

铜矿采矿废石重金属环境污染的淋溶实验研究

——以安徽铜陵凤凰山矿田药园山铜矿床为例

秦燕¹⁾ 徐晓春²⁾ 谢巧勤²⁾ 孙玉兵²⁾

1) 中国地质科学院研究生部, 北京 100037;

2) 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009

摘要 本文基于凤凰山铜矿田药园山矿床采矿废石的淋溶实验研究,着重探索表生环境下影响重金属淋滤迁移的因素,分析重金属在采矿废石中迁移转化的机制。动态淋滤实验考查了重金属从两种采矿废石中淋出的浓度与淋溶液的 pH 值、淋滤时间以及淋出液酸度的关系。结果表明,采矿废石中重金属淋滤强度随酸度的增加而逐渐增强,而淋滤出的重金属浓度并不总是随时间的延长而递减,同时实验研究也表明,淋溶采矿废石的排放水不一定是酸性的。因此,在评价矿山环境污染以及治理过程中要对当地雨水的平均 pH 值、所排放采矿废石的岩性以及废石的堆放时间进行综合考虑。

关键词 采矿废石, 重金属元素, 淋滤强度, pH 值

中图分类号: X141

文献标识码: A

文章编号: 1006-3021(2008)02-247-06

Leaching Experiments of Environmental Pollution Caused by Heavy Metals of Waste Rocks in the Copper Mine: a Case Study of the Yaoyuanshan Ore Deposit in the Fenghuangshan Copper Ore Field, Tongling, Anhui, China

QIN Yan¹⁾ XU Xiaochun²⁾ XIE Qiaoqin²⁾ SUN Yubing²⁾

1) Graduate School of CAGS, Beijing 100037;

2) School of Natural Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009

Abstract In this paper, waste rocks from the Yaoyuanshan ore deposit in Fenghuangshan copper ore field were taken as the main research object. Based on dynamical leaching experiments, the authors studied the factors affecting release and transfer of metals during the superficial geochemical procedure and the releasing and transferring characteristics of metals in waste rocks. Dynamic leaching experiments were made for detecting the heavy metal ion release law of waste rocks under different pH values and different lengths of leaching time. The results show that the leaching intensity increases with the decrease of pH, that the density of the metal does not necessarily decrease with lengthening of experimental time, and that the mine drainage is not exclusively acidic.

Key words waste rocks; heavy metals; leaching intensity; pH

矿山采矿废石的堆置不仅大量占用土地,而且是重金属及其他有害元素的主要载体,重金属及其他有害元素通过雨水淋滤、风化氧化等表生作用进入环境中,是破坏生态系统,威胁矿山环境质量的重

要因素(吴攀等,2001;蔡美芳等,2004)。近些年来,人们开始日益重视对矿山固体废弃物排放重金属影响因素的研究,并对矿石和废弃物做静置和动力学实验。蓝崇钰、束文圣等人研究了广东某硫化物矿

本文由国家科技支撑计划“南岭地区有色—贵重金属成矿潜力及综合探测技术示范研究”课题(编号:2006BAB01A01)、中国地质调查局“中国成矿体系综合研究”项目(编号:1212010733803)和“我国重要矿产和区域成矿规律研究”(编号:1212010535804)联合资助。

收稿日期:2007-07-04;改回日期:2007-10-15。责任编辑:刘志强。

第一作者简介:秦燕,女,1982年生,博士研究生,同位素地球化学专业;通讯地址:100037,北京市西城区百万庄大街26号;电话:010-68999048;E-mail:happyqinyan1982@163.com。

床铅锌尾矿的离子溶出规律(蓝崇钰等,1996;束文圣等,2001),刘桂建等研究了煤矸石中潜在有害微量元素的析出机制(刘桂建等,2001)。一些学者还探讨了金属矿山原生矿物、次生矿物的矿物学性质及其化学组分特征对重金属迁移的影响及其可能产生的环境问题(Cravota et al., 1999; Milu et al., 2002; Hammarstrom et al., 2003)。但研究多偏重于尾矿,对采矿废石的研究并不多见。本文在淋溶实验的基础上,研究了采矿废石在淋溶过程中重金属的析出机理、影响因素,并依此预测自然风化条件下废石的潜在环境效应。

