

·环境矿物学·

酸性矿山废水中石灰岩包壳作用研究

雷良奇, 林哲琼, 莫斌吉, 陈斯耐, 莫家, 史振环

(桂林理工大学 地球科学学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 研究石灰岩包壳作用有助于深入了解酸性矿山废水(AMD)在富含石灰岩的金属硫化物尾矿中的释放机制。采用 AMD 滞留浸泡石灰岩颗粒试料的实验方法, 研究在酸水饱和条件下石灰岩次生包壳的形成作用。研究表明, AMD 的 Fe 含量是影响石灰岩包壳作用的主因之一。在高 Fe 浓度(如 1 029~1 033 mg/L)的 AMD 中, 石灰岩颗粒表面可依次沉淀富 Al 相、石膏、纤铁矿(吸附 Zn、Cu 及 As 等), 发生石灰岩包壳/钝化作用, 使溶液维持酸性; 而在低 Fe 浓度(6.71~74.8 mg/L)的 AMD 中, 次生包壳难以生成, 石灰岩得以大量溶解释碱并充分中和溶液中的 H^+ , 使溶液达到中性。因此, Fe 硫化物含量较高(如 Fe 含量 10.62%、S 含量 5.70%)的石灰岩尾矿, 由于其氧化后可生成高 Fe 浓度的酸性水而导致石灰岩包壳作用, 具有释放 AMD(及重金属)的危险, 应注意防控。

关键词: 硫化物尾矿; 酸性矿山废水; 石灰岩包壳作用; 滞留浸泡实验

中图分类号: X141; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)03-0553-10

Armoring effect of limestone in acid mine drainage: Static immersion experiments

LEI Liang-qi, LIN Zhe-qiong, MO Bin-ji, CHEN Si-nai, MO Jia and SHI Zhen-huan

(Faculty of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The study of armoring effect is helpful to understanding the mechanism of acid mine drainage (AMD) releasing from limestone-rich metal sulfide tailings (limestone tailings). By performing static experiments of AMD immersing limestone particle materials, the authors studied the formation of secondary armor under acid water saturation condition, similar to the circumstances in acidified tailings. The results show that Fe content in AMD may be one of the main factors affecting the armoring effect of limestone. In high Fe concentration AMD (1 029~1 033 mg/L), the order of secondary precipitants is Al-rich phase→gypsum→lepidocrocite (adsorbing Zn, Cu and As) on the surface of limestone particles, and the precipitants make the limestone armored/passivated, causing the solution to maintain acidity. By contrast, in low Fe concentration AMD (6.71~74.8 mg/L), the secondary armor may not form, therefore limestone can be dissolved and release a large amount of CO_3^{2-} , which fully neutralizes H^+ in solution, so that the solution can reach neutral circumstances. Based on this study, the authors hold that the limestone tailings with high Fe sulfide content (e.g. Fe 10.62%, S 5.70%) could have a higher risk of releasing AMD (and heavy metals), because the tailings could produce the acid water with high Fe content through oxidation and the armoring effect of limestone could occur easily.

Key words: sulfide tailings; acid mine drainage; limestone armoring effect; static immersion test

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41272394, 40972220)

收稿日期: 2015-08-23; 接受日期: 2015-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272394, 40972220)

作者简介: 雷良奇(1957-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境地质学及矿床学研究, E-mail: leilq@glut.edu.cn

石灰岩次生包壳作用(armoring),是指石灰岩/ CaCO_3 与酸性矿山废水(acid mine drainage,简称 AMD,主要由尾矿中金属硫化物氧化产生)的反应产物沉淀附着在石灰岩表面形成包裹层或隔离层,从而阻止酸碱中和反应继续进行,使石灰岩“钝化”(passivation)(Booth *et al.*, 1997; Soloer *et al.*, 2008)。由于包壳作用,即便是酸中和能力较强的石灰岩尾矿(即富含石灰岩的金属硫化物尾矿),也具有发生 AMD 释放污染的可能性。例如,在我国南岭石灰岩地区的有色金属矿山,石灰岩尾矿(方解石型尾矿)常出现酸化及 AMD 污染现象(雷良奇等, 2010),其主要原因之一,就是在尾矿的氧化/酸化层中发育石灰岩/方解石被次生纤铁矿及石膏包裹而形成包壳结构,这种包壳的生成使得尾矿中石灰岩的实际酸中和能力显著降低(雷良奇等, 2011, 2014, 2015)。

关于石灰岩包壳作用,目前主要是采用 AMD 流动淋滤实验(column experiment)方法进行研究,以了解石灰岩地沟(limestone drains)处理 AMD 的时效性(Hammarstrom *et al.*, 2003; Santomartino and Webb, 2007; Soler *et al.*, 2008; Offeddu *et al.*, 2015),而对于在 AMD 滞流浸泡条件下石灰岩次生包壳作用的研究还比较少见。本文采用 AMD 滞留浸泡石灰岩的实验方法,研究在酸水饱和条件下(如酸化尾矿环境)石灰岩次生包壳形成的主要影响因素以及次生包壳的特征(结构构造、矿物成分和生成顺序以及重金属分布)和形成机制,为有色金属矿山石灰岩尾矿源的 AMD(及重金属)污染防治提供依据。

1 样品采集及实验准备

1.1 原水样采集

广西南丹大厂锡石-硫化物矿尾矿中的硫化物以黄铁矿和磁黄铁矿为主,并且 Fe(平均 10.62%)、S(平均 5.70%)含量均较高(王雅静等, 2007; 雷良奇等, 2011),具备产生高 Fe 浓度 AMD 的物质基础。AMD 水样采自大厂铜坑矿区。在铜坑矿区,可见有大量石灰岩尾矿/废石随意堆放于露天场地。尾矿中硫化物氧化强烈,AMD 不断从尾矿堆中渗出,并汇集于地形低洼处,形成“酸水湾”。在各汇水洼地,现场测试 AMD 的 pH 值、EC(电导率)等参数,并分别采集 4 个不同颜色及 pH 值的 AMD 水样,样品编号分别为 N002(无色, pH = 3.24)、N004(浅黄

