

广西大厂巴里碳酸盐型尾矿的酸化特征及机理

雷良奇^{1,2}, 宋慈安^{1,2}, 谢襄漓³, 李艳红⁴, 王 飞¹

(1. 桂林理工大学 地球科学学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学 广西地质工程中心重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004; 4. 桂林理工大学 环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 以一个堆放近 20 年的碳酸盐型尾矿的垂向剖面作为研究对象, 采用综合地质-地球化学分析方法, 包括尾矿组构及组分分析、X 衍射分析以及 Sobek-ABA 估算和 NAG 测试等, 探讨这类尾矿酸化的地质-地球化学特征及酸化作用机理, 获得如下认识: ① 该尾矿剖面由下至上, 随着氧化程度的增强, 其酸化作用也逐步增强, 呈现出明显的层带结构, 即下部 C 层(还原带及原生带)为未蚀变松散尾砂, 中部 B 层(次氧化带及碱缓冲带)为蚀变松散尾砂层, 上部 A 层(氧化带及酸化带)呈厚约 100~150 cm 的板结硬化层, 在 A 层与 B 层之间形成一个酸化-碱缓冲界面, 而氧化-还原界面则较低, 位于 B 层底部接近 C 层顶部位置。② 碱缓冲作用发生在 B 层内, 方解石为碱质的主要来源。③ 该尾矿的酸中和有效率约为 80%, 这可能归因于尾矿酸化所产生的次生纤铁矿、石膏等包裹残余方解石, 阻断了中和反应的进行。因此, 即便是富含碱性碳酸盐的金属硫化物尾矿仍然存在酸化污染的可能性。

关键词: 碳酸盐型尾矿 酸化作用 酸性矿山废水 矿山环境

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)01-0141-09

Acidification characteristics and mechanism of carbonate-type tailings of Bali tailings storage, the Dachang tin-polymetallic orefield, Guangxi

LEI Liang-qi^{1,2}, SONG Ci'an^{1,2}, XIE Xiang-li³, LI Yan-hong⁴ and WANG Fei¹

(1. School of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Geological Engineering Center of Guangxi, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. School of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: This paper deals with a weathering profile of carbonate-type tailings (sulfide-bearing carbonate-rich tailings) in Bali tailings storage of the Dahang tin-polymetallic orefield in Guangxi. The storage was closed about 20 years ago. Based on studying the profile using composite geological-geochemical methods such as investigation of fabrics and contents, XRD analysis, Sobek-ABA and NAG test, the authors have reached the following conclusions: ① oxidation of tailings increased from bottom to top of the profile, associated with gradually increasing acidity of tailings, resulting in a layering (zoning) structure: C layer at the bottom was a reduction and primary zone (incoherent tailings without alteration); B layer in middle profile was a suboxidation and base-buffer zone (incoherent tailings with partial alteration); A layer at the top was a oxidization and acidification zone (coherent hardpan, 1~1.5 m in thickness). An acidic-base buffer interface was located between A layer and B layer, higher than the oxidation-reduction interface at the bottom of B layer. ② Acidic-base buffering

收稿日期: 2010-04-12; 修订日期: 2010-07-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972220, 40873030); 广西自然科学基金应用基础研究专项(桂科基 0991024)

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@gliete.edu.cn

occurred in B layer, and the base materials were mainly derived from calcite. ③ Neutral efficiency (or real-consumption rate) of carbonate (CaCO_3) was about 80%. These phenomena might be attributed to the following reasons: the armor formed by secondary minerals such as lepidocrocite and gypsum during the acidification of tailings caused the development of the rest of carbonate particles and then blocked the neutral reaction of carbonate in tailings. Therefore, it is inferred that the metal-sulfide tailings, even if containing excessive carbonate (base materials), still possess a potential of acidifying and generating acid mine drainage.

Key words: carbonate-type tailings; acidification; acid mine drainage; mine environment

碳酸盐型尾矿意为富含碳酸盐组分的金属硫化物矿尾矿,是碳酸盐岩地区金属硫化物矿山选矿排放的固体废弃物。此类尾矿中所含的碳酸盐源自采矿及运输过程中混入的碳酸盐岩围岩(如灰岩和白云岩)以及伴生/共生的碳酸盐脉石矿物(如方解石、白云石和其他碳酸盐矿物)。

由于碳酸盐一般具有较强的中和能力,其缓冲 pH 值为 8.3 ~ 6.2 (Parker and Robertson, 1999; Stromberg and Banwart, 1999),过量的碳酸盐溶解所产生的 CO_3^{2-} 可充分消耗硫化物(如黄铁矿、磁黄铁矿等)氧化生成的 H^+ 增加碱度并提高 pH 值,从而阻止尾矿酸化及生成 AMD (acid mine drainage, 酸性矿山废水) 因此不少人认为尾矿能否发生酸化主要取决于尾矿中碳酸盐的含量,富含碳酸盐的尾矿无 AMD 产生 (Sherlor *et al.*, 1995; Holmstrom *et al.*, 1999)。然而,碳酸盐型尾矿酸化的现象却不鲜见。例如,分布在我国南岭碳酸盐地区的金属硫化物矿山常出现碳酸盐型尾矿酸化和 AMD (及重金属) 污染,有的(如广东凡口、乐昌等)甚至还比较严重(束文圣等, 2001; 朱继保等, 2005)。事实表明碳酸盐型尾矿的酸化现象及其对矿山环境所造成的危害是客观存在的,不容忽视,有深入研究之必要。

