

# 安徽铜陵水木冲尾矿重金属赋存状态及 污染特征研究

邱 征, 郑刘根, 夏毅民

(安徽大学 资源与环境工程学院, 矿山环境修复与湿地生态安全协同创新中心, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 为探讨富硫化物尾矿酸化及重金属污染特征, 选择安徽铜陵水木冲尾矿库浅层(0~90 cm)剖面为研究对象, 对其结构特点、矿物组成、重金属(Pb、Cd、Zn、Ni、Cr、Mn、Cu 和 As)含量及赋存形态进行研究。结果表明, 该尾矿库浅层出现分层现象, 即表层为强硬化层, 向下依次为弱硬化层和松散层, 且呈酸性; 矿物主要以辉石、长石、云母和石膏为主, 由浅及深, 金属硫化物及碳酸盐型矿物特征峰呈现增强的趋势; 重金属呈现两种富集类型: 表层(0~30 cm, As、Pb)富集和中部(40~60 cm, Cd、Cu、Mn、Ni、Zn 和 Cr)富集型, 其中 Cu、Cd、As 污染较为严重。由相关性分析可知, 部分金属之间存在一定的伴生性, 且 pH 值是影响重金属迁移的重要因素之一。该尾矿重金属主要以残渣态为主, 其中 Pb 的潜在迁移能力最强, As 最弱, 顺序为 Pb > Cd > Zn > Ni > Cr > Mn > Cu > As。

**关键词:** 富硫化物尾矿; 尾矿结构; 矿物组成; 重金属; 赋存形态

中图分类号: X753; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)06-0993-09

## A study of modes of occurrence and pollution characteristics of heavy metals in Shuimuchong tailings of Tongling, Anhui Province

QIU Zheng, ZHENG Liu-gen and XIA Yi-min

(Collaborative Innovation Center for Mines Environmental Remediation and Wetland Ecological Security, School of Resource and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** In order to explore the characteristics of acidification and heavy metal pollution in the sulfide-rich tailing pond, the authors chose the shallow (0~90 cm) section of Shuimuchong tailing reservoir in Tongling of Anhui Province as the research object. Its structural characteristics, mineral composition, heavy metals (Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Mn, Cu and As) content and morphology were studied in detail. The results show that the shallow layer of the tailings reservoir exhibits stratification, that is, the surface layer is strong hardened layer, followed by weakly hardened layer and loose layer, with an acidic environment. Tailing minerals are mainly pyroxene, feldspar, mica and gypsum, and are characterized by the fact that from shallow part to deep part, characteristic peaks of metal sulfides and carbonate minerals tend to be strengthened. Heavy metals show two types of enrichment: the top layer (0~30 cm, As, Pb) enrichment type and the middle (40~60 cm, Cd, Cu, Mn, Ni, Zn and Cr) enrichment type, in which Cu, Cd, As pollution is relatively serious. According to the correlation analysis, there exist some associated types between some metals, and pH is one of the important factors affecting the migration of heavy metals. The tailing heavy metals are mainly in the residual state, with Pb having the strongest potential migration potential, and As having the weakest potential, varying in order of Pb > Cd > Zn > Ni > Cr > Mn > Cu > As.

收稿日期: 2018-03-12; 接受日期: 2018-07-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41373108, 41702176)

作者简介: 邱 征(1991-), 男, 汉族, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: 704461692@qq.com; 通讯作者: 郑刘根(1972-), 男, 汉族, 副教授, 从事污染物环境地球化学研究, E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn。

**Key words:** sulfide-rich tailings; tailings structure; mineral composition; heavy metals; occurrence patterns

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41373108, 41702176)

富硫化物尾矿是矿产开采中产生的一种含有大量金属硫化物的固体废弃物。由于长期堆放在地表,其中的金属硫化物被氧化产酸,如黄铁矿和磁黄铁矿的氧化,从而产生含有大量重金属的酸性矿山废水(AMD)并随雨水向下径流,对周边水体、土壤产生污染(Alakangas and Öhlander, 2006; Malakooti *et al.*, 2014; 陆金等, 2017; Soltani *et al.*, 2017)。尾矿中重金属的危害程度受多方面因素的影响,主要与赋存形态有关,可以交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态3种存在形态随雨水迁移,对周围环境危害较大(邢宁等, 2011; Leita *et al.*, 2013; 陈璐等, 2017)。近年来,国内外众多学者对尾矿库尾矿重金属赋存形态及其对周边环境潜在的污染特征进行了大量的研究,且取得了一定的成果(雷良奇等, 2015a; Grover *et al.*, 2016; 张昭昱等, 2016; Leo *et al.*, 2017),而对富硫化物尾矿库浅层尾矿相关方面的研究较少。

铜陵水木冲尾矿库属于富硫化物尾矿库,硫含量高达68.45 g/kg,尾矿库裸露矿体浅层出现氧化现象,且表层氧化板结十分坚硬,周边无植被生长,表面呈黄褐色(詹婧, 2014)。为研究富含金属硫化物的尾矿库对周边水体及土壤环境带来的潜在危害性,本文以铜陵水木冲尾矿库为研究对象,从该尾矿库浅层垂直剖面的结构构造、重金属含量、赋存形态以及矿物组成入手,深入了解浅层富硫化物尾矿中重金属的迁移及富集特性,进而为水木冲乃至其它富硫化物尾矿库污染的防治及修复提供理论依据。

## 1 研究区概况

铜官山水木冲尾矿库( $30^{\circ}55'N, 117^{\circ}50'E$ )位于铜陵市东北部约3 km,水文地质条件简单,尾矿库三面环山(东南面乌木山,北面小峰山),钟团村位于大坝东北部,库址处在U型山间谷地,属于山谷型尾矿库。该尾矿库地处北亚热带湿润性季风气候,夏季酷热多阴雨,冬季较短,属于气候多变,降水年变化较大的地带,秋季常出现干旱天气。目前,尾矿库下游住户约263家,1 000人左右,住宅区总面积

