

黄沙坪碳酸盐型尾矿中重金属的赋存状态 与污染评价

雷良奇, 陈斯耐, 莫家, 史振环, 林哲琼

(桂林理工大学 地球科学学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 污染指数法用于碳酸盐型尾矿(指富含碳酸盐的金属硫化物尾矿)重金属污染评价存在局限性。通过研究湖南黄沙坪铅锌矿尾矿中 Zn、Cd、Pb、Cu 及 As 等元素赋存状态(包括尾矿铅垂剖面结构、元素总量及其水溶态分量的分布和影响因素以及次生胶结物纤铁矿与元素结合作用等), 结合元素迁移活性(水溶取率)和污染指数分析, 得出如下结论: ① 该尾矿发育层(带)状结构, 即浅表胶结硬化层(中褐色, 氧化/酸化)→中部弱胶结层(黄褐色, 次氧化)→深部尾砂层(橄榄灰-绿灰色, 弱/未氧化), 重金属元素在尾矿中浅部的胶结层中富集; ② 纤铁矿为主要次生胶结物, 纤铁矿与元素结合作用的差异性影响尾矿中元素的稳定性/迁移活性; ③ 尾矿中 Zn、Cd 的迁移活性和污染指数均较高, 是主要的污染因子, 应重点防控; As 的污染指数虽高, 但因其迁移活性较低, 仍属次要污染因子; Pb、Cu 的迁移活性及污染指数均较低, 对环境影响可能较小。采用污染指数与元素赋存状态分析相结合的方法, 对(黄沙坪)碳酸盐型尾矿的重金属污染危险进行综合评价, 可避免污染指数法的局限性。

关键词: 碳酸盐型尾矿; 尾矿结构; 次生胶结物; 重金属; 元素富集迁移

中图分类号: X822; P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0844-09

Modes of occurrence and pollution risk of heavy metals within the carbonate-type tailings of the Huangshaping Pb-Zn ore district, Hunan Province

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

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

Abstract: Pollution index has limitations in assessing the pollution risk of heavy metals in the carbonate-type tailings (i. e. , carbonate-rich sulfide tailings). In this paper, the authors probed into this problem by investigating the carbonate-type tailings in the Huangshaping Pb-Zn ore district. The study included the modes of occurrence of such elements as Zn, Cd, Pb, Cu and As, which included tailings profile structure, distribution of total values of elements and water soluble fraction, combination of secondary cement/lepidocrocite and elements, and mobility (water extraction percentage) and pollution index of elements in the tailings. On such a basis, the authors have reached the following conclusions: ① A layered (banded) structure has developed in the tailings, which exhibits the order of strong cementation layer/hardpan (moderate brown, oxidized/acidified) → weak cementation layer (yellowish brown, sub-oxidation) → sand-like layer (olive gray-gray green, weak/non oxidation) from the surface to the deep part of the tailings; in addition, the elements are concentrated in the hardpan and weak cementation layer; ② The cement in the tailings consists mainly of lepidocrocite. The difference of binding force between lepidocrocite and elements may affect the stability/mobility of elements in the tailings; ③ Due to the high mobility and pollution index, zinc and cadmium are the major pollution factors; therefore, pollutions

收稿日期: 2014-11-06; 修订日期: 2015-02-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41272394)

作者简介: 雷良奇(1957-), 男, 教授, 博士, 从事环境地球化学、矿床学的教学及科研工作, E-mail: leilq@glut.edu.cn。

of Zn and Cd should be especially prevented and controlled in the mining site. Arsenic is regarded as a minor pollution factor, as it possesses lower mobility despite its high pollution index. Lead and copper have less impact on the environment, because their mobility and pollution indices are low. In conclusion, the combinational analysis of the pollution index and the modes of occurrence of elements can help avoid the limitations of the use of the pollution index in assessing the pollution risk of heavy metals in the carbonate rich sulfide tailings.

Key words: carbonate-type tailings; tailings structure; secondary cements; heavy metals; mobility and retention of elements

碳酸盐型尾矿,即富含碳酸盐(如方解石、白云石等)的金属硫化物尾矿,是碳酸盐岩地区有色金属矿山选矿产出的主要固相废弃物。这类尾矿一般具有较强的酸中和能力,可对尾矿酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD,由尾矿中硫化物氧化生成)和重金属(由金属硫化物分解产生)释放产生抑制作用(Holmström *et al.*, 1999; Cravotta and Watzlaf, 2002)。然而,由于尾矿氧化所生成的次生矿物(如石膏及含水高价铁氧化物)可包裹(armor)碳酸盐矿物颗粒,阻止中和反应的进行,使碳酸盐发生“钝化(passivation)”,从而降低其酸中和的效力(Cravotta and Watzlaf, 2002; Soler *et al.*, 2008; 雷良奇等, 2011),因此碳酸盐型尾矿也具有酸水及重金属污染的危险性。例如,在桂北及相邻地区,有不少矿区的碳酸盐型尾矿酸化严重,并已成为 Zn、Cd、Cu 及 Pb 等重金属严重污染的源头之一(雷良奇等, 2010, 2013),采取有效的防治措施具有必要性和紧迫性。

