

徐州城市表层土壤中硫与磁学参数的关系及其环境意义

Relation between Sulfur and Magnetic Parameters in Xuzhou Urban Topsoils and its Environmental Significance

王学松/WANG Xue-song¹, 秦 勇/QIN Yong²

1. 淮海工学院化学工程系, 江苏连云港 222005

2. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏徐州 221008

1. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, Jiangsu Province, China

2. School of Mineral Resource and Geo-science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu Province, China

[摘要] 比较系统地采集了徐州城市表层土壤样品 20 件,测定和计算了土壤样品中元素 S 和 Fe 的含量以及 5 个磁学参数 (即质量磁化率(χ)、非磁滞剩余磁化率(χ_{ARM})、软等温剩磁(SOFT)、饱和等温剩磁(SIRM)、以及频率磁化率(χ_{FD}))的数值。结果表明,与本区土壤中 S 的背景值相比,徐州城市表层土壤样品中富集较高浓度的 S,且 S 的含量与磁学参数(质量磁化率、非磁滞剩余磁化率、软等温剩磁、饱和等温剩磁)的数值呈显著正相关,与频率磁化率的数值呈弱的负相关。徐州城市表层土壤中磁性矿物与表层土壤中 S 以及大气环境的 SO₂ 有相同的人为发生源,因此可以在一定程度上利用磁学测量技术初步评估该区域过去大气中 SO₂ 污染强度。

[关键词] 环境磁学监测;硫富集;SO₂ 污染;城市表层土壤;徐州

[中图分类号] P318, X144

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)07-0048-04

Abstract: Concentrations of S as well as Fe and magnetic parameters' values (χ , χ_{ARM} , SOFT, SIRM, χ_{FD}) were measured from 20 Xuzhou urban topsoil samples. The S concentrations are higher compared to that of background values in this region. A strong positive correlation between magnetic parameters (χ , χ_{ARM} , SIRM, SOFT) and S, and a weak negative correlation between magnetic parameter (χ_{FD}) and S are exist. The pollution degree of SO₂ in the atmosphere in the past may be assessed by means of magnetic monitoring due to the similar anthropogenic sources between magnetic minerals and S in Xuzhou urban topsoils as well as SO₂ in the urban atmosphere.

Key Words: environmental magnetic monitoring; S enrichment; SO₂ pollution response; urban topsoil; Xuzhou

CLC Numbers: P318, X144

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)07-0048-04

1 引言

环境磁学是 20 世纪 70 年代中期以来发展起来的一门新兴边缘学科。磁学测量作为其核心技术,具有快速、简便、经济、对样品不具有破坏性、不影响后继分析等特点。因此,环境磁学一经诞生,便在地球科学和环境科学的许多领域得到了广泛应用^[1-2]。目前,利用磁学测量技术研究污染较为严重的工业区的土壤、沉积物中重金属以及大气中的有害污染物(特别是 TSP, PM₁₀, SO₂, NO_x 以及 PAH)已成为环境磁学发展的重要发展方向之一^[3-14]。

城市土壤本质是人为扰动的新成土^[15]。城市范围内许多工业活动过程中燃料燃烧(特别是煤炭的燃烧)产生的降尘和飞灰,以及城市交通运输过程释放的尾气中都含有一定数量的磁性矿物。这类物质通过干、湿沉降的方式可以富集在表层土壤中,导致表层土壤具有独特的磁学特征。笔者曾对徐州城市表层土壤的磁学特征、磁学参数与土壤中有机或无机矿物关系、磁学参数与金属元素的关系进行了比较详细的探讨^[16-18]。

煤炭燃烧和汽车尾气排放是我国大气

中人为产生的 SO₂ 的主要来源。污染大气中的 SO₂ 通过干湿沉降的方式富集在表层土壤中。已有研究表明,利用磁学测量技术研究沉积环境可以重建污染历史,并且可以提供过去几个世纪的大气沉降记录^[19]。我国是燃煤大国,机动车保有量呈逐年稳步增加的态势,这些因素是导致我国城市大气中 SO₂ 污染的主要来源。因此,是否可以通过研究城市表层土壤中元素硫含量与磁学参数的关系来间接地利用磁学测量技术表征城市大气中 SO₂ 的污染强度,就显得具有重要的实际价值和理论意义。目前,对

