

长江口南岸边滩沉积物重金属 污染记录的磁诊断方法*

张 卫 国 俞 立 中 S. M. Hutchinson[†]

(华东师范大学河口海岸国家重点实验室 上海 200062)

[†](Telford Institute of Environmental Systems, Department of Environmental Resources,
University of Salford, Salford M6 6PU, UK)

提要 根据长江口南岸边滩南区排污口附近采集的柱样的磁性测量和重金属含量分析,探讨了磁性测量方法在沉积物重金属污染记录信息提取方面的应用价值。结果表明,磁性参数 X_{ARM} 、 X_{IRM} 、 X_{ARM}/X 和 $X_{ARM}/SIRM$ 与重金属 Cu、Zn、Pb、Cr 具有极为相似的垂向变化特征,反映了细晶粒亚铁磁性矿物对重金属的吸附作用,以及沉积物粒度组成对重金属含量的影响。根据上述相关性,建立了利用磁性参数推断重金属含量的线性回归模型。不同柱样基于磁性参数 X_{ARM} 的层位对比表明,不同部位沉积物中的重金属记录可以对比,但其含量却存在较大的差异,反映了重金属空间分布的复杂性。本项研究表明,作为一种辅助手段,磁性测量可以在高分辨率的重金属污染研究中发挥重要作用。

关键词 磁性测量 重金属 细晶粒亚铁磁性矿物 层位对比

学科分类号 P736.4

河口潮滩通常是人类活动影响强烈的地带,因之沉积物往往受到不同程度的重金属污染。大量研究证实,重金属含量的变化明显受到沉积物理化性质的影响,如粒度、矿物组成、有机质含量、氧化还原状况等(Williams *et al.*, 1994),而后者在潮滩环境中的时空变化十分显著,要获得代表性的重金属污染信息,必须提高采样和分析的密度、频度和广度。由于化学分析耗费、耗时,寻求一些简便易行的替代指标便为研究者所关注。

环境磁学是 70 年代中期以来发展起来的一门新兴边缘学科(Oldfield, 1991)。磁性测量作为其核心技术,具有快速、简便、经济的特点,室温下磁性测量对样品不具破坏性,不影响后继分析。因此环境磁学一经诞生,便在地球科学和环境科学的许多领域得到了广泛的应用。利用磁性测量技术研究重金属污染已有不少成功的实践(Scoullou *et al.*, 1979; Hunt *et al.*, 1984; Williams, 1991; Hutchinson, 1993; 俞立中等, 1993; Plater *et al.*, 1998),并成为当前环境磁学发展的重要方向之一。但此类研究中,对于重金属污染磁诊断的机理涉及较少,一般认为重金属元素和磁性颗粒具有相同的来源,在参数选择上将磁

* 国家自然科学基金资助项目, 49871068 号; 国家教委博士点基金资助项目, 98026915 号; 英国文化委员会 HELs 项目, SHA/992/294 号及河口海岸国家重点实验室开放基金资助项目。张卫国, 男, 出生于 1971 年 10 月, 助理研究员, E-mail: wgzhang@sklec.ecnu.edu.cn

收稿日期: 1999-06-15, 收修改稿日期: 2000-07-03

化率(χ)和饱和等温剩磁(SIRM)作为重金属含量的替代指标。本文以长江口南岸边滩沉积物为例,通过对柱样沉积物磁性特征和重金属元素的分析,探讨重金属含量和磁性参数相关的内在机理,并说明磁性测量方法在提取重金属污染历史信息及其空间分布方面的应用价值。

