

文章编号: 1000-4734(2006)02-0145-07

渔塘坝富硒碳质岩石中硒淋滤实验的初步研究

朱建明^{1,2}, 王明仕^{1,2}, 黎文^{1,2}, 尹祚莹¹, 苏宏灿³

(1. 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;

2. 中国科学院 研究生院, 北京, 100039; 3. 湖北省恩施州妇幼保健院, 湖北 恩施 445000)

摘要: 渔塘坝是中国较为典型的高硒地区之一。从该区选取了4个典型的富硒碳质岩样品,并在常温条件下进行了淋滤实验研究(pH=2.0, 4.0和6.5)。初步结果表明:随着液固比的增大和淋滤时间的延长,淋滤液中硒含量变化的总体呈降低趋势。不同岩类间硒的淋失量有所差别,但岩石总量硒并不是影响硒淋失的主要因素。淋滤原液的不同pH值对岩石硒的淋失有显著影响,其淋失量的排列顺序是pH=2.0 > pH=6.5 > pH=4.0。岩石中碳酸盐与黄铁矿含量之比同淋滤液pH的变化有关,并且极可能是影响岩石风化初始阶段硒淋失的重要因素之一。

关键词: 硒; 淋滤实验; 富硒碳质岩; 渔塘坝

中图分类号: P574; P578.964; P579 **文献标识码:** A

作者简介: 朱建明,男,1969年生,博士,研究员,环境地球化学专业. E-mail: jmzhu69@sohu.com

恩施土家族苗族自治州是中国最早发现的高硒地区,区内广泛分布着黑色富硒的碳质岩石^[1-3]。其中富硒“石煤”及碳质页岩的出露面积约2100 km²,这些黑色富硒的碳质岩石在地表暴露并遭受风化作用后,除形成局域的高硒环境外,释放出的硒也严重污染了地下及地表水体^[4]。渔塘坝是恩施州内最为典型的高硒地区之一^[3,5]。当地居民因烧制石灰和就地采挖“石煤”(这类人工作业活动在恩施州内相当普遍),废渣堆和矸石堆处处可见,并且至今寸草不生。“石煤”中除富含硒外,还含有较高的V、Mo、Cd等有毒的重金属元素。由于坝内的废弃“石煤”多堆在水溪的上游,在雨水作用下所释放的有毒元素极易对地表水和地下水造成污染。目前,有关恩施高硒地区富硒碳质岩风化淋滤的研究报道较少,而对风化淋滤过程中元素行为的认识是理解地表岩石硒释放、迁移等表生地球化学行为的第一步。本文重点探讨了岩石硒的释放过程及其与pH的关系,以及pH变化的影响因素等。

1 样品的选择、处理与分析

渔塘坝富硒碳质岩淋滤实验样品选择的是否适宜,对了解渔塘坝硒的释放及其释放量有着直接的影响。选择有代表性、非特高硒的岩石样品进行淋滤实验是比较适宜的。基于此,我们根据岩石中可提取态硒(水溶性硒)的量和岩石类别,对样品进行了分类。把可提取态硒浓度 < 30 mg/L、30 ~ 100 mg/L、100 ~ 200 mg/L 和 > 200 mg/L的岩石样品分别归为差、中、好和极好4级。岩石类别则是根据碳质和硅质含量分为含碳(C > 5%)、碳质(5% < C < 15%)、高碳质(C > 15%)、硅质(65% < SiO₂ < 90%)和硅岩(SiO₂ > 90%)等。选取的样品见表1。

表1 选取的淋滤样品

Table 1. Samples selected for leaching experiment

样号	岩石类别	可提取态硒/(mg/L)	总硒(mg/kg)
cp0151	含碳硅岩	6.0(差)	1953.2
cp013	高碳质硅质岩	106.0(好)	3027.0
cp019	碳质硅岩	17.0(差)	1325.8
cp021	高碳质页岩	164.0(好)	2486.8

