

矿山重金属污染土壤的磁化率特征及其意义 ——以广东大宝山多金属矿床为例*

杨小强, 张轶男, 张澄博, 付善明, 周永章

(中山大学地球科学系 // 地球环境与地球资源研究中心, 广东 广州 510275)

摘要: 以广东省大宝山多金属矿区作为重金属污染土壤磁化率监测指标的探索研究。选择两个尾矿库、尾矿废水汇入河流的上游土壤、中游土壤以及未污染土壤分别进行磁化率测试。发现在尾矿库中, 细粒沉积物中磁化率值高于粗粒, 重金属污染土壤的磁化率显著高于未污染土壤。在污染河流沉积物和土壤剖面, 随沉积物从土壤向底部粗砂过渡, 下部粗粒沉积物的磁化率大于上部土壤, 这一变化特征说明大宝山地区的原生污染可能更为严重。研究证明磁化率可以作为土壤重金属污染监测的替代性指标。

关键词: 多金属矿; 重金属污染; 磁化率; 广东大宝山

中图分类号: P318 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 04-0098-05

多金属矿床矿区附近的重金属污染及其生态退化, 是一个严峻的全球性问题。尤其是在我国, 由于在选矿废水、尾矿处理等环节的缺陷, 多金属矿床的开采给矿区周围带来的污染尤为严重^[1-3]。尾矿库废水汇入河流, 居民采用河水灌溉农田, 河流悬浮物或融解在水中的重金属在流域土壤中长期积累, 造成土壤重金属复合污染^[3]。近年来, 我国在矿山土壤重金属污染的监测和治理方面取得了重要的成果, 但采用传统的化学分析方法, 难以大面积、快速、动态的监测土壤重金属污染状况, 为污染的防治提供及时的参考信息。

利用各种污染介质的磁学性质, 监测和研究重金属污染状况, 示踪污染源等是环境监测领域一项新的技术和手段^[4-13]。大量研究表明, 磁化率、饱和等温剩磁、非磁滞剩磁等多种磁学参数与重金属污染指数和部分重金属之间有密切的关系, 而且磁学参数之间的二元图解和磁性矿物的粒度、形态等指示了污染物的来源, 他们完全可以作为监测重金属污染程度的一个替代性指标^[5, 8, 9, 14]。尤其是在工业发达地区, 磁学参数在大面积划分土地污染等级, 科学、合理的土地利用规划等方面的应用前景令人期待^[8, 13]。近几年来, 国内利用磁学原理, 在土壤、城市粉尘、汽车尾气等重金属污染方面也做出了积极的探索^[15-16]。磁学方法, 作为一种快速、便捷、费用低廉而有效的重金属污染物理监测

技术, 尤其是磁化率在野外就可快速的测量的特性, 在区域污染调查方面将发挥积极的作用。本文选择位于广东的大宝山含铁多金属矿床为例, 进行矿床周围土壤和沉积物磁化率的测试, 以期发现矿山土壤重金属污染与磁化率值之间的关系, 为探索磁学参数监测重金属污染提供有益的资料。

1 地质地理概况

大宝山多金属矿床位于广东省韶关市 ($113^{\circ}40' - 43' N$, 东径 $24^{\circ}30' - 36' E$) (图 1)。矿区地处亚热带季风气候区, 是一个多矿种、多类型的大型多金属矿区。矿石主要分为上部层状菱铁矿和风化淋滤型褐铁矿床, 下部磁黄铁矿型 ($CuFeS$) 铜矿和黄铁矿型 ($CuFeS_2$) 铜矿, 并伴生有硫矿和铅锌矿。矿区已有 30 多年的开采历史, 是一座大型现代化露天开采的矿山。

大宝山矿区选矿废水和尾矿注入 8 个尾矿库, 目前主要使用的是槽对坑尾矿库和铁龙拦泥坝。这两个尾矿库的废水汇入横石河, 向南流入韶关的翁源县境内。横石河流域区域, 造成以 Cu 、 Zn 、 As 、 Cd 、 Pb 等为主的多金属复合污染^[17-18]。重金属质量分数远远超出国家土壤环境二级标准, 其中 Cu 14 倍、 Cd 4.2 倍。三个镇 83 个自然村、 545 hm^2 土地、 20 hm^2 鱼塘受到污染。周围居民健康状况恶化^[19]。

