



氧化物型矿山重金属 环境地球化学研究

——以攀枝花钒钛磁铁矿为例

徐争启 滕彦国 庑先国 著

YANG HUA WU XING KUANG SHAN ZHONG JIN SHU
HUA N JING DI QIU HUA XUE YAN JIU
YI PAN ZHI HUA FAN TAI CI TIE KUANG WEI LI



科学出版社

内 容 简 介

本书以我国著名的氧化物型金属矿山——攀枝花钒钛磁铁矿为例，以重金属为研究重点，以不同介质为研究对象，深入研究攀枝花钒钛磁铁矿开发利用过程中产生的重金属环境地球化学问题。本书首先介绍重金属污染及矿山环境地球化学问题，随后以攀枝花钒钛磁铁矿矿业活动为例，研究固体废弃物、水环境、土壤、大气尘、植物等不同介质中重金属的地球化学特征及其环境影响，对不同介质中重金属的地球化学特征进行对比，并探讨重金属的迁移转化过程，最后对典型氧化物型矿山和硫化物型矿山重金属特征进行对比，并总结氧化物型矿山的重金属环境地球化学特征。

本书可作为矿山环境保护领域有关技术人员的参考书，也可供矿山重金属环境地球化学，特别是氧化物型金属矿山重金属环境地球化学研究人员及高等院校师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

氧化物型矿山重金属环境地球化学研究：以攀枝花钒钛磁铁矿为例 / 徐争启，滕彦国，庾先国著. —北京：科学出版社，2013.1
ISBN 978-7-03-036509-5

I. ①氧… II. ①徐… ②滕… ③庾… III. ①钒钛磁铁矿-环境地球化学-研究-攀枝花市 IV. ①X142

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 012668 号

责任编辑：张 展 罗 莉 / 封面设计：陈思思

责任校对：余少力 / 责任印制：邝志强

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年1月第 一 版 开本：787×1092 1/16

2013年1月第一次印刷 印张：19

字数：370千字

定价：68.00元

第1章 绪 论

1.1 矿山环境问题

在 21 世纪的今天,人类创造了丰富的物质文明,取得了辉煌的成就。然而,工业化的深入发展,社会的不断进步,人口的继续膨胀,人类需求的无止境增长,对我们生活的地球产生了巨大的影响——资源几近枯竭,环境持续恶化,地球不堪重负。造成的结果是严重影响了人类经济和社会的可持续发展。

“四矿”(矿山、矿业、矿工、矿城)是我国继“三农”问题之后面临并必须解决的重大问题。随着科学发展观的提出与实践,人民生活水平与生活质量的不断提高,建设人与自然和谐相处,物质文明、精神文明和生态文明同步发展的新型社会已经成为上至中央、下到普通民众的普遍共识。资源与环境是人类赖以生存、繁衍和发展的基本条件,地球是人类共同的家园。资源短缺、环境污染和生态恶化已越来越引起人们的关注和重视,对环境污染进行有效的控制变得非常重要和紧迫。努力寻求一条人口、经济、社会、环境和资源相互协调,既能满足当代人的需求又不对后代人的需求构成危害的可持续发展道路,是当前我们追求的目标;保护人类的生存环境,实施可持续发展战略,是 21 世纪国际社会唯一的选择。《中国 21 世纪议程》也明确提出,在开发资源、发展经济的同时,最大限度地保护我国的自然生态环境和居民的基本生活环境是我国可持续发展的基本战略。为此,2011 年初,国务院正式批复《重金属污染综合防治“十二五”规划》(以下简称《规划》)。环境保护部要求各级地方政府要将《规划》确定的目标、任务和项目纳入本地区经济社会发展规划,编制各重点区域的重金属污染防治规划。《规划》的高调出台,意味着重金属污染问题正式纳入国家议题。可见,重金属污染已经非常严重,已被提到不治理就会产生重大环境和社会问题的高度。

环境科学工作者进行了许多重金属污染方面的深入研究。如对矿山附近土壤、农业用地等重金属的调查取得了较为明显的效果。但是由于重金属污染物,特别是土壤中重金属污染物对人体的危害是一个长期的渐变的过程,它不像漆黑的污水和雾蒙蒙的空气那样直观明显,因此,重金属污染是威胁人类身体健康的隐形杀手,人类如果忽视对重金属污染的控制,最终将吞下自酿的苦果。

矿山开采过程中会产生大量的重金属。对矿产资源开发过程中产生的重金属污染的途径及机理进行探讨,既对治理已经产生污染的矿山有重要的指导意义,也对即将开发的矿产资源进行污染防治有重要的参考价值。重金属是矿业活动主要污染物之一,考虑到其污染的危害性和广泛性,重金属超过一定标准的尾矿等废弃物已列入国家危险废物名录。因此,伴随着矿业开发的重金属污染问题的研究是资源环境科学研究的重要领域,具有重要的理论价值和现实意义。

据报道,当今人类社会 95% 的能源、80% 的工业原材料、70% 的农业生产资料都取自矿物资源(廖国礼,2005),人类现实生活的衣食住行、生活日用、医疗保健等各方面都离不开矿

物资源。人类社会的发展过程证明,矿业是人类文明发展进步、国民经济持续发展、科学技术不断革新、社会事业全面发展的基础。但是,矿产资源开发利用是一把双刃剑,人类对矿产资源的开发与利用,一方面增加了社会财富,促进了经济和社会的发展;另一方面又带来了环境污染和环境地质问题。资源的开发必然对周围生态环境造成很大影响,矿山开发所引起的生态环境问题也已成为全球性的问题,越来越受到关注(Natarajan et al., 2006; Uta et al., 2006; Lim et al., 2005; 汤中立等, 2005; 周启星等, 2004; 黄铭洪等, 2004)。

西方发达国家在工业化过程中走了一条“先污染,后治理”的矿产资源开发之路。近数十年来,西方发达国家已经深刻认识到了资源开发与环境污染的关系,环保意识不断增强,在资源开发过程中对环境进行了行之有效的保护。我国改革开放 30 多年来,由于处于工业化的初期,对原材料的需求急剧增加,资源被大量开发,同时由于受发展模式、技术、管理及效益等影响,资源开发中的生态环境问题日益严重。我国由于金属矿石品位低,每加工 1 吨矿石所产生的尾矿就达 0.92 吨以上,积存的尾砂、废渣数十亿吨(李社红, 2002),占用了大量的农田土地,矿石在冶炼过程中也产生了大量的冶炼废渣,并向大气排放大量的废气,给当地自然生态环境、社会经济生活带来了较大的负面影响。而尾砂、废渣、废液、废气中的重金属元素又不断向周边环境释放迁移,通过直接呼吸及食物链长期危害人体健康。

1.2 矿产资源开发利用与重金属污染

在进行矿产资源开采、运输和选冶过程中,都会产生一定的含有重金属元素的固体、液体和气体废弃物(称为“三废”),这些重金属一旦进入到周围的大气、水和土壤环境中,就会对当地乃至大范围环境产生一定的污染和危害。

