

文章编号: 1000-4734(2007)03-0558-05

近中性溶液条件下富镉铅锌矿矿石的风化淋滤实验研究

潘自平^{1,2}, 叶霖^{1,3*}, 钟宏¹, 刘铁庚¹, 李朝阳³, 程增涛^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要:在近中性溶液条件下对富镉锌矿石进行了风化淋滤实验研究,发现淋滤液中产生大量以石膏为主要成分的沉淀物。淋滤液呈碱性,淋滤出来的 Zn、Cd 以水溶态和沉淀态形式存在,而以后者为主。淋滤 50 天后,黄铁矿闪锌矿中 Zn、Cd 的淋滤率为 0.03% 和 0.01%,而半氧化闪锌矿 Zn、Cd 的淋滤率则高得多,分别 0.10% 和 0.60%。

关键词:富镉锌矿;近中性条件;淋滤实验;重金属污染;矿山环境问题

中图分类号:P599; X142 **文献标识码:**A

作者简介:潘自平,男,1968 年生,博士研究生,研究方向矿山环境. E-mail: panzp686997@sohu.com

矿石的开采和选冶通常会导致大量硫化物矿石及尾矿暴露于地表,改变矿石原有的物理和化学状态。黄铁矿等硫化物矿物经风化淋滤作用将产生大量的酸性矿山废水,致使周围水体 pH 值降低,重金属和硫酸盐浓度严重超标,破坏矿区生态环境。不过由于存在一些自然化学反应或生物反应,如碳酸盐矿物的溶解^[1-2],细菌存在下硫酸盐的还原^[3]等,对酸产生一定缓冲作用,因此黄铁矿等硫化物的氧化并不总是产生酸性废水和释放重金属的过程。本课题组通过对贵州都匀牛角塘富镉锌矿床周围水体的调查,发现该矿区水体 pH 大多数 > 7.0,少数甚至达 10.0 以上,可能是由于该矿床围岩为碳酸岩且矿床中黄铁矿较少所致。因此有必要在近中性(或偏碱性)溶液条件下对硫化物矿物进行风化淋滤实验研究。本文以贵州牛

角塘铅锌矿床两种不同富镉锌石为研究对象,用去离子水(pH 值为 7.50)代替雨水进行风化淋滤模拟实验,以探讨碳酸岩地区铅锌矿矿山活动对矿区生态环境的影响。

1 实验

1.1 样品准备

实验样品采自贵州牛角塘铅锌矿区。261 号样品为致密块状黄色闪锌矿石,氧化程度较高,含白云石较多。267 号样品为黄铁矿黑色闪锌矿石,氧化程度不高。两件矿石样品的主要化学成分含量见表 1。样品经人工破碎后取直径为 0.1~0.25 cm 颗粒,用水洗去表面粉尘,自然风干,保存于干燥器中备用。

表 1 实验样品主要化学成分及其含量($w_B/\%$)

Table 1. Content of the majorelements in samples

样号	矿石类型	Fe	S	Pb	Zn	Cd	Ca	Mg
261	半氧化闪锌矿石	4.78	15.15	0.73	17.56	0.51	16.05	10.31
267	黄铁矿闪锌矿石	8.09	28.14	0.62	19.19	0.63	11.31	6.60

收稿日期: 2007-06-02

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX2-YW-111-03); 国家自然科学基金(批准号: 40373021); 矿床地球化学国家重点实验室基金

*通讯作者, E-mail: yelin@vip.gyg.ac.cn

1.2 实验装置及主要试剂

实验采用图 1 风化淋滤装置,主要由雨水蒸发、雨水合成、岩(矿)石的风化淋滤三部分组成一个循环系统,并通过空气泵通入空气,以模拟牛角塘富镉锌矿床矿石的风化淋滤环境。

