



金属矿山尾矿 钝化技术与原理

党志 刘云 卢桂宁 易筱筠 著



科学出版社

金属矿山尾矿钝化技术与原理

党 志 刘 云 著
卢桂宁 易筱筠

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部关于金属矿山尾矿钝化研究成果的专著。全书共6章,在简单介绍矿山尾矿的分类与化学组成、尾矿的环境影响、尾矿的综合利用与处理技术的基础上,系统总结了作者所在研究团队十多年来对金属矿山尾矿中金属硫化物的化学及生物氧化机理、钝化剂的筛选与合成及钝化机理方面的研究成果。这些研究成果是从源头控制酸性矿山废水产生及防治金属硫化物矿区环境污染的重要依据。

本书可供地球化学、环境科学、矿业工程等学科的研究人员,国土资源、矿产资源、环境保护等部门的工程技术与管理人员,以及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属矿山尾矿钝化技术与原理/党志等著. —北京:科学出版社,2014.4
ISBN 978-7-03-040385-8

I. ①金… II. ①党… III. ①金属矿-尾矿处理 IV. ①TD85

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 069538 号

责任编辑:耿建业 孙静惠 陈构洪 / 责任校对:蒋 萍
责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2014年4月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年4月第一次印刷 印张:14 3/4

字数:280 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

矿山环境是一种重要的原生与次生环境的复合体,特别是金属矿山,它既是资源的集中地,又是天然的生态环境污染源。矿业活动对矿山及其周围的生态和环境产生巨大影响,如废矿与尾矿的排放堆积、酸性矿山排水、冶炼过程中废气废物的排放严重污染了地表和地下水系统、土壤、大气环境及破坏了生态环境平衡。特别是在硫化物金属矿山的开采过程中,金属硫化物的氧化会释放出大量的酸性矿山废水,对环境的影响特别严重。酸性矿山废水往往具有较强的酸性,严重的地方其 pH 可低至 2~3,有时甚至低于 2,同时,水体中富含 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 及大量生物可利用形态的有毒有害重金属离子(如铅、镉、砷、铜、铬、铝等)。矿山酸性废水具有很大的危害性,它不但会增强有毒有害重金属元素的化学活性及生物可利用性,同时还会造成土壤和水体的酸化,使污染环境的修复变得更加困难。以往的研究表明,在矿山关闭后几十年甚至更长时间内,尾矿产生的污染仍然很难自然消除。

我国作为矿业大国,长期以来的矿山开采及利用,造成了大量的尾矿堆积。而且由于目前我国涉及矿山开采方面的环保法规尚不够完善,采矿业造成的环境污染现象较为普遍,其后果也非常严重。例如,广东韶关著名的“癌症村”——上坝村,由于村民的饮用水源和农业灌溉水源——横石河上游接纳了多金属硫化物矿山大宝山矿排出的矿山废水,耕地中铅和镉的浓度超标十几到几十倍,村民因癌症死亡的人数占总死亡人数比例很大,此外,皮肤病、肝病也是该区常见的多发病。矿山的开采与矿石的冶炼已经成为我国环境(水体、土壤、大气和生态系统)中重金属的最主要来源之一。

近几十年来,环境学家在如何消除酸性矿山废水污染方面做了大量的工作。例如,采用中和沉淀、生物吸收、生物转化、生物络合、生物沉淀及湿地处理等方法对矿山酸性废水进行达标处理;利用植物修复等方法对已被矿山酸性废水污染的土壤进行修复等。这些工作对矿山环境的治理及生态环境修复等方面作出的贡献是显著的。然而不管采用何种处理方法,酸性矿山废水的处理都是一项技术复杂、费用高昂的末端治理工程。通过技术手段从源头上防止酸性矿山废水的产生应该是现在酸性矿山废水污染治理的优先选择。酸性矿山废水污染治理和其他很多环境污染治理情况一样,应该防重于治。源头控制方法是酸性矿山废水的前期控制技术,无论在技术上还是在费用上都比酸性矿山废水的后期处理具有优势。