注:可提取态硒指样品中可被水溶解的弱结合态硒,是可以直接发生迁移和被利用的那部分硒。

收稿日期:2005-09-03

基金项目:中国国家自然科学基金项目(批准号:40373040; 40133010)

样品粉碎后过 40 目和 60 目筛,未通过 60 目筛的岩石颗粒作为实验用样品,并分为两种。其中 cp0151 和 cp013 样品没有经过清洗处理,保留碎后颗粒的初始状态直接装入柱中淋滤。这种淋滤方式,我们认为可以代表渔塘坝富硒碳质岩石直接被开采或破碎后遭受淋滤的情况(初始阶段)。对粉碎后的 cp019 和 cp021 样品先用去离子水反复冲洗后,在乙醇中浸泡并用超声波清洗,除去岩石颗粒上的细小粉粒或附着物。样品烘干(100 °C 左右)后放入柱中淋滤。此阶段实验主要是模拟富硒碳质岩石的碎粒在遭受大气降水或地表径流冲洗一段时间后硒的变化情况。

实验用淋滤柱高 30 cm,内径 11 mm,靠近底端活塞 1 cm 处有一玻璃砂心。实验装置类似于文献报道^[6-7],但本实验中简化了该淋滤装置,选用医用吊瓶(500 mL)和输液管装置替代了上水管、缓冲瓶和调节阀,用淋滤柱底部活塞调节流速,使整个装置简便、有效。

淋滤原液由去离子水配置,pH 值的调节使用浓硝酸和 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液。用于淋滤柱淋滤原液 pH 值的选择主要依据渔塘坝河水和富硒碳质岩层渗透水的 pH 值,分别是 2.0(A,代表典型酸性环境)、4.0(B)和 6.5(C)。调好 pH 值的淋滤原液放置 48 h 平衡后再次观察 pH 值,未有明显变化时即可使用。淋滤柱中装入的样品量为 10.0 g(准确称量),样品高度约 9.2 cm。淋滤原液浸透柱中样品,并在整个淋滤过程中保持液面高于样品顶部约 5 cm。为了监测硒浓度和淋滤液 pH 随时间的变化趋势,我们没有严格要求样品间具有相同的液固比,只是以取样的时间段为准,这种以淋滤时间为准的取样方式考虑了淋滤液 pH 和硒浓度的随机变化。

收集的淋滤液滴加 2 滴(约 0.1 mL)浓硝酸,分析前滴加双氧水并加热片刻至淋滤液清亮后再滴加 2 mL 的 6 mol/L HCl,加热至 90 °C,恒温约 30 min 并静置 1 h 后,使用塞曼背景校正方式的 GF-AAS 法测定,详细参数见文献[4]。

2 实验结果

图 1,2 给出了未处理样品 cp0151、cp013 在 60 h 和处理样品 cp019、cp021 在 65,75 h 淋滤过程中淋滤液中的硒含量和 pH 变化。对样品中硒的淋失量而言,随着液固比的增大和淋滤时间的推移,除 pH 为 2.0 淋出液中的硒含量降低