色, pH = 2.89)、N003(棕红色, pH = 2.32)以及 N005(深棕红色, pH = 2.02)。每个水样采取量为 2 L,并经 24 h 澄清后作为实验原水样备用。

1.2 原试料采集及制备

在铜坑矿区地表采集赋矿的石灰岩围岩(泥盆系上统榴江组, D_3l)作为浸泡实验试料。在石灰岩露头上,用稀盐酸滴测,选取起泡较强烈的石灰岩(CaCO_3 含量较高)部位,敲取块样,并注意敲除岩石表面风化层,获得新鲜块样。室内将块样破碎,首先过 20 目筛(尾矿粒度),并充分混合、取缩分样 900 g;然后在双目镜下挑选,去除样品杂质,并进一步用粉晶 X 衍射分析检测,以确保实验所用试料是未经风化及蚀变的石灰岩。

1.3 浸泡实验及分析测试

取容积为 2 L 的聚乙烯瓶 4 个作为浸泡实验样瓶。样瓶经去离子水洗净晾干后,在每个样瓶内分别放入石灰岩原试料 200 g,然后分别注入经澄清后的 AMD 原水样 1 L,最后,旋上瓶盖,开始浸泡实验计时。实验样瓶静置在室内通风环境,每周定时翻动样瓶,并记录样瓶内试料、水样的变化以及反应沉淀物等情况。

浸泡实验时间为 19 周(3 192 h),比前人所做石灰岩 AMD 流动淋滤实验的时间 48 h(Hammarstrom *et al.*, 2003)和 1 110 h(Santomartino and Webb, 2007)有所延长,以使次生包壳的矿物成分及结构构造达到或接近稳定状态,便于观测分析。实验结束后,测试样瓶内上层澄清液的 pH 值、EC 等参数;然后取出浸泡试料样品,经室内风干后,分别装入聚乙烯塑料袋内封口,低温(5℃)保存,备用分析。

取风干试料制作成砂光片进行显微镜观察、电子探针(JXA-8230)分析,并用风干试料进行 X 荧光光谱(仪器型号 ZSX Primus II)、X 衍射(X'Pert Pro)以及场发射扫描电镜(S-4800)分析和观测。上述工作在桂林理工大学地球科学学院及材料科学学院完成。此外,水样的元素含量用 ICP-MS 分析,由有色金属桂林矿产地质测试中心(MA2013000724E)完成。

2 实验结果

2.1 实验水样、试料特征及其变化

2.1.1 水样

根据 pH 值及金属元素含量可将实验原水样分为两组(表 1): A 组水样,包括水样 N002(pH =

3.24)和 N004(pH = 2.89); B 组水样,包括水样 N003(pH = 2.32)和 N005(pH = 2.02)。与 A 组水样相比较,B 组水样中 Fe 含量显著较高,As、Cd、Pb、Zn、Al 含量也较高;两组水样中 Cu、Mn 含量差异不大(表 1)。与矽卡岩型 Ag-Pb-Zn 矿(Labastida

et al., 2013)及硫化物铜矿(Iakovleva *et al.*, 2015)尾矿渗出的 AMD 相比较,B 组水样的 Fe 含量明显较高,As 也较高,Al 及 Zn、Cu 则明显较低,属于高 Fe 浓度 AMD(表 1)。

浸泡实验前后水样对比(表 2)可见,各水样的颜

表 1 原水样 pH 值及元素分析结果
Table 1 pH values and metal values in initial water samples

样品编号	水样颜色	pH	Fe	Al	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn
A 组水样										
N002	无色	3.24	6.71	1.24	0.004	0.073	0.005	10.90	0.120	2.31
N004	浅黄色	2.89	74.8	0.32	0.280	0.018	0.023	2.12	0.014	0.50
B 组水样										
N003	棕红色	2.32	1 029	3.54	64.9	1.14	0.250	22.0	0.120	1.92
N005	深棕红色	2.02	1 033	3.56	65.7	1.15	0.260	22.3	0.120	1.94
AMD1		2.18	705	22.0	34.0	1.40	-	165.0	-	-
AMD2		2.60	911	-	-	-	-	2 080	108	-

注: AMD1 源自矽卡岩型 Ag-Pb-Zn 矿尾矿(Labastida *et al.*, 2013);AMD2 源自硫化物铜矿尾矿(Iakovleva *et al.*, 2015)。

色均无明显改变,但水样的 pH 及 EC 值则发生了变化:A 组水样由实验前的酸性(pH 分别为 3.24 和 2.89)变为中性(pH 分别为 7.35 和 7.43),同时 EC 值(和 TDS、SAL)降低;而浸泡后 B 组水样仍保持酸性(pH 分别为 3.23 和 3.01,略有升高),EC 值(和 TDS、SAL)降幅较大。上述结果表明,实验结束时 A 组水样中 H⁺ 已被石灰岩试料完全中和,而 B 组水样中 H⁺ 仅部分被中和,水样仍维持酸性;B 组水样中 EC 值的大幅降低,表明原水样中有大量的盐类和离子成分(如 SO₄²⁻、重金属离子等)以及其他杂质沉淀析出。

2.1.2 试料

实验原试料为浅灰色(颜色代号 N7),呈砂状,颗粒表面洁净(图 1a)。A 组水样浸泡后的试料(简称 A 组试料)样品编号为 TN002 和 TN004,颜色分别为淡黄褐色(10YR 6/2)及中黄橙色(10YR 5/4),沉淀物少见,试料颗粒无胶结现象(图 1b、1c)。B 组水样浸泡后的试料(简称 B 组试料)样品编号为 TN003 和 TN005,颜色分别为浅褐色(5YR 5/6)及中

