华北地区大气降尘和地表土壤磁学特征及污染来源

乔庆庆^{①②*}, 黄宝春^{②③}, 张春霞^{②④}

① 中国科学院新疆生态与地理研究所, 新疆矿产资源研究中心, 乌鲁木齐 830011;

② 中国科学院地质与地球物理研究所古地磁学与年代学实验室, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;

③ 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

④ 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

* 联系人, E-mail: qqqiaon@hotmail.com

2013-09-10 收稿, 2013-12-30 接受, 2014-05-30 网络版发表

国家自然科学基金(41104042, 40804014)、新疆维吾尔自治区“引进高层次人才”专项和青年科技创新人才培养工程项目(2013731027)资助

摘要 城市大气颗粒物来源是环境污染监测与治理的关键问题. 本文应用环境磁学方法研究了内蒙古自治区、河北及北京地区大气自然降尘和地表土壤的磁学特征, 并对大气降尘中重金属元素和磁学参数进行多元统计分析. 结果表明, 降尘和地表土壤中主要载磁矿物为低矫顽力磁铁矿, 降尘和土壤中磁性矿物颗粒的浓度和粒径呈现从内蒙古经河北至北京方向随着工业和人口密集程度的增大而逐渐增加的模式, 指示了人类活动是降尘中强磁性矿物的主要贡献者. 利用拉格朗日混合单粒子轨道模型(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, HYSPLIT)对北京地区大气颗粒物进行溯源和追踪分析, 发现沙尘天气的颗粒物主要来自西北或偏西方向, 境外源有俄罗斯、蒙古和哈萨克斯坦等国的戈壁或沙漠地区, 境内主要来自西部戈壁沙漠地带和内蒙古地区. 大量的气团运移轨迹显示, 北京市不同季节里颗粒物的搬运轨迹与本次研究的采样路线基本一致, 表明华北地区污染物的来源主要来自河北省城市群落之间污染源的排放.

关键词

大气颗粒物
地表土壤
环境磁学
重金属

城市环境中的磁性颗粒主要来自工业活动、燃料燃烧、汽车尾气等污染物中的亚铁磁性矿物, 这些磁性颗粒被排放到环境中, 在表土层中汇集, 通过大气和径流进行迁移, 或被植物等吸附并汇集; 因此, 可通过分析地表及水下沉积物、土壤、植物叶片、大气尘埃等的磁性特征, 来研究工业活动、燃料燃烧、交通等对城市环境污染的影响程度^[1,2].

大气降尘(也称自然降尘, 系指在空气环境条件下, 依靠重力自然沉降在集尘缸中的颗粒物, 其粒径多在 10 μm 以上)是城市大气环境监测的重要内容之一, 其值可作为空气质量的指标^[3]. 掌握大气降尘的污染特征和变化规律, 可以针对性地对环境进行有效地治理, 减轻降尘对空气污染的贡献, 改善环境质

量. 城市土壤是城市大气污染物的主要蓄积库和指示器, 在一定程度上反映了城市环境的污染状况^[4].

20 世纪 80 年代中期环境磁学开始用于城市环境污染监测^[5,6], 许多学者利用环境磁学的方法对大气降尘的类型、来源以及降尘的磁学参数和污染物组成元素浓度之间的关系进行了调查研究^[7-13]. Shu 等人^[14]在研究上海大气降尘的过程中, 发现大气污染颗粒主要来自煤的燃烧, 少许来自建筑业、车辆尾气、扬尘和钢铁制造业. 在对北京市朝阳区奥林匹克运动会前后大气降尘和街道尘埃磁学特征的研究中发现, 研究区的大气降尘主要受人为源影响, 其中夏季污染物主要源于工业和交通, 而冬季主要受控于供暖期间煤燃烧排放的废气, 同时奥林匹克运动会

引用格式: 乔庆庆, 黄宝春, 张春霞. 华北地区大气降尘和地表土壤磁学特征及污染来源. 科学通报, 2014, 59: 1748–1760

Qiao Q Q, Huang B C, Zhang C X. Magnetic properties and pollution sources in dustfall and topsoil of North China (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1748–1760, doi: 10.1360/972013-1033

期间各项污染物临时减排措施对空气质量的改善发挥了根本性作用^[15,16]。Morris 等人^[8]成功地识别出在城市环境中可吸入的大气颗粒物的磁性特征,发现空气中的某些有机成分(如多环芳烃)会损害人体内的 DNA 而诱发疾病,从而危害人体健康;而这种诱变性和磁化率之间存在很强的相关性($R=0.89$)。另外,大气降尘的磁学参数与气象数据之间存在一定的关系。Muxworthy 等人^[9]对德国慕尼黑悬浮颗粒物的研究,发现城区空气污染微粒的磁滞参数与气象数据之间存在强相关。关于城市土壤污染的研究揭示^[17~19],人类生产生活所产生的污染物质均含有不同数量的磁性物质,一旦沉降到城市土壤的表层,就会造成表层土壤的污染,导致城市表层土壤磁学特征明显不同于自然土壤^[20]。因此可以利用表层土壤的低场磁化率来圈定人为污染的范围^[20~22],为监测土壤是否被污染以及污染的程度提供一种简单、易行的手段。大量研究证明,快速且无破坏性的磁学测量,为快速估计大气降尘的来源及重金属组成提供了非常有效的手段^[5,12,13,16,23~25]。

由于大气降尘主要受到本地源、外地源以及风向方位的影响,反映的空间尺度相对较大;而地表土壤主要受到其附近人类活动的影响,其磁性特征更多反映的是局地污染。综合利用大气降尘和地表土壤这 2 种介质在不同时空尺度上对环境污染的磁学响应、地球化学及气象特征,可分辨城区和工业区大气污染的来源,从而可全面系统地评价和监测城市环境变化,在实现城市环境状况、污染程度及环境治理的快速监控方面,具有重要的应用价值和现实意义。

