

南方离子型稀土矿开采对地下水的影响及其监控

王炯辉,张喜,陈道贵,马肿

中国五矿集团公司,北京100010

摘要 南方离子型稀土矿是中国最重要的战略性资源,广泛分布于江西、广东和广西等南方省区,常呈离子状态吸附于黏土矿物中,具有中重稀土元素含量高、开采浸取工艺简单、成本低廉等特征。南方稀土矿开采过程对地下水产生重要影响,导致矿区周边地下水重金属、氨氮及硫酸根污染等环境问题愈发严峻。为此,借助自动化监测设备,在广东开展了地下水动态监测实验,实现了无线远程监测水中pH值、氨氮等关键指标的变化,并在此基础上提出了南方离子型稀土矿“绿色矿山”环境监控系统的概念,通过整合原地浸矿工艺、地下水无线远程监测系统及污染防控系统,依靠中央控制系统和自动化控制设备,控制南方离子型稀土矿开发对地下水的影响,为实现南方离子型稀土矿的绿色开发提供技术支持。

关键词 离子型稀土;地下水污染;氨氮;无线远程监测

中图分类号 X523

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.18.003

Influence of during south ion-absorbed-type rare earth deposit mining on groundwater and it's monitoring

WANG Jionghui, ZHANG Xi, CHEN Daogui, MA Chong

China Minmetals Corporation, Beijing 100010, China

Abstract Ion-absorbed-type rare earth deposit which is the most important strategic resource is distributed extensively in the south of China, such as Jiangxi, Guangdong and Guangxi provinces. It often exist in the form of ions absorbed in clay minerals, and is characterized by middle-heavy rare earth enrichment, simple mining and leaching process and low cost. However, groundwater pollution of heavy metal, ammonia nitrogen and sulfate are very serious during mining. Therefore, it is urgent to perform groundwater monitoring in the mine. In Guangdong province, we used automatic monitoring facilities to perform groundwater dynamic monitoring experiments and made significant progress. Through this research, we obtained changing values of key indicators in the water, i.e., pH value, ammonia nitrogen, etc. In this paper, we present a new green mine environment monitoring system in ion-absorbed-type rare earth deposit. The system integrating in-situ leaching process, system of groundwater monitoring with wireless data transmission, and the control system of environment pollution is to control the influence on groundwater during the mining of ion-absorbed-type rare earth deposit. It may provide technical support for achieving the goal of green mining.

Keywords ion-absorbed-type rare earth deposit; groundwater pollution; ammonia nitrogen; wireless monitoring on groundwater

南方离子型稀土矿富含中重稀土元素,是中国最具优势的矿产之一,也是助推国家战略新兴产业升级、维护国家资源与经济安全的战略性资源,极具稀缺性和长期不可替代

性。然而,由于南方离子型稀土广泛发育于岩体风化壳中,展布面积大、埋藏浅、矿质疏松、与地形关系密切,加之提取工艺简单、成本低廉,南方稀土私挖滥采现象极为严重,超限

收稿日期:2015-04-02;修回日期:2015-05-31

基金项目:中国五矿集团公司科技专项(2014ZX00X10)

作者简介:王炯辉,研究员,研究方向为矿产勘查开发,电子信箱:jhwang@minmetals.com.cn;张喜(共同第一作者),博士,研究方向为矿床学,电子信箱:zhang221223@163.com

引用格式:王炯辉,张喜,陈道贵,等.南方离子型稀土矿开采对地下水的影响及其监控[J].科技导报,2015,33(18):23-27.

生产、“搬山运动”等引发严重的环境破坏,对矿区及周边地下水造成严重影响,地下水的重金属污染、氨氮及硫酸根污染等水体污染问题愈发严峻,亟需开展矿区地下水监测与保护。因此,本文在分析总结南方离子型稀土矿特征、开采加工工艺的基础上,讨论稀土矿开采加工过程中引发的地下水污染问题,通过实验探索采区地下水中pH、氨氮等关键指标变化的实时动态远程监控。