收稿日期: 2005-12-06

基金项目: 江苏省“333”学术技术带头人和江苏省“六大高峰人才”基金项目

作者简介: 王学松,男,江苏省连云港市新浦区苍梧路 59 号淮海工学院化学工程系,副教授,研究方向为环境磁学与环境地球化学;
E-mail: snowpine1969@126.com

于表层土壤中 S 与磁学参数关系及其环境意义的研究,国内外文献未见报道。

2003 年江苏省环境公报的数据表明,徐州城市 SO₂ 和可吸入颗粒物都超过了国家二级标准,酸雨呈加重趋势^[20]。为此,本研究选择徐州城市表层土壤为研究对象,分析了徐州城市表层中元素 S 含量与磁学参数的关系,提出了利用表层土壤的某些磁学参数可以作为间接地表征大气中 SO₂ 污染强度的代用指标。

2 样品采集与研究方法

2.1 供试土壤的采集

根据徐州市城市表层土壤的主要分布区域和利用类型,按照重点地区(如主要污染区)和面上均匀分布相结合的原则,系统采集具有代表性的表层土壤(0~20cm)20 件。每个采样点的土壤分析试样均由多点采集混合而成。

2.2 样品预处理与分析

采集的土壤样品经风干后,用 2 mm 的尼龙筛筛除土壤中比较大的杂物和石砾,剩余的土壤样品进一步用玛瑙研钵研磨,再过 100 目的尼龙筛获得粒度比较均匀的样品。

土壤样品中 S、Fe 和 Al 的含量采用 X-射线原子荧光光谱法(XRF)测定。为了控制测定的准确度,在进行上述元素分析时,每 10 个测定样品用标准土壤样品校验。10%~20%的平行样品分析用于控制实验的精密程度。

所有样品用 Bartington MS2 磁化率仪进行低频(470 Hz)和高频(4 700 Hz)磁化率测量。频率磁化率(χ_{fr})的换算式为:

$$\chi_{\text{fr}} = \frac{(\chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{hf}})}{\chi_{\text{lf}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 χ_{lf} 为低频磁化率, χ_{hf} 为高频磁化率。磁化率测量的相对误差小于 0.3%。

非磁滞剩磁、等温剩磁和饱和等温剩磁(磁场强度为 1 T)等磁学参数采用 Mol-spin 交变退磁仪、脉冲磁化仪和旋转磁力仪进行测量,并计算了非磁滞剩余磁化率(χ_{ARM})、饱和等温剩磁(SIRM)和软剩磁(SOFT)。

质量磁化率(χ) (即土壤样品的低频磁化率)通常被用来粗略估算样品中含铁矿物特别是亚铁磁性矿物含量,饱和等温剩磁(SIRM)主要与样品中稳定单畴的磁铁矿含量有关,非磁滞剩余磁化率(χ_{ARM})则主要反映稳定单畴和一部分颗粒粒径的假单畴的亚铁磁性矿物的含量,软剩磁通常被用来粗略地估算粒径为多畴和粘滞性范畴的低矫顽力的磁性矿物(如磁铁矿等)含量,频率磁化率(χ_{fr})一般可以指示样品超顺磁磁铁矿的所占比例^[8]。

表 1 表层土壤中元素硫的含量及其磁学参数数值的统计参量 (N=20)

Tbl. 1 Summary statistics for S concentrations and magnetic parameters' values in topsoil samples (N= 20)

	S(%)	χ (10 ⁻⁸ m ³ /kg)	χ_{fr} (%)	SIRM (10 ⁻⁵ A m ² /kg)	χ_{ARM} (10 ⁻⁸ m ³ /kg)	SOFT (10 ⁻⁵ A m ² /kg)
平均值	0.05	178.00	3.54	2 424.00	394.80	369.00
中值	0.04	105.00	3.58	1 606.90	304.50	227.00
最小值	0.01	47.00	0.97	582.40	106.00	67.00
最大值	0.12	775.00	6.78	7 302.20	829.00	1 159.50
背景值*	0.01	30.00	—	—	—	—