1 样品与研究方法

沉积物柱样 D95-1、D96-1、D96-2、D96-3 于 1995、1996 年采自长江口南岸边滩南区排污口南侧的潮间带(图 1),其中 D96-1、D96-2、D96-3 分布在与岸线平行的一条断面上,自北向南排列,相距约 500m;柱样 D95-1 位置与 D96-1 接近。柱样长 44—55cm,以粉砂为主。南区排污口建成于 70 年代初,日排放量 30 万 t 左右,其中 70% 为生活废水(戴维明等,1990)。按该区沉积速率 2.09cm/a 计算(许世远等,1997),上述柱样记录了过去约 25 年以来排污对滩地重金属累积的影响的信息。柱样在实验室以 1—2cm 间距分割,所得样品于 40℃ 低温下烘干,粉碎,过 140 目筛,以备分析。对 4 只柱样全部样品首先作了系统的磁性测量,在此基础上选择柱样 D95-1 所有样品作化学分析,以研究磁性参数作为重金属含量替代指标的可行性,并建立相应的磁诊断模型,其它柱样则在一定深度选取部分样品进行化学分析,对模型加以验证。

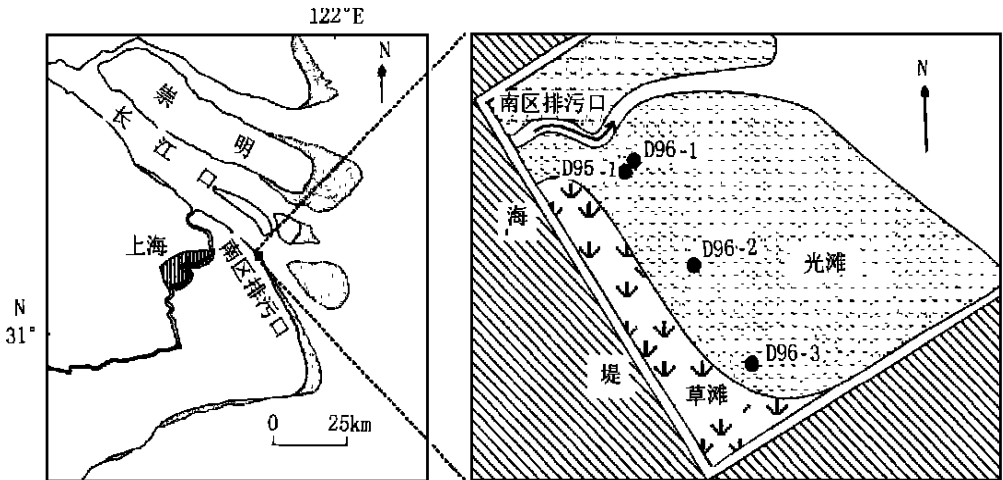


图 1 研究区域及采样站位

Fig. 1 Study area showing sampling sites

磁性测量遵循常规环境磁学方法。称取 10g 左右样品,置于 10ml 的圆柱状聚乙烯样品盒中,压实、固定后进行磁性测量。具体步骤如下: 1) 低频和高频弱磁场中的磁化率; 2) 非滞后剩磁(交变磁场峰值为 100mT, 直流磁场为 0.04mT); 3) 样品经强度为 300mT 磁场磁化后所带的剩磁; 4) 饱和等温剩磁(SIRM, 磁场强度为 1T)。磁化率测量选用英国 Bartington MS2 磁化率仪; 剩磁测量选用英国 Mo-spin 公司生产的交变退磁仪、脉冲磁化仪和旋转磁力仪。根据测量结果,计算单位质量磁化率(χ), 饱和等温剩磁(SIRM), 硬剩磁(HIRM), 非滞后剩磁(χ_{ARM})及各种比值参数,如

磁化率频率系数 ($X_{fd\%}$)、 X_{ARM}/X 、 $X_{ARM}/SIRM$ 、 F_{300mT} 等。具体的计算方法、单位及矿物学涵义可参阅文献 Oldfield 等(1994)。

称取约 1g 样品(磁性测量后的样品),经浓硝酸、浓盐酸消解后,以 ICP-AES(Perkin Elmer Plasma 2000)测定重金属元素 Cu、Zn、Pb、Cr、Fe 和 Mn 的含量,平行样分析误差一般不超过 5%。

