

铅锌尾矿氧化过程中重金属释放迁移动态

李晓艳¹, 张青伟^{1,2,3}, 洪松涛¹, 刘莹红^{1,2}

(1. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学 广西有色金属
隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 广西 桂林 541004; 3. 桂林理工大学 有色及
贵金属隐伏矿床勘查教育部工程研究中心, 广西 桂林 541006)

摘要: 铅锌尾矿堆放造成矿山周边环境严重污染, 为研究尾矿安全堆放并在堆放过程中去除一定量重金属, 以广西大厂鲁塘铅锌尾矿为研究对象, 研究在不同氧化剂浓度和不同液固比条件下 Zn、Cd、Pb、Cu 和 As 的释放迁移能力。结果表明: 氧化环境可以有效促进各元素的释放迁移能力, 氧化剂浓度越高各元素迁移出的量也越多; 各元素较佳释放迁移的液固比不同, Zn 元素的最适合固液比为 1:10, Cd 元素的最适合固液比为 1:6, Pb 元素的较适合固液比为 1:6, Cu 元素的较适合固液比为 1:5, As 元素的较适合固液比为 1:6。

关键词: 铅锌矿; 重金属; 释放迁移; 尾矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.002

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0006-06

硫化矿物是地壳中常见的矿物组分, 是岩石的主要组成成分。铅锌矿在采选过程中产生的废石和尾矿中都含有大量的硫化物, 长期堆放使得硫化物暴露在氧化环境中。

硫化物暴露在大气和地下水中会发生氧化反应, 产生含有重金属和非金属的酸性废水, 从而污染环境。矿区这一氧化和风化问题是当今工业所面临的最大和最实际的环境影响问题。尾矿中的重金属释放迁移方向主要为水平和垂直方向, 尾矿中大部分重金属由于降雨和 AMD (酸性矿山排水) 作用释放出来, 随着地表径流向四周扩散, 影响范围可达数十千米甚至数百千米。同时尾矿中的重金属在 AMD^[1] 的影响下向下渗透, 进而污染地下水系统, 随着地下水系统的复杂流动而迁移到更远的距离。尾矿堆放过程中由于扬尘作用而造成的污染也不容忽视, 尾矿库周围的农田土壤也将受到污染。

尾矿氧化会导致酸性矿山废水的产生^[2], 国内外目前已用多种方式来控制尾矿的氧化, 其目的

是减少废物与其他物质之间的反应, 主要是控制排水和氧气、控制 pH 值、除去尾矿中的硫化物以及抑制 Fe³⁺ 的产生^[3]。但这些控制尾矿氧化的方法都不能长期有效的持续使用, 因为大多数尾矿堆积区都是露天且占地面积巨大, 也无法对降雨和风化作用进行控制。从而衍生出了水下堆置法和干覆盖物法, 缺点就是局限性太大, 缺少和无植被覆盖区域无法实行。目前国内外所使用的方法大多是通过固化尾矿中的硫化物以减少其排放量, 而通过加大和加速硫化物的氧化作用从而彻底除去其危害的研究较少, 如在尾矿堆放过程中投入一定量的氧化剂促进氧化反应进行, 使尾矿中的重金属释放出来, 并进行收集处理, 从而有效解决重金属迁移所带来的污染问题^[4]。

重金属淋滤实验主要是通过人工模拟环境条件, 对尾矿区重金属释放迁移进行动态研究, 同时对矿相和矿粒表面形貌进行解释。本研究通过模拟氧化物的浓度和固液比的变化, 来对尾矿重金属元素 Zn、Cd、Pb 和 Cu 以及 As 的释放迁移

收稿日期: 2020-07-08

基金项目: 《我国典型三稀金属矿床研究与靶区优选》工作项目 (12120113078200); 桂林理工大学 2019 年大学生创新创业训练计划项目 (201910596297)