* 收稿日期: 2005-11-01

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (031602)、广东省科技厅重大专项攻关项目 (2004A3030800) 和广东省科技计划项目 (2005B33303002) 共同资助

作者简介: 杨小强 (1972 年生), 男, 博士, 副教授; Email: eesvxd@mail.sysu.edu.cn

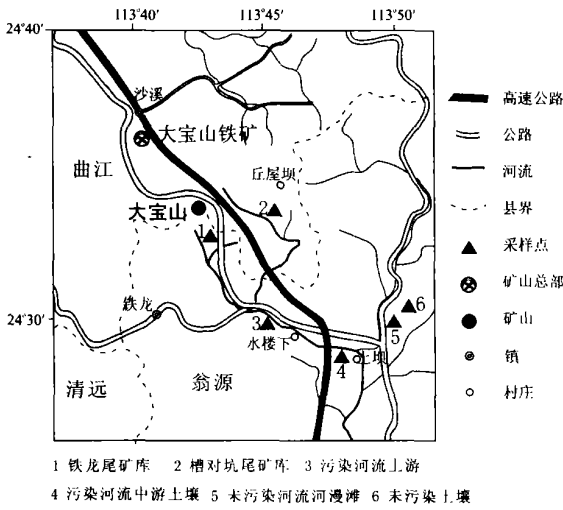


图 1 大宝山地理位置图

Fig. 1 Location of the Dabaoshan polymetallic ore deposit

2 实验方法

针对大宝山矿区土壤重金属污染状况, 分别选择槽对坑尾矿库和铁龙拦泥坝、尾矿废水汇入河流(横石河)的上游土壤(河流沉积物)、中游土壤和没有污染河流流经区域的土壤(河流沉积物)进行体积磁化率的测试。仪器采用 Bartington MS2 高低频磁化率仪。表面磁化率测试采用 MS2D 探环(直径 20 cm, 探测深度 20 cm), 剖面磁化率测试采用 MS2F 探头(直径 2 cm, 探测深度 20 cm)。

3 未污染土壤磁化率特征

在横水河附近选择一未受重金属污染的河流区域土壤, 测量其磁化率值作为背景值(土壤类型与污染土壤相同)。河漫滩相表层沉积物磁化率平均值为 5.5×10^{-5} SI 测量河漫滩相一厚约 76 cm 的剖面, 0~14 cm 磁化平均值为 14.88×10^{-5} SI 14~28 cm 磁化率出现高值(图 2a 标号为①), 平均为 32.86×10^{-5} SI 28~56 cm 磁化率与 0~14 cm 段相似, 平均值为 16.07×10^{-5} SI 从 56 cm 开始, 磁化率出现一高值(图 2a 标号为②), 其下平均值为 29.7×10^{-5} SI 测量田间表层土壤的磁化率, 平均值为 11.2×10^{-5} SI 测量田间厚约 90 cm 的土壤剖面, 在 0~38 cm 之内, 磁化率为平缓低值(平均值为 4.85×10^{-5} SI), 在 40~70 cm 左右, 磁化率值升高(平均值为 22.62×10^{-5} SI), 与土壤中存在褐色锈斑一致, 之后磁化率值降低(平均值为 10.79×10^{-5} SI)(图 2b)。

4 重金属污染土壤的磁化率特征

4.1 尾矿库磁化率特征

槽对坑尾矿库主要接纳铜矿采选系统外排废水、铁矿洗矿水以及部分民采废水。从尾矿库接纳废水入口处开始, 其边缘沉积物粒度分布不均匀, 但主要为粉、细砂, 向中心过渡沉积物粒度逐渐减小, 尾矿库中心以粉砂质粘土沉积为主。尾矿库坝为废水排出口, 沉积物为细粒含粘土质粉砂。以 30 m 为间距, 从尾矿库的边缘向中心测量 4 个点的体积磁化率值, 然后在靠近尾矿库坝测量一个点的磁化率, 每个点测量 30 个数据左右。每个测点其平均值分别为: 171.6×10^{-5} 、 164×10^{-5} 、 197×10^{-5} 、 241.8×10^{-5} 和 39.2×10^{-5} SI 前 4 个点的磁化率值随着接近尾矿库沉淀中心而呈现增大趋势。后一个点由于在尾矿坝附近, 磁化值出现相对显著低值。磁化率大小的变化趋势显示与尾矿库沉积物粒度大小有相关性, 磁化率值最大的点以粘土、粉砂沉积物为主。尾矿库坝附近测点磁化率显著低值, 表明铁磁性矿物主要在尾矿库中心沉淀, 在废水排泄口含量并不高。

