

# 广东某硫酸冶炼工业区土壤铊污染及评价

刘敬勇<sup>1)</sup>,常向阳<sup>2)</sup>,涂湘林<sup>3)</sup>,陈南<sup>2)</sup>,付善明<sup>2)</sup>,刘慧<sup>2)</sup>

1) 广东工业大学环境科学与工程学院,广州,510006;

2) 广州大学环境科学与工程学院,广州,510006;3) 中国科学院广州地球化学研究所,广州,510640

**内容提要:** 运用地累积指数法( $I_{geo}$ )及富集指数法( $EF$ )对广东某硫酸厂含铊黄铁矿冶炼废渣堆渣场周围土壤铊污染状况进行了调查和评价。结果表明,废渣周围土壤已受到了明显的土壤铊污染,铊污染物主要集中在土壤0~16.5cm范围,并且表现出沿垂直方向向下迅速降低的特点;土壤表层的铊吸附量未达到饱和状态,铊污染物将继续在土壤表层发生累积作用。 $I_{geo}$ 与 $EF$ 法对铊污染评价结果相似:废渣下伏土壤0~6cm范围铊污染达到中度污染水平,而在土壤约8.5~15cm以下为无至轻度污染水平;15cm以下没有受到土壤铊的污染;相对于下伏土壤剖面,废渣外围土壤污染更为严重,其中表层土壤0~1cm铊已经达到显著污染,土壤2~10.5cm范围内铊为中度污染,而在土壤约15cm以下铊为无至轻度污染。两种方法应用于工业区土壤铊污染水平分析是可行的,但是不能表明铊在土壤中存在状态、迁移能力以及生物有效性。

**关键词:** 铊;土壤污染;富集指数法( $EF$ );地质累积指数法( $I_{geo}$ );硫酸厂废渣

元素铊(Tl, thallium)自1861年被William Crookes首次发现以来,已经被广泛应用于国防、航天、电子、通讯、卫生等领域,已经成为高新技术必须支撑材料的重要组成部分(周令治等,1994),其需求量也是与日俱增。目前世界上已经报道了56种铊矿物,其中发现最多铊矿物的国家是前南斯拉夫、瑞士、美国、法国和中国(涂光炽,2004)。世界每年生产使用的铊不到15t,而每年由工业所排放的铊污染物大约有2000~5000t,其中约有500多t在土壤等废物中(George,2000)。

铊是一种剧毒的环境污染物,其对哺乳动物的毒性仅次于甲基汞,比Hg、Cr、Cd强(Peter et al., 2005)。研究表明土壤中的铊污染物不仅对生物的生长发育构成严重的毒害作用,而且还可以通过食物链进入人体并发生富集(Leblanc et al., 1999)。少量的铊可损害人体的中枢神经、胃肠道和肾脏等器官,当人体内铊含量超过 $12\mu\text{g/g}$ 时就可能导致个体死亡(周令治,1993)。为此,美国环保局已经将重金属Tl与Pb、Cr、Cd、Hg、As一同列为优先监测

污染物(Keith et al., 1979)。

尽管铊元素在地壳中的含量很低( $0.75\mu\text{g/g}$ )(Nriagu, 1998),但近年来随着富铊矿石的开采和冶炼等工业活动,其已被大量释放进入相应的地表环境,特别是土壤中,对矿区周围居民的健康构成了严重威胁(Brockhaus et al., 1981; Zhang et al., 1998; 滕彦国等, 2005)。近年来有关富铊矿区居民集体发生铊中毒事件在国内外已屡有报道(Brockhaus et al., 1981; Zhang et al., 1998; Peter et al., 2005)。因此,开展富铊矿区土壤中铊污染物的评价工作对于保障铊矿区公众健康具有重要意义。然而,到目前为止,含Tl矿区矿石、尾矿渣和表层土壤中的Tl含量分布已有系统的调查(Heinrichs et al., 1980; 徐钰等, 1993; 张忠等, 1995; Cheam et al., 2000; Hudson et al., 2001; Manjunatha et al., 2001; Astrom, 2001; Dorransoro et al., 2002; Xiao et al., 2003, 2004; 周涛发等, 2005; 范裕等, 2005; Yang et al., 2005; 张湖, 2006; 胡恒宇等, 2007; Zhou et al., 2008; 刘敬勇等, 2006, 2007, 2008),而对于含Tl

注:本文为教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-07-0219)、教育部重点项目(编号207083)、国家自然科学基金项目(编号40772201)、广州市科技计划项目(编号2006J1-C0061)和广东工业大学校青年基金(编号072054)的成果。

收稿日期:2008-10-05;改回日期:2008-11-20;责任编辑:章雨旭。

作者简介:刘敬勇,男,1979年生,讲师。主要从事环境中重金属污染物的迁移转化行为和控制研究。通讯地址:510006,广州市大学城环西路100号广东工业大学环境科学与工程学院B42#;电话:020-39322290;Email:www53991@sohu.com。通讯作者:常向阳,男,研究员。Email:xychang@gig.ac.cn。

比较高的冶炼厂区和工业区周围耕地等土壤中 Tl 的分布还缺少相关的基础研究,涉及到有关土壤 Tl 污染评价的研究在国内外还很少见,尤其在我国的土壤环境监测中还被排斥在研究对象之外(肖唐付等, 2003; Xiao et al., 2003, 2004a, 2004b)。

对于土壤重金属污染的评价,目前使用最多是富集指数法(Enrichment factor,  $EF$ )、地累积指数法(Geoaccumulation index)、污染负荷指数法(The pollution load index)、潜在生态危害指数法(The potential ecological risk index)、回归过量分析法(Excess after regression analysis)、模糊集理论(Theory of fuzzy subset)、脸谱法(Face-graph)、综合污染指数法(Comprehensive pollution index)、尼梅罗综合指数法(Nemerow index)、次生相富集系数法(Secondary phase enrichment factor, SPEF)等,上述评价方法代表了国际上有关土壤及沉积物中重金属评价的先进方法(Jia et al., 2000; Chatterjee et al., 2007; Ji et al., 2008; Vega et al., 2008; Zheng et al., 2008)。

