

葫芦岛市土壤磁化率与重金属元素分布规律及其相关性研究

依艳丽, 谷微微, 张大庚, 栗杰

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110161)

摘要: 通过对 185 个地表土样、4 个剖面土样的磁参数与化学分析测试, 对葫芦岛市土壤磁化率与重金属元素分布规律、成因及两者的相关性进行了研究。结果表明: ①研究区表层土壤磁化率值高低悬殊, 部分土样明显超过一般标壤的正常磁化率值。并且其基本理化性质的值均在正常范围以内, 说明还有其他因素对土壤磁化率产生影响。②剖面土壤磁化率值与重金属元素含量总体上均呈向下递减的相同趋势。土壤重金属元素含量与土壤磁化率值垂向变化特征基本一致。③研究区土壤磁化率值与重金属元素 Pb、Zn、Hg、Ni 的含量呈极显著正相关, 与 Cu 的含量呈显著正相关。且土壤磁化率值与 Pb 含量的相关性在 Pb 含量达到污染的地区呈极显著正相关, 反之则不显著, 这有力说明过量的重金属 Pb 很可能对土壤磁化率产生影响。

关键词: 土壤磁化率; 重金属; 葫芦岛市

中图分类号: X53; X833

随着我国经济的发展, 人们的经济生活水平在逐渐提高, 工农业也在蓬勃发展。与此同时, 我们也面对着越来越严重的环境污染问题。由于环境问题而导致的污染公害事件使人们不得不重视土壤重金属的监测和控制。目前, 国内土壤污染的详细调查工作以及对一个地区土壤污染物质种类、污染程度的研究和资料并不全面和系统。国家有关部门也正在推动全国性的与土壤质量有关的调查。因此, 对各地区的系统、准确的污染调查研究是我们今后工作的重点, 对实际生产和科学研究都是非常有意义的。

土壤磁性是土壤本身的固有性质, 它的强弱常用磁化率来表示。在工农业发达地区, 评价区域土壤环境质量, 进行环境监测时, 可以先用磁化率方法进行全面调查, 而后再根据磁化率结果选择异常点进行有针对性的研究。迄今, 土壤磁化率值已应用于检测土壤界线, 判断土壤发生类型、发育程度、肥力状况、重金属污染情况, 研究土壤侵蚀和水文状况中侵蚀泥沙的来源。通过对土壤、现代湖泊及河流沉积物、粉尘、植物等不同对象的环境磁学研究, 探讨其在环境污染领域的应用, 已经成为环境磁学研究的新热点。如 Beckwith 等^[1]曾研究了城市来源沉积物中重金属和磁性的关系; Carador 等^[2]曾探讨了葡萄牙塔霍河 VI 盐化沼泽地沉积物中重金属的积聚与磁性情况; Williams^[3]在苏格兰 Loch Dee 盆地采用磁化率曲线对比了沉积物中重金属的化学分析; Rubio 等^[4]研究了潮下带沉积物特征、重金属分布和磁性的关系。在我国, 对于用磁学手段监测土壤污染的研究也已有开展, 如在长江口南岸^[5]、南京^[6]、福建^[7]、太湖^[8]、浙江西

苕溪^[9]、湖州^[10]、上海^[11]、广东大宝山^[12]、洛阳、武汉、徐州、兰州、上海等地已有研究。但讨论结果并没有完全达成共识, 且在棕壤上还没有过调查, 有待于进一步研究。

为探讨这个问题, 本研究选择了辽宁省重金属污染较为严重的地区, 即选择有着较长污染史(1937—1997年)的葫芦岛市为研究区^[13], 在该区土壤污染状况调查发现有 Cd、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 的严重污染的基础上, 通过 185 个地表土样、4 个剖面土样对表层土壤和部分土壤剖面开展了尝试性的土壤磁化率与重金属元素全量分布规律及其相关性的研究。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究区为葫芦岛市的连山区和龙港区, 位于辽宁省西南部地区, 东经 119°13′~121°02′, 北纬 39°59′~41°14′, 东临渤海, 总面积为 1029 km²。本区主要以海拔 600 m 以下低山、丘陵及平原为主。该区域为中温带半湿润大陆季风气候区, 无霜期 155~180 天, 冬季以东北风为主, 夏季以西南风为主。种植制度基本上是一年一熟, 主要作物为玉米、高粱、大豆。

