科学通报 2012 年 第 57 卷 第 32 期：3078 ~ 3089
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

兰州城市表层土壤重金属污染的环境磁学记录

王博[①], 夏敦胜[①②*], 余晔[②], 贾佳[①], 许淑婧[①]

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与工程研究所, 沙漠与沙漠化重点实验室, 兰州 730000
* 联系人, E-mail: dsxia@lzu.edu.cn

2012-03-29 收稿, 2012-06-28 接受
国家自然科学基金(41071125, 40871090)和中国科学院“百人计划”(O827631002, 29O827631)资助

摘要 对兰州市城区117个表土样品的磁学参数和重金属元素进行系统分析, 探讨应用环境磁学技术评价城市土壤重金属污染的可行性及有效性. 结果表明: 兰州市表土主要载磁矿物为低矫顽力磁铁矿. 土壤磁性矿物浓度高值和磁晶粒度参数低值分布在西固区北部的工业园区, 城关区东部的零散工业区以及连接城关区与其他 3 区的狭长路段, 并且与污染负荷指数(PLI)及内梅罗指数(P_N)圈定的高值区域基本吻合. 兰州地区重金属(As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe)综合污染的环境磁学半定量研究显示, 当磁化率χ_{lf} <35×10^{-8} m^3 kg^{-1} 时, 土壤为清洁状态; 当$35\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<150\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1} 时, 为轻度污染; 当 $150\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<365\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1}, 为中度污染; 当 $365\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<750\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1} 且$\chi_{fd}\%<2.7$, $\chi_{ARM}/SIRM<0.2\times10^{-3}$ m A^{-1} 时, 为中度-重度污染的过渡; $\chi_{lf}\geqslant750\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1} 且$\chi_{fd}\%<2.7$, $\chi_{ARM}/SIRM<0.2\times10^{-3}$ m A^{-1} 时, 为重度污染. 表土中度-重度以上污染主要来自工业和交通, 显示兰州市污染类型已逐渐向“交通+工业型”转变.

关键词
环境磁学
表土
重金属
兰州
污染负荷指数
内梅罗指数

人类活动, 尤其是现代工业过程带来的废尘、废气、废渣等各种污染物, 都不同程度的含有磁性物质. 这些污染物通过大气和径流, 最终进入土壤、沉积物和植物等物质中, 改变了环境中磁性物质的循环形式和存在状况, 使现代环境物质的磁性特征具有人类活动的标记. 这些磁性颗粒与自然环境中的原生及次生磁性矿物在结构、形态、类型、浓度及粒径组成上均存在显著差异[1~7]. 同时大量研究表明[8~14], 受到各种重金属污染的沉积物、土壤和道路尘埃, 其重金属含量与磁性参量之间存在很强的相关性, 这种相关性为磁参数定量评价重金属污染程度提供了依据. 然而磁参数与重金属的相关性并不意味着抗磁性金属离子对污染样品的磁化率有直接的贡献, 而是燃烧产生的铁球体颗粒含有浓度相当高的重金属, 或者是燃烧产生的重金属铜、铬、砷、锌、铅等总是伴随铁的氧化物出现, 即磁性颗粒是重金属的强吸附剂和载体, 因此磁性参数是土壤中某些污染物质含量的有效指标[15~17].

如今, 综合利用各种磁信息进行城市环境污染监测、污染历史重建以及典型地区污染来源分析等方面的研究已成为当前热点. 就研究对象而言, 已涉及土壤[1~11]、沉积物[12~14]、大气降尘[18~21]、街道尘埃[22~25]、树叶[26~29]、树轮[30]等不同介质, 由单一污染源分析逐渐发展到多污染源、多元数据分析, 并在部分研究中建立了磁参数和污染物的半定量模型. 对表土污染而言, 低场磁化率测量已成功应用于圈定人为污染范围, 如在发电厂、冶金厂、工业区附近以及公路旁等小范围污染区的圈定[1~3,8~14], 同时在乌克兰、英国等国的大范围污染区的应用也获得了成功[4~7].

我国关于城市土壤磁性特征的研究多集中于东部地区, 西北地区研究相对较少. 兰州作为西北地区典型的重工业城市, 环境磁学在城市污染方面的研究工作开展较早. 夏敦胜等人[19,20]对兰州市

英文版见: Wang B, Xia D S, Yu Y, et al. Magnetic records of heavy metal pollution in urban topsoil in Lanzhou, China. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5404-8

1997~2007 十年间的大气降尘进行了环境磁学研究和对比, 发现磁学参数的升高与供暖期呈现出良好的对应关系. 王冠等人[23,24]对兰州市街道尘埃磁性特征的进一步研究表明, 磁性矿物含量在工业区、密集街区以及交通要道等区域呈现高值. 大气降尘的来源主要是城市高空颗粒物沉降, 城市大气点源污染对其贡献最大. 街道尘埃和土壤相对大气降尘而言磁性矿物来源则更为广泛, 包括大量路边风化土壤、老化的路面物质、汽车尾气排放物、轮胎磨损老化后的物质、工业废气的沉降累积、固体废弃物的堆放以及雨水径流带来的其他外源物质等. 不同的是街道尘埃很难在一定的位置堆积较长时间, 易再次悬浮到大气中. 当这些人为源粉尘沉降在土壤表层, 经过逐年的累积, 则会通过沉淀-溶解, 氧化-还原, 吸附-解析等一系列物理、化学以及生物作用进行迁移转化, 参与和干扰各种生物地球化学过程和物质循环过程, 最终以一种或多种形态长期滞留在环境中. 因此表层土壤反映了城市长期的, 至少是近几年来的污染特性. 目前对兰州市土壤磁性特征, 以及磁性特征与重金属之间关系的研究尚未见报道. 本文即在前人工作基础上, 对兰州市土壤磁性特征和重金属含量的关系进行研究, 并根据重金属含量及其空间分布特征, 探寻磁参数和重金属的内在联系, 尝试建立兰州城市土壤重金属污染的磁诊断模型.

1 材料与实验方法

(ⅰ) 研究区概况. 兰州地处青藏高原、内蒙古高原和黄土高原的交汇区, 地势呈东北高、西北低, 市区位于黄河河谷盆地内, 南北两山对峙, 东西长而南北窄, 形成一个半封闭的哑铃状河谷盆地. 其复杂的地形特征, 形成了不利于污染物向外扩散的特殊气象条件. 同时兰州市作为甘肃省首府, 市区集工业、商业、政治、文化、生活于一体, 工业夹黄河两岸而生, 商业集黄河两岸而立, 终端能源消费以燃料煤和燃料油为主, 不合理的工业布局和能源结构, 使之成为国内外空气和土壤污染最严重的城市之一.

(ⅱ) 采样方法. 本次调查选取兰州市区(城关、七里河、安宁、西固 4 个区)主要街道外侧绿化带为研究的重点区域(图 1), 并按照网格布点与实际情况相结合的原则进行采样. 由于城市土壤大多受到人类活动的强烈影响且含有丰富的外源物, 小范围内的土壤仍旧存在一定的空间差异, 为了保证土壤样品小范围内的代表性, 采样前先用野外 Bartington 磁化率仪对采样点前后 10 m 范围的绿化带土壤进行现场测定, 剔除磁化率异常点, 选取磁化率相对较为均一的土壤, 采集表层 0~2 cm 样品, 并且每个采样点的土壤分析试样均由多点采集混合而成, 最终获取具有代表性的表层土壤样品共 117 件(图 1)供实验分析.

研究表明[31~33], 兰州市北部的九州台全新世黄土(S_0)与兰州市土壤性质极为相似, 因此本研究同时选取兰州市北部九州台山 S_0 黄土以 5 cm 为间距采样, 共采集样品 21 件, 以其平均值作为兰州市土壤背景值.