从环境地球化学角度出发,评价土壤及沉积物中重金属的污染,除必须考虑到人为污染因素、环境地球化学背景值外还应该考虑到土壤母质在化学组成存在的显著差异,富集指数法( $EF$ )和地质累积指数法( $I_{geo}$ )考虑到这些方面的影响,弥补了其它评价方法的不足(滕彦国等, 2002, 2003)。本文以我国广东某富铊黄铁矿硫酸厂冶炼堆渣场区铊污染土壤为研究对象,对其中铊污染物的含量进行了调查,并尝试利用  $EF$  和  $I_{geo}$  两种不同方法对不同土壤深度铊污染进行初步评价。

## 1 样品的采集与元素分析

我国云浮黄铁矿是亚洲少有的特大型黄铁矿床,其储量居于全国之冠,其中铊的丰度已达相当品位。该矿石矿物组成简单,其中块状矿石几乎全部由粒状黄铁矿组成,条带状矿石中黄铁矿粒度一般小于 1mm(张乾等, 1993),新的研究资料(张宝贵等, 1994; 陈永亨等, 2001)表明所有黄铁矿均含铊,且条带状黄铁矿高于块状黄铁矿,达  $6.6 \mu\text{g/g}$ ,块状黄铁矿含 Tl 量达  $2 \sim 5 \mu\text{g/g}$ ,杂样中含 Tl 量高达  $98 \mu\text{g/g}$ 。铊呈高度分散状态赋存于黄铁矿中,尚未发现独立矿物,工业利用困难较大。而广东某大型硫酸厂就是以云浮黄铁矿石为原料生产硫酸,自 1985 年开业至今,废渣年排放量可达 3.85 万吨。生产硫酸各阶段所排放的含 Tl 废渣在沉灰池与除

尘废水和石灰一起中和沉降后,在堆渣场露天堆放(称为沉灰渣),并在随后不断的堆存和运移过程中,堆渣场表层形成了一层厚约 25~30cm,面积为  $150\text{m} \times 200\text{m}$  的沉灰渣固结层(简称固结层)(图 1)。该固结层废渣中 Tl 的平均含量高达  $27.3 \mu\text{g/g}$ ,是地壳含量的 36.4 倍(Yang et al., 2005),并且有很强的释放能力(陈永亨等, 2000; 谢文彪等, 2001; 杨春霞等, 2005)。本论文选择该固结层堆渣场周围 2 个代表性的土壤剖面(剖面分别为 A、B),利用分层取样法共采集 18 个样品,其中剖面 A 为距固结层沉灰渣边缘 5m 的堆渣场下伏土壤,剖面 B 位于距堆渣边缘 5m 的堆渣场外围土壤(图 1)。背景土壤剖面距堆渣场约 2km 处,在背景剖面上采集与研究区土壤剖面具有相似的土壤学特征并与 A、B 剖面相似的垂直位置上采集 9 个样品。所有样品均用不锈钢铲采集(大于 2kg),室温自然风干后,粉碎,过 2mm 的筛子以除掉较大的碎屑、砾石和植物残体等,研磨至 200 目后(四分法,约 200mg)装入样品袋中存放,留待分析用。

称取约 50mg(精确到 0.1mg)烘干的土壤样品(200 目)于铂坩锅中,用  $\text{HNO}_3\text{—HF—HClO}_4$  低温消溶,待样品全部溶解后,低温蒸干,所获残渣用 2mL(1+1)  $\text{HNO}_3$  低温溶解,并转移至 100mL 容量瓶中,定容,用 ICP-MS 测定 Tl 含量的同时一并测定 Rb、Sr、Sc、Sb 元素含量(表 1)。

利用 PE Elan6000 型 ICP-MS 质谱仪(Perkin-Elmer, USA)进行 Tl 含量测定,仪器工作条件:入射功率 1kW,雾化器流速 0.72 L/min,自动聚焦透镜,测量方式峰跳,峰停留时间 100ms,测量重复 9 次。利用铊含量较高的国家土壤标样 GBW07406 配置铊标准溶液。仪器测定时在样品溶液和标准溶

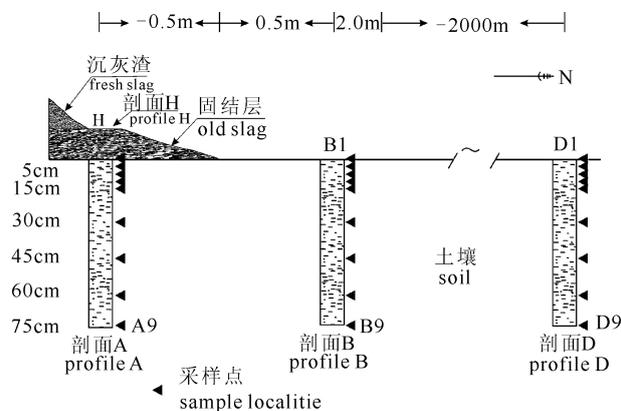


图 1 样品采集示意图

Fig. 1 Sample localities around slag site

液中加入相同体积的 Rh 内标进行基质效应的校正。

表 1 铊等金属元素含量(μg/g)  
Table 1 Thallium and other elements concentration(μg/g)

