

· 环境矿物学 ·

缓冲期碳酸盐型尾矿重金属释放机制

——柱淋滤实验研究

雷良奇

(桂林理工大学 地球科学学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 碳酸盐型尾矿在缓冲期/中性矿山废水(NMD)释放期的重金属污染问题易被忽视。本文以广西大厂锡石-硫化物尾矿作为研究对象,采用柱淋滤实验方法,探讨碳酸盐型尾矿在缓冲期重金属的释放机制,为此类型尾矿重金属污染的防治提供依据。实验结果表明,大厂尾矿在缓冲期(约7年,pH值为6.6~8.0)存在Sb、Zn、Cd、As(Pb)释放污染问题。在尾矿堆放初期(0.5年,pH值由7.6降至7.2),Zn、Sb、Cd快速、大量释出;中期(0.5~2.5年,pH值由7.2波动升高至8.0),Sb较平稳释出;后期(2.5~7年,pH值变化范围为8.0~6.6,呈降低趋势),受气温及pH值影响,As、Sb(Pb)呈波动或间歇振荡释出,即在夏季高温、pH值较高时,释出元素浓度较高,反之,在冬季低温、pH值较低时,释出元素浓度较低。重金属的释放与尾矿中硫化物的氧化程度高低及氧化先后顺序有关。这些矿物的氧化顺序大致为:闪锌矿(Zn、Cd)、辉锑锡铅矿(Sb)→脆硫锑铅矿(Sb)→毒砂(As)、方铅矿(Pb)。因此,对于(广西大厂)碳酸盐型尾矿在缓冲期的重金属污染应分阶段、季节(夏季),采取有针对性的防治措施;在缓冲期(7年)后应注意尾矿酸性矿山废水(AMD)+重金属(如As、Sb)复合污染的防治。

关键词: 碳酸盐型尾矿;缓冲作用;元素赋存状态;重金属释放;中性矿山废水

中图分类号: P66; X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)01-0131-12

Mechanism of heavy metals release from carbonate-type tailings in buffering period: Column leaching test

LEI Liang-qi

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

Abstract: Heavy metal pollution from carbonate-type tailings in buffering/neutral mine drainage (NMD) period tends to be ignored. With the tailings of cassiterite-sulfide deposits in the Dachang ore district of Guangxi as the study object, the author conducted column leaching test to investigate the mechanism of heavy metals release from carbonate-type tailings in buffering period, so as to provide the basis for prevention and control of the heavy metal pollution involving the tailings. The results show that there probably exists the pollution of Sb, Zn, Cd, As (Pb) release from Dachang tailings in the buffer period (about 7 years, with pH value being 6.6~8.0). At the beginning stage of tailings stacking (0 to 0.5 years, with pH value dropped from 7.6 to 7.2), Zn, Sb and Cd are quickly and heavily released; in the middle stage (0.5 to 2.5 years, with pH value fluctuating from 7.2 to 8.0), Sb is more smoothly released; in the late stage (2.5 to 7 years, with pH value changing between 8.0 and 6.6, showing

收稿日期: 2018-03-26; 接受日期: 2018-07-31; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41272394, 40972220)

作者简介: 雷良奇(1957-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为环境地球化学和矿床学, E-mail: leilq@glut.edu.cn.

网络首发时间: 2018-12-13; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20181211.1724.007.html>

a decreasing trend), As, Sb (Pb) fluctuate periodically or intermittently following air temperature and pH value, implying that when temperature and pH value are high in summer, element concentrations are higher; on the contrary, element concentrations are lower with the lowering temperature and pH value in winter. The heavy metals release is related to the oxidation degree / oxidation sequence of sulfide minerals that the metals are hosted in. The oxidation sequence of these minerals are sphalerite (Zn, Cd), franckeite (Sb) → jamesonite (Sb) → arsenopyrite (As), galena (Pb). Therefore, the measures to prevent and control the heavy metal pollution of the carbonate-type tailings (Dachang, Guangxi) in the buffering period should be carried out targetedly on the basis of tailings stocking stage and season (summer). After the buffer period (7 years), researchers should pay attention to the pollution combining the acid mine drainage (AMD) with heavy metals (As, Sb).

Key words: carbonate-type tailings; buffering effect; elements occurrence state; heavy metals release; neutral mine drainage

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

碳酸盐型尾矿指富含方解石等碳酸盐的金属硫化物尾矿。由于方解石的存在可维持 pH 值保持在 7~7.5 之间 (Johnson *et al.*, 2000; Bodénan *et al.*, 2004), 因此碳酸盐型尾矿中过量的方解石所分解的 CO_3^{2-} 可充分中和由硫化物(如黄铁矿、闪锌矿、方铅矿及毒砂等)氧化所产生的 H^+ (H_2SO_4), 从而使风化尾矿释放出含重金属(由硫化物分解释出)的中性矿山废水(neutral mine drainage, NMD) (Lindsay *et al.*, 2009; Plante *et al.*, 2014; Pope and Trumm, 2015; Courtin-Nomade *et al.*, 2016)。这种有 NMD 释出现象, 常见于早期堆放的尾矿, 表明此时尾矿风化处于(酸)中和期或缓冲期。在经过较长时间的堆放后, 尾矿中的碳酸盐分解消耗殆尽或者发生钝化(passivation or armoring) (Cravotta III, 2008; Soler *et al.*, 2008; 雷良奇等, 2016), 碳酸盐型尾矿也可能发生酸化(雷良奇等, 2011, 2015), 释放出酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)及重金属, 使尾矿风化进入释酸期。

与已酸化尾矿所释放出的 AMD 的表征(呈褐色、低 pH 值、重金属浓度较高且污染效应显著等) (Ashley *et al.*, 2004; Wisskirchen *et al.*, 2010) 明显不同, 处于缓冲期未酸化尾矿所释放的 NMD 具有隐性, 即 NMD 的颜色和酸度与地表水接近, 重金属含量相对较低, 其污染问题容易被忽视 (Sherlock *et al.*, 1995; Blowes *et al.*, 1998; Holmstrom *et al.*, 1999; Souissi *et al.*, 2013)。

碳酸盐型尾矿是南岭碳酸盐岩地区有色金属矿山产出的主要固体废弃物, 同时也是主要的重金属污染源之一, 不少重金属污染事件(梁雅丽, 2000; Liu *et al.*, 2005; 翟丽梅等, 2008) 都与之相关。在

该地区, 对已酸化尾矿的研究成果较多(束文圣等, 2001; 朱继保等, 2005; 陈炳辉等, 2010; 雷良奇等, 2011, 2015), 而对于未酸化尾矿的重金属释放机制的研究成果还比较少见。本文以广西大厂锡石-硫化物尾矿作为研究对象, 采用柱淋滤实验研究方法, 探讨在缓冲期碳酸盐型尾矿 Zn、Cd、Sb、Pb 及 As 释放的地球化学机制, 为早期堆放、未酸化尾矿的重金属污染防治提供依据。

