

广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力

束文圣, 张志权, 蓝崇钰* (中山大学生命科学学院生物防治国家重点实验室, 广州 510275, E-mail: ls53@zsu.edu.cn)

摘要: 利用净产酸试验 (NAG) 和净产酸潜力试验 (NAPP) 方法, 研究了广东乐昌铅锌尾矿的产酸潜力. 该尾矿的黄铁矿的硫和总硫含量分别为 12.57% 和 18.68%, NAG 和 NAPP 值分别为 H_2SO_4 220 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 326 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$, NAG 和 NAPP 的试验结果都表明该尾矿有着很高的产酸潜力. 由于黄铁矿硫不会完全被氧化, NAG 比 NAPP 可更为准确地预测尾矿的产酸潜力. 2 个剖面的分析表明, 因氧化难以进入尾矿深部, 酸化主要发生在尾矿表面 0~20cm, 且对下层尾矿的影响很小. 尾矿的 pH 值与 EC 值显著负相关, 表明酸化促进乐昌尾矿中盐分的溶解和重金属的迁移, 在酸化的表层, 有效态 Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量显著高于未酸化的下层, 而 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的总量却显著低于未酸化的下层.

关键词: 铅锌尾矿; 产酸潜力; 重金属

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-05-0113

Acid Producing Potential of a Lead/Zinc Mine Tailings at Lechang, Guangdong Province

Shu Wensheng, Zhang Zhiquan, Lan Chongyu (State Key Laboratory for Biocontrol of School of Life Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China E-mail: ls53@zsu.edu.cn)

Abstract: The acid producing potential of a Pb/Zn mine tailings at Lechang City, Guangdong Province were studied using both net acid generation (NAG) and net acid production potential (NAPP) methods. The pyritic and total sulfur contents of the tailings were 12.57% and 18.68% respectively. The NAG and NAPP values were H_2SO_4 220 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ and 326 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$, and both the NAG and NAPP results indicated that the tailings had high acid forming potential. NAG was more accurate than NAPP in predicting acid forming potential of the tailings due to the uncompleted oxidization of pyritic sulfur. Analysis of samples from two profiles test indicated that the acidification major occurred on the surface (0~20 cm) of the tailings because of limited oxygen diffusion and had little effects on the tailings at lower horizons. pH values were negatively related to EC, indicated that the acid released accelerate dissolution of the solid matrix and increase in both cations and actions in solution, the extractable Pb, Zn, Cu and Cd at the acidifying tailings surface.

Keywords: lead/zinc mine tailings; acid forming potential; heavy metal

采选矿产生的尾矿是主要固体废物之一, 含硫尾矿酸化后产生的酸性废水是尾矿的主要污染问题之一^[1]. 尾矿的植被重建是控制尾矿污染的一种被广泛应用, 且经济有效的方式, 但酸化恰恰是尾矿植被重建的一个限制因子^[2]. 高浓度的 H^+ 会导致酶系统的失活, 抑制植物的呼吸作用和根系对水分和营养元素的吸收. 在强酸条件下, 尾矿中的重金属也会大量溶出, 对植物造成毒害^[3]. 地化学静态试验是一种简单、快速、费用低廉的酸化潜力定量预测方法^[4], 它包括: ①基于产酸量估算的净产酸潜力试验 (net acid production

potential, NAPP); ②利用 H_2O_2 氧化的测定产酸量的净产酸试验 (net acid generation, NAG). 本研究利用 NAPP 和 NAG 2 种方法预测广东乐昌尾矿的酸化潜力, 并研究了酸化对尾矿中重金属 (Pb、Zn、Cu 和 Cd) 迁移的影响.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39770154); 广东省自然科学基金资助项目 (984130)

作者简介: 束文圣 (1968~), 男, 博士, 副教授, 主要从事污染与恢复生态学研究.

