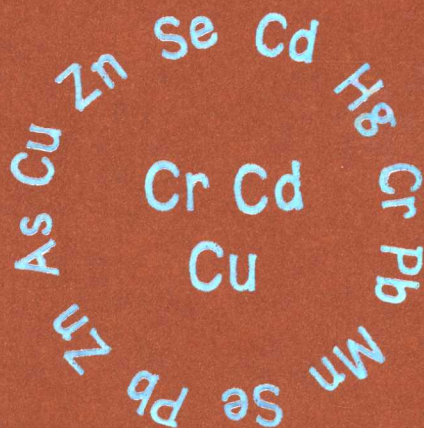


资源开发环境重金属污染与控制

HEAVY METAL POLLUTION AND CONTROL
IN MINING ENVIRONMENT

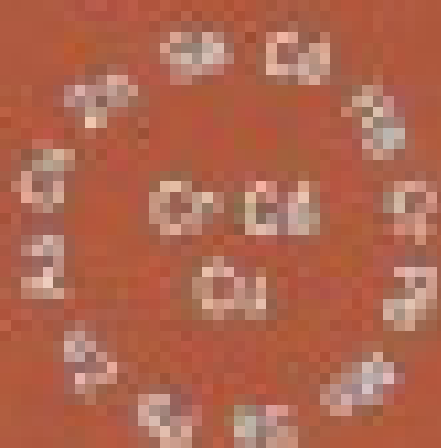
廖国礼 吴超 著



中南大学出版社

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY PRESS

资源开发环境重金属污染与控制

[illegible]

1000

国家自然科学基金资助项目(50474050)

教育部博士点基金资助项目(20040533011)

资源开发环境重金属污染与控制

廖国礼 吴 超 著

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

资源开发环境重金属污染与控制/廖国礼,吴超著. —长沙:
中南大学出版社,2005. 12
ISBN 7-81105-260-1

I. 资... II. ①廖... ②吴... III. 有色金属—资源开发—重金属污染—污染防治 IV. X753

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 151885 号

资源开发环境重金属污染与控制

廖国礼 吴超 著

☐责任编辑 李昌佳

☐责任印制 文桂武

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐印 装 中南大学湘雅印刷厂

☐开 本 880 × 1230 1/32 ☐印张 11.25 ☐字数 277 千字

☐版 次 2006 年 3 月第 1 版 ☐2006 年 3 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 7-81105-260-1/TD · 003

☐定 价 35.00 元

图书出现印装问题,请与出版社调换

前 言

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園。资源短缺、环境污染和生态恶化已越来越引起人们的普遍关注和重视，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、资源、环境、经济和社会相互协调，既能满足当代人的需求又不对后代人造成危害的可持续发展的道路，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世纪国际社会惟一的选择。

有色金属工业是国民经济建设的基础产业。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于矿物资源，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。矿业是人类文明进步、国民经济发展和科学技术革命的基础。然而，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和灾害问题，是污染和耗能大户，其中重金属污染是矿产资源开发引起的主要环境问题之一。重金属作为矿产资源开发活动主要污染物之一，随着矿产资源开发规模的不断扩大也日益严重。基于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，对矿产资源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。

本书从目前有色金属采矿活动中存在的重金属污染问题出发，以治理与控制矿区环境重金属污染为基本目标，主要介绍有色金属资源开发环境重金属污染物的释放迁移规律及治理、控制

技术。全书的主要内容如下：第1章，概述；第2章，典型重金属的地球化学性质及环境效应；第3章，有色金属矿山环境重金属污染监测；第4章，有色金属矿山环境重金属污染调查方法；第5章，有色金属矿山重金属污染机理与实验；第6章，尾矿重金属离子随AMD迁移的数学模型；第7章，有色金属矿山环境重金属污染现状评价；第8章，矿山环境重金属污染综合评价与预测；第9章，有色金属矿山环境重金属污染风险评价；第10章，有色金属矿山重金属废水处理技术；第11章，有色金属矿山土壤重金属污染控制。

