

红透山铜矿尾矿库重金属剖面分布特征

魏忠义, 姜燕, 龙精华, 王云凤

(沈阳农业大学 土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘要:对红透山铜矿尾矿剖面 0—255 cm 以 15 cm 间隔进行分层取样, 并采用 pH 计法测定剖面各层样品的 pH 值, 等离子发射光谱仪(IC—OES)测定重金属 Cu, Zn, Cd, Cr, Pb 全量及酸可提取态的含量。结果表明: 各层尾矿的 pH 值为 3.52~7.23, 并随深度的增加而升高; 尾矿层 0—150 cm 的 pH 值较低, 有利于重金属元素的迁移。重金属 Cu, Zn, Cd 为尾矿中主要污染元素, Cu, Zn, Cd, Cr, Pb 全量在尾矿层 0—60 cm 深度范围变化波动较大, 特别是在 0—15 cm 有较大程度减少, 与雨水淋滤和表层径流有关。酸可提取态重金属含量在 0—60 cm 波动最大; 0—15 cm 含量很低, 但在 30—60 cm 尾矿层出现大量富集, 与尾矿层 pH 值较低以及水分运移活跃有关。研究结论可为尾矿库污染控制措施提供依据。

关键词:铜尾矿; pH; 重金属; 全量; 酸可提取态

中图分类号: X53; S151

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2012)04-0188-03

Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Profile at the Tailings Pond of Hongtoushan Copper Mine

WEI Zhong-yi, JIANG Yan, LONG Jing-hua, WANG Yun-feng

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: The samples were taken at each layer at 15 cm interval in the profile of 0—255 cm depth at the tailings pond of Hongtoushan copper mine. The pH values of the samples were determined by pH meter, and the total and acid extractable contents of the heavy metals of Cu, Zn, Cd, Cr, and Pb were determined by ICP-OES. Results showed that: the pH values of the tailings were between 3.52 and 7.23, which rose with increase of depth; the pH value of 0—150 cm was lower, which could cause migration of the heavy metal elements. Cu, Zn, and Cd were the main pollution elements; the total contents of Cu, Zn, Cd, Cr, and Pb varied more in the depth of 0—60 cm; especially in 0—15 cm, there was a great reduction, which was relevant to the rain leaching and surface runoff. The acid extractable contents of the heavy metals had the most greatly variation in 0—60 cm; in the depth of 0—15 cm, the contents were very low, while they had a massive enrichment in 30—60 cm, which was relevant to low pH and active water movement. The results can help to make pollution control measures of the copper tailings pond.

Key words: copper tailings; pH; heavy metal; total content; acid extractable

铜矿尾矿中重金属的含量较高, 堆放后将与空气、地表水、地下水反应, 导致重金属元素发生迁移和再分配, 并且可能使其存在形式和迁移性发生重要改变^[1]。重金属离子溶出的危害大小与南北地域、季节、积水深度、面积及其积存厚度有关^[2-3]。深入研究重金属元素在尾矿中化学行为及分布特征, 对于评价矿山尾矿的环境效应和选择有效的治理方案具有重要的意义。本研究以红透山铜矿尾矿为研究对象, 通过 0—255 cm 较大深度实地采样, 测定其污染元素的

含量和化学形态, 并分析尾矿典型剖面上重金属含量及其迁移、富集规律, 为制定尾矿库土地复垦与水土保持方案, 采取适当的技术措施有效控制尾矿库环境污染提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

红透山铜矿位于辽宁省清原县红透山镇, 是辽宁省大型有色金属矿山之一, 属温带大陆性季风气候

区,春季较短,夏季炎热多雨,秋季多风沙,冬季严寒,年平均降雨量 710 mm,最高气温 35℃,最低气温 -30℃,无霜期 150 d。矿区始建于 1939 年,至今有 70 多年的开采历史,主要产品有粗铜、硫酸、铜、锌、硫精矿及伴生金、银,是东北地区最大的铜矿山。现有尾矿库 3 座,存量 300 万 t 以上。尾矿是铜矿石在磨碎选矿后经水力排放的,其 Cu,Zn,Cd 等污染元素含量较高,表层较大深度的尾矿颗粒会与空气接触发生氧化和水解作用,特别是该矿山尾矿中含有的大量硫元素,在氧化过程中产生酸,很可能会导致尾矿库中重金属活性增强,从而加速重金属向周围环境的释放和迁移,对矿山周围土壤与水体等环境质量产生较大的威胁^[4]。