我国铜矿床产地分布广,采矿历史悠久,不同历史时期开发的矿山都存在废石堆置问题。由于铜矿床中 Cu 的品位一般在 1% 以下,对于矽卡岩型和斑岩型铜矿来说,金属矿物含量一般不超过 20%。因此,铜矿山采掘量的绝大部分是废石。这部分堆置在地表的废石也或多或少含有重金属,这些重金属随着风吹雨淋被自然过程淋滤出来。那么,废石中重金属的淋滤受到哪些因素的制约,对环境污染的影响到底有多大,如何采取应对措施?这些都是迫切需要研究的现实问题。本文即以长江中下游铜多金属矿带中安徽铜陵凤凰山矿田的药园山铜矿为例进行了初步的研究。

1 地质背景

铜陵属亚热带湿润气候区,常年平均气温为 16.2℃,年平均降雨量约为 1390 mm。长期以来,铜陵市是全国“酸控区”之一,每年酸雨频率很高,2004 年高达 69.4%,降水 pH 值平均为 4.46(左振鲁,2001)。凤凰山位于铜陵市东南约 35 km 处,凤凰山铜矿地处新屋里盆地,盆地中心为燕山晚期新屋里岩体。药园山铜矿床位于凤凰山铜矿田的南部,为矿山的主要开采部位。矿石工业类型以铜铁矿石和含铜矽卡岩矿石为主。上盘围岩为花岗岩闪长岩,下盘围岩为大理岩(舒礼智等,1998)。药园山铜矿床为接触交代(矽卡岩)型富铜矿床,赋存于凤凰山岩体西部及西南接触带中。矿体形态变化较大,透镜状至似板状,沿走向及倾向上有膨胀、收缩、尖灭等现象。主矿体矿量一般在百万吨以上,而较小的矿体仅数千吨(赵守恒,2003)。

2 实验材料与方法

2.1 样品采集和处理

药园山铜矿床为接触交代型矿床,矿石类型主

表 1 样品中重金属元素的含量/mg·kg⁻¹

Table 1 The contents of heavy metal elements in samples/mg·kg⁻¹

样号	废石类型	Cu	Zn	Pb	Cd
YYS1	大理岩型	1233	606.0	480.0	10.43
YYS2	闪长岩型	1265	584.5	501.5	9.97

要有原岩为闪长岩的矽卡岩型矿石和原岩为石灰岩的大理岩型矿石。据此,作者在药园山铜矿床露天采坑外围的废石堆场采集了两种不同类型的废石样品,分别为大理岩型废石(YYS1)和闪长岩型废石(YYS2)。采集的样品用双层塑料袋盛装。所采废石样品经自然风干,用碎石盘碎样,过 5 目尼龙筛,过筛后混匀,贮于塑料袋中备用。经分析测定两种废石中主要重金属含量(表 1)。

2.2 实验步骤

采用动态柱式淋滤实验,淋溶柱内装有废石 80 g(过 5 目筛),淋溶柱放置室内,淋溶前用去离子水浸润淋溶柱内的废石,使其含水饱和。每天分别以 pH 值为 2、4、6、8 的淋溶液淋溶(用浓硝酸和碳酸钠调节 pH 值)。淋滤速度保持 15 ml/h 左右。淋溶期间室内温度保持在(25±5)℃。淋溶历时 42 d,淋溶液的总使用量与废石样的质量比为约 30:1,每 7 d 作为 1 个周期集中收集渗滤液,渗滤液的 pH 值立即用 pH 计测定,然后滴加硝酸密封保存,用原子吸收分光光度计测定 Cd、Cu、Pb 浓度(鲍士旦,2000),用 721 分光光度计测定 Zn 浓度。