作者简介: 李晓艳 (1995-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学。

通信作者: 刘莹红 (1982-), 女, 助理研究员, 硕士, 主要研究方向为环境地球化学。

进行动态研究。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

1.1.1 尾矿采集和处理

实验样品取自广西河池市南丹县大厂镇鲁塘铅锌矿尾砂库，主要采取表层0~20 cm的尾矿渣进行实验研究。将样品自然风干，过2.83 mm的筛孔后，分装保存待用。

1.1.2 实验试剂

实验中所用的氧化剂为三氯化铁，分子式为 $\text{FeCl}_3 \cdot e\text{C}_2\text{O}$ ，外观为黄褐色晶体或结晶块，在空气中易潮解，易溶于水，具有强氧化性^[5]。

1.2 淋滤实验方法

1.2.1 淋滤柱的准备

本次实验采用动态淋滤方式。淋滤柱由高聚乙烯材料制作而成，基本参数为高30 cm，直径8 cm。为方便进样和集样，在淋滤柱上下两端均设计成可控阀门形式。尾砂充填柱子时，首先将用超纯水稍稍润湿的纱布贴附在出样口端内部，以防止出样口堵塞，而后在纱布上铺一层1~2 cm的石英砂。淋滤柱中装填1800 g尾矿样品，为了更好的模拟实际尾矿堆放情况，装填完成后在顶端铺上厚度1~2 cm粒度-1.7 mm石英砂。实验中使用的淋滤柱在实验前需用15%的稀盐酸浸泡24 h，而后用超纯水清洗晾干备用。石英砂也用15%的稀盐酸浸泡24 h，110℃酸浸烘干待用。目的是为了去除其中外带的杂质进而确保淋滤实验的效果和真实性。

1.2.2 样品配置和淋滤参数

在前期实验研究中已得出氧化剂浓度越高，尾矿中重金属释放迁移的浓度也就越大^[6]，分别配制360 mL 0.1 mol/L、1440 mL 0.5 mol/L的三氯化铁溶液，准备2000 mL超纯水。搭建6个淋滤柱，每个淋滤柱中装填1800 g尾矿样品。

(1) 超纯水处理：利用蠕动泵在充填好的柱子中加入360 mL超纯水，关好柱子上下阀门，静置24 h使尾矿和溶液充分反应，液固比为1:5。

(2) 低氧化条件处理：利用蠕动泵在充填好的柱子中加入360 mL 0.1 mol/L的三氯化铁溶液，关好柱子上下阀门，静置24 h使尾矿和溶液充分反应，液固比为1:5。

(3) 高氧化条件处理：利用蠕动泵在充填好的柱子中加入360 mL 0.5 mol/L的三氯化铁溶液，关好柱子上下阀门，静置24 h使尾矿和溶液充分反应，液固比为1:5。

(4) 高氧化条件1:3液固比处理：利用蠕动泵匀速在充填好的柱子中加入600 mL 0.5 mol/L的三氯化铁溶液，关好柱子上下阀门，静置24 h使尾矿和溶液充分反应，液固比为1:3。

(5) 高氧化条件液1:6固比处理：利用蠕动泵在充填好的柱子中加入300 mL 0.5 mol/L的三氯化铁溶液，关好柱子上下阀门，静置24 h使尾矿和溶液充分反应，液固比为1:6。

(6) 高氧化条件1:10液固比处理：利用蠕动泵在充填好的柱子中加入180 mL 0.5 mol/L的三氯化铁溶液，关好柱子上下阀门，静置24 h使尾矿和溶液充分反应，液固比为1:10。

淋滤实验正式开始后，淋滤液均为超纯水，实验分为两个淋滤阶段，采用昼夜间断的淋滤方式，淋滤速度为5 mL/h。利用原子荧光光度计(AFS)测定出淋滤液中的As的含量，原子吸收测定淋滤液中Cd、Zn、Cu和Pb的含量。

1.3 数据处理

通过淋滤实验可获取6种不同氧化条件下尾矿中重金属元素的淋滤曲线，即淋滤液中溶质的出流浓度随时间变化的曲线，相关图件用Microsoft Excel和origin8.0等软件完成。

