

徐州城市表层土壤中铁的氧化物、有机质以及粒径组成与磁学参数的关系

Relationship between Iron Oxides, Organic Matter, Grain Sizes and Magnetic Parameters in Xuzhou Urban Topsoil

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 Resources and Geo-Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu Province, China

[摘要] 通过对徐州城市表层土壤中不同类型铁的氧化物、有机质与粒径组成的分析以及表层土壤的磁学特征的测量,探讨了表层土壤中铁的氧化物、有机质以及不同粒径与磁学参数的关系。结果表明,表层土壤中游离氧化铁和无定形氧化铁与磁学参数 χ 、SIRM、 χ_{AFM} 以及 SOFT 呈显著正相关,土壤中有有机质含量与磁学参数 χ 、SIRM、 χ_{AFM} 以及 SOFT 呈显著负相关,指示土壤中有有机质能溶解磁性物质;表层土壤中的磁性矿物倾向于在细粒子特别是粘土矿物中富集,因此,磁学参数 χ_{fd} 、 χ_{AFM}/χ 以及 $\chi_{AFM}/SIRM$ 可以作为粘土矿物粒径的代用指标。

[关键词] 环境磁学,铁的氧化物,有机质,粒径,城市表层土壤
[文献标识码] A

[中图分类号] P31

[文章编号] 1000-7857(2006)02-0030-04

Abstract: Concentrations of iron oxides, organic matter and grain sizes in 21 urban topsoils from the city of Xuzhou, China were measured. The magnetic properties of topsoil samples were also analyzed. These results are used to explore the relationships between iron oxides, organic matter and grain sizes and magnetic parameters. It is revealed that magnetic parameters (χ , SIRM, χ_{AFM} , SOFT) show significant positive correlations with DCB- and AOD- extractable iron oxides. There exist negative correlations between magnetic parameters (χ , SIRM, χ_{AFM} , SOFT) and organic matter concentrations, suggesting that the magnetic minerals could be dissolved by organic matter in urban topsoil. The magnetic minerals are inclined to be enriched in the fine grain (especially in clay minerals), indicating that the magnetic parameters (χ_{fd} , χ_{AFM}/χ , $\chi_{AFM}/SIRM$) could be used proxies for grain sizes of clay minerals in topsoil.

Key Words: environmental magnetism, iron oxides, organic matter, grain size, urban topsoil

CLC Number: P31

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)02-0030-04

1 引言

近些年来,环境磁学发展迅猛,研究范围涉及不同类型的湖泊、沼泽、河流、海洋和城市环境系统;磁性参数也从单一磁化率拓展为一系列相互补充的参数,如低频磁化率、高频磁化率、频率磁化率、软等温剩磁、硬等温剩磁、饱和等温剩磁、非磁滞剩磁等;磁测的对象涵盖了土壤、水体沉积物、大气颗粒物等,并在物源鉴别、流域生态环境演替、古气候和古环境研究、环境污染、油气勘探等领域得到了广泛的应用^[1-5]。利用磁学参数作为衡量环境变化的代用指标,需要解决的关键问题是土壤磁性增强的物理机

制,包括磁性增强的载体、磁性矿物的粒度特征以及土壤中有有机质的含量等因素对土壤磁性增强的影响^[6]。

铁是地壳中丰度第二的金属元素,普遍存在于沉积物的组分中。铁的氧化物与有机质的氧化-还原过程是最为重要的生物地球化学反应之一^[7],特别是铁的氧化物的表面特征(提供羟基化表面或可逆表面,是土壤中可变正电荷和负电荷的主要载体)导致其具有较强的吸附功能,因此,铁的地球化学循环能够影响金属元素、营养元素(N、P)以及其它元素的循环^[8]。利用磁学测量技术,可以获得不同氧化铁的信息。因此,将环境磁学与地球化学方

收稿日期: 2005-11-20

基金项目: 江苏省“333”学术技术带头人基金项目和江苏省“六大高峰人才”项目

作者简介: 王学松,男,江苏省连云港市淮海工学院化学工程系,博士,研究方向为环境磁学与环境地球化学;

E-mail: snowpine1969@yahoo.com.cn

法相结合,可以更好地了解沉积物中氧化铁的特征。

土壤有机质因其具有多种功能团,对土壤的理化性质和土壤中的化学反应均具有较大的影响。土壤中的有机质特别是富里酸等物质对土壤中重金属及其磁性矿物的迁移转化具有重要的作用。

