

抚顺煤矿西露天采场裸露岩石的污染潜势研究

孙丽娜, 王 洪, 李玉双, 李英华
(沈阳大学环境工程重点实验室, 沈阳 110044)

摘 要: 利用净产酸量、净产酸势实验和连续化学浸取实验, 研究了抚顺西露天采场裸露岩石的酸化潜势和重金属的表生活动性。结果表明, 露天采场的裸露岩石在自然风化过程中会发生酸化, 油母页岩属于中高度产酸范围, 绿色泥岩、褐色泥岩处于低度产酸范围。原岩中 Zn 的潜在表生活动性最强, 原岩中 Zn 含量的 95% 左右可被带出, 进入表生环境; Cd, Cu, Ni 的潜在表生活动性有所差异, 但原岩中 Cd, Cu, Ni 含量的 50% 以上可被浸出进入表生环境; Pb 的潜在表生活动性相对较小, 只有 20% 的可被浸出进入表生环境。研究结果为预测煤矿开采环境污染的程度和防治提供了理论依据。
关键词: 露天采场; 酸化潜势; 重金属污染; 赋存状态; 化学活动性
中图分类号: X 53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3409(2006) 02-0078-03

Study on Potential Pollution of Original
Rocks of the Opencast in the West of Fushun City

SUN Li-na, WANG Hong, LI Yu-shuang, LI Ying-hua
(Key Laboratory of Environment Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: The acidification potential of bareness rocks and potentially surficial mobility of heavy metals in bareness rocks were studied by acid production potential test, net acid production test and sequential extraction experiment. The results showed the bareness rocks would produce acidification during weathering. The net production of the kerogen is in the range of middle-high produced acid, yet green and brown shale is lower. The potentially surficial mobility of Zn in bareness rocks was the highest, and 95% of Zn in bareness rocks is extractable fraction. The potentially surficial mobility of Cd, Cu and Ni were some different, but the extractable fraction were more than 50% of those in bareness rocks respectively. Potentially surficial mobility of Pb is the lowest with the extractable fraction 20%. Those results provided scientific basis for forecast and control on coal mine exploitation.
Key words: open-air stope; potential acidification; heavy metal pollution; heavy metal speciations; potentially surficial mobility

抚顺煤矿西露天采场占地 13.2 km², 最大垂直深度 480 m, 是亚洲第一大深凹露天坑。采场的岩石类型有绿色泥岩、褐色泥岩、油母页岩、软质凝灰岩、硬质凝灰岩、玄武岩等, 其中以绿色泥岩、油母页岩为主^[1]。目前大部分采掘平盘已经到界废弃, 多年的开采使该区产生了严重的环境问题。开采过程造成了大量原岩的长期裸露, 并已有不同程度的风化。由于所处的物理化学条件改变, 大量裸露原岩中的硫化物等在表生环境下开始氧化分解, 释放金属和酸性物质, 形成酸性的岩石废水。同时, 酸性岩石废水强烈的浸取能力, 将加速原岩的风化和毒害微量元素的释放, 造成表生生态环境的严重的污染。本文对西露天采场裸露原岩的酸化潜势进行了预测, 分析了原岩中 Cu, Pb, Cd, Zn, Ni 等的赋存形态及其潜在的表生活动性, 为矿山生态环境治理提供了科学的理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 样品采集及处理

实验用样品采自抚顺西露天采场 60 平盘坡面人工积水潭西侧 100 m 处, 地理坐标 N41°50'2.8", E123°52'26", 海拔

高度 70 m。根据采场裸露的岩石类型、蚀变特征和质地均匀情况, 用拣块法分别采取 5~10 个样品组合成一个综合样品, 共取了绿色泥岩、油母页岩和褐色泥岩 3 个综合样品。

