

基于环境磁学响应监测林地土壤中金属元素

王钊¹, 郭宇¹, 欧阳婷萍², 郑小战¹, 朱照宇³, 石晓龙¹

(1. 广州市地质调查院, 广东 广州 510440; 2. 华南师范大学地理科学学院, 广东 广州 510631;
3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要:采集并测试广州市林地土壤样品 600 余组, 分析土壤中 As、Cr、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Ni 和磁学性质的相关性。结果表明: 土壤磁性颗粒以软磁性矿物为主, 北部以超顺磁、多畴颗粒为主, 南部以单畴、多畴颗粒为主。相关性分析表明: 北部 Cu、Ni、Cr、Cd 与较粗的磁性颗粒共存, Cd 与软磁性矿物共存, As 与超顺磁颗粒共存且为自然源; 南部相关关系不显著, Ni 和 As 来源为人为源; 不同污染程度土壤回归方程相关系数均较好, 南部深-浅层回归方程证明上述 8 种元素和磁性相关性不受自然来源或人类活动影响。

关键词:金属元素; 磁学特征; 磁性颗粒; 反演模型; 林地土壤

中图分类号: X833

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2022)06-0047-05

Monitoring of Metallic Elements in Forest Soil based on Environmental Magnetic Response

WANG Zhao¹, GUO Yu¹, OUYANG Ting-ping², ZHENG Xiao-zhan¹, ZHU Zhao-yu³, SHI Xiao-long¹

(1. Guangzhou Geological Survey Institute, Guangzhou, Guangdong 510440, China;

2. School of Geography, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China;

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: More than 600 groups of forestland soil samples in Guangzhou were collected and tested, the correlation between As, Cr, Cd, Hg, Cu, Pb, Zn, Ni and magnetic properties was analyzed. The results showed that the soil magnetic particles were mainly soft magnetic minerals. Superparamagnetic and multi-domain particles dominated in the north, single domain and multi-domain particles dominated in the south. Multiple regression analysis showed that in the north, Cu, Ni, Cr, Cd were found in coarse magnetic particles, Cd was in soft magnetic minerals, As was in superparamagnetic particles and was natural sources. While in the south, there was no significant correlation, the sources of Ni and As were anthropogenic. The correlation coefficients of the regression equations of different pollution levels of soil were good. The regression equation of deep shallow soil in the south proved that the correlation between the above 8 elements and magnetic properties was not affected by natural sources or human activities.

Key words: Metallic elements; Magnetic properties; Magnetic particle; Inversion model; Forest soil

相较于传统方法, 环境磁学已成为土壤重金属污染研究中的一种重要方法, 其以快速、灵敏、经济等众多优点而被广泛应用^[1-3]。林地类型繁多, 功能各异, 重金属分布赋存形式各不相同, 研究意义重大^[4-5]。今以广州市全域范围内林地为研究对象, 选择北部山地丘陵地区(从化—花都研究区)和南部沿海地区(南沙研究区)作为重点研究区,

采用因子分析、相关性分析、回归分析等统计方法,

收稿日期: 2021-11-15; 修订日期: 2022-09-15

基金项目: 中国地质调查局基金资助项目(DD20190291); 广州市国土资源和规划委员会基金资助项目([2017]03); 广州市“岭南英杰”后备人才基金资助项目([2019]928)

作者简介: 王钊(1987—), 男, 河北任丘人, 助理工程师, 硕士, 从事环境地质、土壤地球化学研究工作。

对土壤磁学数据空间结构和变异特征进行梳理,分析磁学参数与 As、Cr、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Ni 的关系,探讨其相关性 & 控制因素等问题,以期通过环境磁学特征反演污染元素含量,获得环境磁学的指示意义,从而把环境磁学用于土壤地质环境监测。