样号	深度(cm)	Tl	Rb	Sb	Cs	Sr
A1	0~2.0	9.56	45.1	5.52	5.72	31.3
A2	2.0~4.0	6.21	39.7	4.73	4.89	29.8
A3	4.0~6.0	4.87	36.5	4.22	3.89	28.9
A4	8.5~10.5	3.23	43.0	7.66	2.83	29.2
A5	14.5~16.5	2.13	35.0	4.13	2.47	25.2
A6	28.0~30.5	1.60	30.7	3.22	3.18	32.2
A7	42.0~44.0	1.92	36.5	4.77	3.43	33.9
A8	57.0~59.0	1.74	38.3	5.61	4.89	31.9
A9	74.0~76.0	1.68	29.6	3.40	6.87	19.3
B1	0~1.0	18.3	83.2	5.40	8.12	54.7
B2	2.0~3.0	11.5	98.6	0.59	7.71	49.4
B3	4.0~5.0	9.77	56.0	12.2	5.64	44.2
B4	9.0~10.5	5.00	36.4	7.31	5.76	40.9
B5	14.5~16.0	2.87	37.1	11.0	6.11	41.2
B6	29.5~31.0	2.84	32.8	6.54	4.84	35.5
B7	44.0~46.0	2.23	34.0	16.8	4.76	35.3
B8	59.0~61.0	2.36	34.9	11.1	4.90	37.4
B9	73.5~75.5	2.83	41.5	15.3	4.48	35.7
D1	0~2.0	1.87	42.8	7.58	5.07	36.1
D2	2.5~4.5	1.85	40.2	6.96	4.83	35.4
D3	4.5~6.5	1.85	39.4	6.33	4.29	34.7
D4	9.0~11.0	1.81	36.0	5.69	3.81	32.9
D5	13.5~15.5	1.92	39.6	6.51	3.02	30.1
D6	29.5~32.0	2.02	45.7	8.44	3.20	34.7
D7	44.5~46.5	1.71	51.6	6.06	3.72	24.8
D8	65.0~66.5	1.63	46.2	5.30	3.48	25.2
D9	75.5~77.5	1.83	46.4	4.46	3.28	22.1

### 2 土壤剖面铊的含量及分布

背景土壤剖面(剖面 D)中, Tl 含量在 1.63 ~ 2.02 μg/g 范围内, 平均值为 1.83 μg/g, 这与花岗岩母岩中 Tl 的平均含量(1.70 μg/g)基本一致(Nriagu, 1998), 且 Tl 含量在整个剖面上的变化程度很弱。相对于背景土壤, 在研究区土壤剖面上部土壤(0~16.5cm)中 Tl 的含量很高, 已经大大超出背景值的含量, 由此可说明在黄铁矿废渣堆积场周围上部土壤已受到了来自于废渣中 Tl 的污染。由 Tl 含量沿垂直方向向下迅速降低的特点, 表明土壤表层的铊吸附量未达到饱和状态, 随着时间的推移, 铊污染物将继续在土壤表层发生累积作用。

在研究区污染土壤中, 随剖面位置的不同, Tl 的含量也明显不同, 土壤剖面 B 污染强, 而下伏土壤(剖面 A)污染相对较低。在下部土壤剖面(16.5 ~ 76cm)中, Tl 含量与背景土壤基本一致, 近似说明深部土壤可能未受到明显的 Tl 污染或者受到上部

废渣影响的范围较小, 但是深部土壤有进一步污染扩大的趋势。由此可见含铊黄铁矿废渣对堆渣地区土壤已经构成了明显的土壤铊污染并且铊污染物已经向深部土壤进行了迁移。

### 3 土壤铊污染的地质累积指数法评价

#### 3.1 地累积指数法

地累积指数法是德国学者 Muller (1969) 于 1969 年提出的, 是在欧洲发展起来的广泛用于研究沉积物中重金属污染程度的定量指标, 尤其用于研究现代沉积物中重金属污染的评价, 在我国也被部分学者采用过(霍文毅等, 1997; 滕彦国等, 2002)。地累积指数的计算式如下:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (KB_n)] \quad (1)$$

式中:  $C_n$  是元素 n 在沉积物中的浓度;  $B_n$  是沉积物中该元素的地球化学背景值;  $K$  为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(一般取值为  $K=1.5$ )。

地累积指数可分为几个级别, 如学者 Forstner et al. (1990) 分为 7 级, 0~5 级表示污染程度由无至极强, 最高一级(6 级)的元素含量可能是背景值

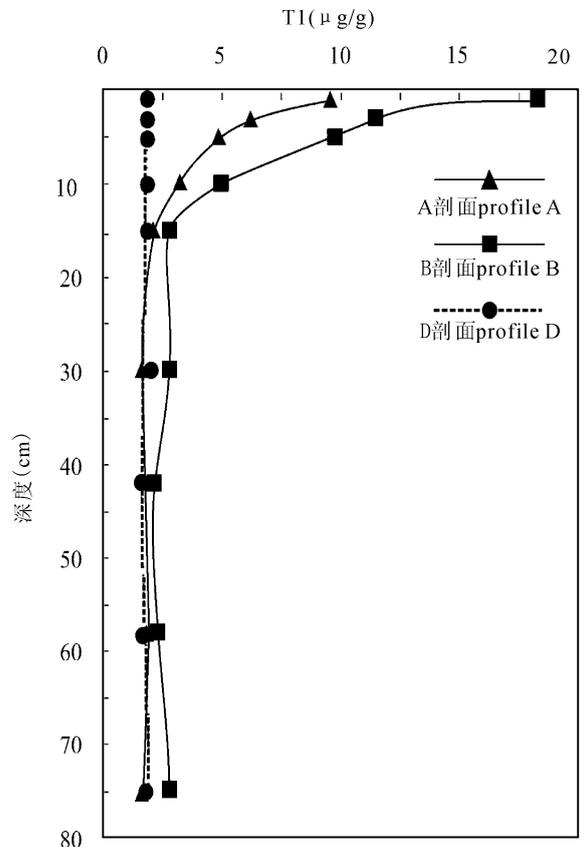


图 2 土壤剖面 Tl 的分布特征  
Fig. 2 The distribution of Tl in soil profiles

的几百倍,具体分级见表 2。

表 2 地累积指数与污染程度分级

Table 2 Contamination degree corresponding to Index of Geoaccumulation

$I_{geo}$	<0	(0,1]	(1,2]	(2,3]	(3,4]	(4,5]	>5
级数	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	无~中	中	中~强	强	强~极强	极强

### 3.2 地球化学背景值的选取

地累积指数除取决于样品的测定浓度外,还与地球化学背景值的选取有关。虽然地质累积指数的计算公式中引入了常数  $K$ ,考虑沉积成岩作用等地球化学背景的影响,但是选择不同的地球化学背景对地质累积指数的影响还是比较明显的,这主要由土壤/沉积物的基本理化性质决定的,如土壤粒度分布矿物组成等,因此获得重金属的污染信息也有所不同。

沉积物的粒度对土壤沉积物(土壤)的重金属浓度会有一定的影响,粗粒样品(<2mm)常容纳大量的长石、石英等岩石结构物质,因而它们代表了岩石圈表层物质的浓度(Salminen et al., 1997),其中的重金属浓度往往较低,相反,细粒样品常由粘土矿物等组成,因此,其中的重金属浓度往往较高(Singh et al., 1999)。