本文试图通过对广西大厂矿区巴里老尾矿的研究,探讨碳酸盐型尾矿酸化的基本特征和形成机理,为碳酸盐区金属硫化物矿山尾矿污染的防治提供依据。

1 背景

大厂矿区位于广西河池南丹,是一个闻名中外的锡-多金属硫化物矿产地。长期以来矿山仅对矿石中的锡、铅、锑、锌等进行选矿回收,而将大量的黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂等硫化物废弃,并与脉石组分一道作为尾矿排放。巴里尾矿库位于大厂西部矿区,为巴里选矿厂早期用于处理大厂 100 号锡石-硫

化物矿(产于中泥盆统礁灰岩中)尾矿的场所,已于 1992 年关闭。该尾矿库地处“V”字形山谷地带(边坡角为 45°) ,尾矿堆积坝高为 69 m,堆存尾矿量约 63×10^4 t (尾矿体积约 $147 \times 10^4 \text{ m}^3$) (严志强等, 2003)。尾矿物成分比较复杂,含有大量金属硫化物(以磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂为主,其次为闪锌矿、方铅矿、脆硫铅锑矿等),另有脉石矿物(以石英、方解石为主,其次为绢云母、白云石、菱铁矿等) (王志英等, 2006)。尾矿粒度变化较大,但以中细粒、微细粒(即小于 -0.45 mm 粒级)为主,其产出率为 57%,并且该粒级的 Pb、Zn、Sb 的产出率均大于 80% (王雅静等, 2007)。

2 采样及分析测试方法

2.1 采样及样品制备

利用巴里尾矿库内已有的尾砂采坑,经铲除尾矿垂向剖面表面的杂物及氧化物后,进行系统采样,采样控制深度约 2.4 m。由于堆放时间较长,剖面上部尾矿氧化严重,形成褐色硬化层(hardpan)。分别在氧化硬化层的中上部(深 55 cm)和下部(深 100 cm)各采一个块样(样品编号 G001-1 和 G001-0);在氧化硬化层下部松散尾砂中由浅至深挖槽连续取样(样号依次为 G001 至 G006):样槽宽 10 cm,深 5 cm,取单样长 20 cm。采集样品均装入聚乙烯袋内排气封口保存。

在室内,将硬块样磨制光片和薄片,尾砂样磨制砂光片,备用矿相显微镜观测。同时,将尾矿样品自然风干后过 20 目筛(硬块样经破碎后过 20 目筛),取 100 g 分样装入聚乙烯袋排气封口,备用测试。大于 20 目筛的样品视为非尾矿,如生产过程中混入的固废碎块,应废弃。用于化学成分分析的样品须经研磨达到分析粒度要求。

2.2 分析测试方法

硅酸盐全岩化学成分分析按照国标 GB/T14506-

1993 在有色金属桂林矿产地质测试中心 (MA200700724E) 完成, 具体分析方法有磺基水杨酸光度法 (Fe_2O_3)、硫酸-氢氟酸分解重铬酸钾滴定法 (FeO)、原子吸收光谱法 (CaO 和 MgO)、燃烧碘量法 (总硫)。

尾矿样品 Paste pH (浆泥 pH 值) 测试和 ABA (acid-base accounting, 酸碱估算)——包括 MPA (maximum potential acidity, 最大产酸量) 计算、ANC (acid neutralization capacity, 酸中和能力) 测试以及 APR (acid potential ratio, 酸势率, $\text{APR} = \text{ANC} / \text{MPA}$) 和 NAPP (net acid production potential, 净酸生成势, $\text{NAPP} = \text{MPA} - \text{ANC}$) 计算, 均按照 Sobek“标准程序”进行。NAG (net acid generation, 净产酸量) 测定按照 Finkelman 和 Giffir (1986) 所提出的方

法。上述具体估算/测定方法和判别阈值, 根据 Hutchison 和 Ellison (1992) 及 Miller 等 (1997), 可参见 Lei 和 Watkins (2005) 及雷良奇等 (2009)。

矿物粉晶 X 衍射分析采用荷兰产 X' Pert Pro 衍射仪, 使用 $\text{Cu K}\alpha_1$ (40 kV, 55 mA, 2θ 范围 $5^\circ \sim 80^\circ$)。

3 观测结果及讨论

3.1 尾矿剖面的发育特征

3.1.1 尾矿剖面结构

根据野外及镜下观测, 巴里尾矿垂向剖面明显可划分为 3 个层 (带) (表 1 及图 1), 自下而上分别为:

(1) C 层: 位于剖面底部, 为未氧化松散尾砂

表 1 巴里尾矿垂向剖面发育特征
Table 1 Characteristics of vertical profile in Bali tailing pile

样品编号	颜色	组构	采样深度/cm	$w_B / 10^{-2}$				$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$	分层/带
				Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO		
G001-1	淡褐色	氧化硬层, 层状、条带状构造, 充填、交代蚀变、包壳结构等。	55	37.22	4.63	2.16	0.21	8.04	A 层/氧化带、酸化带
G001-0	中褐色		100	—	—	—	—	—	
G001	灰褐色		120~140	31.39	14.25	2.95	0.41	2.20	
G002	褐灰色	细-中粒松散砂状结构。	140~160	—	—	—	—	—	B 层/次氧化带、
G003	深黄褐色	硫化物颗粒边部出现弱交代蚀变现象。	160~180	21.62	14.81	4.71	0.45	1.46	碱缓冲带
G004	褐灰色		180~200	—	—	—	—	—	
G005	灰褐色		200~220	—	—	—	—	—	
G006	橄榄灰色	细-中粒松散砂状结构。颗粒无蚀变。	220~240	4.22	6.93	18.27	0.97	0.61	C 层/还原原生带