1.2 土壤样品采集

供试土样采自葫芦岛市连山区、龙港区, 依照网格法标注采样点, 利用 GPS 定位。采集土壤样品总计 255 个, 其中根据污染程度采集的典型剖面点 4 个, 分为 0~20、20~40、40~60、60~80 cm 及 80~100 cm 5 个层次, 表层土壤(0~20 cm)样品 185 个点。其基本理化性质见表 1。

表 1 土壤理化性质统计值

Table 1 Physic-chemical properties of studied soils

理化性质	范围	平均值	标准差	变异系数
有机质 (g/kg)	11.4 ~ 28.3	14.8	4.2	0.28
pH	4.75 ~ 8.69	6.27	0.98	0.16
黏粒含量 (g/kg)	162.3 ~ 319.6	232.9	41.4	0.17
粉粒含量 (g/kg)	124.1 ~ 252.0	183.9	30.8	0.16
总 Fe (g/kg)	26.5 ~ 79.9	45.4	10.8	0.24
CEC (cmol/kg)	12.63 ~ 37.30	29.10	10.01	0.32

1.3 研究方法

1.3.1 土壤磁化率的测定 样品在室内风干后,通过 2 mm 孔径的筛子,均用直径 2.54 cm、高 3 cm 无磁性塑料小圆盒装载,质量平均约 10 g 左右。应用英国 Bartington MS2 型双频磁化率仪进行低频 (0.47 kHz) 和低频 (4.7 kHz) 磁化率的测定,并算出高频磁化率 (χ_{hf}) 和低频磁化率 (χ_{lf})。磁化率单位 $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

1.3.2 土壤样品重金属含量的测定 测定依据:国家标准方法及美国环保局 (US EPA) 的 Method 3050B 测定方法。其中,土壤重金属全量的测定采用 1:1 硝酸-高氯酸消煮,原子吸收分光光度计测定;土壤基本理化性质测定采用李酉开《农业常规分析方法》中介绍的有关方法^[14]。

2 结果与讨论

2.1 土壤磁化率

磁化率是反映物质磁化难易程度的指标,数值上等于磁化强度和磁场强度的比值。通常低频磁化率 (χ_{lf}) 的值比高频磁化率 (χ_{hf}) 略高,当磁性矿物颗粒的弛豫时间与产生磁场的频率相同或只有其一半时,这些颗粒对磁化率作贡献。随着磁场频率的增加,超细颗粒磁性矿物的弛豫时间将大于磁化率的测试时间,这部分颗粒将被锁住,不再对磁化率有贡献,所以,包括超细颗粒超顺磁矿物的样品,其低频磁化率大于高频磁化率^[15]。这是由于样品中细颗粒磁性矿物对高频磁场的滞后所致。但这两个参量的变化趋势是一致的,因此,下面仅讨论低频磁化率 (χ_{lf}) (简称磁化率 χ)。

2.1.1 表层土壤磁化率 在所采回的全部土样中土壤磁化率值高低悬殊。磁化率值最低为 $25 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 最高值为 $701 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。其中, 84.9% 的土样磁化率 $< 200 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 73.5% 的土样磁化率 $< 150 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 48.6% 的土样磁化率 $< 100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 9.2% 的样品磁化率 $> 200 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 5.9%

