

淮南矿区土壤重金属 Co、Cr、Ni、Pb 形态初步研究

李洪伟¹, 颜事龙¹, 崔龙鹏²

(1.安徽理工大学化学工程学院, 淮南中国 232001

2.安徽理工大学地球科学与环境学院, 淮南中国 232001)

摘要: 本文采用BCR 逐级提取的方法对新集矿井区和泉山化工区土壤中的重金属 Co、Cr、Ni、Pb 化学形态进行研究, 探讨重金属元素的迁移的规律, 对土壤的生物有效性进行评价。研究表明: 虽然重金属主要存在于残余态中, 但在 Fe-Mn 氧化态、还原态中的质量分数也很高, 说明这些土壤受到煤炭开发利用导致的重金属污染, 而且对生物是有一定可利用性。

关键词: 新集矿井区; 泉山化工区; 化学形态; 可利用性

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2012)02-0024-03

PRELIMINARY STUDY ON SOIL HEAVY METAL CO、CR、 NI、PB FRACTIONS IN HUAINAN MIN-ING AREA

LI Hong-wei¹, YAN Shi-long¹, CUI Long-peng²

(1. College of Chemistry and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, China; 2. College of Earth and Environment Sciences, Anhui University of Science and Technology, Huainan, China)

Abstract: In the paper, chemical speciation of heavy metals (Co, Cr, Ni, Pb) in the soil of Xinji mining area and Quanshan chemical industry area are studied by the method of BCR sequential extraction, and migration regularity of heavy metal elements are discussed, and then bioavailability of soil is evaluated. The results show that heavy metals mainly exist in residual fraction, although have a high mass fraction in oxide-state and reduced-state of Fe-Mn, the soil have indeed polluted by the heavy metals caused by exploitation and utilization of coal, and it has some availability for biological.

Keywords: Xinji mining area; Quanshan chemical industry area; chemical speciation; availability

1 引言

土壤重金属含量的高低一直是土壤污染程度的一个重要指标, 但是重金属元素在环境中的行为和作用(如活动性、生物可利用性、毒性等)与其化学密切相关, 化学相又与生物有效性相关, 所以, 许多化学和生物的方法被用来研究金属的活

性^[1]。近十年来, 国际上关于生物有效性的研究日益增多, 在国内研究植物对土壤中重金属的吸收也已成为一个重点领域。但是由于生物有效性研究中环境样品分析方法的多样性和影响生物吸收重金属因素的复杂性, 导致研究结果的复杂多样。重金属污染在环境中不易为生物所降解, 并且在生物体内积累和转化, 在生物体吸收时与其化学形态有关, 故现在研究重金属污染及其效用, 不

仅要研究其污染的轻重、来源等问题,而且更应该注意其形态利用的有效性,不同形态其生物有效性不同。

2 样品选择与分析结果

为了研究土壤中重金属元素的生物可利用性,本次研究从新集矿井区和泉山化工区各选择

了两个土壤样品(MGT-3、TRP₁₋₃、DHS₁₋₃、DHS₂₋₃)进行重金属的化学形态分析。

BCR 逐级提取实验分析结果见表 1,各元素回收率计算方法为: $Recovery = [F1/(F1+F2+F3+Residual)] \times 100\%$ 。各元素形态见图 1,图中横坐标 1、2、3、4 分别代表 TRP₁₋₃、MGT-3、DHS₁₋₃、DHS₂₋₃ 四个样品。