对碳酸盐型尾矿重金属污染危险进行预测评价,是这类尾矿源重金属污染防治的先行性工作,但这项工作在国内还显得比较薄弱。仅就数量有限的相关论文分析,碳酸盐型尾矿重金属污染评价所采用的方法,主要是借鉴土壤/沉积物重金属污染评价法,即根据尾矿中元素的总含量,以《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)(国家环保局, 1995)或区域土壤元素背景值作为参比值,计算污染指数,如内梅罗指数、地积累指数和潜在生态危害指数等,进而对尾矿重金属污染进行分级(廖国礼等, 2005; 李金城等, 2010; 石平等, 2010)。将上述污染指数法用于对碳酸盐型尾矿重金属污染进行评价,简便易行,但其局限性也在所难免。与土壤/沉积物相比较,尾矿由于其物理化学性质、矿物成分及有机质含量等存在明显差异,元素化学活性较强,酸水及重金属易于溶出和扩散,对环境的危害较大(蔡美芳等, 2006),元素的总量也不足以反映元素的迁移性和生物有效性,元素在不同载体(土壤)的物理化学相中的缔合

程度(Favas *et al.*, 2011)也有不同,并且元素在自然界的毒性效应与其总量并不一定成正比关系,而由其赋存状态所决定(余国营等, 1997),因此,弄清尾矿中元素的赋存状态(元素富集-迁移的地球化学习性)及其影响因素,有助于弥补污染指数法之不足。

本文以我国南岭碳酸盐岩区的代表性铅锌矿——湖南黄沙坪铅锌矿的碳酸盐型尾矿作为研究对象,从该尾矿铅垂剖面的结构构造、矿物成分、化学成分、重金属(Zn、Cd、Cu、Pb 和 As)总量及其水溶态(活性迁移态)分量的分布特征研究入手,深入了解碳酸盐型尾矿中重金属的富集与迁移习性、影响因素,并结合污染指数对比分析,探讨碳酸盐型尾矿重金属污染评价的有效方法。

1 矿区概况

黄沙坪铅锌矿区位于湖南省桂阳县黄沙坪镇。赋矿地层为早石炭世浅海相碳酸盐岩。矿床形成与燕山期花岗斑岩和石英斑岩有关,属于矽卡岩型铅锌多金属矿床(祝新友等, 2012)。

黄沙坪选矿厂建于 1967 年,日处理矿石量为 2 000 t。该选厂的 Pb、Zn 回收率分别为 90%、91%。硫精矿回收率一直较低,生产排放的原尾矿中 S 品位保持在 15%左右(曾建喜, 2009),属高 S 尾矿。原尾矿中的矿石矿物主要为黄铁矿(包括胶黄铁矿和白铁矿)、磁黄铁矿(占尾矿总量的 33%),其次为闪锌矿和方铅矿(2%)、毒砂(1%)以及少量的黄铜矿、锡石、磁铁矿及白钨矿等;脉石矿物主要为方解石和白云石(43%),其次为石英和玉髓(10%)以及云母类、绿泥石、粘土矿物、炭质等(倪章元等, 2005)。黄沙坪尾矿属于富含方解石、白云石及黄铁矿、磁黄铁矿的碳酸盐型尾矿,堆放的时间较长,氧化及酸化严重(雷良奇等, 2010),易产生重金属污染。

黄沙坪尾矿库位于矿区的东北部,处于山体之

间的天然洼地之中,占地面积 1 km^2 ,库容量 $6 \times 10^6 \text{ m}^3$,已累计储存尾砂约 $5 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。尾矿库的东部和北部为农田和居民区(图1)。尾矿库区附近土壤 Zn、Pb 污染较为严重(廖国礼等,2005)。

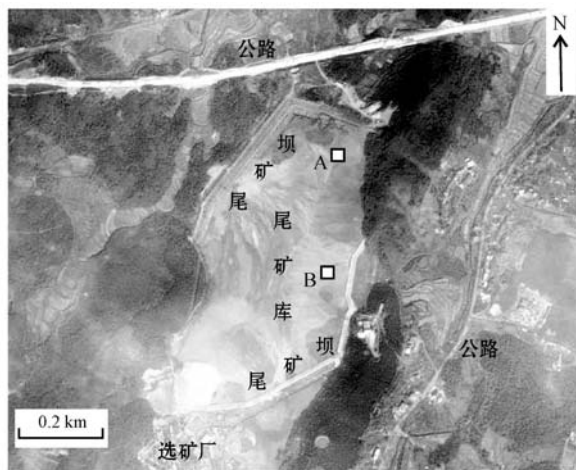


图1 黄沙坪尾矿库俯视图(谷歌地图)

Fig. 1 Layout of tailings reservoir of the Huangshaping ore district (Google maps)

2 采样及测试

2.1 采样

在黄沙坪尾矿库的北东部和中东部,尾矿长期暴露地表处于干燥环境,表面形成硬壳层,氧化程度较深。在这两个部位,利用已有的采砂坑,布置铅垂剖面 A(北东部)和铅垂剖面 B(中东部),分别进行观测、采样(图1)。两剖面的表层均为硬化层,敲取块样;在硬层下部为半硬化层和松散尾砂层,用刻槽法连续取样,单样规格长 20 cm,宽 10 cm,厚约 5 cm。剖面 A 的底部尾砂湿润并有水渗出,表明该剖面深度(280 cm)已接近尾矿潜水面(水饱和,还原环境);剖面 B 的深度较浅(100 cm)。块样及砂样被采取后立即装入聚乙烯塑料袋内密封,并尽快运送至实验室做进一步处理。

