

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024071703

CSTR:32061.14.hjhx.2024071703

伍赠玲, 黄丽, 王弘, 等. 硫化铜矿堆场废石产酸潜力及其环境风险研究[J]. 环境化学, 2025, 44(11): 1-8.

WU Zengling, HUANG Li, WANG Hong, et al. Acid generation potential and environmental risk of waste rock in copper sulfide heap[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (11): 1-8.

硫化铜矿堆场废石产酸潜力及其环境风险研究*

伍赠玲^{1,2} ** 黄 丽³ 王 弘^{1,2} 钟萍丽^{1,2} 肖 琴^{1,2}

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 厦门, 361101; 2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 厦门, 361101;
3. 厦门海关技术中心, 厦门, 361101)

摘 要 硫化铜矿堆浸场废石为含硫产酸废石. 酸碱估算法 ABA 得到堆浸场不同深度样品中和能力 ANC 值均为负数, 平均-5.76; 酸潜力比值 (APR)<1, 净产酸潜力 (NAPP)>20 kg·t⁻¹ (按 H₂SO₄ 算); 净产酸量法 (NAG) 得到 NAG-pH<4.5, 表明堆浸场不同深度废石均已有一定程度的风化, 潜在产酸, 堆积存放存在酸化风险. 废石持续 38 周模拟风化淋滤试验结果表明, 黄铁矿等硫化矿物存在氧化产酸并释放一定金属离子, 风化尾渣中铜、铁均以硫化态为主, 对环境仍存在一定风险. 可在有防渗底垫的终了堆浸场采取隔绝抑制产酸、中和、生态修复等系列措施进行治理, 提高环境稳定性, 降低酸性废水产生量, 减少对环境的影响.

关键词 硫化铜矿, 产酸潜力, 酸中和潜力, 模拟风化, 重金属释放.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Acid generation potential and environmental risk of waste rock in copper sulfide heap

WU Zengling^{1,2} ** HUANG Li³ WANG Hong^{1,2} ZHONG Pingli^{1,2} XIAO Qin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low Grade Refractory Gold Ores, Zijin Mining Group Co. Ltd., Xiamen, 361101, China; 2. Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology Co. Ltd., Xiamen, 361101, China;
3. Xiamen Customs Technology Center, Xiamen, 361101, China)

Abstract The waste rocks in copper sulfide heap leaching site contain sulfur and will produce acid. Through ABA acid-base estimation method, ANC of samples at different depths were negative, with an average of -5.76, APR (Acid Potential Ratio, ANC/MPA) <1, NAPP (Net Acid Potential) >20 kg·t⁻¹ (According H₂SO₄). By the NAG (Net Acid Yield) method, the result of NAG-pH <4.5 is obtained. The results indicate that the waste rocks at different depths of the heap leaching site have a certain degree of efflorescence, potential acid production and acidification risk. The 38 weeks of simulated weathering and leaching test results show that sulfide minerals such as pyrite were oxidized to produce acid and release metal ions, and the copper and iron in the slacking slag are mainly sulfide, which still pose a certain risk to the environment. A series of measures such as isolation and inhibition of acid production, neutralization and ecological restoration can be taken in the final pile leaching site with anti-leakage pad to improve the stability of the environment, reduce the amount of acid wastewater production and reduce the impact on the environment.

2024 年 7 月 17 日收稿(Received: July 17, 2024).

* 国家重点研发计划项目 (2018YFC1801804) 资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1801804).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0592-7765169, E-mail: wu_zengling@zijinmining.com

Keywords acid production potential (APP), maximal potential of acidity (MPA), acid neutralization capacity (ANC), net acid production potential (NAPP), net acid yield (NAG).

有色金属硫化矿山资源开发过程中产生大量含黄铁矿的废石和尾矿,暴露在空气中存在继续氧化的可能,在空气、水和微生物共同作用下易氧化产生酸、铁,释放重金属,形成矿山酸性废水(ARD),具有污染严重、不易控制和难治理等特点,已经成为危害矿区的重要环境问题之一^[1].近年来,废石产酸带来的金属释放以及酸性岩排水 ARD 等潜在矿山环境风险问题已引起科研工作者和矿山企业的高度重视,相继开展了铜矿、金矿、铅锌矿、钼矿等多种金属矿山废石产酸潜力评价^[2-6],重金属元素淋溶规律研究以及对周边土壤的潜在危害研究等,为金属矿山环境风险评估提供依据.同时,也有研究者对煤矸石开展产酸潜力评价分析^[7].潜在产酸量研究分析也逐渐为矿山生态治理修复提供技术支撑,陈华等^[8]采用净产酸量的 pH 值 NAG-pH 产酸潜力分析高效评估矿山废弃地土壤的潜在产酸量,精准计算土壤原位改良材料的添加量,实现长期有效生态修复.

