

# 云南省抚仙湖流域帽天山磷矿区磷流失过程模拟研究\*

冯慕华<sup>1\* \* 1</sup> 郑锦<sup>2</sup> 李文朝<sup>1</sup> 潘继征<sup>1</sup> 柯凡<sup>1</sup> 张世涛<sup>2</sup>

(1 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京, 210008 2 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明, 650093)

**摘 要** 通过批平衡实验和土柱淋溶实验, 模拟在环境因子 (pH 值、降雨频度) 的影响下, 磷矿石、废土石和废渣中磷的释放规律。结果表明, 磷石膏和泥磷中磷的释放受 pH 值的影响较小, 维持较为恒定的高释放量。磷矿石、矿坑沉积物和废土石中磷的解吸受 pH 值影响, pH 值愈低, 愈有利于磷的释放; 当解吸溶液 pH 值为 3.50 时, 废土石和磷矿石中磷的释放量仍可达到  $2.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $3.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。间歇淋溶过程促进了磷矿石、废土石和磷石膏中磷的释放, 对废土石中磷的释放作用尤为显著, 干燥后再次降雨的释放量比初期降雨高出 3 倍。帽天山磷矿区大面积裸露的磷矿石剖面、废土石堆场和废渣堆场在酸性溶液的淋溶作用下能够产生大量的磷流失, 而且这个过程是持久的, 是抚仙湖水质下降的主要因素。

**关键词** 磷, 模拟酸雨, 磷矿。

国内外对磷矿开采开发所带来的环境问题已有较长时间的关注<sup>[1-4]</sup>, 目前应用较为广泛的磷释放模拟实验方法, 有批平衡实验<sup>[5-8]</sup>和土柱淋溶实验<sup>[9-12]</sup>, 分别用于揭示磷的静态和动态释放特征。

本文主要以酸性淋溶和干湿交替这两个典型的环境因子为重点, 通过批平衡实验和土柱淋溶实验, 模拟研究矿石、废土石和废渣中磷的释放规律, 揭示磷矿开发过程中磷污染的产生机制。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的采集与测定

于 2005 年 9 月, 在云南省澄江县帽天山磷矿区采集废渣、磷矿石和废土石样品。其中, 磷石膏和泥磷分别采自德安磷化厂和承坤化工厂; 沉积物样品采自废弃磷矿坑; 废土石样品为剥离的表土和围岩, 以磷矿层顶板和夹层剥离处的无粘性灰色粗粒土为主; 磷矿石采自尚未开采完的磷矿区。样品风干后, 经过粗碎、细碎、粗对滚、细对滚等步骤, 制成粒径 1 mm 粗粉; 再进行分样和细磨, 分别过 100 目和 200 目尼龙筛, 备用。

取过 200 目筛的样品, 80 °C 烘干 3 h 后, 将样品压制成直径  $\phi 30 \text{ mm}$ , 厚约 3 mm 的圆片, 采用 X 射线荧光法 (ZSX 100eX) 分析元素的组成。

取过 100 目筛干燥的矿坑沉积物、磷石膏、泥磷和废土石样品各 0.500 g, 对铝磷 (Al-P)、铁磷 (Fe-P)、闭蓄态磷酸盐 (O-P) 和钙磷 (Ca-P) 进行连续分级提取。每次提取结束, 以  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 10 min, 吸取上清液 10.0 mL 用钼锑抗分光光度法测定上清液中的磷含量。每组实验均做 2 个平行。采用土壤全磷法 (HCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消解) 测定总磷含量。

### 1.2 磷释放动力学实验

**水土比预实验** 取过 100 目筛的磷石膏、泥磷、矿坑沉积物和废土石样品进行水土比预实验, 以确定最大释放量的水土比。水土比依次设为: 5: 1, 10: 1, 20: 1, 30: 1, 40: 1, 50: 1, 100: 1, 200: 1, 500: 1, 1000: 1 和 2000: 1。按比例称取土样, 置于聚乙烯离心管中, 加入 20.0 mL 蒸馏水, 于往复振荡器上振荡 1 h, 以  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 10 min, 吸取上清液 10.0 mL 用钼锑抗分光光度法测定溶液中磷酸盐含量。每组实验均做 3 个平行。

