

草河口地区沉积物和土壤中 铊的地球化学行为

张淑香

董淑萍

颜 文

(沈阳农业大学土化系 $xxwxTx$)

(辽宁省农业环保监测站)

(中科院南海海洋研究所)

摘 要 通过对草河口地区二道坊河沉积物和土壤中铊的分析与研究表明,该区域土壤中铊的含量高于世界与中国土壤铊含量的值;铊的富集特征具有一定的特殊性,并且铊在土壤和沉积物中与其相应性质关系有较大差异;在该河流沉积物的条件下,游离氧化锰对铊富集起着重要作用。

关键词 土壤 沉积物 铊 地球化学行为

铊 $o\alpha^0p$ 是剧毒元素,铊对哺乳动物的毒性仅次于甲基汞,比汞强。对人体,铊是剧烈的神经毒物。最近几年来,除出现职业的铊中毒事件外,也相继发生了一些由于工业含铊废水或天然高铊地区污染源或土壤而导致的铊慢性中毒实例^[1]。因此,土壤和水体铊污染的研究,也引起了人们的重视。本文旨在以草河口地区沉积物和土壤为研究对象,研究铊在该区域的含量及地球化学行为,为防治铊污染及铊元素地球化学行为的进一步研究提供科学依据。

1 样品的采集与处理

1.1 样品的采集

沉积物样品的采集^[2]依据二道坊河多年来水质的监测断面,从草河口化工厂排污口上游至下游徐家台,并尽量靠近水流较慢且富有沉积物的河段采集表层、不同深度的沉积物样品,贮于聚乙烯塑料袋中,运回实验室。

土壤样品的采集^[3]在该区域的河流两岸采集了部分土样,分 $w-yw\pi^1$ 、 $yw-Ax\pi^1$ 两层采集。

1.2 样品的处理与分析

将以上样品自然风干、压碎,过 $y\pi\alpha v$ 目尼龙筛备用。

铊的分析^[4]高氯酸消解,原子吸收测定。

沉积物与土壤性质的测定^[5]参考《土壤农化常规分析》^[6],与《土壤胶体》^[7]中相应的分析方法。

2 结果与分析

2.1 研究区域铊含量的特征

$ywxwx$ 铊在河流沉积物中的沿程分布

由图 x 看出,沉积物中铊出现了两头高,中间低的分布趋势。造成这种现象的原因是由于从测点 y 开始河流接纳了工业排放的大量电石渣而降低了该河流铊的含量,而测点

图 x 沉积物中铊的水平分布

x 、 Δ 基本上是河流的自然沉积物, 含有较高的铊, 这也反映了铊不属于工业污染元素。

$yuxuy$ 该区域铀的含量特征

由表 x 看出,沉积物和土壤中铈含量有一定差异,土壤中铈不仅平均含量高于沉积物,且相对变异系数较小。造成这种现象的原因,可能是由于二道坊河接纳了工业废水、废渣所致。该区域土壤中铈均高于世界及中国土壤铈的平均含量,且达到中国土壤铈污染的评价标准起始值。造成较高铈含量的原因,不是人为因素所至,可能是该地区属于铈的高背景值区域,有待于进一步研究。

yy 铊与沉积物和土壤性质的关系

铈在地壳中是典型的分散元素,在不同的环境中显示出不同的地球化学性质,即其地球化学行为具有多重性的特点。本文采用国际上通用 $s\text{-}E_s$ 软件包中相关与回归程序,对沉积物土壤中铈与其相应性质的相关和向前逐步多元回归进行了分析,表 yp 。

3.1 铊与其介质性质的相关分析

表 2 反映了两种条件(沉积物和土壤)下铊与其相应介质的相关分析结果。由表 2 可知, 土壤中铊的含量除 Φ 值外与其它变量均呈负相关关系, 相关系数绝对值以 Σ_x 为最高, 其次 ϵ^2_y , 再次为 ϵ^2 。由此可以推断 Σ_x 、 ϵ^2_y 及 ϵ^2 在土壤条件上呈较明显的