29 200  $m^2$ ,农田1 040余亩(周元祥, 2009)。

该尾矿库1990年底建成使用,闭库于2008年,设计总库容8 380 000  $m^3$ ,已堆存尾矿670.49  $m^3$ ,总占地面积443 100  $m^2$ 。尾砂来源于狮子山铜矿床,选矿厂采用“多碎少磨”高筛分效率进行浮选,并进行二次精选,使铜回收率及品位分别达到95%和24%以上(李安全, 1995)。原尾矿砂容重1.75  $t/m^3$ ,比重3.12,平均粒径为0.096 mm, pH值为7.61(詹婧, 2014)。

## 2 采样及测试

### 2.1 野外调查及取样

由现场观测知,水木冲尾矿库铁锰含量较高,表层尾矿呈红褐色,60 cm以下尾砂呈青灰色。沿挖掘机挖掘的采砂坑,进行铅垂剖面的观测、采样(图1)。根据剖面颜色变化,剖面表层为强氧化硬化层,敲取块样;在强氧化层下部为弱氧化层和未氧化尾砂层,采用刻槽法连续取样。剖面底部尾砂呈绿灰色,表明剖面深度已接近原尾矿尾砂,终止采样。每个采样点采4个样混合,取约1 kg立即装入密封袋,注明样品编号。照此方法,依次向上取样。此方法所得样品更具有代表性,不会相互影响掺杂。

剖面样品采集遵循等距与结构层次相结合的原则,见表1。

### 2.2 测试方法

尾砂pH值的测定:取尾砂样品10.0 g于100 mL锥形瓶中,加入25 mL去离子水,以1:2.5的土液比进行配比,磁力搅拌器搅拌1 min,放置1 h后用LE438系列复合pH电极进行多次测定,取平均值。

尾矿重金属全量采用电热板加热、 $HCl-HNO_3-HF-HClO_4$ 四酸消煮法、经典Tessier五步逐级提取法对剖面2号位置重金属形态分析,由合肥工业大学测试中心ICAP-Q系列电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定(Tessier *et al.*, 1979; 赵科明等, 2014);矿物成分在安徽大学现代实验技术中心采用X-射线衍射仪分析(型号SmartLab9)。所有样品均做3次平行。

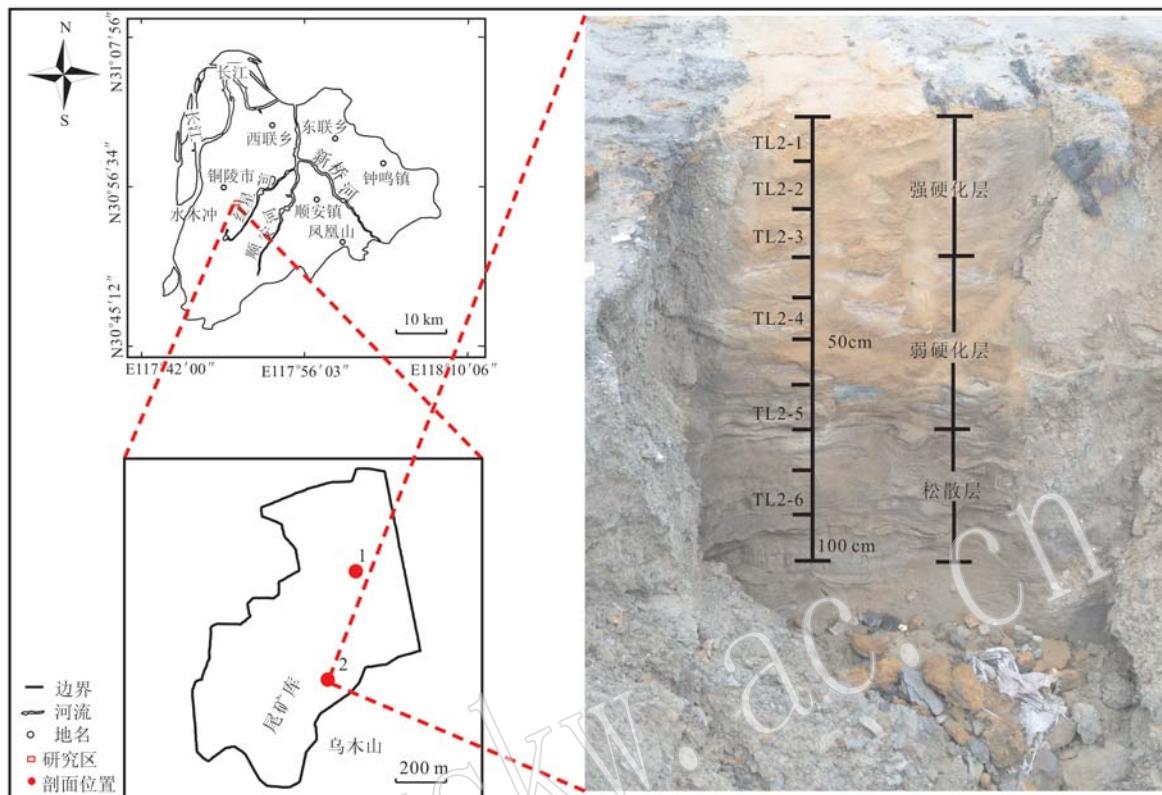


图 1 采样点及剖面 2 构造图  
Fig. 1 Sampling points and structure of profile 2

表 1 采样点位置描述

Table 1 Sample location description

| 深度/cm | 剖面 1 样号 | 位置    | 剖面 2 样号 | 位置        |
|-------|---------|-------|---------|-----------|
| 0~10  | TL1-1   |       | TL2-1   |           |
| 10~20 | TL1-2   |       | TL2-2   |           |
| 20~30 | TL1-3   | 靠近尾矿  | TL2-3   | 临近乌木山, 地势 |
| 30~50 | TL1-4   | 坝, 裸露 | TL2-4   | 山, 地势     |
| 50~70 | TL1-5   | 无植被   | TL2-5   | 低洼处       |
| 70~90 | TL1-6   |       | TL2-6   |           |

