

个旧大白岩矿段砷赋存状态查定及研究意义

魏宁^{1 2 3}, 方维萱^{1 2 3}, 陈家玮¹, 甘凤伟⁴, 张海¹, 汤睿^{2 3 5}

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 2. 有色金属矿产地质调查中心北京资源勘查技术中心, 北京 100012; 3. 昆明中色地科矿产勘查有限责任公司, 云南 昆明 650224; 4. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550009; 5. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

砷污染造成的危害已经引起社会的广泛关注, 矿山生产中排放的污染物是砷污染的一个重要来源。了解砷污染的危害及有色金属矿山的砷污染状况, 在查明矿区砷赋存状态的基础上, 研究砷利用对策, 做到治理、防治砷污染。

1 矿山治理砷污染的必要性

砷的危害性可以分为两部分, 一方面是砷污染造成生活环境及人体健康的危害, 砷对人体健康具有极大的危害性, 自然界中砷存在于岩石、土壤、空气和水中, 可以与其他元素结合生成有机砷和无机砷, 多数无机砷的毒性更大, As^{3+} 比 As^{5+} 的毒性大 35~60倍 (吴顺华等, 2002), 进入人体后重者导致中毒死亡, 轻者可造成局部的组织坏死, 需要引起重视; 另一方面砷是各种矿产品中不希望有的杂质, 砷的存在导致矿产品性能降低, 使得冶炼过程受到影响, 选矿中经常有脱砷流程提取更纯净的矿产品。

1.1 有色金属矿山的砷污染状况

有色金属矿山的砷污染主要来自于矿山采、选、冶, 在这个过程中矿山废水、废石的排放和堆积造成了水体、土壤及生态环境的污染。有色金属矿山的砷主要以伴生砷的形式出现 (李艺, 2008), 矿山在生产过程中往往忽视砷的污染而将含砷矿物未经回收任意丢弃、堆存, 造成资源的浪费和环境的污染。有些矿区的堆存尾矿已被氧化溶于水形成毒性较强的无机砷化合物, 影响人们生活用水、灌溉用水的水质, 在裂隙、溶洞及地下暗河发育的地区这些污染水已扩散影响面积

更广大的下游区域和周围居民, 导致河流鱼虾绝迹, 周围农田被迫废弃。有色金属的砷污染是值得关注的问题, 不但给周围环境造成污染, 也成为矿山长足发展的负担。合理治理砷污染, 控制砷的排放, 让矿山环境更安全、健康。

个旧地区的砷污染来自于多个方面, 工矿企业是砷污染的主要来源。个旧锡多金属矿伴生砷, 锡矿开采的过程中伴生的毒砂为选矿带来砷污染。以前的矿山开采中砷在选矿流程去砷部分被剔除, 但未被回收治理, 导致周围地区环境受到一定污染。最近 2009年出现的大屯海砷中毒事件也引来了不少争议, 《地表水环境质量标准》GB3838-2002 III类标准 (砷: 0.05 mg/L), 到 2009年 5月 29日, 大屯海水库水体砷浓度为 0.592 mg/L (<http://news.sina.com.cn/c/2009-06-06/115315745783.shtml>)。矿山尾矿库周围植物也受到了严重砷污染, 对个旧尾矿库内马铃薯及豌豆的重金属污染分析结果显示 As 污染指数为 158-173 属重度污染 (甘凤伟等, 2008)。个旧近年来也发现砷中毒的病例, 如何控制砷排放, 变废为宝是矿山提高安全指标, 为矿山增加效益的有效途径。

1.2 砷对矿产品的影响

砷元素的存在使精矿产品质量下降, 销售价格受到影响 (叶国华等, 2006)。最常见的铜选冶工程中的铜砷分离技术、砷矿物与含金硫化物的分离技术一直是影响铜、金精矿质量的重要指标。砷化合物是有毒物质, 冶炼时不仅会提高成本, 而且对冶炼设备具有严重的腐蚀性 (廖祥文和李成秀, 2007), 冶炼过程中产生的废气、废水也会带来环境的污染。

2 样品采集与测试

原矿样品主要采自大白岩勘查区内东瓜林坑

基金项目: 科技部科研院所技术开发研究专项资金项目 (2008 BG115074); 昆明中色地科研发项目 (KZSDK-2007-3)