注: * 背景值来自文献[21]。

3 结果

3.1 表层土壤中元素 S 和磁性矿物富集特征

徐州城市土壤系石灰岩母质基础上发育而成,土壤呈弱碱性,碳酸岩含量较高^[21]。徐州城市表层土壤中 S 元素含量和磁学参数的统计参量以及相应背景值见表 1。

与该地区土壤中 S 元素的背景值相比,城市土壤中存在不同 S 元素的富集。土壤中 S 元素的算术平均值为背景值的 5.2 倍,最大值为背景值的 12 倍。

指示样品中磁性矿物数量的磁学参数的变异较大。质量磁化率(χ)的数值变化介于 47×10⁻⁸ m³/kg~775×10⁻⁸ m³/kg 之间,平均为 178×10⁻⁸ m³/kg;SIRM 的变幅是 582.4×10⁻⁵ A·m²/kg~7 302.2×10⁻⁵ A·m²/kg;SOFT 的变幅为 67×10⁻⁵ A·m²/kg~1 159.5×10⁻⁵ A·m²/kg;非磁滞剩余磁化率(χ_{ARM})的变幅为 106×10⁻⁸ m³/kg~829×10⁻⁸ m³/kg;频率磁化率(χ_{fr})的变化范围较小。与本区质量磁化率的背景值相比,徐州城市表层土壤有着相当程度的磁性矿物的富集。

3.2 表层土壤中元素 S 与磁学参数的关系

表层土壤中元素 S 与土壤中元素 Fe 以及磁学参数的关系见图 1 (土壤中 Al 为归一化元素,目的是减少土壤有机质、碳酸盐以及其他矿物对分析结果的稀释效应^[22])。土壤中 S 与 Fe 呈弱相关(相关系数 R=0.30),与磁学参数(χ , SIRM, SOFT, χ_{ARM})呈显著正相关,相关系数分别为 0.82、0.75、0.72 和 0.70,与频率磁化率(χ_{fr})呈弱的负相关(R=-0.28)。

除频率磁化率(χ_{fr})外,磁学参数与土壤中 S 的相关关系明显地高于其与元素 Fe 关系,这可能主要是因为土壤中 Fe 不仅包含了与土壤中 S 有着相似来源的人为产生的磁性矿物,同时也包含了土壤自身分化所产生的含铁的矿物或其他外源产生的铁。

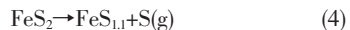
4 讨论

城市环境中人为产生的 SO₂ 进入大气,通过干、湿沉降的方式进入表层土壤,以吸附^[23]或/与土壤中某些物质发生化学作用的方式导致元素 S 在表层土壤中富集。

例如,SO₂ 或 SO₂ 转化形成的硫酸能够与土壤中的石灰石(CaCO₃)等物质发生化学作用,导致在石灰石表面形成了新的物质——石膏(CaSO₄·2H₂O),转变机理如下:CaCO₃(s)+SO₂(g)+0.5 O₂(g)+2H₂O(g)=CaSO₄·2H₂O+CO₂(g)
 $\Delta G^{\circ}=-68.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (T=298 K) (2)
CaCO₃(s)+H₂O(l)+H₂SO₄(l)=CaSO₄·2H₂O+CO₂(g)
 $\Delta G^{\circ}=-19.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (T=298 K) (3)

因此,表层土壤中 S 元素含量的多少与大气中 SO₂ 长期积累相关,土壤中 S 在一定程度上可反映大气 SO₂ 的污染强度。

煤炭燃烧是人为产生磁性矿物的主要来源。在缺氧和温度达到 1 000℃的条件下,煤中硫铁矿(FeS₂)的 Fe-S 键断裂,形成磁黄铁矿(Fe₇S₈~Fe₉S₁₀)和气态硫;在更高温度条件下,磁黄铁矿可以进一步分解为 Fe 和气态硫,生成的铁被氧化为球形的磁铁矿(Fe₃O₄)^[24]。转变过程为:



煤中 S 的重量百分数每增加 1%,燃煤飞灰中铁的氧化物将增加 7%^[12]。燃煤产生的飞灰中磁铁矿颗粒一般属于单畴到多畴范围。

磁性矿物的另一个主要来源为交通运输过程中产生的汽车尾气。从现有的报道看,与燃煤飞灰中磁性颗粒相比,汽车尾气中的磁性矿物的颗粒粒径较小。磁性颗粒粒径小的不到 10 nm^[8],大的一般为 0.3~3 μm^[25],总体而言,磁性矿物颗粒一般属于超顺磁到假单畴范围。

