

文章编号:1000-4734(2002)03-0249-06

碳酸盐岩地区铅锌矿山水系中铅、锌、铜的 迁移及其硫同位素示踪

张国平 刘丛强 杨元根 吴攀

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要:铅锌矿的开采使含有铅锌等有害物质的尾矿暴露于地表,这些有害物质通过风化淋滤进入地表水,并影响下游水系,但碳酸盐岩对重金属的迁移有抑制作用。本文对典型的碳酸盐岩地区——贵州省杉树林铅锌矿下游的河水和沉积物进行了研究,发现水中重金属只是在尾矿堆附近的水体含量高,随着离矿山的距离增大,含量迅速降低。沉积物铅锌含量在所研究河段一直很高。硫同位素研究表明,沉积物硫主要来源于尾矿中硫化物,到下游则有其他硫源(如土壤硫、支流悬浮物硫)的加入。本区大气降水及泉水的(^{34}S)都较低,分别为 -3.83‰ 和 $+5.50\text{‰}$,而干流水的(^{34}S)一直保持在 $+10\text{‰}$ 左右,不受矿山影响的支流水(^{34}S)也高至 $+9.76\text{‰}$ 。这说明水中硫不仅来源于矿山物质,还可能来源于石膏盐层。本区沉积物的重金属含量、硫含量和硫同位素值对矿山物质的影响有很好的指示作用;而本区水中重金属含量由于受到吸附作用的影响,水的硫含量及同位素值由于受到煤及石膏盐层的影响,可能不适合用来示踪矿山物质的影响。

关键词:矿山水;重金属;硫同位素

中图分类号:P618.4;X142

文献标识码:A

作者简介:张国平,男,1966年生,博士研究生,助理研究员,环境地球化学专业。

铅锌矿的开采导致大量含硫化物矿物的尾矿、废矿石暴露于地表。在地表的氧化作用、淋滤作用及地表水的冲刷作用下,大量有害元素(如Pb、Zn、Cu、Cd)进入周围的水体、土壤中,对环境造成了危害。近年来,矿山开采引起的环境效应越来越受到人们的重视,特别是酸性矿山水作为有害元素的载体受到了极大关注^[1-4]。

在碳酸盐岩地区,由于碳酸盐具有碱性,尾矿和废矿石氧化产生的酸可以很快被中和^[5],受矿山影响的水体仍可呈碱性,对重金属的迁移有阻碍作用。因而,碳酸盐岩地区的矿山污染对环境的影响必然具有特别之处,本文选择贵州西部的杉树林铅锌矿,研究其矿山对下游水系环境的影响特征。

1 简介

杉树林铅锌矿位于贵州西部六盘水市,是一

中型矿山。矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿,矿石含Zn 10%~20%,Pb 3%~5%,S 20%~30%^[6]。几十年的开采产生了大量的尾矿和废矿石。周围的小溪流及矿山选矿厂排水经过这些尾矿堆附近,流入竹林河、花地河、补那河,然后流入北盘江(图1)。从矿山到河流汇入北盘江流经距离约36 km。区内出露岩石主要为三叠系、二叠系及石炭系碳酸盐岩,支流月亮河的上游还有较大面积的砂质粘土岩、石英砂岩。

2 采样及实验

在矿山下游的竹林河、花地河、补那河的八个点,采集了水样和沉积物样(图1)。1,2号样采于离废矿石堆不远的下游,3号样采于离矿区不远的一条支流,4,5,6,8号样均采于干流上,7号样采于支流月亮河汇入补那河处。另外,在矿区外围采一泉水样(0号)和两个土壤样,以作对比。由于月亮河河水清澈,远离杉树林矿,且上游没有金属矿,7号样可以作为地表水和沉积物的对照样。8号样点距杉树林矿山最远,约30 km,在沿