1 南方离子型稀土矿特征及开采方法

南方离子吸附型稀土矿,又称风化壳淋积型稀土矿,广泛分布于江西、广东、福建、湖南、广西、海南、云南、四川等南方省区,是由含稀土丰度较高的母岩(花岗岩、火山岩、火山碎屑岩等)在南方温暖湿润的气候条件下,经物理化学作用、生物作用等表生作用,母岩中稀土矿物随原岩逐渐解体而形成稀土离子进入水溶液,水溶液在沿风化层孔隙向下渗滤过程中,稀土离子以水合离子或羟基水合离子状态吸附在下部风化层黏土矿物中富集而成。其稀土元素配分齐全,尤其是中重稀土含量高,中稀土和重稀土储量占世界的80%以上,是中国特有的宝贵稀土矿产资源,在世界高新技术产业中发挥着举足轻重的作用。

南方离子型稀土矿发育程度与岩石的矿物成分和表生作用密切相关,发育完整的矿床自上而下一般由腐殖层、黏土层、全风化层、半风化层和基岩组成。该类型矿床分布广(南方花岗岩风化壳普遍发育)、埋藏浅、矿质疏松,矿体厚度、品位等受微地形地貌控制显著,一般3~10 m,最厚可达30 m。离子型稀土矿是特殊的稀土矿物,不以化合物的形式存在,而是呈离子状态吸附于黏土矿物中^[1,2]。这些稀土易与强电解质交换而进入溶液,不需要破碎、选矿等工艺过程,直接浸取即可获得混合稀土氧化物,具有重稀土元素含量高、经济含量大、品位低、覆盖面广、多分布在丘陵地带、适于手工和半机械化开采、开采与浸取工艺简单的特征。

由于离子型稀土矿多赋存于花岗岩、火成岩等风化壳中,稀土品位低,且主要以离子态吸附于高岭土、长石、云母等黏土矿物表面,常规物理选矿无法使其富集为精矿,但很容易浸出提取。南方离子型稀土的开采加工先后经历了3种不同的工艺,即池浸、堆浸和原地浸矿工艺,对矿山环境治理与生态环境保护状况差别显著不同^[3]。

池浸是一种传统的露天开采异地浸矿技术,通常先砍伐地表植被,剥离矿体覆盖层,然后采掘矿石,将矿石搬入池中,并加入溶浸液,浸出稀土,浸矿后的尾矿被搬至堆弃地。堆浸也需要砍伐地表植被、剥离矿体覆盖层,将露天开采的矿石放入人造堆浸池中,并以硫酸铵溶液为浸取剂,草酸或碳酸氢铵为沉淀剂将稀土沉淀,其实质仍是池浸工艺,生产需要大量剥离地表土壤,这种“搬山运动”导致严重的植被破坏与水土流失,甚至严重的自然灾害,对矿区生态环境造成毁灭性破坏。据统计,池浸、堆浸工艺资源利用率只有35%~50%,每生产1 t稀土氧化物要破坏160~200 m²的地表植被,

剥离表土300 m³^[4]。

为此,“八五”期间,赣州有色金属研究所、长沙矿冶研究院、长沙矿山研究院集体攻关,开发了离子型稀土矿原地浸矿新工艺^[5],如图1所示。

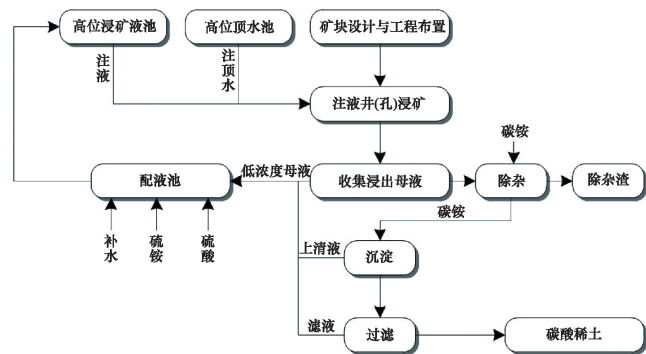
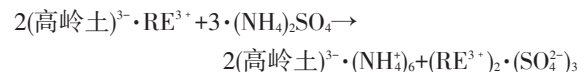


图1 离子型稀土矿原地浸矿工艺流程

Fig. 1 Process of in-situ leaching in ion-absorbed-type rare earth deposit

原地浸矿的基本原理是,吸附在黏土等矿物表面的稀土阳离子在到化学性质更活泼的阳离子H⁺、NH₄⁺时,被阳离子H⁺、NH₄⁺交换解吸而进入溶液,再利用沉淀剂将稀土离子沉淀分离出来。采用硫酸铵作为浸出剂时,其交换解吸化学反应方程式为