在矿产资源开采过程中,将原来稳定的、相对完整的矿石爆破破碎,用运输设备将矿石运到选矿厂,将废石运送到排土场(废石堆)。无论是露天开采还是坑道开采,在此过程中都会产生严重的重金属污染。若是露天开采,则主要是粉尘污染,粉尘通过大气进入人体呼吸系统直接影响人体健康,或者粉尘沉降到土壤、水体,通过间接方式影响人体。若是地下开采,在将矿物破碎并从井下搬运到地面的过程中,一部分重金属通过井下通风系统随污风排至地表,然后通过大气扩散进入人体呼吸系统,或沉降到土壤和水体中;另一部分通过坑道废水进入地下水或地面水环境。矿物质在井下或地面搬运过程中,也因洒落、扬尘进入附近的水体或土壤中,对环境造成危害。无论是露天开采或是地下开采,废石都会被堆放到地表,在风化过程中必然会产生扬尘,重金属随之进入大气或土壤;经过雨水淋滤,重金属进入水体,影响环境。

在选矿过程中,主要的污染源是选矿产生的尾矿。尾矿通常呈泥浆状,一般存放在尾矿库。选矿废水以及尾矿沉淀后的废液经简单处理后循环使用或用于周边农田灌溉,部分废液经尾矿坝泄水孔直接外排至周边水体,造成土壤和水体污染。尾矿库中的重金属通过外排的废液或者通过扬尘进入周边环境,从而对周边环境产生重金属污染和危害。同时,选矿必须加入大量的选矿药剂,如捕收剂、抑制剂、萃取剂,这些药剂多为重金属的络合剂或整合剂,它们络合 Cu、Zn、Hg、Pb、Mn、Cd 等有害重金属,形成复合污染,改变重金属的迁移过程,加大重金属迁移距离。因此,在矿产资源开采过程中,选矿废水和尾矿库的重金属是矿山环境污染的重要来源,也是本书研究的重点之一。

冶炼过程会产生大量的废渣、废气。废气直接排入大气,经呼吸必然直接影响人体健

康。废渣在运输和堆放过程中必然会产生扬尘进入大气,经雨淋重金属进入水体。这些过程都会对环境产生影响。

总之,矿产资源开采和选冶,将地下一定深度的矿物暴露于地表环境,致使矿物的化学组成和物理状态发生改变,加大了重金属向环境释放的通量(廖国礼,2005)。矿产资源在开采和加工过程中产生的重金属有三方面的影响:首先,通过废石和尾矿堆的孔隙下渗进入底垫土壤或通过地表径流进入周围环境土壤;其次,通过地表径流进入下游水文系统或下渗到地下水,径流又携带重金属进入流经的土壤,造成整个矿区甚至附近大区域的水体和土壤的污染,并影响整个生态系统;第三,废气、扬尘直接进入大气,对生活在其附近的所有人都会产生影响,而且这个影响是直接的。

1.3 国内外研究现状

矿山环境问题自从产生之日起就引起了广大学者的高度关注和不断深入研究。国内外学者从不同角度进行了研究,取得了丰硕的成果。矿山类型不同,产生的环境问题及影响也不同,硫化型矿山由于产生对环境影响严重的酸性矿坑水而分外受到关注,对氧化型矿山的研究则要少得多。就污染来源而言,学者们分别从废水、废气、废石废渣、尾矿等方面进行研究。从研究深度来看,有直接进行重金属含量调查及污染评价的,有进行形态分析研究的,有进行价态研究的,有进行迁移机理研究的。下面分别从6个方面进行国内外研究现状分析。

1.3.1 矿山酸性废水的研究

酸性矿山排水(AMD)是硫化物型矿山最主要的污染物,是硫化物矿物暴露于地表、水圈、大气圈及与微生物相互作用发生氧化还原反应而形成的,既是矿山污染的产物,也是金属污染物淋滤、扩散迁移的重要介质(李小虎,2007)。许多学者对矿山酸性排水的形成机理及污染防治都进行了广泛深入的研究(Rosner,1998;Lottermoser et al.,1999;Williams et al.,2000;Clemente et al.,2003;Heikkinen et al.,2002;吴攀等,2001;许乃政等,2001;Sheoran et al.,2006;Stephane et al.,2005;Bussiere et al.,2004),取得了重要进展。

黄铁矿是铜、铅、锌、镍等硫化物矿山中最常见的硫化物矿物,酸性矿山废水主要是由于黄铁矿的氧化所引起的,而黄铁矿的氧化机理的研究已十分深入。黄铁矿的风化氧化作用也是控制重金属活动性和形态分布的主要过程。黄铁矿氧化过程中 Fe^{3+} 和 O_2 为主要氧化剂。硫化物矿物在天然风化过程中的初始阶段,主要的反应为硫化物矿物与 O_2 之间的反应,溶液(孔隙水)中几乎不含反应产物(Fe^{3+} 、 H^+ 等),介质呈中性,反应速率较慢;随着氧化反应的进行,酸逐渐积累,介质条件逐渐向弱酸性过渡。 Fe^{3+} 对硫化物矿物的氧化起重要作用,研究表明, Fe^{3+} 作为附加氧化剂对硫化物的氧化速率比 O_2 氧化的速率快10倍。当介质呈酸性时, Fe^{3+} 的溶解性迅速增加, Fe^{3+} 对硫化物矿物的氧化起主要作用,最终会形成一个循环,即 Fe^{3+} 被黄铁矿还原生成 Fe^{2+} ,而 Fe^{2+} 很快又被 O_2 或微生物氧化成 Fe^{3+} ,再与黄铁矿反应,如此循环反应,产生了大量的酸。

Jambor(1994)评价了13种普通硫化物和硫酸盐矿物的氧化反应(矿物用10%的 H_2O_2 处理),结果表明:毒砂、黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、白铁矿和闪锌矿等产酸明显,而实验条件下,方铅矿、辉铜矿和硫酸盐矿物重晶石、硬石膏、石膏、铅矾和黄钾铁矾等没有生成酸。总

之,硫化物的氧化作用释放一定量的酸、铁离子、 SO_4^{2-} 及其他金属离子,进入尾矿的孔隙水中。同时,释放的酸性溶液又加速硫化物及其他造岩矿物的氧化和溶解,使更多的元素从原矿石中释放迁移出来。

1.3.2 固体废弃物——废石和尾矿污染研究

金属矿山,无论是露天开采,还是地下开采,在开采和选矿过程中主要产生两种类型的固体废弃物——废石和尾矿。不同类型矿山产生的废石堆成分不同。硫化物型矿山产生的废石堆主要由黄铁矿等硫化物、透辉石、石英、长石、方解石和黏土矿物组成。废石中黄铁矿含量很高,与其他硅酸盐矿物相比,它在风化环境中非常活泼,是酸水和重金属释放的重要来源。尾矿中原生矿物颗粒细小,一般在 $70\ \mu\text{m}$ 以下,特别是风化产生的次生矿物颗粒非常细小,这些矿物颗粒经过氧化、淋滤作用产生含有高浓度重金属的矿山。废石及尾矿淋滤的酸性水迁移到附近水体和土壤,进一步影响整个生态系统。因此,了解废石及尾矿中矿物形态、结构、化学反应和矿物转化过程,对研究矿山废弃物中有毒有害元素的潜在生态危害及其环境地球化学作用有重要意义(吴攀等,2001)。