(ⅲ) 实验室分析. 土样自然风干, 过 1 mm 尼

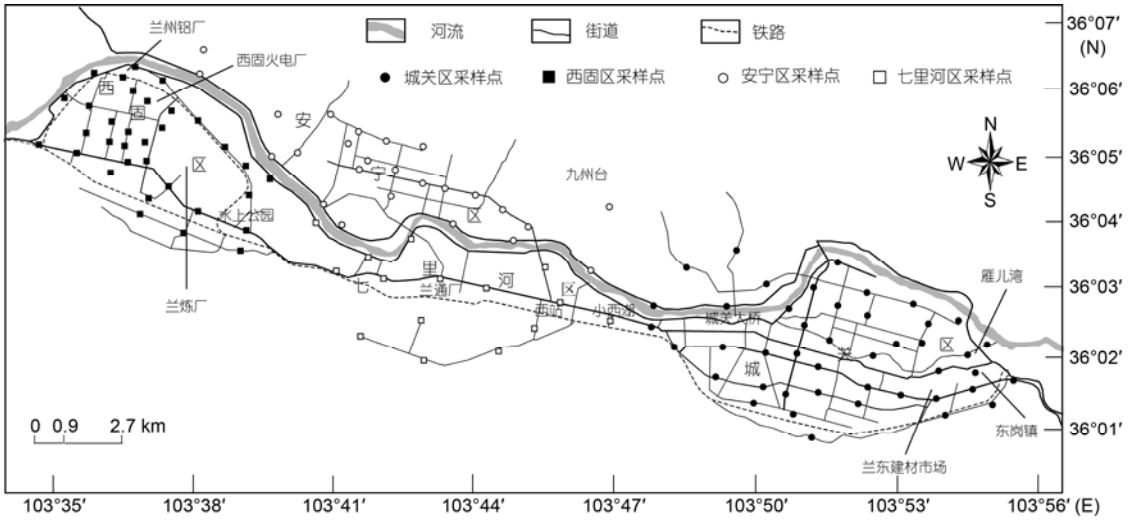

图 1 采样点分布图

龙筛供磁测. 磁化率采用 Bartington MS2 磁化率仪测定, 包括低频磁化率χ_{lf} (470 Hz)和高频磁化率χ_{hf} (4700 Hz), 并计算百分频率磁化率χ_{fd}%. 非磁滞剩磁(ARM)的测量用交变退磁仪(将样品置于 100 μT 的恒定直流偏置场中和 100 mT 的交变磁场峰值下获得)和 Minispin 旋转磁力仪, 并计算χ_{ARM}及χ_{ARM}/χ_{lf}等比值参数. 等温剩磁测量使用 MMPM10 脉冲磁化仪和 Minispin 旋转磁力仪. 首先获得的 1 T 磁场下的等温剩磁(IRM), 称为饱和等温剩磁(SIRM), 并测得反向磁场中的等温剩磁 IRM(包括−20, −60, −100 和−300 mT). 根据上述测量结果可计算获得硬剩磁 HIRM, 软剩磁 SOFT, 以及比值参数χ_{ARM}/SIRM 和 S-ratio ($IRM_{-300\ mT}$/SIRM). 剩磁矫顽力 B_{cr}由−20 和−60 mT 线性内插获得. 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; 最大磁场为 1 T)及热磁曲线测量(空气中加热, 温度变化速率: 4℃/s, 磁场条件为 100 mT)所采用的仪器为 VFTB 居里秤. 磁参数的测定在兰州大学西部环境教育部重点实验室完成.

所有样品磨细过 100 目筛, 称取 0.5 g 样品, 采用 HF-HNO_3-$HCLO_4$ 进行微波消解后, 以 IRIS Advantage 全谱直读型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定 Fe, Ni, Cr, Cu, Pb 和 Zn 6 种重金属元素的全量, As 元素的处理采用王水消解法, 并采用 AFS-9800 双道原子荧光仪进行测定. 实验过程中, 随机抽取 20%的样品做平行双样检查, 确保各重金属测定值的相对偏差均小于 5%. 并随机抽取 20%的样品做基体加标测定, 样品加标回收率均控制在 100%±5%之间. 同时每测 5 个样品即进行回测, 用于对结果进行校正. 重金属元素的测定在兰州大学化学化工学院分析测试中心完成.

2 结果与分析

2.1 高温磁性特征

热磁曲线(*J-T* 曲线)广泛应用于分析样品中的磁性矿物种类[34]. 图 2 显示, 4 个典型样品的 *J-T* 曲线变化比较一致. 在 250℃之前斜率变化幅度很小, 磁化

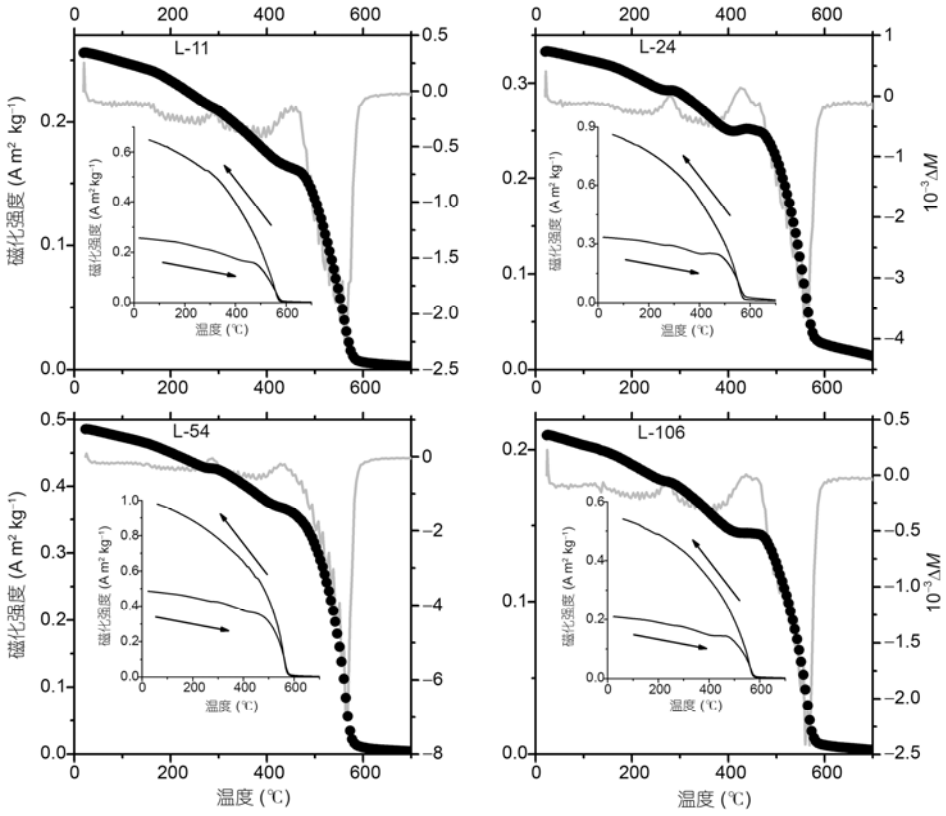

图 2 典型样品热磁曲线

黑色线为加热曲线, 灰色线为加热曲线的斜率变化曲线, 小图为加热冷却曲线. L-11 选自安宁区; L-24, L-54 选自西固区; L-106 选自城关区

强度呈均匀的降低趋势; 在 250~300℃之间 *J-T* 曲线斜率存在一个明显的峰值, 磁化强度降低趋势减缓; 在 430~480℃之间, *J-T* 曲线斜率呈现一个更大的峰值, 磁化强度呈现略微上升趋势, 前人研究表明[35,36], 此峰值可能是由于含铁硅酸盐矿物或黏土矿物(如绿泥石)等转化成磁铁矿所致, 此现象在表土样品中比较普遍; 500℃以后磁化强度急剧下降, 在 580℃左右磁化强度已基本接近于 0, 显示出典型的磁铁矿特征; 同时 580℃以后磁化强度仍逐渐降低直至 680℃, 表明样品中含有一定数量的赤铁矿. 同时由加热降温曲线可以看出, 4 个样品的冷却曲线均位于加热曲线上方, 说明样品在加热过程中有大量弱磁性矿物转化为强磁性矿物. 总体而言, 兰州市表土样品以磁铁矿为主导, 同时含有少量赤铁矿.

