

兰州市城区河道表层沉积物磁性特征研究

王博¹, 夏敦胜^{1,2}, 余晔², 王丽², 田世丽²

(1. 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院寒区旱区环境科学与工程研究所, 兰州 730000)

摘要:通过系统的环境磁学测定,分析了兰州市城区河道表层沉积物的磁学性质及其对城市污染的指示意义.结果表明,兰州市城区河道表层沉积物样品磁性特征以亚铁磁性矿物的磁铁矿为主导,同时存在少量赤铁矿和针铁矿贡献.根据参数 χ_{FD} 、 χ_{ARM} 、 χ_{FD}/M_s 和 χ_{ARM}/M_s 所指示的人为活动排放物对不同河段沉积物的贡献量将兰州市河流分为3类:末端集中型(排洪沟、寺儿沟、鱼儿沟、水磨沟),源头集中型(七里河、烂泥沟),影响较小型(罗锅沟、大沙沟).与有机质测量结果比较发现,兰州市河道沉积物样品有机质含量与超顺磁颗粒及单畴磁粒具有十分显著的正相关关系,说明了细颗粒磁性矿物对有机碳的富集作用,显示了超顺磁颗粒及单畴颗粒含量作为兰州市城区河道表层沉积物有机质含量的代用指标具有良好的指示意义.

关键词:河道沉积物;环境磁学;水体污染;兰州市;有机质

中图分类号:X12 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)08-1740-09

Magnetic Characters of River Sediment of Urban Area in Lanzhou

WANG Bo¹, XIA Dun-sheng^{1,2}, YU Ye², WANG Li², TIAN Shi-li²

(1. Key Laboratory of Western China's Environmental System (Ministry of Education), Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A total of 23 deposits samples were collected from 8 selected the river sediments in Lanzhou urban area as researching objects of magnetic property and organic matter measure. The results indicate that: ① the magnetic property controlled by magnetite which is ferrimagnetic mineral, and anti-ferromagnetic component such as hematite and goethite; ② the value of samples' magnetic parameters (such as: χ , SIRM, magnetic hysteresis loops and M-T curves) increased from upstream to downstream in Paihong River, Shier River and Yuer River, Shuimo River; decreased in Qili River and Lanni River; and contrasting above-mentioned, the value of samples' magnetic parameters were low in Luoguo River and Dasha River. Based on the variation of magnetic parameters, such as χ_{FD} , χ_{ARM} , χ_{FD}/M_s and χ_{ARM}/M_s , we divided the rivers into three groups according to the contribution originating from anthropogenic activities into spatial river sediments: first type, such as Paihong River, Shier River, Yuer River and Shuimo River, called downstream concentrate type; second type, such as Qili River and Lanni River, called upstream concentrate type; third type, such as Luoguo River and Dasha River, called less affected type. Bulk samples also demonstrate a strong linear positive correlation between magnetic parameters χ_{FD} , χ_{ARM} and the content of organic matter, which reflected the content of superparamagnetic and single domain grains were nice proxy parameters of the content of organic matter of river sediments.

Key words: river sediments; environmental magnetism; pollution of water bodies; Lanzhou City; organic matter

随着现代社会人口剧增及工农业生产的快速发展,人类生产生活中产生的大量污染物排入了水体,其中绝大多数易于通过水相悬浮物沉降进入沉积物,造成沉积物污染的富集^[1,2].沉积物既是水体污染物沉积的归属地,又在一定条件下污染水体^[2,3].因此,有效地监测分析河流沉积物中的污染物,研究污染物在沉积物中的形态和迁移机制,对有效治理水体污染具有极其重要的科学和现实意义.目前国内对沉积物的监测大多基于传统的化学方法^[4~6],对沉积物中的有机污染物、重金属及元素的研究较为广泛,而常规的化学分析方法由于分析周期长且价格较高,因此在环境监测效率方面存在一定的缺陷.运用磁学方法探讨沉积物的磁性特征普遍以长江、黄河中下游地区以及巢湖、呼伦湖等湖泊的研究较为深入^[7~11],并且多侧重于沉积动力学及流域

环境变迁的研究,而对于沉积物磁性特征对污染指示作用的研究则涉及较少.随着环境磁学的发展,利用沉积物磁性特征进行物源识别、沉积环境信息提取和环境污染评价是目前环境磁学的重要应用领域之一^[12].沉积物磁性特征与沉积物的物源、搬运迁移、重金属含量等因素密切相关,蕴含了丰富的环境信息.因此利用沉积物磁性特征提取环境信息将成为水体污染监测的一项重要手段.本研究以兰州市城区河道表层沉积物为载体,通过磁学参数及有机质含量的测定,探讨兰州市河道沉积物的磁学性质及其对城市污染的指示意义.

收稿日期:2009-10-07;修订日期:2010-01-07

基金项目:中国科学院百人计划项目(0827631002);国家自然科学基金项目(40871090)

作者简介:王博(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为城市污染与环境磁学,E-mail: wangb_09@lzu.cn

1 研究区概况

黄河是流经兰州市的重要地表河流,是兰州市工农业用水和人畜饮用水的主要水源,其独特的地理位置和特殊的水文地质条件使其与整个兰州的经济息息相关.而兰州作为一个重工业城市,工业企业大部分分布在黄河流域的干支流两岸,各类企业排放的废水水量大,污染物种类多,导致黄河兰州段水质污染严重,加上近年来生活污水的不断增加,致使兰州市水污染现状十分严峻^[13].兰州市河道较多,且大多发源于兰州市南面的皋兰山及北面的九州台,下游流经商业区和工业区.由于这些河道水量较小,且主要以生活污水为主,其危害也相对较小,多年来未能引起人们的重视^[14,15].但近年来随着经济的发展和人口的增加,一些个体经营作坊及小型经营场所大量出现(如餐厅、澡堂、理发店、洗车场、废塑料厂、配件厂、修理厂),这些河道自然就成了两岸居民及小型经营场所排污纳废的“便利之地”,并且这些河道污水最终均在未加处理的情况下排入黄河,直接对黄河的水质产生影响,因此阐明兰州市河流污染现状、程度和污染源分布显得尤为重要.

2 样品采集与实验方法

本研究于2008年7月,采集兰州市寺儿沟、水磨沟、七里河、罗锅沟、大沙沟(上游已断流,未采样)、排洪沟、烂泥沟及鱼儿沟等典型河道表层沉积物样品共计23个,采样分上、中、下游进行(图1),取样深度0~5 cm.同时为使样品具有代表性,在同一采样点周围采样2~3次,将采集的样品混合均匀后分装.