层, 还原原生带。尾矿结构疏松, 呈沙粒状, 粒度变化大, 颜色较深呈橄榄灰色, 尾砂颗粒未见明显的氧化及交代蚀变现象, 接近原生尾矿组分。

(2) B 层: 位于 C 层之上, 为次氧化松散尾砂层, 碱缓冲带。结构与 C 层类似, 但颜色由灰褐色-褐灰色交替变化, 并且部分尾矿颗粒边部出现交代蚀变边。

(3) A 层: 位于尾矿剖面上部, 为氧化板结硬化层, 酸化带, 厚度 1~1.5 m, 新鲜面呈褐色, 具层状、条带状构造。显微镜下观察, 硬化层显示细-中粒结构, 并且尾矿颗粒被次生矿物充填-胶结、交代, 形成填隙结构、交代-残余结构等。尤其值得注意的是, 次生纤铁矿 (L) 沿碳酸盐颗粒 (Cc) 边部 (或方解石解理) 生长、交代, 形成环边或包壳结构 (图 2a), 交代蚀变作用沿方解石边部及解理进行; 并常见碳酸盐岩

颗粒的双层包壳结构——即碳酸盐岩颗粒先被暗色次生矿物 (纤铁矿?) 交代, 然后再被透明石膏 (G_y) 包裹 (图 2b), 呈等厚环边, 表明石膏的生成时间较其他次生矿物为晚。

3.1.2 尾矿矿物成分

对巴里尾矿剖面的 8 个样品进行了 X 衍射分析, 并参照贵阳地化所 (1978) 进行矿物组合及相关特征分析, 其结果列入表 2。代表性样品, 如 A 层氧化样品 (G001-1) 和 C 层原尾矿样品 (G006) 的 X 衍射特征曲线分别见图 3a 和图 3b。

由表 2 和图 3 可见, 巴里尾矿中可检测出的矿物为石英、方解石、绢云母和黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿以及石膏、纤铁矿 (表 2)。石英的特征衍射峰在尾矿剖面的各样品中都出现明显高值且峰形尖锐 (如图 3a、3b), 表明石英在剖面中含量

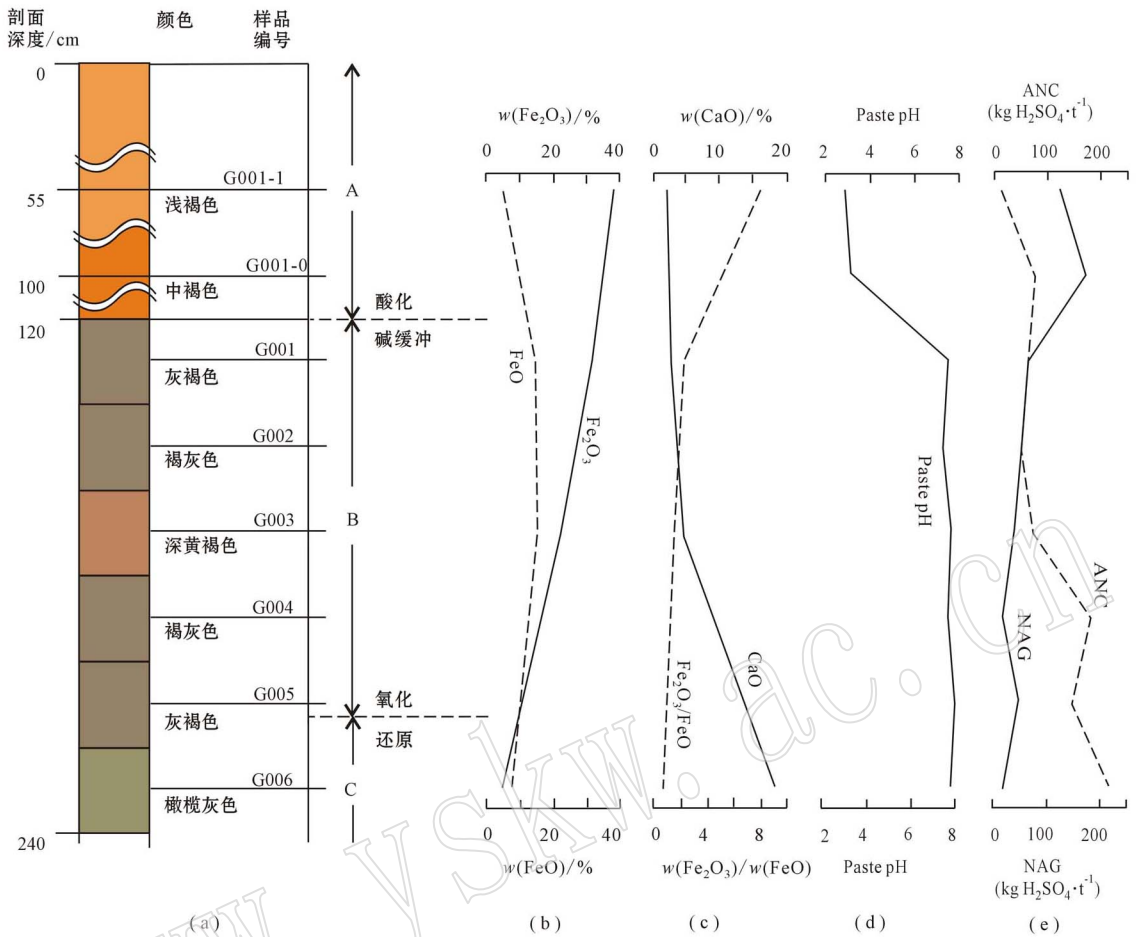


图 1 巴厘尾矿剖面发育特征、尾矿组分及参数变异图

Fig. 1 Profile structure, tailings content and parameters variation diagram for Bali tailing pile

