

# 锑矿区酸性岩排水产生潜力预测研究

宁增平<sup>1,2</sup>, 肖唐付<sup>1\*</sup>, 周连碧<sup>3</sup>, 贾彦龙<sup>1,2</sup>, 孙嘉龙<sup>1,2</sup>, 何立斌<sup>1,2</sup>,  
杨菲<sup>1,2</sup>, 李航<sup>1,2</sup>, 彭景权<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境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 100039; 3. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

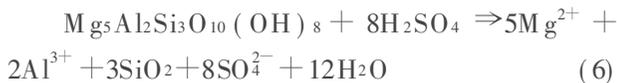
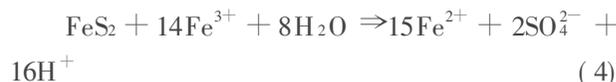
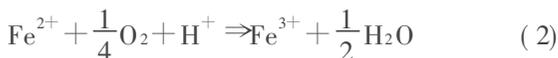
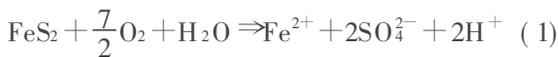
**摘要:** 酸性岩排水(ARD)潜力预测研究对于预防、控制和治理金属矿山环境污染问题具有重要意义。本文应用酸碱估算法(ABA)和净产酸测试法(NAG),对贵州独山半坡锑矿区的19个代表性样品进行了产酸潜力评价,并应用各种分类标准对样品进行产酸能力分类。研究表明,所有的(废)矿石样品都具有产酸潜力(PAF),需要对(废)矿石进行有效的防控,以阻止酸性岩排水的产生。围岩样品的产酸潜力取决于采样点,尾矿样品没有产酸潜力(NAF)。ABA和NAG测试结果表明NAPP和NAGpH分类评价法适用于本研究区内样品ARD的预测评估。

**关键词:** 酸性矿山排水; 产酸潜力; 预测; 锑矿区

中图分类号: X5 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2009)03-0249-05

矿产资源开发利用过程中产生的大量暴露于地表的固体废弃物造成的环境影响已经成为严重而持久的环境问题。在这些环境危害中,酸性岩排水(acid rock drainage, ARD)及其重金属污染是危害强度最大、周期最长的环境问题之一。

酸性岩排水主要来源于矿山的金属硫化物矿物(主要指黄铁矿和磁黄铁矿等)的氧化。金属硫化物在氧气、水和微生物的共同作用下,发生氧化、淋滤等一系列物理、化学和生物反应,形成含大量重金属离子的酸性废水,其pH一般<5。具体的酸产生(公式(1)~(4))和酸中和(公式(5)~(6))反应过程如下<sup>[1]</sup>:



Bell等<sup>[2]</sup>研究表明,在酸性条件下,硫化物具有高风化速率,金属具有高溶解度,因而酸性排水中含有高浓度的浸滤重金属离子。它们是地表水和地下水污染的潜在源头,导致了重要的生态危害<sup>[3]</sup>。因此,对具有潜在产生酸性岩排水的(废)矿石堆、尾矿库和岩层露头敏感地点进行酸性排水的潜力预测对于预防和控制毒害物质进入水体等表生环境具有重要的理论意义和现实意义。

早在上世纪70年代,美国等发达国家就已高度重视由ARD引发的环境问题,并开始对ARD的形成机理、预测方法、风险评估及其预防与治理等进行了深入研究,建立了各种有效的ARD预测和风险评估方法<sup>[4,5]</sup>,为ARD的预防、矿山(废)矿石与尾矿的处理及矿山环境管理提供了可靠的科学依据。我国在该领域的研究主要侧重于酸化机理及其环境影响,对酸化预测的研究很少。此外,我国是世界上锑(Sb)资源量最丰富和产量最大的国家,目前对锑矿区酸性岩排水产生潜力预测研究极少。另一方

收稿日期: 2009-03-10; 改回日期: 2009-07-14

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-135); 国家科技支撑计划项目(2006BA C09B04)。