图1 兰州市城区河道表层沉积物采样点位置分布示意

Fig. 1 Sketch map of the sampling sites of river sediment of urban area in Lanzhou

将沉积物样品在室温下自然风干,去除碎石、杂草等杂质,研磨过筛后称取5.5 g,用保鲜膜包紧后装入磁学专用样品盒中并压实.用Bartington磁化率仪测量样品磁化率,包括低频磁化率 χ_{LF} 和高频磁化率 χ_{HF} .并计算百分频率磁化率 $[\chi_{FD}(\%) = [\chi_{LF} -$

$\chi_{HF}]/\chi_{LF} \times 100]$ 及频率磁化率 $\chi_{FD}(\chi_{FD} = \chi_{LF} - \chi_{HF})$.非磁滞剩磁(ARM)的测量用交变退磁仪、Minispin旋转磁力仪,并计算 χ_{ARM} 及 χ_{ARM}/χ_{LF} 等各种比值参数.等温剩磁(IRM)及饱和等温剩磁(SIRM)的测量使用Minispin旋转磁力仪和MPPM10脉冲磁化仪.根据等温剩磁及饱和等温剩磁测量结果可计算获得硬剩磁HIRM($HIRM = [(SIRM + IRM_{-300mT})/2]$),软剩磁SOFT($SOFT = [(SIRM - IRM_{-20mT})/2]$)等参数,以及比值参数SOFT%、HARD%、 $\chi_{ARM}/SIRM$ 、 $SIRM/\chi_{LF}$ 和S-ratio(在300mT的反向磁场下获得的等温剩磁视为 IRM_{-300mT} ,其比值 $(IRM_{-300mT}/SIRM)$ 为S-ratio).磁滞回线参数(包括饱和剩余磁化强度 M_{rs} 、饱和磁化强度 M_s 、矫顽力 B_C 、剩磁矫顽力 B_{Cr})及热磁曲线测量所采用的仪器为VFTB居里秤.同时本研究还测定了样品的pH值,并采用重铬酸钾容量法测定了有机质含量.以上实验均在兰州大学西部环境教育部重点实验室完成.

3 兰州市河道表层沉积物磁性矿物分析

3.1 磁性矿物含量及类型

磁化强度随温度变化曲线(即M-T曲线)不仅能够揭示样品中主要载磁矿物的种类,而且能够较客观地反映主要磁性矿物在加热过程中的变化特征,因此M-T曲线被广泛应用于分析样品中的磁性矿物种类^[16].由图2热磁曲线可以看出,兰州市河道沉积物多数样品在加热到480℃以后,磁化强度急剧降低,在580℃(磁铁矿居里温度)左右磁化强度几乎降低到0,说明样品沉积物磁性矿物以磁铁矿为主导^[17];同时部分样品当温度超过600℃最大磁化强度仍然降低,直至接近680℃左右,磁化率平稳且大于0,表明样品中可能含有少量的赤铁矿;此外还有部分样品热磁曲线在温度<120℃有明显下凹,说明样品中可能存在针铁矿,在300~450℃可以观察到一个明显的降低,可能是由于磁赤铁矿受热转化为赤铁矿造成的^[17,18].同时加热曲线上的峰值说明了样品在加热过程中有新的磁性矿物生成,有可能是针铁矿在250~400℃转变为赤铁矿所致.根据以上对兰州市河道沉积物热磁曲线总体特征分析可知,兰州市城区河道表层沉积物磁性特征以磁铁矿为主导,部分样品存在一定量的针铁矿、磁赤铁矿和赤铁矿的贡献.

磁化率 χ 表示样品在外界磁场作用下被磁化的难易程度,是样品在弱磁场中所获得的感应磁化强度(M)和磁场强度(H)的比值.一般可以用体积磁

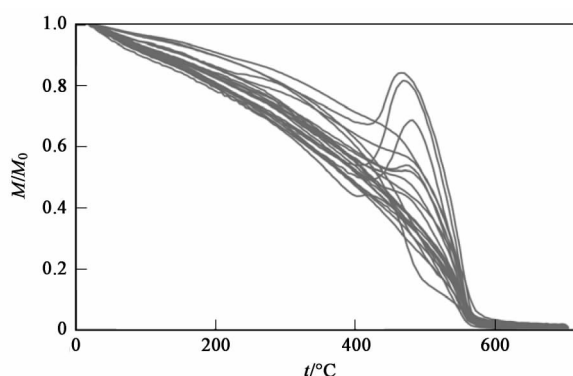


图2 兰州市城区河道表层沉积物热磁曲线
Fig.2 Thermomagnetic curves of river sediment
of urban area in Lanzhou

化率和质量磁化率表示,其中质量磁化率较常使用,质量磁化率大致反映了样品中亚铁磁性矿物(如磁铁矿)的富集程度^[19].饱和等温剩磁 SIRM 是样品在某一温度(一般是室温)条件下受强磁场(通常

是 1T)磁化而产生的最大剩磁. SIRM 主要反映磁性矿物在样品中的富集程度,主要由亚铁磁性矿物和不完整反铁磁性矿物所贡献^[20].由图 3(a)可以看出 χ 与 SIRM 具有很好的相关性,反映了样品中有一种磁性矿物占主导. SOFT 可以近似反映磁铁矿的含量,尤其是多畴(MD)和超顺磁(SP)/稳定单畴(SSD)边界范围的低矫顽力磁性颗粒的含量^[21].兰州市河道沉积物的 χ 与 SOFT 的显著正相关 $[R=0.955]$,图 3(c)]反映了 χ 的变化主要受到粗颗粒亚铁磁性矿物的控制. HIRM 可以大致地反映不完全反铁磁性矿物的浓度^[22],与 $\chi \sim$ 的坐标图能够用来区分样品的磁性矿物 $\sim$.兰州市河道沉积物样品 χ 和 HIRM 相关性较差[图 3(d)],进一步指示沉积物样品中反铁磁性矿物没有主导其磁性特征. χ_{ARM} 与 χ 相关系数达到 0.760 [图 3(b)],反映了亚铁磁性矿物中单畴(SD)颗粒的贡献.

