



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111751436 A

(43) 申请公布日 2020.10.09

(21) 申请号 202010650287.8

(22) 申请日 2020.07.08

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 王帅 刘庆友 冯晓楠 郑凯

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理
事务所(普通合伙) 11562
代理人 谢秀娟

(51) Int. Cl.

G01N 27/48 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法。将砷黄铁矿制成电极,以草甸土淋漓溶液为介质,借助电化学循环伏安法,确定砷黄铁矿的风化是个电化学过程,并明确其腐蚀机制。再通过电化学线性极化法,获得砷黄铁矿在草甸土中腐蚀的电流密度,通过腐蚀电流密度与年腐蚀速率公式计算出对应砷黄铁矿每年释放到土壤中的砷的含量,以此为据,即可考察不同环境温度、一定时期内的草甸土受砷污染情况,从而有效评估此草甸土污染情况。



1. 一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,其特征在於,包括以下步骤:

- (1) 采集砷黄铁矿样品;
- (2) 制作砷黄铁矿电极;
- (3) 淋漓土壤溶液;
- (4) 电化学方法建立与测试;
- (5) 计算砷年释放量,对比土壤砷的国家标准,评估不同时间后的砷污染情况。

2. 根据权利要求1所述的一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,其特征在於,步骤(1)中采集砷黄铁矿样品直接从自然界中得到。

3. 根据权利要求1所述的一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,其特征在於,步骤(2)砷黄铁矿电极制作过程包括以下步骤:

a、砷黄铁矿样品进行机械性粉碎、过筛,选取60-80目的样品在显微镜下进行人工挑选纯净的砷黄铁矿,用无水乙醇超声清洗10-20min,取出再用无水乙醇清洗干净,然后置于50℃的真空烘箱中烘干;

b、烘干后的砷黄铁矿在乙醇中继续研磨成200目以上的粉末,得到砷黄铁矿粉末,用直接混合法将石墨粉、砷黄铁矿粉末、甲基硅油按照质量比5:3:4混合,搅拌均匀,得到糊状样品;

c、将混合均匀的糊状样品压入直径为6.0mm的制样模具中,用压片机压片,在静压2MP下保持2min,取出后压入已经在车床上打好孔的聚四氟乙烯电极套管中,插入铜线并粘接密封,即成功制备砷黄铁矿电极。

4. 根据权利要求3所述的一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,其特征在於,步骤b中在混合之前先将石墨粉和砷黄铁矿粉末放入酒精中,用超声震荡混合均匀,过滤晾干,然后加入甲基硅油将混合均匀后的石墨粉和砷黄铁矿粉末充分搅拌形成糊状。

5. 根据权利要求1所述的一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,其特征在於,步骤(3)中淋漓土壤溶液的制备包括以下步骤:称取风干土壤于烧杯中,加入去除CO₂的超纯水,搅拌,使土粒充分分散,得到土壤溶液。

6. 根据权利要求1所述的一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,其特征在於,步骤(5)中借助材料领域的腐蚀公式 $v = \frac{Mi_{\text{corr}}}{nF}$ 计算砷年释放量,其中v为腐

蚀速度(g/m²/h); i_{corr} 是腐蚀电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);M为金属的摩尔质量(g/mol);n为金属的原子价;F为法拉第常数。

一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及土壤环境技术领域,特别是涉及一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法。

背景技术

[0002] 砷是一种以有毒而著名的金属,很容易被细胞吸收导致中毒。砷的过量摄入会导致皮肤、肠胃道、内脏,以及心血管系统、神经系统和呼吸系统等出现病变。随着社会经济和工业的发展,全球许多国家面临严重的砷污染威胁,砷污染已成为人们普遍关注的环境污染问题之一。

[0003] 全球有超过5000万人生活在高砷污染地区,其中土壤污染是砷污染的主要方式之一(Zhao FJ, Ma Y, Zhu YG, et al. Soil contamination in china: current status and mitigation strategies. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 750-759.)。我国也是受砷污染最为严重的国家之一,新疆、内蒙、陕西、湖南、云南、贵州、广西、广东、台湾等省区的砷污染均比较严重。导致土壤砷污染的污染来源包括工农业生产、岩石风化和含砷矿物的开采和冶炼(Zhu W, Young LY, Yee N, et al. Sulfide-driven arsenic mobilization from arsenopyrite and black shale pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 5243-5250.)。砷黄铁矿是最常见的含砷硫化物矿物,其中砷的含量可高达45wt. % (Paikaray S. Arsenic geochemistry of acid mine drainage. Mine Water and the Environment, 2015, 34: 181-196.)。砷黄铁矿开采产生的废弃物、残余物和尾砂是矿区土壤砷污染的重要来源之一。