表 2 浸泡前后水样的颜色及参数对比

Table 2 Colors and parameters of initial and terminal water samples

样品编号	水样颜色	pH	EC/ mS·cm ⁻¹	TDS/ g·L ⁻¹	SAL/ 10 ⁻¹²
原水样					
A 组 N002	无色	3.24	2.71	1.36	1.40
N004	浅黄色	2.89	3.55	1.77	1.86
B 组 N003	棕红色	2.32	19.10	9.54	11.30
N005	深棕红色	2.02	15.50	7.73	9.01
浸泡后水样					
A 组 FN002	无色	7.35	1.04	0.52	0.50
FN004	浅黄色	7.43	2.55	1.28	1.32
B 组 FN003	棕红色	3.23	6.86	3.48	3.82
FN005	深棕红色	3.01	6.34	3.17	3.46

注: EC—电导率,TDS—溶解固溶体,SAL—盐度。

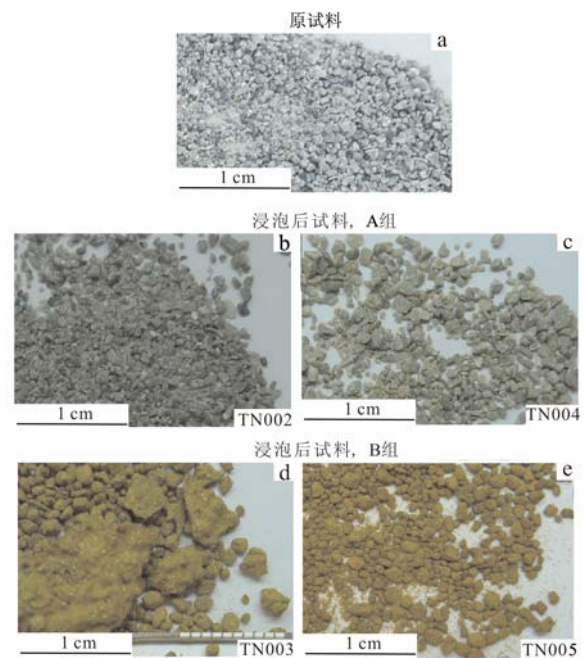


图 1 试料特征对比

Fig. 1 Characteristics of experimental materials

褐色(5YR 4/4),沉淀物大量发育并包裹、胶结试料颗粒(图 1d、1e)。

2.2 试料的组分

X 衍射分析(使用 Cu K α_1 , 测试条件: 40 kV, 55 mA, 2 θ 范围 5°~ 80°)结果(图 2)表明, 原试料的主要成分为方解石, 属于较纯的石灰岩(图 2a); A 组试料的成分仍以方解石为主(图 2b、2c), 仅在样品 TN004 中出现少量石膏(图 2c); B 组试料中石膏大量生成, 但仍可见少量方解石(图 2d、2e)。

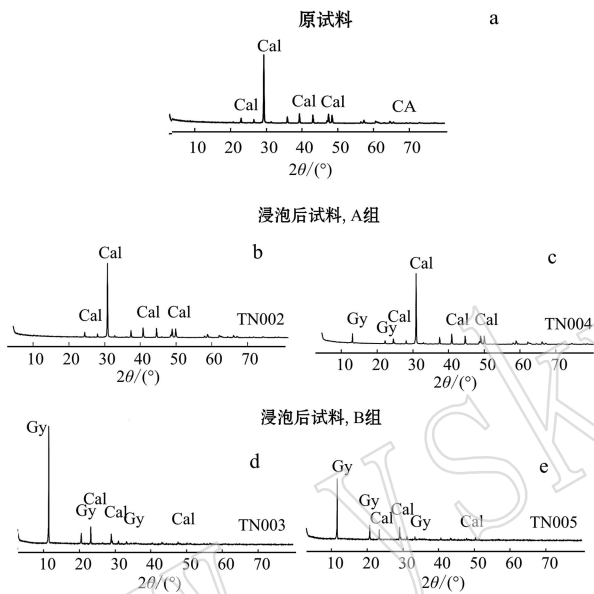


图 2 试料粉晶 X 衍射曲线对比

Fig. 2 Mineral components of experimental materials by X-ray diffraction analysis
Cal—方解石; Gy—石膏
Cal—calcite; Gy—gypsum

X 荧光光谱分析结果(表 3)显示, 原试料中 Ca 含量较高, CaO 值达 55.5%, 高于一般石灰岩的 CaO 含量 53.8% (路凤香等, 2002), 亦表明原试料为较纯的石灰岩, 与 X 衍射分析结果吻合; A 组试料的成分与原试料的成分比较接近(A 组试料中 CaO 略高), 变化不明显; B 组试料的成分与原试料的成分差异显著, 主要表现为 B 组试料的 CaO 显著降低, 而 Fe₂O₃ (富 Fe 相)则大幅增加。

综合上述, 经过 AMD 浸泡后, A 组试料基本保持原试料的成分, 无显著变化; 而在 B 组试料中则出现了两种次生产物, 即石膏和富 Fe 相, 后者未被 X 衍射分析检出, 表明其结晶程度较低; B 组试料中仍存在原试料石灰岩(方解石)残余。

2.3 次生包壳结构

在电子显微镜下观测(图 3), 原试料颗粒的边缘较为平滑(图 3a); A 组试料颗粒边部出现锯齿状、港湾状溶蚀现象(图 3b、3c); 在 B 组试料颗粒的截面上明显可见两层包壳结构, 即由深灰色内核→浅灰色内层包壳→白色外层包壳组成(图 3d、3e)。

电子探针定量分析结果(表 4)显示, B 组试料颗粒的内核成分以 CaO 为主, 并与石灰岩原试料的 CaO 含量(表 3)接近, 因此 B 组试料颗粒的内核应为原试料残余; 内层包壳以 CaO、SO₃ 为主, 平均摩尔比值 Ca/S = 1.19, 与石膏(CaSO₄·2H₂O, Ca/S = 1)接近; 外层包壳则以富 Fe 相(Fe₂O₃)为主。

经成分对比分析(表 5)可见, 上述富 Fe 相的 SO₃ 及 Fe/S(摩尔比值)明显有别于施威特曼石[schwertmannite, 其化学式为 Fe₈O₈(OH)₆(SO₄)](Bigham *et al.*,