3 实验结果与讨论

3.1 淋溶液初始 pH 值对离子溶出的影响

由于重金属元素在不同的废石样品中的含量不同,所以根据淋滤液中元素的浓度很难直接对其淋滤效果进行对比和评判。为了准确对比不同浓度样品中重金属元素在淋滤过程中的淋出速度和程度,本次工作中引入淋滤强度的概念,淋滤强度采用(Wang et al., 1994)建立的模型:

$$L_x = \frac{\alpha_x \cdot V \cdot 10^3}{A_x \cdot M \cdot t} \quad (1)$$

式中, L_x 为 x 元素的淋滤强度; α_x 为 x 元素在渗滤液中的浓度(mg/l); V 为淋出液总体积(L); A_x 为 x 元素在样品中的浓度(mg/g); M 为样品总重量(g), t 为淋滤时间(d)。

采矿废石中重金属元素淋溶过程中的淋滤强度与酸碱度有着密切的关系。两种废石样品中重金属

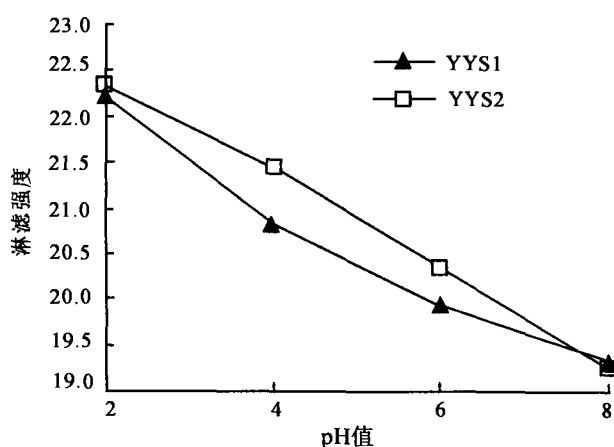


图1 废石中Cu淋滤强度与pH值的关系

Fig. 1 The relationship between leaching intensity of Cu and pH

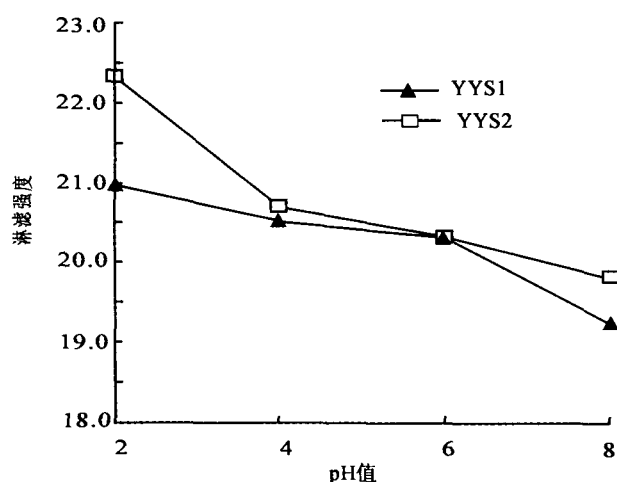


图2 废石中Pb淋滤强度与pH值的关系

Fig. 2 The relationship between leaching intensity of Pb and pH

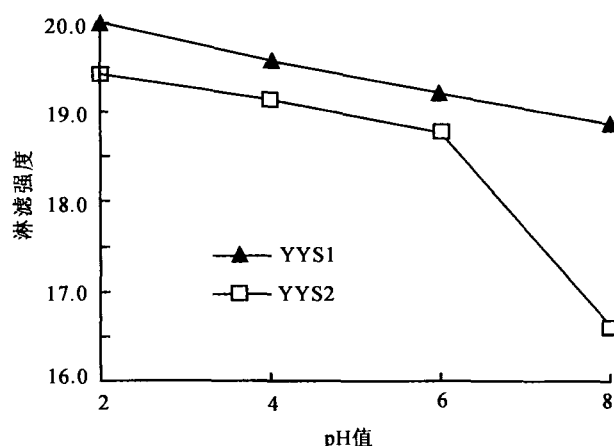


