

应用电感耦合等离子体质谱研究黄铁矿焙烧灰渣的标识元素

吴颖娟¹, 陈永亨¹, 杨春霞¹, 常向阳¹, 王春霖², 梁春莹¹

1. 广州大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006

2. 广东省环境科学研究院, 广东 广州 510045

摘要 应用 ICP-MS 研究了黄铁矿干法焙烧灰渣中 16 种元素与堆存地周围近、远处土层中元素的相关性, 以及它们的相似和显著差异元素比。发现在污染的土层中, Tl, Cd, Cs, Cu, Zn, Mn, Pb 和 Ni 都是较易辨识的、与渣灰有相关性或相似比的元素。仅有 Tl, Cd, Zn, Ni 适合作为元素相似性的判据对象。在渣灰和土壤中, 不同组合的 Tl, Cs, Co, Mo, Zn, Cr, V, Sr, Sb, Pb, Rb, Mn 和 Ni 的元素比有显著差异, 仅有 Tl, V, Sb, Cu 与表土、心底土不相关元素分析同时吻合。Tl 是同时兼具元素相似性和元素差异性的考察对象, 建议将 Tl 作为黄铁矿焙烧灰渣的标识元素, 用于扬尘中黄铁矿焙烧灰渣的溯源, 及黄铁矿冶炼尘和土壤尘的鉴别。

关键词 铊, 黄铁矿, 灰渣, 标识元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2561-04

引言

基于气溶胶的金属溯源研究在解析大气降尘的金属来源, 确定大气降尘对土壤重金属累积的影响方面作出了贡献, 但仍存在不足, 采矿尘、冶金尘以及土壤尘的成分区别不明显, 标识元素的选择较困难^[1]。大气降尘来源复杂, 仅以气溶胶溯源大气降尘的金属来源是不够的。本文以 ICP-MS 为分析手段, 研究了干法焙烧的黄铁矿灰渣中元素的特点, 与排放地近、远处土层中元素的相关性, 相似和显著差异元素比, 找出能指示黄铁矿焙烧灰渣污染的特征性元素, 解决冶炼灰渣堆放场扬尘的长距离传输涉及的冶炼尘和土壤尘的区别问题, 尝试从不同角度溯源大气降尘对土壤重金属累积的影响。

1 样品和方法

沿工艺流程采集废渣(炉底渣)、气流沉降粒子(锅炉渣、旋风渣)和气体沉淀粒子(洗涤渣)样品, 连续四分法缩分, 取平行样 3 个。前后各二个批次(间隔一年)。在灰渣堆存地近处(水平 6 m)和远处(水平 1 000 m)各设 8 个采样点, 每点分表土层(2.0~16.0 cm)和心底土层(29.0~76.0 mm)取土样各 6 个, 取均值。计算 8 个采样点与二批八种灰渣中元素

的相关性、相似比和差异比。样品在垂直 2.0 cm 处起采, ICP-MS(型号 PE Elan6000)测定元素含量。

2 结果和讨论

2.1 焙烧灰渣中元素的含量

图 1 为黄铁矿焙烧灰渣中元素的含量(As 和 Hg 未测定)。其中 Zn, Mn, Pb, 和 Ba 的含量均大于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 为微量元素, Tl, Ni, Cr, Co, Sb, Mo, V, Cd 和 Sr 的含量均少于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 为痕量元素。Cu 和 Rb 在两者之间, 部分样品为微量元素, 部分为痕量元素。

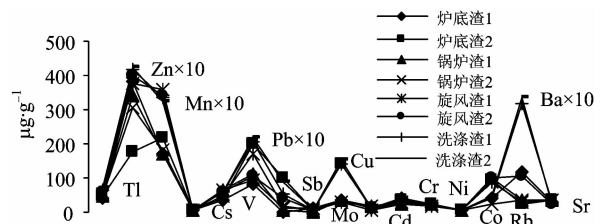


Fig. 1 Elements content in the roasted dust-slag of pyrite

2.2 焙烧灰渣与堆存地外围土层中元素的相关性

在近、处远处的表土层, Tl, Pb, Cs, V 和 Cd 均与焙烧灰渣有较好的相关性($r \geq 0.59$), 见表 1, 其中 Cs($r = 0.95$)

