

陕甘宁盆地近地表土壤中 汞的地球化学特征及其与油气的关系

张同伟 王先彬

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 程序升温热解析实验结果表明,近地表土壤中主要有两种赋存状态的汞:即吸附态的单质汞及化合态的氯化汞。盆地内不同地球化学景观区,壤中汞的分布特征不同;沙漠区壤中汞浓度比黄土区的高,含量变化范围大;过渡区介于二者之间。在自然状况下,壤中汞的区域背景变化服从正态分布。研究区双峰或多峰的频率分布特征,表明近地表土壤中有外来汞的加入,盆地内石油、天然气是外来汞的主要来源。

关键词 壤中汞 吸附态汞 化合态汞 背景汞 陕甘宁盆地

第一作者简介 张同伟 男 26岁 实习研究员 石油地质和地球化学

近年来,随着痕量检测技术的发展,土壤中微量元素地球化学特征的研究和应用得以广泛开展。油气藏上方土壤中微量元素、微量烃类组份和次生矿物等的相对富集和发育在国内外已得到证实。汞作为地表油气化学勘探间接的、有效的指标,促使人们认识在成油、成煤盆地中,近地表土壤中汞的地球化学行为,更有效地发挥其在油气勘探中的作用。本文研究了陕甘宁盆地不同地球化学景观区壤中汞的分布特征,进而讨论了近地表土壤中汞的赋存状态和来源及其与下伏油气藏的关系。

一、壤中汞的分布

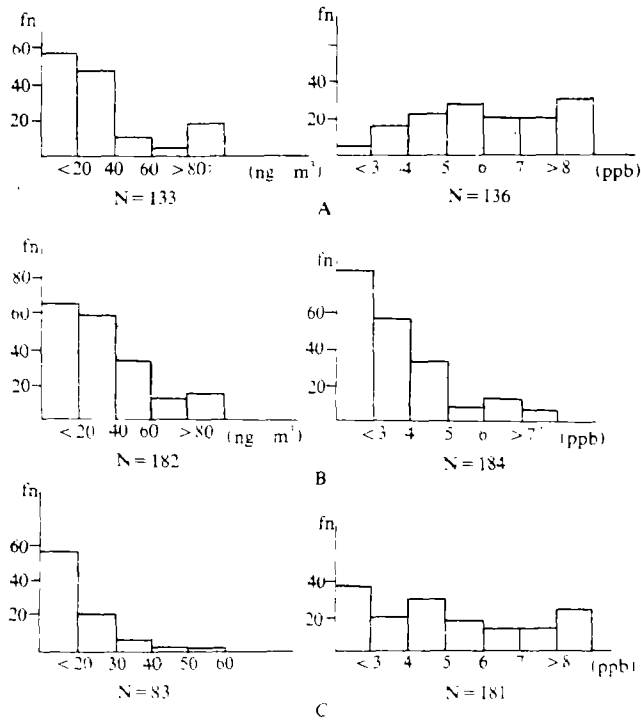
陕甘宁盆地是我国最大的内陆盆地之一,是古生代—中生代的成油、成煤盆地。盆地内有三种主要的地貌单元:沙漠、黄土以及介于二者之间的过渡地带。

在不同的地貌区,土壤性质、地表植被发育的状况及土壤水的性质各不相同,这种不同的地表景观特征,必然会造成元素和化合物自然分布的差异,据此,笔者将研究区划分为相应的三种地球化学景观区,并讨论其土壤汞的分布特征。

1. 除过渡区壤气汞的频率分布为单峰外,黄土区、沙漠区壤气汞及热释汞以及过渡区土壤热释汞分布均为双峰或多峰(图1)。第一个峰是土壤中汞的背景变化的反映,第二个峰反映了土壤中汞的地球化学异常,双峰或多峰的频率分布特征,是油气区土壤汞的特点。

2. 壤气汞含量小于 $20\text{ng}/\text{m}^3$ 的样品在总体中所占比例较大,含量范围主要在 $<20-40\text{ng}/\text{m}^3$, 接近于当地大气汞的浓度。此含量范围内的样品,在沙漠区、黄土区和过渡区

