

某尾矿库重金属迁移规律及水资源优化配置研究

向杰¹, 王馨语²

- (1. 重庆水利电力职业技术学院 水利工程学院, 重庆 402160;
2. 信阳职业技术学院 建筑工程学院, 河南 信阳 610041)

摘要: 基于安徽铜陵某金属尾矿库污染重金属对矿区及周边地下含水层造成的潜在威胁, 通过对土壤样品进行淋溶实验分析、水质模型建立、地下水位预测, 最后提出水资源优化配置方案。结果表明: 土壤中主要重金属元素的淋溶浓度随着 pH 值的降低或 Ca^{2+} 的增多均存在升高的趋势, 而其中 Pb 元素基本无法淋出, 通过与当地背景值对比, 矿区重金属元素的淋溶危害性较低; 通过 MODFLOW 模块进行地下水流模拟可得矿坑停排后欲达到 80 m 动态平衡约需 63.5 年; 通过 MT3DMS 模块进行溶质运移模拟可得浅层地下水向西运移, 深层地下水向南和东方向运移。基于以上研究, 对矿坑水和人工湖用水进行优化配置, 为铜陵矿区水资源利用提供科学依据, 并为其他类似矿区提供了参考价值。

关键词: 重金属; 淋溶; 动态平衡; 溶质运移; 水资源优化配置; 尾矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.010

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0051-07

近年来, 矿产开采给社会带来经济发展的同时, 也一定程度破坏了矿区及周边的生态环境^[1], 随着人们生态保护意识的不断加深, 愈发注重矿区重金属迁移规律以及对环境水质的影响^[2]。为更好地模拟自然降雨状态下对矿区的酸雨淋溶作用, 国内外普遍采用的是动态淋溶实验来研究矿区重金属在酸雨作用下的释放规律^[3]。并且, 矿区中的重金属离子会在自然淋滤作用下溶出并发生迁移, 可采用地下水模拟软件 GMS 中的 MODFLOW 模块和 MT3DMS 对地下水流和溶质运移进行模拟^[4]。基于此, 本文以安徽铜陵某金属尾矿库为例, 在对矿区重金属离子淋溶规律分析的基础上, 建立矿区水量水质模型并对溶质运移径迹进行研究, 为后续水资源优化配置利用和生态环境恢复作铺垫。

1 研究区概况

安徽铜陵某金属尾矿库多为铜、铅锌多金属

矿山, 始建于 1976 年, 至 2008 年关停^[5]。由于采用井下和露天联合开采方式, 形成了面积约为 30 km² 的矿坑, 为生产而拦截疏导地下水。矿区处于亚热带季风气候, 年平均降水量约为 1400 mm, 每年通过大气降水、周围工矿企业废水、居民废污水、地表水和矿坑基岩裂隙水汇水高达 800~1200 万 m³, 对地表水以及地下水系统的均衡状态产生严重破坏。现矿区范围内矿床顶板隔水层对第四纪地下水产生浮托作用, 导致矿区及周边地下水位下降, 且局部沉陷区内采空区与第四纪地下水沟通, 出现民井干涸现象, 打井井深 25 m 处无水, 给下游居民区正常生活带来严重影响^[6]。故针对该矿区范围内进行土壤重金属元素淋溶实验、建立水质变化预测模型并提出矿坑水资源优化配置, 对于缓解铜陵矿区及周边的水资源匮乏、补充地下水、修复矿坑及改善矿区周边生态环境都具有十分重要的意义^[7]。

收稿日期: 2020-10-14; 改回日期: 2020-12-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51672199, 51972248); 四川省科技计划资助 (2019YJ0268)

作者简介: 向杰 (1982-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为尾矿坝重金属迁移、水利水电工程管理、水工建筑设计及研究。

2 实验方法

为查明矿区及周边水质环境及 pH 值、 Ca^{2+} 对重金属元素的影响,对矿区土壤采样,进行微量元素测定和淋溶实验,分析其化学组成,据此建立水质变化模型,并对正常排水和停止排水情况下地下水位进行预测,最后提出矿区及周边水资源优化配置方案^[8]。