一个地区的大气环境污染不仅与本地的排放有关,还与周边地区的排放有密切关系^[26]。通常利用拉格朗日方法,即通过研究周围地区的大气输送路径来确定某地区大气环境污染的来源,研究大气污染物扩散状况与周边地区的关系^[27~29]。拉格朗日混合单粒子轨道模型(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, HYSPLIT)是由美国国家海洋和大气管理局(NOAA)的空气资源实验室和澳大利亚气象局联合研发的一种用于计算和分析大气污染物输送、扩散轨迹的专业模型。沙尘暴过程中气团的来源方向和途经区域可以作为判断污染物来源,尤其是定性评价源区的一种快速方法。由同步记录的气象数据可知 2010 年 3 月 20 和 22 日北京出现沙尘天气,导致可吸入颗粒物浓度的增大,给人类生活

造成极大危害。为此利用 HYSPLIT^[30,31]模型计算了 2010 年 3 月沙尘暴期间抵达北京地区(39.9°N, 116.3°E)的后向气流轨迹,以追踪污染物跨地域输送的可能来源。

本文将大气降尘和地表土壤为介质,通过系统深入的环境磁学研究和 HYSPLIT 模型计算结果,探讨华北地区大气降尘向地面迁移的方式、过程及人为因素的影响程度、范围等,进而确定污染物的来源;分析和对比 2 种环境载体磁性特征的空间分布特征,研究它们与环境背景的联系,揭示环境物质磁性变异特征的环境内涵,为深入开展环境化学研究及污染治理提供靶区,实现对大气环境状况、污染程度、污染源的快速监控。

1 区域背景

大气降尘是中国北方地区大气污染和城市环境污染的首要污染物,其初始源区为蒙古,但人类活动(交通运输、工业活动等)对其的加载使得不同类型城市以及城市不同功能区大气降尘存在显著差异。由于各季节污染物排放源强度不同,盛行方向存在很大差异,北方城市间在年周期内的影响往往是相互而不是单向的。为此,降尘观测点选择需综合考虑地形条件、生态类型、排放源强度和流场的特征,同时兼顾不同的污染物传输通道。河北坝上紧邻首都外围,内蒙古浑善达克沙地是距离北京最近的沙地,它们地处北京的上风向,土地沙化是这一地区存在的突出的生态环境问题,并直接影响到北京的生态安全。这一地区的荒漠化过程,与北京地区沙尘天气关系密切,近年来备受关注^[32]。因此,本文重点选择上述区域为研究区,以大气降尘和地表土壤为研究对象,开展不同时空尺度环境变化的监测研究。我们布置了跨越内蒙古途经浑善达克沙地、河北部分地区以及北京的 2 条平行降尘采集路线,共 13 个采样点(图 1)。各个采样点的详细信息见表 1。

2 样品采集与分析测量

(i) 大气降尘。大气降尘的收集一般是模拟自然状况下的沉降过程。本文采用玻璃球法收集装置,即在降尘容器中平铺一层玻璃球,这样降尘就会落入其间的空隙,减小了“二次起尘”的概率。这种方法克服了干法收集装置的部分缺点,又可以避免湿法收集时加液体的麻烦。降尘收集装置的容器,采用直

表 1 大气降尘采样点信息统计

采样点标号	地点	纬度(N)	经度(E)	备注
S1-1	内蒙古苏尼特右旗都仁乌力吉	42°24.751'	113°18.907'	四周全是沙地
S1-2	内蒙古化德县	41°54.155'	114°00.176'	政府大楼楼顶
S1-3	河北省康保县土城子镇	41°30.558'	114°37.956'	水库房顶, 周围土地荒芜
S1-4	河北省宣化县	40°44.078'	115°03.110'	工矿业发达
S1-5	河北省怀来县	40°25.367'	115°32.618'	多运煤的卡车
S2-1	内蒙古苏尼特左旗萨如拉塔拉	43°40.663'	113°27.042'	一望无际的沙地
S2-2	内蒙古苏尼特左旗德力格尔罕	43°17.781'	114°14.129'	周围沙地, 废弃的房屋
S2-3	内蒙古乌兰察布席勒族	42°42.948'	114°39.022'	周围沙地, 居民稀少
S2-4	内蒙古正镶白旗	42°17.859'	115°02.551'	周围是牧区
S2-5	河北沽源县黄漳盖	41°32.783'	115°19.447'	土地荒芜
S2-6	河北赤城县龙门所镇	40°55.915'	115°58.449'	两边是山和农田
S2-7	北京延庆县四海镇	40°30.775'	116°23.905'	周围被山环绕
S2-8	河北省大厂县尚各庄	39°55.024'	116°54.837'	离燕郊大约 5 km

径为 150 mm, 高度为 300 mm 的国家标准圆柱形平底玻璃容器. 在距地面 5~12 m 的建筑物顶部(能够代表周围的大气环境), 距取样平台 1.5 m, 位置固定不变, 以月为单位进行为期 1 a (2009 年 4 月~2010 年 3 月)取样.

(ii) 地表土壤. 地表土壤样品采自内蒙古、河北及北京境内大气降尘采样点附近. 在每个采样点, 用不锈钢铲子采集上覆 1 cm 左右的土壤作为地表土壤样品. 此外, 分别取 10, 20, 30 cm 深度处的土壤, 并将深度 30 cm 处的土壤作为底土样品, 与地表土壤进行对比研究.