2.2 磁滞特征

磁滞回线(Loop 曲线)可以通过样品的磁滞特征鉴别磁性矿物的种类和磁晶粒度[34]. 磁滞回线的形状能够较好指示磁性矿物的种类, 而磁滞回线闭合处的场强可以用来指示主导磁滞行为的磁性矿物[37]. 图 3 显示: 在 0~200 mT 磁场区间时, 样品的磁化强度随磁场强度增加而快速上升, 表明样品中含有大量低矫顽力的亚铁磁性矿物; 曲线在 250 mT 附近已接近闭合且趋于平滑, 进一步表明了样品以亚铁磁性矿物为主导. 典型样品的矫顽力基本分布在 9~11 mT 之间, 显示低矫顽力磁铁矿主导了样品的磁性特征.

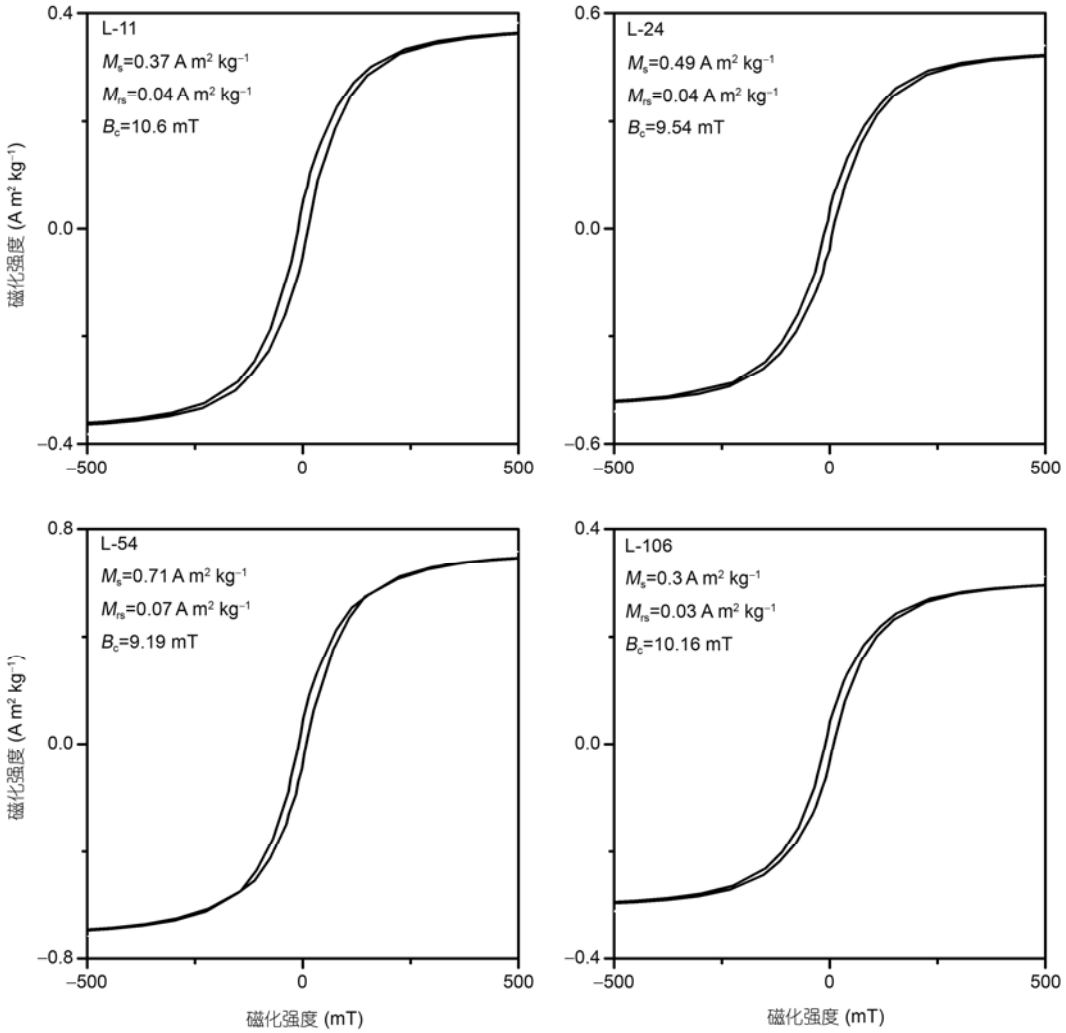

图 3 典型样品磁滞回线

L-11 选自安宁区; L-24, L-54 选自西固区; L-106 选自城关区

2.3 磁性参数空间分布特征

基本磁学参数结果如表 1 和图 4 所示. 磁化率(χ_{lf})作为环境磁学最常用的基本磁学参数之一, 当样品中磁性颗粒的粒径变化不大时, 其大小主要反映了样品中亚铁磁性矿物(如磁铁矿)的含量[15,34]. 兰州市表土的χ_{lf}值整体较高, 平均值为 219.23×10^{-8} m^3 kg^{-1}, 变化范围在 36.73×10^{-8}~649.5×10^{-8} m^3 kg^{-1} 之间. 样品磁化率值均大于背景土壤磁化率值(χ_{lf} 为 35×10^{-8} m^3 kg^{-1}), 平均值已超过背景值 6 倍之多, 表明兰州市表土普遍存在不同程度磁性矿物富集. 图 4(a)进一步显示, 磁化率主要呈现四大高值区域: (1) 以兰州铝厂、西固火电厂为中心的高值区域; (2) 水上公园附近区域; (3) 七里河区西北物资市场-西站-小西湖-西关-城关大桥沿线的狭长条带状区域; (4) 以雁儿湾、东岗镇和兰东建材市场为中心的高值区域. 相对而言, 安宁区和七里河区南部的χ_{lf}值都较低, 反映了安宁区和七里河区南部土壤样品的亚铁磁性矿物含量相对较少.

与χ_{lf}相似, χ_{ARM}, SIRM, SOFT 等参数主要与磁性矿物含量和磁性颗粒大小有关. SIRM 不受顺磁性和抗磁性物质的影响, 主要由亚铁磁性矿物和不完整反铁磁性矿物所贡献[15,34]. SOFT 近似反映磁铁矿含量, 尤其是多畴(MD)等低矫顽力磁性颗粒含量[34]. χ_{ARM} 则对稳定单畴(SSD)和细粒级假单畴(PSD)亚铁磁性矿物极为敏感. 由图 4 可知, SIRM(图 4(b)), SOFT (图 4(c)), χ_{ARM}(图 4(d))的空间分布与χ_{lf}极为相似, 总体呈现出西固区和城关区较高, 安宁区和七里河区较低的趋势. HIRM(图 4(e))可以用来估算反铁磁性矿物的含量, 其空间分布特征与χ_{lf}, SIRM, SOFT, χ_{ARM} 大致相同. 综合以上分析发现, 表示磁性矿物含量的参数呈现基本一致的空间分布特征.