表 2 水木冲尾矿库浅层剖面分层特征

Table 2 Characteristics of shallow profile of Shuimuchong tailings

| 样号    | 深度/cm | 颜色   | 状态      | 层次   |
|-------|-------|------|---------|------|
| TL2-1 | 0~10  | 重褐色  | 胶结硬化    |      |
| TL2-2 | 10~20 | 中褐色  | 呈厚层状    | 强硬化层 |
| TL2-3 | 20~30 | 中褐色  |         |      |
| TL2-4 | 30~50 | 中黄褐色 | 弱胶结呈薄层状 | 弱硬化层 |
| TL2-5 | 50~70 | 深黄褐色 |         |      |
| TL2-6 | 70~90 | 绿灰色  | 松散状     | 松散层  |

### 3 结果与分析

#### 3.1 剖面特征

根据剖面颜色及氧化胶结程度, 可将浅层尾矿剖面划分为 3 个层次: 强硬化层, 位于剖面表层 0~30 cm, 颜色为褐色, 且板结十分坚硬; 弱硬化层, 位于剖面 30~70 cm 深度, 颜色为黄褐色, 呈弱胶结层状; 松散层, 位于弱硬化层之下, 颜色为绿灰色, 呈松散砂状(表 2)。根据剖面分层情况可推断氧化从尾矿表层向深部延伸, 并逐渐减弱, 终止于松散层。

#### 3.2 不同层次矿物成分分析

据图 2 知, 尾矿中原生矿物主要有辉石、云母、石膏、长石、石英和黄铁矿等; 次生矿物主要有针铁矿、黄钾铁矾和磁黄铁矿等。不同深度层次尾矿中矿物组成有所差别, 但主要都以长石、辉石、石英、云母和石膏为主, 矿物黄钾铁矾和磁黄铁矿在 3 个层中均有出现。强硬化层中矿物组成较为简单, 主要有黄钾铁矾和磁黄铁矿特征峰, 弱硬化层中出现针铁矿和方解石特征峰, 而松散层中方解石和黄铁矿则呈现出较强的特征峰, 偶见菱铁矿。可见, 尾矿中

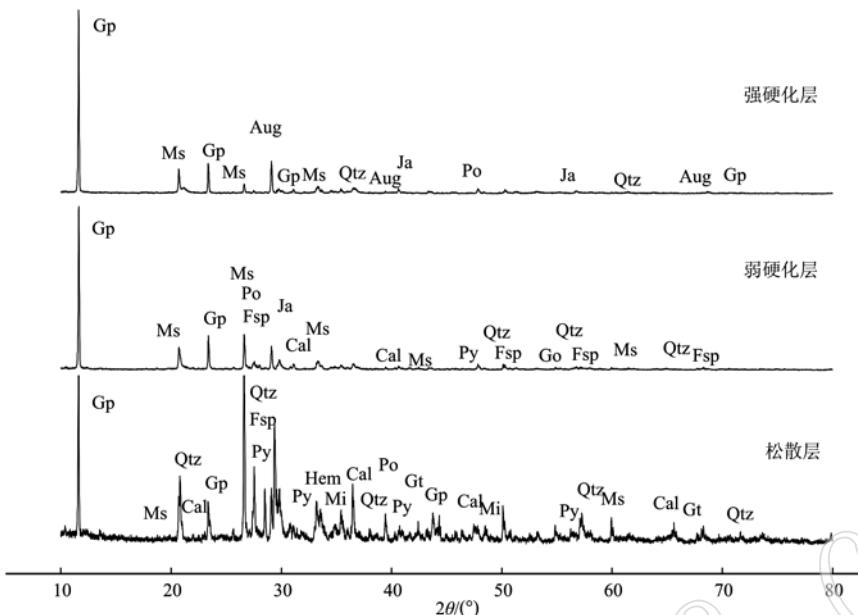


图2 不同层次尾矿样品XRD分析

Fig. 2 XRD patterns of different hierarchical tailings samples

Gp—石膏; Qtz—石英; Fsp—长石; Px—辉石; Ms—白云母; Cal—一方解石; Ja—黄钾铁矾; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿;  
Gt—针铁矿; Sd—菱铁矿; An—钙铁榴石  
Gp—gypsum; Qtz—quarter; Fsp—feldspar; Px—pyroxene; Ms—muscovite; Cal—calcite; Ja—jarosite; Po—pyrrhotite; Py—pyrite;  
Gt—goethite; Sd—siderite; An—andradite

铁矿石含量比较高, 推测主要与选矿过程中精选铜有关(李安全, 1995)。在表层中由于游离氧和自由水较多, 尾矿中金属硫化物氧化产酸, 在酸性环境中, 原生金属矿物发生溶解, 碳酸盐型矿物被消耗, 导致表层尾矿中金属硫化物和碳酸盐型矿物呈现出较弱的特征峰, 随着深度的增加, 氧化减弱, 特征峰变强(Blowes *et al.*, 1998)。雷良奇等(2015b)对黄沙坪碳酸盐型尾矿库氧化剖面的研究表明, 尾矿库不同层面中矿物组成有所差别, 从上至下, 碳酸盐型和硫化物矿物同样出现增加的趋势, 主要是矿物氧化产酸造成的。

### 3.3 重金属含量及相关性

#### 3.3.1 剖面pH值变化

由图3可知, 2个典型剖面1和2的pH值变化范围分别在3.62~7.74和3.29~7.26之间, 平均值为4.83, 低于原尾矿砂标准值( $pH = 7.61$ ), 属于酸性环境。表层(0~30 cm)尾矿pH值均在4.0以下, 随着剖面深度的增加, pH值呈增加趋势。此现象主要由金属硫化物氧化产生酸性环境所致, 随着深度的增加, 氧化环境减弱, pH值逐渐升高并趋于平稳。总的来看, 靠近山坡的剖面2的pH值较低,

