

煤中微量元素在土壤环境中的迁移^{*}

刘桂建 杨萍月

王桂梁

(中国科学技术大学地球与空间科学系,合肥)(中国矿业大学,徐州)

摘 要 煤或煤矸石中的微量元素在水等条件作用下发生变化,并从其中析出随水体进入土壤环境中,在土壤环境中发生迁移和富集,其迁移的能力受土壤环境条件的制约。本文通过对煤的淋溶实验,分析了煤中微量元素在土壤环境中迁移的能力,根据对煤矸石堆周围土壤中微量元素在平面上和垂向上的含量变化,研究了微量元素在土壤环境中的富集能力及煤中微量元素对土壤环境的影响,为正确评价煤中微量元素在土壤中的环境效应提供依据。

关键词 微量元素 土壤环境 迁移 煤 淋溶实验

煤或煤矸石以及它们燃烧(自燃)的产物(灰渣)在地面上贮存过程中,由于水的淋滤^[1]和其他介质的作用,则一定量的微量元素要从其中析出并进入土壤,这些微量元素是土壤环境中一类潜在危害的污染物。这是因为某些金属微量元素与其他污染物不同,它们在土壤中一般不易随水淋滤,不能被土壤微生物分解,相反土壤中的生物可以富集这些微量元素,使这些有害微量元素在土壤中积累,甚至可以转化为毒性更大的化合物,从而对土壤产生破坏和影响^[2~6]。

本次研究主要以兖州煤矿区为例(太原组 17 煤层),并通过淋滤实验与室内土壤实验分析,研究微量元素在土壤中的迁移与环境效应。

1 土壤实验与微量元素在土壤环境中的迁移

1.1 实验步骤及方法简述

将 17 煤层的样品制成直径小于 0.05 mm 的的粒度,取 1 kg,放置在一个用稀 HNO₃ 洗净的玻璃瓶内,用蒸馏水和稀 HNO₃ 配制成 pH = 4 的溶液进行淋溶,并加温到 80℃,取矸石堆周围的土壤 30 kg,土壤为酸性, pH 为 4~7,将其制成小于 0.05 mm 粒度,并均匀混合后平铺于一个不渗水的玻璃槽中,在玻璃槽的一端放置一个直径小于 0.025mm 的滤网,在有滤网的玻璃槽一端下面放置一个大的玻璃缸,用于接收经过土壤渗出的淋滤水。用 80℃ 的水进行淋溶 48 h,然后取土壤样品,按距淋滤液的远近每间隔 20cm 进行采样,共采样品 3 个用 S₁(距淋溶液 20 cm 处)、S₂(距淋溶液 40 cm 处)、S₃(距淋溶液 60 cm 处)表示,并测定其中 Pb、Zn、Cu、As 元素,结果见表 1。

1.2 结果分析

从表 1 中可知,微量元素在土壤中的迁移有以下特点:

①淋溶液渗滤的土壤中,微量元素的质量分数均高于原来土壤中的质量分数,如 As 距离淋溶液入渗处 20 cm、40 cm、60 cm 处的质量分数分别为 1.89×10^{-6} 、 1.86×10^{-6} 、 $1.85 \times$

^{*} 第一作者:刘桂建,男,1966 年生,高级工程师,工学博士,从事环境地质与环境地球化学研究,邮编 230016

10^{-6} ,分别比原土壤高 0.05×10^{-6} 、 0.03×10^{-6} 、 0.01×10^{-6} ,同样 Zn、Pb 距离淋溶液入渗处 20 cm、40 cm、60 cm 处的质量分数分别为 11.13×10^{-6} 、 11.02×10^{-6} 、 10.97×10^{-6} 和 52.86×10^{-6} 、 52.67×10^{-6} 、 52.48×10^{-6} ,分别比原土壤高 0.40×10^{-6} 、 0.29×10^{-6} 、 0.24×10^{-6} 和 0.67×10^{-6} 、 0.48×10^{-6} 、 0.29×10^{-6} (如表 1) 。这说明土壤环境对微量元素有迁移和富集的作用。

表 1 17 煤层及其淋滤土壤中的微量元素测试表

Table 1 The test result of minor elements in No.17 coalseam and leaching soil $\times 10^{-6}$