的样品磁化率 $> 300 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

棕壤的磁化率一般在 $60 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 之间,平均在 $80 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 左右,很少低于 $50 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 或高于 $150 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。而研究区土壤有 51.4% 的土样磁化率值 $> 100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 26.5% 的土样磁化率值 $> 150 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 明显超过一般棕壤的正常磁化率值。对土壤磁化率产生影响的因素很多且很复杂,目前已经有研究指出有机质含量、黏粒含量、总 Fe 量、CEC 等对土壤磁化率值均有影响。但研究区土壤的基本理化性质值均在正常范围以内,如表 1 所示,而磁化率值却明显超过棕壤的正常磁化率值,说明还有其他因素对土壤磁化率产生影响。

表层土壤磁化率增强的机理一直在探讨之中^[16]。研究发现表层土壤磁化率增强与有机质的表聚性、农药化肥的过量使用、工业粉尘的飞散、工业“三废”的干扰、生活垃圾的排放等因素有关^[17-20]。Heller 等^[21]、Strzyszc 等^[22]研究了波兰上塞利西亚土壤的磁性,指出这种表土磁化率增强不是风化或者自然界顺磁矿物的碎屑沉积所致,而是人类活动造成的工业灰尘和大气悬浮物的输入所致。Dearing 等^[23]研究发现磁性增强的表土中主要是超顺磁颗粒,其中只有少量的稳定单畴或假单畴颗粒与磁细菌有关。土壤磁性增强在于 Fe 的输入和生物作用 (发酵和诱导成矿机制),而磁细菌作用不是很明显。有关这方面的研究还有待进一步深入。

2.1.2 剖面土壤磁化率 对不同土壤剖面进行磁化率采样分析的结果表明,这几个剖面的地表样品磁化率值均明显地高出地表以下样品的磁化率值,且随着深度的增加大体上呈下降趋势 (图 1),且各地从地表至地下磁化率值发生突变的深度都在地表以下 30 cm 处。各土壤剖面重金属元素含量的变化趋势及突变深度与土壤磁化率大致相同,见图 2、3。在成土过程中,土壤中磁性矿物的形成、转化及其在各级土粒中的分配,氧化铁矿物、黏粒、含铁胶膜和结核以及有机铁络合物等形成、淋移和积聚水份状况、有机质含