2.1 样品采集

为查明矿区土壤重金属元素分布及含量,在矿区中心位置标高-50 m 处,对深度 0~20 cm 的土壤进行采样 60 组,每处样点采集土壤 1 kg,在自然风干状态下混合均匀并捣碎至 2 mm,运用圆锥四分法对样品进行预处理^[9],其中一半用于微量元素测定,另外 30 组用于淋溶实验。

2.2 微量元素测定

通过矿物消解可以确定土壤中重金属的含量^[10]。将样品置于阴凉处风干、磨碎,过 0.178 mm 筛后装封在自封袋里备用。按《固体废物浸出毒性浸出方法硝酸硫酸法》(HJ/T 299—2007)^[11]对样品进行静态浸取实验,每次称取 0.1 kg 样品放在聚四氟乙烯消解罐中,每组进行三个平行实验。采用电热板法对土壤样品进行消解,消解体系选用“ $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ ”。赶酸直至剩余 1 mL 后在 10 mL 比色管中定容,过膜后对重金属含量进行测定。

2.3 淋溶实验

通过室内淋溶实验,测定不同 pH 值、 Ca^{+} 影

响下淋溶所释放污染物的种类及数量,并分析其变化规律^[12]。当淋滤柱滴下第一滴液体起定时接取 5 mL 淋出液,过一次滤膜后置于 50 mL 容量瓶中待测,在相同条件下进行三组平行样实验,在保证结果相对误差 $<5\%$ 的情况下作出淋溶曲线。

2.4 矿区水量水质模型的建立与预测

通过现场勘探资料、构造资料、水文地质资料以及水文监测资料,根据当地沉积环境,建立铜陵矿区地下水数值模型,并结合淋溶实验,研究矿坑覆水后对地下水可能产生的影响,同时对矿坑停止排水和正常排水情况下矿坑水位的变化情况进行预测^[13]。

2.5 水资源优化配置

根据淋溶实验分析,结合矿区水位数值模拟结果,确定合理的水资源调配模式,并制定相应的污染防控措施,确定矿区生态恢复与重建的水资源优化配置方案^[14]。

3 实验分析

3.1 微量元素测定

对矿区标高-50 m、土壤深度 0~20 cm 处预处理的样品进行消解、定容、过膜后,对样品中重金属污染元素进行测试分析,包括砷、镉、铬、铜、汞、铅和锌共计 7 项,其测试方法及仪器见表 1,其含量测试结果取平均值统计见表 2,同时根据土壤无机污染物二级环境质量标准进行对比^[15]。

表 1 测试方法及仪器统计

Table 1 Test methods and instrument statistics

污染元素	测试方法	测试仪器	检测标准
镉、铅、铜、锌	ICP-MS (电感耦合等离子体质谱法)	等离子体质谱仪	电感耦合等离子体质谱法DZ/T 0279.3-2016
铬	XRF (X-射线荧光光谱法)	X射线荧光光谱仪	X射线荧光光谱法DZ/T 0279.1-2016
砷	HG-AFS (氢化物-原子荧光光谱法)	原子荧光光度计	氢化物发生-原子荧光光谱法DZ/T 0279.13-2016
汞			蒸汽发生-冷原子荧光光谱法DZ/T 0279.17-2016

表 2 土壤中主要重金属元素测定结果

Table 2 Determination results of main heavy metal elements in soil

重金属含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
土壤样品	32.129	3.263	18.957	420.060	1.170	5.396	446.125
标准值	70	20	1000	500	20	600	700

根据土壤样品中重金属元素含量与土壤无机污染物二级环境质量标准对比可得,目前研究区土壤中 Cu、Zn 元素已经开始累积,其中 Cu 元素含

量为 420.060 mg/kg ,已接近当地标准值 500 mg/kg ,Zn 元素含量 446.125 mg/kg 是当地标准值的 0.63 倍,对环境可能存在一定的潜在危害,在后