采用贵阳永丰饮料公司生产的氧水(去离子水)代替雨水作为淋滤液,其 pH 值为 7.5,电导率为 $30 \mu\text{S}/\text{cm}$, Zn、Cd、Fe、Ca、Mg 含量极低,不影响实验样品的测定。

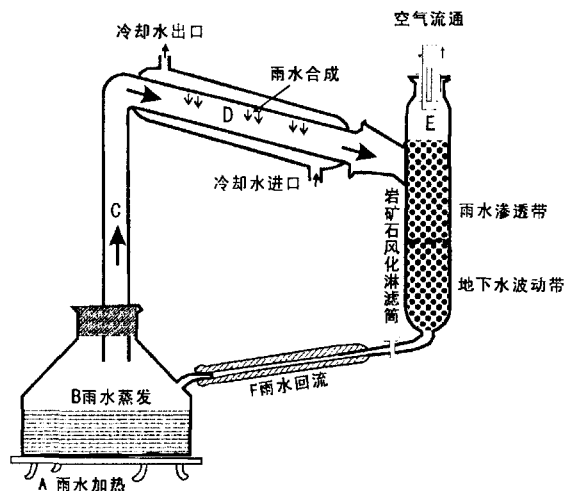


图 1 风化淋滤实验装置图

Fig. 1. Experimental apparatus used in weathering and leaching experiments.

1.3 实验方法

准确称取 500 g 矿石样品装入淋滤筒 E(下部

预先用滤纸堵住)。在烧瓶 B 中加入 1000 mL 淋滤液(pH 值、电导率及离子浓度已测),打开冷却水,启动空气泵,调节电炉温度,控制每天(实验时间为 8 h)的蒸发量为 1500 mL,而且让淋滤筒中的样品约一半浸泡在水中,保持这个界面(潜水面)基本不变,每隔 10 d 取一次淋滤液样品,整个实验持续 50 d。用 30 mL 注射器取约 20 mL 水样,经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,立即用便携式多功能酸度计测定 pH 值、电导率。然后取 10 mL 样品滤液于塑料比色管中,用超纯硝酸调节至 $\text{pH} < 2$ 密封保存,待实验结束后用 PE5100 原子吸收光谱仪测定 Zn、Cd、Fe、Ca、Mg 等的含量,测定相对误差 $< 5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 实验现象

实验刚开始时,烧瓶中淋滤液清澈透明、无色,第 1 天结束后溶液开始出现浑浊,261 号样品第 2 天出现白色絮状沉淀,第 3 天出现大量白色沉淀,第 4 天淋滤液中沉淀略带黄绿色,加热时,烧瓶出现剧烈跳动,一方面由于沉淀的存在引起溶液受热不均,另一方面可能有 CO_2 气体的产生。暂停实验,将淋滤液用中速滤纸过滤,滤过的清液继续用作淋滤液,而沉淀保存好备用。每隔约 2~3 d 又会产生大量沉淀,共过滤 5 次,沉淀产生情况见表 2。267 号样品于实验进行 6 h 后颜色开始变浅褐黄色,后来逐渐加深,第 2 天出现褐黄色沉淀,当出现剧烈跳动时采用与 261 号样品相同方法进行过滤处理,但沉淀的量较 261 号样品要少的多,只过滤了 2 次。

表 2 淋滤实验中生成沉淀情况

Table 2. Precipitation produced in leaching solution during experiments

样品	淋滤时间/d	质量/g	$w(\text{Zn})/10^{-6}$	$w(\text{Cd})/10^{-6}$	$\rho(\text{Zn})/(\mu\text{g}/\text{mL})$	$\rho(\text{Cd})/(\mu\text{g}/\text{mL})$
261	10	3.3145	1148.50	115.00	3.81	0.38
	20	3.6126	1383.75	85.45	5.00	0.31
	30	5.1483	3576.61	374.35	18.41	1.93
	40	2.7318	5590.55	1012.94	15.27	2.77
267	20	2.3738	2820.41	17.80	6.70	0.04
	40	3.2019	2378.94	18.93	7.62	0.06