量等等都可能引起土壤剖面中磁化率的变化^[24-25]。

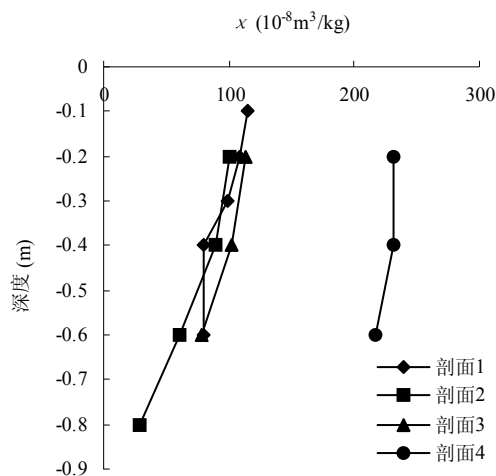


图 1 土壤剖面磁化率值的变化

Fig. 1 Magnetic susceptibility variation in the soil profiles

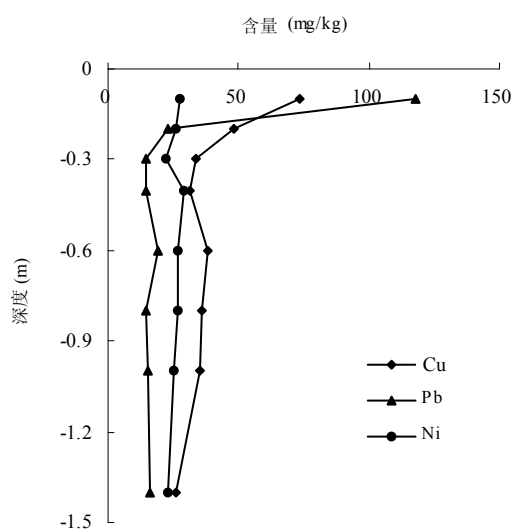


图 2 剖面 1 重金属分布

Fig. 2 Vertical variations of heavy metal in soil profile 1

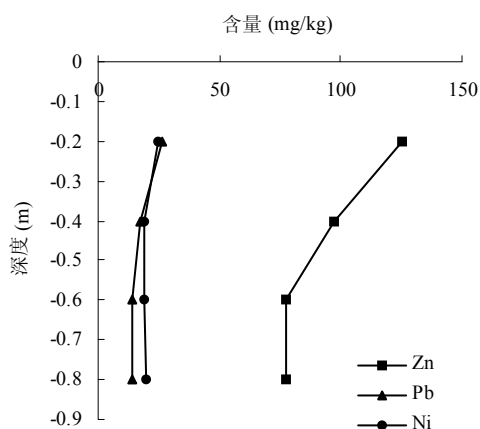


图 3 剖面 4 重金属分布

Fig. 3 Vertical variations of heavy metal in soil profile 4

2.2 土壤重金属元素

本研究区域分为龙港区和连山区，龙港区面积为 130 km²，葫芦岛锌厂就位于该区，连山区面积为 899 km²。如表 2 所示，龙港区土壤重金属含量普遍较高。60% 的土壤样品 Cu 超过 50 mg/kg，尤其是锌厂附近的土壤，其 Cu 含量均在 100 mg/kg 以上，说明锌厂周围的土壤已经受到锌厂排放的 Cu 的干扰。88% 的土壤样品 Zn 含量超过 200 mg/kg，46% 的土壤样品 Zn 含量超过或接近 1000 mg/kg，由此可知，锌厂产生的重金属 Zn 已经影响到整个龙港区的土壤。Hg 的含量变化也是比较大的，但我们发现含量很高的样品只有 8 个，而且是集中在稻池的附近，而这里正是五里河流经的地方，说明土壤中 Hg 的来源不只是锌厂，可能还有来自城市垃圾和城区化工厂的 Hg。虽然 Pb 的变化范围不如 Zn、Hg 那样显著，但也有 22% 的土壤样品 Pb 含量超过了 100 mg/kg。同样，在龙港区土壤中 Pb 的分布与 Zn 是类似的，Pb 含量高的样品主要分布在锌厂附近。龙港区土壤中 Ni 的含量相对变化不大，分布较均匀。

葫芦岛连山区没有类似葫芦岛锌厂那样的大型的重金属污染源，但在连山区有全国最大的钼矿，葫芦岛城区也位于该区，因此，它的重金属含量与龙港区是不同的。与龙港区相比，连山区土壤重金属含量普遍较低。Cu、Zn、Hg 和 Pb 的含量是龙港区土壤重金属含量的 1/3 ~ 1/6。土壤 Cu 含量在 50 mg/kg 以上的只有 9 个点，Cu 含量在 100 mg/kg 以上的只有靠近龙港区的新地号、牛营子以及杨杖子的钼矿区，说明钼矿对土壤 Cu 有一定的干扰，而龙港区锌厂对绝大多数连山区土壤中 Cu 的影响还是不显著的。有 10% 的土壤样品 Zn 含量超过 200 mg/kg，大多分布在接近龙港区的新地号和牛营子一带及城市周边，而土壤 Zn 含量接近 1000 mg/kg 的土壤样品只有位于龙港区边缘的大东山一点。含 Hg 量较高的点分布在杨杖子的钼矿区，其他地点则含量变化不显著。说明钼矿是连山区土壤 Hg 偏高的主要来源。Pb 与 Hg 的分布趋势一致，只有 5 个位于杨杖子钼矿区的土壤样品中 Pb 含量较周围土壤明显偏高。Ni 的含量依然相对变化不大，分布较均匀。只有在凉水井子和下兰家沟一带 Ni 含量有些偏高，具体原因目前尚不清楚。