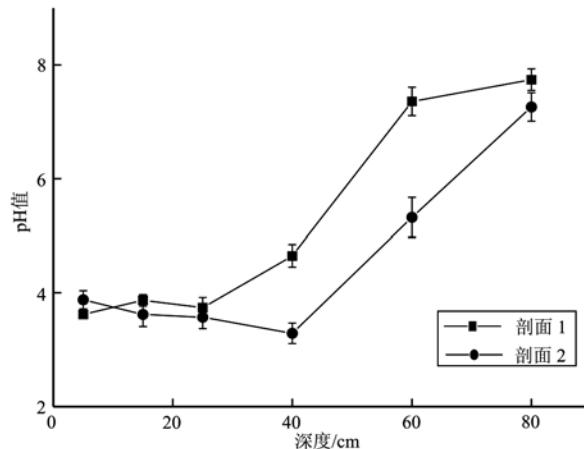


图3 剖面pH值变化

Fig. 3 Change of pH values in profiles

可能是由于地势低洼, 山体中雨水淋滤较多所致。

#### 3.3.2 尾矿中重金属含量及相关性

矿山开采过程中, 由于选矿工艺及设备的落后, 导致尾矿中含有较多的金属元素, 同时选矿药剂的加入, 会络合各种有害重金属元素, 形成复合污染, 对周围环境污染加剧。

从表3可以看出, 在浅层(0~90 cm)剖面中,

Mn、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 均超出铜陵市土壤背景值, 其中 Cu、Cd、As 和 Zn 平均值分别为 3 111.07、2.27、89.52 和 480.81 mg/kg, 超出铜陵市土壤背景值分别达到 97、23、7 和 6 倍, 另外 Cu、Cd 和 As 均超出国家三级土壤标准值分别达到 8、2 和 2 倍, 是尾矿库周围土壤和水体重要的潜在污染源。这可能归因于

在选矿过程中, 尾矿粒度偏粗, 本身所含重金属含量较高所致(李安全, 1995)。Cr 和 Ni 含量最高值分别出现在 2 号剖面 70~90 cm 处为 54.92 mg/kg 和 50~70 cm 处为 64.91 mg/kg, 平均值分别为 46.03 mg/kg 和 26.16 mg/kg, 在铜陵市土壤背景值以内, 未构成污染。

表 3 水木冲尾矿库浅层剖面尾矿样品重金属含量(mg/kg)及 pH 值测试结果  
Table 3 Heavy metal and pH test results of samples from Shuimuchong tailing profiles

|                     | 样号    | 深度/cm | Cr       | Mn       | Ni       | Cu       | Zn       | As     | Cd    | Pb     | pH值  |
|---------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|-------|--------|------|
| 剖面 1                | TL1-1 | 0~10  | 40.88    | 1 044.23 | 3.40     | 1 207.83 | 85.60    | 127.56 | 0.54  | 102.09 | 3.62 |
|                     | TL1-2 | 10~20 | 46.51    | 967.21   | 7.86     | 2 602.10 | 139.22   | 125.86 | 0.58  | 62.16  | 3.87 |
|                     | TL1-3 | 20~30 | 42.01    | 1 241.39 | 8.64     | 1 742.78 | 123.82   | 119.82 | 0.43  | 54.17  | 3.74 |
|                     | TL1-4 | 30~50 | 51.88    | 2 483.90 | 57.50    | 7 057.33 | 1 078.95 | 58.43  | 4.26  | 62.55  | 4.65 |
|                     | TL1-5 | 50~70 | 49.56    | 3 624.33 | 52.24    | 2 904.24 | 600.79   | 61.20  | 3.86  | 24.65  | 7.36 |
|                     | TL1-6 | 70~90 | 44.67    | 2 327.82 | 25.13    | 5 051.77 | 490.50   | 67.91  | 2.60  | 55.89  | 7.74 |
| 剖面 2                | TL2-1 | 0~10  | 43.83    | 936.55   | 8.43     | 1 855.69 | 126.014  | 133.74 | 0.23  | 76.96  | 3.88 |
|                     | TL2-2 | 10~20 | 50.77    | 1 308.63 | 12.37    | 1 300.92 | 327.70   | 118.47 | 0.40  | 307.48 | 3.62 |
|                     | TL2-3 | 20~30 | 38.03    | 1 395.13 | 12.29    | 1 420.76 | 284.90   | 71.95  | 0.34  | 68.55  | 3.57 |
|                     | TL2-4 | 30~50 | 49.32    | 1 544.01 | 11.99    | 1 695.88 | 202.31   | 64.62  | 0.37  | 24.17  | 3.29 |
|                     | TL2-5 | 50~70 | 39.92    | 2 824.56 | 64.91    | 6 255.43 | 1 691.59 | 53.22  | 10.47 | 30.16  | 5.32 |
|                     | TL2-6 | 70~90 | 54.92    | 2 731.30 | 49.16    | 4 238.08 | 618.33   | 71.40  | 3.16  | 26.65  | 7.26 |
| 平均值                 |       | 46.03 | 1 869.09 | 26.16    | 3 111.07 | 480.81   | 89.52    | 2.27   | 74.62 | 4.83   |      |
| 标准差                 |       | 5.08  | 852.81   | 21.89    | 1 958.00 | 458.51   | 30.67    | 2.87   | 73.83 | 1.61   |      |
| 变化系数 <sup>1</sup>   |       | 0.11  | 0.46     | 0.84     | 0.63     | 0.95     | 0.34     | 1.26   | 0.99  | 2.58   |      |
| 铜陵土背景值              |       | 61    | 583      | 26.9     | 32.15    | 85.58    | 12.44    | 0.097  | 47.81 | —      |      |
| 三级土壤标准 <sup>2</sup> |       | 300   | —        | 200      | 400      | 500      | 40       | 1      | 500   | >6.5   |      |

注: “—”未做要求; 1, 变化系数=标准差/平均值; 2, 国家环保局. 1995. 土壤环境质量标准。

由图 4 可知, 铜陵水木冲尾矿库浅层剖面尾矿重金属含量变化并不呈现出一致的趋势。主要分为两种类型: 一种中部(40~60 cm)富集型, 如 Cd、Cu、Mn、Ni、Zn 和 Cr 在 40~60 cm 处出现明显的富集现象; 一种表层(0~30 cm)富集型, 如 As、Pb 在 0~30 cm 富集并呈逐渐降低的趋势, 此现象与地表径流淋滤程度有主要的关系, 另外, 重金属在矿物表面的二次矿化以及表面吸附作用同样具有重要的影响(周元祥等, 2010)。周科平等(2015)对大脚岭铅锌尾矿库重金属迁移规律进行研究表明, 重金属的迁移富集主要受自身的迁移性、雨水的淋滤作用以及地下水的径流作用等共同影响。