近十几年来,华南理工大学环境与能源学院党志教授的研究团队以粤北地区大宝山多金属硫化物矿区水体、土壤重金属污染及生态环境治理为核心问题,结合

生态学、物理化学、生物地球化学等学科知识,通过对尾矿和矿石中重金属的含量、赋存状态、矿物组成,金属硫化物矿物的氧化和重金属离子的释放机理等方面的研究,为从源头上控制矿山尾矿氧化和酸性矿山废水形成提供了丰富的理论依据。该书重点介绍了不同钝化剂钝化处理金属硫化物矿物,从微观尺度上阻断尾矿中硫化物矿物的化学氧化和生物氧化途径,从而阻止或减缓重金属释放的研究成果,特别是探讨了不同钝化剂在硫化物矿物表面形成的钝化膜的组成和结构、钝化膜的成膜机理、对氧和水的阻隔机制、抗氧化机理和在环境中的稳定性。该书是研究如何从源头上控制矿山酸性废水形成、防治矿山水土污染的代表性专著,在很大程度上丰富了传统矿山环境治理的研究内容,对硫化物矿区重金属与硫素地球化学循环及其生态环境效应研究、矿区酸性废水治理研究都具有重要的学术借鉴意义。

该书展示了通过多种实验研究手段获得的丰富而翔实的实验数据,基于大量观察和实验结果的分析推理和通过系统科学认证获得的丰富而重要的科学结论。该书的出版,在推动环境科学与工程学科、环境地球化学学科及其他学科的交叉、系统深化和提高对矿区生态环境的危害和治理等方面的认识都具有重要的学术贡献。

值此专著出版之际,我乐于为之作序,并表示祝贺。



2013年12月

前 言

我国金属矿山资源极其丰富,但品位一般都比较低,因此采矿业每年会产生数量巨大的尾矿。据不完全统计,全国现有金属矿山堆存的尾矿量达到 50 亿 t 以上,而且在以每年 5 亿 t 的产出速度增加。数量巨大的尾矿不仅会占用大量的土地资源,还会造成严重的环境污染。尾矿经过选矿后,往往粒径较小,比表面积很大,其中所含的硫化物矿物与空气中的氧气作用,再经过雨水的淋滤作用,容易形成酸性矿山废水。酸性矿山废水是全世界采矿业面临的最严重的环境问题,它的特点是低 pH,并含有大量生物可利用形态的有毒有害重金属元素,如铅、砷、铬、镉、铜和铅等。富含重金属离子的酸性矿山废水排入河流、湖泊等地表水域后,会使水质酸化进而破坏整个水生生态平衡。大量的水生生物特别是鱼类、藻类及微生物生存会受到极大威胁,水体的自净能力也会进一步弱化。重金属离子还会通过悬浮物的沉淀、吸附或者离子交换作用进入次生矿物相,进而污染地下水,对饮用水安全构成威胁。酸性矿山废水排入土壤后可使土壤酸化和毒化,导致植被枯萎、死亡,并且重金属离子还会通过土壤-植物-人的途径进入人体,使人体的生理高分子物质失去活性,造成慢性中毒,甚至死亡。因此,对矿山酸性废水的形成机制及治理开展研究将不仅有利于矿山的可持续发展,而且对保护矿山环境有着重要作用。

酸性矿山废水的产生主要是尾矿中的金属硫化物矿物(如黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等)在微生物、 Fe^{3+} 、 O_2 等氧化剂的综合作用下形成的,理解硫化物矿物的氧化机制并采取相应措施抑制或减缓氧化过程是从源头上控制矿山酸性废水形成、保护矿山水土环境的科学理论基础。基于这种理解,近十几年来,作者在国家自然科学基金项目、国家高技术研究发展计划(863 计划)项目和国家水体污染控制与治理科技重大专项等项目的资助下,以广东韶关大宝山矿区水体、土壤重金属污染及生态环境治理技术为核心,重点开展了金属硫化物矿物的氧化和重金属离子的释放机理、尾矿和矿石中重金属的赋存状态、钝化剂对金属硫化物矿物表面的成膜机理、钝化剂对氧和水的阻隔机制、钝化剂的抗氧化机理及其环境稳定性等方面的研究。研究成果系统且丰富,本书将对这些研究成果进行全面总结。

本书共 6 章,第 1 章介绍矿山尾矿的分类及化学组成;第 2 章介绍矿山尾矿的环境影响;第 3 章概述国内外有关矿山尾矿的综合利用处理的各种技术;第 4 章介绍本课题组在硫化物矿山尾矿氧化机理方面的研究;第 5 章介绍本课题组筛选出的各种钝化剂及其钝化性能;第 6 章介绍新型合成的硫化物矿物钝化剂及对硫化