丰富且比较稳定、结晶程度高。相比之下,黄铁矿、毒砂、闪锌矿的特征衍射峰虽在各样品中也都有出现,但强度都明显较低,显示这些矿物在尾矿中的含量均较低;方铅矿和绢云母仅在中下部样品中能检测到,衍射峰微弱,含量甚微。

在剖面中方解石、磁黄铁矿以及石膏、纤铁矿的含量不均匀,显示出下述分布特征:①方解石在剖面底部样品(G006)中表现为具明显高值且峰形尖锐(图 3b),显示方解石在原生尾矿中含量丰富、结晶程度高。然而,由下向上方解石的特征衍射峰有逐步减弱的趋势,在剖面最上部样品(G001-1)中,方解石的衍射峰减至微弱(图 3a),表明方解石含量自剖面下部至上部由丰富逐渐减少至微量(表 2);②磁黄铁矿的衍射峰在上部氧化硬层中没有出现,而以弱或中等衍射峰出现于剖面中下部(图 3b),表明磁黄铁矿主要发育于原尾矿 C 层及次氧化 B 层中;③石膏、

纤铁矿的衍射峰主要出现于上部氧化 A 层中(图 3a),而在原生尾矿中未见出现(图 3b),表明它们主要呈次生矿物产于氧化硬层中,与显微镜下的观察结果相吻合。

巴厘选厂为大厂矿区主要的选矿厂之一,其选矿流程在一定时期内可能不会进行大的调整,所产出尾矿的组分应该变化不大,因此,先后连续堆放的原尾矿的矿物成分应该相近、比较均匀。造成巴厘尾矿剖面呈现层带结构以及矿物(如方解石、磁黄铁矿、石膏、纤铁矿等)分带的原因,可能与尾矿露天堆放、长期遭受氧化/酸化作用有关。

3.2 尾矿的氧化作用

铁与周围介质的氧反应比较灵敏,氧化条件不同,形成 Fe_2O_3 或 FeO 的含量也会出现差异。在岩石学中常用 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比值作为氧化系数来反映岩石的氧化程度。

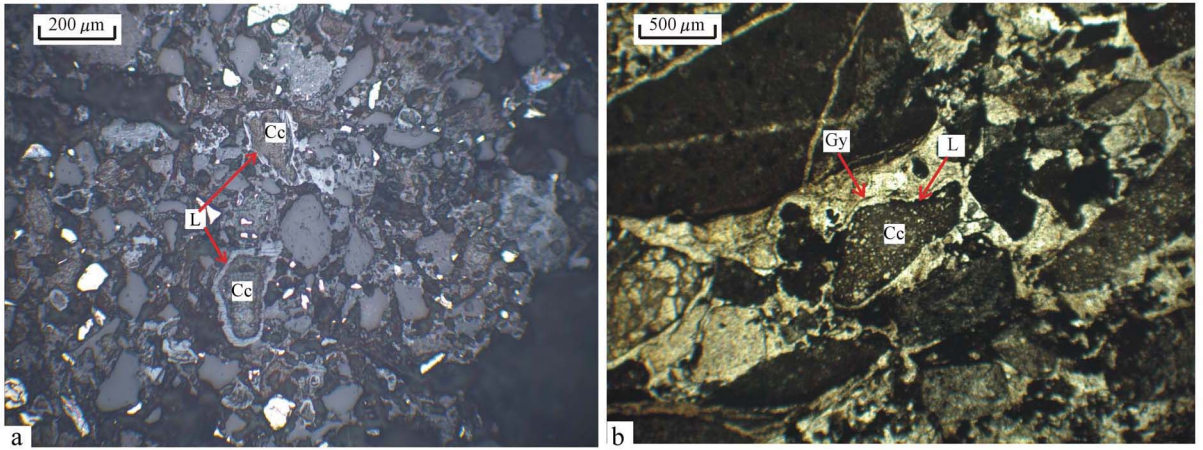


图 2 尾矿硬化层显微照片

Fig. 2 Microphotos of hardpan in tailing

a—包壳结构, 单偏光; b—双包壳结构, 单偏光

a—armored texture, plain light; b—biarmored texture, plain light

表 2 X 衍射分析结果

Table 2 X-ray diffraction analysis

矿物代号	黄铁矿 Py	毒砂 Ar	闪锌矿 Sp	方铅矿 Gn	磁黄铁矿 Pr	石英 Q	方解石 Cal	绢云母 Ser	石膏 Gy	纤铁矿 Lep
G001-0	++	+	+++	-	-	+++	+	-	+	++
G001-1	++	++	+++	-	-	+++	+	-	++	+
G001	++	++	+++	-	++	+++	++	-	+	-
G002	++	++	+++	-	++	+++	++	-	-	-
G003	++	++	+++	+	++	+++	+++	-	-	-
G004	+	+	+	-	+	+++	+++	+	+	-
G005	++	+	++	++	++	+++	+++	+	-	-
G006	+	+	+	+	+	+++	+++	+	-	-