注: $\rho(\text{Zn})$ 、 $\rho(\text{Cd})$ 为沉淀中 Zn、Cd 相当于水溶态的浓度值。

实验中产生沉淀可能是矿石中含闪锌矿、黄铁矿等硫化物和白云石、方解石等碳酸盐矿物,经一段时间的淋滤后,微溶碳酸钙镁缓慢溶解于非饱和状态的淋滤液中,同时硫化物矿物在氧化作

用下形成硫酸进入淋滤液,随着淋滤的进行,进入淋滤液中的钙、镁和硫酸越来越多,浓度越来越大,当浓度超过硫酸钙容度积浓度时,便形成了沉淀。同时,由于存在一部分铁的氧化物或氢氧化

物沉淀,使得沉淀略带浅褐色或浅绿色。淋滤实验产生的沉淀经 XRD 分析,其主要成分为石膏。

2.2 淋滤液 pH 值与电导率(EC)的变化

牛角塘两铅锌矿石淋滤液 pH 随时间变化趋势见图 2。261 号样品和 267 号样品淋滤液 pH 变化趋势非常相似,只是前者 pH 较后者略低。261 号样品淋滤液 pH 由淋滤前的 7.50 急剧下降到淋滤第 10 天的 5.38(呈酸性),然后又缓慢上升至 6.87,直到最高点 7.58(呈碱性)。267 号样品淋滤液 pH 由淋滤前后的 pH 变化不大,淋滤第 10 天的 pH 值为 7.34,较淋滤前的 pH 有小幅下降,而且整个淋滤过程基本稳定在 7.34~8.10 之间。作者认为实验中出现 pH 下降的情况可能是样品表面附有某些酸性物质,在实验初期,很快被淋洗出来进入淋滤液,导致淋滤液 pH 迅速降低。后来随着实验进行,一些碱性物质也被淋滤出来,中和前面的酸性物质,因而淋滤液重新呈中-碱性。以上 pH 变化情况主要还是由矿石的矿物组成和结构决定的,两件样品均含有不少碳酸盐矿物,而碳酸盐矿物的溶解速度比硫化物矿物的氧化溶解速度快,因此淋滤液主要呈中-碱性。

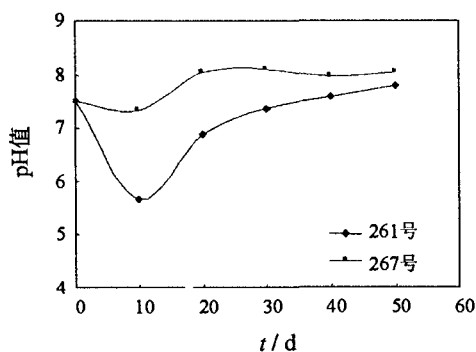


图2 淋滤液 pH 随淋滤时间变化曲线

Fig. 2. Relationship between pH and time.

电导率(EC)是溶液中离子总量的代表,在这里可大致反映矿石中各种元素的综合淋出速度。261 号和 267 号矿石淋滤液的电导率 EC 值变化如图 3 所示。二者淋滤液的电导率变化大致相同,前者较后者低约 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。261 号由淋滤前 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 急剧上升至淋滤第 10 天的 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$,然后稳步上升至实验结束时的 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$;267 号则由淋滤前的 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 上升至淋滤第 10 天的 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$,接着稳步上升至 3200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。这种

变化可能是矿石表面粘附着一些氧化矿微粒和易溶盐分(如 Ca、Mg、K、Na 等),在风化淋滤实验的初期,这些物质很快溶解进入淋滤液中,导致第 10 天淋滤液的电导率迅速上升,此后矿石的风化淋滤速度逐渐稳定下来,因此淋滤液的电导率也呈缓慢升高的趋势。

