

· 创新与探索 ·

磁铁矿区河流沉积剖面中磁化率与重金属含量相关性分析

付淑清,方国祥,宫清华,熊海仙,温美丽,郑艳伟

(广东省地理空间信息技术与应用公共实验室,广州地理研究所,广东 广州 510070)

摘要:选择广东省铁帽顶铁矿区下游一河流沉积剖面为研究对象,测定沉积物的磁化率与元素含量并作相关性分析,以考察磁铁矿床周边沉积物磁化率指标对重金属富集程度的指示作用。结果显示,该剖面中低频质量磁化率 χ_{lf} 为 $0.87 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 184.93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$,频率磁化率 χ_{fd} 为 $0.5\% \sim 7\%$ 。 χ_{lf} 仅与 Fe_2O_3 呈现极显著的正相关关系,与其他重金属元素相关性差; χ_{fd} 与Mn、Pb、Cd及REE均呈正相关;元素Cu、Zn、As等与 χ_{lf} 、 χ_{fd} 的相关性都很差。表明在该种磁化率和重金属元素含量背景值均高的特殊地区,简单地利用磁化率指标指示重金属污染水平需谨慎。

关键词:磁化率;重金属污染;河流沉积物;磁铁矿区

中图分类号:X53

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)01-0061-03

Correlation Analysis on Magnetic Susceptibility and Heavy Metal Content in Fluvial Sedimentary Profile around Magnetite Mine

FU Shu-qing, FANG Guo-xiang, GONG Qing-hua, XIONG Hai-xian, WEN Mei-li, ZHENG Yan-wei

(Guangdong Open Laboratory of Geospatial Information Technology and Application,

Guangzhou Institute of Geography, Guangzhou, Guangdong 510070, China)

Abstract: A downstream sedimentary profile in Guangdong Tiemaoding mining area was selected as the research objective, the correlation between magnetic susceptibility and heavy metal content in the sediment was studied on magnetic susceptibility indicating the enrichment of heavy metal in the surroundings of the magnetite deposit. The results showed that the low frequency magnetic susceptibility (χ_{lf}) ranged from $0.87 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ to $184.93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, and the frequency magnetic susceptibility (χ_{fd}) ranged from 0.5% to 7% . χ_{lf} had only a significant positive correlation with Fe_2O_3 , and was poorly correlated with other heavy metals. Mn, Pb, Cd and REE had significant positive correlations with χ_{fd} . Cu, Zn and As had poor correlation with χ_{lf} or χ_{fd} . Caution is needed when simply using magnetic susceptibility index indicating heavy metal pollution in the special area with high background of magnetic susceptibility and heavy metal content.

Key words: Magnetic susceptibility; Heavy metal pollution; Fluvial sediment; Magnetite mine

矿产资源不当的开发方式会改变和破坏矿区周边的生态环境,如造成区域的大气、水、土壤和沉积物重金属污染等^[1-3]。20世纪80年代以来,重金属和磁性矿物关系的研究陆续展开^[4]。在后续研究中,发现土壤或沉积物的重金属含量与磁化率值之间存在相关关系,尤其与Pb、Zn、Cu等含量显著相关^[5-6],认为磁化率在一定环境中可作为重金属元素的代用指标,可用于监测重金属元素污染范围和程度。然而,用磁化率测量方法来监测重金属富集程度在某些特殊区域(如磁铁矿床周边)是否

具有同等作用,尚需相关实例来分析验证。

今选择广东省大顶铁矿田铁帽顶磁铁矿区下游的河流沉积剖面为研究对象,拟通过对该剖面沉

收稿日期:2018-01-05;修订日期:2018-12-19

基金项目:广州市科技计划基金资助项目(No. 201707010417);广东省自然科学基金重点资助项目(No. 2017A030311020);广东省科学院基金资助项目(No. 2016GDASRC-0209, 2018GDASRC-0101);国家自然科学基金资助项目(No. 41301582);广东省科技计划基金资助项目(No. 2015A070710016, No. 2013B030700005)

作者简介:付淑清(1977—),女,内蒙古乌兰察布人,副研究员,博士研究生,主要从事环境地质研究。

积物磁化率特征与化学元素含量的分析,了解重金属分布状况,探讨磁化率指标在磁铁矿区下游重金属监测中应用的可行性。

1 材料与方法

铁帽顶磁铁矿床主要分布于海拔400 m~560 m的变质泥岩、粉砂岩和石英砂岩中,其原生矿主要金属矿物为磁铁矿,其次有硼镁铁矿、磁赤铁矿、黄铁矿、闪锌矿、毒砂(也称砷黄铁矿)等,矿体的全铁(TFe)占比可达30%~40%^[7]。