续淋溶实验分析及污染防治中应着重关注。

3.2 pH 值对矿区土壤重金属元素析出的影响

采用不同酸度 (pH 值 4~8) 的酸雨对土壤样

品进行淋溶实验, 研究不同 pH 值条件下对砷、镉、铬、铜、汞、铅和锌 7 种重金属元素的淋溶影响, 其淋溶曲线见图 1。

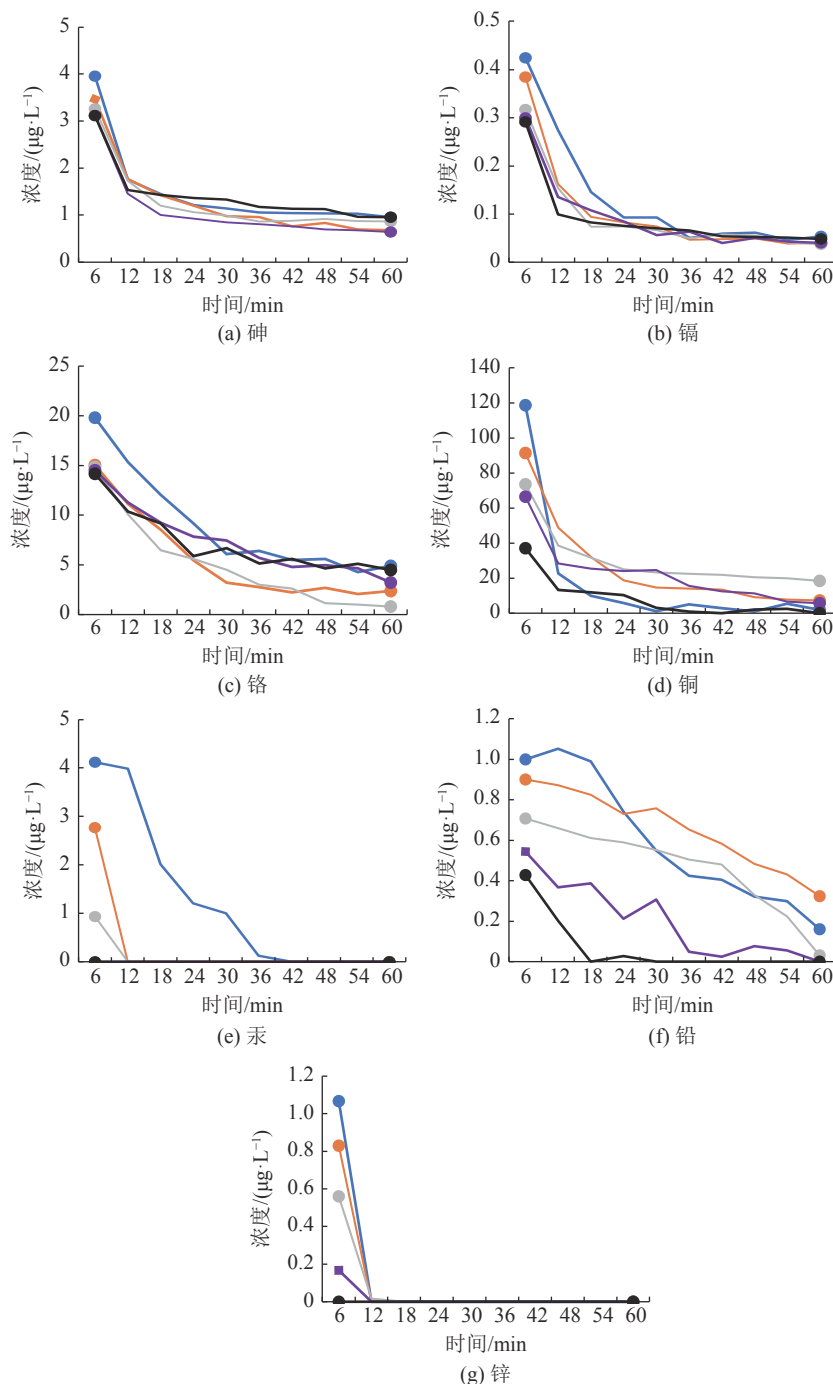


图1 不同 pH 值条件下土壤中重金属元素的淋溶曲线
Fig.1 Leaching curve of pH value to heavy metal elements in soil

