

铜陵矿山酸性排水及固体废弃物中的重金属元素

徐晓春, 陈芳, 王军, 谢巧勤, 陆三明, 吴文涛, 陈天虎

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要: 在调查中国铜陵凤凰山铜矿和新桥硫铁矿两种不同类型矿山固体废弃物特征的基础上, 研究了矿山尾矿和废石产生酸性排水的可能性及其差异以及矿山固体废弃物中重金属元素的赋存形式。结果表明, 凤凰山铜矿的尾矿基本不产生矿山酸性排水, 而新桥硫铁矿采矿废石产生矿山酸性排水, 并且凤凰山铜矿的尾矿和新桥硫铁矿采矿废石中重金属元素的赋存形式也有差异, 前者重金属 Cu、Pb、Zn、Cd、As、Hg 主要赋存于硅酸盐态中, 而后者在还原态中有较高的含量, 这反映了在地表条件下尾矿中大量重金属元素已经发生了迁移, 而采矿废石已经开始氧化, 且酸性排水的存在更有利于废石中重金属元素的迁移和扩散, 进而导致矿区周围环境的污染。

关键词: 矿山酸性排水; 固体废弃物; 重金属污染; 中国铜陵

中图分类号: P579; P618.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0591-07

Acid mine drainage and heavy metal elements of solid waste in Tongling mines

XU Xiao_chun, CHEN Fang, WANG Jun, XIE Qiao_qin, LU San_ming, WU Wen_tao and CHEN Tian_hu

(School of Resources and Environment Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: On the basis of investigating characteristics of solid wastes in two different kinds of mines, i. e., the Fenghuangshan copper mine and the Xinqiao pyrite mine in Tongling, the possibility of acid drainage of the mine tailings and the waste rocks and the difference in acid drainage between these two sorts of materials are discussed, and the modes of occurrence of heavy metal elements in the mine solid waste are also studied. The results indicate that the Fenghuangshan copper mine on the whole does not produce AMD, whereas the Xinqiao pyrite mine produces such materials. What is more, the modes of occurrence of heavy metal elements in the tailings of the Fenghuangshan copper mine are different from those in the mining waste rocks of the Xinqiao pyrite mine. In the former, the toxic heavy metals such as Cu, Pb, Zn, Cd, As and Hg mostly exist in the slag phase, while in the latter, the deoxidization state has much higher content, which suggests that large amounts of heavy metals have migrated in the tailings, and minerals in the waste rocks have begun to oxidize at the surface. The existence of AMD is beneficial to the migration and spread of the heavy metals in mining waste rocks, and hence leads to the environment pollution of the surrounding areas.

Key words: acid mine drainage; solid waste material; heavy metal pollution; Tongling

矿产资源的开发和利用给人类社会带来了巨大的经济效益,但同时也是环境中重金属污染的最重要来源之一。采矿活动包括矿石的采掘、运输以及矿石加工过程中的磨碎、洗矿、富集和尾矿处理等,这些过程和工序可伴生出大量污染物如尾矿、废石和选矿废水等,导致矿区周围土壤环境、水环境(包括地下水)和大气环境的污染,从而影响附近居民的身体健康。目前国内外对矿山环境的研究日益重视,许多国家已经对采矿业造成的土壤、植物、水体等的污染进行了大量的研究(Thornton, 1980; Fuge, *et al.*, 1989; Merrington and

Alloway, 1994; Pestana *et al.*, 1997; Woo, *et al.*, 2001; Earman *et al.*, 2004),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元素迁移的影响及其可能产生的环境问题(Milu, 2002; Hammarstrom, *et al.*, 2003);我国学者也对尾矿库周围土壤中重金属元素的存在形态、分布特征、复垦和生物修复及再利用等开展了有限的和初步的研究(刘付程等, 1999; 王亚平等, 2000; 黄铭洪等, 2003; 魏树和等, 2004)。

本项研究旨在调查铜陵矿区凤凰山铜矿和新桥硫铁矿

收稿日期: 2005-07-19; 修订日期: 2005-08-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40472052)

作者简介: 徐晓春(1961-),男,教授,博士生导师,长期从事矿物学岩石学矿床学和环境地球化学工作。

两种不同类型矿山固体废弃物特征,对比两类不同矿山开采导致的矿山固体废弃物产生酸性矿山排水及其中重金属元素的赋存形式,查明不同矿山开采活动导致重金属对矿区周围环境的影响程度和差异,以指导矿山的污染防治。

1 研究区概况

铜陵是一座在矿产资源开发基础上发展起来的新兴工业城市,其采矿历史可以追溯到3000多年前的西周时期。20世纪60年代以后随着我国社会经济的快速发展,采矿活动日益兴盛,目前该区仍在进行大规模的采矿活动。铜陵市东郊是铜陵有色金属矿山开采区的一部分,该区南部是尚在开采的凤凰山铜矿,中部有正在开采的新桥硫铁矿,北部是农田和水网,河流和水网与长江相连。