第一作者简介: 宁增平(1980-),男,博士研究生,主要从事重金属环境地球化学研究。E-mail: zengpingning@126.com。

\*通讯作者: 肖唐付,研究员, E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn

面,控制和治理具有产生 ARD 潜力的矿山固体废弃物花费巨大,但是如果能够确定 ARD 源头,对其进行选择性处理将大大节省成本。因此,加强对锑矿区矿山 ARD 预测研究既有很强的科学意义,又有重大的经济意义。

目前,已有大量的酸性排水潜力预测的静态和动态地球化学测试方法。由于 ARD 产生和中和过程所涉及的物理、化学和生物过程十分复杂,尚无任何一种方法被证明完全准确。在动态实验测试方法还不完善的情况下,静态实验测试方法至今仍被广泛应用,主要包括酸中和潜力测试方法<sup>[4]</sup>、改进中和潜力酸碱计数测试法<sup>[9]</sup>和碳酸盐测试方法<sup>[7]</sup>。尽管这些方法各有优缺点,但考虑到酸中和潜力测试方法的稳定、成熟、经济和快速的特点,这种方法至今仍被广泛使用。此外,因为净产酸量(Net Acid Generation, NAG)和净产酸量 pH 值(Net Acid Generation pH, NAGpH)是理想的 ARD 判定参数,其对酸碱估算法(Acid-Base Account, ABA)判断为产酸不确定的样品也能直接根据 NAG 和 NAGpH 测试做出判断。同时,通过测定 NAG 和 NAGpH 可以掌握硫化物矿物被完全氧化后所产生的酸容量及 pH 值<sup>[8]</sup>,所以将静态 NAG 测试方法作为 ABA 法预测 ARD 的补充方法,可以提高预测的准确性。因此,本研究应用 ABA 和 NAG 测试方法评价了贵州独山半坡锑矿区内(废)矿石堆、尾矿库和地层露头中的(废)矿石、尾矿以及围岩等地质样品的产酸潜力,并基于产酸潜力评价结果对各种地质样品进行产酸潜力分类。

## 1 研究区概况

贵州独山半坡锑矿床产于湘、黔汞矿带与广西丹池多金属矿化带之间和独山箱状背斜的南端,具有区域性的成矿特征,可能属于两者之间的过渡型锑矿带<sup>[9]</sup>。矿区地层主要为泥盆系下、中统。下统为石英砂岩、石英岩夹砂、页岩;中统为白云岩、灰岩与石英砂岩互层,夹铁质砂岩或鲕状赤铁矿<sup>[9]</sup>。主要赋矿层为泥盆系下统丹林群,假整合于志留系翁顶群之上<sup>[9]</sup>。矿石的矿物组成简单,金属矿物主要为辉锑矿( $Sb_2S_3$ ),次为黄铁矿;脉石矿物主要为石英、方解石,另有微量重晶石、粘土矿物、白云石<sup>[10]</sup>。围岩蚀变简单,主要为硅化、方解石化、黄铁矿化,次为白云石化和少量重晶石化<sup>[11]</sup>。矿区属中亚热带湿润季风性气候,平均气温  $15\text{ }^\circ\text{C}$ ,年降雨量 1346

mm。

## 2 样品采集与实验方法

样品采自(废)矿石堆、尾矿库和岩层露头。样品粉碎至  $< 5\text{ mm}$ ,然后用球磨机研磨过筛至  $< 75\text{ }\mu\text{m}$ ,用于 ABA 和 NAG 测试。

ABA 测试主要包括浆液 pH 和 EC(固液比为 1:2)、总 S(%)、最大产酸潜力(Maximum Potential Acidity, MPA)、酸中和能力(Acid Neutralising Capacity, ANC)和净产酸潜力(Net Acid Producing Potential, NAPP)。总 S 采用艾士卡法测定(煤中全硫的测定方法 GB/T 214-1996)。MPA 则通过样品中的总硫百分比与因子 30.6 的乘积计算得到( $\text{MPA} = \text{总 S}(\%) \times 30.6$ ,单位为  $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ )<sup>[1, 12]</sup>。ANC 测试方法参照改进的 ABA 测试方法<sup>[4]</sup>:准确称量 2 g 样品于 250 ml 烧杯中,根据起泡反应等级,按照表 1 中指示加入适量酸,用 20 ml 去离子水冲洗样品至烧杯底部,烧杯(玻璃皿覆盖)在电热板上于  $80\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$  下加热 2 h,然后冷却至室温保持 1 h(此为消解过程)。消解后,用 NaOH 溶液滴定,滴定至  $\text{pH} = 4.5$  时,加入 2 滴 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液氧化所有残余的溶解态  $\text{Fe}(\text{II})$ ,并使其发生水解反应(等式(2)和(3));继续滴定至  $\text{pH} = 7.0$ ,记录 NaOH 体积,并计算得到 ANC 值。NAPP 为 MPA 与 ANC 的差值( $\text{NAPP} = \text{MPA} - \text{ANC}$  单位为  $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ )。