[0004] 草甸土作为一种重要土壤类型,包括平原草甸土和高山草甸土。在我国,草甸土分布广泛,主要分布于中国东北地区的三江平原、松嫩平原、辽河平原以及内蒙古及西北地区的河谷平原或湖盆地区(吕贻忠等. 土壤学: 中国农业出版社, 2008.)。高山草甸土则主要分布于青藏高原东部的高原面和高山,以及帕米尔高原、天山和祁连山等亚洲中部海拔在3200-5200米的高山区(张兴. 认识我国的土壤. 新疆: 喀什: 喀什维吾尔文出版社, 2006.)。

[0005] 人类在开采利用砷黄铁矿(毒砂)过程中,开采转移和利用过程中不可避免的会导致砷黄铁矿在广泛分布的草甸土中滞留,残留的砷黄铁矿在草甸土溶液的作用下风化,释放出砷进入动植物,并最终通过食物链进入人体,进而影响人类的身体健康,而现有技术中并没有如何定量和快速评估砷黄铁矿的砷释放污染的方法,不利于草甸土的砷释放污染的有效评估。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种定量和快速评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,以解决上述现有技术存在的问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0008] 本发明提供一种快速预测评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 采集砷黄铁矿样品;

[0010] (2) 制作砷黄铁矿电极;

[0011] (3) 淋漓土壤溶液;

[0012] (4) 电化学方法建立与测试;

[0013] (5) 计算砷年释放量,对比土壤砷的国家标准,评估一段时间后的砷污染情况。

[0014] 作为本发明的进一步改进,步骤(1)中采集砷黄铁矿样品直接从自然界中得到。

[0015] 作为本发明的进一步改进,步骤(2)砷黄铁矿电极制作过程包括以下步骤:

[0016] a、砷黄铁矿样品进行机械性粉碎、过筛,选取60-80目的样品在显微镜下进行人工挑选纯净的砷黄铁矿,用无水乙醇超声清洗10-20min,取出再用无水乙醇清洗干净,然后置于50℃的真空烘箱中烘干;

[0017] b、烘干后的砷黄铁矿在乙醇中继续研磨成200目以上的粉末,得到砷黄铁矿粉末,用直接混合法将石墨粉、砷黄铁矿粉末、甲基硅油按照质量比5:3:4混合,搅拌均匀,得到糊状样品;

[0018] c、将混合均匀的糊状样品压入直径为6.0mm的制样模具中,用压片机压片,在静压2MP下保持2min,取出后压入已经在车床上打好孔的聚四氟乙烯电极套管中,插入铜线并粘接密封,即成功制备砷黄铁矿电极。

[0019] 作为本发明的进一步改进,步骤b中为了使砷黄铁矿物粉末在电极表面分布均匀一致,在混合之前先将石墨粉和砷黄铁矿粉末放入酒精中,用超声震荡混合均匀,过滤晾干,然后加入甲基硅油将混合均匀后的石墨粉和砷黄铁矿粉末充分搅拌形成糊状。

[0020] 作为本发明的进一步改进,步骤(3)中淋漓土壤溶液的制备包括以下步骤:称取风干土壤于烧杯中,加入去除CO₂的超纯水,搅拌,使土粒充分分散,得到土壤溶液。

[0021] 作为本发明的进一步改进,步骤(5)中借助材料领域的腐蚀公式 $v = \frac{Mi_{\text{corr}}}{nF}$ 计算砷年释放量,其中v为腐蚀速度(g/m²/h); i_{corr} 是腐蚀电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);M为金属的摩尔质量(g/mol);n为金属的原子价;F为法拉第常数。

[0022] 本发明公开了以下技术效果:

[0023] 本发明提供了一种定量和快速评估含砷黄铁矿的草甸土砷释放污染影响的方法。将砷黄铁矿制成电极,以草甸土淋漓溶液为介质,借助电化学循环伏安法,确定砷黄铁矿的风化是个电化学过程,并明确其腐蚀机制。再通过电化学线性极化法,获得砷黄铁矿在草甸土中腐蚀的电流密度,通过腐蚀电流密度与年腐蚀速率公式计算出对应砷黄铁矿每年释放到土壤中的砷的含量,以此为据,即可考察不同环境温度、一定时期内的草甸土受砷污染情况,从而有效评估此草甸土污染情况。本发明提供的方法具有快速、定量、操作简单,不需要连续监测等优点。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施

例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1为实施例1制备的砷黄铁矿电极;

[0026] 图2为不同环境温度(5℃、15℃、25℃、35℃、45℃)下,实施例1制备的砷黄铁矿在草甸土溶液介质体系下的循环伏安曲线;

[0027] 图3为不同环境温度(5℃、15℃、25℃、35℃、45℃)下,砷黄铁矿在草甸土溶液介质体系下的线性极化曲线。

具体实施方式

[0028] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0029] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0030] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0031] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0032] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0033] 实施例1

[0034] 1. 从自然界直接得到砷黄铁矿样品

[0035] 砷黄铁矿样品取自云南省会泽县矿区。

[0036] 2. 砷黄铁矿电极(碳糊电极)制作

[0037] 毒砂矿单晶样品进行机械性粉碎、过筛,选取60-80目的样品在显微镜下进行人工挑选纯净的毒砂矿,用无水乙醇超声清洗10-20min,取出再用无水乙醇清洗干净,然后置于50℃的真空烘箱中烘干。烘干后的毒砂在乙醇中继续研磨成200目以上的粉末。用直接混合法将石墨粉、毒砂矿物粉末、甲基硅油按照质量比5:3:4直接混合。为了使毒砂矿物粉末在电极表面分布均匀一致,在混合之前先将石墨粉和毒砂粉末用超声震荡混合均匀。然后加入甲基硅油将混合均匀后的石墨粉和毒砂粉末充分搅拌形成糊状。将混合均匀的糊状样品压入直径为6.0mm的制样模具中,用压片机压片,在静压2MP下保持两min,取出后压入已经在车床上打好孔的聚四氟乙烯电极套管中,插入铜线并粘接密封好就制成了砷黄铁矿电极(毒砂碳糊电极),制备的砷黄铁矿电极见图1。

[0038] 3. 淋漓草甸土得到土壤溶液及其pH值和水溶性盐总量的测定

[0039] 实验所需草甸土取自云南省会泽县某亚高山地带。根据中华人民共和国农业行业标准NY/T 1121.2-2006,称取通过2mm孔径筛的风干土壤试样10.02g于50ml烧杯中。加入去除CO₂的超纯水25ml(土液比1:2.5),用搅拌器搅拌1min,使土粒充分分散,放置30min后进行pH测定。

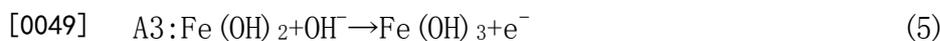
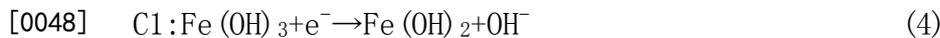
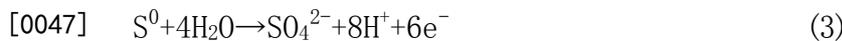
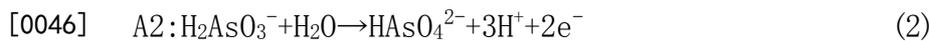
[0040] 根据中华人民共和国农业行业系列标准NY/T 1121-2006中关于土壤水溶性盐总量及各种阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺)和阴离子(CO₃²⁻、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻)的测定标准,用平衡法浸出,采用土水比1:5,测定土壤浸出液中的全盐量以及主要离子的含量。采得草甸土土壤样品的pH值及离子组成列于表1,土壤显弱碱性。

[0041] 表1土壤样品组成及pH

	NaCl (g·L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (g·L ⁻¹)	NaHCO ₃ (g·L ⁻¹)	pH
[0042]	0.028	0.190	0.110	7.4

[0043] 4. 电化学方法建立与测试(CV电化学机制确立,线性扫描腐蚀电流密度大小),确定砷黄铁矿在草甸土中的风化是电化学过程;