在废石/尾渣中重金属形态分析方面,主要有七步分级提取法^[6]、BCR 连续提取法^[3,9]等.其中,王翼文^[6]采用七步分级提取法分别对铅锌矿尾矿、锡多金属矿尾矿样品中重金属赋存形态和溶出规律进行研究,结果表明具有高、中、低产酸潜力的锡多金属矿尾矿中 Mn 和 Zn 的溶出量大小顺序与其产酸潜力强弱关系一致,即尾矿沉积物>新鲜尾矿>风化尾矿.但由于 Mn、Zn 和 As 在两种具有不同产酸潜力的尾矿中的赋存形态不同,其 Mn、Zn 和 As 溶出量大小顺序与尾矿的产酸潜力强弱关系相反.常宝孟^[3]、文旺凤等^[9]采用改良 BCR 连续提取法分别对金矿尾矿库尾渣、稀土冶炼废渣进行重金属提取,分析重金属形态及含量.

本研究以硫化铜矿生物堆浸终了堆场废石为对象,采用静态方法评价废石的产酸潜力,并用动态湿度盒模拟风化实验对该废石 AMD 的产生及地球化学行为进行了研究,同时,采用改进 BCR 法进行废石重金属赋存形式和溶出规律研究,研究结果为堆浸废石风化过程金属的释放特性及控制因素研究奠定基础,为硫化铜矿废石 AMD 的源头控制提供科学依据.

1 实验部分(Experimental Section)

1.1 实验样品

为了了解堆浸废石的产酸潜势,在生物堆浸末期,分别采集不同深度堆浸废石:表层深 0.5 m 废石(H0.5);从上往下每 3 m 深度布点各采 1 个样品,每个样品取样不少于 50 kg,不同深度样品以 12 m 为分界点混合制备成 1 个综合样(H1—12、H13—21),所有深度样品混合制备成 1 个综合样(H1—21).

样品主要化学成分分析:采用火焰原子吸收分光光度法测定样品中铁百分含量;总硫百分含量用碳硫分析仪测定;硫物相分析首先采用水浸分出水溶性硫酸盐,渣采用 10% 无水碳酸钠煮沸浸出硫酸盐硫相,再用四氯乙烯浸出单质硫相,再分别用饱和溴水、20% 醋酸+10% 双氧水+20 g·L⁻¹ 氯化钾溶液煮沸浸出获得硫化物硫相,相应溶液采用 BaSO₄ 重量法测定硫含量.硫酸盐硫含量为水溶性硫酸盐与硫酸盐硫百分含量^[10].

1.2 产酸能力静态评估

采用 Sobek ABA(Acid-Base Accounting)酸碱估算法^[5,11]进行产酸能力静态评估.样品磨碎至 P80@75 μm,准确称取 2.00 g 样品置于 250 mL 锥形瓶中,加入已知过量的标准 HCl 溶液,90 °C 加热 2 h,冷却至室温后测 pH 值;用 NaOH 溶液滴定至 pH=5.0,加入 2 滴 30% H₂O₂ 溶液,继续滴加 NaOH 至 pH=7.0,记录 NaOH 溶液的体积.根据公式(1)计算酸中和潜力(ANC)值.

$$ANC(H_2SO_4, kg \cdot t^{-1}) = \frac{(\rho_{HCl} \times V_{HCl} - \rho_{NaOH} \times V_{NaOH}) \times 49}{W} \quad (1)$$

式中, ρ_{HCl} 为盐酸溶液浓度, mol·L⁻¹; V_{HCl} 为盐酸溶液体积, mL; ρ_{NaOH} 为氢氧化钠溶液浓度, mol·L⁻¹; V_{NaOH} 为氢氧化钠溶液的体积, mL; W 为样品重量, g.

用公式(2)计算最大产酸潜力(Maximum potential acidity, MPA),

MPA = 样品总含硫量(%)×30.6

(2)

该公式中的含硫量通常为总硫, 但针对部分矿物含不产酸硫酸盐, 采用总硫计算最大产酸潜力可能会偏高, 此时采用硫化物中硫进行计算会更为准确^[12].

净产酸潜能(Net Acid Producing Potential, NAPP, kg·t⁻¹ 以 H₂SO₄ 计) 则通过公式(3)计算^[6].

NAPP = MPA - ANC

(3)

酸潜力比值(Acid Potential Ratio, APR)通过公式(4)计算获得.