2.3 土壤磁化率与重金属元素相关性分析

土壤磁性可由磁性矿物如磁铁矿、赤铁矿等产生，或可以由近 Fe 元素如 Mn、Ni、Co、Cr、Ti、Al、Mg 等产生，也可以由重金属元素 Cd、Hg、Pb、Zn 等

与含 Fe 或近 Fe 元素结合形成的含磁细菌的络合物、螯合物或其他化合物产生。因此,土壤磁化率与土壤重金属含量之间有一定的相关性。

为了进一步了解磁化率与重金属元素之间的相关性,笔者对 185 个表层土壤样品和 4 个剖面土壤样品进行了详细的研究。结果表明,葫芦岛市表层土壤

磁化率值与重金属元素 Pb、Zn、Hg、Ni 的含量呈极显著正相关,与 Cu 的含量呈显著正相关,见图 4

(注:在数据整理时考虑到部分元素如近 Fe 元素 Ni 对土壤磁性影响很大,容易掩盖其他元素对土壤磁性的贡献,因此剔除部分数据。)。这里要指出的是,在 Pb

表 2 研究区土壤重金属含量范围及平均值 (mg/kg)

Table 2 Range and mean values of soil heavy metal element contents in the studied region

重金属	龙港区		连山区	
	范围	平均值	范围	平均值
Ni	15.65 ~ 43.90	27.96	11.30 ~ 60.03	28.31
Zn	46.02 ~ 1466	745.67	35.75 ~ 996	126.86
Pb	23.36 ~ 217.07	80.24	14.13 ~ 120.05	39.10
Cu	15.18 ~ 238.55	82.74	8.55 ~ 159.75	27.18
Hg	0.13 ~ 5.53	0.67	0.09 ~ 0.56	0.24