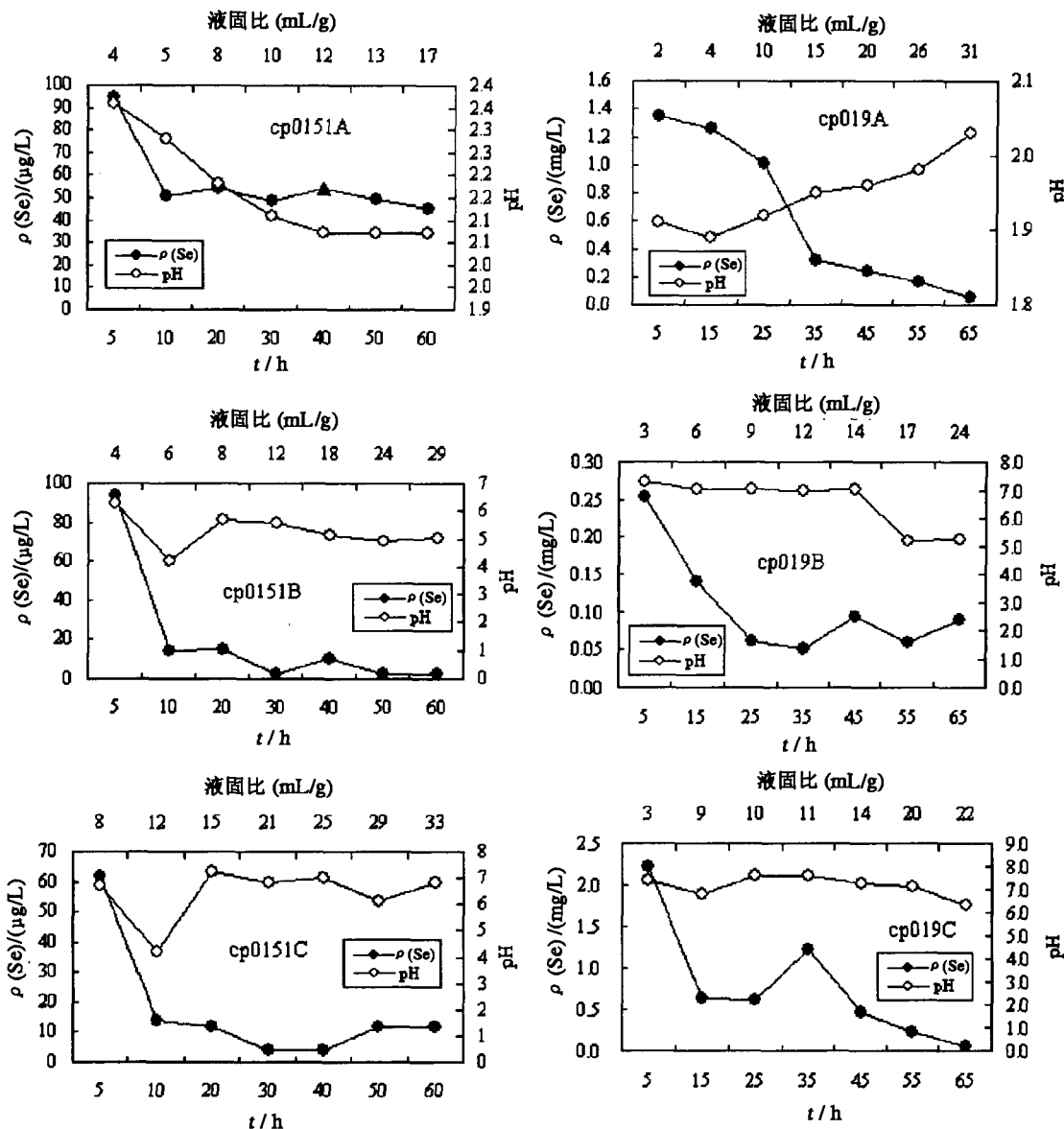
得比较缓慢外,其它淋滤液中的硒含量都由最初的最大值在较短时间内(10~25 h)降低到较小值后,硒的淋失量逐渐变的比较平缓,并在处于一个相对静态平衡的阶段后会出现硒含量的微弱回升,这在未处理样品 cp015C 和 cp013A 样品上表现的特别明显,但硒含量变化的总体趋势是降低的。

对 pH 的变化而言,所有样品中不同 pH 值的淋滤原液在经过淋滤柱后,淋滤原液 pH 为 2.0 的先是升高,后逐渐回落到淋滤原液的 pH 值。淋滤原液 pH 为 4.0 和 6.5 的,未处理样品与处理样品淋滤液的 pH 变化总体上有相似之处,都倾向恢复到淋滤原液的 pH 值。但差别在于,cp0151 样品的 pH 变化是初始升高后降低,再升高进入一段比较平衡的阶段后倾向淋滤原液的 pH 值。cp013 与 cp0151 样品的 pH 变化基本类似,也是初始相对升高、降低后逐渐地缓慢回升,但在淋滤的 60h 内均未回升到淋滤原液中的 pH 值(图 2)。处理样品 cp019、cp021 在淋滤过程中 pH 的变化比较一致,无论 pH 为 4.0 或 6.5 的淋滤原液,几乎都表现为 pH 值的暂时升高之后,倾向恢复淋滤原液的 pH 值。