表 1 起泡等级和 ANC 测试中加入的酸量和浓度<sup>[12]</sup>

Table 1 Fizz ratings and associated acid quantities and concentrations to be used in ANC determination

反应强度	起泡等级	HCl		NaOH 摩尔浓度(mol/L)
		摩尔浓度(mol/L)	体积(ml)	
无反应	0	0.5	4	0.1
轻微反应	1	0.5	8	0.1
中等反应	2	0.5	20	0.5
强反应	3	0.5	40	0.5
极强反应	4	1.0	40	0.5
	5*	1.0	60	0.5

\* 5 用于具有极高 ANC 矿物(如石灰石)的样品( $> 400\text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ )

NAG 测试包括 NAG 和 NAGpH 的测定。方法如下:准确称量 2.5 g 样品( $< 75\text{ }\mu\text{m}$ )加入 500 ml 锥形瓶中。取 250 ml 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,加入锥形瓶中,使样品与  $\text{H}_2\text{O}_2$  充分反应。直至产生的气泡完全消失殆尽。反应完毕,将锥形瓶放置于电热板上

低温加热(至少微热 2 小时),直至气泡不再产生。待样品冷却至室温后,用去离子水冲洗黏附在瓶底的样品,使最终体积达到 250 ml。测定 pH 值,即

NAG pH,然后用 NaOH 溶液滴定至 pH=4.5 和 pH=7.0;记录 NaOH 溶液体积,计算得到 NAG 值。

表 2 样品特征与酸碱估算和 NAG 测试结果

Table 2 Characterization of samples and results of acid-base accounting and NAG test

样品号	样品描述	pH	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	总硫 (%)	MPA ( $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ )	ANC ( $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ )	APR	NAPP ( $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ )	NAG ( $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ )	NAGpH
BPR01-2	围岩(泥岩)	5.89	419	1.44	43.9	6.2	0.1	37.7	229	1.98
BPR01-3	围岩(砂岩)	7.11	320	0.13	3.9	2.5	0.6	1.4	9.2	3.44
BPR02-10	锑废矿石	3.97	460	5.24	160	3.7	0	157	146	1.57
BPR02-11	锑废矿石组合样	2.98	880	1.19	36.4	2.9	0.1	33.5	41.2	2.3
BPR02-4	断层围岩	4.66	442	0.31	9.6	3.3	0.4	6.3	16.7	3.48
BPR02-5	围岩(碳酸盐岩)	8.09	805	0.16	5.0	8.2	1.7	-3.2	0	9.69
BPR02-6	锑废矿石	4.10	406	4.01	123	4.8	0	118	23.5	2.54
BPR05-2	锑矿石	6.42	582	9.11	279	5	0	274	223	1.69
BPR05-3	围岩(砂岩)	6.54	595	0.09	2.7	10.9	4	-8.2	3.9	6.59
BPR06-1	锑矿石	—	—	0.46	13.9	1.3	0.1	12.7	253	1.5
BPR06-3	围岩	7.94	225	0.13	3.8	3.8	1	0.1	0	8.43
BPR06-5	围岩	8.97	76	0.04	1.4	5.9	4.6	-4.6	0	7.13
BPR08-2	锑矿石(见黄铁矿)	3.17	1302	10.00	306	0.9	0	305	222	1.43
BPR14	锑矿石	—	—	7.45	228	6.2	0	222	192	1.36
R08001	锑矿石	6.1	479	7.46	228	2.7	0	226	181	1.42
R08020-3	围岩(砂岩)	7.57	253	0.03	1.0	2.4	2.5	-1.4	6.5	4.38
SP08035-1	尾矿泥剖面>60 cm	7.25	1270	0.31	9.6	15.5	1.6	-5.9	0	8.77
SP08035-2	尾矿泥剖面30-60 cm	7.13	987	0.31	9.5	12.8	1.4	-3.3	0	8.25
SP08035-3	尾矿泥剖面0-30 cm	7.24	1065	0.2	6.3	7.3	1.2	-1	3.7	4.95