**动力学平衡实验** 取磷石膏、泥磷、矿坑沉积物和废土石样品, 以最大释放量的水土比进行动力

2006 年 12 月 20 日收稿。

\* 国家自然科学基金项目 (40603023) 和中国科学院南京地理与湖泊研究所所长基金 (0600211001) 资助项目。

\* \* 通讯联系人, E-mail: mhfang@niglas.ac.cn

学平衡实验, 以获得解吸平衡时间. 分别振荡 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 168, 336, 504和 720 h, 在  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 10 min, 吸取上清液 10.0 ml, 用钼锑抗分光光度法测定溶液中磷酸盐含量. 每组实验均做 3 个平行.

pH 值对磷释放的影响 取磷石膏、泥磷、矿坑沉积物、磷矿石和废土石样品, 以最大释放量的水土比和解吸平衡时间, 进行 pH 值影响下磷的释放实验. 将蒸馏水分别调至 pH 2—8, 以不同 pH 值的蒸馏水作为萃取液, 测定振荡前后体系的 pH 值. 到达平衡时间后, 在  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 10 min, 吸取上清液 10.0 ml, 用钼锑抗分光光度法测定溶液中磷酸盐含量. 每组实验均做 3 个平行.

### 1.3 土柱淋溶实验

取粒径为 1 mm 的磷矿石、磷石膏和废土石样品进行降雨淋溶模拟实验. 每个样品做三组实验, 分别采用蒸馏水和 pH 值为 3.50 和 4.50 的模拟酸雨, 模拟酸雨溶液的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  的摩尔浓度比为 4:1.

土柱内样品的填充密度根据磷矿区的实际堆积情况确定, 土柱内径 90 mm, 填充次序由上而下为: 锥形鹅卵石分散层 50mm, 样品填充高度 300mm, 填充磷矿石 2.70 kg, 磷石膏 1.50 kg, 废土石 3.15 kg, 豆砂石过滤层 50mm. 降雨用蠕动泵控制, 以恒定速度出水, 降雨强度为  $0.1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 累计淋溶量为 1000 mm, 与抚仙湖流域帽天山矿区的年降雨量相近. 分别采用持续降雨和间歇降雨两种实验方式. 前者持续降雨 8 d, 后者通过间歇降雨模拟干湿季节交替对磷释放的影响, 先进行 8 d 持续降雨, 待样品中的水分在土柱中自然落干后, 再进行 8 d 降雨.

淋溶实验取样频率为 0, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 144 和 192 h, 待出水恒定后开始计时取样, 每次取 50 ml, 所得淋溶水样在  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 10 min, 取上清液 10.0 ml, 用钼锑抗分光光度法测定磷酸盐含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的化学组分

澄江县磷矿属于碳氟磷灰石, 含氟较高. 废土石和矿坑底部沉积物样品的氟含量也较高. 从表 1 可见, 总磷 (TP) 含量差异较大, 磷矿石 > 废土石 > 磷石膏 > 矿坑沉积物 > 泥磷. 无机磷中各样品的 Ca-P 含量均最高. 废土石、磷矿石以及矿坑沉积物中 Ca-P 含量相近, 在  $2.10\text{--}2.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  之间; 其次为磷石膏  $1.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 泥磷中 Ca-P 含量最低, 仅为  $0.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 其它形态无机磷的含量分布趋势与 Ca-P 相似.