收稿日期:2002-01-29

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)。

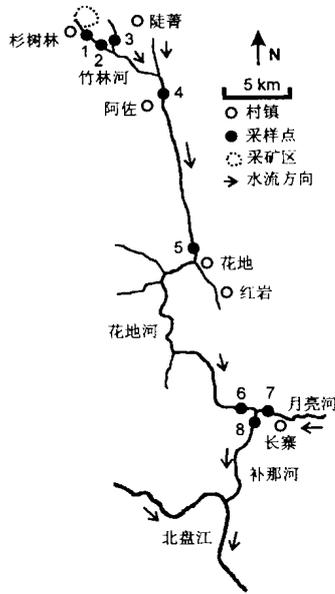


图1 矿山水流域及采样位置示意图

Fig. 1. Map showing the mine water drainage area and sample localities.

途河段中间有若干小河流汇入。干流及3号样点支流的水呈灰黑色,多悬浮质,一直到6号样点才变清。

水样采集后,现场测定 pH 值,当天用 0.22 μm 的滤膜过滤,滤液用硝酸酸化至 pH < 1 后保存。沉积物带回实验室后在阴凉处自然烘干,磨碎(粒度小于 100 目)保存。

沉积物的总硫含量和水的 SO₄²⁻ 含量用重量法测定。将重量法中所得的 BaSO₄ 用 V₂O₅-SiO₂-铜丝法^[7]在 900℃ 下分解,所得 SO₂ 用 MAT-252 质谱仪分析³⁴S/³²S 值,使用 LTB2 标准,测定结果换算为 CDT 标准。Pb、Zn、Cu 含量用原子吸收光度计(型号 PE5100PC)测定。

3 结果与讨论

3.1 重金属含量

水、沉积物的 Pb、Zn、Cu 含量列于表 1。1、2 号水样受到选矿厂排水(选矿厂用石灰等物质进行浮选)的影响, pH > 12, 而其他水样由于所流经地区为灰岩地区,均保持弱碱性。

按照离矿山的距离,水中 Pb、Zn、Cu 含量的变化趋势见图 2,为了便于对比,图中还插入了支流样品 3 号和 7 号。可以看出在 6 号样点之前,水中的 Pb、Zn 均明显较高, Pb 高于 19.1 μg/L, Zn 高于 102 μg/L。从 6 号样开始,水中的 Pb、Zn 降至

表 1 水及沉积物的重金属含量

Table 1. Heavy metal concentrations of water and sediments

样号	水/(μg/L)			沉积物/(mg/kg)		
	pH	Pb	Zn	Pb	Zn	Cu
0	7.18	ND	18.8	ND		
1	12.87	6780.0	324.3	1.89	3820	10280
2	12.11	414.6	54.4	1.00	4580	9820
3	8.77	71.7	524.3	19.89	16560	22840
4	8.01	37.2	145.8	1.17	11280	26320
5	8.17	19.1	102.5	ND	13020	23680
6	8.21	3.76	18.6	ND	3980	8280
7	8.15	3.71	11.6	ND	20	120
8	8.19	3.15	16.4	ND	2680	5700

注:ND 表示未检出。

和背景值(7 号样)相当,水中 Pb 降低趋势比 Zn 快。这说明,与 Zn 相比,Pb 相对易于被吸附随颗粒态迁移。由于水中 Cu 的含量均较低,故不讨论 Cu 的活动性。