占总体的百分比分别为 76%、67%和 88%，均超过了样品总数的一半。这表明，壤气汞背景浓度的变化主要受强烈的大气交换作用的控制。



A 沙漠区 B 黄土区 C 过渡区 N 统计样品数 fn 频数

图 1 不同景观区壤中汞频率分布图

Fig. 1 The distributive frequency of soil-mercury in various geochemical backgrounds

3. 在不同的景观区，壤中汞的分布各有其特点：

沙漠区 主要以沙质为主，全年干旱少雨，气温变化大，壤气汞的总体分布表现为双峰，含量范围在 8—357.2ng/m³，含量大于 80ng/m³ 的样品占总体的 13%。土壤热释汞的总体分布也为双峰（图 1-A），含量小于 3ppb 的样品很少，仅占总体的 3.7%，含量大于 5ppb 样品占总体的 22%，大部分在 4—8ppb。

黄土区 主要以粉砂和粘土为主，次生碳酸盐发育。壤气汞的总体分布为双峰（图 1-B），含量变化为 5—265ng/m³，含量大于 80ng/m³ 的样品占总体的 8%，土壤热释汞的分布具双峰特征。含量小于 3ppb 的样品占总体的 20%，含量大于 8ppb 的样品占总体的 13%，大部分在 4—8ppb。

过渡区 以细粉砂为主，区内不同程度地发育膏盐层。壤中气汞总体分布表现为单峰，含量范围小，在 10—60ng/m³。土壤热释汞的总体分布表现为多峰，含量小于 3ppb 的样品数占 20%，大于 8ppb 的样品数占 13%，大部分在 4—8ppb（图 1-C）。

可见，沙漠区的壤中汞较黄土区壤中汞含量高，变化大；过渡区的热释汞分布特征介于二者之间，壤气汞的单峰频率分布特征，是由于近地表发育的膏盐层，阻碍了地下烃类向地

表的运移, 在近地表土壤中没有造成汞的地球化学异常。

土壤汞在不同地球化学景观区的分布特征, 是由土壤性质、区域地质特征和地下富汞矿产等诸多因素决定的, 研究了近地表土壤中汞的赋存状态和来源才能深入地认识壤中汞的这种分布特征。

二、壤中汞的赋存状态

近地表土壤中汞的赋存状态, 是由近地表地球化学条件和汞的物理、化学性质决定的, 同时还受着土壤特性的支配。笔者采用程序升温热解析法, 通过两个不同温区和温度间隔的程序升温实验, 定性地讨论了壤中汞的赋存状态。

1. 实验与结果

将样品置程序升温系统中, 在 100—800℃ 温区内, 升温间隔为 50℃, 程序加热释汞, 用 N_2 将热释产物带至金丝捕汞管, 汞被金丝吸收。然后将金丝捕汞管加热释汞, 用 JM-3 型数字金膜测汞仪测定。

图 2 是 100℃—800℃ 温区内土壤的热释汞谱图。图中 1 号样品采自民和盆地大通河畔的采油井口, 2 号样品采自毛乌素沙漠突卫地区。这两个样品, 在 350℃ 以后释汞量近于零, 释汞主峰在 200—250℃。据图 3 分析, 在高温下释汞的化合物, 如 HgS 、 $HgSO_4$ 和部分 HgO 在近地表土壤中不存在。

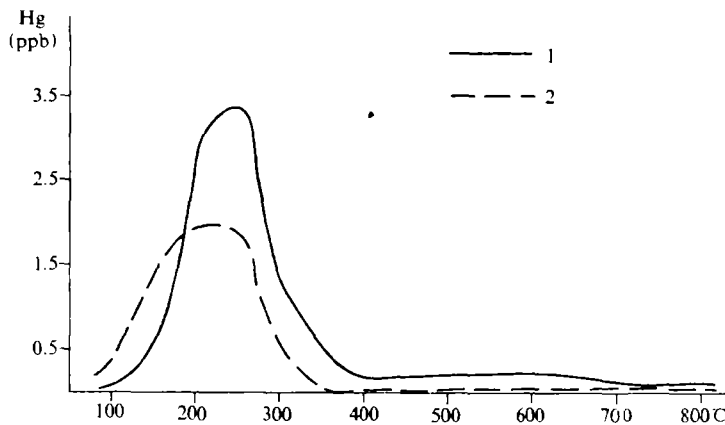


图 2 100—800℃ 温区土壤热释汞谱图

Fig. 2 The heated mercury pattern of soil samples at 100—800°C range.

