

文章编号: 1000-6524(2003)04-0433-04

安徽铜陵林冲尾矿库重金属元素分布与迁移及其环境影响

徐晓春, 王军, 李援, 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: 通过对铜陵凤凰山矿林冲尾矿库中重金属元素的空间分布特征及相关土壤、水系沉积物和植物中重金属元素含量变化的研究, 初步了解尾矿库重金属元素的空间变化和迁移规律, 分析了其对周围环境的影响及潜在危害性, 并指出了尾矿库土地综合利用的方向。

关键词: 重金属元素; 分布和迁移; 环境影响; 尾矿库; 安徽铜陵

中图分类号: P595; X141

文献标识码: A

The distribution and migration of heavy metal elements of Linchong tailings reservoir in Tongling, Anhui Province, and their environment effects

XU Xiao-chun, WANG Jun, LI Yuan and CHEN Tian-hu

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

Abstract: The Linchong tailings reservoir of the Fenghuangshan mine in Tongling of Anhui Province is one of quite a few tailings reservoirs there. In this paper, it was selected to study the distribution and migration of heavy metal elements. According to the changes of the heavy metal contents of the tailings reservoir and a comparison of the heavy metal contents between the tailings, the related soils, the river system sediments and the plants, the authors have found out the regularities governing the space distribution and migration of the heavy metal elements, discussed the environmental effects and latent harmfulness of the tailings, and pointed out the correct means for developing and utilizing the land in the mine tailings reservoir.

Key words: heavy metal element; distribution and migration; environmental effect; tailing reservoir; Tongling of Anhui Province

尾矿是矿石在磨碎选矿后形成的, 往往被集中堆存在矿山附近的尾矿库中。由于尾矿粒度细小, 暴露于地表, 在风化氧化条件下容易与地表的空气、水、生物发生反应。其中硫化物矿物的风化使尾矿堆/库中溶液的重金属含量升高, 并明显酸化, 导致重金属元素进一步活化、释放并迁移, 对周围的生态环境系统产生影响, 威胁人类的生存和健康(Pratt *et al.*, 1994; 卢龙等, 2001)。我国以往的矿业开发工作大多只注重经济效益, 对矿业开发的环境效应未予重视, 相应的研究也较落后。随着社会的进步和经济的发展, 人们对生活质量和人身健康日益关注, 因此, 矿业开发对环境的影响、治理等方面的研究正逐步被提到议事日程上来。

1 研究地区概况

铜陵市是安徽省境内重要的铜生产基地。在铜矿生产的同时, 产出了大量尾矿堆存于附近的尾砂库中。尾矿库多建于山间谷地、河流上游地区, 其下游是经济、农业发达地区。近几年来, 随着经济发展和城市的扩容, 部分郊区的尾矿库已经进入市区, 尾矿库的环境效应及其安全性令人关注。

凤凰山矿林冲尾矿库位于铜陵市东部的凤凰山地区, 属于山谷型尾矿库, 占地总面积 16 650 m², 汇水面积 0.95 km², 库容 1.2 × 10⁶ m³。尾矿库于 1970 年 6 月开始运营, 到

收稿日期: 2003-07-21; 修订日期: 2003-09-10

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(00045313)

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

1980年底堆满停止使用。库内堆存尾矿 190.0 万吨。目前,尾矿库内已基本无积水,地表风化强烈,地表尾矿砂大部分已固结成小的土块,并被土地覆盖,农民在库内及四周坡地上种植了丹皮等作物。下游流域有农田及耕地数万亩,人口约 4 500 人。同时,这个地区也是铜陵市环境保护部门选定的自然保护区。

2 样品采集与实验分析

2.1 样品采集

林冲尾矿库中的尾矿堆存已超过 20 年,受地表风化影响强烈,表层呈土状,黄褐色,易结块;剖面自上至下颜色逐渐加深,粒度变细,黄褐色与灰色互层。地下 50 cm 左右处的尾矿呈深灰色,并有空隙水;继续向下,颜色呈深灰色,变化不明显,空隙水为中偏碱性,还原环境。本次工作在尾矿库内 3 个地点垂直地表采样,其中 1 号 3 号采样点分别位于尾矿库的东侧后部和西侧前缘,地势稍高;2 号采样点在尾矿库中部,地势低洼,靠近尾矿库排水口。考虑到地表情况比较复杂,因此将同一采样点自上而下的取样间距设为 10 cm,在达到地下 50 cm 后改为 20 cm,至 150 cm 深处为止。同时为了进一步分析重金属元素对下游地区的影响及其在植物中的富集,还在尾矿库中采集了农作物丹皮样品,在尾矿库下游采集了河滩沉积物、农田土壤样品。所有样品均使用聚乙烯塑料袋盛装。