2 结果与讨论

2.1 Zn在不同氧化条件下的释放迁移规律

Zn元素在超纯水中的释放浓度很低，较高为9.579 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。但是经氧化剂处理过的尾矿释放浓度随着氧化剂浓度的增加而升高，低浓度氧化条件下Zn元素的释放浓度较高为31.622 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，高浓度氧化条件下Zn元素的释放浓度较高为1005.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，由此可见氧化剂的浓度越大越能促进Zn元素的释放迁移。Zn元素的出流量快，迁移速度也较快，除了1:3液固比的迁移曲线外，基本在第7 d开始达到平衡。元素的迁移受到Fe氧化物的氧化性沉淀和还原性溶解的影响，尾矿对于重金属吸附点位是恒定的，大量的 Zn^{2+} 与铁离子共同竞争吸附点位，导致尾矿对 Zn^{2+} 的吸附量较少，淋滤初期出流量便增大。

Zn 元素在不同氧化浓度条件下释放迁移规律不同，不同的液固比条件下释放特征也不相同^[7]。对比淋滤曲线可知，不同的液固比淋滤曲线 Zn 元素的释放浓度有所差异，在 1:3 液固比曲线上浓度较高为 1005.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，在 1:5 液固比曲线上浓度较高为 73.762 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。液固比的改变影响 Zn 元素的迁移释放规律，但并不是液固比越高就越能淋滤出更多的元素，高液固比往往带来更高的成本综合性价比，Zn 元素的较适合固液比为 1:3。

2.2 Cd 在不同氧化条件下的释放迁移规律

Cd 元素在超纯水和低氧化条件下的释放浓度很低，迁移能力弱。尾矿中的 Cd 虽不参与氧化还原反应，重金属的活性仍受铁氧化物的氧化性沉淀或还原性溶解的影响，而 Cd 在铁氧化表面的吸附机制因各种铁氧化物表面活性吸附点位的不同而发生变化^[8]。Cd 元素的释放迁移随着时间的推移逐渐降低，在第 8 d 开始达到平衡，不同氧化环境固液比曲线的趋势相似，但是各曲线的峰值不同。在 1:3 液固比曲线上浓度较高为 68.69 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，

峰值较低为 1:5 液固比曲线 37.174 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。初始氧化还原电位 (Eh) 不同，其穿透曲线的形状、溶质的起始出流时间、峰值的大小及溶质淋洗结束时间等各不相同^[9]。

2.3 Pb 在不同氧化条件下的释放迁移规律

Pb 元素在各条件下的淋滤曲线与 Zn 元素的淋滤曲线有相似之处，因为研究对象为铅锌尾矿。无论是 Zn、Cd 还是 Pb 元素在低氧化环境中的释放和迁移能力都相对较低。在超纯水淋滤中，Pb 的迁移能力微弱甚至忽略不计，稍微改变尾矿的氧化条件都能促进 Pb 元素的溶出量，进而加强 Pb 元素的迁移能力。由图 1 可知，低浓度氧化条件下 Pb 元素的释放浓度较高为 0.084 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，高浓度氧化条件下 Pb 元素的释放浓度较高为 1.9281 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。除开 1:3 液固比的迁移曲线外，基本在第 7 d 开始达到平衡，与 Zn 元素曲线特点相似。

对比 Zn 元素在不同液固比条件的释放迁移特征可知，Zn 元素在 1:3 液固比曲线上浓度较高为 1.9238 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，峰值较低为 1:10 液固比曲线 1.5576