NH₄⁺离子吸附在土壤中,而硫酸稀土则进入母液中。收集到的母液,经除杂、净化、澄清、沉淀即可提取稀土。在矿体地表按一定距离开挖注液孔,将已配好的浸矿剂(硫酸铵)按一定的加液速度,通过注液管缓慢加注到每个注液孔中。浸矿剂借重力和毛细管作用,与矿石中的稀土离子进行置换反应,达到稀土浸出的目的。在矿体底部修建集液巷道,以充分回收浸矿液,防止浸矿液流失。

原地浸矿工艺在基本不破坏矿区地表植被的情况下,实现了稀土的高效提取,采选综合回收率达到80%以上,且劳动条件大为改善,生产效率高,生产成本低,环境友好,目前已成为离子吸附型稀土提取的主流工艺而被普遍推广应用。“十五”期间,又进一步针对全复式复杂类型离子矿,开发了原地浸矿工艺的人造底板、防渗漏及收液技术,取得了更好的效果。

2 离子型稀土矿开采对地下水的影响

2.1 氨氮及硫酸根富集

南方离子型稀土开发过程中大量使用硫酸铵、碳酸氢铵等浸矿化学药剂,会严重污染矿山周边水环境,对生态安全构成极大威胁,成为稀土行业的主要特征污染物之一^[6]。据统计,池浸工艺每生产1 t稀土氧化物会产生1000~2000 t废水^[4,7]。

池浸和堆浸过程中,硫酸铵、碳酸氢铵在参与完成浸矿反应以后,仍以 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 形式大量存在于浸析反应池中。 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 不仅会通过渗滤作用进入地下水体^[8,9],且在雨水冲刷和地表径流的作用下可能直接流入附近的河流^[10],导致水中氨氮、硫酸根的含量剧增,对水生生物产生巨大危害。此外,水中的氨氮还可在一定条件下转化成亚硝酸盐,若长期饮用这种水,其中的亚硝酸盐会与人体蛋白质结合形成强致癌物质亚硝胺,对人体和生物健康造成严重威胁^[11]。

原地浸矿工艺的浸矿剂注入量一般比池浸工艺要大的多,矿体中残留的浸矿剂成份也较高,废水中的氨氮含量严重超标,可高达3500~4000 mg/L,进入地下水和地表水循环后,将对周边生态环境造成很大影响^[4,12,13]。据文献[14]报道,在未采取任何地下水污染防治的情况下,广东某离子型稀土矿原地浸矿开采注液1500天后,矿体下游地下水中氨氮浓度由注液前的0.16 mg/L激增至66.2 mg/L,对周围水体和土壤环境造成巨大影响。

2.2 重金属污染

离子型稀土矿浸出液中除含有主要杂质离子 Al^{3+} 之外,还含有多种重金属离子^[15],如 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 等。原地浸矿工艺中,矿石中残留的浸矿剂在降雨的冲刷和淋滤作用下,将携带稀土和重金属离子的溶液带入下游水体^[16],且收集浸出液的集液沟若防渗处理不当,含重金属和稀土离子的废液可能污染地下水和土壤^[17,18]。陈志澄等^[19]对南方某稀土矿区环境水系中重金属的化学形态及迁移转化研究表明,矿区周围重金属Pb、Cd、Cu、Zn污染较为严重。

3 地下水无线远程监控实验

原地浸矿生产过程中,浸出液可能向设计采场外含矿含水层渗透、弥散,而且不可避免地有部分浸出液残留于矿体中,势必破坏周围水体和土壤环境,造成环境污染,如有的原地浸矿采场溪流水中稀土含量可达0.02 g/L,流域溪流水中氨氮浓度高达100 mg/L^[20]。然而,目前开展环境影响评价的企业多是定期采用人工测定的方法对矿区外围的地下水水质进行监测,当发现相应指标超标时可能已对环境造成一定的污染。因此,在稀土开采过程中需建立环境监控系统,实时监测开采过程对周围环境的影响,并及时实施保护措施。