2.2 实验与分析方法

将尾矿样品在烘箱中 40℃ 烘干,用研钵研至 150 目;植物样品用清水、蒸馏水清洗干净,风干并研至 60 目。样品委托安徽省地质测试中心分析重金属元素 Cu、Pb、Zn、As,其中 Cu、Pb、Zn 的含量采用原子吸收法分析,As 的含量采用化学法分析,Cu 和 Zn 分析误差为 $\pm 1 \times 10^{-6}$,Pb 和 As 误差为 $\pm 0.1 \times 10^{-6}$ 。

3 结果及讨论

3.1 各类样品中重金属元素含量及其意义

表 1 列出了尾矿及相关土壤、沉积物及植物样品的 Cu、Pb、Zn、As 4 种重金属分析数据,总体特征如下:

(1) 尾矿铜的含量明显超过了国家二级土壤标准中的规定含量,是该标准的 4~7 倍,平均 5 倍以上,是当地地层背景值的 10~15 倍。铅含量在允许范围之内,锌的含量大致与国家土壤标准相当。砷的含量大部分超标,最大值是国家土壤标准的 4.6 倍。可见,所分析的 4 种重金属元素中,主要有害元素是铜和砷。

(2) 在尾矿库下游的水系边滩沉积物中,铜和锌的含量较尾矿库中有所下降,但仍然很高,且铜含量明显高出国家二级土壤质量标准。铅相对于当地地层背景含量以及上游尾矿库中含量则有较大程度的富集,可能是由于尾矿中淋滤出的

表 1 重金属元素含量分析结果

$w_B/10^{-6}$

剖面编号	样品号	Cu	Pb	Zn	As	
1	1_2	622	34.2	142	66.4	
	1_4	664	45.8	287	41.5	
	1_5	535	25.7	467	14.5	
	1_6	497	36.6	360	43.7	
	1_7	528	48.6	302	63	
	1_8	508	56.3	249	6.6	
	1_9	550	51.3	290	58.5	
	1_10	555	55.0	407	73.4	
	2	2_2	527	58.6	490	34.8
		2_4	513	50.3	317	54.7
2_5		474	32.7	402	43.9	
2_6		513	61.7	461	94.3	
2_7		555	45.8	400	69.9	
2_8		476	45.7	386	80.0	
2_9		423	40.1	357	78.8	
2_10		449	41.5	353	65.9	
3		3_2	530	24.5	349	114.9
		3_4	569	41.8	349	52.6
	3_5	716	36.1	324	75.2	
	3_6	570	30.5	349	51.7	
	3_7	492	25.4	425	47.3	
	3_8	547	30.8	419	30.4	
	3_9	508	41.6	411	28.8	
	尾矿库中样品均值(23)		535.78	41.77	360.70	56.12
	农田土壤(2)		37.4	37.9	72.6	9.7
河滩沉积物(2)		374	77.7	198	32.5	
参考地层(背景值)		46.04	47.25	137.60	25	
植物丹皮(2)		50.45	7.75	40.55	1.8	
国家卫生标准		≤10	≤1	≤50		
国家土壤环境质量标准(二级)(pH>7.5)		≤100	≤350	≤300	≤25	

注:样品由安徽省地质测试中心舒舍予分析,括弧内为样品数;国家土壤环境质量标准(二级)、国家卫生标准引自周东美等(2002);参考地层(背景值)引自左振鲁等(2001)。

铅溶解于水体中顺河道排出,并极易以硫酸铅的形式沉淀在沉积物中富集。河流沉积物中砷的含量也较高,为国家二级土壤质量标准的 1.3 倍。总的来说,这几种重金属元素都表现出受尾矿库尾矿重金属元素迁移的影响。