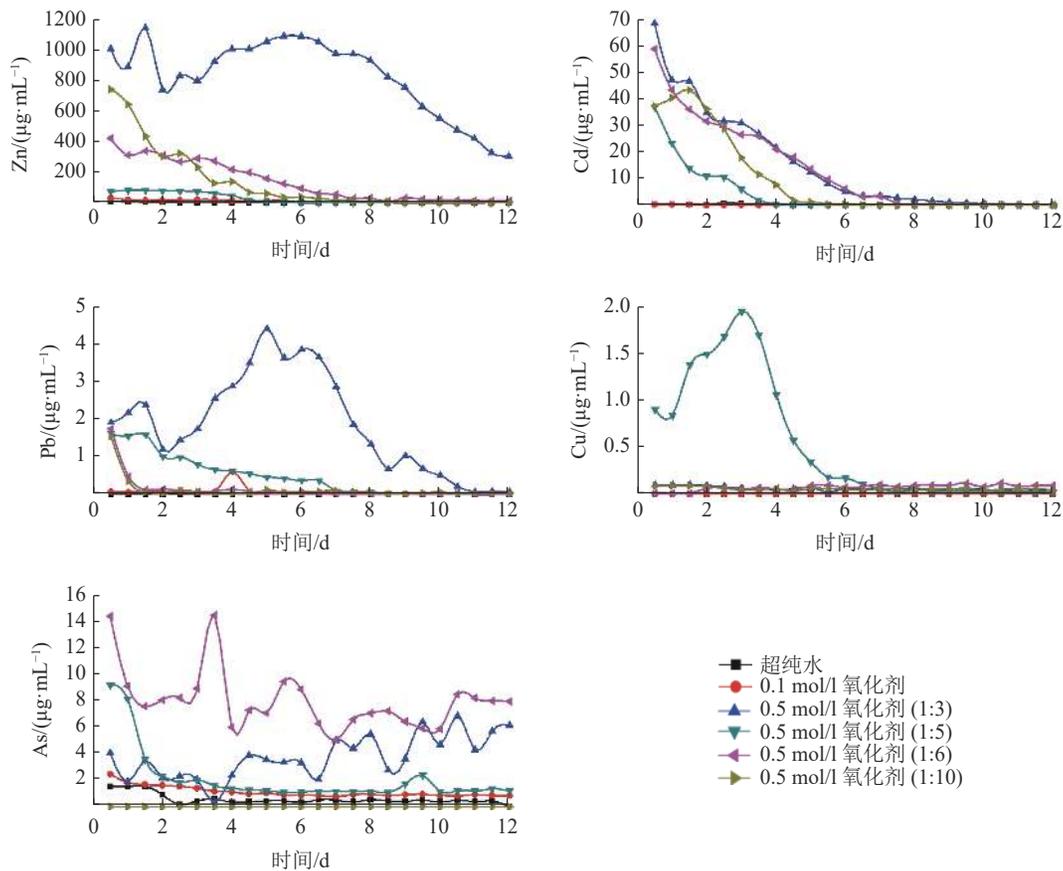


图 1 不同氧化浓度和不同固液比尾矿中 Zn、Cd、Pb、Cu 和 As 元素淋滤曲线
Fig.1 Leaching curves of Zn, Cd, Pb, Cu and As elements in tailings with different oxidation concentrations and different solid-liquid ratios

$\mu\text{g/mL}$ 。同时可以观察出，随着液固比的增加，Zn 元素释放迁移规律也逐渐加强这一明显规律，液固比越大迁移能力也越大，这与 Pb 元素存在差异，考虑成本综合性价比 Pb 元素的较适合固液比为 1:6。

2.4 Cu 在不同氧化条件下的释放迁移规律

Cu 元素在超纯水条件下和低浓度氧化条件下的释放迁移能力较低，甚至不释放元素。提高了氧化剂浓度，Cu 元素的释放迁移能力得到加强，淋滤曲线峰值可达到 $0.0989 \mu\text{g/mL}$ 。由图 1 可知，左半部分 Cu 元素的出流量逐渐增加，右半部分 Cu 元素的出流量逐渐减少并开始快速淋出。随着时间的延长，缓慢淋出，淋出量减少，第 8 d 达到稳定。Cu 在吸附阶段（左半部分）呈现比较剧烈的上升趋势，解吸阶段（右半部分）有较长的拖尾，表明 Cu 元素迁移是一个持续缓慢的过程^[10]。