APR = $\frac{ANC}{MPA}$

(4)

1.3 净产酸量 NAG 测试

净产酸量(NAG)测试参考文献^[11]. 通过过氧化氢氧化活性硫化物, 测量反应溶液的 pH 值, 通过中和反应滴定样品中产生的酸来计算产生的净产酸量.

将 2.50 g 样品(<75 μm)置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 250 mL 质量分数 15% 的 H₂O₂ 溶液, 摇匀盖上表面皿, 在通风橱放置 24 h; 低温加热至少 2 h 除去残余的 H₂O₂, 冷却至室温, 用 pH 计测定溶液 pH 值(即为 NAG-pH). 再用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液将溶液滴定至 pH7.0, 通过计算公式(5)计算产生的硫酸量, 即 NAG.

NAG(kg·t⁻¹) = (0.1×98×V)/(2×W)

(5)

式中 V 为 NaOH 溶液的体积, mL; W 为样品重量, g.

1.4 动态产酸测试

采用湿度盒法进行动态产酸评价^[12]. 称取 1 kg 样品(<6 mm)置于湿度盒内, 采用 750 mL 蒸馏水浸泡样品 2 h, 收集初始浸出液进行 pH、电导率 Ec 和多元素分析. 初始浸泡之后, 开始循环通气模拟风化过程, 以 7 d 为 1 个周期, 通干空气 3 d, 再通湿空气 3 d, 第 7 天停止通空气, 关闭所有进/出气孔后, 用 500 mL 蒸馏水浸泡 2 h 达到溶解平衡, 连续不断收集滤液并进行 pH、Ec 和金属含量分析. 当样品中硫酸根和金属离子浸出率相对稳定的时间达到 5 个周期时, 动态产酸试验终止.

1.5 产酸尾渣逐级提取

金属分级提取方法较多, Tessier 法、Tessier 修正法、BCR 法等. 对于重金属形态, 目前还没有统一的定义及分类方法. 对动态产酸试验结束后的产酸尾渣, 提取的金属形态主要包括: 1) 以水溶性形式存在(Water-soluble); 2) 离子交换态(Ion-exchangeable); 3) 碳酸盐结合态(Carbonate); 4) 与非晶铁、锰氧化物(Fe-MnOxam)有关的金属; 5) 与结晶氧化铁结合的金属(FeOxcryst); 6) 以硫化物形式存在或以硫化物形式存在(Sulfide)的金属; 7) 未按上述步骤提取的其余金属, 称为硅酸盐或残渣相(Silicate).

提取分析方法如下: 1) 采用去离子水浸出提取分析水溶态金属; 2) 离子交换态金属, 采用 1 mol/L 醋酸钠溶液水平振荡 1 h 提取; 3) 碳酸盐态, 采用 1mol/L 醋酸钠溶液摇瓶浸出 2h; 4) 铁锰氧化态金属采用 0.25 mol·L⁻¹ 盐酸羟胺在 50 ℃ 水浴中提取 30 min; 5) 铁氧化物结晶态金属采用 4 mol·L⁻¹ HCl 溶液在 90 ℃ 以上水浴加热 30 min 提取; 6) 硫化物中金属先采用硫酸钠和浓 HCl 提取, 再通过 4 mol·L⁻¹ HNO₃ 沸腾水浴加热 40 min 提取; 7) 最后残渣加入浓 HNO₃、HClO₄、HF 消解测定.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 实验样品分析结果

实验样品主要化学组分分析结果如表 1. 结果表明, 堆浸表层废石与不同深度的废石 70% 以上的硫以硫化物硫(S²⁻)形式存在, 含量在 2.97%—3.17% 范围, 其次为硫酸盐硫, 少量单质硫. 硫化物硫主要赋存在黄铁矿中, 在微生物、空气和水分存在的条件下可能继续氧化产酸产铁.

2.2 产酸潜力

采用 Sobek ABA 酸碱估算法和 NAG 静态产酸法研究堆场废石的产酸潜力, 实验验结果如表 2 所示.

