

还原条件下尾砂沉积物中锑和砷的活动性变化

付志平^{1,2}, 张国平¹, 李海霞^{1,2}, 陈京晶^{1,2}

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, 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

矿业开采活动中, 大量的尾砂, 矿渣等废物被散乱堆放于河流周边, 经过河水冲刷后, 使河流沉积物中也含有大量的尾矿砂(简称尾砂沉积物)。这些尾砂沉积物长期暴露于空气中, 经过风化氧化后, 会释放出大量的有毒有害元素, 如 Sb 和 As 等, 对河流生态环境造成了巨大的污染。中国是全世界锑储量和产量最大的国家, 锑及其伴生元素砷的污染尤其严重。对于矿区被污染的河流水体生态系统来说, 常见的修复方法是把尾砂沉积物挖掘出来, 并将其存放于尾砂库或其他储库中。然而, 这一埋藏处置方法会使氧化后的尾砂沉积物处于还原条件下, 进而发生还原性溶解, 释放大量的 Sb 和 As 等有毒有害元素。如果这些储库没有安全可靠的防渗结构, Sb 和 As 等污染物就会进入地下水和土壤等周边环境, 从而造成二次污染。因此, 有必要对还原条件下沉积物中 Sb 和 As 的活动性变化进行研究。

本研究选取南丹锑矿区的岸边尾砂沉积物为实验样品(因河底大部分是粗颗粒尾砂, 沉积物很少), 以抗坏血酸钠为还原剂, 制造还原条件, 研究尾砂沉积物在还原条件下的活动性变化。尾砂沉积物样品中 Fe、Sb 和 As 的含量分别为 5.7%、2249 和 5145 mg/kg。由于样品长时间暴露于空气中, Fe、Sb 和 As 均含有大量的铁氧化物结合态, 所占其总量比例分别为 52.9%、52.3%和 33.3%。经过 20 d 的模拟实验表明, Sb 和 As 在还原条件下均有大量的释放。在由抗坏血酸钠产生的还原条件下, 释放到溶液中的 Sb 和 As 浓度范围为 932~2115 和 116~2758 $\mu\text{g/L}$, 平均浓度为 1566 和 950 $\mu\text{g/L}$, 而加入超纯水的对照组中 Sb 和 As 的浓度范围仅为 60~126 和 30~230 $\mu\text{g/L}$, 平均浓度分别为 73 和 71 $\mu\text{g/L}$ 。由于加入抗坏血酸钠溶液中 pH 为微碱性(7.3~8.7), 因此不会引起尾砂沉积物中有毒有害元素的酸性溶解。而溶液中 Sb 和 As 含量均与 Fe 含量具有极显著的正相关性(Sb 和 Fe: $r=0.89, p<0.01$; As 和 Fe: $r=0.95, p<0.01$)。这说明还原条件下铁(氢)氧化发生了还原性溶解, 导致吸附其上的 Sb 和 As 大量释放。另外, 前期(0~240 h) Sb 的释放要比 As 强, 而后期(240~480 h) As 的释放要更强一些。这可能是因为氧化后的尾砂沉积物中 Sb 和 As 均以五价为主要存在形式, 而 As(V) 对固相物质或 Fe(氢)氧化物的亲和力又要大于 Sb(V)。

本文还对还原条件下 Sb 和 As 的价态进行了测定、分析和讨论。结果表明, 在 pH 为微碱性, Eh 为-4 到-292 mv 的还原条件下, 溶液中 Sb 和 As 仍以五价为主, Sb(III)/Sb(V)的比值为 0.02~0.15(均值: 0.07), As(III)/As(V)的比值为 0.03~0.89(均值: 0.21)。这可能是由以下几方面原因造成。首先, Sb(V)和 As(V)即使在还原条件下也是非常稳定的形态。虽然从热力学上来说, 强还原条件下 Sb 和 As 应该以三价形态为主, 但由于从固相上释放下来的 Sb 和 As 主要是五价形态, 而它们的五价还原为三价的反应却是个动力学上的慢过程, 所以就造成了这中与热力学预测不一致的现象。实验后期三价所占比重有所上升也说明了这一点。其次, 水铁矿的还原性溶解还会形成新的次生矿物, 如针铁矿和赤铁矿等。这些铁的次生矿物会与 Sb(III)和 As(III)产生共沉淀和吸附作用, 从而使其滞留于固相上。另外, 铁(氢)氧化物可能会把吸附其上的 Sb(III)和 As(III)分别氧化为 Sb(V)和 As(V)。实验还发现, 强还原条件下, Sb(V)和 As(V)都发生了一定程度的还原, 而且, As(III)浓度增长比 Sb(III)快。在实验的 240~480 h 期间(Eh: -264 到-292 mv), 溶液中 Fe 含量一直保持在 94 mg/L 左右, 而 As(III)浓度从 390 $\mu\text{g/L}$ 增加到 939 $\mu\text{g/L}$, Sb(III)的浓度 143 $\mu\text{g/L}$ 增加到 273 $\mu\text{g/L}$, 说明 Sb(III)和 As(III)浓度的增长并不是由含量相对稳定的 Fe 造成, 而可能是 Sb(V)和 As(V)发生了还原反应。另外, As(III)浓度增长比 Sb(III)更快, 则可能是因为在还原条件下, As(V)不如 Sb(V)稳定, 更容易被还原。

综上所述, 由于还原条件下尾砂沉积物中铁(氢)氧化物发生了还原性溶解, 导致 Sb 和 As 的大量释放, 而且前期 Sb 的释放比 As 强, 后期 As 释放更强一些。还原条件下, 从尾砂沉积物中释放出来的 Sb

和 As 仍以五价态为主。溶液中 Sb (V) 和 As (V) 都发生了一定程度的还原, 且后期 As (III) 浓度增长比 Sb (III) 更快。