凤凰山铜矿是以含铜为主,伴生金、银、铁、硫的多金属矿床,是一个由岩浆热液充填交代形成的砂卡岩型矿床,围岩主要是碳酸盐岩,原矿中的主要金属矿物为磁铁矿、菱铁矿、黄铁矿、赤铁矿,其次为黄铜矿、磁黄铁矿、褐铁矿,此外尚有少量的斑铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉铜矿、铜蓝、含砷黝铜矿等。矿山建有两个大型尾矿库,其一是林冲尾矿库,占地面积16650 m²,尾矿库库容120万 m³,于1970年6月开始正式服

役,到1980年底达到设计库容,现已停止使用,目前已经复垦种植了油菜、丹皮等经济作物。其二是相思谷尾矿库,目前正在服役,占地45000 m²,库容475万 m³。

新桥硫铁矿为一大型含铜黄铁矿矿床,除主元素Cu、Fe、S外,伴生有多种贵金属及稀有金属元素和分散元素。矿体主要以层状或似层状赋存于砂页岩中,原矿的主要金属矿物为黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿、赤铁矿、方铅矿、铁闪锌矿、磁黄铁矿、胶状黄铁矿、辉铜矿、斑铜矿、黝铜矿、硫盐类。矿山采用坑采和露采两种方式开采矿石,露采剥离的废石堆积在矿山附近山坡,部分回填采矿坑道,矿石分选Cu、Au和Ag后的硫精砂运送外地制造硫酸,故无尾矿产生。

由于凤凰山铜矿和新桥硫铁矿地质特征极不相同,矿石的矿物成分和化学成分也有很大的差异,因此矿山开采形成的固体废弃物也不同。这种差异对于矿山酸性排水的产生及重金属元素的迁移和扩散可能都有重要影响。表1列出了两个矿山原矿的化学成分,从中可以看出,凤凰山铜矿和新桥硫铁矿中的化学成分中差别较大的是Cu、S、CaO,凤凰山铜矿Cu、CaO的含量分别约是新桥硫铁矿的3.2倍和3.3倍,而新桥硫铁矿S的含量约是凤凰山铜矿的10.3倍。毫无疑问,矿山固体废弃物中重金属的含量与矿床原矿中相应元素的含量密切相关,特别是废石中的重金属元素和无用的氧化物。

表1 原矿主要化学成分分析结果
Table 1 Chemical components of the crude ores

矿 山	Au	Ag	Cu	S	Fe	Pb	Zn	As	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CO ₂
	w _B /10 ⁻⁶													
凤凰山铜矿	0.73	16.60	1.27	3.53	31.47	0.057	0.121	0.014	9.99	1.51	1.59	16.32	0.128	10.53
新桥硫铁矿	0.82	14.00	0.40	36.27	33.73	0.067	0.21	0.054	3.06	1.44	2.85	14.12	0.063	6.89

凤凰山铜矿数据引自柳红等(2001);新桥硫铁矿数据引自王中明(2000)。

2 样品采集和处理

本次分别在凤凰山铜矿已经复垦的林冲尾矿库和正在服役的相思谷尾矿库采取尾矿样品,在新桥硫铁矿采取废石样品。在林冲尾矿库选取若干采样点,按10 cm和20 cm深度的间隔取样;在相思谷尾矿库中取样深度为地表以下15 cm处;废石样是在废石场大致按颜色随机采取的。尾矿样用铁锹掏坑,用不锈钢泥刀和锅勺采集,样品用双层聚乙烯塑料袋盛装带回,然后将样品装入干净的布袋中,放入25℃的恒温箱烘干,5天后取出,筛去大于2 mm的碎物,用玛瑙研钵磨碎至200目。废石样用铁锤砸碎,再用玛瑙研钵磨碎至200目。磨碎的粉末样用样袋保存待用。

3 样品测试和实验结果

3.1 样品的酸中和潜力实验及产生酸性矿山排水的可能性

酸性矿山排水(AMD)是指pH值小于5,产于尾矿堆、废石堆或暴露的硫化物矿石氧化形成的水体。其酸度并非最主

要的问题,其溶解的成分可能导致有害影响。酸性矿山排水不但溶解大量可溶性的Fe、Mn、Ca、Mg、Al、SO₄²⁻,而且还溶解重金属Pb、Cu、Zn、Ni、Co、Cr、As、Hg和Cd等,浑浊不清,颜色异常,处置不当可能污染地下水,导致土壤和水生态环境严重恶化(许乃政等,2001)。通常,矿山环境中最主要的硫化物是黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等,这些金属硫化物矿物在淋滤作用下会产生含有高浓度重金属的酸性矿山排水(Aykol, 2003)。但金属矿山是否产生酸性矿山排水,起决定性作用的并不是普遍认为的金属硫化物的含量,而是尾矿或废石中的碳酸盐含量(Barclay, 1998),即起中和作用的碱性物质成分的含量。

