

X 射线荧光方法在矿区环境地球化学研究中的应用

庑先国^{1,2}, 滕彦国³, 徐争启², 倪师军², 张成江²

(1. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 成都理工大学, 四川成都 610059;
3. 北京师范大学环境科学研究所, 北京 100875)

摘要: 采用自行研制的高灵敏度能量色散 X 射线荧光分析仪分析了攀枝花矿区水系沉积物中微量元素的浓度, 并根据分析结果研究了矿区元素分布的地球化学特征, 本研究的主要目的是探讨 X 射线荧光分析技术在矿区环境地球化学研究中的可行性, 探索矿区环境地球化学研究的方法技术。结果表明, XRF 方法可以有效分析沉积物中元素的含量, 进而进行环境地球化学研究。

关键词: X 射线荧光方法; 矿业活动; 水系沉积物; 环境地球化学。

中图分类号: P618.51; P631.63 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2003)06-0702-05

作者简介: 庑先国(1966—), 男, 教授, 中国地质大学博士后。

0 引言

矿业开发对周围地区的环境带来巨大影响^[1], 矿山废弃矿石和脉石堆、矿山选矿废石、尾矿、冶炼熔渣、矿山酸性排水、土壤重金属元素、河流及其沉积物中的重金属、大气污染等都大大地影响了矿山地球化学环境和生态系统。甚至在矿山工业关闭后, 长期的环境影响依然是一个重要的地球化学研究内容^[2~5]。在矿区环境地球化学研究中, 金属元素的分布与污染研究是其重要的研究内容之一^[6~8]。由于 X 射线荧光(XRF)分析仪器及方法技术研究不断进步, 应用领域不断拓宽^[9], 对于矿区元素的分布与扰动的分析, XRF 方法在其中发挥了越来越重要的作用^[10]。XRF 分析技术在环境样品的多元素分析及进行环境污染监测中也取得了良好的效果^[11~13]。

1 EDXRF 分析仪

本研究采用成都理工大学“地学核技术”四川省重点实验室研制的 CIT-3000 高灵敏度多元素

EDXRF 分析仪, 该分析仪采用低能 X 光管和同位素源双激发方式, 以电制冷半导体探测器作为探测系统, 通过仪器方法技术研究, 有效提高了仪器性能和分析精度^[14~16]。

CIT-3000 EDXRF 分析仪可同时测定 Cu、Pb、Zn、Cr、As、Ni、Ti、V 等元素^[16], 具有较高的能量分辨率(表 1)和较低的检出限(表 1)。

表 1 仪器的能量分辨率和检出限
Table 1 Energy resolution and detection limit of analyzer

次数	能量分辨率/eV	元素	检出限/ 10^{-6}
1	201	Ni	30
2	198	Cu	30
3	198	Zn	30
4	201	As	15
5	199	Cr	60
6	199	Pb	200

注: 能量分辨率的测试条件: 温度 23 ℃, 使用⁵⁵Fe 源, 谱仪 1024 道, 测量时间为 200 s; 检出限测试样品为 120 目以下干燥粉末样。

本文采用自行研制的高灵敏度能量色散 X 射线荧光分析仪分析了攀枝花矿区水系沉积物中微量元素的浓度, 并根据分析结果研究了矿区元素分布的地球化学特征, 本研究的主要目的是探讨 X 射线荧光分析技术在矿区环境地球化学研究中的可行性, 探索矿区环境地球化学研究的方法技术。

2 研究实例

本研究选择攀枝花矿区作为研究区,通过 EDXRF 分析技术分析了该区水系沉积物中微量元素的浓度,进而进行矿区环境地球化学研究。

2.1 研究区概况

攀枝花是依托矿山开采和钢铁冶炼发展起来的新兴工业城市,有“钛都”之称。攀枝花占国土面积的 0.8%,区内有矿种近 50 种,Fe 占全国矿藏的 20%,V 占 64%,Ti 占 53%,并有煤、石灰石、白云石、石墨、锰、重晶石、铜、铝土矿等配套矿产,现已开采钒钛磁铁矿、煤矿、石灰石矿、白云石矿、花岗石矿等大、中、小型矿山近 500 个,开采矿石数亿 t,搬掉土石方数十亿 m³,占地约 100 余 km²。主要矿业活动区集中在金沙江、雅砻江、安宁河附近不超过 20 km 的范围内,因此,矿业活动对流域造成了严重的环境影响^[17,18]。