铁龙拦泥坝主要汇集地表褐铁矿采场废水、铁矿废石场废水、部分民采废水以及一些地表溪流。尾矿库沉积物的分布规律与槽对坑相似, 从废水入口处开始, 边缘以含砾粗砂沉积物为主, 向中心逐渐过渡为细砂、粉砂和粉砂质粘土沉积。同样以 30 m 为间距, 从尾矿库边缘向中心测量 6 个点的磁化率值, 每个点测量 30 个数据左右。其平均值分别为: 44.4×10^{-5} 、 41.2×10^{-5} 、 47.9×10^{-5} 、 39.4×10^{-5} 、 46.2×10^{-5} 和 241.6×10^{-5} SI 前 5 个点磁化率值几乎没有变化, 这与沉积物全部为含砾细砂, 粒度变化不大有关。最后一个点磁化率出现显著高值, 是因为在表层细砂沉积下约 10 cm, 沉积物为灰黑色粘土。

两个尾矿库磁化率特征说明, 磁化率值的大小主要与矿石类型有关。槽对坑尾矿库磁化率值高, 是因为尾矿中含有磁黄铁矿等高磁化率值的矿物。而铁龙拦泥坝磁化率值较低, 是因为其主要汇集的是褐铁矿采场废水, 而褐铁矿的磁化率值很低。但是两个尾矿库磁化率横向变化特征说明, 随沉积物粒度从粗到细, 其对应的磁化率值由小到大而变化。在细粒粉砂质粘土、粘土等沉积物中, 磁化率值相对较高。表明铁磁性矿物主要富集在细粒沉积物之中。此变化规律可能与重金属元素随水迁移, 最终在细粒沉积物中积累有关。

4.2 重金属污染土壤 (河流沉积物) 磁化率特征

对横水河上游河漫滩相河床粘土进行体积磁化率测试。河漫滩相表层 15 cm 左右为含有细砂的土壤。表层土壤磁化率测量 30 个数据, 其平均值为 108.1×10^{-5} SI。河床粘土测量 30 个数据, 平均值为 228.2×10^{-5} SI 均远大于未污染河漫滩相沉积物磁化率。说明此河流沉积物中含有大量强磁性重金属矿物。选择河漫滩相挖掘一深约 90 cm 的剖面, 剖面 0~20 cm 为黄褐色土壤, 18~90 cm 为细砂、粗砂层, 底部为含大量砾石的粗砂层。从剖面顶开始以 2 cm 为间距测量磁化率值 (图 2c)。剖面磁化率值从顶部向下, 呈逐渐升高趋势, 沉积物粒度却逐渐变粗。这与尾矿库横向测量得出的规律相反。0~20 cm 表层土壤磁化率平均值为 66.09×10^{-5} SI。20~90 cm 粗砂层平均磁化率值为 225.89×10^{-5} SI。在 40 和 70 cm 左右出现特别高值, 磁化率值分别高达 391×10^{-5} SI 和 891×10^{-5} SI。剖面整体磁化率值也远大于未污染的河床剖面。磁化率的纵向变化规律说明, 铁磁性矿物在粗砂层的富集也许不是元素向下迁移的结果, 而是自然沉积的背景值。剖面 40 和 70 cm 两段磁化率的高值, 可与未污染剖面对比, 是两次自然事件的表现。

在横水河中游地区上坝村测量土壤磁化率值。分别测量田间土壤和田埂的磁化率。其平均值分别为: 8.5×10^{-5} SI 和 51.3×10^{-5} SI。田间土壤为耕作层, 田埂为底层翻层。而对田间 0~15 cm 表层