名称及样品号		As	Zn	Pb	Cu
淋溶前煤样 TM17-7		3.25	49.73	11.62	18.47
淋溶后煤样 MT17-8		2.36	43.85	10.15	16.20
淋溶前土壤样品 S		1.84	10.73	52.19	22.49
淋溶后土壤	S ₁	1.89	11.13	52.86	23.06
	S ₂	1.86	11.02	52.67	22.73
	S ₃	1.85	10.97	52.48	22.51

注 淋溶前原煤 Ad 产率为 9.16% ,淋溶后煤的 Ad 产率为 8.21%

②微量元素在平面上迁移的距离、范围与距污染源(微量元素析出源)的远近有密切关系。距污染源越近,则土壤环境中微量元素的质量分数越高,污染越严重,反之,则微量元素在土壤环境中的质量分数越低,则污染相对较轻。

③对土壤环境污染能力与微量元素在煤或煤矸石中的质量分数有关系。微量元素在煤或煤矸石中含量高,则其淋溶析出的质量分数也高,对土壤环境影响越严重。

④Zn、Pb 向土壤中析出的量均高于 As 向土壤中析出的量,在距淋溶液入渗处同样距离点相比较,淋溶后土壤中 Zn、Pb 的质量分数远高于 As 的,且分别是 As 的很多倍(如表 2)。这主要是因为 Zn、Pb 在煤中的含量高,则在淋溶过程中析出的量亦高。表 2 为淋溶液入渗前后各采样点微量元素在土壤环境中的变化值。

表 2 Zn、Pb、Cu 在原煤及淋溶土壤前后浓度变化量比

Tables 2 The contents changes ratio of Zn、Pb、Cu in leached and un-leached soil and raw coal

原煤中质量分数比(倍)			参照点	淋溶液入渗前后土壤中元素变化量比(倍)		
Zn/As	Pb/As	Cu/As		Zn/As	Pb/As	Cu/As
14.38	3.57	5.68	S ₁	8	13.4	11.4
			S ₂	14.5	24	12
			S ₃	24	29	2

从表 2 中可知,原煤中 Zn 的质量分数是 As 的 14.38 倍,但淋溶液入渗后与淋溶前土壤中 Zn 的质量分数差比 As 的质量分数差之比却没有 Pb 高,这说明 Zn 在淋溶过程中没有 Pb 的溶出强度大;从 Zn、Pb 与 As 在淋溶前后土壤中质量分数差比值看,距淋溶液入渗处的距离越远,则其比值越大,如 Zn/As 从距离淋溶液入渗处 20 cm、40 cm、60 cm,其比值分别为 8、14.5 和 24 倍,呈现明显增大的变化趋势,而 Cu/As 值则呈现减少的变化趋势,这说明 Cu 不如 Zn、Pb 在土壤环境的迁移能力强。

2 土壤测试与微量元素在土壤环境中的迁移

2.1 采样与测试

本次研究选取了兖州矿区某矿煤矸石和矸石堆东部一侧的土壤。煤矸石样为手拣样品,但在采样时,注意到按不同的岩石和不同来源的矸石进行采取,共采煤矸石样品 6 个,分别为 G1、G2、G3、G4、G5、G6。煤矸石主要为泥岩、炭质泥岩、粉砂岩,其主要矿物为高岭石、蒙脱石、伊利石、水云母、长石、石英及少量的黄铁矿。其水分含量均小于 3%,灰产率在 60%~85%,其灰成分的质量分数($\omega_B/\%$)平均值为 SiO₂ 55.50, Al₂O₃ 38.83, Fe₂O₃ 2.38, CaO 0.42, MgO 0.44, SO₃ 0.15, TiO₂ 0.70, K₂O 0.20, Na₂O 0.08, P₂O₅ 0.03, MnO₂ 0.007。

在煤矸石堆东侧按距离矸石堆远近对土壤进行了采取,在距离煤矸石堆 10 m 内,每隔 2 m 采 1 个样品,共采 T1、T2、T3、T4、T5 5 个样品;10 m 至 30 m 内每间隔 5 m 采 1 个样品,共采 T6、T7、T8、T9 4 个样品;30 m 至 60 m 内,每隔 10 m 采 1 个样品,共采 T10、T11、T12 3 个样品,样品样采深均在各个采样点表面以下 0.2~0.3 m。主要对 Pb、Cd、As、Hg、Zn、Cu、Cr 7 种微量元素进行测试。其测试结果如表 3 和表 4。