2.2 样品采集与分析结果

2002 年 4—5 月,系统采集了攀枝花矿区及附近 21 条河流的水系沉积物及河流冲积物样品,取样位置见图 1。

将水系沉积物样品在阴凉干燥处先过 2 mm 的筛,剔除所有石块、沙砾及动植物碎片等,密封保存。取上述处理过的样品约 200 g 磨细后分别过孔径为 0.25 mm 和 0.125 mm 的筛,将筛后的样品分别取 10 g,采用 XRF 方法进行分析测试,测量时间为 300 s,2 种粒径样品分析结果的统计特征见表 2。

2.3 水系沉积物中元素浓度的环境地球化学特征

水系沉积物的粒度对元素的浓度有重要影

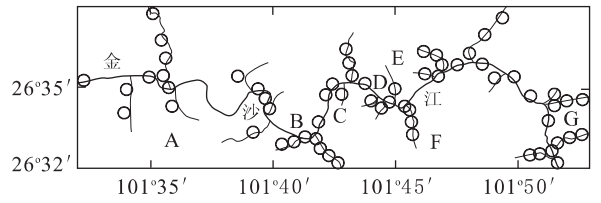


图 1 攀枝花矿区水系沉积物的取样位置

Fig. 1 Sampling points of stream sediment in Panzhihua mining area

A. 宝顶和太平煤矿区; B. 攀钢冶金区; C. 攀枝花文教商业区; D. 攀钢选矿区; E. 攀枝花铁矿采矿区; F. 攀钢尾矿坝; G. 典型农业区; ○. 取样点

表 3 粒径为 0.25 mm 和 0.125 mm 粒径中同一元素含量的相关系数

Table 3 Correlation of same element between grain size 0.25 mm and 0.125 mm

	Ti	V	Pb	As	Cr	Mn	Zn	Cu
r	0.855	0.828	0.818	0.802	0.851	0.861	0.869	0.876

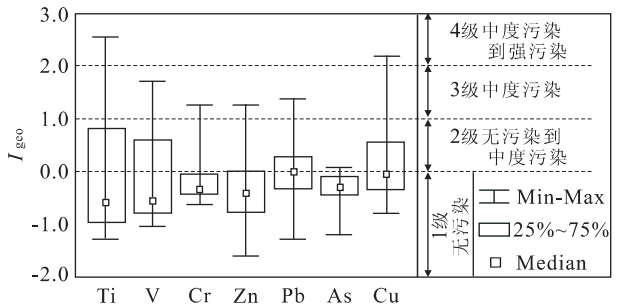


图 2 沉积物中重金属地质累积指数的 Box-and whisker Fig. 2 Box-and whisker-plot of heavy metal I_{geo} in sediment

响^[19],沉积物中元素的浓度不但依赖于人为来源和

表 2 沉积物样品的 XRF 分析结果

Table 2 XRF analysis results of stream sediment samples

	w(Ti)/%	w(V)/10 ⁻⁶	w(Cr)/10 ⁻⁶	w(Mn)/%	w(Zn)/10 ⁻⁶	w(Pb)/10 ⁻⁶	w(As)/10 ⁻⁶	w(Cu)/10 ⁻⁶
粒径<0.25 mm, 样品数为 89								
平均值	0.59	591.24	96.82	0.11	89.65	26.94	13.27	47.57
最大值	2.40	2 395.40	272.50	0.70	280.20	46.90	17.60	208.80
最小值	0.31	309.10	68.90	0.05	15.40	12.20	4.80	24.60
中间值	0.47	469.80	92.20	0.10	82.10	27.15	13.00	42.00
标准差	0.36	355.65	24.70	0.08	42.99	6.72	2.04	24.48
粒径<0.125 mm, 样品数为 87								
平均值	1.03	199.11	108.45	0.14	93.09	25.84	14.74	58.41
最大值	5.28	690.90	302.20	0.82	250.10	64.30	19.20	231.40
最小值	0.37	101.20	82.60	0.06	33.70	10.10	7.90	29.20
中间值	0.57	135.95	97.80	0.12	80.90	26.40	14.45	47.80
标准差	0.96	122.58	32.18	0.12	46.01	7.87	2.33	29.87