注: +++ 丰富, ++ 出现, + 检出, - 未检出。

由图 1b 可见, 巴里尾矿下部 C 层样品(G006)中 FeO 含量明显大于 Fe₂O₃, 显示下部原尾矿基本上处于还原状态; 由 C 层向上, FeO 含量曲线总体变化幅度不大, 而 Fe₂O₃ 含量却开始超越 FeO 含量并快速增加; 相应地, 氧化系数也向上增大(图 1c)。这反映出巴里尾矿自下而上由还原态至氧化态的变化, 氧化程度逐步加大, 至 A 层顶部达到最大。Fe₂O₃ 与 FeO 含量曲线所形成的交叉点代表尾矿的氧化/还原平衡界面位置所在——接近 B 层底部(图 1a、1b)。

堆放于露天的金属硫化物矿尾矿暴露于大气和水之中, 在微生物催化作用下, 尾矿中所含的硫化物会迅速氧化生成硫酸(Singer and Stumm, 1970), 导致尾矿酸化。硫化物的氧化作用一般发生在尾矿堆上层, 表现为硫化物矿物被消耗, 其中以磁黄铁矿减少最为显著, 这是由于在表层细菌催化作用下磁黄

铁矿的抗氧化能力较之黄铁矿等其他硫化物矿物为弱(Mycroft *et al.*, 1995; Blowes *et al.*, 1998) 之故, 磁黄铁矿可作为尾矿氧化的指示矿物。巴里尾矿上部氧化硬层的厚度较大, 并且层中的磁黄铁矿已被消耗殆尽, 说明该尾矿经受了较强烈的氧化作用。

3.3 尾矿的酸化作用

由表 3 可见: ① B 层和 C 层松散尾砂的 Paste pH 值 > 7(变化范围 7.40~7.81), 显示其未发生酸化, 即尾砂中还存在活性碳酸盐, 具有酸中和能力; 但 ABA 估算结果显示 B 层和 C 层松散尾砂却具有较高的酸化潜力——尾砂样品的 APR < 1(变化范围 0.07~0.73, 图 4)和 NAPP > +20(变化范围 76.8~644 kg H₂SO₄/t), 都归属于具产酸潜力值域(Hutchison and Ellison, 1992); 并且, 尾砂样品的 NAG > 10(变化