物矿物的钝化性能。

本书介绍的研究成果和本书的总结出版是在课题组老师卢桂宁、易筱筠、游革新、杨琛、郭楚玲和数届博士及硕士研究生刘云、蔡美芳、舒小华、张哲、万淑娟、卢亿、王楠、赵晋宁等的大力支持和共同努力下完成的,他们的学位论文及与作者共同发表的科研论文是本书写作的基础。此外,书中部分研究成果是在加拿大 Laurentian 大学 Nelson Belzile 教授与陈雨薇夫妇共同参与和指导下完成的。全书由党志、刘云、卢桂宁和易筱筠统稿,参与本书资料收集和整理工作的还有陈梅芹、郭学涛、杨成方、汪涵等。

本书的研究成果是国家自然科学基金重点项目“金属硫化物矿山尾矿钝化机理及环境地球化学效应研究”(40730741)和国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题“东江源矿区污染综合控制技术与工程示范”(2009ZX07211-001)资助的主要成果之一,也包含了国家自然科学基金重点项目“金属矿区硫素生物地球化学循环过程的关键问题”(41330639)、国家自然科学基金面上项目“酸性矿山废水中重金属和硫酸根的吸附及微生物降解同时去除机理”(41073088)、国家自然科学基金青年科学基金项目“黄铁矿表面钝化剂的筛选及其钝化机理研究”(21207111)、国家 863 项目子课题“金属矿区及周边重金属污染土壤联合修复技术与示范”(2007AA061001)等项目资助的部分成果,特此感谢。

由于作者的专业知识和学术水平有限,书中难免存在疏漏,恳请读者批评指正。

最后,我非常感谢刘丛强院士为本书作序。

党 志

2013 年 12 月于广州

E-mail: chzdang@hotmail.com

目 录

序

前言

第 1 章 矿山尾矿的分类及化学组成	1
1.1 尾矿的分类	1
1.1.1 按照选矿工艺分类	1
1.1.2 按照尾矿的岩石化学类型分类	2
1.2 尾矿的成分	3
1.3 金属硫化矿尾矿的组成及性质	4
第 2 章 矿山尾矿的环境影响	8
2.1 尾矿的堆存占地危害	8
2.2 尾矿重金属污染及其危害	9
2.3 矿山废水的危害	16
2.3.1 酸性矿山废水对地表水的污染	16
2.3.2 酸性矿山废水对地下水的污染	17
2.3.3 酸性矿山废水对土壤的污染	18
第 3 章 矿山尾矿的利用与处理	20
3.1 尾矿综合利用	20
3.1.1 尾矿再选	22
3.1.2 尾矿制砖	24
3.1.3 尾矿制作墙、地面装饰砖	24
3.1.4 尾矿修筑公路	25
3.1.5 尾矿制重混凝土	25
3.1.6 尾矿制造玻璃	25
3.1.7 尾矿充填采空区	25
3.1.8 尾矿造地复田、植被绿化	26
3.2 尾矿处理技术	26
3.2.1 中和处理	26
3.2.2 尾矿覆盖	28
3.2.3 脱硫处理	30
3.2.4 灭菌处理	31

3.2.5 钝化处理	32
第4章 尾矿中金属硫化物的氧化机理	38
4.1 硫化物矿物的化学氧化	38
4.1.1 研究现状	38
4.1.2 磁黄铁矿化学氧化机理研究	41
4.1.3 黄铁矿化学氧化机理的电化学研究	56
4.2 硫化物矿物的生物氧化	70
4.2.1 研究现状	70
4.2.2 磁黄铁矿生物氧化机理研究	72
4.2.3 黄铁矿生物浸出机理的电化学研究	75
第5章 钝化剂的筛选及性能分析	97
5.1 三乙烯四胺抑制磁黄铁矿化学氧化	97
5.1.1 实验方法	97
5.1.2 最佳包膜处理条件	100
5.1.3 包膜样品的化学氧化	101
5.1.4 TETA 与 H_2O_2 的反应关系	107
5.2 TETA 抑制磁黄铁矿生物氧化	108
5.2.1 实验方法	108
5.2.2 包膜样品的生物氧化	110
5.2.3 反应体系中的氧化菌	111
5.3 TETA 抑制黄铁矿化学氧化的电化学研究	111
5.3.1 实验方法	112
5.3.2 TETA 处理后的黄铁矿的电化学参数变化	112
5.3.3 黄铁矿对 TETA 的吸附等温线	119
5.4 TETA 对黄铁矿生物氧化抑制效果的电化学研究	120
5.4.1 实验方法	121
5.4.2 不同菌液中指示电极开路电位的变化	122
5.4.3 不同菌液中黄铁矿电极电化学参数变化	123
5.5 TETA 抑制尾矿的氧化性能研究	129
5.5.1 实验方法	129
5.5.2 不同浓度 TETA 对钝化效果的影响	131
5.5.3 包膜尾矿样品的抗氧化效果	134
5.5.4 钝化剂 TETA 抑制尾矿氧化的机理	138
5.6 有机酸类钝化剂对尾矿氧化的抑制	147
5.6.1 实验方法	147