磁性矿物具有粒度特征。不同来源、不同成因的磁性矿物具有不同的晶粒度,若其以单个颗粒存在,则 MD 磁铁矿多集中在粉砂以及砂粒中,而超细的 SP、SSD 磁铁矿大多集中在黏土矿物中(见图 1)^[5]。因此,了解磁性矿物在不同粒径中的赋存特征,对于筛选磁学参数作为土壤不同粒径颗粒物的代用指标具有重要意义。



图 1 粒径与 Fe_3O_4 磁畴的对应关系
Fig. 1 Contrast between grades of grain sizes and magnetic domains

本文以徐州城市表层土壤为例,探讨了表层土壤中不同类型的铁的氧化物与磁学参数的关系,揭示土壤有机质对土壤磁学特征的影响以及不同粒径组成与磁学参数的相关关系。

2 材料和方法

2.1 样品的采集

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(0~20 cm) 21 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,过 2 mm 的尼龙筛去除杂物等,样品进一步用玛瑙研钵研磨,过 100 目的尼龙筛后,进行磁学参数的测量。

样品的高频磁化率和低频磁化率采用英国 Bartington MS2 磁化率仪测量,非磁滞剩磁(ARM, 交变磁场峰值 100 mT,直流磁场 0.04 mT)和等温剩磁(IRM)利用英国 Molspin 公司生产的交变退磁仪、脉冲磁化仪和 Minispin 旋转磁力仪完成,并根据测量结果计算了磁化率(χ)、频率磁化率(χ_{fd})、饱和等温剩磁(SIRM=IRM_{1000mT})、软剩磁(SOFT=IRM_{20mT})、非磁滞剩余磁化率(χ_{ARM})等参数,以及比值参数 χ_{ARM}/χ 、 χ_{ARM}/SIRM 。

土壤样品中有机质含量采用重铬酸钾方法测定^[6]。土壤粒径组成采用 LS 100Q 激光粒度分析仪^[6]。土壤样品中游离氧化铁和无定形氧化铁一般采用 DCB 和 AOD 法提取^[5]。

3 结果与讨论

3.1 铁的氧化物与磁学参数的关系

分别用 DCB 和 AOD 的方法测定了 21 个土壤样品中的游离氧化铁(Fe_{DCB})和无定形氧化铁(Fe_{AOD})的含量。游离氧化铁的含量变化

表 1 磁性参数与土壤样品中铁元素、氧化铁 Pearson 相关分析(21 个样品)

Tbl. 1 Pearson correlation coefficients between magnetic parameters and Fe, Fe_{AOD} , and Fe_{DCB}

	χ SP+MD+SSD	χ_{fd} SP	χ_{ARM} SSD+PSD(fine)	SOFT MD	SIRM SSD
Fe	0.486*	0.225	0.688*	0.468*	0.594*
Fe_{DCB}	0.461*	-0.08	0.655**	0.562**	0.598**
Fe_{AOD}	0.746**	-0.296	0.577**	0.720**	0.661**

注: 1. * 表示相关性在 0.05 水平显著(双尾), ** 表示相关性在 0.01 水平显著(双尾)。

2. 相关分析基于 SPSS 11.0 软件完成。

在 82 mg/kg~398 mg/kg 之间,无定形氧化铁的含量介于 0.5 mg/kg~7.6 mg/kg 之间,无定形氧化铁的含量较少,平均只占游离氧化铁含量的 1.34%。

相关分析表明,游离氧化铁与无定形氧化铁含量主要与指示样品中单畴(如 SIRM, χ_{ARM})和多畴(SOFT)的磁性矿物数量的磁学参数具有显著相关,且与无定形氧化铁含量的相关关系优于游离氧化铁(表 1)。这一结论与张卫国等对潮滩沉积物的研究结论一致^[9]。

