

文章编号: 0254 - 5357(2013)01 - 0015 - 07

矿产品中污染物溶解释放研究进展

王向东¹, 孙鑫^{1*}, 刘青山², 魏红兵¹, 王振坤², 潘宏伟²

(1. 天津口岸检测分析开发服务有限公司, 天津 300457;

2. 天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心, 天津 300456)

摘要: 我国原矿、精矿消费量和尾矿产出量巨大, 这些矿产品中有毒有害污染物的溶解释放(称为“溶出”)已经成为一个普遍存在的环境问题。本文阐述了目前国内外矿产品污染物溶出的研究现状, 总结了研究矿产品中污染物溶出最常用的四种模拟试验方法(湿度室试验、淋滤柱试验、静态浸泡试验、萃取试验)的应用进展。湿度室试验可模拟自然风化过程, 确定污染物溶出速率和产物; 淋滤柱试验可模拟降水和喷淋过程, 提供污染物吸附和解吸附动力学依据; 静态浸泡试验可模拟被水浸泡过程, 探明溶出规律和产物; 萃取试验可对污染物进行形态分析, 评估介质中污染物的流动性、稳定性等。污染物溶出的各种影响因素由强到弱依次是 pH 值、淋溶浸泡时间、温度、固液比、矿石粒径, 多数情况下 pH 值越大、浸泡时间越长、温度越高、固液比越小、粒径越小越有利于污染物的溶出。溶出是一个长期和具有潜伏性的过程, 其内部发生一系列物理化学反应, 显示出与扩散效应不同的规律。目前这方面的研究对象还主要集中于废弃的尾矿, 对经运输、堆放并在人类生活区使用的原矿、精矿产品的污染物溶出有待进一步研究, 需要对其溶出污染进行预测和评估, 采取有效措施控制和治理矿产品的污染。

关键词: 矿产品; 污染物; 溶出模拟试验; 溶出影响因素

中图分类号: X502

文献标识码: A



随着我国矿产资源消费量的与日俱增, 矿产资源利用过程中带来的环境污染物问题也越来越严重。矿产资源包括金属矿、非金属矿和能源矿三大类, 直接开采出来的原矿产品通过选矿加工提炼出精矿产品, 同时又会产生危害性更大的尾矿, 尾矿是一种废弃物, 但也可作为二次利用的资源, 因此原矿、精矿和尾矿都属于矿产品的范畴。矿产品的矿物品种繁多, 化学成分复杂, 其中含有多种有毒有害污染物, 如重金属、As、S、F 和有机污染物等。采矿活动中存在的常见污染物包括 As、Fe、Cu、Zn、Cd、Co、Ni、Pb、Hg、Tl、Se、Te 和 Sb 等^[1]。多数污染物为持久性污染物, 一旦进入环境, 就将在环境中持久存留, 在环境中长期累积通过食物链对生物和人体产生毒害作用, 其中以 Cd、Hg、Pb、As、Cr 的毒性最大,

其次还有 Cu、Se 和 Zn 等^[2]。国内外很多研究通过测定矿区堆场周围水体和土壤中离子浓度, 证明了矿产品中污染物的溶解释放(即溶出现象, 可溶性组分溶解后, 从固相进入液相的过程)^[3-7]通过溶出过程进入环境中的污染物的类型及其浓度取决于矿产品的类型和污染物在矿产品中的浓度, 同时受到外界条件的影响。不同类型的矿产品遇水浸沥, 有毒有害污染物会出现不同程度的溶出, 溶出的污染物迁移转化将造成严重的环境污染, 危害人类健康。

矿产品中污染物溶出的危害已经成为一个长期存在的重大环境问题, 因而引起人们的普遍重视。本文简要介绍了目前国内外矿产品污染物溶出的研究现状, 着重总结了矿产品中污染物溶出模拟试验及污染物溶出的各种影响因素, 包括浸取溶液的

收稿日期: 2012 - 02 - 26; 接收日期: 2012 - 08 - 13

基金项目: “关于散装矿产品溶出有害物质对水系及土壤环境影响风险模型研究”项目(2011STHB06 - 05); “进出口资源性矿产品港口环境风险模型研究”项目(2011HK046)