1 背景

广西大厂超大型锡石-硫化物矿床位于桂西北河池地区南丹县境内, 大厂矿区是我国重要的有色金属生产基地之一。河池地区属于低纬度亚热带季风气候区, 夏季长而炎热, 冬季短而暖和, 光照充足, 雨量充沛, 无霜期长, 年平均日照时数 1 447~1 600 h, 年平均气温 16.9~21.5℃, 年平均降雨量 1 200~1 600 mm (<http://www.heny.gov.cn>)。该区地处我国西南喀斯特地区, 区内碳酸盐岩广布, 大厂矿床主要产于中上泥盆统碳酸盐岩系中。

车河尾矿库位于大厂矿区东部车河镇(图 1a)。该尾矿库于 1976 年启用至今, 为车河选矿厂(龙泉中心选矿厂)所产生的尾矿的堆放场所。该选厂主要采用磁-浮-重联合选矿法处理大厂锡石-硫化物矿石, 日处理矿石能力 2 600 t, 日排放尾矿/砂量约 2 210 t(尾矿粒度 < 5 mm), 累计尾矿排放量近 1×10^6 t(陈志强等, 2005)。车河选厂将尾矿浆通过管道输送至尾矿库坝首排放, 近坝首处尾矿沉积较厚, 地势较高, 尾矿堆体大部分暴露于大气, 选矿废水自然流向下游坝尾汇集(图 1a、1b)。



图1 车河尾矿库谷歌图(a),尾矿坝、坝坡及尾矿浆排放管(b)和采样点排布(c)图
Fig. 1 Google map of Chehe tailing pond (a), tailings dam, dam slope and tailings slurry discharge pipe (b) and sampling point layout (c)

A—采样位置; A1 ~ A7—采样点

A—sampling location; A1 ~ A7—sampling points

大厂矿区尾矿源重金属污染严重。大厂铜坑矿区尾矿坝曾发生坍塌,外泄废水的pH值及As、Pb均超过《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),其中As超标近100倍(梁雅丽,2000)。矿区周边河流Sb、As污染显著,其污染主要源自选厂排水及尾矿/渣堆(李玲等,2009)。矿区旱地土壤受到Cd、As、Sb、Pb、Zn、Cu复合污染,其中Cd、As污染最为突出(张新英等,2008),尾矿扬尘可能是土壤重金属污染源之一。

2 研究方法

2.1 采样及试样制备

为采集新鲜、未氧化的尾矿试样,在尾矿浆排放的间歇期,将7个采样点布置在尾矿库的坝首、尾矿浆排放管口附近(图1a、1c)。在采样前先铲除表层尾矿,然后垂直向下挖取样品。每个样点的采样深度为20 cm,取样6 kg。将采出的样品装入聚乙烯袋内,排出空气后封口,运抵实验室制备试样。在室内

将样品风干72 h,然后再将各样混合均匀,备用淋滤实验测试和分析。

2.2 淋滤实验

2.2.1 实验装置

淋滤柱采用PVC管,直径10 cm,长度70 cm。先在固定支架上将淋滤柱管竖立放置于聚乙烯漏斗之上,漏斗口下接渗滤液收集瓶,封闭柱体与漏斗间接口;然后在淋滤柱底垫上3层尼龙丝网再放入2 cm厚的粗粒石英砂;接着由柱体上口缓缓装填原尾矿试料(21 kg,干重);最后在装填后的试料表面盖上1 cm厚的脱脂棉(以减缓淋滤液下渗的速度),柱顶开放。

淋滤柱装置完成之后,将去离子水从淋滤柱顶脱脂棉盖层上注入,每天注水量500 mL,柱底渗滤液废弃,尾矿淋洗工作持续1周时间;然后改为每周定时注水,周注水量约150 mL(大致相当于河池地区一年内的周平均降雨量)。每次注水后待48 h,测定渗滤液收集瓶中水样的温度、pH值;之后将水样装瓶,并滴入几滴硝酸,使水样的pH值降低至2左右;

最后将样瓶加盖,低温(4℃)保存。

2.2.2 淋滤实验的时长及样品制备

实验从2010年2月开始至2017年4月结束,共计87个月,即7年零3个月。

实验结束后,观测淋滤尾矿的表层(厚度16 cm)颜色由原尾矿试料的深灰色变为浅灰色,尾砂被弱胶结,明显可见白色针状石膏;中下部淋滤尾矿与原尾矿相比较无明显变化。从淋滤柱的顶部取出弱胶结的表层淋滤尾矿,经72 h风干后,取缩分样40 g,备用测试及分析。将淋滤柱每月所收集的水样(即每周的水样)进行充分混合,作为一个样品,待测;并根据当月每周所测水样的温度、pH值计算月平均温度、pH值。

2.3 测试分析方法

2.3.1 淋滤液测试、分析

温度、pH值:采用梅特勒-托利多(METTLER TOLEDO)多参数测试仪测试,仪器校正:pH缓冲溶液B2(MT Europe),3点校正(pH:4.01,7.00,9.21),25℃室温。

元素分析:采用ICP-MS仪器分析。3个水样的重复分析结果显示,Zn、Sb、As的相对误差的绝对值均小于4.2%;Cd、Pb的测试结果均小于检测限($Cd < 0.000\ 2\ \text{mg/L}$, $Pb < 0.000\ 36\ \text{mg/L}$)。

2.3.2 原尾矿试料及淋滤尾矿分析

粉晶X衍射分析:仪器型号X'Pert,使用Cu $K\alpha_1$,40 kV,55 mA,2 θ 范围5°~80°。

硅酸盐全分析(标准GB/T14506.3-2010): SiO_2 、 Al_2O_3 、FeO、 Fe_2O_3 含量采用容量法, TiO_2 、 P_2O_5 含量采用分光光度法, K_2O 、 Na_2O 、MnO、CaO、MgO含量采用原子吸收光谱法, H_2O^+ 含量和烧失量采用重量法。

微量元素分析:Pb、Zn、Cd、Sb含量采用原子吸收光谱法,As含量采用滴定法($As > 1\%$)和分光光度法($As < 1\%$),S(总硫)含量采用燃烧碘量法。

元素连续提取及分析:借鉴土壤及沉积物中元素赋存状态的 Tessier 五步连续提取法(Tessier *et al.*, 1979),研究尾矿中元素的赋存状态及其变化,提取溶液的Zn、Cd、Sb、Pb及As含量使用仪器ICP-MS进行分析。