3 分析与讨论

3.1 硒淋失量的变化

开放体系中样品随淋滤时间的延长,淋滤液中元素的含量一般都表现为逐渐衰减的趋势^[6-8],本次实验也不例外。未处理样品和处理样品随着液固比的增大和淋滤时间的推移,淋滤液中硒含量的变化规律基本相同,硒都是由初始的最大淋失量衰减到较小的淋失量后,进入相对平衡的阶段。但处理样品硒淋失量的变化同未处理样品相比,在淋滤原液 pH 为 2.0 的实验过程中,所有样品都表现了类似的特征,即硒的淋失是一个缓慢衰减的过程;而在 pH 为 4.0 和 6.5 的,处理样品中硒的淋失同未处理的样品相比较(图 1-cp0151 和图 2-cp013),存在一个相对滞后(25 h)的过程。也就是说,未处理样品初始淋滤阶段硒的淋失是短时间内(<15 h)快速降低的,而后才进入缓慢降低阶段。这表明强酸性的淋滤原液对岩石硒的淋失作用基本相当,无论是处理或未处理的样品,都有助于硒的释放。但当淋滤原液的 pH 值接近中性时,未处理样品的硒也存在短时间内的释放



样品号中 A 表示淋滤原液 pH 值为 2.0, B 为 4.0, C 为 6.5

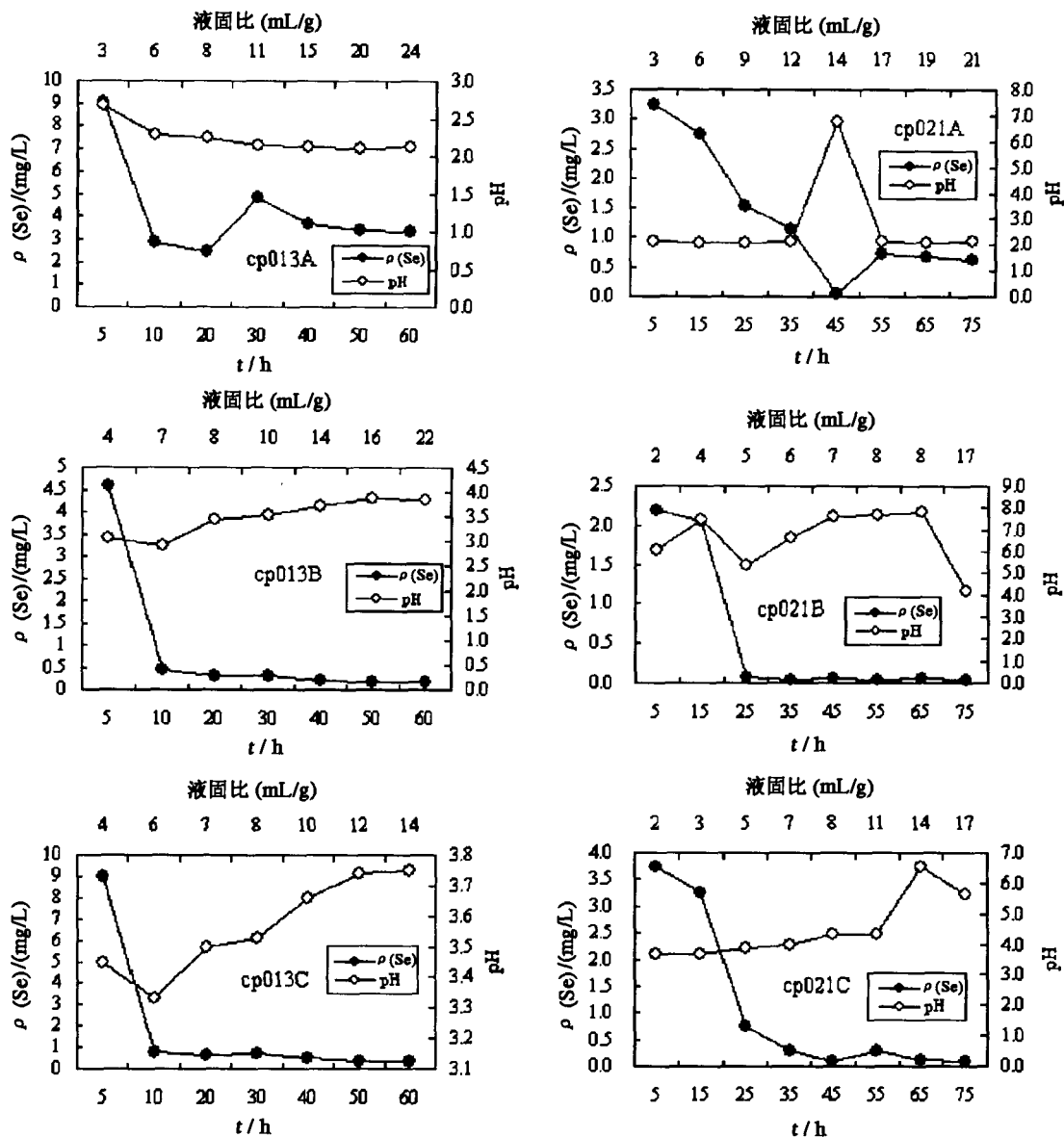
图 1 cp0151、cp019 淋出液中硒的含量与时间、pH 的关系图

Fig. 1. Relationship between the pH, time and Se concentration in leachate of cp0151, cp019.

过程,说明富硒岩石开采后硒的淋失存在一个骤然释放的阶段,在此阶段之后才是硒的缓慢释放过程。