土壤 Pb、Zn、Cd、Cu 等重金属元素测量结果表面其超过了国家土壤环境二级标准, 表现处一定的污染性 (另见它文)。表层土壤磁化率低值甚至低于未污染表层土壤, 没有反映实际的污染状况, 除了可能是土壤结构疏松, 密度小和有机质含量丰富, 对磁性矿物稀释的因素外, 更重要的应是土壤的酸度对铁氧化物的溶解 (PH 值为 3.78)。田埂磁化率值相对较高, 一方面是由于其土壤为底层翻层, 另一方面可能是由于人行走带来的污染和土壤密度较大。选择一厚约 102 cm 的土壤剖面测量磁化率 (图 2d), 发现 0~12 cm 磁化率值较低 (平均为 6.5×10^{-5} SI), 12~22 cm 磁化率值有所升高 (平均值为 10.17×10^{-5} SI), 之下在磁化率又降低后, 在 36~102 cm 显著升高 (平均为 28.29×10^{-5} SI)。剖面 0~12 cm 磁化率低值与表层田间土壤测量结果吻合, 反映了相同的原因。12~22 cm 磁化率升高, 高于未污染剖面相应层位, 应是重金属元素潜移而在此层位相对富集。36 cm 开始磁化率值的升高, 与未污染剖面在 40 cm 处磁化率升高的形式与值均类似, 但未污染剖面在 70 cm 之后磁化率值显著降低。两者之间的差异表征不同的磁化率变化机制: 未污染土壤剖面是由于犁底层铁氧化物的富集, 而此剖面是由于重金属的污染。而且它与河漫滩相剖面 (图 2a) 磁化率开始升高的深度大致相同, 可能反映了同是自然沉积污染的缘故。对此剖面重金属元素分析也表明约在 36 cm 之下, Pb、Zn 等重金属含量也较高。

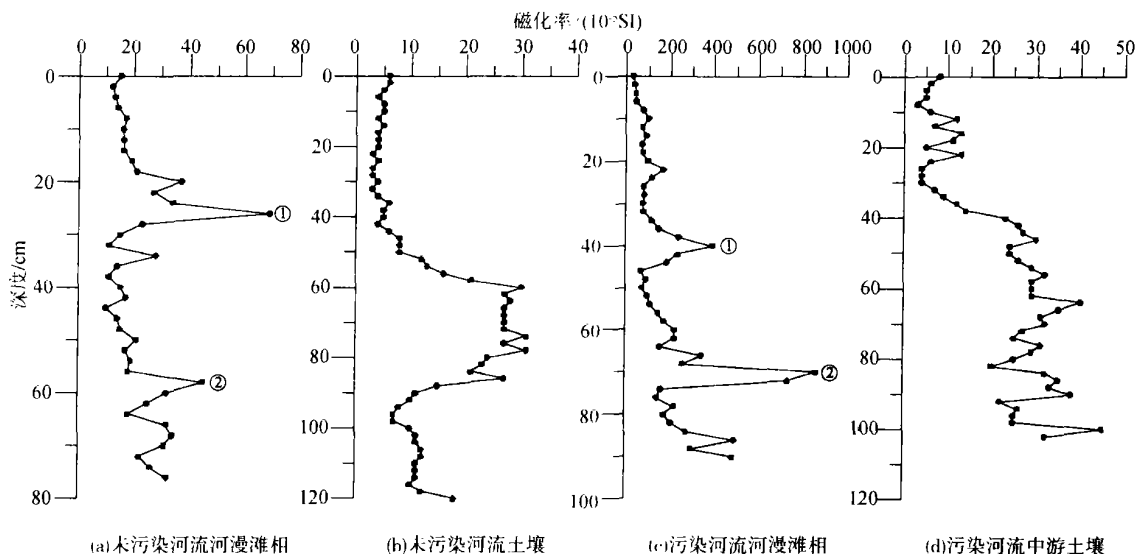


图 2 重金属污染土壤与未污染土壤磁化率特征

Fig 2 Magnetic susceptibility characteristics of heavy metals polluted soil and unpolluted soil

