

# 北京东郊 722 土壤垂向剖面重金属污染的磁学响应及其统计意义

沈明洁<sup>1,2</sup>, 胡守云<sup>1</sup>, U. Blaha<sup>3</sup>, 闫海涛<sup>1,2</sup>, W. Rösler<sup>3</sup>,  
E. Appel<sup>3</sup>, V. Hoffmann<sup>3</sup>

1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 江苏南京 210008

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

3. 德国图宾根大学地质与古生物研究所, 图宾根 72076

**摘要:** 对北京城东附近某苗圃内典型的土壤污染剖面进行了环境磁学和地球化学分析, 发现某些重金属 (Pb、Zn、Sr、Ba、Cu) 和磁性参数呈现相同的垂向变化趋势, 都在 37 cm 以上显示高值区, 磁化率均值达到  $192.02 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 如 Pb 含量达到 67.62 mg/kg, 而在 37 cm 以下, 明显属低值区, 磁化率均值只有  $18.38 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , Pb 含量也只有 23.43 mg/kg. 借助于指标聚类分析和主成分分析方法, 揭示出各种指标之间的内在联系, 表明磁参数与 Pb、Zn、Sr、Ba、Cu 等元素显著相关, 彼此的相关系数都达到 0.90 以上, 属于同一类别的隶属度在 80% 以上, 说明磁指标可以作为这些重金属污染的一种代用指标. 利用模糊 C 均值聚类分析分辨出了土壤上部污染物堆积层和下部未污染土壤背景 2 种不同的特征段.

**关键词:** 污染; 土壤; 重金属; 环境磁学; 多元统计.

中图分类号: P575; P532

文章编号: 1000-2383(2006)03-0399-06

收稿日期: 2005-07-06

## Magnetic Responses to Heavy Metal Pollution and Its Statistics Significance for Site 722 Soil Vertical Profile in Eastern Beijing

SHEN Ming-jie<sup>1,2</sup>, HU Shou-yun<sup>1</sup>, U. Blaha<sup>3</sup>, YAN Hai-tao<sup>1,2</sup>, W. Rösler<sup>3</sup>,  
E. Appel<sup>3</sup>, V. Hoffmann<sup>3</sup>

1. *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*

2. *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

3. *Institute of Geology and Paleontology, University of Tuebingen, Tuebingen 72076, Germany*

**Abstract:** Two short cores were obtained from a tree nursery in eastern Beijing city, and gray-black pollutants can be found within the uppermost 37 cm of the soil profile. All of them were measured, and one of them, profile BJ722 of 90 cm length, is discussed in detail in this paper. Magnetic measurements, element contents and grain size analysis were carried out to understand the vertical characteristics of magnetic minerals and heavy metals in soil from anthropogenic pollutants, as well as the relationship between magnetic parameters and heavy metals. Magnetic proxies show similar pattern comparing to heavy metal elements, with higher concentration above 37 cm. Index cluster and principal component analysis indicate that strong correlation between magnetic parameters and Pb, Zn, Sr, Ba and Cu ( $R^2 > 0.90$ , membership  $> 80\%$ ). Fuzzy C-means cluster analysis (FCM) shows that anthropogenic pollutants accumulated and enriched above 37 cm. Below 37 cm, soil is unpolluted. Our work demonstrates that magnetic measurements can be used to delineate anthropogenic pollution in the soil profile and to identify the migration depth and the depth of unpolluted soil with the help of multivariate statistics.

**Key words:** pollution; soil; heavy metals; environmental magnetism; multivariate statistics.

## 0 引言

环境磁学自 20 世纪 80 年代以来,因其快速、灵敏、经济、无破坏性和信息量大等显著优点,在地质学领域应用日益广泛(刘庆生和彭信海,1996; Petrovsky and Ellwood, 1999; 张玉芬等,2005)。磁学方法在土壤调查和土壤剖面形态研究中有独特的作用。土壤污染的长期累积性、治理修复的艰难性以及对环境影响的严重性和延时性,已经受到人们的高度重视(陈怀满,1996)。一般传统的污染研究主要依赖于精确完善的化学分析技术,但不足之处在于成本高、耗时多、工作量大;而环境磁学正是适应了科学界发展快速、经济的污染监测技术的需要,并能够结合已有的标准化学方法对整个监测策略进行优化(Dekkers, 1997; Lecoanet *et al.*, 2003)。研究土壤磁学性质和金属元素的相关关系可以为土壤重金属污染监测提供一种简单、快捷、有效的手段。许多学者通过研究土壤和沉积物剖面磁性参数的垂向变化,确定了污染程度和污染历史(Heller *et al.*, 1998; Hu *et al.*, 2003)。利用磁学技术研究土壤重金属污染,是当前环境磁学发展的主要方向之一(Kapicka *et al.*, 2001; 琚宜太等,2004)。