对比 Cu 元素在不同液固比条件下的释放迁移特征可知，Cu 元素在 1:5 液固比曲线上浓度较高为 $1.955 \mu\text{g/mL}$ ，峰值较低为 1:6 液固比曲线 $0.0135 \mu\text{g/mL}$ 。同时低浓度氧化条件对该元素的释放迁移能力无促进作用，在以后的实验可以再加大氧化剂的浓度，考虑成本综合性价比 Cu 元素的较适合固液比为 1:5。

2.5 As 在不同氧化条件下的释放迁移规律

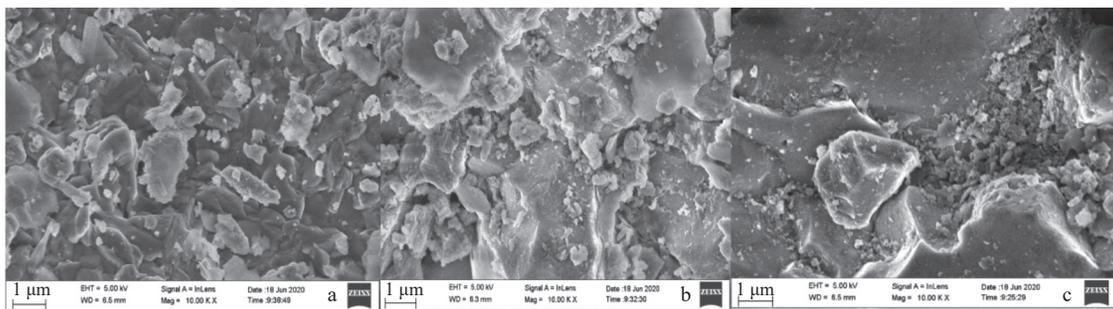
As 元素在超纯水条件下和低浓度氧化条件下相对 Zn 和 Cd 元素的释放迁移能力要弱一些。As 元素在超纯水中的释放迁移曲线峰值为 $1.545 \mu\text{g/mL}$ ，低浓度氧化条件下释放迁移曲线峰值为

$2.484 \mu\text{g/mL}$ 。由图 1 可得，增加氧化剂的浓度可以提高 As 元素的释放迁移能力，高浓度氧化条件下 As 元素的释放浓度较高为 $14.456 \mu\text{g/mL}$ ，由此可见氧化剂的浓度越大越能促进 As 元素的释放迁移。As 元素的释放迁移在实验研究阶段一直处于一个平衡状态，这与其他四种元素不同，砷主要是以三价和五价态存在，存在形式有水溶性、吸附性和难溶性^[11]，三者之间在一定条件下可以相互转化，砷的可溶性受 pH 值的影响较大，在接近中性条件下，砷的溶解性将会降低，进而改变砷在尾砂中的迁移能力^[12]。

由 As 元素在不同液固比条件的释放迁移特征可知，As 元素在 1:6 液固比曲线上浓度较高为 $14.456 \mu\text{g/mL}$ ，峰值较低为 1:10 液固比曲线 $14.456 \mu\text{g/mL}$ ，由此可见液固比太低会影响该元素的释放迁移，液固比太高也会制约该元素的释放迁移，考虑成本综合性价比 As 元素的较适合固液比为 1:6。

2.6 淋滤前后尾矿形貌的改变

由图 2 可以看出，原尾矿表面有很多的矿物附着，表面较为粗糙。经过氧化剂处理淋滤之后所表现为图 2b 的状态，可以明显看出尾矿表面开始变得光滑，即氧化剂可以提高尾矿中重金属的释放迁移能力^[13]。当尾矿中氧化剂的量继续增加，图 2c 中尾矿表面的粗糙程度变得更加光滑，此时尾矿中重金属已经释放了一大部分，尾矿中的重金属含量减少。



(a--铅锌尾矿；b--经 0.5 mol/L 氧化剂且液固比为 1:5 淋滤尾矿；c--经 0.5 mol/L 氧化剂且液固比为 1:3 淋滤尾矿)