表 3 试料成分 X 射线荧光光谱分析结果

w_B/%

Table 3 Experimental materials components by X-ray fluorescence spectra analysis

样品样号	原料料	A 组试料		B 组试料		复测	
	CA	TN002	TN004	TN003	TN005	TN004	TN003
SiO ₂	10.80	10.70	10.50	6.50	5.60	10.50	8.20
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.01
Al ₂ O ₃	2.63	2.60	2.72	1.71	1.60	2.72	1.10
Fe ₂ O ₃	0.59	0.59	0.98	29.10	30.10	0.98	26.90
MnO	0.06	0.13	0.12	0.06	0.07	0.12	0.09
MgO	0.64	0.67	0.63	0.19	0.17	0.64	0.10
CaO	55.50	58.50	58.40	27.80	27.60	58.40	29.80
Na ₂ O	0.12	0.11	0.12	0.16	0.18	0.11	0.05
K ₂ O	0.67	0.63	0.64	0.13	0.11	0.63	0.21
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.04	0.3	0.32	0.03	0.31
总计	71.05	73.97	74.15	65.98	65.78	74.13	66.77

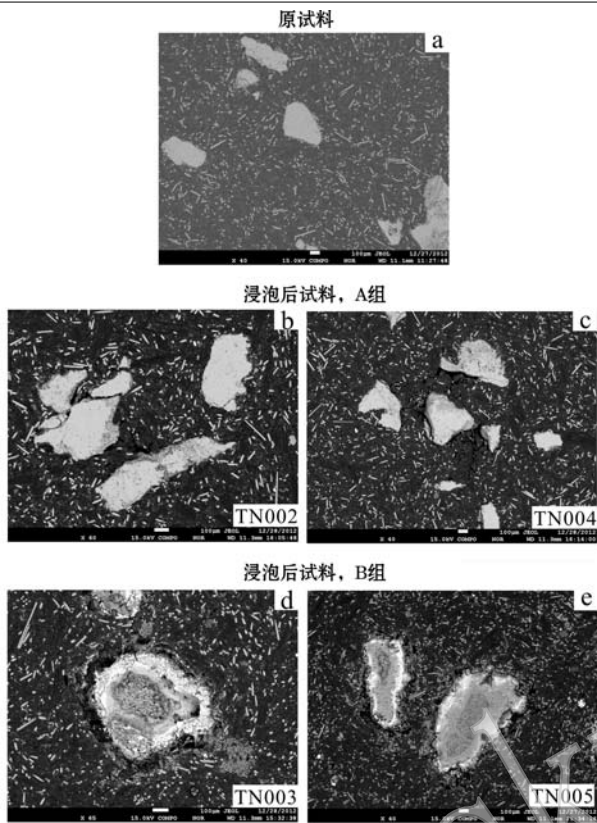


图 3 试料颗粒结构对比的电子显微镜照片
Fig. 3 Structure of experimental materials particles shown by electron microscope photos

1994; Yu *et al.*, 1999), 即施威特曼石的 SO_3 明显较高, Fe/S 值较低, 而接近于酸化石灰岩型尾矿中发育的纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$) (雷良奇等, 2014, 2015)。因此, B 组试料中所出现的富 Fe 相外层包壳可能主要由纤铁矿组成。

场发射扫描电镜分析结果(图 4)显示, B 组试料颗粒表面发育的富 Fe 相(以 FeO 为主)呈绒球状, 附着在板状石膏(以 CaS 为主)的表面, 并且交代石膏(图 4b), 这表明富 Fe 相应晚于石膏生成/沉淀, 形成纤铁矿外层包壳。

2.4 次生包壳中元素分布

由图 5 可见, 从 TN005 试料的外层包壳至内核, 由 Fe_2O_3 (外层纤铁矿) \rightarrow SO_3 、 CaO (内层石膏) \rightarrow Al_2O_3 (富 Al 相) \rightarrow CaO (内核石灰岩) 呈近于对称的带状分布(图 5b、5c)。图 6 进一步揭示, 围绕该试料的内核(Ca 、 C 富集)向外, 元素由 Al \rightarrow Ca 、 S (内层石膏) \rightarrow Fe 、 O (外层纤铁矿) 呈环带状分布。在上述分带中, 富 Al 相靠近石灰岩表面而富 Fe 相则离石灰岩表面较远(图 6d、6f), 两者呈非共沉淀关系; 但富 Al 相及富 Fe 相中 SO_3 含量均明显较低(图 5b), 表明两者都不属于羟基硫酸盐(hydroxysulfate), 而可能属于氢氧化物(oxyhydroxides)。本文前述已表明试料外层富 Fe 相包壳的主要成分为纤铁矿即 Fe 氢

表 4 B 组浸泡试料电子探针分析结果

$\omega_B/\%$

Table 4 Components of terminal experimental materials of group B by electron microscope analysis

	原试料		试料内核		试料内层包壳		试料外层包壳	
	$n = 17$		$n = 5$		$n = 10$		$n = 11$	
	平均值	方差	平均值	方差	平均值	方差	平均值	方差
SiO_2	0.678	0.795	0.337	0.414	0.631	0.469	0.900	0.247
Al_2O_3	0.491	0.784	0.227	0.348	0.327	0.214	1.250	0.687
Fe_2O_3	0.291	0.337	0.848	0.296	1.980	1.120	68.100	4.940
MnO	0.073	0.101	0.055	0.058	0.028	0.029	0.077	0.055
MgO	0.555	0.336	0.407	0.261	0.155	0.095	1.440	0.729
CaO	53.900	4.660	50.700	4.120	32.300	5.240	1.070	0.553
Na_2O	0.008	0.010	0.033	0.030	0.019	0.007	0.011	0.016
K_2O	0.103	0.179	0.017	0.023	0.061	0.053	0.033	0.024
SO_3	0.056	0.108	0.441	0.447	38.700	10.200	3.990	1.820
ZnO	0.024	0.029	0.032	0.039	0.031	0.034	0.564	0.195
CuO	0.022	0.028	0.008	0.014	0.023	0.029	0.276	0.167
总和	56.20		53.11		74.26		77.71	
Fe/S (摩尔比)	3.13	0.60	1.93	0.66	0.05	0.11	21.30	11.8