沉积物(悬浮物)中重金属的释放包括重金属

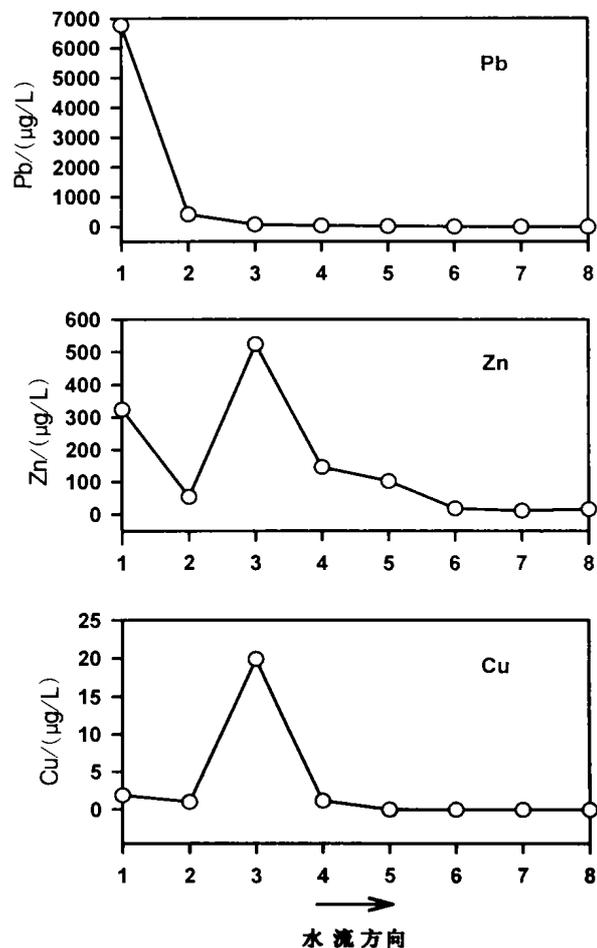


图 2 水体中 Pb、Zn、Cu 含量的变化趋势

Fig. 2. Variation trends of Pb, Zn and Cu contents in water.

的解吸和含重金属矿物的溶解,释放作用与吸附作用(包含表面吸附和化学沉淀)决定了沉积物(悬浮物)与水体间的重金属行为,两种作用的平衡取决于沉积物本身的特性以及水体的物理化学条件。

由于水体中存在多种金属离子,重金属在水与沉积物、悬浮物间的平衡取决于金属离子的竞争吸附过程。据研究,在静态条件下,黄河中游悬浮物对 Pb、Zn 的吸附能力顺序是 $Pb > Zn$ ^[8]。动态平衡实验结果表明,重金属自沉积物、悬浮物释放的能力为 $Zn > Pb$ ^[9]。这与本文的结果是一致的。

重金属的吸附还受到 pH 值的影响。比如 pH > 6.2 时,水中 Pb 以 $Pb(OH)^+$ 占优势,而 Pb 的羟基络合物的形成会显著增加铅在高岭石上的吸附^[8]。本区水为弱碱性,更加导致铅难于以溶解态迁移。

对于沉积物的 Pb、Zn、Cu 含量(图 3),1、2 号样点受选矿厂排水的影响,Pb、Zn 均很高,但 Cu 不高(与背景值相差不大)。3 号样点 Cu 高,可见 Cu

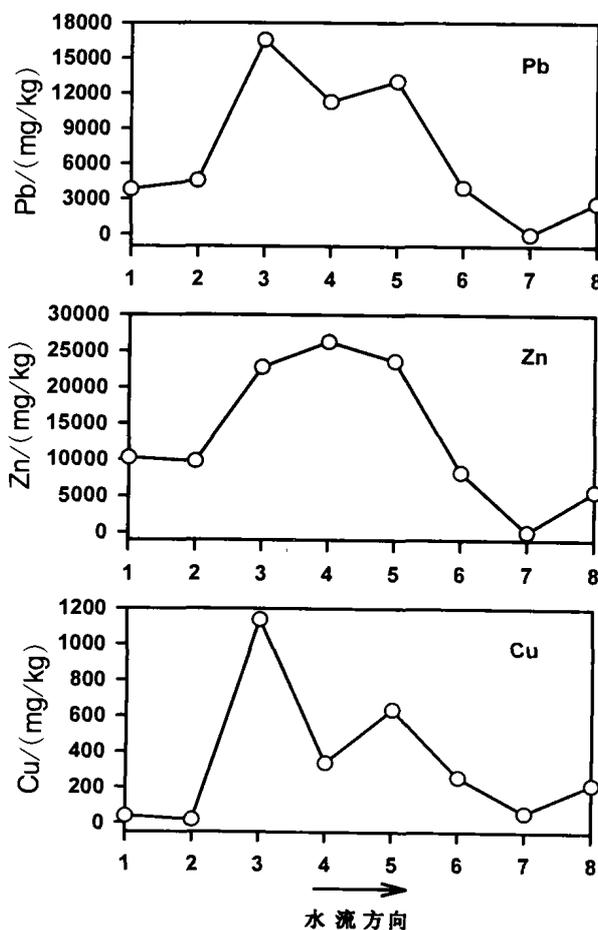


图 3 沉积物中 Pb、Zn、Cu 含量的变化趋势

Fig. 3. Variation trends of Pb, Zn and Cu contents in sediments.