上述硅酸盐全分析、元素分析、元素连续提取及分析由有色金属桂林矿产地质测试中心(MA2013000724 E)完成,其余测试及分析在桂林理工大学地球科学学院及材料科学学院完成。

3 结果及讨论

3.1 尾矿的矿物成分

粉晶X衍射分析结果(图2)显示:

(1)原尾矿中石英含量较高(衍射峰值最大),方解石次之(衍射峰值相对较小),绢云母、闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂少量(衍射峰值小)。除上述外,原尾矿中未被X衍射仪检测出的矿物还有锡石、硫酸盐矿物、方铅矿、白铁矿等(陈志强等,2005)。硫酸盐矿物包括脆硫锑铅矿及辉锑锡铅矿等;矿床中脆硫锑铅矿含量较高、分布普遍,而辉锑锡铅矿含量较低、分布局限(李锡林等,1980)。

(2)与原尾矿相比较,淋滤尾矿中石英含量增加(衍射峰值明显增大);方解石、绢云母,以及闪锌矿、黄铁矿含量降低(衍射峰值减小),磁黄铁矿、毒砂未检测出;可见有石膏(在原尾矿中未检测出石膏)。这表明,经过淋滤作用后,原尾矿中方解石、绢云母,以及磁黄铁矿、毒砂、黄铁矿、闪锌矿等硫化物(及硫酸盐)发生淋失,含量降低。尾矿中方解石分解出的 Ca^{2+} 与硫化物氧化生成的 SO_4^{2-} (H_2SO_4)结合生成石膏(Huminicki and Rimstidt, 2008)。至于淋滤后尾矿中石英的增加,则可能是由于尾矿中金属硫化物、方解石等淋失以及烧失量减少(见后述)后,致使石英(抗风化能力强,不易分解)相对富集之故,其原因有待进一步研究。

3.2 尾矿的化学成分、重金属含量

3.2.1 化学成分及变化

原尾矿中除了 SiO_2 、 Fe_2O_3 含量较高外,CaO(Ca主要寄主于方解石中)、S(主要寄主于金属硫化物中)含量也较高(表1),表明车河尾矿属于富碳酸盐(方解石)和金属硫化物的尾矿,即碳酸盐型尾矿。与原尾矿相比较(淋滤尾矿的化学成分与原尾矿相应的化学成分比值),淋滤尾矿中S(比值为0.36)、 Fe_2O_3 (0.36)、烧失量(0.66)、FeO(0.68)、 H_2O^+ (0.84)、CaO(0.90)及MgO(0.90)含量降低,其中S、 Fe_2O_3 、烧失量及FeO的含量降低幅度较大; SiO_2 (1.41)含量的增加幅度较大; Al_2O_3 (1.15)、 K_2O (1.13)、 Na_2O (1.12)、MnO(1.15)、 P_2O_5 (1.19)含量略有增加, TiO_2 (1.00)含量无变化(表1)。

在淋滤尾矿中,S、Fe(Fe_2O_3 和FeO)含量的降低与原尾矿中含铁硫化物,如黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂等的氧化分解有关;CaO及MgO含量的降低与原尾

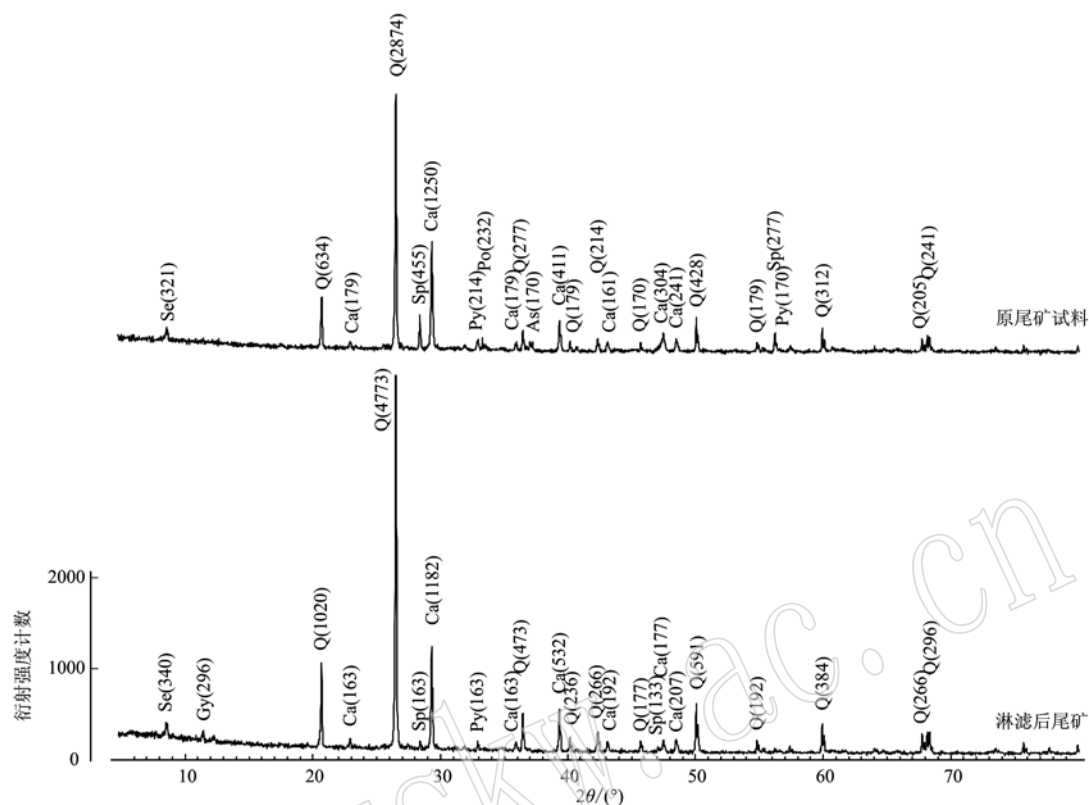


图 2 尾矿粉晶 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of tailings powder

Se—绢云母；Gy—石膏；Q—石英；Ca—方解石；Sp—闪锌矿；Py—黄铁矿；Po—磁黄铁矿；As—毒砂；矿物代号后的括号中的数字为衍射强度计数

Se—sericite; Gy—gypsum; Q—quartz; Ca—calcite; Sp—sphalerite; Py—pyrite; Po—pyrrhotite; As—arsenopyrite; numbers in the brackets are counts of X-ray diffraction intensity

表 1 淋滤后尾矿与原尾矿试料化学成分、元素含量对比

Table 1 Comparison between leached tailings and primary tailings in chemical composition, elements concentration