据图 4, 对比两个不同的剖面 1 和 2 可知, 其中

Cd、Cu、Ni 和 Zn 在剖面 2 中富集程度比剖面 1 更高。出现这一现象的原因可能是因为剖面 2 在靠近山坡处, 地势低洼, 山坡水体径流导致金属硫化物淋溶氧化严重, 尾砂氧化程度及深度比剖面 1 更强更深, 从而出现部分重金属富集较为严重现象。尾矿库尾砂淋滤程度越大, 金属硫化物氧化产酸能力越强, 重金属流失富集程度越严重, 给周围环境带来的污染也越大。

研究尾矿中重金属的相关性可以为判定重金属之间伴生关系提供依据, 通过分析 pH 值与重金属的相关关系找出之间的相关性, 从而得出 pH 值对重金属元素迁移的影响规律, 为修复尾矿库重金属的污染提供科学的理论依据。

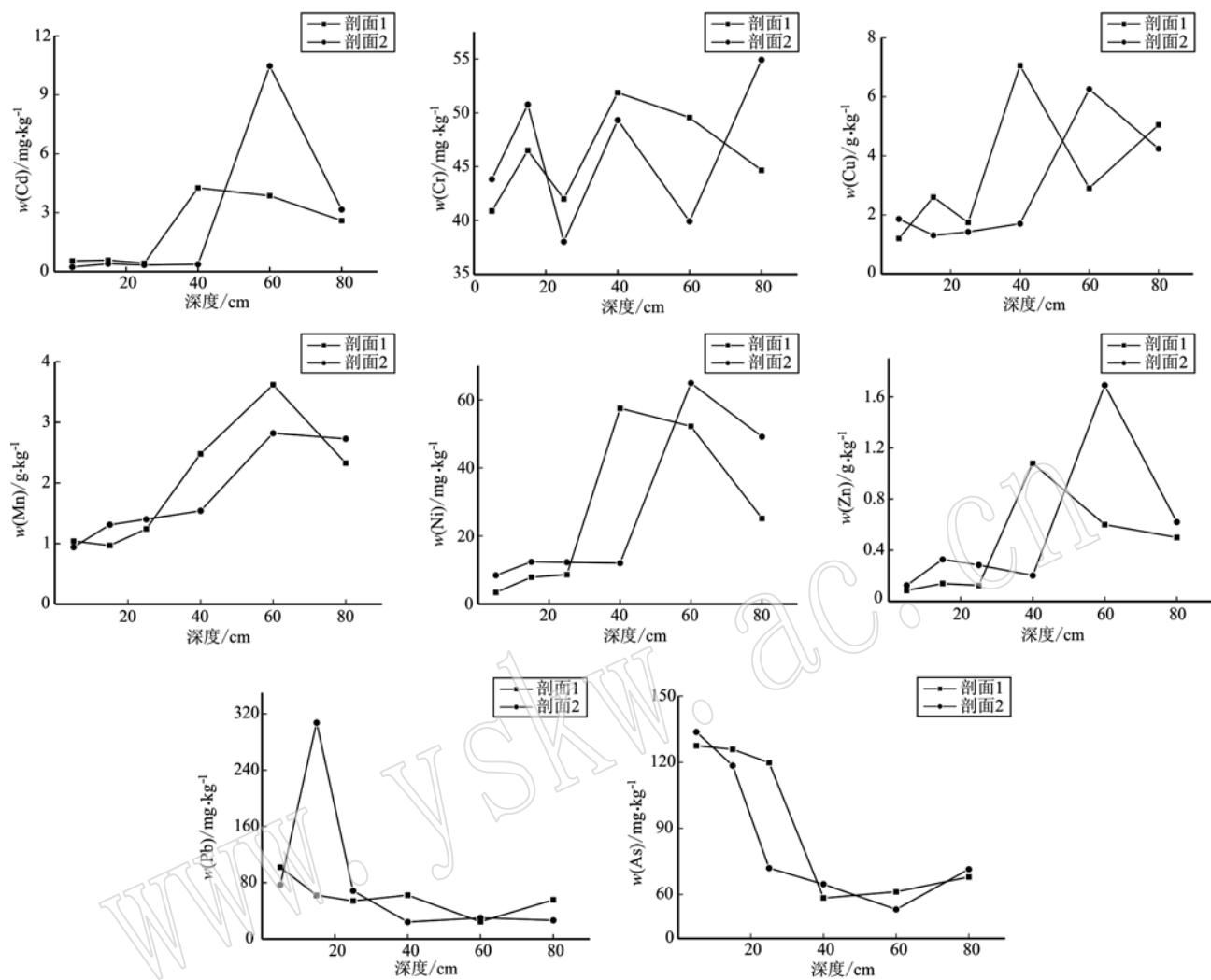


图4 不同深度尾矿中重金属各含量变化

Fig. 4 Variations of heavy metal chemical fractions in tailings of different depths

由表4可知,尾矿中Mn、Ni、Cd、Cu和Zn两两之间存在着明显的正相关关系,表明它们之间具有

较强的伴生性,如金川镍矿就伴生有相当含量的Cu、Zn、Cd等重金属(王玲等,2013)。莫佳等(2015)