注: n —测试点数。

表 5 B 组试料中富 Fe 相与氧化尾矿中的纤铁矿和施威特曼石成分对比

 $w_B/\%$

Table 5 Component of Fe-rich phase in B group materials contrasts with that of lepidocrocite and schwertmannite

	富 Fe 相*		黄沙坪纤铁矿 ^f		巴里纤铁矿 ^g		施威特曼石	
	$n = 11$		$n = 7$		$n = 11$		PY4 ^a	PI3 ^b
	平均值	方差	平均值	方差	平均值	方差		
SiO ₂	0.900	0.247	0.648	0.124	0.973	0.468	*	0.08
Al ₂ O ₃	1.250	0.687	0.526	0.354	0.552	0.286	*	*
Fe ₂ O ₃	68.10	4.94	60.70	6.84	64.20	5.490	62.6	67.3
MnO	0.077	0.055	0.930	0.085	0.927	0.129	*	*
MgO	1.440	0.729	0.016	0.031	0.010	0.010	*	0.01
CaO	1.070	0.553	0.024	0.009	0.024	0.012	*	0.02
Na ₂ O	0.011	0.016	0.037	0.039	0.101	0.077	*	0.10
K ₂ O	0.033	0.024	0.020	0.020	0.023	0.019	*	0.01
SO ₃	3.990	1.820	5.030	1.730	4.580	1.840	12.7	14.7
ZnO	0.564	0.195	0.879	0.164	0.857	0.129	*	*
CuO	0.276	0.167	0.060	0.075	0.055	0.044	*	*
总和	77.71		68.87		72.30			
Fe/S(摩尔比)	21.3	11.8	13.6	5.3	15.5	4.6	4.9	4.6

注: n —测试点数. * B 组浸泡试料外层包壳中的富含 Fe 的沉淀物相; ^f 湖南黄沙坪 Pb-Zn 矿氧化尾矿中产生的纤铁矿(雷良奇等, 2014); ^g 广西大厂巴里 Sn 多金属矿氧化尾矿中产生的纤铁矿(雷良奇等, 2015); ^a 据 Bigham 等(1994); ^b 据 Yu 等(1999)。

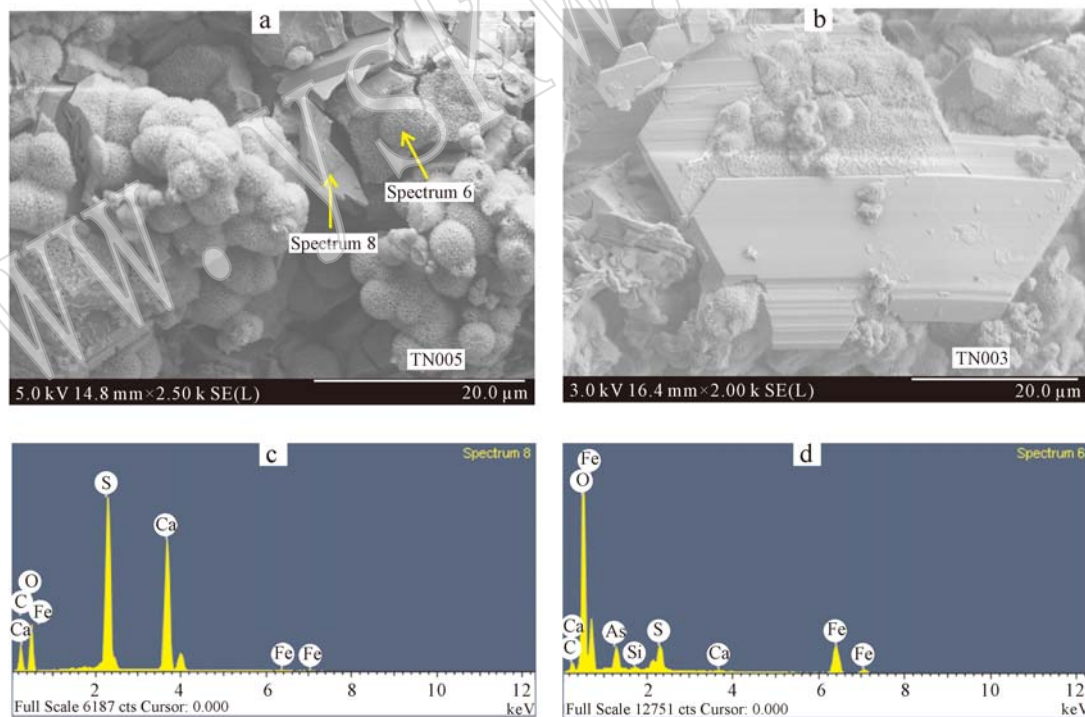


图 4 次生沉淀物的场发射扫描电子显微形貌及成分对比

Fig. 4 Shapes and components of secondary participates by field emission scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer

a—试料颗粒表面次生绒球状和板状石膏; b—绒球状沉淀物附着在石膏表面或交代石膏; c—板状石膏能谱分析, 照片 a 中测点 Spectrum 8; d—绒球状沉淀物能谱分析, 照片 a 中测点 Spectrum 6

a—fluff sphere-like and tabulate gypsum on the surface of limestone particle; b—fluff sphere-like participates precipitating on a tabulate crystal and eroding and replacing the crystal; c—EDS analysis of a tabulate crystal, test point is Spectrum 8 in Fig 4a; d—EDS analysis of a fluff sphere-like sediment, test point is Spectrum 6 in Fig. 4a