产酸能力(AP)和酸中和潜力(NP)是金属硫化物矿山开采安全性评价中的重要指标之一。当AP>NP时,则可能会产生酸性排水。目前,预测酸性矿山排水可能性的方法主要有实验室静态实验测试法和动态实验测试法。由于动态实验方法还不完善,所以静态实验测试方法仍被广泛运用。具体的测试法有:Sobek等(1978)提出的酸中和潜力法,Lawrence

等(1997)提出的改进中和潜力酸碱计数法和 Lapakko(1994)提出的碳酸盐中和潜力法, Paktunc(1999)提出了基于矿物学约束条件下的静态测试方法。普遍认为 Sobek 等(1978)提出的酸中和潜力法测试条件不符合实际的野外环境, 得到的结果是最大的产酸能力和酸中和潜力, 而 Lapakko 的碳酸盐中和潜力法忽略了样品中具有反应能力的硅酸盐矿物的贡献, 所以测试结果的正确性和意义引起了广泛的争论(李援等, 2003)。

本项研究中, 尾矿和废石样品中的 S 元素含量采用非水滴定燃烧法测定, 产酸能力按 Sobek 等(1978)的计算方法得到, 为最大产酸能力, 由硫含量计算得出, 单位为 $\text{kg}(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{t}$, 换算为 $\text{kg}(\text{CaCO}_3)/\text{t}$, 结果列于表 2。酸中和潜力按照 Lawrence 和 Wang(1997)提出的改进酸碱计数测试法的步骤进行实验: 称取实验样品 2 g, 记录消耗的 HCl (1.0 mol/L) 和 NaOH (0.1 mol/L) 的体积 (mL), 并由公式 $\text{NP} = 50(V_{\text{HCl}} \cdot$

$C_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) / m_{\text{样品}}$ 计算 NP 值。实验结果一并列于表 2。

从表中可以看出, 凤凰山矿林冲和相思谷尾矿库尾矿样品的酸中和潜力均较大, 反映尾矿中有较多的碱性成分, 特别是 CaO , 而且酸中和潜力都大于其产酸能力 ($\text{NP} > \text{AP}$), 故不产生酸性排水; 而新桥硫铁矿随机采取的 7 个样品中, S 的含量差异很大, 为 0.04% ~ 3.44%, 由此计算的产酸能力差异也较大, 而且, 随机采取的废石样品矿物组成不同, 酸中和潜力差异也很大。1 个样品酸中和潜力大于产酸能力 ($\text{NP} > \text{AP}$), 无酸性排水产生, 2 个样品酸中和潜力接近产酸能力, 其余样品均为 $\text{NP} < \text{AP}$, 即都产生酸性排水。结合新桥硫铁矿矿床地质特征, 该矿床围岩主要岩性为砂页岩, 较少碳酸盐岩, 与上述随机采取的样品情况大体一致, 而在化学成分上则含较少的 CaO (表 1)。因此可推断新桥硫铁矿的采矿废石产生矿山酸性排水。

表 2 尾矿和废石样品改进的酸碱计数法的测试结果及产酸可能性

Table 2 Analytical results of tailing and the waste rock samples by the improved neutralization potential acid-alkali counting method and the possibility of producing AMD

样品	凤凰山铜矿尾矿						新桥硫铁矿废石						
	LCH_4_9	LCH_4_8	LCH_4_5	LCH_4_1	XSG_1	XSG_2	石_XQ_1	石_XQ_2	石_XQ_3	石_XQ_4	石_XQ_5	石_XQ_6	石_XQ_7
w(S)/%	1.67	1.67	1.67	1.67	2.24	2.24	0.42	0.04	0.05	1.42	0.62	0.33	3.44
AP	52.14	52.14	52.14	52.14	69.94	69.94	13.12	1.20	1.56	44.37	19.37	10.31	107.5
V_{HCl}/mL	9.54	9.35	9.41	5.59	9.21	8.15	2.40	2.40	2.40	2.00	4.20	2.10	2.50
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	17.86	18.97	15.50	10.94	15.49	15.09	23.00	23.70	23.20	11.90	0.60	20.40	23.60
NP	191.27	183.92	196.11	110.49	188.72	165.61	2.50	0.75	2.00	20.25	103.50	1.50	3.50
产生 AMD 可能性	不产生	不产生	不产生	不产生	不产生	不产生	产生	不确定	不确定	产生	不产生	产生	产生