1 试验

1.1 研究区概况

在广州市共采集 600 余组土壤样品,重点研究区从化—花都区 (E113°16'37.62" ~ E113°31'52.24", N23°25'4.24" ~ N23°30'32.78") 选取 88 个采样点,南沙区 (E113°24'24.67" ~ E113°29'6.46", N22°45'1.75" ~ N22°50'25.84") 选取 68 个采样点。从化—花都区土地类型以灌木、乔木林地为主,成土母质主要为花岗岩、变质岩风化物;南沙区以灌木、苗圃和沿珠江少数红树林为主,成土母质主要为第四纪松散堆积物。

1.2 样品采集与前处理

样品采集依据《多目标区域地球化学调查规范 (1:250 000)》(DZ/T 0258—2014) 进行,样品为野外采集的原始土样(散样),分为 0 ~ 20 cm 浅层样(全市范围)和 150 cm ~ 200 cm 深层样(南沙范围)^[6]。采集当天送检,样品在实验室自然风干后,剔除植物根茎、砾石等可见杂质,放在烘干箱内于 50 °C 烘干至恒重后研磨,用 150 μm 尼龙筛筛分。用氢氟酸、硝酸、高氯酸消解,赶尽高氯酸,用王水溶解,移至聚乙烯试管中,定容、摇匀。分取澄清溶液,用稀硝酸溶液稀释 1 000 倍。

1.3 试验方法

元素测试:参考文献[7],采用 AAS、ICP-MS、AFS 法测定土壤中 8 种元素 As、Cr、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Ni 的质量比。

磁学试验:用多频率磁化率仪进行低频 (976 Hz) 和高频 (15 616 Hz) 磁化率测试,得到低频磁化率 (χ_{lf}) 和高频磁化率 (χ_{hf}),用交变退磁仪和旋转磁力仪测得非磁滞剩磁 χ_{ARM} 。用脉冲磁化仪在 2 000 mT 下获得饱和等温剩磁 SIRM,反向施加 100 mT 和 300 mT 直流场获得等温剩磁 IRM_{-100} 和 IRM_{-300} 。通过计算得到频率磁化率 $\chi_{fd} = \chi_{lf} - \chi_{hf}$,以及频率磁化率系数 $\chi_{fd}\% = (\chi_{lf} - \chi_{hf})/\chi_{lf} \times 100\%$ 。由 $S = 100 \times (IRM + SIRM)/2SIRM$ 得到剩磁比值 S_{-100} 和 S_{-300} ,硬剩磁 $HIRM = (SIRM - IRM_{-300})/2$,计算比值参数 χ_{ARM}/χ_{lf} 、 $\chi_{ARM}/SIRM$ 、

$SIRM/\chi_{lf}$ 等。

$\chi_{fd}\%$ 可估算样品中的超顺磁颗粒 (SP) 的含量^[8]。IRM 值受亚铁磁性矿物含量的控制;SIRM 受亚铁磁性矿物、不完全反铁磁性矿物含量和磁性晶粒大小的影响; χ_{ARM} 可以反映亚铁磁性矿物和不完全反铁磁性矿物含量和颗粒大小,对单畴颗粒 (SD) 相当敏感。比值参数 χ_{ARM}/χ_{lf} 、 $\chi_{ARM}/SIRM$ 、 $SIRM/\chi_{lf}$ 反映磁性颗粒大小; χ_{ARM}/χ_{lf} 指示稳定单畴颗粒 (SSD)、假单畴颗粒 (PSD) 和多畴颗粒 (MD) 含量。 $\chi_{ARM}/SIRM$ 与磁性颗粒的粗细呈反相关关系, $SIRM/\chi_{lf}$ 与磁性矿物颗粒大小呈正相关。硬剩磁 (HIRM) 反映矫顽力高的硬磁性矿物含量,如赤铁矿、磁赤铁矿和针铁矿。