5.6.2	有机酸类钝化剂的筛选	149
5.6.3	包膜黄铁矿样品抗氧化效果	149
5.6.4	不同浓度油酸对尾矿样品的钝化效果	151
第 6 章	新型钝化剂的合成及性能分析	154
6.1	聚硅氧烷抑制金属硫化物矿氧化的化学法研究	154
6.1.1	实验方法	154
6.1.2	钝化剂的制备	158
6.1.3	钝化剂的表征	159
6.1.4	包膜样品红外光谱表征	160
6.1.5	聚硅氧烷钝化剂对磁黄铁矿尾矿的钝化效果	161
6.1.6	聚硅氧烷钝化剂对黄铁矿的钝化效果	167
6.2	聚硅氧烷抑制硫化物矿氧化的电化学研究	171
6.2.1	实验方法	171
6.2.2	包膜样品 XPS 表征	174
6.2.3	电位-时间曲线测试	176
6.2.4	线性电位扫描	179
6.2.5	电化学阻抗谱测试	184
6.3	聚硅氧烷处理后硫化物矿表面润湿性研究	190
6.3.1	实验方法	190
6.3.2	粉末样品的润湿性评价	195
6.3.3	块状样品的润湿性评价	197
6.3.4	聚硅氧烷对黄铁矿吸水性的影响	198
6.3.5	聚硅氧烷处理对黄铁矿的耐水性影响	200
6.4	二硫代氨基甲酸钠钝化剂对尾矿氧化的抑制	201
6.4.1	实验方法	201
6.4.2	DTC-TETA 的结构分析	202
6.4.3	钝化剂 DTC-TETA 对黄铁矿氧化的抑制	205
6.4.4	钝化剂 DTC-TETA 对尾矿氧化的抑制	205
6.4.5	钝化剂 DTC-TETA 抑制尾矿氧化机理	210
参考文献		212

第 1 章 矿山尾矿的分类及化学组成

矿产资源是人类生存和发展的重要物质基础之一,也是社会发展的前提和保证。目前我国 95% 的能源和 85% 的原材料来自矿产资源,且随着我国经济的快速发展,对矿产资源的需求会不断增加(胡天喜等,2006)。矿产资源的开发在带来丰富的物质原料的同时,也产生了大量的尾矿(McCabe et al., 2000)。尾矿是矿业生产过程中产生的废弃物,通常会含有大量的有毒有害组分(重金属)。在我国,尾矿通常不经任何处理就直接排入河沟或抛置于矿山附近筑有堤坝的尾矿库中,因此尾矿成为矿区主要的重金属污染源之一。另外,因受选矿技术水平、生产设备的制约,尾矿中相当数量的有用成分不能被完全利用。因此,尾矿具有二次资源利用与环境污染双重特性。

1.1 尾矿的分类

1.1.1 按照选矿工艺分类

不同种类和不同结构的矿石,需用不同的选矿工艺流程,而不同的选矿工艺流程所产生的尾矿,在工艺性质上,尤其在颗粒形态和颗粒级分配上,往往存在一定的差异,因此按照选矿工艺流程,尾矿可分为如下类型(张锦瑞等,2002)。

(1) 手选尾矿。手选主要适合于结构致密、品位高、与脉石界限明显的金属或非金属矿山,所以尾矿一般呈大块状。根据对原矿石加工程度的不同,又可进一步分为块状尾矿和碎石状尾矿,前者粒度差别较大,多在 100~500mm 范围内,后者则多在 20~100mm 范围内。