表 1 堆场废石主要化学分析结果
Table 1 Chemical composition of the waste rock samples

	TS/%	S ²⁻ /%	S ⁶⁺ /%	S ⁰ /%	Fe/%
H0.5	4.10	3.06	1.02	0.025	2.20
H1—12	4.40	3.17	1.20	0.033	2.60
H13—21	4.13	2.97	1.12	0.041	2.32
H1—21	4.26	3.05	1.17	0.041	2.48

表 2 堆场废石产酸潜力评价试验结果
Table 2 The result based on acid-producing potential of waste rock

	pH	Ec/ ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ABA法 /(kg·t ⁻¹ , 按H ₂ SO ₄ 算)					NAG/(kg·t ⁻¹ , 按H ₂ SO ₄ 算)	
			S ²⁻ /%	MPA	ANC	NAPP	APR	NAG-pH	NAG
H0.5	4.02	2309	3.06	93.64	-5.64	99.27	-0.060	2.68	36.65
H1—12	4.63	4486	3.17	97.00	-5.39	102.39	-0.056	2.73	36.75
H13—21	3.91	3269	2.97	90.88	-6.37	97.25	-0.070	2.73	37.53
H1—21	3.95	3529	3.05	93.33	-5.64	98.97	-0.060	2.70	37.04

最大产酸潜力(MPA)是度量废石酸化能力的重要指标,由硫含量决定,硫含量越高,样品产酸潜力就越大,产酸量就越高.本实验废石样品中含有明矾石,因此采用负二价硫进行最大产酸潜力计算.堆浸废石不同深度样品负二价硫含量高,平均 3.06%,MPA>90 kg·t⁻¹(按 H₂SO₄ 算),属高含硫产酸废石,12 m 以上样品总硫含量和 MPA 值最高,产酸潜力最大.

酸中和潜力(ANC)反映样品中和酸即碱性物质的含量,ANC 值越高,样品中和酸的能力就越强.ANC 值为负值,表明该样品一旦氧化,其产酸潜力很高.根据 ABA 酸碱估算法,堆浸废石不同深度样品 ANC 值均为负数,平均-5.76.酸潜力比值(APR=ANC/MPA)均小于 1.

净产酸潜力(NAPP)由酸中和潜力 ANC 和最大产酸潜力 MPA 决定,是 ABA 静态产酸法计算结果.NAPP 是样品氧化酸化潜力与中和潜力的度量指标,表明样品的最大净产酸潜力.当 NAPP 为正值时,样品具有产酸潜力,数值越大,其产酸潜力越大;当 NAPP 为负值时,样品一般不具备产酸潜力.但是一般不能仅仅依据 NAPP 对矿样的产酸潜力进行评价,当 NAPP>20 kg·t⁻¹(按 H₂SO₄ 算),可以认为矿样产酸,但是当 NAPP<20 kg·t⁻¹(按 H₂SO₄ 算)时,需要进一步分析矿样中可酸化硫的含量,从而对矿样是否产酸做出正确的判断.堆浸废石从表层到 1—21 m 高度样品,NAPP>20 kg·t⁻¹(按 H₂SO₄ 算),样品具有产酸潜力.

净产酸量(NAG)法通过加入过量 H₂O₂ 氧化酸性物质,与样品中的碱性物质反应,计算之后剩余的产酸量.NAG 法比 ABA 法能更准确地预测样品产酸量,更加接近样品的实际产酸量.堆浸废石从表层到 1—21 m 高度样品,NAG 在 36.65—37.53 kg·t⁻¹(按 H₂SO₄ 算),高于 Sobek ABA 酸碱估算法中 NAPP 测定值.主要原因是废石样品中硫以硫化物、硫酸盐等形式存在,主要赋存在黄铁矿中,少量在其他矿物中,导致净产酸量小于净产酸潜力.NAG-pH 小于 4.5,在 2.68—2.73 范围.堆浸废石初始 pH<5,表明不同深度堆浸废石均已有一定程度的风化.根据不同深度堆浸废石 NAPP 与 NAG-pH 关系地球化学分类图(图 1),可确定不同深度堆场废石均潜在产酸,堆积存放对环境存在一定酸化风险.

2.3 废石酸化进程

堆场不同深度废石经过 38 周模拟风化淋滤,淋滤液 pH 和电位变化曲线如图 2 所示,电导率、硫酸根浓度、铜浓度、铁浓度随时间变化曲线分别如图 3、图 4、图 5 所示.

淋滤液 pH 变化主要分 3 个阶段:不同深度堆场废石初始 pH 均在 2.7 左右;前 6 周所有样品的 pH 缓慢升高至 3.2 左右;6—13 周小幅振荡后区域稳定,22 周左右再次出现小幅震荡后区域平缓,除 H13—21 外淋滤液的 pH 维持在 2.7—2.9 范围.随着堆场堆积深度的升高,相应时间废石风化淋滤液的 pH 随之降低.表层 0.5 m 废石样品前 25 周的 pH 均高于其他不同深度样品、电位低于其他不同深

度样品,说明该样品的氧化速度较慢,但在 25 周后 pH 也下降至 2.7—3.1 范围,电位也与其他不同深度样品电位基本一致,表明随着模拟风化的推进,黄铁矿将氧化产酸. 深度 13—21 m 废石渗滤液的 pH 最低,该深度样品生物堆浸时间长,黄铁矿氧化程度较高,随着动态产酸进程推进,黄铁矿氧化程度加剧,pH 低于 2.5,电位升至 480 mV 以上.