自然界中,不同的元素具有不同的来源,在不同的环境状态下也有不同的沉积组合和迁移特征,这为查明污染元素在土壤中的累积层位、赋存状态、垂直迁移过程,探索其可能的转移对环境的潜在危害提供了线索。而正确认识土壤污染的磁学机理,阐明各种元素含量与磁学指标之间的关系,是应用环境磁学开展污染研究的关键所在。本文选择北京城东附近某苗圃内典型的污染土壤剖面,使用磁学、地球化学等分析手段,借助多元统计方法,研究土壤剖面磁学参数与元素含量之间的关系及其环境意义,应用重金属元素的某些组合特征与磁性变异特征之间的关系,区分土壤中磁性矿物的来源,为大规模的磁学调查服务,并为物源分析和污染历史研究提供科学的理论证据。

## 1 样品采集和测量

采样剖面位于北京城东某苗圃内。该苗圃曾为处理人类活动废弃物的场所,肉眼可见剖面上部掩埋了厚厚一层深灰色污染物,由表层至深部土壤质

地均为粉砂质,颜色由深灰色向灰黄色过渡,大约 37 cm 以上清晰可见污染物深灰色痕迹。利用土壤取样器(Humax, 瑞典生产)采集土壤柱样 2 根(90 cm),密封在塑料套管内带回实验室。在实验室内以 1 cm 间隔分样后,分别进行磁学和元素地球化学测试分析。

使用 AGICO 公司的 KLY-3 卡帕桥仪器测量体积磁化率( $\kappa$ )。使用 Molspin 的交变退磁仪,在 50  $\mu$ T 的直流偏置场和 0.1 T 的交变磁场峰值下获得非磁滞剩磁(ARM);使用 Molspin 的脉冲磁化仪在 1 T 的磁场下获得饱和等温剩磁(SIRM);再在其反方向加 300 mT 磁场获得等温剩磁(IRM<sub>-300mT</sub>),其比值(IRM<sub>-300mT</sub>/SIRM)视为 S。以上获得的剩磁选用 Molspin 的旋转磁力仪测量。根据测试结果,计算单位质量磁化率  $\chi$ 、ARM、SIRM 及各种比值参数。

样品自然干燥后,经磨细<100 目,在 Berghof MWS-3 微波消解系统中按 EPA 3052 方法消化反应,再加少量高氯酸蒸干溶液,最终待测溶液酸度为 5%硝酸。采用 LEEMAN LABS PROFILE 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定元素含量。以上测试除磁化率在南京大学地球科学系完成外,其余均在中国科学院南京地理与湖泊研究所完成。

磁化率热磁分析是在德国图宾根大学地质与古生物研究所使用 KLY-3 卡帕桥及 CS-3 温度装置完成,将样品首先从室温加热到 700  $^{\circ}$ C,再冷却至室温(温度间隔 2  $^{\circ}$ C 左右,升降温速率为 8~10  $^{\circ}$ C/min)。加热及冷却过程中,仪器自动测量体积磁化率( $\kappa$ )的变化。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 磁性参量与元素分析

经实验室测试,2 个土壤剖面的磁化率结果非常一致。本文仅以 BJ722 剖面为例,对污染物的垂向分布与特征进行详细分析。

**2.1.1 磁学测量结果** 土壤剖面的磁参数曲线可以反映土壤中磁性矿物随深度变化的不同特征。 $\chi$  与 SIRM 近似地指示了样品中亚铁磁性矿物(如磁铁矿)的含量。S 比值反映了样品中亚铁磁性矿物与不完整反铁磁性矿物(如赤铁矿、针铁矿)的相对比例,它随着斜交反铁磁性矿物贡献的增加而下降(Oldfield, 1991; Kenneth and Andrew, 1995)。从图 1 中可以看出,整个土壤剖面中  $\chi$  与 SIRM 随深