沉积物/土壤的物质组成也是影响重金属浓度的重要因素。富含有机质的沉积物,由于有机质对重金属物质的吸附作用,导致富含有机物质的沉积物中重金属的浓度往往较高(Tarvainen, 1995; Salminen et al., 2000)。沉积物的矿物组成对其中的重金属浓度也有一定的影响,如对于河流沉积物,如果其中的砂质含量较高(砂质主要由石英等组成,重金属难以赋存于石英中),如果采用普通页岩平均值作为地球化学背景,得出的结果与实际情况可能有很大的出入。

滕彦国等(滕彦国等, 2002)深入研究了选择不同地球化学背景对地质累积指数法评价沉积物重金属的影响后果,指出应以该区沉积物自身背景值作为计算地质累积指数的地球化学背景值,如果难以确定研究区的地球化学背景值,在选择其他的参考地球化学背景值时,应充分考虑该区沉积物的沉积特征、沉积物的粒度、沉积物的物质组成等因素,尽量选择与该区沉积物地球化学特征与环境特征接近的地球化学背景值,以保证计算的地质累积指数符合该区的实际,并以此保证所进行的重金属污染分析准确。

本研究区土壤为亚热带强风化土壤,母岩为花岗岩,土壤矿物组成基本为石英、高岭石和赤铁矿(Yang et al., 2005)。在世界范围内,自然背景土壤中的铊含量为  $0.01 \sim 3.0 \mu\text{g/g}$ ,一般不超过  $1.0 \mu\text{g/g}$ (Fergusson, 1990)。美国土壤中铊的报道值为  $< 0.2 \sim 0.5 \mu\text{g/g}$ ,采自我国 34 个省(区)、市 853 个 A 层土壤样本中铊的背景值范围为  $0.29 \sim 1.17 \mu\text{g/g}$ ,中值为  $0.58 \mu\text{g/g}$ (齐文启等, 1992),自然背景土壤中铊的含量与原始风化母岩中的铊含量有关(Tremel et al., 1997a),且土壤中的铊含量与土壤 pH、粒度、腐殖质没有明显的关系(Hofer et al., 1990),但与土壤粘土矿物、锰氧化物、云母有明显的相关性(Tremel et al., 1997b)。为了保证应用地质累积指数法获得 Tl 污染的环境信息,本论文选择与研究区土壤剖面具有相似的土壤学特征并与研究区剖面相似的垂直位置处的样品为背景值(表 1),这与滕彦国等人(2002)利用地质累积指数法评价重金属污染对地球化学背景值选择的要求一致。

### 3.3 土壤铊污染地累积指数法评价结果

利用公式 1 求得土壤剖面铊的  $I_{geo}$  和污染程度分级(表 3)。从表 3 可以看出该硫酸冶炼废渣堆渣场周围土壤已经受到铊的污染:废渣下伏表层土壤(A 剖面)  $0 \sim 4\text{cm}$  范围铊污染达到中度污染水平,而在约  $4 \sim 10.5\text{cm}$  土壤范围铊为无~中度污染,  $10.5\text{cm}$  以下没有受到土壤铊的污染;相对于下伏土壤剖面,废渣外围土壤剖面(B 剖面)污染更为严重,其中表层土壤  $0 \sim 3\text{cm}$  铊已经达到中~强度污染,土壤  $3 \sim 10.5\text{cm}$  处铊为中度污染,而在土壤约  $15\text{cm}$  以下没有受到土壤铊的污染。

出现外围土壤(B 剖面)铊污染比下伏土壤(A 剖面)铊污染严重的可能原因有:①废渣固结层的高度固化和由上向下碱性逐渐增强,沉灰渣淋滤液难以纵向渗透进入下伏土壤;②研究区处于酸雨重灾区,酸雨的淋滤(广东地区酸雨年均酸度  $\text{pH} = 4.02$ )和废渣矿物的氧化及金属氧化物的羟基化反应导致废渣逐渐酸化,从而减弱对铊的吸附能力(吴颖娟等, 2000),为铊的横向淋滤迁移提供有利条件;③土壤的不同理化性质对铊的迁移和累积作用不同。

地累积指数法综合考虑了人为污染因素、环境地球化学背景值、由于造岩运动可能引起的背景值变动的因素以土壤中重金属含量高低反映污染水平,侧重单一金属,所需要的数据比较单一,方法简单,但此方法既未引入铊生物有效性和相对贡献比

例,也没有充分考虑金属形态分布影响。为此丁喜桂等人(丁喜桂等,2005)指出地质累积指数法与多变量脸谱图法或次生相富集系数法结合来评价大多数沉积物中重金属污染:①地质累积指数与多变量脸谱图法结合,用地质累积指数法对沉积物中重金属污染作总体上的评价,划分出污染等级,再根据多变量脸谱图法用 *statistica* 软件绘出脸谱图,则可以具体了解每种重金属的污染程度,以及每种重金属在区域内的污染浓度递变规律。②地质累积指数与次生相富集系数法结合,由于地质累积指数法是按重金属的总含量进行评价的,难以区分重金属的自然来源和人为来源,因此在具有异源沉积物分布的较大范围区域内,与次生相富集系数法相结合,可以消除区域条件差异的影响,达到综合评价沉积物中重金属污染的目的。

土壤中铊的总量分布可以给出关于土壤中铊可能富集的信息,为了获得该废渣堆积场周围土壤铊存在形态、迁移能力以及植物有效等更详细信息,在将来的研究中还应该对土壤中铊的赋存形态和周围植物中铊的含量进行更详细的研究,以便为土壤铊污染防治提供科学依据。

## 4 土壤铊污染的富集指数法评价

### 4.1 富集指数法

富集系数法(Enrichment factor,  $EF$ )是 Buat-Menard 和 Chesselet 于 1979 年提出的,用于评价沉积物重金属污染程度的方法(Buat et al., 1979),其计算式为:

$$EF = (C_n / C_{ref}) / (A_n / A_{ref}) \quad (2)$$

式中: $EF$  为沉积物中重金属富集系数; $C_n$  为沉积物中重金属含量; $C_{ref}$  为沉积物中参比元素的含量; $A_n$  为未受污染沉积物中重金属含量,即重金属的背景