化学成分	a(原尾矿)	b(淋滤尾矿)	$w_B/\%$ b/a
SiO ₂	43.10	60.60	1.41
Al ₂ O ₃	3.08	3.54	1.15
Fe ₂ O ₃	12.60	4.58	0.36
FeO	4.16	2.83	0.68
K ₂ O	1.03	1.16	1.13
Na ₂ O	0.043	0.048	1.12
CaO	11.50	10.35	0.90
MgO	0.77	0.69	0.90
MnO	0.13	0.15	1.15
P ₂ O ₅	0.27	0.32	1.19
TiO ₂	0.13	0.13	1.00
H ₂ O ⁺	1.21	1.02	0.84
烧失量	16.2	10.7	0.66
S	9.36	3.37	0.36
Cd	0.005 2	0.003 7	0.71
As	2.87	0.72	0.25
Zn	0.70	0.47	0.67
Pb	0.20	0.09	0.45
Sb	0.120	0.048	0.40

矿中方解石的分解有关；SiO₂ 的增加则表明在淋滤尾矿中石英相对富集。至于烧失量、H₂O⁺ 含量的降低则可能与原尾矿中粘土类矿物如绢云母的淋失有关。淋滤前后尾矿化学成分的变化与矿物成分的变化(见 3.1)相吻合。

3.2.2 重金属含量及变化

原尾矿中 As 的含量相对于 Zn、Pb、Sb 的含量较高，Cd 为微量(表 1)。Cd 可能主要源自闪锌矿(McGregor *et al.*, 1998)。

与原尾矿相比较(淋滤尾矿元素含量与原尾矿相应元素含量的比值)，淋滤尾矿中 As(比值为 0.25)、Sb(0.40)、Pb(0.45)、Zn(0.67)、Cd(0.71)均明显降低，亦表明原尾矿中毒砂(As 的主要寄主矿物)、含锑硫盐类矿物(Sb)、方铅矿(Pb)、闪锌矿(Zn、Cd)均有不同程度的淋失，并分解释放出相应的重金属如 As、Sb、Pb、Zn、Cd 等进入淋滤液中。

3.3 尾矿中重金属赋存状态

尾矿中元素的赋存状态包括可交换态、碳酸盐

结合态、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机结合态、硫化物结合态)及残渣态(Tessier *et al.*, 1979)等。尾矿中以不同形式赋存的元素其稳定性及环境效应存在差异。

可交换态和碳酸盐结合态(以及水溶态):以这类形式赋存的元素与固体基质(尾矿)的结合最不稳定,易发生迁移,对环境的危害较大。这类赋存元素分量可作为元素的迁移活性态因子,用于评估尾矿中元素的释放迁移顺序及其环境效应(Lottermoser and Ashley, 2006; Anju and Banerjee, 2010)。

可还原态:所赋存的元素在氧化环境中一般不易发生转化迁移,比较稳定。本项实验的原尾矿和淋滤尾矿中 Fe_2O_3 含量均显著大于 FeO 含量(表1),表明尾矿中 Fe^{3+} 占优势,即处于氧化环境,因而以可还原态赋存的元素在大厂尾矿中比较稳定。

可氧化态:与土壤、沉积物不同(元素以有机结

合态为主),在尾矿中元素以硫化物结合态为主;以种形式赋存的元素在氧化条件下(如大厂尾矿)可能发生转化/活化迁移,产生环境污染效应。

残渣态:元素的残渣态是在元素提取程序最后的残余物中元素的赋存状态,属于稳定态。

基于尾矿中元素的赋存状态类型,元素的总含量等于元素各赋存状态分量之和,而元素的赋存状态占比(%)等于元素的赋存状态分量在该元素总含量中所占的百分比。由图3可见:

(1) 淋滤尾矿中各元素的活性态占比(可交换态占比+碳酸盐结合态占比)与原尾矿中相应元素的活性态占比的比值均大于1,表明经过淋滤作用后尾矿中元素的迁移活性均有所增强,其中 Cd(比值 8.51)、Zn(8.07)、As(6.50)增加幅度较大, Sb(4.56)、Pb(3.31)增幅较小,元素的迁移活性增强的大小顺序依次为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Pb}$ 。

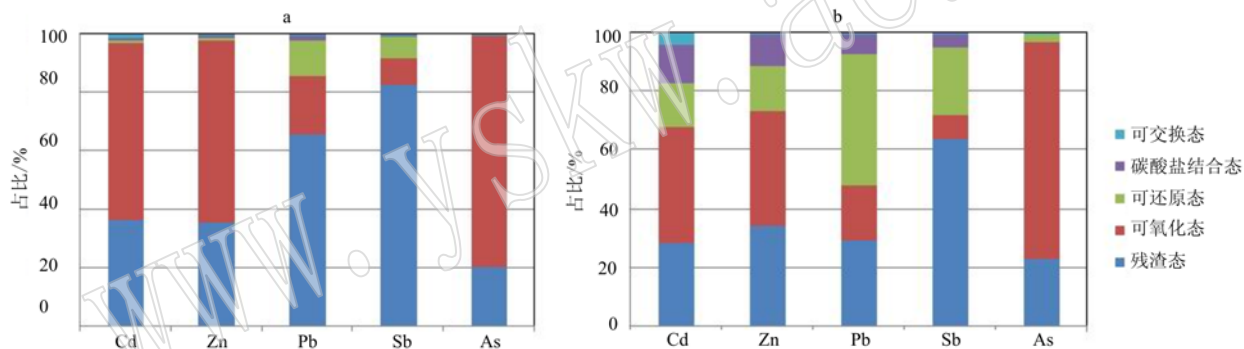


图3 原尾矿试料(a)及淋滤尾矿(b)中元素化学形态分布

Fig. 3 Chemical partitioning of elements in primary tailings (a) and leached tailings (b)

(2) 淋滤尾矿中元素的可氧化态占比与原尾矿中相应元素的可氧化态占比的比值均小于1,表明经过淋滤后的尾矿中元素的可氧化态均显示降低/亏损,其中 Cd(比值为 0.65)、Zn(0.63)、Sb(0.88)降幅较大, As(0.93)、Pb(0.94)降幅较小,元素的可氧化态降低幅度的大小顺序依次为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Pb}$ 。

由上述可见,淋滤后尾矿中元素的可氧化态降低幅度的大小顺序($\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Pb}$)与元素的迁移活性增强的大小顺序($\text{Cd} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Pb}$),除了 Sb、As 的顺序略有差异外,均一致,即元素的赋存状态出现此消(可氧化态减少)彼长(活性态增加)的现象,这表明原尾矿中以可氧化态/硫化物结合态赋存的 Cd、Zn、As、Sb 及 Pb 等重金属经过氧化分解,转化为迁移活性态,可从尾矿中迁出进入淋