[0044] 不同环境温度(5℃、15℃、25℃、35℃、45℃)下,砷黄铁矿在草甸土溶液介质体系下的循环伏安曲线如图2所示,对应的阳极和阴极电化学反应依次为:



[0050] 不同环境温度(5℃、15℃、25℃、35℃、45℃)下,砷黄铁矿在草甸土溶液介质体系下的线性极化曲线如图3所示,对极化曲线应用外推法,拟合得到上述条件下的砷黄铁矿腐蚀电流密度列于表2。

[0051] 表2砷黄铁矿在草甸土溶液介质中的腐蚀电流密度*i*_{corr}

	温度(℃)	腐蚀电流密度(μA·cm ⁻²)
	5	1.07
[0052]	15	2.07
	25	2.53
	35	3.51
	45	4.02

[0053] 5. 借助材料领域的腐蚀公式 $v = \frac{Mi_{\text{corr}}}{nF}$ 计算砷黄铁矿每年释放到草甸土的砷含量

[0054] 在材料领域,金属腐蚀速率可用腐蚀失重或用腐蚀电流密度表示。它们之间可通过法拉第定律进行换算[刘永辉.电化学测试技术.北京航空学院出版社,北京.1987,

pp360-361],作为半导体性质的砷黄铁矿,其风化速率同样适用法拉第定律,即: $v = \frac{Mi_{\text{corr}}}{nF}$,

式中： v 为腐蚀速度($\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)； i_{corr} 是腐蚀电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)； M 为金属的克原子量(g/mol)； n 为金属的原子价； F 为法拉第常数。对砷黄铁矿而言， M 为砷(III)的摩尔质量(g/mol)，即 $74.92\text{g}/\text{mol}$ ； n 值为3； F 为法拉第常数，即 $96485\text{C}/\text{mol}$ ，再结合表2线性极化曲线不同温度下的 i_{corr} 值，代入上述公式即可计算得到不同温度条件下砷黄铁矿在草甸土中风化年释放砷的质量，结果列于表3。

[0055] 表3砷黄铁矿在草甸土中风化释放出砷的年释放量

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	5	15	25	35	45
年释放量 (g)	87.3	168.9	206.5	286.5	328.1

[0057] 6. 对比重金属砷的国家标准

[0058] 国家为贯彻《中华人民共和国环境保护》防止土壤污染，保护生态环境，保障农林生产，维护人体健康，制定了土壤环境质量标准GB15618-1995。土壤环境质量标准规定了土壤中污染物的最高允许浓度指标值。本标准适用于农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场、林地、自然保护区等地的土壤。表4列出了土壤中质量标准值(mg/kg)，通过电化学方法获得的砷质量跟表3对比，就能判断出草甸土土壤的分级情况。

[0059] 表4土壤环境中砷的质量标准值(mg/kg)

项目 \ 级别	一级		二级		三级
	砷水田 \leq	15	30	25	20
砷旱地 \leq	15	40	30	25	40

[0061] 7. 评估土壤一段时间后砷的污染情况

[0062] 根据土壤中的砷黄铁矿含量和砷的背景值，计算出一年的评估周期内释放的砷离子含量，从而确定所选定的草甸土目前的土壤分级，及经过一段时间自然风化后的土壤分级情况。

[0063] 通常而言，天然土的密度一般为 $1.6\text{--}2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，而草甸土由于含丰富的腐殖质和水分，其密度通常情况下略小于上述密度，在此草甸土密度以 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 计算。同时，对植物影响较大的土壤厚度，即长期耕作形成的土壤表层厚度(俗称土壤耕作层)，其范围一般为 $15\text{--}20\text{cm}$ ，在此以 20cm 计算。可以知道， 1m^2 的土壤耕作层土壤的质量为 $3.2 \times 10^2\text{Kg}$ 。因此，(1)假定某个砷黄铁矿矿区的土壤，在砷黄铁矿的开采和转移过程中，土壤表面完全遭受砷黄铁矿的污染，矿区年平均气温按 25°C 计算，结合表3砷黄铁矿的年释放量，可以算出：一年内该土壤中的砷含量将累积到 $206.5\text{g}/3.2 \times 10^2\text{Kg}$ ，即： $644.4\text{mg}/\text{kg}$ ，远远超过土壤环境中允许的砷的三级质量标准，属于严重污染。(2)假定某个砷黄铁矿矿区的土壤，在砷黄铁矿的开采和转移过程中，土壤表面20%的部分遭受砷黄铁矿的污染，矿区年平均气温按 25°C 计算，结合表3砷黄铁矿的年释放量，同样可以算出1年内该土壤中的砷含量将累积到 $128.9\text{mg}/\text{kg}$ ，仍然远远超过土壤环境中允许的砷的三级质量标准，属于严重污染。(3)以一级土壤砷含量标准 $15\text{mg}/\text{kg}$ 为例，如果当地年平均气温为 25°C ，预测某矿区污染土壤1年内的砷污染释放量不超过一级污染，则 1m^2 的土壤遭受砷黄铁矿的受污面积为不超过