值; $A_{ref}$  为未受污染沉积物中参比元素的含量,即参比元素的背景值。

沉积物中重金属富集系数越大,表示沉积物被重金属污染程度越高(霍文毅等,1997)。目前,富集指数的判定标准尚不统一,如 Tania et al. (2003) 将  $EF > 2$  作为元素富集的标准;Blaser et al. (2000) 将  $EF > 1$  作为元素富集的标准;而目前使用广泛的是 Sutherland(2000) 提出的标准,该标准把  $EF$  分为五个标准,对应的污染级别也分为 5 种,分别为无污染、轻度污染、中等污染、显著污染、高度污染和极强污染。

### 4.2 参考元素的选取

微量元素的自然分布受到土壤粒度、有机质质量分数、铁锰氧化物、黏土矿物等因素的影响,为了平衡这种自然差异,需要用参考元素对微量元素进行标准化(Tania et al., 2003)。标准化的前提就是寻找合适的参考元素,选择不同的参考元素可能会出现不同的评价结果,究竟土壤中的何种成分作为参考元素目前尚无统一的标准。但是参考元素的选择必须满足以下条件(Schiff., et al., 1999; Tania et al., 2003; Hernandez et al., 2003; 滕彦国等, 2003) 已经被多数学者认可:①参考元素主要来源于自然母质(地壳岩石),没有明显的人为来源;②参考元素与要评价的元素在自然作用过程中共消长,在进行回归分析时,参考元素与污染元素存在明显的相关性;③参考元素具有较强的抗风化能力,其质量分数不易受到氧化还原条件、吸附解吸附作用、成土过程等各种自然作用的影响,并具有较小的分布离散性,是一种比较稳定的元素(conservative metals),或者是一种惰性元素。

根据参考元素的选择条件,目前可作参考元素的有:Al、Fe、Zr、Li、Ti、Sc、Ca、Cs、Rb、稀土元素、放

表 3 土壤铊地累积指数与污染程度分级

Table 3 Geoaccumulation index of thallium in soil profiles and grading of pollution levels

A 剖面					B 剖面				
编号	深度(cm)	$I_{geo}$	污染级别	污染类型	编号	深度(cm)	$I_{geo}$	污染级别	污染类型
A1	0~2.0	1.77	2	中度污染	B1	0~1.0	2.71	3	中一强度污染
A2	2.0~4.0	1.16	2	中度污染	B2	2.0~3.0	2.05	3	中一强度污染
A3	4.0~6.0	0.81	1	无一中度污染	B3	4.0~5.0	1.82	2	中度污染
A4	8.5~10.5	0.25	1	无一中度污染	B4	9.0~10.5	0.88	1	无一中度污染
A5	14.5~16.5	-0.44	0	无污染	B5	14.5~16.0	-0.01	0	无污染
A6	28.0~30.5	-0.92	0	无污染	B6	29.5~31.0	-0.09	0	无污染
A7	42.0~44.0	-0.42	0	无污染	B7	44.0~46.0	-0.20	0	无污染
A8	57.0~59.0	-0.49	0	无污染	B8	59.0~61.0	-0.05	0	无污染
A9	74.0~76.0	-0.71	0	无污染	B9	73.5~75.5	0.04	1	无一中度污染

放射性同位素、总有机碳、粒度等。Al 是组成铝硅酸盐矿物的重要组成部分,能较好地平衡粒度效应,被作为参考元素而广泛应用(Bruland et al., 1974; Windom et al., 1989);在研究人类活动引起的重金属输入量较自然来源低时,用 Fe 作为标准也是可行的(Sinex et al., 1981; Rule J P., 1986),但是 Fe 与微量元素一样易受到表生环境氧化还原条件下的影响并且在成土过程化中可能活化,这使 Fe 作为标准化元素遭到质疑(Finny et al., 1989; Din, 1992);在评价 Cr 的人为污染时可以采用 Yb 作为参考元素(Prokisch et al., 2000),在研究结晶冰蚀沉积物重金属污染时选择 Li 比较好(Hirst, 1962)。因此在选择参考元素时要根据研究区的地质特征和人类开发状况以及环境污染特点进行。

本研究由于工业区土壤重金属污染主要来自于硫酸冶炼废渣,已有研究表明该硫酸冶炼废渣的主要矿物组成为(Yang et al., 2005):赤铁矿(38%)、磁铁矿(25%)、石英(25%)、铁的水合氧化物(3%)、绿泥石类黏土矿物(3%)、黄铁矿(2%)、次生矿物石膏(2%)等。因此在选择参考元素首先排除与废渣有关的元素如 Fe、Si、Ca、S、Mg 等,其次排除与铊伴生的元素如 Pb、Cu、Cr、Ni、Hg 等。

本文筛选了 Rb、Sr、Sb、Cs 作为被选参考元素,并计算了这些被选参考元素与铊的相关系数及各自变异系数(表 4)。综合 A、B、D 剖面,被选择参考元素与铊的相关系数及其变异系数,本文选择 Rb 作为参考元素。在自然界中铊主要是以  $Tl^+$  存在,在结晶化学及地球化学性质上具有亲石性,与 Rb 一起活动(刘英俊等, 1984),也符合本文选择参考元素的条件。

### 4.3 背景值的选择

在富集指数的计算中,传统上是地壳元素分

数平均值或者全球页岩元素质量分数平均值作为背景值。然而,由于不同成因的岩石具有明显不同化学组成,以此为母质演化而成的土壤中元素的分布同样是不均匀的。同时元素的分布具有空间分异性,同一元素在不同岩石中的质量分数可以达到不同的数量级。另外由于测试方法的不同,全球平均值在分析结果中也具有不确定性(Loring, 1991)。因此目前大多数学者使用区域背景值(Tania et al., 2003; Hernandez et al., 2003)。为了保证应用地质累积指数法获得铊污染的环境信息,本论文选择与研究区土壤剖面具有相似的土壤学特征并与研究区剖面相似的垂直位置处不受人类活动影响的土壤作为背景值(表 1)。