2 林地土壤磁学性质分布特征

2.1 土壤磁学参数统计特征

用 SPSS 软件对林地土壤磁学性质测试结果进行基本数理统计。对林地土壤统计得到土壤磁学性质统计结果: χ_{lf} 为 $0.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 9.56 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, χ_{ARM} 为 $1.34 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 0.64 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$, SIRM 为 $3.73 \times 10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg} \sim 3.87 \times 10^{-2} \text{ Am}^2/\text{kg}$, $\chi_{fd}\%$ 为 1.47% ~ 11.7%, χ_{ARM}/χ_{lf} 为 0.047 ~ 28.4, $\chi_{ARM}/SIRM$ 为 $3.82 \times 10^{-5} \text{ m/A} \sim 3.37 \times 10^{-3} \text{ m/A}$, $SIRM/\chi_{lf}$ 为 5.94 kA/m ~ 17.25 kA/m, S_{-100} 为 -0.88 ~ 0.97, S_{-300} 为 0.627 ~ 0.955。 χ_{lf} 、 χ_{ARM} 和 SIRM 的平均值变化范围都很大,最大值是最小值的数百倍,其标准差均较大,显示出较大的空间差异性。 $\chi_{fd}\%$ 的变化范围分别从负值变化到几十,说明不同位置的样品磁学性质差别较大。 χ_{ARM}/χ_{lf} 、 $\chi_{ARM}/SIRM$ 和 $SIRM/\chi_{lf}$ 变化范围大,说明磁性颗粒大小不一,来源各异。 S_{-100} 和 S_{-300} 变化范围大,平均值分别低于 0.5 和 0.8,说明土壤中所含的硬磁性矿物(如赤铁矿、针铁矿等)含量不容忽视,这与热带和亚热带条件下土壤成壤过程中磁性矿物转化过程相吻合^[9-10]。

2.2 广州市域土壤磁学性质空间分布特征

用 ArcGIS 空间分析功能-克里格插值 (OK) 法对环境磁性数据进行空间插值,绘制出各指标的空间分布图,分别见图 1(a)~(f)。采用交叉检验验证插值效果,计算磁学参数在某点估计值与实际值之间的误差,用来评价插值精度。结果表明,标准均方根预测误差均接近 1,插值模型的选取符合要求。