χ_{fd}%, χ_{ARM}/χ_{lf}, χ_{ARM}/SIRM 主要反映了磁性矿物的颗粒大小. χ_{fd}%值反映样品中 SP 与 SSD 界限附近的细黏滞性颗粒的比例[15,34,38]. 表 1 显示, 兰州市表土样品的χ_{fd}%值较低, 均在 5%以下, 平均值为 2.2%, 反映了兰州市表土中细黏滞性超顺磁性颗粒比例低. χ_{fd}%的空间分布图(图 4(f))显示, χ_{fd}%的高值主要出现在安宁区和七里河区的南部区域, 其高值分布与χ_{lf} 的高值分布呈现相反趋势. χ_{ARM}/SIRM 与χ_{ARM}/χ_{lf} 这两个比值参数可作为磁铁矿颗粒大小的指示器. 对于大于 SP 颗粒而言, 比值越高, 颗粒越小. χ_{ARM}/SIRM 可判断单畴和假单畴物质的相对含量, 比值越大, 单畴和假单畴物质相对含量越高[5,15,34]. χ_{ARM} 主要依赖于单畴和假单畴亚铁磁性矿物的存在, 而χ取决于所有磁畴状态的亚铁磁性矿物含量, 因此其比值χ_{ARM}/χ通常随着磁晶粒度的减小而增加[15,34]. 表 1 显示兰州市表土样品的χ_{ARM}/SIRM 和χ_{ARM}/χ_{lf}均值分别为 0.18×10^{-3} m A^{-1} 和 2.1, 均低于背景值(分别为 0.29×10^{-3} m A^{-1} 和 3.09), 可见兰州市表土样品相对 S_0 黄土样品颗粒较粗. 同时由磁学参数的空间分布图可以看出, χ_{ARM}/SIRM(图 4(g))和χ_{ARM}/χ_{lf}(图 4(h))值与χ_{fd}%具有大致相同的分布规律, 且与磁化率分布特征相反.

S-ratio 值指示了高矫顽力与低矫顽力剩磁物质相对含量, 可用来评价亚铁磁性物质和反铁磁性物质的相对重要性[34]. 表 1 显示兰州市土壤样品的 S-ratio 值在 0.85~0.97 之间波动, 均值为 0.93, 显示出兰州市表土样品主要以亚铁磁性矿物为主导, 不同样品间亚铁磁性矿物的百分比波动不大. 剩磁矫顽力 B_{cr} 在 26.65~51.94 mT 之间波动, 均值为 40.78 mT, 总体较低, 进一步显示低矫顽力的“软”磁性物质(磁铁矿)主导了样品的磁性特征.

综合以上分析可知, 低矫顽力的亚铁磁性矿物主导了兰州市表土样品的磁性特征. 磁性矿物浓度区域差异显著, 高值区主要分布在工业集中、人流量大、交通密集、商业活动频繁地区. 而安宁区和七里

表 1 基本磁学参数表(n=117)

	χ_{lf} (10^{-8} m^3 kg^{-1})	χ_{fd}% (%)	SIRM (10^{-5} A m^2 kg^{-1})	χ_{ARM} (10^{-8} m^3 kg^{-1})	SOFT (10^{-5} A m^2 kg^{-1})	HIRM (10^{-5} A m^2 kg^{-1})	χ_{ARM}/SIRM (10^{-3} m A^{-1})	χ_{ARM}/χ	B_{cr} (mT)	S-ratio
平均值	219.23	2.20	2508.30	422.80	753.22	83.46	0.18	2.10	40.78	0.93
最大值	649.50	4.94	9129.42	1157.15	3299.12	502.53	0.38	3.81	51.94	0.97
最小值	36.73	0.25	420.67	58.30	99.88	23.53	0.07	0.78	26.65	0.85
背景值 a)	35.00	3.14	377.60	109.52	100.79	21.48	0.29	3.09	54.95	0.88

a) 背景值即为九州台 S_0 黄土磁参数均值

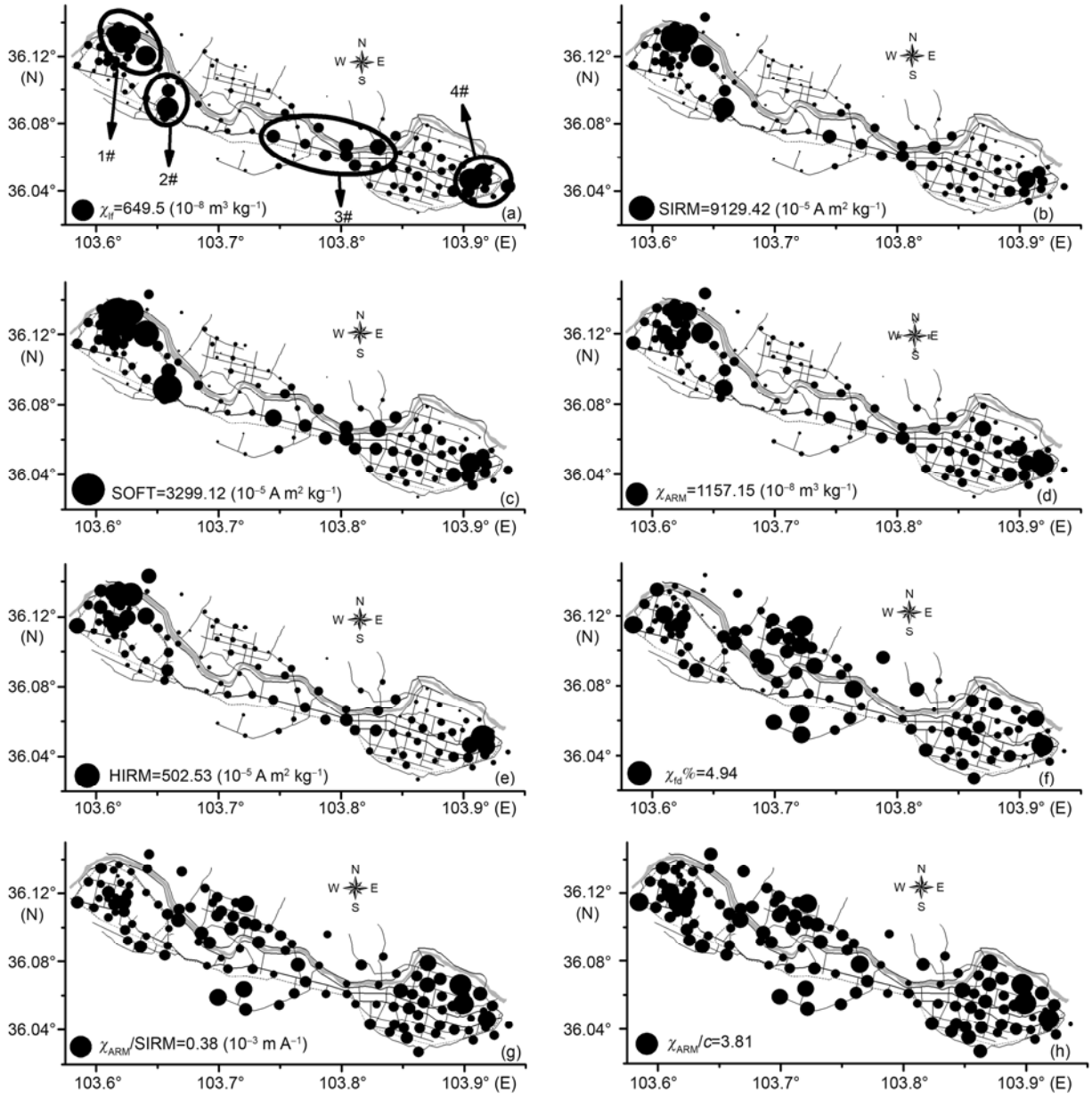

图 4　基本磁学参数空间分布图

(a)~(h)中最大的黑点代表对应参数的最高值. (a)中 1#表示以兰州铝厂、西固火电厂为中心的工业区域; 2#表示以水上公园为中心的区域; 3#表示西北物资市场-西站-小西湖-西关-城关大桥沿线的狭长条带状区域; 4#表示以雁儿湾、东岗镇和兰东建材市场为中心的区域

河区南部人为源影响较小的区域, 其亚铁磁性矿物含量相对较少, 磁性颗粒也相对较细.

2.4　重金属含量与污染评价

表 2 显示, 除 Ni 以外, 重金属元素含量平均值均高于背景值[39], 其中 Cu, Pb, Zn 的平均值相对背景值最高, 分别为 52.41, 42.72 和 184.22 mg kg^{-1}, 高出背景值 2.17, 2.27 和 2.69 倍. 可见表土层所测 7 种重金属均存在不同程度的累积和富集.