作者简介: 王向东, 高级工程师, 主要从事矿产品检验鉴定工作。E-mail: wangxd@tjciq.gov.cn。

通讯作者: 孙鑫, 工程师, 主要从事科技管理工作。E-mail: sunxin_0117@yahoo.cn。

pH值、淋溶或浸泡时间、温度、固液比以及矿产品自身粒径等,并对该问题的研究前景进行展望。

1 矿产品中污染物基本成分及溶出研究现状

在地球的演化过程中,分散在地壳和地幔中的有毒有害元素通过迁移及成矿作用富集在矿石中。目前针对矿产品中污染物溶出问题开展的很多研究主要集中在尾矿和矿山废弃物,通过对矿山周边环境污染的调查分析探明了矿产品中溶出的污染物成分。Romero等^[3]对墨西哥废弃铅锌浮选尾矿库进行了详细的矿物学和地球化学调查,发现其中释放出高浓度的 SO_4^{2-} 、As、Fe、Cu、Zn、Cd、Pb等。王志楼等^[4]应用 Hakanson 潜在生态风险指数法、相关分析法、主成分分析法对德兴铜矿尾砂库周边土壤 Cu、Zn、Ni、Pb、Cr 和 Cd 复合污染特征进行研究,发现铜矿尾矿库周边土壤受到不同程度的重金属污染。德兴铜矿每年产生富含重金属离子的酸性废水约 1700 万 m^3 , 水中含有大量 Cu、Mn、Zn 和 Ni。铜矿废水排入大坞河前, pH 值为 2.4 ~ 2.7, 呈强酸性, 铜矿的酸性废水处理实际能力仅为 20% 左右。杨明等^[5]对广东大宝山矿区周围尾矿水、河水等水体系统中的氟质量浓度进行了分析, 在实验室内进行了土壤溶出实验, 证明了氟来源于矿山。此外, Xiao 等^[6]为调查煤矸石中污染物的溶解释放特征, 采用浸泡实验在不同条件下对风蚀程度不同的煤矸石进行研究, 结果表明煤矸石中主要溶解释放的污染物有少量的总硬度(CaCO_3)、硫酸盐(SO_4^{2-})、 Na^+ 、溶解总固体(TDS)、 F^- 、 Cl^- 、化学耗氧量(COD_{Mn})、总铁(TFe)、Mn、Zn 以及微量的重金属和 As。这些污染物不仅存在于矿产品中, 而且通过溶出过程会进入周围的土壤和水质等介质污染环境。

矿产品中污染物的基本成分主要是重金属、类金属、盐类等无机污染物, 其中最受关注的是重金属、类金属污染物, 依次是 As、Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Ni、Fe 等。目前的研究已经基本掌握了很多重点区域矿产品中污染物的溶出和分布状况, 由于矿产资源的开采、冶炼和加工对生态破坏和环境污染严重, 因此有必要在全面掌握矿产品中污染物溶解释放规律的基础上, 预测其对环境的影响, 开发污染的控制、修复技术以有效阻断污染物的溶出。

2 污染物溶出模拟试验研究

污染物在矿产品中的流动性是研究其毒性、生物活性和地球化学行为的基础。为探明矿产品中污染

物的溶出行为和溶出特征, 以便预测矿产品中污染物在自然环境中对土壤、水体的长期影响。研究污染物迁移最常采用的方法是在实验室进行溶出模拟试验研究, 包括溶出实验(湿度室试验 HTC 和淋滤柱试验)、静态浸泡试验和萃取试验^[8]。对矿产品用溶剂进行溶出模拟试验研究可以模拟矿产品的表面溶出过程, 并预测自然风化条件下矿产品溶出生成的污染物对环境的危害。虽然在实验室条件下进行试验与自然风化环境有很大的不同, 但是也可以为不同的矿产品中污染物的溶出提供溶解动力学等理论依据, 评估污染物吸附和解吸附动力学特征, 摸清污染物溶出规律, 以及分析溶出污染物的形态等。

2.1 四种污染物溶出模拟试验方法

2.1.1 湿度室试验

Diehl 等^[9]采用湿度室试验方法用于评估废矿堆积中金属和酸性污染物的潜在影响。将硬石岩矿废物样品暴露于湿度室进行测试, 将固定体积的去离子水滴入每个含有矿石样品的湿度室内, 测试溶出液的 pH 值并定期分析溶出化学物质。通过长期实验可以确定溶出反应速率和硫化物的氧化产物, 结果发现有酸性物质生成并释放出微量金属。湿度室试验的特点是模拟了自然情况下强烈的化学风化条件, 可为矿产品中生成化学产物的分析提供溶出液, 有助于预测长期风化过程中溶出的物质。