收稿日期: 2000-09-02

* 通讯联系人

1 材料与方 法

1.1 研究地点

乐昌铅锌矿位于粤北乐昌市以东 4km 处,占地约 1.5km²,该地属湿润的亚热带气候,年降雨量约 1500mm,降雨主要集中在夏季的暴雨季节,矿床位于矿区的东部.矿石主要由黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、磁铁矿和小部分的石英、方解石和白云母等组成.采矿属常规的地下开采,选矿工程产生的尾矿以泥浆形式排入尾矿库中.该矿山每年的废石和尾矿产生量分别为 25000t 和 30000t,累计堆存面积分别为 8300 m² 和 60000 m².尾矿的 N、P 和有机质含量较低,而 Pb、Zn、Cu、Cd 和 Mn 的总含量为 3051、3655、160.22 和 325 mg·kg⁻¹,有效态含量则分别为 196、79、5.04、0.83 和 34 mg·kg⁻¹[5].

1.2 样品采集和分析

在尾矿库表层 0~20cm 随机采集 18 个尾矿样品.此外,在尾矿上挖 2 个剖面,于各剖面的 0~10、10~20、20~50 和 50~100cm 各取 3 个样品.样品风干、磨碎,过 1mm 筛,测定 pH 和 EC,总 S(PE-CHNS 全自动分析仪),黄铁矿 S^[6],Pb、Zn、Cu 和 Cd 的含量(HNO₃+HClO₄=5:1 消化),有效的 Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量(DTPA 提取,原子吸收光谱测定)[7].

1.3 ANC、NAPP 和 NAG 的测定

ANG:称取 1g 样品,加入盛有 25ml 0.2 mol·L⁻¹ HCl 的 100ml 烧杯中,90℃ 加热 3h,冷却后用 0.2 mol·L⁻¹ NaOH 滴定,计算出样品的 ANC 值(H₂SO₄,kg·t⁻¹),再根据总 S 含量和 ANC 计算出 NAPP 值^[8].

$$NAPP = \text{总黄铁矿 S}(\%) \times 30.6 \text{ ANC}$$

式中,30.6 根据硫酸和 S 的分子量之比和计量单位换算得来.

NAG:于 500ml 的锥形瓶中加入 2.5g 样品和 250ml 15% H₂O₂.在通风橱中放置 24h,煮沸 1h 除去剩余的 H₂O₂,冷却至室温,测 pH 值(NAG pH),用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 滴定至 pH7,计算出 NAG 值(H₂SO₄,kg·t⁻¹)^[8,9].

2 结果与讨论

2.1 乐昌铅锌尾矿的产酸潜力

表 1 列出了 NAG、pH、EC、ANC 和 NAPP(根据黄铁矿 S 计算值),NAG 和 NAPP pH 以及总 S 和黄铁矿 S 含量.

2.1.1 饱和 pH 和 EC 值

尾矿的饱和 pH 值介于 1.69 和 7.40 之间,平均值为 5.38,EC 值介于 2.09 和 8.37dS·m⁻¹ 之间,平均值为 4.24 dS·m⁻¹.pH 和 EC 的关系见图 1.由图 1 可见,pH 和 EC 呈极显著的负相关(P<0.01),表明在酸性条件下,大大提高了尾矿的固相物质溶出,从而导致尾矿盐

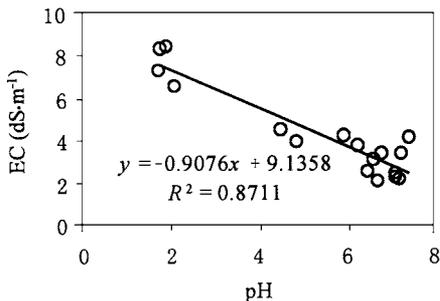


图 1 尾矿 pH 值与 EC 的相关关系

Fig.1 The relationship between pH and EC of lechang Pb/Zn mine tailings

份含量的升高.

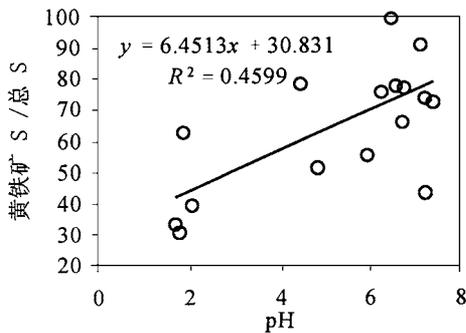


图 2 黄铁矿 S 与总 S 之比与 pH 值的关系

Fig.2 The relationship between pH and percentage of pyritic sulfur to total sulfur of the tailings

2.1.2 总 S 和黄铁矿 S

尾矿的总 S 含量较高,介于 9.88% 和 26.61% 之间,平均值为 18.68%.黄铁矿 S 含量介于 4.07% 和 20.13% 之间,平均值为 12.5%.黄铁矿 S 占总 S 的含量自 30.4% 到 99.3% 不等,平均值为 65.7%.一般地,黄铁矿 S 的百分数与 pH 值呈显著(p<0.01)正相关,说明 pH 值低的样品的部分黄铁矿 S 已被氧化,因此,酸化样品的黄铁矿 S 含量相对较低.

