

# 富集指数法在硫酸冶炼堆渣场周围土壤铊污染评价中的应用<sup>①</sup>

刘敬勇<sup>1</sup>, 常向阳<sup>2\*</sup>, 涂湘林<sup>3</sup>, 陈永亨<sup>2</sup>, 陈南<sup>2</sup>, 付善明<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)

**摘要:** 运用富集指数法 (EF) 对广东某硫酸厂含铊 (Tl) 黄铁矿冶炼废渣堆渣场周围土壤 Tl 污染状况进行了调查与评价。结果表明, 渣周围土壤已受到了明显的土壤 Tl 污染, Tl 污染物主要集中在 0~16.5 cm 土壤深度范围, 并且表现出沿垂直方向向下迅速降低的特点; 土壤表层的 Tl 吸附量未达到饱和状态, Tl 污染物将继续在土壤表层发生累积作用。富集指数法评价 (EF) 的结果是, 废渣下伏土壤 0~6 cm 范围 Tl 污染达到中度污染水平, 而在土壤深度约 15 cm 以下没有受到 Tl 的污染; 相对于下伏土壤剖面, 废渣外围土壤剖面污染更为严重, 其中表层土壤 0~1 cm Tl 已经达到强度污染, 土壤剖面 1~5 cm 深度范围 Tl 为中度污染, 而在土壤剖面深度约 15 cm 以下没有受到 Tl 的污染。富集指数法应用于土壤 Tl 污染水平分析是可行的, 但是不能表明 Tl 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; 硫酸厂废渣

**中图分类号:** X825

元素铊 (Tl, thallium) 自 1861 年被 William 首次发现以来, 已经被广泛应用于如国防、航天、电子、通讯、卫生等重要领域, 已经成为高新技术必须支撑材料的重要组成部分<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>。世界每年生产使用的 Tl 不到 15 t, 而每年由工业所排放的 Tl 污染物大约有 2000~5000 t, 其中约有 500 多 t 在土壤等废物中<sup>[3]</sup>。

Tl 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<sup>[4]</sup>。研究表明土壤中的 Tl 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<sup>[5]</sup>。少量的 Tl 可损害人体的中枢神经胃肠道和肾脏等器官, 当人体内 Tl 含量超过 12 mg/kg 时就可能导致个体死亡<sup>[6]</sup>。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<sup>[7]</sup>。

尽管 Tl 元素在地壳中的含量很低 (0.75 mg/kg)<sup>[8]</sup>, 但近年来, 随着富 Tl 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<sup>[9-10]</sup>。近

年来有关富 Tl 矿区居民集体发生 Tl 中毒事件在国内外已屡有报道<sup>[4,9-11]</sup>。因此, 开展富 Tl 矿区土壤中 Tl 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, 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处在研究对象之外。

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<sup>[12]</sup>。

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, 富集指数法使用参考元素对微量元素

①基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”教育部重点项目 (207083)、广州市属高校科技计划重点项目 (2034)、广州市科技计划项目 (2006J1-C0061) 和广东工业大学校青年基金项目 (072054) 资助。

\* 通讯作者 (xychang@gig.ac.cn)

作者简介: 刘敬勇 (1979—), 男, 河南南阳人, 讲师, 主要从事环境科学教学及科研工作。E-mail: www53991@sohu.com

质量分数进行标准化, 弥补了其他评价方法的不足。本文以我国广东某富 Tl 黄铁矿硫酸厂冶炼堆渣场区 Tl 污染土壤为研究对象, 对其中 Tl 污染物的含量进行了调查, 并尝试利用富集指数法对不同土壤深度 Tl 污染进行了初步评价。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

广东某大型硫酸厂以云浮黄铁矿石为原料生产硫酸, 自 1985 年以来, 废渣年排放量可达 3.85 万 t。生产硫酸各阶段所排放的含 Tl 废渣在沉灰池中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 ~ 30 cm, 面积为 150 m × 200 m 的沉灰渣固结层 (简称固结层) (图 1)。本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 8 个样品, 其中剖面 A 为距固结层沉灰渣边缘 5 m 的下伏土壤, 剖面 B 位于距堆渣边缘 5 m 的外围土壤 (图 1)。背景土壤剖面距堆渣场约 2 km 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 4 个样品。所有样品均用不锈钢铲采集, 室温自然风干后, 粉碎, 过 2 mm 的筛子以除掉较大的碎屑、砾石和植物残体等, 研磨至 200 目后装入样品袋中存放, 留待分析用。