图 2 尾矿淋滤前后扫描电镜

Fig.2 Scanning electron micrograph of tailings before and after leaching

结合各元素的释放迁移特征和扫描电镜的结果可知，氧化剂的浓度增加会影响重金属的释放迁移能力，但是各元素之间的释放特征存在明显的差异^[14]；氧化剂和尾矿固体的比值也会影响尾

矿中重金属的释放迁移能力，并不是氧化剂量越大越有效，其淋滤的形状、溶质的起始出流时间、峰值的大小及溶质淋洗结束时间等各不相同^[15]。

3 结 论

(1) 尾砂中重金属元素在淋滤初期的溶出量多, 随着时间的推移, 重金属元素的溶出量越来越少, 溶出速度也较初期缓慢。后期矿物颗粒表面由于发生氧化反应, 促使颗粒表面的阻力增加, 重金属元素的溶出量减少, 迁移能力受到抑制。

(2) 五种不同的氧化环境中 Zn、Cd、Pb、As 和 Cu 的迁移淋滤曲线在形态、出流时间、淋滤结束时间和峰值等方面都存在差异。但相同的是, 氧化剂浓度的提高可以促进重金属的释放迁移能力。

(3) 不同元素较佳的释放迁移能力液固比不同: Zn 元素的较适合固液比为 1:10, Cd 元素的较适合固液比为 1:6, Pb 元素的较适合固液比为 1:6, Cu 元素的较适合固液比为 1:5, As 元素的较适合固液比为 1:6。

参考文献:

- [1] Shweta Singh, Saswati Chakraborty. Performance of organic substrate amended constructed wetland treating acid mine drainage (AMD) of North-Eastern India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 1-12.
- [2] 杨进忠, 毛益林, 陈晓青, 等. 某尾矿资源化处置与综合利用研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):117-122.
- YANG J Z, MAO Y L, CHEN X Q, et al. Study on resource treatment and comprehensive utilization of a tailing[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):117-122.
- [3] 王宝, 董兴玲, 葛碧洲. 尾矿库酸性矿山废水的源头控制方法[J]. *中国矿业*, 2015, 24(10):88-92.
- WANG B, DONG X L, GE B Z. Source control method of acid mine wastewater from tailings pond[J]. *China Mining*, 2015, 24(10):88-92.
- [4] 万选志, 刘明实, 刘子龙, 等. 重金属酸性废水回用选矿厂的实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):120-124.
- WAN X Z, LIU M S, LIU Z L, et al. Experimental study on heavy metal acidic wastewater recycling the concentrator[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):120-124.
- [5] 于童, 徐绍辉, 林青. 不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移研究. 单一的土柱实验[J]. *土壤学报*, 2012, 49(4):688-697.
- YU T, XU S H, LIN Q. Research on migration of heavy metals in soil at different redox conditions. Soil column test of Cd, Cu and Zn[J]. *Journal of Soil Science*, 2012, 49(4):688-697.
- [6] 张密, 文波, 黄凌霞, 等. 氧化还原条件对城市水体沉积物重金属迁移转化的影响[J]. *华东师范大学学报:自然科学版*, 2016(2):160-170.
- ZHANG M, WEN B, HUANG L X, et al. Effects of redox conditions on heavy metal migration and transformation in urban water sediments[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2016(2):160-170.
- [7] 刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 等. 生物沥浸耦合类 Fenton 氧化调理城市污泥[J]. *环境科学*, 2015, 36(1):333-337.
- LIU C G, ZHANG P Y, JIANG J J, et al. Oxidation conditioning of urban sludge by bio-leaching coupling Fenton[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1):333-337.
- [8] 王媛, 魏忠义, 张卫, 等. 柴河铅锌尾矿中重金属铅、锌、镉的迁移特征[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(10):58-62+69.
- WANG Y, WEI Z Y, ZHANG W, et al. Migration characteristics of heavy metals lead, zinc and cadmium in chaihe lead-zinc tailings[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2015, 37(10):58-62+69.
- [9] 于童. 土壤氧化还原条件的改变对镉吸附解吸的影响[J]. *科技信息*, 2010, 33:59-60.
- YU T. Effects of changes in soil redox conditions on cadmium adsorption and desorption[J]. *Science and Technology Information*, 2010, 33:59-60.
- [10] 方楠, 吴健, 何强, 等. 响应面法优化铁尾矿砂对铜(II)的吸附条件[J]. *矿产综合利用*, 2020, 1(1):140-145.
- FANG N, WU J, HE Q, et al. Optimization of adsorption conditions of copper (II) on ferrous mill tailings by response surface methodology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, 1(1):140-145.
- [11] 李玲, 张国平, 刘虹. 广西大厂多金属矿区河流中 Sb 和 As 的迁移及环境影响[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(6):682-687.
- LI L, ZHANG G P, LIU H. The migration and environmental impact of Sb and As in the rivers of Guangxi Dachang polymetallic mining area[J]. *Environmental Science Research*, 2009, 22(6):682-687.
- [12] 陈兆鑫, 李达明, 罗锡明. 不同浸提工艺的金矿尾矿中砷的存在形态研究[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(3):363-368.
- CHEN Z X, LI D M, LUO X M. Study on the existence of arsenic in gold tailings with different extraction processes[J]. *Rock and Mineral Testing*, 2014, 33(3):363-368.