主要来源于 3 号样点的上游。值得注意的是,3 号样点 Pb、Zn、Cu 都很高,说明其上游受矿山物质的影响很大。

月亮河(7 号样点)由于上游没有金属矿的影响,Pb、Zn、Cu 含量均很低,故可看作本区背景值。月亮河由于河水清澈、悬浮物少,汇入干流后使干流沉积物 Pb、Zn、Cu 含量降低,但降低幅度很小。

总的来说,水中的 Pb、Zn 在 6 号样点已降低到和作为背景值的 7 号样点相当,而沉积物在最远的 8 号样点仍大大高于本区背景值,这说明 Pb、Zn 主要随悬浮物迁移,并逐渐沉淀于沉积物中,这一途径对环境的影响比水中溶解态的影响大得多。

3.2 硫及硫同位素特征

本区沉积物硫的来源包括尾矿、废矿石、土壤中的有机、无机硫以及生物作用来源的硫。一般来讲,地表水中硫来源于大气降水所携带的硫以及土壤和岩石中溶解的硫酸盐^[10]。而在本区,水中硫还来源于尾矿和废矿石中硫化物矿物的溶解。

沉积物的总硫含量、水中 SO_4^{2-} 含量、硫同位素值列于表 2。

表 2 水及沉积物的 $S(SO_4^{2-})$ 含量及硫同位素值

Table 2. Sulfur (sulfate) and sulfur isotopes of water and sediments

样号	水		沉积物	
	SO_4^{2-} (mg/L)	$\delta^{34}S$ (‰)	S (%)	$\delta^{34}S$ (‰)
0	23.8	5.50		
1	170.7	10.01	17.95	+17.83
2	129.6	10.20	15.34	+18.15
3	141.2	16.32	7.68	+12.98
4	89.1	10.96	13.04	+16.51
5	91.4	13.45	6.94	+16.46
6	80.1	8.85	1.54	+15.40
7	112.4	9.76	0.17	-4.32
8	97.2	10.23	0.91	+13.60
土壤 1			200 ^①	-4.43
土壤 2			281 ^①	-1.41

注:①土壤 S 含量单位为 mg/kg。

水中 SO_4^{2-} 不易受吸附、沉淀等因素的影响,因而 SO_4^{2-} 影响范围通常大于重金属 Pb、Zn、Cu,被用来判断矿山水的影响^[11]。但本区为产煤区,且地层中含有石膏盐层,受高硫煤和石膏盐层的影响,干流与支流的 SO_4^{2-} 含量相当,河水中 SO_4^{2-} 含量变化不大(图 4),因而在本区,水中 SO_4^{2-} 含量可能不适合用来判断矿山水的影响范围。

1、2号沉积物硫含量最高,接近于矿石的含硫量 20%~30%^[6],硫同位素值也非常接近,说明沉积物中硫基本来源于尾矿、废矿石。而往下游,则逐渐有其他来源(如其他河流的悬浮物)硫的加入。由于支流(沉积物硫含量较低)的汇入,4、5、6、8号样的含硫量逐渐降低(图4)。8号样的沉积物含硫量最低,为 0.91%,但仍明显高于本区土壤的含硫量 200~281 mg/kg,说明在这一距离仍可以看出矿山的明显影响。