注: LCH_4_9、LCH_4_8、LCH_4_5、LCH_4_1 分别取自林冲尾矿库 4[#] 采样点地表以下 130、110、50、10 cm; XSG_1 和 XSG_2 取自相思谷尾矿库表面以下 15 cm; S 含量分别为 2 个尾矿样品分析结果的平均值。

3.2 废石、尾矿样品中的重金属元素赋存形式实验及结果

由重金属元素总量来确定其对环境的危害性只是一个笼统的方法。在表生条件下矿山固体废弃物中重金属元素的赋存形式控制了它对环境的危害程度, 不同赋存状态的重金属元素含量, 决定了它们与生物相互作用及向其他状态转化的难易程度。因此, 确定矿山固体废弃物中重金属元素的赋存形式, 对于确定其对尾矿库周围生态环境影响十分重要。

根据 Tessier(1979)的研究, 在风化淋滤过程中, 金属元素主要分布在 6 个相态中, 即: 可交换态、碳酸盐态、易还原态、一般还原态、可氧化态和硅酸盐态。不同相态或赋存形式中的金属元素化学活动性不同, 对于环境变化的敏感性也不同, 在水溶液中溶解、迁移的能力以及被植物等吸收的程度也不同。一般可交换态是活动性最强的部分, 对于环境变化非常敏感, 也是作物最容易吸收的部分, 容易向水相中转移; 碳酸盐态次之; 易还原态是指氧化物, 它在酸性还原条件下淋溶迁移, 对作物有潜在的危害; 一般还原态主要指氢氧化物, 如果环境的 pH 值降低, 氢氧化物即溶解, 有害元素就会得到释放

而进入空隙水, 形成潜在的污染源; 可氧化态主要是指可以被氧化的有机物、硫化物等物质。一般认为可氧化态具有海绵状结构, 具有巨大的内、外表面积, 因此对有害元素有很强的吸附作用, 这部分有害元素对环境的影响与有机质的形成或降解密切相关; 硅酸盐态主要是指一些粘土矿物, 由于其矿物大小、晶体结构等因素可以对重金属元素有较强的固着作用, 因此在环境中属于比较稳定的状态, 重金属元素活动性很弱。

由于重金属元素的赋存形式主要受到环境 pH 值和 Eh 值的制约及其他化合物种类的影响, 不同形态的重金属在适当的环境条件下也可以相互转化。总的来说, 有害元素对环境的潜在危害不仅取决于其总量, 它在自然条件下的赋存形式也起到了至关重要的作用。

按照改进的 Förstner 5 步逐级提取的方法(王运泉等, 1997; 赵锋华等, 1999) 分别提取上述可交换态、碳酸盐态、易还原态、一般还原态、可氧化态溶液, 加入 1~2 滴浓硝酸进行酸化。酸化的溶液送往安徽省地质测试中心用 ICP-AES(美国热电公司, 型号为 Iris advantage) 测定, 精度 $\text{RSD} < 0.01\%$ 。

硅酸盐态的元素含量由尾矿元素总量减去上述各步骤得到的各种赋存形式的元素含量得到。

表3和表4分别列出了尾矿提取液中铜和锌不同赋存形式的元素含量。图1和图2分别是对应数据的图解。表5和表6列出了废石及其提取液中铜和锌不同赋存形式的元素含量,图3和图4分别是对应数据的图解。为了便于对结果进行对比分析,考虑到控制一般还原态与易还原态变化的主要因素均为pH值,因此,将易还原态和一般还原态中重金属元素的含量进行加和,一并记为还原态。

3.2.1 尾矿中重金属元素的赋存形式

(1) 铜

从图1中可以看出,老尾矿库中铜在不同深度的样品中的赋存状态基本一致,仅含量略有变化,但其赋存状态与新尾矿库明显不同。

老尾矿库中3种深度的样品中各种状态铜的含量变化不同:活性最强的可交换态的铜含量均很低,而碳酸盐态和可氧化态铜的含量由地表向地下有明显增加的趋势,处于还原

表3 尾矿中铜元素的逐级提取实验结果 mg/kg
Table 3 Sequential extraction experimental results of heavy metal Cu in mine tailings

样号	可交换态	碳酸盐态	还原态	可氧化态	硅酸盐态	总量
LCH_1_9	2.85	20	12.6	296.5	223.05	555
LCH_1_6	2.8	6	35	237.5	215.7	497
LCH_1_1	2.15	3.15	68	66	482.7	622
XSG_2	411.5	154.5	262	262	604.2	1694.2

注:LCH_1_1、LCH_1_6、LCH_1_9取自自己复垦的林冲尾矿库中的1#采样点,采样深度分别为地表以下10、70、130cm。

表4 尾矿中重金属元素锌的逐级提取实验结果 mg/kg
Table 4 Sequential extraction experimental results of heavy metal Zn in mine tailings