表 1 样品的化学组分含量 (w%), 总磷及无机磷含量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

Table 1 The content of chemical composition (w%), concentration of total phosphorus and inorganic phosphorus forms in these sample

组分	矿坑沉积物	磷石膏	泥磷	磷矿石	废土石	组分	矿坑沉积物	磷石膏	泥磷	磷矿石	废土石	形态	矿坑沉积物	磷石膏	泥磷	磷矿石	废土石
$\text{P}_2\text{O}_5$	12.9	11.8	1.23	25.8	14.1	$\text{SiO}_2$	36.2	16.8	9.67	20.3	38.9	TP	9.25	10.99	2.26	13.15	12.89
CaO	12.4	32.8	28.6	35.8	17.8	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.11	1.19	0.09	1.28	4.23	AlP	0.80	0.65	0.23	0.41	0.56
MgO	1.26	2.16	0.187	0.57	0.893	$\text{Al}_2\text{O}_3$	14	3.46	0.49	3.76	8.11	FeP	0.69	0.044	0.019	0.50	0.19
$\text{CO}_2$	13.50	10.8	7.46	8.77	12.2	$\text{Na}_2\text{O}$	0.069	—	0.18	0.123	0.078	O-P	0.14	0.42	0.006	0.087	0.088
F	0.792	16.4	0.403	2.29	0.949	$\text{K}_2\text{O}$	2.14	1.79	0.13	0.588	1.47	CaP	2.10	1.19	0.38	2.28	2.29

### 2.2 磷解吸动力学过程

当水土比为 50:1 时, 各样品释放的磷含量趋于恒定, 因此, 实验的水土比确定为 50:1.

pH 值对样品中磷的释放有不同程度的影响 (图 1). 矿坑沉积物、废土石和磷矿石样品的磷释放量受 pH 值的影响明显. pH 2.50 时, 磷释放量分别为  $5.28 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $12.94 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $8.43 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ; 当 pH 为 3.50 时, 磷的释放量分别降为  $0.657 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $2.25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $3.15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ; 随着 pH 值继续增大, 磷的释放量趋于稳定. 48 h 平衡实验前后 pH 值的变化情况见图 2. 各个系统的 pH 值在 48 h 后达到稳定. 因此, 平衡时间确定为 48 h.

对于矿坑沉积物、废土石和磷矿石三种样品, 由于其属于同源物质, pH 值对其影响亦相似: 反应平衡后的 pH 值受解吸溶液 pH 值的影响较大, 酸性条件有利于碱性钙氟磷灰石溶解和磷释放; 三种样品对 pH 3.5 的酸性溶液具有一定的缓冲能力, 但磷释放量仍较大, 可见酸性沉降对废土石和磷矿石有很强的侵蚀作用。

在 pH 2.5—7.5 范围内, 泥磷中磷的释放量为  $11.77\text{--}14.76\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 磷石膏中磷的释放量为  $7.25\text{--}8.98\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 保持较为恒定的高释放量。泥磷和磷石膏实验系统的 pH 值基本不受解吸溶液 pH 值的影响, 说明这两种样品具有较强的 pH 值缓冲能力。解吸实验结果表明, 泥磷和磷石膏中所含磷易流失, 对所在水系造成磷污染。