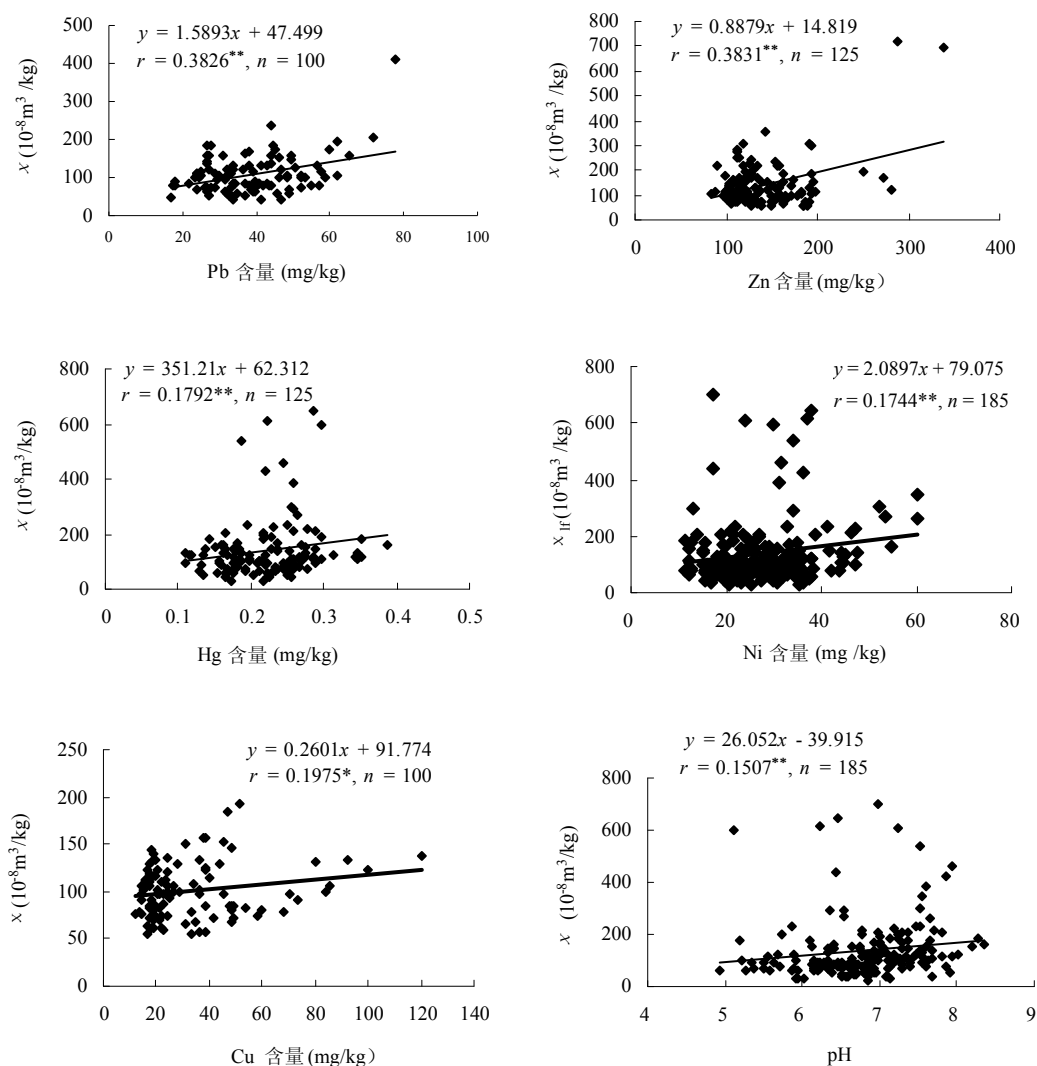


图 4 磁化率与 Pb、Zn、Hg、Ni、Cd、Cr 含量及 pH 的相关性

Fig. 4 Relationship between soil magnetic susceptibility and contents of Pb, Zn, Hg, Cd, Cr and pH

含量未达到污染的地区, 土壤磁化率值与 Pb 含量的相关性不显著, 且磁化率值在 $42 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg} \sim 186 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 范围 (图 5); 而在 Pb 污染地区土壤磁化率值与 Pb 含量呈极显著正相关, 且磁化率值在 $43 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg} \sim 412 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 范围, 部分土样明显超过一般棕壤的磁化率范围 ($60 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg} \sim 100 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$) (图 6)。显然, 过量的重金属 Pb 很可能对土壤磁化率产生了一定的影响。

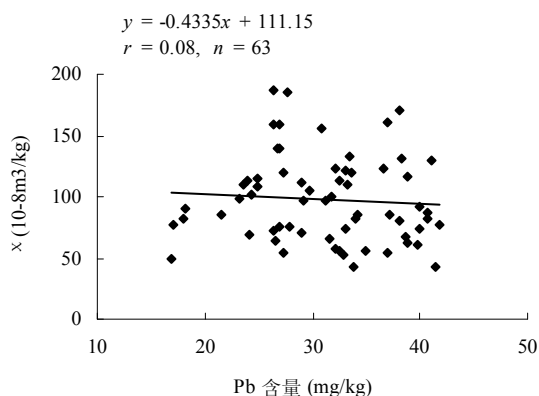


图 5 非 Pb 污染地区磁化率与 Pb 含量的相关性

Fig. 5 Relationship between magnetic susceptibility and content of Pb in non-Pb polluted area

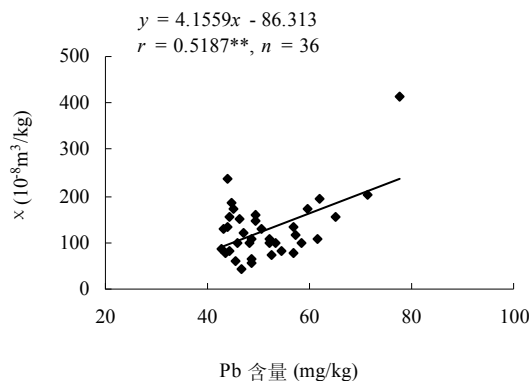


图 6 Pb 污染地区磁化率与 Pb 含量的相关性

Fig. 6 Relationship between magnetic susceptibility and content of Pb in Pb-polluted area