尾矿矿物学特征与矿山类型、矿石品位、硫化物含量、区域气候特征密切相关。许多矿物对于环境条件的变化是敏感的,特别是温度、湿度、pH、 E_h 值。尾矿在表生环境条件下发生氧化反应、中和作用、吸附作用、离子交换作用等一系列反应,控制着酸性排水和重金属释放的过程。

不同金属矿山的尾矿硫化物种类和组成以及非金属矿物种类和组成各异。尾矿中原生矿物大部分在风化过程中表现出惰性,如石英和多数的硅酸盐矿物。

对于氧化型矿山的固体废弃物——废石和尾矿,由于其对环境的影响主要表现在占用耕地及环境地质灾害方面,因此大部分对于氧化型矿山固体废弃物的研究集中在固体废弃物产生的环境地质灾害方面(张成江等,2006)以及可能产生的重金属污染方面(滕彦国等,2001)。

1.3.3 矿山土壤环境研究

矿山附近的土壤是矿产资源开发过程中直接的污染物容纳体。积累在土壤中的重金属以多种方式间接或直接影响人类的健康,例如土壤中的重金属通过植物吸收进入生物链,或者通过地表径流或向下淋滤污染水源,从而对人类造成危害。已有研究表明,土壤重金属的积累是导致地表径流中重金属负荷增加的主要原因(李小虎,2007;Moore et al., 1989)。

土壤中重金属的迁移、转化及其对植物的毒害和对环境的影响程度,除了与土壤中重金属的含量有关外,还与重金属元素在土壤中的存在形态有很大关系。土壤中重金属的存在形态不同,其活性、生物毒性及迁移特征也不同。土壤中重金属形态的划分有两层含义(陈满怀等,2005),其一是指土壤中化合物或矿物的类型,由于矿物比较容易溶解,因而可以预期它们在土壤中是不会形成的;其二是指操作定义上的重金属形态。要直接区分土壤中化合物的类型相当困难,因而通常所指的“形态”为重金属与土壤组分的结合形态,即操作定义,它是以特定的提取剂和提取步骤而定义的。

关于矿山土壤,几乎在全国乃至全球主要矿山都进行过不同程度的研究,而且矿山土壤是矿山环境研究的主要研究对象。矿山土壤环境的研究成果数量巨大,发表论文数以千计。党志等(2002)对矿区土壤中重金属活动性评估方法进行了总数分析,陈翠华等(2005)、滕彦

国等(2007)对德兴矿区土壤重金属进行了研究,滕彦国等(2002)对攀枝花土壤元素进行了研究,徐争启等(2007)对攀枝花土壤和水系沉积物中重金属的地球化学特征进行了研究,吴攀等(2001)对矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应进行了研究,柯海玲(2005)对陕西潼关金矿区土壤重金属地球化学特征进行了研究,并进行了污染评价。

1.3.4 矿山水体及水系沉积物环境研究

经各种方式进入水体中的重金属污染物不易溶解,绝大部分迅速由水相转入固相,即迅速地结合到悬浮物和沉积物中(Livett, 1988)。结合到悬浮物中的重金属在随水搬运过程中,当负荷超过搬运能力时,便沉积下来进入沉积物中(贾振邦等, 2000; 范成新等, 2002)。沉积物中的重金属含量比相应水体中重金属的含量高,一般会得到进一步积累,同时表现出明显的分布规律。水系沉积物作为评价环境污染的载体,其优点在于水系沉积物相对比较稳定,很少受季节及雨量的影响,可以较为准确地反映一定时期内河流的重金属的含量及变化,因而沉积物被认为是“水体的指示剂”(文湘华等, 1993)。因此,对沉积物中的重金属进行研究是很有价值的(徐争启等, 2004; 贾振邦等, 2000; 范成新等, 2002)。

另一方面,重金属污染是天然水体污染的一个重要方面,矿山的开采、金属的冶炼等人为活动使这一问题日益突出,甚至严重危害生物的生存和人类的健康。在天然水中,重金属能够吸附到悬浮颗粒物表面,经絮凝等作用沉积到水底,从而减小水的污染。但是当水-沉积物界面的环境条件发生变化,如 pH 改变、氧化还原电位的变化、水力扰动等,沉积物中的重金属会重新快速释放出来,对水质产生事故性的影响,引起“二次污染”,这就是所谓的“化学定时炸弹”效应(李铁等, 1998)。

重金属在水体中的动力学特征,一方面依赖于每种形态的含量和这些形态之间的物理化学平衡,另一方面依赖于水文系统中环境差异引起的物理化学平衡的改变。重金属在水体的迁移过程包括各种物理、化学及生物过程(李然等, 1997):溶解态和悬浮态重金属在水流中的扩散迁移过程;沉积态重金属随底泥的推移过程;溶解态重金属吸附于悬浮物和沉积物向固相迁移过程;悬浮态重金属的沉淀絮凝过程和沉积态重金属的再悬浮过程;生物摄取、富集、甲基化过程;水体重金属通过水面向空气中迁移的气态迁移过程。

20 世纪 60 年代初,在英国以 Webb 为首的地球化学家对北爱尔兰、英格兰和威尔士的水系沉积物进行了系统的地球化学测量,编制了主要元素和一些微量元素图,并分析了它们对人类、动物、植物的影响。

20 世纪 70 年代,苏联在其西北地区进行了广泛的农业地球化学调查,为农业土壤的改良、土壤肥力的提高以及农作物产量的增加与环境保护方面提供了许多方面的可靠资料。

20 世纪 80 年代末以来,俄罗斯等国开展了以生态环境评价、土地合理使用、成矿预测等研究内容为一体的区域地球化学环境的调查和评价,美国、加拿大、日本、德国、意大利、芬兰、比利时、卢森堡、瑞典、印度、波兰、捷克、斯洛伐克、立陶宛、越南、印度尼西亚、尼泊尔、韩国、罗马尼亚、肯尼亚、津巴布韦、所罗门群岛、塞拉利昂、斯威士兰和玻利维亚等国针对各自不同的问题,也广泛地开展了以水系沉积物研究为对象的区域地质-地球化学调查与研究。Howarth 和 Thornton 对区域地球化学填图及其对环境研究的应用进行了系统的总结,指出水系沉积物(采于河流中部的河岸沉积物)非常近似地代表取样点上游径流区中土壤和岩石风化与侵蚀产物的复合样(Paniter, 1995)。Thornton 还依据水系沉积物地球化学调查结果,对其在农业中的应用进行了系统总结,认为:依据水系沉积物取样的区域地球化学填图,