由图1可知, 当pH值为4时, 砷、镉、铬、铜、汞、铅和锌的淋溶浓度较高, 其分别达到3.945、0.427、19.831、118.72、4.110、1和2.296 $\mu\text{g}/\text{L}$; 当淋溶时间为60 min时, 各元素淋出浓度分别为

0.948、0.052、4.885、1.953、0、0.159和0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。说明随着pH值的降低, 土壤中主要重金属元素的淋溶浓度均存在升高的趋势, 而其中铅元素基本无法淋出, 其淋溶浓度大小顺序为: 铜>铬>汞>

砷>锌>镉>铅。此外,当 pH 值 ≥ 7 时,在淋溶时间超过 39 min 后绝大多数元素几乎不能被检测到。结合当地土壤标准值可知,通过改变 pH 值,铜陵矿区 0~20 cm 土层中主要重金属元素淋出浓度都处于较低水平,从而得出,在极端环境下铜陵矿区土壤中主要重金属元素的淋溶危害性较低。

3.3 Ca^{2+} 对矿区土壤重金属元素的析出影响

采用不同强度 Ca^{2+} (0.001、0.01、0.1、1、

10 mmol/L) 对土壤样品进行淋溶实验,研究不同 Ca^{2+} 条件下对砷、镉、铬、铜、汞、铅和锌 7 种重金属元素的淋溶影响,其淋溶曲线见图 2。

由图 2 可知,当 Ca^{2+} 为 10 mmol/L 时,砷、镉、铬、铜、汞、铅和锌的最高淋出浓度分别为 15.632、0.425、17.462、33.381、0.843、0.416 和 0.211 $\mu\text{g/L}$,说明随着钙离子强度的提升,土壤中主要重金属元素的淋溶浓度逐渐增加,其淋溶浓度