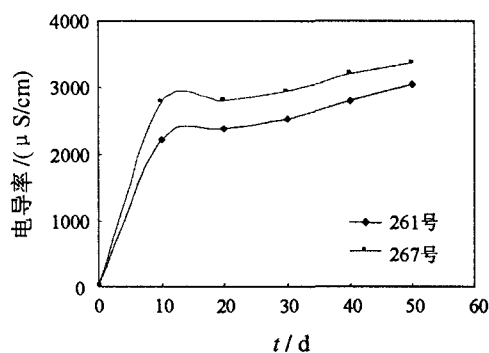


图3 淋滤液电导率随淋滤时间变化曲线

Fig. 3. Relationship between conductivity and time.

2.3 重金属 Zn、Cd 淋滤曲线及淋滤率

鉴于矿区矿石样品的 Pb 含量较低,本文主要讨论矿石中 Zn 和 Cd 淋滤情况。两件锌矿石的 Zn、Cd 淋滤曲线如图 4 所示。

首先,同一件样品的 Zn 和 Cd 的淋滤曲线非常相似,主要是 Zn、Cd 同属于元素周期表的第二副族元素,有着许多相近的地球化学性质。其次,淋滤过程中溶出的 Zn、Cd 主要以两种形式存在,即水溶态形式和沉淀态形式。淋滤实验开始不久,淋滤液中的 Zn、Cd 以水溶态为主,实验进行 20 天后则以沉淀态为主,可能是在矿石淋滤后期,淋滤液偏中碱性,而 Zn、Cd 在偏碱性溶液条件下更容易与石膏共沉淀,或被石膏等其他沉淀包裹,或是直接形成氢氧化物沉淀。矿石淋滤 10 天时淋滤液中水溶态 Zn、Cd 含量最高,主要是这时淋滤液的 pH 下降为酸性,Zn、Cd 的活动性大大提高的缘故。再者,虽然 261 号和 267 号样品曲线非常相似,但前者 Zn、Cd 淋出量较后者高得多,无论是水溶态还是沉淀态的 Zn、Cd,这可能与 267 号为黄铁矿闪锌矿石,氧化程度极低有关。此外,267 号样品淋滤液 pH 比 261 号稍高(即 267 号样品淋滤液碱性略强),不利于矿石风化淋滤的进行。