(3) 在尾矿库下游的农田土壤中,铜和锌的含量较低,铜含量与背景值相当;铅也表现出一定的稳定性,略高于背景值,但远低于国家土壤二级质量标准;砷的含量低于国家土壤二级质量标准。因此,尾矿库下游农田没有受到尾矿重金属元素淋滤迁移的影响,这是因为尾矿淋滤水总是沿河道排出的,一般不会灌入水库、水塘和农田。

(4) 生长在尾矿库内的经济作物丹皮,其中铜和铅的含量远远超过国家卫生标准,分别为国家卫生标准的 5 倍和 7 倍,只有锌的含量在规定范围之内。

3.2 尾矿库重金属元素富集程度的空间变化

为了进一步探讨尾矿中重金属元素在空间上的变化, 分别用不同深度重金属含量与元素背景值(左振鲁等, 2001)之比做出元素富集程度随深度变化的曲线(图 1), 用同一种元素在各个采样点不同深度的累计值得到元素累积含量变化曲线(图 2)。限于篇幅, 仅以铜、铅 2 元素为例分析如下:

(1) 铜 铜的富集在尾矿库中不同深度上分带明显, 且 3 个采样点表现出很强的一致性(图 1A): 地表浅部至地下 50 cm 处为一富集带, 富集程度为 12~ 15 倍, 这是因为在小于 50 cm 的浅部, 尾矿受到强烈氧化、淋滤作用, 使地表的铜转化为溶解度较高的硫酸盐, 并在雨水淋滤作用下向下迁移, 但迁移距离较小且富集。在约 70 cm 处, 铜的富集程度降到最低点, 可能与物理化学条件的转变有关。而在 90 cm 处, 铜又再次出现富集, 达到最大值, 并且此时 3 个采样点铜的富集程度几乎相同, 富集系数均为背景值的 20 倍左右。变化的原因可能是由于地表与地下 pH 值条件发生显著变化, 产生了碱性地球化学障, 使铜在这个深度出现大量富集。向下铜含量

降低, 富集程度稳定为背景值的 8 倍, 保持尾矿中铜的平均含量水平。总体上, 尾矿库内铜含量变化在剖面上出现了富集—淋滤—富集的变化趋势。这与前人对铜陵其他尾矿库重金属富集程度变化的磁化率研究结果(左振鲁等, 2001)相一致。

从铜的累积含量变化图(图 2A)中可以看出, 尾矿库中央与边缘相比, 铜的总量表现出亏损, 中央的 2 号采样点铜的总量比周围 1、3 号采样点含量低了 400×10^{-6} 左右, 这是由于低洼的尾矿库中央是雨水汇集的地方, 而地表酸性氧化条件下铜有较高的活性, 附近的排水口使得地表的铜向尾矿库外迁移, 使铜在此处的富集程度不如尾矿库边缘的 1、3 号采样点高。横向上位于排水口附近的 2 号采样点铜的总量降低可能与铜的淋滤迁移流失有关。

(2) 铅 铅的富集程度曲线(图 1B)在地面 20 cm 左右变化剧烈, 在 50 cm 处为一相对亏损带, 地下 130 cm 以下铅的富集程度变化大体一致, 为尾矿的平均含量。平面上, 在低洼的中央 2 号点含量较高, 周围含量降低(图 2B)。由于铅属于