滤液。

在大厂尾矿中以稳定态(可还原态、残渣态)赋存的元素发生释放、产生环境污染效应的可能性较小,本文暂不作深入讨论。

3.4 淋滤液重金属含量及其变化

3.4.1 淋滤液温度、pH 值

在实验期间,淋滤液的温度变化范围为 $9 \sim 30^\circ\text{C}$,明显受地区气温、季节变化的影响呈周期性波动变化(图4)。

淋滤液的 pH 值变化范围为 $6.6 \sim 8.0$,表现为弱酸性至弱碱性变化。在如下 3 个阶段,淋滤液 pH 值变化表现出不同的特征(图4):

(1) 第 I 阶段(第 1~7 月,春→夏半年):随着温度升高,淋滤液 pH 值略有降低(由 7.6 降至 7.2)。此阶段尾矿中硫化物氧化产酸呈强势,而方

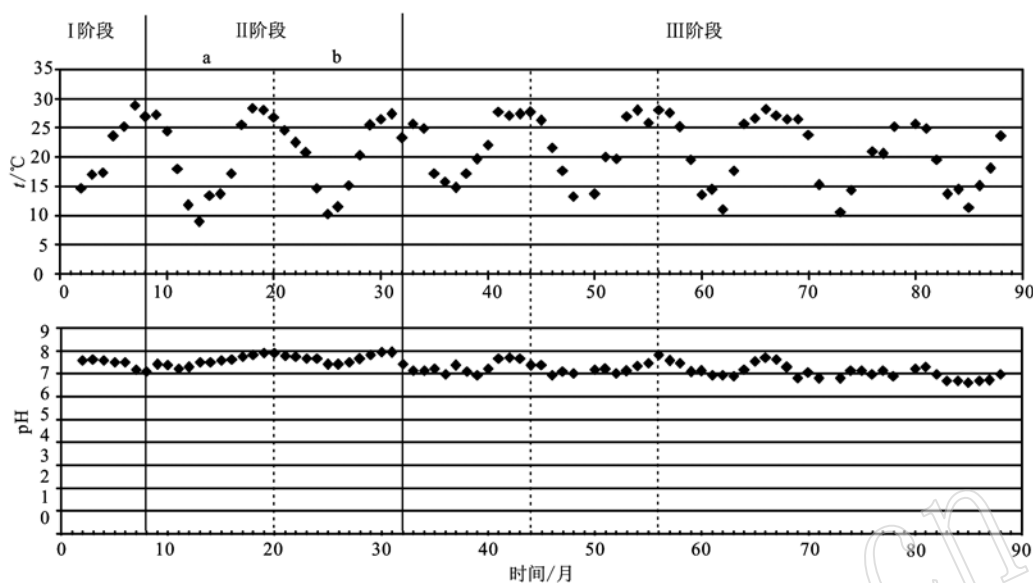


图4 淋滤液温度、pH 值变化图

Fig. 4 Change diagram of temperatures and pH values of leachate

解石分解释碱的化学势相对较弱,这可能是由于硫化物的反应速率一般较方解石快(Sherlock *et al.*, 1995)所致。

(2) 第Ⅱ阶段(第8~31月,2年): pH 值总体由近中性升高至弱碱性(pH 值7.2→8.00)。pH 值升高表明此阶段方解石开始释碱并呈强势,而硫化物产酸相对弱势。在此阶段,pH 值的变化特征可进一步分为两个亚阶段:

Ⅱa 亚阶段:在Ⅱ阶段的前段(第7~19月,1年),pH 值单边上升(pH 值7.2→7.9),不受温度年度周期性波动变化的影响。

Ⅱb 亚阶段:在Ⅱ阶段的后段(第20~31月,1年),pH 值由7.9降至7.4后再升至8.0,呈小幅波动升高变化,并与温度周期性波动变化同步,即温度上升至峰值(夏季),pH 值也达到峰值(7.9、8.0);反之,温度下降至谷值(冬季),pH 值也降低至最低值(7.4)。这表明环境温度对尾矿中方解石的溶解产生影响,温度升高有利于方解石的溶解,使淋滤液的pH 值升高,反之亦然。

(3) 第Ⅲ阶段(第32~87月至实验结束,4.5年+3月),淋滤液pH 值(变化范围8.0~6.6)与温度同步波动变化,但pH 的峰、谷值呈逐渐降低的趋势,显示淋滤溶液的酸性逐渐增强。在此阶段,pH 值波动降低显示尾矿中方解石逐渐被消耗,尾矿的中和能力下降,而硫化物产酸仍持续进行,淋滤液酸性增

强,pH 值下降。于第84月(冬季),淋滤液录得实验期间的最低pH 值(6.6),表明尾矿在堆放7年之后开始出现酸化/释酸现象。

3.4.2 淋滤液重金属含量

将尾矿淋滤液重金属含量与《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中三类地表水标准值相比较可见,与pH 值变化相对应,淋滤液中重金属含量变化也表现出阶段性的特征(表2):

(1) Sb: 在Ⅰ、Ⅱ及Ⅲ阶段的淋滤水样中,Sb 含量均超标(表2),即超标率(超标样品数/样品总数×100%)均为100%,并且平均超标倍数(元素含量测定值/标准值)较高,分别为539倍(Ⅰ阶段)、145倍(Ⅱ阶段)和87.4倍(Ⅲ阶段),表明Sb在Ⅰ阶段的释放污染强度最高(超标率及平均超标倍数均高),在Ⅱ、Ⅲ阶段Sb污染强度依次降低,但仍保持较高的水平。

(2) Zn、Cd、As: 在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ阶段的淋滤水样中,Zn 的超标率分别为100%、16%和3%,其平均超标倍数分别为6.88、0.9和0.23倍;Cd 的超标率分别为56%、0%和0%,其平均超标倍数变化范围分别为<0.04~3.59、<0.04~0.35和<0.04~0.37倍;As 的超标率分别为70%、58%和100%,其平均超标倍数分别为1.39、5.84(去掉1个最大值后其超标倍数为2.2)和5.39倍(表2)。上述表明,Zn、Cd 的污染强度在Ⅰ阶段均为最高,在Ⅱ、Ⅲ阶段Zn 的

表 2 淋滤液中重金属含量与三类地表水标准的对比
Table 2 Comparison of the heavy metals concentration in leachate and the standard level of third class surface water