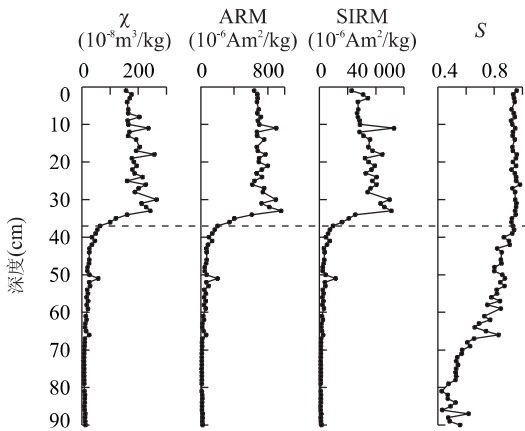


图 1 土壤剖面磁学参数的垂向变化曲线

Fig. 1 Vertical variations of magnetic parameters for soil profile

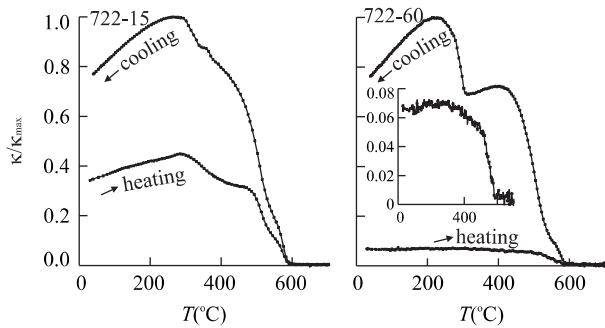


图 2 剖面不同深度样品的磁化率—温度( $\kappa$ - $T$ )变化曲线

Fig. 2 Thermomagnetic  $\kappa$ - $T$  curves of specimen at different depths

度的变化特征极为相似,  $\chi$  的平均值在上部(0~37 cm)为  $192.02 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 下部(37~90 cm)平均值只有  $18.38 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 说明土壤的亚铁磁性矿物含量随着深度变化有很大差异.  $S$  比值在剖面上部(0~37 cm)比较稳定, 平均值达到 94%, 说明亚铁磁性矿物主导了上部样品的磁性特征, 但同时存在少量斜交反铁磁性矿物. 剖面下部(37~90 cm)  $S$  比值逐渐降低, 平均值为 66%, 表明斜交反铁磁性物质的贡献逐渐增加.

**2.1.2 热磁分析结果** 热磁分析可揭示磁性矿物在加热过程中的转变规律, 有助于识别沉积物中所赋存的磁性矿物的种类, 进而提供有关土壤污染源的信息(田莉丽等, 2002; 据宜太等, 2004). 取剖面上部 15 cm 和下部 60 cm 处的样品各 1 份, 进行磁化率热磁分析, 结果由图 2 显示. BJ722-15 样品从室温到 300 °C 磁化率呈现缓慢上升, 在 300 °C 时出现一个峰值, 随后磁化率逐渐下降, 至 400 °C 附近出现拐点, 400~470 °C 之间  $\kappa$  值比较平缓. 470 °C 开始到 580 °C,  $\kappa$  迅速下降, 衰减至其基值, 表明磁铁矿是样

品磁化率的主要贡献者. 但是在中间 530 °C 左右出现拐点, 两段磁化率的衰减速度不同, 这表明其中亚铁磁性矿物的磁畴状态不同或者受到了其他组分的干扰(田莉丽等, 2002). BJ722-60 在加热到至 500 °C 左右,  $\kappa$  迅速下降, 至 580 °C 左右,  $\kappa$  衰减至其基值, 表明主要磁性矿物为磁铁矿. 冷却过程中出现的峰值可能是铁水氧化物分解, 生成了新的磁性矿物 (Wehland *et al.*, 2002).

**2.1.3 元素分布特征** 土壤在沉积过程中一般都以某种矿物、化合物的形态沉积下来, 因此土壤中的重金属元素具有一定的组合特征. 在自然情况下, 这些元素主要来自于成土母质和残落的生物物质, 一般含量比较低, 不会对人体及生态系统造成危害. 但在某些特定的人为作用过程中, 许多重金属会大量堆积在地表或被掩埋渗透到地下. 该剖面元素分析结果(图 3)显示, Pb、Zn、Sr、Ba、Cu 这些元素在剖面上具有相似的形态, 在土层上部(0~37 cm)呈异常富集分布. 对比磁性参数变化图(图 1)可以看出, 这些元素均与  $\chi$ 、ARM、SIRM 指标呈现同步的垂向变化趋势, 揭示了磁参数与重金属存在相关性, 同时也反映了这些元素具有共同的来源或相似的地球化学行为. 这是由于该剖面上部深灰色土层内堆积了很多废弃的工业、农业和生活污染物, 这些物质本身包含了磁性矿物和重金属元素, 它们在土壤中被大量释放、积累、赋存、迁移. 而剖面下部这些元素含量低而且稳定, 说明表生作用对元素分布的影响深度有限, 其物化特征、矿物和化学组成基本上反映了原始沉积物特征, 与该区背景值相当(陈同斌等, 2004). 其余一些重金属元素变化则比较稳定, 上部和下部分差异不大, 含量也在正常范围之内.