3.1.1 DCB 提取前后磁学参数变化特征

总的来说,指示样品中单畴或多畴的磁性矿物浓度的磁学参

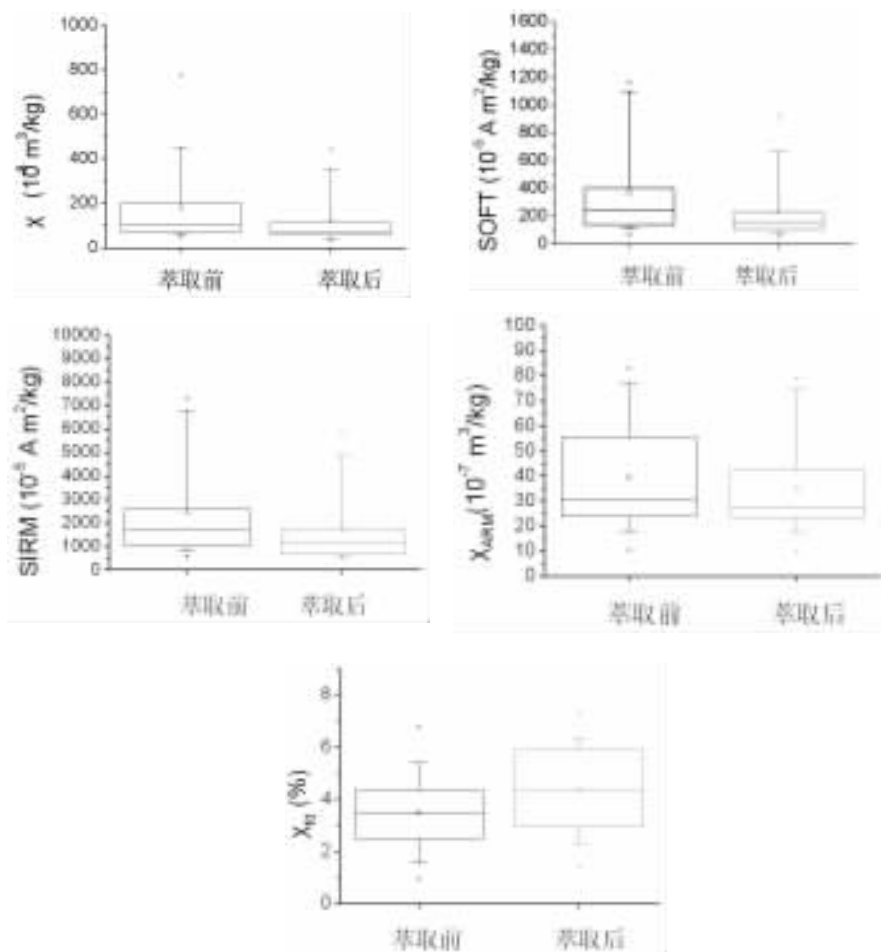


图 2 DCB 提取前后磁学参数变化

Fig. 2 Magnetic parameters' changes in pre-extracted soil samples and post-extracted soil samples

数都有不同程度的减小。例如,质量磁化率(χ)由提取前的 $47 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 775 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 变为提取后的 $34 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 442 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 降幅为 3.4%~52%, 平均降幅 30.15%; 软等温剩磁(SOFT)提取前为 $67 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg} \sim 159.5 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 提取后 $48.3 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg} \sim 920.8 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 降幅为 8.8%~77.5%, 平均降幅 33.5%; 饱和等温剩磁(SIRM)提取前为 $582.4 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg} \sim 7302.2 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 降幅为 7.1%~39.9%, 平均降幅 27.8%; 非磁滞剩磁(χ_{ARM})提取前为 $10.6 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 82.9 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 提取后 $9.9 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 79.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 降幅为 0.3%~31.7%, 平均降幅为 12.2%(图 2)。

但是,对于指示超顺磁晶粒含量的频率磁化率(χ_{fd})经 DCB 提取后数量反而增加,提取前的 χ_{fd} 为 0.97%~6.78%, 提取后为 1.37%~7.34%, 增幅为 3.7%~116%, 平均为 33.8%。这可能一方面是因为 DCB 方法不能有效地溶解超顺磁晶粒度范畴的磁性颗粒,另一方面利用 DCB 方法溶解土壤样品中较粗磁性颗粒时,解吸了部分被吸附的超顺磁磁性颗粒,导致土壤样品的频率磁化率数值的增加。

表 2 DCB 提取前后磁学参数的变化(Δ)与 Fe_{DCB} 的 Pearson 相关系数

Tbl. 2 Pearson correlation coefficients between magnetic parameters' change in pre-extracted soil samples and in post-extracted soil samples as well as Fe_{DCB}

	$\Delta\chi$	$\Delta\chi_{\text{fd}}$	$\Delta\chi_{\text{ARM}}$	ΔSOFT	ΔSIRM
Fe_{DCB}	0.225	-0.043	0.299	0.180	0.346