目前最常用的土壤重金属污染评价指标有污染负荷指数(PLI)和内梅罗指数(P_N). 污染负荷指数(PLI)[40,41]公式为

$$CF=C_{实测}/C_{背景},\ PLI=\sqrt[n]{CF_1\times CF_2\times CF_3\times CF_n},$$

式中, $C_{实测}$为样品中实际元素含量, $C_{背景}$为元素背景

表 2 兰州市表土重金属元素含量(n=117)

	As (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	Fe (g kg^{-1})
平均值	20.63	93.96	52.41	38.22	42.72	184.22	33.04
最大值	46.30	549.40	136.30	100.00	77.10	509.30	44.58
最小值	5.40	29.80	19.60	20.50	27.00	68.40	24.85
甘肃省 A 层土壤背景值[39]	12.60	70.20	24.10	35.20	18.80	68.50	30.90

值，n 为参与评价的样品中重金属元素的种类. 内梅罗指数(P_N)[42]公式为

单项污染指数 $PI=C_{实测}/C_{背景}$, $P_N=\{[(PI_{均}^2)+(PI_{最大}^2)]/2\}^{1/2}$, 式中 $PI_{均}$和 $PI_{最大}$分别是平均单项污染指数和最大单项污染指数. 相比较而言，PLI 反映了样品中多种重金属元素共同作用的结果，而 P_N 则更强调高浓度重金属对环境质量的影响. 由 PLI 和 P_N 的空间分布特征(图 5)可以看出，大多数样品的 PLI 都显示出轻度污染到中度污染的特征，P_N 则多呈现中度污染到重度污染特征. 西固区兰州铝厂、西固火电厂附近，以及城关区的雁儿湾和兰东建材市场、皮革厂附近 PLI 大于 3，安宁区 PLI 相对较低，基本保持在 1.3 左右，污染等级保持在无污染到轻度污染之间. 可见，工业集中地区土壤重金属污染比较严重. 内梅罗指数显示，水上公园以及西北物资市场-西站-小西湖-西关-城关大桥沿线的狭长条带状区域也显示出重度污染特征. 进一步显示人类活动强烈、工业集中、交通拥挤地区污染较为严重.

3 讨论

3.1 磁学参数的重金属污染响应特征

城市表层土壤是重金属元素的主要蓄积库，而重金属含量的高低是指示城市环境污染程度的主要

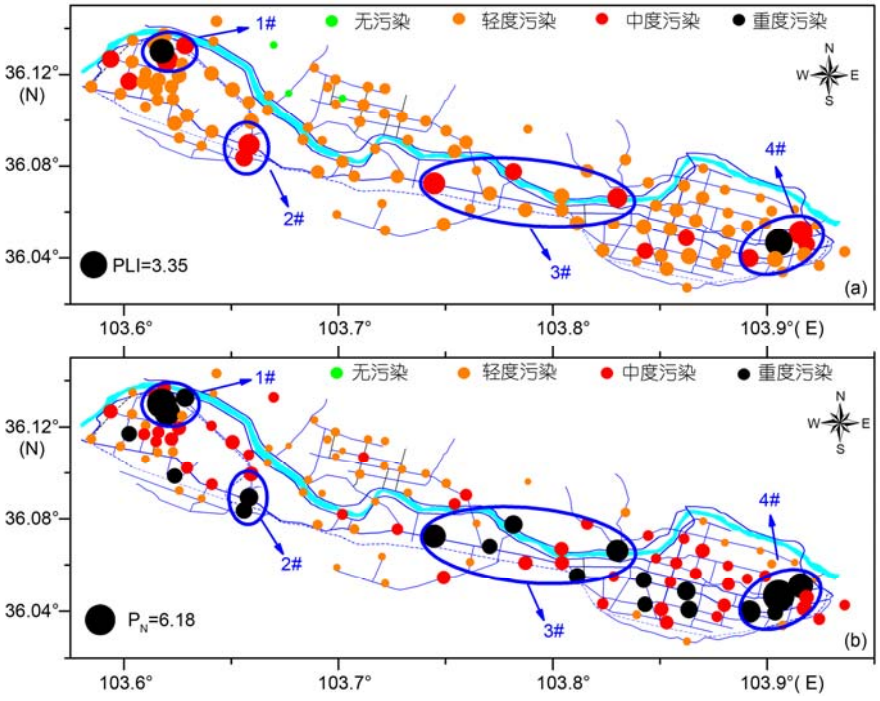

图 5 PLI 和 P_N 空间分布

图中最大黑点表示该指标最大值. PLI(或 P_N)污染分级: PLI(或 P_N)<1，污染等级 0，无污染; 1≤PLI(或 P_N)<2，污染等级Ⅰ，轻度污染; 2≤PLI(或 P_N)<3，污染等级Ⅱ，中度污染; PLI(或 P_N)≥3，污染等级Ⅲ，重度污染[40~42]. 1#表示以兰州铝厂、西固火电厂为中心的工业区域; 2#表示以水上公园为中心的区域; 3#表示西北物资市场-西站-小西湖-西关-城关大桥沿线的狭长条带状区域; 4#表示以雁儿湾、东岗镇和兰东建材市场为中心的区域

指标之一. 城市表层土壤中的重金属除来自母质外, 交通运输、金属冶炼及化石燃料燃烧等人类活动往往会导致一部分重金属进入表层土壤, 并且这一过程也往往释放一定数量的磁性颗粒. 因此, 表层土壤中磁性矿物和某些重金属元素之间存在一定的内在联系[15~18]. 为更有效地揭示各个指标间的组合特征, 运用 SPSS 软件对标准化后的上述指标进行主成分分析处理. 经方差最大旋转后, 3 个主因子累计方差贡献率已超过 74%. 以第一主因子作为横坐标, 第二、第三主因子作为纵坐标, 获得主因子分析图(图 6). 结果显示χ_{lf}, SIRM, SOFT, HIRM, χ_{ARM}与重金属元素 As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe 存在明显的共变关系, 进一步表明了兰州市表土样品磁性矿物与重金属 As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe 互相伴随共生. 兰州市表土磁学参数和重金属元素含量的 Pearson 相关分析结果(表 3)进一步表明, 反映磁性矿物含量的磁学参数(χ_{lf}, SIRM, χ_{ARM}, HIRM, SOFT)与重金属元素(As, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Fe)均存在良好的相关性. 因此与磁性矿物浓度相关的参数可以作为兰州市土壤重金属污染程度的代用指标.

研究表明[4~6,43], 人为活动产生的磁性颗粒具有高磁化率, 低百分频率磁化率的特征组合. χ_{fd}%与重金属的相关分析结果显示(表 3), 尽管χ_{fd}%与重金属含量之间相关性并不显著, 但仍可以看出, 二者之间呈现明显的相反变化趋势. 同时χ_{ARM}/SIRM, χ_{ARM}/χ与重金属含量之间多呈现负相关(Ni 除外). 可见, 磁晶粒度与重金属含量也存在一定联系, 即反映磁性颗粒的参数值越小, 磁晶粒度越大, 重金属含量越高.