样品在室温下经 72 h 晾干后,各样取少量磨制光片(块样)、砂光片(砂样)和薄片,并备用于 X 衍射、扫描电镜分析。尾砂样及经过破碎后的块样、半硬化样过 20 目筛。每个过筛样经充分混合后,采用堆锥四分法取 100 g 缩分样,并放入聚乙烯样袋内密封,低温(5°C)保存,备用测试分析。

2.2 样品测试

尾矿成分分析由有色金属桂林矿产地质测试中

心(MA2007000724E)完成。X 衍射分析(型号 X'Pert Pro)、场发射扫描电镜(型号 HITACHI S-4800)和能谱(型号 IE 350)分析以及电子探针(型号 JEOL JXA-8230)分析分别在桂林理工大学地球科学学院和材料科学学院完成。

(1) 尾矿 pH 值(Paste pH)测试

称取 20 g 尾矿样品放入 70 mL 样瓶中,再注入 20 mL 蒸馏水,拧紧样瓶盖;载样瓶经振动搅拌 10 s 后,静置 10 min。然后将 pH 计(METTLER TOLDO SG23 型多参数测试仪)电极插入上清液中测试,记录 pH 值到 0.01 单位。pH 计使用前用 pH 4.01、pH 7.00、pH 9.21 标准缓冲液进行三点校正。

(2) 元素水溶态分析(Dold, 2003)

称取 1.000 g 样品放入离心管,加入 50 mL 超纯水,在室温下振荡 1 h,离心分离出液相。用 ICP-MS 测试液相样品中 Pb、Zn、Cd、Cu 及 As 含量。

(3) 尾矿主成分及元素分析

FeO 、 Fe_2O_3 采用重铬酸钾容量法, $\text{SO}_4\text{-S}$ (硫酸盐硫)采用重量法, MnO 、 CaO 、 MgO 以及 Pb、Zn、Cd 采用原子吸收光谱法,As 采用滴定法($\text{As} > 1\%$)和分光光度法($\text{As} > 1\%$)分析。选取两个样品(编号 THS1 和 THS13)采用 ICP-MS 法进行重分析,结果表明 Pb、Zn、Cd、Cu 及 As 的分析相对误差值均 $< 5.26\%$ 。

3 结果及讨论

3.1 尾矿剖面特征

黄沙坪尾矿剖面特征如表 1 所示。

剖面 A 表层尾矿颗粒被胶结形成硬化层(样品编号 THS1),呈厚层状,中等褐色,厚度约 20 cm;硬层之下为弱胶结层(THS2~THS5),呈薄层状,深黄褐色;再往下为松散尾砂,呈橄榄灰色-橄榄褐色(THS6~THS12);最后见绿灰色松散尾砂(THS12~THS13)。剖面底部尾砂(THS13)湿润,并见有尾矿水渗出,表明剖面 A 的深度接近尾矿潜水面。

剖面 B 表层为硬化层(样品编号 HS1),呈厚层状,中等褐色,厚度 15 cm;硬层之下为弱胶结层(HS2~HS3),呈薄层状,灰褐色或褐灰色;剖面下部为松散尾砂(HS4~HS5),呈深黄褐色。剖面 B 深度较浅,其结构及颜色可与剖面 A 的中上部进行对比。

两个不同位置的剖面发育特征揭示,黄沙坪尾矿具有明显的层(带)状结构,即从尾矿表层至深部,

表 1 黄沙坪尾矿剖面特征

Table 1 Characteristics of Huangshaping tailings profiles

样号	深度/cm	颜色及代号*	产状
剖面 A			
THS1	10	中褐色, 5 YR 3/4	胶结硬化层, 20 cm 厚
THS2	20~40	中黄褐色, 10 YR 5/4	弱胶结薄层状
THS3	40~60	深黄褐色, 10 YR 4/2	弱胶结薄层状
THS4	60~80	深黄褐色, 10 YR 4/2	弱胶结薄层状
THS5	80~100	深黄褐色, 10 YR 4/2	弱胶结薄层状
THS6	100~120	橄榄灰色, 5 Y 4/1	松散砂状
THS7	120~140	橄榄灰色, 5 Y 4/1	松散砂状
THS8	140~160	中橄榄褐色, 5 Y 4/4	松散砂状
THS9	160~180	浅橄榄褐色, 5 Y 5/6	松散砂状
THS10	180~200	浅橄榄灰色, 5 Y 5/2	松散砂状
THS11	200~220	浅橄榄灰色, 5 Y 5/2	松散砂状
THS12	220~240	绿灰色, 5 GY 6/1	松散砂状
THS13	240~280	绿灰色, 5 GY 6/1	松散砂状, 湿润
剖面 B			
HS1	7	中褐色, 5 YR 3/4	胶结硬化层, 15 cm 厚
HS2	20~40	灰褐色, 5 YR 3/2	弱胶结薄层状
HS3	40~60	褐灰色, 5 YR 4/1	弱胶结薄层状
HS4	60~80	深黄褐色, 10 YR 4/2	松散砂状
HS5	80~100	深黄褐色, 10 YR 4/2	松散砂状

* 根据 Rock-Color Chart, Munsell(r) color chips。

由胶结硬层→弱胶结薄层→松散砂层→尾矿水浸润砂层变化, 尾矿颜色由中褐色→黄褐色→橄榄灰色→绿灰色变化。尾矿结构及颜色变化反映氧化作用向尾矿深部扩展。在尾矿深部的潜水面附近, 保持原生(未氧化)尾砂状态。