元素	I 阶段(第 1 ~ 7 个月)					II 阶段(第 8 ~ 31 个月)					III 阶段(第 32 ~ 87 个月)					mg/L
	样品 总数	超标 样数	变化范围 (超标倍数)	平均值 (超标倍数)	方差 (超标倍数)	样品 总数	超标 样数	变化范围 (超标倍数)	平均值 (超标倍数)	方差 (超标倍数)	样品 总数	超标 样数	变化范围 (超标倍数)	平均值 (超标倍数)	方差 (超标倍数)	
Sb	7	7	0.90 ~ 7.58 (180 ~ 1 517)	2.70 (539)	2.31 (462)	24	24	0.23 ~ 3.36 (46.9 ~ 672)	0.72 (145)	0.67 (134)	56	56	0.07 ~ 3.95 (14.8 ~ 790)	0.44 (87.4)	0.70 (141)	0.005
Zn	7	7	1.07 ~ 16.1 (1.07 ~ 16.1)	6.88 (6.88)	5.46 (5.46)	24	4	0.05 ~ 5.84 (0.05 ~ 5.84)	0.90 (0.90)	1.55 (1.55)	56	2	0.02 ~ 2.17 (0.02 ~ 2.17)	0.23 (0.23)	0.37 (0.37)	1.0
Cd	7	4	<0.000 2 ~ 0.018 (< 0.04 ~ 3.59)			24	0	<0.000 2 ~ 0.001 8 (< 0.04 ~ 0.35)			56	0	<0.000 2 ~ 0.001 8 (< 0.04 ~ 0.37)			0.005
Pb	7	0	<3.6 × 10 ⁻⁴ ~ 0.011 7 (< 0.007 2 ~ 0.23)			24	0	<3.6 × 10 ⁻⁴ ~ 0.003 4 (< 0.007 2 ~ 0.07)			56	0	<3.6 × 10 ⁻⁴ ~ 0.004 0 (< 0.007 2 ~ 0.08)			0.05
As	7	5	0.033 ~ 0.144 (0.66 ~ 2.88)	0.069 (1.39)	0.038 (0.76)	24	14	0.02 ~ 4.52 (0.41 ~ 90.4)	0.29 (5.84)	0.93 (18.5)	56	56	0.11 ~ 0.81 (2.14 ~ 16.1)	0.27 (5.39)	0.14 (2.86)	0.05

注：a—地表水环境质量标准(GB 3838-2002)。

污染强度显著降低, Cd 无污染; As 的污染强度在 III 阶段最高, 在 I、II 阶段其污染强度较低。

(3) Pb: 在 I、II、III 阶段的淋滤样品中 Pb 含量均明显低于 III 类地表水标准值(表 2), 表明尾矿 Pb 释放无污染。

综合上述, 尾矿中重金属释放污染表现出阶段性的特点, I 阶段表现为 Sb、Zn、Cd(As) 污染, II 阶段为 Sb(As) 污染, III 阶段为 Sb、As 污染。在各阶段

Sb 污染均可出现, 但在 I 阶段 Sb 污染强度较高。Pb 无污染。

3.4.3 淋滤液重金属含量变化特征

(1) Sb、Zn、Cd(图 5a、5b、5c)

I 阶段(pH 值略降): 淋滤液中 Sb、Zn、Cd 由实验开始时的高位逐月下降至低位(含量较低), 下降梯度较陡, 降幅较大, 表明这些元素从尾矿中快速、大量释放。

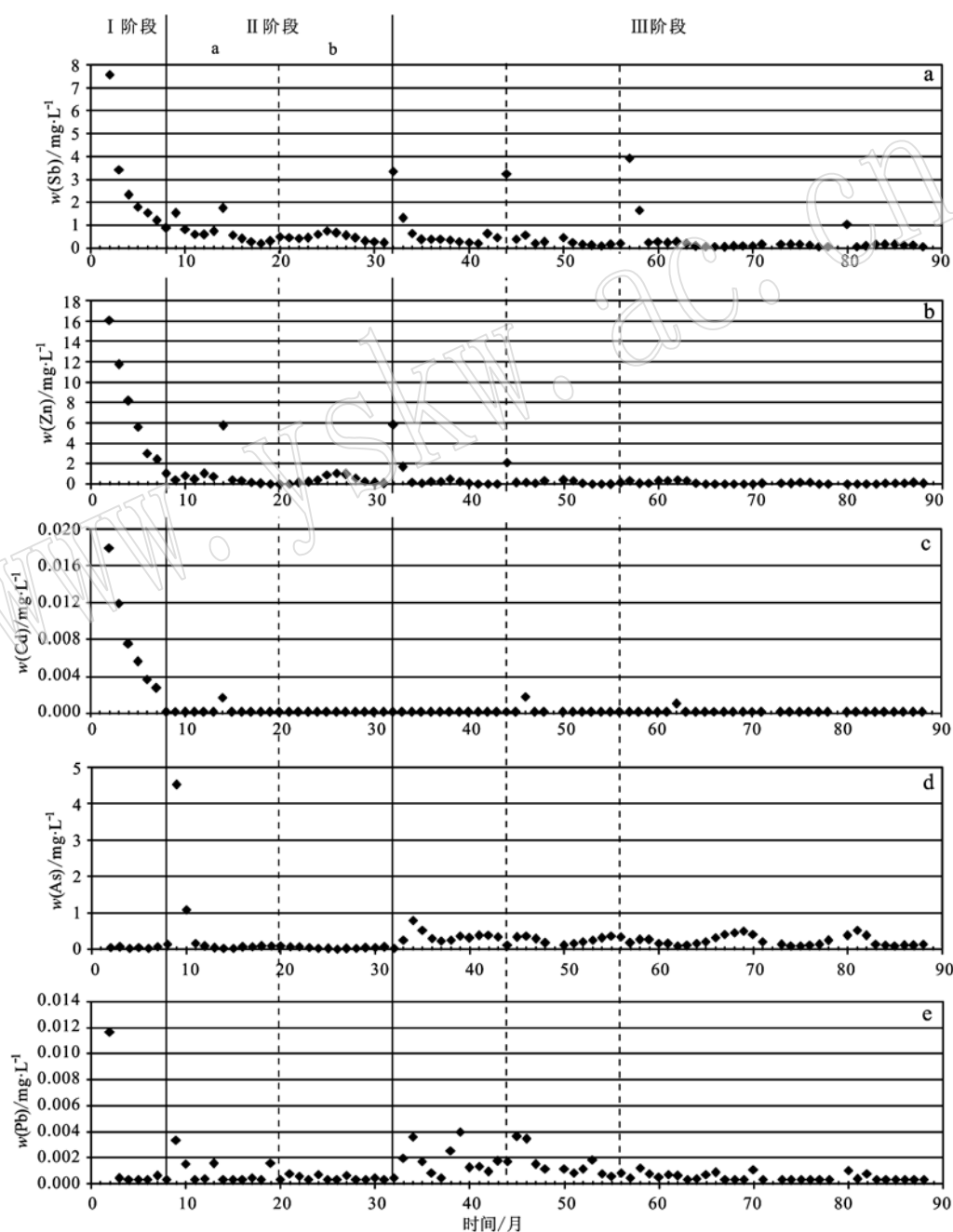


图 5 淋滤液中 Sb、Zn、Cd、As 及 Pb 含量变化图

Fig. 5 Change diagram of Sb, Zn, Cd, As, Pb concentrations in leachate

Ⅱ阶段(pH值波动上升):淋滤液中Sb、Zn、Cd大多处于低位。Sb、Zn、Cd出现1个异常高值(在第14月),Sb、Zn出现小波峰(在第25月)。

Ⅲ阶段(pH值波动下降):Sb、Zn出现突然拉升后逐渐降低的振荡变化,Sb的拉升时间点位于第31、43、56、80月;Zn的拉升点较少,位于第31、43月。Sb、Zn的这些拉升点位均出现在夏季高温、pH峰值处。Cd在此阶段仅出现2次小异常(位于第44、61月),与Sb、Zn的拉升点位不同。