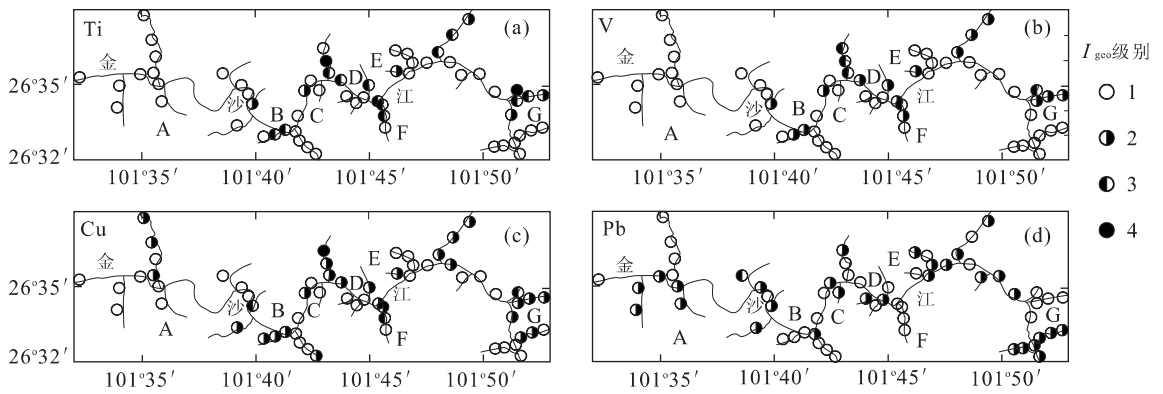


图 3 Ti、V、Cu、Pb 地质累积指数分布(A、B、…同图 2)

Fig. 3 I_{geo} distribution of Ti, V, Cu, Pb in study area

自然来源,而且受沉积物结构特征、有机物含量、矿物组分和沉积环境的影响,一般认为,沉积物中重金属元素的浓度主要与细粒组分有关^[20]。攀枝花地区重金属元素在粒径为 0.25 mm 和 0.125 mm 样品中的浓度的相关系数见表 3,可见,各元素在不同粒径的样品之间的浓度呈良好的正相关关系。

2.4 水系沉积物污染的环境地球化学评价

本文采用地质累积指数评价沉积物中化学元素的污染。地质累积指数是 Müller 于 1979 年提出的一种研究水环境沉积物中重金属污染的定量指标,即地质累积指数 I_{geo} (index of geoaccumulation),用来评价沉积物中重金属的污染^[21,22]。

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 \cdot BE_n} \right],$$

式中, C_n 是细粒样品 (<100 目) 中元素 n 的浓度; BE_n 是所测元素的平均地球化学背景值,通常为全球页岩元素的平均含量,本文采用 Turekian 和 Wedepohl^[23] 于 1961 年给出的结果; 1.5 为修正指数,主要用来校正由于风化等效应引起的背景值差异。地质累积指数可分为 7 个级别^[22], 1~7 级表示污染程度由无到极强。本文采用粒径为 0.125 mm 的样品分析数据计算地质累积指数,结果见图 2。可见,攀枝花矿区水系沉积物中 Ti、V 的污染程度较高(最大污染程度达中到强度污染),其次为 Cu、Pb。上述 4 种元素污染的区域分布特征见图 3。可见,该区重金属污染主要分布在矿业活动区,即钒钛磁铁矿采矿区、选矿区、冶炼区以及尾矿坝、煤矿区。