在硒的淋失量上,不同样品间硒的淋失量也有所差别(表 2)。其中 cp0151 最低,其次是 cp019, cp07、cp013、cp021 差别不大。处理样品 cp019 同未处理样品 cp0151 相比,前者在不同 pH 条件下硒的淋失量均显著大于样品 cp0151 的淋失量;而样品 cp021 同 cp013 相比较,硒的淋失量虽然没有 cp013 的高,但在 pH 为 4.0 和 6.5 的淋

滤条件下硒的淋失量也没有显著差别(t 型检验),这表明高硒样品中的硒含量并不是影响硒淋失的主要因素。除考虑样品处理方式的不同之外,其原因极可能与样品中硒的赋存状态、岩石矿物组成、粘土含量、淋滤的氧化还原条件等因素有关^[9-10]。就岩石类别来讲,硒的淋失量是碳质硅质岩大于高碳质硅质岩,含碳硅岩最差。尽管不同岩石硒的淋失量有显著差别,但我们也不能否认,这样的淋失量相对渔塘坝平均水硒 56 μg/L 而言,也是较高的。



样品号中 A 表示 pH=2.0, B 表示 pH=4.0, C 表示 pH=6.5

图 2 cp013、cp021 淋出液中硒的含量与时间、pH 关系图

Fig. 2. Relationship between pH, time and Se concentration in leachate of cp013, cp021.

表 2 不同 pH 条件下样品中硒的几何平均淋失量

Table 2. The average Se concentrations in leachate of samples under pH 2.0, 4.0 and 6.5

pH	ρ _{淋失} (Se)/(mg/L)				
	cp0151	cp07	cp013	cp019	cp021
2.0	0.0549	5.511	3.844	0.375	0.812
4.0	0.00553	0.468	0.378	0.091	0.135
6.5	0.0113	0.658	0.801	0.478	0.402

注:cp021 的样品数 n=8,其余 n=7.