5 讨论与结论

根据前人对大宝山矿区周围重金属综合污染指数分析结果, 尾矿库和污染河流底泥均严重污染, 污染土壤和河流悬浮物中度污染, 其中河流底泥的污染尤为严重^[17]。槽对坑和铁龙两个尾矿库的磁化率测试表明, 由于尾矿库接纳尾矿类型不同, 槽对坑尾矿表层磁化率值显著大于铁龙, 这与它们其中含有的磁性矿物类型有关。槽对坑尾矿中含有大量磁黄铁矿, 而铁龙则以褐铁矿为主, 而前者的磁化率要明显大于后者。但是两个尾矿库磁化率却反映了一个共同的特征, 即细粒的粘土、粉沙沉淀物中, 磁化率值最高, 表示重金属富集。

对比受污染土壤的磁化率和未污染土壤磁化率特征, 发现约在 0~10 cm 的表层, 二者的磁化率值是相近的, 污染土壤的磁化率甚至比未污染土壤稍低。这一现象反映了土壤的酸度对铁磁性矿物的溶解。磁化率对污染反映明显的是在 12~22 和 36 cm 之下。12~22 cm 间的污染是重金属元素迁移富集作用的结果, 36 cm 之下的污染, 实际上是原生污染。未污染剖面元素的富集在 40~70 cm 之下从磁化率的显著降低可见元素并不能再更深的自然向下迁移。因此污染土壤剖面 36 cm 下的磁化率高值, 不是重金属元素向下迁移的结果, 而是自然沉积的背景值。土壤剖面上部磁化率值较之下部小, 除由于耕作层有机质丰富的因素外, 更重要的是土壤酸度对铁氧化物的溶解。从同一剖面 Pb、Zn、Cd、Cu、Ni、Cr 等元素的总量分析结果看, 其中 Cd、Cu、Cr 在全剖面几乎无变化, Pb、Cu 随剖面深度总体有所降低趋势, 而 Zn 则明显的增加趋势 (详细分析另见它文)。尽管由于样品分辨率较低, 无法和磁化率进行对应分析, 对也仍反映了剖面下部较高的重金属富集, 体现了较高的背景值。

污染河流剖面与未污染河流剖面二者的对比, 也可得到与土壤剖面相似的结论。污染河流剖面磁化率值远大于未污染河流剖面, 说明磁化率值的大小确实反映了重金属污染的程度。污染剖面从约 20 cm 开始, 磁化率值随沉积物粒度的变粗而增大, 出现与尾矿库表层横向测量相反的规律, 说明自然沉积污染的作用。在两剖面均出现两个相对的磁化率高值段, 反映了在此地区, 存在两次显著的自然沉积事件。

通过以上的分析, 可得到如下结论:

(1) 重金属污染沉积物 (土壤) 的磁化率显著大于未污染沉积物 (土壤), 磁化率值的大小反

映了沉积物 (土壤) 重金属污染的程度。

(2) 土壤酸度对土壤磁化率值有重要影响, 它溶解了铁氧化物, 造成磁化率的明显降低。

(3) 由采矿废水引起的重金属一般富集在细粒沉积物之中。若尾矿库废水经过长时间充分的沉淀, 则排泄处随河流悬浮物搬运的重金属元素会大量降低。

(4) 大宝山地区在自然沉积过程中, 大量重金属元素随沉积物而富集, 造成原生污染十分严重。部分重金属元素的原生污染甚至大于后期采矿作用造成的污染。

参考文献:

- [1] 王庆仁, 刘秀梅, 董艺婷, 等. 典型重工业区与污灌区土壤重金属污染状况及原因探讨 [J]. 农业环境保护 2002 21(2): 115-118
- [2] 尚爱安, 党志, 漆亮, 等. 两类典型重金属土壤污染研究 [J]. 环境科学学报, 2001 21(4): 501-504
- [3] 王庆仁, 刘秀梅, 崔岩山, 等. 我国几个工矿与污灌区土壤重金属污染状况及原因探讨 [J]. 环境科学学报, 2002 22(3): 354-358
- [4] FYTIANOS K, KATSIANIS G, TRIANTAFYLLOU P et al. Accumulation of Heavy Metals in Vegetables Grown in an Industrial Area in Relation to Soil [J]. Bull Environ Contam Toxicol 2001 67 423-430
- [5] LECOANET H, LEVEQUE F, AMBROSI J P. Combination of magnetic parameters: an efficient way to discriminate soil contamination sources (south France) [J]. Environmental Pollution 2003 122 229-234
- [6] ROBERTSON D J, TAYLOR K G, HOON S R. Geochemical and mineral magnetic characterisation of urban sediment particulates, Manchester, UK [J]. Applied Geochemistry 2003 18 269-282
- [7] ESSLEMONT G. Heavy metals in seawater marine sediments and corals from the Townsville section Great Barrier Reef Marine Park, Queensland [J]. Marine Chemistry 2000 71: 215-231
- [8] BITYUKOVA L, SCHOLGER R, BRKE M. Magnetic susceptibility as indicator of environmental pollution of soils in Tallinn [J]. Phys Chem Earth(A), 1999 24(9): 829-835
- [9] SPIERIC, KALNSKIV, ROSLER W, et al. Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, EASTERN Germany: correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils [J]. Environ Geol 2005 49 1-9
- [10] SCHMIDT A, YARNOLD R, HILLM, et al. Magnetic susceptibility as proxy for heavy metal pollution: a site study [J]. Journal of Geochemical Exploration 2005

- 85 109 – 117
- [11] GODDU S R, APPEL E, JORDANOVA D et al. Magnetic properties of road dust from Visakhapatnam (India) – relationship to industrial pollution and road traffic [J]. *Physics and Chemistry of the Earth* 2004 29 985 – 995
- [12] HOFMANN V, KNAB M, APPEL E. Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution [J]. *Journal of Geochemical Exploration* 1999 66 313 – 326
- [13] STRZYSCZ Z, MAGIERA T. Magnetic susceptibility and heavy metals contamination in soils of southern Poland [J]. *Phys Chem Earth* 1998 23 (9 – 10): 1127 – 1131
- [14] SAI L N, LUNG S C, KIN C L et al. Heavy metal contents and magnetic properties of phyground dust in hong kong [J]. *Environmental Monitoring and Assessment* 2003 89 221 – 232
- [15] 闫海涛, 朱育新, 胡守云, 等. 西苕溪流域重金属污染磁学研究及多元分析 [J]. *中国环境科学* 2004 24 (4): 385 – 389
- [16] LU S G, BAI S Q. Study on the correlation of magnetic properties and heavy metals content in urban soils of Hangzhou City, China [J]. *Journal of Applied Geophysics* 2006 In press
- [17] 周建民, 党志, 司徒粤, 等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究 [J]. *农业环境科学学报* 2004 23 (6): 1172 – 1176
- [18] 林初夏, 龙新宪, 童晓立, 等. 广东大宝山矿区生态环境退化现状及治理途径探讨 [J]. *生态科学* 2003 22 (3): 205 – 208
- [19] 蔡美芳, 党志, 文震, 等. 矿区周围土壤中重金属危害性评估研究 [J]. *生态环境* 2004 13 (1): 6 – 8

The Magnetic Susceptibility Characteristics and its Significance of Heavy Metals Polluted Soils in Mine Area

— A case study in Dabaoshan polymetallic ore deposit Guangdong

YANG Xiao-qiang, ZHANG Yinan, ZHANG Cheng-bo, FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang

(Department of Earth Sciences, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275 China)

Abstract Magnetic susceptibility of sediments as an effective proxy of evaluating the heavy metals pollution has been proved. The soils of Dabaoshan polymetallic ore deposit area was taken an example to study how the magnetic susceptibility (K) responses to heavy metals pollution. Susceptibility value measured on Tielong gangue store room, Caodukeng gangue store room, soil of pollution upriver, middle river and unpolluted soil respectively was higher in fine sediments (soil) than coarse sediments (soil), polluted soil by heavy metals also higher than unpolluted. In the section of polluted river sediments (or soil), the susceptibility of top layer is less than the bottom, but the grain size more coarse than top. This shows that the original pollution is very important in the Dabaoshan area and the susceptibility can indicate the heavy metals pollution of soils.

Key words polymetallic ore deposit; heavy metals pollution; magnetic susceptibility; Dabaoshan of Guangdong