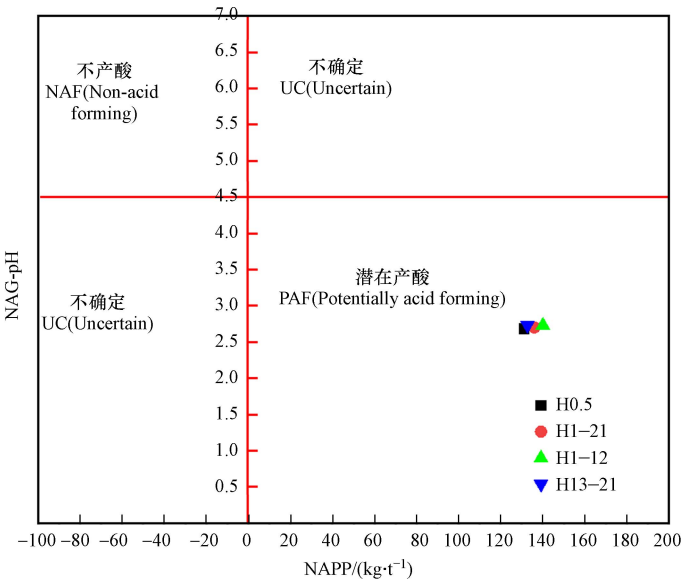


图 1 地球化学分类图
Fig.1 Geochemical classification plot

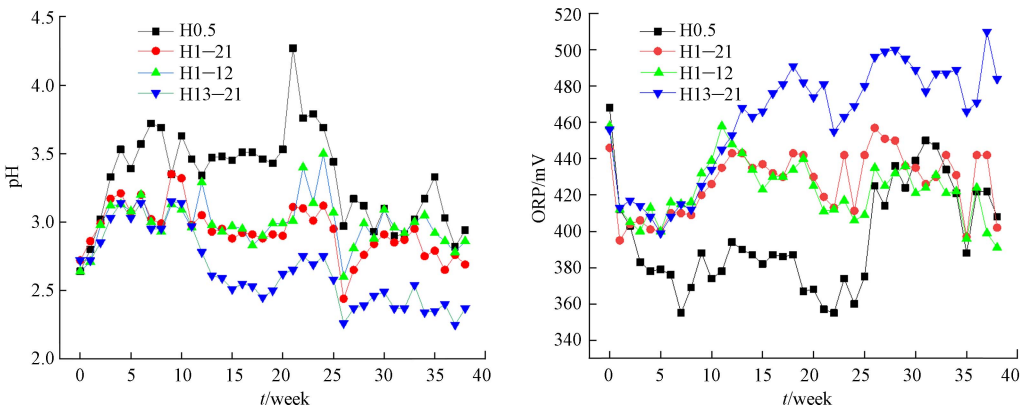


图 2 淋滤液 pH 与电位随时间变化曲线
Fig.2 Curve of pH and Eh in leaching solution

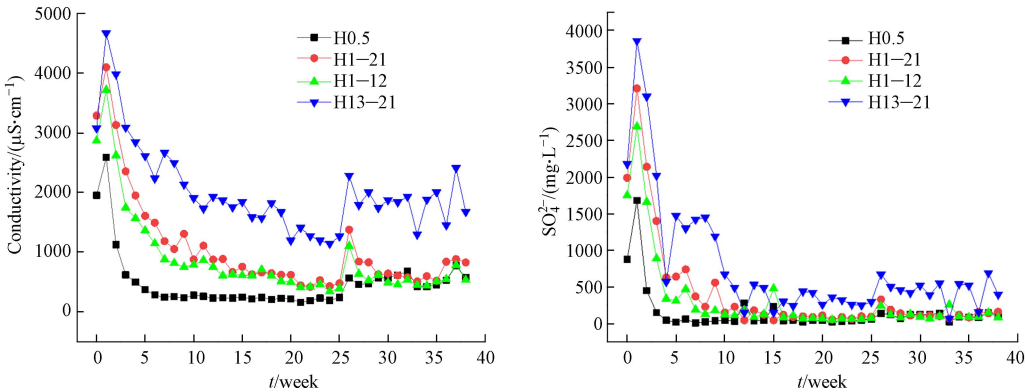


图 3 淋滤液电导率和硫酸根浓度随时间变化曲线
Fig.3 Curve of Ec and sulfate concentration in leaching solution

从图3可以看出,由于废石表面存在一定程度的风化,部分可溶盐通过淋滤富集在淋滤液中,淋滤初期电导率较高(>2000 mg/L);第3周后,淋滤液电导率急剧下降并在10周后持续稳定在较低范围,表明随着淋滤时间的延长,废石中的可溶盐量降低并维持在较低范围.不同深度废石淋滤液电导率存在差异,表层废石、深度1—12 m及1—21 m综合废石样品的电导率较低,表明样品氧化程度较低,溶出盐量较少,而深度13—21 m废石样品的淋滤液电导率最高.

