

岩石中氟的赋存状态研究\*

徐立荣<sup>1\* \*</sup> 雒昆利<sup>2</sup>

(1 济南大学城市发展学院, 济南, 250002 2 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的赋存状态进行了研究. 结果表明: 岩石中氟主要与 K 和 A 呈显著相关, 高氟岩石中氟与 P 呈显著正相关, 氟主要以氟磷灰石的形式存在; 经逐级提取后残渣中的氟与 Ca 呈显著负相关关系, 碳酸盐岩和磷块岩中的氟主要以水溶态和碳酸盐结合态等易溶形式存在; 而硅质岩、黑色页岩、硅质碳板岩和碳质板岩中的氟主要存在于难溶矿物中.

关键词 氟, 岩石, 赋存状态, 逐级化学提取.

不同时代地层和不同类型岩石是环境中氟的物质基础, 而地层中的氟对其分布区环境的影响不仅取决于其含量的高低, 还与氟的赋存状态密切相关. 当前, 元素赋存形态的研究方法大致可以分为直接方法和间接方法, 对微量元素赋存形态的研究主要采用浮沉试验、逐级化学提取及数理统计等间接方法.

本文使用逐级化学提取方法对岩石中氟元素的赋存状态进行了研究, 探讨了不同类型的岩石中氟在自然表生环境条件下释放的难易程度, 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.

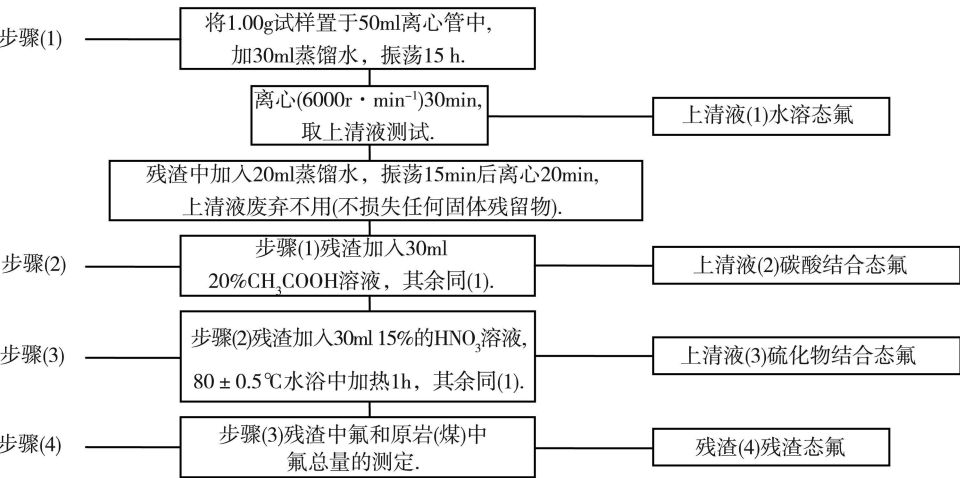
1 试验方法

选取陕西省大巴山地区早古生代地层中的 30 个岩石样品; 同时, 选择湖南省、贵州省和云南省(以下简称对比区)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、辉绿岩和千枚岩等. 样品风干后粉碎研磨, 过 60 目筛备用.

依据国标 GB/T 4633-1997 采用高温燃烧水解 氟离子选择电极法测定岩石中的氟, 相对误差小于 10%, 回收率 90.3%—107.6%, 最低检出限 0.45—6.75mg·kg<sup>-1</sup>.

依据国标 WS/T 106-1999 采用 氟离子选择电极法测定上清液中的氟, 检测范围 0.2—2000mg·l<sup>-1</sup>, 加入已知量的氟化物, 检测下限可低至 0.02 mg·l<sup>-1</sup>.

参照前人的研究成果<sup>[1-5]</sup>, 考虑到氟的特殊性做一些改动, 逐级提取试验方案如下:



2007 年 5 月 17 日收稿.

\* “十五” 国家科技攻关项目 (2001BA 704B03), 山东省重点学科 “水文学与水资源” 基金项目以及山东省教育厅科技发展计划项目 (J07W B01) 联合资助. \*\* 通讯联系人, E-mail: xu.l.r@ujn.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 原岩中氟与其它元素的相关关系

化学性质或化学行为相近的元素在统计分析中的相关性较好，化学性质或化学行为差异较大的元素在统计分析中的相关性较差. 对大巴山地区 and 对比区的岩石进行元素相关分析（大巴山区：30个样品，对比区：35个样品），结果见表 1.