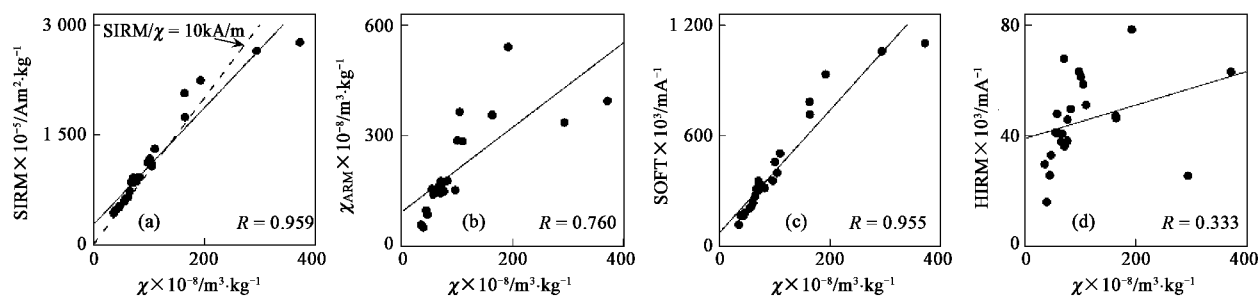


图3 兰州市城区河道表层沉积物样品磁学参数线性图

Fig.3 Correlations among magnetic parameters of river sediment of urban area in Lanzhou

综合以上分析可以看出,兰州市河道沉积物样品磁性特征以亚铁磁性矿物(主要为磁铁矿)为主导,同时部分样品含有一定量的不完整反铁磁性矿物(赤铁矿和针铁矿).

3.2 磁性矿物颗粒大小

饱和等温剩磁(SIRM)与磁化率(χ)的比值可以用来定量地估算样品中几个 μm 的磁性矿物的晶粒粒度^[18].图 3(a)显示研究区沉积物样品明显的沿对应于 SIRM/ χ 比值为 10 kA/m 的趋势线聚集, Thompson 等^[18]认为超顺磁晶粒磁化率值较高而 SIRM/ χ 的值较低,聚集于此线上的点其磁铁矿的平均等效晶粒度为 5 μm .兰州市河道沉积物样品大部分在此线之上且靠近此线,因此可以认为兰州市河道沉积物样品磁性矿物的等效粒度约为 5 μm 或略小于 5 μm .

通过上文对兰州市河道沉积物磁性矿物类型总

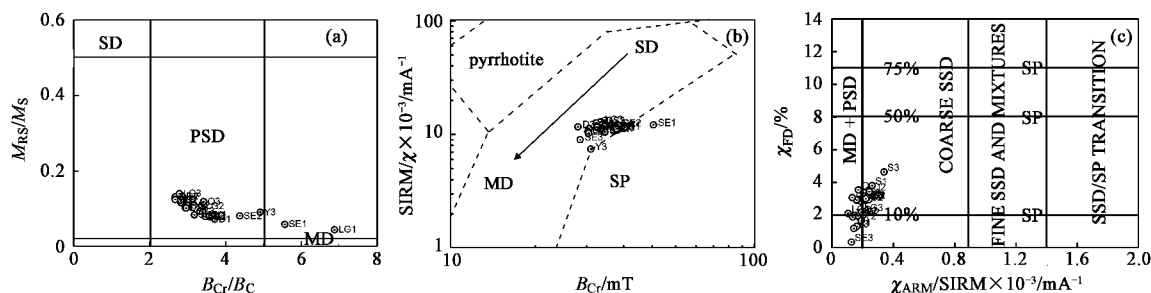
体分析可知,兰州市河道沉积物样品所含的磁性矿物主要为磁铁矿.据研究表明,若主要磁性矿物为磁铁矿时,饱和剩磁与饱和磁化强度之比(M_{RS}/M_S)和矫顽力比(B_{Cr}/B_C)之间的关系(即 Day Plot)是确定磁性矿物粒度最理想的方法^[18,22].因此本研究通过计算饱和剩余磁化强度与饱和磁化强度之比 M_{RS}/M_S ,以及剩磁矫顽力与矫顽力之比 B_{Cr}/B_C .以 M_{RS}/M_S 为纵坐标、 B_{Cr}/B_C 为横坐标绘制 Day 氏图^[23],如图 4(a)所示,兰州市河道沉积物样品中 M_{RS}/M_S 和 B_{Cr}/B_C 的比值大部分落入 Dunlop^[24]修订的 Day 图假单畴(PSD)区域内,表明沉积物样品中亚铁磁性矿物以 PSD 颗粒为主,亦可能是稳定单畴(SSD)与多畴(MD)颗粒的混合.

Peters 等^[25]认为 SIRM/ χ 与 $B_{Cr} \sim$ 的双对数坐标图可以粗略指示单畴磁铁矿的分布范围. SIRM/ χ 可作为磁铁矿粒度大小的指示器.粒度越

小,比值越大^[21].其高值一般指示 SSD 颗粒.剩磁矫顽力 B_{Cr} 是使饱和等温剩磁降低到零的磁场强度,对磁铁矿来说, B_{Cr} 的变动范围可从多畴晶粒的不到 10mT 直至细长小晶粒的接近 100mT.如图 4(b)所示,可知样品大多处于 SD 与 MD 范围之间,进一步说明了样品颗粒—较粗.

同时, Dearing 等^[26]研究发现,对比 $\chi_{FD}\%$ 和 $\chi_{ARM}/$

SIRM 也可以半定量地指示样品中磁性矿物颗粒大小.利用此种方法分析发现兰州市河道沉积物样品的 $\chi_{FD}\%$ 和 $\chi_{ARM}/$ SIRM 值主要位于磁性矿物的准单畴 (PSD) 和多畴 (MD) 范围内[图 4(c)],与通过 Day Plot 确定的磁性矿物颗粒大小基本一致,进一步说明兰州市河道沉积物样品中磁性矿物颗粒以 MD 和 PSD 颗粒为主,部分样品以 SSD 颗粒为主.