成图快、成本低,对解决由微量元素不足或过剩引起的农业问题是很有价值的(杨忠芳等,2002)。

德国学者 Forstner 在 1989 年出版了专著《污染沉积物》,详细介绍了水体沉积物的各种性质、污染状况、评价方法、基准研究等。

20 世纪 90 年代末到 21 世纪初,国外的地球化学工作者十分重视水系沉积物的研究。他们研究沿河流域、湖泊流域以及海岸地带的水系沉积物中重金属的分布及污染评价,做了大量的工作,发表了许多文章(Savvides et al.,1995;Bertin et al.,1995;Soares et al.,1999;Jain et al.,2001;Lin et al.,2002;Shi et al.,2003;Pagnanelli et al.,2004;Ryder et al.,2004;Nyström et al.,2005)。Swennen 等(1998)进行河漫滩沉积物和高级次水系沉积物的研究,利用其结果研究了比利时和卢森堡的环境问题。

我国在 20 世纪五六十年代开展了一些水系沉积物的调查。70 年代后期到 80 年代,我国以地质找矿、资源勘查为目的,在全国范围内开展了 1:20 万水系沉积物化探扫面。通过扫面,根据水系沉积物提供的信息,找到了许多大型矿产,为我国的经济建设提供了急需资源。但当时没有考虑将水系沉积物提供的信息应用到环境研究中去。80 年代初至 90 年代初,王晓蓉(1982)、陈静生和周永义(1992)等对我国的主要大江大河的水环境进行了研究,取得了较好的成果。金相灿等(1983,1984)对河流沉积物中的重金属迁移规律进行了研究。90 年代以来,我国一些学者研究了部分河流的水系沉积物中重金属的地球化学特征,并对环境影响进行了评价,取得了较好的效果(吕殿隶等,1998;贾振邦等,1996,1997,2001;霍文毅,1997;张辉等,1997;王立军等,1997;张辉等,1997;张朝生等,1995)。陈静生等(1996a,1996b)研究了我国东部主要河流沉积物性质及沉积物中的重金属。文湘华等(1993)、陈静生等(2001)对水系沉积物基准进行了研究。此外,还有众多学者从不同角度对不同地区的水系沉积物进行了研究,取得了丰硕的成果(张鑫等,2005;崔毅等,2005;蔡文贵等,2005;何江等,2003;王凡路等,2003;冯素萍等,2004;徐争启等,2004,2007;蓝先洪,2004;王立新等,2001;殷晋铎等,2002)。

在水系沉积物的研究中,我国先后出版了《水环境化学》(陈静生主编,1987)、《河流重金属污染研究》(陈瑞生主编,1987)、《环境中重金属研究文集》(1988)、《沉积物污染化学》(金相灿主编,1992)、《中国水环境重金属研究》(陈静生主编,1992)等多部专著,并翻译了 U. Forstner 和 G. T. W. Wittmann 主编的《水环境的重金属污染》(王忠玉主译,1987)等专著。上述工作的开展使得我国沉积物重金属研究达到新的高度。

1.3.5 矿山大气环境研究

在矿山环境研究中,大家更为关注的是矿山污染物对水体、土壤的污染,很少关注矿山污染物对大气环境的影响。到目前为止,关于大气尘的研究主要集中在各大城市的降尘量(环境监测站)、有机物、重金属等方面。如陶俊等(2003)对重庆大气 TSP 中重金属分布特征进行了研究,周斌斌等(1994)对上海市大气颗粒物中的重金属特征进行了研究,于燕等(2003)对西安市大气颗粒物的污染现状及其重金属特征进行了研究,徐争启等(2007)对宜宾市大气尘中的重金属特征进行了研究,施泽明等(2005)对成都市大气尘中的重金属进行了研究,王晓丹等(2005)对成都经济区大气尘样品进行了研究。上述大气尘重金属研究表明大气尘中重金属的含量很高,远大于土壤和其他介质。蒋实、徐争启等(2009)对攀枝花大气尘重金属地球化学特征进行了研究。

此外,各环境监测站常年对大气尘进行观测,主要进行降尘量方面的研究。研究样品有采用大气采样器采集的样品,有利用环境监测站监测的样品,有直接用刷子采集的混合大气尘。

1.3.6 矿区生物重金属研究

生物测量是一种十分有效的监测环境质量的方法,通过分析测试来自于植物中微量元素的变化,可以用于评估植物生长过程中环境质量对其的影响程度。例如,在葡萄牙通过生物检测仪分析苔藓,评价大气沉降物中 Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn 等元素的含量,同时与两个土壤样品进行了对比(Figueira et al., 2002);有学者在中国西部研究了 20 世纪 60 年代、80 年代、90 年代的青苔,通过青苔研究发现大气沉降物中重金属程度呈降低趋势(Zhang et al., 2002);还有松果、松树针(Čeburnis et al., 2000),非长青树的树叶(Katagiri, 1977; Lea et al., 1979; Rea et al., 1979; Piczak et al., 2003)、树皮(Bellis et al., 2001)、树芯(Amato, 1988; Jonsson et al., 1997; Witte et al., 2004; Patrick et al., 2006)等多种植物或者植物组织都已经被选为生物指示器,用于研究其生长过程中空气污染物等环境因素对其带来的影响。以树芯为例,研究结果表明,树环(年轮)形成(生长)过程中微量金属元素含量的增加实际上是记录或者反映出其所处环境的工业化、城市化或者交通增加等因素(Guyette et al., 2004; Stewart et al., 1991; Frelich et al., 1985)。

一般而言,金属元素有 3 种途径迁移到树的组织:①通过根部系统的吸收;②树叶从大气中的吸收;③金属在树干上沉淀然后通过树皮迁移(Witte et al., 2004)。用植物年轮进行矿山重金属及环境研究在国内报道中较少。由于植物年轮样品量很少,用一般的分析方法难以进行分析,利用 ICP-MS 分析树年轮中微量元素的含量,研究来自于工业活动对环境的影响是比较普遍和有效的方法。

1.4 氧化物型矿山金属环境地球化学问题及研究思路、方法

1.4.1 氧化物型矿山金属环境地球化学问题

硫化物型矿山由于产生的环境问题较为明显,最早引起人们的关注和重视,也是众多学者研究矿山环境问题的主要领域和方向。国内外选择硫化物型矿山研究矿山环境的学者较多,研究程度较深,研究成果丰硕,普遍认为硫化物型矿山对环境影响最大的是酸性矿山排水(AMD)及其派生环境问题,且对酸性废水的污染机理已经有比较深入的研究。

氧化物型矿山由于不产生酸性矿山废水等明显的环境问题,因此对其环境问题重视程度不够,相关研究不多,且研究程度较浅。在人们的传统观念中,氧化物型矿山次生变化较少,对环境几乎没有什么影响,然而事实上并非如此。综合各方面研究成果,氧化物型金属矿山重金属地球化学特征与矿山环境特征如下:

(1)氧化物型金属矿山最显著的环境问题是重金属污染和地质灾害。硫化物型矿山最显著的矿山环境问题则是酸性矿山废水。

(2)氧化物型矿山含量最大的是铁族元素及亲石元素。硫化物型矿山含量最高的是亲铜元素。

(2)氧化物型金属矿山(特别是露天开采)最重要的污染途径是大气流通。硫化物型矿

山最重要的污染途径是水循环。

(4)氧化物型矿山在露天开采中最重要的污染介质是大气尘,影响最小的是水体。硫化物型矿山最重要的污染介质是采选冶过程中产生的废液和固体废弃物。

(5)氧化物型矿山具有潜在的地球化学危害,物理化学条件的改变是其重要的危害爆发的诱因。因为硫化物型矿山本身就处于酸性环境中,重金属已进入环境之中;而氧化物型矿山一般都是弱碱性环境,如果环境介质的物理化学条件略微向酸性条件发展,就会有大量的重金属进入环境介质,对环境产生重要的影响。

1.4.2 典型氧化物型金属矿山的选择

攀枝花地处长江上游之金沙江畔,是长江上游最大的工业城市,在西部大开发及建设长江上游生态屏障中具有十分重要的意义。攀枝花是我国大型矿业基地之一,以产钒钛磁铁矿而闻名于世。攀枝花市矿产资源丰富,有钒钛磁铁矿、煤矿、石灰石矿等,是一个典型的矿业城市。金沙江横穿攀枝花市,由于地形的限制,城市与工矿区相互交错,市内有冶炼厂、选矿厂、矿山、煤矿等大型工矿企业。攀枝花市是随矿产资源开发而新建的一座新兴工业城市,至今有40多年的历史。建设之时,正是新中国百废待兴的发展时期,当时中国经济非常困难,矿山和炼铁厂的设计弃繁就简,除主体工程外,其他工程如废气、废水处理和防治等工程建设严重滞后,为后期的环境建设和治理留下了隐患。几十年来,经过大规模开发建设,该区以矿业开发为主的经济快速发展,但同时由此产生的环境问题也日益突出,如水体污染、土地破坏、土壤污染、生态环境恶化等(滕彦国等,2000,2001)。此外,攀枝花钒钛磁铁矿主要矿物以钛磁铁矿、磁铁矿为主,有极少量的硫化物,是典型的氧化物型金属矿山。因此,选择攀枝花钒钛磁铁矿区作为研究对象,具有现实必要性和典型性。

1.4.3 研究思路及方法

本书选择我国著名的氧化物型矿山——攀枝花钒钛磁铁矿作为研究对象,以矿山开采过程及相关矿业活动过程中元素的活化、迁移、沉淀富集过程为主线,以矿区不同环境介质为研究载体,系统研究矿业活动过程中固体废弃物、水环境、土壤环境、大气环境、植物环境等矿山环境介质中重金属的地球化学特征,研究矿业活动过程中对各种环境介质产生的重金属污染及其可能的生态环境效应,进而评价其潜在生态危害和不同介质中重金属的相互关系,总结氧化物型矿山重金属的污染过程及地球化学特征,为同类矿山环境的治理与规划提供技术支撑。

本书应用地球化学基本原理,从矿山环境地球化学角度研究重金属的污染状况。根据攀枝花市的特点,结合矿山环境地球化学、城市环境地球化学研究,分析重金属的分布、危害,以及应用国际先进的污染评价方法对重金属进行评价。