图3 废石中Cd淋滤强度与pH值的关系

Fig. 3 The relationship between leaching intensity of Cd and pH

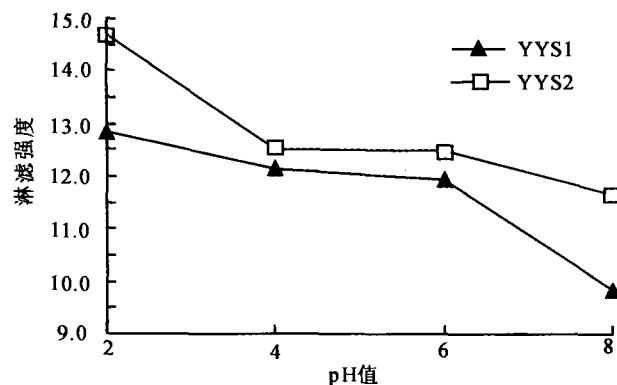


图4 废石中Zn淋滤强度与pH的关系

Fig. 4 The relationship between leaching intensity of Zn and pH

元素淋滤强度随不同pH值淋滤液变化见图1~图4。

由图1~4图可见,用不同pH值淋溶液淋溶时,废石中的重金属的淋滤强度不同,二者有着密切的关系:

(1)随着淋溶液pH值的升高,即酸度的减弱,重金属元素的淋滤强度随之减弱。在偏酸性的淋溶液条件下,重金属元素Cu的淋滤强度最大,最容易从废石中释放出来,其次是Cd、Pb、Zn。但是在pH值为6和8时Cu的淋滤强度略小于Cd。

(2)不同重金属元素受淋溶液pH影响不同。通过斜率可以看出重金属Cu的淋滤强度变化受酸淋溶的影响比较大。

(3)不同类型废石中重金属在相同的酸度条件下淋滤强度不同。Cu、Cd、Zn的淋滤强度在样品YYS2中均高于样品YYS1,Pb的淋滤强度在样品YYS1中最高。

淋滤实验结果表明,废石类型及其矿石矿物组成特征影响其中的重金属元素的淋滤析出。酸性溶液会大量溶解碳酸盐矿物,如方解石,大理岩的组成矿物,所以其中的重金属较多淋出,其淋滤强度也高;而硅酸盐、氧化物等矿物难以溶解,只是表面吸附的少量重金属被溶解析出。因此,大部分重金属均表现出在大理岩型废石中淋滤强度高于闪长岩型废石。