在 80—300℃ 温区内, 升温间隔为 20℃, 将土壤加热释汞, 过程同上。图 4 是该温区范围内土壤的热释汞谱图。图中 3 号样品采自腾格里沙漠边部的榆林地区, 4 号样品采自陕北米脂地区。由图 4 可看出, 土壤热释汞谱图并非单一的热释峰, 而是有两个释汞峰, 第一个峰在 120—140℃, 第二个峰在 180—220℃。在 120—140℃ 温度范围内, 汞的化合物只有 Hg_2Cl_2 , 但 Hg_2Cl_2 不稳定, 不能在土壤中存在, 因而推断第一个峰可能是由被土壤吸附的单质汞造成; 在 180—220℃ 温度范围内, 同 $HgCl_2$ 和部分 HgO 释汞温度相一致, 但 HgO 在

碱性环境中以 $\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水合物形式存在, 所以第二个峰应是土壤中 HgCl_2 的存在所引起。

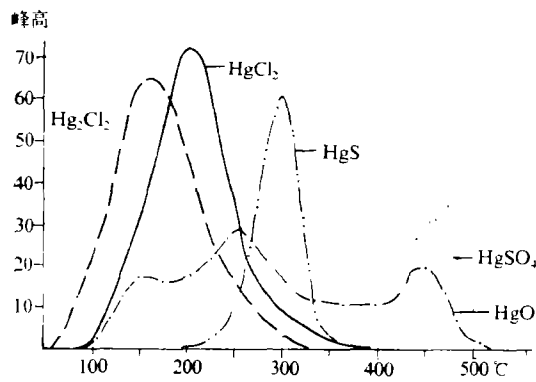


图 3 各种汞化合物释汞曲线 (据沃特林资料)

Fig. 3 The heated mercury curve of various mercury compounds.

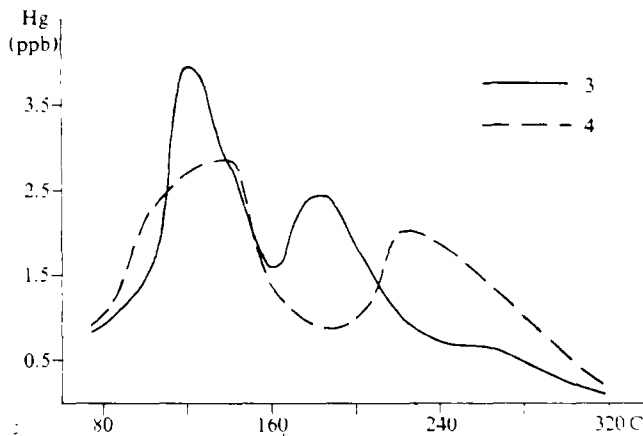


图 4 80—300°C 温区土壤热释汞谱图

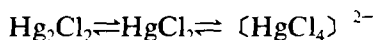
Fig. 4 The heated mercury pattern of Soil samples at 80—300°C vange.

2. 讨论

土壤中有无机汞和有机汞两种形式, 有机汞主要存在于有机质和活的生物体中, 而在干旱、半干旱的沙漠和黄土区, 植被甚不发育, 土壤贫瘠, 有机质含量低, 汞的甲基化和生物甲基化作用微弱, 因而土壤中主要以无机汞为主。近地表土壤中, 强烈的氧化作用, 土壤中 Cl^- 浓度和土壤的酸碱度决定了汞化合物的存在形式。

由于强烈的氧化作用, 在还原环境中稳定存在的汞化合物如 HgS 等被改造, 转变为在氧化环境中稳定的 Hg_2^{2+} 或 Hg^{2+} 的化合物, 而存在于土壤中。

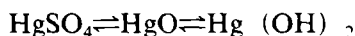
土壤中 Cl^- 的浓度决定了汞的氯化物的存在方式。随着 Cl^- 离子浓度的变化, 汞的氯化物间存在如下的平衡关系:



随着 Cl^- 浓度增大, 反应向右进行

上述平衡反应表明, 随着 Cl^- 浓度的增大, 土壤中汞的氯化物以 HgCl_2 为主, 在 Cl^- 浓度很高时 (一般大于 0.3mol), 以 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 络合物形式存在。海水中正常的 Cl^- 浓度为 $18,000\text{mg/L}$, 天然水中正常的 Cl^- 浓度很低, 西北干旱区荒漠灰钙土的 Cl^- 浓度为 3.08 (毫克当量/100克), 所以 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 络合物主要存在于海水中。 Hg_2Cl_2 不稳定, 很容易被分解为 HgCl_2 。故近地表土壤中汞的氯化物以 HgCl_2 为主。