2 结果

磁性测量结果表明,不同柱样,或同一柱样不同深度的沉积物样品,磁性矿物的含量和晶粒特征存在一定差异,但 4 只柱样磁性特征的垂向变化具有可比性,因此仅以柱样 D95-1 加以详细说明(图 2)。

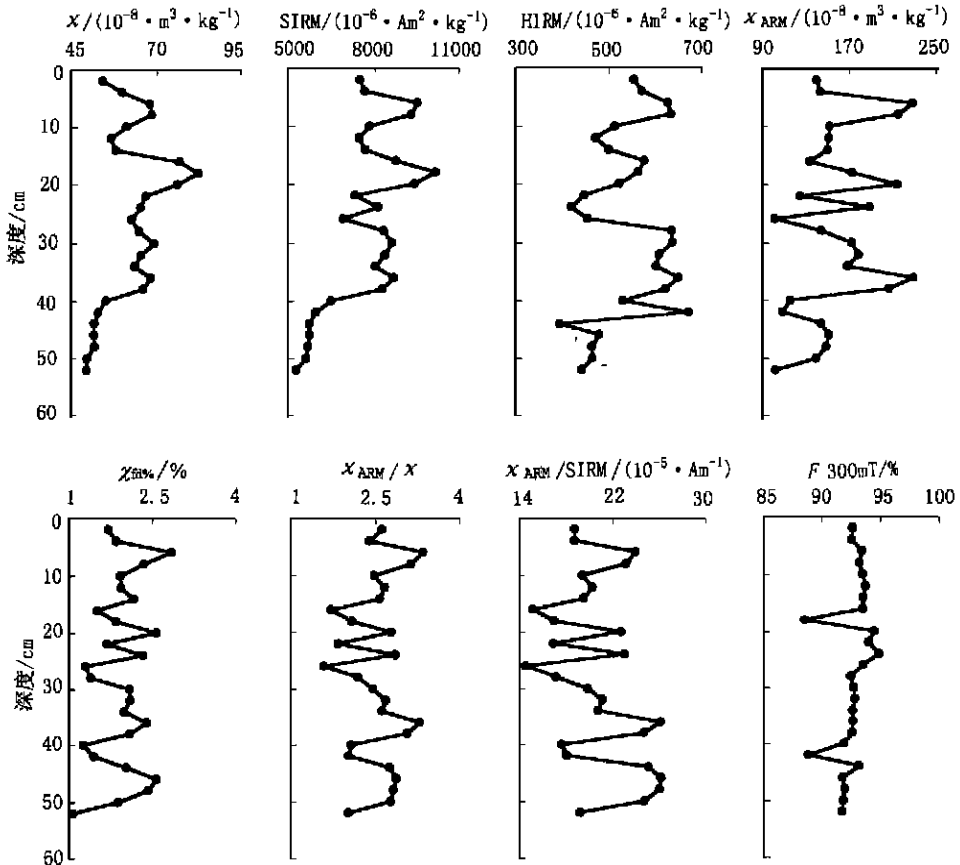


图 2 柱样 D95-1 磁性特征的垂向变化

Fig. 2 Vertical variations of magnetic properties for core D95-1

2.1 磁性矿物的类型

F_{300mT} 是样品在 300mT 磁场中磁化后所携带剩磁与饱和等温剩磁的比值,反映了样品中亚铁磁矿物(如磁铁矿)与不完整反铁磁性矿物(如赤铁矿、针铁矿)的相对比例,它随着不完整反铁磁性矿物贡献的增加而下降。本区沉积物样品的 F_{300mT} 达到 88%—95%,