### 3 结果与讨论

样品的酸碱估算测试(ABA)和 NAG 测试结果列于表 2 和图 1、2 中。样品浆液 pH 和 EC 分别为 2.98~8.97 和 224.5~1302  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。Lawrence 等<sup>[13]</sup>指出,当浆液 pH>7 时,说明样品中有活性碳酸盐存在;当浆液 pH<5 时,说明样品已发生酸化。这表明 19 个实验样品中,8 个样品含有一定量的活性碳酸盐,具有潜在的酸中和能力;另有 5 个样品已经发生酸化。样品中的总硫含量范围较广,为 0.03%~10.00%。其中锑(废)矿石中硫含量相对较高,平均值为 5.61%。围岩中 S 含量总体相对偏低,<1.44%,平均值为 0.29%。尾矿剖面样品中的硫含量仅为 0.20%~0.31%,这表明样品中的 S 在选冶过程发生了流失。样品中的 S 含量的高低直接导致了样品的最大产酸潜力 MPA 值的高低。锑(废)矿石的产酸潜力 MPA 值最大,为 1394~306.12  $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ ;围岩和尾矿样品的 MPA 值相对较低,分别为 0.99~43.92  $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$  和 6.25~9.62  $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ 。ANC 测试结果表明,所有样

品的 ANC 值偏低,仅为 0.9~15.5  $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ ,这表明样品的酸中和能力(ANC)较低,这与赋矿围岩主要为石英砂岩,且其中石灰石等具有酸中和潜力的矿物含量较低有关。样品的酸潜力比值 APR (Acid Potential Ratio, APR=ANC/MPA) 值为 0.0~4.6。另外,样品的 NAPP 值为-8.2~+305.2  $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ ,其中 4 个围岩样品和 3 个尾矿泥样品的 NAPP 值为负值,表明这些样品中酸中和矿物的酸中和潜力高于产酸矿物的产酸潜力,即样品中的酸中和矿物(如石灰石等)过高或 S 含量过低,抑制了酸的产生;而样品中的正 NAPP 值,表明样品中酸中和矿物的酸中和潜力不足以消耗样品所产酸量,样品具有产酸潜力。从理论上讲,具有过量 ANC 矿物的样品不产酸。但是,大量野外研究工作表明,这种经验式的结果不一定准确,因为岩石的不同反应动力学、滤取速率和矿物分布等因素产生了诸多不确定性<sup>[14]</sup>。因此许多 ARD 研究者建立了各种标准用于阐述 ABA 测试结果,评价 ARD 产生潜力,并对样品进行产酸能力分类。

判断矿石是否具有产酸潜力,目前通常应用的

依据为 NAPP 和 ARP 值:  $NAPP > 20 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$  或  $APR < 1$ , 样品具有潜在产酸 (PAF);  $NAPP < -20 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$  或  $APR > 3$ , 样品不产酸 (NAF);  $20 > NAPP > -20 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$  或  $3 > APR > 1$ , 样品产酸能力不确定 (UC)<sup>[15, 16]</sup>。据此, 对本研究中 19 个样品进行产酸潜力评价发现, 所有的 (废) 矿石样品和 4 个围岩样品具有产酸潜力, 2 个围岩样品没有产酸潜力, 其它 6 个样品产酸潜力不确定 (图 1)。近年来, Environmental Geochemistry International Pty Ltd (EGi) 将 NAG 测试作为 ABA 法预测 ARD 的补充方法<sup>[12]</sup>, 并依据 NAGpH 与 NAPP 之间的关系对被 ABA 法预测为 ARD 不确定样品进行进一步产酸潜力预测与分类, 具体参照依据为:  $NAPP > 0$ , 且  $NAGpH < 4.5$ , 样品属于产酸潜力类别 (PAF);  $NAPP < 0$ , 且  $NAGpH > 4.5$ , 样品为不产酸类别;  $NAPP > 0$  且  $NAGpH > 4.5$ , 或  $NAPP < 0$  且  $NAGpH < 4.5$  时, 样品属于产酸不确定类别 (UC)<sup>[12]</sup>。NAG 测试发现, 样品的 NAG 值为  $0 \sim 252.8 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ , NAGpH 值为  $1.36 \sim 9.69$ 。根据上述改进的产酸潜力预测方法 (NAPP vs NAGpH) 对样品进行分类 (图 2), 发现所有的 (废) 矿石样品和 3 个围岩样品都具有产酸潜力, 剩余的 4 个围岩样品和 3 个尾矿样品没有产酸潜力。只有 1 个样品产酸潜力不确定, 需要做进一步动态预测研究。由此可见, 改进的 NAPP 和 NAGpH 法更能够有效