由此可见,在有害重金属从废石中迁移释放的过程中,淋溶液的酸度对其淋滤强度的影响比较大。

在酸性环境中,特别是酸雨地区,由于酸性增强,

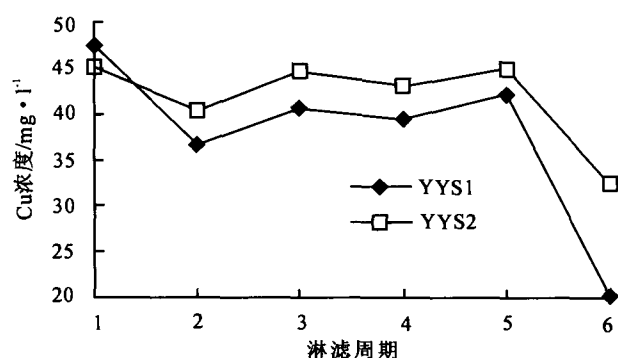


图 5 重金属元素 Cu 浓度随时间变化

Fig. 5 Variation of Cu concentration with time

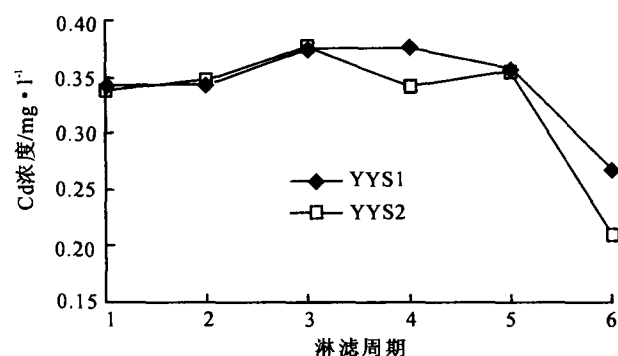


图 7 渗滤液中重金属 Pb 浓度随时间变化

Fig. 7 Variation of Pb concentration with time

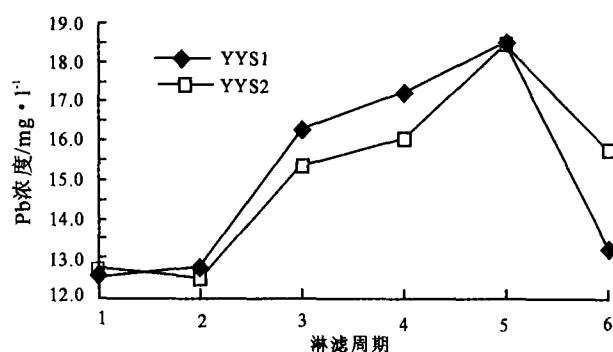


图 6 重金属元素 Cd 浓度随时间变化

Fig. 6 Variation of Cd concentration with time

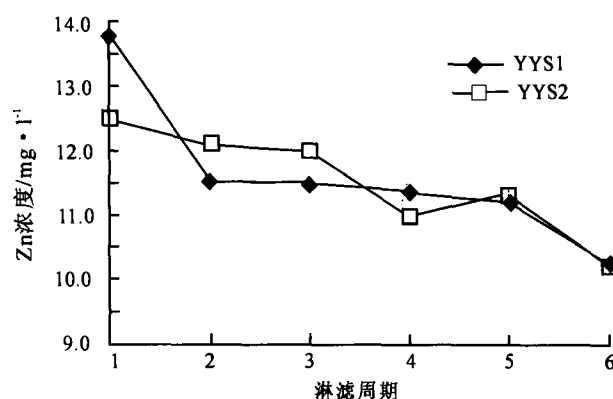


图 8 渗滤液中重金属 Zn 浓度随时间变化

Fig. 8 Variation of Zn concentration with time

有害重金属极易从固体废弃物岩石中析出,并随溶液一起进入地表水或浅层地下水环境,加重了水体的酸化程度,从而对植被、生态、建筑和人类生活环境造成严重污染和危害,因此加强酸雨防治是金属矿区的重要任务。

3.2 时间对废石中重金属释放的影响

作者对两种不同废石样品用 pH 值为 5 的溶液连续进行 6 个周期的淋溶实验,淋滤出的重金属浓度随时间变化情况见图 5~图 8:

从图 5~图 8 可以看出,随着时间的延长,淋出的重金属浓度并不都是逐渐减小的。滤液中重金属元素 Cd 和 Pb 的浓度变化均为先增大再逐渐减小的趋势,溶液中 Cu 的变化则呈现不规则变化,Zn 元素表现为随着时间的延长淋滤液中浓度递减。

综合实验数据、实验条件和废石的性状,对大理岩型废石中 Cd 和 Pb 的淋滤结果可作如下解释:在实验进行的最初 2~3 个周期内,淋滤液在废石样品中不断渗透,与废石样品发生反应,使得一定数量的重金属被淋出,但在这个阶段中,所加入的溶液在没

与金属硫化物发生反应之前首先是与样品中的碳酸盐矿物如方解石等发生反应,即加入的酸性溶液首先是起到一个中和的作用,所以在前几个周期淋滤液中重金属浓度不会达到最大值。但是随着淋滤的进行,当废石中方解石含量逐渐减小,柱中的反应主要是硫化物的氧化,因此各重金属淋出的量会逐渐增大并在一定时期内淋出量达到一个最大值。