样品经风干, 磨碎过 1 mm 筛后, 用于总硫的分析、静态产酸实验和顺序提取实验。

1.2 产酸实验

1.2.1 酸中和能力的测定和净产酸潜力的计算

(1) 酸中和能力(acid neutralizing capacity, ANC)^[2]。在 100 ml 烧杯中放入 1.00 g 样品, 移入 25 ml 已知浓度的盐酸溶液, 常温放置 24 h, 过滤, 然后用已知浓度的 NaOH 溶液滴定过量的盐酸至 pH 为 7 左右。ANC 按下式计算:

$$ANC(\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}) = \frac{(C_{\text{HCl}} \times 25 - C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) \times 10^{-6} \times 98}{2 \times w \times 10^{-6}} \quad (1)$$

式中: C_{HCl}——盐酸溶液的浓度, mol/L; C_{NaOH}——NaOH 溶液的浓度, mol/L; V_{NaOH}——NaOH 溶液的体积, ml; W——样品质量, g。

(2) 净产酸势(NAPP)^[3]

¹ 收稿日期: 2005-05-26
基金项目: 国家自然科学基金(20477029); 国家自然科学基金重点基金项目(20337010); 国家 973 项目专题(2004CB418506); 沈阳大学博士启动基金
作者简介: 孙丽娜(1960—), 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事资源与环境地球化学研究, 研究方向为退化生态系统的修复研究。
© 1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

按下式计算:

$$NAPP(\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}) = MPA - ANC \quad (2)$$

式中: MPA = 样品总含硫量(%) \times 30.625

1.2.2 净产酸量(net acid generation, NAG)的测定

在 250 ml 锥形瓶中加入 0.25 g 样品, 再加入 25 ml150 g/LH₂O₂, 在通风橱内放置 24 h, 煮沸 1 h 左右, 除去残余的 H₂O₂, 冷却, 测溶液的 pH 值。过滤后, 再用已知浓度的 NaOH 溶液将其滴定至 pH 为 7 左右。NAG 按下式计算:

$$NAG(\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}) = \frac{0.1 \times m \times 98}{2 \times w} \quad (3)$$

式中: m ——NaOH 溶液用量, ml; w ——样品质量, g。

1.3 顺序提取实验

顺序提取实验方法是通过选择适当的化学试剂和条件, 将固体样品中的重金属元素选择性的提取到特定的溶液中, 通过测定溶液中重金属元素的含量, 从而确定固体样品重金属元素的赋存状态, 使元素赋存状态的研究定量化。该方法已广泛应用于土壤、沉积物和尾矿废岩中微量元素的赋存状态^[4,5]。

本实验使用修改的 Tessier, L. Fanfani 和 P. Zuddas 连续提取方法, 分五步提取重金属元素于溶液中, 然后应用火焰原子吸收分光光度法测定溶液中 Cu, Pb, Cd, Zn, Ni 的含量^[2,6,7], 即交换态, 碳酸盐态, 铁锰氧化态, 有机质结合态, 硫化物结合态等测定。

2 结果与讨论

2.1 成土原岩的酸化潜势分析

60 平盘裸露原岩的初始 pH 值, NAG , ANC , $NAPP$, 总 S , 和 $NAG - pH$ 值见表 1。

表 1 60 平盘裸露原岩的产酸情况

原岩样品	初始 pH 值	ANC	NAPP	NAG	总 S(%)	NAG- pH
绿色泥岩	7.98	86.28	- 70.97	9.55	0.50	4.34
油母页岩	4.53	62.62	21.91	27.23	2.76	2.51
褐色泥岩	8.18	129.54	- 118.52	21.37	0.36	4.35

注: 其中 ANC , $NAPP$, NAG 的单位均为: $\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}$

从表 1 数据可以看出, 虽然绿色泥岩和褐色泥岩样品的总含硫量较低, ANC (酸中和能力) 值较高, $NAPP$ 值均小于零, 初始 pH 值大于 7, 但其 $NAG - pH$ 为 4.34 ~ 4.35, NAG 为 9.55 ~ 21.37, 表明其具有一定的产酸潜势。油母页岩的总含硫量高于绿色泥岩、褐色泥岩的总含硫量, ANC 较低, $NAPP$ 值大于零, NAG 值为 27.23 $\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}$, 初始 pH 值明显小于 7, $NAG - pH$ 为 2.51, 显示其产酸潜势很大, 处于中高度产酸范围。