即经 300mT 磁场磁化后, 样品所携剩磁已接近饱和, 说明亚铁磁性矿物主导了样品的磁性特征, 但同时存在不完整的反铁磁性物质的贡献。

2.2 晶粒特征

χ_{ARM} 受到磁性矿物晶粒大小的显著影响, 稳定单畴 (SSD, 0.04—0.06 μm) 亚铁磁性矿物晶粒的 χ_{ARM} 要显著高于超顺磁晶粒 (SP, $\sim < 0.03\mu\text{m}$) 和多畴晶粒 (MD, $> 10\mu\text{m}$) (Maher, 1988), 因此比值参数 χ_{ARM}/χ 可指示亚铁磁性矿物晶粒的大小, 较高的比值反映了 SSD 晶粒, 而较低的比值则显示了较多的 MD 或 SP 晶粒。 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 与 χ_{ARM}/χ 类似, 但由于不受 SP 晶粒的影响, 较低的比值则反映了较粗的 MD 晶粒 (Oldfield *et al.*, 1994a)。本区沉积物 $\chi_{\text{ARM}}/\chi < 4$, $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM} < 30 \cdot 10^{-5} \text{A m}^{-1}$, 指示了亚铁磁性矿物晶粒以假单畴 (PSD, 0.1—10 μm)—多畴为主 (Oldfield, 1994b)。 $\chi_{\text{fd}\%}$ 反映了 SP 晶粒对磁化率的贡献, 一些沉积物中 $\chi_{\text{fd}\%}$ 达 2% 以上, 表明一定量的 SP 晶粒的存在。

2.3 磁性特征的垂向变化

χ 、SIRM 近似地指示了样品中亚铁磁性矿物含量, 硬剩磁 HIRM 则反映了不完整反铁磁性矿物的含量。由图 2 可以看出, 40cm 以下, 样品中亚铁磁性矿物、不完整反铁磁性矿物含量都较低; 自 40cm 向上, 亚铁磁性矿物含量明显上升, 在 18cm 深度处呈现峰值, 不完整反铁磁性矿物含量也有明显增加, 但在 22—26cm 之间显著降低。自 18cm 向上, 亚铁磁性矿物、不完整反铁磁性矿物含量呈现谷峰相间的变化形式, 其中由 6cm 深度向表层, 随着深度的变浅而下降。

χ_{ARM} 、 $\chi_{\text{fd}\%}$ 、 χ_{ARM}/χ 和 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 的变化形式较为一致, 与 χ 、SIRM 和 HIRM 的垂向变化不尽相同。如 20—38cm 区间内, χ 变化幅度较小, 而 χ_{ARM} 随着深度的变浅呈下降趋势, 在 26cm 深度有一低谷。这反映了沉积物磁性矿物含量变化的同时伴随着矿物晶粒特征的改变。

2.4 重金属含量的垂向变化及其与磁性参数的对比

图 3 显示了柱样 D95-1 重金属含量的垂直分布。Cu、Zn、Pb、Cr 呈现极为相似的变化趋势, 反映了这些元素具有共同的来源或相似的地球化学行为。上述元素均与 Fe、Mn 呈同步垂向变化, 表明铁锰氧化物很大程度上控制了它们的地球化学循环。与图 2 比较可以发现, 重金属元素与磁性参数 χ_{ARM} 、 $\chi_{\text{fd}\%}$ 、 χ_{ARM}/χ 和 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 具有相似的垂向变化特征, 即细晶粒 (SSD, SP) 亚铁磁性矿物含量较多的沉积物中重金属含量较高, 相关分析也清楚地表明了这一点 (表 1)。作为常用的替代指标, χ 和 SIRM 对重金属含量的变化也有一定的反映, 如深度 40cm 左右磁性矿物含量的明显增加, 自 8cm 深度向表层磁性矿物含量下降, 与重金属含量变化趋势一致, 但总体而言, 差异还是较为显著。