2.1.2 淋滤柱试验

淋溶是污染物从矿产品中溶出导致环境污染的重要途径之一, 自然条件下如降雨、人工喷淋等都会对矿产品产生淋溶作用。为了模拟矿产品被水淋溶的过程, 需要将矿产品装入柱体(即淋滤柱)中进行试验。很多对尾矿中重金属溶出的研究采用了这种方法^[10-14]。一般采用 PVC 材料制成淋滤柱开展淋滤实验^[10-12], 也有用丙烯酸脂材料制成的柱子^[11], 高度和口径可根据样品大小和实验需要自行设计, 柱的一端开口, 另一端有的用漏斗塞上棉花, 然后封住管口^[13], 有的用 PVC 板封住, 在 PVC 板中部钻有小孔, 接上塞有棉花的小塑料管^[11], 也有的为了防止堵塞, 铺一层无纺布, 在无纺布上垫一层石英砂^[14], 或者在隔板上覆盖一层滤网用作多孔介质^[11]。采用 PVC 和丙烯酸脂这类材料的优点是可直接观察到液体润湿和沿柱内壁流动的过程。淋溶时可通过选择不同的淋溶液, 调节淋溶液的 pH 值, 改变流速, 或者加入其他活性物质来设计试验。淋滤柱试验的特点是模拟了自然淋滤过程, 提供了矿产品中污染物释放和迁移的信息, 可以评

估污染物吸附和解吸附动力学特征。

2.1.3 静态浸泡试验

静态浸泡和淋溶一样,是使污染物从矿产品中溶出的同一过程中的两种不同方式,降雨或喷淋后在堆放矿产品的周边产生的积水就会对矿产品产生浸泡作用。很多模拟浸泡作用对尾矿和矿废物中重金属溶出的研究常采用静态浸泡试验^[15-19]。浸泡容器为锥形瓶^[15-17]或聚乙烯塑料桶^[18],浸泡溶液可以是蒸馏水^[15,17]或去离子水^[16],进行试验时可用酸调节浸泡溶液的 pH 值以及改变浸泡溶液加入量来调节固液比等条件。当样品加入到浸泡容器中后,为保持浸泡过程中介质体积不变,用塑料薄膜将容器封口^[18],有的试验为了使浸泡溶液能与外界空气接触,除充气试验外,其他试验均在塑料薄膜上开几个小孔^[15,17]。每次浸泡结束后,将浸泡溶液过滤待测。曹云全等^[19]以山东济宁三矿煤矸石为研究对象,对比了动态淋滤和静态浸泡两种方法,发现两种试验均溶出重金属,但释放的过程和最大释放速率不同,这是两种试验方法之间的差异。静态浸泡法的特点是操作和所需的设备简单,用于模拟自然条件下的浸泡作用,可以用来评估矿产品中污染物溶出的规律。

2.1.4 萃取试验

萃取试验是溶出矿产品中污染物最有效的方法。矿产品中污染物的存在形态对其流动性影响很大,从而影响环境。评估介质中污染物的流动性、稳定性或生物活性的最重要的萃取方法包括:单批萃取、浸取溶液强度逐渐增加的连续批萃取。形态分析的操作方法常用连续萃取程序,连续萃取广泛用

于如土壤、沉积物等体系的勘探和元素形态研究,可获得介质中污染物可能的结合形态^[20]。最近的研究也开始用于了解废矿环境中复杂生化元素的循环。Dang 等^[21]为研究重金属的化学流动性,采用矿物学手段和连续萃取两种不同的方法,分析了煤矸石中重金属的总含量、存在状态和化学形态。Dold^[22]提出了一套分步提取步骤,对铜硫化物矿石和斑岩铜矿尾矿采用七步连续法分析其中金属元素的化学形态,通过这种方法得到的数据可增加地球化学资料解释的选择性和准确性。Marguí 等^[23]修改采用 BCR 标准推荐的三步连续萃取程序,对西班牙的旧铅锌矿采矿废物中的 Ni、Zn、Pb 和 Cd 进行了很好的分离。萃取试验通过改变萃取条件,分步进行萃取,有的需要对样品进行消解等前处理,萃取时控制温度,采取振荡或离心的方式,以分离出不同形态的污染物质。方法的特点是步骤较多,但耗时短,可以为矿产品中污染物的形态分析提供萃取溶液。