样号	可交换态	碳酸盐态	还原态	可氧化态	硅酸盐态	总量
LCH_1_9	2.85	8.5	119.9	10	265.75	407
LCH_1_1	0	4.65	29.7	22	85.65	142
XSG_2	34.5	46.5	325	27.5	536.5	970

样品情况同表3;低于仪器检出限的以数字零给出。

表5 废石中铜元素的逐级提取实验结果

Table 5 Sequential extraction experimental results of the heavy metal Cu in the waste rocks

赋存状态	石_XQ_1	石_XQ_2	石_XQ_3	石_XQ_4	石_XQ_5	石_XQ_6	石_XQ_7
可交换态	2.2	0.4	1.25	6.65	1.1	1.35	0.55
碳酸盐态	19.1	0.15	3.5	28.75	2.25	17.8	2.05
还原态	214.5	5.85	39.15	191.5	40.3	414.0	17.4
可氧化态	95.5	1.8	2.95	96.5	13.15	205.5	1.7
硅酸盐态	447.2	86.2	425.45	44.8	36.7	333.35	55.0
总量	778.5	94.4	472.3	368.2	93.5	972.0	76.7

注:表中所列总量为相应废石样品原样分析结果。

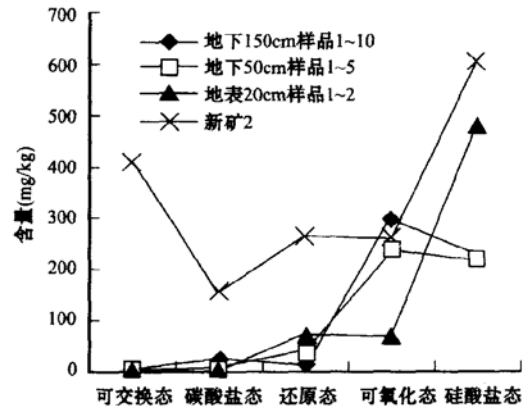


图1 尾矿中铜的赋存状态图

Fig. 1 Contents and modes of occurrence of Cu

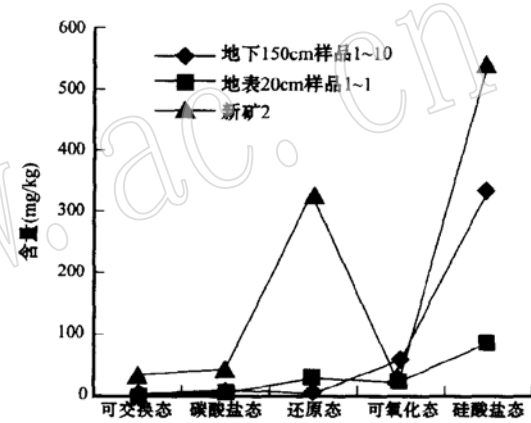


图2 尾矿中锌的赋存状态图

Fig. 2 Contents and modes of occurrence of Zn

态的铜含量则呈现出相反的变化趋势。这是因为可交换态是重金属活性最强的状态,在长期风化氧化、淋滤和生物作用下已经大量淋滤流失;在地表氧化产酸的条件下,碳酸盐态和可氧化态硫化物不稳定,只有处于深部碱性、还原环境下重金属元素的碳酸盐态和可氧化态的硫化物才能稳定,保持与新尾矿相近的含量。虽然地表的有机物状态也是一种可氧化态,但是由于铜陵凤凰山铜矿尾矿中有机质含量较低(柳红等,

表 6 废石中锌元素的逐级提取实验结果

mg/kg

Table 6 Sequential extraction experimental result of the heavy metal Zn in the waste rocks

赋存状态	石_XQ_1	石_XQ_2	石_XQ_3	石_XQ_4	石_XQ_5	石_XQ_6	石_XQ_7
可交换态	7.85	0.35	1.05	4.8	8.25	1.4	2.75
碳酸盐态	16.55	9.7	0.6	49.05	69.0	32.1	3.7
还原态	507.0	3.2	2.2	528.5	646.5	1608.5	7.8
还原态(%)	6.51	2.38	3.46	37.19	28.52	19.29	8.39
可氧化态	206.0	14.4	10.15	162	422.5	407.5	23.45
可氧化态(%)	2.64	10.71	15.96	11.40	18.64	4.89	25.22
硅酸盐态	7056.1	106.7	49.55	676.55	1120.55	6290.1	55.25
总量	7793.5	134.4	63.6	1420.9	2266.8	8339.6	93.0