3 结论

通过对葫芦岛市土壤磁化率和重金属元素含量在平面和剖面上的分布规律和成因探讨, 及两者的相关性分析, 获得如下认识:

(1) 研究区表层土壤磁化率值高低悬殊 ($25 \times$

$10^{-8} \text{m}^3/\text{kg} \sim 701 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$)。其中, 部分土样土壤磁化率之值明显超过一般棕壤 ($60 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg} \sim 100 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$) 的正常磁化率值。并且研究区土壤的有机质含量、黏粒含量、总 Fe 量、CEC 等基本理化性质的值均在正常范围以内, 不足以对土壤磁化率产生如此大的影响, 可见还有其他因素对土壤磁化率产生影响。

(2) 研究区土壤剖面中, 表层土壤磁化率值均明显高出地表以下样品的磁化率值, 且随着深度的增加均呈下降趋势; 表层土壤重金属元素含量均高于地表以下土样的重金属含量, 且随着剖面深度的增加急剧下降。剖面土壤磁化率值与剖面土壤重金属元素含量的垂向变化特征基本一致。

(3) 研究区土壤磁化率值与重金属元素 Zn、Hg、Ni 的含量呈极显著正相关, 与 Cu 的含量呈显著正相关。在 Pb 含量未达到污染的地区, 土壤磁化率值与 Pb 含量的相关性不显著; 而在 Pb 污染地区, 土壤磁化率值与 Pb 含量呈极显著正相关。这有力说明过量的重金属 Pb 很可能对土壤磁化率产生影响。

参考文献:

- [1] Beckwith PR, Ellis JB, Revitt DM. Heavy metal and magnetic relationships for urban source sediments. *Physics Earth Planet*, 1986, 42: 67-75
- [2] Carador I, Vale C, Catarino F. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salts marshes, Portugal. *Estuaries. Coast and Shelf Sci*, 1986, 42: 393-403
- [3] Williams TM. A sedimentary record of the deposition heavy metals and magnetic oxides in the Loch Dee basin, Galloway, Scotland, since c.1500. *The Holocene*, 1991, 1: 142-150
- [4] Rubio B, Pye K, Rac JE, Rey D. Sedimentological characteristics, heavy metal distribution and magnetic properties in subtidal sediments. *Ria de Pontevedra, NW Spain. Sedimentology*, 2001, 48(6): 1277-129
- [5] 张卫国, 俞立中. 沉积物磁性测量对铁还原的指示及其在重金属污染研究中的应用. *科学通报*, 1998, 43(19): 37-43
- [6] 谢昌仁, 李福春, 王立波, 金章东, 潘根兴. 南京老虎山黄土—古土壤剖面不同粒级组分的磁化率及其古气候意义. *土壤通报*, 2004, 35 (2): 159-162
- [7] 据宜太, 王少怀, 张庆鹏, 旺罗, 邓成龙. 福建三明地区被污染土壤的磁学性质及其环境意义. *地球物理学报*, 2004, 47(2): 282-288
- [8] 姜月华, 王润华, 康晓钧. 长三角湖州市土壤磁化率与铜、锌有效量和全量分布规律. *资源调查与环境*, 2006, 27(3):