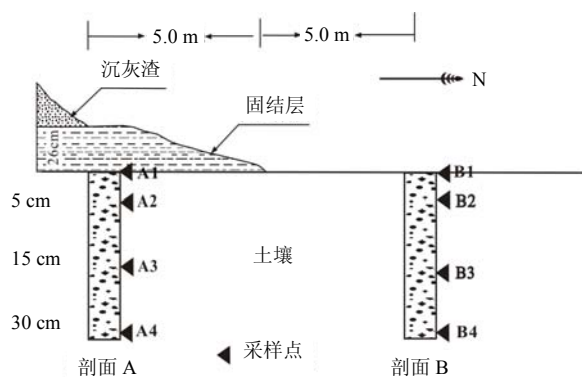


图 1 样品采集示意图

Fig. 1 Sample localities around slag site

### 1.2 元素总量测定

准确称取约 40 mg 土壤样品置于 Teflon 密封溶解器中, 加入 0.6 ml 1:1 HNO<sub>3</sub> 和 0.6 ml 1:1 HF, 用超声波振荡后置电热板上保温 5 天, 然后置 120℃ 电

热板上将样品蒸干。再次加入 0.8 ml 1:1 HNO<sub>3</sub> 和 0.6 ml 1:1 HF, 加盖密封加热 (100℃) 10 ~ 14 天 (期间隔天用超声波振荡 30 min)。将样品蒸干, 加入 4 ml 4 mol/L HNO<sub>3</sub>, 超声波振荡 30 min 后置低温电热板上 (100℃) 加热 1 天。趁热以 30 ml/L 的 HNO<sub>3</sub> 定容为样品的 2000 倍。倒约 4 g 上述溶液于清洗干净的塑料管中加入同重量的 20 μg/L Rh (1 ml/L HNO<sub>3</sub> 介质) 内标溶液, 摇匀, ICP-MS 待测。

利用 ICP-MS (Perkin-Elmer 6000, USA) 质谱仪测定 Tl 含量的工作条件: 入射功率 1 kW, 雾化器流速 0.72 L/min, 自动聚焦透镜, 测量方式为峰跳, 峰停留时间 100 ms, 测量重复 9 次。利用国家土壤标样 Gss-4, Gss-5 进行样品监控。仪器测定时在样品溶液和标准溶液中加入相同体积的 Rh 内标进行基体效应的校正。

## 2 土壤剖面 Tl 的分布特征

污染土壤剖面 Tl 的分布特征见图 2、表 1。由图 2 可以看出废渣周围土壤 Tl 含量 (除 A4 点) 明显高于研究区 Tl 的土壤背景值 1.83 mg/kg<sup>[14]</sup>, 且 Tl 污染物主要集中在表层土壤 0 ~ 16.5 cm 范围内, 其中表层土壤 B1、A1 点 Tl 含量最高 (分别为 18.31、9.56 mg/kg) (表 1)。对照 A、B 剖面可以看出外围土壤剖面样品 Tl 含量明显高于下伏土壤样品, 这主要是由于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的缘故<sup>[14]</sup>。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 Tl 吸附量未达到饱和状态, Tl 污染物将继续在土壤表层发生累积作用。

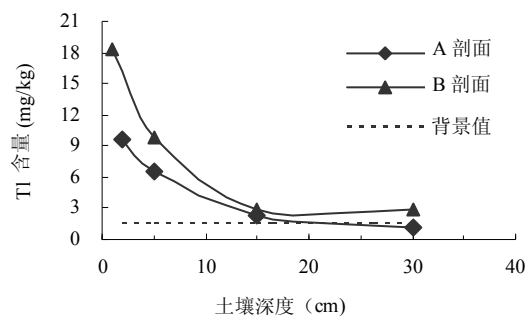


图 2 土壤剖面 Tl 总量分布

Fig. 2 Tl concentration in the soil profiles

A、B 两个土壤剖面随着剖面深度的增加, Tl 含量迅速降低, 其中 B 剖面 Tl 含量在 0 ~ 31 cm 深度范围一直高于土壤剖面背景值 (1.83 mg/kg), 而 A 剖面在土壤深度 16.5 cm 以下 Tl 含量已经低于土壤剖

面背景值。由此可见含 Tl 黄铁矿废渣对堆渣地区土壤已经构成了明显的土壤 Tl 污染并且 Tl 污染物已

表 1 土壤剖面 Tl 等元素含量 (mg/kg)