虽然废石中的重金属元素并不都是在淋溶初期浓度最大,但可发现随着淋溶时间的延长,其在各处理的渗滤液浓度最终都会呈逐渐降低的趋势。

3.3 淋滤液酸度的变化

以下折线图给出的分别是样品 YYS1 和 YYS2 6 个周期淋滤液的酸度变化。总体上来看,淋滤液的 pH 值是随着反应时间的增大而逐渐减小的,这样的结果与前人对尾矿堆所做的野外调查和室内的模拟研究结果(胡宏伟等,1999)一致。

通过两种废石样品淋滤液 pH 值折线图,可以看出:

(1)淋溶期间,渗滤液均为碱性,即矿山排放水

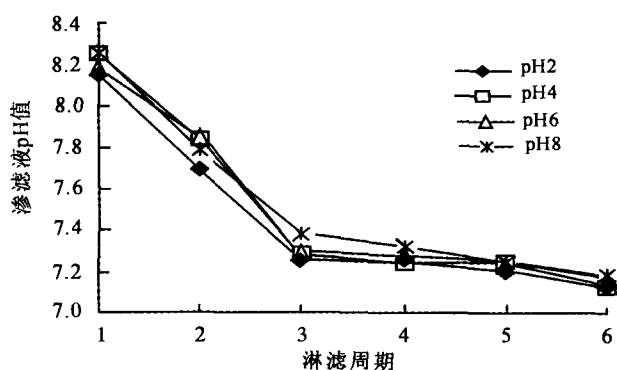


图9 样品 YYS1 淋溶渗滤液的 pH 值随时间变化

Fig. 9 pH of leaching solution versus leaching time in YYS1

不一定是酸性的。矿山废石是否产生酸性排水和重金属释放不是主要取决于碳酸盐含量(余平, 2002),而是取决于矿床脉石矿物、赋矿的岩石和其次生蚀变矿物的缓冲能力,所采集样品分别为大理岩和闪长岩型废石,内含的矿物主要是石榴子石和方解石,在反应初期所淋溶液会先和矿物中的碳酸盐发生中和反应,所以淋滤液会呈碱性。

(2)随着反应时间的延长淋滤液的酸度从偏碱性逐步降低,到第4和第5周期会出现一种平衡的趋势。在用 pH 值 2~8 的淋溶液处理以后,在最后的两个周期,淋滤液的 pH 值保持在 7.15~7.30 之间,为弱酸性。可见废石的渗滤液对外界溶液 pH 值的变化具有一定的缓冲作用。

4 结论与讨论

通过以上研究,得到的主要结论如下:

(1)重金属淋滤强度随 pH 值减小而增强,即酸性增强,其淋滤强度也加大。

(2)两种废石样品中重金属元素淋滤强度均表现出随着酸度升高而增强。Cu、Cd、Zn 的淋滤强度在样品 YYS2 中均高于样品 YYS1, Pb 的淋滤强度在样品 YYS1 中最高,可见废石样品的性质特征影响重金属迁移转化。

(3)废石中重金属的淋出并不都是随时间的延长而递减。

(4)在动态淋滤实验的6个周期过程中,渗滤液 pH 值一直保持在碱性范围。随着时间的推移,渗滤液 pH 值有减小趋势,向中性演化。

将实验结果置于环境背景中考虑,如果该两种废石样品受到类似于淋滤液酸度的酸雨污染,首先在不同酸度下这些废石淋滤出来的总量会有区别;其次,废石场中的废石受到酸雨的影响在初期不是