3 讨论与结论

在环境地球化学研究中,样品的分析精度是污

染评价结果的重要因素。在研究攀枝花地区水系沉积物的环境地球化学之前,笔者曾采用 XRF 方法对该区的土壤环境样品进行了分析,采用 XRF 方法得到的土壤中重金属元素 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、As 的分析结果与采用 ICP-MS 方法获得的结果十分接近^[16],并开展了该区土壤中重金属污染的环境地球化学评价^[10],在上述研究的基础上,笔者采用 XRF 方法开展攀枝花地区水系沉积物的分析,力求使分析准确可靠。

应用 XRF 研究得出的攀枝花地区水系沉积物环境地球化学特征表明,该区水系沉积物中 Ti、V 污染较严重,主要污染区分布在钒钛磁铁矿采、选、冶区,与矿业活动有关;Cu、Pb、Zn、As 等元素的污染略轻,也与工矿活动有关。

综上所述,高灵敏度 EDXRF 分析可以有效地测定水系沉积物中的重金属含量,并进行重金属污染的评价。

参考文献:

- [1] Teng Y, Tuo X, Ni S, et al. Environmental geochemistry of mining activities in Panzhihua region, southwestern China [J]. Journal of China University of Geosciences, 2001, 12(4): 296-300.
- [2] Boni M, Costabile S, De Vivo B, et al. Potential environmental hazard in the mining district of southern Ilesiente (SW Sardinia, Italy) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1999, 67: 417-430.
- [3] Ripley E A, Redmann D E, Crowder A A, et al. Environmental effects of mining [M]. 1st ed. Florida: Lucie Press, 1996. 1-356.
- [4] Thornton I. Impacts of mining on the environment; Some local, regional and global issues [J]. Applied Ge-

- ochemistry, 1996, 11: 355—361.
- [5] 倪师军, 张成江, 滕彦国, 等. 矿业环境影响的地球化学研究[J]. 矿物岩石, 2001, 21(3): 190—193.
NI S J, ZHANG C J, TENG Y G, et al. Geochemistry in the mining environmental impact [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2001, 21(3): 190—193.
- [6] Allan R. Introduction: Mining and metals in the environment [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 58: 95—100.
- [7] Dinelli E F, Tateo. Factors controlling heavy-metal dispersion in mining areas: The case of Vigonzano (Northern Italy), a Fe-Cu sulfide deposit associated with ophiolitic rocks [J]. Environmental Geology, 2001, 40: 1138—1150.
- [8] Gonzalez H, Ramirez M, Torres I. Impact of nickel mining and metallurgical activities on the distribution of heavy metals in sediments of Levisa, Cabonico and Nipe Bays, Cuba [J]. Environmental Geochemistry and Health, 1997, 19: 57—62.
- [9] Kramar U. Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 58: 73—80.
- [10] 滕彦国, 虞先国, 倪师军, 等. EDXRF 方法在土壤重金属污染评价中的应用[J]. 核技术, 2003, 26(6): 440—443.
TENG Y G, TUO X G, NI S J, et al. Application of EDXRF in assessing heavy metal pollution in soil [J]. Nuclear Techniques, 2003, 26(6): 440—443.
- [11] Boyle J F. Isotope-source, energy-dispersive XRF analysis of geological materials using gas-filled proportional counters: Signal deconvolution using simulated peak shapes [J]. X-Ray Spectrometry, 1999, 28(3): 178—182.
- [12] Bradeley D A, Farquharson M J. XRF and the in vivo evaluation of toxicological metals [J]. X-Ray Spectrometry, 1999, 28(4): 270—274.
- [13] Sbarato V M, Sanchez H J. Analysis of arsenic pollution in groundwater aquifers by X-ray fluorescence [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2001, 54(5): 737—740.
- [14] 虞先国, 梁兴中, 郑建安. EDXRF 中复杂基体效应的一种校正方法研究[J]. 核技术, 1998, 21(8): 482—486.
TUO X G, LIANG X Z, ZHENG J A. A method of correcting complex matrix effect in XRF [J]. Nuclear Techniques, 1998, 21(8): 482—486.
- [15] 虞先国, 周建斌, 童运福, 等. 特征参数分类法在 XRF 基体效应校正中的应用[J]. 金属矿山, 2000, 12: 40—42.
TUO X G, ZHOU J B, TONG Y F, et al. The application of characteristics parameters classification in the correction of matrix effect [J]. Metal Mine, 2000, 12: 40—42.
- [16] 虞先国. 高灵敏度 EDXRF 多元素分析系统仪器、方法及应用[D]. 成都理工大学, 2001. 1—81.
TUO X G. High sensitive EDXRF multi-element analysis system [D]. Chengdu University of Technology, 2001. 1—81.
- [17] 滕彦国. 攀枝花地区土壤环境地球化学基线研究[D]. 成都理工大学, 2001. 1—95.
TENG Y G. Study of soil environmental geochemical baseline in Panzhihua region [D]. Chengdu University of Technology, 2001. 1—95.
- [18] Teng Y, Ni S, Tuo X, et al. Geochemical baseline and trace metal pollution of soil in Panzhihua mining area [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2002, 21(3): 274—281.
- [19] Singh A K, Hasnain S I, Banerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River—A tributary of the lower Ganga, India [J]. Environmental Geology, 1999, 39: 90—98.
- [20] Kralik M. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments [J]. Applied Geochemistry, 14: 807—816.
- [21] Müller G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971 [J]. Umsch Wiss Tech, 1979, 79: 778—783.
- [22] Föstner U, Müller G. Concentrations of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: Geochemical background, man's influence and environmental impact [J]. Geojournal, 1981, 5: 417—432.
- [23] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust [J]. Bull Geol Soc Am, 1961, 72: 175—192.