2.2 四种污染物溶出模拟试验方法的对比

湿度室试验、淋滤柱试验、静态浸泡试验和萃取试验四种模拟污染物溶出的方法各有特点,其异同见表 1。本文将污染物溶出试验中淋滤用的淋溶液、浸泡用的浸泡溶液或萃取用的萃取溶剂统称为溶剂,各溶剂的比较见表 2。

3 污染物溶出的影响因素

矿产品中污染物溶出的影响因素不仅取决于污染物的存在形态和所在矿物的稳定性,还取决于溶出过程中的其他因素,如浸取溶液初始 pH 值、淋溶或浸泡时间、温度、固液比以及矿产品自身粒径等。

表 1 矿产品中污染物溶出方法对比

Table 1 Comparison of leaching methods of contaminants in mineral products

溶出方法	样品要求	模拟条件	操作性	试验时间	评估内容
湿度室试验	可为原样	模拟自然风化	较简单	长期	溶出速率和产物
淋滤柱试验	需粉碎	模拟降水和喷淋	较简单	长期	吸附和解吸附动力学
静态浸泡试验	可为原样	模拟受水浸泡	简单	长期	溶出规律和产物
萃取试验	需粉碎	无	繁琐	短期	形态分析

表 2 污染物溶出模拟试验用溶剂的对比

Table 2 Comparison of menstruum used in leaching simulation experiment

浸取溶液	试验目的	溶出污染物的选择性
去离子水	监测溶出液 pH 值并分析溶出物	水溶性离子溶出
矿化水	观察淤泥等添加物对溶出的影响	水溶性离子溶出
酸性溶液	观察对酸的缓冲和 pH 值对溶出的影响	Cu、Pb、Zn 等重金属及有机物易溶出
碱性溶液	观察对碱的中和和 pH 值对溶出的影响	Se、Mo 等金属易溶出

3.1 pH值

pH值是矿产品中污染物溶出的首要影响因素,很多污染物在酸雨的淋滤作用下往往溶出较多。 H^+ 或 OH^- 是众多重金属氧化物、氢氧化物等物质溶解/沉淀反应的参与物质,其浓度直接影响了重金属等污染物的溶解度及其在液/固相中的分配和控制固体的溶解与生成^[24-25]。

矿产品经常受到酸雨或酸性矿物排水的作用。王一先等^[12]的淋滤实验和静置浸泡(溶解)试验表明,矿山尾矿排放水不一定是酸性,它取决于矿床脉石矿物、赋矿的岩石及其次生蚀变矿物的酸缓冲能力。为了研究尾矿对外界pH值的缓冲能力,马少健等^[26]采用动态淋溶实验,用酸性淋溶液对硫化矿尾矿进行淋溶处理后,收集到的渗滤液接近中性,表明硫化矿尾矿对外界给水pH值的变化具有较强的缓冲能力,只有较强酸度和长时间的淋溶才能将其削弱;同时通过对淋溶液的分析发现淋溶液酸性越强,越有利于尾矿中Zn、Pb的溶出。为评估酸存在对其污染物溶出的影响, Lee等^[27]采用实验室溶出试验,用酸度递增的硝酸对废岩石材料和污染土壤进行为期4天的溶出测试,通过对比,证明弱酸条件下As、Cu、Zn、Pb有少量的溶出,强酸条件下Zn、Pb溶出显著。原因是水溶性差的次生矿物在沉淀和吸附作用机制下重金属残留较多,在强酸性条件下释放出来。王俭等^[28]采用6种不同pH值的浸提剂对贵州4个煤矿区的煤矸石、煤泥和原煤进行了振荡浸提试验,结果表明,随着浸提剂pH值逐渐升高,浸出液pH值也逐渐升高,其电位值逐渐下降,当 $pH > 4.0$ 以后逐步趋于稳定;Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd等6种金属在强酸性环境中浸出量随pH值的增大呈下降趋势。也有研究对酸性条件过渡到碱性条件下重金属的溶出进行试验对比,Al - Abed等^[29]通过对比毒性浸出程序(TCLP)、现场浸出试验(FLT)和去离子水萃取试验发现,在pH值从酸性到碱性条件下Cu、Pb、Zn的溶出呈现出两边高中间低的“V”形特征,Cu和Zn是在 $pH \geq 9$ 以后出现转折,Pb是在 $pH \geq 7$ 以后不再溶出;而Se的溶出却受矿加工废料中铁氧化物存在的严重影响,随着pH值的增大溶出量反而呈增加趋势。