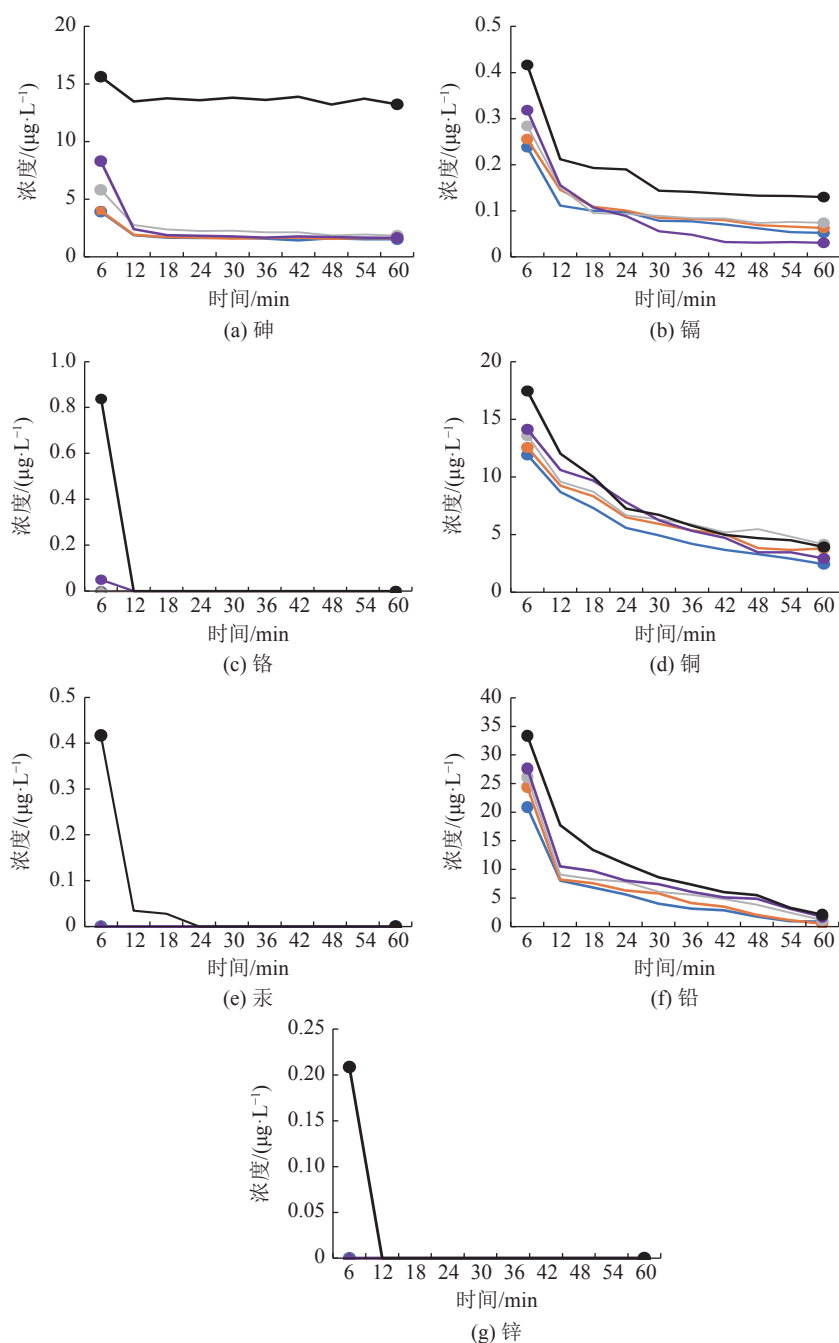


图 2 不同 Ca^{2+} 条件下土壤中重金属元素的淋溶曲线

Fig.2 Leaching curve of heavy metal elements in soil under different Ca^{2+} conditions

大小顺序为：铜>铬>砷>汞>镉>铅>锌。尤其是 Ca^{2+} 由1 mmol/L增加至10 mmol/L时，铜、锌的最大淋溶浓度增加明显。结合当地土壤标准值可知，通过改变 Ca^{2+} ，土壤中主要重金属元素的淋出浓度对周围环境的影响较低。

4 矿区水量水质模型的建立与预测

4.1 地下水数值模型的建立

根据铜陵地区盆地构造和沉积演化分析可知，铜陵地区共经历了八次构造运动和七个沉积幕，前后形成了十二个不同沉积环境下的成因地层单位，在此可根据成因地层单位来建立铜陵矿区地下水均衡地质模型，利用地下水数值模拟软

件 visual MODFLOW 建立其三维结构。建立的水文地质模型是一个 $95.8\text{ km}\times 32.2\text{ km}\times 1.2\text{ km}$ 的模型，设置模型层为40行、100列的栅格，基本单元大小为 $797.5\times 962\text{ m}^2$ 。

根据地表水位观测资料和水文孔资料综合分析，上部的第四系水泉段沉积物为潜水含水层，确定其东部为定水头边界；从盆地地貌地形及地表水关系综合分析，补给边界主要为盆地东部及盆缘北侧的浅层地下水向盆内补给，细河由北向南纵贯盆地，与盆地地下水之间存在密切的水力联系，通过以上理论分析对模型的边界进行限定：北部设为通用水头边界，东部和盆地内地下水的排泄为定水头边界，而其他设定为隔水边界，见图3。