表4 尾矿重金属及pH值相关性分析

Table 4 Correlative analyses of heavy metal and pH value in tailings

|     | Cr | Mn    | Ni       | Cu       | Zn       | As        | Cd       | Pb     | pH值      |
|-----|----|-------|----------|----------|----------|-----------|----------|--------|----------|
| Cr  | 1  | 0.374 | 0.346    | 0.240    | 0.0625   | -0.210    | -0.029   | 0.120  | 0.348    |
| Mn  |    | 1     | 0.907 ** | 0.662 *  | 0.707 *  | -0.807 ** | 0.727 ** | -0.396 | 0.818 ** |
| Ni  |    |       | 1        | 0.839 ** | 0.901 ** | -0.765 ** | 0.875 ** | -0.360 | 0.638 *  |
| Cu  |    |       |          | 1        | 0.852 ** | -0.650 *  | 0.794 ** | -0.362 | 0.548    |
| Zn  |    |       |          |          | 1        | -0.691 ** | 0.967 ** | -0.232 | 0.401    |
| As  |    |       |          |          |          | 1         | -0.638 * | 0.473  | -0.544   |
| Cd  |    |       |          |          |          |           | 1        | -0.330 | 0.472    |
| Pb  |    |       |          |          |          |           |          | 1      | -0.362   |
| pH值 |    |       |          |          |          |           |          |        | 1        |

注: \*\* 相关系数在0.01概率水平上显著; \* 相关系数在0.05概率水平上显著。

对广西珊瑚钨锡矿区尾矿中重金属相关性的研究分析表明,尾矿中 As、Cd、Cu、Pb 与 Zn 两两之间存在正相关性,主要是因为它们同属亲铜元素,化学习性相似。尾矿中 As、Pb 与 pH 值表现出负相关关系,Mn、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Cr 与 pH 值则表现出正相关关系。在表层 0~30 cm,pH 值均小于 4,尾砂中 As、Pb 含量较高,出现在表层富集现象。在深部 70~90 cm,尾矿中 Mn、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Cr 含量较表层高,接近原尾矿含量,说明 pH 值对重金属的迁移具有重要的影响。雷良奇等(2013)研究了桂北某矿区硫化物尾矿重金属与 pH 值的相关性,结果表明 pH 值是影响金属硫化物溶解迁移的重要因素之一。

### 3.4 尾矿重金属各形态所占比例的变化

尾矿中重金属的迁移转化以及生物可利用性主要受到其存在形态的影响,不同的存在形态表现出不同的作用,影响着重金属的生物活性和毒性(刘清

等,1996;王友保等,2005;符志友等,2008)。

由图 5 可知,水木冲尾矿库剖面层中各重金属形态含量存在差异,但主要都以残渣态为主。在表层(0~30 cm)强氧化层中,各重金属残渣态含量最高,碳酸盐结合态较低,以 As、Ni 和 Mn 较明显,而在深部(70~90 cm)松散层中,有机结合态和铁锰氧化态含量较表层高,以 Cr、Cd、Zn 和 Ni 较明显,中部弱硬化层形态含量则呈现出过渡的趋势。尾矿库表层(0~30 cm)尾矿经风化淋溶较为严重,产生酸性环境,表层可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态重金属溶解流失较为严重,随着剖面深度的增加,酸性环境减弱,活性态重金属呈现出增加的趋势,残渣态比例随之减小。魏忠义等(2012)对红透山尾矿库剖面重金属形态进行研究,结果表明在表层 0~15 cm 尾矿中 Cr、Cd、Zn、Cu 和 Pb 酸可提取态含量较少与表层较低的 pH 值和活跃的水分运移有关。