此外,于常武等^[30]对钼矿尾砂的动态淋滤实验发现,Mo的溶出与Pb、Cu和Zn等重金属随酸性排水淋滤迁移不同,钼在碱性环境中具有较强迁移性。说明碱性环境尾砂中的Mo具有较强活性,研究认为尾矿中 MoS_2 和 MoO_3 在碱性环境下转化为 MoO_4^{2-}

是迁移的主要机制。周娜娜等^[31]对磷矿尾矿的批平衡实验表明,磷释放浓度受pH值影响较小,但pH值越低,总有机物释放浓度越高。

上述研究表明,由于尾矿中含有某些物质可以与酸反应,因此尾矿对酸性淋溶液有一定的缓冲作用。矿产品中的多数污染物都与pH值呈负相关性,pH值越低则溶出越大,尤其是其中的重金属污染物。这可能是在矿产品的形成过程中,由于与水相互作用,含重金属的化合物首先分解并释放出金属,释放出的金属被氧化和有机物产生的水合胶体吸附并形成配合物存留在矿产品中,在酸性条件下金属氧化物及其配合物与酸发生化学反应才重新释放出来。但也有碱性条件下易溶出的污染物,如Se和Mo,它们可能是在碱性环境中发生了转化,生成了更易溶出的氧化物。总的来说,矿产品中污染物的溶出受pH值的影响较大。

3.2 淋溶或浸泡时间

其次矿产品中污染物的溶出受淋溶或浸泡时间的影响。矿产品受到降雨或人工喷淋作业等淋滤和浸泡,其污染物的溶出往往还取决于矿产品的堆放和与水接触的时间。

很多研究都提到矿产品中污染物的溶出与淋溶或浸泡时间有关。马少健等^[26]对硫化矿尾矿的动态淋溶实验发现,随着淋溶时间的延长,各阶段的渗滤液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度逐渐降低。肖利萍等^[16]对煤矸石的浸泡实验研究发现,浸泡初期浸泡溶液中污染物浓度较低,溶解释放的浓度梯度较高,污染物溶解释放速度较快;浸泡时间越长,污染物浓度越高,溶出总量越大,但溶解释放的浓度梯度越来越小。溶出释放速率随时间延长而减慢,所以该研究认为污染物的溶出主要受扩散控制。在同一固液比条件下,各污染物浓度变化与浸泡时间成对数曲线关系,即 $\rho_i = a + b \lg t$ 。而胡宏伟等^[13]对广东乐昌铅锌尾矿的淋溶实验表明,在尾矿的堆放过程中会发生酸化,发生酸化的时间在第51周左右,发生酸化后将促进其中盐分的溶解,从而使Pb、Zn和Cd等重金属的溶出量增高。说明污染物的溶出是一个长期和具有潜伏性的过程。随着浸泡时间的延长矿产品内部可能发生一系列物理化学变化,这种变化会对污染物的溶出产生影响,从而显示出与扩散效应不同的规律。