2.2 成土原岩中重金属元素的潜在表生活活性

2.2.1 原裸露岩石中重金属元素的赋存形态

图 1、图 2、图 3 为绿色泥岩、油母页岩和褐色泥岩中 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni 赋存形态。

由图 1、图 2、图 3 可以看出, 在绿色泥岩样品中 Cd 主要以硫化物形态存在, 占样品总量的 66.24%; 其次是碳酸盐态, 可交换态, 分别占样品总量的 10.25%, 9.02%; 残渣态, Fe- Mn 氧化物态, 有机质结合态含量相对较低, 分别占样品总量的 4.85%, 4.82%, 4.82%。Cd 的赋存状态为硫化物态 > 碳酸盐态 > 可交换态 > 残渣态 > Fe- Mn 氧化物态 = 有机质结合态。Pb 主要以残渣态的形式存在, 占样品总量的 87.81%; 其次是 Fe- Mn 氧化物态, 有机质结合态, 硫化物态, 分别占样品总量的 8.53%, 2.44%, 1.22%; 可交换态, 碳酸盐态含量很低, 未被检出; Pb 的赋存形态为残渣态 > Fe- Mn 氧化物态 > 有机质结合态 > 硫化物态。原岩中 Cu 的含量较高, 主要以残渣态存在, 占样品总量的 62.08%, 硫化物态

含量占样品中总含量的 22.57%, 有机质结合态, Fe- Mn 氧化物态, 碳酸盐态, 可交换态的含量不高, 分别占样品重量的 8.64%, 2.06%, 3.87%, 0.78%; Cu 的赋存形态为残渣态 > 硫化物态 > 有机质结合态 > 碳酸盐态 > Fe- Mn 氧化物态 > 可交换态。Ni 主要以残渣态赋存, 硫化物、Fe- Mn 氧化物形态占样品总量的 20.89%、17.22%; 有机质结合态与可交换态的含量分别为 1.69% 和 1.85%, 相对较低; 而碳酸盐态形式的 Ni 未被检出; Ni 的赋存状态为残渣态 > 硫化物态 > Fe- Mn 氧化物态 > 可交换态 > 有机质结合态。Zn 的碳酸盐态, Fe- Mn 氧化物态, 有机质结合态, 硫化物态分布相对较均匀, 分别占总量的 24.23%, 16.01%, 16.10%, 33.43%; 相对而言, 可交换态 Zn 和残渣态的 Zn 的含量较低, 仅占总量的 4.41% 和 5.81%; Zn 的赋存形态为硫化物态 > 碳酸盐态 > 有机质结合态 > Fe- Mn 氧化物态 > 残渣态 > 可交换态。