Table 1 Concentrations of thallium and reference elements in soil profile

样点	深度 (cm)	Tl	Rb <sup>[13]</sup>	Sr <sup>[13]</sup>	Sb <sup>[13]</sup>	Cs <sup>[13]</sup>
A1	0~2.0	9.56	45.1	31.3	5.52	5.72
A2	4.0~6.0	6.49	36.5	28.9	4.22	3.89
A3	14.5~16.5	2.27	35.0	25.2	4.13	2.47
A4	28.0~30.5	1.24	30.7	32.2	3.22	3.18
B1	0~1.0	18.31	83.2	54.7	5.40	8.12
B2	4.0~5.0	9.77	56.0	44.2	12.20	5.64
B3	14.5~16.0	2.87	37.1	41.2	11.00	6.11
B4	29.5~31.0	2.84	32.8	35.5	6.54	4.84
D1	0~2.0	1.87	42.8	36.1	7.58	5.07
D2	4.5~6.5	1.85	39.4	34.7	6.33	4.29
D3	13.5~155.0	1.92	39.6	30.1	6.51	3.02
D4	29.5~32.0	2.02	45.7	34.7	8.44	3.20

经向深部土壤进行了迁移, 其中废渣外围土壤 Tl 污染较废渣下伏土壤严重。

### 3 土壤铊污染的富集指数法评价

#### 3.1 富集指数法

富集系数法 (enrichment factor, EF) 是 Buat 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<sup>[15]</sup>, 其计算式为:

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

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<sup>[16]</sup>。目前, 富集指数的判定标准尚不统一, 如 Tania 等<sup>[17]</sup> 将  $EF > 2$  作为元素富集的标准; Blaser 等<sup>[18]</sup> 将  $EF > 1$  作为元素富集的标准; 而目前使用广泛的是 Sutherland<sup>[19]</sup> 提出的标准, 见表 2。

表 2 富集系数与污染程度关系

Table 2 Relationship between enrichment factor and contamination degree

EF 值	<1	1~2	2~5	5~20	20~40	>40
污染级别	0	1	2	3	4	5
污染程度	无污染	轻度污染	中等污染	显著污染	高度污染	极强污染

#### 3.2 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<sup>[17]</sup>。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<sup>[17,20-22]</sup>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、放射性同位素、总有机C、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<sup>[23-24]</sup>; 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<sup>[25-26]</sup>,但是 Fe 与微量元素一样易受到表生环境氧化还原条件的影响并且在成土化过程中可能被活化,这使 Fe 作为标准化元素遭到质疑<sup>[27-28]</sup>;在评价 Cr 的人为污染时可以采用 Yb 作为参考元素<sup>[29]</sup>,在研究结晶冰蚀沉积物重金属污染时选择 Li 比较好<sup>[30]</sup>。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<sup>[14]</sup>: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,

在选择参考元素时,首先排除与废渣有关的元素如 Fe、Si、Ca、S、Mg 等,其次排除与 Tl 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,并计算了这些参考元素与 Tl 的相关系数及各自变异系数(表 3)。综合表 3 数据结果及参考元素选择标准,本文选择 Rb 作为参考元素。在自然界中 Tl 主要是以  $Tl^+$  存在,而  $Tl^{3+}$  很少见。由于 Tl 的地球化学参数与 IA 族碱土金属 K、Rb 很相近,故它们的结晶化学及地球化学性质也很相近<sup>[31]</sup>,这就决定了 Tl 在地壳中一定条件下能以类质同象形式进入含 K、Rb 的矿物,如钾长石云母等,而跟 Rb 一起活动,也很符合 EF 法选择参考元素的条件。

表 3 Tl 与被选参考元素的相关性及其变异系数 (CV)

Table 3 Correlation coefficients between Tl and reference elements and their CVs

剖面	项目	Rb	Sr	Sb	Cs
A	与 Tl 的相关系数	0.94	0.24	0.91	0.92
	变异系数	0.16	0.11	0.22	0.37
B	与 Tl 的相关系数	1	0.95	-0.39	0.86
	变异系数	0.44	0.18	0.38	0.23

### 3.3 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的化学组成,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<sup>[32]</sup>,因此目前大多数学者使用区域背景值<sup>[17,20]</sup>。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,垂直位置处不受人类活动影响的土壤作为背景值(数值见表 1)。