土壤中的自然磁性矿物由风化成因不同可划分为两类, 一是母质通过物理风化形成的原生磁性矿物, 二是成壤过程中生物化学活动对黏土矿物的风化而形成的细粒次生磁性矿物. 而城市土壤除包括上述两种磁性矿物外, 还包括人类活动释放的磁性矿物, 这种磁性矿物粒径较粗, 显著区别于自然成因

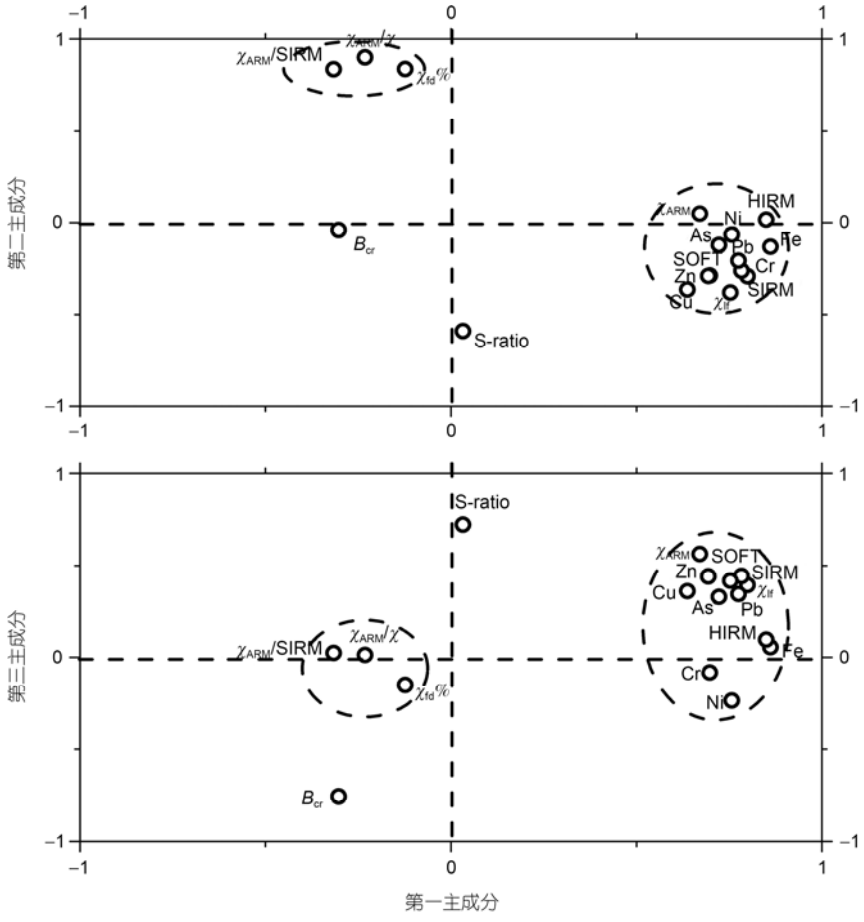

图 6　第一主因子与第二、第三主因子分析得分图

表 3 兰州市表土磁性参数与重金属元素 Pearson 相关系数(n=117)[a)]

	χ_{lf}	χ_{fd}%	χ_{ARM}	SIRM	χ_{ARM}/SIRM	χ_{ARM}/χ	B_{cr}	SOFT	HIRM	S-ratio
As	0.639**	–0.161	0.541**	0.637**	–0.334*	–0.301	–0.432*	0.649**	0.509**	0.334*
Cr	0.645**	–0.286	0.395*	0.540**	–0.331*	–0.396*	–0.199	0.502**	0.454**	0.185
Cu	0.721**	–0.380*	0.579**	0.653**	–0.409*	–0.428*	–0.407*	0.637**	0.430*	0.522**
Ni	0.452**	–0.120	0.361*	0.480**	–0.280	–0.208	–0.07	0.455**	0.568**	–0.020
Pb	0.711**	–0.270	0.595**	0.714**	–0.388*	–0.360*	–0.468**	0.719**	0.585**	0.401*
Zn	0.734**	–0.376*	0.618**	0.742**	–0.439**	–0.418*	–0.514**	0.753**	0.595**	0.492**
Fe	0.737**	–0.225	0.630**	0.741**	–0.344*	–0.299	–0.217	0.724**	0.658**	0.187

a) *表示在 0.05 置信区间内相关性显著(双边检验); **表示在 0.01 置信区间内相关性显著(双边检验)

的磁性颗粒. 而在黄土高原以西地区, 自然成因的磁性颗粒较粗, 以致污染成因的颗粒与自然磁性矿物中的原生磁性矿物相近, 甚至可能略细于自然磁性矿物中的原生组分[31~33]. 因此, 当土壤成壤强度较弱时, 磁性颗粒大小对重金属污染的响应不如磁性矿物浓度敏感. 当然, 上文结果显示, 磁晶粒度在兰州地区仍具有一定的指示意义, 但不如东部地区显著.

综合以上分析可知, 不仅亚磁性矿物的含量与重金属元素之间具有很强的关联性, 磁性矿物的颗粒大小也与重金属密切相关; 但不同参数对土壤重金属污染的响应不同, 敏感性也存在显著差别. 结合上文对兰州市表土的磁参数分析可知: 兰州市城区表土磁学性质显著区别于母质和自然过程形成的次生强磁性矿物, 具有典型人类活动释放的磁性物质特征, 即具有强磁性和粗颗粒特征, 并且磁性强度的高值、磁性颗粒参数的低值均与工业区及交通要道等区域相对应. 进一步将磁学参数(χ_{lf}, SIRM, χ_{ARM}, SOFT, χ_{ARM}/SIRM, χ_{ARM}/χ)空间分析结果与 PLI, P_N 进行对比可知, 二者空间分布特征极其相似, 特别是对于重污染区域的圈定出现高度吻合, 这一结果进一步显示了人为活动产生的磁性颗粒, 其磁性矿物含量和颗粒大小都与重金属含量之间具有密切联系, 磁学参数(χ_{lf}, SIRM, χ_{ARM}, SOFT, χ_{ARM}/SIRM, χ_{ARM}/χ)可用于圈定兰州市土壤重金属 As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 和 Fe 的综合污染区域.

3.2 磁参数代用指标的半定量分析

由上文分析可知, 兰州市表土磁学参数与重金属元素之间既具有良好的相关性, 又具有相同的来源, 并且部分磁参数的空间分布与 PLI, P_N 出现高度的一致性. 为此, 本研究尝试通过 PLI, P_N, χ_{lf}, χ_{fd}% 和 χ_{ARM}/SIRM 的回归分析, 建立环境磁学参数评价重金属污染的初步定量化模型. 分别以 PLI, P_N 为自变量, 以磁化率为因变量作回归分析(图 7(a), (d)), PLI 与 χ_{lf} 线性拟合时 R^2 为 0.66, PLI 与 χ_{lf} 之间的回归方程为 PLI=0.0026χ_{lf}+1.0498; P_N 与 χ_{lf} 线性拟合时 R^2 为 0.61, P_N 与 χ_{lf} 之间的回归方程为 P_N=0.0053χ_{lf}+1.2058. 但由于最大误差已达到 30%, 因此采用此回归方程对兰州市土壤污染程度进行定量化分析并不可靠, 而只能以此为模型推断其相应的磁化率阈值. 同时表 1 显示, 兰州市土壤磁化率背景值为 35×10^{-8} m^3 kg^{-1}, 因此认为$\chi_{lf}=35\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1} 可以作为兰州地区表土污染的警戒值. 同时由图 7(b), (c), (e), (f)可以看出, 当 PLI>2 或 P_N>3 时, χ_{fd}%<2.7, χ_{ARM}/SIRM< 0.2×10^{-3} m A^{-1}. 最终将二者与磁化率结合得出在样品以粗颗粒磁铁矿为主导的前提下的兰州地区磁参数污染指示的半定量结果(表 4): 当$\chi_{lf}<35\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1} 时, 土壤为清洁状态; 当 $35\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<150\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1} 时, 为轻度污染; 当 $150\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<365\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1}, 为中度污染; 当 $365\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<750\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1}, 且 χ_{fd}%<2.7, χ_{ARM}/ SIRM<0.2×10^{-3} m A^{-1} 时, 为中度-重度污染的过渡; 当$\chi_{lf}\geqslant750\times10^{-8}$ m^3 kg^{-1} 且χ_{fd}%<2.7, χ_{ARM}/SIRM<0.2×10^{-3} m A^{-1} 时, 为重度污染.