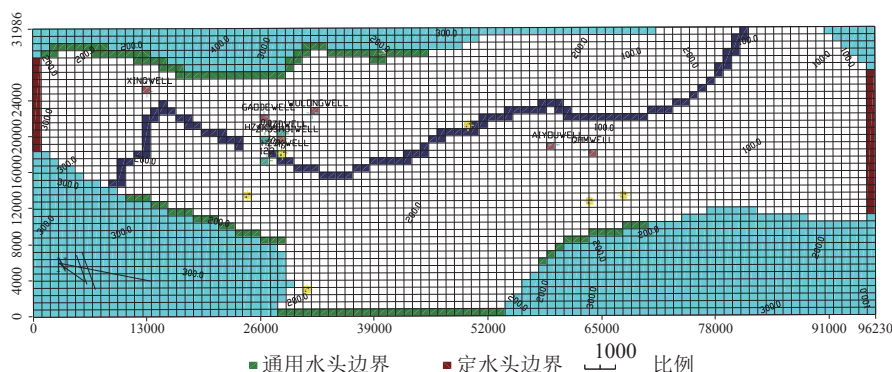


图3 铜陵盆地地下水模型
Fig.3 Groundwater model of the Tongling basin

4.2 地下水位预测

将边界条件输入模型中并运行，通过运行结果与实测值对比来微调输入值，直至两者相吻合，从而率定模型参数^[16]。利用 visual MODFLOW 地下水数值模拟软件对铜陵矿区正常排水和停止排水情况下的地下水水位进行预测。

通过地下水均衡计算可得，通过大气降水进入矿坑的水量约为 $240\times 10^4\text{ m}^3/\text{a}$ ，地下水向矿坑补给约为 $500\times 10^4\text{ m}^3/\text{a}$ ，矿坑至80 m深的体积约为 $590\times 10^6\text{ m}^3$ ，由于水位上升造成滑坡而致使容积减少，有效容积按照80%计算，则为 $472\times 10^6\text{ m}^3$ ，故欲达到80 m动态平衡大约需要63.5年，达到0 m时约需28.6年，达到-50 m动态平衡约为16.2年。

4.3 地下水水质运移模拟

由于淋溶实验中的溶质浓度不超过地下水Ⅲ类水标准，故不需要进行具体溶质运移模拟。采用 MT3DMS 溶质运移模块对铜陵矿坑中溶质在

浅层水和深层水中的运移径迹进行模拟^[4]。据模拟图分析浅层地下水溶质运移的径迹为向西运移，深层地下水溶质运移的径迹为向南和东方向运移。

5 水资源优化配置研究

水资源优化配置是对水资源的进一步优化分配，对于提升水资源的生态价值以及改善矿区的生态环境都具有十分重要的影响^[17]。根据地表水位观测资料和水文孔资料可知，进入矿坑水的来源主要包括地表径流与渗流、地下水涌入、大气降水及其他排水，在考虑矿坑及周边土壤中重金属元素及有机污染物淋溶的浓度有限，对于水资源可进行如下优化配置^[18]。

(1) 矿坑人工湖用水

根据矿坑地下水模拟研究可得，矿坑地下水停排后，最高可将地下水位提升至80 m，将会在原矿坑内形成一体积约为 $472\times 10^6\text{ m}^3$ 的人工湖，故

可将 80% 的矿坑水应用于人工湖补水中, 不仅有利于铜陵地区的地下水补给, 还对矿区及周边的生态环境起到极大的改善作用。

(2) 矿坑水的资源综合利用

根据前期淋溶实验可得, 铜陵矿区及周边土壤中渗出的有害金属元素水平较低, 浓度有限, 并不会引起水质的恶化。可利用高新现代化技术对 20% 的矿坑水进行相关处理, 建设满足各方面需求的净水厂, 如电厂冷却水、化工生产用水、农业用水以及景观用水等, 缓解铜陵地区生产生活用水紧张的局面。

6 结 论

(1) 土壤中主要重金属元素的淋溶浓度随着 pH 值的降低而存在升高的趋势, 其淋溶浓度大小顺序为: 铜>铬>汞>砷>锌>镉>铅, 其中铅元素基本无法淋出。此外, 当 pH 值 ≥ 7 时, 在淋溶时间超过 39 min 后绝大多数元素几乎不能被检测到。

