

文章编号: 1000- 6524 (2002) 03- 0298- 05

## 尾矿中硫化物风化氧化模拟实验研究

陈天虎<sup>1</sup>, 冯军会<sup>1</sup>, 徐晓春<sup>1</sup>, 陈兴海<sup>1</sup>, 崔龙鹏<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学 资源与环境科学系, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽理工大学 资源与环境工程系, 安徽 淮南 232001)

**摘要:** 为防治矿山尾矿造成环境污染, 对方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿进行了风化氧化实验研究。结果显示, 硫化物的氧化速率顺序为: 方铅矿 > 闪锌矿 > 磁黄铁矿 > 黄铜矿 > 黄铁矿; 侵蚀液 pH 值越低, 硫化物氧化速率越大; 有机物存在对硫化物氧化起缓冲和抑制作用。

**关键词:** 尾矿; 硫化物; 风化; 氧化; 模拟实验

中图分类号: P578. 2; X751

文献标识码: A

### Simulation experiments on weathering and oxidation of sulfide minerals in mine tailings

CHEN Tian\_hu<sup>1</sup>, FENG Jun\_hui<sup>1</sup>, XU Xiao\_chun<sup>1</sup>, CHEN Xing\_hai and CUI Long\_peng<sup>2</sup>

(1. Department of Natural Resources and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Department of Natural Resources and Environment, Anhui University of Science and Technology,

Huainan 232001, China)

**Abstract:** The weathering and oxidation of sulfides within mine tailings lead to acid drainage and release of heavy metals, which pollute ground water and surface water and damage ecological environment. Recent researches show that many factors can affect weathering of mine tailings. This paper points out that grain sizes, pH values and concentrations of organic matters in mine tailings can affect weathering and oxidation of sulfides. The qualitative observation and quantitative test of sulfides with optic microscope indicate that the rate of oxidation follows the sequence of  $PbS > ZnS > Fe_{1-x}S > CuFeS_2 > FeS_2$  within sulfides of the same grain size. The experimental results also suggest that organic matters in mine tailings can prevent sulfide minerals from weathering and oxidation.

**Key words:** mine tailing; sulfide minerals; weathering; oxidation; simulation experiment

由矿石和废石中硫化物表生氧化引起的酸性矿山排水是全球所面临的严重矿山环境问题。含硫化物尾矿主要是在矿石破碎、磨矿、选矿等过程中产生的, 其中硫化物的含量可在

收稿日期: 2001- 05- 07; 修订日期: 2002- 02- 19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072017); 安徽省自然科学基金资助项目(00045313)

作者简介: 陈天虎(1962- ), 男, 副教授, 主要从事矿物岩石矿床学、环境矿物学、环境材料研究。

很大范围内变化。硫化物矿物如黄铁矿、磁黄铁矿等暴露于地表,氧化、淋滤作用产生含高浓度重金属的酸性排水并迁移到附近地表水和地下水,会导致水体、土壤污染等各种环境问题,影响整个生态系统。更严重的是,这些矿山在关闭几十年、上百年甚至更长的时间后,尾矿淋滤液对环境生态系统的影响仍然存在(Benvenuti *et al.*, 1997; Kwong *et al.*, 1993; Lin, 1996, 1997)。

很多调查者对矿山尾矿酸性排水和重金属迁移规律以及稳定化技术进行过研究(Blowes *et al.*, 1991; Pratt *et al.*, 1994; Boulet, 1995; Coston *et al.*, 1995; Sherlock *et al.*, 1995; Kucha *et al.*, 1996; Bullock *et al.*, 1997; Pirrie *et al.*, 1997; Schuring *et al.*, 1997; Astrom, 1998; Mcgregor *et al.*, 1998; Shaw *et al.*, 1998)。Cravotta等(1999)研究碳酸盐在尾矿硫化物风化过程中的中和作用时提出使用石灰石来处理矿山酸性排水。Waring等(1999)提出在采矿场建立地下水化学障。Taylor等(2001)提出用还原气体置换系统来控制地下采矿引起的酸性排水。现有的技术均表现出处理过程复杂、费用高以及潜在的不稳定性和环境危险性,仍有待继续探索。