采样剖面位于该矿区下游约4 km的河道旁,剖面深约260 cm,地层岩性自上而下为:0 cm~20 cm 耕植层;20 cm~90 cm 黄褐色黏土或粉砂质黏土;90 cm~140 cm 黄褐色细砂、粗砂,底部含砾石;140 cm~200 cm 含砾石粗砂,砾石含量自下而上增多;200 cm~220 cm 砾石层,含少量黏土和砂;220 cm~260 cm 黄色黏土质粉砂与灰黑色细砂互层。除去顶部扰动层,从20 cm深度开始,以5 cm为间距连续采样47个,所有样品现场装入聚乙烯塑料袋内密封。室内对全部样品作磁化率分析,挑选其中31个样品作元素地球化学分析。

样品经室内自然晾干后过2 mm筛,取<2 mm的样品装入2 cm³无磁性立方体样品盒,使用卡帕桥MFK1-FA型多频磁化率仪测试低频(976 Hz)和高频(15 616 Hz)磁化率,每个样品测试3次,取其均值,并换算为质量磁化率 χ_{lf} 和 χ_{hf} ,再利用公式 $\chi_{fd} = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} \times 100\%$ 计算得到频率磁化率。另取部分<2 mm的样研磨至200目,分别采用ICP-AES和ICP-MS分析其主、微量元素组成,测试过程中用标样及平行样进行质量监控,ICP-AES的分析误差<2%,ICP-MS的分析误差一般<5%,个别<10%。

2 结果与分析

2.1 磁化率特征

大量研究表明,磁化率是反映样品中铁磁性矿物含量的指标,沉积物磁化率值升高,说明其中磁铁矿等磁性矿物含量增加;频率磁化率反映样品中细颗粒磁性矿物,主要是超顺磁性颗粒(SP, $d < 0.03 \mu\text{m}$)的相对含量及其对磁化率的贡献^[8-9]。该剖面的低频质量磁化率 χ_{lf} 最大值为 $184.93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$,最小值 $0.87 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$,二者相差200多倍。其值随深度变化曲线在140 cm以上总

体平坦,为 $0.87 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 8.69 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$;在140 cm~200 cm深度之间出现极显著的峰值,到200 cm以下又明显降低。与地层岩性对比发现, χ_{lf} 的高值区间对应于粗颗粒层位,低值区间对应黏土层或砂质黏土层。频率磁化率 χ_{fd} 为0.5%~7%,纵向变化特征与 χ_{lf} 恰好相反,其值随沉积物的粒度变粗而减小。

Hay等^[10]曾通过对英格兰表土的调查与研究,提出污染土壤的磁化率标准是 $\chi_{lf} > 0.38 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 和 $\chi_{fd} < 3\%$ 。旺罗等^[11]对中国典型表土研究也发现, $\chi_{lf} > 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 和 $\chi_{fd} < 3\%$ 的土壤,基本可以判定已被污染;在污染的区域中, χ_{fd} 值越低, χ_{lf} 值越高,表明样品的污染程度越高。与之相对比,上述剖面中所有样品的 χ_{lf} 值都 $> 0.38 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$,93%以上的样品 χ_{lf} 值 $> 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$;60%以上的样品 $\chi_{fd} < 3\%$ 。若简单地以上述标准判断,则所有样品均已达到污染级别。然而,由于研究区位于磁铁矿床附近,其沉积物的磁性参数本底值与其他地区存在明显差异,故磁化率指示的这种“污染”是否真实存在,尚须甄别。

2.2 地球化学组成

剖面沉积物中主成分 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 和 TiO_2 的质量分数分别为7.08%~25.44%、9.11%~32.26%、0.22%~0.92%、0.90%~8.51%、1.18%~3.36%、1.38%~5.26%、0.09%~0.21%和0.39%~0.21%; P_2O_5 含量极低,多数样品低于检测限。微量元素数据详见文献^[12],其中几种典型元素Cu、Zn、As、Cd、Pb的质量比分别为108.4 mg/kg~508.1 mg/kg、434.9 mg/kg~1 347.9 mg/kg、611.2 mg/kg~5 202 mg/kg、0.7 mg/kg~5.0 mg/kg和147.2 mg/kg~713.5 mg/kg。与中国南方水系沉积物^[13]、中国水系沉积物^[14]及中国土壤^[15]的元素丰度对比发现,剖面样品中主元素除K、Na外,其他元素的氧化物含量都最高,特别是Fe和Mn,在剖面中的最低含量已是其他的两三倍。几种主要的元素Cu、Zn、As、Cd、Pb及稀土元素REE的含量也明显高于其他,有的高达百倍^[12]。

水系沉积物主要为流域内基岩的物理和化学风化产物通过水流搬运而来,一般而言,其化学元素组成的首要控制因素应为母岩的化学成分,其次为化学风化强度、粒度效应等^[16]。矿产资源的开发利用是造成周边环境重金属富集的一个重要因

素^[1]。铁帽顶磁铁矿床除了主矿物磁铁矿外,还包含一系列次要矿物,原岩中除了明显的铁富集之外,Ca、Mg、Mn、Zn、As 等的含量也相对较高。物源区地球化学背景和温暖湿润的亚热带季风气候引起强烈化学风化作用,足以导致研究区土壤和水系沉积物的许多化学元素自然含量高于其他地方。不同时期水动力条件差异等导致的粒度分异,以及近现代以磁铁矿开发利用为主的人类活动的影响,也可导致一些金属元素在某些层位发生富集。综上,该剖面中除了以铁为代表的个别元素之外,多数元素更趋向于在细粒沉积物中富集,见图 1。