**2.2 多元统计分析**

**2.2.1 指标聚类 and 主成分分析** 指标聚类树状图可以形象地反映指标间的相似性, 有效地揭示指标间的联系和不同的组合特征. 对上述 22 个指标标准化后, 进行指标聚类分析, 结果由分类树状图形象地反映(图 4a). 图中横坐标代表指标间的距离(采用 Pearson 相关系数为距离标准), 距离越近, 两者相关性越高.  $\chi$ 、ARM、SIRM 等与 Pb、Zn、Sr、Ba、Cu 等在图中距离小于 8, 即其相关性很高, 它们之间的相关系数都在 0.9 以上, 表明上述磁参数可以作为这些金属元素含量的代用指标. 金属元素 Pb、Zn 之间相关性最高, 与 Sr、Ba、Cu 的相关性次之, 与其他元素的相关性最差, 这与图 3 所反映的曲线形态一

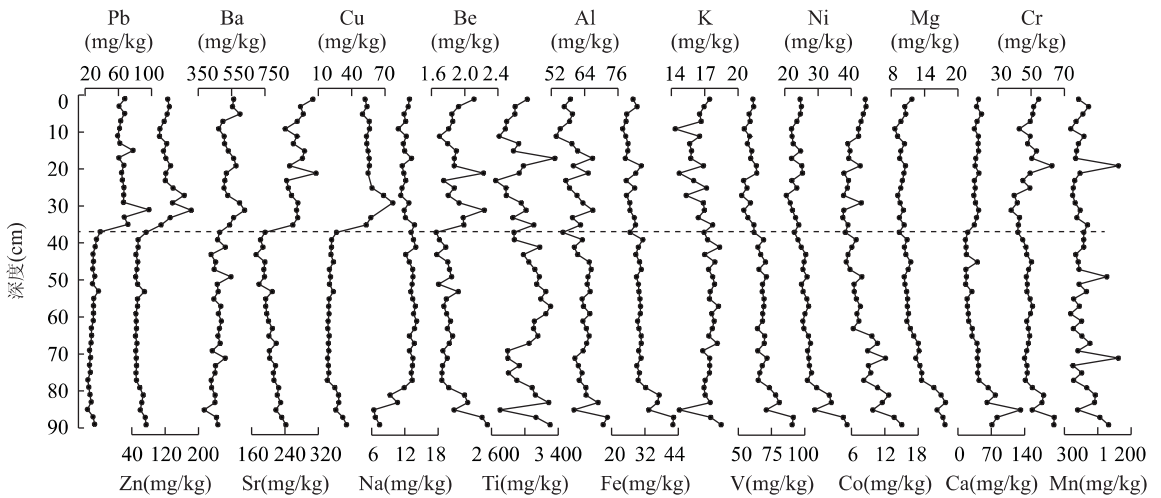


图 3 土壤剖面重金属元素含量的垂向变化曲线

Fig. 3 Vertical variations of heavy metal contents for soil profile

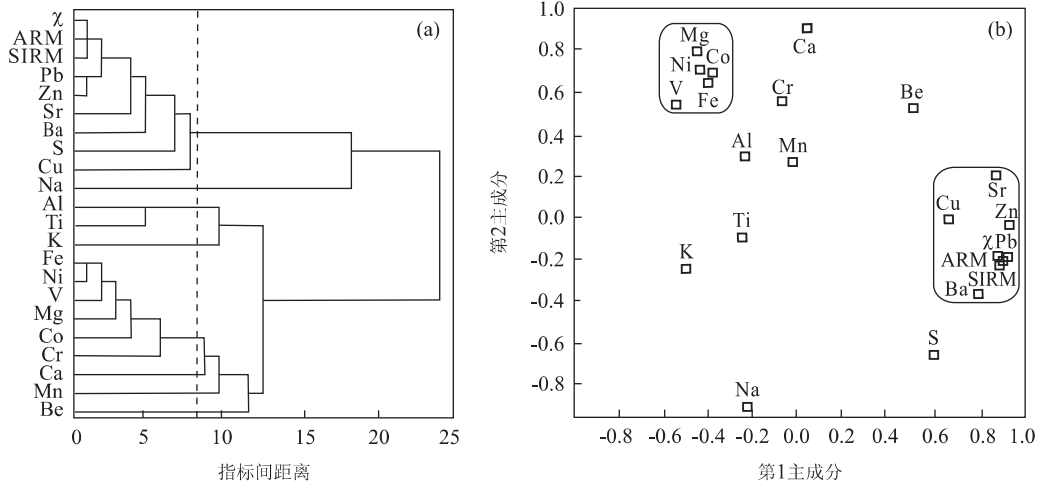


图 4 土壤剖面多元统计分析图

Fig. 4 Results of multivariate statistics for soil profile

a 和 b 分别为指标聚类树状图和主成分分析图