地下水无线远程监测系统由硬件上的数据传输系统和数据中心的软件系统两部分组成,可将监测数据通过无线传输系统传输至数据监测中心,通过中心的监测管理软件实现数据的远程采集、远程实时监测和远程控制,并在数据中心完成数据的本地管理,如图2所示。硬件上的数据传输系统由传感器和无线数据终端组成,传感器部分包括可同时监测pH值、氨氮等参数的多参数水质监测仪。无线数据终端包括无线传输模块和无线传输模块供电电源,供电电源可采用太阳能+蓄电池供电模式,太阳能电池板通过吸收太阳能,给蓄电池补充电量,实现对无线传输模块的持续供电。

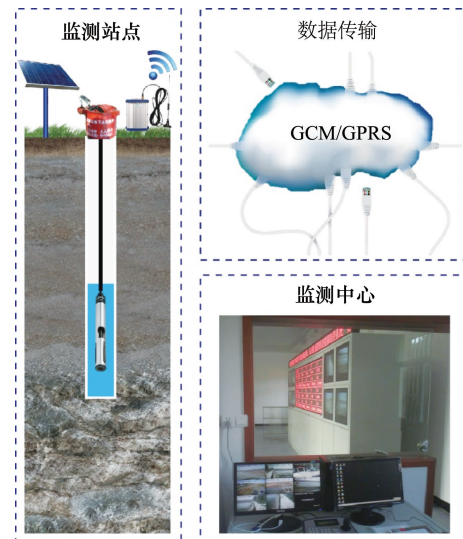


图2 广东八尺地下水无线远程监测系统

Fig. 2 System of groundwater monitoring with wireless data transmission in Bachi deposit, Guangdong

实验选用北京恒丰信泰科技有限责任公司研发的地下水无线远程监测设备,包括pH传感器、氨氮传感器、低功耗无线数据终端和太阳能供电系统,如图3所示。pH传感器型号W-PH-TP,pH值监测范围0~14,误差 $\pm 2\%$ 。氨氮传感器型号W-AM-AI,监测范围0.01~17000 mg/L,误差 $\pm 5\%$ 。低功耗无线数据终端型号为CTR-ITID-GPRS,支持Zigbee、ASK/FSK、GPRS、RS232、WIFI等多模通讯和Cognitive Radio认知无线电技术算法。太阳能供电系统采用12AH磷酸铁锂和外设控制开关等。数据中心的软件系统主要包括数据库和B/S客户端处理软件,其中,B/S客户端处理软件可在任何有互联网的地方通过IE浏览方式查看矿区监测点地下水的pH和氨氮指标,并可进行远程设参、远程更改监测频率和远程控制等。实验采用北京恒丰信泰科技有限责任公司开发的软件系统(<http://121.42.12.29:10006/>)。

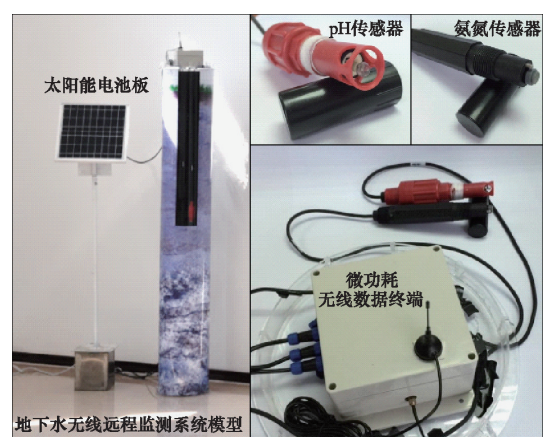


图3 地下水无线远程监测实验模型

Fig. 3 Model of groundwater monitoring with wireless data transmission

实验过程中,将实验模型各部分连接,pH传感器和氨氮传感器置于存有配置了一定浓度氨氮和pH溶液的钻孔模型(图3)中。无线数据终端电源接通后,pH传感器和氨氮传感器开始工作,监测频率设为10 min/次,传感器将检测数据传输至低功耗无线数据终端,再通过该终端的无线发射装置上传至水质监测平台,如图4所示。监测人员通过互联网访问该平台,可随时随地查看设备当前状态、溶液中pH含量、氨氮含量及各种图表信息。自2014-11-13—2014-12-10进行了不间断监测实验,期间不定期改变溶液中的pH值和氨氮浓度,以检测该监测系统的灵敏度,获取了大量监测数据(图4)。