SD 为单畴, PSD 为准单畴, MD 为多畴, SP 为超顺磁颗粒; (a) 为剩磁比 (M_{rs}/M_s) 和矫顽力比 (B_{cr}/B_c) 在 Dunlop^[24] 修订了的 Day 氏图上^[23]的投影; (b) 为 B_{cr} 与 $SIRM/\chi$ 散点图; (c) 为 $\chi_{FD}\%$ 与 $\chi_{ARM}/SIRM$ 散点图

图 4 兰州市城区河道表层沉积物样品散点图

Fig. 4 Scatter plot of magnetic parameters of river sediment of urban area in Lanzhou

4 兰州市河道表层沉积物磁性的空间分布

根据磁性特征差异可将兰州市河道归为 3 个类型:一类河道,包括排洪沟、寺儿沟、鱼儿沟;这类河道沉积物(排洪沟、寺儿沟、鱼儿沟、水磨沟) χ 和 SIRM 从上游到下游呈显著增高趋势,尤其是在下游即将与黄河交汇处 χ 和 SIRM 呈现高值[图 5(a)],排洪沟上游 χ 和 SIRM 值分别为 $44.64 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $504.18 \times 10^{-5} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,下游 χ 值达到 $192.36 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, SIRM 值达到 $2240.53 \times 10^{-5} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,反映其下游亚铁磁性矿物含量相对最多.二类河道,包括七里河和烂泥沟,其河道沉积物 χ 和 SIRM 值[图 5(b)]从上游到下游呈逐渐降低趋势,七里河上游 χ 和 SIRM 分别为 $163.44 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2067.62 \times 10^{-5} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,下游 χ 和 SIRM 分别为 $57.64 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $627.51 \times 10^{-5} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,可见其上游亚铁磁性矿物含量相对最多.三类河道沉积物(罗锅沟和大沙沟)上游、中游和下游沉积物 χ 和 SIRM 总体变化不大,均呈现出较低值[图 5(c)],罗锅沟 χ 和 SIRM 分别在 $70 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 及 $1000 \times 10^{-5} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下,反映其亚铁磁性矿物含量相对较少.

热磁曲线结果显示:一类河道沉积物[图 6(a)]上游表现为在 $440 \sim 470^\circ\text{C}$ 之前加热曲线位于

冷却曲线上方,说明样品加热过程中强磁性矿物转化为弱磁性矿物.在温度 $> 120^\circ\text{C}$ 有略微下凹,指示样品中可能存在针铁矿.上游样品在温度 $< 600^\circ\text{C}$ 时最大磁化强度仍然降低,直至接近 680°C 左右,磁化率平稳且大于 0,表明样品中可能含有赤铁矿^[17].中、下游样品在温度降到室温后,磁化强度是初始磁化强度的 1~2 倍,冷却过程中,随温度的降低,磁化强度升高,表明样品中含有不稳定的含铁矿物成分,并在加热过程中形成了新的亚铁磁性矿物.二类河道沉积物热磁曲线显示[图 6(b)]加热曲线均在冷却曲线下方,且温度降到室温后,磁化强度是初始磁化强度的 2~4 倍,说明样品经加热后有强磁性矿物生成.同时 580°C 左右的居里点又进一步说明沉积物主要以亚铁磁性矿物为主.三类河道沉积物[图 6(c)]上、中、下游加热曲线均在冷却曲线的下方,并且其特征与一类河道上游较为相似.

磁滞现象是铁磁性矿物特有的物理现象,用来描述矿物在脉冲直流磁场中所获得的磁化强度与外加磁场强度间的关系.不同种类和磁晶粒度的磁性矿物,其磁滞回线的形态不同,因此可以利用磁滞回线鉴别铁磁性矿物^[26].兰州市河道沉积物磁滞回线大都在 250mT 左右形成狭窄的曲线.同时从上、中、下游磁滞回线变化可以看出,一类河道沉积物上游高场磁化强度呈线性升高,呈现顺磁性特征.中

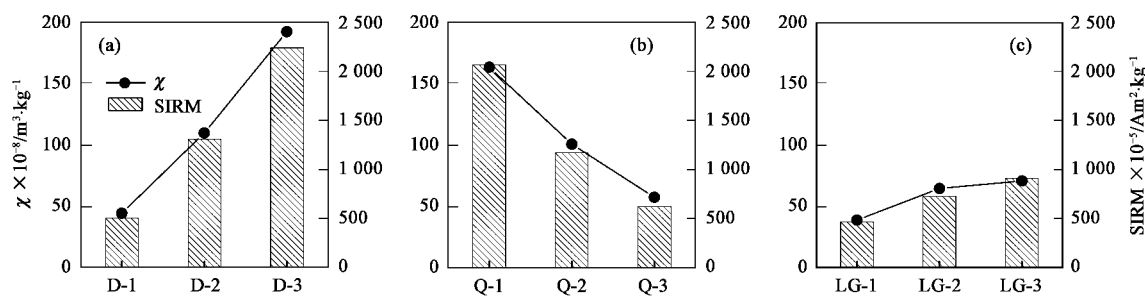
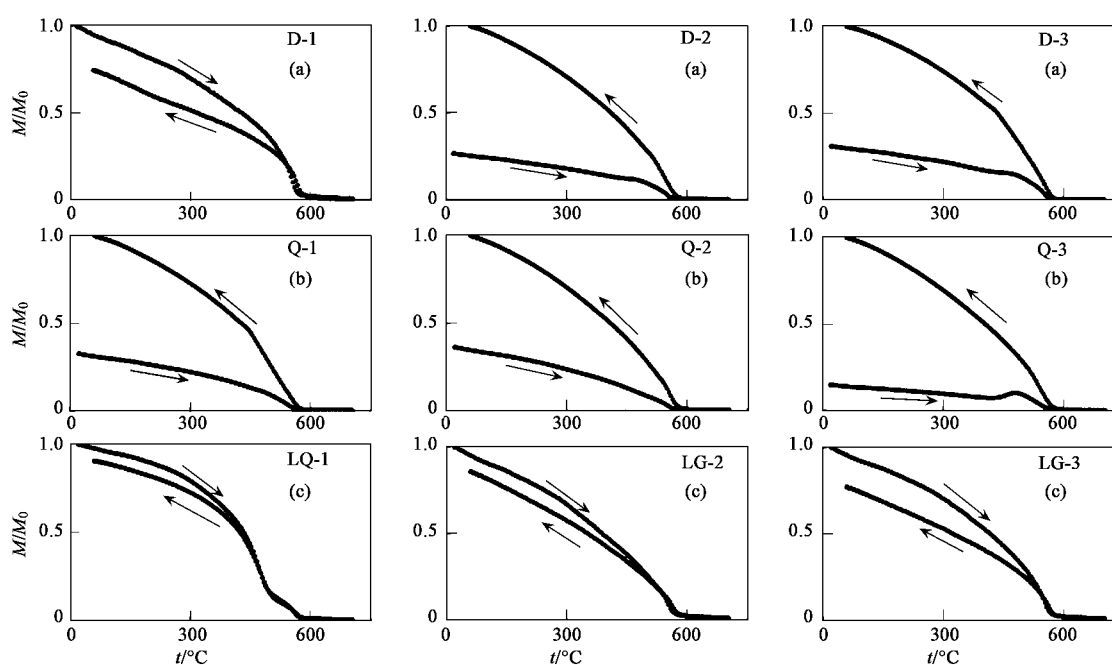
图5 兰州市城区河道表层沉积物样品 χ 和 SIRM 变化图Fig.5 χ and SIRM of river sediment of urban area in Lanzhou