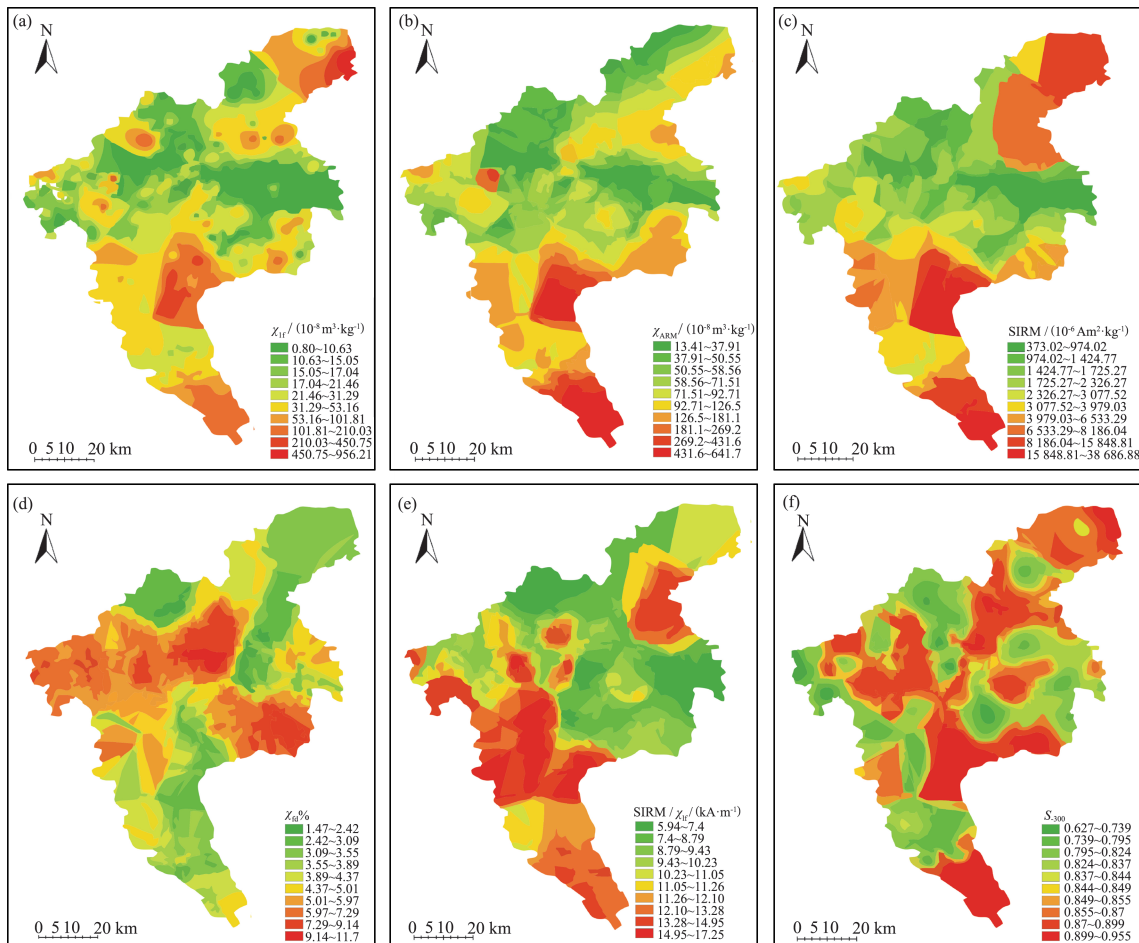


图1 广州市土壤磁学性质空间分布

Fig.1 Spatial distribution of magnetic properties of soil in Guangzhou

由图1可见, χ_{lf} 、 χ_{ARM} 和SIRM在空间上呈现出南北高中间低的分布特征,其中 χ_{lf} 和SIRM的高值中心出现在从化北部、黄埔东部和南部,而 χ_{ARM} 出现黄埔东部和南部两个高值中心,说明土壤中SP、MD和SD颗粒来源可能不同。与之相反, $\chi_{fd}\%$ 空间上呈南北低中间高的特征,高值区出现在花都—从化南部—黄埔—增城南部一带,可能是这条带上交通活动输入较多的SP颗粒,也可能是南北部分土壤中SP颗粒被溶解导致^[11-12]。SIRM/ χ_{lf} 高值出现在老城区南部和从化与增城交界处,即这些区域磁性颗粒较细。 S_{300} 从北到南出现一条带状高值区,中间隔一些低值区,最高值分别出现在黄埔东部—增城南部及南沙南部,表明整个区域土壤载磁矿物以软磁性矿物为主^[8]。

2.3 土壤磁学参数间相互关系及其意义

以全广州范围环境磁学特征分布为基础,对重点区域进行讨论,磁参数间的相关关系能反映样品

中磁性颗粒的基本状况及环境意义。通过相关性分析可知,整体上从化—花都区土壤磁化率与SIRM、 $\chi_{fd}\%$ 、 S_{300} 呈正相关,表明从化—花都土壤磁性颗粒以SP、MD的软磁性颗粒为主,同时, $\chi_{fd}\%$ 值普遍高于5%,说明其来源可能以自然源为主。南沙区土壤磁化率与 χ_{ARM} 、SIRM、 S_{300} 呈显著正相关,意味着土壤中的磁性颗粒可能以SD、MD的软磁性颗粒为主,同时, $\chi_{fd}\%$ 值普遍低于5%,说明其来源可能以人为源为主。另外,两个区域土壤磁化率与SIRM/ χ_{lf} 和HIRM都无显著相关关系,表明磁性颗粒粗细和硬磁性矿物多少不是土壤磁性的主要影响因素^[1-3]。