3.2 尾矿中重金属含量及相关性

黄沙坪尾矿重金属含量分析结果表明, 两个剖面中重金属平均含量大小依次为 $Zn \approx As > Pb > Cu > Cd$, Zn 、 Cd 、 Cu 和 Pb 含量变化相对较小(变化系数 $0.35 \sim 0.47$), 而 As 含量变化较大(变化系数 1.23), 表明 As 分布不均匀(表 2)。与三级土壤标准(国家环保局, 1995)相比较, 尾矿中 As 平均超标 2 个数量级, Pb 、 Zn 、 Cd 平均超标 1 个数量级, Cu 的平均值与其标准值接近。

尾矿中重金属含量与 pH 值均呈负相关, 而与 Fe_2O_3 (Fe^{3+} , 其含量与尾矿的氧化程度有关)、 SO_4-S (硫酸盐硫, 其含量与尾矿的 H_2SO_4 生成量有关)含量呈正相关, 其中以 As 、 Pb 与 Fe_2O_3 、 pH 、 SO_4-S 相关性(正、负)更为明显(表 3)。这表明随着氧化/酸化

表 2 黄沙坪尾矿组分($w_B/\%$)和 pH 值分析测试结果

Table 2 Analysis and test results of the tailings composition and pH values

样号	Zn	Cd	Cu	Pb	As	Fe_2O_3	SO_4-S^1	pH 值
剖面 A								
THS1	0.34	0.0013	0.050	0.32	3.03	49.13	3.94	3.39
THS2	0.92	0.003 7	0.104	0.42	0.75	34.24	3.58	5.04
THS3	0.52	0.002 1	0.057	0.23	0.22	20.95	1.94	5.91
THS4	0.73	0.002 7	0.060	0.24	0.33	23.41	1.84	5.84
THS5	0.87	0.003 3	0.084	0.32	0.87	28.21	2.50	5.69
THS6	1.07	0.004 2	0.083	0.19	0.40	20.04	1.92	6.22
THS7	0.73	0.002 9	0.067	0.18	0.51	24.02	1.52	6.01
THS8	0.27	0.001 0	0.031	0.13	0.29	16.22	1.68	6.63
THS9	0.40	0.001 5	0.034	0.17	0.33	20.98	1.94	6.57
THS10	0.35	0.001 3	0.051	0.16	0.26	20.34	1.35	5.79
THS11	0.28	0.001 1	0.040	0.14	0.19	18.14	1.19	6.34
THS12	0.27	0.001 1	0.03 7	0.16	0.30	19.01	1.02	6.78
THS13	0.25	0.001 0	0.021	0.18	0.24	16.66	0.75	7.01
剖面 B								
HS1	0.67	0.002 7	—	0.37	0.37	40.08	2.90	4.66
HS2	0.47	0.001 9	—	0.23	0.30	31.57	2.56	6.20
HS3	0.39	0.001 5	—	0.19	0.30	26.49	1.43	6.46
HS4	0.38	0.001 5	—	0.24	0.35	35.95	2.22	5.83
HS5	0.68	0.002 7	—	0.20	0.23	18.74	0.81	7.37
平均值	0.53	0.002 1	0.055	0.23	0.51	25.79	1.95	5.99
标准差	0.246 1	0.001 0	0.023 3	0.079 3	0.633 5	8.853 1	0.861 2	0.893 5
变化系数 ²	0.46	0.47	0.42	0.35	1.23	0.34	0.44	0.15
三级土壤标准 ³	0.05	0.000 1	0.04	0.05	0.004	—	—	>6.5

注: ¹ SO_4-S 为硫酸盐中的 S 含量; ² 变化系数 = 标准差/平均值; ³ 土壤环境质量标准(国家环保局, 1995)。

作用的增强,即 Fe_2O_3 含量和 $\text{SO}_4\text{-S}$ 增加、pH 值降低,尾矿中重金属尤其是 As、Pb 趋于富集,并且 As、Pb 与 Fe^{3+} 化合物的亲和性较强。此外,尾矿中 As 与 Pb 的相关性较强,但 As 与 Zn、Cd、Cu 的相关性则较差(表 3),预示尾矿中 As、Pb 的地球化学行为可能与 Zn、Cd、Cu 的不同。Zn、Cd、Cu 之间呈显著正相关(表 3),反映出这 3 个元素的共生关系。

表 3 Pearson 相关系数矩阵

Table 3 Matrix of Pearson correlation coefficients

	Zn	Cd	Cu	Pb	As	Fe_2O_3	$\text{SO}_4\text{-S}^1$	pH 值
Zn	1							
Cd	0.998	1						
Cu	0.913	0.919	1					
Pb	0.497	0.508	0.711	1				
As	-0.003	-0.014	0.146	0.464	1			
Fe_2O_3	0.133	0.141	0.409	0.775	0.711	1		
$\text{SO}_4\text{-S}^1$	0.325	0.326	0.582	0.830	0.684	0.869	1	
pH	-0.179	-0.176	-0.433	-0.726	-0.777	-0.871	-0.878	1

