

重金属化学活性评估方法准确性质疑

——以煤矸石样品为例

党 志^{1,2}, 刘丛强², 李 忠¹

(1. 华南理工大学化工学院应化系, 广东广州 510641;

2. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002)

摘 要: 重金属元素化学活性的大小是决定它们环境行为最主要的因素之一。我们曾分别用总量法、实验模拟法、环境地球化学法和化学形态分析法对煤矸石样品所含的重金属元素进行过环境影响分析, 试图了解自然风化条件下这些有害元素潜在的生态环境效应。结果发现重金属元素的化学活性除了与它们在样品中含量的高低、赋存状态和化学形态等因素有关外, 更主要地是取决于样品基质的组成和结构。由于大量有机质的络合和风化过程中生成的铁的胶体的吸附, 从煤矸石释放出的重金属元素的化学活性受到明显限制, 它们对环境的污染可能仅限于煤矸石堆周围有限的范围。

关键词: 煤矸石; 重金属元素化学活性; 矿区土壤的重金属污染

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1001-2411(2002)01-0046-03

Discussion about Accuracy of Assessment Method of Chemical Mobility of Heavy Metals

Dang Zhi^{1,2}, Liu Congqiang², Li Zong¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002)

Abstract: Knowledge of chemical mobility of heavy metals is fundamental to understanding their toxicity, bioavailability and geochemical behavior. Different approaches, i. e., total content, experimental simulation, mineralogical means and sequential extractions, were employed to analyze the environmental effect of heavy metals in the coal mine spoil. The results demonstrate that the mobility of heavy metals in coal mine spoils depends not only on their concentration, existing states and the stability of their host minerals but also on the properties of the coal mine spoils. In the process of natural weathering, metals released from coal mine spoils are adsorbed and complexed by the iron oxyhydroxide colloid resulting from pyrite oxidization and organic matter, and the migration of these metals are limited.

Key words: Coal mine spoils, Chemical mobility of heavy metals, Contaminated soil.

1 前言

元素以不同的形式存在于环境介质中, 这些不同的存在形式会强烈影响元素的一些环境行为, 如化学活性、生物可利用性、毒性以及它们之间的相互作用等。最近的一些研究成果还发现样品中元素的存在形式和元素在这些不同形式之间的分布会直接影响修复方法的选择^[1]。

在过去的 20 多年里, 就如何准确地对矿山尾矿中重金属元素的活性进行评估, 人们采用了许多不同的方法。如总量法^[2-3]、实验模拟法^[4-6]、环境地球化学

法^[7-9]、化学形态法^[9-12]以及植物指示法^[13-15]等。

煤矸石是一种富含有害重金属元素的工业固体垃圾。在自然风化条件下, 这些有害元素就有可能被淋滤出来进入环境中。当样品中重金属元素的活性越大时, 淋滤出重金属的量也就越多, 煤矸石对生态环境的影响也就越严重。所以, 对煤矸石中重金属元素化学活性的分析实际上是对煤矸石环境影响进行评估。

在以前的研究工作中, 我们曾分别用不同的评估方法(总量法、实验模拟法、环境地球化学法和化学形态分析法)对煤矸石样品中重金属的化学活性进行过研究^[16-18]。结果发现对组成比较复杂的煤矸石样品而言, 每种评估方法都存在一定的局限性, 都无法得到一个全面而又准确的结论。在本文中, 将不同方法得到结果联系起来, 综合分析煤矸石自然风化过程中重金属元素的地球化学行为。

收稿日期: 2001-02-13

作者简介: 党志(1962-), 男, 陕西蒲城人, 中国科学院地球化学研究所博士毕业, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学和污染土壤生态修复方面的研究。