2.1.3 ANC

尾矿的 ANC 值(酸中和能力)介于 -8.09 和 159 kg·t⁻¹ 之间,平均值为 63.54 kg·t⁻¹.ANC 是反映样品能自身中和酸能力的一个指标.ANC 主要来自于矿业废弃物中的碳酸盐矿物、阳离子交换量和硅酸盐矿物.CaCO₃ 和 CaMg(CO₃)₂ 则是其主要中和酸的物质.酸化样品因 ANC 值通常较低或为负值,如样品 2、4、6 的为

1.88、1.69、1.77,而其 ANC 值则分别为 - 3.18、- 6.98 和 - 8.09 kg·t⁻¹ (表 1). 负值的 ANC 表明这些样品一旦氧化,其产酸潜力很高.

2.1.4 NAPP 和 NAG

表 1 乐昌铅锌尾矿的产酸情况

Table 1 The acid producing potential of Lechang Pb/Zn mine tailings

样品	pH	EC /dS·m ⁻¹	ANC /kg·t ⁻¹	NAG /kg·t ⁻¹	NAPP /kg·t ⁻¹	总 S / %	黄铁矿 S / %	NAG pH	PS/TS ¹⁾ / %
1	4.84	3.95	41.66	118	168	13.42	6.83	1.96	50.9
2	1.88	8.37	- 3.18	213	264	13.65	8.51	2.04	62.3
3	7.12	2.21	159	242	459	22.22	20.13	1.99	90.6
4	1.69	7.31	- 7	249	195	18.46	6.14	1.87	33.3
5	2.05	6.51	12.21	40	113	10.34	4.07	2.28	39.4
6	1.77	8.36	- 8.09	137	144	14.56	4.43	1.81	30.4
7	6.24	3.72	69.13	318	404	20.45	15.42	1.68	75.4
8	4.49	4.49	109	228	360	19.59	15.28	2.06	78.0
9	6.71	2.09	30.25	69	168	9.88	6.47	2.26	65.5
10	7.22	3.41	89.29	281	513	26.61	19.62	1.78	73.7
11	7.40	4.15	115	251	453	25.64	18.52	1.82	72.2
12	6.77	3.36	96.66	253	378	20.1	15.46	1.98	76.9
13	7.20	2.16	137	200	104	18.17	7.85	1.85	43.2
14	5.93	4.18	59.51	335	356	24.46	13.54	1.98	55.4
15	6.47	2.54	21.51	258	594	20.19	20.05	1.95	99.3
16	7.12	2.24	114	237	407	18.72	16.96	1.88	90.6
17	6.59	3.04	40.57	330	467	21.41	16.54	1.98	77.3
18	5.47	4.09	67.14	209	319	18.29	12.57	2.21	68.7
Mean	5.38	4.24	63.54	220	326	18.68	12.69	1.97	65.7

1) 总 S 含量和黄铁矿 S 含量之比

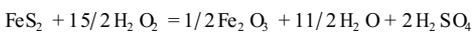
净产酸潜力 (NAPP) 是由最大可产酸量 (maximum potential acidity, MPA) 减去 ANC 而得来的:

$$NAPP(\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}) = MAP - ANC$$

$$MAP = \text{总黄铁矿 S 含量} \times 30.6$$

从理论上说,如果 NAPP > 0,即 MAP 值高于 ANC,表明样品具有产酸潜力,如果 NAPP ≤ 0,即 ANC 大于或等于 MAP,表明样品中的碱性物质足以中和 S 氧化所产生的酸,样品不具产酸潜力.乐昌尾矿的 NAPP 值介于 104kg·t⁻¹ 和 594 kg·t⁻¹ 之间,平均值为 326 kg·t⁻¹.较高的 NAPP 值表明采自乐昌尾矿的所有样品都有高的产酸潜力.