(2) As、Pb(图5d、5e)

I阶段:As在低位变化。Pb在实验开始时出现1个异常高点(第1月),之后即降至低位。

Ⅱ阶段:As、Pb在Ⅱ阶段前段(第8月)出现1次振荡,之后均降至低位。

Ⅲ阶段:As、Pb在前阶段低位整理的状态下突然升高,并维持波动(As)或振荡变化(Pb)至实验结束。As波动与温度、pH值波动同步。Pb的变化与温度、pH值的变化相关性不明显,其高值主要出现在第Ⅲ阶段的前段(第31~55月左右,在2个年度内)。

根据上述,并结合尾矿中重金属释放污染的阶段性特征(3.4.2)分析:Sb、Zn、Cd主要在I阶段快速、大量释放,Sb在Ⅱ、Ⅲ阶段继续释放但其含量总体降低;As主要在Ⅲ阶段释放,其释放量与气温、pH值变化正相关;Pb在Ⅲ阶段前段释放明显,但含量较低,未超标。综上所述,大厂尾矿重金属释放污染的先后顺序依次为:Zn、Cd、Sb→Sb→As、Sb、Pb。

加拿大Copper Cliff镍矿尾矿以及澳洲北昆士兰Jumna锡矿尾矿的研究结果也表明Cd、Zn较早于As、Pb从尾矿中释出(McGregor *et al.*, 1998; Lottermoser and Ashley, 2006)。关于尾矿Sb释放的研究还比较少见。

3.5 讨论

重金属的释放与尾矿中金属硫化物的氧化作用相关。经淋滤后的尾矿中元素可氧化态分量的不同降幅($Cd > Zn > Sb > As > Pb$, 见3.3)表明原尾矿中闪锌矿(Zn、Cd)氧化程度较高,而毒砂(As)、方铅矿(Pb)氧化程度相对较低,含锑硫盐类矿物(Sb)的氧化程度介于其间。已有研究显示,闪锌矿的蚀变强度(sulfide alteration intensity, SAI)/氧化程度高于毒砂、黄铁矿(Blowes *et al.*, 1998; Moncur *et al.*, 2005);含锑硫盐类矿物的氧化程度可能存在差异——大厂矿床中辉锑锡铅矿与闪锌矿共生,其生

成温度(148~187℃)稍高于脆硫锑铅矿(其含量在矿床中相对较高)的生成温度(140~154℃)(李锡林等, 1980),据此推测辉锑锡铅矿的氧化程度可能与闪锌矿接近而高于脆硫锑铅矿。因此,实验尾矿中硫化物的氧化程度高低顺序可能为:闪锌矿、辉锑锡铅矿>脆硫锑铅矿>毒砂、方铅矿。硫化物的氧化程度与其抗氧化能力相关,即矿物的氧化程度高其抗氧化能力弱、氧化较早,反之,矿物的氧化程度低其抗氧化能力强、氧化较晚。

基于上述,在淋滤实验的初期即I阶段,尾矿中闪锌矿(含Zn、Cd)、辉锑锡铅矿(Sb)首先发生氧化、分解,尾矿快速释放出大量Zn、Cd、Sb;在Ⅱ阶段,以脆硫锑铅矿氧化为主,尾矿主要释放Sb;在Ⅲ阶段,以毒砂、方铅矿氧化为主,脆硫锑铅矿(因其含量相对较高)继续氧化,尾矿释放As、Sb、Pb。在Ⅲ阶段,尾矿中硫化物氧化作用明显受气温控制,在夏季高温季节,硫化物氧化加速,淋滤液As、Sb浓度升高;在冬季低温季节,则相反。在7年之后,淋滤尾矿可能发生酸化,进入释酸期。此时,淋滤尾矿中因抗氧化能力较强(毒砂、方铅矿)或含量相对较高(脆硫锑铅矿)而残留的硫化物,会继续氧化释放As、Pb(Sb)。

有关硫化物,尤其是硫盐类矿物的氧化作用问题,有待下一步深入研究。

4 结论

大厂碳酸盐型尾矿的缓冲期($pH = 6.6 \sim 8.0$)延续时间大约为7年,之后尾矿发生酸化/释酸的可能性较大。

大厂尾矿在缓冲期存在Sb、Zn、Cd、As(Pb)释放污染问题。在尾矿堆放的初期(0.5年,pH值由7.6降至7.2)Zn、Sb、Cd快速、大量释出;在中期(0.5~2.5年,pH值由7.2波动升高至8.00),Sb较平稳释出;后期(2.5~7年,pH值变化范围8.0~6.6,呈降低趋势),受气温及pH影响,As、Sb(Pb)呈波动或间歇振荡释出,即在夏季高温、pH值较高时,释出元素浓度较高,反之,在冬季低温、pH值较低时,释出元素浓度较低。重金属的释放与尾矿中硫化物的氧化程度高低/氧化先后顺序(闪锌矿、辉锑锡铅矿→脆硫锑铅矿→毒砂、方铅矿)有关。

综合上述,对于(广西大厂)碳酸盐型尾矿在缓冲期的重金属污染应采取分阶段、有针对性的防治

措施,即在尾矿堆放初期防治 Zn、Sb、Cd 污染,而在后期(尤其夏季)防治 As、Sb(Pb)污染;尾矿源 Sb 污染的防治具有长期性。缓冲期(7年)后尾矿可能产生酸性矿山废水 AMD + 重金属(如 As、Sb、Pb)复合污染,其防治难度加大。