基金项目: 国家自然科学基金(49473201, 49873033), 广东省环保基金(2001-27)和国家攀登项目“95-预-39”5-4 专题联合资助。

00244656, 1 专利产品——液体燃料汽化炉 该产品无毒、无污染、高效节能, 安全可靠, 经济适用, 将是液化气、固体酒精、煤等燃料的替代产品。诚征全国经销商, 也可投资入股。 电话: (023)68692290 黄先生

2 不同评估方法的特点

2.1 总量法

这是最早采用的方法,它以矿区污染土壤中重金属元素含量的高低为依据,来判断尾矿和矿渣对矿区生态环境的影响。但最近的一些研究表明重金属在环境中的行为和作用,用它们在环境中的总量来预测是不确切的^[7-9]。其主要原因是生物只能直接利用以离子形式存在的重金属元素,而重金属含量的高低与它们在样品中存在形式之间没有直接的相关关系。有时含量可能会很高,但如果活性很差,动植物就不能直接吸收和利用这些重金属元素,它们就不会在动植物体内富集。尽管如此,总量仍是衡量土壤重金属污染程度的一个重要参数。

2.2 环境地球化学法

借助一些仪器,如扫描电镜、电子探针微区分析等,分析重金属元素在尾矿和矿渣中的赋存状态,依据 Goldich 风化系列确定赋存重金属元素的矿物抵御风化能力的强弱。如果重金属赋存在稳定性好的矿物里,自然风化过程中它们会保留在尾矿中,这样对环境的影响不大。相反,如果赋存在稳定性差的矿物里,随矿物的分解,它们就会进入到环境中来。

此方法的不足之处在于:很多情况下,赋存重金属元素的矿物是分解了,但由于尾矿组成的复杂性,重金属元素并未进入到环境中,而是形成了次生矿物或被其它物质(如胶体、有机质等)所吸附,仍存在于尾矿的残余骨架中。

2.3 化学形态分析法

目前最常用的方法之一,用一种或多种化学试剂萃取样品中的重金属元素,根据重金属萃取程度的难易,将样品的重金属分成不同的形态。形态不同的重金属其化学活性或生物可利用性也就各不相同。但是,用一种或数种萃取剂替代天然环境中数目繁多的有机化合物来模拟自然条件下样品中重金属元素与周围环境可能发生各种反应,可以肯定地讲会有一些问题存在。

2.4 实验模拟法

根据重金属在尾矿——水相互作用过程中的释放速率和释放机理,预测自然风化条件下尾矿中重金属的潜在环境效应。

但在实际情况中,一方面,由于土壤体系中生物和微生物的作用对尾矿的风化会产生很大的有时甚至是决定性的影响,另一方面,实验条件(如:酸度、温度、溶解氧浓度,样品颗粒大小等)的选择,也会影响到实验

的结果,所以,这种方法遇到的最大挑战是实验结果到底能在多大程度上反映自然条件下的真实过程、不同实验条件下所得结果之间的可比性有多大,都是此方法应用范围受到明显限制的主要原因。

3 不同评估方法所得结果的比较

3.1 总量法

对样品进行重金属含量分析发现不论是新鲜的还是已风化的煤矸石,重金属元素的含量普遍高于土壤中这些元素的平均值(表 1)。从总量法的角度来看,煤矸石中重金属含量较高,肯定会对周围生态环境产生影响。

表 1 灰化样品中微量元素的含量(mg/kg)

微量元素	新鲜样品	风化样品	土壤平均值
Cd	0.34	0.52	0.35
Cu	142	675	30
Pb	23.8	127	35
Zn	95.6	485	90

同时还发现已风化的样品中微量重金属的含量普遍比新鲜样品中的要高。除大气尘降外,煤矸石堆周围没有重金属源的存在,所以,有理由认为造成这种现象的原因与重金属在煤矸石中的赋存状态有关。根据矿物风化稳定性系列,如果这些重金属赋存在稳定性好的矿物中,在煤矸石风化过程中,其它组分,如粘土矿物、碳酸岩矿物等从煤矸石中释放出来,而赋存重金属元素的矿物则逐渐在残余体中富集。