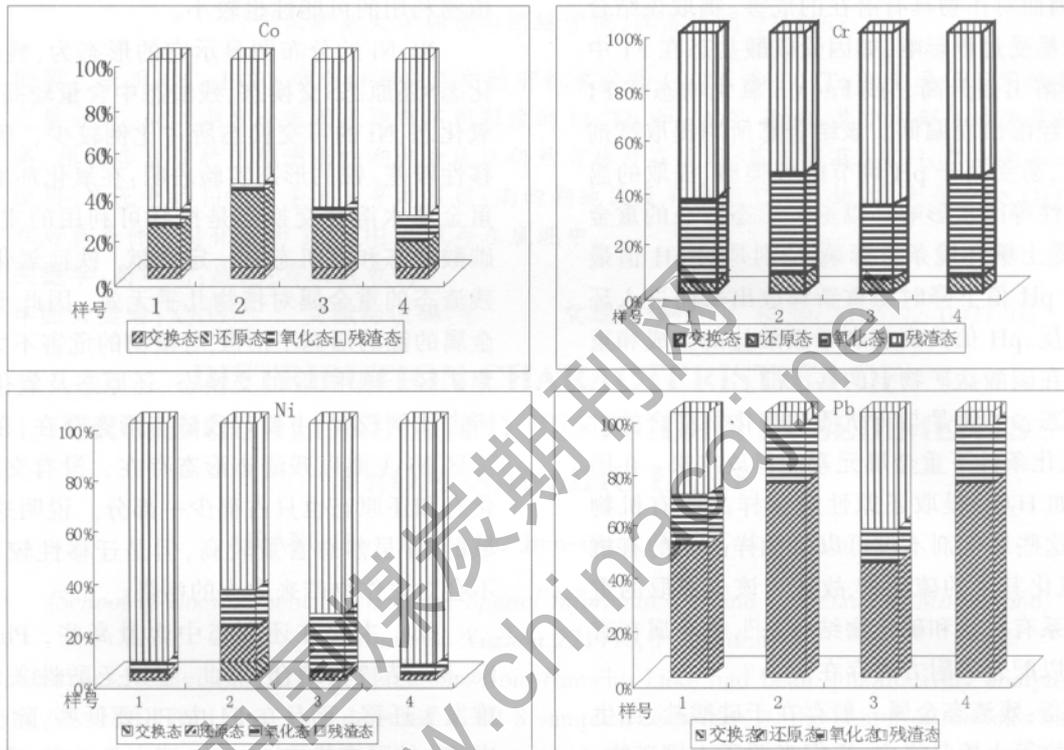


图 1 土壤各化学相中 Co、Cr、Ni、Pb 的百分率

表 1 土壤中重金属元素逐级提取结果

样品来源	样号	步骤	Cr	Co	Ni	Pb
新集矿井区粉煤	TRP ₁₋₃	F1	bld	0.88	1.00	bld
		F2	2.12	3.28	2.20	11.6
		F3	16.0	1.20	3.45	4.25
		F4	33.2	11.7	82.6	7.21
		Σ	51.3	17.0	89.2	23.1
新集矿井区煤 矸石堆附近土壤	MGT-3	F1	bld	0.68	1.72	bld
		F2	1.80	5.60	3.20	14.0
		F3	10.50	0.75	3.45	4.2
		F4	14.79	8.99	15.7	0.83
		Σ	27.09	16.0	24.0	19.0
淮化集团附 近土壤剖面 1	DHS ₁₋₃	F1	bld	0.72	0.72	bld
		F2	2.04	3.40	2.72	14.8
		F3	12.49	0.85	22.9	4.30
		F4	29.53	10.1	77.8	15.0
		Σ	44.06	15.0	104	34.1
淮化集团附 近土壤剖面 2	DHS ₂₋₃	F1	bld	0.68	0.64	bld
		F2	1.56	2.00	1.56	16.0
		F3	9.50	1.95	5.45	5.00
		F4	13.93	11.4	121	0.99
		Σ	24.99	16.0	128	22.0

注:bld :below limitation detect

3 土壤重金属形态分析

3.1 元素与结合态之间的关系

可交换态:可交换态金属是指吸附在粘土、腐殖质以及其它成分上的金属,其对环境变化敏感、易于迁移转化、能被植物吸收,因此对食物链会产生巨大的影响。以可交换态形式存在的重金属是专性吸附并且可进行离子交换。含有过量阳离子的溶液就可将这部分金属释放出来,所以,可交换态的重金属是活性的,生物可直接从土壤中吸收和利用。一般来说,这部分的含量占总量的比例不高。此结合态中是最易迁移进入环境且是最可能被生物利用的金属结合态,即重金属活性最强,尤其是在偏酸性条件下,碳酸盐态重金属的迁移转化能力受 pH 影响较大,然而此结合态重金属的

含量比较低。其中可交换态主要受 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或 NH_4^+ 等影响^[2], 主要是通过扩散作用和外层络合作用非专属性的吸附在测试样品的表面上, 用离子交换的方法即可将它们从样品上交换出来。因此, 该结合态金属元素对环境最具危害性。还原态; 主要是与 Fe-Mn 氧化物结合态有关, 指专性吸附或共沉淀的金属, 在高还原条件下重金属元素能释放出来, 因而对作物具有潜在的危害。提取该结合态金属元素易受过程影响, 如因受碳酸盐态在 F1 中没有完全溶出而升高, 或 Fe-Mn 氧化物态在 F1 中部分已经溶出而偏低。该结合态所用提取试剂比较重要, 易受用于 pH 调节的酸类型、提取的温度及持久性等因素影响。以这一形态存在的重金属元素, 受土壤环境条件影响, 特别是对 pH 值最敏感, 当 pH 值下降时易重新释放出来而进入环境中。相反, pH 值升高有利于碳酸盐的生成和重金属元素在碳酸盐矿物上的共沉淀。