徐州城市表层土壤中的 S 和磁性矿物主要来自燃煤和交通运输过程(当然,可以通过表层土壤中 S 的同位素分馏,比较准确地判断土壤中 S 的主要来源,这是下一步所要开展的工作),且表层土壤的磁学特征主要由稳定单畴到多畴的磁铁矿类磁性矿物所主导^[21],所以表现为磁学参数(χ , SIRM, SOFT, χ_{ARM})与 S 呈比较显著的正相关关系。与 SIRM, SOFT, χ_{ARM} 等磁学参数相比,质量磁化率更能体现土壤中各种磁性矿物的综合信息,所以表现为与 S 有着较大的相关

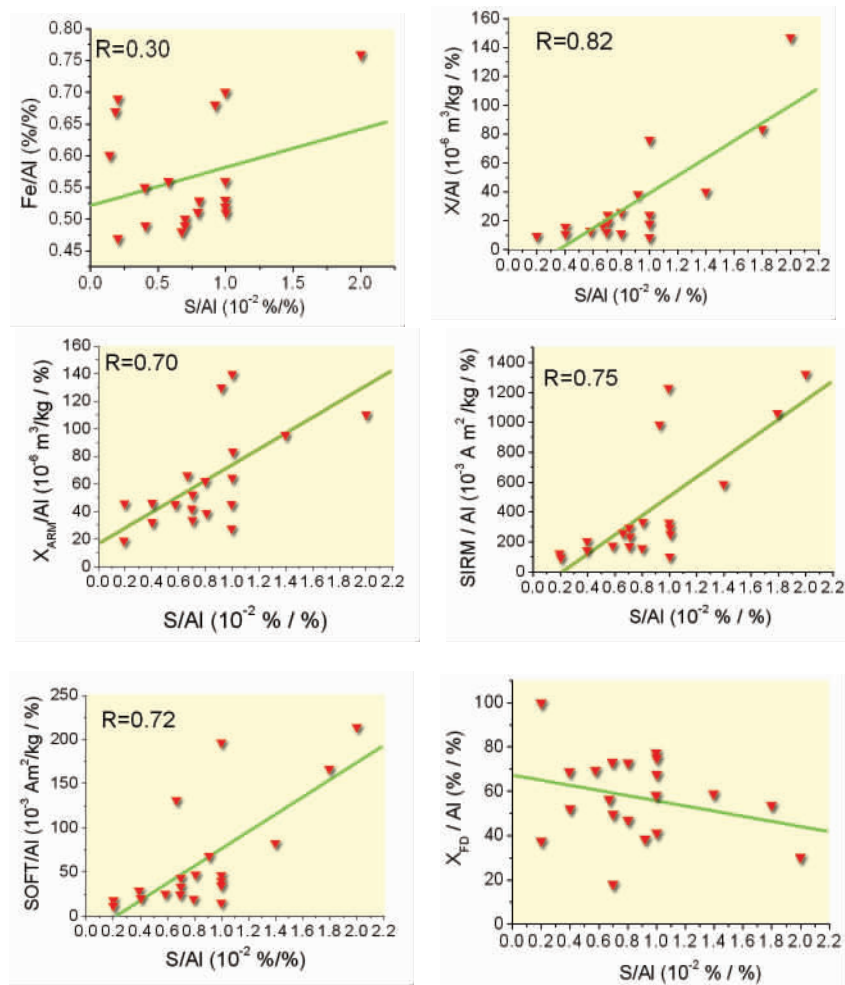


图 1 表层土壤中 S 与 Fe 以及磁学参数的关系 (Al 为归一化元素)
Fig. 1 Connections between S and Fe as well as magnetic parameters in urban topsoil samples (Al as a normalization element)

系数。

磁铁矿这类磁性矿物的导带比较窄,容易受到光的激发;同时这类氧化物具有吸湿作用,可以将 SO₂ 以化学吸附的方式吸附到磁性矿物的表面,在气固界面生成硫酸盐。颗粒越小,两者之间相互作用也就越明显^[4]。一般而言,对于超顺磁类的磁性矿物,其表面积大,吸附 SO₂ 能力强,容易吸附 SO₂ 并导致其自身的溶解;而稳定单畴或多畴的磁铁矿颗粒较粗,一般情况下较难发生吸附溶解^[26]。