淋滤液硫酸根的释放反映了样品中负二价硫的氧化程度.图3淋滤液硫酸盐浓度随时间变化曲线可知,不同深度堆浸废石样品初始淋滤液硫酸盐浓度较高,在880—2180 mg/L范围,且第2周仍有升高趋势,升至1680—3860 mg/L范围,表明废石表面均存在氧化,与静态浸出的地球化学特征相吻合.废石表面的氧化主要由于长期生物堆浸中微生物在空气和水作用下引起的,其中,深度13—21 m废石渗滤液硫酸根浓度最高,其堆浸周期最长,表面氧化的程度最高,硫酸根浓度特征与pH、电位特征一致.第3周后,淋滤液的硫酸根浓度急剧下降并在不同时间开始持续稳定在一定范围.表层0.5 m废石、深度1—12 m废石在第八周开始硫酸根浓度稳定,而深度13—21 m及1—21 m综合废石硫酸根浓度稳定时间出现在12周以后,说明由于随着堆浸废石深度的增加黄铁矿的氧化程度升高,造成硫酸根浓度稳定的周期延后.淋滤液的硫酸根浓度变化规律与电导率变化规律一致.

从废石模拟风化淋滤液的铜、铁离子释放曲线(图4)可知,淋滤液中铜、铁离子浓度变化规律与电导率的变化趋势一致:初始阶段离子浓度较高,第2周急剧上升至最高点,进一步验证废石已有一定程度的氧化;第3周开始迅速下降,模拟风化38周持续释放,表层废石、深度1—12 m及1—21 m综合废石样品的淋滤液离子浓度在第5周左右稳定,深度13—21 m废石样品的淋滤液离子浓度于12周后浓度相对较稳定,小范围内波动变化.

