu、As、Mo、(Ni、Hg)、(Y、Yb)、(Sb、Pb)、(Zn、Ce)、(La、Mn、Ag)。

总的来说,腐殖酸的络合作用对Cu、Hg、Mo的影响最明显,对As、Ni、Ag、Sb、Pb、Zn也有较大的影响。上述元素均为研究区的主要矿化指示元素,由于腐殖酸对一些元素具有强或较强的亲和力,使这些元素含量在细粒级水系沉积物中被不同程度的抬高,造成异常衬度的降低。

3 结论

(1)在东北森林沼泽区,水系沉积物中的腐殖质主要由胡敏素组成,其含量可占腐殖质的2/3左右,是东北森林沼泽区有机质的主要存在形式。地球化学活性很强的富里酸和胡敏酸占腐殖质总量1/3左右,其中胡敏酸在+60目水系沉积物中比例小于15%,而在-60目水系沉积物中大于20%,且小兴安岭地区的比例明显低于大兴安岭地区(小于10%)。富里酸的比例在2类介质中都占腐殖质的30%左右。因此,森林沼泽区水系沉积物中,影响元素表生地球化学活动性的主要腐殖酸在大兴安岭和小兴安岭地区是富里酸。

(2)在森林沼泽区水系沉积物中,大部分元素

的有机富集作用主要与富里酸的络合作用有关。一般情况下,富里酸络合各元素的量明显高于胡敏酸。只有Ag和Hg例外,它们在水系沉积物中的富集主要与胡敏酸的络合作用有关。因此,富里酸是大部分元素有机富集作用的主要参与者,是这些元素沿水系迁移富集的主要营力之一。但在研究Ag和Hg时必须注意胡敏酸的作用。在富里酸络合作用中元素活性顺序由大至小为Cu、As、Mo、(Ni、Hg)、(Y、Yb)、(Sb、Pb)、(Zn、Ce)、(La、Mn、Ag)。在胡敏酸络合作用中元素活性顺序由大至小为Hg、Cu、Mo、(Ni、As、Ag、Yb)、(Y、Sb、Pb)、(Ce、Zn、Mn、La)。

参考文献:

- [1] 王云,魏复盛.土壤环境元素化学[M].北京:中国环境科学出版社,1995.
- [2] 文启孝.土壤有机质研究法[M].北京:农业出版社,1984.
- [3] 刘培桐,薛纪渝,王华东.环境学概论(第二版)[M].北京:高等教育出版社,1995.
- [4] 唐森本,王欢畅,葛碧洲,等.环境有机污染化学[M].北京:冶金工业出版社,1996.
- [5] Boyle R W. Cupriferous bogs in the Sackville area, New Brunswick, Canada[J]. J Geoch. Expl, 1977, (8): 495.
- [6] Gleeson C F, Coope J A. Some observations on the distribution of metals in swamps in eastern Canada[C]//Cameron E M (Editor), Proc. Symp. Geochem. Prospecting, Ottawa. Geol. Survey. Can. Pap., 1966, 66: 145.
- [7] Chowdhury A N, Bose B B. Role of humus matter in the formation of geochemical anomalies[C]//Boyle R W, McGerrigle (Editor). Geochemical Exploration C. I. M., 1971, 11: 410.
- [8] Baker W E. The role of humic acids from Tasmanian podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization[J]. Geochem. Cosmochim. Acta. 1973, 37: 269.
- [9] Jackson K S, Skippen G B. Geochemical dispersion of heavy metals via organic complexing: a laboratory study of copper, lead, zinc, and nickel behaviour at a simulated sediment-water boundary[J]. J Geochem. Explor, 1978, 10: 117.
- [10] Hamilton S M, Cameron E M, McClenaghan M B, et al. Redox, pH and SP variation over mineralization in thick glacial overburden. Part I: methodologies and field investigation at the Marsh Zone gold property * [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2004, 4: 33.

- [11] Hamilton S M, Cameron E M, McClenaghan M B, et al. Redox, pH and SP variation over mineralization in thick glacial overburden. Part II: field investigation at Cross Lake VMS property [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2004, 4: 45.
- [12] 王丹丽, 关子川, 王恩德. 腐殖质对重金属离子的吸附作用 [J]. *黄金*, 2003, 24(1): 47.
- [13] 卢家烂, 傅家谟, 刘金钟. 腐殖酸与铅锌相互作用的实验地球化学 [S]. *矿床地质*, 1995, 14(4): 362.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HUMIFICATION IN STREAM SEDIMENTS OF THE FOREST SWAMP LANDSCAPE AREA

YANG Shao-ping¹, LIU Huai-lin², LIU Xin-hua³, WANG Hui-feng⁴, KUN Mu¹, LIU Hua-zhong¹, XU Ren-ting¹

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, China; 2. Inner Mongolia Institute of Geological Survey, Hohhot 010000, China; 3. Geological Analytic Center of Log Branch Company, Greatwall Drilling Company, Panjin 124010, China; 4. Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710000, China)

Abstract: Stream sediments constitute one of the main surface media. The compositions of organic carbon, fulvic acid, humic acid and humin in stream sediments were analyzed, and the distribution characteristics of Cu, Pb, Zn, Ag, Sb, Mn, Mo, Ni, As and Hg in fulvic acid and humic acid were investigated. The results show that humin occupies two thirds of the organic matter, which is the dominant part of the organic matter, whereas fulvic acid and humic acids occupy one third of the organic matter, which exert strong geochemical effects. Geochemical activities of most elements in stream sediments are affected by fulvic acid, but Hg, Ag, Pb and Sb are affected by humic acid.

Key words: forest swamp landscape; stream sediments; humification; geochemical characteristics

作者简介: 杨少平(1953 -), 男, 陕西华阴人。1978年毕业于北京大学地质地理系地球化学专业, 1994年获中国地质大学(武汉)地球化学硕士学位, 教授级高工, 长期从事不同地质地理景观区勘查地球化学基础理论和方法技术研究工作。

上接 523 页

Abstract: Since a year ago, the international rice price has been rising continuously. As one of the important materials of chemical fertilizers and pesticides, the phosphorite price has also been going up. Therefore, the prospecting for phosphorite seems to be very important and urgent. The Chaoyang phosphorite deposit is the largest phosphorite deposit in East China. Starting with the 1: 200000 geochemical anomalies from the drainage sediment survey, this paper analyzes and evaluates synthetically the ore-prospecting value of the geochemical anomalies in the periphery of the Chaoyang phosphorite deposit in Jiangxi Province and, on such a basis, points out that the potential is very large. The phosphate prospecting targets in Wuchun and Wudu are optimized in the hope that the work is helpful to the prospecting for phosphorite resources in the peripheral areas.

Key words: 1: 200000 geochemical anomalies from drainage sediment survey; Wucun prospecting targets of phosphate; Wudu prospecting targets of phosphate

作者简介: 刘家春(1964 -), 男, 江西南康人, 地质矿产工程师, 长期从事地质矿产勘查工作。