### 3.4 土壤 Tl 污染富集指数法评价结果

利用公式求得土壤剖面 Tl 的 EF 和污染程度分级(表 4)。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 Tl 的污染:废渣下伏土壤(A剖面)0~6 cm 深度范围 Tl 污染达到中度污染水平,而在土壤深度约 15 cm 以下没有受到 Tl 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 0~1 cm Tl 已经达到强度污染,土壤剖面 1~5 cm 深度范

围 Tl 为中度污染,而在土壤剖面深度约 15 cm 以下没有受到 Tl 的污染。

表 4 土壤 Tl 的 EF 指数与污染程度分级

Table 4 EF index of thallium in soil profiles and grading of pollution levels

剖面	样点	深度 (cm)	EF	污染级别	污染类型
A	A1	0~2.0	4.85	2	中度污染
	A2	4.0~6.0	3.79	2	中度污染
	A3	14.5~16.5	1.34	1	无污染
	A4	28.0~30.5	0.91	1	无污染
B	B1	0~1.0	5.04	3	强度污染
	B2	4.0~5.0	3.72	2	中度污染
	B3	14.5~16.0	1.60	1	无污染
	B4	29.5~31.0	1.96	1	无污染

出现外围土壤 Tl 污染比下伏土壤严重的可能原因有: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 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 Tl 的吸附能力<sup>[32]</sup>,为 Tl 的横向淋滤迁移提供有力条件;③土壤的不同理化性质对 Tl 的迁移和累积作用不同。

在不同地质作用和不同的地质环境下, 重金属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<sup>[34]</sup>。因此, 张秀芝等人<sup>[35]</sup>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上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。可见该方法评价工业区土壤 Tl 污染是可行的。

#### 4 结论

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

(2) 富集指数法评价结果表明, 废渣下伏土壤 0 ~ 6 cm 范围 Tl 污染达到中度污染水平, 而在土壤深度约 15 cm 以下没有受到 Tl 的污染; 相对于下伏土壤剖面, 废渣外围土壤剖面污染更为严重, 其中表层土壤 0 ~ 1 cm Tl 已经达到强度污染, 土壤剖面 1 ~ 5 cm 深度范围 Tl 为中度污染, 而在土壤剖面深度约 15 cm 以下没有受到 Tl 的污染。

(3) 富集指数法应用于工业区土壤 Tl 污染评价是可行的, 但是不能表明 Tl 在土壤中存在状态、迁移能力以及生物有效性。

#### 参考文献:

- [1] 周令治, 邹家炎. 稀有金属近况. 有色金属 (冶炼部分), 1994 (1): 42-46
- [2] 涂光焱. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 2004: 23-68
- [3] George K. Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 2000, 22: 275-280
- [4] Peter ALJ, Viraraghavan T. Thallium: A review of public health and environmental concerns. *Environment International*, 2005, 31: 493-501
- [5] Leblanc M, Petit D, Deram A, Robinson BH. The phytomining and environmental significance of hyperaccumulation of thallium by *Iberis intermedia* from southern France. *Economic Geology*, 1999, 94(1): 109-114
- [6] 周令治. 稀散金属手册. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993: 23-24, 467-469
- [7] Keith LH, Telliard WA. Priority pollutants. I. A perspective view. *Environmental Science and Technology*, 1979, 13: 416-423
- [8] Nriagu JO. *Thallium in the Environment*. New York: Wiley-Interscience. Inc., 1998: 15-87
- [9] Zhang Z, Zhang BG, Long JP, Zhang XM, Chen GL. Thallium pollution associated with mining of thallium deposits. *Science in China (Series D)*, 1998, 41(1): 75-81
- [10] Brockhaus A, Dolgner R, Ewerr V, Krämer U, Soddemann H, Wiegand H. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of cement plant emitting thallium-containing dust. *Intern. Arch. Environ. Health*, 1981, 44: 375-389
- [11] Pasieczan JLA, Karbowska B, Zembruski W, Lukaszewski Z. Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 4569-4572
- [12] Jia ZB, Zhou Hua, Zhao ZJ. 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*, 2000, 36(4): 525-529
- [13] 杨春霞. 含铊黄铁矿利用过程中毒害重金属铊的迁移释放行为研究 (博士学位论文). 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2004
- [14] Yang CX, Chen YH, Peng PA, Li C, Chang XY, Xie CS. Distribution of natural and anthropogenic thallium in highly weathered soils. *The Science of Total Environment*, 2005, 341: 159-172
- [15] Buat MP, Chesselet R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet Sci. Lett.*, 1979, 42: 398-411
- [16] 霍文毅, 黄风茹, 陈静生, 贾振邦. 河流颗粒物重金属污染评价方法比较研究. *地理科学*, 1997, 17(1): 81-86
- [17] Tania L, Micaela P, Malcolm C. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, bells creek catchment, Southeast Queensland, Australia. *Environmental international*, 2003, 29: 395-948
- [18] Blaser P, Zimmermann S, Luster J, Shotyk W. 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*, 2000, 249: 257-280
- [19] Sutherland RA. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.*, 2000, 39: 611-627
- [20] Hernandez L, Probst A, Probst JL, Ulrich E. Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment*, 2003, 312: 195-219
- [21] Schiff KC, Weisberg SB. Iron as a reference element for