表 x 铊在沉积物与土壤中的含量 $\mu\text{g/g}$

项目	α^0 含量统计量					世界土壤 铊含量	中国3层 土壤	中国铊污染 评价标准
	均值	标准差	变异系数	最小值	最大值			
沉积物	$wu\Delta A$	$wu\alpha Z$	$yB\alpha Br$	$wuAA$	$xw\alpha y$	—	—	—
土 壤	$xw\alpha E$	$wu\alpha B$	$xxwBB$	$xw\alpha w$	$xw\alpha E$	$wu\alpha -w\alpha E$	$wu\alpha E$	$xw\alpha B$

表_y 土壤和沉积物性质的统计量

项目	沉积物性质的统计量			土壤性质的统计量		
	平均值	标准差	变异系数 %	平均值	标准差	变异系数 %
$O_o \text{ } ^{1 \text{ } 2} \text{ } \phi \text{ } p$	$\Delta u u \Gamma$	$\Delta z \text{ } u \text{ } \Delta Z$	$\Gamma y \text{ } u \text{ } \Delta z$	$B E \text{ } u \text{ } B v$	$w u \text{ } u \text{ } x$	$w u \text{ } u \text{ } u \text{ } x$
$\Pi \Sigma \Pi o \pi ^{1 \text{ } 3 0} \text{ } / \omega \text{ } p$	$z \text{ } u \text{ } \Delta$	$z \text{ } u \text{ } \Gamma$	$E z \text{ } u \text{ } E$	$y \text{ } u \text{ } \Delta y$	$w u \text{ } B B$	$y y \text{ } u \text{ } \Delta y$
$T \sigma$	$y x \text{ } E B A$	$x y \text{ } u \text{ } \Delta A$	$B B \text{ } u \text{ } A$	$z x \text{ } y \text{ } \Delta$	$\Delta z \text{ } Z B$	$y z \text{ } u \text{ } \Delta z$
$\epsilon \text{ } ^2$	$B \Gamma w u \text{ } E$	$x A A \text{ } u \text{ } y \text{ } A$	$y B \text{ } u \text{ } \Delta B$	$A \Delta Z \text{ } u \text{ } A A$	$x z \text{ } \Gamma \text{ } E v$	$z w u \text{ } A A$
$\phi \text{ } _x \text{ } \%$	$B u \text{ } B v$	$x \text{ } u \text{ } \Delta y$	$y Z \text{ } u \text{ } \Delta v$	$\Delta \text{ } u \text{ } \Delta \text{ } E$	$z \text{ } u \text{ } \Delta$	$A x \text{ } u \text{ } y \text{ } \Delta$
$\phi \text{ } _y \text{ } \%$	$z w u \text{ } \Delta$	$E \text{ } u \text{ } \Delta v$	$y E \text{ } u \text{ } \Delta$	$A x \text{ } u \text{ } B \Gamma$	$E \text{ } u \text{ } B E$	$y w u \text{ } \Gamma A$
$T \sigma \text{ } _x$	$B \text{ } y \text{ } A B$	$x \text{ } E \Gamma \Delta$	$z B \text{ } u \text{ } \Delta w$	$\Gamma \text{ } E E Z$	$x \text{ } E B \Delta$	$y \Gamma \text{ } u \text{ } B \Delta$
$T \sigma \text{ } _y$	$z \text{ } B y x$	$x \text{ } A B A$	$A x \text{ } u \text{ } \Delta w$	$y \text{ } Z \text{ } u \text{ } B$	$B A E \text{ } u \text{ } E \Delta$	$x E \text{ } u \text{ } E Z$
$\epsilon \text{ } ^2 \text{ } _x$	$x \Gamma \Delta \text{ } u \text{ } \Delta$	$E x \text{ } u \text{ } \Delta$	$A E \text{ } u \text{ } B v$	$\Delta \Gamma \text{ } u \text{ } A$	$B v u \text{ } \Gamma \Delta$	$\Gamma \Gamma \text{ } u \text{ } \Gamma A$
$\epsilon \text{ } ^2 \text{ } _y$	$y u \text{ } x \text{ } u \text{ } Z E$	$x x w u \text{ } E y$	$B A \text{ } u \text{ } E \Delta$	$x \Delta Z \text{ } u \text{ } E$	$Z z \text{ } u \text{ } B B$	$\Gamma y \text{ } u \text{ } \Delta B$
$\Xi \text{ } _x$	$x \Delta Z \text{ } u \text{ } B B$	$x \Delta y \text{ } u \text{ } E y$	$Z \Gamma \text{ } u \text{ } y B$	$A u \text{ } x \text{ } u \text{ } \Delta z$	$A x \Gamma \text{ } u \text{ } Z Z$	$x u \text{ } x \text{ } u \text{ } E y$
$\Xi \text{ } _y$	$y \text{ } x \Gamma y$	$x \text{ } A Z E$	$\Gamma Z \text{ } u \text{ } y E$	$E x Z \text{ } u \text{ } \Delta Z$	$E A \Delta \text{ } u \text{ } \Delta Z$	$\Gamma \Gamma \text{ } u \text{ } E A$
$\Pi \xi \text{ } \Pi$	—	—	—	$y \text{ } u \text{ } \Delta$	$x \text{ } u \text{ } y y$	$B x \text{ } u \text{ } A E$
$^4 \text{ } \Phi$	$E u \text{ } Z x$	$w u \text{ } \Delta$	$A u \text{ } B$	$\Delta \text{ } u \text{ } B y$	$w u \text{ } u \text{ } E$	$y \text{ } u \text{ } \Delta Z$