注: $^1\text{SO}_4\text{-S}$ 为硫酸盐中的 S 含量。

3.3 尾矿中重金属的富集

尾矿剖面 A 自下而上,随着氧化及酸化作用的增强(即 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4\text{-S}$ 含量增加、pH 值降低),Zn、Cd、Cu、Pb 及 As 的总量趋于在剖面中上部增大(样品 THS6~THS1,表 2);同样,上述元素的水溶态含量也显示出在剖面的中上部增大(表 4)。重金属元素的这种富集特性不仅与尾矿中上部氧化及酸化作用增强有关,而且还可能与该部位胶结物的发育相关,因为富碳酸盐缓冲材料可促进胶结硬层的形成。尾矿的胶结层可作为溶解金属元素的“储积器(sink)”,对氧化尾矿中的重金属次生富集产生重要作用(Blowes *et al.*, 1991; McGregor and Blowes, 2002)。

在尾矿剖面的中上部胶结层中,尾矿颗粒被片状次生矿物包裹呈绒球状,并被其胶结(图 2a);胶结物在尾矿颗粒边部形成环边结构(图 2b)。能谱及电子探针分析表明,胶结物主成分为 Fe-O 化合物,并且含有 As、Zn 以及 Pb、Cu、Cd 等(图 2c、2d)。与尾矿胶结程度较高的硬层样品中的元素总量(样品 THS1,表 2)相比较,胶结物中元素的平均含量较高,其中 Cd 高 2 个数量级,Pb、Cu 均高 1 个数量级,Zn 高近 2 倍;As 虽较低,但仍比硬层之下尾矿的 As 含量高 1 个数量级(图 2c、图 2d,表 2),显示尾矿中重金属主要富集于次生 Fe-O 胶结物之中。

表 4 尾矿剖面 A 中元素水溶态含量及水溶提取率

Table 4 Water soluble fractions and water extraction percentages of elements in tailings profile A

样品编号	Zn	Cd	Cu	Pb	As
水溶态含量($w_B/10^{-6}$)					
THS1	887	0.72	1.12	17.1	630
THS2	254	0.34	1.14	13.2	16.2
THS3	9.5	0.1	1.07	8.1	4.18
THS4	11.8	0.046	0.82	8.67	3.41
THS5	34.9	0.12	0.85	8.48	7.3
THS6	22.6	0.11	1.25	10.1	6.43
THS7	13	0.081	0.84	7.28	4.6
THS8	6.02	0.049	0.93	6.55	4.73
THS9	8.63	0.05	0.95	8.65	6.23
THS10	6.45	0.039	0.73	7.8	4.28
THS11	5.29	0.028	0.93	7.77	2.59
THS12	5.58	0.039	0.81	6.13	2.57
THS13	6.03	0.033	0.56	7.75	1.99
平均值	97.8	0.135	0.92	9.04	53.4
方差	247	0.194	0.19	2.99	173
水溶提取率(EP/%)					
THS1	25.9	5.55	0.22	0.53	2.08
THS2	2.74	0.91	0.11	0.31	0.22
THS3	0.18	0.48	0.19	0.35	0.19
THS4	0.16	0.17	0.14	0.36	0.1
THS5	0.4	0.36	0.1	0.26	0.08
THS6	0.21	0.25	0.15	0.54	0.16
THS7	0.18	0.28	0.13	0.41	0.09
THS8	0.22	0.49	0.3	0.5	0.17
THS9	0.22	0.34	0.28	0.5	0.19
THS10	0.19	0.3	0.14	0.5	0.16
THS11	0.19	0.26	0.23	0.54	0.13
THS12	0.21	0.37	0.22	0.38	0.09
THS13	0.24	0.33	0.27	0.42	0.08
平均值	2.39	0.78	0.19	0.43	0.29
方差	7.10	1.45	0.07	0.09	0.54

EP=元素水溶态含量/元素总含量 $\times 100$ 。

根据反光显微镜鉴定及 X 衍射分析结果,确定黄沙坪尾矿中的 Fe-O 胶结物主要为纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$),属于含水高价铁氧化物(hydrous ferric oxides, HFO)。前人研究表明,HFO(如纤铁矿、针铁矿等)可与 As、Zn、Pb、Cd 及 Cu 等元素结合,但其结合的形式有所不同,即 As 可以双齿双核螯合物形式并入 HFO 的晶体结构(Jerzykowska *et al.*, 2014),HFO 是 Pb^{2+} 的高效吸附剂(Rahimi *et al.*, 2015);而 Zn 则以四面体和八面体配位阳离子形式赋存于 HFO 中(Jerzykowska *et al.*, 2014), Cu^{2+} 在 HFO 的表面形成内层络合物(inner-sphere complexes)(Peacock and Sherman, 2004)。简言之,As、Pb 与 HFO 的结合力较强,而 Zn(Cd)、Cu 与 HFO 的结合力则相对较