3.3 温度

温度也是影响矿产品中污染物溶出的重要因素之一,不仅地理位置和季节等因素影响温度,温度也受矿产品堆放时间的影响。马少健等^[26]对尾矿的浸

润实验发现, 硫化矿尾矿堆内部温度随堆放时间的延长而升高, 到第 25 ~ 30 天时达到最高值, 可见硫化矿尾矿在长期堆放过程中, 其内部在发生复杂的化学反应, 并伴随放热, 使尾矿内部温度不断升高直至反应结束趋于平衡。林美群等^[17]以某铜矿山硫化矿尾矿为例, 采用静态浸泡法, 通过改变浸泡体系温度等模拟试验, 发现硫化矿尾矿库中 Cu、Zn、Pb、Cr 四种重金属离子的溶出浓度均随温度升高而升高, 且在 25 ~ 40℃ 范围内变化时这些离子的溶出浓度甚至相差数倍。王俊桃等^[32]基于硫化矿物的浸泡试验发现温度对离子溶出有显著影响, 温度越高, 溶出的离子浓度越高, 且温度对 Zn 离子溶出的影响比 Pb 离子溶出的影响更大。于常武等^[30]对钼矿尾砂的动态淋滤实验证明温度能够加速淋滤速率, 35℃ 的淋溶液中 Mo 质量浓度比 15℃ 时高 7% ~ 10%。

上述研究表明, 温度对矿产品污染物溶出有显著影响。温度越高, 溶出的污染物浓度越高, 这是因为温度的高低影响物质内部分子或离子的运动活性, 无论是有机化合物、配合物还是无机化合物, 它们在较高的温度下, 其分子能量增加, 活动性增强, 从而容易使分子发生变化, 促使污染物释放加快, 再在水等介质作用下, 这些污染物发生溶解而溶出。温度升高有利于化学平衡向溶解反应的方向进行, 因而能溶出更多的污染物。

3.4 固液比

固液比对矿产品中污染物的溶出也产生重要的影响。受降雨或喷淋等影响, 接触水的矿产品量可以用矿和水的固液比来衡量, 不同的固液比使溶出的污染物的量有差异。肖利萍等^[16]对煤矸石在不同固液比条件下溶解释放污染物的规律进行了浸泡实验。研究发现固液比越小, 浸泡溶液中污染物浓度越低, 越有利于煤矸石中污染物的溶解释放, 单位质量煤矸石溶解释放的污染物量越多。

3.5 矿石自身的粒径

矿产品的物理性状不同, 有的呈大块, 有的呈粉碎状颗粒, 虽然与上述影响因素相比, 矿石自身粒径的影响较为简单, 但矿石自身粒径的大小对矿产品中污染物的溶出有一定的影响。王俊桃等^[32]的试验表明矿物粒径越小, 风化程度越高, 比表面积越大, 与溶液的接触机会越多, 溶出的离子浓度就越高。

3.6 各种影响因素的对比

各种影响因素对矿产品中污染物溶出的影响见表 3。多数情况下 pH 值越大、时间越长、温度越高、固液比越小、粒径越小越有利于污染物的溶出。

表 3 各因素对污染物溶出的影响

Table 3 Impact of various factors on contaminants leaching

影响因素	矿产品中主要污染物的溶出情况		
	溶出总量	溶出速率	影响强度
pH 值	Cu、Pb、Zn 等呈 V 形, 酸性条件易溶出 Se、Mo 等呈负相关, 碱性条件易溶出 总有机物等呈负相关	与溶出总量一致	重金属、总有机物等多数污染物影响大; 磷影响小
时间	正相关	负相关	大
温度	正相关	正相关	较大
固液比	负相关	负相关	一般
矿石粒径	负相关	负相关	小

4 结语

面对我国大量进口、生产和使用的矿产品污染物溶出造成的环境污染, 有必要针对这一问题进一步开展研究并采取有效的治理措施。最近, 一些广泛用于土壤或沉积物等体系的溶出方法以及用于固体废物浸出毒性的方法也开始用于研究矿产品中污染物的溶出问题。这不仅丰富了分离矿产品中污染物的技术手段, 而且为研究矿产品在开采、运输、堆放和使用等各环节引起的环境污染问题提供了前提条件。本文通过总结提炼矿产品中污染物溶出的影响因素, 揭示了矿产品中污染物溶出释放机理。已有的研究表明, 污染物的溶出影响因素由强到弱依次是 pH 值、淋溶浸泡时间、温度、固液比、矿石粒径, 多数情况下 pH 值越大、时间越长、温度越高、固液比越小、粒径越小越有利于污染物的溶出, 少数重金属对 pH 值呈 V 形溶出规律。这些结论为预测评估矿产品污染物的潜在风险及研究不同种类矿产品中各种形态污染物控制排放措施提供了理论基础。