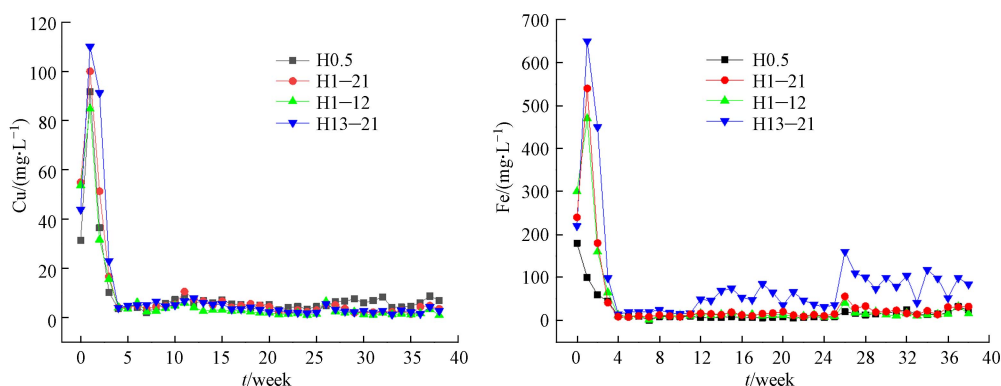


图4 淋滤液铜、铁浓度变化曲线

Fig.4 Concentration of copper and iron in leaching solution

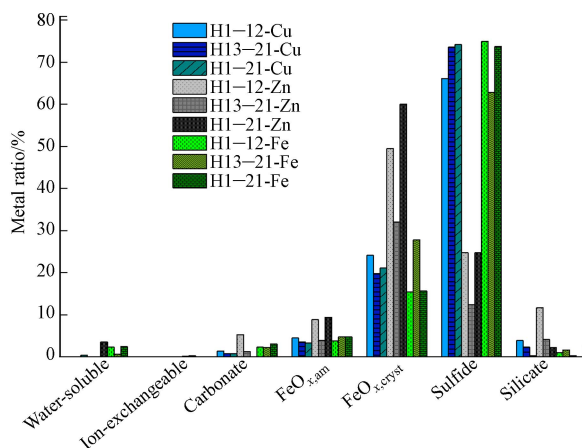


图5 模拟风化尾渣金属形态分析

Fig.5 Metal morphology analysis of residues in simulated weathering tests

2.4 模拟风化尾渣矿物分析

经 38 周湿度盒动态产酸模拟风化试验, 产酸尾渣的矿物组成与含量结果如表 3 所示. 堆浸废石经持续 38 周动态产酸模拟风化淋滤后, 产酸尾渣中铜矿物含量低, 主要铜矿物为铜蓝、硫砷铜矿, 少量蓝辉铜矿、黄铜矿; 黄铁矿含量较高(3.29%—3.80%), 尾渣中黄铁矿含量随着堆浸深度的升高而降低. 底层废石生物堆浸的周期较长, 黄铁矿氧化时间较长导致氧化程度较高, 废石的总硫和负二价硫的含量低于其他深度废石, 经模拟风化淋滤后尾渣中剩余的黄铁矿含量同样低于其他深度废石, 表明黄铁矿随氧化时间的延长将加深氧化程度. 产酸尾渣中硅酸盐矿物以石英为主, 其次为明矾石、地开石, 少量绢云母、绿泥石、金红石等.

表 3 产酸尾渣主要矿物组成及含量(%)

Table 3 Composition and content of main mineral in acid-producing tailings				
样品矿物 Samples minerals	H0.5	H1—12	H13—21	H1—21
黄铁矿FeS ₂	3.8	3.62	3.29	3.6
硫砷铜矿Cu ₃ AsS ₄	0.06	0.011	0.01	0.085
铜蓝CuS	0.03	0.021	0.025	0.011
蓝辉铜矿4Cu ₂ S·CuS	0.02	0.001	0.001	0.002
黄铜矿CuFeS ₂	0.02	0.003	0.001	0
褐铁矿nFe ₂ O ₃ ·mH ₂ O	0.83	0.357	0.351	0.351
黝铜矿Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	—	<0.001	<0.001	0.001
闪锌矿ZnS	0.01	0	0.023	0.021
方铅矿PbS	0.02	0.006	0.003	0.002
石英SiO ₂	65.42	68.198	71.096	67.251
明矾石KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	14.47	14.933	11.533	14.733
地开石Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	13.72	11.856	12.435	12.876
绢云母K ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH)	1.15	0.741	0.983	0.688
绿泥石(Mg, Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	0.12	0.039	0.043	0.07
金红石TiO ₂	0.04	0.187	0.184	0.293
锆石ZrSiO ₄	<0.01	0.022	0.014	0.011
铁矾KNH ₄ Fe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	0.03	0.001	0.004	0.003
碳酸盐R ₂ (CO ₃) _n	0.25	—	—	—
合计	100	100	100	100

2.5 模拟风化尾渣金属形态分析

模拟风化试验产酸尾渣进行逐级提取试验, 铜、铁金属形态分析结果如图 5 所示. 试验结果表明, 不同深度产酸尾渣的金属含量分布规律没有明显差异. 产酸尾渣铜、铁主要分布在硫化物形态中, 铜含量占总量 66%—74%, 铁含量占比 62%—75%; 其次分布在铁氧化物结晶态中, 铜、铁占比分别为 19%—24%、15%—28%; 水溶态和离子交换态中铜含量接近于 0, 铁含量仅占 0.8%—2.5%, 表明可溶态铜、铁含量很低. 模拟风化试验尾渣铜、铁均以硫化态为主, 对环境仍存在一定风险, 在有底垫铺设的终了堆浸场需要采取隔绝抑制氧化产酸、中和、生态修复等系列措施进行治理, 提高环境稳定性, 降低酸性废水产生量, 减少对环境的影响^[11-13].

3 结论(Conclusions)

1)硫化铜矿堆浸场废石样品负二价硫含量高, 平均 3.06%, MPA>90 kg·t⁻¹(按 H₂SO₄ 算), 属高含硫产酸废石. ABA 酸碱估算法得到堆浸废石不同深度样品 ANC 值均为负数, 平均-5.76; 酸潜力比值 (APR=ANC/MPA) 均小于 1, 净产酸潜力 (NAPP)>20 kg·t⁻¹(按 H₂SO₄ 算). 净产酸量法 (NAG) 得到

NAG-pH<4.5(2.68—2.73 范围), 不同深度堆浸废石均已有一定程度的风化. 结合堆浸废石 NAPP 与 NAG-pH 关系地球化学分类图, 可确定不同深度堆场废石均潜在产酸, 堆积存放对环境存在一定酸化风险.