本书第一作者曾工作和生活于矿山10多年，期间也走访过我国许多有色金属矿山，亲眼目睹、并深深地体验了矿山职工的恶劣工作环境和污染日益严重的生活环境，一直为矿区及周边农村居民癌症高发、先天缺陷、疑难病症急剧上升等生态灾难深感不安，从而也总想为之做点调查、研究。后来在中南大学攻读博士学位期间，在吴超教授的影响和指导下，才得以有机会为我国有色金属资源开发环境污染的治理与控制做点有益的工作。本书就是在吴超教授的鼓励、指导和多次修改下完成的。

由于时间紧迫和作者水平有限，文中缺点和不足之处在所难免，敬祈大家批评指正。

作 者

2005年6月于中南大学

云麓园

目 录

1 概 述	(1)
1.1 重金属污染	(1)
1.2 有色金属资源开发与重金属污染	(2)
1.3 有色金属资源开发重金属污染研究	(8)
2 典型重金属的地球化学性质及环境效应	(18)
2.1 镉	(18)
2.2 汞	(23)
2.3 铅	(31)
2.4 砷	(39)
2.5 铬	(50)
2.6 铜	(58)
2.7 硒	(65)
2.8 锌	(72)
3 有色金属矿山环境重金属污染监测	(79)
3.1 引言	(79)
3.2 重金属污染监测研究	(80)
3.3 监测布点优化方法	(88)
3.4 监测布点优化实例	(91)
4 有色金属矿山环境重金属污染调查方法	(99)
4.1 基本概况	(99)
4.2 矿床地质	(102)

4.3	固体废弃物化学分析	(109)
4.4	重金属污染测定方法	(113)
4.5	纳污河流基本概况	(114)
4.6	土壤重金属污染的片区划分	(116)
5	有色金属矿山重金属污染机理与实验	(118)
5.1	引言	(118)
5.2	采矿活动重金属污染的关键因素	(119)
5.3	尾矿的环境地球化学	(125)
5.4	尾矿中重金属释放迁移机理	(134)
5.5	实验模拟	(139)
6	尾矿重金属离子随 AMD 迁移的数学模型	(154)
6.1	酸性废水(AMD)与重金属迁移	(154)
6.2	方程的建立与推导	(158)
6.3	方程分析	(164)
6.4	数学模型	(170)
7	有色金属矿山环境重金属污染现状评价	(172)
7.1	土壤重金属污染评价	(172)
7.2	土壤标准化评价	(188)
7.3	矿区土壤评价结论	(194)
7.4	地面水重金属污染密切值评价	(195)
7.5	地面水重金属污染烟值评价	(202)
7.6	地面水重金属污染综合分析	(209)
7.7	地面水评价结论	(213)
8	矿山环境重金属污染综合评价与预测	(214)
8.1	理论基础	(214)

8.2	重金属污染综合评价	(218)
8.3	环境预测评价理论	(225)
8.4	预测评价	(228)
9	有色金属矿山环境重金属污染风险评价	(235)
9.1	概述	(235)
9.2	环境风险评价	(237)
9.3	重金属污染源项分析	(243)
9.4	重金属毒物效应分析	(245)
9.5	生态风险指标与计算	(247)
10	有色金属矿山重金属废水处理技术	(254)
10.1	矿山重金属废水污染特性及其处理原则	(254)
10.2	化学沉淀法	(257)
10.3	氧化法和还原法	(282)
10.4	浮上法	(289)
10.5	电解法	(294)
10.6	离子交换与吸附	(299)
10.7	膜分离法	(310)
10.8	重金属废水浓缩物的无害化处理	(317)
11	有色金属矿山土壤重金属污染控制	(321)
11.1	概述	(321)
11.2	矿区土壤重金属污染控制	(321)
11.3	土壤重金属污染治理	(323)
11.4	重金属污染治理与控制的建议	(336)
	参考文献	(339)

1 概 述

资源与环境是人类赖以生存、繁衍和发展的基本条件。随着人口的急剧增长、工农业生产和科学技术的飞速发展,人类正以前所未有的规模和强度开发资源。人类在对矿产资源进行开发与利用时,不可避免地带来许多环境和灾害问题,其中重金属污染是矿产资源开发引起的主要环境问题之一。