频率磁化率(χ_{fd})主要指标可以指示样品超顺磁铁矿的所占比例,因此,表现为频率磁化率(χ_{fd})与土壤中 S 含量呈弱的负相关。

5 结论

徐州城市表层土壤中 S 富集主要产生于煤炭燃烧和交通运输释放的 SO₂ 的干湿沉降,与表层土壤中磁性矿物有着相同的人为发生源,因此,表现为 S 与磁学参数(χ ,

SIRM, SOFT, χ_{ARM})呈显著的正相关。表层土壤中 S 元素的富集在一定程度上指示了大气中 SO₂ 的污染强度,因此,可以通过磁学测量技术初步评估大气中 SO₂ 的污染历史。

与其他方法(如化学分析)相比,由于磁学测量方法具有灵敏、快速和经济等特点,因此,可以大规模地用于与磁性矿物伴生的某些污染物质的调查。但是,由于不同区域土壤中磁性矿物的来源不同,不能够盲目地将某一区域获得的关系应用于另一区域。只有在充分地考察并建立了该区域某些污染物与磁学参数的显著相关关系基础上,才能开展该区域环境磁学监测。

参考文献(References)

- [1] THOMPSON R, OLDFIELD E. Environmental magnetism [M]. London: Allen and Unwin, 1986.
- [2] 王学松,秦勇. 城市环境中磁学响应的研究进展[J]. 中国环境监测, 2003, 19(6): 62-64.
- [3] ZHANG W G, YU L Z, HUTCHINSON S M.

Diagenesis of magnetic minerals in the intertidal sediments of the Yangtze estuary, China and its environmental significance [J]. The Science of Total Environment, 2001, 266 (1 - 3): 169-175.

- [4] MUXWORTHY A R, MATZKA J, DAVILA A F, et al. Magnetic signature of daily sampled urban atmospheric particles [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 4163-4169.
- [5] MUXWORTHY A R, MATZKA J, PETERSEN N. Comparison of magnetic parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 4379-7386.
- [6] DUZA O. Heavy metals contamination and magnetic susceptibility in soils around metallurgical plant[J]. Physics and Chemistry of Earth, 1999, 6: 541-543.
- [7] LECOANET H, LEVEQUE F, AMBROSI J P. Magnetic properties of salt-marsh soils contaminated by iron industry emissions (southeast France) [J]. Journal of Applied Geophysics, 2001, 48: 67-81.
- [8] SHU J, DEARING J A, MORE A P, et al. Magnetic properties of daily sampled total suspended particulates in Shanghai [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34:2392-2400.
- [9] HANESCH M, SCHOLGER R. Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements [J]. Environmental Geology, 2002, 42: 857 - 870.
- [10] HELLER F, STRZYSZCZ Z, MAGIERA T. Magnetic-record of industrial pollution in soils of Upper Silesia, Poland [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, 103: 17767-17774.
- [11] KAPICKA A, JORDANOVA N, PETROVSKY E, et al. Magnetic stability of power plant fly ash in different soil solutions [J]. Physics and Chemistry of Earth (A), 2000, 25(5):431-436.
- [12] PETTROVSKY E, KAPICKA A, JORDANOVA N, et al. Low field magnetic susceptibility: a proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems [J]. Environmental Geology, 2000, 39: 312-318.
- [13] VERSTEEG J K, MORRIS W A, RUKAVINA N A. The utility of magnetic properties as a proxy for mapping contamination in Hamilton Harbour sediments [J]. Journal of Great Lakes Research, 1995, 21:71-83.
- [14] WANG X S, QIN Y. Correlation between magnetic susceptibility and heavy metals in urban topsoil: a case study from the city of Xuzhou, China [J]. Environmental Geology, 2005, 254, 15-23.
- [15] 张甘霖. 城市土壤的研究和发展——简评

反应堆用辅助泵的实体建模和抗震计算

Real 3-Dimension Model and Analysis of Auxiliary Nuclear Reactor Pump

盛选禹/SHENG Xuan-yu

清华大学核能 and 新能源技术设计研究院, 北京 100084

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

[摘要] 运用 CATIA 软件建立了与真实辅助泵完全一样的三维模型,使用四面体单元对建立的模型划分有限元网格,克服了采用壳体单元的近似,使模型的计算结果更加可靠。计算了反应堆用辅助泵的抗震性能,在地震载荷、温度场的作用下,最大 Mises 等效应力为 15.8 MPa,小于应力极限值 132.825 MPa,辅助泵完全满足相关规范抗震强度的要求。