根据矿石淋滤率 = (淋滤液中水溶态 M + 沉淀态 M) / (矿石质量 \times 质量分数) \times 100%, 计算

得出两件矿石样品的淋滤率分别如下:261号矿石 Zn、Cd 的淋滤率分别是 0.10%、0.60%;而 267

号样品 Zn、Cd 的淋滤率要低得多,分别为 0.03%、0.01%。

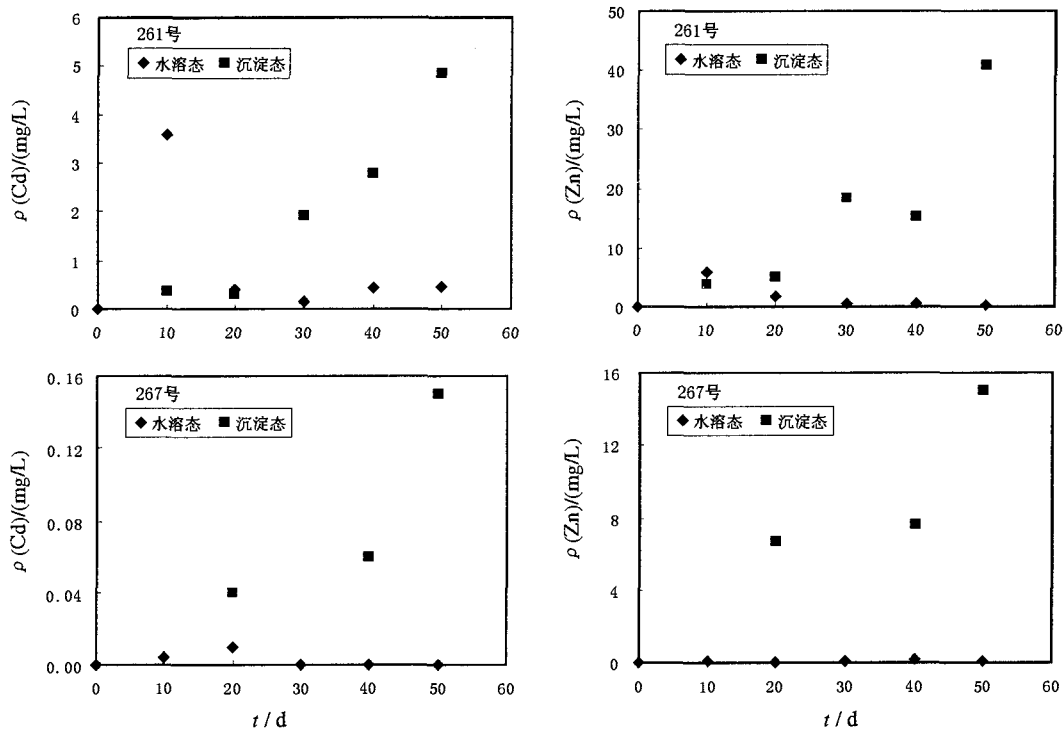


图 4 Zn、Cd 淋滤曲线及其赋存状态

Fig.4. Relationship between the concentrations of Zn and Cd and time in leaching solution.

3 结论

(1)淋滤实验表明淋滤过程中产生的大量沉淀物其主要成分为石膏。

(2)淋滤液主要呈碱性,淋滤出的 Zn、Cd 等重金属元素主要以沉淀态形式存在。

(3)黄铁矿锌矿石中 Zn 和 Cd 淋滤率较半氧化锌矿石低得多。

在以碳酸岩为围岩的地区,由于矿石中白云石等矿物对酸性废水的缓冲作用,矿区水体大多呈中-碱性,有利于减缓矿石的风化淋滤速率,并使 Zn、Cd 等有毒元素就近沉淀,缓解其对矿区环境的污染。而氧化型锌矿石中的有毒元素很容易通过雨水等自然淋滤作用释放出来,所以在硫化物矿山开采活动中,应积极采取措施,尽量控制矿石中有毒元素的释放,将矿山环境污染降至最低。

参考文献:

- [1] Toran L. Sulfate contamination in groundwater from a carbonate-hosted mine[J]. *Contam Hydrol*, 1987, 2: 1-29.
- [2] Nicholson V, Gillham W, Reardon J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 1077-1085.
- [3] Herlihy A T, Mills A L, Herman J S. Distribution of reduced inorganic sulfur compounds in lake sediments receiving acid mine drainage[J]. *Applied Geochemistry*, 1988, 3: 333-344.

WEATHERING AND LEACHING EXPERIMENTS ON Cd-RICH SPHALERITE ORE IN NEARLY NEUTRAL SOLUTIONS

PAN Zi-ping^{1,2}, YE Lin^{1,3}, ZHONG Hong¹, LIU Tie-geng¹, LI Chao-yang³, CHENG Zeng-tao^{1,2}

(1. *The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Weathering and leaching experiments on Cd-rich sphalerite were done under the conditions of pH = 7.5 and room temperature. There was a great deal of gypsum-rich precipitation in leaching solutions. Furthermore, the leaching solution was alkaline, and Zn and Cd were leached out of zinc minerals present in aqueous solution and precipitation, but the latter was dominant. After 50 days of leaching, 0.03% and 0.01% of Zn and Cd were leached out of pyrite-containing Zn-minerals while 0.10% and 0.60% of Zn and Cd, from oxidized Zn-minerals.

Key words: Cd-rich zinc mineral; litmusless condition; leaching experiment; heavy element pollution; mine environment problem