(iii) 实验室测量. 所有样品经过自然干燥后过筛(18 目), 称重后装入样品盒, 压实、固定后进行磁性测量. 所有测量均在中国科学院地质与地球物理研究所古地磁与年代学实验室完成. 测量参数主要包括磁化率(χ)、非磁滞剩磁(ARM)、饱和等温剩磁(SIRM)、等温剩磁(IRM)的获得曲线、磁滞参数(饱和磁化强度 M_s , 饱和剩余磁化强度 M_{rs} , 矫顽力 B_c 和剩磁矫顽力 B_{cr})、磁化率随温度变化曲线(χ - T).

重金属元素的测量在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成, 采用 ELEMENT 等离子体质谱分析仪. 称取 25 或 50 mg 样品用氢氟酸和硝酸在封闭溶样器中溶解, 电热板上蒸发赶尽氢氟酸, 再用硝酸密封溶解, 稀释后用 ICP-MS 外标法直接测定.

3 结果与分析

3.1 磁学参数空间变化特征

图 1 为 13 个采样点大气降尘样品的磁化率年均值散点图. 该磁化率均值的空间分布图显示, 从内蒙古经河北至北京方向随着人口密集程度的增大, 大气降尘的磁化率值逐渐升高, 表明人类活动很可能是影响大气降尘磁学性质的主要原因. 根据磁化率散点图的分布以及行政区域划分, 将采样点分成 2 个区域进行探讨. 采样点 S1-3 和 S2-5 在行政区划上属于河北省, 但是临近浑善达克沙地, 且 2 个采样点的磁化率值与内蒙古地区各个采样点接近, 因此将其归到内蒙古地区; 采样点 S2-7 位于北京与河北交界地带, 且作为北京地区唯一的采样点, 将其归入河北地区.

表 2 为按照内蒙古和河北 2 个区域分别进行统计的大气降尘点附近的深度为 1, 10, 20 和 30 cm 的土壤样品磁学参数统计结果. 内蒙古和河北地区地表土壤 χ 的平均值分别为 33.32×10^{-8} 和 $136.72 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; SIRM 的平均值为 3.66×10^{-3} 和 $17.80 \times 10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$; ARM 的平均值为 4.31×10^{-5} 和 $15.32 \times 10^{-5} \text{ Am}^2/\text{kg}$; S-比值(S -比值= $\text{IRM}_{-300 \text{ mT}}/\text{SIRM}$ 指示了亚铁磁性物质相对含量的多少, 比值越小, 硬磁成分含量越高; 其中, $\text{IRM}_{-300 \text{ mT}}$ 是样品达到饱和后, 在反向 300 mT 磁场中磁化后所获得的等温剩磁)的平均值分别为 0.89 和 0.91. 这说明内蒙古境内土壤中磁性矿物含量明显低于河北地区, 与大气降尘样品的分析结果(图 1)

图1 大气降尘采样点位置及各采样点磁化率散点图

一致。由各个采样点不同深度土壤样品的磁学参数统计结果可知(表 2), 位于内蒙古地区的采样点, 其各层土壤的 χ , SIRM 和 ARM 的大小基本一致; 而河北地区的采样点, 表层土壤的磁学参数明显高于底土样品, 且深度 10, 20 cm 处土壤样品的磁学参数接近。人类耕种对土壤影响的深度一般为 20 cm^[33], 各个点 30 cm 深度处的土壤磁学参数相对较低, 代表自然来源。

从地表土壤(1 cm)与底土(30 cm)的 χ 对比图(图 2)中可以发现, 内蒙古地区各个采样点的底部土壤样品的 χ 值明显低于河北地区, 并且地表土壤的 χ 与下伏底土相差不大。河北和内蒙古地区土壤类型都以栗钙土为主, 但是土壤母质不同, 其中内蒙古地区栗钙土的母质为板岩、片岩及杂色泥岩风化, 而河北地区土壤母质则为河流/洪冲积物和黄土(<http://www.soil.csdb.cn/>)。位于河北宣化的采样点 S1-4, 该处表层土壤样品 χ 明显高于其下伏底土, 是其底部土

壤样品的 2 倍左右, 而该采样点是工业活动密集区域, 工业活动产生的粉尘降落到地表土壤, 从而造成地表土壤磁化率的高值。

3.2 岩石磁学结果

(i) 等温剩磁获得曲线及其反向场退磁特征。图 3 是内蒙古、河北地区大气降尘、地表土壤和底土的 IRM 获得曲线及反向场退磁曲线。其中, 内蒙古地区大气降尘样品的 IRM 获得曲线在 300 mT 左右到达饱和值的 90%, 而地表土壤和底土样品则达到饱和值的 95%, 并且三者 1 T 还没有达到饱和, 仍然有上升的趋势(图 3(a)), 表明内蒙古地区大气降尘、地表土壤和底土样品中含有高矫顽力的磁性矿物, 且降尘中高矫顽力矿物的含量高于土壤样品。而河北地区这 3 种环境载体的 IRM 获得曲线在 250 mT 左右达到饱和值的 95%, 并在 300 mT 左右接近饱和

