

## 广西茶山锑矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究

蔡永兵<sup>1,2</sup> 李玲<sup>1</sup> 魏晓飞<sup>1,2</sup> 张国平<sup>1\*</sup> 李海霞<sup>1,2</sup> 付志平<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用干湿交替和完全浸没的方法, 运用柱淋滤实验研究了广西南丹地区茶山锑矿选矿尾砂中微量元素的淋滤行为, 淋滤液采用了模拟酸雨 (pH 4.0~4.4) 和河水 (pH 8.0)。结果表明, 尾矿砂具有一定的酸中和能力, 即使用 pH 4.0~4.4 的酸性溶液淋滤, 产生的淋滤液也是偏碱性的, pH 基本在 7.2~8.0 之间。与 As 和 Pb 相比, Sb 更容易从尾矿砂中淋滤出来; 干湿交替条件下 Sb 的淋出明显高于完全浸没条件, As 更容易在完全浸没条件下淋出, 且浸没间隔时间越长淋出浓度越高, 间隔时间为 5 d 和 10 d 时 As 的淋出浓度比 1 d 和 2 d 时高出 1~2 倍; Mn 和 Zn 具有相似的特点, 它们受 pH 的影响较大, 在模拟酸雨淋滤的淋出浓度明显高于河水淋滤, 而干湿交替条件和完全浸没条件以及间隔时间对它们的淋出影响较小; Sr 的淋出率较高, 基本没有受到本实验中淋滤液和干湿交替条件以及完全浸没条件的影响; Pb 基本没有淋出; 尾矿砂内部的碱性环境和干湿交替条件是控制重金属锑淋滤的主要机制。

**关键词:** 广西茶山; 尾矿砂; 微量元素; 锑; 淋滤

中图分类号: X52; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2840-09

## Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China

CAI Yong-bing<sup>1,2</sup>, LI Ling<sup>1</sup>, WEI Xiao-fei<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-ping<sup>1</sup>, LI Hai-xia<sup>1,2</sup>, FU Zhi-ping<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The leaching of trace elements from tailings of an antimony mine in Guangxi Autonomous Region, China, was investigated through column leaching under wet-dry cycling and complete immersion conditions. Simulated acid rain (pH 4.0-4.4) and river water (pH 8.0) were used as the leaching solution. No matter the simulated acid rain or river water was used, the leachate always showed a slightly alkaline pH between 7.2 and 8.0, suggesting an acid neutralization capacity of the tailing. Compared to As and Pb, Sb was leached out to a much higher extent in this circumstance. Furthermore, Sb release was largely enhanced in wet-dry cycle compared to the complete immersion condition. In contrast, As was leached more readily in the complete immersion condition, and the longer the tailings were immersed in water, the higher the As concentration in the leachate. The leachate on day 5 and day 10 showed 1-2 times higher As concentration as compared with the leachate on day 1 and day 2. The leaching of Mn and Zn by simulated acid rain was much stronger than that by river water, and the release of Mn and Zn was more significantly affected by pH than by O<sub>2</sub> (i. e. the difference between the wet-dry cycle and complete immersion condition). Sr showed a high release rate that was not affected by leaching solution or air-exposure condition. Basically, Pb showed a very low leaching potential. In general, an alkaline circumstance combined with wet-dry cycle forms the favorable condition for the release of Sb in the tailings.

**Key words:** Chashan Guangxi; tailings; trace element; Sb; leaching

大量矿山开采产生的尾矿不仅占用了其周围大片的土地, 而且尾矿中的大量有害元素也会在淋滤等的作用下释放出来造成持久的环境污染<sup>[1-3]</sup>。中国是世界上锑矿资源最丰富的国家, 储量、产量均居世界首位, 在我国矿山开采和金属冶炼过程是环境中锑的重要来源。矿山开采后产生的尾矿废渣、选矿尾砂、矿山废石长期暴露于地表环境中, 其中的含锑矿物在地表径流、降水下渗等的作用下, 不断向水体和土壤中释放锑等有害元素, 对环境和人体造成危害<sup>[4-7]</sup>。锑对人体具有毒性及致癌性, 会导致肝、皮肤、呼吸系统和心血管系统方面的疾病, 并且锑中毒具有潜伏期长的特点<sup>[8]</sup>。由于锑能