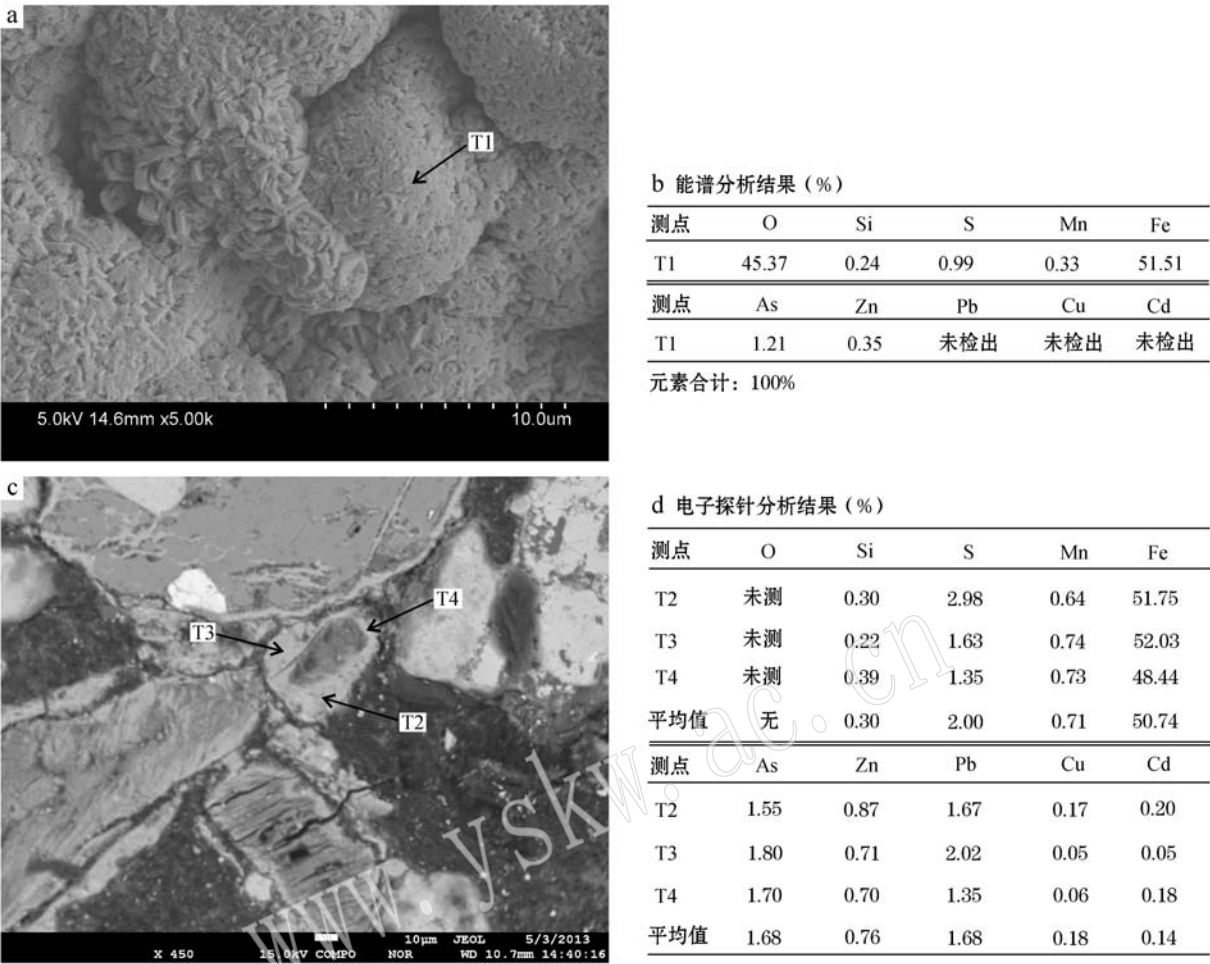


图 2 尾矿中胶结物的产状及成分分析

Fig. 2 Modes of occurrence and component of cements in the tailings

a—场扫描电镜图像(原样),尾矿颗粒被片状次生矿物(纤铁矿)包裹呈绒球状,箭头指向能谱测点 T1; b—a 中测点 T1 能谱分析结果; c—电子显微镜图像(光片),尾矿颗粒(灰色)被次生矿物(亮灰色)包裹,形成镶边(包壳)结构,箭头分别指向电子探针成分测点 T2、T3 和 T4; d—c 中测点 T2、T3 和 T4 电子探针分析结果

a—field scanning electron microscope image (original sample), tailings granules encrusted by flake secondary mineral (lepidocrocite), forming pom-pom shape. The arrow points to point T1 of energy spectrum test; b—the result of energy spectrum test at point T1; c—electron microscope image (polished section), tailing granules (gray) are encrusted by secondary mineral (light gray), forming rimmed texture, and the arrows point to point T2, T3 and T4 of electron microprobe test; d—the results of electron microprobe test at point T2, T3 and T4

弱。本文前述亦表明,黄沙坪尾矿中 As、Pb 与 Fe_2O_3 (即 Fe-O 胶结物/纤铁矿)的相关性或亲 and 性较强,而 Zn、Cd、Cu 与 Fe_2O_3 的亲 and 性较弱(表 3)。次生纤铁矿胶结物与不同元素结合力的差异性,可影响元素在氧化尾矿中的稳定性、迁移性。

3.4 尾矿中重金属的迁移性及其污染评价

尾矿中重金属元素的赋存形式包括水溶态、可交换态、可还原态(氢氧化物结合态和氧化物结合态)、可氧化态(有机结合态和硫化物结合态)及残渣

态等化学形态,其中元素的水溶态,易通过水淋滤作用发生迁移,其活性最强,是影响矿山环境的重要化学形态分量(Dold, 2003)。因此,某元素的水溶态含量在该元素的总含量中所占百分比,即元素的水溶取率 EP 值,可反映该元素的迁移性及环境效应。

根据尾矿剖面 A 中 EP 平均值的大小顺序(表 5)推断,黄沙坪尾矿的主要污染因子,即迁移性强及环境影响较大的元素为 Zn、Cd(分别排位第 1 和第 2),其余依次为 Pb、As 及 Cu。然而,以剖面 A 的元素