注:相关分析基于 SPSS 11.0 软件完成。

3.1.2 DCB 提取前后磁学参数变化与 Fe_{DCB} 相关特征

DCB 提取前后磁学参数的变化量与 Fe_{DCB} 的具有一定的相关性,但相关性并不是十分显著(表 2)。这可能是因为 DCB 方法仅仅能部分地溶解单畴或多畴的磁性矿物。张卫国等^[9]在对上海潮滩沉积物的研究过程中得出的 χ 、SIRM 损失量与 Fe_{DCB} 显著相关(相关系数分别为 0.91、0.88)相比,两者的差异可能是与两者研究区域中磁性矿物类型、晶粒度、来源以及形成条件等不同因素有关。

3.2 粒度组成与磁学参数的关系

研究区土壤样品中土壤质地变化很大,其中粘粒($< 2 \mu\text{m}$)的平均含量为 7%,粉砂($2 \sim 50 \mu\text{m}$)为 69.3%,细砂($50 \sim 1000 \mu\text{m}$)为 29.5%。同一粒级的不同样品之间变化也比较大,粘粒的变化范围为 2.34%~12.7%,粉砂 30.8%~90.95%,细砂为 0%~65.9%。按照我国土壤质地分类标准^[10],研究区土壤整体上属于砂性两合土(图 3)。

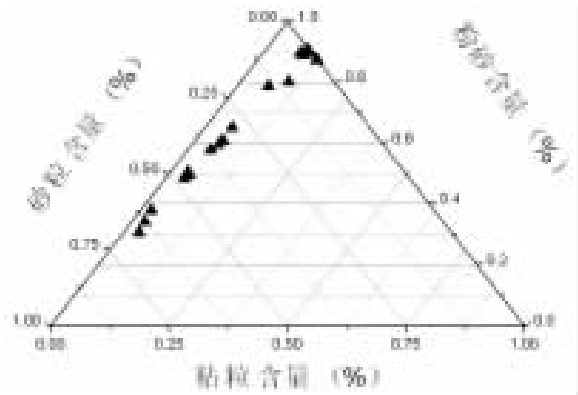


图 3 徐州城市表层土壤质地等级

Fig.3 Grades of soil texture of Xuzhou urban topsoil

磁学参数与样品的粒度组成的相关分析表明(表 3): χ_{fd} 、 χ_{ARM}/χ 、 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 与 $< 2 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 、 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ 、 $8 \sim 16 \mu\text{m}$ 、 $16 \sim 32 \mu\text{m}$ 以及 $< 4 \mu\text{m}$ 、 $< 8 \mu\text{m}$ 、 $< 16 \mu\text{m}$ 、 $< 32 \mu\text{m}$ 、 $< 50 \mu\text{m}$ 粒级呈较为显著的正相关;其它磁学参数如 SOFT、SIRM、 χ 、 χ_{ARM} 与上述粒级之间相关性较差,其中 SOFT、SIRM、 χ 与粒级 $32 \sim 63 \mu\text{m}$ 呈弱的正相关。这些结果表明,细晶粒磁性矿物倾向在 $< 2 \mu\text{m}$ 的粘土矿物中富集,而较粗的磁铁矿可能富集在 $32 \sim 63 \mu\text{m}$ 的粒级中。

在对 Irish 海滨岸沉积物的研究中,Oldfield 等发现 ARM/χ 与细粒子组分($< 31 \mu\text{m}$)含量高度相关,并提出这一参数可以作为沉积物细颗粒含量的代用指标^[11]。本文研究的结果表明(表 3), χ_{fd} 、 χ_{ARM}/χ 、 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 与粘土含量相关性比较显著,因此,这 3 个参数可以作为粘土含量的代用指标。

表 3 磁性参数与粒度组成的 Pearson 相关系数

Tbl. 3 Pearson correlation coefficients between magnetic parameters and grain size fractions