3 土壤污染元素含量与磁学性质相关关系

3.1 相关性分析

使用SPSS软件“分析—相关—双变量”菜单,对全部样品元素含量与磁学指标进行Pearson相关分

析, Pb、Hg 与磁学指标间未见显著相关, 表明二者本身没有磁性, 且不容易与磁性矿物相结合。Cu、Zn、Ni、Cr、Cd 与 χ_{lf} 、 χ_{ARM} 、SIRM 及 $\chi_{fd}\%$ 呈“弱-中-强”正相关, 指示这些元素广泛存在于磁性颗粒中, 自然与人为两种来源都对这些元素积累起作用。Cu、Ni、Cr、Cd 还与 SIRM/ χ_{lf} 呈弱相关, 表明这些元素与部分较粗的磁性颗粒共存。Cd 还与 S_{-100} 和 S_{-300} 呈弱-极弱相关, 说明 Cd 与软磁性矿物共存的可能性更大。As 与 $\chi_{fd}\%$ 呈极弱相关, 指示少量 As 可能与 SP 共存^[13-14]。综上, 上述 8 种元素可以积聚在林地土壤中, 其含量高低可以指示林地环境污染程度。人类活动会导致一部分污染元素进入土壤, 释放一定数量的磁性颗粒, 故土壤中的磁性矿物和各元素存在一定共存关系。同时, 磁学参数和元素含量的 Pearson 相关分析结果表明, 部分元素和磁性特征之间具有相关性, 环境磁学技术手段可应用于土壤污染元素含量监测。

3.2 土壤污染元素含量与磁学性质分布分析

由两个重点研究区元素含量与磁学指标散点图分布特征发现, 所有样品显示的显著正相关性在大多数情况下已不复存在, 表明这两个区域土壤磁学性质的影响因素及土壤中污染元素和磁性颗粒的来源并不一致。相比较而言, 南沙土壤中 Cu、Zn、Ni、Cr、As 和 Cd 含量明显高于从化-花都, χ_{lf} 、 χ_{ARM} 、SIRM、SIRM/ χ_{lf} 及 S_{-300} 值也高于从化-花都。从化-花都土壤中上述元素与环境磁学指标仍存在一定的关系, 而南沙地区未见明显相关关系。这可能与南沙地区重金属污染严重^[15-16]、重金属输入途径及在土壤中的存在形态有关。南沙土壤中的 Ni 和 As 为人为输入的可能性大, 而从化-花都土壤中 As 更可能是自然来源^[4]。

4 土壤污染元素含量环境磁学监测探索

4.1 回归拟合及结果

以磁学指标为自变量、元素含量/污染指数为因变量进行多元回归分析, 试图拟合出理想的回归方程。用 Matlab 计算单因子污染指数和综合污染指数, 操作如下: 打开模式识别工具箱, 以样品元素测定值为输入, 土壤污染等级预测值为输出, 构建神经网络模型。选用神经网络工具箱的 BP 算法, 运用非线性问题处理能力, 根据实际情况以模式识别方法来进行土壤污染等级评价。

样品中单个元素污染程度用单因子指数

(CF_i) 表示, $CF_i = C_{i\text{实际}}/C_{i\text{基准}}$ 。其中, $C_{i\text{实际}}$ 为样品中第 i 种元素质量比, mg/kg; $C_{i\text{基准}}$ 为标准中其他用地类型农用地土壤污染风险筛选值^[17]。当 $CF_i \leq 1$ 时, 无污染, 污染等级为 0; 若 $1 < CF_i \leq 2$, 中等污染, 则污染等级为 I; 若 $2 < CF_i \leq 3$, 重度污染, 则污染等级为 II; 若 $CF_i > 3$, 极强污染, 则污染等级为 III。综合考虑该样本中的所有元素, 判断该样本的污染程度, 用综合污染指数 (PLI) 来表示。