3 讨论

3.1 磁性矿物与重金属元素相关性机制

从上述结果可以看出, 重金属含量与磁性参数存在密切的相关性, 表明磁性测量可作为沉积物重金属污染记录信息提取的辅助手段。但不同的磁性参数对重金属含量的指示程度不一, 其中以指示细晶粒亚铁磁性矿物的参数 χ_{ARM} 等对重金属含量的变化最为敏感, 表明细晶粒亚铁磁性矿物与重金属存在着紧密联系。

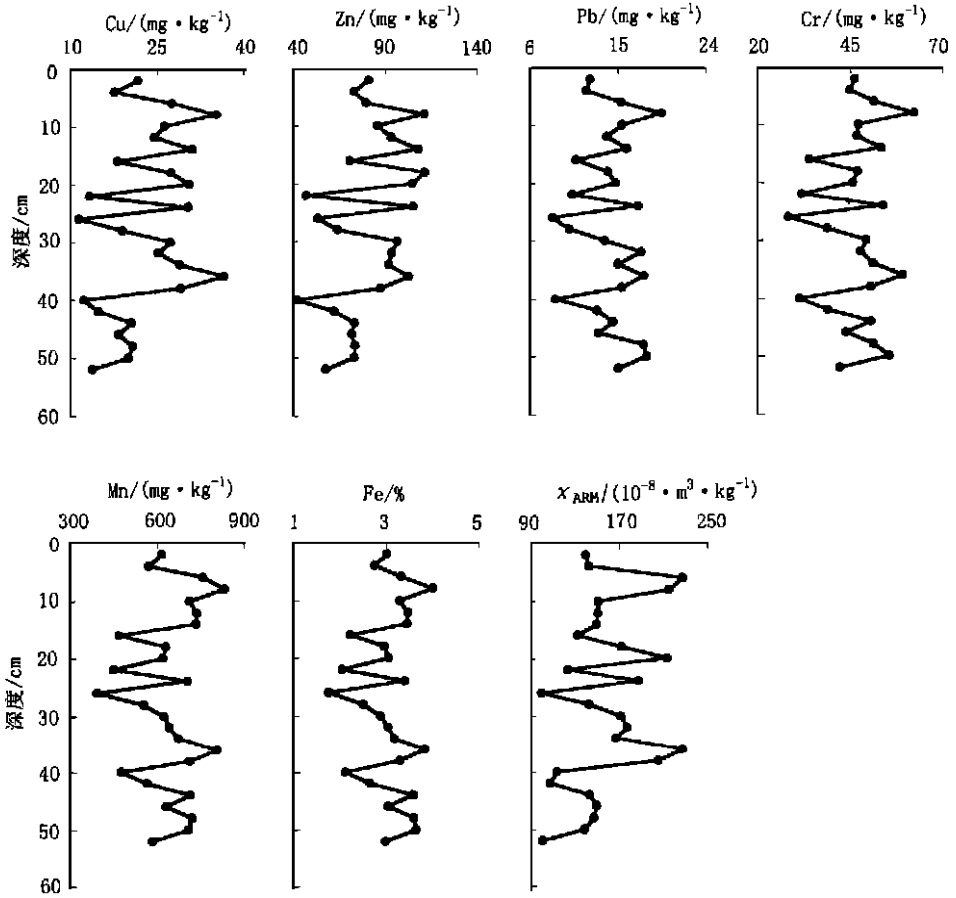


图 3 柱样 D95-1 重金属元素的垂向变化及其与磁性参数 X_{ARM} 的对比

Fig. 3 Vertical variations of heavy metal concentrations for core D95-1 and their comparison with X_{ARM}

表 1 重金属元素与磁性参数的相关系数

Tab. 1 Correlation coefficients for heavy metals and magnetic parameters

元素	X_{ARM}	$X_{d1\%}$	X_{ARM}/X	$X_{ARM}/SIRM$
Cu	0.885	0.711	0.735	0.501
Zn	0.751	0.635	0.584	0.367
Pb	0.618	0.638	0.756	0.732
Cr	0.712	0.697	0.854	0.741
Mn	0.701	0.711	0.885	0.764
Fe	0.618	0.667	0.854	0.799