图6 兰州市城区河道表层沉积物热磁曲线图

Fig.6 Thermomagnetic curves of river sediment of urban area in Lanzhou

游和下游高场磁化强度变化逐渐趋于平缓,反映其磁铁矿含量较多.从上游到下游,磁铁矿百分含量呈显著增加趋势[图7(a)].下游 M_s 值达到 $170.77 \times 10^{-3} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,是上、中游的1~2倍,反映下游磁性矿物含量较多.上、中、下游 B_c 值变化不显著且值较低,反映其硬磁性矿物含量较少;二类河道沉积物磁滞回线从上游到下游的变化趋势与一类河流的变化趋势相反,上游和下游磁铁矿含量明显高于中游[图7(b)],上游 M_s 值达到 $166.98 \times 10^{-3} \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,是中游和下游的1~3倍;三类河道沉积物磁滞回线变化不甚显著,高场磁化强度仍显著增加,反映其含有一定量顺磁性矿物,且磁铁矿含量均较少[图7(c)], M_s 值也较低.上游 B_c 值为4.71mT,反映其上游硬磁性矿物含量较多,中下游

则较少.

5 讨论

5.1 兰州市河道表层沉积物磁性特征对环境的指示意义

前文已根据样品的磁性特征将兰州市河流归为三类,可以看出一类河流主要特征为从上游到下游磁性矿物含量呈增加趋势,下游磁性矿物含量最高;二类河流从上游到下游磁性矿物含量呈递减趋势,上游磁性矿物含量最高;三类河流磁性矿物含量总体较小,且变化不显著.兰州市河道表层沉积物磁性特征对环境的指示可以从图8展示. χ_{FD} 可用来估计样品中超顺磁性(SP)物质的含量^[27~29]. χ_{ARM} 通常与单畴亚铁磁性矿物的含量成正相关^[26]. M_s (饱和磁

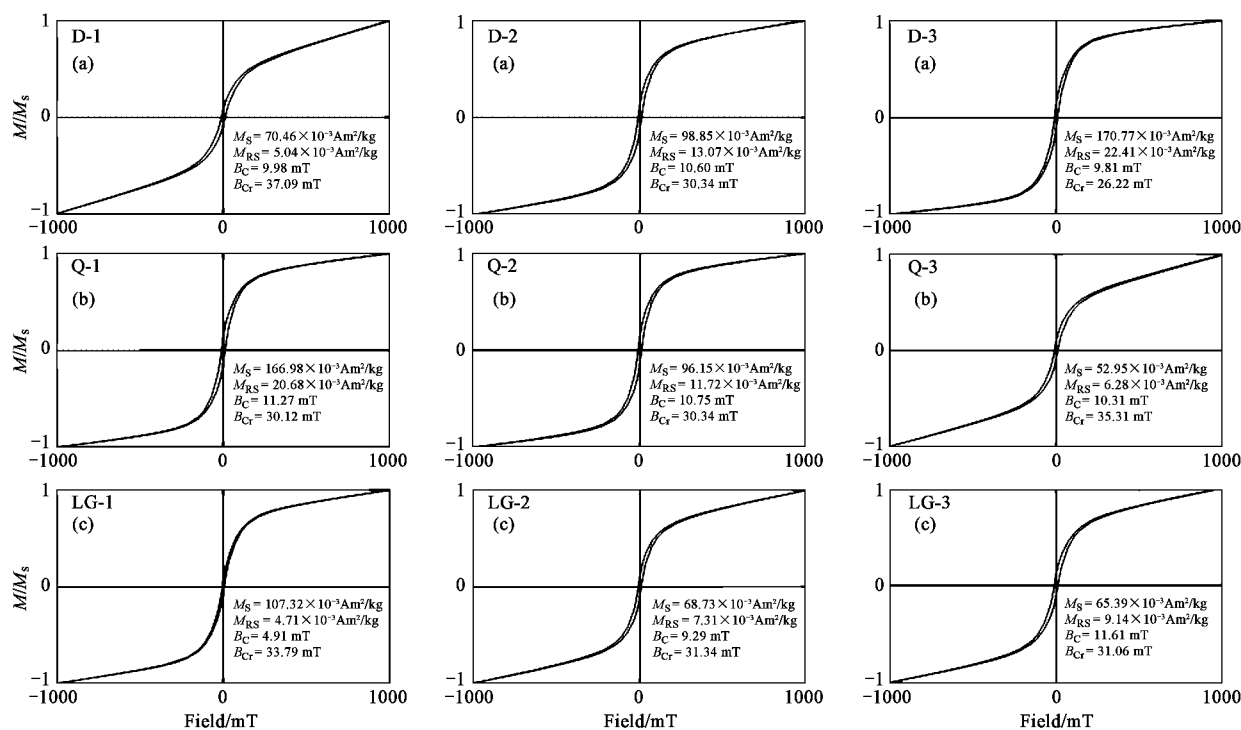


图7 兰州市城区河道表层沉积物磁滞回线图

Fig. 7 Magnetic hysteresis loops for river sediment of urban area in Lanzhou

化强度)可以指示磁性矿物的总体含量^[18]。 χ_{FD}/M_s 和 χ_{ARM}/M_s 则反映了SP颗粒和单畴亚铁磁性矿物所占样品磁性矿物的比例。由图8可以看出,一类河道沉积物[图8(a)]中游到下游有大量物源输入,输入物源一部分来自河流搬运作用而带来的上游细颗粒物,一部分来自人为影响。 χ_{FD}/M_s 和 χ_{ARM}/M_s 在下游相对偏小,说明下游大量增加的物源中超顺磁性颗粒和单畴亚铁磁性矿物相对较少,多为粗颗粒物质。由于人为影响一般不会产生SP颗粒,因此较高的 M_s 和 χ_{FD}/M_s 反映了样品受人为因素影响大,由此可见一类河道沉积物下游受人为影响相对上、中游是最大的;二类河道沉积物[图8(b)]从上游到下游 χ_{FD} 和 M_s 逐渐减小,而 χ_{FD}/M_s 均显示较高值,即从上游到下游顺磁性矿物减少但其所占比例基本保持不变,说明上游沉积物含有较多量的SP颗粒。上游 χ_{FD} 值较高,所占比例与中、下游相比差别不大,反映了上游沉积物所受成土作用和人为作用的双重影响都占有较大比例。而从上、中、下游均较高的 χ_{ARM}/M_s 值可以看出二类河道沉积物单畴亚铁磁性矿物含量较多;三类河道沉积物[图8(c)]中游和下游 χ_{FD} 大于上游,而 M_s 低值出现在中下游, χ_{FD}/M_s 与 χ_{FD} 呈现一致趋势,且 χ_{FD}/M_s 值较低,反映上游SP颗粒含量很少,人为影响较大,中游和