表 1 岩石中氟与其它元素的相关关系  
Table 1 The correlation between F and other elements in rocks

|       | 元素         | SD <sub>2</sub>               | CaO             | MgO      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|------------|-------------------------------|-----------------|----------|--------------------------------|----------|------------------|-------------------|--------------------------------|
|       | <i>r</i>   | 0.195                         | - 0.265         | 0.029    | - 0.095                        | 0.098    | 0.556* *         | 0.153             | 0.409* *                       |
| 大巴山地区 | <i>P</i> 值 | 0.185                         | 0.069           | 0.847    | 0.521                          | 0.508    | 0.000            | 0.298             | 0.004                          |
|       | 元素         | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TD <sub>2</sub> | Sr       | Ba                             | As       | Se               | V                 | SSL                            |
|       | <i>r</i>   | 0.118                         | 0.119           | - 0.233  | - 0.048                        | 0.386* * | 0.489* *         | 0.376* *          | 0.489* *                       |
|       | <i>P</i> 值 | 0.425                         | 0.420           | 0.111    | 0.744                          | 0.007    | 0.000            | 0.008             | 0.000                          |
| 对比区   | 元素         | SD <sub>2</sub>               | CaO             | MgO      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|       | <i>r</i>   | - 0.421*                      | 0.637* *        | - 0.173  | - 0.223                        | - 0.040  | - 0.234          | - 0.083           | - 0.223                        |
|       | <i>P</i> 值 | 0.013                         | 0.000           | 0.329    | 0.205                          | 0.820    | 0.183            | 0.641             | 0.205                          |
|       | 元素         | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TD <sub>2</sub> | Sr       | Ba                             | As       | Se               | Hg                | SSL                            |
|       | <i>r</i>   | 0.975* *                      | - 0.323         | 0.555* * | - 0.150                        | - 0.101  | 0.179            | - 0.141           | - 0.313                        |
|       | <i>P</i> 值 | 0.000                         | 0.062           | 0.001    | 0.398                          | 0.569    | 0.312            | 0.426             | 0.071                          |

注：*r* 为相关系数；*P* 值为置信区间；SSL：烧失量；\* 显著水平 ( $P \leq 0.05$ )；\* \* 极显著水平 ( $P \leq 0.01$ )。下同.

由表 1 可以看出，大巴山地区 F 与 K, Al, Se, As 和 V 等元素显著相关，相关系数分别为 0.556, 0.409, 0.489, 0.386 和 0.376. 对比区 F 与 P, Ca, Sr 和 Si 元素显著相关，相关系数为 0.975 ( $P \leq 0.01$ ), 0.637 ( $P \leq 0.01$ ), 0.555 和 - 0.421.

大巴山地区原岩中氟含量范围一般在 150—2000 mg·kg<sup>-1</sup>，而对比区原岩中氟含量变化范围一般为 100—20000 mg·kg<sup>-1</sup>，对比区高氟岩石中氟与磷的极显著相关关系说明其中的氟是以氟磷灰石的形式存在，而大巴山地区岩石中氟的赋存状态较为复杂，与造岩矿物元素 K 和 Al 等元素显著相关.

3 提取液中各形态氟的比例

水溶态氟 样品中水溶态氟所占比例均较低，一般不超过 3%. 但有些样品中水溶态氟所占比例较高，如对比区某硅质岩样品，原岩氟含量为 487.74 mg·kg<sup>-1</sup>，其蒸馏水提取液中氟含量占原岩的比例达 10.89%. 其它水溶态氟所占比例较高的样品还有大巴山地区的石煤 (3.26%)、磷灰岩 (3.04%) 和硅质岩 (3.17%); 对比区部分碳质板岩、硅质白云岩、硅质岩和黑色页岩中水溶态氟占原岩氟含量的比例约为 3.00%—5.96%，以上岩层对其分布区环境的影响不容忽视.

碳酸盐结合态氟 醋酸提取液所溶解的碳酸盐结合态氟占原岩氟含量的比例一般为 2.5%—10%. 碳酸盐结合态氟所占比例较高的样品有大巴山地区的辉绿岩 (11.67%)、石煤 (15.84%) 和黄铁矿化千枚岩 (2 个样品分别为 11.03% 和 11.15%)、白云岩和磷灰岩 (分别为 26.98% 和 24.07%); 对比区白云岩 (3 个样品分别为 19.97%, 13.74% 和 10.80%)、硅质岩 (42.65%) 和黑色页岩 (12.37%).