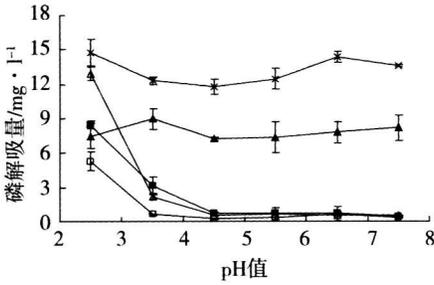


图 1 pH 值对不同样品磷释放的影响

□-矿坑沉积物 △-磷石膏 ▲-废土石 ×-泥磷 ■-磷矿石

Fig. 1 The patterns of phosphorus release at different pH

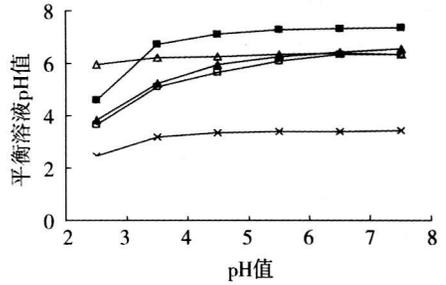


图 2 平衡溶液 pH 值的变化曲线

□-矿坑沉积物 △-磷石膏 ▲-废土石 ×-泥磷 ■-磷矿石

Fig. 2 The patterns of pH changing at different pH solution

### 2.3 不同 pH 值下模拟降雨淋溶对磷释放的影响

图 3 为磷矿石、废土石和磷石膏样品在模拟降雨淋溶作用下磷释放量的变化曲线。磷的释放过程特征为, 前期 (约 16 h) 快速释放, 后期平稳释放。在前期, 不同 pH 值的降雨对三种样品的淋溶作用相近, 而且磷的释放呈快速递减的趋势。淋溶时间 24 h, 磷矿石、废土石和磷石膏样品在 pH 3.50 的酸雨作用下淋溶出的磷浓度大于蒸馏水和 pH 4.50 两种淋溶条件; pH 3.50 的酸雨对磷矿石和废土石样品的淋溶作用尤为明显, 淋溶量比其它两种条件的淋溶量分别高出 2 倍和 1 倍。后期, 不同 pH 值的降雨对样品的淋溶效应较接近, 磷的释放过程趋于平缓。双阶段特性是由活性磷酸盐的快速溶解过程和  $\text{H}^+$  置换样品中的盐基离子而释放出磷离子的慢速释放过程决定的。在前期, 磷矿石、废土石和磷石膏表层的溶解态磷在水溶液作用下易于迁移; 并随着淋溶过程的延续, 易解吸的磷含量迅速降低, 溶液中的  $\text{H}^+$  作用于样品而释放出磷的过程开始起主导作用, 而且到后期, 在  $\text{H}^+$  的作用下样品中释放出的盐基离子提高了水土界面的 pH 值, 降低了磷的解吸速度和解吸量; 而淋溶实验进行到 24h 时还未达到反应平衡状态, 因此, 这个阶段  $\text{H}^+$  的作用最强, 磷释放量达到最高。

从图 3 可以看出, 废土石和磷矿石中磷的释放量相当, 淋溶后期大约为  $0.5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 而磷石膏中磷的释放量由淋溶初期的  $13\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  降到后期的  $8\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 维持较高的释放量。

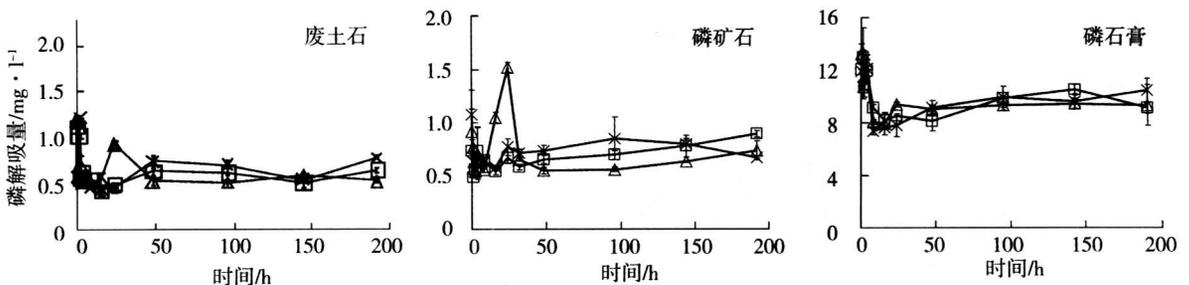


图 3 不同 pH 值的模拟降雨对磷流失的影响

×-蒸馏水; △-pH 3.50 酸雨; □-pH 4.50 酸雨

Fig. 3 The effect of acid rain on phosphorus release

## 2.4 间歇酸雨淋溶对磷释放的影响

干湿交替过程增加了各样品中磷的释放量。比较初期降雨和经过干燥期后再次降雨磷的释放量,再次降雨中三种样品的磷释放量均比初期降雨有不同程度的增加,磷的释放量变化曲线有较大的差异。再次降雨淋溶持续至 24 h 时,磷矿石和磷石膏样品中磷的释放量变化曲线也存在一个峰值,磷的释放量高于初期降雨的磷释放量。对废土石样品再次进行酸雨淋溶,磷的释放量比初期降雨增加了 3 倍,达到  $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。这是由于废土石不仅含有低品位磷矿石,还含有还原性硫化物,这些物质易于发生自然氧化而形成酸性物质,淋溶、风化和再淋溶过程促进了这个反应的进行。