下游主要受成土作用影响,人为作用较小。 χ_{ARM} 和 χ_{ARM}/M_s 均呈增高趋势,且 χ_{ARM} 值较低,说明上游沉积物中物源较多,且多畴颗粒占主导,单畴亚铁磁性矿物含量较少,中、下游物源输入较少。

根据以上分析可以看出,一类河道下游磁性矿物含量最高,受人为影响最显著,因此将这类河道归结为人为影响末端集中型;二类河道上游磁性矿物含量最高,人为影响最显著,因此将其归结为源头集中型;三类河道磁性矿含量均较少,受人为影响也较小,因此将其归结为影响较小型。

5.2 兰州市河道表层沉积物磁性特征与有机质含量的相关关系

pH结果显示(图9),大部分河流均呈中性,pH平均值为7.4,水磨沟下游水质呈酸性,pH值为3.66,污染严重。有机质是反映土壤和沉积物营养程度的重要指标。沉积物中有机质在沉积物环境化学中扮演着重要的角色。有机质通过吸附、络合,对沉积物中的营养物质、重金属、有机有毒物等的环境迁移行为起着不可忽视的作用^[30]。由图9可以看出,排洪沟、水磨沟、鱼儿沟为末端呈现有机质高值,烂泥沟、七里河为源头呈现有机质高值,大沙沟、罗锅沟、寺儿沟有机质值均较低。

对兰州市河道沉积物的各磁学参数(共15个变

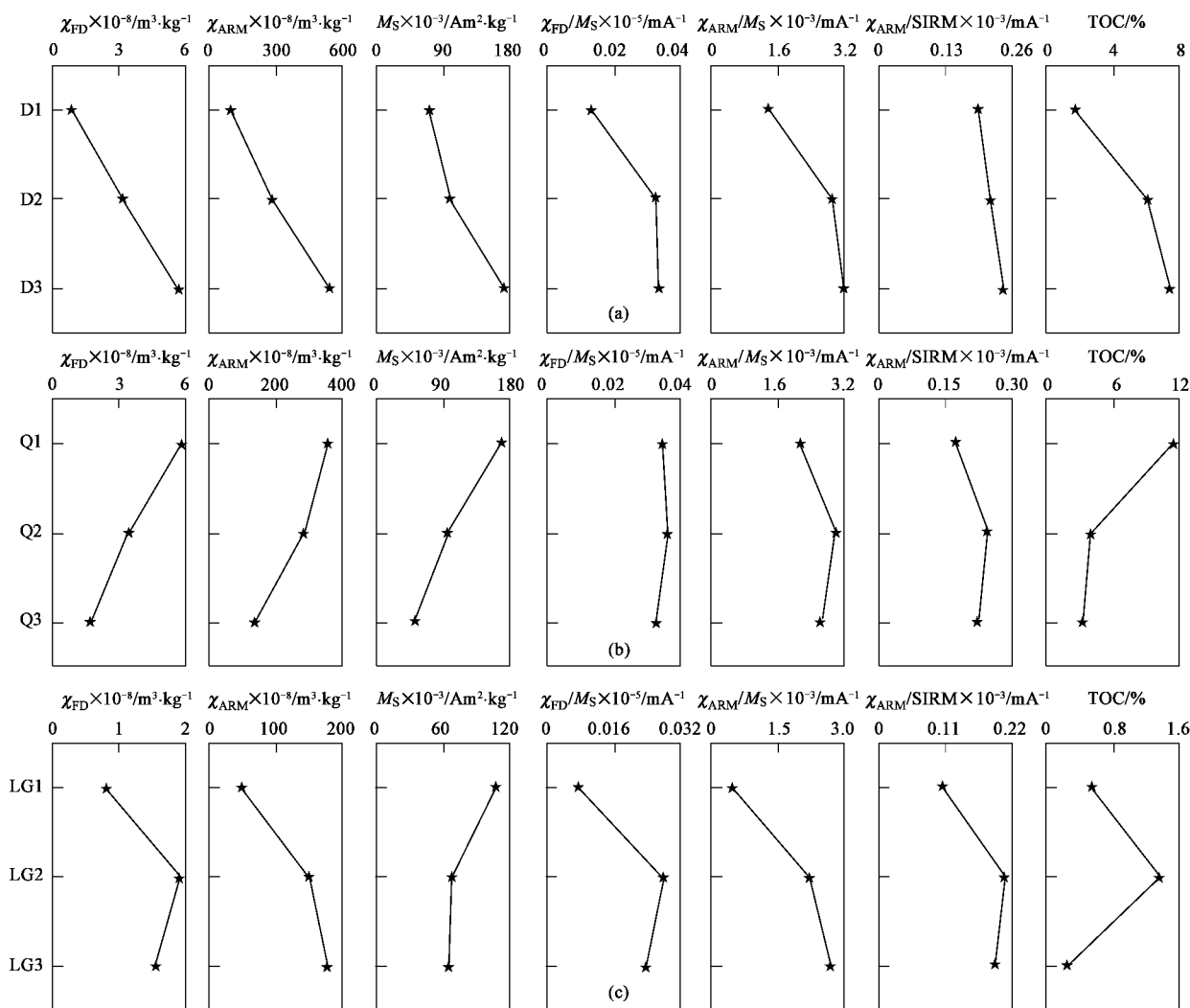


图 8 兰州市城区河道表层沉积物 χ_{FD} 、 χ_{ARM} 、 M_S 、 $\chi_{ARM}/SIRM$ 、TOC 及其关系图

Fig. 8 χ_{FD} , χ_{ARM} , M_S , $\chi_{ARM}/SIRM$, TOC and their correlations for river sediment of urban area in Lanzhou