收稿日期: 2010-11-15, 修订日期: 2011-03-30

基金项目: 国家自然科学基金委员会—广东省人民政府联合项目(U0633001)和广州市教育局项目(10A029)资助

作者简介: 吴颖娟, 女, 1962 年生, 广州大学环境科学与工程学院高级实验师 email: fwfyd@163.com

和 Pb($r=0.54$)还与远处心底土有较强相关,反映 Tl, Pb, V, Cd 可通过灰渣堆积及扬尘对外围近、远处土壤构成污染,是受灰渣污染土壤中较易辨识的元素;而 Cs 和 Pb 均有不同程度的土壤母质来源。Rb 与近处表土和远处的心底土均较强相关($r \geq 0.63$),有灰渣的来源,也有土壤母质的贡献。Ba, Sb 和 Cu 仅与远处表土层的焙烧灰渣有较好的相关($r \geq 0.53$),是受灰渣污染土壤中较明显的扬尘源元素。

由表 1 可知, Cr, Co, Sr 均与近、远处的心底土有较强相关($r=0.5 \sim 0.98$),虽然 Co 同时与远处表土层的相关性较强($r=0.75$),有扬尘源元素的表现,但它与 Cr 和 Sr 一样,土壤母质风化的来源仍然是主要的。Zn, Mn, Ni 仅与远处心底土强相关($r=0.69 \sim 0.87$),Mn 同时还与远处表土有较好的相关性($r \geq 0.65$),有扬尘源的表现,但 Mn 与远处心底土的相关性很强($r=0.85$),因此,它与 Zn 和 Ni 一样,来自土壤母质风化的贡献不能忽略。

Table 1 Correlations between elements from the roasted dust-slag and from the soil layer ($n=8$)

土层深度/mm 水平距离/m	表土(2.0~16.0)		心底土(29.0~76.0)	
	约 6	1 000	约 6	1 000
Tl	$r=0.80\sqrt{}$	$r=0.76\sqrt{}$	$r=0.25$	$r=0.12$
Zn	$r=0.09$	$r=0.10$	$r=0.42$	$r=0.69\sqrt{}$
Mn	$r=0.41$	$r=0.65\sqrt{}$	$r=0.34$	$r=0.85\sqrt{}$
Ba	$r=0.47$	$r=0.88\sqrt{}$	$r=0.29$	$r=0.24$
Cr	$r=0.09$	$r=0.16$	$r=0.66\sqrt{}$	$r=0.60\sqrt{}$
Ni	$r=0.06$	$r=0.44$	$r=0.10$	$r=0.87\sqrt{}$
Pb	$r=0.66\sqrt{}$	$r=0.65\sqrt{}$	$r=0.32$	$r=0.54\sqrt{}$
Cs	$r=0.77\sqrt{}$	$r=0.83\sqrt{}$	$r=0.45$	$r=0.95\sqrt{}$
Co	$r=0.24$	$r=0.75\sqrt{}$	$r=0.98\sqrt{}$	$r=0.91\sqrt{}$
Sb	$r=0.38$	$r=0.53\sqrt{}$	$r=0.19$	$r=0.29$
Mo	$r=0.17$	$r=0.02$	$r=0.12$	$r=0.33$
Cu	$r=0.23$	$r=0.69\sqrt{}$	$r=0.46$	$r=0.29$
V	$r=0.61\sqrt{}$	$r=0.65\sqrt{}$	$r=0.08$	$r=0.16$
Rb	$r=0.69\sqrt{}$	$r=0.40$	$r=0.63\sqrt{}$	$r=0.10$
Cd	$r=0.63\sqrt{}$	$r=0.59\sqrt{}$	$r=0.63\sqrt{}$	$r=0.20$
Sr	$r=0.26$	$r=0.15$	$r=0.50\sqrt{}$	$r=0.81\sqrt{}$

2.3 焙烧灰渣与堆存地土壤相似的元素比

分析发现,在近表土层,有 Tl/Cd, Rb/Sr, Cu/Rb, Co/Cu, Co/Rb 和 Co/Sr 6 个元素比与焙烧灰渣相应的元素比很接近(表 2),其中 Tl/Cd, Cu/Rb, Co/Cu, Co/Rb 4 个元素比的相似度均 >0.9 (表 2)。反映它们与焙烧灰渣有很好的相似性,近处表土层中的 Tl, Cd, Rb, Cu 和 Co,有焙烧灰渣的来源,其中 Tl, Cd, Rb 在相关分析中有相关表现(表 2,近表土层),Tl/Cd 更与相关分析可相互印证。