2)持续 38 周模拟风化淋滤试验结果表明, 由于矿石表面存在氧化, 初始淋滤液电位、硫酸根、电导率、铜铁离子浓度呈现较高水平, 随着模拟风化的推进浓度逐渐降低并逐渐稳定. 黄铁矿等硫化矿物在模拟风化中将氧化产酸并释放一定金属离子.

3)经 38 周模拟风化后尾渣铜、铁以硫化态为主, 对环境仍存在一定风险, 在有底垫铺设的终了堆浸场需要采取隔绝抑制氧化产酸、中和、生态修复等系列措施进行治理, 提高环境稳定性, 降低酸性废水产生量, 减少对环境的影响.

参考文献 (References)

- [1] 吴惠明, 李晓, 李锦文, 等. 模拟风化过程硫铁矿尾矿的产酸性及污染物的释放行为 [J]. 环境化学, 2014, 33(3): 447-451.
WU H M, LI X, LI J W, et al. Acid generation behavior of pyrite tailing and characteristic of pollutant release during simulated weathering process[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(3): 447-451 (in Chinese).
- [2] 张耀, 张永康, 刘岩, 等. 江西赣州矿山废石酸化潜力 [J]. 现代矿业, 2019, 35(1): 119-122.
ZHANG Y, ZHANG Y K, LIU Y, et al. Acidification potential of waste ores in Ganzhou City, Jiangxi Province[J]. Modern Mining, 2019, 35(1): 119-122 (in Chinese).
- [3] 常宝孟. 金矿尾矿库重金属释放规律及污染风险研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
CHANG B M. Study on heavy metal release law and pollution risk of gold mine tailings pond[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023 (in Chinese).
- [4] 曹耀华, 张永康, 刘红召, 等. 铅锌矿废石产酸潜力及模拟强酸雨环境下重金属淋溶规律分析 [J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 204-210.
CAO Y H, ZHANG Y K, LIU H Z, et al. Acid production potential of lead-zinc waste rocks and analysis of heavy metal eluviating at simulated strong acid rain environment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 204-210(in Chinese).
- [5] 黄金文, 左丹丹, 岳梅. 庐江矾矿废石产酸潜力的评估 [J]. 安庆师范大学学报(自然科学版), 2017, 23(3): 68-71.
HUANG J W, ZUO D D, YUE M. Assessing the acid generation potential of Lujiang alum ore[J]. Journal of Anqing Normal University (Natural Science Edition), 2017, 23(3): 68-71 (in Chinese).
- [6] 王翼文. 模拟酸雨条件下硫化矿尾矿中重金属的溶出特性及其固化研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2020.
WANG Y W. Study on leaching characteristics and solidification of heavy metals in sulfide mine tailings under simulated acid rain[D]. Nanning: Guangxi University, 2020 (in Chinese).
- [7] 孙红福, 阴祥诚, 孙朗, 等. 煤矸石精确产酸潜力评价方法对比研究 [J]. 矿业科学学报, 2024, 9(1): 13-21.
SUN H F, YIN X C, SUN L, et al. Comparative study on evaluation methods of accurate acid production potential of coal gangue[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2024, 9(1): 13-21 (in Chinese).
- [8] 陈华, 叶金明, 刘畅, 等. 基于酸性矿山土壤产酸潜力分析的精准修复技术 [J]. 有色金属(矿山部分), 2024, 76(3): 134-138,156.
CHEN H, YE J M, LIU C, et al. Precision remediation technology based on acid production potential analysis of acid mine soil[J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2024, 76(3): 134-138,156 (in Chinese).
- [9] 文旺凤, 房俊旭, 彭海榕. BCR 改进法提取稀土冶炼废渣中的重金属元素 Cr、Mn、Zn 和 Pb[J]. 广东化工, 2021, 48(16): 163-164,186.
WEN W F, FANG J X, PENG H R. Extraction of Cr, Mn, Zn and Pb from rare earth smelting slag by modified BCR[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(16): 163-164,186 (in Chinese).
- [10] GB/T 6730.61-2022. 铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
GB/T 6730.61-2022, Iron ores—Determination of carbon and sulfur content—High frequency combustion with infrared absorption method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [11] SOBEK, A. A., SCHULLER, W. A., FREEMAN, J. R. Et al. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils[S]. United States Environmental Protection Agency. EPA 600/278-054. Wahington DC EPA Pub, 1978 : 47-50.
- [12] ROGER S, BILL S, GEORGE L et al. ARD Test Handbook in P387A Prediction & Kinetic Control of Acid Mine Drainage [M]. Ian Wark Research Institute, 2002.
- [13] 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.
LI J W, WU H M, CHEN Y H. The static prediction and criteria of acid rock drainage[J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2008, 7(4): 60-63 (in Chinese).