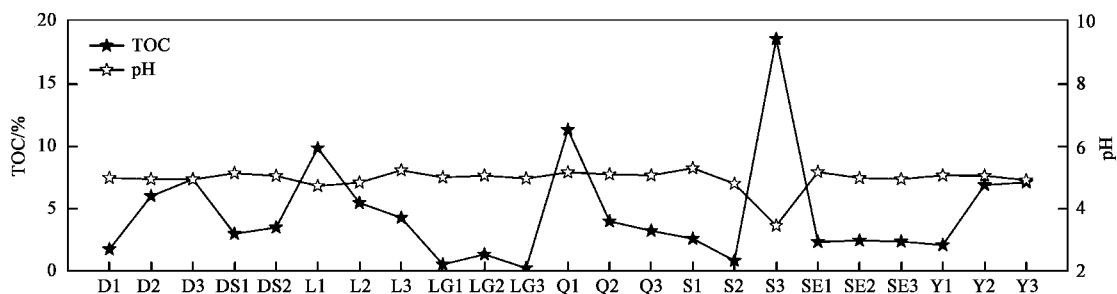


图 9 兰州市城区河道表层沉积物 TOC

Fig. 9 TOC for river sediment of urban area in Lanzhou

量)分别与有机质含量做相关性分析,结果如表 1 所示.从表 1 中可以看出兰州市河道沉积物样品与 χ_{FD} 、 χ_{ARM} 具有十分显著的正相关关系,而与其他磁学参数的相关性则较差.并且根据图 8 也可以看出,

三类河流 TOC 与 χ_{FD} 具有良好的一致性,一、二类河流 TOC 与 χ_{ARM} 一致性较好,第三类河流 TOC 与 χ_{ARM} 均较低,一致性不明显.但其 $\chi_{ARM}/SIRM$ 与 TOC 具有较好的一致性. χ_{FD} 主要反映了超顺磁性颗粒的含

量, χ_{ARM} 通常与单畴亚铁磁性矿物的含量成正相关, TOC 与 χ_{FD} 、 χ_{ARM} 相关性较好的原因可能是有机碳(有机质)主要富集在细颗粒沉积物中, 即沉积物粒度越小比表面积越大, 其吸附有机质的能力越强^[31,32], 因此有机质的含量不免受到沉积物粒度的影响。

图 10 根据 Shilton 等^[33] 2005 年绘制的散点图所得。由图 10 可以进一步看出, 有机质含量较高的点, 其对应的 χ_{FD} 、 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 值较高, 即样品中 SP 颗粒及细粒 SD 颗粒与有机质有良好的对应关系。图 10(a) 显示, 兰州市河道沉积物样品均位于 X 和 Y 区域, 即 SP 颗粒含量较低。有机质含量较高的样

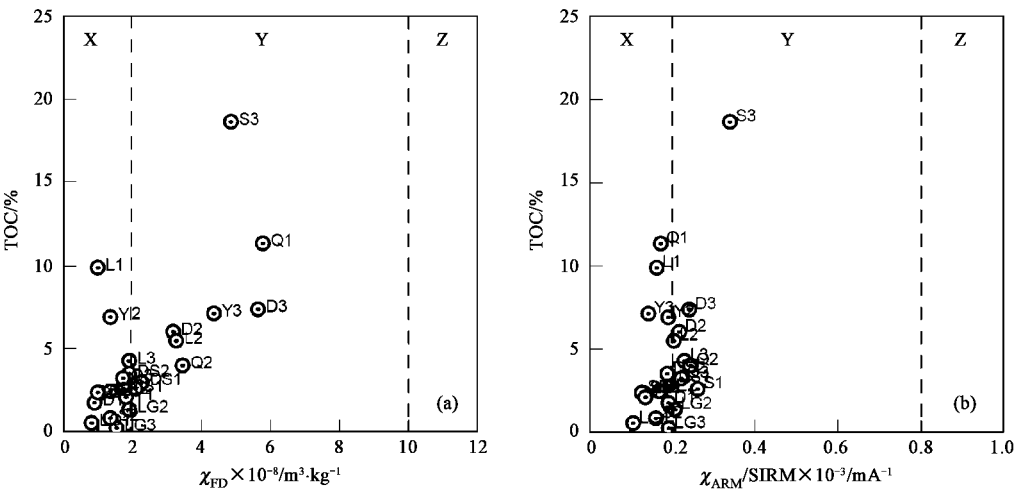
品, 其 χ_{FD} 值亦偏大(如 S3、L1、Q1、D3、Y3)。 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 代表着沉积物所含亚铁磁性矿物中, 单畴和多畴的盈缺关系。该指标有较高值的时候代表单畴的比例比较大, 当取值较低的时候, 代表多畴的含量较高。由图 10(b) 可以看出, 兰州市河道沉积物样品位于 MD 和粗的 SD 区域, 颗粒较粗。有机质含量较高的样品其 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 值含量较高。总之, 兰州市河道沉积物样品表现出高有机质含量, 低 SP, 多粗颗粒的特征, 进一步说明了细颗粒磁性矿物对有机碳的富集作用, 显示了超顺磁颗粒及单畴颗粒含量作为兰州市城区河道表层沉积物有机质含量的代用指标具有良好指示意义。

表 1 兰州市城区河道表层沉积物有机质含量与磁学参数的 Pearson 相关系数¹⁾ (n = 23)

Table 1 Correlations between organic matter and magnetic parameters

	χ_{LF}	$\chi_{\text{FD}}/\%$	χ_{FD}	χ_{ARM}	SIRM	$\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$	χ_{ARM}/χ	SIRM/ χ	HIRM	HARD/ $\%$	SOFT	SOFT/ $\%$	M_s	χ_{FD}/M_s	χ_{ARM}/M_s
TOC/ $\%$	0.285	0.329	0.676	0.583	0.348	0.521	0.421	-0.179	0.459	0.175	0.337	0.288	0.176	0.540	0.535

1) 置信区间 $\alpha = 0.05$



图(a)中 X 区域表示无 SP 颗粒, Y 区域表示 SP 颗粒与粗颗粒的混合物, Z 表示 SP 颗粒^[33]; 图(b)中 X 区域表示 MD 与 PSD 颗粒, Y 区域表示粗 SD 颗粒, Z 区域表示细 SD 颗粒^[33]

图 10 TOC% 与 χ_{FD} 、 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 关系图

Fig. 10 Correlation between organic matter content and χ_{FD} , $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$

6 结论

(1) 兰州市城区河道表层沉积物样品磁学特征以磁铁矿为主导, 受人为影响较小的区域含有赤铁矿和针铁矿, 且以 PSD 和 MD 颗粒占主导, 部分区域存在 SSD 和 SP 颗粒的贡献。根据人为活动排放物对不同河段沉积物的贡献量可将兰州市河道归为 3 个类型: 人为影响末端集中型(排洪沟、鱼儿沟、寺儿沟、水磨沟), 主要表现为从上游到下游物源输

入逐渐增加, 下游各项磁性特征表明受人为影响最为严重; 源头集中型(烂泥沟、七里河), 其各项磁性特征表明物源输入呈逐渐减少趋势, 上游受人为影响最严重; 影响较小型(罗锅沟、大沙沟), 表现为全程受人为的影响都较小, 成土作用对磁性特征的影响占主导。

(2) 兰州市河道沉积物样品有机质高值区主要分布在排洪沟中、下游, 烂泥沟上游, 水磨沟下游, 七里河上游和鱼儿沟中、下游, 反映了这些区域有

机质污染较为严重. 同时沉积物样品与 χ_{FD} 、 χ_{ARM} 具有十分显著的正相关关系, 显示了 SP 及 SD 颗粒含量作为兰州市城区河道表层沉积物有机质含量的代用指标具有良好指示意义.