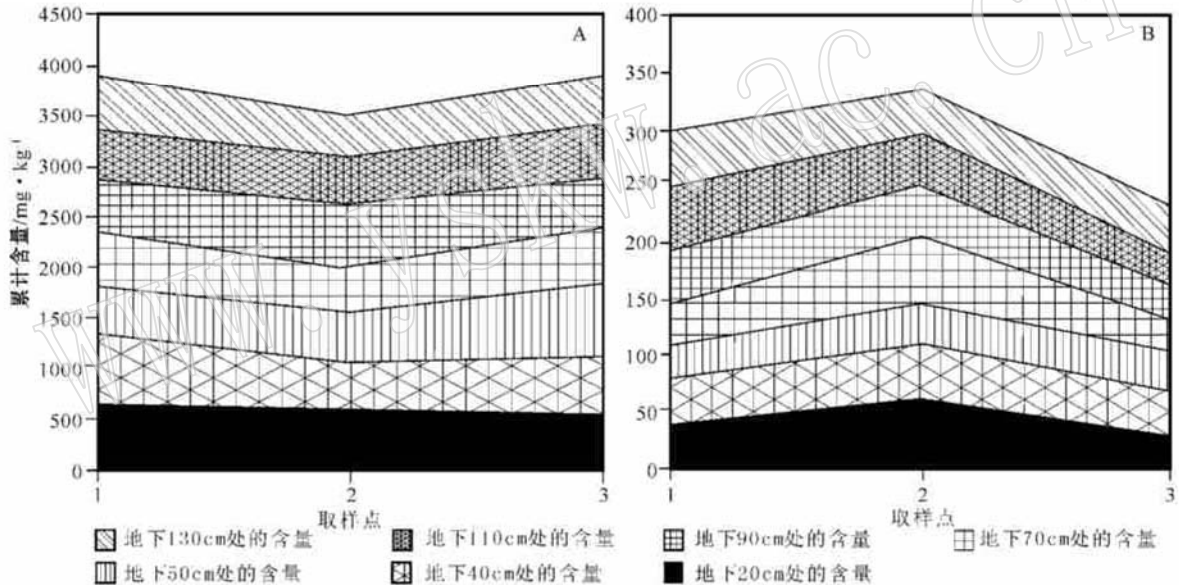


图 1 铜(A)和铅(B)的富集程度变化曲线

Fig. 1 Variation of enrichment degrees of copper (A) and lead (B)

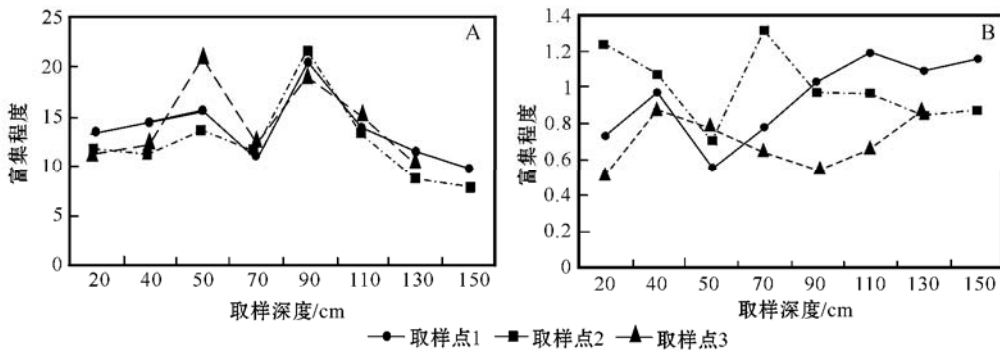


图 2 各取样点铜(A)和铅(B)的累计含量变化图

Fig. 2 Accumulative total contents of copper (A) and lead (B) at various sampling points

地表活动性不强的元素,地表氧化产生酸使铅溶解随水流向中部短距离迁移并以硫酸铅形式沉淀富集,且主要富集在浅部及地表。

由此可见,由于铜、铅(锌、砷)不同的表生地球化学性质,使它们在尾矿库中的空间分布特征不同:在纵向剖面上,地表的酸性环境使铅(锌的变化规律与铅相似)以淋滤流失为主,但迁移距离较小,地表含量变化大,而铜仍表现出富集;地下的弱碱性条件阻止了铜、铅、锌向深处的迁移而富集;尾矿库深处铜、铅(锌、砷)的含量均保持稳定,为尾矿的平均含量。在横向上,尾矿库中心排水口处地势低洼,铜因相对活泼易于迁移而流失,铅、锌在尾矿库四周的地表浅部淋失,在尾矿库中心则相对富集。

4 结论

铜陵凤凰山矿为一夕卡岩型矿床,主要矿石组分为磁铁矿、黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿等,脉石矿物主要为方解石、白云石、石英、石榴子石、硅灰石、透辉石、方柱石等。尾矿以金属硫化物为主,伴有较多的方解石及其他夕卡岩矿物,后者是pH值的缓冲相,不仅能降低硫化物矿物的反应速率,而且能降低酸和重金属的释放(Holmström *et al.*, 1997; Benvenuti *et al.*, 1997; 卢龙等, 2001)。尾矿砂颗粒细小,重金属元素以不同相态存在(Tessier *et al.*, 1979; 王亚平等, 2000),其中可交换态和碳酸盐态极易释放迁移出来,致使地表风氧化化的尾矿砂中重金属元素主要以可氧化态和硅酸盐态存在(徐晓春等, 2003)。通过对林冲尾矿库样品中重金属元素含量的分析,发现长期堆存的尾矿发生了元素的次生淋滤与富集,结合对农作物丹皮样品、尾矿库下游水系边滩沉积物、农田土壤样品重金属元素含量的分析,可以得到以下结论:

(1) 尾矿库尾矿中铜、铅、锌、砷4种重金属元素中,铜和砷的含量超过了国家土壤环境质量(二级)标准,是主要的有害元素,而锌和铅的含量基本符合要求。尾矿库中生长的植物丹皮中铜、铅等重金属元素含量很高,超出了国家卫生标准,对人体健康不利。因此,在风氧化化的地表尾矿砂或土壤中种植农业经济作物,应考虑重金属元素的富集作用,不宜种植供人食用的粮食、水果、药材等,只宜栽种风景和建材林木。

(2) 初步分析表明,尾矿库中重金属元素的淋滤迁移因排水系统的相对独立而对下游农田土壤没有明显影响,农田中种植农作物应该是安全的。重金属元素的淋滤迁移造成下游的河流沉积物铅、砷富集,势必污染水体及其中生物,甚至通过食物链作用影响人类健康。加强尾矿库下游水体及其中生物的重金属元素监测,评价其影响和危害程度,是矿山环境保护工作的一项重要内容。

(3) 尾矿库内的尾矿在长期风化、淋滤作用下,其物理化学性质变化明显。重金属发生迁移,使尾矿库内的重金属元素在空间分布上表现出一定的规律性。其中铜含量在纵向剖面上表现出富集—淋滤—富集的变化规律,而铅(锌)含量在

地表变化很大;尾矿库地表以下130 cm处铜、铅(锌、砷)的含量均稳定,仍保持尾矿重金属元素的平均含量;在横向上,尾矿库中央排水口处铜显示淋滤流失,而铅(锌)富集。

References

- Benvenuti M, Maoscaro I and Corsini F. 1997. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (South Tuscany, Italy) [J]. *Environmental Geology*, 30(3~4): 238~243.
- Holmström H, Ljunberg J and Ohlander B. 1997. Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste: evidence from humidity cells tests [J]. *Environmental Geology*, 37(4): 267~280.
- Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, *et al.* 2001. The surface reaction of sulfide minerals and its application to the study of mine environment [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 387~394 (in Chinese with English abstract).
- Pratt A R, Muir I J and Nesbitt H W. 1994. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 827~841.
- Tessier A, Campbell P G and Blsson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation particulate trace metals [J]. *Analyses Chemistry*, 51(7): 844~851.
- Wang Yaping, Bao Zhengyu and Hou Shuen. 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 with English abstract).
- Xu Xiaochun, Li Yuan, Xie Qiaoqin, *et al.* 2003. The modes of occurrence and environmental effects of heavy metal elements of tailings in Fenghuangshan mine of Tongling, Anhui Province [A]. Li Shengrong. Symposium of International Environment and Life Mineralogy [C] (in press, in Chinese and English).
- Zhou Dongmei, Wang Yujun, Hao Xiuzhen, *et al.* 2002. The tentative study on differentiation regularities of heavy metal elements pollution in copper mining area [J]. *Agricultural Environment Protecting*, 21(3): 225~227 (in Chinese with English abstract).
- Zuo Zhenlu, Chen Jun, Wang Rucheng, *et al.* 2001. Distribution of heavy metals and variation in magnetic susceptibility in iron sulfide waste ore dump at Jiguanshan, Tongling [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(2): 199~207 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 卢龙, 王汝成, 薛纪越, 等. 2001. 硫化物矿物的表面反应及其在矿山环境研究中的应用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 387~394.
- 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.
- 徐晓春, 李援, 谢巧勤, 等. 2003. 安徽铜陵凤凰山矿尾矿库重金属元素赋存状态及环境意义 [A]. 李胜荣. 国际环境与生命成因矿物学学术研讨会论文集 [C] (出版中).
- 周东美, 王玉军, 郝秀珍, 等. 2002. 铜矿区重金属污染分异规律初步研究 [J]. *农业环境保护*, 21(3): 225~227.
- 左振鲁, 陈骏, 王汝成, 等. 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): 199~207.