1.1 重金属污染

自然界存在 100 多种元素,其中约有 80 多种是金属元素,而重金属是指密度大于或等于 $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的金属,约有 45 种。像 As、Se 等一些元素是处于金属与非金属之间的具有过渡性质的元素,它们兼有金属和非金属的某些性质,一般被称为类金属;根据其环境效应对生命体的毒性作用,在环境科学研究中,也被称为重金属元素。自然界主要重金属元素及其相对原子质量、密度如表 1-1 所示。

重金属污染是指由重金属及其化合物引起的环境污染。重金属污染物在环境中难以降解,能在动物和植物体内积累,通过食物链逐步富集,浓度能成千成万甚至成百万倍地增加^[1],最后进入人体造成危害,是危害人类最大的污染物之一。国际上,许多废弃物都因含有重金属元素而被列入国家危险废物名录。一般来说,少量甚至微量的接触即可对人体产生明显的毒性作用,称为

有毒金属元素或金属毒物，已发现危害较大的有毒金属元素有 Hg、Cd、Pb、As、Cr、Sn、Mo、Se 等。必须指出的是，有毒金属元素的划分也是相对的，有机体所需要的、在营养上所必需的金属元素如 Fe、Cu、Co、Zn、Mn、Se 等，如摄入量过多，也会产生毒性作用。

表 1-1 自然界中主要重金属元素

重金属元素	相对原子质量	密度 /g·cm ⁻³	重金属元素	相对原子质量	密度 /g·cm ⁻³
钒(V)	50.942	6.11	银(Ag)	107.87	10.49
铬(Cr)	51.996	7.14	镉(Cd)	112.40	8.65
锰(Mn)	54.938	7.43	锡(Sn)	118.69	7.31
铁(Fe)	55.847	7.25 ~ 7.86	锑(Sb)	121.75	6.68
钴(Co)	58.933	8.92	铂(Pt)	195.09	21.45
镍(Ni)	58.71	8.90	金(Au)	196.967	19.3
铜(Cu)	63.54	8.94	汞(Hg)	200.59	13.59
锌(Zn)	65.37	7.14	铅(Pb)	207.19	11.34
砷(As)	74.921	5.73	铋(Bi)	208.98	9.78

重金属一般以天然含量广泛存在于自然界中，由于其在人类的生产和生活方面有广泛的应用，使得环境中存在着各种各样的重金属污染源，但最主要的污染源是采矿、石化燃料、冶炼以及使用重金属的工业企业，尤其是有色金属矿产资源开发。

1.2 有色金属资源开发与重金属污染

1.2.1 我国有色金属发展规模

当今人类社会 95% 的能源、80% 的工业原材料、70% 的农业

生产资料都取自于矿物资源,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。矿业是人类文明进步、国民经济发展和科学技术革命的基础。

随着我国经济的发展和人民生活水平的提高,矿物资源需求量越来越大,有色金属生产规模不断扩大,2004年中国10种有色金属产量达1 430万吨,已连续3年居世界第一。因此,随着我国对矿产资源的开发与利用规模的扩大,一方面增加了巨额的社会财富,促进了经济和社会的发展,另一方面又带来了日益严重的环境和灾害问题。

1.2.2 有色金属综合利用水平

我国有色金属资源总的特点是储量较丰富,伴生元素较多,矿石类型复杂,单一矿石很少,许多有色金属矿中硫含量很高,并且一些矿石含有大量的砷矿物,从而增加了回收的难度。我国有色金属资源中共伴生的有用元素达50多种,常见的主要共生元素有Cu、Ag、Au、Sn、S、Cd、Ti、Ge、Bi、Ga、Sb、Hg、In等,其共生元素具有极大的综合利用价值。

目前我国在共生元素的回收方面取得了很大的进展。Cu、Sn、Sb等元素的回收工作在20世纪50~60年代就已经开展,现已取得了很好的回收效果,尤其是在新药剂和新工艺上取得了很大的进展。例如,铅锌矿石中金的回收是在主要载体矿物回收的同时加以回收的,铅锌矿中金的主要载体为铜矿物、黄铁矿。部分铅锌矿山综合回收利用情况见表1-2。