注: 表中所列总量为相应废石样品原样分析结果。

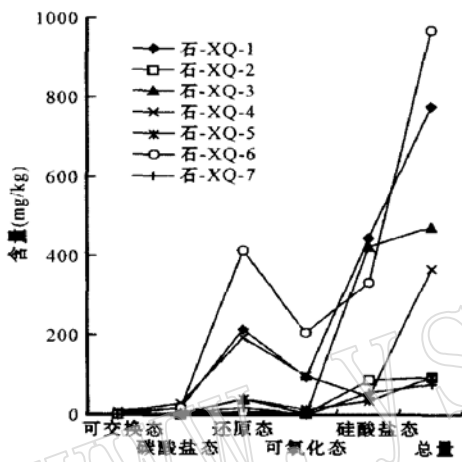


图 3 废石中铜元素的赋存形式

Fig. 3 Modes of occurrence of Cu in the waste rocks

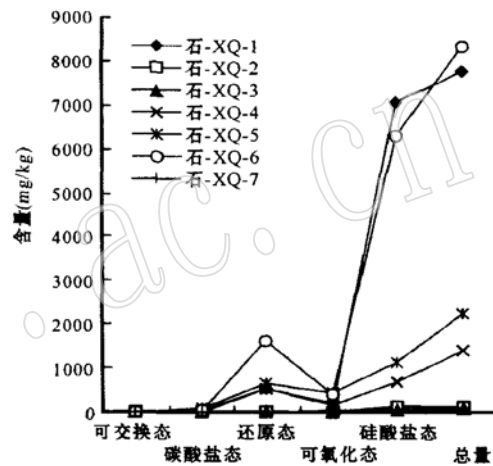


图 4 废石中锌元素的赋存形式

Fig. 4 Modes of occurrence of Zn in the waste rocks

2001), 没有造成这种状态在地表含量的增加。处于还原态的主要是具有专性吸附作用或共沉淀的铁、锰等元素的氧化物及氢氧化物沉淀物, 其适应地表的氧化环境, 在地表含量的增加是显而易见的。

其次, 铜的总含量在新老尾矿库样品中明显不同, 新尾矿库中铜的总含量比老尾矿库中铜的总含量高得多。根据实验数据, 林冲老尾矿库中的铜的含量在 500~ 650 mg/kg 之间, 而相思谷新尾矿库样品中铜的含量在 1 000 mg/kg 以上, 考虑到目前的选矿工艺应当比 20 多年前的要好, 老尾矿库中最初的尾矿铜的含量也应在 1 000 mg/kg 以上, 而接近铜总量一半的减少量不可能是地表生物作用所致, 合理的解释应当为: 在林冲尾矿库封闭 20 年后, 其中的重金属元素已向深部及下游发生了较大规模的淋滤迁移, 这一点也可从下游河边滩沉积物中铜含量的增加得以证明(另文发表)。

从新、老尾矿库中铜的各种赋存状态含量对比来看(表 3), 尾矿在长时间堆存后, 其中可交换态、碳酸盐态及还原态铜的含量显著降低, 因此, 铜的淋滤迁移主要表现为可交换态、碳酸盐态和还原态铜的减少。尤其新尾矿中铜的可交换态含量比老尾矿中高得多, 占到铜总含量的 33.4%。可见新

鲜的尾矿危害性较大, 对于植物的生长十分不利, 所以新尾矿库地表难以有植物生长。

(2) 锌

图 2 显示锌在新、老尾矿库中各赋存状态的变化。老尾矿库中锌的总含量同样低于新尾矿库中的锌的总量(表 4), 这与铜的变化情况一致, 说明锌也受到氧化淋滤作用影响而迁移流失。老尾矿库中锌的可交换态和碳酸盐态及还原态含量相对于新尾矿库很低, 因此, 流失的是这些状态的重金属元素。老尾矿库处于地表的锌趋向于富集在还原态中, 说明在地表氧化条件下, 锌等重金属氧化物稳定。深部样品的还原态含量较地表样品明显偏低, 但可氧化态和硅酸盐态含量增加, 这说明主要包括氧化物及氢氧化物的还原态锌在地下的还原性条件中并不能大量的形成, 而主要以可氧化态的硫化物形式以及稳定的硅酸盐态存在。新尾矿库样品中锌在还原态中的含量明显增高, 与王亚平等(2000) 对大冶铜绿山铜矿中锌元素富集状态研究得到的变化曲线具有相似性。

3.2.2 废石中重金属元素的赋存形式

(1) 铜

从表 5 和图 3 可以看出, 废石样中铜元素主要赋存在还

原态、可氧化态、硅酸盐态,可交换态与碳酸盐态含量很低。处于硅酸盐态的铜元素非常稳定,一般条件下不会对周围环境产生危害。处于可氧化态的铜元素主要是以硫化物形式存在,一旦暴露于氧化条件下,很容易被氧化释放,在废石酸性排水的条件下,形成易迁移的赋存形式。处于还原态的铜元素含量在石_XQ_6 中最高,达 414.0 mg/kg,占总量的 42.60%,表明已有大量金属硫化物氧化。虽然铜元素的还原态含量与废石中总量不是严格相关的,但总的趋势是趋于相关的。因此,废石中铜元素是危害周围环境的元素之一。