根据矿山尾矿库酸性废水产生的机理(Ritchie, 1994)以及污水处理技术的原理,笔者提出了利用尾矿库作为矿山废水处理构筑物 and 场所,同时加入生活污水或有机废水,使尾矿固体废弃物系统维持封闭缺氧环境条件,从而达到以废治废的目的(陈天虎, 2000)。本文通过对硫化物氧化过程的定性观察和定量测试,研究影响其风化氧化的因素,并通过添加有机废水及模拟尾矿柱的模拟实验,初步检验上述思路的可行性,为获得一种控制尾矿酸性排水和重金属污染迁移的有效方法提供基本资料。

## 1 实验取样和实验方法

### 1.1 样品

实验所用的黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿和方铅矿样品均取自矿物实验室。样品破碎后筛分成 $< 0.075\text{ mm}$ 、 $0.075\sim 0.15\text{ mm}$ 、 $0.15\sim 0.25\text{ mm}$ 、 $0.25\sim 0.45\text{ mm}$ 、 $> 0.45\text{ mm}$ 不同粒度,取 $> 0.45\text{ mm}$ 粒度的各种矿物数十粒制成砂薄片,通过矿相镜对其氧化过程进行定性观察。其他粒度的样品以备其他各项实验研究使用。实验柱淋滤实验用闪锌矿取自南京栖霞山银铅锌矿精矿粉,粒度 $0.045\sim 0.125\text{ mm}$ 。

### 1.2 实验过程

#### (1) 实验 1: 氧化速率、氧化过程和氧化产物观察

分别将上述 5 种矿物样品研磨成粉并用 $0.1\sim 0.25\text{ mm}$ 筛子过筛,分别称取约 $2\text{ g}$ 装入 5 个玻璃皿,加入定量蒸馏水进行干、湿交替以模拟风化环境。通过偏光显微镜观察样品变化,以确定各硫化物氧化过程、相对速率、氧化产物。实验过程中对各矿物侵蚀液的 pH 值进行测试。整个实验持续时间约一个月。

#### (2) 实验 2: 硫化物表面相对氧化速率观察

取上述 5 种硫化物矿物颗粒制作 5 个砂光片,每个光片均包含上述 5 种矿物。用硫酸(1:3)配制 pH 值分别为 5.3 和 1 的侵蚀液,滴加不同 pH 值的侵蚀液于砂光片中的矿物表面,矿相镜下观察反应不同时间后各种矿物表面的变化。

#### (3) 实验 3: 有机物对硫化物氧化速率的影响

制作安装了 2 根  $\Phi 3.5$  cm 的实验柱,装入同一高度(50 cm)的闪锌矿精矿粉,用蒸馏水洗涤 3 次后,使其在空气中氧化,每次加入定量蒸馏水淋洗,取定量淋滤液测定锌的浓度。实验装置运行 20 天后,两实验柱中,一根继续加入蒸馏水洗涤,另一根实验柱中改加有机废水(生活污水),循环淋滤一定时间后再测定淋滤液中的  $Zn^{2+}$  浓度,计算出硫化物氧化速率,并检验有机废水对硫化物氧化速率的影响。淋滤液中重金属浓度的测试用间接碘量法。

## 2 实验结果和讨论

实验 1 结果表明,上述 5 种硫化物矿物在氧化的开始阶段产生的次生矿物均呈柱状或针状形态;经 10 天干湿交替风化后,各种硫化物风化氧化结晶出的次生矿物数量、矿物形态均表现出一定的差异。

从实验 2 结果(表 1)可以看出,将不同 pH 值的侵蚀液滴加到 5 种矿物表面后,在短时间内(3 天)黄铁矿基本不与不同 pH 值的侵蚀液发生反应;黄铜矿在滴加 pH=5 侵蚀液时不发生反应,但对 pH=3 和 1 的侵蚀液略有反应;磁黄铁矿在滴加 pH=3 和 pH=1 的侵蚀液时都有反应;闪锌矿在滴加 pH=5 侵蚀液 24 小时内无反应,在 pH=3 和 pH=1 的侵蚀液中抛光面出现较明显粗糙面;方铅矿对 3 种侵蚀液都发生反应并且速度较快。由此可以确定硫化物风化氧化的速率大小顺序为:方铅矿>闪锌矿>磁黄铁矿>黄铜矿>黄铁矿,并且 pH 值越低,硫化物风化氧化的速率越大。该结果一方面表明了尾矿中硫化物风化淋滤的次序和硫化物抗风化能力,另一方面说明尾矿中空隙水的 pH 值对硫化物风化氧化、酸性水的产生和重金属淋滤迁移起重要的作用。