致谢 本项研究得到国家自然科学基金面上项目(41272394, 40972220)资助,并在野外考察期间得到广西大厂铜坑矿的支持,一并致谢。

References

- Anju M and Banerjee D K. 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings[J]. *Chemosphere*, 78: 1 393 ~ 1 402.
- Ashley P M, Lottermoser B G, Collins J, *et al.* 2004. Environmental geochemistry of the derelict Webbs Consols mine, New South Wales, Australia[J]. *Environmental Geology*, 46(5): 591 ~ 604.
- 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*, 6: 687 ~ 705.
- Bodénan F, Baranger P, Piantone P, *et al.* 2004. Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures[J]. *Applied Geochemistry*, 19: 1 785 ~ 1 800.
- Chen Binghui, Wan Moli, Wang Zhimei, *et al.* 2010. A study of the bio-oxidation of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* from the acid mine drainage in the Dabaoshan polymetallic ore deposit, northern Guangdong[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(5): 562 ~ 568(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhiqiang, Su Liang and Yang Baojiang. 2005. Geological characteristics and mineral resources of artificial ore deposits in tailing dams of nonferrous metal mines in Nandan area, Guangxi[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources*, 20(suppl.): 139 ~ 144(in Chinese).
- Courtin-Nomade A, Waltzing T, Evrard C, *et al.* 2016. Arsenic and lead mobility: From tailing materials to the aqueous compartment[J]. *Applied Geochemistry*, 64: 10 ~ 21.
- Cravotta III C A. 2008. Laboratory and field evaluation of a flushable oxalic limestone drain for treatment of net-acidic drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 23: 3 404 ~ 3 422.
- 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.
- Huminicki D M C and Rimstidt J D. 2008. Neutralization of sulfuric acid solutions by calcite dissolution and the application to anoxic limestone drain design[J]. *Applied Geochemistry*, 23: 148 ~ 165.
- Johnson R H, Blowes D W, Robertson W D, *et al.* 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41: 49 ~ 80.
- Lei Liangqi, Lin Zheqiong, Mo Binji, *et al.* 2016. Armoring effect of limestone in acid mine drainage: Static immersion experiments[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(3): 553 ~ 562(in Chinese with English abstract).
- Lei Liangqi, Shi Zhenghuan, 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, 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 Ling, Zhang Guoping, Liu Hong, *et al.* 2009. Antimony and arsenic migration and environmental impacts on river draining in the Dachang multi-metalliferous mine area in Guangxi, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 22(6): 682 ~ 687(in Chinese).
- Li Xilin and Zhang Zhenggen. 1980. A restudy on sulfosalt mineral in an ore field in Guangxi province[J]. *Geochimica*, 2: 172 ~ 185(in Chinese).
- Liang Yali. 2000. "10.18" event of Nandan tailings collapse[J]. *Coastal Environment*, 12: 7(in Chinese).
- Lindsay M B J, Condon P D, Jambor J L, *et al.* 2009. Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage[J]. *Applied Geochemistry*, 24: 2 212 ~ 2 221.
- Liu H Y, Probst A and Liao B H. 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)[J]. *Science of the Total Environment*, 339: 153 ~ 166.
- Lottermoser B G and Ashley P M. 2006. Mobility and retention of trace elements in hardpan-cemented cassiterite tailings, north Queensland, Australia[J]. *Environmental Geology*, 50: 835 ~ 846.

- McGregor R G, Blowes D W, Jambor J, *et al.* 1998. Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada [J]. *Environmental Geology*, 36(3~4): 305~319.
- Moncur M C, Ptacek C J, Blowes D W, *et al.* 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment[J]. *Applied Geochemistry*, 3: 639~659.
- Plante B, Bussière B and Benzaazoua M. 2014. Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks[J]. *J. Geochem. Explor.*, 137: 37~47.
- Pope J and Trumm D. 2015. Controls on Zn concentrations in acidic and neutral mine drainage from New Zealand's bituminous coal and epithermal mineral deposits[J]. *Mine Water and the Environment*, 34: 455~463.
- Sherlock E J, Lawrence R W, Poulin P, *et al.* 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals[J]. *Environment Geology*, 25: 43~54.
- Shu Wensheng, Zhang Zhiquan and Lan Chongyu. 2001. Acid producing potential of a lead/zinc mine tailings at Lechang, Guangdong province[J]. *Environmental Science*, 22(3): 113~117(in Chinese).
- 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*, 12: 3 579~3 588.
- Souissi R, Souissi F, Chakroun H K, *et al.* 2013. Mineralogical and geochemical characterization of mine tailings and Pb, Zn, and Cd mobility in a carbonate Setting (Northern Tunisia)[J]. *Mine Water and the Environment*, 32: 16~27.
- Tessier A, Campbell P G C and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal. Chem.*, 51: 844~850.
- Wisskirchen C, Dold B, Friese K, *et al.* 2010. Geochemistry of highly acidic mine water following disposal into a natural lake with carbonate bedrock[J]. *Applied Geochemistry*, 8: 1 107~1 119.
- Zhai Limei, Chen Tongbin, Liao Xiaoyong, *et al.* 2008. Pollution of agricultural soils resulting from a tailing spill at a Pb-Zn mine: A case study in Huanjiang, Guangxi Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(6): 1 206~1 211(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xinying, Zhao Cailiu, Wu Haodong, *et al.* 2008. Situation of heavy metal contamination in a typical mining town of Guangxi, south China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 24(4): 79~83(in Chinese).
- Zhu Jibao, Chen Fanrong and Lu Long. 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).

附中文参考文献

- 陈炳辉, 万茉莉, 王智美, 等. 2010. 粤北大宝山多金属矿酸性矿山废水中氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿的生物氧化作用研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 29(5): 562~568.
- 陈志强, 苏亮, 杨保疆. 2005. 广西南丹地区有色金属尾砂型人工矿床地质特征及其资源化[J]. *地质找矿论丛*, 20(增刊): 139~144.
- 雷良奇, 林哲琼, 莫斌吉, 等. 2016. 酸性矿山废水中石灰岩包壳作用研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 35(3): 553~562.
- 雷良奇, 史振环, 莫佳, 等. 2015. 黄沙坪碳酸盐型尾矿氧化剖面结构及酸化机制[J]. *地球与环境*, 43(2): 173~182.
- 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.
- 李玲, 张国平, 刘虹, 等. 2009. 广西大厂多金属矿区河流中Sb和As的迁移及环境影响. *环境科学研究*[J]. 22(6): 682~687.
- 李锡林, 章振根. 1980. 广西某矿田中硫酸盐矿物的再研究[J]. *地球化学*, 2: 172~185.
- 梁雅丽. 2000. 10. 18 南丹尾矿大坝坍塌[J]. *沿海环境*, 12: 7.
- 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.
- 翟丽梅, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 2008. 广西环江铅锌矿尾砂坝坍塌对农田土壤的污染及其特征[J]. *环境科学学报*, 28(6): 1 206~1 211.
- 张新英, 赵才流, 吴浩东, 等. 2008. 广西一个典型矿业镇环境中重金属污染分析[J]. *中国环境监测*, 24(4): 79~83.
- 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.