NAG 试验^[10]是在废矿石中加入 H₂O₂,待反应完全后测定 NAG pH 值.硫铁矿(对大部分矿石来说都是主要产酸物)与 H₂O₂ 的反应过程如下:



反应过程中释放的酸立即与岩石样品中碱性物质发生反应,因此,完全反应后测得产酸量则是样品净产酸量.乐昌铅锌尾矿的 NAG 也全为正值,变化幅度 0.47 ~ 330 kg·t⁻¹ (平均值为 220 kg·t⁻¹). NAPP 和 NAG 试验均表明所有样品具产酸潜力. NAPP 和 NAG 关系见图 3,回归分析表明, NAG 和 NAPP 显著线性相关 (R² =

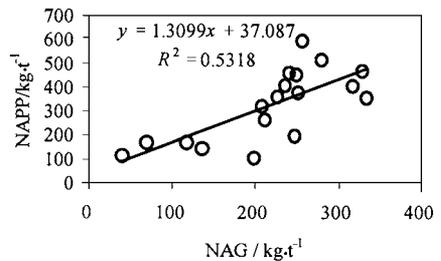


图 3 NAG 与 NAPP 的相关关系

Fig. 3 The relationship between NAG and NAPP

0.5318, p < 0.01). 然而, NAPP 和 NAG 试验得出的产酸量却不一致. 总体说来, NAG 值要比 NAPP 值低 1/3. 考虑到 NAG 值是活性硫参加反应后直接产酸的量, 而 NAPP 是黄铁矿硫的最大产酸量计算得来, 由于黄铁矿硫并不完全被氧化, NAPP 方法可能过高估计样品的产酸潜力^[11]. 影响黄铁矿硫氧化的因素很多, 如颗粒大小、形态和黄铁矿的存在类型等. 例如, 形态和颗粒大小会极大地影响黄铁矿的反应, 颗粒在 0.25 μm 以下会很容易被氧化, 而在 50 μm 以上则相当稳定. 黄铁矿是否被氧化也与它的形态有关. 草莓状黄铁矿 (粒径小于 0.5 μm) 易于氧化, 而原生自形黄铁矿 (由晶体或自形立

方晶或三角晶,直径 5~10 μ m)就相当稳定^[12].本研究也发现尾矿中硫铁矿的不完全氧化现象,可用 4 个酸化样品(样品 2,4,5,6)的硫铁矿 S 含量占总 S 含量的百分比来表示 S 的氧化程度.结果表明,这 4 个样品中的黄铁矿 S 约占总 S 含量的 40%,表明在自然条件下,乐昌铅锌矿中的黄铁矿硫只有 60%被氧化.

2.2 同深度样品的酸化特点

表 2 列出采自 A 和 B 2 个垂直剖面(0~10,10~20,20~50 和 50~100cm)各层样品的酸化情况.剖面 A 代表表层已酸化的剖面,而 B 代表表层未酸化的剖面. A 剖面的 pH 值随剖面深度的增加而升高,0~10,10~20,20~50 和 50~100cm 4 层的 pH 分别为 1.78,5.35,6.20 和 6.86. EC 的结果和 pH 相反,表层的 EC 值最高(9.12 dS·m⁻¹),并随着深度的增加而下降.较低的 pH 值和较高的 EC 值表明尾矿的表层已酸化,与之相应,ANC、NAG、NAPP、总 S 和黄铁矿 S 含量也随着深度的增

加而升高.而在表层没有酸化的 B 剖面,采自不同深度的样品各项参数都是相似且稳定的.此结果和文献[13,14]一致.尾矿的表层是一个强氧化层,当尾矿表面的硫化物被氧化,表层的 pH 值降低,碳酸盐物质被溶出.而随着碳酸盐浓度的提高,氧化层底部的 pH 值升高到 6.5~7 左右.中性条件有助于氢氧化铁类物质的快速沉淀,堵塞了尾矿颗粒间的空隙,使尾矿硬化,改变了尾矿的通透性.因此,Fe 沉淀层起到了一个屏障作用,限制了 O₂ 向下层的扩散,同时也起到尾矿中重金属积聚区的作用.此外,尾矿较浅的地下水位也有助于形成 O₂ 屏障.这个屏障使得下层尾矿的酸化大为减少.因此,酸化主要发生在 H₂O 和 O₂ 都易渗入的表层.所产生的酸渗入下层,pH 只有少许变化.