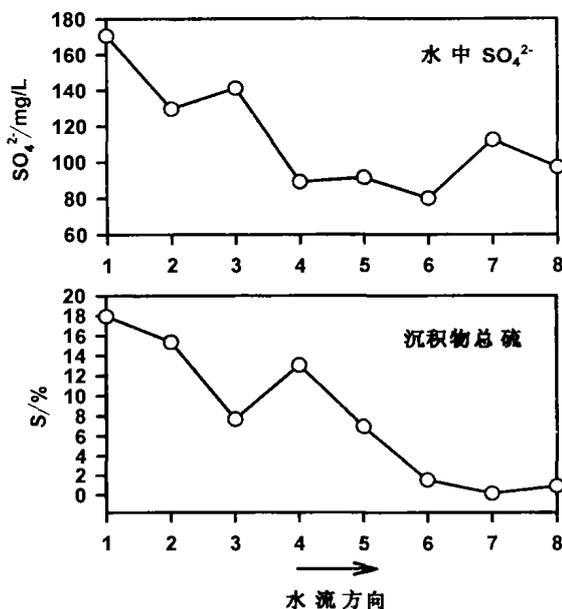


图4 水中 SO_4^{2-} 、沉积物总硫变化趋势

Fig. 4. Variation trends of SO_4^{2-} in water and total sulfur in sediments.

矿山来源的硫与其他来源的硫通常有不同的同位素组成,因此硫同位素方法可用来判断水体中硫的来源^[12]。

杉树林铅锌矿的闪锌矿硫同位素组成为 +16.10‰~+18.26‰,方铅矿为 +12.66‰~+13.70‰^[13]。1、2号样沉积物的 $\delta^{34}\text{S}$ 分别为 +17.95‰和 +15.34‰,相对于矿石富 ^{34}S 。根据硫同位素平衡分馏方程^[14],平衡条件下硫同位素有如下顺序:黄铁矿 > 闪锌矿 > 方铅矿。由此可以推断尾矿中的黄铁矿具有比闪锌矿、方铅矿更高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。由于在硫化物的氧化过程中,硫同位素分馏非常小,可以忽略不计^[15],说明沉积物中的硫除来源于闪锌矿、方铅矿外,还来源于黄铁矿,才能使1、2号沉积物具有较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 。

由于受到支流悬浮质的影响,干流沉积物 $\delta^{34}\text{S}$ 逐步降低(图5),但支流悬浮质少,其降低幅度不大。即使是8号样点,沉积物也主要保持了1、2号样点的同位素特征。

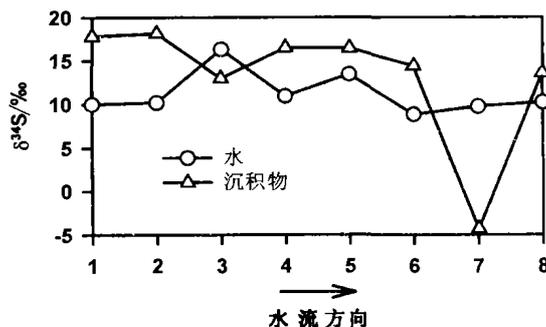


图5 水、沉积物中硫同位素变化趋势

Fig. 5. Variation trends of sulfur isotopes in water and sediments.

以外围土壤的 $\delta^{34}\text{S}$ (-4.43‰, -1.41‰)和7号支流沉积物的 $\delta^{34}\text{S}$ (-4.32‰)为对照值,可见受矿山物质影响的沉积物 $\delta^{34}\text{S}$ 明显较高,基本保持了矿山来源物质的特征。唯一 $\delta^{34}\text{S}$ 较低的样品是7号支流,其沉积物 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -4.32‰,与杉树林外围土壤的 $\delta^{34}\text{S}$ 相似,也与贵州煤的 $\delta^{34}\text{S}$ (-6.39‰)^[16]相近。这是因为7号样点上游无金属矿,沉积物硫主要来自土壤和煤,因而 $\delta^{34}\text{S}$ 较低。