硫化物结合态氟 水浴加热状态下，硝酸提取液可溶解绝大部分硫化物结合态氟，硫化物结合态氟占原岩氟含量的比例一般小于 20%. 硫化物结合态氟所占比例较高的样品中，对比区主要是碳酸盐岩和磷块岩等. 而大巴山地区白云岩为 45.67%，还有部分黄铁矿化千枚岩、磷灰岩和硅质岩中硝酸提取氟的比例也较高 (> 30%).

残渣态氟 样品经蒸馏水、醋酸和硝酸等试剂提取后，未被提取出来的残渣态氟可能存在于难溶

矿物和有机质中。残渣态氟占原岩氟含量的比例随样品的不同变化较大。

(1) 大巴山地区残渣态氟占原岩氟含量比例 > 70% 的样品主要有黑色碳板岩、硅质岩、辉绿岩、黑色页岩和千枚岩等。对比区主要有硅质岩、黑色碳板岩和黑色页岩等，与大巴山地区情况基本一致。由此可见，硅质岩、黑色页岩、硅质碳板岩和碳质板岩中的氟经蒸馏水、醋酸、硝酸等试剂提取后，主要存在于难溶矿物中。

(2) 大巴山地区残渣态氟占原岩氟含量比例 < 30% 的样品主要有灰质白云岩、白云岩和磷灰岩。对比区主要有白云岩、磷块岩（或磷结核）、灰岩及 Mo 和 Ni 等多金属层。值得注意的是，对比区某些超高含氟岩石，尤其是下寒武统黑色岩系，包括磷块岩、Mo 和 Ni 等多金属层及部分黑色硅质岩等，其含氟量均超过  $10000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，逐级提取后的残渣中的氟占原岩氟含量的比例均小于 20%。也就是说，这些超高含氟样品（主要是 Mo 和 Ni 等多金属层，磷块岩或磷结核以及部分碳酸盐岩和硅质岩）中 80% 以上的氟可被所选提取液溶解，而这些样品中 P 的含量也比较高（一般  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量 > 20%），从而可以推断这些超高含氟样品中的氟主要是以氟磷灰石的形式存在。

(3) 残渣态氟占原岩氟含量比例 30%—70% 之间的样品较为复杂多样，包括灰岩、辉绿岩、硅质岩、千枚岩、碳质板岩、硅质白云岩和黑色页岩等多种岩石类型，这些样品原样含氟量多集中在  $400\text{--}2000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，其中氟的赋存状态较为复杂多样。

4 水溶态氟与其它元素的相关关系

逐级提取试验蒸馏水提取液中氟与其它元素的相关系数见表 2。从表 2 中可以看出：大巴山地区岩石样品蒸馏水提取液中与 F 含量呈显著相关的元素有 Cu ( $r = 0.446$ ) 和 Mo ( $r = 0.425$ )；对比区岩石样品蒸馏水提取液中 F 的含量与其它元素无显著相关关系。

表 2 蒸馏水提取液中氟与其它元素的相关系数  
Table 2 The correlation between F and other elements in water

| 元素    |            | Al     | Pb     | Ba     | Ca                 | Co     | Cr     | Cu                 | Fe     | Ti     | V      | Zn     |
|-------|------------|--------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| 大巴山地区 | <i>r</i>   | 0.161  | —      | -0.167 | -0.038             | 0.330  | —      | 0.446 <sup>*</sup> | 0.325  | -0.013 | 0.033  | 0.296  |
|       | <i>P</i> 值 | 0.404  | —      | 0.387  | 0.846              | 0.081  | —      | 0.015              | 0.085  | 0.947  | 0.866  | 0.119  |
| 对比区   | <i>r</i>   | -0.208 | —      | -0.105 | -0.160             | -0.206 | -0.152 | —                  | -0.155 | -0.250 | -0.164 | -0.131 |
|       | <i>P</i> 值 | 0.237  | —      | 0.556  | 0.366              | 0.243  | 0.391  | —                  | 0.383  | 0.154  | 0.353  | 0.459  |
| 元素    |            | K      | Mg     | Mn     | Mo                 | Na     | Ni     | P                  | Si     | Sr     | Se     | As     |
| 大巴山地区 | <i>r</i>   | 0.126  | 0.167  | 0.088  | 0.425 <sup>*</sup> | -0.064 | —      | —                  | 0.012  | -0.191 | —      | —      |
|       | <i>P</i> 值 | 0.514  | 0.386  | 0.650  | 0.022              | 0.741  | —      | —                  | 0.951  | 0.321  | —      | —      |
| 对比区   | <i>r</i>   | -0.125 | -0.148 | -0.253 | -0.186             | -0.068 | -0.175 | —                  | -0.186 | -0.139 | -0.108 | -0.159 |
|       | <i>P</i> 值 | 0.483  | 0.403  | 0.149  | 0.293              | 0.703  | 0.323  | —                  | 0.294  | 0.433  | 0.542  | 0.368  |