含量(表 2),取三级土壤标准(国家环保局,1995)作参比值,采用元素总量评价法,即地质累积指数法、内梅罗指数法和潜在生态危害指数法,所得结果却与 EP 值分析结果存在差异(表 5)。这主要表现在,上述 3 种指数法均将 As 列为首要的污染因子(即 As 的指数值最大),而 Zn 则排位于 Cd 或 Pb 之后,归于较为次要的污染因子。相比较而言,认为尾矿中重金属迁移活性(EP 值)的评价结果较为合理,因为:

① 如前文所述,尽管黄沙坪尾矿中 As 总量较高,但由于 As 在尾矿中的迁移活性较低(As 与次生胶结物纤铁矿的结合力较强,释出量有限,其环境危害性可能较小),而尾矿中 Zn 不仅含量高,而且迁移活性强(Zn 与纤铁矿的结合力较弱,释放大),其环境效应亦不可小觑(马正学等,2009;杨红飞等,2011);

② 在包括黄沙坪在内的南岭诸铅锌矿区,碳酸盐型尾矿源重金属污染主要为 Cd、Zn(Pb)污染(雷良奇等,2013,2014),而鲜见 As 污染报道。不过,除了上述差异之外,采用包括 EP 值在内的各种评价方法对其他元素也得到了比较一致的结果,即 Cd 均列为第 2 污染因子,Cu 均列为第 5 污染因子(无污染),Pb 变化于第 3、4 污染因子之间(表 5)。

表 5 黄沙坪尾矿重金属污染评价指标(平均值)对比

Table 5 Contrast of heavy metal pollution indexes (average)

评价指标	Zn	Cd	Pb	As	Cu
水溶取率 EP/%	2.43	0.819	0.42	0.278	0.192
地质累积指数 I_{geo}	1.72	2.74	1.3	5.33	-1.5
内梅罗单因子指数 P_i	10.8	20.9	4.37	148	1.39
潜在生态危害单因子指数 E_i^p	10.8	628	21.8	1485	6.92

I_{geo} —据 Muller 等(1969); P_i —据王红旗等(2007); E_i^p —据 Hakanson (1980)。

综上所述,对于黄沙坪碳酸盐型尾矿重金属污染的评价,既要考虑元素的总量,同时也要考虑元素的化学形态分量,弄清元素的赋存状态、迁移活性及其影响因素。在对区域碳酸盐型尾矿进行评价时,可首先采用快速、经济的污染指数法,进行面上评价;在此基础上,针对评价区内的主要污染因子元素,再进行耗时、费用较高的元素化学形态分析,弄清尾矿中主因子元素的富集迁移习性及其影响因素,对面上评价结果进行验证和矫正,才能得到较为合理的评价结果。

4 结论

黄沙坪碳酸盐型尾矿发育层(带)状结构,即浅表胶结硬化层(中褐色,氧化/酸化)→中部弱胶结层(黄褐色,次氧化)→深部尾砂层(橄榄灰、绿灰色,弱/未氧化)。重金属在尾矿中浅部的胶结层中富集。尾矿胶结层中的次生胶结物主要为纤铁矿。纤铁矿与不同金属元素结合力的差异性,影响尾矿中重金属的稳定性、迁移性。

黄沙坪尾矿中 Zn、Cd 的污染指数及迁移活性(水溶取率)均较高,是主要污染因子,应重点防控;As 的污染指数虽较高,但其迁移活性较低,为次要污染因子;Pb、Cu 的污染指数和/或迁移活性均较低,其环境影响可能较小。

对于碳酸盐型尾矿(黄沙坪尾矿)的重金属污染危险,须考虑采用污染指数和元素赋存状态进行综合评价。在采用污染指数法(快速、经济)进行面上评价的基础上,再针对主要污染元素因子进行元素化学形态分析(耗时、费用高),弄清尾矿中主元素的富集迁移习性及其影响因素,对面上评价结果进行验证和矫正,以获得较为合理的评价结论。

References

- Blowes D W, Reardon E J, Jambor J L, *et al.* 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(4): 965~978.
- Cai Meifang and Dang Zhi. 2006. A review on pyrrhotite oxidation mechanism and acid mine drainage prevention[J]. *Environmental Pollution & Control*, 28(1): 58~61(in Chinese with English abstract).
- 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]. Nafts D L, *et al.* Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers[C]. Elsevier Science, 19~66.
- Dold B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 80: 55~68.