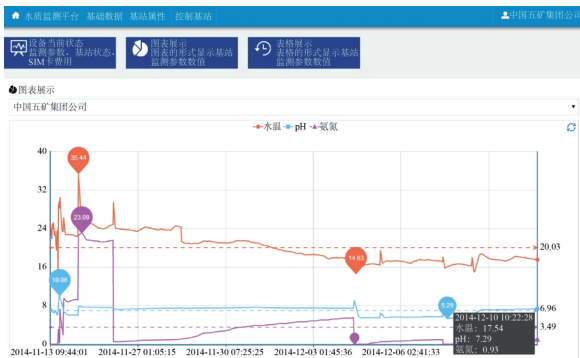


图4 地下水无线远程监测实验数据

Fig. 4 Test data of groundwater monitoring with wireless data transmission

同时,通过该系统中的外设控制开关,监测人员将稀土柱浸实验中向实验样品管中注液的水泵接入该系统,构建地下水监测与污染防控一体化模型,如图5所示。实验过程中,当发现溶液氨氮值超标时,通过手机或电脑等终端设备登陆水质监测平台,选择外设控制,即可实时控制水泵的开启与关闭。现场测试过程中,实时控制开关反应灵敏,终端设备操作后3 s内水泵即可完成响应。



图5 地下水无线远程监测实时控制系统

Fig. 5 Real-time control system of groundwater monitoring with wireless data transmission

实验结果表明,无线远程监控系统不仅可准确高效地实施地下水无线远程监测,直观反映地下水污染情况,还可通

过实时控制外设设备对可能发生的地下水污染进行快速响应,将在南方离子型稀土矿绿色高效勘查开发中发挥重要作用。

基于地下水无线远程监测系统,还可通过地下水氨氮浓度数值模拟,定量分析矿区开采前、开采中和开采后地下水中氨氮分布面积及运移趋势,以达到监控和预测氨氮在地下水中污染程度的目标。在此基础上,提出南方离子型稀土矿“绿色矿山”环境监测系统的概念,如图6所示。该系统整合原地浸矿工艺、地下水无线远程监测系统和环境污染防控系统,通过系统中感知单元的多种传感器,借助数据传输系统实时获取矿区及周边环境的动态信息,并依靠中央控制系统和自动化控制设备,感知单元发现环境变化超限后自动报警,通过远程控制启动环境污染防控系统,从而实现南方离子型稀土矿“绿色矿山”建设和环境保护。



图6 南方离子型稀土矿“绿色矿山”环境监控系统

Fig. 6 Environment monitoring system of green mine in the southern ion-absorbed-type rare earth deposits

4 结论

中国五矿集团结合南方离子型稀土矿勘查开发实践,在环境保护方面开展了地下水无线远程监测实验,并提出环境监控系统概念。研究表明,地下水无线远程监测系统可有效监测南方离子型稀土矿开采过程中产生的地下水污染,辅以远程控制系统,实现矿区环境监测与污染防控,为在有效保护生态环境的前提下合理开发利用宝贵的南方离子型中重稀土资源奠定基础。

参考文献(References)

- [1] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿述评[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(6): 641-650.
Chi Ru'an, Tian Jun. Review of weathered crust rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(6): 641-650.
- [2] Hannigan R E, Sholkovitz E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: Weathering of phosphate minerals[J]. Chemical Geology, 2001, 175(3-4): 495-508.
- [3] 汤询忠, 李茂楠, 杨殿. 我国离子型稀土矿开发的技术进步[J]. 矿冶工程, 1999, 19(2): 14-16.
Tang Xunzhong, Li Maonan, Yang Dian. Scientific and technical progress