致。表明它们 2 组不同的元素组合特征,也表现出不同的地球化学特征(Lacey *et al.*, 2001)。第一组元素 Pb、Zn、Sr、Ba、Cu 等重金属与磁性参数相关性高。第二组元素包括一些造岩矿物和微量元素 Al、Ti、K、Fe、Ni、V、Mg、Co、Cr、Ca、Mn,与磁参数的对应关系较差,含量变化稳定。

同时利用主成分分析(principal component analysis)对上述 22 个指标进行多元统计,揭示磁学参数所表征的磁性矿物与重金属之间的内在联系(Facchinelli *et al.*, 2001)。对原始数据归一化后得到相关矩阵,然后提取特征向量大于 2、累积方差已达 82.365% 的前 3 个成分作为主成分,依次为: PC1、PC2、PC3。前 3 个主成分的贡献已经超过

80%,是众多原始变量的线性组合,能提供原始数据的足够信息。把第 1 主成分作为横坐标,第 2 主成分作为纵坐标,获得关于这 22 个指标的主成分分析得分图(图 4b)。χ、ARM、SIRM、S 比值、Pb、Zn、Ba、Cu、Sr 在第 1 主成分 PC1 中有较高的表现,占整个方差的 50.750%,表明 χ、ARM、SIRM、S 比值这些磁性参数表征的磁性矿物与这些重金属相互伴随共生,主导了受污染的土壤磁性,因此在剖面上它们有着明显的共变联系。第 2 主成分占方差的 21.550%,主要与 Fe、Mg、Ni、Co、V、Ca、Cr 等重金属相关,与土壤中磁性矿物的关系较差,因此难以用相关的磁学参数作为其相应的代用指标进行指示。其余像 Be、Al、Mn 等元素在主成分 1 和 2 中都有一定数量