[13] 陈明, 杨涛, 徐慧, 等. 赣南某钨矿区土壤中 Cd、Pb 的形态特征及生态风险评价[J]. *环境化学*, 2015, 34(12):2257-2262.

CHEN M, YANG T, XU H, et al. Morphological characteristics and ecological risk assessment of Cd and Pb in the soil of a tungsten mining area in southern Jiangxi[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(12):2257-2262.

[14] 郭平, 宋杨, 谢忠雷. 冻融作用对黑土和棕壤中 Pb、Cd 吸附/解吸特征的影响[J]. *吉林大学学报:地球科学版*, 2012, 42(1):226-232.

GUO P, SONG Y, XIE Z L. The effect of freezing and thawing

on the adsorption/desorption characteristics of Pb and Cd in black soil and brown soil[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(1):226-232.

[15] 胡延彪, 李忠武, 黄金权. 湘江长沙段洲滩菜园土壤重金属潜在生态风险评价[J]. *安全与环境学报*, 2016, 16(1):354-358.

HU Y B, LI Z W, HUANG J Q. Potential ecological risk assessment of heavy metals in vegetable garden soils in the Changsha section of the Xiangjiang River[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, 16(1):354-358.

Dynamic Study on the Release and Migration of Heavy Metals during the Oxidation of Lead-Zinc Tailings

Li Xiaoyan¹, Zhang Qingwei^{1,2,3}, Hong Songtao¹, Liu Yinghong^{1,2}

(1.School of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China; 2.Guilin University of Technology, Guangxi Nonferrous Metal Hidden Deposit Exploration and Material Development Collaborative Innovation Center, Guilin, Guangxi, China; 3.Guilin University of Technology, Exploration of Nonferrous and Precious Metal Hidden Deposits, Ministry of Education Engineering Research Center, Guilin, Guangxi, China)

Abstract: The dumping of lead-zinc tailings causes serious environmental pollution around the mine. In order to study the safe dumping of tailings and the removal of a certain amount of heavy metals during the dumping process, the release and migration of Zn, Cd, Pb, Cu and As under different oxidant concentrations and different liquid to solid ratios were investigated in lead-zinc tailings of Lutang, Dachang, Guangxi. The results show that the oxidizing environment can effectively promote the release and migration of the elements. The higher the oxidant concentration, the more the elements can be migrated out. The optimum liquid-solid ratio for release and migration varies among the elements, with the most suitable solid to liquid ratio being 1:10 for Zn and 1:6 for Cd, 1:6 for Pb, 1:5 for Cu and 1:6 for As.

Keywords: Lead-zinc mine; Heavy metals; Release migration; Tailings