表 2 土壤样品各深度磁学参数统计结果

深度(cm)		内蒙古 ^{a)} (n=32)					河北 ^{b)} (n=20)				
		1	10	20	30	降尘 ^{c)} (n=96)	1	10	20	30	降尘 ^{c)} (n=60)
磁化率 (10 ⁻⁸ m ³ /kg)	最大值	50.11	41.72	43.95	44.08	185.24	300.32	277.13	247.70	175.15	1438.17
	最小值	14.15	17.90	16.87	15.43	5.71	45.48	43.35	37.88	37.42	54.74
	平均值	33.32	31.93	31.02	31.38	57.71	136.72	130.57	122.80	106.44	306.58
	标准差	14.90	9.09	9.27	10.09	39.12	96.43	88.05	78.15	53.42	252.53
饱和等温剩磁 (10 ⁻³ Am ² /kg)	最大值	6.47	3.99	4.08	4.33	128.40	48.08	43.00	34.43	26.57	375.34
	最小值	0.73	1.49	1.78	1.99	1.49	5.27	5.24	5.08	4.58	3.91
	平均值	3.66	2.85	2.82	2.93	14.44	17.80	16.95	15.25	12.46	65.38
	标准差	2.16	0.98	1.04	0.80	15.88	17.21	14.91	11.25	8.42	72.09
非磁滞剩磁 (10 ⁻⁵ Am ² /kg)	最大值	8.65	6.77	7.23	5.93	392.73	27.00	24.71	23.30	20.01	1819.45
	最小值	0.83	1.14	1.49	1.88	7.66	6.75	6.93	5.85	5.64	36.93
	平均值	4.31	3.94	3.74	3.25	98.83	15.32	14.54	14.33	12.04	338.38
	标准差	2.96	2.16	2.04	1.60	69.43	7.43	6.61	6.96	5.88	348.96
S 比值	最大值	0.92	0.93	0.90	0.92	0.99	0.96	0.96	0.97	0.95	0.99
	最小值	0.81	0.68	0.82	0.79	0.73	0.86	0.88	0.87	0.78	0.76
	平均值	0.89	0.84	0.86	0.85	0.91	0.91	0.91	0.91	0.89	0.94
	标准差	0.04	0.09	0.03	0.05	0.05	0.04	0.03	0.05	0.07	0.05

a) 内蒙古地区采点包括 S1-1, S1-2, S1-3, S2-1, S2-2, S2-3, S2-4 和 S2-5; b) 河北地区采点包括 S1-4, S1-5, S2-6, S2-7 和 S2-8; c) 引自文献[13]

图 2 地表土壤和底土磁化率对比曲线图

(图 3(b)), 指示了河北地区降尘和土壤样品中存在较多的低矫顽力的磁性矿物. 等温剩磁反向场退磁曲线(图 3)显示, 大气降尘、地表土壤和下伏底土的剩磁矫顽力均小于 50 mT, 同样表明了赋存于大气降尘和土壤中的磁载体主要是低矫顽力的亚铁磁性矿物.

(ii) 磁滞回线. 所有大气降尘、地表土壤及底土样品均在 300 mT 左右形成狭窄的并接近饱和状态的闭合磁滞回线, 表明其载磁矿物为低矫顽力的磁性矿物(图 4). 经过顺磁性校正后, 内蒙古地区大气

降尘样品的磁滞回线与校正前存在显著的差异, 指示了内蒙古地区大气降尘样品中含有较多的顺磁性组分(图 4(a)~(c)). 河北地区大气降尘样品顺磁性校正前后磁滞回线基本重合(图 4(d)), 而地表土壤和底土则存在明显的差异(图 4(e), (f)), 表明河北地区土壤样品中顺磁性组分的比例高于大气降尘.

(iii) χ - T 曲线. 由于不同磁性矿物居里点不同, 因此利用 χ - T 曲线可以判断样品中载磁矿物的类型[34~36]. 图 5 是研究区典型样品的高温 χ - T 曲线. 所有样品在 580℃左右时磁化率均下降至 0 附近, 表明样品中均含有磁铁矿. 另外, 所有样品的冷却曲线均明显高于加热曲线, 表明样品在加热过程中生成了强磁成分(主要是磁铁矿), 这些新生成的磁铁矿可能是由含铁硅酸盐矿物或黏土矿物(如绿泥石)、含铁水合物(褐铁矿)、针铁矿、有机化合物中的铁等受热转化而成的[34,36,37]. 另外样品的加热曲线在 500℃左右宽泛的峰可能是样品中生成了大量的磁铁矿[38].

(iv) 磁性矿物粒度特征. 通过岩石磁学的分析, 可知大气降尘和土壤样品中的载磁矿物主要是磁铁矿. 将经过顺磁性校正的样品磁滞参数投影到 Dunlop[39]修订过的 Day 图[40]中, 所有样品均落在了

图3 不同环境载体的IRM获得曲线及反向场退磁曲线图

(a) 内蒙古地区大气降尘、地表土壤和底土; (b) 河北地区大气降尘、地表土壤和底土

图4 典型样品的磁滞回线

虚线是校正前,实线是校正后; (a)~(c) 内蒙古地区大气降尘、地表土壤和底土; (d)~(f) 河北地区大气降尘、地表土壤和底土

准单畴(PSD)区域内(图 6(a)),基本沿单畴(SD)+多畴(MD)的混合趋势线分布,且随采集地点的不同而存在显著的差异。

内蒙古地区大气降尘中 MD 的含量在 65%~75% 之间,明显低于河北地区(80%~90%)。样品在 Day 图中的分布特征说明,河北地区大气降尘样品中的磁铁矿为 SD 甚至 MD 颗粒,粒径较粗。内蒙古地区土

壤样品中 MD 的含量在趋势线的分布与该区大气降尘一致,说明内蒙古地区大气降尘主要来源于被扬起的土壤颗粒物;而河北地区大部分土壤样品中磁性矿物 MD 含量集中分布在 60%~80%之间,低于该地区大气降尘中 MD 的含量,表明河北地区大气降尘与地表土壤中的磁性矿物来源不同,降尘中的磁性颗粒更多的来自于人类活动产生的粗颗粒物。数据

图5 不同环境载体 χ - T 曲线

(a) 内蒙古地区; (b) 河北地区; 大气降尘(实心圆)、地表土壤及底土样品(实心三角)

图6 内蒙古、河北地区大气降尘和土壤样品中磁性矿物粒度特征

(a) 样品的剩磁比(M_{rs}/M_s)和矫顽力比(B_{cr}/B_c)在 Dunlop 修订了的 Day 图上的投影, SD 为单畴, MD 为多畴, PSD 为准单畴, SP 为超顺磁颗粒; (b) 样品 $\chi/SIRM$ 和 M_{rs}/M_s 散点图