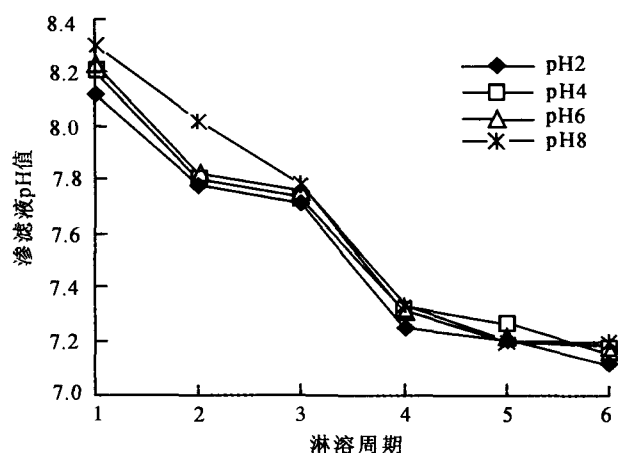


图10 样品 YYS2 淋溶渗滤液的 pH 值变化

Fig. 10 pH of leaching solution versus leaching time in YYS2

很明显,而在一定时间之后所淋滤出来的重金属才会达到最大值,所以废石场中的废石不应该堆积过长时间,应该及时处理,以免对环境造成更大的危害。而且根据前人研究(徐晓春等,2005),含硫化物的矿石具有一定的酸产生潜力,即使在天然雨水的淋滤下也会产生酸性矿山排水,加剧对采矿废石中重金属的淋滤。

综上所述,在自然环境中,采矿废石中的重金属在雨水淋滤过程中的迁移转化受到降水(酸雨)pH 值、淋滤时间以及采矿废石岩性的影响;矿山是否产生酸性废水主要由采矿废石岩性所决定;同时渗滤液的酸度、重金属离子形态的转变以及废石中所含矿物物相的变化都是相互影响的。所以在评价矿山环境污染以及治理过程中要对当地雨水的平均 pH 值、所排放采矿废石的岩性以及废石的堆放时间进行综合考虑。

致谢 中国地质科学院矿产资源研究所王登红在繁忙的工作中抽出时间,认真审阅了本文,并就文章的修改提出了建设性意见,谨致谢意!