2.3 总量和有效态 Pb、Zn、Cu 和 Cd 在 2 个剖面中的分布

表 2 两个垂直剖面各层样品的酸化情况¹⁾ (n=3)

Table 2 The acid producing potential of tailings from two vertical profiles

样品	pH	EC	ANC	NAG	NAPP	总 S	黄铁矿 S	NAG-pH
		/dS·m ⁻¹	/kg·t ⁻¹	/kg·t ⁻¹	/kg·t ⁻¹	/%	/%	
A1	1.78 e	13.10 a	-25 c	148 d	181 e	15.2 c	5.1 e	1.83 ab
A2	5.35 d	6.24 a	92 b	215 c	223 e	16.3 bc	10.3 d	2.05 ab
A3	6.20 c	4.48 b	113 a	303 a	477 a	22.4 a	19.3 a	1.69 b
A4	6.86 b	4.38 b	128 a	286 ab	349 c	18.9 bc	15.6 b	2.21 a
B1	7.60 a	4.64 b	116 a	253 b	447 ab	20.1 ab	18.4 ab	1.89 ab
B2	7.78 a	4.51 b	115 a	224 c	353 c	18.5 bc	15.3 bc	1.92 ab
B3	7.38 a	3.83 c	110 a	279 ab	275 d	15.9 c	12.6 cd	2.04 ab
B4	7.40 a	4.60 b	117 a	298 a	418 b	19.3 ab	17.5 ab	1.87 ab

1) A1~A4 和 B1~B4 代表 A 和 B 2 个垂直剖面(0~10,10~20,20~50 和 50~100cm)各层样品,同一列数值后的不同字母表示它们之间有显著差异(LSD 检验, p<0.05)

表 3 Pb、Zn、Cu、Cd 在 2 个垂直剖面中的分布¹⁾ (n=3)

Table 3 Distribution of total and DTPA-extractable Pb, Zn, Cu and Cd of tailings

样品	总 量				有效态含量			
	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd
A1	2784 b	2029 c	132 d	12 b	174 a	159 ab	6.69 a	0.92 ab
A2	3029 ab	2843 b	162 c	23 a	129 b	198 a	4.67 b	0.73 b
A3	3207 a	3516 a	173 bc	19 a	118 bc	128 cd	4.52 bc	0.62 bc
A4	3168 a	3489 a	198 a	24 a	89 c	135 cd	3.59 cd	0.34 c
B1	3028 ab	3415 a	181 ab	21 a	107 bc	145 bc	3.02 d	0.52 c
B2	3215 a	3523 a	179 ab	23 a	114 bc	152 bc	4.15 c	0.63 bc
B3	3128 ab	3622 a	203 a	24 a	83 c	113 d	3.58 cd	0.49 c
B4	3345 a	3597 a	175 bc	22 a	95 c	126 cd	3.12 d	0.42 c

1) A1~A4 和 B1~B4 代表 A 和 B 2 个垂直剖面(0~10,10~20,20~50 和 50~100cm)各层样品,同一列数值后的不同字母表示它们之间有显著差异(LSD 检验, P<0.05)

分布结果见表 3.在酸化的 A 剖面,重金属总量随着深度的增加而增加,而有效态重金属随着深度的增

加而显著降低.对没有酸化的 B 剖面而言,总量和有效态的重金属在各层的分布都较为一致.酸化剖面层的总量重金属的消耗应是表层强烈酸化的结果,该酸化层的 H^+ 活性很高(pH 1.69 ~ 2).在 4 种金属中,0 ~ 10cm,10 ~ 20cm 的 Cu 和 Zn 的迁移强度要高于 Pb 和 Cd,这可能是因为 $PbSO_4$ 和 $CdSO_4$ 的可溶性较低.此结果与前人的结论一致^[13,15].2 个垂直剖面的研究结果表明酸化会促进重金属的迁移,从而加剧尾矿的环境影响.