矿产品中污染物的控制措施包括两方面的内容, 一方面是在污染物排放前采取手段有效控制污染物溶出, 另一方面是在污染物排放后采取措施治理污染。这就需要提高相关生产企业和监管部门的技术和管理水平, 在矿产品的开采、选矿加工、运输、堆放和消费使用的全生命周期中减少污染。例如, 通过调整渗滤溶液的 pH 值, 使废水可以直接排放, 或者在渗滤液中加入可使重金属发生沉淀的试剂, 使污染物得到分离并被去除。

虽然矿产品的重金属污染问题早已受到研究人员的重视, 但多数研究也一直以矿山和废弃尾矿为研究对象开展试验, 对于经运输、堆放并在人类生活区使用的原矿、精矿产品的污染物溶出问题还有待

进一步的研究。研究的污染物主要选取了具有高关注和持久性污染的重金属,对于其他具有毒害作用的无机和有机污染物的研究还很少。针对这些问题开展研究,将是未来矿产品中有毒有害污染物溶出以及环境污染问题的研究方向。

5 参考文献

- [1] Andres N F, Francisco M S. Effects of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 7521 - 7530.
- [2] 廖国礼,吴超. 资源开发环境重金属污染与控制[M]. 长沙:中南大学出版社,2005: 8 - 9.
- [3] Romero F M, Armienta M A, González H G. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22 (1): 109 - 127.
- [4] 王志楼,谢学辉,王慧萍,郑春丽,柳建设. 典型铜尾矿库周边土壤重金属复合污染特征[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(1): 113 - 117.
- [5] 杨明,罗汉金,黄颜珠,党志. 大宝山矿区氟污染特征及土壤溶出状态[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(4): 1291 - 1298.
- [6] Xiao L P, Li Y, Zhang L. Experimental research on contamination dissolution-releasing characteristics of coal gangue in soaking operation [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 455 - 456: 1371 - 1377.
- [7] HJ/T 299—2007, 固体废物;浸出毒性浸出方法;硫酸硝酸法[S].
- [8] Bermea O M, Chávez A C, Hernández E, Partida E G. Determination of metals for leaching experiments of mine tailings: Evaluation of the potential environmental hazard in the Guanajuato mining district, Mexico [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 73(4): 770 - 776.
- [9] Diehl S F, Smith K S, Desborough G A, White W W, Lapakko K A, Goldhaber M B, Fey D L. Trace-metal sources and their release from mine wastes: Examples from humidity cell tests of hard-rock mine waste and from Warrior Basin coal [M] // Billings Montana: American Society of Mining and Reclamation, 2003: 232 - 253.
- [10] Zhu D, Schwab A P, Banks M K. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by plants [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 28(6): 1727 - 1732.
- [11] 蓝崇钰,束文圣,张志权. 酸性淋溶对铅锌尾矿金属行为的影响及植物毒性[J]. *中国环境科学*, 1996, 16 (6): 461 - 465.
- [12] 王一先,白正华. 矿山尾砂表生地球化学过程实验研究[J]. *矿物学报*, 2003, 23(1): 52 - 58.
- [13] 胡宏伟,束文圣,蓝崇钰,王伯荪. 乐昌铅锌尾矿的酸化及重金属溶出的淋溶实验研究[J]. *环境科学与技术*, 1999, 13(3): 1 - 3.
- [14] 王兰,刘方,王俭,李金娟. 铅锌矿渣酸性淋溶下重金属释放特征及其对植物幼苗生长的影响[J]. *生态学杂志*, 2010, 29(6): 1121 - 1126.
- [15] 马少健,胡治流,陈建华,陈建新,林美群. 硫化矿尾矿重金属离子溶出实验研究[J]. *广西大学学报*, 2002, 27(4): 273 - 276.
- [16] 肖利萍,梁冰,陆海军,毕业武,张传成,狄军贞. 煤矸石浸泡污染物溶解释放规律研究——阜新市新邱露天煤矿不同风化煤矸石在不同固液比条件下浸泡实验[J]. *中国地质灾害与防治学报*, 2006, 17(2): 151 - 155.
- [17] 林美群,马少健,王桂芳,刘平,苏秀娟,覃祥敏. 环境因素对硫化矿尾矿重金属溶出影响的模拟试验[J]. *金属矿山*, 2008, 38(6): 108 - 111.
- [18] 马少健,李辉,莫伟,苏秀娟,王桂芳,汪颖. 钼矿尾矿铜铅重金属离子溶出规律研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 38(6): 829 - 834.
- [19] 曹云全,张双圣,刘汉湖,刘伟. 煤矸石中重金属动态淋滤和静态浸泡溶出特征研究[J]. *河北工程大学学报:自然科学版*, 2010, 27(1): 76 - 80.
- [20] Voegelin A, Barmettler K, Kretzschmar R. Heavy metal release from contaminated soils: Comparison of column leaching and batch extraction results [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 865 - 875.
- [21] Dang Z, Liu C Q, Haigh M J. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 419 - 426.
- [22] Dold B. Speciation of the most soluble phase in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 80(1): 55 - 68.
- [23] Marguá E, Salvadó V, Queralt I, Hidalgo M. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 524: 151 - 159.
- [24] Zhang H, He P J, Shao L M, Li X J. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2008, 10(1): 7 - 13.