综上所述,本文从帽天山磷矿区最典型的环境因子——酸性淋溶和干湿交替两个角度,模拟研究废弃磷矿区磷的流失规律,但对于造成磷释放的其它因素,如微生物作用、风化作用等还需要进一步的研究。而且对于酸性淋溶溶液的产生量和产生频率尚缺乏相应的数据,这要求进一步的现场调查。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 汤承彬,晋宁磷矿排土场磷流失模拟研究. 云南环境科学, 1996, 15 (2): 7—11
- [ 2 ] 施为光,杨菊仙,四川省清平地区磷矿废渣对水体的影响研究. 农村生态环境, 1997, 13 (2): 21—24
- [ 3 ] 吕贻锋,曹金绪,王占岐,磷矿山环境污染的形成与防治. 矿产保护与利用, 2002, 10 (60): 10—15
- [ 4 ] Salah A Taqieddin 约旦磷矿开采的环保问题. 化工矿山译丛, 1990, (2): 58—61
- [ 5 ] Dimiridou A, Ioannou A, Doukaki M, Preparation, Characterization and Sorption Properties for Phosphates of Hematite, Bentonite and Bentonite-Hematite Systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 97: 37—60
- [ 6 ] 王亚男,王红旗,舒艳,含磷污水淋滤条件下土壤中磷迁移转化模拟实验. 环境科学学报, 2001, 21 (6): 737—741
- [ 7 ] 晏维金,亢宇,章申等,磷在土壤的解吸动力学. 中国环境科学, 2000, 20 (2): 97—101
- [ 8 ] Valsami-Jones E, Ragnarsdottir K V, The Dissolution of Apatite in the Presence of Aqueous Metal Cations at pH 2—7. *Chemical Geology*, 1998, 151: 215—233
- [ 9 ] 吴颖娟,陈永亨,张汝国等,淋滤条件对矿物废渣中铊释放的影响. 环境化学, 2002, 21 (1): 78—82
- [ 10 ] 张宇峰,姚敏,邵春燕等,模拟酸雨对土柱中稀土元素迁移的影响. 环境化学, 2005, 24 (1): 379—382
- [ 11 ] Hodson M E, Langan S J. A Long-Term Soil Leaching Column Experiment Investigating the Effect of Variable Sulphate Loads on Soil Solution and Soil Drainage Chemistry. *Environmental Pollution*, 1999, 104: 11—19
- [ 12 ] McDowell R W, Sharpley A N, Approximating Phosphorus Release from Soils to Surface Runoff and Subsurface Drainage. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 508—520

## SIMULATION STUDY ON PHOSPHORUS RELEASE OF PHOSPHATE MINED LAND OF MAOTIANSHAN MOUNTAIN IN FUXIANHU WATERSHED

FENG Mu-hua<sup>1</sup>    ZHENG Jin<sup>2</sup>    LI Wen-chao<sup>1</sup>    PAN Ji-zheng<sup>1</sup>    KE Fan<sup>1</sup>    ZHANG Shi-tao<sup>2</sup>

(1 Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

2 Faculty of Land Resource and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

### ABSTRACT

Phosphorus release kinetics from phosphorite, overburden, and waste residues like gypsum and clay phosphorus on the effect of pH and rainy frequency were studied. The combination of batch balance experiments and column leaching was conducted in the present study. The results showed that the amount of P release from gypsum and clay phosphorus remained steady regardless the effect of pH. However, P release from phosphorite, overburden, and sediment were pH dependent. The removals of P from phosphorite and overburden on pH 3.5 solution were  $2.25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  and  $3.15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , respectively. And the results of column leaching showed that the removals of P from samples especially from overburden were increased when leaching again after drying process. It could be concluded that P release on phosphate mined land was huge and lasting.

**Keywords** phosphorus, simulation acid rain, phosphate mined land