0.0233m²,也就是说受砷黄铁矿污染的面积不超过2.33%。

[0064] 总的来说,知道了矿区土壤受砷黄铁矿污染的面积分布和当地年平均气温,结合表3中1年内砷黄铁矿的砷释放量,就可以评估矿区土壤1年(或其他任意时间)内的砷释放量,对照表4土壤环境中砷的质量标准值(mg/kg),就可以确定土壤环境中的砷污染分级情况。

[0065] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

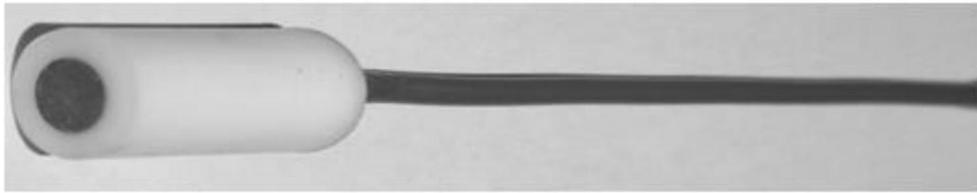


图1

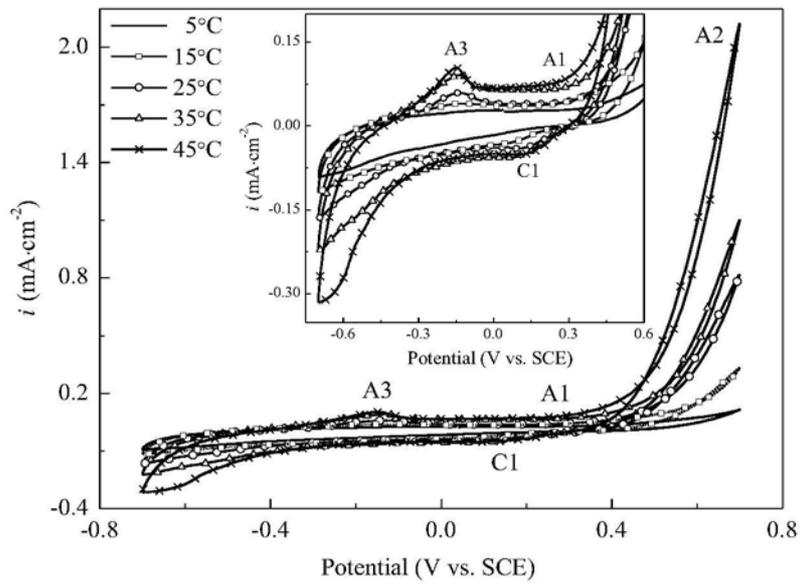


图2

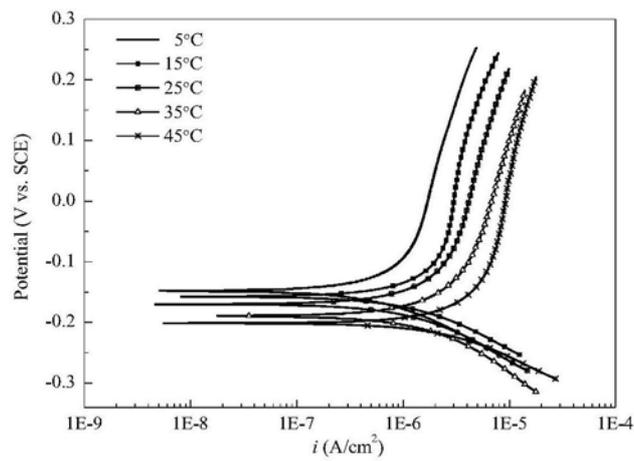


图3