在远表土层,则有 Tl/Zn, Tl/Cd, Ni/Mo, Ni/Cs, Ni/Sr, Ni/Cu, Mo/Cu, Mo/Sr, Cs/Mo, Cs/Sr 和 Rb/Sr 11 个元素比与焙烧灰渣相应的元素比很接近,其中 Tl/Cd, Ni/Mo, Ni/Cs, Ni/Sr, Ni/Cu, Mo/Sr, Cs/Mo 和 Cs/Sr 8 个元素比的相似度均 >0.9 ,Tl/Zn, Mo/Cu 的相似度均 >0.88 ,显示表土层的远处比近处有更多的元素与焙烧灰渣相似,说明扬尘使灰渣中的 Tl, Zn, Cd, Ni, Mo, Cs, Cu 和 Sr 元素

的污染快速向远处土壤扩散。其中的 Tl, Cd, Cs, Cu 在相关分析中有相关表现(表 2 远处表土层),Tl/Cd 更与相关分析法可相互印证。

Table 2 Similar ratio of the elements between the roasted dust-slag and the soil layer

元素比	焙烧灰渣	近表土层	远表土层	相似度①
Tl/Zn	0.016		0.018	0.89
Tl/Cd	4.41	4.56	4.15	0.97(近), 0.94(远)
Ni/Mo	4.98		4.55	0.91
Ni/Cs	5.76		5.34	0.93
Ni/Sr	0.670		0.639	0.95
Ni/Cu	0.256		0.269	0.95
Mo/Cu	0.052		0.059	0.88
Mo/Sr	0.135		0.141	0.96
Cs/Mo	0.864		0.852	0.99
Cs/Sr	0.116		0.119	0.97
Rb/Sr	1.88	1.30	1.17	0.69(近), 0.62(远)
Cu/Rb	1.39	1.44		0.97
Co/Cu	0.092	0.096		0.96
Co/Rb	0.128	0.139		0.92
Co/Sr	0.135	0.18		0.75

元素比	焙烧灰渣	近心底土	远心底土	相似度
Tl/Zn	0.016	0.020	0.014	0.80(近), 0.88(远)
Tl/Pb	0.037	0.037		1.0
Tl/Mn	0.024		0.021	0.88
Zn/Mn	1.53		1.48	0.97
Mn/Pb	1.55		2.62	0.59
Ni/Cu	0.256		0.339	0.76
Mo/Cu	0.052		0.050	0.96

①相似度=较小含量比/较大含量比

在近心底土, Tl/Zn 和 Tl/Pb 的比很接近,相似度分别为 0.8 和 1(表 2)。而在远心底土,有 Tl/Zn, Tl/Mn, Zn/Mn, Ni/Cu 和 Mo/Cu 5 个元素比也接近(相似度 ≥ 0.76),反映心底土的近处有 Tl/Zn 和 Tl/Pb 两个元素对,而心底土的远处有 Tl/Zn, Tl/Mn, Zn/Mn, Ni/Cu 和 Mo/Cu 5 个元素对与焙烧灰渣相似性良好。土壤中的 Tl, Zn, Mn, Ni, Cu, Mo, Pb 有灰渣的来源,其中的 Zn, Mn, Pb, Ni 在相关分析中均有相关的表现(表 2 远心土)。

2.4 焙烧灰渣与堆存地土壤元素的区别

分析还发现,在研究的土壤中,有 30 个元素对的比值与焙烧灰渣存在显著差异(表 3),这为我们区分黄铁矿的冶炼尘和土壤尘提供了依据。

在近、远处的表土层,有 Tl/Cs, Tl/Co, Tl/Mo, Zn/Cr, Zn/Mo, Zn/V, Zn/Sr, Sb/Mo, Pb/Sr, Pb/Rb, Pb/V, Pb/Co, Pb/Cs, Cr/Sb, Ba/Cr, Ba/Pb, Mn/Sr, Mn/V, Mn/Co 和 Mn/Ni 20 个元素比与焙烧灰渣有显著差异,差异度在 1~4 个数量级不等,大部分元素的差异度为 2~3 个数量级。涉及 14 个元素,其中 Co, Mo, Zn, Cr, Sr, Sb, Ba 和 Mn 8 个元素在表 1 近处表土相关分析中,相关系数 $r \leq 0.47$,显示为不相关,与显著差异元素分析表现一致。Mo,

Zn, Cr, Sr, Rb, Ni 6 个元素在表 1 远处表土相关分析中, 相关系数 $r \leq 0.44$, 显示为不相关, 也与显著差异元素分析表现一致。

在近、远处的心底土层, 有 Tl/Cs, Tl/Co, Tl/Mo, Tl/Cr, Tl/Ni, Tl/V, Zn/Cr, Zn/Mo, Zn/Ni, Zn/V, Zn/Rb, Zn/Cs, Sb/Cu, Pb/Co, V/Sr, V/Cd, Mn/Ni, Mn/Cr 18 个元素比与焙烧灰渣有显著差异, 差异度也在 1~4 个数量级