表 1 剖面各深度尾矿样品的容重、含水量与颗粒组成

| 剖面深度/cm | 0—15 | 15—30 | 30—45 | 45—60 | 60—75 | 75—105 | 105—135 | 135—165 | 165—195 | 195—225 | 225—255 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 容重/(g·cm ⁻³) | 1.28 | 1.20 | 1.46 | 1.42 | 1.47 | 1.54 | 1.55 | 1.35 | 1.38 | 1.42 | 1.46 |
| 含水量/% | 17.89 | 24.83 | 7.18 | 5.11 | 3.85 | 26.47 | 12.24 | 33.33 | 6.99 | 7.52 | 18.78 |
| | 0.85 | 29.2 | 17.2 | 11.3 | 6.2 | 28.0 | 14.9 | 13.2 | 8.9 | 5.1 | 5.0 |
| 0.85~0.25 | 28.5 | 15.1 | 19.4 | 16.5 | 24.5 | 16.2 | 16.2 | 9.0 | 9.1 | 8.6 | 14.9 |
| 0.25~0.15 | 11.4 | 16.6 | 40.3 | 44.6 | 14.2 | 9.6 | 16.0 | 16.6 | 20.1 | 27.7 | 11.8 |
| 0.15 | 30.9 | 51.1 | 29.0 | 32.7 | 33.3 | 59.3 | 54.6 | 65.5 | 65.7 | 58.7 | 58.7 |

2 结果与分析

2.1 尾矿剖面不同深度层次的 pH 值分布特征

pH 是影响重金属运移的重要因素之一。图 1 显示各深度层次的 pH 值范围为 3.52~7.23,随着剖面深度的增加 pH 值有上升的趋势。为了提高 pH 值,减小重金属释放对环境的污染,红透山铜矿尾矿在排入尾矿坝之前对尾矿添加 CaCO₃ 进行处理,但是随着时间推移,尾矿中硫化物移动及氧化—还原反应产生大量的氢离子导致尾矿酸度增大^[7]。尾矿中硫化物氧化是一个漫长的过程,特定尾矿条件下,时间越长,氧化涉及深度越大,pH 值越低。

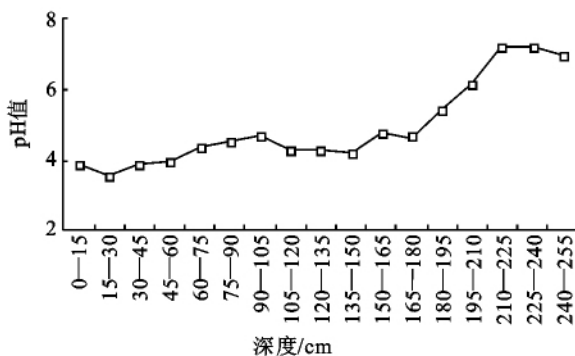


图 1 不同深度层次尾矿剖面 pH 值分布

2.2 尾矿剖面不同深度层次的重金属全量分布特征

雨水的淋滤作用及蒸发作用,使重金属发生了纵向迁移。表层 pH 值低则加剧了重金属的移动。图 2—3 为尾矿剖面重金属全量分布情况。尾矿样品中

1.2 样品采集

对尾矿库及其周边环境进行调查,选取典型剖面。采样时间为 2011 年 7 月 14 日,采样深度 0—225 cm,每隔 15 cm 采集一个样品,并按层次将尾矿样品在野外充分混合后,按四分法取 1 kg 带回实验室。

1.3 样品分析

尾矿容重采用 200 cm³ 环刀测定,含水量采用烘干法测定;粒径采用筛分法测定(表 1)。尾矿 pH 值采用土液比 1:2.5 进行配比,pH 计法测定^[5];重金属全量采用 HCL—HNO₃—HF—HClO₄ 四酸消煮,用等离子发射光谱仪(ICP—OES)法测定^[5];酸可提取态重金属样品采用 Tessier A 法处理^[6],ICP—OES 法测定。