(2) 锌

从表 6 中可以看出,不同废石样品中锌元素的含量变化很大,其中石_XQ_1、石_XQ_4、石_XQ_5、石_XQ_6 中锌元素的含量均超过 1 000 mg/kg,石_XQ_6 的含量最高,达 8 339.6 mg/kg;其次为石_XQ_1, 7 793.5 mg/kg。而石_XQ_2、石_XQ_3、石_XQ_7 中锌元素的含量却较低,以石_XQ_3 的含量最低,为 63.6 mg/kg。

由表 6 和图 4 可知,废石中锌元素的赋存形式与铜相似,主要以硅酸盐态存在,其次为还原态和可氧化态。样品石_XQ_6 中锌元素的还原态含量最高,达 1 608.5 mg/kg;样品石_XQ_4 中锌元素的还原态含量所占的百分比最高,为 37.19%。石_XQ_5 中锌元素的可氧化态含量最高,为 422.5 mg/kg,而石_XQ_7 中锌元素的可氧化态含量所占的百分比最高,为 25.22%。处于还原态和氧化态的锌元素含量与废石中锌元素的总量虽然不是严格相关,但总的趋势是废石中锌元素的含量越高,它的还原态和氧化态的含量就相对增加。废石中锌元素的还原态和氧化态在地表和氧化条件下,可以从废石中释放迁移,尤其是在酸性矿山排水的作用下,更会加剧其淋滤和迁移,扩散到周围土壤、水和生物中而污染环境。

4 结论和讨论

通过对比研究不同类型矿山开采造成的固体废弃物产生酸性矿山排水以及其中重金属元素的赋存形式,得出了以下结论:

(1) 凤凰山矿林冲和相思谷尾矿库尾矿样品的酸中和潜力均大于产酸能力($NP > AP$),都不产生酸性矿山排水;而新桥硫铁矿产生酸性矿山排水。矿山固体废弃物产生酸性矿山排水的可能性与矿床地质特征包括矿床围岩岩性特征、原矿化学成分特征等密切相关,也即金属矿山是否产生酸性矿山排水,起决定作用的是尾矿或废石中的碳酸盐含量,而不是金属硫化物的含量。

(2) 新、老尾矿中铜、锌的各种赋存形式的含量对比表明,尾矿在长时间堆存后,其中可交换态、碳酸盐态及还原态的铜、锌等重金属元素的含量是显著降低的,因此,它们的淋滤迁移主要表现为可交换态、碳酸盐态和还原态的减少。尤其是新尾矿中重金属的可交换态含量比老尾矿高得多,因此新鲜的尾矿危害性较大,既对植物的生长十分不利,还可能溶

解于雨水而迁移扩散,污染环境。

(3) 废石中铜和锌元素的含量大多较高,其赋存形式相似,主要都以硅酸盐态存在,其次为还原态和可氧化态。处于还原态和氧化态的重金属元素的含量与废石中重金属元素的总量虽然不是严格相关,但总的趋势是废石中含量越高,它们的还原态和氧化态的含量就相对增加。而后者在氧化条件下,尤其是在酸性矿山排水的作用下,可以从废石中释放出来,迁移扩散,污染环境。

References

- Aykol A. 2003. Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb-Zn sulfide mine NW Anatolia, Turkey[J]. *Environmental Geology*, 45: 198~208.
- Barclay M, Tett V A and Knowles C J. 1998. Metabolism and enzymology of cyanide/metalocyanide biodegradation by *Fusarium solani* under neutral and acidic conditions[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 23(5): 321~330.
- Earman S and Ronald L. 2004. Hershew water quality impacts from waste rock at a carlin type gold mine, Elko country, Nevada[J]. *Environmental Geology*, 45: 1 043~1 053.
- Fuge R, Paveley C-F and Holdham L N. 1989. Heavy metal contamination in the Tanat Valey, North Wales[J]. *Environ. Geochem. Health*, 11: 127~135.
- Hammarstrom J M, Seal R R, John A L, et al. 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.
- Huang Minghong and Luo Yongming. 2003. Land remediation and ecological restoration of mined land[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 40(2): 161~169(in Chinese).
- Lapakko K. 1994. Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine wastes and a proposed alternative[R]. Pittsburgh PA: Bureau of Mines, United States Department of Interior.
- Lawrence R W and Wang Y. 1997. Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage[A]. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage[C]. Vancouver, BC, 449~464.
- Lawrence R W and Scheske M. 1997. A method to calculate the neutralization potential of mine wastes[J]. *Environmental Geology*, 32(2): 100~113.
- Li Yuan and Xu Xiaochun. 2003. Test methods of the acid drainage of metal mines and their evaluation [J]. *Journal of Hefei University of Technology*, 26(2): 188~192(in Chinese).
- Liu Fucheng, Sun Qingye and Gu Yeping. 1999. The impact of bad properties of Tongling Copper Mine on vegetation rehabilitation and the control counter measures [J]. *Resource Development & Market*, 15(3): 147~149.
- Liu Hong, Tang Jing and Zhao Hongfen. 2001. An experimental research on raising the recovery percent of the associated gold and sil-