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \cdots \times CF_n}$$

其中: n 表示该种样品中共有 n 种元素; CF_n 是该样品中某种元素的污染程度, 即单因子污染指数。

用 Matlab 进行循环语句, 进行正态分布检验和校准 (元素含量数据与坐标数据导入地统计学软件进行半方差分析, 各元素含量严重偏离正态分布, 采用取对数方法进行标准化处理), 剔除异常数据后对林地土壤进行逐步多元线性回归, 并对模型做 R^2 检验, 结果见表 1。由表 1 可知, 逐步回归分析对未污染和不同程度 (轻度-中度) 污染土壤整体预测效果都较好, 也有一些如未污染的 Zn、Cr 和轻度污染的 Pb、As 在中间部分模型预测值与实测值几乎一致。

4.2 土壤重金属 (类金属) 污染的磁学响应

南沙研究区表层样品磁学性质除受特定条件自然成土过程的影响外, 还受各种人类活动影响, 故利用表层土壤磁性变化进行人类活动效应研究时, 必须理清二者的贡献。选取南沙研究区 68 个

表 1 林地土壤污染元素与磁学指标多元回归分析结果
Table 1 Multiple regression analysis results of pollution elements and magnetic indexes in forestland soil

指标	污染程度	样本数 $n/\text{个}$	回归方程	R^2
PLI	0	95	$w = 0.053 \ln(\chi_{lf}) + 0.346$	0.055
	I	29	$w = -0.066 \ln(\chi_{fd}) + 1.35$	0.181
Cu	I	28	$w = 0.221 \chi_{lf} - 5.01 \chi_{fd} + 52.0$	0.547
Zn	0	91	$w = -104 \ln(\chi_{lf}) + 124 \ln(\chi_{hf}) - 14.4 \ln(\text{SIRM}) + 114$	0.175
	I	35	$w = 130 \chi_{fd}^{-0.056}$	0.221
Ni	0	104	$w = 6.29 \chi_{hf}^{0.199}$	0.131
Pb	0	40	$w = -1.10 \text{SIRM} / \chi_{lf} + 33.8$	0.240
	I	73	$w = -3.30 \ln(\chi_{hf}) + 49.9$	0.123
Cr	0	122	$w = 1.97 \chi_{ARM}^{0.394} \chi_{fd} - 0.308 \text{SIRM}^{0.166}$	0.356
	I	8	$w = -2.58 \times 10^{-4} \text{SIRM} + 94.6$	0.690
Cd	I	22	$w = 0.182 + 9.50 \times 10^{-3} \text{SIRM} / \chi_{lf}$	0.200
As	II	22	$w = 155 \text{SIRM}^{-0.187}$	0.195
Hg	0	116	$w = 0.0178 + 8.62 \times 10^{-3} \ln(\text{SIRM})$	0.073

林地浅层采样点和与之相对应的深层(150 cm ~ 200 cm)土壤为研究对象,深层土壤为珠江三角洲沉积物,磁性特征受人类干扰较小,综合分析深浅层土壤的磁性差异并探讨其成土意义。在上述相关分析的基础上,在SPSS软件中以元素质量分数为因变量、磁学指标为自变量,再次分别对深、浅层土壤进行多元回归分析,结果回归拟合效果良好。利用深层和浅层回归方程对所有元素的含量进行模型计算,并将计算结果与实测结果进行对比,得到的散点图除Hg深层和浅层预测结果分别偏高和偏低之外,其他元素计算结果与实测结果基本一致(散点分布在中心线附近),表明用磁学参数来反演土壤污染元素含量的方法可行,模型可靠。

5 结语

磁学参数在研究区域空间上存在很大的差异, χ_{lf} 、 χ_{ARM} 和SIRM呈现出南北高中间低的分布特征, $\chi_{fd}\%$ 、SIRM/ χ_{lf} 则南北低中间高, S_{-300} 呈现一条串珠带状高值区;两个重点研究区呈现低频磁化率值大于高频磁化率值的特征;南沙存在较高的 χ_{hf} 、 χ_{lf} 和较低的 $\chi_{fd}\%$,而从化—花都 $\chi_{fd}\%$ 较大。两个区土壤中磁性颗粒的来源虽有所不同,但载磁矿物都以软磁性矿物为主。