注 “—” 为未检出，下同。

5 碳酸盐结合态氟与其它元素的相关关系

逐级提取试验醋酸提取液中氟与其它元素的相关系数见表 3。从表 3 中看出：大巴山地区岩石样品醋酸提取液中与 F 含量呈极显著相关的元素有 P ( $r = 0.866$ ) 和 Co ( $r = 0.479$ )；醋酸提取液中与 F 含量呈显著相关的元素有 Ca ( $r = -0.436$ ) 和 Ni ( $r = 0.396$ )。对比区岩石样品醋酸提取液中与 F 含量呈极显著相关的元素是 P ( $r = 0.804$ )。

6 硫化物结合态氟与其它元素的相关关系

逐级提取试验硝酸提取液中氟与其它元素的相关系数见表 4。从表 4 中看出：大巴山地区岩石样品硝酸提取液中与 F 含量呈极显著相关的元素有 P ( $r = 0.580$ )，Ca ( $r = 0.606$ ) 和 Sr ( $r = 0.822$ )；与 F 含量呈显著相关的元素是 Fe ( $r = -0.411$ )。对比区岩石样品硝酸提取液中与 F 含量呈极显著相关的元素有 P ( $r = 0.512$ )，Ca ( $r = 0.543$ ) 和 Pb ( $r = 0.473$ )；与 F 含量呈显著相关的元素有 Na ( $r = 0.394$ ) 和 Si ( $r = 0.352$ )。

表 3 醋酸提取液中氟与其它元素的相关系数

Table 3 The correlation between F and other elements in acetic acid

|       | 元素         | Al     | Pb     | Ba     | Ca                  | Co                 | Cr                 | Cu                   | Fe     | Ti     | V      | Zn     |
|-------|------------|--------|--------|--------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| 大巴山地区 | <i>r</i>   | 0.214  | -0.065 | 0.244  | -0.436 <sup>*</sup> | 0.479 <sup>*</sup> | -0.029             | 0.452 <sup>*</sup>   | 0.065  | -0.264 | -0.019 | 0.065  |
|       | <i>P</i> 值 | 0.266  | 0.737  | 0.202  | 0.018               | 0.009              | 0.883              | 0.014                | 0.736  | 0.166  | 0.922  | 0.737  |
| 对比区   | <i>r</i>   | -0.250 | 0.056  | -0.184 | 0.083               | -0.141             | 0.148              | -0.082               | -0.276 | —      | -0.253 | -0.069 |
|       | <i>P</i> 值 | .154   | 0.752  | 0.296  | 0.639               | 0.425              | 0.404              | 0.645                | 0.114  | —      | 0.148  | 0.697  |
|       | 元素         | K      | Mg     | Mn     | Mo                  | Na                 | Ni                 | P                    | Si     | Sr     | Se     | As     |
| 大巴山地区 | <i>r</i>   | 0.153  | -0.309 | 0.031  | —                   | -0.003             | 0.396 <sup>*</sup> | 0.866 <sup>*</sup> * | 0.223  | -0.270 | -0.074 | 0.336  |
|       | <i>P</i> 值 | 0.429  | 0.103  | 0.872  | —                   | 0.989              | 0.033              | 0.000                | 0.244  | 0.157  | 0.703  | 0.074  |
| 对比区   | <i>r</i>   | -0.094 | -0.043 | 0.092  | -0.203              | —                  | -0.103             | 0.804 <sup>*</sup> * | 0.112  | 0.191  | -0.198 | -0.129 |
|       | <i>P</i> 值 | 0.597  | 0.809  | 0.605  | 0.251               | —                  | 0.562              | 0.000                | 0.530  | 0.280  | 0.262  | 0.467  |