	χ	χ_{fd}	SOFT	SIRM	χ_{ARM}	χ_{ARM}/χ	$\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$
$< 2 \mu\text{m}$	-0.233	0.577**	-0.124	-0.087	0.076	0.420*	0.432*
$2 \sim 4 \mu\text{m}$	-0.227	0.545**	-0.124	-0.085	0.08	0.402*	0.414*
$4 \sim 8 \mu\text{m}$	-0.166	0.515**	-0.044	-0.001	0.181	0.348	0.339
$8 \sim 16 \mu\text{m}$	-0.167	0.446*	-0.04	-0.002	0.165	0.306	0.286
$16 \sim 32 \mu\text{m}$	-0.353	0.475*	-0.312	-0.263	-0.155	0.398*	0.414*
$32 \sim 63 \mu\text{m}$	0.231	-0.214	0.105	0.067	-0.005	-0.144	-0.170
$< 4 \mu\text{m}$	-0.231	0.553**	-0.125	-0.087	0.078	0.414*	0.425*
$< 8 \mu\text{m}$	-0.242	0.542**	-0.132	-0.092	0.064	0.398*	0.408*
$< 16 \mu\text{m}$	-0.244	0.495*	-0.126	-0.085	0.061	0.363	0.365
$< 32 \mu\text{m}$	-0.294	0.432*	-0.180	-0.123	-0.005	0.344	0.305
$< 50 \mu\text{m}$	-0.280	0.600**	-0.200	-0.170	0.043	0.45*	0.45*

注:1. ** 表示在 0.01 水平显著相关(单尾);* 表示在 0.05 水平显著相关(单尾)。

2. 上述相关分析基于 SPSS 11.0 软件完成。

3.3 有机质与磁学参数的关系

土壤有机质含量与磁学参数的相关特征见表 4。土壤有机质含量与比值参数 χ_{fd} 、 SIRM/χ 、 χ_{ARM}/χ 、 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 呈正相关,特别是与 χ_{ARM}/χ 、 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 相关性显著($R=0.598$;0.530)。

土壤有机质含量与指示土壤中多畴或单畴的磁性矿物数量的磁学参数 χ 、SOFT、SIRM、 χ_{ARM} 等均呈显著性的负相关。这可能是因为土壤有机质(特别是富里酸)能够有效地溶解土壤中多畴或单畴的磁性矿物,而对超顺磁粒径范畴磁性颗粒不能有效溶解。Kapička 等^[12]研究灰壤磁化率时发现,灰壤中如果存在高含量的有机质,就会导致灰壤中铁的氧化物与某些有机质形成络合物而使铁的氧化物溶解,从而灰壤显示了特别低的磁化率。这与本文获得的结论一致。

表 4 土壤有机质含量与磁学参数的 Pearson 相关系数

Tbl. 4 Pearson correlation coefficients between organic matter contents and magnetic parameters

	χ	χ_{fd}	SOFT	SIRM	χ_{ARM}	χ_{ARM}/χ	$\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$
有机质	-0.584*	0.356	-0.582*	-0.527*	0.374	0.597*	0.530*

注:1. * 表示相关性在 0.05 水平显著(双尾);

2. 相关分析基于 SPSS 11.0 软件完成。

4 结论

徐州城市表层土壤的 SIRM、 χ_{ARM} 、SOFT 以及质量磁化率 χ 之间存在显著相关,这些参数可以作为表层土壤中不同类型氧化铁含量的估计;磁性矿物倾向于在细粒子,特别是粘土矿物中富集,因此,磁学参数 χ_{fd} 、 χ_{ARM}/χ 以及 $\chi_{\text{ARM}}/\text{SIRM}$ 可以作为粘土矿物粒度的代用指标,并可用于污染物含量的校正;土壤有机质能够

天麻超微饮片的 HPLC 指纹图谱研究

Studies on HPLC Fingerprint of Ultramicro Rhizoma *Gastrodiae*

蔡光先/CAI Guang-xian^{1,2}, 李顺祥/LI Shun-xiang^{1,2}

- 1. 湖南中医学院, 长沙 410007
- 2. 湖南省中医研究院, 长沙 410006

- 1. Hunan University of TCM, Changsha 410007
- 2. Hunan Academy of TCM, Changsha 410006

[摘要] 研究天麻超微饮片的 HPLC 指纹图谱,考察其有效成分及含量,为天麻超微饮片的质控提供可靠方法。色谱柱为大连依利特公司 Hypersil BDS C18(4.6 mm×200 mm,5 μm)柱。流动相为 0.05 % 磷酸水溶液洗脱,柱温为 25 ℃,流速为 1.0 ml·min⁻¹,检测波长为 220 nm。建立了天麻超微饮片的 HPLC 指纹图谱,标定了 7 个共有峰。结论为利用 HPLC 指纹图谱可以较全面的控制天麻超微饮片的内在质量。