表 4 Tl 与被选参考元素的相关性及其变异系数

Table 4 Correlation coefficients between Tl and reference elements and their CVs

项目		Rb	Sr	Sb	Cs
A 剖面	与铊的相关系数	0.72	0.20	0.26	0.33
	变异系数	0.14	0.15	0.28	0.34
B 剖面	与铊的相关系数	0.87	0.96	-0.59	0.88
	变异系数	0.48	0.16	0.53	0.23

### 4.4 土壤铊污染富集指数法评价结果

利用公式 2 求得土壤剖面铊的 EF 和污染程度分级(表 5)。从表 4 可以看出该硫酸冶炼废渣堆渣场周围土壤已经受到铊的污染:废渣下伏表层土壤(A 剖面)0~6cm 范围铊污染达到中度污染水平,而在土壤约 8.5~10.5cm 以下为无一轻度污染水平;15cm 以下没有受到土壤铊的污染;相对于下伏土壤剖面,废渣外围土壤剖面(剖面 B)污染更为严重,其中表层土壤 0~1cm 铊已经达到显著污染,土壤 2~14.5cm 范围内铊为中度污染,而在土壤约 14.5cm 以下铊为无一轻度污染。

在不同地质作用和不同的地质环境下,重金属

表 5 土壤铊 EF 指数与污染程度分级

Table 5 EF index of thallium in soil profiles and grading of pollution levels

A 剖面					B 剖面				
编号	深度(cm)	EF	污染级别	污染类型	编号	深度(cm)	EF	污染级别	污染类型
A1	0~2.0	4.85	2	中度污染	B1	0~1	5.03	3	显著污染
A2	2.0~4.0	3.40	2	中度污染	B2	2.0~3.0	2.53	2	中度污染
A3	4.0~6.0	2.84	2	中度污染	B3	4.0~5.0	3.72	2	中度污染
A4	8.5~10.5	1.49	1	无一轻度污染	B4	9.0~10.5	2.73	2	中度污染
A5	14.5~16.5	1.26	1	无一轻度污染	B5	14.5~16.0	1.60	1	无一轻度污染
A6	28.0~30.5	1.18	1	无一轻度污染	B6	29.5~31.0	1.96	1	无一轻度污染
A7	42.0~44.0	1.59	1	无一轻度污染	B7	44.0~46.0	1.98	1	无一轻度污染
A8	57.0~59.0	1.29	1	无一轻度污染	B8	59.0~61.0	1.92	1	无一轻度污染
A9	74.0~76.0	1.44	1	无一轻度污染	B9	73.5~75.5	1.73	1	无一轻度污染

元素与参考元素地壳平均质量分数的比率会发生变化,并忽略了生物循环过程中对元素分布的影响(Reimann et al., 2000)。因此张秀芝等人(2006)具体讨论了该方法的不足之处:①参考元素的选择需要进一步规范;②微量元素与参考元素比率的稳定性难以保证;③背景值不确定性对结果有影响。并且还指出该方法不能够在大规模的地球化学填图上使用,但是在评价区域性的表生环境中的重金属污染仍具有较大的应用价值,特别是在评价工农业活动对周围环境的影响。可见该方法评价土壤铊污染是可行的。

## 5 结论

(1)渣周围土壤已受到了明显的土壤铊污染,铊污染物主要集中在土壤0~16.5cm范围,并且表现出沿垂直方向向下迅速降低的特点;土壤表层的铊吸附量未达到饱和状态,铊污染物将继续在土壤表层发生累积作用。

(2)废渣下伏土壤0~6cm范围铊污染达到中度污染水平,而在土壤约8.5~15cm以下为无一轻度污染水平;15cm以下没有受到土壤铊的污染;相对于下伏土壤剖面,废渣外围土壤污染更为严重,其中表层土壤0~1cm铊已经达到显著污染,土壤2~10.5cm范围内铊为中度污染,而在土壤约15cm以下铊为无一轻度污染。

(3)富集指数法及地质累积指数法应用于土壤铊污染评价是可行的,但要正确选择对应的背景元素和背景值。

**致谢:**本论文的实验工作得到中国科学院广州地球化学研究所杨春霞博士、同位素实验室孙亚莉研究员及胡光黔、刘颖、曾文老师和极端环境地质地球化学实验室陈繁荣研究员课题组人员的帮助,在论文的撰写过程中得到广州大学陈永亨、吴颖娟等老师的悉心指导,在此一并感谢。

## 参 考 文 献 / References

陈永亨,谢文彪,吴颖娟,王正辉. 2001. 中国含铊资源开发与铊环境污染. 深圳大学学报(理工版), 18(1): 57~63.

丁喜桂,叶思源,高宗军. 2005. 近海沉积物重金属污染评价方法. 海洋地质动态, 21(8): 31~36.

范裕,周涛发,袁峰. 2005. 铊矿物晶体化学和地球化学. 吉林大学学报(地球科学版), 35(3): 284~295

胡恒宇,周涛发,范裕,袁峰,李良军. 2007. 香泉铊矿化区人体的铊含量特征及环境学意义. 合肥工业大学学报(自然科学版), 30(4): 405~408.

霍文毅,黄风茹,陈静生,贾振邦. 1997. 河流颗粒物重金属污染评

价方法比较研究. 地理科学, 17(1): 81~86.

刘敬勇,常向阳,涂湘林,陈永亨,陈南. 2008. 广东某含铊硫酸冶炼堆渣场土壤中重金属的污染特征. 中国环境监测, 24(2): 74~81.

刘敬勇,常向阳,涂湘林. 2006. 铅同位素示踪及其在云浮硫铁矿铊污染研究中的应用. 物探与化探, 30(4): 348~353.

刘敬勇,常向阳,涂湘林. 2007. 广东某硫酸厂含铊黄铁矿冶炼堆渣周围土壤剖面Tl污染特征及影响因素. 土壤通报, 38(3): 562~568.

刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 392~399.

齐文启,曹杰山,陈亚蕾. 1992. 钢和铊的土壤背景值研究. 土壤通报, 23(1): 31~33.

滕彦国,倪师军,庾先国,张成江. 2003. 应用标准化方法评价攀枝花地区表层土壤的重金属污染. 土壤学报, 40(3): 374~379.