本书研究的技术路线见图1-1。

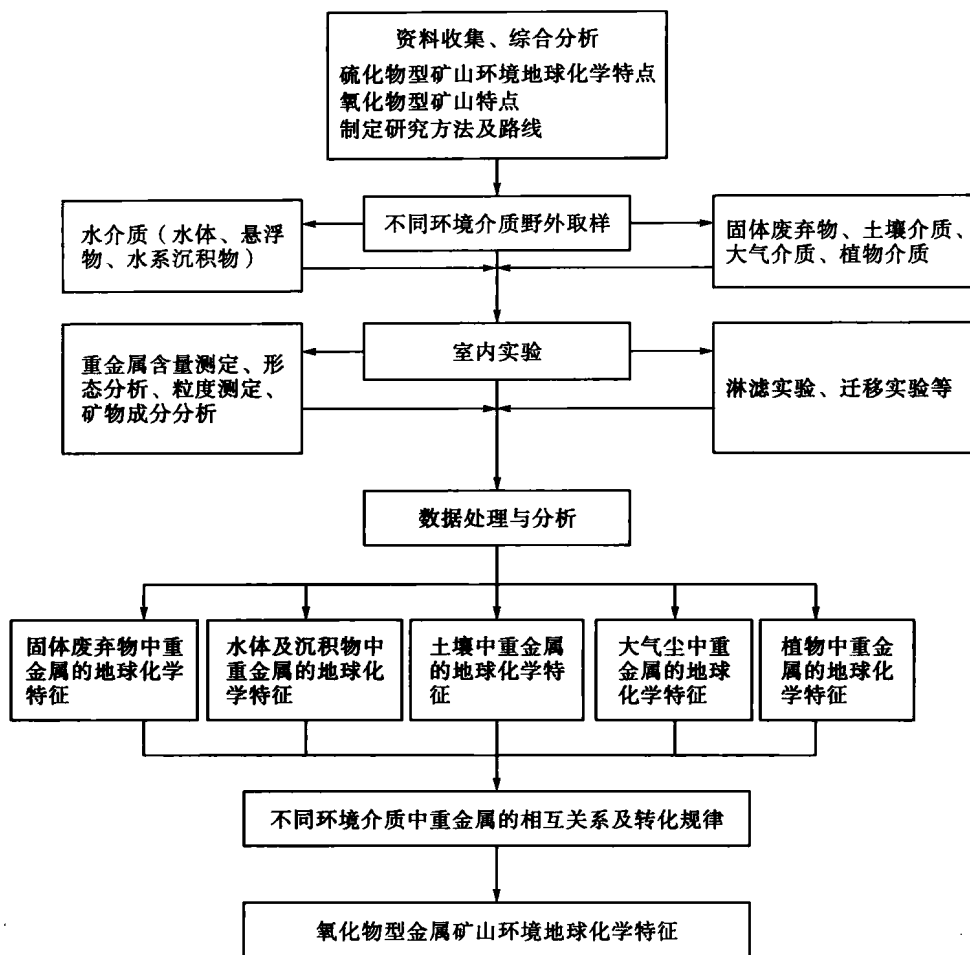


图 1-1 技术路线

第2章 攀枝花钒钛磁铁矿区概况

2.1 地理概况

攀枝花市位于四川省西南缘,川滇交界处,地理坐标 $101^{\circ}08' \sim 102^{\circ}15' E$, $26^{\circ}05' \sim 27^{\circ}21' N$ (图 2-1)。攀枝花市东邻四川省凉山彝族自治州会理县;南靠云南省永仁县,西邻云南省华坪县、宁蒗彝族自治县,北与四川省凉山彝族自治州德昌县、盐源县接壤。攀枝花市为四川省省辖市,辖三区两县,即东区、西区、仁和区和米易县、盐边县,总面积 7440.398 km^2 。攀枝花市西跨横断山系,地势大体西北高、东南低,最高海拔位于盐边县与盐源县交界处的穿洞子,海拔 4195.5 m ,最低为金沙江河谷师庄,海拔 937 m ,相对高差达 3258.5 m 。攀枝花市地处攀西大裂谷中南段,山体走向近南北,属侵蚀、剥蚀中山丘陵、山原峡谷地貌,具有山高谷深、盆地交错分布的特点。地貌类型复杂多样,可分为平地、台地、高丘陵、低中山、中山、山原 6 类,以低中山和中山为主。金沙江、雅砻江、安宁河及其支流深嵌在山地之间,形成雄伟的川西南峡谷区,属于高海拔、低纬度、高原型内陆山地。

区内河网稠密,具山地河流特征,主要河流有干流金沙江及其一级支流雅砻江、二级支流安宁河。金沙江由西南侧入境,自西向东再折向南出境;雅砻江自北而南在区内雅江桥与金沙江汇合,汇合后金沙江向南流出该区;安宁河从该市北部入境,自北向南在区内桐子林附近注入雅砻江。

攀枝花市属于高原河谷亚热带岛状立体气候,具有四季不分明而干湿季分明、日照多、太阳光辐射强、垂直气候差异显著、小气候复杂多样等特点。市区年平均气温 24.4°C ,极端最高温 41°C ,极端最低温 -0.2°C 。夏季金沙江河谷及雅砻江河谷炎热,高山地区则凉爽。夏秋受印度洋和太平洋暖湿气流影响,降水较多。光照充足,热量丰富,雨量充沛,旱雨季分明,一般 6~10 月为雨季,11 月至次年 5 月为旱季。区内年平均降水量 760 mm ,降雨集中在雨季,占全年降水量的 90% 以上。地表径流量大,水土流失严重。据统计,长江 43% 的输沙量来自金沙江和雅砻江(李宏禄,1999)。

攀枝花市交通以铁路、公路运输为主,成昆铁路纵贯南北,在境内长 142.5 km 。金江至格里坪铁路支线全长 38.5 km 。县、乡(镇)公路四通八达,交通较为方便。空运方面,建有攀枝花飞机场。攀枝花至西昌高速公路已开通,攀枝花至昆明高速公路、攀枝花至丽江高速公路的建设也在进行中。总体看,虽然地理位置较偏僻,但交通运输条件正在逐步改善,有利于开发利用攀枝花丰富的矿产资源。

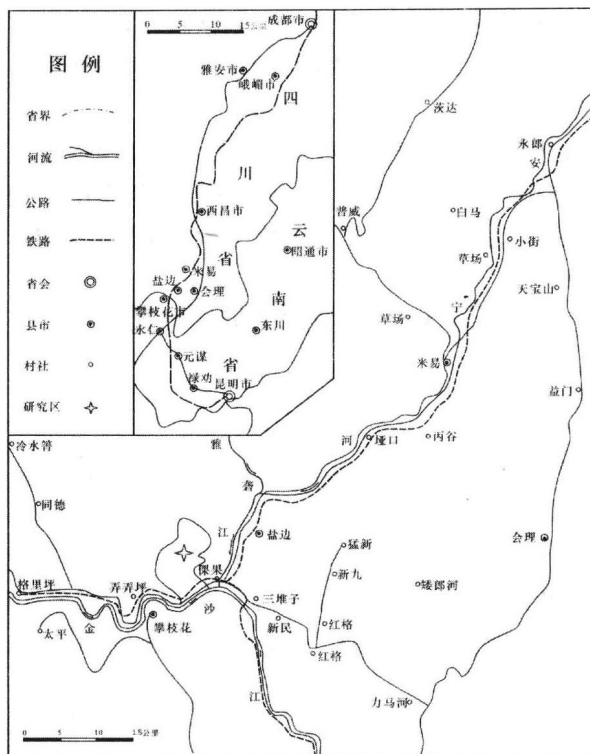


图 2-1 研究区交通位置图

2.2 区域地质概况

攀枝花市大地构造位置属于扬子地台西缘、康滇地轴中南段。攀枝花地区的地层发育齐全,从最古老的太古宙至古元古代的深变质到中深变质岩系、中元古代的浅变质岩系,直到震旦系沉积盖层及古生代、中生代地层都有较广泛的出露,另有少量新近纪及第四纪沉积零星出露(马玉孝等,1999)。研究区地质环境复杂,岩性多种多样,新老地层在地表都有出露。主要地层有太古一下元古界高级变质岩——康定杂岩;震旦系白云岩、大理岩、砂岩、页岩;二叠系玄武岩、灰岩、黏土岩、粉砂岩;三叠系泥岩、砂岩、砾岩;新近系到第四系昔格达组钙质砂质到泥页岩;第四系松散堆积物。

攀枝花地区岩浆岩发育,除东南边缘较少外,几乎遍布全区,出露面积超过 1500 km²,以前寒武纪及晚二叠世两大岩浆旋回为主。岩石类型以基性、超基性岩为主,占岩浆岩分布面积的 60% 以上,其中基性火山岩分布最广。研究区新老两个巨型岩浆旋回有着相似的发育和演化过程及相同的空间分布规律,即各岩浆旋回均以基性或超基性岩浆活动开始,以偏酸性或碱性岩浆活动结束。研究区内的岩浆岩主要为晚二叠世侵入的基性-超基性岩、中性岩,其中包括产有著名的攀枝花钒钛磁铁矿的辉长岩、辉橄岩。

攀枝花地区变质岩分布相对较少,但变质岩类型齐全,有区域变质岩、接触变质岩和动力变质岩。攀枝花地区区域变质岩主要为太古代康定杂岩。攀枝花的接触变质岩主要分布在海西—印支期的岩浆岩与震旦系把关河组砂岩、观音崖组、灯影组、二叠系梁山组、阳新组的接触带附近。在晚二叠世侵入岩的两侧及顶部,其围岩广泛发生热接触变质作用,形成大

理岩、夕卡岩、绢云母片岩和绢云母角岩,其原岩主要是震旦系和中、下二叠统。动力变质岩主要分布在断裂带和岩体内。在康定杂岩中的韧性剪切带造成糜棱岩化、碎裂岩化,形成糜棱岩和碎裂岩。