- ver from ores[J]. *Non-ferrous Metals*, (4): 9~ 13(in Chinese).
- Merrington G and Alloway B J. 1994. The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U. K. [J]. *Appl. Geochem.* 9: 677~ 687.
- Milu V, Leroy J L and Peiffert C. 2002. Water contamination downstream from a copper mine in the Apuseni Mountains Romania[J]. *Environmental Geology*, 42: 773~ 782.
- Paktunc A D. 1999. Mineralogical constrains on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage[J]. *Environmental Geology*, 39(2): 103~ 110.
- Pestana M H D, Formoso M L L and Teixeira E C. 1997. Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in southern Brazil[J]. *J Explor. Geochem.*, 58: 133~ 143.
- Sobek A, Schuller F W J and Smith R. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soil, (West Virginia University, Morgantown College of Agriculture and Forestry)[Z]. E P A report no. EPA_600/2_78_054, 47~ 50.
- Tessier A, Campbell P G C and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844~ 851.
- Thornton I. 1980. Geochemical aspects of heavy metal pollution and agriculture in England and Wales[A]. *Inorganic Pollution and Agriculture*[C]. MAFF Ref. Book 326. HMSO, 105~ 125.
- Wang Yaping, Bao Zhengyu and Hou Shu'en. 2000. Study on characteristics of heavy metal species in the soils near the tailings[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 19(1): 7~ 13(in Chinese).
- Wang Yunquan, Zhang Ruguo, Wang Liangping, *et al.* 1997. Extract Experiments of Minor and Trace Element Occurrence in Coal[M]. *Coal Geology of China*, 9(3): 23~ 25(in Chinese).
- Wang Zhongming. 2000. Study on mineral processing technology of Xinqiao Pyrite Mine ore[J]. *Nonferrous Mines*, 29(3): 32~ 34(in Chinese).
- Wei Shuhe and Zhou Qixing. 2004. Discussion on basic principles and strengthening measures for phytoremediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 23(1): 65~ 72(in Chinese).
- Woo N C and Choi M J. 2001. Arsenic and metal contamination of water resources from mining wastes in Korea[J]. *Environmental Geology*, 40(3): 305~ 311.
- Xu Naizheng, Tao Yuxiang and Gao Nanhua. 2001. Metal deposit environmental pollution and its remediation[J]. *Volcanology & Mineral Resource*, 22(1): 63~ 70(in Chinese).
- Zhao Fenghua, Ren Deyi, Yin Jinshuang, *et al.* 1999. The study on the occurrence of arsenic in coal by sequential chemical extract[J]. *Environmental Science*, 20(2): 79~ 81(in Chinese).

附中文参考文献

- 黄铭洪, 骆永明. 2003. 矿区土地修复和生态恢复[J]. *土壤学报*, 40(2): 161~ 169.
- 李 援, 徐晓春. 2003. 矿山酸性排水的测量方法及其评价[J]. *合肥工业大学学报*, 26(2): 188~ 192.
- 刘付程, 孙庆业, 顾也平. 1999. 铜陵铜矿尾矿的不良特性对植被重建的影响和治理对策[J]. *资源保护*, 15(3): 147~ 149.
- 柳 红, 汤 景, 赵红芬. 2001. 提高伴生金银回收率的研究[J]. *有色金属*, (4): 9~ 13.
- 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 2000. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. *岩矿测试*, 19(1): 7~ 13.
- 王运泉, 张汝国, 王良平, 等. 1997. 煤中微量元素赋存状态的逐级提取实验研究[J]. *中国煤田地质*, 9(3): 23~ 25.
- 王中明. 2000. 新桥硫铁矿矿石选矿工艺研究[J]. *有色矿山*, 29(3): 32~ 34.
- 魏树和, 周启星. 2004. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化促使探讨[J]. *生态学杂志*, 23(1): 65~ 72.
- 许乃政, 陶于祥, 高南华. 2001. 金属矿山环境污染及整治对策[J]. *火山地质与矿产*, 22(1): 63~ 70.
- 赵锋华, 任德贻, 尹金双, 等. 1999. 煤中 As 赋存状态的逐级化学提取研究[J]. *环境科学*, 20(2): 79~ 81