全量 Zn>Cu>Pb>Cr>Cd,Cu,Zn,Cd,Cr,Pb 等元素含量变化明显。Zn 的全量介于 2 985~5 940 mg/kg,平均含量为 4 451.69 mg/kg,峰值出现在 240—255 cm 处。随着深度增加,Zn 含量呈递增趋势,仅是在一些区域有所波动,其分布特征与铜陵鸡冠山硫铁矿废矿堆积区的重金属分布规律相似,有整体向下迁移的趋势。Cu 的全量介于 408.83~1 397.86 mg/kg,平均含量为 962.26 mg/kg,峰值出现在 75—90 cm 处,在 0—30 cm 表层含量较低,之后在 30—120 cm 处出现了一个富集带。Pb 的全量介于 143.90~211.14 mg/kg,峰值出现在表层 0—15 cm 处,在 0—105 cm 深度范围内含量较高,之后逐渐较小,整体上呈波动趋势。Cd,Cr 分别在 0—60 cm 深度范围波动剧烈,随后变化幅度趋于平缓。

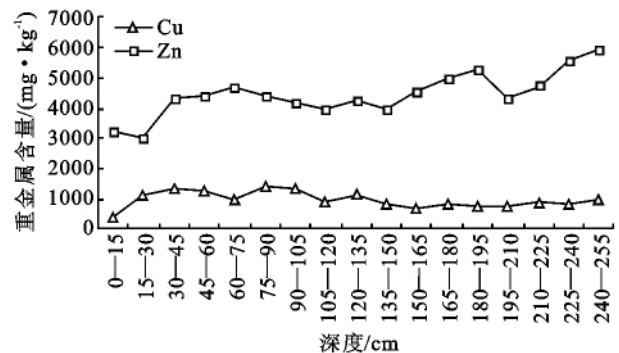


图 2 不同深度层次尾矿剖面 Cu,Zn 全量分布

总体而言,Cu,Zn,Cd,Cr,Pb 全量在表层 0—60 cm 深度范围内变化较大,与表层氧化,pH 值较低有关,酸

性条件导致重金属移动性增强。除 Pb 以外, Cu, Zn, Cd, Cr 这 4 种元素含量在表层 0—15 cm 都有不同程度的减少, 可能与淋滤作用和表层径流作用有关。

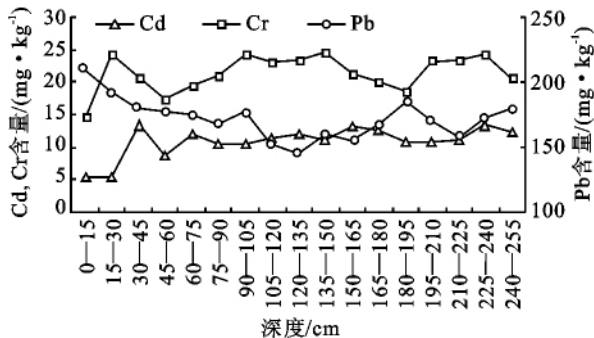


图 3 不同深度层次尾矿剖面 Cd, Cr, Pb 全量分布

2.3 不同深度层次尾矿的酸可提取态重金属含量

在雨水淋滤作用下, 重金属元素随雨水移动, 对环境造成污染, 酸可提取态(包括可交换态、碳酸盐结合态)起主要作用。因此, 研究各层尾矿重金属的酸可提取态含量很有必要。可交换形态重金属是指吸附在黏土、腐殖质及其它成分上的金属, 对环境变化敏感, 易于迁移转化, 能被植物吸收^[8]。碳酸盐结合态重金属以沉淀或共沉淀的形式赋存在碳酸盐中, 该形态重金属对 pH 变化敏感, pH 值降低可使碳酸盐结合态重金属重新释放, 而 pH 值升高则有利于碳酸盐结合态的生成^[9]。

图 4—5 显示, 尾矿剖面中各重金属酸可提取态的大小依次为 $Zn > Cu > Pb > Cd > Cr$ 。在表层 0—30 cm 各重金属的酸可提取态含量均较低, 与表层较低的 pH、雨水淋滤和表层径流等有关。Zn 的酸可提取态在 30—75 cm 处形成一个富集带, 在整个剖面变化较为复杂; 酸可提取态 Cu 含量在整个剖面相对较低, 尤其表层 0—15 cm 含量很低, 但在 15—30 cm 处有较多富集, 出现最大值 94.53 mg/kg; Pb 的最大值为 10.76 mg/kg, 在 45—60 cm 处富集; Cd 在 30—60 cm 范围变化剧烈, 在 30—45 cm 处高度富集, 最大值为 3.47 mg/kg, 下部变化趋于平缓; 酸可提取态 Cr 的变化与 Cd 相似, 但含量较低, 最大值为 0.21 mg/kg, 出现在 30—45 cm 处。