区内构造可分为基底构造和盖层构造两大构造层。断裂构造特征是南北向或北东向的深大断裂为主干构造,控制了区内岩浆活动、盆地演化及沉积作用(马玉孝等,1999)。

岩性决定了地质背景,而地质背景在很大程度上影响了攀枝花市的环境状况。

2.3 矿区地质概况

2.3.1 矿床地质

攀枝花钒钛磁铁矿产于层状辉长岩体底部,属海西晚期岩浆分凝(重力分异作用)矿床。攀枝花层状辉长岩体走向北东,倾向北西,倾角 $50^{\circ}\sim 60^{\circ}$,长19 km,宽2 km,厚2000~3000 m,出露面积约30 km²。下部主要矿带厚70~500 m,平均210 m,其中矿体累计厚度为20~230 m,平均130 m。沿倾向延伸850 m未见变薄。后期由于受南北向反扭性平移断裂破坏,自北东向南西可将矿床划分为朱家包包、兰家火山、尖包包、倒马坎、公山、纳拉箐等六个赋矿地段(图2-2)。

含矿岩体的围岩为前震旦纪杂岩和上震旦统地层。接触带热接触变质岩主要为蛇纹石化镁橄榄石大理岩、透辉岩和透辉大理岩的互层,自朱家包包至纳拉箐均有出露,亦作北东 30° 方向在攀枝花辉长岩体东南侧与之并行分布,为辉长岩体底盘岩石。

沉积盖层为三叠系丙南组(T_1b),分布于双龙滩及平江村一带,呈带状展布。大荞地组含煤地层(T_3d)分布在矿区北和西北部。

含矿岩体西北边缘及东北端与上三叠统地层及部分正长岩呈断层接触,断层面倾向南东。岩体东南边缘及南端与大理岩呈侵入接触。

角闪正长岩体(包括正长岩、角闪正长岩、石英正长岩和正长斑岩)分布于攀枝花层状含矿辉长岩体的西北部及西部外围,其展布方向与含矿层状辉长岩体大致平行,并侵入含矿层状基性岩体和玄武岩。

花岗岩分布在矿区的东南侧,并与围岩大理岩、辉长岩发生了普遍的同化混染,相应地产生了各种混合岩。花岗岩的岩石类型主要有黑云母二长花岗岩、钾长花岗岩、花岗斑岩等。

辉长岩体中普遍具有原生层状构造,一般岩体底部的层状构造要比岩体上部清晰,一般走向为 $NE60^{\circ}$,倾向NW,倾角较陡。岩体中各岩相带、矿带和钒钛磁铁矿层产状与岩体的层状构造完全一致。

2.3.2 矿化特征

攀枝花含矿岩体层状构造发育,由底到顶总体成一个大的一级韵律构造,可划为底部边缘带和3个二级韵律层,并可分为9个矿带(图2-3)。

1. 边缘带

由细粒辉长岩组成,顶部为后期贯入的粗粒辉长岩,底部有一层角闪片岩,属侵入接触交代形成的边缘相,IX号矿体产于其中,主要由后期的粗粒辉长岩型稀浸状矿石组成,厚度变化较大,局部硫化物可多达10%。

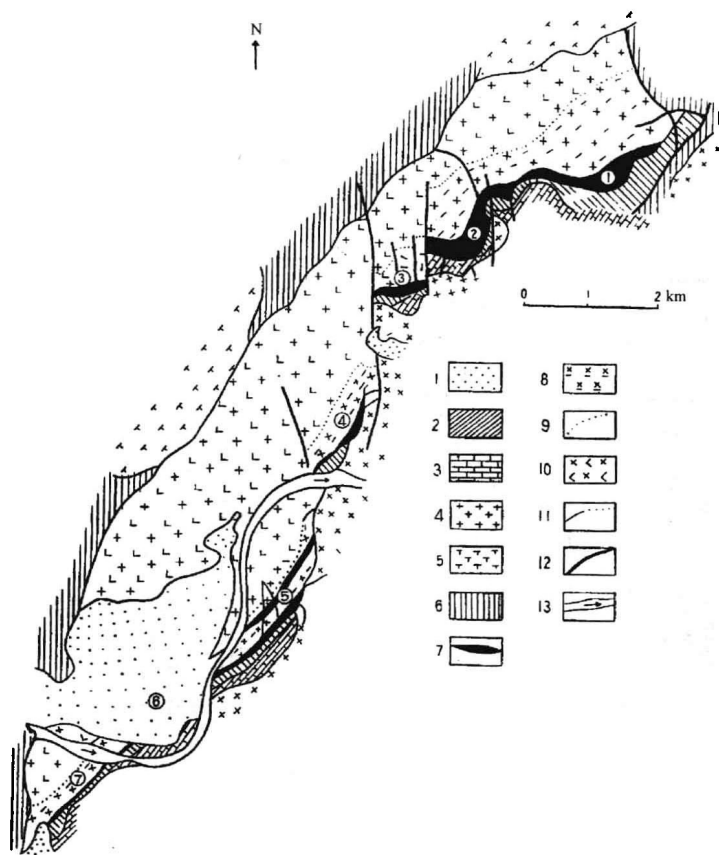


图 2-2 攀枝花钒钛磁铁矿床地质略图(马玉孝等,1999)

1. 新近系和第四系;2. 三叠系;3. 上震旦统;4. 花岗岩和花岗闪长岩;5. 正长岩;6. 底部边缘带;7. 下部含矿带;
8. 下部辉长岩相;9. 上部含矿带;10. 上部辉长岩相;11. 实测及推测界线;12. 断层;13. 河流及流向

2. 第一韵律层(Ⅰ)

为含矿岩体底部含矿层,也是攀枝花层状岩体中的主矿体,由Ⅶ矿带和Ⅷ矿带组成。

Ⅶ矿带 由中粗粒辉长岩夹稀浸状矿石层组成,矿带厚 50 m,矿体累计厚 20 m。此矿带富含硫化物,一般含量为 5%~10%,最高含量为 10%~20%。

Ⅷ矿带 由中粗粒辉长岩、稠密浸染状及块状矿石组成,夹含长石或含橄辉岩型矿石及细粒块状辉长岩、层状辉长岩。该矿带由南西至北东逐渐变富增厚。公山矿区仅数米,朱家包包厚达 40 m,向深部延长稳定,已控制深度达 850 m,仍变化不大。

3. 第二韵律层(Ⅱ)

为含矿岩体中下部,由暗色辉长岩组成,顶部为斜长岩夹橄辉长岩和辉石岩条带,底部有薄层橄辉岩和橄辉岩,Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ 4 个矿带均赋存于该韵律层中,其中以Ⅵ矿带为主要矿带,位于此韵律层下部。