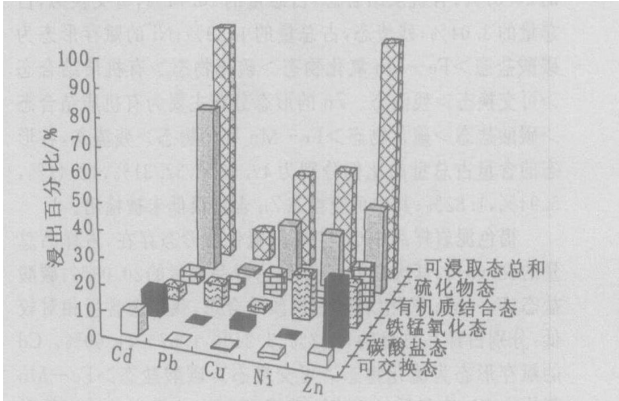


图 1 绿色泥岩样品中重金属的浸出情况

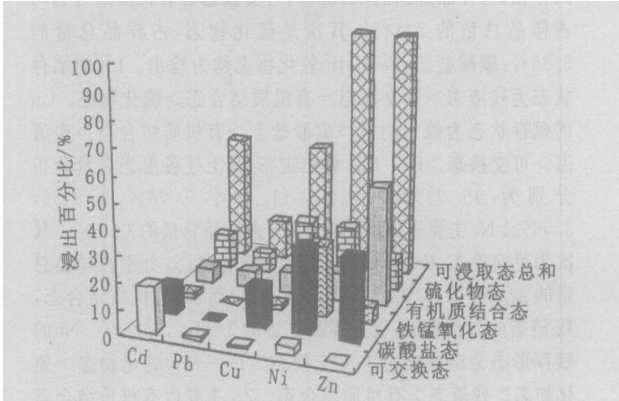


图 2 油母页岩中重金属的浸出情况

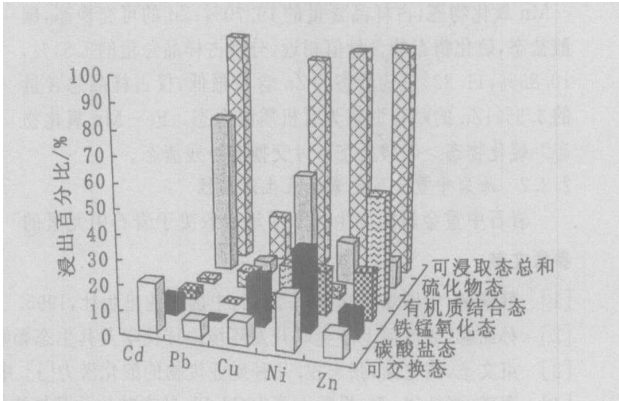


图 3 褐色泥岩中重金属的浸出情况

在油母页岩样品中, Cd 的形态分布为残渣态> 可交换态> 硫化物态> 碳酸盐态> 有机质结合态> Fe-Mn 氧化物态, 其上述各形态含量分布分别为: 50.00%, 18.02%, 13.90%, 11.12%, 5.56%, 1.39%。Pb 主要以残渣态的形式存在, 占总量的 83.79%; 以硫化物态和有机质结合态的形式存在的 Pb, 分别占总量的 8.10% 和 6.75%; 可交换态 Pb 仅占总量的 1.35%; 而 Pb 的碳酸盐态, Fe-Mn 氧化物态均未检出; Pb 的赋存状态为残渣态> 硫化物态> 有机质结合态> 可交换态。Cu 主要的存在形式为残渣态, 占样品总量的 49.91%; 碳酸盐态和硫化物态, 这两种形态的含量分别占总量的 16.31% 和 23.33%; 其可交换态, Fe-Mn 氧化物态, 有机质结合态的含量分别占样品总量的 0.522%, 1.72%, 8.21%; Cu 的赋存形态为残渣态> 硫化物态> 碳酸盐态> 有机质结合态> Fe-Mn 氧化物态> 可交换态。Ni 的碳酸盐态, Fe-Mn 氧化物态的含量较高, 分别占总量的 32.89%, 28.09%, 其余几种形态以含量高低分别为硫化物态, 占总量的 23.37%; 有机质结合态, 占总量的 10.71%; 可交换态, 占总量的 3.04%; 残渣态, 占总量的 1.89%; Ni 的赋存形态为碳酸盐态> Fe-Mn 氧化物态> 硫化物态> 有机质结合态> 可交换态> 残渣态。Zn 的形态分布主要为有机质结合态> 碳酸盐态> 硫化物态> Fe-Mn 氧化物态> 残渣态, 各形态的含量占总量的比例分别为 47.53%, 32.31%, 12.41%, 5.94%, 1.82%; 其中可交换态 Zn 含量很低未被检出。