- determining trace metal enrichment in southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 1999, 48: 161-176
- [22] 滕彦国, 倪师军, 庾先国, 张成江. 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*, 2003, 40(3): 374-379
- [23] Herbert LW, Steven JS, Fred DC, Joseph DR, Ralph GS, Jrt L CB, Frank GL, Charles HR. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23(4): 314-320
- [24] Kenneth WB, Kathe B, Minoru Koide, Edward DG. History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, 1974, 8 (5) : 425-432
- [25] Sinex SA, Wright DA. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 1981, 19(5) : 425-431
- [26] Rule JP. Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environ. Geol. Water Sci.*, 1986, 8 (3): 209-219
- [27] Din ZB. Use of aluminium to normalise heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of melake. *Marine Pollution Buuetin*, 1992, 24: 484-491
- [28] Finny BP, Huh CA. History of heavy metal pollution in the southern California bight: An update. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23: 294-303
- [29] Prokisch J, Kovács B, Palencsár AJ, Szegvári I, Györi Z. Yttium Normalization: A new tool for detection of chromium contamination in soil samples. *Environmental Geochemistry and Health*, 2000, 22(4) : 317-323
- [30] Hirst DM. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria- II. *Geochim. Cosmochim Acta*, 1962, 26(5) : 1147-1187
- [31] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984: 392-399
- [32] Loring DH. Normalization of heavy metal data from estuarine and coastal seiments. *J. Marine Science*, 1991, 48: 101-115
- [33] 吴颖娟, 陈永亨, 刘汝峰, 邹智华, 李春芳, 王甘霖. 云浮硫铁矿废渣中铈的模拟淋滤试验. *环境化学*, 2000, 19(5): 447-454
- [34] Reimann C, De CP. Intrinsic flaws of element enrichment factor in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 5084-5091
- [35] 张秀芝, 鲍征宇, 唐俊红. 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*, 2006, 25(1): 65-72

## Application of Enrichment Index Method to Evaluation of Thallium Contamination of Soils Around a Slag Dump of a Sulphuric Acid Plant

LIU Jing-yong<sup>1</sup>, CHANG Xiang-yang<sup>2</sup>, TU Xiang-lin<sup>3</sup>, CHEN Yong-heng<sup>2</sup>, CHEN Nan<sup>2</sup>, FU Shan-ming<sup>2</sup>

(1 Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

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

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

**Abstract:** An investigation and assessment was carried out of thallium pollution of the soils around a slag dump of a Sulphuric Acid Plant in Guangdong Province with the enrichment index method. The slag contains thallium pyrite. Results of the investigation showed that the soils around the slag dump were obviously polluted with Tl. The pollutant of thallium was mainly concentrated in the surface layer (0 ~ 16.5 cm) of the soils and its concentration drops rapidly and vertically along the profile. However, the Tl adsorption in the surface layer has not yet reached its saturation state, so it keeps on accumulating in the layer. Results of the enrichment index method also showed that the soil (0 ~ 6 cm) underneath the slag pile was polluted with Tl to a moderate level, while the soil layer below 15 cm in the profile was not contaminated. In comparison with the soil underneath the slag pile, the soil in the periphery of the pile had its surface layer (0 ~ 1 cm) already severely polluted with Tl, and its 1 ~ 5 cm layer, moderately polluted, but the soil layer below 15 cm remains clear of Tl pollution. It is quite obvious that the enrichment index method is applicable to analysis of soil Tl pollution level, but it is not good at exploring status of its existence, its ability of translocation, and its bioavailability in the soil.

**Key words:** Thallium, Soil pollution, Enrichment factor, Sulphuric acid slag