氧化态: 主要是与有机质和硫化物结合的重金属, 在氧化条件下重金属元素能释放出来。在用氧化剂(如 H_2O_2) 提取还原性测试样品中有机物时, 发现这些氧化剂不仅可以氧化样品中的有机物, 且可氧化其中的硫化物, 故认为该步提取的重金属元素系有机物和硫化物结合态^[3]。重金属在有机相中是以配合吸附方式存在。

残渣态: 残渣态金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中, 它们来源于土壤矿物, 性质稳定, 在自然界正常条件下不易释放, 能长期稳定在沉积物中, 不易为植物吸收, 故在整个土壤生态系统中对食物链影响较小。但是当它遇到酸、微生物或螯合剂时, 这部分金属还是会进入到环境中来, 对生态系统构成威胁。此结合态中重金属是测试样品重金属最重要的组成部分, 主要是与矿物的晶体结构紧密缔合, 通常认为是硅酸盐态非常稳定。因而, 被硅酸盐结合的重金属元素一般很难发生迁移, 或者认为此结合态金属元素的迁移将是一个异常漫长的过程。

3.2 重金属化学形态分析

Co: Co 的分布图显示它的形态为, 残渣态>氧化态>还原态>交换态。Co 在土壤样品中主要以残渣态的形式存在(60~70%), 其次是以还原态的形式存在; 虽然氧化态和可交换态只占总量很少部分, 但是它具有一定的生态风险性。新集矿井区土壤中 Co 的存在形态与泉山化工区土壤中的 Co 的

存在形态基本相似, 但是泉山化工区土壤中 Co 的残渣态所占比例大于新集矿井区。

Cr: Cr 的分布图显示它的形态为, 残渣态>氧化态>还原态。所有的样品中 Cr 的提取率看, 均表明 Cr 主要在残渣态中, 相对在氧化态中含量高些, 而 Cr 没有可交换态, 则说明新集矿井区和淮化集团附近土壤中 Cr 是很难迁移出来。同时, 被植物利用的可能性也较小。

Ni: Ni 的分布图显示它的形态为, 残渣态>氧化态>还原态>交换态。残渣态中含量较高, 其次是氧化态, Ni 的可交换态所占比例较少, 因此其迁移性较差。镍的形态实验表明: 在氧化环境中土壤重金属水溶性交换态是植物可利用的主要形态, 碳酸盐态和有机态有一定贡献, 铁锰氧化物态和残渣态的重金属对植物几乎无效。因此土壤中重金属的镍的形态不活泼, 对植物的危害不大。在新集矿区土壤中 Ni 的交换态、还原态及氧化态三者所占比例较少, 主要以残渣态形态存在; 在泉山化工区 Ni 主要以残渣态形态存在, 没有交换态, 氧化态和还原态也只占很少一部分。说明这两个区域的 Ni 虽然总含量较高, 但是迁移性较差, 所以不会对农作物带来太大的污染。

Pb: 主要在还原态中含量高些, Pb 主要与 Fe-Mn 结核相结合, 因此, 在缺乏酸性条件时, 很难发生迁移。而且在 F1 中 Pb 要低些, 除在样品 1 中, Pb 的可交换态、水(酸)溶态量较高。但还原态 Pb 提取量大, 并不能与植物体中 Pb 含量高有正比关系, 对 Pb 而言, 植物叶中 90% 的量是来自大气中而不是根的吸收^[4]。Pb 的酸可提取态比例虽然不高, 但与其与铁锰氧化物结合的形态比例很高, 这表明在还原条件下, 这些土壤 Pb 有较大的潜在危害。据报道^[5], 含 Pb 土壤进入儿童体内的危害程度与 Pb 存在形态有关。土壤中高比例的氧化物结合态 Pb 具有较高的生物有效性和较大的潜在危害。与有机质结合态 Pb 和残余态 Pb 所占比例相对较低。新集矿井区和泉山化工区土壤中 Pb 的分布形态基本相似。

4 小结

研究表明, Co 存在可交换态, 表现有相对较强的迁移性; Pb 主要以还原态的形式存在, 表明具有较强的潜在危害性; Cr 主要以氧化态和

(下转第 21 页)