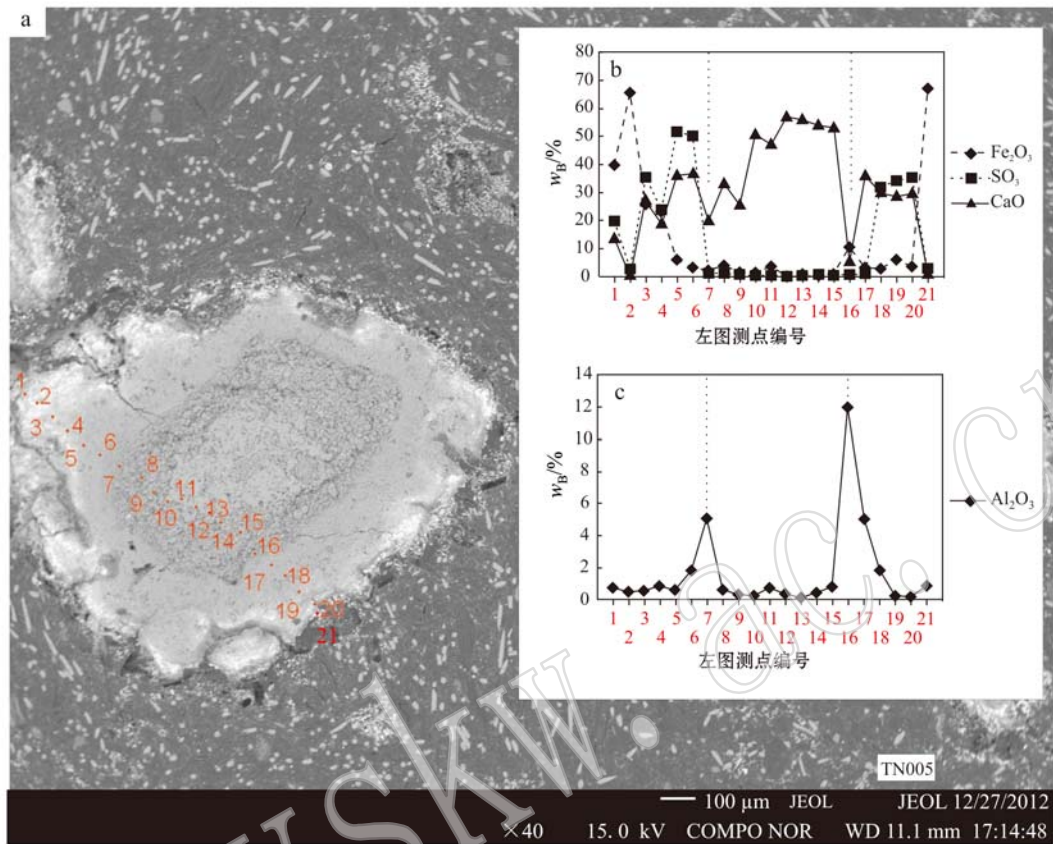


图 5 浸泡试料颗粒测点及其编号(a)和对应测点的电子探针成分分析(b,c)

Fig. 5 Test point and serial number (a) and electron microscope analysis components (b and c) change in an experimental material particle

氧化物; Furrer 等(2002)和 Kim(2015)的研究也显示,在 AMD 中 Al 可以氢氧化物(白色非晶质)的形式沉淀。富 Al 相的结晶程度可能较差,在 X 衍射分析(图 2e)中未能检测出。

此外,试料外层包壳中 ZnO 、 CuO 均比内层包壳、试料内核及原试料中的相应测值显著高(表 4),加之在绒球状富 Fe 相中检测出 As(图 4d),而在板状石膏中未检测出 As(图 4c),表明 Zn、Cu 及 As 主要在富 Fe 相即纤铁矿中富集。分析其原因,可能是纤铁矿(及含水氧化铁)可以表面络合作用吸附 Cu 和 As(Peacock and Sherman, 2004; Wang and Giammar, 2015),共沉淀作用可吸附 Zn(Miller *et al.*, 2013)。

3 讨论

AMD 具有强酸性(即 H^+ 、 SO_4^{2-} 浓度高),并含有 Fe、Al、Zn、Cu、As 等重金属(Miller *et al.*, 2013; Labastida *et al.*, 2013; Iakovleva *et al.*, 2015)。已

有研究表明,次生包壳的生成与 AMD 中 Fe 的含量有关,如 Skousen 等(1995)认为,在含 $Fe > 5 \sim 30$ mg/L 的 AMD 中石灰岩次生包壳易于生成; Santomartino 和 Webb(2007)指出,引起石灰岩钝化的 AMD 的 Fe 浓度应远大于 1 mg/L。次生相的沉淀顺序受制于 AMD 的酸度,如纤铁矿及施威特曼石易于在 $pH = 3.5 \sim 4.2$ 条件下生成(Hammarstroma *et al.*, 2003; Santomartino and Webb, 2007),而 Al 氢氧化物则在 $pH > 5$ 时沉淀(Furrer *et al.*, 2002; Kim, 2015)。基于上述认识,对本文浸泡实验的结果进一步讨论如下:

在 A 组水样中 Fe 的含量较低(6.71~74.8 mg/L,表 1),在该组水样中未见有次生包壳生成,因而石灰岩得以大量溶解,可充分中和溶液中的 H^+ ,使溶液达到中性($pH = 7.35 \sim 7.43$)。在试料 TN004(原水样 Fe 含量 74.8 mg/L, $pH = 2.89$)中见有少量石膏生成(图 2c),表明在其液相中 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 已接近饱和,石膏开始沉淀。