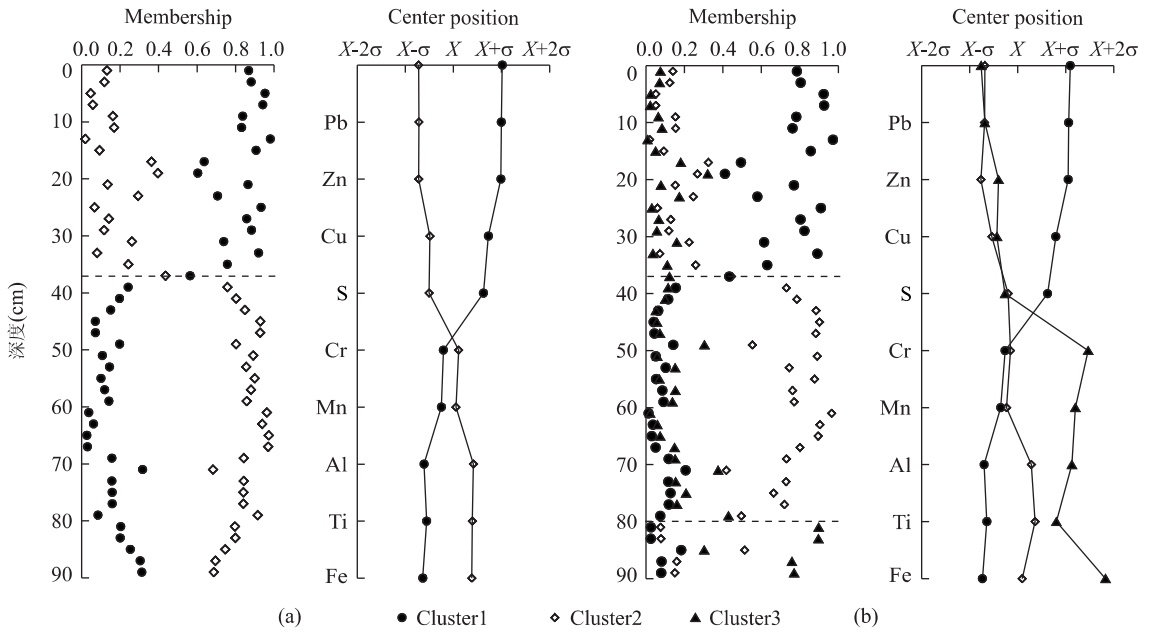


图 5 模糊 C 均值聚类分析图

Fig. 5 Results of FCM with the 2nd and 3rd clusters

a 和 b 分别是聚为两类和三类的分布图和特征图

的载荷,说明这些元素来源比较复杂,反映了外源与内源的叠加效应。

**2.2.2 模糊聚类分析** 依据上述指标聚类 and 主成分分析的结果,选取其中有代表性的指标对样品进行模糊 C 均值聚类(fuzzy C-means cluster analysis,简称 FCM)分析,进而分辨不同的特征段,了解重金属元素的垂向分布与迁移(Knab *et al.*, 2001)。从聚类的过程来看(图 5),不同类别之间差异明显,主要是由于上下部样品的磁性矿物含量、种类及重金属含量差异造成。如图 5a,当分为 2 类时,样品在 37 cm 处分为 2 段。上部(0~37 cm)样品属于第一类(cluster1)的隶属度平均都在 80% 以上,属于第二类(cluster2)的隶属度小于 30%,即认为这些样品属于第一类。这主要是因为土壤上部堆积的大量污染物中含有大量金属矿物(包括铁磁性矿物),并在相对密实的土壤界面上累积,使得剖面上部重金属含量显著增大,磁性异常增强。 $\chi$ 、Pb、Zn、Cu、S 等特征值都高出 1 个标准偏差以上。Mn、Cr 元素含量较为稳定。而第 37 cm 处的样品有 50% 左右的可能性属于第一类,又有 50% 左右的可能属于第二类,它反映了上下两段不同特征样品的过渡。下部(37~90 cm)明显属于第二类, $\chi$ 、S 比值和 Pb、Zn、Cu 特征值较低,Al、Ti、Fe 等元素含量值较高。如图 5b,当分为 3 类时,在原第二类中(80~90 cm)

样品被划分为第三类(cluster3),主要是因为这类样品已经接近基岩部分,反映了一定的地质背景。再尝试分为更多的类别时,各类特征已不明显。

### 3 结论

(1)剖面上部(0~37 cm)为人类活动污染的原位反映。亚铁磁性矿物及 Pb、Zn、Ba、Sr、Cu 等重金属元素含量相对较高,反映了人为污染物中的磁性矿物和金属元素的相对富集,结合热磁分析表明,磁铁矿主导了该段样品的磁性特征。剖面下部(37~90 cm)土壤亚铁磁性矿物含量和元素含量较低,斜交反铁磁性矿物含量相对较高,代表了原始沉积物特征和该地区土壤的自然背景。(2)指标聚类 and 主成分分析法都表明,磁参数  $\chi$ 、ARM、SIRM 与 Pb、Zn、Ba、Cu、Sr 显著相关,磁参数可以作为这些重金属的一种代用指标进行污染调查,并揭示了剖面不同元素的组合特征、物质来源和地球化学行为。多元统计分析有助于判断磁性矿物和重金属的赋存特征。剖面上部亚铁磁性矿物和重金属富集在一起,而在剖面下部主要与成土母质共生。(3)模糊聚类分析有助于准确划分样品的类别,并识别不同类别的组合特征。结合测试结果,它有助于分辨土壤中人为污染物的堆积、过渡特征及未污染土壤背景。

致谢:德国图宾根大学地质与古生物研究所提供了中方人员在德工作的经费资助及磁学实验室的便利条件,南京地理与湖泊研究所朱育新副研究员测试了元素含量,在此一并表示感谢!