- Favas P J C, Pratas J, Gomes M E, *et al.* 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3): 160~171.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 14: 975~1001.
- Holmstrom H, Ljungberg J and Ohlander B. 1999. Role of carbonates in mitigation metal release from mining waste: Evidence from humidity cells tests[J]. *Environmental Geology*, 37: 267~280.
- Jerzykowska I, Majzlan J, Michalik M, *et al.* 2014. Mineralogy and speciation of Zn and As in Fe-oxide-clay aggregates in the mining waste at the MVT Zn-Pb deposits near Olkusz, Poland[J]. *Chemie der Erde- Geochemistry*, 74(3): 393~406.
- Lei Liangqi, Luo Yuanhong, Song Ci'an, *et al.* 2013. The comprehensive assessment of the combined pollution risk of heavy metals in the sulfide tailings, northern Guangxi (China)[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 38(5): 1107~1115 (in Chinese with English abstract).
- 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 Environmet*, 42(5): 604~610(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).
- Li Jincheng, Yin Renzhan, Luo Yaping, *et al.* 2010. Assessment of heavy metal contamination of soils in Daxin manganese mine, Guangxi[J]. *Environmental Science & technology*, 33(7): 183~185, 190(in Chinese with English abstract).
- Liao Guoli and Wu Chao. 2005. Polluted characteristics of Zn, Pb, Cd, Cu and As in soil of different mining activity zones[J]. *Environmental Science*, 26(3): 157~161(in Chinese with English abstract).
- Ma Zhengxue, He Penghui, Qin Jie, *et al.* 2009. Community characteristics of soil ciliates in lead-zinc-contaminated agricultural areas of Huixian county, Gansu Province in winter[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 28(6): 1127~1135(in Chinese with English abstract).
- McGregor R G and Blowes D W. 2002. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(3): 195~207.
- Muller G. 1969. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geological Journal*, 2: 108~118.
- National Environmental Protection Bureau. 1995. The soil environment quality standard(GB15618-1995)[S]. Issued time: 13 July, 1995 (in Chinese).
- Ni Zhangyuan and Yang Min. 2005. Multipurpose utilization actuality in Huangshaping Pb-Zn Mine and its improvement[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1: 36~39(in Chinese with English abstract).
- Peacock C L and Sherman D M. 2004. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on abinitio molecular geometries and EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12): 2623~2637.
- Rahimi S, Moattari R M, Rajabi L, *et al.* 2015. Iron oxide/hydroxide (α , γ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23: 33~43.
- Shi Ping, Wang Ende, Wei Zhongyi, *et al.* 2010. Assessment of the heavy metal soil pollution in Qingchengzi lead-zinc mine area[J]. *Metal Mine*, 4: 172~175(in Chinese with English abstract).
- Soler J M, Boi M, Mogollón J, *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: 579~588.
- Wang Hongqi, Liu Xinhui and Li Guoxue. 2007. *Soil Environment Science*[M]. Beijing: Higher Education Press, 113~121(in Chinese).
- Yang Hongfei, Wang Youbao and Li Jianlong. 2011. Impacts of Cu and Zn pollution on rape (*Brassica chinensis* L.) growth and its accumulation effect of heavy metals in paddy soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 20(10): 1470~1477(in Chinese with English abstract).
- Yu Guoying and Wu Yanyu. 1997. Effects of heavy metals joint action on their characteristic of sorption and desorption in brown soil[J]. *Environmental Chemistry*, 16(1): 30~36(in Chinese with English abstract).

abstract).

Zeng Jianxi. 2009. Study on the Pb-S mixed floatation technology of Huangshaping Mining Company[J]. Hunan Nonferrous Metals, 25(2): 17~20, 43 (in Chinese with English abstract).

Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Wang Yanli, *et al.* 2012. Sulfur and lead isotope constraints on ore formation of the Huangshaping W-Mo-Bi-Pb-Zn polymetallic ore deposit, Hunan Province, South China[J]. Acta Petrologica Sinica, 28(12): 3 809~3 822 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

蔡美芳, 党志. 2006. 磁黄铁矿氧化机理及酸性矿山废水防治的研究进展[J]. 环境污染与防治, 28(1): 58~61.

国家环保局. 1995. 土壤环境质量标准(GB15618-1995)[S]. 1995年7月13日发布.

雷良奇, 罗远红, 宋慈安, 等. 2013. 桂北某矿区硫化物尾矿重金属复合污染评价预测[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 38(5): 1 107~1 115.

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, 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.

李金城, 尹仁湛, 罗亚平, 等. 2010. 广西大新锰矿区土壤重金属污染评价[J]. 环境科学与技术, 33(7): 183~185, 190.

廖国礼, 吴超. 2005. 矿山不同片区土壤中Zn、Pb、Cd、Cu和As的污染特征[J]. 环境科学, 26(3): 157~161.

马正学, 贺鹏辉, 秦洁, 等. 2009. 甘肃徽县铅锌污染农业区冬季土壤纤毛虫群落特征[J]. 农业环境科学学报, 28(6): 1 127~1 135.

倪章元, 杨敏. 2005. 黄沙坪铅锌矿综合利用现状与改进方向[J]. 矿产保护与利用, 1: 36~39.

石平, 王恩德, 魏忠义, 等. 2010. 青城子铅锌矿区土壤重金属污染评价[J]. 金属矿山, 4: 172~175.

王红旗, 刘新会, 李国学, 等. 2007. 土壤环境学[M]. 北京: 高等教育出版社, 113~121.

杨红飞, 王友保, 李建龙. 2011. 铜、锌污染对水稻土中油菜(*Brassica chinensis* L.)生长的影响及累积效应研究[J]. 生态环境学报, 20(10): 1 470~1 477.

余国营, 吴燕玉. 1997. 土壤环境中重金属元素的相互作用及其对吸附特性的影响[J]. 环境化学, 16(1): 30~36.

曾建喜. 2009. 湖南有色黄沙坪矿业公司铅-硫混浮工艺研究[J]. 湖南有色金属, 25(2): 17~20, 43.

祝新友, 王京彬, 王艳丽, 等. 2012. 湖南黄沙坪 W-Mo-Bi-Pb-Zn 多金属矿床硫铅同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 28(12): 3 809~3 822.