偏离 SD-MD 线是由于高矫顽力矿物的存在造成的。

Thompson 和 Oldfield^[18]提出, $\chi/SIRM$ 比值与样品中磁性矿物的类型和颗粒大小密切相关。通常情况下, 对于赤铁矿, $\chi/SIRM$ 比值小于 $0.5 \times 10^{-5} \text{ m/A}$, 而磁铁矿的 $\chi/SIRM$ 比值范围为 $2 \times 10^{-5} \sim 67 \times 10^{-5} \text{ m/A}$ 。当磁性颗粒粒径大于 SP/SD 边界时, 随着颗粒的增大, $\chi/SIRM$ 比值逐渐增大, 而 M_{rs}/M_s 比值减小^[41]。图 6(b)显示, 内蒙古与河北地区大气降尘数据的分群明显, 河北地区大气降尘的 $\chi/SIRM$ 比值介于 $0.81 \times 10^{-5} \sim 6.99 \times 10^{-5} \text{ m/A}$ 之间, M_{rs}/M_s 比值介于 0.088~0.141 之间。内蒙古地区大气降尘的 $\chi/SIRM$ 比值介于 $0.62 \times 10^{-5} \sim 6.79 \times 10^{-5} \text{ m/A}$ 之间, 与河北地区相当, 而 M_{rs}/M_s 比值在 0.122~0.188 范围内, 表明内

蒙古地区大气降尘中的磁性颗粒相对较细。大部分土壤样品集中分布在内蒙古地区大气降尘聚集区域, 指示了土壤样品中磁性矿物粒径也较细, 这与 Day 图分析的结果一致(图 6(a))。

3.3 降尘重金属含量与污染评价

元素 Al 是沙尘颗粒物的主要成分, 且其来自于污染源的贡献一般很少可忽略不计, 通常将其作为地壳源的代表元素。富集系数(enrichment factor, EF)定义为 $EF = [X/Al]_{\text{样品}}/[X/Al]_{\text{地壳}}$, 其中 Al 为地壳源的参比元素^[42], $[X/Al]_{\text{样品}}$ 为大气颗粒物中某一元素 X 与 Al 的比值, $[X/Al]_{\text{地壳}}$ 为地壳中该元素与 Al 的平均比值。在计算过程中假设地壳是 Al 的唯一来源^[43], 地壳元

素丰度选择为全球平均值^[44]。有关元素在内蒙古和河北大气降尘中的富集系数列于图 7(a)。如果某一元素 $EF \approx 1$, 则表示该元素与参比元素是同一来源(地壳), 该元素未发生污染(富集)。考虑到局地土壤和地壳化学成分与全球地壳平均值可能存在一定的差异, 认为 EF 在 1~10 的元素可能同时受到自然和人为源的影响^[45]。无论在内蒙古还是河北大气降尘中, V, Cr, Mn, Co, Ni 和 K 等元素相对于地壳源的富集系数均小于 5, 说明它们主要来自地壳源。Cu, Zn, Pb 在河北地区大气降尘中的富集系数为几十, 表明该地区降尘有明显不同于地壳或工业不发达地区的重金属来源。而在内蒙古地区大气降尘中, V, Cr, Mn, Co, Ni 和 Cu 的富集系数都接近 1, 主要来自地壳源。Zn, Pb 的富集系数也远远小于其在河北大气降尘中的值, 说明内蒙古地区大气降尘较少受人为源影响。沙尘气溶胶在长距离传输过程中与局地污染物混合, 可能会影响颗粒物及其污染元素的干沉降, 进而导致河北地区降尘中地壳元素含量与内蒙古接近, 但污染元素含量却显著高于内蒙古地区的降尘^[45]。

利用污染负荷指数(Pollution Load Index, PLI)来评价大气降尘的重金属污染水平^[46]。其计算公式为

$$CF_{HM} = C_{HM}/C_{background};$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_{HM1} \times CF_{HM2} \times \cdots \times CF_{HMn}}, \quad (1)$$

式中 CF_{HM} 为元素 i 的最高污染系数; C_{HM} 为元素 i 的含量; $C_{background}$ 为元素 i 的评价标准, 即背景值, 一般为研究区域该元素的本底值或者所有样品中该元素的最低值^[46], n 为评价元素的个数。选用内蒙古及河北地区元素的本底值作为背景值^[47]计算 2 个地区的污染负荷指数(图 7(b))。内蒙古地区 PLI 相对较低, 平均值为 0.83 左右; 而河北地区平均值接近 1.5, 可见人类活动强烈、工业集中、交通拥挤地区污染较为严重。

3.4 颗粒物的溯源和追踪

为了尽量减少地理因素对气团运移轨迹的影响, 全面观测北京市沙尘的境内源和境外源, 选取 3 个不同的高度(500, 1000 和 3500 m)对大气颗粒物进行 72 h 溯源和追踪分析。从图 8(a), (b)可以看出, 沙尘天气里 3 个高度的气团运移轨迹均显示大气颗粒物主要来源于西北或西方向, 这与前人分析的影响北京地区沙尘的主要路径是吻合的^[48,49]。2010 年 3 月 19 日, 途经的蒙古国南部戈壁地区是全球最大的 4 个沙

图 7 内蒙古及河北地区大气降尘中元素的富集系数(a)和污染负荷指数(b)