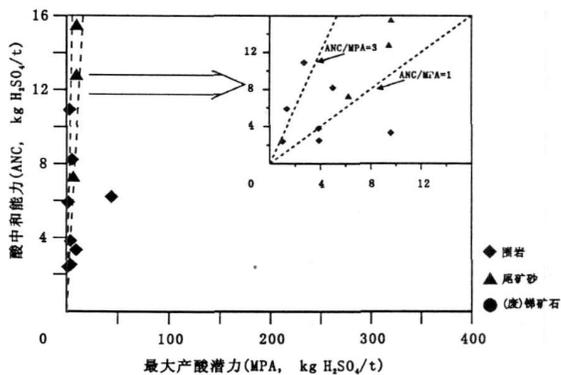


图 1 酸碱估算图 (ANC vs MPA)

Fig. 1 Acid-base estimation plot of ANC vs MPA

的预测样品的产酸潜力, 并降低分类错误的风险。

按照 the British Columbia Acid Mine Drainage Task Force 和 the Australian Mineral Industries Research Association 提出与应用的标准方法<sup>[14]</sup> 对样品的 NAG 测试结果进行阐释, 可以将具有产酸潜力的样品进一步分为具有强产酸潜力 (HAPAF) ( $NAGpH < 3$ ) 和一般产酸潜力 (LPAF) ( $3 < NAGpH < 4.5$ )。基于这种方法, 所有的 (废) 矿石样品和 1 个围岩样品都具有强产酸潜力; 另有 2 个围岩具有一般产酸潜力 (图 2)。

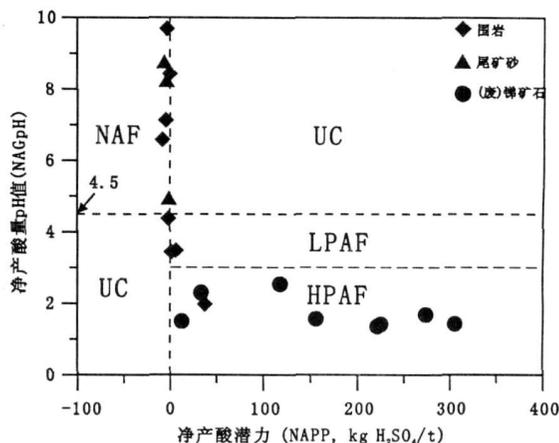


图 2 NAPP 与 NAGpH 地球化学分类图

Fig. 2 Geochemical classification plot of NAPP vs NAGpH

## 4 主要结论

应用 ABA 和 NAG 测试方法成功预测了贵州半坡锡矿区的产酸潜力。所有的 (废) 矿石样品都具有潜在产酸能力, 需要对这些 (废) 矿石采取必要的预防和控制措施; 而围岩样品的产酸潜力取决于采样点, 仅有一个围岩样品产酸潜力不确定, 需要使用动力学测试方法进一步调查; 尾矿泥样品没有产酸潜力, 这与矿石在选冶过程中加入碱石灰处理和 S 含量过低等原因有关。此外, 研究结果也证明 ABA 测试和 NAG 测试方法联合使用是一种可作为预测和评价矿山固体废弃物产酸潜力的有力工具。由于这种方法简单、快速和低成本, 应该鼓励将其作为 ARD 评价的常规手段, 尤其是在我国矿山开采的环境影响评价过程中。

## 参 考 文 献

- [1] Weber P A, Stewart W A, Skinner W M, et al. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(12): 1953-1974.
- [2] Bell F, De Bruyn I, Stacey T. Some examples of the impact of metalliferous mining on the environment: a South African perspective[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2002, 61(1): 1-20.