致谢: 对兰州大学资源环境学院张成君教授在样品采集及有机质测量方面给予的帮助, 作者深表谢意.

参考文献:

- [1] Chau K W. Persistent organic pollution characterization of sediments in Pearl River estuary[J]. Chemosphere, 2006, **64**: 1545-1549.
- [2] Hakanson L. Sediment variability [A]. In: Burton Jr G A, (ed). Sediment Toxicity Assessment [M]. Boca Raton, FL7: Lewis Publishers, 1992. 19-36.
- [3] Dauvalter V, Rognerudb S. Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River drainage[J]. Chemosphere, 2001, **42**: 9-18.
- [4] 张润宇, 吴丰昌, 王立英, 等. 太湖北部沉积物不同形态磷提取液中有机质的特征[J]. 环境科学, 2009, **30** (3): 733-742.
- [5] 何天容, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1768-1774.
- [6] 尚英男, 倪师军, 张成江, 等. 成都市河流表层沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 生态环境, 2005, **14**(6): 827.
- [7] Zhang W G, Yu L Z. Magnetic properties of tidal flat sediments of the Yangtze Estuary and its relationship with particle size [J]. Science in China (Ser. D), 2003, **46**(9): 954-966.
- [8] Zhang W G, Yu L Z, Lu M, *et al.* Magnetic approach to normalizing heavy metal concentrations for particle size effects in intertidal sediments in the Yangtze Estuary, China [J]. Environmental Pollution, 2007, **147**: 238-244.
- [9] 谢红霞, 张卫国. 巢湖沉积物磁性特征及其对沉积动力的响应[J]. 湖泊科学, 2006, **18**(1): 43-48.
- [10] 胡守云, 王苏民, Appelle E, 等. 呼伦湖湖泊沉积物磁化率变化的环境磁学机制[J]. 中国科学(D辑), 1998, **28**(4): 334-339.
- [11] 王辉, 郑祥民. 长江中下游干流河底沉积物环境磁性特征[J]. 第四纪研究, 2008, **28**(4): 640-648.
- [12] 张春霞, 黄宝春. 环境磁学在城市环境污染监测中的应用和进展[J]. 地球物理学进展, 2005, **20**(3): 705-711.
- [13] 郑艳, 李德生. 黄河兰州段水污染现状分析及防治[J]. 环境科学与管理, 2007, **32**(1): 191-194.
- [14] 刘杰, 张国珍. 黄河兰州段水质污染分析研究[J]. 人民黄河, 2008, **30**(5): 23-24.
- [15] 陈建杰, 叶智宣. 兰州城市地域结构特点及其合理发展[J]. 经济地理, 1996, **16**(3): 37-40.
- [16] 王冠, 夏敦胜, 刘秀铭, 等. 兰州市城市街道尘埃磁学特征时空变化规律[J]. 科学通报, 2008, **53**(4): 446-455.
- [17] 敖红, 邓成龙. 微红-磁性矿物的磁学鉴别方法回顾[J]. 地球物理学进展, 2007, **22**(2): 432-442.
- [18] Thompson R, Oldfield F. Environmental Magnetism [M]. London: Allen & Unwin, 1986.
- [19] 夏敦胜, 马剑英, 王冠, 等. 环境磁学及其在西北干旱区环境研究中的问题[J]. 地学前缘, 2006, **13**(3): 168-179.
- [20] 夏敦胜, 余晔, 马剑英, 等. 兰州市街道尘埃磁学特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 37-944.
- [21] Maher B A. Magnetic properties of some synthetic sub-micron magnetites[J]. Journal of Geophysical Research, 1988, **94**: 83-96.
- [22] Oldfield F, Richardson N. Lake sediment magnetism and atmospheric deposition [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1990, **B327**: 325-330.
- [23] Day R, Fuller M, Schmidt V A. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1977, **13**(4): 260-267.
- [24] Dunlop D J. Theory and application of the Day plot ($M_{\text{RS}}/M_{\text{S}}$ versus $H_{\text{Cr}}/H_{\text{C}}$) 1. Theoretical curves and test using titanomagnetite data [J]. Journal of Geophysical Research, 2002, **107**(B3): 10.1029/2001JB000486.
- [25] Peters C, Thompson R. Magnetic identification of selected natural iron oxides and sulphides[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, **183**: 365-374.
- [26] Dearing J A, Bird P M, Dann R J L, *et al.* Secondary ferrimagnetic minerals in Welsh soils: a comparison of mineral magnetic detection methods and implications for mineral formation [J]. Geophysical Journal International, 1997, **130**: 727-736.
- [27] Evans M E, Heller F. Environmental Magnetism [M]. London: Academic Press, 2003.
- [28] Xie S J, Dearing J A, Boyle J F, *et al.* Association between magnetic properties and element concentrations of Liverpool street dust and its implications[J]. Journal of Applied Geophysics, 2001, **48**: 83-92.
- [29] Xie S J, Dearing J A, Bloemendal J, *et al.* Association between the organic matter content and magnetic properties in street dust, Liverpool, UK [J]. Science of the Total Environment, 1999, **241**: 205-214.
- [30] 王晓丽, 包华影, 郭博书. 黄河上中游沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 720-725.
- [31] 杜德文, 石学法. 黄海沉积物地球化学的粒度效应[J]. 海洋科学进展, 2003, **1**(1): 79-82.
- [32] 郭志刚, 杨作升. 东海陆架泥质区沉积有机质的物源分析[J]. 地球化学, 2001, **30**(5): 416-424.
- [33] Shilton V F, Booth C A, Smith J P, *et al.* Magnetic properties of urban street dust and their relationship with organic matter content in the West Midlands, UK [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 3651-3659.