- in development of China's ion-type rare-earths[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(2): 14-16.
- [4] 王国珍. 我国稀土采选冶炼环境污染及对减少污染的建议[J]. 四川稀土, 2006(3): 30-32.
Wang Guozhen. Contamination from rare earth ore mining, dressing and smelting, and suggestions on reduce contamination[J]. Sichuan Rare Earth, 2006(3): 30-32.
- [5] 汤洵忠, 李茂楠. 原地浸析采矿方法在离子型稀土矿的应用及其展望[J]. 湖南有色金属, 1998(4): 1-5.
Tang Xunzhong, Li Maonan. The application of the leach mining method in situ in ion-absorbed rare earth metal mine and its future[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1998(4): 1-5.
- [6] 普传杰, 秦德先, 黎应书. 矿业开发与生态环境问题思考[J]. 中国矿业, 2004(6): 21-24.
Pu Chuanjie, Qin Dexian, Li Yingshu. Discussion on issues related to mining development and ecological environment[J]. China Mining Magazine, 2004(6): 21-24.
- [7] 袁长林. 中国南岭淋积型稀土溶浸采矿正压系统的地质分类与开采技术[J]. 稀土, 2010, 31(2): 22-26.
Yuan Changlin. Leaching mining positive pressure system's geological classification and corresponding mining technology of Chinese Nanling illuviation rare earth[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 22-26.
- [8] 赵中波. 离子型稀土矿原地浸析工艺采矿及其推广应用值得重视的问题[J]. 南方冶金学院学报, 2000, 21(3): 179-183.
Zhao Zhongbo. In-situ leach mining of ion-absorbed rare-earth mineral and some problems in application and dissemination[J]. Journal of Southern Institute of Metallurgy, 2000, 21(3): 179-183.
- [9] Astrom M. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils[J]. Chemical Geology, 2001, 175(3-4): 249-258.
- [10] Johannesson K H, Lyons W B, Yelken MA, et al. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichment [J]. Chemical Geology, 1996, 133(1): 125-144.
- [11] 高志强, 周启星. 稀土矿露天开采过程的污染及对资源和生态环境的影响[J]. 生态学杂志, 2011, 30(12): 2915-2922.
Gao Zhiqiang, Zhou Qixing. Contamination from rare earth ore strip mining and its impacts on resources and eco-environment[J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(12): 2915-2922.
- [12] Sholkovitz E R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries[J]. Aquatic Geochemistry, 1995(1): 1-43.
- [13] Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effects[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (1): 67-77.
- [14] 柴西龙. 广东省大埔县五丰矿及扩大区稀土矿环境影响报告书[R]. 北京: 中材地质工程勘察研究院有限公司, 2013.
Chai Xilong. The EIS of Wufeng rare earth deposit in Dapu Country, Guangdong Province[R]. Beijing: Material Geological Engineering Exploration Academy Limited, 2013.
- [15] 张培善, 陶克捷. 中国稀土矿主要矿物学特征[J]. 中国稀土学报, 1985 (3): 1-5.
Zhang Peishan, Tao Kejie. Mineralogical characteristics of rare earth minerals in China[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth, 1985 (3): 1-5.
- [16] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1988, 89(1): 35-47.
- [17] Smedley P L. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England[J]. Geochemical et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 2767-2779.
- [18] Hirano S, Suzuki K T. Exposure, metabolism and toxicity of rare earths and related compounds[J]. Environmental Health Perspectives, 1996, 104 (Suppl1): 85-95.
- [19] 陈志澄, 赵淑媛, 黄丽彬, 等. 稀土矿山水系中 Pb、Cd、Cu、Zn 的化学形态及其迁移研究[J]. 中国环境科学, 1994, 14(3): 220-225.
Chen Zhicheng, Zhao Shuyuan, Huang Libin, et al. Chemical species and transport of Pb, Cd, Cu and Zn in aquatic system of rare earth mining area[J]. China Environmental Science, 1994, 14(3): 220-225.
- [20] 祝怡斌, 周连碧, 李青. 离子型稀土矿原地浸析水污染控制措施[J]. 有色金属: 选矿部分, 2011(6): 46-49.
Zhu Yibin, Zhou Lianbi, Li Qing. Water pollution prevention method for in-situ leach mining of ion-absorbed rare-earth mineral[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2011(6): 46-49.

(责任编辑 韩明星)

·学术动态·



中国科学技术协会

中国科协推出“抗日战场上的中国科学家”专栏

为纪念中国人民抗日战争胜利70周年,大力宣扬中国科学家在抗日战争中义无反顾、与祖国共赴危难、为挽救民族危亡付出自己宝贵的科学智慧乃至生命的崇高精神,中国科协与《科技日报》合作,推出“抗日战场上的中国科学家”专栏。

专栏以故事化的文字、图片为主体内容,以文说图、以图证史,以丰富、生动的故事,全景式呈现中国科学家投身救亡图存的民族大潮之中,为抗日战争的胜利所作出的牺牲与贡献。

中国科技网“抗日战场上的中国科学家”专栏链接:<http://www.wokeji.com/special/2015/000/7/>。