褐色泥岩样品中 Cd 主要以硫化物形态存在, 占样品总量的 66.69%; 其次是可交换态, 占样品总量的 20.03%; 碳酸盐态、Fe-Mn 氧化物态、有机质结合态、残渣态含量相对较低, 分别占样品总量的 6.67%、3.34%、1.67%、1.60%。Cd 的赋存形态为硫化物态> 可交换态> 碳酸盐态> Fe-Mn 氧化物态> 有机质结合态> 残渣态。Pb 主要以残渣态的形式存在, 占样品总量的 80.36%; 可交换态和有机质结合态均占样品总量的 7.14%; 其次是硫化物态, 占样品总量的 5.36%; 碳酸盐态, Fe-Mn 氧化物态均为检出。Pb 的赋存状态为残渣态> 可交换态= 有机质结合态> 硫化物态。Cu 的赋存状态为硫化物态> 碳酸盐态> 有机质结合态> 残渣态> 可交换态> Fe-Mn 氧化物态, 其上述各形态含量分布分别为: 45.31%, 20.24%, 11.46%, 9.76%, 9.64%, 3.58%。Ni 主要以碳酸盐态存在, 占样品总量的 33.19%, 其次为可交换态, Fe-Mn 氧化物态, 硫化物态, 分别占样品总量的 22.00%, 18.33%, 17.94%, 相对而言, 有机质结合态, 残渣态的含量较低, 仅占样品总量的 3.28%, 5.26%。Ni 的赋存形态为碳酸盐态> 可交换态> Fe-Mn 氧化物态> 硫化物态> 残渣态> 有机质结合态。Zn 主要以有机质结合态的形态赋存, 该形态的含量占样品总量的 45.31%; 其次为 Fe-Mn 氧化物态, 占样品含量的 19.70%; Zn 的可交换态, 碳酸盐态, 硫化物态的含量值相近, 分别占样品总量的 9.51%, 10.86%, 11.32%; 残渣态的 Zn 含量最低, 仅占样品总含量的 3.3%; Zn 的赋存形态为有机质结合态> Fe-Mn 氧化物态> 硫化物态> 碳酸盐态> 可交换态> 残渣态。

2.2.2 原岩中重金属元素的表生活动性

岩石中重金属的表生化学活动性取决于岩石中元素的参考文献:

- [1] 韩德馨. 中国煤岩学[M]. 北京: 中国矿业出版社, 1995.
- [2] 孙丽娜. 碧流河上游金矿开发环境地球化学及其生态影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2002.
- [3] 束文圣, 黄立南, 张志权. 几种矿业废物的酸化潜力[J]. 中国环境科学, 1999, 19(5): 402-405.
- [4] 李瑛, 张桂银, 等. 根际土壤中 Cd、Pb 形态转化及其植物效应[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 316-319.

含量和赋存形态。由于即使是硝酸浸出的那部分元素, 在表生条件下经长时间作用也容易被风化而带出到表生环境, 而残留在浸取液的残渣中的那部分元素主要赋存于硅酸盐晶格中, 它们在表生环境下是稳定的^[8]。因此, 用 5 步顺序提取的元素含量总和(即可浸取态)可以代表元素在长期表生环境下的潜在化学活动性^[9]: 即可浸取态部分的潜在表生活动性大, 而未浸出的部分(即残渣态)元素形态在自然条件下是较稳定的。

对于绿色泥岩, Cd 和 Zn 的可浸取态之和分别为 95.2% 和 94.2%, 说明 Cd 和 Zn 的潜在表生活动性很大, 在表生风化过程中能够被活化而释放到表生环境中; Cu 和 Ni 的可浸出态之和分别为 37.9% 和 41.6%, 潜在表生活动性中等; 而 Pb 仅有 12.19% 的部分可被浸取出, 潜在化学活动性较小。而在油母页岩中, Ni 和 Zn 的潜在化学活动性很大, 分别达到 98.11% 和 98.18%, Cd 和 Cu 的潜在化学活动性中等, 可浸取态和残渣态各占 50%; Pb 的潜在化学活动性仍然较小, 为 16.21%。与绿色泥岩和油质页岩相对比, 褐色泥岩样品中 Cd、Cu、Ni 和 Zn 的潜在化学活动性均很大, 可被活化释放到表生环境中的比例分别为 98.4%、90.2%、94.7% 和 96.7%; 而三种样品相似的是 Pb 的潜在化学活动性较小, 仅有 19.6% 的部分可被活化带入表生环境。