尘暴源地之一, 该地区在西伯利亚强冷气流的冲击下经常出现上升气旋, 导致裸露于地表的大量干燥疏松的沙尘被卷到空中, 随气流南下到达北京, 成为北京沙尘的一个重要境外来源(图 8(a)). 2010 年 3 月 21 日沙尘来源偏西, 从 3 个高度的气团运移轨迹可以看出哈萨克斯坦的沙漠区也是北京沙尘的一个境外来源。3500 m 高度的气团运移轨迹显示颗粒物从哈萨克斯坦进入新疆, 途经内蒙古、河北最终到达北京(图 8(b))。

通过大量的气团运移轨迹图研究北京市不同季节里颗粒物的搬运轨迹, 选取采样期间 2009 年 4, 7, 10 月和 2010 年 1 月分别代表北京市的春夏秋冬四季, 以每月中旬的 5 d 作为代表, 从每月 15 日 0 时往前溯源至 10 日 0 时, 共 120 h。可以看出, 春季颗粒物(图 9(a))的溯源轨迹拐点较多, 显示其运移过程中受到各种气象条件的影响较大; 夏季北京大气颗粒物的运移轨迹(图 9(b))途经内蒙古东部草原, 且不同高度颗粒物的运移路径相似, 可以看出气象条件对其的影响基本一致。这与北京夏季海洋气溶胶源的结论有出入^[48]; 秋季 1000 m 高度的气团运移轨迹有一个

拉格朗日混合单粒子轨迹模型

图 8 北京市 2010 年典型沙尘天气里大气颗粒物搬运轨迹溯源图

红色, 代表 500 m 高度的回推轨迹; 蓝色, 代表 1000 m 高度的回推轨迹; 绿色, 代表 3500 m 高度的回推轨迹

明显的旋回, 这可能是受当时风向或气流方向改变的影响(图 9(c)); 冬季颗粒物的运移轨迹(图 9(d))和沙尘天气相似(图 8), 3500 m 高空的颗粒物甚至来源于北极. 综合以上分析可知, 在本次研究中, 大气颗粒物的运移轨迹为偏北或西北路径, 与本次研究采样的路线基本一致. 北京城区污染过程大部分情况可能与来自城市西北部周边污染源的输送有关, 特别是河北省城市群落污染源.

4 讨论

4.1 磁性矿物特征

城市颗粒污染物主要来源于自然界(主要是土壤表层)和人类活动(主要源于工业、交通等排放的烟尘、废气). 世界上多数城市的污染以自然源为主^[50], 包括火山喷发、风吹扬尘等, 而在我国北方城市人为源占有更大比例^[11,13,15], 冬季取暖的燃煤产物、干旱的气候、裸露的地表等不利的周边环境因素导致大气中颗粒物浓度的增加. 在本次研究中, 大气降尘和地表土壤采样路线所经的内蒙古地区, 大部分处在浑善达克沙地, 周围是大片的沙地, 零星分布着几户牧民. 降尘主要来自于自然界, 地表土壤没有受到工业生产产生的颗粒物的污染(图 2), 因此磁性矿物含量

低(图 1). 而河北地区矿产资源丰富, 工矿企业发达, 人类活动释放出的污染物中往往含有磁性颗粒, 一旦释放到环境中, 导致降尘和土壤磁性明显增强(图 1 和 2).

不同样品中磁性矿物特征之间的差异在一定程度上反映了其不同的来源. 样品的 IRM 获得曲线及反向场退磁曲线(图 3)、磁滞性质(图 4)及热磁特征(图 5)表明内蒙古地区大气降尘中所含磁性矿物主要为细颗粒的亚铁磁性矿物, 而河北地区磁性矿物粒度相对较粗. 结合低温及 DRS 测量结果^[13]可知, 研究区大气降尘中的磁性矿物主要是磁铁矿. 内蒙古境内的大气降尘以及土壤样品中含有较多的顺磁性成分, 这些顺磁性成分可能是成土作用的结果^[51]. 以上差异说明, 河北地区大气降尘样品与自然源样品存在较大的差异, 并不完全来自于当地表土扬尘或西北内蒙古地区的沙尘暴, 更多的是受到当地人类活动的影响.

4.2 华北地区大气污染物的来源

为进一步探讨大气降尘样品磁学参数随时间变化特征, 对内蒙古、河北地区大气降尘样品进行逐月分析. 位于内蒙古地区的采点, 由于大气降尘样品量

图9 北京市大气颗粒物在不同季节的典型搬运轨迹

红色, 代表 500 m 高度的回推轨迹; 蓝色, 代表 1000 m 高度的回推轨迹; 绿色, 代表 3500 m 高度的回推轨迹

少且磁化率值较弱, 容易导致相对较高的测试误差, 而 SIRM 是人为施加外磁场下获得的, 相对于磁化率指标, 更加突出了亚铁磁性矿物所携带的人类污染信息^[52]; 同时 ARM 对样品中的亚铁磁性矿物的浓度和颗粒都非常的敏感. 因此 SIRM 与 ARM 随时间的变化曲线, 可以更好地反映磁性矿物含量的时间变化特征.

从图 10 可知, 两个地区降尘样品的 SIRM 和

ARM 变化趋势表现出了相同的时间分布特征, 都在 2009 年 10 月突然出现高值. 一方面是由于当时降水的影响, 另一方面是由于冬季供暖的需要, 运输煤炭燃料的大车增多造成的. 由 HYSPLIT 模型获得的运移轨迹可知, 2009 年 10 月的大气颗粒物溯源图 (图 9(c)) 上 500 和 1000 m 高度的运移轨迹有明显的旋回, 经过内蒙古沙地到河北重工业区最后进入北京, 使得降尘的磁性特征具有明显的人类活动印记. 而

在 2010 年 3 月, 样品 SIRM 的降低和 ARM 的升高, 可能与该年 3 月 19~20 日的强沙尘暴天气有关. 图 8 显示此次沙尘暴起源于蒙古国, 并波及朝鲜半岛和日本, 而河北地区大气降尘中的磁性矿物含量高于内蒙古地区(图 10), 表明在沙尘暴运移过程中有大量的铁氧化物加载进去, 这与 Kim 等人^[53]在 2008 年对 4 次沙尘暴期间, 韩国首尔和沙尘暴可能发生的源区样品的研究所获得的结论一致.