参考文献

- 鲍士旦. 2000. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 150~183.
- 蔡美芳, 党志, 文震, 周建民. 2004. 矿区土壤中重金属危害性评估[J]. 生态环境, 13(1): 6~8.
- 胡宏伟, 束文圣, 蓝崇钰, 王伯荪. 1999. 乐昌铅锌尾矿的酸化及重金属淋出的淋溶实验研究[J]. 环境科学与技术, (3): 1~3.
- 蓝崇钰, 束文圣, 张志权. 1996. 酸性淋溶对铅锌尾矿金属行为的影响及植物毒性[J]. 中国环境科学, 12(6): 461~465.
- 刘桂建, 杨萍, 彭子成, 吴恩江, 王桂梁. 2001. 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, 7(4):449~457.
- 舒礼智, 刑加勇, 张继春. 1998. 凤凰山铜矿药园山矿段地压活动的研究[J]. 矿业研究与开发, 18(2):8~10.
- 束文圣, 张志权, 蓝崇钰. 2001. 广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力[J]. 环境科学, 22(3):114~117.
- 吴攀, 刘从强, 杨元根, 张国平. 2001. 矿山环境中(重)金属的释放地球化学及其环境效应[J]. 矿物学报, 21(2):213~217.
- 徐晓春, 陈芳, 王军, 谢巧勤, 陆三明, 吴文涛, 陈天虎. 2005. 铜陵矿山酸性排水及固体废弃物中的重金属元素[J]. 岩石矿物学杂志, 24(6):591~597.
- 余平. 2002. 采矿环境地球化学研究[J]. 矿产与地质, 16(6):360~363.
- 赵守恒. 2003. 凤凰山铜矿药园山铜矿床探采对比分析[J]. 有色矿山, 32(4):1~2.
- 左振鲁. 2001. 铜陵鸡冠山硫铁矿废矿堆积区重金属分布与磁化率变化[J]. 岩石矿物学杂志, 20(2):199~200.
- Guiliang. 2001. Study on Leaching of Potentially Hazardous Trace Elements from Coal - Waste Rocks[J]. Geological Journal of China Universities, 7(4): 449~457 (in Chinese with English abstract).
- MILU V, LEROY J L, PERFFERT C. 2002. Water contamination down stream from a copper mine in the Apuseni Mountains Romania[J]. Environmental Geology, 42: 773~782.
- SHU Lizhi, XING Jiayong, ZHANG Jichun. 1998. Research on Ground Pressure Activities of Yaoyuanshan Ore Section in Fenghuangshan Copper Mine[J]. Mining Research and Development, 18(2): 8 (in Chinese with English abstract).
- SHU Wensheng, ZHANG Zhiqian, LAN Chongyu. 2001. Acid Producing Potential of a Lead/Zinc Mine Tailings at Lechang, Guangdong Province[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 22(3): 114~117 (in Chinese with English abstract).
- WANG L, REDDY K J, MUNN L C. 1994. Geochemical modeling for predicting potential solid phases controlling the dissolved molybdenum in coal overburden, Powder River 53 Basin, WY, USA[J]. Applied Geochemistry, 9: 37~43.
- WU Pan, LIU Congqiang, YANG Yuangen, ZHANG Guoping. 2001. Release and transport of (heavy) metals and their environment effect in mining activities[J]. Acta Mineralogica Sinica, 21(2): 213~217 (in Chinese with English abstract).
- XU Xiaochun, CHEN Fang, WANG Jun, XIE Qiaolin, LU Sanming, WU Wentao, CHEN Tianhu. 2005. Acid Mine Drainage and Heavy Metal Elements of Solid Waste in Tongling Mines[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 24(6): 591~597 (in Chinese with English abstract).
- YU Ping. 2002. Geochemical Research on Mining Environment[J]. Mineral resources and geology, 16(6): 360~363 (in Chinese with English abstract).
- ZHAO Shouheng. 2003. Comparison and analysis of prospecting - mining about Yaoyuanshan copper deposit in Fenghuangshan Copper Mine[J]. Nonferrous Mines, 32(4): 1~2 (in Chinese with English abstract).
- ZUO Zhenlu. 2001. Distribution of Heavy Metals and Variation in Magnetic Susceptibility in Iron Sulfide Waste Ore Dump at Jiguan-shan, Tongling[J]. Acta Petrologica Et. Mineralogica, 20(2): 199~200 (in Chinese with English abstract).
- BAO Shidan. 2000. Soil and Agricultural Chemistry Analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 150~183 (in Chinese).
- CAI Meifang, DANG Zhi, WEN Zhen, ZHOU Jianmin. 2004. Risk assessment of heavy metals contamination of soils around mining area[J]. Ecology and Environment, 13(1): 6~8 (in Chinese with English abstract).
- CRAVOTA C A, TRAHAN M K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage[J]. Applied Geochemistry, 14(5): 581~606.
- HAMMARSTROM J M, SEAL R R, JOHN A L. 2003. Weathering of sulfidic shale and copper mine waste: Secondary minerals and metal cycling in Great Smoky Mountains National park, Tennessee and North Carolina, USA[J]. Environmental Geology, 45: 35~57.
- HU Hongwei, SHU Wensheng, LAN Chongyu, WANG Bosun. 1999. Studies on acid forming and heavy metal mobility of Lechang Pb/Zn mine tailings in lysimeters[J]. Environmental Science and Technology, 3:1~3(in Chinese with English abstract).
- LAN Chongyu, SHU Wensheng, ZHANG Zhiqian. 1996. Effects of acid leaching on heavy metals mobility of Pb/Zn tailings and the phyto toxicity of leachate[J]. China Environmental Science, 12(6): 461~465 (in Chinese with English abstract).
- LIU Guijian, YANG Pingyue, PENG Zicheng, WU Enjiang, WANG