滕彦国,庾先国,倪师军,张成江. 2002. 应用地质累积指数评价沉积物中重金属污染: 选择地球化学背景的影响. 环境科学与技术, 25(2): 7~10.

滕彦国,庾先国,倪师军,张成江. 2002. 应用地质累积指数评价攀枝花地区土壤重金属污染. 重庆环境科学, 21(2): 25~28.

滕彦国,倪师军,林学钰,王金生. 2005. 城市环境地球化学研究综述. 地质论评, 51(1): 64~76.

涂光焯. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 23~68.

吴颖娟,陈永亨,刘汝锋,邹智华,李春芳,王甘霖. 2000. 云浮硫铁矿废渣中铊的模拟淋滤试验. 环境化学, 19(5): 447~454.

肖唐付,陈敬安,洪冰,徐海,杨秀群. 2003. 铊的土壤污染及其环境影响. 矿物岩石地球化学通报, 22(2): 140~143.

谢文彪,陈永亨,陈穗玲. 2001. 云浮硫铁矿利用过程中微量毒害元素的环境化学活动性. 地球化学, 30(5): 465~469.

徐钰, Günter. H. Moh. 1993. Tl—In—S三元系的实验研究. 地质论评, 39(3): 231~235.

杨春霞,陈永亨,彭平安,李超,常向阳,谢长生. 2005. 含铊黄铁矿冶炼废渣在自然淋滤过程中铊的迁移与释放. 环境科学研究, 18(2): 99~102.

张宝贵,张乾,潘家永. 1994. 粤西大降平超大型黄铁矿床微量元素特征及其成因意义. 地质与勘探, 30(3): 66~67.

张湖. 2006. 金铊共生的微细浸染型金矿床——广西横县南乡金矿. 地质论评, 52(1): 14, 99.

张忠,龙江平,张宝贵. 1995. 神、汞、锑、金矿床铊的赋存状态、成矿模式及找矿标志. 地质论评, 41(4): 363~370.

张乾,张宝贵,曹裕波,潘家永,曾天育,郝淑芝. 1993. 粤西大降坪黄铁矿床硫铅同位素组成初步研究. 地质学报, 67(3): 232~243.

张秀芝,鲍征宇,唐俊红. 2006. 富集因子在环境地球化学重金属污染评价中的应用. 地质科技情报, 25(1): 65~72.

周令治,邹家炎. 1994. 稀有金属近况. 有色金属(冶炼部分), (1): 42~46.

周令治. 1993. 稀散金属手册. 长沙: 中南工业大学出版社, 23~24, 467~469.

周涛发,范裕,袁峰,张鑫,岳书仓. 2005. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的防治对策. 地质论评, 51(1): 180~188.

Astrom M. 2001. Effect of widespread severely acidic soils on spatial features and abundance of trace elements in streams. Journal of Geochemical Exploration, 73: 181~191

Blaser P, Zimmermann S, Luster J, Shoty W. 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletion in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils. The Science of

- the Total Environment, 249:257~280.
- Brockhaus A, Dolgner R, Ewers U, Kramer U, Soddemann H, Wiegand H. 1981. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of cement plant emitting thallium-containing dust. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 44: 375~389.
- Bruland K W, Bertine K, Koide M, Goldberg E D. 1974. History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environment Science Technology*, 8 (5) :425~432.
- Buat Menard P, Chesselet R. 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 42:398~411.
- Chatterjee M, Silva Filho E V, Sarkar S K, Sella S M, Bhattacharya A, Satpathy K K, Prasad M V R, Chakraborty S, Bhattacharya B D. 2007. *Environment International*, 33 (3) : 346~356.
- Cheam V, Garbal G., Lechner J. 2000. Local impacts of coal mines and power plants across Canada; I, Thallium in waters and sediments. *Water Quality Research Journal of Canada*, 35:581~607.
- Din Z B. 1992. Use of Al to normalise heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of melake. *Marine Pollution Bulletin*, 24:484~491.
- Dorronsoro C, Martin F, Ortiz I, Garcia I, Simon M, Fernandez E. 2002. Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *Journal of Environmental Quality*, 31: 829~835
- Fergusson J E. 1990. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Oxford: Pergamon Press, 614.
- Finny B P, Huh C A. 1989. History of heavy metal pollution in the southern California bight: an update. *Environmental Science and Technology*, 23:294~303.
- Forstner U, Ahlf W, Calmano W. 1990. Sediment criteria development—contributions from environmental geochemistry to water quality management. In: Heling D, Rothe P, Forstner U. eds. *Sediments and Environmental Geochemistry: Selected Aspects and Case Histories*. Berlin: Springer-Verlag, 311~338
- George K. 2000. Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 22:275~280.
- Heinrichs H, Schulz D B, Wedepohl K H. 1980. Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1519~1533.
- Hernandez L, Probst A, Probst J L, Ulrich E. 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils; evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment*, 312:195~219.
- Hirst D M. 1962. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria- II. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26(5) :1147~1187.
- Hofer G F, Aichberger K, Hochmair U S. 1990. Thallium gehalte landwirtschaftlich genutzter Böden Oberösterreichs. *Die Bodenkultur*, 41: 187~193.
- Hudson B C, Edwards K A, Macklin M G, Miller, J R. 2001. Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia. *Journal of Geochemical Exploration*, 72: 229~250.
- Ji Yaqin, Feng Yinchang, Wu Jianhui, Zhu Tan, Bai Zhipeng, Duan Chiqing. 2008. *Journal of Environmental Sciences*, 20(5): 571~578.
- Jia Zhengbang, Zhou Hua, Zhao Zhijie. 2000. The application of the index of geoaccumulation to evaluate heavy metal pollution in sediments in the Benxi Swction of the Taizi River. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 36(4) :525~529.
- Keith L H, Telliard W A. 1979. Priority pollutants. I. A perspective view. *Environmental Science and Technology*, 13: 416~423.
- Leblanc M, Deram A, Robinson B H, Brooks R R. 1999. The phytomining and environmental significance of hyperaccumulation of thallium by iberis intermedia from Southern France. *Economic Geology*, 94(1): 109~114.
- Loring D H. 1991. Normalization of heavy metal data from estuarine and coastal seiments. *J. Marine Science*, 48:101~115.
- Manjunatha B R, Balakrishna K, Shankar R. 2001. Geochemistry and assessment of metal pollution in soils and river components of a monsoon, dominated environment near Karwar, southwest coast of India. *Environmental Geology (Berlin)*, 40 (11~12): 1462~1470.
- Muller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2:108~118.
- Nriagu J O. 1998a. *Thallium in the Environment*. New York: Interscience Inc., 15~87.
- Nriagu J O. 1998b. History, production, and uses of thallium. In: Nriagu J O. ed. *Thallium in the Environment*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1~14.
- Pasieczan J L A, Karbowska B, Zembrzusi W, Lukaszewski Z. 2003. Thallium in soils and stream sediments of a Zn—Pb mining and smelting area. *Environment Science Technology*, 37:4569~4572.
- Peter A L J, Viraraghavan T. 2005. Thallium; a review of public health and environmental concerns. *Environment International*, 2005, 31:493~501.
- Prokisch J, Kovacs B, Palencsav A J. 2000. Yttium Normalization; A new tool for detection of chromium contamination in soil samples. *Environmental Geochemistry and Health*, 22(4) :317~323.
- Reimann C, De C P. 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factor in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology*, 34:5084~5091.
- Rule J P. 1986. Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Chesapeake Bay area sediments. 8(3):209~219.
- Salminen R, Tarvainen T. 1997. The problem of defining geochemical baselines; A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal Geochemical Exploration*, 60 (1):91~98.
- Salminen R, Gregorauskiene V. 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry*, 15:647~653.
- Schiff K C, Weisberg S B. 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 48: 161~176.