由于大部分的微量重金属没能从煤矸石中释放出来,因而,煤矸石对生态环境的影响范围也就局限在煤矸石堆周围,所以,重金属在煤矸石中的赋存状态就成为了解重金属元素化学活性大小的关键所在。

3.2 环境地球化学法

详细的扫描电镜和电子探针微区分析结果表明:除 Cd 是以同质类象存在于黄铜矿(CuFeS_2)外,其它重金属元素主要是以独立的硫化物矿物存在于煤矸石样品中^[10]。从热力学性质的角度来看(表 2),这些矿物的稳定性很差,其抵御风化的能力与碳酸岩矿物相差无几。这样在自然风化条件下,它们应该很容易发生分解,其中所含的重金属有可能大量进入到周围环境中来。这样的结果无法对总量法所得的结果进行合理解释。

表 2 一些矿物的晶格能(千卡/mol)

矿物	石英	黄铁矿	黄铜矿	闪锌矿	方铅矿	方解石
晶格能	1501	838	836	773.1	682.9	648

3.3 化学形态分析法

连续萃取法的结果表明煤矸石中的重金属元素主要赋存在残余相中^[17]。这就是说在煤矸石自然风化过程中,重金属元素很难从煤矸石中释放出来。这样的结果与总量法观察的现象相吻合,但有悖于环境地球化学的研究结果(表3)。

表3 不同风化程度煤矸石样品中各种形态的分布情况(%)

元素	化学形态					
	可交换相	碳酸盐相	氧化物相	有机相	残余相	
Cu	新鲜样品	0.26	15.17	9.06	39.85	35.65
	风化样品	2.66	2.88	9.04	11.94	73.49
Fe	新鲜样品	n. d.	0.10	18.52	10.21	71.16
	风化样品	0.21	0.04	13.36	9.99	76.40
Pb	新鲜样品	0.12	3.43	8.41	0.07	87.96
	风化样品	23.17	1.82	4.80	3.25	66.96
Zn	新鲜样品	0.82	n. d.	23.80	27.77	47.60
	风化样品	9.52	n. d.	21.31	8.06	61.11

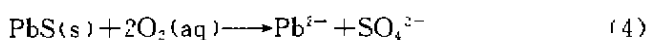
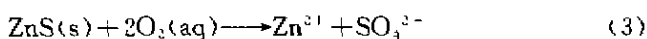
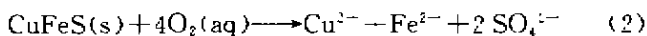
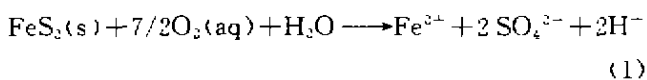
注:n. d. 没有检测到

其次,还发现可交换相中重金属元素所占的比例与样品的风化程度有关。风化时间长的样品中,活性大的重金属的量也越大。表明随着煤矸石风化的进行,有一部分重金属元素从其它相态中转移出来成为可交换相。由于对生态直接起作用的正是这些以可交换相存在的重金属元素,所以,随风化时间的增加,煤矸石的环境影响也在相应增大。

另外,铁-锰氧化物相和有机相中微量重金属的浓度也相对地高一些。这意味着增加的这部分重金属可能源于煤矸石中大量有机碳对重金属的配合与煤矸石自然风化过程中形成的胶体对重金属吸附。

3.4 实验模拟法

重金属通过硫化物矿物的溶解和被氧化两种方式进入溶液。模拟实验显示重金属硫化物矿物的氧化是煤矸石向环境释放重金属元素的主要途径^[12]。



但是,此过程明显受到水体中溶解氧浓度的制约。当溶解下来的重金属离子向溶液中扩散时,煤矸石中含有的大量有机质对重金属离子的配合在很大程度上限制了重金属在环境中的化学活动能力。进入到溶液中的重金属离子,它们的活动性会受到体系中大量氢