注: 样品数 $n = 26$, $r_{0.01}(24) = 0.496$

研究证实, 沉积物中的重金属与氧化铁有很密切的关系, 可通过吸附、沉淀或共沉淀等形式与氧化铁结合 (Burdige, 1993)。前人对长江口悬浮泥沙、沉积物中重金属相态分析的研究表明, 铁锰氧化物态是非残渣态重金属主要的赋存形态 (吴瑜端, 1978; 邵秘华

等, 1992), 本项研究中重金属与 F_e 、 M_n 所表现出的相似变化规律也佐证了这一点。细晶粒亚铁磁性矿物作为氧化铁的一种, 由于其巨大的比表面积, 对重金属具有强烈的结合能力, 这很可能是二者相关的机理之一。

此外, 沉积物粒级组成是影响重金属含量的重要因素, 一般随着沉积物变细, 重金属含量升高。本区潮滩沉积物中, 60% 重金属存在于 $< 16\mu\text{m}$ 的粒级中, $2\mu\text{m}$ 是重金属的峰值粒级(许世远等, 1997)。 X_{ARM} 、 $X_{\text{fd}\%}$ 指示的细晶粒亚铁磁性矿物的晶粒大小一般不超过 $0.1\mu\text{m}$, 在粘土粒级中含量最高, 据此 X_{ARM} 、 $X_{\text{fd}\%}$ 也可作为沉积物粘土含量的一个指标(俞立中等, 1993; Oldfield *et al.*, 1994b)。因此, X_{ARM} 等参数与重金属含量的密切相关性也反映了沉积物粒度组成对重金属含量的影响。

X 、SIRM 是样品中亚铁磁性矿物含量的粗略度量。相比 X_{ARM} 而言, 对细晶粒亚铁磁性矿物并不是十分敏感。在过去的研究中, 由于重金属主要源于钢铁厂污水排放或粉煤灰, 这些来源物质中往往含有较粗的多畴亚铁磁性矿物, 因而 X 、SIRM 可作为重金属含量的替代指标。但在本研究中, X 、SIRM 对重金属元素含量变化不是很敏感, 反映了重金属和磁性矿物来源的复杂性。可见, 选择合适的磁性参数指标应当视具体情况而论。

3.2 重金属含量的磁参数诊断模型

根据上述重金属含量和磁性参数的相关性, 建立了如下线性回归模型(表 2)。

表 2 重金属磁诊断的线性回归方程

Tab. 2 Linear regression models of heavy metals as predicted by magnetic parameters

方 程	F	R^2
$\text{Cu} = -7.48 + 0.183X_{\text{ARM}} + 0.730X_{\text{ARM}}/X$	94.34	0.899
$\text{Zn} = 8.50 + 0.512X_{\text{ARM}} - 2.98X_{\text{ARM}}/X$	30.63	0.745
$\text{Pb} = 0.54 + 3.76X_{\text{ARM}}/X + 0.195X_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$	17.13	0.620
$\text{Cr} = 5.54 + 19.7X_{\text{ARM}}/X - 0.444X_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$	37.23	0.780

注: 样品数 $n = 26$, $F_{0.01}(2, 23) = 5.66$

F 检验表明上述方程具有显著意义。应用其余 3 只柱样选取的 20 个样品对上述回归方程进行了验证, 预测结果与实测数据吻合较好。以 Cu 为例, 69% 样品的相对误差在 10% 以内, 20% 样品的相对误差在 10%—20% 之间, 最大误差不超过 30%。即使拟合较差的 Pb, 亦有 50% 样品的相对误差在 10% 以内。因此, 可以利用磁性测量的数据, 较为简捷地推断相似沉积环境下沉积物中的重金属含量, 从而提取有关污染历史的信息。如前所述, 上述方程本质上体现了沉积物中细颗粒氧化铁、粘土与重金属的定量关系, 对其它影响重金属含量的因素考虑较少, 这对模型预测的准确度带来一定影响。