- [ 3 ] Schreck P. Environmental impact of uncontrolled waste disposal in mining and industrial areas in Central Germany[ J ] . *Environmental Geology*, 1998, 35(1): 66—72.
- [ 4 ] Sobek A A, Schuller W A, Freeman J R, *et al.* Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils [ R ] . EPA report No: 600/2—78—054. 1978, 47—50.
- [ 5 ] Singer P C, Stumm W. Acidic Mine Drainage: The Rate—Determining Step[ J ] . *Science*, 1970, 167(3921): 1121—1123.
- [ 6 ] Lawrence R W. Prediction of the behavior of mining and processing wastes in the environment[ A ] . Western regional symposium on mining and mineral processing waste[ M ] , Doyle F M M, eds. AIME/SME Publication, Littleton. 1990.
- [ 7 ] Lapakko K. Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative[ C ] . The International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, 1994, 129—137.
- [ 8 ] 李锦文, 吴惠明, 陈永亨. 矿山酸性排水静态预测与评价[ J ] . *广州大学学报: 自然科学版*, 2008, 7(4): 60—63.
- [ 9 ] Wu J. Antimony vein deposits of China[ J ] . *Ore Geology Reviews*, 1993, 8(3—4): 213—232.
- [ 10 ] 金中国, 戴塔根. 贵州独山半坡锑矿田地质地球化学特征及成矿模式[ J ] . *物探与化探*, 2007, 31(2): 129—132.
- [ 11 ] 李俊, 宋焕斌. 贵州半坡锑矿床成矿流体地球化学[ J ] . *昆明理工大学学报: 理工版*, 1999, 24(1): 73—79.
- [ 12 ] Ian Wark Research Institute, Environmental Geochemistry International (IWRI and EGi). ARD Test Handbook[ R ] . Melbourne, Australia. 2002.
- [ 13 ] Lawrence R W, Marchant P B. Acid rock drainage prediction manual(G). North Vancouver, 1991.
- [ 14 ] Akabzaa T, Armah T, Baneong-Yakubo B. Prediction of acid mine drainage generation potential in selected mines in the Ashanti Metallogenic Belt using static geochemical methods[ J ] . *Environmental Geology*, 2007, 52(5): 957—964.
- [ 15 ] Hutchison I P G, and Ellisom R D, *Mine Waste Management*[ M ] . London: Lewis Publisher. 1992.
- [ 16 ] Lei L, Watkins R. Acid drainage reassessment of mining tailings, Black Swan Nickel Mine, Kalgoorlie, Western Australia[ J ] . *Applied Geochemistry*, 2005, 20(3): 661—667.

## Prediction of Acid Rock Drainage (ARD) Generation Potential in an Antimony Mining Area

NING Zeng-ping<sup>1,2</sup>, XIAO Tang-fu<sup>1</sup>, Zhou Lian-Bi<sup>3</sup>, JIA Yan-long<sup>1,2</sup>, SUN Jia-long<sup>1,2</sup>,  
HE Li-bin<sup>1,2</sup>, YANG Fei<sup>1,2</sup>, LI Hang<sup>1,2</sup>, PENG Jing-quan<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044)

**Abstract:** The prediction of acid rock drainage (ARD) generation potential is of importance to prevent and control environmental pollution in mining areas. Nineteen representative samples collected from the Banpo Antimony Mine in Guizhou, were investigated for their acid generation potential using acid base accounting (ABA) and net acid generation (NAG) tests, and classified as a variety of classification criteria. The results suggested that all (waste) ore rock samples have potential to generate acid. So effective measures are expected to be taken to prevent acid rock drainage generating. The ARD generation potential of wall rocks depends on the sampling sites, and the waste tailing samples have no potential to produce acid drainage. In addition, these results confirmed that ABA and NAG tests are helpful tools for preliminary evaluation of acid generation potential in the study area.

**Key words:** acid rock drainage (ARD); acid generation potential; prediction; antimony mining area