表 1 不同 pH 值侵蚀液对各种硫化物氧化的影响

Table 1 Effects of pH values of etching solutions on various sulfide minerals

矿物	pH= 5	pH= 3	pH= 1
黄铁矿	48 h 表面变化不明显	48 h 表面变化不大	48 h 后矿物边缘略有加黑加粗
黄铜矿	48 h 表面变化不明显	48 h 后表面出现轻微黑色	24 h 后表面裂痕处出现染色,表面出现轻微黑色
磁黄铁矿	48 h 表面无明显变化	5 h 后表面棕色有所加强	5 h 内表面棕色有所加强
闪锌矿	24 h 内表面无明显变化	3 h 后边缘出现晕圈,抛光面略显粗糙	3 h 内表面变灰暗,抛光面见明显粗糙面
方铅矿	5 h 后边缘及表面裂痕处出现染色	1 h 内表面有所变暗,裂痕及边缘出现染色	1 h 内有些矿物颗粒出现晕圈,有些表面则染成褐色或深蓝

实验 3 结果见表 2。当实验柱 1 和 2 以蒸馏水进行淋洗时,淋滤液  $Zn^{2+}$  浓度缓慢降低,表明闪锌矿风化氧化的速率随着淋洗次数的增加缓慢降低,这是因为闪锌矿中含有类质同象替代存在的铁(容量法分析闪锌矿含 FeO 8.46%),闪锌矿氧化释放的铁离子水解,在闪锌矿表面局部形成氢氧化物薄膜(实验结束后光薄片检验),降低了闪锌矿氧化的速率。随着淋洗-氧化循环次数的增加,淋洗液中  $Zn^{2+}$  浓度逐渐稳定,说明体系基本达到动态平衡。

当把实验柱 2 淋洗蒸馏水改换成有机废水后,实验柱 1 和实验柱 2 的测定结果表现出明显的差别:实验柱 1 继续加入蒸馏水,  $Zn^{2+}$  浓度依然保持在 270 mg/L 左右,而实验柱 2

加入有机废水, 循环实验多次后锌离子含量迅速降低, 只有 12 mg/L。造成该结果的原因可能是多方面的: 其一是加入生活污水后由于生物的作用消耗氧, 使闪锌矿的氧化作用速率降低; 其二由于有机物和生物的存在, 致使空隙率和滤速降低, 造成闪锌矿氧化速度降低; 其三是在空隙水中的有机物和生物作用下厌氧生化作用产生  $S^{2-}$ ,  $S^{2-}$  与硫化物氧化释放的重金属离子作用, 使重金属离子重新形成次生硫化物沉淀, 从而阻止了  $Zn^{2+}$  的迁移。

表 2 淋滤液中  $Zn^{2+}$  浓度  $\rho_B/mg \cdot L^{-1}$   
Table 2  $Zn^{2+}$  concentration in leaching solutions of leaching experiment

日期	4.30	5.2	5.4	5.6	5.8	5.11	5.13	5.15	备注
$Zn^{2+}$	柱 1	385	381	379	378	358	343	292	蒸馏水
	柱 2	374	372	362	349	327	317	256	
日期	5.25	5.30	6.5	6.15	6.21	6.28			
$Zn^{2+}$	柱 1	275	284	272	271	268	266	蒸馏水	
	柱 2	147	127	88	41	19	12	生活污水	

### 3 结 论

(1) 通过对 5 种硫化物矿物氧化作用定性观察和氧化速率的定量测试发现, 硫化物氧化速率顺序为: 方铅矿 > 闪锌矿 > 磁黄铁矿 > 黄铜矿 > 黄铁矿。pH 值越低, 硫化物氧化速率越大。

(2) 有机物存在对硫化物氧化起抑制作用, 其作用与有机物耗氧而产生还原条件有关。这一实验结果说明笔者提出的矿山尾矿和矿山废水综合治理技术存在一定的可行性, 对尾矿污染防治技术研究具有重要指导意义。