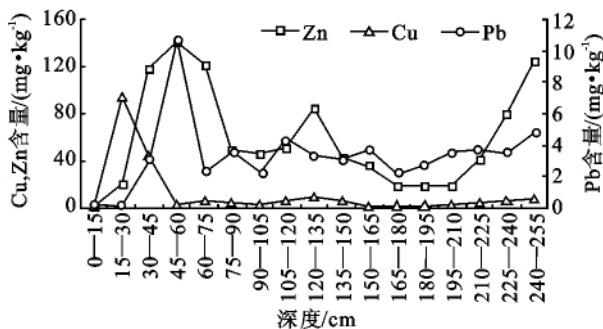


图 4 不同深度层次尾矿剖面 Cu, Zn, Pb 酸可提取态分布

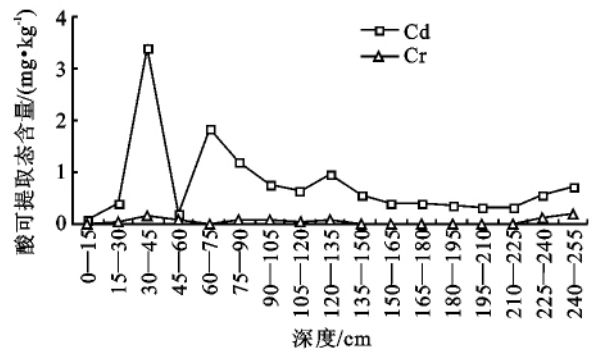


图 5 不同深度层次尾矿剖面 Cd, Cr 酸可提取态分布

3 结论

红透山铜矿尾矿库剖面样品的 pH 值范围 3.52~7.23, 随着深度的增加而上升; 0—150 cm 尾矿层 pH 较低, 有利于重金属元素的迁移。尾矿各重金属全量含量大小次序为: $Zn > Cu > Pb > Cr > Cd$, 其中 Cu, Zn, Cd 含量大大超过土壤环境质量标准值, 是主要污染重金属元素。Cu, Zn, Cd, Cr, Pb 全量在尾矿层 0—60 cm 深度范围变化波动较大; Cu, Zn, Cd, Cr 共 4 种元素含量在尾矿层 0—15 cm 均有较大程度减少, 与雨水淋滤和表层径流有关。

酸可提取态重金属的迁移富集作用较强, 在 0—60 cm 含量波动大, 下层波动较小。表层 0—15 cm 的 Cu, Zn, Cd, Cr, Pb 元素酸可提取态含量很低, 但在 30—60 cm 深度范围出现大量富集, 这与表层 pH 值较低和水分运移活跃有关。

参考文献:

- [1] 石平, 王恩德, 魏忠义, 等. 青城子铅锌矿区土壤重金属污染评价[J]. 金属矿山, 2010, 406(4): 172-175.
- [2] 于君宝, 刘景双, 王金达, 等. 矿山复垦土壤重金属元素时空变化研究[J]. 水土保持学报, 2000, 14(4): 30-33.
- [3] 马少健, 李辉, 莫伟, 等. 钼矿尾矿铜铅重金属离子溶出规律研究[J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(6): 829-834.
- [4] 李天杰. 土壤环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 112-113.
- [5] 王福生, 魏忠义. 表层覆土情况下铜尾矿典型剖面重金属富集规律研究[J]. 中国矿业, 2010, 19(11): 103-105.
- [6] Tessier A, Campbell G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [7] 刘桂琴, 梁成华, 杜立宇, 等. 红透山铜矿矿区土壤重金属污染状况研究初报[J]. 农业资源与环境科学, 2006, 22(11): 364-367.
- [8] 李航, 肖唐付, 朱长生, 等. 金顶矿区固体废弃物中铜的环境地球化学研究[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(6): 791-796.
- [9] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 154-155.