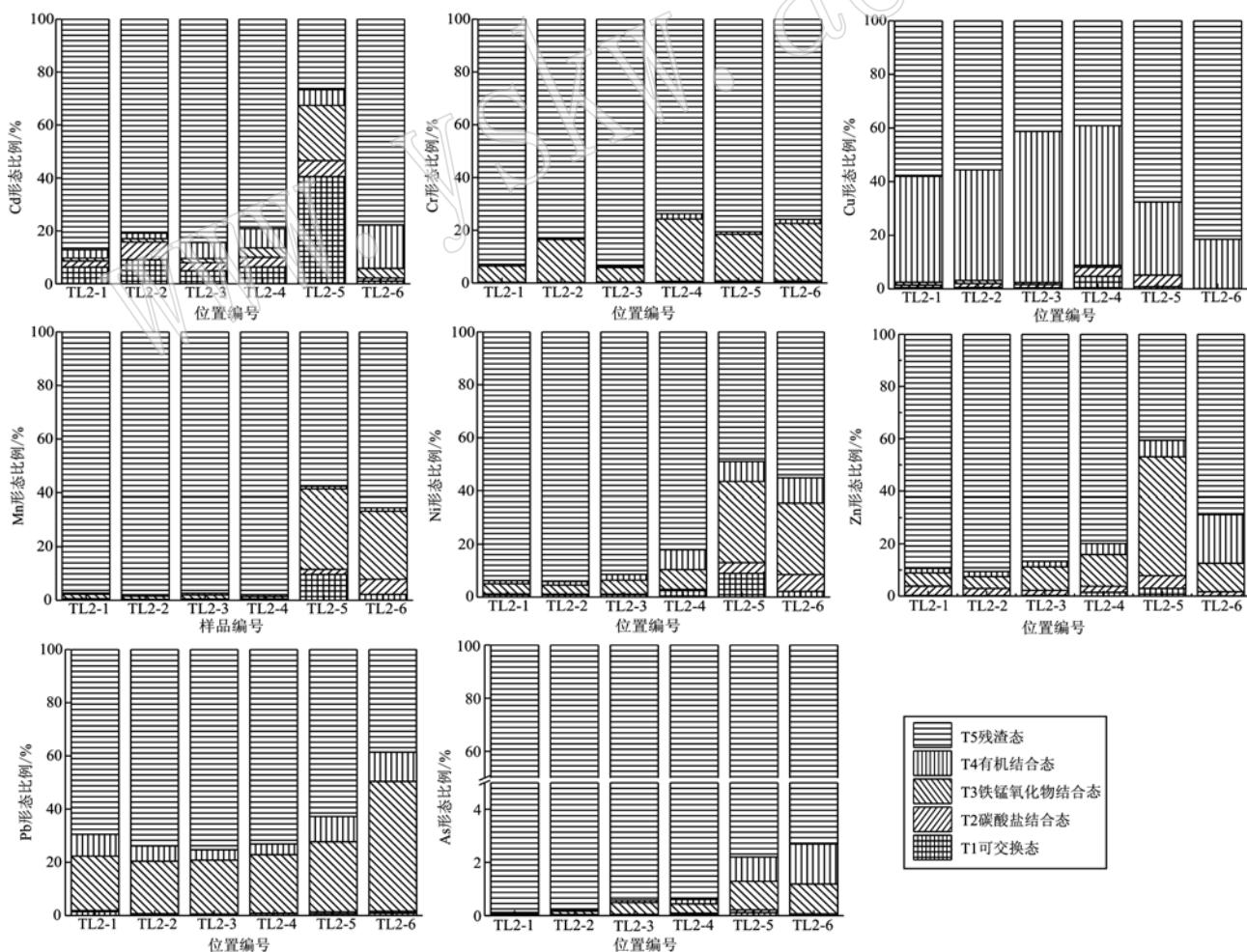


图 5 尾矿中重金属各形态所占比例

Fig. 5 Chemical fractions of heavy metal in tailings

如果以可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态三者之和表示重金属的潜在迁移能力, 比较以上几种重金属元素3种形态之和的平均值发现, 尾矿中Pb的迁移能力最强, As的最弱, 顺序为Pb>Cd>Zn>Ni>Cr>Mn>Cu>As。随着剖面深度的增加, 各重金属元素迁移活性呈现出升高的趋势, 主要与剖面不同深度氧化产酸程度有关。

## 4 结论

(1) 随着铜陵水木冲尾矿库闭库时间的推移, 裸露的表层尾矿发生氧化, 导致水木冲尾矿库浅层(0~90 cm)呈现出明显的分层, 从表层往下依次为强硬化层(褐色)、弱硬化层(黄褐色)和松散层(绿灰色), 且呈酸性环境。

(2) 铜陵水木冲尾矿中金属矿物主要有黄铁矿、磁黄铁矿和针铁矿等, 脉石矿物主要有辉石、云母、方解石、石膏、长石和石英等。不同层次尾矿中矿物组成有所差别, 在表层氧化硬层中碳酸盐矿物和金属硫化物矿物特征峰较弱甚至为零, 随着剖面深度的增加, 呈现出相反的特征。

(3) 在浅层(0~90 cm)剖面尾矿中, 重金属呈现出两种富集类型, 表层(0~30 cm, As、Pb)富集和中部(40~60 cm, Cd、Cu、Mn、Ni、Zn和Cr)富集型, 其中Cu、Cd、As污染较为严重, 是尾矿库周围土壤和水体重要的潜在污染源。通过相关性分析可知, 部分重金属之间存在明显的伴生关系, 且pH值是影响重金属迁移的重要因素之一。

(4) 在垂直剖面尾矿中, 重金属各形态存在差异, 但主要以残渣态为主。其中Pb的潜在迁移能力最强, 对周围环境危害最大, As的最弱, 顺序为Pb>Cd>Zn>Ni>Cr>Mn>Cu>As。

## References

- Alakangas L and Öhlander B. 2006. Formation and composition of cemented layers in low-sulphide mine tailings, Laver, northern Sweden [J]. Environmental Geology, 50(6): 809~819.
- 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.
- Chen Lu, Wen Fang, Cheng Yan, et al. 2017. Characteristics of speciation distribution and toxicity leaching of heavy metals in Pb-Zn tailings[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 31(3): 89~94(in Chinese with English abstract).
- Fu Zhiyou, Yang Yuangen, Wu Fengchang, et al. 2008. Advances of the research on temporal and special dynamic variation and the bioavailability of heavy metals in the surface environments of Lead/Zinc mines[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 27(1): 89~97(in Chinese with English abstract).
- Grover B P, Johnson R H, Billing D G, et al. 2016. Mineralogy and geochemistry of efflorescent minerals on mine tailings and their potential impact on water chemistry[J]. Environ Sci. Pollut Res. Int., 23(8): 7338~7348.
- Lei Liangqi, Chen Sinai, Mo Jia, et al. 2015a. Modes of occurrence and pollution risk of heavy metals within the carbonate type tailings of the Huangshaping[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 34(6): 844~852(in Chinese with English abstract).
- Lei Liangqi, Luo Yuanhong, Song Ci'an, et al. 2013. Assessment and prediction of the combined pollution risk of heavy metals in the sulfide tailings of a mining area, northern Guangxi, China[J]. Earth Science, 38(5): 1107~1115(in Chinese with English abstract).
- Lei Liangqi, Shi Zhenhuan, Mo Jia, et al. 2015b. Characteristics of oxidation profile and acidification mechanism of a carbonate type tailings, Huangshaping Pb-Zn mine[J]. Earth and Environment, 43(2): 173~182(in Chinese with English abstract).
- Leita L, Petruzzelli G, Pedroni F, et al. 2013. Considering bioavailability in the remediation of heavy metal contaminated sites[J]. E3s Web of Conferences, 1(1): 13 008.
- Leo G, Correa L B, Sá F, et al. 2017. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil[J]. Marine Pollution Bulletin, 28~36.
- Li Anquan. 1995. Overview of the beneficiation technology of Shizishan Copper Mine[J]. China Mine Engineering, 11(5): 33~35(in Chinese with English abstract).
- Liu Qing, Wang Zijian, Tang Hongxiao, et al. 1996. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metals[J]. Environmental Science, 17(1): 89~92(in Chinese with English abstract).
- Lu Jin and Zhao Xingqing. 2017. Characteristics and ecological risk assessment of polluted soil by heavy metals in Shizishan, Tongling[J]. Environmental Chemistry, 36(9): 1958~1967(in Chinese with English abstract).
- Malakooti S J, Tonkaboni S Z S, Noaparast M, et al. 2014. Characterisation of the Sarcheshmeh copper mine tailings, Kerman province, southeast of Iran[J]. Environmental Earth Sciences, 71(5): 2267~2291.
- Mo Jia, Lei Liangqi, Shi Zhenhuan, et al. 2015. Heavy metal pollution comprehensive evaluation of oxide tailings in Shanhua Tungsten-Tin