但是,我国矿产综合回收利用发展不平衡,绝大多数矿山资源回收工作已展开,但开展资源综合利用的科研工作的深度、广度不够,多数矿山对资源综合回收没有形成系统的科学管理体系,缺乏从矿物原料到加工利用各环节的综合利用研究。我国有色金属矿山共生元素综合回收利用水平不高,这就意味着大量

的共生重金属元素进入了废弃物中,从而污染矿山环境。

表 1-2 部分铅锌矿山综合利用情况^[4]

企业	可回收元素	已回收元素	原矿品位 /g·t ⁻¹	精矿含元素品位		回收率 /%
				精矿	品位/g·t ⁻¹	
凡口	Ag、Hg、Ga	Ag	96.15	Pb	566	80
北山	S	S	25%	S	40%	80
拉么	Cu、Ag	Cu	0.3%	Cu	16.21%	70
		Ag	42	Cu	1 320	54.21
陆川	Cu、Ag	Cu	0.8%	Cu	18%	83
		Ag	40	Cu	200	
				Pb	800	
佛子冲	Cu、Ag	Cu	0.41%	Cu	18%	72.8
		Ag	64	Cu	2 115	
				Pb	451	
会理	S、Ag	Ag	93.5	Pb	380	
厂坝	Ag	Ag	26.3	Pb	320	27
小铁山	Au、Ag、 Cd、Se	Au	1.73	Cu	15.80	84.44
				Pb	6.32	
		Ag	99.59	Cu	705.33	75.12
				Pb、Zn	338.44	
		Cd	50	Cu	118	冶炼回收
				Pb、Zn	118	
		Se	180	Cu	360	冶炼回收
				Pb、Zn	1 800	
西部矿业	Au、Ag	Au	0.52	Pb	2.55	14.46
		Ag	52.24	Pb	746.03	68.31
大厂高峰	Sn、Sb	Sn	2.02%	Sn	50.48%	73.84
		Sb	4.81%	Pb、Sn	27.36%	85.98
梧桐花	Ag	Ag	26.98		500~600	60

续表 1-2

企业	可回收元素	已回收元素	原矿品位 /g·t ⁻¹	精矿含元素品位		回收率 /%
				精矿	品位/g·t ⁻¹	
兴安盟	Ag	Ag	51.27	Pb	2 813	87.5
				Zn	578	
西林	Ag、S	Ag	40		797	65.45
		S	8.5%		22	55.00
天宝山	Ag	Ag	17		380	48.3

1.2.3 有色金属回收利用现状

我国有色金属资源开发回收利用程度与企业规模、采矿方法和技术力量等有关。例如,我国铅锌采选能力达到 100 万 t·a⁻¹ 以上的大型矿山,管理机制比较完善,技术力量雄厚,重视企业技术改造,重视新技术的开发和利用。铅加权平均入选品位分别为 2.96% 和 9.66%。铅加权平均选矿回收率达到 77.58%, 锌的加权平均选矿回收率达到 78.51%。采选开发利用水平铅锌分别为 67.85% 和 68.66%。而采选能力介于 30~100 万 t·a⁻¹ 之间的中型矿山,大部分为 20 世纪五六十年代建立的老矿山,据调查统计,我国中型矿山铅锌入选品位分别为 3.67% 和 5.41%,精矿品位分别为 59.92% 和 47.99%,回收率分别为 87.97% 和 84.07%,铅锌综合利用水平分别为 59.92% 和 55.56%。小型矿山由于资源枯竭、技术水平较低,铅锌入选品位分别为 2.68% 和 6.55%,精矿品位分别为 61.52% 和 52.56%,回收率分别为 85.80% 和 89.94%,铅锌综合利用水平分别为 55.44% 和 58.12%。