(2) 重选尾矿。重选是利用有用矿物与脉石矿物的密度差或料度差选别矿石。一般采用多段磨矿工艺,致使尾矿的粒度组成范围比较宽。分别存放时,可得到单粒级尾矿,混合储存时,可得到符合一定级配要求的连续粒级尾矿。按照作用原理及选矿机械类型的不同,可进一步分为跳汰选矿尾矿、重介质选矿尾矿、摇床选矿尾矿、溜槽选矿尾矿等,其中前两种尾矿粒级较粗,一般大于 2mm;后两种尾矿粒级较细,一般小于 2mm。

(3) 磁选尾矿。磁选主要用于选别磁性较强的铁锰矿石。尾矿一般为含有一定量铁质的造岩矿物,粒度范围比较宽,一般从 0.05mm 到 0.5mm 不等。

(4) 浮选尾矿。浮选是有色金属选矿最常用的方法。其尾矿的典型特点是粒

级较细,通常在 0.5~0.05mm 范围内,且小于 0.075mm 的细粒级占绝大部分。

(5) 化学选矿尾矿。由于化学药液在浸出有用元素的同时,也对尾矿颗粒产生一定程度的腐蚀或改变其表面状态,一般能提高其反应活性。

(6) 电选及光电选尾矿。目前这种选矿方法用得较少。通常用于分选砂矿矿床或尾矿中的贵重矿物,尾矿粒度一般小于 1mm。

1.1.2 按照尾矿的岩石化学类型分类

按照尾矿中主要组成矿物的组合搭配情况,可将尾矿分为如下 8 种岩石化学类型。

(1) 镁铁硅酸盐型尾矿。该类尾矿的主要组成矿物为 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ - $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 系列橄榄石和 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ - $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 系列辉石,以及它们的含水蚀变矿物(蛇纹石、硅镁石、滑石、镁铁闪石、绿泥石等)。一般产于超基性和一些偏基性岩浆岩、火山岩、镁铁质变质岩、镁矽卡岩中的矿石,常形成此类尾矿。在外生矿床中,富镁矿物集中时,可形成蒙脱石、凹凸棒石、海泡石型尾矿。其化学组成特点为富镁、富铁、贫钙、贫铝,且一般镁大于铁,无石英。

(2) 钙铝硅酸盐型尾矿。该类尾矿的主要组成矿物为 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ - $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 系列辉石、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ 系列闪石、中基性斜长石,以及它们的蚀变、变质矿物;此外,还有石榴子石、绿帘石、阳起石、绿泥石、绢云母等。一般产于中基性岩浆岩、火山岩、区域变质岩、钙矽卡岩中的矿石,常形成此类尾矿。与镁铁硅酸盐尾矿相比,其化学组成特点是:钙、铝进入硅酸盐晶格,含量增高;铁镁含量降低,石英含量较少。

(3) 长英岩型尾矿。该类尾矿主要由钾长石、酸性斜长石、石英及其蚀变矿物,白云母、绢云母、绿泥石、高岭石、方解石等构成。产于花岗岩自变型矿床,花岗岩伟晶岩矿床,与酸性侵入岩和次火山岩有关的高、中、低温热液矿床,酸性火山岩和火山凝灰岩自蚀变型矿床,酸性岩和长石砂岩变质岩型矿床,风化残积型矿床,石英砂及硅质页岩型沉积矿床的矿石,常形成此类尾矿。它们在化学组成上具有高硅、中铝、贫钙、富碱的特点。

(4) 碱性硅酸盐型尾矿。这类尾矿在矿物成分上以碱性硅酸盐矿物(如碱性长石、似长石、碱性角闪石、云母)及它们的蚀变、变质矿物(如绢云母、方钠石、方沸石等)为主。产于碱性岩中的稀有、稀土元素矿床,可产生这类尾矿。根据尾矿中的 SiO_2 含量,可分为碱性超基性岩型、碱性基性岩型、碱性酸性岩型三个亚类,其中第三亚类分布较广。在化学组成上,这类尾矿以富碱性、贫硅、无石英为特征。

(5) 高铝硅酸盐型尾矿。这类尾矿的主要组成成分为云母类、黏土类、蜡石类等层状硅酸盐矿物,并含有石英。常见于某些蚀变火山凝灰岩型、沉积页岩型以及它们的风化、变质型矿床的矿石中。在化学成分上,表现为富铝和硅、贫钙和镁,有