不等, 大部分元素的差异度仍为 2~3 个数量级。涉及 15 个元素, 其中的 Tl, Cs, Mo, Zn, V, Sr, Sb, Pb, Cu, Mn 和 Ni 11 个元素与表 1 近处心底土相关分析中, 相关系数 ≤ 0.45 , 显示为不相关, 与显著差异元素分析表现一致; Tl/Ni 和 Mn/Ni 更与相关分析法可相互印证。Tl, V, Sb, Rb, Cu 和 Cd 6 个元素, 在表 1 远处心底土相关分析中, 相关系数 ≤ 0.33 , 显示为不相关, 同样与显著差异元素分析表现一致。

Table 3 Outstanding different ratio of the elements between the roasted dust-slag and the soil layer

序号	焙烧产物	近处表土层	远处表土层	差异度 ^②	焙烧产物	近处心土层	远处心土层	差异度	
1	Tl/Cs	12.9	0.950	0.466	7.4×10^{-2} (近), 3.6×10^{-2} (远)	12.9	0.519	0.526	4.0×10^{-2} (近), 4.1×10^{-2} (远)
2	Tl/Co	5.87	0.678	0.928	1.2×10^{-1} (近), 1.6×10^{-1} (远)	5.87	0.290	0.858	4.9×10^{-2} (近), 1.5×10^{-1} (远)
3	Tl/Mo	10.5	0.065	0.023	6.2×10^{-3} (近), 2.2×10^{-3} (远)	10.5	0.16	0.476	1.5×10^{-2} (近), 4.5×10^{-2} (远)
4	Tl/Cr					1.75	0.008 7	0.016 3	5.0×10^{-3} (近), 9.3×10^{-3} (远)
5	Tl/Ni					2.24	0.056	0.069 9	2.5×10^{-2} (近), 3.1×10^{-2} (远)
6	Tl/V					0.933	0.002 6	0.004 1	2.8×10^{-3} (近), 4.4×10^{-3} (远)
7	Zn/Cr	112	0.867	0.979	7.7×10^{-3} (近), 8.7×10^{-3} (远)	112	0.441	1.141	3.9×10^{-3} (近), 1.0×10^{-2} (远)
8	Zn/Mo	716	16.17	22.3	2.3×10^{-2} (近), 3.1×10^{-2} (远)	716	8.10	33.4	1.13×10^{-2} (近), 4.66×10^{-2} (远)
9	Zn/Ni					144	2.86	4.90	2.0×10^{-2} (近), 3.4×10^{-2} (远)
10	Zn/V	63.5	0.178	0.216	2.8×10^{-3} (近), 3.4×10^{-3} (远)	63.5	0.131	0.288	2.1×10^{-3} (近), 4.5×10^{-3} (远)
11	Zn/Rb					51.28	3.98	2.65	7.8×10^{-2} (近), 5.2×10^{-2} (远)
12	Zn/Cs					828	26.3	38.8	3.2×10^{-2} (近), 4.7×10^{-2} (远)
13	Zn/Sr	96.3	3.95	0.056	4.1×10^{-2} (近), 5.8×10^{-4} (远)				
14	Sb/Mo	9.74	0.638	0.053	6.6×10^{-2} (近), 5.4×10^{-3} (远)				
15	Sb/Cu					0.502	0.084	0.08	1.7×10^{-1} (近), 1.6×10^{-1} (远)
16	Pb/Sr	40.6	2.76	1.10	6.8×10^{-2} (近), 2.7×10^{-2} (远)				
17	Pb/Rb	21.6	2.12	0.94	9.8×10^{-2} (近), 4.4×10^{-2} (远)				
18	Pb/V	26.8	0.124	0.076	4.6×10^{-3} (近), 2.8×10^{-3} (远)				
19	Pb/Co	169	15.3	18.2	9.1×10^{-2} (近), 1.1×10^{-1} (远)	169	7.93	15.5	4.7×10^{-2} (近), 9.2×10^{-2} (远)
20	Pb/Cs	349	21.4	9.17	6.1×10^{-2} (近), 2.6×10^{-2} (远)				
21	V/Sr					1.52	31.1	16.4	4.9×10^{-2} (近), 9.3×10^{-2} (远)
22	V/Cd					4.72	1 030	752	4.6×10^{-3} (近), 6.3×10^{-3} (远)
23	Cr/Sb	0.657	29.3	16.8	2.2×10^{-2} (近), 3.9×10^{-2} (远)				
24	Ba/Cr	24.3	1.66	3.29	6.8×10^{-2} (近), 1.4×10^{-1} (远)				
25	Ba/Pb	0.514	2.74	9.62	1.9×10^{-1} (近), 5.3×10^{-2} (远)				
26	Mn/Sr	62.8	13.1	3.19	2.1×10^{-1} (近), 5.1×10^{-2} (远)				
27	Mn/V	41.4	0.592	0.261	1.4×10^{-2} (近), 6.3×10^{-3} (远)				
28	Mn/Co	261	72.8	63.1	2.8×10^{-1} (近), 2.4×10^{-1} (远)				
29	Mn/Ni	93.7	13.6	5.93	1.5×10^{-1} (近), 6.3×10^{-2} (远)	93.7	29.1	3.31	3.1×10^{-1} (近), 3.5×10^{-2} (远)
30	Mn/Cr					72.9	4.48	0.771	6.1×10^{-2} (近), 1.1×10^{-2} (远)