3 小结

乐昌铅锌矿的总 S 和黄铁矿 S 含量很高,而酸中和能力(ANC)相对较低.NAG 和 NAPP 试验结果都表明尾矿具有较高的产酸潜力.而 NAPP 试验是基于黄铁矿硫的测算结果,由于黄铁矿硫并不全部参加氧化,因此过高地估计了尾矿的产酸量.许多因素如形态、 O_2 、湿度、结构和粒径等都影响黄铁矿硫的氧化作用,研究发现表层 20cm 的尾矿中只有 60% 的黄铁矿硫被氧化.因此,基于 H_2O_2 氧化黄铁矿硫再和 ANC 发生反应获得净产酸量的 NAG 试验在预测铅锌尾矿的酸化中要比 NAPP 更为准确.EC 和 pH 呈显著负相关,表明酸化会促进尾矿中固相物质的溶出,同时提高阳离子和阴离子的浓度.剖面试验证明酸化主要发生在尾矿表层 0 ~ 20cm,而对下层的影响较小.酸化会促进尾矿中重金属的迁移,因此,尾矿酸化表层 0 ~ 20cm 中的重金属总量明显降低.本试验结果表明乐昌尾矿具有较高的酸化潜力,为控制其酸化的发生,至少要覆盖 20cm 的惰性物质.

参考文献:

- 1 Robb, Robinson. Acid drainage from mines. *The Geographical Journal*, 1995, **161**(2): 47 ~ 54.
- 2 Ritcey G M. Tailings Management: Problems and Solutions in the Mining Industry, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 1989, 257 ~ 287.
- 3 Williamson N A, Johnson M S, Bradshaw A D. Mine Wastes Reclamation. London: Mining Journal Books Ltd, 1982. 27 ~ 36.
- 4 Urrutia M M, Garcia Rodeja E, Macias F. Sulfide oxidaton in coal-mine dumps: laboratory measurement of acidifying potential with H_2O_2 and its application to characterize spoil materials, *Environmental management*, 1992, **16**(1): 81 ~ 89.
- 5 束文圣, 黄立南, 张志权等. 几种矿业废物的酸化潜力. *中国环境科学*, 1999, **19**(5): 402 ~ 405.
- 6 Burns M S. Determination of pyritic sulfur in Australian coals. *Fuel*, 1960, **39**(3): 126 ~ 132.
- 7 Page A L, Miller R H, Keeney D R. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Ed. Agronomy, No.9, ASA, SSSA. Madison, Wisconsin. 1982.
- 8 Miller S D, Jeffery J J, Wong J W C. Irr-pit identification and management of acid forming waste rock at the Golden Cross Gold Mine, New Zealand. *Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. Montreal, 1991, 137 ~ 151.
- 9 Urrutia M M, Garcia Rodeja E, Macias F. Sulfide oxidation in coalmine dumps: laboratory measurement of acidifying potential with H_2O_2 and its application to chracterize spoil materials. *Environmental Management*, 1992, **16**(1): 81 ~ 89.
- 10 Finkelman R B, Giffin D E. Hydrogen peroxide oxidation: an improved method for rapidly assessing acid-generating potential of sediments and sedimentary rocks. *Recreation and Revegetation Research*, 1986, **5**(1): 521 ~ 534.
- 11 Miller S D, Jeffery J J, Wong J W C. Use and misuse of the acid-base account for 'AMD' prediction. *Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. Montreal, 1991, 489 ~ 506.
- 12 Hossner L R. *Reclamation of Surface-Mined Lands*, Vol. 1, Boca Raton, Florida: CRC Press, 1988. 159 ~ 190.
- 13 Lin Z. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines. Sweden. *Science of the Total Environment*, 1997, **198**(1): 13 ~ 31.
- 14 Morrell W J, Stewart R B, Gregg P E H et al. An assessment of sulfide oxidation in abandoned base-metal tailings, Te Aroha, New Zealand. *Environmental Pollution*, 1996, **94**(2): 217 ~ 225.
- 15 Evangelou V P, Zhang Y L. A review: pyrite oxidation mechanism and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1995, **25**(2): 141 ~ 197.