在生物体内蓄积并产生毒害作用, 还能够进行长距离的迁移, 已被美国环境保护总局和欧盟列为优先控制的污染物, 锑作为一种全球性地污染物已经引起国际科学界的广泛关注<sup>[9]</sup>。环境中锑的来源除了自然来源如岩石风化、火山喷发等<sup>[10]</sup>以外, 人类活动占了主导作用, 如矿山开采、金属冶炼、燃煤、汽车刹车装置、PET 塑料生产的催化过程、阻燃剂、

收稿日期: 2011-11-29; 修订日期: 2012-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40973084, 40773073); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-135); 国家自然科学基金委创新研究群体项目 (41021062)

作者简介: 蔡永兵 (1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿山环境, E-mail: caiyongbing0121@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: zhangguoping@vip.gyig.ac.cn

玻璃制造、电子器件等都会产生锑的污染<sup>[11-16]</sup>。广西南丹茶山锑矿是我国典型单一硫化锑矿之一,本研究以广西南丹茶山选矿尾砂作为对象,通过模拟淋滤实验,探讨了锑尾矿砂中锑等有害元素的释放迁移特征及锑淋滤的关键影响因素,以期为评价和治理锑等有害元素的环境影响提出有效的措施。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

茶山矿于 1972 年正式开采,1982 年开始投产选矿业,至今已成为规模较大的矿业基地,其采矿尾渣与选矿尾砂的堆放均极具规模,选矿尾砂排入到尾矿库中时都是泥浆状的,长期暴露在空气中风干和下渗,风干后也会间歇性地被雨水淋洗,有害元素可能随渗滤液污染地下水、河水和土壤。选矿尾砂基本都是很细的颗粒,容易被雨水冲刷进入河道被河水长期的淋洗,在雨水和河水淋洗的过程中可能出现连续的淋洗和干湿交替的淋洗,这两种情况都会使矿渣中的锑等有害元素淋出。

样品采集于广西省南丹县茶山尾砂库,为新鲜的选矿尾砂。样品采集后,经充分风干、混合、缩分后过筛,作为实验用样品,因为是选矿尾砂,所以颗粒比较细,各粒径颗粒所占质量分数为: $>20$  目的占 2.75%, $20\sim 100$  目的占 17.53%, $100\sim 200$  目的占 41.2%, $<200$  目的占 38.6%。

### 1.2 实验和分析方法

#### (1) 实验仪器和试剂

所用仪器有电感耦合等离子体质谱仪(英国 Micromass 公司,Platform ICP 型),离子色谱仪(美国 Dionex 公司 ICS-90 型),等离子体发射光谱仪(美国

Varian 公司 Viata MPX 型),X-射线粉晶衍射仪(日本理学公司 D/Max-2200 型),X-射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司 Axios PW4400 型),TG16-WS 台式高速离心机,pH 计(上海产 EC500 型)。所用试剂有经过亚沸蒸馏(型号 DST-1000,美国 Savillex 公司产)纯化的  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HF}$ ,去离子水(美国 Milli-Q 系统生产,18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ),分析纯硫酸,贵阳市鱼梁河河水。