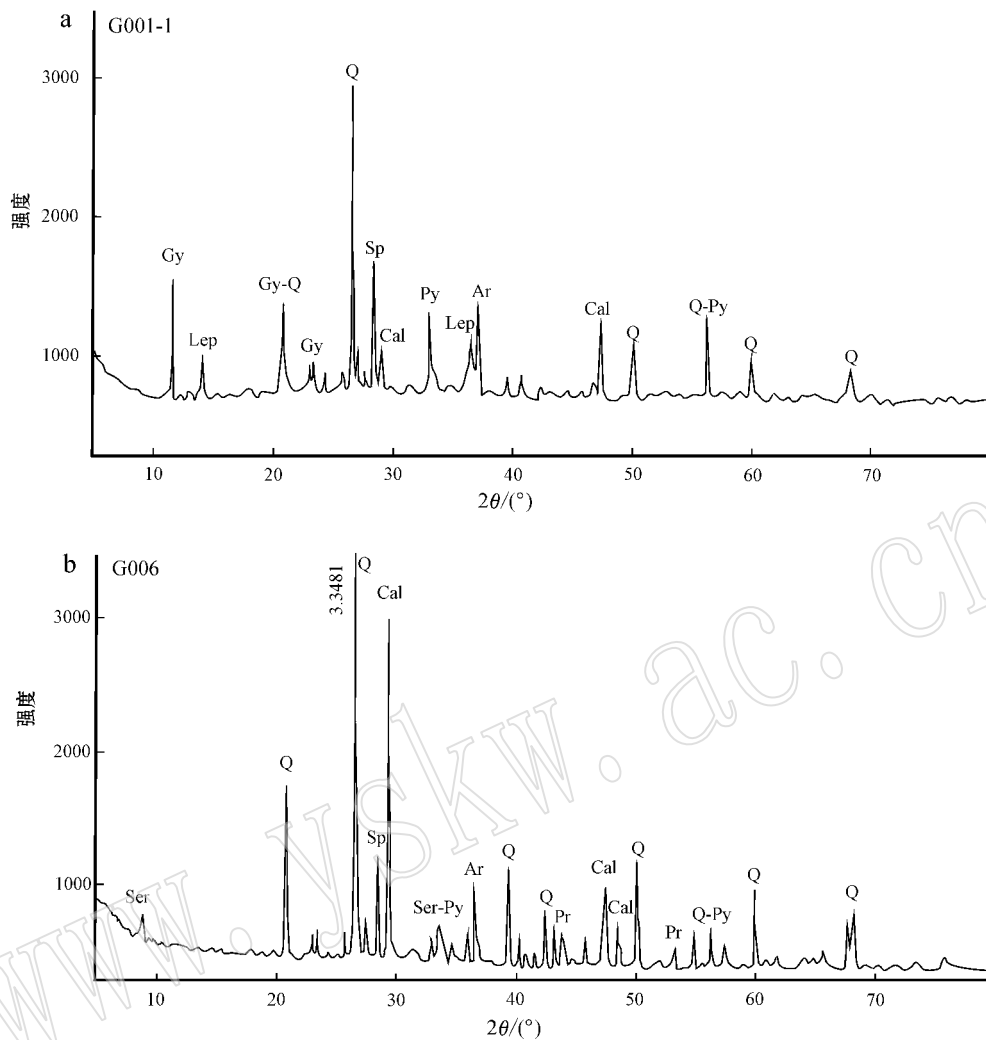


图3 巴厘尾矿氧化硬层(G001-1, a)和未氧化尾矿(G006, b)X衍射曲线

Fig. 3 XRD patterns of oxidized hardpan (G001-1, a) and nonoxidized tailings (G006, b) in Bali tailings storage
 Py—黄铁矿; Ar—毒砂; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Pr—磁黄铁矿; Q—石英; Cal—方解石; Ser—绢云母; Gy—石膏; Lep—纤铁矿
 Py—pyrite; Ar—arsenomarcasite; Sp—sphalerite; Gn—galena; Pr—pyrrhotite; Q—quartz; Cal—calcite; Ser—sericite;
 Gy—gypsum; Lep—lepidocrocite

表3 巴厘尾矿酸化特征参数及预测结果

Table 3 Characteristic parameters and prediction result of acidification of Bali tailings

样号	Paste pH	ANC $\text{A}(\text{kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{t}^{-1})$	Total-S $\tau_{\text{wB}}/10^{-2}$	MPA $\text{A}(\text{kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{t}^{-1})$	NAPP $\text{A}(\text{kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{t}^{-1})$	APR	NAG $\text{A}(\text{kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{t}^{-1})$	预测结果
G001-1	2.88	11.8	18.0	550	538	0.02	119	已产酸
G001-0	3.12	76.5	22.9	701	624	0.11	172	已产酸
G001	7.51	60.3	23.0	704	644	0.09	65.5	预测高产酸
G002	7.40	48.8	21.4	653	605	0.07	48.6	预测高产酸
G003	7.74	70.6	18.6	569	499	0.12	36.1	预测高产酸
G004	7.61	180	8.80	269	88.9	0.67	13.0	预测高产酸
G005	7.81	145	15.7	481	337	0.30	43.2	预测高产酸
G006	7.64	211	9.42	288	76.8	0.73	12.9	预测高产酸

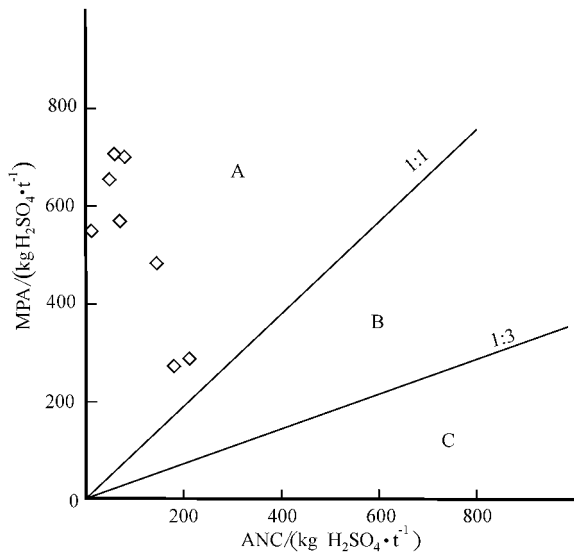


图 4 巴里尾矿样品 MPA-ANC 比值图(根据 Hutchison 和 Ellison, 1992)

Fig. 4 MPA-ANC diagram of Bali tailing samples (after Hutchison and Ellison, 1992)

A—可能产酸区域; B—不确定区域; C—可能不产酸区域
A—potential acid generation zone; B—zone of uncertainty; C—zone possibly without acid generation

范围 12.9~65.5 kg H₂SO₄/t) 均属于高产酸类型值域(Miller *et al.*, 1997)。② A 层中两个样品(G001-1 和 G001-0) 的 Paste pH 值 < 4(分别为 2.88 和 3.12) 表明尾矿上部氧化硬层已发生酸化产酸。

在巴里尾矿剖面上, 反映尾矿酸化潜力/作用大小的 NAG(和 NAPP) 值具有向上增大的趋势, 与尾矿的氧化系数呈正消长关系(图 1c、1e); 并且, Paste pH 最低值(2.88) 也与氧化系数最大值(8.04) 相对应(图 1c、1d), 说明巴里尾矿随着氧化程度的增强, 其酸化作用也相应加大。

巴里尾矿剖面由下部 C 层原尾矿带至上部 A 层酸化/氧化带 Fe₂O₃ 含量升高了约 9 倍(表 1), 显示 A 层中富含高铁组分。这类高铁组分的产生可能与尾矿酸化有关: 尾矿中硫化物氧化所产生的 AMD 中含有大量的 Fe²⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻ 等, 这些组分在硫杆菌(主要有嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans*) 的催化作用下, 会较快地转化形成次生高铁矿物施威特曼石[Schwertmannite, 典型分子式 Fe₈O₈(OH)₆SO₄](Bigham *et al.*, 1994); 该矿物不稳定易转化为含水氧化铁矿物(周立祥, 2008; 王武名等, 2009), 如巴里尾矿酸化 A 层中所见之包壳状次生纤铁矿(图 2)。