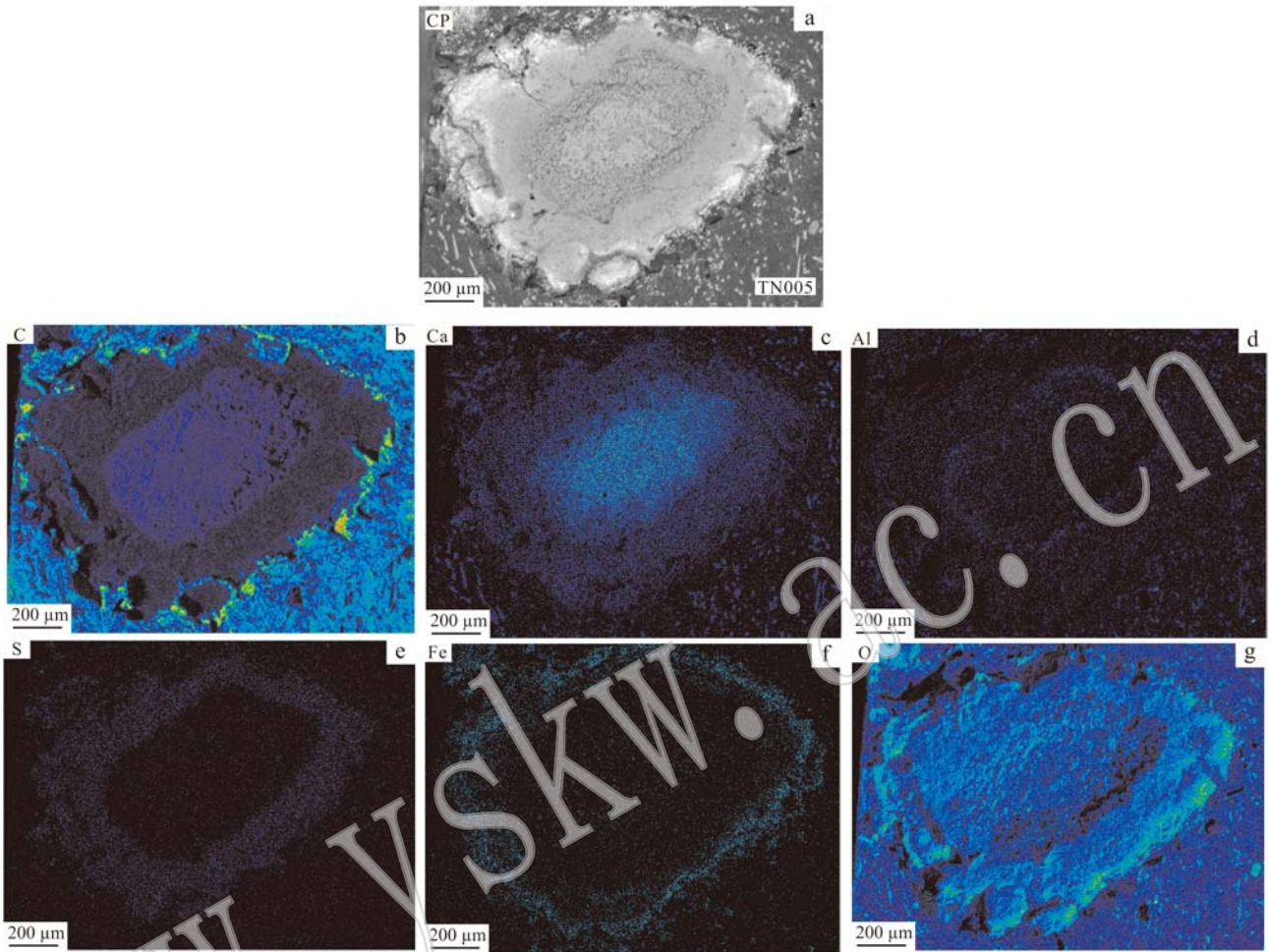


图 6 浸泡试料(TN005)颗粒(a)的电子探针背散射电子图像(b~g)
 Fig. 6 Photo (a) of electron microscope and electron image (b~g) of electron back scattered diffraction of an experimental material particle (TN005)

与 A 组水样相比较, B 组水样中 Fe 含量显著较高(1 029~1 033 mg/L, 表 1), 并且石灰岩试料的包壳结构发育。在 B 组水样浸泡之初, 石灰岩/方解石溶解的 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 向溶液扩散, 在石灰岩表面形成 pH 值高梯度带(CO_3^{2-} 中和溶液中 H^+)和 Ca^{2+} 浓集带。此时, 在石灰岩表面 pH 值有可能升高至 >5 , 使富 Al 相(Al 氢氧化物)优先沉淀。接着, 石灰岩表面浓集的 Ca^{2+} 与溶液中的 SO_4^{2-} 结合生成石膏沉淀。富 Al 相加之石膏沉淀紧密地覆盖在石灰岩的表面, 阻止了石灰岩的继续溶解, 发生石灰岩“钝化”。之后, 因石灰岩溶解所释放的 CO_3^{2-} 量有限, 仅能部分中和溶液中的 H^+ , 使溶液的 pH 值略有上升(3.01~3.23, 表 2), 仍维持酸性; 加之, 石膏的生成使溶液中的 SO_4^{2-} 大量被消耗, 不利于施威特曼石沉淀——施威特曼石一般在含高浓度 SO_4^{2-} 、Fe 的酸性溶液(pH = 2.8~3.8)中生成(王武名等, 2009;

梁剑茹等, 2011), 而有益于纤铁矿的生成。纤铁矿沉淀并包裹先期形成的富 Al 相和石膏层, 形成围绕石灰岩内核的次生包壳结构。

实验表明, 含 Fe 浓度较高及酸性较强的酸性矿山废水易使石灰岩发生次生包壳作用。依此, 在我国南岭石灰岩地区的有色金属矿山, 石灰岩尾矿 Fe 硫化物含量较高(如大厂尾矿 Fe 10.62%, S 5.70%), 由于其所含的大量硫化物经氧化后可生成高 Fe 浓度的强酸性水, 易导致石灰岩钝化, 因而具有产生酸性矿山废水释放污染的危险, 应注意防控。

4 结论

石灰岩次生包壳作用受酸性矿山废水(AMD)中 Fe 浓度的控制。在低 Fe 浓度的 AMD 中, 次生包壳难以生成, 石灰岩得以大量溶解释碱并充分中和溶

液中的 H^+ , 使溶液达到中性;而在含 Fe 浓度高的 AMD 中,在石灰岩颗粒表面可依次沉淀富 Al 相、石膏、纤铁矿(吸附 Zn、Cu 及 As 等),发生石灰岩包壳(钝化)作用,溶液维持酸性。

综上所述,Fe 硫化物含量较高的石灰岩尾矿,由于其中所含硫化物经氧化后可生成高 Fe 浓度的酸性水,导致石灰岩钝化,因而具有释放 AMD 的危险。因此,在选矿中进行脱硫处理,即降低尾矿中 Fe 硫化物及含 Fe 硫化物如黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿等的含量,可有效预防石灰岩尾矿源酸性矿山废水及重金属污染。