注:①未注单位者,单位均为 $\mu\text{V/V}$ 。

② $T\sigma$ 、 ϵ_z 为铁、锰总量; ϕ_c 表示有机质; ϕ_x 、 ϕ_y 分别表示粘粒、粉粒; $T\sigma_x$ 、 $T\sigma_y$ 分别表示游离氧化铁、无定形氧化铁; ϵ_{zx} 、 ϵ_{zy} 分别表示游离氧化锰、无定形氧化锰; S_x 、 S_y 分别表示游离氧化铝和无定形氧化铝; II 表示碳酸钙; O 表示比表面; $II\Sigma$ 表示阳离子代换量。

表 2 铊与土壤和沉积物性质相关系数表

类 型	$T\sigma_1$	ϵ^2	$\phi\epsilon$	O	$\Pi\Sigma\Pi$	ϕ_x	ϕ_y	$T\sigma_x$	$T\sigma_y$	ϵ^2_x	ϵ^2_y	Ξ_x	Ξ_y	Φ
土壤中铈	$-w\alpha B$	$-w\alpha\Gamma$	$w\alpha Z$	$-w\alpha x$	$-w\alpha x$	$w\alpha B$	$-w\alpha y$	$-w\alpha\Delta$	$-w\alpha$	$-w\alpha Z$	$-w\alpha\Delta$	$-w\alpha B$	$-w\alpha x$	$w\alpha w$
沉积物铈	$-w\alpha\Gamma$	$w\alpha\Delta$	$-w\alpha B^*$	$-w\alpha Z$	$-w\alpha Z$	$-w\alpha\Gamma^*$	$-w\alpha A$	$-w\alpha E$	$-w\alpha B$	$w\alpha\Gamma^*$	$w\alpha E$	$-w\alpha Z$	$-w\alpha\Delta$	$-w\alpha\Delta$

注 H^* 相关性达到 $B\%$ 的显著水平

负相关关系,但未达到显著水平。而沉积物中铈的含量与其相应性质的相关性土壤有一定的差异,沉积物中铈与 ϵ^2 、 ϵ^2_x 、 ϵ^2_y 呈正的相关关系,反映在河流沉积物(长期淹水条件下)锰及其氧化物、水合物对铈的富集作用,并且只有游离化锰的含量与铈的含量呈显著的正相关关系,同样反映出不同锰氧化物形态对元素铈的不同富集作用,游离氧化锰对铈具有特殊选择性。铈与沉积物中其它性质也呈现了负相关关系,反映了铈与其它重金属元素的富集特征有一定差异。对一般重金属元素来说,有机质与粘粒是吸附重金属的重要载体,呈现出较好的相关时,铈与有机质 $\phi\epsilon$ 、粘粒的含量等却呈显著的负相关关系。