不同岩石 Cd、Cu、Pb、Zn、Ni 可提取量计算表明, 绿色泥岩中 Cd 的可提取态总量为 3.946 mg/kg, 已远远超出土壤环境质量标准三级标准(1.5 mg/kg); 褐色泥岩可提取态总量为 1.474 mg/kg, 接近土壤环境质量标准三级标准; 油母页岩可提取态总量为 0.899 mg/kg, 大于土壤环境质量二级标准(0.6 mg/kg)。绿色泥岩和油母页岩的 Cu 可提取态总量分别为 748.7 mg/kg 和 1541.2 mg/kg, 分别是三级土壤标准(400 mg/kg) 1.87 倍和 3.85 倍; 褐色泥岩的 Cu 可提取态总量为 198.3 mg/kg, 低于土壤环境质量二级标准(300 mg/kg)。绿色泥岩、褐色泥岩和油母页岩中 Pb、Ni、Zn 的可提取态总量分别为 2.497 mg/kg、2.747 mg/kg、2.995 mg/kg、47.298 mg/kg、160.278 mg/kg、30.334 mg/kg 和 15.258 mg/kg、13.588 mg/kg、19.948 mg/kg, 都低于土壤环境质量二级标准。因此, 在自然界长期风化过程中, 将有较多的 Cd 和 Cu 进入到表生环境中, 对环境造成严重的危害。

3 结 论

通过对抚顺煤矿西露天采场裸露岩石污染潜势的研究表明, 绿色泥岩与褐色泥岩样品处于低度产酸范围, 油母页岩处于中高度产酸范围; 同时绿色泥岩, 褐色泥岩和油母页岩样品的 NAG-pH 值分别小于各自的初始 pH 值, 都存在进一步酸化的可能。

裸露岩石中 Cu、Pb、Ni、Zn、Cd 的顺序提取实验结果表明: Zn 的潜在表生活动性最大, 岩石中 95% 的 Zn 可在表生风化过程中释放到环境中去; Cd、Cu、Ni 的潜在表生活动性变化较大, 与岩石类型有关。Pb 的潜在表生活动性相对较小。

绿色泥岩中 Cd、Cu 和油母页岩的 Cu 的可提取态总量明显超出土壤环境质量标准三级标准, 在其长期的自然风化过程中, 对环境具有较大的潜在危害。

雨站点年降水量为例, 运用移动趋势面对其进行拟合, 其结果用二维可视化表达, 得到该地区降水等值线图, 图 3, 将结果用三维可视化表达, 得到降水趋势面图, 图 4。

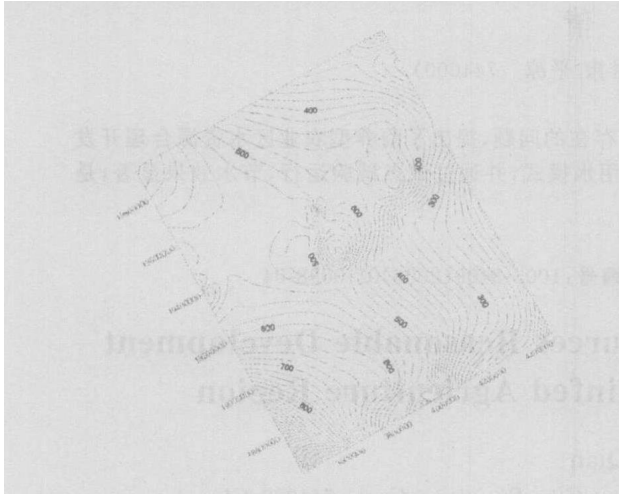


图 3 降水等值线图

从图 4 的三维显示中可直观地看出该地区从上到下雨量逐渐增大, 因为中部雨量站点分布比较少, 因此其内插出的雨量变化不大, 趋势面比较平缓, 降水趋势面图可直观的反映该地区降雨的变化, 如果要求总的降水量时, 可用移动趋势面在各自的范围内取双重积分可得。

参考文献:

[1] 丁太胜, 刘惠敏. 汛期强降水水面雨量分析和预报[J]. 气象科学, 2003, 23(3): 346– 351.
[2] 王名才. 大气科学常用公式[M]. 北京: 气象出版社, 1994. 518– 519.
[3] 李武阶, 王仁乔, 郑启松. 几种面雨量的计算方法在气象和水文上的应用比较[J]. 暴雨灾害, 2002, (10): 62– 67.
[4] 毕宝贵, 徐晶, 林建. 面雨量计算方法及其在海河流域的应用[J]. 气象, 2003, 29(8): 39– 42.
[5] 郭仁忠. 空间分析[M]. 武汉: 武汉测绘科技大学出版社, 2000.
[6] Goodchild M F. Spatial Using GIS[M]. California: NCGIA, 1994.
[7] Haining R. Spatial Data Analysis in the Social and Environmental Science[M]. Cambridge University Press, 1990.

(上接第 80 页)

[5] 李宇庆, 陈玲, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 154– 155.
[6] 王运泉. 煤中部分潜在毒害微量元素在表生环境下的化学活动性[D]. 北京: 中国矿业大学, 1994.
[7] L Fanfani, P Zuddas. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 58(2): 241– 248.
[8] Querol X, Juan R, Lopez Soler A , et al. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes[J]. Fuel, 1996, (7): 821.
[9] 冯新斌, 洪斌, 倪建宇. 煤中部分潜在毒害微量元素在表生环境下的化学活动性[J]. 环境科学学报, 1999, 19(4): 433– 437.

(上接第 86 页)

(3) 通过方案比选, 最终确定了在 178– 179 m 的缓坡平台上布置 33 根截面尺寸为 3 m × 4 m 抗滑桩辅以监测工程的综合治理方案, 该方案可为同类的边坡研究和治理工程提供一定的借鉴经验。

(4) 滑坡监测工作, 不论在滑坡的变形演化阶段还是工

参考文献:

[1] 张倬元, 王士天, 王兰生. 工程地质分析原理(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
[2] 三峡工程区地质灾害防治工作指挥部. 三峡库区三期地质灾害防治工程详细地质勘察技术要求[Z]. 2005.
[3] 三峡工程区地质灾害防治工作指挥部. 三峡库区三期地质灾害防治工程设计技术要求[Z]. 2005.
[4] 邹成杰. 天生桥二级水电站下山包滑坡稳定分析及工程治理[J]. 水利水电技术, 1994, (10): 27– 34.
[5] 吴亚子, 傅荣华, 王小群. 三峡库区奉节县某滑坡特征和稳定性分析[J]. 水土保持研究, 2005, 12(1): 125– 128.

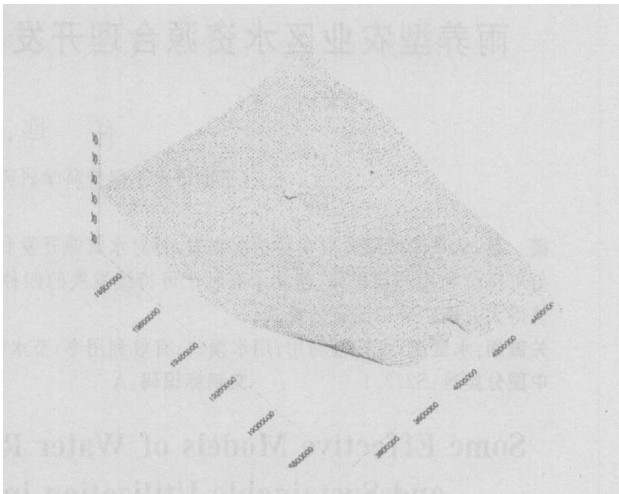


图 4 降水趋势面图

4 结 论

充分利用 GIS 的可视化特点, 采用移动趋势面对某一地区降水量进行拟合, 通过拟合结果与任意已知站点降水量进行比较, 最大相对误差为 8.8%, 平均相对误差为 5.1%, 与其它计算方法相比, 该方法的优点是可形象直观地反映某一地区的降水量变化趋势, 对于面雨量的计算也很有帮助, 为防洪决策部门提供了防洪依据。