## References

- Chen, H. M., 1996. Heavy metal pollution in soil-plant system. Science Press, Beijing, 71—85 (in Chinese).
- Chen, T. B., Zheng, Y. M., Chen, H., et al., 2004. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing. *Environmental Science*, 25(1): 117—122 (in Chinese with English abstract).
- Dekkers, M. J., 1997. Environmental magnetism: An introduction. *Geologie en Mijnbouw*, 76: 163—182.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ. Pollut.*, 114: 313—324.
- Heller, F., Strzyszczyk, Z., Magiera, T., 1998. Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland. *J. Geophys. Res.*, 103: 17767—17774.
- Hu, S. Y., Wang, Y. F., Zhu, Y. X., et al., 2003. Magnetic responses to acidification in Lake Yangzonghai, SW China. *Physics and Chemistry of the Earth*, 28: 711—717.
- Ju, Y. T., Wang, S. H., Zhang, Q. P., et al., 2004. Mineral magnetic properties of polluted top soils: A case study in Sanming city, Fujian Province, Southeast China. *Chinese Journal of Geophysics*, 47(2): 282—288 (in Chinese with English abstract).
- Kapicka, A., Jordanova, N., Petrovsky, E., et al., 2001. Effect of different soil conditions on magnetic parameters of power-plant fly ashes. *Journal of Applied Geophysics*, 48: 93—102.
- Kenneth, L. V., Andrew, P. R., 1995. Environmental magnetism: Past, present, and future. *Journal of Geophysical Research*, 100(B2): 2175—2192.
- Knab, M., Appel, E., Hoffmann, V., 2001. Separation of the anthropogenic portion of heavy metal contents along a highway by means of magnetic susceptibility and fuzzy C-means cluster analysis. *European Journal of Environmental & Engineering Geophysics*, 6: 125—140.
- Lacey, E. M., King, J. W., Quinn, J. G., et al., 2001. Sediment quality in Burlington Harbor, Lake Champlain, U. S. A. *Water, Air & Soil Pollution*, 126: 97—120.
- Lecoanet, H., Leveque, F., Ambrosi, J. P., 2003. Combination of magnetic parameters: An efficient way to discriminate soil-contamination sources (South France). *Environmental Pollution*, 122: 229—234.
- Liu, Q. S., Peng, X. H., 1996. A research on relationship between soil magnetism, geochemical and mineralogical features and hydrocarbon migration in Qiangtang basin, Xizang. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 21(2): 221—226 (in Chinese with English abstract).
- Oldfield, F., 1991. Environmental magnetism—A personal perspective. *Quat. Sci. Rev.*, 10: 73—85.
- Petrovsky, E., Ellwood, B. B., 1999. Magnetic monitoring of air-, land-, and water-pollution. In: Maher, B. A., Thompson, R., eds., *Quaternary climates, environments and magnetism*. Cambridge University Press, Cambridge, 279—322.
- Tian, L. L., Zhu, R. X., Pan, Y. X., 2002. Rock magnetic properties of Hannuoba basalt in Zhangbei Section. *Chinese J. Geophys.*, 45(6): 832—838 (in Chinese with English abstract).
- Wehland, F., Panaiotu, C., Appel, E., et al., 2002. The dam breakage of Baia Mare—A pilot study of magnetic screening. *Phys. Chem. Earth*, 27: 1371—1376.
- Zhang, Y. F., Li, C. A., Chen, G. J., et al., 2005. Characteristics and paleoclimatic significance of magnetic susceptibility and stable organic carbon isotopes from a bore in Zhoulao Town, Jiangnan plain. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30(1): 114—120 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈怀满, 1996. 土壤—植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 71—85.
- 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等, 2004. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究. *环境科学*, 25(1): 117—122.
- 据宜太, 王少怀, 张清鹏, 等, 2004. 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*, 47(2): 282—288.
- 刘庆生, 彭信海, 1996. 西藏羌塘盆地地表土壤的磁性、地球化学及矿物学特征与烃运移相互关系研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 21(2): 221—226.
- 田莉丽, 朱日祥, 潘永信, 2002. 张北汉诺坝玄武岩的岩石磁学性质研究. *地球物理学报*, 45(6): 832—838.
- 张玉芬, 李长安, 陈国金, 等, 2005. 江汉平原湖区周老镇钻孔磁化率和有机碳稳定同位素特征及其古气候意义. *地球科学——中国地质大学学报*, 30(1): 114—120.