氧化铁胶体强烈吸附的影响。

4 结论

通过对几种评估方法所得结果的分析 and 讨论,可以得到以下结论:

4.1 当样品的组成和结构比较复杂时,不同的评估方法可能会得到不同的、有时甚至是相互矛盾的结果。因此,每一种评估方法都存在一定的局限性,只有将不同方法得到的结果综合起来考虑,才有可能得到比较准确的结论。

4.2 由于处于不同化学相态的重金属之间可能存在一个平衡关系,所以,样品中的重金属元素其化学活性、毒性以及生物可利用性都有可能随时间的增加而改变。这意味着对处于自然风化状态下的矿山尾矿需要密切的关注,定期对其进行环境影响方面的评估。

4.3 就煤矸石而言,重金属元素的化学活性除了与它们在样品中含量的高低、赋存状态和化学形态等因素有关外,更主要地是取决于样品基质的组成和结构。

5 参考文献

- Allen, H. E., Huang, C. P., Bailey, G. W. & Bowers, A. R. Metal Speciation and Contamination of Soil. Lewis Publisher, Ann Arbor, New York, London, 1995.
- Massey, H. F. and Barnhisel, R. I. Copper, nickel, and zinc released from acid coal mine spoil materials of eastern Kentucky. *Soil Science*, 1972, 113(3): 207-212.
- Aston, S. R. & Thornton, I. Regional geochemical data in relation to seasonal variations in water quality. *Sci. Total Envir.* 1977, 7: 247-260.
- Jeng A. S. Weathering of some Norwegian alum shales 2. laboratory simulations to study the influence of aging, acidification and liming on heavy metal release. *Acta Agric. Scand., Sect. B: Soil and Plant Sci.*, 1992, 42: 76-87.
- Humez, N., Humez, A. L., Juste, C. & Prost, R. A new assessment of mobility of elements in sediments and wastes. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1997, 9(2): 57-65.
- Kedziorek, M. A. M., Dupuy, A., Bourg, A. C. & Compère, F. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: Laboratory column experiments modeled with a nonequilibrium solubilization step. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1608-1614.
- Walder I. F. and Chavez W. X. Jr. Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn mineralization. Hanover, Great County, New Mexico, USA. *Environmental Geology*, 1995, 26: 1-18.
- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M. J. & McHardy, W. J. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the sudbury mining and smelting region, Canada. *Environ. Pollution*, 1996, 91(1): 11-19.

(下转第 57 页)

的增大,BOD 和 DO 的超标风险均从 1 逐渐减小。现对 BOD 的超标风险进行分析:在 0—20km 处,概率风险和灰色风险均为 1,这说明在 0—20km 处的 BOD 超标风险极大,如果这个河段内有取水口的话,则必须关闭取水口或是在上游段设置污水处理厂以保证下游段取水口的水质风险能控制在一定范围内;在 20—60km 处,风险则比前段有明显的降低,概率风险从 1 降到 0.076,灰色风险从 1 降到了 0.445,说明这一河段风险已经降低,但也应引起足够的重视,因为风险值还是比较高的,因此必须加强对该河段的监测和控制,以防止风险发生后造成水质被破坏;60—80km 处,风险值已经较小(80km 处,概率风险为 0.028,灰色风险为 0.34),所以 60km 之后可以认为水质是安全的。对 DO 的超标风险进行分析,也可得到相同的效果(这里不做讨论)。

5 结论

通过实例分析表明,在灰色系统理论中用定义的白化度来描述风险,其计算结果与概率风险计算所得到的结果体现出了较为一致的变化趋势。因此,在灰色水质系统中,可以考虑用灰色理论方法来研究风险问题,因为在实际中具有一定的可行性,这就为风险的研究提供了一个理论上比较成熟,而又具有实际应用价