我国从采矿方法、采矿成本到回采率均与世界其他国家相差不多,主要差距在矿物加工领域,矿物加工从破碎技术到选矿药

剂均存在一定的差距。在一定程度上制约了我国矿物加工领域的发展,使我国的回收水平与国际水平有一定的差距。

由于有限的利用水平,矿产资源开发不可避免地产生大量的废弃物。我们以铅锌矿山为例,根据调查分析,可以计算我国每年铅锌矿山废弃物的产生量和每年废弃的铅锌数量。

铅锌矿产资源开发年废弃物可以用以下公式粗略计算。

$$Q = C_1(1 - r_1) + C_2(1 - r_2) + C_1 \times r_1 \times (1 - L_1) + C_2 \times r_2 \times (1 - L_2) \quad (1-1)$$

式中: Q ——铅锌资源开发年废弃物总量, 万 t; C_1 、 C_2 ——铅、锌年产量, 万 t; r_1 、 r_2 ——铅、锌入选品位, %; L_1 、 L_2 ——铅、锌选矿回收率, %。

其中, 铅、锌入选品位和选矿回收率是按大、中、小型铅锌矿山企业加权平均所得。现以 2000 年为例计算当年铅锌资源开发年废弃物总量。

根据文献[4], 已知我国 2000 年大、中、小型铅锌矿山企业铅入选品位平均分别为 2.96%、3.67%、2.68%, 锌入选品位平均分别为 9.66%、5.41%、6.55%。因此我国铅锌平均入选品位分别为:

$$r_1 = \frac{2.96 + 3.67 + 2.68}{3} \% = 3.1\%$$

$$r_2 = \frac{9.66 + 5.41 + 6.55}{3} \% = 7.2\%$$

代入式(1-1), 则 2000 年我国铅锌资源开发年废弃物总量为:

$$\begin{aligned} Q &= C_1(1 - r_1) + C_2(1 - r_2) + C_1 \times r_1 \times (1 - L_1) + C_2 \times r_2 \times (1 - L_2) \\ &= 101 \times (1 - 3.1\%) + 184.3 \times (1 - 7.2\%) + \\ &\quad 101 \times 3.1\% \times (1 - 85.12\%) + \end{aligned}$$

$$184.3 \times 7.2\% \times (1 - 83.83\%) = 271.63 \text{ 万 t}$$

因此,废弃物产出率为:

$$F = \frac{Q}{C_1 + C_2} \times 100\% = \frac{271.63}{101 + 184.3} \times 100\% = 99\%$$

也就是说,2000年我国铅锌矿产资源开发产生了271.63万t的废弃物,这里还没有包括开拓、采准所产生的废石量和回采的损失量。

目前我国积存的尾砂、废渣已数以 1×10^9 t计,占用了大量的农田土地,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、废渣中的重金属元素又不断向周边环境释放迁移,通过植物、水生生物等食物链长期危害人类健康。因此,就目前来说,考虑到已经存在有大量废弃物的前提下,控制与治理矿产资源开发所引起的重金属污染问题,不仅在于采选本身技术的跟进,关键还在于对废弃物的处理和综合利用。

1.2.4 有色金属矿山重金属污染

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

首先,采矿作业过程就是将矿物破碎并从井下搬运到地面的过程,这样就改变了矿物质的化学形态和存在形式,这是重金属污染环境的关键所在。矿物破碎时,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;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。

然后,矿石开采出来之后要进行选矿。选矿产生的尾矿通常

呈泥浆状,尾矿一般存放在尾矿库,小部分尾矿作为充填材料又回填到井下,绝大部分长期堆存在尾矿库。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。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。

总之,矿床资源开采和选冶,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通量。矿山废弃物中的重金属,一方面,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;另一方面,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。

1.3 有色金属资源开发重金属污染研究

重金属污染物是一类典型的优先控制污染物^[2]。环境中的重金属污染与危害决定于重金属在环境中的含量分布、化学特征、环境化学行为、迁移转化及重金属对生物的毒性^[3~12]。人类活动极大地加速了重金属的生物地球化学循环,使环境系统中的重金属呈增加趋势,加大了重金属对人类造成的健康风险。当进入环境中的重金属超过其环境容量时,即导致重金属环境污染的产生。重金属环境污染物为持久性污染物,一旦进入环境,就将