(3) 由于在添加有机废水的尾矿柱模拟实验系统中存在水-矿物-气-生物互相作用, 是一个比较复杂的体系, 此项技术的实用性和安全性还有待进一步系统研究。

### Reference

- Astrom M. 1998. Mobility of Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, and V in sulfide-bearing fine-grained sediments exposed atmospheric  $O_2$ : an experimental study[J]. *Environmental Geology*, 36(3-4): 219~226.
- Benvenuti M, Mascaro I, Corsini F, *et al.* 1997. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy)[J]. *Environmental Geology*, 30(3/4): 238~243.
- Blowes D W, Reardon E J, Lambor J L, *et al.* 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 965~978.
- Boulet M P, Larocque A C L. 1995. A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two sites in New Mexico, USA[J]. *Environmental Geology*, 33(2/3): 130~142.
- Bullock S E T, Bell F G. 1997. Some problems associated with past mining at a mine in the Witbank coal field, South Africa [J]. *Environmental Geology*, 33(1): 61~71.
- Chen Tianhu. 2000. Analyses on factors affecting both acidic water disposal and heavy metal infiltration of tailings[J]. *Metallic Mines*, supp.: 443~445 (in Chinese).
- Coston J A, Fuller C C, Davis J D. 1995.  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  adsorption by a natural aluminum and iron-bearing surface coating on an

- aquifer sand[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 3535~ 3547.
- Cravotta C A III, and Trahan M K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage[J]. *Appl. Geochem.*, 14, 581~ 606.
- Kucha H, Martens A, Ottenburgs R, *et al.* 1996. Primary minerals of Zn- Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombieres, Belgium[J]. *Environmental Geology*, 27: 1~ 15.
- Kwong Y T J and Whitley W G. 1993. Heavy metal transport in northern drainage systems[A]. *Proceedings of the 9th International Northern Research Basin Symposium / Workshop, Canada*. Prowes T D, Ommanney C S L and Ulmer K E. National Hydrology Research Institute Symposium No. 10[C], 305~ 322.
- Lin Z. 1996. Leachate chemistry and precipitates mineralogy of Rudolfsgruvan mine waste dump in central Sweden[J]. *Water Sci. Tech.*, 33: 163~ 171.
- Lin Z. 1997. Mineralogical and chemical characterization of wastes from sulfuric acid industry in Falun, Sweden [J]. *Environmental Geology*, 30(3/4): 152~ 162.
- Mcgregor R G, Blowes D W, Jambor J L, *et al.* 1998. Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailing impoundment near Sudbury, Ontario, Canada[J]. *Environmental Geology*, 36(3~ 4): 305~ 319.
- Pirrie D, Camm G S, Sear L G, *et al.* 1997. Mineralogical and geochemical signature of mine waste contamination, Trsilian River, FalEstuary, Cornwall, UK[J]. *Environmental Geology*, 29(1/2): 58~ 65.
- Pratt A R, Nesbitt H W, Muir I J. 1994. Generation of acids from mine waste: oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at pH 3.0[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 5 147~ 5 159.
- Ritchie A I M. 1994. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport[A]. Jambor J L and Blowes D W. *Mineralogical Assoc of Canada. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes* [C]. 201~ 246.
- Schuring J, Kolling M, Schulz H. D. 1997. The potential formation of acid mine drainage in pyrite-bearing hard coal tailings under water saturated conditions: an experimental approach[J]. *Environmental Geology*, 31(1/2): 59~ 65.
- Shaw S C, Gorat L A, Jambor J L, *et al.* 1998. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters[J]. *Environmental Geology*, 33(2/3): 209~ 217.
- Sherlock E J, Lawrence R W, Poulin P. 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals [J]. *Environment Geology*, 25: 43~ 54.
- Taylor J and Waring C. 2001. The passive prevention of ARD in underground mines by displacement of air with a reducing gas mixture: GaRDS[J]. *Mine Water and the Environment*, (20): 2~ 7.
- Waring C L, Taylor J R. 1999. A new technique for building in situ sub-surface hydrologic barriers: NBT[D]. *Int Mine Water Assoc (IMWA) Conf, Seville, Spain*, 663~ 666.

### 附中文参考文献

- 陈天虎. 2000. 影响尾矿酸性排水和重金属淋滤作用的因素[J]. *金属矿山*, 增刊: 443~ 445.