223-231

- [9] 闫海涛, 朱育新, 胡守云, Hofmann V. 西苳河流域重金属污染磁学研究及多元分析. 中国环境科学, 2004, 24(4): 385-389
- [10] 姜月华, 殷鸿福, 王润华, 康晓钧. 潮州市土壤磁化率与重金属元素分布规律及其相关性研究. 吉林大学学报 (地球科学版), 2005, 5(5): 653-666
- [11] 方圣琼, 胡雪峰, 徐巍, 巫和听, 许世远. 长江口潮滩沉积物的性状对重金属积累的影响. 环境化学, 2005, 24(5): 586-589
- [12] 杨小强, 张轶男, 张澄博, 付善明, 周永章. 矿山重金属污染土壤的磁化率特征及其意义. 中山大学学报, 2006, 45(4): 98-102
- [13] 李亮亮. 葫芦岛市区土壤重金属污染及迁移转化规律 (博士学位论文). 沈阳: 沈阳农业大学, 2006: 42-59
- [14] 李西开. 农业常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983: 125-128
- [15] 邓成龙, 袁宝印, 胡守云, 刘东升, Kenneth L Verosub, 韩家懋, 郭正堂, 吕厚远. 环境磁学某些研究进展评述. 海洋地质与第四纪地质, 2000, 20 (2): 93-101
- [16] 闫海涛, 胡守云, 朱育新. 磁学方法在环境污染研究中的应用. 地球科学进展, 2004, 19 (2): 230-235
- [17] 王爱华, 王力波, 周汉民. 宁沪高速公路句容段两侧土壤磁化率异常与重金属元素的关系研究. 江苏地质, 2006, 30 (3): 172-176
- [18] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 城市土壤磁化率特征及其环境意义. 华南农业大学学报, 2001, 22 (4): 26-28
- [19] 李晓庆, 胡雪峰, 孙为民, 张甘霖. 城市土壤污染的磁学监测研究. 土壤, 2006, 38(1): 66-74
- [20] 韩晓非, 柳云龙, 陈永强, 俞立中. 磁性参数在红壤退化评价指标中的应用. 土壤通报, 2003, 34(1): 21-24
- [21] Heller F, Strzyszc Z, Magiera T. Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland. Journal of Geophysical Research, 1998, 103 (17): 767-774
- [22] Stizyszc Z, Magiera T. Heller F. The influence of industrial immissions on the magnetic susceptibility of soils in upper Silesia. Studia Geophysica et Geodaetica, 1996, 40: 276-286
- [23] Dearing JA, Hannam JA, Anderson AS. Magnetic, geochemical and DNA properties of highly magnetic soils in England. Geophysical Journal International, 2001, 144: 183-196
- [24] 刘秀铭, 刘东生, Heller F, 许同春. 黄土频率磁化率与古气候冷暖变换. 第四纪研究, 1990, (1): 42-49
- [25] 卢升高, 俞劲炎, 张卫国, 俞立中. 土壤氧化铁的磁性参数及其应用. 土壤通报, 1999, 30(4): 160-162

Distribution of Soil Magnetic Susceptibility and Heavy Metal Elements and Their Correlativity in Huludao City

YI Yan-li, GU Wei-wei, ZHANG Da-geng, LI Jie

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: Based on the data of magnetic parameters and chemical analyses of 255 samples (185 from surface soils and other from 4 soil profiles), the distributions of soil magnetic susceptibility, heavy metal element contents, their origins and correlation were studied in Huludao City. The result revealed that: ①the magnetic susceptibility of the surface soils had obvious divergence, some were higher than those of common brown soil, but their basic physical and chemical properties were still within the normal ranges, thus, it suggested that the magnetic susceptibility may be promoted by others factors. ②both the magnetic susceptibility and heavy metal element contents decreased downwards in soil profiles, sharming the same vertical variation tendency. ③there were extremely significant correlations between the magnetic susceptibility and the contents of Pb, Zn, Hg, and Ni, significant correlation between the magnetic susceptibility and the contents of Cu. In Pb-polluted area, there was extremely significant correlations between the magnetic susceptibility and Pb content, but no correlation in non-Pb polluted area, it effectively proved that Pb may increase the magnetic susceptibility.

Key words: Soil magnetic susceptibility, Heavy metal element, Huludao City