3.3 磁性测量基础上的样芯对比及重金属含量的空间变化

图 4 显示了 4 个柱样 X_{ARM} 的垂向变化特征。尽管 4 个柱样空间位置不同, 但还是可以根据 X_{ARM} 建立相应层位的联系。利用柱样 D1-95 建立的磁参数诊断模型, 可以推断其它柱样中沉积物重金属含量也存在较大的垂向差异, 普遍存在沉积物上部(约 30cm 以上)重金属含量升高的现象, 以柱样 D2-96、D3-96 最为显著, 而紧邻排污口的 D1-95、D1-96 的含量增幅却较低。这与该区由北至南沉积物颗粒变细是一致的。由于南区排

污口排放出的污水有机污染比较严重, 靠近排污口的柱样处于相对还原的环境, 导致重金属的迁移和释放也可能是其含量较低的原因之一。上述4个柱样空间上相距不远, 但其沉积物重金属含量却有着明显的差别, 表明重金属污染的形成和空间分布, 受污染源、沉积物环境等因素的控制, 具有复杂性。为了获取代表性的信息, 必须加大空间取样和分析密度。由于磁性测量快速简单, 样品无需预处理, 一般每一磁性参数的测试在1min以内即可完成, 无论是分析成本, 还是分析历时, 都大大低于重金属的化学测试方法, 且样品可继续使用而不影响后继分析, 作为一种辅助的先行手段, 在高分辨率的重金属污染研究中具有巨大的应用潜力。