时钾和钠含量较高。

(6) 高钙硅酸盐型尾矿。这类尾矿的主要矿物成分为透辉石、透闪石、硅灰石、钙铝榴石、绿帘石、绿泥石、阳起石等无水或含水的硅酸钙岩。多分布于各种钙矽卡岩型矿床和一些区域变质矿床。化学成分上表现为高钙、低碱, SiO_2 一般不饱和, 铝含量一般较低。

(7) 硅质岩型尾矿。这类尾矿的主要矿物成分为石英及其二氧化硅变体。包括石英岩、脉石英、石英砂岩、石英砂、硅藻土以及其他矿物和岩石。自然界中, 这类矿物广泛分布于伟晶岩型, 火山沉积-变质型, 各种高、中、低温热液型, 层控砂(页)岩型以及砂矿床型的矿石中。 SiO_2 含量一般在 90% 以上, 其他元素含量一般不足 10%。

(8) 碳酸盐型尾矿。这类尾矿中, 碳酸盐矿物占绝大多数, 主要为方解石或白云石。常见于化学或生物-化学沉积岩型矿石中。在一些充填于碳酸盐岩层位中的脉状矿体中, 也常将碳酸盐质围岩与矿石一道采出, 构成此类尾矿。

1.2 尾矿的成分

尾矿的成分包括化学成分与矿物成分, 无论何种类型的尾矿, 其主要组成元素不外乎 O、Si、Ti、Al、Fe、Mn、Ca、Na、K、P 等, 但他们在不同类型的尾矿中, 含量差别很大, 且有不同的结晶化学行为。尾矿的化学成分常用全分析结果表示。

尾矿的矿物成分, 一般以各种矿物的质量分数表示, 但由于岩矿鉴定多在显微镜下进行, 不便于称量, 因此有时也采用镜下统计矿物颗粒数目的办法, 间接地推算各矿物的大致含量。

根据一些典型金属和非金属矿山的资料统计, 各类型尾矿化学成分和矿物组成范围见表 1-1。

表 1-1 不同尾矿化学成分和矿物组成

尾矿类型	矿物组成	质量分数/%	主要化学成分/%							
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
镁铁硅酸盐型	镁铁橄榄石(蛇纹石)	25~75	30.0~	0.5~	0.5~	0.5~	25.0~	0.3~	0.02~	0.01~
	辉石(绿泥石)	25~75	45.0	4.0	5.0	8.0	45.0	4.5	0.5	0.3
	斜长石(绢云母)	<15								
钙铝硅酸盐型	橄榄石(蛇纹石)	0~15								
	辉石(绿泥石)	25~50	45.0~	12.0~	2.5~	2.0~	4.0~	8.0~	1.50~	1.0~
	斜长石(绢云母)	40~70	65.0	18.0	5.0	9.0	8.0	15.0	3.50	2.5
	角闪石(绿帘石)	15~30								

续表

尾矿类型	矿物组成	质量分数/%	主要化学成分/%							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
长英岩型	石英	15~35								
	钾长石(绢云母)	15~30	65.0~	12.0~	0.5~	1.5~	0.5~	0.5~	3.5~	2.5~
	碱斜长石(绢云母)	25~40	80.0	18.0	2.5	2.5	1.5	4.4	5.0	5.5
	铁镁矿物(绿泥石)	5~15								
碱性硅酸盐型	霞石(沸石)	15~25								
	钾长石(绢云母)	30~60	50.0~	12.0~	1.5~	0.5~	0.1~	0.5~	5.0~	5.0~
	钠长石(方沸石)	15~30	60.0	23.0	6.0	5.0	3.5	4.0	12.0	10.0
	碱性暗色矿物	5~10								
高铝硅酸盐型	高岭土石类黏土矿物	≥75								
	石英或方解石类非黏土矿物	<25	45.0~	30.0~	2.0~	0.1~	0.05~	2.0~	0.2~	0.5~
			65.0	40.0	8.0	1.0	0.5	5.0	1.5	2.0
	少量有机质、硫化物									
高钙硅酸盐型	大理石(硅灰石)	10~30								
	透辉石(绿帘石)	20~45	35.0~	5.0~	3.0~	2.0~	5.0~	20.0~	0.5~	0.5~
	石榴子石(绿帘石、绿泥石等)	30~45	55.0	12.0	5.0	15.0	8.5	30.0	1.5	2.5
硅质岩型	石英	≥75	80.0~	2.0~	1.0~	0.2~	0.02~	3.0~	0.01~	0.05~
	非石英矿物	≤25	90.0	3.0	4.0	0.5	0.2	5.0	0.1	0.5
钙质碳酸盐型	方解石	≥75	3.0~	2.0~	0.2~	0.1~	1.0~	45.0~	0.01~	0.02~
	石英及黏土矿物	5~25	8.0	6.0	2.0	0.5	3.5	52.0	0.2	0.5
	白云石	≤5								
镁质碳酸盐型	白云石	≥75	1.0~	0.5~	0.1~	0~	17.0~	26.0~	微量	微量
	方解石	10~25	5.0	2.0	3.0	0.5	24.0	35.0		
	黏土矿物	3~5								