土壤的酸碱度决定了汞的氧化物的存在方式。随着酸碱度的变化, 汞的氧化物间存在如下的平衡关系:



随着碱性增强, 反应向右进行

此平衡反应表明, 在酸性条件下, 汞的氧化物以 HgSO_4 形式存在; 在碱性条件下, 以 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 形式存在, 但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不稳定, 很容易转变为 $\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在干旱和半干旱区, 蒸发量大于降水量, 土壤呈碱性, pH 值为 $7.4-8.54$ (高安, 1984), 故汞的氧化物以 $\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水合物形式存在于土壤水中。

汞不易被氧化, 且有很强的吸附性, 土壤中汞除以氯化物的形式存在外, 并以原子态的形式存在, 后者绝大部分被土壤颗粒吸附, 少部分以游离状态存在于土壤孔隙中。

以游离状态存在于土壤孔隙中的汞称之为壤中气汞, 它同大气进行着强烈的交换, 同时又与土壤诸组份中汞存在着复杂的相平衡, 是土壤汞和大气汞交换的媒介。

被吸附于土壤颗粒表面的单质汞, 称之为吸附态汞, 它同土壤颗粒以分子间力相结合, 汞具有很强的被吸附性, 因而需供给一定的能量, 破坏分子间的作用力, 才能将其从土壤中解吸出来。

化合态的氯化汞, 以化学吸附、胶体吸附及沉淀物形式存在于土壤中, 必须供给足够的能量才能破坏原子间这种化学结合力, 这种结合力远大于分子间力, 因而化合态汞的释汞温度远高于吸附态汞的释汞温度, 上文所述的土壤热释汞是这两种相态汞浓度之和。

土壤中这三种相态的汞, 在自然状况下, 是一种动态平衡。不同的地球化学景观区, 由于土壤性质、土壤水性质、区域地质构造和含矿性等的差异。汞在三种相态间的分配是不同的, 造成了壤中汞地球化学背景变化的差异。陕甘宁盆地沙漠区和黄土区壤中汞分布特征的差异。可能不仅仅同土壤性质有关, 还与盆地内煤层的发育有关, 有待进一步研究。

三、 壤中汞的来源及地质意义

在自然界, 如果没有外来汞源的加入, 壤中汞的自然背景变化服从正态分布 (对数正态或算术正态), 频率分布曲线应为单峰。陕甘宁盆地近地表土壤中汞的分布为双峰或多峰 (除过渡区壤气汞外), 表明有外来汞源的加入, 造成了汞在土壤中的局部富集。故研究区近地表土壤中汞有两部分组成, 即背景汞与外来汞。

在自然界, 汞主要以分散状态存在于岩石圈、水圈、生物圈和大气圈中。各种自然物质

的含汞量有较大的变化范围, 汞的克拉克值为 8×10^{-8} ($80 \mu\text{g}/\text{g}$), 地球深部和火成岩含汞量接近于克拉克值, 沉积岩含汞量较高, 粘土类矿物可高出克拉克值的 4—5 倍, 大气中汞的丰度一般在 $10 \text{ng}/\text{m}^3$ 左右, 生物体中汞的含量一般在 10^{-8} — 2×10^{-7} 范围内。土壤是各类岩石经风化作用的最终产物, 无疑将继承其母质中的汞。水体、大气和有机体中汞经过各种循环, 亦可在土壤中固定下来。它们构成了土壤中的背景汞。

表 1 陕甘宁盆地源岩、煤、原油及天然气中汞

Table 1 The mercury of source rock, coal, oil and gas in Shanxi-Gansu-Ningxia basin.