作者简介: 魏宁, 女, 1984年生, 硕士研究生, 地球化学专业. E-mail: ningwei016@163.com

1800中段和前进坑 1820中段。取样方法为刻槽法,规格 10×5 cm²矿化、断层、破碎带、火山岩与大理岩接触带和石英脉、萤石脉等处适当加密,采回的样品经筛选后做各类分析。尾矿样品采自个旧各尾矿库,用采样铲刮去表层尾矿,在 50 cm×50 cm×50 cm范围内利用四分法缩分至 1 kg左右,记录采样位置,样品颜色(显色)、成分和粒度,将样品装入自封袋并对其编号,出含水率测试外,其余样品自然风干。

电子探针分析在中国地质大学(北京)选取光薄片镜下鉴定过程中具有代表性的矿物,以及光片中光性等特征存在异常的矿物进行电子探针鉴定。测定者:尹京武,型号:JXA-733 测试条件:电压 15 kV 电流 7 nA 束斑直径 1 μm ZAF 校正;总量误差 ≤ ±3%。

重砂分析样送河北省区域地质矿产调查研究所实验室分析,样品重量 500~1000 g

3 大白岩矿段砷的赋存状态研究

有色金属矿山中伴生砷是普遍存在的现象,查定砷元素的赋存状态,可以为治理砷污染和砷综合利用提供基础依据。

3.1 原矿中砷赋存状态

3.1.1 砷的主要赋存状态

大白岩矿段砷的赋存状态以毒砂(表 1)为主,砷含量在 43.08%~48.59%,平均值 45.43%;铁含量为 6.07%~36.53%,平均值 29.97%;硫含量为 16.34%~19.66%,平均值 18.20%;钴含量在 0.02%~8.29%;镍含量 0.29%~27%。毒砂的 As/S 比值为 0.96%~1.27%,化学成分整体表现为富砷亏硫型,可判断

该处的毒砂在高温下形成(王濮等,1981)。该地区毒砂与金矿床中毒砂的成分标型比较,金矿床中毒砂具有富硫亏砷、贫钴的特点(鲍振襄等,2005;陈明辉等,2007),当钴含量高时 $Fe/(As+S) < 0.5$, $S/A \approx 1$, 呈明显的不含金毒砂标型特征,当毒砂中钴含量较低时 $Fe/(As+S) > 0.5$, S/A 与 1 接近,为 0.97~1.04 推测该处的毒砂若含金可能在非钴毒砂中。由图 1 中反映的信息可看出随着钴元素含量的减少,铁元素含量增加,存在着近线性的关系,证明了 Fe-Co 元素的类质同相替代关系。镍元素在钴含量增加的同时也随着增加,毒砂化学成分中还有少量的铜、锌等元素。辉砷镍矿是原矿中砷元素的另一种赋存状态,镍含量为 27.00%,砷含量为 48.48%,硫含量为 16.36%,铁含量为 6.07%,钴含量为 2.51%,具有较好潜在利用价值。

在野外地质工作中发现的毒砂主要与石英共生形成细脉充填在中细粒黑云母花岗岩中,毒砂呈半自形、他形,粒度 2~13 μm 不等,局部含量较高。在大白岩矿段夕卡岩接触带也见少量毒砂与锡石、黄铜矿、磁黄铁矿共生。该处的锡石矿

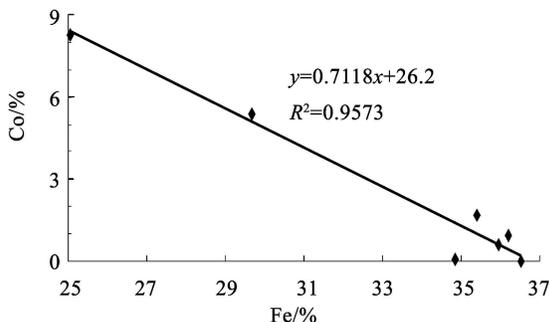


图 1 Fe元素与 Co元素含量关系图

表 1 毒砂与辉砷镍矿电子探针结果 (w_B%)