2.3 相关性分析

使用 SPSS 计算了沉积物化学元素与磁化率的相关系数。结果表明,各元素之间,Fe 与 Cu 在 0.05 水平显著正相关,与 As、Mg、Ca、Mn 亦呈正相关,与其他元素的相关性较差或为负相关;Cu 和 As 在 0.01 水平显著正相关;Mg、Ca、Mn 两两之间在 0.01 水平均为显著正相关。这印证了以上元素在该剖面中的富集具有相同的主控制因素,即上游物源区地球化学背景的影响。此外,其他各主要重金属元素相互之间的相关性以显著正相关为主,表明具有基本相同或相似的富集机制。

χ_{if} 与 χ_{fd} 在 0.05 水平显著负相关,这与污染土壤普遍呈现的特征相一致^[10-11]。 χ_{if} 与氧化铁表现为显著正相关(0.01 水平),相关系数达 0.81,与其他元素的相关性差或为负相关。 χ_{fd} 与 Mn、Pb、REE 在 0.01 水平显著正相关,与 Cd 的相关性也较好。其他典型的元素如 Cu、Zn、As 等,与 χ_{if} 和 χ_{fd} 的相关性都相对较差或很差。以往研究发现,受人类活动影响,如工业污染的土壤,重金属元素含量与 χ_{if} 正相关,而与 χ_{fd} 呈负相关关系^[6],上文的研究

结果与之几乎相反。

2.4 磁性矿物及主要重金属元素的来源分析

铁帽顶铁矿早在约 200 a 前有过短暂开采,现在的矿区开采工作始于 1988 年,即实际开采时间只有几十年,而在剖面 215 cm 深度获得的沉积物 ¹⁴C 年龄为距今 10 270 a^[12],可以判断剖面中、下部 χ_{if} 及重金属含量的异常高值,可排除人类活动的影响。

前人研究得出,样品的磁化率主要受其中的铁磁性和亚铁磁性物质(如磁铁矿和磁赤铁矿)含量控制,它们在磁性矿物中磁化率最高。相较之下,反铁磁性物质(如赤铁矿和针铁矿)的磁化率要低得多。因此,样品中即使含有很少量的磁铁矿和磁赤铁矿,样品的磁化率也常常受其控制^[8]。 χ_{fd} 主要反映风化成土过程中形成的次生磁性颗粒(SP 颗粒)的相对含量及其对磁化率的贡献^[9]。南方红土及其他类型风化壳中的主要氧化铁矿物是针铁矿和赤铁矿^[17-18],且其矿物表面对 As、Cu、Pb、Zn、Cr、REE 等元素具有选择性吸附作用,这被认为是表生环境中元素活化迁移和污染的重要机制之一^[19-20]。从剖面磁化率、化学元素丰度的纵向变化与地层特征的对应关系分析认为,黏土或粉砂黏土层中重金属元素及磁性矿物应主要来源于上游物源区的强风化土壤,磁性矿物以针铁矿和赤铁矿等反铁磁性物质为主。而众多重金属元素在这些细粒沉积物中富集的原因,一方面与母岩的化学组成密切相关;另一方面,风化作用下次生磁性矿物针铁矿和赤铁矿等强吸附作用可能加剧其富集程度。具有最高的铁含量和 χ_{if} 值及最低的 χ_{fd} 值的粗颗粒层位,推测为水动力强劲时期带来的上游风化不完全的粗碎屑组成,磁性矿物以较粗粒的(SSD、MD

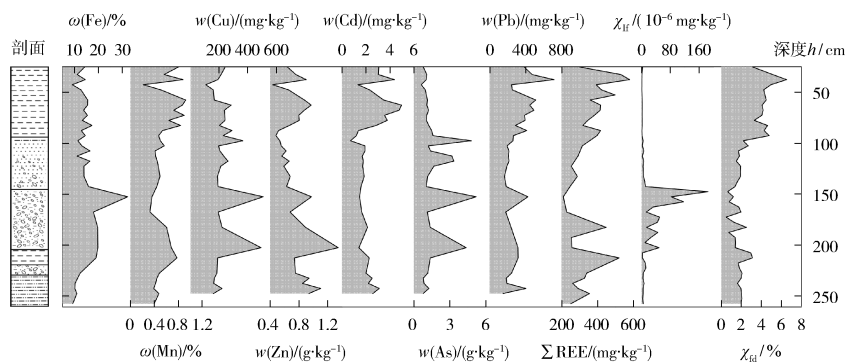


图 1 研究剖面中代表性元素质量比及磁化率纵向变化特点

Fig. 1 Vertical variations of element content and magnetic susceptibility

(下转第 71 页)