- mine area of Guangxi[J]. Nonferrous Metals Engineering, 5(4): 80 ~84(in Chinese with English abstract).
- Soltani N, Keshavarzi B, Moore F, et al. 2017. Distribution of potentially toxic elements (PTEs) in tailings, soils, and plants around Gol-E-Gohar iron mine, a case study in Iran[J]. Environmental Science & Pollution Research, 24(23): 1~19.
- Tessier A, Campbell P G C and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 51(7): 844~851.
- Wang Ling, Liu Yuqiang, Lu Anhuai, et al. 2013. The characteristics of mineralogy and acid dissolution of Jinchuan nickel tailings[J]. Earth Science Frontiers, 20(3): 138~146(in Chinese with English abstract).
- Wang Youbao, Zhang Li, Shen Zhangjun, et al. 2005. Chemical forms of heavy metals in the soils and plants of copper tailings yard[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 16(12): 2 418~2 422(in Chinese with English abstract).
- Wei Zhongyi, Jiang Yan, Long Jinghua, et al. 2012. Distribution characteristics of heavy metals in the profile at the tailings pond of Hongtoushan copper mine[J]. Research of Soil and Water Conservation, 19(4): 188~190(in Chinese with English abstract).
- Xing Ning, Wu Pingxiao, Li Yuanyuan, et al. 2011. Analysis of chemical forms and potential mobility ability of heavy metals in tailings from Dabaoshan mine[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 5(6): 1 370~1 374(in Chinese with English abstract).
- Zhan Jing. 2014. Oxidation Characteristics of Metal Sulfides in Wastelands of Copper Mine Tailings under Different Plant Communities [D]. Hefei: Anhui University, School of Resource and Environmental Engineering (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhaoyu, Wen Yi, Liu Weijiang, et al. 2016. Polluted characteristics of heavy metals in surround in enviroment near a Pb-Zn mine tailing in Sichuan province[J]. Environmental Pollution and Prevention, 38(6): 105~110(in Chinese with English abstract).
- Zhao Keming, Cao Meiyuan and Li Baoqing. 2014. Determination of Zn, Pb, Mn and Cd in tailings dross by ICP digestion with electric heating plate[J]. Guangdong Chemical Industry, 41(12): 203~204 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Keping, Lin Yun, Hu Jianhua, et al. 2015. Migration disciplinarian and pollution assessment of heavy metal of Dajiaoling tailings reservoir of lead and zinc[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 46(5): 1 953~1 958(in Chinese with English abstract).
- Zhou Yuanxiang. 2009. Research on Geochemical Characters and Environmental Geochemical Effects of Representative Tailings Impoundments in the Region of Tongling, Anhui province, China[D]. Hefei: Hefei University of Technology, School of Resource and Environmental Engineering(in Chinese with English abstract).
- Zhou Yuanxiang, Yue Shucang and Zhou Taofa. 2010. Migration of heavy metals in Yangshanchong tailings impoundment in Tongling, Anhui Province[J]. Research of Environmental Sciences, 23(4): 497~503(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈璐, 文方, 程艳, 等. 2017. 铅锌尾矿中重金属形态分布与毒性浸出特征研究[J]. 干旱区资源与环境, 31(3): 89~94.
- 符志友, 杨元根, 吴丰昌, 等. 2008. 铅锌矿区地表环境中重金属元素的时空动态变化及生物有效性探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 27(1): 89~97.
- 雷良奇, 陈斯耐, 莫家, 等. 2015a. 黄沙坪碳酸盐型尾矿中重金属的赋存状态与污染评价[J]. 岩石矿物学杂志, 34(6): 844~852.
- 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, 38(5): 1 107~1 115.
- 雷良奇, 史振环, 莫佳, 等. 2015b. 黄沙坪碳酸盐型尾矿氧化剖面特征及酸化机制[J]. 地球与环境, 43(2): 173~182.
- 李安全. 1995. 狮子山铜矿选矿技术概览[J]. 中国矿山工程, 11(5): 33~35.
- 刘清, 王子健, 汤鸿宵, 等. 1996. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 17(1): 89~92.
- 陆金, 赵兴青. 2017. 铜陵狮子山矿区土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 36(9): 1 958~1 967.
- 莫佳, 雷良奇, 史振环, 等. 2015. 广西珊瑚钨锡矿区氧化物型尾矿重金属污染综合评价[J]. 有色金属工程, 5(4): 80~84.
- 王玲, 刘玉强, 鲁安怀, 等. 2013. 金川镍矿尾矿砂矿物组成特征与酸溶特性研究[J]. 地学前缘, 20(3): 138~146.
- 王友保, 张莉, 沈章军, 等. 2005. 铜尾矿库区土壤与植物中重金属形态分析[J]. 应用生态学报, 16(12): 2 418~2 422.
- 魏忠义, 姜燕, 龙精华, 等. 2012. 红透山铜矿尾矿库重金属剖面分布特征[J]. 水土保持研究, 19(4): 188~190.
- 邢宁, 吴平霄, 李媛媛, 等. 2011. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. 环境工程学报, 5(6): 1 370~1 374.
- 詹婧. 2014. 植被建立下铜尾矿废弃地中金属硫化物氧化特征研究[D]. 合肥: 安徽大学资源与环境工程学院.
- 张昭昱, 文一, 刘伟江, 等. 2016. 四川省某铅锌矿尾矿库周边环境重金属污染特征[J]. 环境污染与防治, 38(6): 105~110.
- 赵科明, 曹美苑, 李保庆. 2014. 电热板消解 ICP 测定尾矿渣中的锌铅锰镉[J]. 广东化工, 41(12): 203~204.
- 周科平, 林允, 胡建华, 等. 2015. 大脚岭铅锌尾矿库重金属迁移规律与污染评价[J]. 中南大学学报(自然科学版), 46(5): 1 953~1 958.
- 周元祥. 2009. 安徽铜陵典型尾矿库地球化学和环境地球化学效应[D]. 合肥: 合肥工业大学资源与环境工程学院.
- 周元祥, 岳书仓, 周涛发. 2010. 安徽铜陵杨山冲尾矿库尾砂重金属元素的迁移规律[J]. 环境科学研究, 23(4): 497~503.