值得注意的是, 尽管不同类型污染物重金属元素含量的总体趋势均是随磁化率升高而升高, 但其升高的幅度存在差异, 例如钢铁厂污染和交通污染[1~3,12~19], 这是造成二者相关关系在多污染源城市土壤中较低的直接原因. 由图 7(a)和(d)可以发现, 随着磁化率的增大, 其对 PLI 和 P_N 的指代意义逐渐降低, 误差增大; 利用表 4 结果对兰州市 117 件土壤样品进行检验, 结果显示, 不符合此标准的样品占总样品数的 17%, 并且不合标准样品中有 70%的样品磁化率值大于 300×10^{-8} m^3 kg^{-1}. 这可能是由于磁化率

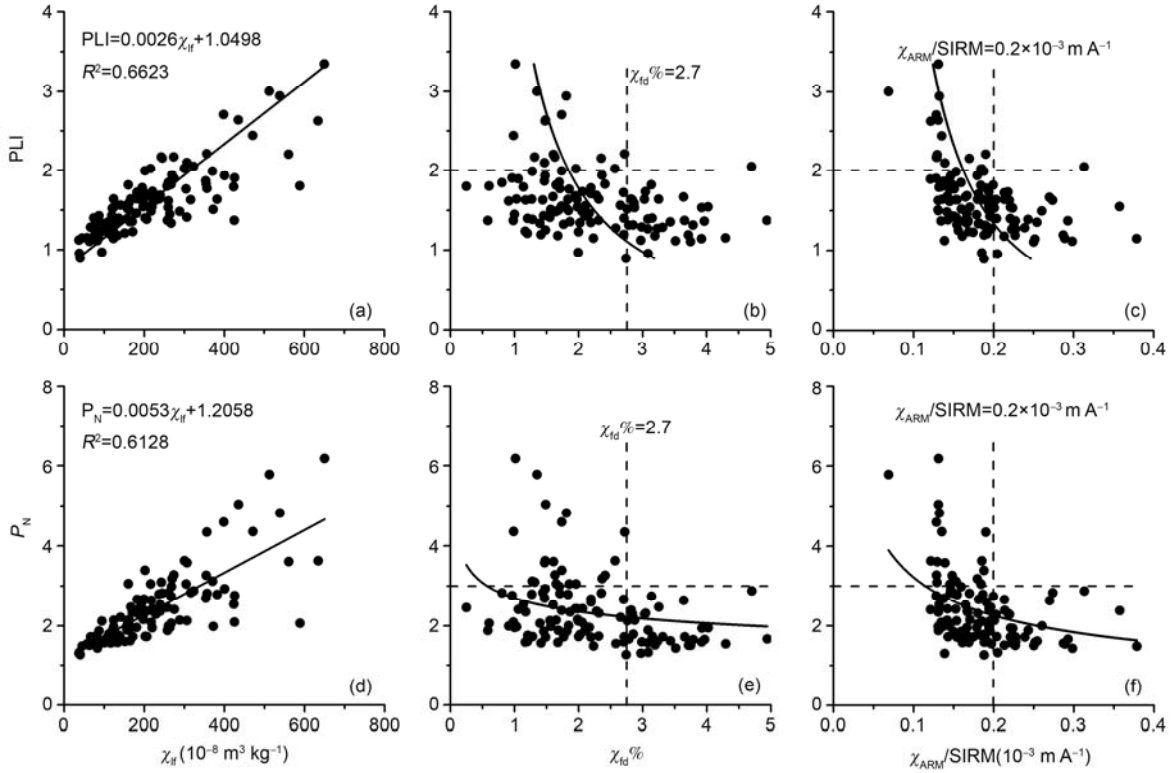

图 7　PLI, P_N 与χ, χ_{fd}%回归分析

直线代表线性回归线, 曲线代表趋势线

表 4　磁学参数污染分级

污染等级	PLI/P_N	污染程度 a)	χ(10^{-8} m^3 kg^{-1})	χ_{fd}%	χ_{ARM}/SIRM(10^{-3} m A^{-1})
0	PLI<1 且 P_N<1	清洁	χ<35	–	–
Ⅰ	1≤P_N<2	轻度污染	35≤χ<150	–	–
Ⅱ	1≤PLI<2	中度污染	150≤χ<365	–	–
Ⅲ	2≤PLI<3	中度-重度污染	365≤χ<750	χ_{fd}%<2.7	χ_{ARM}/SIRM<0.2
Ⅳ	PLI≥3	重度污染	χ≥750	χ_{fd}%<2.7	χ_{ARM}/SIRM<0.2

a) 污染程度根据 PLI 和 P_N 的综合污染程度阈值进行划分. "–"表示无限定值

的高值通常对应工业集中和交通频繁地区, 这些地区污染物输出量大, 且其重金属与磁性矿物的半定量关系存在差异, 以致当同一批样品中存在不同污染主导因子时(如工业污染为主导的样品和交通污染为主导的样品), 重金属元素和强磁性矿物含量的相关性降低; 因此在利用磁化率作为城市重金属污染指代参数时, 还需注意将不同污染类型的样品进行有效区分, 以避免不同类型污染物引起的磁性测量误差.

3.3　兰州市主要污染因子探讨

由以上分析可知, 对兰州市土壤而言, 磁化率大于 365×10^{-8} m^3 kg^{-1}, 且χ_{fd}%<2.7, χ_{ARM}/SIRM<0.2×10^{-3} m A^{-1}时, 土壤即呈现出较为严重的污染. 同时由图4可知, 兰州市表土磁化率的高值(χ_{lf}>365×10^{-8} m^3 kg^{-1})主要分布在四大重点区域. 其中兰州铝厂、西固火电厂主要分布在西固区北部的工业园区, 水上公园为兰炼污水厂改建而成, 雁儿湾和东岗镇附近原为兰州钢厂所在地, 兰州钢厂虽已迁出兰州 10 余年, 但其影响犹存. 七里河区西北物资市场-西站-小西湖-西关-城关大桥沿线的狭长条带状区域则位于兰州市连接城关区和其他区域最为狭窄的路段, 交通污染贡献最大. 因此兰州市土壤可能的污染因子主要为

西固区北部的工业园区和城关区东部的钢铁厂旧址导致的工业污染, 以及连接城关区与其他 3 区的狭窄路段导致的交通污染. 此结果与王冠等人[23]对兰州市街道尘埃磁性特征空间变化研究结果基本一致. 同时王冠等人[23,24]与夏敦胜等人[19,20]对兰州市街道尘埃和大气降尘磁性特征的时间变化研究结果显示, 尽管冬春季污染仍高于夏季, 但通过近年来的环境整治, 冬季污染已逐年减轻, 而夏季污染变化不大. 可见兰州市污染存在"煤烟型"向"交通+工业型"转变的趋势.

4 结论

(1) 兰州市表土磁化率范围在 36.73×10^{-8}~649.5×10^{-8} $m^3\ kg^{-1}$之间, 平均值为 219.23×10^{-8} $m^3\ kg^{-1}$, 磁性特征以低矫顽力磁铁矿为主导. PLI 及 P_N 与部分磁参数(χ_{lf}, SIRM, χ_{ARM}, SOFT, χ_{ARM}/SIRM, χ_{ARM}/χ)的空间分布特征具有一致性, 与磁性矿物含量和磁性颗粒大小相关的参数可用于污染高值区域的圈定.

(2) 兰州地区重金属(As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe)综合污染的环境磁学的半定量研究显示, 在样品以粗颗粒磁铁矿为主导的前提下, 当$\chi_{lf}<35\times10^{-8}$ $m^3\ kg^{-1}$时, 土壤为清洁状态; 当 $35\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<150\times10^{-8}$ $m^3\ kg^{-1}$时, 为轻度污染; 当 $150\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<365\times10^{-8}$ $m^3\ kg^{-1}$, 为中度污染; 当 $365\times10^{-8}\leqslant\chi_{lf}<750\times10^{-8}$ $m^3\ kg^{-1}$ 且 $\chi_{fd}\%<2.7$, χ_{ARM}/ SIRM$<0.2\times10^{-3}$ m A^{-1}时, 为中度-重度污染的过渡; $\chi_{lf}\geqslant750\times10^{-8}$ $m^3\ kg^{-1}$ 且 $\chi_{fd}\%<2.7$, χ_{ARM}/SIRM$<0.2\times10^{-3}$ m A^{-1}时, 为重度污染.