(2) 随着钙离子强度的提升, 土壤中主要重金属元素的淋溶浓度逐渐增加, 其淋溶最大浓度顺序为: 铜>铬>砷>汞>镉>铅>锌。尤其是 Ca^{2+} 由 1 mmol/L 增加至 10 mmol/L 时, 铜、锌的最大淋溶浓度增加明显。结合当地土壤标准值可知, 通过改变 pH 值或 Ca^{2+} 浓度, 土壤中主要重金属元素的淋出浓度对周围环境的淋溶危害性较低。

(3) 通过 MT3DMS 溶质运移模拟可得铜矿矿坑内浅层地下水溶质运移的径迹为向西运移, 深层地下水溶质运移的径迹为向南和东方向运移。

(4) 通过 MODFLOW 地下水均衡计算可得, 矿坑水量约为 $472 \times 10^6 \text{ m}^3$, 欲达到 80 m 动态平衡大约需要 63.5 年, 达到 0 m 时约需 28.6 年, 达到 -50 m 动态平衡约为 16.2 年。其中可将 80% 的矿坑水用于人工湖补水, 剩余 20% 通过建设净水厂来满足铜矿地区生产生活需求。

参考文献:

- [1] 汤波. 陕南金属尾矿库区土壤重金属迁移规律及其环境效应研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2017.
TANG B. Study on the migration of heavy metals in soil and its environmental effects in the area of metal tailings reservoir in southern Shaanxi Province [D]. Xi 'an: Xi 'an University of Science and Technology, 2017.
- [2] 秦玉芳, 马莹, 李娜. 白云鄂博尾矿库及其资源利用研究

概况 [J]. 矿产综合利用, 2020(6):100-109.

QIN Y F, MA Y, LI N. Study on Bayan Obo tailings reservoir and its utilization [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):100-109.

[3] 田恩源, 惠博, 陈晓青. 拉拉铜矿尾矿工艺矿物学研究 [J]. 矿产综合利用, 2020(3): 148-152.

TIAN E Y, HUI B, CHEN X Q. Study on process mineralogy of tailings from Lala copper mine [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 148-152.

[4] 张毅. 基于 GMS 的地下水溶质运移规律研究 [J]. 陕西水利, 2020(7):222-224+227.

ZHANG Y. Study on the law of solute transport in groundwater based on GMS [J]. Shaanxi Water Resources, 2020(7):222-224+227.

[5] 单士锋. 安徽铜陵某废弃金属矿山矿化围岩酸性水污染分析 [J]. 资源信息与工程, 2020, 35(3):10-13.

SHAN S F. Analysis of acid water pollution in mineralized surrounding rock of a waste metal mine in Tongling, Anhui Province [J]. Resources Information and Engineering, 2020, 35(3):10-13.

[6] 杨扬. 铜陵铜尾矿废弃地中参与金属硫化物氧化的微生物主要类群与分布 [D]. 合肥: 安徽大学, 2014.

YANG Y. The main groups and distribution of microorganisms involved in metal sulfide oxidation in the wasteland of copper tailings in Tongling [D]. Hefei: Anhui University, 2014.

[7] 陈艳平, 毛益林, 陈晓青, 等. 四川某铜矿选矿实验研究 [J]. 矿产综合利用, 2020(2):87-90+101.

CHEN Y P, MAO Y L, CHEN X Q, et al. Experimental study on beneficiation of a copper mine in Sichuan Province [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):87-90+101.

[8] 郭争争, 管俊芳, 陈菲, 等. 重金属对膨润土膨胀性的影响 [J]. 矿产综合利用, 2020(1):203-208.

GUO Z Z, GUAN J F, CHEN F, et al. Effect of heavy metals on the swelling property of bentonite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):203-208.

[9] 陈铁爻, 李虹丽, 苏庆平. 低品位铁矿中铜离子的淋溶规律及环境影响 [J]. 矿产综合利用, 2013(2):67-70.