物质类型	样品数	汞丰度分布范围	平均汞含量
油气源岩	68	1.2—111.6 (ppb)	18.05 (ppb)
煤	24	23.2—94.7 (ppb)	54.71 (ppb)
原油	40	35—125 (ppb)	77.3 (ppb)
煤型气汞蒸气	4	9.36×10^3 — 4.8×10^3 (ng/m^3)	3.31×10^3 (ng/m^3)
煤型气有机汞	4	1.38 — 3.13×10^4 (ng/m^3)	1.94×10^4 (ng/m^3)
油型气汞蒸气	18	2.8—78.2 (ng/m^3)	20.39 (ng/m^3)
油型气有机汞	7	2.0×10^4 — 3.2×10^4 (ng/m^3)	2.65×10^4 (ng/m^3)

(据滕文超, 1987 资料)

陕甘宁成油、成煤盆地中, 原油、天然气、煤和炭质泥岩是巨大的汞富集体。从表 1 可看出, 盆地内油气源岩、煤、石油和天然气均具有较高的汞浓度。伴随深部烃类向地表运移, 富集于其中的汞以原子或化合物形式也向上运移, 使汞在油气藏上方土壤中形成局部富集, 造成了壤中汞的双峰和多峰的频率分布。

含油气区土壤汞的双峰或多峰的频率分布特点, 以及油气藏上方或边缘汞相对富集的事实, 无疑对于应用土壤汞进行油气地球化学勘探提供了科学的依据。

四、结 论

1. 陕甘宁盆地不同的地球化学景观区, 壤中汞的分布特征不同。沙漠区壤中汞较黄土区含量高, 变化范围广, 过渡区介于二者之间。

2. 双峰或多峰的壤中汞频率分布, 是油气区壤中汞的特点。

3. 近地表土壤中汞有两种赋存状态, 吸附态的单质汞和化合态的氯化汞。

4. 陕甘宁盆地近地表土壤中汞由背景汞和外来汞两部分。石油和天然气是外来汞的主要来源。

本文在编写过程中, 得到刘文汇, 张平中, 周泽和杜建国等同志的帮助, 一并表示感谢!

收稿日期 1989年9月15日

参 考 文 献

- (1) 无机化学编写组编, 1979, 无机化学, 人民教育出版社出版。
- (2) 高安, 1984, 石羊河流域的土壤类型, 中国沙漠, 4卷, 3期。
- (3) 滕文超等, 1987, 陕甘宁盆地汞的地球化学特征及找气意义, 中国科学院兰州地质所生物、气体地球化学开放研究室 1987 研究年报, 甘肃出版社。
- (4) Evaldo L.Kothny 著, 谢芳容译, 1979, 自然界中汞的三相平衡, 地球环境污染与保护论文集, 第7集, 科学文献出版社。
- (5) P.Poelstra, 李森照译, 1979, 汞化合物在土壤中的行为, 累积和消散, 地理环境污染与保护译文集, 第7集, 科学技术文献出版社。
- (6) Robert S.Reimers and Peter A.Krenkel 著, 高广五译, 1979, 沉积物中汞的吸附和解吸动力学, 地理环境污染与保护论文集, 第7集, 科学技术出版社。

Geochemical Characteristics of Mercury in Near Surface Soil and its Relations to the Accumulation of Oil And Gas in Shaanxi—Gansu—Ningxia Basin

Zhang Tongwei Wang Xianbin

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Shaanxi—Gansu—Ningxia Basin is a depression basin, in which a lot of oil and coal formed during the Paleozoic and the Mesozoic. The present landforms can be divided into three belts: desert, loess and the transitional zone between them two.

It is confirmed by the experts at home and abroad that the soil—mercury above and around an oil and gas accumulations is relatively abundant. In the study area, the distribution of soil—mercury in the transitional zone is shown as monopeak; but for desert and loess, and thermal decomposed soil—mercury of transitional zone, are di- and / or polypeaks which coincide with the features of that in oil and gas region. The different distribution of soil—mercury are contribute to the differences of soil and water's chemical composition and geological background, concentration in desert is higher than that in loess and varies widely, the transitional zone shows the mixed feature.

For the study of occurrence of soil—mercury, two temperature programming experiments were designed, one is from 100°C to 800°C with an interval of 50°C; the other is 80°C to 300°C, stepped by 20°C. The results show that two main forms of soil—mercury, i.e. absorbed simple substance mercury and mercury chloride (HgCl₂), but there is no mercury compounds in soil when the temperature is higher than 350°C.

Soil—mercury in the basin is combined by two sources, autochthonous and allochthonous, the underlying oil and gas are being the main resources of the allochthonous mercury.