沙尘暴的危害虽然很多, 但整个沙尘暴的过程却是自然生态系统所不能或缺的部分. 从源区运移过程中为所经地区的海洋生物带来营养物质^[54], 减缓途经地区的酸雨作用和土壤酸化. 本次研究中河北地区 SIRM 在沙尘暴期间的降低, 证实了沙尘暴可以稀释大气环境中有害物质的浓度. 而沙尘暴运移过程中所携带的有害物质, 主要是来自于途经地区人类活动的加载.

5 结论

研究区大气降尘和地表土壤的主要磁性矿物为低矫顽力的磁铁矿, 降尘和土壤中磁性矿物颗粒的浓度和大小呈现从内蒙古经河北至北京方向随着人口密集程度的增大而逐渐增加的模式, 指示了人类活动是降尘的主要贡献者.

利用 HYSPLIT 模型对北京地区进行溯源和追踪, 结果揭示沙尘暴期间, 颗粒物主要来自西北或偏西方向, 境外源有俄罗斯、蒙古国南部的戈壁地区以及

图 10 内蒙古、河北地区大气降尘磁学参数时间变化曲线

哈萨克斯坦东部的沙漠区, 境内源为中国西部大面积的戈壁沙漠地带(如新疆)以及内蒙古地区, 并且受到河北省城市群之间污染排放源的影响. 通过对北京市不同季节运移轨迹的模拟, 发现大气颗粒物的搬运轨迹与本次采样路线基本一致, 表明华北地区污染物的主要来源为河北省城市群之间污染源的排放.

致谢 感谢美国空气资源实验室提供 HYSPLIT 模型的单机版和在线版(<http://ready.arl.noaa.gov>)用于本实验颗粒物的溯源和追踪分析.

参考文献

- 1 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: 231-236
- 2 张春霞, 黄宝春. 环境磁学在城市环境污染监测中的应用和进展. 地球物理学进展, 2005, 20: 705-711
- 3 李昌平, 李月娥, 余童. 徐州市近年来大气降尘变化规律及趋势. 环境科学与管理, 2008, 33: 40-42
- 4 Manta D, Angelone M, Bellanca A, et al. Heavy metal in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. Sci Total Environ, 2002, 300: 229-236
- 5 Hunt A, Jones J, Oldfield F. Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin. Sci Total Environ, 1984, 33: 129-139
- 6 Oldfield F, Hunt A, Jones M D H, et al. Magnetic differentiation of atmospheric dusts. Nature, 1985, 317: 516-518
- 7 Hunt A. The application of mineral magnetic methods to atmospheric aerosol discrimination. Phys Earth Planet Inter, 1986, 42: 10-21
- 8 Morris W A, Versteeg J K, Bryant D W, et al. Preliminary comparisons between mutagenicity and magnetic susceptibility of respirable airborne particulate. Atmos Environ, 1995, 29: 3441-3450

- 9 Muxworthy A R, Matzka J, Petersen N. Comparison of magnetic parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data. *Atmos Environ*, 2001, 35: 4379–4386
- 10 Urbat M, Lehnendorff E, Schwark L. Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler—part I: Magnetic properties. *Atmos Environ*, 2004, 38: 3781–3792
- 11 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
- 12 Zhang C X, Qiao Q Q, Appel E, et al. Discriminating sources of anthropogenic heavy metals in urban street dusts using magnetic and chemical methods. *J Geochem Explor*, 2012, 119–120: 60–75
- 13 Qiao Q Q, Huang B C, Zhang C X, et al. Assessment of heavy metal contamination of dustfall in northern China from integrated chemical and magnetic investigation. *Atmos Environ*, 2013, 74: 182–193
- 14 Shu J, Dearing J A, Morese A P, et al. Magnetic properties of daily sampled total suspended particulates in Shanghai. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2393–2400
- 15 乔庆庆, 张春霞, 李静, 等. 北京市朝阳区大气降尘磁学特征及对空气污染物浓度的指示. *地球物理学报*, 2011, 54: 151–162
- 16 Qiao Q Q, Zhang C X, Huang B C, et al. Evaluating the environmental quality impact of the 2008 Beijing Olympic Games: Magnetic monitoring of street dust in Beijing Olympic Park. *Geophys J Int*, 2011, 187: 1222–1236
- 17 Mullins C E. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science: A review. *J Soil Sci*, 1977, 28: 223–246
- 18 Thompson R, Oldfield F. *Environmental Magnetism*. London: Allen & Unwin, 1986
- 19 Evans M E, Heller F. *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Environmagnetics*. Oxford (UK): Academic Press, 2003
- 20 Heller F, Strzyszc Z, Magiera T. Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland. *J Geophys Res*, 1998, 103: 17767–17774
- 21 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 the Czech Republic. *J Geochem Explor*, 1999, 66: 291–297
- 22 Kapička A, Petrovský E, Jordanova N, et al. Magnetic parameters of forest top soils in Krkonose mountains, Czech Republic. *Phys Chem Earth*, 2001, 26: 917–922
- 23 Beckwith P R, Ellis J B, Revitt D M, et al. Heavy metal and magnetic relationships for urban source sediments. *Phys Earth Planet Inter*, 1986, 42: 67–75
- 24 de Miguel E, Llamas J F, Chacón E, et al. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead. *Atmos Environ*, 1997, 31: 2733–2740
- 25 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
- 26 赵恒, 王体健, 江飞, 等. 利用后向轨迹模式研究 TRACE-P 期间香港大气污染物的来源. *热带气象学报*, 2009, 25: 181–186
- 27 邵德民, 张维, 沈爱华. 上海地区高空气流长距离输送轨迹与酸雨的关系. *上海环境科学*, 1992, 11: 6–9
- 28 Lam K S, Wang T J, Chan L Y, et al. Flow patterns influencing the seasonal behavior of surface ozone and carbon monoxide at a coastal site near Hong Kong. *Atmos Environ*, 2001, 35: 3121–3135
- 29 肖辉, 沈志来, 黄美元. 陆上物质远距离输送对西太平洋热带海域降水化学组成的影响. *环境科学学报*, 1995, 15: 16–22
- 30 HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, 2013
- 31 Real-time Environmental Applications and Display System (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, 2013
- 32 何钢, 刘鸿雁. 河北坝上地区及浑善达克沙地植被演化及其与风沙活动关系. *北京大学学报*, 2004, 40: 669–675
- 33 段雪梅, 胡守云, 闫海涛, 等. 南京某钢铁公司周边耕作土壤的磁学性质与重金属污染的相关性研究. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2009, 39: 1304–1312
- 34 Dunlop D J, Özdemir Ö. *Rock Magnetism: Fundamental and Frontiers*. In: Edwards D, ed. *Cambridge Studies in Magnetism*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997
- 35 Deng C L, Zhu R X, Verosub K L, et al. Mineral magnetic properties of loess/paleosol couplets of the central loess plateau of China over the last 1.2 Myr. *J Geophys Res*, 2004, 109: B01103, doi: 10.1029/2003JB002532
- 36 Liu Q S, Deng C L, Yu Y J, et al. Temperature dependence of magnetic susceptibility in argon environment: Implications for pedogenesis of Chinese loess/paleosols. *Geophys J Int*, 2005, 161: 102–112
- 37 Zhang C X, Liu Q S, Huang B C, et al. Magnetic enhancement upon heating of environmentally polluted samples containing hematite and iron. *Geophys J Int*, 2010, 181: 1381–1394
- 38 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