[关键词] 中药学,天麻超微饮片,指纹图谱,高效液相色谱法
[文献标识码] A

[中图分类号] F284.1,TQ460.7+2
[文章编号] 1000-7857(2006)02-0033-03

Abstract: To determine the HPLC fingerprint of the ultramicro rhizoma *Gastrodiae* and to test its potent constituents and content. Chromatographic column: Hypersil BDS C18 (4.6 mm×200 mm,5μm). Mobile phase: 0.05% phosphoric acid in water. Column temperature: 25°C. Flow rate: 1.0 ml·min⁻¹. Wavelength: 220nm. The fingerprint of ultramicro rhizoma *Gastrodiae* was established and 7common peaks are in the fingerprint. Conclusion is that methods and data can be used to control the quality of the ultramicro rhizoma *Gastrodiae*.

Key Words: traditional Chinese materia medica,ultramicro rhizoma *Gastrodiae*, fingerprint, HPLC

CLC Numbers: F284.1,TQ460.7+2 **Document Code:** A **Article ID:** 1000-7857(2006)02-0033-03

天麻超微饮片为兰科植物天麻 *Gastrodia elata* Bl. 的干燥块茎经超微粉碎后制成的饮片。它可提高中药成分的利用率,减少中药资源的浪费^[1,2]。本实验对 12 批不同地区的商品天麻药材制成的超微饮片进行测定,并进行方法学考察,初步建立了指纹图谱,为天麻标定了 7 个共有指纹峰,其中天麻素为对照品。

1 仪器与试剂

Waters 高效液相色谱仪 (配有 Waters 510 输液泵,Waters 484 紫外检测器,柱温箱);天麻素对照品(Gastrodin,批号 807-

200104,供含量测定用,中国药品生物制品检定所提供);甲醇为色谱纯;水为双蒸水;其余试剂为分析纯。药材 12 批商品天麻药材采购自湖南、四川、甘肃、山东等地,经湖南中医研究院中药研究所生药室谢昭明研究员鉴定,分别为天麻 *Gastrodia elata* Bl.,分别加工成超微饮片。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备

分别精密称取天麻超微饮片粉末约 0.5 g(共 12 种),置于 10

收稿日期: 2006-01-18

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA701A43),湖南省教育厅课题(04C452),湖南省卫生厅中医药科研基金课题(24303)

作者简介: 蔡光先,男,长沙市韶山中路 113 号湖南中医学院、湖南省中医研究院,研究员,主要研究方向为内科学,中药临床药理学;E-mail: lishunxiang@hotmail.com

有效地溶解单畴或多畴的磁性颗粒,导致土壤磁性减弱。

参考文献 (References)

[1] 王学松,秦勇. 论城市表层土壤中重金属的可持续管理与发展[J]. 科技导报,2005,23(9):26-30.
[2] 王学松,秦勇. 徐州城市表层土壤的磁学特性[J]. 科技导报,2005,23(11):14-19.
[3] THOMPSON R, OLDFIELD F. Environmental Magnetism [M]. London: Allen and Unwin, 1986.
[4] 刘庆生,刘树根. 塔北雅克拉油田储层岩石的磁性与矿物学特征及其意义[J]. 科学通报,1997,42(24): 2 637-2 642.
[5] 张卫国. 长江口潮滩沉积物环境磁学研究[D]. 上海: 华东师范大学地理系,2001.
[6] 王学松. 城市土壤重金属富集淋滤特征与磁学响应——以徐州市城

市土壤为例[D]. 徐州: 中国矿业大学资源与地球科学学院,2005.
[7] LOVELY D R. Dis-similatory Fe (3+) and Mn (+4) reduction [J]. Microbiology Review, 1991, 55: 259-287.
[8] BURDIGE D J. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments [J]. Earth-Sci Rev, 1993, 35: 249-284.
[9] 张卫国,俞立中,陆敏. 长江口潮滩沉积物氧化铁与磁性特征的关系[J]. 地球物理学报,2003,46(1): 80-85.
[10] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社,1997.
[11] OLDFIELD F, YU L. The influence of particle size variations on the magnetic properties of sediments from the north-eastern Irish Sea [J]. Sedimentology, 1994, 41: 1093-1108.
[12] KAPICKA A, JIRDANOVA 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)