- Sinex S A, Wright D A. 1981. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 19(5):425~431.
- Singh A K. 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology*, 39(1):90~98.
- Sutherland R A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environment Geology*, 39:611~627.
- Tania L, Micaela P, Malcolm C. 2003. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, bells creek catchment, Southeast Queensland, Australia. *Environmental international*, 29:953~948.
- Tarvainen T. 1995. The geochemical correlation between coarse and fine fractions of till in southern Finland. *Journal Geochemical Exploration*, 54:187~198.
- Tremela A, Massona P, Garraudb H, Donardb O F X, Baizec D, Mencha M. 1997a. Thallium in French agrosystems—II. Concentration of thallium in field grown-rape and some other plant species. *Environment Pollution*, 97: 161~168.
- Tremela A, Massona P, Garraudb H, Mencha M. 1997b. Thallium in French agrosystems-I. Thallium contents in arable soils. *Environment Pollution*, 95:293~302.
- Vega F A, Covelo E F, Andrade M L. 2008. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2~3):148~160.
- Windom H L, Schropp S J, Calder F D, Ryan J D, Smith R G, Burney J L C, Lewis F G, Rawlinson C H. 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environment Science Technology*, 23(4):314~320.
- Xiao T, Boyle D, Guha J, Rouleau A, Hong Y, Zheng B. 2003. Groundwater-related thallium transfer processes and their impact on the ecosystem; southwest Guizhou Province, China. *Applied Geochemistry*, 18:675~691.
- Xiao T F, Guha J, Boyle D, Rouleau A, Hong Y T, Zheng B S. 2004a. Naturally-occurring thallium; a hidden geo-environmental health hazard? *Environment International*, 30:501~507.
- Xiao T F, Guha J, Boyle D, Rouleau A, Hong Y T, Zheng B S. 2004b. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in south-west Guizhou, China. *The Science of the Total Environment*, 318:223~244.
- Yang C X, Chen Y H, Peng P A, Li C, Chang X Y, Xie C S. 2005. Distribution of natural and anthropogenic thallium in highly weathered soils. *The Science of Total Environment*, 341:159~172.
- Zhang Z, Zhang B G, Long J P, Zhang X M, Chen G L. 1998. Thallium pollution associated with mining of thallium deposits. *Science in China (Series D)*, 41(1): 75~81.
- Zheng Na, Wang Qichao, Liang Zhongzhu, Zheng Dongmei. 2008. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environmental Pollution*, 154(1): 135~142.
- Zhou Taofa, Fan Yu, Yuan Feng, Cooke David, Zhang Xin, Li Liangjun. 2008. A preliminary investigation and evaluation of the thallium environmental impacts of the unmined Xiangquan thallium—only deposit in Hexian, China. *Environmental Geology*, 54(1):131~145.

## Pollution Investigation and Evaluation of Thallium in Soil around a Sulphuric Acid Plant in Guangdong Province

LIU Jingyong<sup>1)</sup>, CHANG Xiangyang<sup>2)</sup>, TU Xianglin<sup>3)</sup>, CHEN Nan<sup>2)</sup>, FU Shanming<sup>2)</sup>, LIU Hui<sup>2)</sup>

1) *Facility of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006;*

2) *School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, 510006;*

3) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640*

**Abstract:** An investigation and assessment of pollution of thallium in soils around a thallium-containing slag pile site by enrichment factor ( $EF$ ) and geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ) was carried out in a sulphuric acid plant in Guangdong province. It is found that thallium pollutants were mainly concentrated in soil surface layer (0~16.5cm) and shown characteristics of contents rapidly decreasing along the uprights. And the adsorption capability of Tl is not saturation in surface soil layer, then the thallium pollutants will accumulate more and more in future. It is concluded that by  $I_{geo}$  method for determination, the degree of Tl contamination was more serious in exterior profile than inner profile under slags. Tl in soils underneath slag about 0~6cm, 8.5~10.5cm and lower levels (>15cm) characterized as middle, without—slight, without contamination respectively; in exterior soil about 0~1cm, 2~10.5cm, deeper soil (>15cm) showed strong, middle and without contamination. The result of  $EF$  is similar to  $I_{geo}$  result. The methods of  $EF$  and  $I_{geo}$  to assessment the Tl pollution in soil are acceptable, but these two methods can not interpret the phases, migration and bioavailability of Tl in soil.

**Key words:** Thallium; soil pollution; enrichment factor ( $EF$ ); geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ); sulphuric acid slag