的淋失量有显著影响。由表 1 中可以得知,在 pH 为 2.0 的酸性条件下,所有样品中硒的淋失量为最高,而 pH 为 4.0 的最低,其淋失量排列顺序是 pH=2.0 > pH=6.5 > pH=4.0。出现这种现象的部分原因可能与岩石中硒的赋存状态、氧化还原反应及其吸附与解吸的过程有关,但较深层次的原因还有待进一步的研究。

3.2 pH 值变化及其影响因素

许多研究者都认为 pH 影响着元素的淋滤,

硒的淋失量与 pH 也有关系,不同 pH 值对硒

但这些研究多集中在煤矸石堆(山)的淋滤,且对引起 pH 变化的因素探讨较少。实际上,淋滤液中的 pH 变化一方面有淋滤原液的稀释作用,淋滤时间越长,恢复淋滤原液 pH 值的趋势也就越明显,我们把实验中观察到的这种现象认为由外因引起,也就是淋滤原液的 pH 值。另一方面,也就是比较重要的,岩石中黄铁矿(硫化物)、碳酸盐和粘土矿物的含量也是影响 pH 值变化的关键因素。朴和春等^[11]的研究表明煤矸石中的黄铁矿和碳酸盐是影响 pH 的主要因素,前者能够使淋滤液的 pH 值变小,呈现酸性;而后者起着中和或使淋滤液呈现碱性的作用。这些矿物通过影响 pH 的变化而间接影响岩石中元素的淋出。在淋滤原液 pH 为 2.0 的实验条件下,初始 pH 值的升高是因为碳酸盐的快速中和与缓冲作用,此阶段黄铁矿不易氧化。随着液固比的增大和淋滤时间的推移,碳酸盐的这种作用逐渐减弱,由淋滤原液中的 pH 值控制了淋滤液的 pH 值。在 pH 为 4.0 和 6.5 的条件下,碳酸盐仍然存在中和作用,黄铁矿也可能发生缓慢氧化,但 pH 为 6.5 时碳酸盐的中和作用较弱,此时碳酸盐与黄铁矿在岩石中的绝对含量对 pH 值的影响成为主导因素。

表 3 中总量 Fe 和 S 定性代表黄铁矿的含量,而 CaO + MgO 代表碳酸盐,以研究过程中测定的 cp021B、cp021C 淋出液中的 Ca、Mg、Fe 含量为例,由图 3 可以看出,淋滤液中 (Ca + Mg) 与 Fe 的比值同 pH 的变化一致。对淋滤原液 pH 分别为 4.0 和 6.5 的淋滤实验,前者淋滤液中 (Ca + Mg) 与 Fe 的比值同 pH 值为一般正相关关系,而后者是显著正相关关系,表明碳酸盐和黄铁矿含量之比在近中性的淋滤条件下,对 pH 的影响更加明显。样品 cp019、cp021 中碳酸盐含量大于黄铁矿,几

乎都表现为 pH 值的暂时升高之后,既倾向恢复淋滤原液的 pH 值且后者明显偏向碱性。而 cp013 中黄铁矿的量远大于碳酸盐,淋滤液呈现酸性的回升也是碳酸盐参与中和反应,但它的中和作用并不明显,pH 的回升也极其缓慢的,极可能黄铁矿已开始氧化,因为在淋滤的 60h 内 pH 均未回升到淋滤原液的 pH 值。由此我们可以看出,样品淋出液中的 pH 值主要是受着碳酸盐和黄铁矿含量的影响,而不同的 pH 值影响着硒的淋失量。所以,碳酸盐和黄铁矿的风化也影响着硒的淋失量。

表 3 不同样品中 Fe、S、CaO + MgO 的量

Table 3. Fe, S, CaO + MgO contents of the samples

样品号	总 Fe	总 S	CaO + MgO	Fe/(CaO + MgO)
cp0151	0.36%	0.45%	0.27%	1.33:1
cp013	1.71%	1.66%	0.33%	5.18:1
cp019	0.18%	0.22%	0.23%	0.78:1
cp021	0.27%	0.59%	0.65%	0.42:1