各元素赋存形式差别很大,Cu、Zn、Ni、Cr、Cd广泛存在于各种粒径磁性颗粒中,Cu、Ni、Cr、Cd与较粗颗粒共存,Cd常与软磁性矿物共存,As常与超顺磁颗粒共存。多元回归分析结果表明,环境磁学参数反演污染物含量的回归方程有效。逐步回归结果显示大部分元素用模型预测与实测结果基本一致,用磁学特征反演上述8种元素含量的方法可行。

综上所述,广州市林地土壤污染元素与磁学性质具有相关性,利用磁学特征反演污染物含量和土壤环境质量作为一种方法探索,在林地土壤调查研究中属于首次应用,效果良好。由于依据的数据尚不够海量,存在一定的误差,目前该方法只适用于所研究的广州市林地区域。

参考文献

- [1] SCHIBLER L, BOYKO T, FERDYN M, et al. Topsoil magnetic susceptibility mapping: data reproducibility and compatibility, measurement strategy [J]. *Studia Geophysica et Geodactica*, 2002, 46(1): 43–57.
- [2] EVANS M E, HELLER F. *Environmental magnetism* [M]. San Diego: Academic Press, 2003: 9–210.
- [3] LIU Q, ROBERTS A P, LARRASO ÑA J C, et al. Environmental magnetism: Principles and applications [J]. *Reviews of Geophysics*, 2012, 50(4): 1–50.
- [4] JELASKA L S, BLANUSA M, DURBESIC P, et al. Heavy metal concentrations in ground beetles, leaf litter, and soil of a forest ecosystem [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2007, 66(1): 74–81.
- [5] LI R, LI R, CHAI M, et al. Heavy metal contamination and ecological risk in Futian mangrove forest sediment in Shenzhen Bay, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(1): 448–456.
- [6] 国土资源部. 多目标区域地球化学调查规范(1:250 000): DZ/T 0258—2014 [S]. 北京: 中国地质出版社, 2018.
- [7] 国土资源部. 区域地球化学样品分析方法: DZ/T 0279—2016 [S]. 北京: 中国地质出版社, 2016.
- [8] GAUTAM R K. *Environmental magnetism: Fundamentals and applications* [M]. Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012: 1–256.
- [9] MAHMOOD F, FU S, COOKE J, et al. Application of environmental magnetism to soil heavy metal pollution monitoring [J]. *Brain*, 2013, 136(5): 1488–1507.
- [10] SHU J, DEARING J A, MORSE A P, et al. Magnetic properties of daily sampled total suspended particulates in Shanghai [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(12): 2393–2400.
- [11] ZHANG H L, ZHANG Z G, WANG F F, et al. Spatial distribution and pollution implications of road dust magnetic susceptibility of Anyang [J]. *Journal of Inner Mongolia Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 46: 117–120.
- [12] WANG G, CHEN J, ZHANG W, et al. Magnetic properties of street dust in Shanghai, China and its relationship to anthropogenic activities [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255(1): 58–73.
- [13] EL-HASAN T, AL-NAWAYSEH A, LATAIFEH M. Environmental magnetism: Heavy metal concentrations in soils as a function of magnetic materials content [J]. *Hasan*, 2009, 1(2): 38–49.
- [14] WANG B, XIA D, YU Y, et al. Detecting the sensitivity of magnetic response on different pollution sources—A case study from typical mining cities in northwestern China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 207(12): 288–298.
- [15] VENKATACHALAPATHY R, RAJESWARI V, BASAVAIAH N, et al. Environmental magnetic studies on surface sediments: a proxy for metal and hydrocarbon contamination [J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2014, 11(7): 2061–2074.
- [16] SYLWIA D, WINKLER A, BEATA G K, et al. Magnetic, geochemical and granulometric properties of street dust from Warsaw (Poland) [J]. *Journal of Applied Geophysics*, 2019, 169: 58–73.
- [17] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.