值的新方法。

6 参考文献

- 1 陈小红,涂新军. 一个水质风险率计算的随机模型. 环境科学学报, 2000, 20(3): 290~293.
- 2 贺锡泉. 非突发性环境风险研究. 中国环境科学, 1999, 10(3): 218~223.
- 3 Timothy L. Jacobs. Probabilistic environmental risk of hazardous materials. Journal of Environmental Engineering, 1992, 118(6): 873~889.
- 4 Warrant Piver, Lee A. Duval, Jill A. Schreifer. Evaluating health risks from ground-water contaminants. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(7): 475~468.
- 5 白海玲, 黄崇禧. 自然灾害的模糊风险. 自然灾害学报, 2000, 9(1): 17~53.
- 6 Dominique Guyonnet, Bernard Come, Pierre Perronnet et al. Comparing two methods for addressing uncertainty in risk assessments. Journal of Environmental Engineering, 1999, 125(7): 660~666.
- 7 刘国东, 丁晶. 水环境中不确定性方法的研究现状与展望. 环境科学进展, 1996, 4(4): 46~53.
- 8 程声通, 陈毓龄. 环境系统分析. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- 9 黄平. 河流随机水质模型的分析与计算. 武汉水利电力学院学报, 1986, (6): 10~13.
- 10 曾光明, 杨春平, 卓利. 环境系统灰色理论与方法. 北京: 中国科学技术出版社.
- 11 党志, Watts S F. and Haigh M. 等. 煤矸石-水相互作用溶解动力学 I. 煤矸石微量金属元素的矿物学研究. 中国科学(D 辑), 1996, 26(1): 16~20.
- 12 党志, Fowler M. Watts S F. 等. 煤矸石自然风化过程中微量重金属元素地球化学行为. 自然科学进展, 1992, 8(1): 314~318.
- 13 党志, 刘丛强, 李忠. 煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究. 华南理工大学学报, 20(12): 1~5.
- 14 党志, Watts S F. and Haigh M. 等. 煤矸石-水相互作用溶解动力学 II. 煤矸石微量金属元素的矿物学研究. 中国科学(D 辑), 1996, 26(1): 16~20.
- 15 党志, Fowler M. Watts S F. 等. 煤矸石自然风化过程中微量重金属元素地球化学行为. 自然科学进展, 1992, 8(1): 314~318.
- 16 党志, 刘丛强, 李忠. 煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究. 华南理工大学学报, 20(12): 1~5.

* * * * *

启 示

《重庆环境科学》征登页脚文字广告。广告内容: 企业名片、商品信息、企事业单位信息动态及各种启示等, 100 字左右, 每则页脚广告收费 100 元。欢迎国内外广大客户垂询、惠顾。

地址: 重庆市江北区建新北路 130 号环保大厦 6 楼

邮编: 400020

电话: 023—67634105 67634264

传真: 023—67634105

E-mail: a67634051@cta.cq.cn

(上接第 48 页)

- 9 Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation particulate trace metals. Anal. Chem., 1979, 51(7): 844~851.
- 10 Cottene, A. & Verloo, M. Analytical diagnosis of soil pollution with heavy metals. Fresenius Z. Anal. Chem., 1984, 317: 389~393.
- 11 Singh, S. P., Tack, F. G. & Verloo, M. G. Extractability and bioavailability of heavy metals in surface soils derived from dredged sediments. Chemical Speciation and Bioavailability, 1996, 8(3/4): 105~114.
- 12 Šćanić, J., Mišić, R., Stržar, M. & Burica, O. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. The Science of Total Environment, 2000, 250: 9~19.
- 13 Rascio N. Metal accumulation by some plants growing on zinc-mine deposits. Oikos, 1977, 29: 250~253.
- 14 Baker A J M and Brooks R R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery, 1989, 1: 81~126.
- 15 Morel J L, Schwartz C and et al. Phytoextraction of metals from contaminated soils. 5th ICOBTE, 1999, 4~5.