②差异度=较小含量比/较大含量比

3 标识元素的选择

综合分析 2.2 相关分析法与 2.3 相似元素比的结果可知, 受灰渣污染的土壤中, Tl, Cd, Cs, Cu, Zn, Mn, Pb 和 Ni 均是较易辨识的与灰渣有相关性或相似比的元素, 但 Cs 和 Mn 均有来自土壤母质风化的干扰, 不宜作为黄铁矿灰渣污染的标识元素。现有的研究表明, Pb 和 Cu 已分别被列为交通和燃煤污染的标志性元素^[1]。为避免混淆, 也不宜作为黄铁矿灰渣的标识元素。余下的 Tl, Cd, Zn, Ni 可作为考虑的对象。

分析表 1 中不相关元素与表 3 中显著差异元素可知, 除

了表土层的 Ba 与心底土层的 Cu 和 Cd 不一致外, Tl, Cs, Co, Mo, Zn, Cr, V, Sr, Sb, Pb, Rb, Mn 和 Ni 均为表土层与心底土层相同的、考察显著差异的元素, 这 13 个元素中, 同时可与表土层、心底土层相关分析法吻合的仅有 Tl, V, Sb, Cu 4 个, 可考虑作为土壤与灰渣显著差异元素的判据对象。

上述二项的考虑对象中, Tl 是唯一兼具考察相似性和差异性的元素, 同时 Tl 是亲硫元素, 常与硫化物共生, 黄铁矿的各类焙烧产物中均含 Tl^[2]。为了便于溯源和鉴别土壤和降尘中黄铁矿灰渣的来源, 建议将 Tl 作为黄铁矿焙烧灰渣的标识元素。

References

- [1] YU Rui-lian, HU Gong-ren, YUAN Xing(于瑞莲, 胡恭任, 袁 星). Earth and Environment(地球与环境), 2009 37(1): 73.
- [2] WU Ying-juan, YANG Chun-xia, CHEN Yong-heng(吴颖娟, 杨春霞, 陈永亨). Journal of Guangzhou University(Natural Science Edition)(广州大学学报·自然科学版), 2009, 8(5): 58.

Study of Symbolic Element in Roasting Slag of Pyrite by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WU Ying-juan¹, CHEN Yong-heng¹, YANG Chun-xia¹, CHANG Xiang-yang¹, WANG Chun-lin², LIANG Chun-ying¹

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

2. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China

Abstract In the present paper, the correlations between sixteen elements from the dry method roasted dust-slag of pyrite and sixteen elements from the soil layer near and far from the store area were studied by ICP-MS. Similar ratio and outstanding different ratio of the elements between the dust-slag and the soil were studied too. It was discovered that in the pollution soil layer Tl, Cd, Cs, Cu, Zn, Mn, Pb and Ni were easy to be identified and had similar ratio with the elements in the dust-slag. But only Tl, Cd, Zn and Ni are suitable for criterion of element similar properties. In dust-slag and soil, distinct composition element ratios of Tl, Cs, Co, Mo, Zn, Cr, V, Sr, Sb, Pb, Rb, Mn and Ni had striking differentiation. Only Tl, V, Sb and Cu corresponded to both the uncorrelated elements analysis of surface layer and middle-base layer soil. Tl could be used as an inspection target of similar elements and outstanding different elements between the dust-slag and the soil in the meanwhile. So we suggested that Tl can be used as a symbolic element in the roasting dust-slag of pyrite to find the dust-slag of pyrite in dust-recognition and to differentiate the metallurgy dust of pyrite and soil dust.

Keywords Thallium; Pyrite; Dust-slag; Symbolic element

(Received Nov. 15, 2010; accepted Mar. 30, 2011)