样号	测定矿物	S	Fe	Cu	Ni	As	Zn	Co	Σ
k85-1 B	毒砂	19.66	34.85	0.40*	0.29*	44.06		0.10*	99.36
k825-1 B	毒砂	18.41	36.21			44.28		0.96*	99.86
k827	毒砂	18.92	36.53			44.18		0.02*	99.65
k826 B	毒砂	18.9	35.94		0.36*	45.08		0.63*	100.91
k826 B	毒砂	19.12	35.39			43.08		1.7	99.29
k815 T	钴毒砂	17.92	29.68		1.36	45.66		5.38	100
k885	钴毒砂	16.34	25.05	0.22*	0.71	48.59		8.29	99.19
平均值		18.47	33.38		1.04	44.99		5.12	99.75
k822 T	辉砷镍矿	16.36	6.07		27.00	48.48	0.18*	2.51	100.59

注:表内空白为未检出项,“*”为误差较大者。

产含量较少,主要开采与变玄武岩有关的铜矿,此种类型的矿产未发现肉眼可见的毒砂,在变玄武岩与大理岩接触带部位电子探针的500倍放大功能的高倍镜下可见背散射图形中毒砂自形晶(图2),粒度 $\leq 58 \mu\text{m}$;在选矿过程中应注意微细粒的毒砂对矿产品性能的影响。

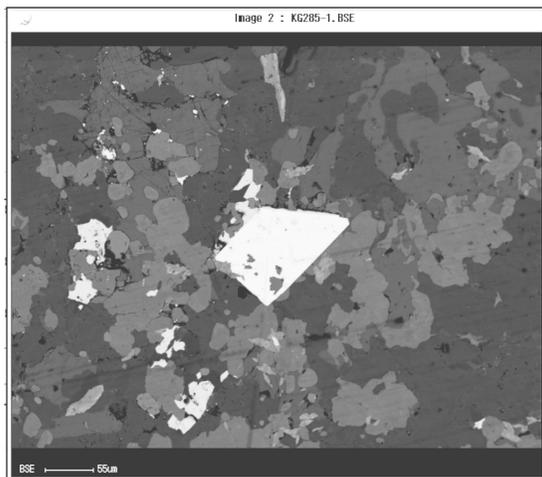


图 2 毒砂背散射图像(亮白色为毒砂)

3.1.2 其他含砷矿物

有害杂质元素砷以毒砂为主要赋存状态,在

磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、黝锡矿和自然铋中含量不高。磁黄铁矿内砷含量在 $0.02\% \sim 0.34\%$,黄铁矿中砷含量为 0.13% 左右,黄铜矿中砷含量在 $0.03\% \sim 0.7\%$,砷在黝锡矿中含量为 $0.11\% \sim 0.28\%$,自然铋中砷含量为 0.14% (表2)。大白岩矿段的砷矿物主要是以毒砂为主,砷属亲硫元素,其他的含砷矿物主要赋存在硫化物中。本区铜矿中黄铜矿为主要矿石矿物,黄铜矿中含砷较低说明铜矿石品质较好。

在个旧地区,经过表生作用形成了氧化矿,砷经次生氧化作用后,在氧化矿中形成了砷酸盐矿物,包括砷钙铜矿、臭葱石、砷铜铅矿和砷铅钒矿(冶金工业部西南冶金地质勘探公司,1984)。其次,As被氢氧化铁和氧化铁等铁矿物和锰氧化物吸附而呈吸附相态存在于铁锰氧化物中(杨社锋,2008)。

3.2 尾矿中砷的赋存状态

重砂分析结果显示,个旧尾矿样品中砷主要赋存状态为毒砂(表3),毒砂含量在 $0.0000\% \sim 0.1\%$,局部地区含量较少仅有几粒,重砂粒度 $0.075 \sim 0.25 \text{mm}$ 。共生的重砂矿物有黄铁矿、锡石、磁黄铁矿、赤褐铁矿、泡铋矿、白钨矿、锐钛矿等,雄黄仅在老厂尾矿库中发现了少量。

表 2 其他矿物中的砷含量

矿物名称	As含量范围	样品数量	矿物名称	As含量范围	样品数量
磁黄铁矿	$0.02\% \sim 0.34\%$	25	黄铁矿	0.13% 左右	3
黄铜矿	$0.03\% \sim 0.7\%$	13	黝锡矿	$0.11\% \sim 0.28\%$	5
自然铋	0.14% 左右	2			