1.3 金属硫化矿尾矿的组成及性质

金属硫化物矿山,无论是露天开采,还是地下开采,主要产生两种类型的固体废弃物——废石和尾矿。

废石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,与硅酸盐矿物相比,黄铁矿在自然风化环境中非常活泼,是

矿区酸性矿山废水(AMD)和重金属的主要来源。尾矿中原生矿物颗粒细小,一般在 $70\mu\text{m}$ 以下,风化过程中产生的次生矿物颗粒会更细小。废石及尾矿风化产生的大量酸性废水迁移到矿山周边的水体和土壤中,给整个生态系统带来很大的影响。因此了解废石及矿物形态、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环境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床类型、矿石品位、硫化物的含量、区域气候特征密切相关。许多矿物对于环境条件的变化非常敏感,特别是温度、湿度、pH、Eh 值。尾矿在表生环境条件下,其中所含的矿物会发生氧化-还原、中和作用、吸附作用、离子交换作用等一系列化学与生物反应,这些反应控制着酸性矿山废水的产生和有毒有害重金属元素的释放。

不同矿山尾矿的硫化物种类和组成以及非金属矿物种类和组成各异,在表生条件下尾矿中发生的水-气-矿物-生物反应以及反应产物也有很大差别。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。而金属硫化物矿物的反应活性则较高,被氧化后是矿山废水中酸和重金属的主要来源。重金属释放来源于不同的硫化物矿物,锌和铅与闪锌矿有关,铜与黄铜矿有关,钴和镍与黄铁矿、磁黄铁矿有关,铅在方铅矿氧化时转化为铅矾,淋滤液中铅的浓度很低。具有酸反应活性的矿物,特别是碳酸盐矿物,可以与硫化物氧化产生的酸发生中和反应,促使金属硫化物氧化产生的金属离子水解而沉淀。尾矿中碳酸盐矿物的种类和含量对尾矿中硫化物氧化进程、酸性水排放和重金属释放起重要的控制作用。有学者研究了富硫化物富碳酸盐尾矿和低硫化物无碳酸盐尾矿的矿物和地球化学特征(McGregor et al., 1998),发现富硫化物富碳酸盐尾矿空隙水 pH 为 7~8,硫化物基本未氧化,无次生矿物,无重金属离子和酸性水产生。而低硫化物无碳酸盐尾矿空隙水 pH 为 2.15,重金属离子浓度高,硫化物被氧化,产生大量的次生矿物,有酸性矿山废水产生和重金属污染。

人们通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、电子探针(EB)等分析测试技术,发现含金属硫化物矿物的尾矿风化后有大量的次生矿物产生,如石膏、针铁矿、黄钾铁矾、蛭石型黏土矿物、铜蓝、水锌矿、锌水绿矾、锌叶绿矾、胆矾、自然硫等。在地表环境和酸性矿山废水中次生铁矿物沉淀在文献中有详细的报道(Dutrizac et al., 1983; Blgham et al., 1990; Blowes et al., 1990; Lin, 1996; Boulet et al., 1998)。酸性矿山废水中的沉淀物一般包括针铁矿、水铁矿、黄钾铁矾等。影响这些矿物相形成的关键因素是 pH 和 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 以及其他溶解组分如 K^+ 、 Na^+ 、 HCO_3^- 的浓度。尾矿空隙水具有低 pH 和高 SO_4^{2-} 浓度。另外,硅酸盐的溶解可以提供 K^+ 、 Na^+ 到溶液中,这样的条件有利于形成黄钾铁矾。