3.4 尾矿的碱质组分及酸中和能力

3.4.1 尾矿的碱质组分及其变化

由表 1 可见, 巴里尾矿下部原尾矿(样号 G006) 的 CaO 含量为 18.27%, 显著高于 MgO 含量, 表明原尾矿中的主要碱质组分或酸中和物质为 Ca 碱质。并且, 尾矿由下至上, CaO 含量与氧化系数及 NAG 值互为明显负消长关系(图 1c、1e), 显示随着氧化及酸化作用的加大, 尾矿中的 Ca 碱质的消耗量也加大。结合前述 X 衍射及显微镜观测分析结果, 认为巴里尾矿中的碱质矿物主要为方解石(CaCO₃)。在尾矿酸化过程中碱值的消耗主要表现为方解石含量的逐步减少。

3.4.2 尾矿的实际酸中和能力及碱缓冲界面

从理论上讲, 尾矿发生酸化是由于尾矿中硫化物的产酸能力较强, 可充分消耗尾矿中的碱质组分。然而, 巴里尾矿的测试结果(表 3) 显示, 酸化 A 层内两个样品(G001-1 和 G001-0) 的酸中和能力 ANC 值仍然较高(分别为 11.8 和 76.5 kg H₂SO₄/t), 即高于样品不产酸的判定阈值(ANC > 10 kg H₂SO₄/t) (Price *et al.*, 1997), 说明该层内还残留有碱质组分没有参与中和反应, 如 X 衍射仍可检测到方解石的存在(图 3a)。其原因或可用 A 层中发育的包壳结构进行解释: 在尾矿酸化所产生的 AMD 中含有由金属硫化物氧化及碳酸盐矿物溶解产生的 SO₄²⁻、HCO₃⁻ 以及 Fe、Al、Mn、Ca 等离子, 由这些离子结合生成的硫酸盐、氢氧化物等次生矿物, 如石膏、纤铁矿等可牢固地附着在碳酸盐矿物的表面形成包壳(Armor), 阻止了酸中和反应的继续进行(Blowes *et al.*, 1992; Parker and Robertson, 1999; Robbins *et al.*, 1999; Cravotta and Watzlaf, 2002), 如此就使得巴里酸化尾矿中的方解石不能被完全消耗。

巴里尾矿从下部向上至浅部, 其酸中和能力 ANC 由最大值(211 kg H₂SO₄/t) 减少至最小值(11.8 kg H₂SO₄/t), 而净产酸量 NAG 值则逐渐增大, 两者呈负消长关系(图 1e)。若前述巴里尾矿的初始成分是比较均匀的假设成立, 则 ANC 与 NAG 的负相关性进一步表明, 随着酸化作用的增强, 尾矿中的碱质即方解石逐渐被消耗, 酸中和能力逐步降低。酸中和能力降低的幅度可代表尾矿的实际酸中和能力, 大致等于原尾矿(C 层 G006) 的 ANC 值与酸化尾矿残余的 ANC 值(A 层 G001-1 和 G001-0 平均值) 的相对误差值。根据表 3 计算结果约为 80%。

此外, 由图 1e 可见, 在 B 层和 C 层中 ANC 大于

NAG,而在上部A层中则相反,即NAG大于ANC,两者的转折点与Paste pH的酸性拐点位置相同,都出现在A层与B层的过渡带附近。这表明在A层与B层的过渡带附近酸化作用与碱缓冲作用达到平衡状态,存在一个碱缓冲界面(图1a)。

4 结论

(1) 大厂巴里碳酸盐型尾矿堆在垂向剖面上表现出明显的层带结构,即上部A层/氧化带及酸化带,为板结硬化层,厚度1~1.5 m;中部B层/次氧化带及碱缓冲带,为蚀变松散尾砂;下部C层/还原带及原生尾矿带,为未蚀变松散尾砂。氧化-还原界面位于次氧化带B层底部接近原生尾矿C层顶部位置,尾矿的碱缓冲作用主要发生在B层内,在其与氧化A层的过渡带形成酸化-碱缓冲平衡界面。

(2) 随着氧化作用由剖面下部至上增强,尾矿的酸化作用也相应增强,表现为尾矿中硫化物尤其是磁黄铁矿被大量氧化成酸;与此同时,尾矿中的碱质(以方解石为主)也逐步被消耗。

(3) 巴里尾矿中碱质的消耗率,即代表该尾矿的实际酸中和能力或酸中和有效率,约为80%。换言之,该尾矿中约有1/5的碱质或方解石未参加酸中和反应。这可能是由于次生纤铁矿、石膏等矿物的包壳作用等原因,致使尾矿中碳酸盐矿物的实际酸中和能力降低,发生碳酸盐“钝化”(passivation)之故。以此或可作为“富含碳酸盐的尾矿发生酸化产生AMD污染”的解释之一。

致谢 在野外采样中,承蒙柳州华锡集团有限责任公司铜坑矿区的郑阳先生和许远清先生给予帮助和提供便利条件,特以致谢!