注:表内空白为未检出项。

表 3 尾矿中人工重砂中毒砂矿物含量

样号	含量(%)	粒度(mm)	样号	含量(%)	粒度(mm)	样号	含量(%)	粒度(mm)
KW1	0.008489	0.02~0.32	TW00	0.000796	0.05~0.68	TW07	0.001002	0.03~0.26
KW4	51~100粒	0.02~0.86	TW01	0.000448	0.02~0.3	TW08	0.072303	0.02~0.23
TW09	0.0001	0.05~0.26	TW10	0.000456	0.02~0.28	TW17	0.000687	0.03~0.24
TW18	11~20粒	0.03~0.25	IW7	0.000701	0.1~0.32	IW14	0.000028	0.04~0.6
IW27	51~100粒	0.01~0.25	IW41	0.162936	0.02~1	HST	1~5粒	0.07~0.25

4 结 论

研究区内原矿中砷的赋存矿物为毒砂、辉砷镍矿,氧化矿中砷矿物为砷钙铜矿、臭葱石、砷铜铅矿和砷铅钒矿,尾矿中砷以毒砂、雄黄存在。毒砂是该地区砷的主要赋存状态,磁黄铁矿、黄铁

矿、黄铜矿、黝锡矿和自然铋矿物中伴生砷。

个旧历史上作为以矿业为龙头的城市,以前的工业生产及不合法的民间采选乱排放已造成了部分地区的砷污染,恢复重建清洁城市是现代个旧人不断追求的目标。在查明砷赋存状态后,做到有的放矢,合理利用砷资源。通过对原矿、氧化

矿、尾矿中砷赋存状态的研究,区内砷的赋存状态主要以毒砂为主,毒砂本身就是工业可利用的砷矿物,原矿中存在的毒砂只要在主矿产生流程中分离出来就可直接利用,以其他形式存在的砷元素在工业生产中将选场流程中脱掉的砷重新加以回收利用,便可起到减少砷污染排放,尾矿中砷主要以硫化物形式存在,应防止尾矿库中酸碱度及氧化造成砷污染的扩散。根据尾矿中砷赋存状态及含量的查定结果,建议矿山最好在选矿流程

中加大回收砷的力度。个旧地区处理砷也有优越的条件,云锡集团现已建成中国最大的锡化工中心和中国最大的砷化工中心,传统上对矿山有害的砷资源在砷化工中心可以得到有效利用,既增加经济效益,同时可以避免砷造成的污染。

致谢:感谢云锡集团武俊德、杨文宝、钟定好等人在本人野外调查过程中给予的支持和帮助!

参 考 文 献:

- 鲍振襄,万榕江,包觉敏.金矿床中毒砂标型特征及金的赋存状态.云南地质,2005,24(1):32-48.
- 陈明辉,高利军,杨洪超,等.金矿床中毒砂标型特征及金的赋存状态—以湖南金矿床为例.地质与资源,2007,16(2):102-106.
- 甘凤伟,方维萱,王训练,等.锡矿尾矿库土壤-食用马铃薯和豌豆中重金属污染状况.生态环境,2008,17(5):1847-1852.
- 李艺.有色多金属矿山砷污染对生态环境的影响及其治理分析.地球与环境,2008,36(3):256-260.
- 廖祥文,李成秀.某高砷铜锡矿选铜除砷试验研究.矿产综合利用,2007,3:3-6.
- 王濮,潘兆橹,翁玲宝,等.系统矿物学(上册).北京:地质出版社,1981:352.
- 吴顺华,王国荃,刘开泰.砷对健康影响的研究进展.国外医学,2002,23(4):145-150.
- 杨社锋.热带亚热带季风气候条件下表生成矿地球化学——以个旧和老挝 Nam eung Bobven地区为例.贵阳:中国科学院地球化学研究所,2008.
- 冶金工业部西南冶金地质勘探公司.个旧锡矿地质.北京:冶金工业出版社,1984:107-109.
- 叶国华,童雄,张杰.含砷矿石的除砷研究进展.国外金属矿选矿,2006,3:20-25.