本区及相邻地区大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 通常较低,如乌江大气降水为 -3.83‰^[17],泉水稍高,也仅为 +5.50‰。对比之下,干流及支流水的 $\delta^{34}\text{S}$ 都在 +10‰左右(图5),说明水中 SO_4^{2-} 除了来源于 $\delta^{34}\text{S}$ 较低的泉水和大气降水之外,还受到高 $\delta^{34}\text{S}$ 来源的影响。毫无疑问,矿山来源硫是一个高 $\delta^{34}\text{S}$ 来源。另一个高 $\delta^{34}\text{S}$ 来源是本区三叠系、二叠系灰岩层中高 $\delta^{34}\text{S}$ 的石膏盐层, $\delta^{34}\text{S}$ 为 +20‰^[18]。由于石膏盐溶解性强,主要影响水的硫含量及硫同位素组成,而不会影响河流的沉积物。在干流,矿山来源和石膏盐硫共同影响了水的硫含量及硫同位素特征,而对于支流,则可能主要受到石膏盐层的影响。

干流沉积物的 $\delta^{34}\text{S}$ 高于水的 $\delta^{34}\text{S}$,是由于沉积物的硫主要来源于高 $\delta^{34}\text{S}$ 的矿山物质;而支流样点(3号和7号)表现出相反的特征,其沉积物的 $\delta^{34}\text{S}$ 低于水的 $\delta^{34}\text{S}$,是由于沉积物硫主要来自低 $\delta^{34}\text{S}$ 的土壤(表2)和煤^[16]。这也说明本区可能

受到地层中石膏盐层淋溶作用的影响。由于石膏盐层通常具有较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,而支流沉积物的硫同位素较低,于是导致水的 $\delta^{34}\text{S}$ 高于沉积物。由此可见,在矿山的矿石 $\delta^{34}\text{S}$ 明显高于周围环境时,用沉积物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值来判断矿山物质对水系的影响范围是可行的。由于受到其他来源硫(煤、石膏盐层)的影响,水的硫含量及硫同位素变化不大,因而本区水的硫同位素和水中 SO_4^{2-} 一样,可能也不适合用来判断矿山水的影响。

4 结 论

(1)在杉树林矿山水下游 30 km 处,水中 Pb、Zn 含量已降至环境标准以下,和对照值相当。沉积物仍然受到矿山物质的影响,重金属含量明显偏高,影响直至北盘江。铅、锌主要随悬浮物迁移,

并逐渐沉降形成沉积物,这一途径对环境的影响比水中溶解态大得多。

(2)在水中,铅相对惰性,迁移距离小,而锌则相对活泼,迁移距离大。另外,在碳酸盐岩矿山水中,由于水被维持在弱碱性,硫化物矿物不易溶解,沉积物对水体的影响很小。

(3)沉积物的硫含量一直较高,远远高于对照值。沉积物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值保持了源区矿山物质硫同位素的特征。这显示受到了矿山来源的影响,因此,沉积物的硫含量、硫同位素可以用来评估矿山有害物质的影响。相比之下,本区矿山水可能受到地表石膏盐层淋溶作用的影响,其 SO_4^{2-} 含量、 $\delta^{34}\text{S}$ 值与支流相差不大,因而水中 SO_4^{2-} 、硫同位素可能不适合用来评估矿山物质的影响范围。