表 4 煤矸石堆周围土壤中微量元素的质量分数
Table 4 The content of minor elements in soil near stack of waste rocks $\times 10^{-6}$

样品号	Pb	Cd	As	Hg	Zn	Cu	Cr
T1	9.4	0.93	5.7	0.67	45.9	19.1	40.6
T2	9.1	0.78	5.2	0.52	45.7	18.9	41.4
T3	8.4	0.64	4.8	0.61	43.1	18.5	40.7
T4	8.2	0.72	4.3	0.42	41.6	17.3	38.5
T5	8.8	0.56	5.5	0.56	41.7	17.1	39.6
T6	7.8	0.61	4.1	0.48	40.8	14.6	38.8
T7	7.3	0.53	3.5	0.32	39.9	16.9	37.3
T8	6.7	0.62	3.7	0.59	38.7	16.8	35.2
T9	7.2	0.55	4.0	0.49	38.8	16.6	35.7
T10	6.9	0.46	3.2	0.50	38.5	16.2	36.4
T11	7.6	0.51	3.8	0.43	37.8	15.8	36.8
T12	6.2	0.42	3.3	0.47	38.3	15.5	35.5

表 3 煤矸石中微量元素的质量分数

Table 3 The content of minor elements in waste rocks $\times 10^{-6}$

样品号	Pb	Cd	As	Hg	Zn	Cu	Cr
G1	102.3	0.50	3.21	0.65	35.6	71.3	11.6
G2	34.2	1.02	2.14	0.51	66.3	21.8	10.2
G3	57.9	0.76	0.75	1.23	12.8	36.4	3.6
G4	88.3	2.15	1.56	0.87	28.5	40.2	7.21
G5	27.1	0.48	0.45	1.12	21.9	13.6	5.68
G6	69.8	1.06	2.13	0.74	34.5	30.9	2.31
平均	71.8	1.00	1.71	0.85	33.3	35.7	6.77

2.2 结果分析

从表 3 和表 4 分析结果可知,随着距离煤矸石堆由远而近,土壤中微量元素的质量分数含量呈现明显的增加,这说明煤矸石在大气等多种条件的长期作用下,特别是雨水作用使煤矸石发生淋溶,微量元素从煤矸石中析出,并在水的作用下,渗透到煤矸石附近的土壤中,并在土壤中发生迁移,其在土壤中迁移的距离及富集能力受水量及其性质、土壤性质等条件的影响。微量元素进入土壤后,其迁移和富集与微量元素进入土壤的源头的距离有关,并呈现距离微量元素进入土壤源头越近(煤矸石堆边缘算起),其迁移、富集越大的规律性变化。

在垂直方向上随着距污染源的远近,也呈一定的规律性。李林涛(1991)对山东某矿区的煤矿中煤矸石堆周围土壤环境中 Hg 在垂向上的变化进行了分析^[2],其结果如表 5。

表 5 煤矸石堆周围土壤中 Hg 的质量分数
Table 5 The content of Hg in soil near waste rocks %

采样深度/cm	监测点	对照点	采样深度/cm	监测点	对照点
0 ~ 20	0.194	0.034	80 ~ 120	0.162	0.060
	0.120			0.213	
20 ~ 40	0.342	0.120	120 ~ 160	0.164	0.091
	0.206			0.206	
40 ~ 80	0.228	0.052	160 ~ 200	0.193	0.168
	0.171			0.198	

从表 5 中可知 ,微量元素 Hg 在煤矸石周围土壤中的含量均高于土壤的对照点 ,这说明煤矸石中微量元素 Hg 对土壤的环境效应是明显的 ,如在 0 ~ 20 cm 内 ,Hg 在污染土壤中的含量是对照点的 3.5 ~ 5.7 倍。

3 微量元素在土壤环境中的迁移形式

由于土壤组成的复杂性和土壤物理化学性状(pH、Eh)的可变性 ,造成了微量元素在土壤中的存在状态具复杂和多样性。同时 ,金属微量元素在土壤中的迁移、转化的行为也是复杂多样的 ,其环境行为也受到影响^[5 7]。