致谢 在测试工作中得到桂林理工大学朱云凤高级实验师和陈宏毅博士等的帮助,表示感谢。

References

- Bigham J M, Carlson L and Murad E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhasalmi, Finland, and other localities [J]. *Min. Mag.*, 58: 641~664.
- Booth J, Hong Q, Compton R G, *et al.* 1997. Gypsum overgrowths passivate calcite to acid attack[J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 192: 207~214.
- Furrer G, Phillips B L, Ulrich K U, *et al.* 2002. The origin of aluminum flocs in polluted streams[J]. *Science*, 297: 2 245~2 247.
- Hammarstrom J M, Sibrell P L and Belkin H E. 2003. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historic Site Pennsylvania, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 18: 1 705~1 721.
- Iakovleva E, Mäkilä E, Salonen J, *et al.* 2015. Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone[J]. *Ecological Engineering*, 81: 30~40.
- Kim Y. 2015. Mineral phases and mobility of trace metals in white aluminum precipitates found in acid mine drainage[J]. *Chemosphere*, 119: 803~811.
- Labastida I, Armienta M A, Lara-Castro R H, *et al.* 2013. Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan Mexico[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 1 187~1 195.
- Lei Liangqi, Mo Binji, Fu Wei, *et al.* 2014. Occurrence state of heavy metals in the carbonate-rich sulfide tailings in Bali inactive impoundment, Dachang tin-polymetallic mine (Guangxi, China)[J]. *Earth and Environment*, 42(5): 604~610(in Chinese with English abstract).
- Lei Liangqi, Shi Zhenhuan, Mo Jia, *et al.* 2015. Characteristics of oxidation profile and acidification mechanism of a carbonate type tailings, Huangshaping Pb-Zn mine (Hunan Province, China)[J]. *Earth and Environment*, 43(2): 173~182 (in Chinese with English abstract).
- Lei Liangqi, Song Ci'an, Wang Fei, *et al.* 2010. The neutralization capacity and acidification potential of the carbonate type tailings in north Guangxi and its adjacent areas, south China[J]. *J. Mineral Petrol.*, 30(4): 106~113(in Chinese with English abstract).
- Lei Liangqi, Song Ci'an, Xie Xiangli, *et al.* 2011. Acidification characteristics and mechanism of carbonate-type tailings of Bali tailings storage, the Dachang tin-polymetallic orefield, Guangxi[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(1): 141~149 (in Chinese with English abstract).
- Liang Jianru, Bai Shuangyou and Cui Chunhong. 2011. The effects of initial $Fe(II)$ concentrations on the biosynthesis of schwertmannite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(6): 1 046~1 052 (in Chinese with English abstract).
- Lu Fengxiang and Sang Longkang. 2002. *Petrology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 146(in Chinese).
- Miller A, Wildeman T and Figueroa L. 2013. Zinc and nickel removal in limestone based treatment of acid mine drainage: The relative role of adsorption and co-precipitation[J]. *Applied Geochemistry*, 37: 57~63.
- Offeddu F G, Cama J, Soler J M, *et al.* 2015. Processes affecting the efficiency of limestone in passive treatments for AMD: Column experiments[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1): 304~316.
- Peacock C L and Sherman D M. 2004. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12): 2 623~2 637.
- Santomartino S and Webb J A. 2007. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron[J]. *Applied Geochemistry*, 22: 2 344~2 361.
- Skousen J, Politan K, Hilton T, *et al.* 1995. Acid mine drainage treatment systems: chemicals and costs [A]. Skousen J G and Ziemkiewicz P F. *Acid Mine Drainage-Control and Treatment*[C]. West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, Morgantown, W V, 121~129(Chapter 14).

- Soler J M, Boi M, Mogollón J L, *et al.* 2008. The passivation of calcite by acid mine water. Column experiments with ferric sulfate and ferric chloride solutions at pH 2[J]. *Applied Geochemistry*, 23(12): 3 579~3 588.
- Wang L and Giammar D E. 2015. Effects of pH, dissolved oxygen, and aqueous ferrous iron on the adsorption of arsenic to lepidocrocite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448: 331~338.
- Wang Wuming, Lu Anhuai, Wang Changqiu, *et al.* 2009. The formation and transformation of schwertmannite during the preparation of ferric hydroxide with acid leaching filtrate of tailings[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6): 581~586 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yajing, Zhang Zonghua and Gao Likun. 2007. Test research on pre-concentration for tailings discarding from Dachang cassiterite tailing[J]. *Metal Mine*, 11: 115~117, 134 (in Chinese with English abstract).
- Yu J Y, Heo B, Choi I, *et al.* 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3 407~3 416.

附中文参考文献

- 雷良奇, 莫斌吉, 付伟, 等. 2014. 巴里富碳酸盐硫化物尾矿中重金属的赋存状态[J]. *地球与环境*, 42(5): 604~610.
- 雷良奇, 史振环, 莫佳, 等. 2015. 黄沙坪碳酸盐型尾矿氧化剖面组构及酸化机制[J]. *地球与环境*, 43(2): 173~182.
- 雷良奇, 宋慈安, 王飞, 等. 2010. 桂北及邻区碳酸盐型尾矿的酸中和能力及酸化潜力[J]. *矿物岩石*, 30(4): 106~113.
- 雷良奇, 宋慈安, 谢襄漓, 等. 2011. 广西大厂巴里碳酸盐型尾矿的酸化特征及机理[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(1): 141~149.
- 梁剑茹, 柏双友, 崔春红. 2011. 不同初始Fe(II)浓度对施威特曼石生物合成的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(6): 1 046~1 052.
- 路凤香, 桑隆康. 2002. *岩石学*[M]. 北京: 地质出版社, 146.
- 王武名, 鲁安怀, 王长秋, 等. 2009. 尾矿酸浸液制备氢氧化铁过程中施威特曼石的形成与转变[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 581~586.
- 王雅静, 张宗华, 高利坤. 2007. 大厂锡矿尾矿预选抛尾试验研究[J]. *金属矿山*, 11: 115~117, 134.