(3) 兰州市土壤污染主要集中在西固区北部的工业园区、城关区东部的零散工业区以及连接城关区与其他3区的狭长路段, 显示出兰州市土壤污染主要为"交通+工业型".

致谢 兰州大学化学化工学院胡征指导并参与重金属含量测定, 在此表示感谢.

参考文献

1 Kapička A, Petrovský E, Ustjak S, et al. Proxy mapping of fly-ash pollution of soils around a coal-burning power plant: A case study in Czech Republic. J Geochem Explor, 1999, 66: 291–297
2 Flanders P J. Identifying fly ash at a distance from fossil fuel power stations. Environ Sci Technol, 1999, 33: 528–532
3 Ďurža O. Heavy metals contamination and magnetic susceptibility in soil around metallurgical plant. Phys Chem Earth, 1999, 24: 541–543
4 Jeleńska M, Hasso-Agopsowicz A, Kopcewicz B, et al. Magnetic properties of the profiles of polluted and non-polluted soils: A case study from Ukraine. Geophys J Int, 2004, 159: 104–116
5 Hay K L, Dearing J A, Baban S M J, et al. A preliminary attempt to identify atmospherically derived pollution particles in English topsoils from magnetic susceptibility measurements. Phys Chem Earth, 1997, 22: 207–210
6 Blundell A, Dearing J A, Boyle J F, et al. Controlling factors for the spatial variability of soil magnetic susceptibility across England and Wales. Earth-Sci Rev, 2009, 95: 158–188
7 Blundell A, Hannam J A, Dearing J A, et al. Detecting atmospheric pollution in surface soils using magnetic measurements: A reappraisal using an England and Wales database. Environ Pollut, 2009, 157: 2878–2890
8 Canbay M, Aydin A, Kurtulus C. Magnetic susceptibility and heavy-metal contamination in topsoils along the Izmit Gulf coastal area and IZAYTAS (Turkey). J Appl Geophys, 2010, 70: 46–57
9 Karimi R, Ayoubi S, Jalalian A, et al. Relationships between magnetic susceptibility and heavy metals in urban topsoils in the arid region of Isfahan, central Iran. J Appl Geophys, 2011, 74: 1–7
10 Hanesch M, Scholger R. Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic Susceptibility measurements. Environ Geol, 2002, 42: 857–870
11 Petrovský E, Kapička A, Jordanova N, et al. Magnetic properties of alluvial soils contaminated with lead, zinc and cadmium. J Appl Geophys, 2001, 48: 127–136
12 Zhang C X, Qiao Q Q, John D A, et al. Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. Environ Pollut, 2011, 159: 3057–3070
13 Desenfant F, Petrovský E, Rochette P. Magnetic signature of industrial pollution of stream sediments and correlation with heavy metals: Case study from South France. Water Air Soil Pollut, 2004, 152: 297–312
14 Jordanova D, Veneva L, Hoffmann V, et al. Magnetic susceptibility screening of anthropogenic impact on the Danube River Sediments in Northwestern Bulgaria–Preliminary results. Studia Geophys Geod, 2003, 47: 403–418

15 Evans M E, Heller F. Environmental Magnetism-Principles and Applications of Environmagnetics. Amsterdam: Acdemic Press, 2003. 1–299
16 Lauf R J, Harris L A, Rawlston S S. Pyrite framboids as the source of magnetic spheres in fly ash. Environ Sci Technol, 1982, 16: 218–220
17 Boyko T, Scholger R, Stanjek H, et al. Topsoil magnetic susceptibility mapping as a tool for pollution monitoring: Repeatability of *in situ* measurements. J Appl Geophys, 2004, 55: 249–259
18 Oldfield F, Hunt A, Jones M D H, et al. Magnetic differentiation of atmospheric dusts. Nature, 1985, 317: 516–518
19 Xia D S, Chen F H, Bloemendal J, et al. Magnetic properties of urban dustfall in Lanzhou, China, and itsenvironmental implications. Atmos Environ, 2008, 42: 2198–2207
20 夏敦胜, 杨丽萍, 马剑英, 等. 中国北方城市大气降尘磁学特征及其环境意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37: 1073–1080
21 Muxworthy A R, Schmidbauer E, Petersen N. Magnetic properties and Mössbauer spectra of urban atmospheric particulate matter: A case study from Munich, Germany. Geophys J Int, 2002, 150: 558–570
22 Goddu S R, Appel E, Jordanova D, et al. Magnetic properties of road dust from Visakhapatnam(India)—Relationship to industrial pollution and road traffic. Phys Chem Earth, 2004, 29: 985–995
23 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. 科学通报, 2008, 53: 446–455
24 Wang G, Oldfield F, Xia D S, et al. Magnetic properties and correlation with heavy metals in urban street dust: A case study from the city of Lanzhou, China. Atmos Environ, 2012, 46: 289–298
25 Bućko M S, Magiera T, Johanson B, et al. Identification of magnetic particulates in road dust accumulated on roadside snow using magnetic, geochemical and micro-morphological analyses. Environ Pollut, 2011, 159: 1266–1276
26 胡守云, 段雪梅, 沈明洁, 等. 北京首钢工业区大气重金属污染树叶的磁学响应. 科学通报, 2008, 53: 437–445
27 Maher B A, Moore C, Matzka J. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. Atmos Environ, 2008, 42: 364–373
28 张春霞, 黄宝春, 李震宇, 等. 高速公路附近树叶的磁学性质及其对环境污染的指示意义. 科学通报, 2006, 51: 1459–1468
29 Mclntosh G, Gómez-Paccard M, Osete M L. The magnetic properties of particles deposited on Platanus X Hispanica leaves in Madrid, Spain, and their temporal and spatial variations. Sci Total Environ, 2007, 382: 135–146
30 Zhang C X, Huang B C, John D A, et al. Biomonitoring of atmospheric particulate matter using magnetic properties of Salix matsudana tree ring cores. Sci Total Environ, 2008, 393: 177–190
31 王博, 夏敦胜, 余晔, 等. 城市降尘磁性特征对比及其环境意义研究. 兰州大学学报(自然科学版), 2010, 46: 11–17
32 王博, 夏敦胜, 余晔, 等. 环境磁学在监测城市河流沉积物污染中的应用. 环境科学学报, 2011, 31: 1979–1991
33 贾佳, 夏敦胜, 魏海涛, 等. 黄土高原西部典型古土壤与黄土的磁学特征及其古气候意义. 兰州大学学报(自然科学版), 2010, 46: 26–40
34 Thompson R, Oldfield F. Environmental Magnetism. London: Allen & Unwin, 1986. 1–34
35 Deng C L, Zhu R X, Jackson M J, et al. Variability of the temperature-dependent susceptibility of the Holocene eolian deposits in the Chinese Loess Plateau: A pedogenesis indicator. Phys Chem Earth, 2001, 26: 873–878
36 Liu Q S, Deng C L, Yu Y, et al. Temperature dependence of magnetic susceptibility in an argon environment: Implications for pedogenesis of Chinese loess/palaeosols. Geophys J Int, 2005, 161: 102–112
37 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. 地学前缘, 2006, 13: 168–179
38 Dearing J A, Dann R J L, Hay K L, et al. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. Geophys J Int, 1996, 124: 228–240
39 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 329–483
40 Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, et al. Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. Helgoland Mar Res, 1980, 33: 566–575
41 Angulo E. The Tomlinson pollution load index applied to heavy metal “Mussel-Watch” data: A useful index to assess coastal pollution. Sci Total Environ, 1996, 187: 19–56
42 Nemerow N L. Scientific Stream Pollution Analysis. Washington D C: Scripta Book Co. 1974. 1–358
43 旺罗, 刘东生, 吕厚远. 污染土壤的磁化率特征. 科学通报, 2000, 45: 1091–1094