References

- Bigham J M, Carlson L and Murad E. 1994. Schwertmannite, a new oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities [J]. *Mineralogical Magazine*, 58: 641~648.
- Blowes D W, Jambor J L, Hanton-Fong C J, *et al.* 1998. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec [J]. *Applied Geochemistry*, 13(6): 687~705.
- Blowes D W, James J L, Appleyard E C, *et al.* 1992. Temporal observations of the geochemistry and mineralogy of a sulfide-rich mine tailings impoundment, Heath Steele Mines, New Brunswick [J]. *Exploration Mining Geology*, 1: 251~264.
- Cravotta III C A and Watzlaf G R. 2002. Design and performance of limestone drains to increase pH and remove metals from acid mine drainage [A]. Naftis D L, *et al.* *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers* [C]. Elsevier Science, 19~66.
- Finkelman R B and Giffin D E. 1986. Hydrogen peroxide oxidation: an improved method for rapidly assessing acid-generating potential of sediments and sedimentary rock [J]. *Reclamation and Revegetation Research*, 5: 521~534.
- Guiyang Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Science. 1978. X-ray Identification Manual of Mineral Powder [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Holmstrom H, Ljungberg J and Ohlander B. 1999. Role of carbonates in mitigation metal release from mining waste: Evidence from humidity cells test [J]. *Environmental Geology*, 37: 267~280.
- Hutchison I P G and Ellison R D. 1992. *Mine Waste Management* [M]. London: Lewis Publisher, Chapter 4.
- Lei Liangqi, Song Cian, Xie Xiangli, *et al.* 2009. The prevention and treatment technology of geochemical Engineering on acid mine drainage [J]. *Metal Mine*, 12: 114~120 (in Chinese with English abstract).
- Lei Liangqi and Watkins R. 2005. Acid mine drainage re-assessment of mining tailings, Black Swan nickel mine, Kalgoorlie, Western Australia [J]. *Applied Geochemistry*, 20: 661~667.
- Miller S D, Robertson A and Donohue T A. 1997. Advances in acid drainage prediction using the Net Acid Generation (NAG) test [A]. *Proceedings of the 4th International Conference on the Abatement of Acid Rock Drainage* [C]. Canada: Vancouver, 36~41.
- Mycroft J R, Nesbitt H W and Pratt A R. 1995. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy of air-oxidized pyrrhotite: Distribution of oxidized species with depth [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 721~733.
- Parker G and Robertson A. 1999. Acid drainage [A]. Melbourne: Australian Minerals & Energy Environment Foundation (Occasional Paper No. 11) [C], 39: 41~53.
- Price W A, Morin K and Hutt N. 1997. Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing [A]. *Proceeding of the 4th International Conference on the Abatement of Acid Rock Drainage* [C]. Canada: Vancouver, 31 May-6 June, 15~31.
- Robbins E I, Cravotta C A III, Savelle C A, *et al.* 1999. Hydrobiogeochemical interactions in "anoxic" limestone drains for neutralization of acidic mine drainage [J]. *Fuel*, 78: 259~270.
- Sherlor E J, Lawrence R W and Poulin P. 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals [J]. *Environment Geology*, 25: 43~54.

- Shu Wensheng, Zhang Zhiqian and Lan Chongyu. 2001. Acid producing potential of a lead/zinc mine tailings at Lechang, Guangdong Province[J]. *Environment Science*, 22(3): 113~117 (in Chinese with English abstract).
- Singer P C and Stumm W. 1970. Acid mine drainage: the rate determining step[J]. *Science*, 167: 1121~1123.
- Stromberg B and Banwart S. 1999. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size[J]. *Applied Geochemistry*, 14: 1~16.
- 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 tailing discarding from Dachang cassiterite tailing[J]. *Metal Mine*, 11: 115~117, 134 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhiying and Zhang Zonghua. 2006. Experimental study on lead-antimony separation from the old tailings of Dachang in Guangxi[J]. *Nonferrous Metals (Ore Dressing)*, 3: 14~18 (in Chinese with English abstract).
- Yan Zhiqiang, Liao Chimei and Tan Yanmei. 2003. Study on Pattern of Tailing Disposition of Non-ferrous Metals Industry in Guangxi[J]. *Journal of Guangxi Teachers College Natural (Science Edition)*, 20(3): 16~20 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Lixiang. 2008. Biogenic iron oxyhydrogensulfate and iron oxyhydroxide occurring in acid mine drainage and their environmental engineering implications[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(6): 74~82 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Jibao, Chen Fanrong, Lu Long, et al. 2005. Heavy metal geochemistry behavior during the oxidation of the Fankou Pb-Zn mine tailings in Guangdong province and the implications for environmental remediation of the mines[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(3): 414~422 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 贵阳地化所. 1978. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社.
- 雷良奇, 宋慈安, 谢襄漓, 等. 2009. 酸性矿山废水(AMD)地球化学工程防治技术[M]. 金属矿山, 12: 114~120.
- 束文圣, 张志权, 蓝崇钰. 2001. 广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力[J]. *环境科学*, 22(3): 113~117.
- 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.
- 王志英, 张宗华. 2006. 广西大厂老尾矿优先分选铅锡的试验研究[J]. *有色金属*, 3: 14~18.
- 严志强, 廖赤眉, 谭艳梅. 2003. 广西有色金属工业尾矿处置模式研究[J]. *广西师范学院学报(自然科学版)*, 20(3): 16~20.
- 周立祥. 2008. 酸性矿山废水中生物成因次生高铁矿物的形成及环境工程意义[J]. *地学前缘*, 15(6): 74~82.
- 朱继保, 陈繁荣, 卢龙, 等. 2005. 广东凡口 Pb-Zn 尾矿中重金属的表生地球化学行为及其对矿山环境修复的启示[J]. *环境科学学报*, 25(3): 414~422.