表 4 硝酸提取液中氟与其它元素的相关系数

Table 4 The correlation between F and other elements in nitric acid

|       | 元素         | Al      | Pb                 | Ba      | Ca                 | Co                 | Cr      | Cu                 | Fe                   | Ti                 | V       | Zn      |
|-------|------------|---------|--------------------|---------|--------------------|--------------------|---------|--------------------|----------------------|--------------------|---------|---------|
| 大巴山地区 | <i>r</i>   | - 0.313 | - 0.060            | 0.325   | 0.606 <sup>*</sup> | —                  | - 0.170 | 0.196              | - 0.411 <sup>*</sup> | - 0.321            | 0.127   | - 0.086 |
|       | <i>P</i> 值 | 0.098   | 0.756              | 0.085   | 0.000              | —                  | 0.379   | 0.309              | 0.027                | 0.090              | 0.511   | 0.656   |
| 对比区   | <i>r</i>   | - 0.220 | 0.473 <sup>*</sup> | - 0.232 | 0.543 <sup>*</sup> | - 0.112            | - 0.161 | - 0.108            | - 0.271              | - 0.082            | - 0.272 | - 0.123 |
|       | <i>P</i> 值 | 0.212   | 0.005              | 0.187   | 0.001              | 0.527              | 0.362   | 0.543              | 0.121                | 0.645              | 0.119   | 0.487   |
|       | 元素         | K       | Mg                 | Mn      | Mo                 | Na                 | Ni      | P                  | Si                   | Sr                 | Se      | As      |
| 大巴山地区 | <i>r</i>   | - 0.295 | - 0.048            | - 0.270 | - 0.214            | - 0.301            | - 0.131 | 0.580 <sup>*</sup> | - 0.031              | 0.822 <sup>*</sup> | - 0.188 | 0.101   |
|       | <i>P</i> 值 | 0.120   | 0.804              | 0.157   | 0.264              | 0.113              | 0.497   | 0.001              | 0.874                | 0.000              | 0.329   | 0.603   |
| 对比区   | <i>r</i>   | - 0.079 | - 0.013            | 0.024   | - 0.057            | 0.394 <sup>*</sup> | - 0.054 | 0.512 <sup>*</sup> | 0.352 <sup>*</sup>   | 0.097              | - 0.108 | - 0.075 |
|       | <i>P</i> 值 | 0.657   | 0.942              | 0.891   | 0.748              | 0.021              | 0.760   | 0.002              | 0.041                | 0.584              | 0.543   | 0.674   |

7 残渣态氟与其它元素的相关关系

逐级提取试验残渣中氟与其它元素的相关系数见表 5。从表 5 中看出：大巴山地区岩石样品的残渣中与 F 含量呈极显著相关的元素有 Al ( $r=0.516$ ) 和 K ( $r=0.575$ )；残渣中与 F 含量呈显著相关的元素有 Ca ( $r=-0.428$ )，Si ( $r=0.395$ ) 和 Se ( $r=0.468$ )。对比区岩石样品残渣中与 F 含量呈极显著相关的元素有 Al ( $r=0.663$ )，K ( $r=0.718$ ) 和 Ca ( $r=-0.449$ )；残渣中与 F 含量呈显著相关的元素是 Si 元素 ( $r=0.425$ )。

表 5 残渣中氟与其它元素的相关系数

Table 5 The correlation between F and other elements in leached residues

|       | 元素    | Al                 | Ba    | Ca                  | Fe     | K                  | Mg     | Mn     | Na     | P      | Si                 | Se                 |
|-------|-------|--------------------|-------|---------------------|--------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------|--------------------|
| 大巴山地区 | $r$   | 0.516 <sup>*</sup> | 0.102 | -0.428 <sup>*</sup> | 0.061  | 0.575 <sup>*</sup> | -0.281 | -0.167 | -0.187 | -0.181 | 0.395 <sup>*</sup> | 0.468 <sup>*</sup> |
|       | $P$ 值 | 0.004              | 0.599 | 0.021               | 0.752  | 0.001              | 0.140  | 0.388  | 0.330  | 0.349  | 0.034              | 0.011              |
| 对比区   | $r$   | 0.663 <sup>*</sup> | 0.295 | -0.449 <sup>*</sup> | -0.134 | 0.718 <sup>*</sup> | -0.313 | -0.134 | 0.021  | -0.288 | 0.425 <sup>*</sup> | 0.157              |
|       | $P$ 值 | 0.000              | 0.102 | 0.010               | 0.465  | 0.000              | 0.081  | 0.464  | 0.909  | 0.110  | 0.015              | 0.391              |