- 39 Dunlop D J. Theory and application of the Day plot (M_{rs}/M_s versus H_{cr}/H_c) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J Geophys Res*, 2002, 107: B3, doi: 10.1029/2001JB000487
- 40 Day R, Fuller M, Schmid V A. Hysteresis properties of titanomagnetite: Grain size and compositional dependence. *Phys Earth Planet Inter*, 1977, 13: 260–267
- 41 Bruce M, Moskowitz R B, Frankel S A, et al. Determination of the preexponential frequency factor for superparamagnetic maghemite particles in magnetoferritin. *J Geophys Res*, 1997, 102: 22671–22680
- 42 Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. London: WBlackwell, 1985
- 43 Psenner R. Living in a dusty world: Airborne dust as a key factor for alpine lakes. *Water Air Soil Pollut*, 1999, 3: 217–227
- 44 Prendes R, Andrade J M, López-Mahía, et al. Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruña city (N.W. of Spain) using positive matrix factorization. *Talanta*, 1999, 49: 165–178
- 45 潘月鹏. 京津冀大气干湿沉降通量及化学组成观测研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2010. 17–18
- 46 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
- 47 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 48 陈媛, 岑况, Norra S, 等. 北京市大气气溶胶 $PM_{2.5}$ 污染特征及颗粒物溯源与追踪分析. *现代地质*, 2010, 24: 345–354
- 49 韩力慧, 庄国顺, 孙业乐, 等. 北京大气颗粒物污染本地源与外来源的区分——元素比值 Mg/Al 示踪法估算矿物气溶胶外来源的贡献. *中国科学 B 辑: 化学*, 2005, 35: 237–246
- 50 Fergusson J E. *Dust in the Environment Element Composition and Sources*. Washington: The Science of Global Change, American Chemical Society, 1992
- 51 卢升高, 白世强. 杭州地区土壤的磁性与其环境意义. *地球物理学报*, 2008, 51: 762–769
- 52 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性响应. *科学通报*, 2008, 53: 437–445
- 53 Kim W, Doh S J, Yu Y J, et al. Role of Chinese wind-blown dust in enhancing environmental pollution in Metropolitan Seoul. *Environ Pollut*, 2008, 153: 333–341
- 54 刘昌岭, 陈洪涛. 大气中微量元素的沉降对海洋生态系统的影响. *海洋通报*, 2003, 22: 37–41

Magnetic properties and pollution sources in dustfall and topsoil of North China

QIAO QingQing^{1,2}, HUANG BaoChun^{2,3} & ZHANG ChunXia^{2,4}

¹ Xinjiang Research Center for Mineral Resources, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China;

² State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

³ Key Laboratory of Orogenic Belt of Crustal Evolution Ministry of Education, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;

⁴ Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Magnetic properties of atmospheric particulate matter and near surface soil under different environmental background (Inner Mongolia, Hebei and Beijing) were measured, and compared with the results of geochemical analyses in order to investigate the spatial-temporal patterns of urban pollution. Thermomagnetic data indicated that the major magnetic phase was magnetite-like material. In particular, the highest magnetic and heavy metal concentrations were observed in Hebei areas. The distribution of magnetic minerals and heavy metals indicated that the anthropogenic contribution make marked different influences to dust during its transportation from Inner Mongolia to Beijing. Tracing the dust has been done with HYSPLIT model of the US Air Resources Laboratory. The dust source region consists of deserts, including the Gobi in northern China and southern Mongolia. On the basis of the magnetic analysis and backward air mass trajectory analysis, the emissions of the city layout in Hebei Province may be the source region of pollutants for North China.

atmospheric particulate matter, topsoil, environmental magnetism, heavy metal

doi: 10.1360/972013-1033