Application XRF to Study Environmental Geochemistry in Mining Area

TUO Xian-guo^{1,2}, TENG Yan-guo³, XU Zheng-qi², NI Shi-jun², ZHANG Cheng-jiang²

(1. Faculty of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3. Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The study objective is to investigate the feasibility of using XRF technique to research mining environmental geochemistry and to reveal the pattern of trace elements in mining environment. A high sensitive EDXRF analyzer was adopted to study environmental geochemistry in Panzhihua region. An EDXRF analyzer is made up of a double exciting apparatus with low energy X-ray tube and isotope source and electricity cooled Sin-PIN detector. The analyzer is characterized of high-energy resolution and low detection limit. Some trace metal concentration was analyzed by above EDXRF analyzer in stream sediments in study area. The result shows that XRF can analyze concentrations of chemical elements in stream sediments and study the characteristics of environmental geochemistry.

Key words: XRF; mining activities; stream sediment; environmental geochemistry.

欢迎订阅 2004 年《中国非金属矿工业导刊》

- ◆全国性非金属矿行业期刊,双月刊,逢双月 25 日出版
- ◆国内外公开发刊,国际标准刊号:ISSN 1007-9386;国内统一刊号:CN11-3924/TD
- ◆全国各地邮局订阅,邮发代号:82-319.订户可通过当地邮局订阅或直接向本刊编辑部订阅
- ◆大 16,每期正文 64 页,约 13 万字,平装胶订.每期定价 8 元,全年 48 元
- ◆本刊兼营广告业务,广告经营许可证:京东工商广字第 0016 号

主办单位:中国非金属矿工业(集团)总公司、中国建筑材料工业地质勘查中心、中国非金属矿工业协会

主要内容:主要报道我国非金属矿行业产业政策、行业发展及动态、非金属矿产应用与开发、矿产品加工与利用、矿产资源、选矿工艺与技术、加工设备、测试技术、环境保护与评价、市场信息及动态、企业管理与企业介绍.本刊融政策、技术、信息于一体,内容丰富、信息量大.

读者对象:从事建材、非金属矿及其相关行业的生产、科研、设计、设备制造单位、管理部门及大专院校的科研人员、生产技术人员、管理人员等.

地址:北京市西直门内北顺城街 11 号

邮编:100035

电话:010-62259367 传真:010-62243610

广告联系:13901215508

http://LGFK.chinajournal.net.cn

E-mail: LGFK@chinajournal.net.cn