CaF<sub>2</sub>为最常见的氟矿物且较为稳定，溶于浓硫酸和热草酸，而与盐酸和硝酸的作用较弱<sup>[6]</sup>，此外，汤鸣皋等也研究过萤石在不同 pH 值溶液中的溶解度，认为萤石中氟的溶解与 pH 值有密切关系，表现为中性时溶解大，偏酸和碱性时小<sup>[7]</sup>。而 CaF<sub>2</sub>在 18℃水中的溶解度仅为 0.0016g，因此，CaF<sub>2</sub>基本上不溶于本文所选择的提取试剂（蒸馏水和稀无机酸），而本文所选岩石样品，经逐级提取后的残渣中氟与 Ca 元素呈显著负相关关系，这说明岩石中的氟不主要以 CaF<sub>2</sub>的形式存在。

综上所述，大巴山地区岩石中氟主要与 K 和 Al 元素显著相关，另外，与氟呈显著相关的元素还

有 Se As和 V, 相关系数分别为 0.489 0.386和 0.376. 超高氟岩石中氟与 P呈显著正相关, 其中的氟极可能主要以氟磷灰石的形式存在.  $\text{CaF}_2$ 属较稳定的矿物, 仅溶于浓硫酸和热草酸, 而与盐酸和硝酸的作用较弱, 因此,  $\text{CaF}_2$ 基本上不溶于本文所选择的提取试剂. 本文所选岩石样品, 经逐级提取后残渣中的氟与 Ca呈显著负相关关系, 这说明岩石中的氟不主要以  $\text{CaF}_2$ 的形式存在. 碳酸盐岩、磷块岩及钼、镍等多元素富集层中的氟主要以水溶态和碳酸盐结合态等易溶形式存在; 而硅质岩、黑色页岩、硅质碳板岩和碳质板岩中的氟主要存在于难溶矿物中.

致谢: 野外采样过程中得到了陕西省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 ] Finkelner R B, Palmer C A, Krasnow M R et al., Combustion and Leaching Behavior of Elements in the Argonne Premium Coal Samples [ J ] . *Energy and Fuels*, 1990, **4** ( 6 ) : 755—763

[ 2 ] Palmer C A, Krasnow M R, Finkelner R B et al., An Evaluation of Leaching to Determine Modes of Occurrence of Selected Toxic Elements in Coal [ J ] . *The Journal of Coal Quality*, 1993, **12** ( 4 ) : 135—141

[ 3 ] 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

[ 4 ] 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

[ 5 ] 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

[ 6 ] 北京矿冶研究院编, 化学物相分析 [ M ] . 北京: 冶金工业出版社, 1979, 270—290

[ 7 ] 汤鸣皋, 沈照理, 钟佐荣, 河北平原第四系水土中氟的地球化学研究 [ J ] . 地球科学—中国地质大学学报, 1995, **20** ( 4 ) : 450—454

STUDIES ON MODE OF OCCURRENCE OF FLUORINE IN ROCKS

XU Li-rong<sup>1</sup> LUO Kun-li<sup>2</sup>

( 1 Department of City Development University of Jifan, Jifan, 250002 China  
2 Institute of Geographical Sciences and Natural Resource Research, CAS Beijing 100101, China)

ABSTRACT

Sequential extraction experiments were used to determine the mode of occurrence of fluorine in rocks in this paper. The results show that F correlates positively with K and Al in rocks, and there is also significant positive correlation between F and P in rocks with high F content, in which F is likely to occur as fluorapatite. Negative correlation is found between F and Ca in leached residues. Our data suggest that F occurs as water-soluble compounds and carbonates-associated in carbonate rocks and phosphorite rocks. However, in siliceous rocks, black shale and carbonaceous slate, F mainly occurs in stable compounds which are not dissolved in our solvents.

**Keywords** fluorine, rock, mode of occurrence, sequential extraction experiments