的浊度和 pH,若明显变浊或者 pH 变化超过 0.5,说明清洗效果不好,重新用新清洗液再进行上述操作。完成上述操作后停止清洗泵循环,膜组件全部浸泡在清洗液中 1 h 左右,之后加大流量到清洗正常流量的 1.5 倍进行清洗,运行压力以系统无或稍有产水压力为限,循环 30 min。最后用产水冲洗系统 30 min,将清洗液完全冲出至无残留,清洗过程结束。经过上述清洗过程,反渗透膜通量完全恢复至初始状态。

4 结论

(1) 焦化循环冷却排污水经混凝、过滤和超滤处理后,超滤出水的 SDI<1.4,远低于反渗透进水 SDI<3 的要求;出水浊度在 0.3 NTU 以下,低于反渗透进水对浊度<1.0 NTU 的要求,超滤出水水质满足反渗透进水要求。

(2) 反渗透膜有着良好的脱盐效果,对系统的平均脱盐率达 98.0%以上。

(3) 焦化循环冷却排污水经双膜工艺深度处理后,回用水达到循环冷却补充水的水质要求,即:

(上接第 26 页)

残渣态形式存在;Ni 主要以残渣态的形式存在,表现出较弱的迁移性。虽然重金属主要存在于残余态中,但在 Fe-Mn 氧化态、还原态中的质量分数也很高,说明这些土壤的确受到煤炭开发利用导致的重金属污染,而且对生物是有一定可利用性。因此,在矿区环境治理和生态恢复过程中,应该对淮南矿区土壤中 Co、Pb 的生物毒害性关注。

参考文献

- [1]Dang Zhi, Liu Congqiang, et al, Review of the mobility and bioavailability of heavy metals in the soil contaminated by mining[J]. Advance In Earth Sciences. 2001,16(1):86~92.
党志,刘丛良,尚爱安等.矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究

(上接第 32 页)

参考文献

- [1]CJJ/T 65-2004.市容环境卫生术语标准[S].
[2]代江燕,李丽,王琪,等.中国危险废物管理现状研究[J].环境保护科学.2006,32(4):47~50.
[3]中华人民共和国环境保护部.2009 年《中国环境状况公报》

COD<60 mg/L,Cl- <50 mg/L,硬度<20 mg/L。

参考文献

- [1] 颜家保,王孝勤,周敏,等.膜分离技术在循环冷却排污水处理回用中的研究进展[J].能源环境保护,2010,24(1):12~15.
[2] 中华人民共和国国土资源部.做好这篇大文章-谈提高矿产资源利用率[EB/OL].(2004-06-25)[2011-07-17].http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/200406/t20040625_590413.htm.
[3] 毛永灏.钢厂废水再生的反渗透膜污染控制策略研究[D].邯郸:河北工程大学,2007.
[4] 樊志峰.集成膜技术深度处理循环冷却排污水研究[D].天津:天津大学,2005.
[5] 马晋杰.超滤与反渗透系统处理循环排污水在电厂中的应用[J].山西冶金,2010,33(4):43~45.
[6] 国家环境保护总局,编.水和废水监测方法[M].(第四版)北京:中国环境科学出版社,2002,560~562.
[7] 程春萍,张丽娜.连续滴定法测定蛋壳中钙、镁离子的含量[J].内蒙古石油化工,2010,(8):35~36.
[8] 张燕,王炳玉,王站.超滤在反渗透系统中的应用[J].莱钢科技,2011,(1):16~18.
[9] 朱姗姗,方明,成坚,等.膜技术处理含氨废水及膜清洗研究[J].水处理技术,2010,36(8):113~116.

研究进展[J].地球科学进展.2001,16(1):86~92.

- [2]Ure A M,Single extraction schemes for soil analysis and related applications, Sci Total Environ, 1996.178:3~10.
[3]Vander Wall HvH, Sumner M E, Carbrera, M L. Bioacailability of copper, manganese and zine in poultry litter [J]. J Environ Qual, 1994, 23:43~49.
[4]Ure AM, Quevauviller Ph, MuntauH, etal. Speciation of heavy metals in soils and sediments, An account of them-provement and harmonization of extraction techniques under-taken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities[J]. Intern J Environ Anal Chem,1993,51:135~151.
[5]Yang JJ, Mosby D E, Casteel S W, et al, Microscale pH variable for assessing efficicany of phosphorus acid treatment in lead-contaminated soil [J].Soil Sci.2001.166(6):374~381.

[R],2010.

- [4]刘志全,李金惠,聂永丰,等.中国危险废物污染防治技术发展趋势与政策分析[J].中国环保产业,2000(12):15~17.
[5]周泽宇,刘书敏,蔡德耀,等.垃圾焚烧中二噁英脱除方法及机理[J].能源与环境,2009(1):80~82.