金属微量元素从煤、煤矸石及煤的灰渣中析出进入土壤环境后 ,在土壤环境中发生迁移转化 ,迁移主要有物理迁移、物理化学迁移和化学迁移、生物迁移等形式。

3.1 物理迁移

煤、煤矸石及煤的灰渣中的金属微量元素在水淋溶过程中 ,常以金属离子或络合离子进入土壤环境中去 ,这些离子又可以在土壤环境中随水不发生任何化学反应的情况下直接迁移至地面水体。但在土壤环境中 ,多数金属微量元素被包含于矿物颗粒内或吸附于土壤胶体表面上 ,随土壤中水分的流动而被机械的搬运 ,物别是多雨地区的坡地土壤 ,这种随水冲刷的机械迁移更为突出 ,在干旱地区 ,这样的矿物颗粒或土壤胶体可以尘土飞扬的形式随风而呈机械迁移。如矿区距煤矸石堆很远的路上或土地上可以看到这种含有微量元素的土壤颗粒的尘土和灰尘。

3.2 物理化学迁移和化学迁移

土壤环境中的微量元素可以以离子交换吸附、络合-螯合等形式和土壤胶体相结合 ,或发生溶解与沉淀反应^[3] ,从而以物理化学或化学的方式在土壤环境进行迁移。

3.3 生物迁移

土壤中的生物迁移主要是指植物的根系从土壤环境中吸收某些金属微量元素 ,并在自身体内积累。其次是指土壤中的微生物的吸取以及土壤环境中动物啃食金属微量元素含量较高的表土。生物迁移一方面净化了土壤的污染 ,但对生物来说 ,如果自身体内某种微量元素积累浓度较高 ,超过了自身的容量 ,则对生物产生污染。生物对土壤环境中的吸取造成生物体污染的现象在各矿区周围十分明显和普遍。

4 结 语

微量元素在土壤环境中的迁移主要是在土壤环境中水的作用下发生 ,土壤环境中的含

水性、水的性质、土壤中腐殖质的多少与性质、pH、Eh 的高低、胶体的电性等对元素的迁移距离和能力有控制作用。

通过土壤淋滤实验和煤矸石堆周围土壤采样测试结果可知 ,微量元素在土壤中的迁移距离与微量元素的含量成正比 ,与距污染源的距离成反比。

土壤中微量元素在植物体内积累时 ,通过植物的根系吸收^[4] ,并进入植物体枝节、枝叶和枝干 ,当微量元素在植物任一器官中的积累超过其容量(最大限度)时 ,植物的新陈代谢就会受到影响 ,严重时会导致植物体死亡。

参 考 文 献

1 王运泉 ,任德贻 .煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤试验研究 .环境科学 ,1996 ,17(1) :16 ~ 19 .
2 李林涛等 .煤矸石中微量重金属对环境的污染问题 .煤炭科学总院西安分院文集 ,1991 (5) 22 ~ 26 .
3 李天杰 .土壤环境学 .北京 :高等教育出版社 ,1995 ,102 ~ 136 .
4 赵峰华 .煤中有害元素研究现状及其对环境保护的意义 .煤矿环境保护 ,1998 ,13(2) 20 ~ 23 .
5 Goodarzi F . Geology of trace elements in coal . in : Environmental aspects of trace elements in coal . Dordrecht Kluwer Academic Publishers , 1995 ,51 ~ 75 .
6 刘桂建等 .煤中微量元素的环境地球化学研究 .徐州 :中国矿业大学出版社 ,1999 96 ~ 104 .
7 Swaine D J . The contents and some related aspects of trace elements in coals . in : environmental aspects of trace elements in coal . Dordrecht :Kluwer Academic Publishers ,1995 5 ~ 23 .
8 赵振华 .微量元素地球化学原理 .北京 :地质出版社 ,1997 :178 ~ 204 .

The Migration of Trace and Minor Elements
of Coal in the Soil Environment

Liu Guijian Yang Pingyue
(Department of Earth and Space Science ,USTC ,Hefei)
Wang Guiliang
(China University of Mining Industry ,Xuzhou)

Abstract Under water and some other conditions , trace and minor elements in coal or waste rocks will migrate and separate out from coal or waste rocks into the soil environment with water . They will move and concentrate in the soil environment ,but their capacity of migration is controlled by conditions of soil environment . In this paper ,the migration capacity of trace and minor elements is analyzed on the basis of leaching experiments . According to the contents of trace and minor elements in horizontal vertical directions around heaps of waste rocks ,the effect on soil and the migration capacity of trace and minor elements are studied . This study will provide data for evaluating environmental effects in the soil environment .

Key words trace and minor elements soil environment migration coal leaching experiment