渔塘坝富硒碳质岩石的主要矿物成分是石英、伊利石和有机质,约占总量的 97%,其次是少量的碳酸盐、黄铁矿、元素硒等次要矿物^[4,12]。渔塘坝小溪水和流经富硒碳质岩废弃“石煤”堆地表径流水的 pH 值常年保持在 6.0 ~ 6.6 之间,这就意味着岩石中碳酸盐与黄铁矿含量之比对硒初始阶段的淋滤流失可能是重要的影响因素之一。目前,渔塘坝富硒碳质岩废弃堆中硒的淋滤已进入相对平衡的阶段,废弃堆旁小溪中硒的含量基本保持在 90 $\mu\text{g/L}$ 左右,但这种平衡一旦打破(如开挖岩石、烧制石灰和再次垦荒等),硒的急剧释放是不可避免的。因此,对当地政府部门来讲,妥善管理和保护恩施州内的高硒岩段和采挖“石煤”过程中产生的废弃堆积物是极其重要的。

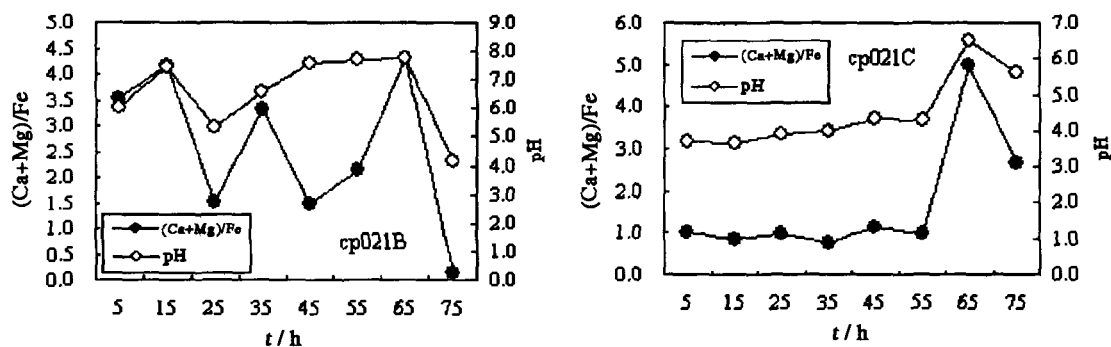


图 3 淋滤液中 (Ca + Mg)/Fe 比值同 pH 变化关系图(淋滤原液 pH = 4.0 和 pH = 6.5)

Fig. 3. Relationship between pH and (Ca + Mg)/Fe in leachate of cp021B, cp021C.

4 结 论

在选定渔塘坝富硒碳质岩石样品的基础上,进行了柱式淋滤实验研究。结果表明,随着液固比的增大和淋滤时间的延长,淋滤液中硒含量变化的总体趋势是降低的。但硒浓度的衰减过程因样品性质不同而略有差异,处理样品硒的淋失较为缓慢,未处理样品中硒存在短时间内的释放过程。后者表明富硒岩石开采后硒的淋失存在一个骤然释放的阶段,在此阶段之后才是硒的缓慢释放过程。

不同样品间硒的淋失量也有所差别。岩石中的硒含量并不是影响硒淋失量的主要因素,硒的赋存状态、环境的 pH、Eh 条件、岩石类别、性质及其矿物组成对硒的淋失也存在影响。就岩石类别

来讲,硒的淋失量是碳质硅质岩大于高碳质硅质岩,而含碳硅岩最差。淋滤原液的不同 pH 值对硒的淋失量有显著影响。在 pH 为 2.0 的酸性条件下,所有样品中硒的淋失量为最高,而 pH 为 4.0 的最低,pH 等于 6.5 的介于两者之间。淋滤液 pH 的变化与岩石中碳酸盐和黄铁矿的含量之比有关,并且极可能是影响岩石风化初始阶段硒淋滤流失的重要因素之一。因此,维持渔塘坝富硒碳质岩区硒淋滤流失的相对平衡是当地政府部门的最佳治理措施,而妥善管理和保护恩施州内的高硒岩段和采挖“石煤”过程中产生的废弃堆积物也是极其重要的。