[关键词] 泵;核反应堆;抗震;三维模型

[中图分类号] TL362

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)07-0051-03

Abstract: A 3-dimension pump model which has the same size as the real pump is built in CATIA software. Tetrahedron element is used for the finite element method. The method overcomes the approximation of using shell element and thus makes the result more reliable. The strength of auxiliary reactor pump is calculated under seismic load and temperature field. The maxim Von Mises stress is 15.8 MPa, which is smaller than strength 132.825 MPa. The auxiliary pump is safe and fulfills the requirement of standard document.

Key Words: pump; nuclear reactor; aseismic; 3-dimension model

CLC Number: TL362

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)07-0051-03

1 引言

在泵的强度和抗震计算中,一般都是采用壳体单元,按统一的厚度进行简化计算。但实际上,泵体各部分的厚度不是均匀的,入水口和出水口处的厚度也有变化,因此按统一厚度的壳单元对泵进行计算,是一种近似。同时,由于一般的计算和设计软件难以处理泵的渐开线形状,因此,对泵的建模,也一般采用一个圆型轮廓的近似。这

两个近似,使建立的泵模型和实际泵体有一定差别。本文使用 CATIA 软件按照泵的实际设计尺寸对建立的真实模型进行计算。

核级泵/电机机组是回路系统的主要设备之一,其功用是在反应堆正常运行工况下用来驱动回路介质在回路中循环。反应堆满功率运行时,2 台泵/电机机组同时并行运行;反应堆降功率到 10 MW 以下运行

时,只运行 1 台。本文按照有关规范的要求,为验证泵的安全性,对辅助泵进行抗震计算。

辅助泵的要求和一些参数如下:①位于地下室-7.5 m 层面;②水泵安全等级为 3 级,电动机安全等级为 1E 级;③泵/电机机组的抗震类别为 I 类。因此,必须对主循环泵进行抗震分析。核级泵泵体包括轴承部件和电动机通过螺栓固定于机座上。

收稿日期:2006-03-07

作者简介:盛选禹,男,清华大学核能与新能源技术研究院反应堆结构室,副教授,主要研究方向为反应堆结构设计和力学分析、反应堆相关材料的摩擦学;E-mail:xuanyu@tsinghua.edu.cn

首届“城市、工业、交通和矿区土壤”国际学术会议[J]. 土壤, 2001(3): 111-112.

[16] 王学松, 秦勇. 徐州城市表层土壤的磁学特征[J]. 科技导报, 2005, 23(11): 14-19.

[17] 王学松, 秦勇. 徐州城市表层土壤中铁的氧化物、有机质以及颗粒组成与磁学参数的关系[J]. 科技导报, 2006, 24(2): 30-33.

[18] 王学松, 秦勇. 徐州城市表层土壤中金属元素的磁学响应[J]. 科技导报, 2006, 24(5): 39-43.

[19] 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[J]. Physics and Chemistry of Earth, 1997, 22 (1, 2): 207-210.

[20] 江苏省环境保护厅. 江苏省环境状况公报[N]. 新华日报, 2004.

[21] 王学松. 徐州城市表层土壤重金属富集迁移特征与磁学响应[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2005.

[22] GEORGEAUD V M, ROCHETTE P, AMBROSI J P, et al. Relationship between heavy metals and magnetic properties in a large polluted catchment: the etang de berre (south of France)[J]. Physics and Chemistry of Earth, 1997, 22 (1-2): 211-214.

[23] KAMINSKI M D, LANDSBERGER S. Heavy metals in urban soils of East St. Louis, IL part 2: leaching characteristics and modeling[J]. Journal of Air & Waste Management Association, 2000, 50: 1680-

1687.

[24] FLANDERS P J. Collection, measurement and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment[J]. Journal of Applied Physics, 1994, 75: 5931-5936.

[25] MATZKA J, MAHER B A. Magnetic biomonitoring of roadside tree leaves: identification of spatial and temporal variations in vehicle-derived particles[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 4565-4569.

[26] KAPICKA A, JORDANOVA N, PETROVSKY E, et al. Magnetic study of weakly contaminated forest soils[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2003, 148:31-44.

(责任编辑 王 芷)