Ⅲ矿带 以层状辉长岩为主,夹稀浸染状矿条及含矿辉长岩,一般厚 2~3 m,与下部矿带呈渐变过渡关系。

韵律层	岩相带	矿带	综合柱状	厚度 (m)	岩性简述	硅酸盐矿物 (相对量和为100%)	铁钛氧化物 (体积%)	矿物成分	
								斜长石 (An)	橄榄石 (Fo)
III	上部浅色层状辉长岩			500 1500	浅色层状辉长岩夹稀疏暗色矿物条带, 偶夹矿条			57	
		I II		10-120	层状辉长岩, 含磷灰石 >5%, 局部含辉岩型稀疏浸染状矿			57	63
II	下部暗色层状辉长岩	III		166 600	顶部有厚 3m 斜长岩, 主要为暗色层状辉长岩夹密集暗色矿物条带及薄层矿; 向下为逐渐过渡关系			40 49 55 56	63 72 76 76
		IV		30 240	上部为层状橄榄辉长岩夹稀疏浸染状矿; 下部为橄榄辉长岩型浸染状矿及层状橄榄辉长岩			59	77
		V		5-110	上部富含辉石的条带状矿夹辉长岩下部为稠密及稀疏浸染状矿与辉长岩互层		1m	59	78
		VI		6-60	致密块状及稀疏浸染状矿				
		VII		0-50	中粗粒辉长岩夹条带状浸染状矿		Pl		
I	底部含矿层	VIII		0-60	顶部为斜长岩, 主要为致密块状矿石夹少量浸染状矿石; 底部有时有厚数米的橄榄岩或橄辉岩		Aug Mt	67 68	78
		IX		0-40	细粒辉长岩夹橄榄辉长岩, 层状构造清楚; 底部为角闪片岩		Amp	59 68	80 82
边缘带	底部边缘相								
上震旦统	灯影组	底板			大理岩, 层理与岩体的层状构造一致		25 50 75		

图 2-3 攀枝花含矿辉长岩体岩相韵律图(马玉孝等, 1999)

IV 矿带 由层状辉长岩型、橄榄辉长岩型稀疏浸染状矿石组成, 偶夹细粒橄辉岩型和橄辉岩型稀疏浸染矿石。矿带底部富含辉石并夹稀疏浸染状矿石和致密浸染状矿石。该矿带自南西北东厚度逐渐增大, 纳拉管矿区厚 60 m, 公山、倒马坎矿区为 30~40 m, 兰家火山矿区厚 70 m, 朱家包包矿区达 230 m。

V 矿带 以层状辉长岩型稀疏浸染状矿石为主, 夹致密浸染状矿石, 以含矿辉长岩及富含辉石的辉长岩条带同 IV 矿带的较稳定的富含辉石致密浸染状矿石带相隔, 矿带自南西北东变厚, 纳拉管矿厚 26 m, 朱家包包矿厚 110 m。

VI 矿带 层状中粗粒橄榄辉长岩、辉长岩型矿带。以稠密浸染型和块状矿石为主夹橄辉岩型、辉石岩型矿石, 一般厚 30~50 m, 倒马坎矿区最厚达 60 m。公山、纳拉管矿区 VI 矿带不发育。与其上 V 矿带由一层较稳定的粗粒致密浸染状矿石为界, 底部以一层粗粒辉长岩与 VII 矿带分界。

4. 第三韵律层 (III)

浅色层状辉长岩相带, 其底部为暗色层状辉长岩, I、II 矿带即位于该相带底部。I、II 矿带由南西北东变薄, 从尖包包, 经兰家火山至朱家包包, 矿体由 30 余米变为数米。

I 矿带 以含铁辉石岩为主, 局部夹斜长辉石岩型稀疏浸染矿, 矿带厚数米至十几米, 变化大。公山最厚达 70 m, 其中矿体累计厚度数米至十几米。

Ⅱ矿带 以斜长辉石岩稀疏浸染矿石为主,次为含铁辉长岩,该矿带以公山矿区最发育,一般厚 35 m,矿体累计厚 10~20 m。

2.3.3 围岩蚀变

含矿岩体的围岩为前震旦纪杂岩和上震旦统地层。接触带热接触变质岩主要为蛇纹石化镁橄榄石大理岩、透辉岩和透辉大理岩的互层。在岩体内部主要为早期形成的矿物被晚期形成的矿物交代蚀变。钒钛磁铁矿矿石中矿物交代作用强烈,主要有磁铁矿被绿泥石、黄铁矿、榍石、白钛矿等交代,钛铁矿可被榍石、钙钛矿、金红石、锐钛矿及白钛矿交代。在岩体与围岩的接触带上主要有震旦系白云岩的大理石化。辉长岩或橄辉岩局部可见蛇纹石化。

2.3.4 矿石特征

1. 矿石结构

含矿岩体的一级韵律层内,自上而下矿物粒度逐渐增大。在顶部辉长岩中辉石粒度为 0.1~1 mm,斜长石为 0.6 mm;在韵律层下部,辉石粒度达 2~4 mm,而斜长石达 1~5 mm。以第Ⅱ韵律层为例,在二级韵律层内矿物粒度变化特点是:韵律上部辉石和斜长石粒度一般为 0.5~2 mm,至下部辉石达 1~3 mm,斜长石达 1~4 mm。

由脉石矿物包裹自形铁钛氧化物所构成的嵌晶结构,常见于韵律层下部。在由脉石矿物与铁钛氧化物相互关系形成的过程中,与韵律变化密切相关的有填隙结构和海绵陨铁结构。在韵律层上部,由于金属矿物含量较少,构成填隙结构。自韵律层上部向下部,铁钛氧化物增多,到岩体或韵律层下部彼此连成一片,过渡为海绵陨铁结构。

2. 矿石构造

主要的矿石构造类型为致密状构造、浸染状构造。

(1)致密状构造:金属矿物含量占 75%以上,组成钛磁铁矿的矿块,多见于Ⅵ、Ⅷ矿层。属于高品位矿石(Fe_1)^①。

(2)浸染状构造:由于矿化均匀程度及矿化密度的变化,浸染状构造可分成以下 3 种情况。

致密浸染状构造 金属矿物含量多在 45%~75%,均匀或不均匀地分布于脉石矿物颗粒间,往往形成海绵陨铁状矿石。具此种构造的矿石品位为中等水平(Fe_2)。

稀疏浸染状构造 一般情况与上同,但其金属矿物含量少于脉石矿物(金属矿物占 25%~45%,通常在 30%±)。具此种构造者为本区的低品位矿石(Fe_3)。

条带状构造 为一种特殊的浸染状构造型式,矿石由具不同构造的矿条(如致密浸染状或稀疏浸染状,至少量为致密状)或矿石与岩石交互成层,其形式多种多样。

由于岩体含矿性具韵律式变化,因此在各韵律层内垂直走向方向上越近底部矿石质量越好,越向上则越差。因此,矿石构造的空间变化规律亦大致与此情况相适应,即靠近韵律底部或含矿层底部以致密状构造为主,间或有致密浸染状构造,中部则变为致密浸染状构造或稀疏浸染状构造,上部则多以稀疏浸染状构造为主。

条带状构造间或出现于矿体或韵律层的中上部,特别是韵律层或矿层之上部。

① Fe_1 : $\text{TFe} > 45\%$, Fe_2 : $\text{TFe} = 35\% \sim 45\%$, Fe_3 : $\text{TFe} = 25\% \sim 35\%$, Fe_4 : $\text{TFe} = 15\% \sim 25\%$ 。