致谢:实验过程中得到朴河春、郁云妹、朱咏焯研究员、李德先、尚林波博士和周兢业工程师的帮助,谨此致谢。

参 考 文 献:

- [1] 苏晓云. 中国硒资源的开发与利用[M]. 北京:气象出版社, 1998:1-260.
- [2] 苏宏灿,严良荣,饶绍权,等. 鄂西自治州环境硒及高硒区成因的调查[J]. 环境科学, 1990, 11(2):86-91.
- [3] Yang G Q, Wang S Z, Zhou R H, et al. Endemic selenium intoxication of humans in China[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 1983, 37: 872-881.
- [4] 朱建明. 渔塘坝黑色富硒岩石中硒的赋存状态及其对局域环境的效应研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2001:1-118.
- [5] Zhu Jianming, Zheng Baoshan. Distribution of Se in minilandscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province China[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1333-1344.
- [6] 朱法华,张景荣,荣鸿敏,等. 粉煤灰中污染物质的淋溶释放模型[J]. 环境科学学报, 1996, 16(2):203-210.
- [7] Wang Yunquan, Ren Deyi, Zhao Fenghua. Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40(2-3): 103-108.
- [8] 刘桂建,杨萍,彭子成,等. 煤矸石中潜在有害微量元素淋溶析出研究[J]. 高校地质学报, 2001, 7(4):449-457.
- [9] Stromberg B, Banwart S A. Experimental study of acidity - consuming processes in mining waste rock: some influence of mineralogy and particle size [J]. *Applied Geochemistry*, 1999, 14:1-16.
- [10] Craw D. Water-rock interaction and acid neutralization in a large schist debris dam, Otago, New Zealand[J]. *Chemical Geology*, 2000, 171:17-32.
- [11] 朴河春,黄荣贵,万国江. 富含黄铁矿的煤矸石中碳酸盐影响其风化淋溶性质的研究[J]. 重庆环境科学, 1995, 17(3):24-28.
- [12] Zhu Jianming, Zuo Wei, Liang Xiaobing, et al. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(3):461-467.

PRELIMINARY LEACHING EXPERIMENTS ON SELENIUM RELEASE FROM Se-RICH CARBONACEOUS ROCKS AT YUTANGBA

ZHU Jian-ming¹, WANG Ming-shi^{1,2}, LI Wen¹, YIN Zuo-ying¹, SU Hong-can³

(1. *The State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002,*

China, E-mail: jmzhu69@sohu.com; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3 Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Enshi 445000, China)

Abstract: Yutangba is a high-Se area in China and is also the only site in the world where a sudden occurrence of Se poisoning took place. The leaching experiments were conducted at ambient temperature and different pH values (2.0, 4.0 and 6.5) on four Se-rich carbonaceous rock samples collected from Yutangba. The results showed that the selenium concentrations of leachate tend to decrease with increasing ratio of leachate volume to solid mass and longer leaching time. The release of selenium during the experimental process is different for different rock types, but the total selenium in these rocks is not the key factor affecting selenium release. The release of selenium in rocks is significantly affected by different pH of leaching solutions and decreases in the following order: $\text{pH} = 2.0 > \text{pH} = 6.5 > \text{pH} = 4.0$. The ratio of carbonate to pyrite in the rocks generally corresponds to the variation of leachate pH, and is probably the main factor affecting the release of selenium at the beginning of weathering of Se-rich rocks. So, to the local government, it is important to protect Se-rich carbonaceous rocks in Enshi prefecture and make them free from mining again, and thoroughly manage the abandoned stone coal spoils produced from the mining of Se-rich carbonaceous rocks.

Key words: selenium; leaching experiment; Se-rich carbonaceous rock; Yutangba