从上面分析看,两种条件(土壤和沉积物中)铈与其相应性质的相关性存在较大差异,其主要原因除介质性质外,还与氧化还原条件等有关。它们共同的现象,游离氧化铝与铈均呈现负的相关关系,这与 $O\chi\rho^3\nu\chi^3\theta_{x\kappa}$ 等研究结果相似。沉积物中锰氧化物对铈有较强的富集作用,与 $\delta\sigma\rho\sigma^4\varphi o xZZyp$ 发现在深海锰结核和一些氧化锰矿床中含有较高的 α^0 一致,并且也与 $O\chi\rho^3\nu\chi^3\theta_{x\kappa}$ 研究结果相同。

yuyuy 铈的多因素推断

为了进一步反映铈与其性质的数量关系且确定各性质参数对铈含量的相对贡献,进行了向前逐步多元回归分析,结果如下H

沉积物中 α^0 $Kx\iota\alpha\Gamma-w\iota\alpha\Delta\Gamma\phi_oI\iota w\iota\kappa p$
 $+w\iota\Delta\Gamma\times xw^{-\epsilon^2oI\iota w\iota\kappa Bp-w\iota BZ\times xw^{-\epsilon^2}\Xi_x$
 $oI\iota w\iota\kappa p$

$\rho^yKw\iota ZB\quad T K z B u \epsilon x^{**}$
 ϕ_x 、 Ξ_x 、 ϵ^2_x 对 α^0 的贡献率分别为 $w\iota AB$ 、 $w\iota A\epsilon$ 、 $w\iota\alpha\Delta$,其中方程括号内数字为显著性水平。

土壤中 α^0 $Kw\iota Zy+w\iota\alpha\Delta\times xw^{-B}T\sigma$
 $oI\iota w\iota\kappa Bp-w\iota AB\times xw^{-A}\Xi_oI\iota w\iota\kappa p$
 $\rho^yKw\iota\Delta E\quad T K E u Z\Delta^*$

Ξ_x 、 $T\sigma$ 对土壤中 α^0 的含量的相对贡献率分别为 $w\iota Ay$ 、 $w\iota\kappa\Gamma$,其中方程中括号内数字表示该变量所达到的显著水平。

从上面所建立的回归方程及所选入方程的各变量T检验值均达到了显著性水平,说明所建数学模型有较高的可信度,它不仅反映了元素铈含量的主要富集因素,同时适合在该研究采样范围内根据各相关性质来推断其铈的含量,但不适合外推。

z 结 论

通过对草河口地区二道坊河河道沉积物及土壤中铈的地球化学行为研究表明,该区域土壤中铈的含量高于世界与中国土壤中 α^0 的平均含量,但未发现人为污染的迹象,可能该区域属铈元素的高背景区,有待于进一步研究。铈在土壤和沉积物中的含量与其介质相应的性质相关,与回归分析结果表现出较大的差异,这可能由于氧化还原与酸碱条件的差异所至。土壤中 α^0 和游离氧化铝与无定型氧化锰呈一定的负相关关系;沉积物中铈同样与有机质、粘粒及游离氧化铝等呈较好的负相关关系,并且与锰氧化物表现了正相关关系,特别是与游离氧化锰的正相关性达到了极显著水平,并建立了相应可信度较高的多元回归方程。

参 考 文 献

x $O\sigma\rho^3\nu\chi^3\phi\vartheta s\Upsilon\rho^732\epsilon s\Upsilon^361\xi^2s\sigma^5\xi^9u\epsilon-\epsilon^5\xi^5o\mu$
 $73648\chi^274\sigma\pi^637\pi^343\chi^2o\sigma^78\chi^3\xi^5\chi^23\tau796\tau\xi\pi\sigma^6\sigma\rho^32$
 $86\xi^27\tau^361\xi^5\chi^23\tau8\varphi^5\chi^91\xi^2\rho\pi\varphi^31\chi^9132$
 $\pi^3003\chi^3\phi^51\chi^3\sigma^5\phi^32\chi^3\sigma^7u\Upsilon\sigma^3\pi\varphi\chi^1\text{I}\text{I}^713\pi\varphi\chi^1\Xi\sigma^5$
 $xZZ\epsilon sB\Delta\iota y\epsilon ZE-yzZA$
y 廖自基 u 微量元素环境化学及生物效应 u 北京H中国环境科学出版社 xZZy,B\epsilon\Gamma-Byw
z 李西开 u 土壤农业化学常规分析方法 u 北京I科学出版社 xZE\epsilon
A 熊毅 u 土壤胶体 u 北京I科学出版社 xZEy

作者简介

张淑香,女,z y岁,博士。主要从事土壤生态研究,现在中国科学院沈阳应用生态研究所做博士后研究工作。