含金属硫化物尾矿的淋滤实验发现,在尾矿实验柱近表面和 40cm 深度内都

会出现石膏,越接近尾矿表面石膏的含量越大(Shaw et al., 1998)。石膏可能是从金属硫化物氧化产生的溶液中沉淀结晶的。但是石膏在尾矿库深处也可见到,研究者认为这种现象是由于石膏在磨矿废水中形成并和尾矿一起共沉淀。针铁矿和黄钾铁矾仅在实验柱的近表面样品中检测到,这些矿物也被认为是硫化物氧化衍生的。

SEM 分析结果显示,尾矿表面铁的氢氧化物作为微晶沉淀黏附在金属硫化物矿物颗粒表面或充填在矿物裂隙中。电子显微探针分析(EMPA)的测定结果显示,铁沉淀物可能包括针铁矿、水铁矿、黄钾铁矾。而水锌矿、锌水绿矾、针叶绿矾、石膏、胆矾等硫酸盐的化学组成可与淋滤液蒸发形成的矿物相关(Lin, 1997)。

次生矿物形态与矿物结晶习性、形成机制及形成环境条件密切相关。氢氧化物一般是以胶体形式沉积,因而一般呈球形和肾状形态,如水锌矿、针铁矿、水铁矿等。铁硫酸盐的主要晶形是蘑菇状形态;石膏呈圆形多晶;黄钾铁矾呈针状放射状多晶;易溶盐类次生矿物是从水溶液中浓缩结晶形成,一般呈现针状、板状形态,如胆矾等。前人的研究发现,次生矿物和原生矿物存在以下几种类型的关系(Bigham et al., 1990; Blowes et al., 1990):①沿原生矿物裂隙或解理缝发生氧化反应,次生矿物沿裂纹或解理缝分布,呈现条带状或网格状分布。②对于无裂纹和解理的矿物,氧化反应从矿物表面向内逐步进行,次生矿物在原生矿物表面形成包膜,有时次生矿物包膜由不同矿物环带组成。③在原生矿物粒间充填空隙并对原生矿物颗粒起胶结作用。在第一种和第二种类型的关系中,尾矿中金属硫化物的氧化主要表现为各种程度的次生矿物相的交代假象。这种交代最初是由于流体的渗透作用沿裂隙、部分的或全部的颗粒边界发生,进一步发展到仅有硫化物残留,达到顶峰时全部氧化成为完全的交代假象。在第三种类型的关系中,次生矿物主要是由于空隙水中溶解的组分氧化($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)、中和沉淀(石膏等)和蒸发结晶而形成。

大量的研究工作已经证明金属硫化物在风化过程中产生的铁的沉淀物对其他微量元素迁移和滞留起重要作用(Johnson, 1986; Kooner, 1993)。Al、Cu、Mg、Si、Zn、S 等元素通过共沉淀和吸附隐藏在铁的沉淀物中。这种作用使得尾矿中风化淋滤出来的重金属元素滞留在尾矿中,阻止了重金属的迁移和对环境的释放,防止重金属对环境的污染。但是如果尾矿中可中和酸的活性矿物耗尽后,就不能有效缓冲空隙水的酸度,将导致铁的沉淀物溶解,被吸附的毒害重金属元素就会释放出来进入到环境中。在此情况下,这些铁的沉淀物构成了潜在的渗流污染源。

而 Dutrizac 等(1983)发现方铅矿氧化形成铅矾时铜和锌离子发生共沉淀。即使在很低的 pH 条件下,铅矾的溶解度也很小,因而和铅矾共沉淀的重金属的稳定性强,很难被迁移。

Blowes 等(1991)认为,在尾矿中次生矿物对原生矿物的包覆和胶结作用对

尾矿的风化过程有重要的影响。这种作用一方面降低了尾矿的空隙率,从而降低水的渗透和大气氧的渗入;另一方面,硫化物表面次生矿物包覆膜的形成,使硫化物与空隙水隔绝,阻止了硫化物进一步氧化。研究表明尾矿中的酸中和活性矿物的种类和含量、硫化物的种类和含量、空隙水 pH、尾矿的粒度分布和空隙度以及比表面积、降雨量和蒸发量、年平均气温、环境中有机物的种类和含量都会影响尾矿中水-气-矿物反应的速率和进程以及酸性矿山废水和重金属对环境的危害程度。