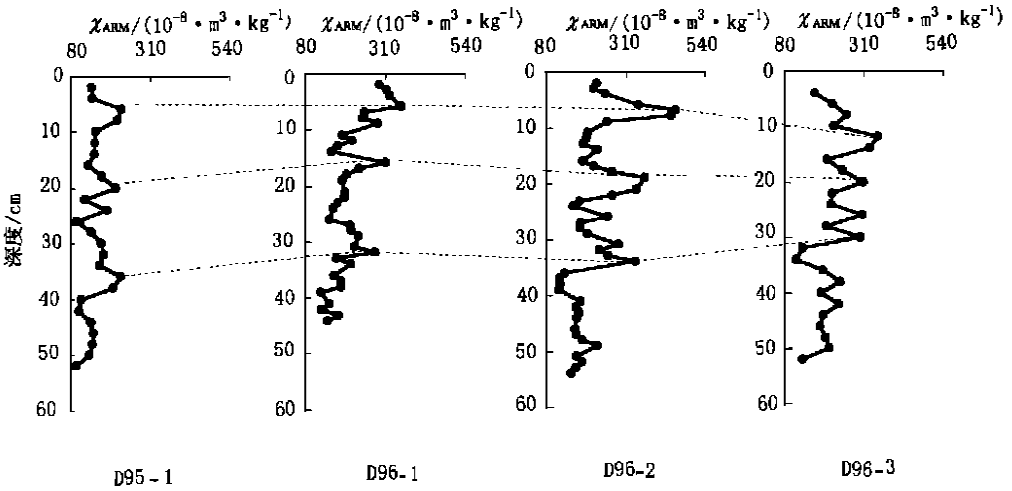


图4 不同柱样基于磁性参数 X_{ARM} 的层位对比

Fig. 4 Core correlation based on magnetic parameter X_{ARM}

参 考 文 献

- 许世远, 陶静, 陈振楼等, 1997. 上海潮滩沉积物重金属元素的动力学累积特征. 海洋与湖沼, 28(5): 509—515
- 吴瑜端, 1978. 长江口海域有害重金属的转移机理. 海洋与湖沼, 9(2): 168—181
- 邵秘华, 王正方, 1992. 长江口海域悬浮颗粒物中铜、铅、镉的化学形态及分布特征研究. 海洋与湖沼, 23(2): 144—149
- 俞立中, 张卫国, 1993. 利用磁信息研究潮滩重金属污染的初步探讨. 环境科学进展, 1: 37—44
- 戴维明, 顾友直, 1990. 上海西、南区排污口沉积物中重金属元素累积行为分析. 上海环境科学, 9(7): 38—40
- Burdige D J, 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. Earth-Sci Rev, 35: 249—284
- Hunt A, Jones J M, Oldfield F, 1984. Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin. Phys Earth Planet Int, 33: 129—139
- Hutchinson S M, 1993. The magnetic record of particulate pollution in saltmarsh, Dee Estuary, UK. The Holocene, 3(4): 342—350
- Maher B A, 1988. Magnetic properties of some synthetic submicron magnetites. Geophys J, 94: 83—96
- Oldfield F, Yu L, 1994a. The influence of particle size variations on the magnetic properties of sediments from the north-eastern Irish Sea. Sedimentology, 41: 1093—1108

- Oldfield F, 1994b. Toward the discrimination of fine-grained ferrimagnets by magnetic measurements in lake and nearshore marine sediments. *J Geophys Res*, 99: 9045—9050
- Oldfield F, 1991. Environmental magnetism—a personal perspective. *Quat Sci Rev*, 10: 73—85
- Plater A J, Ridgway J, Appleby P G *et al*, 1998. Historical contaminant fluxes in the Tees Estuary, UK: Geochemical, magnetic and radionuclide evidence. *Mar Pollut Bull*, 37(3—7): 343—360
- Scoullou M, Oldfield F, Thompson R, 1979. Magnetic monitoring of marine particulate pollution in the Elefsis Gulf, Greece. *Mar Pollut Bull*, 10: 287—291
- Williams T B, Bubb J M, Lester J N, 1994. Metal accumulation within salt marsh environments: a review. *Mar Pollut Bull*, 28(5): 277—290
- Williams T M, 1991. A sedimentary record of the deposition of heavy metals and magnetic oxides in the Loch Dee basin, Galloway, Scotland, since c. AD 1500. *The Holocene*, 1(2): 142—150

MAGNETIC DIAGNOSIS OF HEAVY METAL POLLUTION RECORD IN COASTAL SEDIMENTS ON THE SOUTHERN BANK OF THE CHANGJIANG RIVER ESTUARY

ZHANG Wei-guo, YU Li-zhong, S. M. Hutchinson^{*}

(*State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062*)

^{*}(*Telford Institute of Environmental Systems, Department of Environmental Resources, University of Salford, Salford M6 6PU, UK*)

Abstract This study was aimed to discuss the value of magnetic measurements in the reconstruction of sedimentary heavy metal pollution history. Four sediment cores, collected from sewage outlet on the tidal flat along the southern bank of the Changjiang River estuary, were used. Down-core profiles of magnetic parameters X_{ARM} , $X_{Id\%}$, X_{ARM}/X_s , $X_{ARM}/SIRM$, which are sensitive to fine-grained ferrimagnetic minerals, showed similar variations with heavy metals Cu, Zn, Pb and Cr. Their similarity is possibly due to the absorption of heavy metals by fine-grained ferrimagnetic minerals, and their enrichments in the clay fraction of the sediments. Linear regression models were established to semi-quantitatively deduce the concentrations of heavy metals using the simple, quick and non-destructive magnetic technique. Core correlation based on magnetic parameters X_{ARM} indicated that the heavy metal records of different cores can be compared. However, the concentrations of heavy metals varied greatly within a short distance, indicating complex spatial distribution of heavy metals.

Key words Magnetic measurement Heavy metals Fine-grained ferrimagnetic minerals Core correlation

Subject classification number P736.4