参 考 文 献

- [1] 栾兆坤,刘文新,汤鸿霄. 受酸性矿水污染河流中悬浮颗粒对铜的吸附特征[J]. 环境科学学报, 1998, 18(4): 385 ~ 391.
- [2] 何孟常,王子健,汤鸿霄. 乐安江沉积物重金属污染及生态风险评估[J]. 环境科学, 1999, 20(1): 7 ~ 10.
- [3] Paulson A J and Balistrieri L. Modeling removal of Cd, Cu, Pb and Zn in acidic groundwater during neutralization by ambient surface waters and groundwaters[J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 1999, 33: 3850 ~ 3856.
- [4] Schemel L E, Kimball B A and Bencala K E. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by mine drainage near Silverton, Colorado[J]. *Appl. Geochem.*, 2000, 15: 1003 ~ 1018.
- [5] Stromberg B and Banwart S. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size [J]. *Appl. Geochem.*, 1999, 14: 1 ~ 16.
- [6] 毛健全,张启厚,毛德明,等. 水城断陷构造演化及铅锌矿研究[M]. 贵阳: 贵州科技出版社.
- [7] Yanagsawa F and Sakai H. Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements[J]. *Anal. Chem.*, 1983, 55: 985 ~ 987.
- [8] 金相灿. 黄河中游悬浮物对铅、铜、锌、镉的吸附[J]. 中国环境科学, 1983, 3(4): 10 ~ 17.
- [9] 黄廷林,周孝德,沈晋. 渭河沉积物中重金属释放的动态实验研究[J]. 水利学报, 1994, (11): 52 ~ 58.
- [10] 储雪蕾. 北京地区地表水的硫同位素组成与环境地球化学[J]. 第四纪研究, 2000, 20(1): 87 ~ 97.
- [11] Gray N F. Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and groundwater[J]. *Environ. Geol.*, 1996, 27(4): 358 ~ 361.
- [12] Ostlund P, Torssander P and Morth C M, et al. Lead and sulfur isotope-dilution during dispersion from the Falun mining area[J]. *J. Geochemical Exploration*, 1995, 52(1-2): 91 ~ 95.
- [13] 陈士杰. 黔西滇东北铅锌矿床成因探讨[J]. 贵州地质, 1986, (3).
- [14] Ohmoto H, Rye R O. Geochemistry of hydrothermal ore deposits[A]. Barnes H L. [M]. New York: Wiley, 1979.
- [15] Taylor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48: 2669 ~ 2678.
- [16] 洪业汤,朱泳焯,张鸿斌,等. 燃煤过程硫同位素分馏效应及其环境意义[J]. 环境科学学报, 1993, (2): 240 ~ 243.
- [17] 洪业汤,张鸿斌,朱泳焯,等. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. 自然科学进展——国家重点实验室通讯, 1994, 4(6): 741 ~ 745.
- [18] Thode H G, Monster J and Dunford H B. Sulphur isotope geochemistry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, 25: 150 ~ 174.

THE MIGRATION OF LEAD, ZINC AND COPPER IN Pb-Zn MINING WASTE WATERS AND SULFUR ISOTOPE AS A TRACER

Zhang Guoping Liu Congqiang Yang Yuangen Wu Pan

(*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002*)

Abstract: The exploitation of mines generated mine tailings, which were piled on the ground and exposed to atmospheric conditions. The mine tailings can be a long-term source of contamination. Previous studies showed that the migration of heavy metals can be mitigated by carbonate rocks, so in this research, we investigated heavy metal and sulfur isotope characteristics of the downstream river by the Shanshulin Pb-Zn mine, which is located in Guizhou Province, a typical carbonate area in the world. The result shows that heavy metals in water decrease more quickly than in sediments. In contrast, sediments 30 km downstream still have high Pb and Zn contents. Sulfur characteristics indicate that in sediments close to the pile sulfur is mainly from mine tailings, whereas in sediments downstream it is also from other sources like soil and suspended matter in tributaries. Rain water and spring water do not have high $\delta^{34}\text{S}$ values (only -3.83‰ and $+5.50\text{‰}$, respectively). However, water of the main stem has a high $\delta^{34}\text{S}$ value around $+10\text{‰}$, and a tributary also has a similar $\delta^{34}\text{S}$ value of $+9.76\text{‰}$. It seems that gypsum layer ($\delta^{34}\text{S} = +20\text{‰}$) in this area is also a source of sulfur in water and contributes to the high $\delta^{34}\text{S}$ values of water. In conclusion, the environmental impact of mine tailings can be indicated by heavy metal and sulfur contents and sulfur isotopes of sediments. Whereas, heavy metal and sulfur contents or sulfur isotopes of water are possibly not good indicators for mine impact due to mitigation of carbonate rocks, sorption of heavy metals, as well as interference of gypsum layers.

Key words: mine water; heavy metal; sulfur isotope