- [25] Jing C Y, Meng X G, Korfiatis G P. Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1/3): 101 - 110.
- [26] 马少健,王桂芳,陈建新,莫伟,林美群. 硫化矿尾矿堆的温度变化和动态淋溶规律研究[J]. 金属矿山, 2004(10): 59 - 62.
- [27] Lee P K, Kang M J, Choi S H, Touray J C. Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobotungsten mine, Korea [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(9): 1687 - 1703.
- [28] 王俭,吴永贵,刘方,喻阳华,曾理,秦中,苏连文. 浸提剂pH值对煤矸石和煤泥污染物浸出特性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1144 - 1149.
- [29] Al-Abed S R, Hageman P L, Jegadeesan G, Madhavan N, Allen D. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364: 14 - 23.
- [30] 于常武,许士国,陈国伟,周立岱. 矽卡岩型钼矿尾砂中重金属 Mo 的淋滤实验研究[J]. 生态环境, 2008, 17(2): 636 - 640.
- [31] 周娜娜,汤亚飞,梁震. 磷矿浮选尾矿水污染物释放的实验 [J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(3): 33 - 35.
- [32] 王俊桃,毛云,刘锦梅,郭迎. 硫化矿物中无机盐及重金属离子溶出的影响因素探讨 [J]. 安全与环境工程, 2007, 14(1): 4 - 8.

Recent Research and Development on Dissolution and Release of Contaminants in Mineral Products

WANG Xiang-dong¹, SUN Xin^{1*}, LIU Qing-shan², WEI Hong-bing¹, WANG Zhen-kun², PAN Hong-wei²

(1. Tianjin Inspection and Test Development Service Co., Ltd, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Chemicals, Minerals & Metallic Materials Inspection Center, Tianjin 300456, China)

Abstract: The consumption of raw ore and ore concentrate and the product of tailings are currently very high in China. The hazardous and toxic contaminants released from mineral products have become a general environmental problem. In this paper the components of contaminants in mineral products and recent research involving them is briefly introduced. The four different leaching simulation experiments of humidity cell, column, static immersion and extraction are discussed in this paper. The humidity cell experiment can simulate natural weathering reactions of products and determine the dissolution rates of contaminants and related products. The column experiment can simulate hydrometeor or drench conditions to provide the kinetic basis for both adsorption and desorption. The static immersion experiment can simulate immersion processing in water, in order to study the release law and related products. The extraction experiment can be used to conduct chemical morphological analysis for contaminants to evaluate the mobility and stability of contaminants in a medium. Various impact factors for contamination dissolution are summarized. Influencing factors in order of strong to weak were pH, leaching or soaking time, temperature, and solid-liquid ratio and ore particle size. In most cases, the higher the pH, the longer leaching or soaking time, the higher the temperature, the smaller solid-to-liquid ratio and the smaller the mineral products particle size, the easier to leach contaminants. Leaching of contaminants was found to be a long-term and latent process. There was a series of physical and chemical reactions that took place inside the products, which indicated the different leaching rules with the diffusion effect. At present, the object of this study is mainly focused on tailings, however, the leached contaminants from the stacked raw ore and ore concentrate products for human use need further research. Leached contaminants need to be predicted and assessed in order to take effective measures to control or manage pollution from mineral ores.

Key words: ore product; contamination; leaching simulation experiment; influence factor of dissolution