CHEN T Y, LI H L, SU Q P. Leaching law of copper ions in low grade iron ore and its environmental impact [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(2):67-70.

[10] 毛香菊, 刘璐, 肖芳, 等. 铈镍试金-微波消解-高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定岩石矿物中超痕量铂钯钨铋 [J]. 冶金分析, 2020, 40(3):1-8.

MAO X J, LIU L, XIAO F, et al. Determination of ultra-trace platinum, palladium, ruthenium, rhodium and iridium in rock

minerals by nickel matte assay with microwave digestion and high resolution continuous source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(3):1-8.

[11] HJ/T 299-2007, 固体废物. 浸出毒性浸出方法. 硫酸硝酸法[S].

HJ/T 299-2007, Solid waste. Extraction toxic leaching method. Nitric Acid Method with Sulfuric Acid [S].

[12] 王春森. 安徽铜陵典型尾矿库重金属迁移规律研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.

WANG C M. Study on Heavy metal migration of typical tailings in Tongling, Anhui Province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.

[13] 刘超. 基于改进的 GM(1, 1) 模型的辽宁锦州地区地下水时空预测研究[J]. 地下水, 2020, 42(2): 46-48.

LIU C. Spatiotemporal prediction of groundwater in Jinzhou area of Liaoning Province based on improved GM(1, 1) model [J]. *Groundwater*, 2020 (2) : 46 to 48.

[14] 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+156.

YANG J Z, MAO Y L, CHEN X Q, et al. Research on resource

treatment and comprehensive utilization of tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):117-122+156.

[15] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].

GB 15618-1995, Soil environmental quality standard [S].

[16] 张雅楠. 基于 HYDRUS-MODFLOW 地表水与地下水耦合模型研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.

ZHANG Y N. Study on coupling model of surface water and groundwater based on HYDRUS-MODFLOW [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.

[17] 王保申. 水资源的节约保护与优化配置研究[J]. *资源节约与环保*, 2020(7):159.

WANG B S. Study on conservation, protection and optimal allocation of water resources[J]. *Resources Conservation and Environmental Protection*, 2020(7):159.

[18] 万丽, 周少珍, 曾克文, 等. 安徽某铜硫矿选矿工艺优化试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):41-44.

WAN L, ZHOU S Z, ZENG K W, et al. Experimental study on beneficiation process optimization of a copper and sulfur ore in Anhui[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):41-44.

Study on Heavy Metal Migration and Optimal Allocation of Water Resources in Tailing Pond

Xiang Jie¹, Wang Xinyu²

(1.School of Hydraulic Engineering, Chongqing Polytechnic of Water Resources and Electric Power, Yongchuan, Chongqing, China; 2.Xinyang Vocational and Technical College, Institute of Civil Engineering, Xinyang, Henan, China)

Abstract: Based on the potential threat of heavy metal pollution from a metal tailings pond in Tongling, Anhui Province to the mining area and the surrounding underground aquifer, the leaching test analysis of soil samples, the modeling of water quality and the prediction of groundwater level were carried out. The optimal allocation scheme of water resources was proposed finally. The results showed that the leaching concentration of major heavy metal elements in the soil tended to increase with the decrease of pH value or the increase of Ca^{2+} concentration, while Pb elements could not be leached out. By comparing with the local background value, the leaching toxicity of heavy metal elements in the mining area was relatively low. By simulating the underground flow through the MODFLOW module, it can be concluded that it takes about 63.5 years for the dynamic balance of 80 m level to be reached after the mine is stopped discharging. The transport of shallow groundwater to the west and deep groundwater to the south and east can be obtained by simulating solute transport through MT3DMS module. Based on the above research, the optimal allocation of mine water and artificial lake water was carried out, which provided scientific basis for the utilization of water resources in Tongling Mining area and reference value for other similar mining areas.

Keywords: Heavy metal; Leaching; Dynamic equilibrium; Solute transport; Optimize the allocation of water resources; Tailings