#### (2) 尾矿砂基本矿物组成和主微量元素含量的测定

尾矿砂的矿物组成用 X-射线粉晶衍射仪进行观测和分析,主化学组成用 X-射线荧光光谱仪测定。微量元素成分在尾矿砂消解后用等离子体质谱仪测定。方法如下:称取 5 份均匀混合研磨好的尾矿砂各 10 mg 置于聚四氟乙烯闷罐内,空白样一个,加 1 mL  $\text{HNO}_3$  和 0.5 mL  $\text{HF}$ ,用不锈钢套密封,置于烘箱中于  $170^\circ\text{C}$  加热 12 h,样品完全消解后赶走  $\text{HF}$ ,用  $\text{HNO}_3$  重新溶解后定容至 50 mL,于  $4^\circ\text{C}$  保存,用等离子体质谱仪测定微量元素成分。实验同时测定消解空白和参考标准样(国家标准物质中心:土壤 GBW-07404)对实验进行质量控制。得到的土壤样品测定误差范围分别是: Mn 4.8%、Zn 4.2%、As 3.3%、Sr 4.1%、Sb 4.6%、Pb 4.7%,相对偏差均  $<5\%$ 。

微量元素在尾矿砂中的存在形态非常复杂,其中所含矿物及其分布状况会影响到淋滤过程中微量元素的淋出,采用逐级化学提取实验来提取尾矿砂中微量元素的各种赋存态,并用等离子体质谱仪测定。本研究使用了 Tessier 等<sup>[17]</sup>连续提取法基础上改进实验的提取方法<sup>[18,19]</sup>,详见表 1。

表 1 尾矿砂中微量元素赋存状态逐级化学提取方法

Table 1 Sequential chemical extraction of trace elements in the tailing

序号	赋存状态	提取方法
I	水溶态和可交换态	1.0 g 样品 + 8 mL $\text{MgCl}_2$ ( $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 室温下电磁搅拌 1 h,离心分离 30 min,取出上清液;再加 8 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液 2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
II	碳酸盐结合态	I 残渣 + 8 mL $\text{NaOAc}/\text{HOAc}$ ( $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH}=5$ ),电磁搅拌 5 h,离心分离,取出上清液;再加 8 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液 2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
III	Fe-Mn 氧化物结合态	II 残渣 + 20 mL $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的体积比为 25% $\text{HAC}$ 溶液,约 $80^\circ\text{C}$ 搅拌 3 h,离心 30 min,取出上清液;再加 10 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液 2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
IV	硫化物态	III 残渣 $40^\circ\text{C}$ 干燥 + 10 mL $\text{HNO}_3$ ( $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) $80^\circ\text{C}$ 电磁搅拌 1 h,离心 30 min,取出上清液;再加 10 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液 2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
V	残渣态	IV 残渣 $40^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,取 10 mg + $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 消解

#### (3) 淋滤实验的流程及相关分析测定

干湿交替实验:10 g 尾矿砂,30 g 石英砂,将尾

矿砂和石英砂混合均匀,在淋滤柱砂芯上垫一层脱脂棉,然后将混合均匀的尾矿砂和石英砂加入淋滤

柱,石英砂和棉花均对空白没有影响.每次加淋滤液 200 mL,第 1 d 加液后静置到第 2 d 打开淋滤柱活塞使淋滤液滴下,大概 1 h 液体全部流出,收集后即得第一个样品,先用针孔过滤器过滤出 10 mL 样品,保存,待测.剩余样品测其 pH、EC,滴定其  $\text{HCO}_3^-$ .取出样品后,使矿渣与空气充分接触,待下一次加液.取样时间分别间隔 1、2、5、10 d,分别第 2、3、4、6、8、10、15、20、25、35、45 d 淋滤取样,共取样 11 个,用时 45 d.淋滤液为河水(pH 8.0)和模拟酸雨(在河水中滴加硫酸配制,pH 4.0~4.4).

完全浸没实验:每次取出样品后,关闭活塞,加入淋溶液,使尾矿砂一直处在浸没状态直到下一次取液,取液间隔时间和淋滤液与干湿交替实验相同.同时进行 3 组平行实验.

收集的淋滤液用 IC 测定阴离子含量,用 ICP-OES 测定阳离子含量,用 ICP-MS 测定溶液中微量

元素的含量.

## 2 结果与分析

### 2.1 尾矿砂的基本矿物组成和化学组成

从尾矿砂矿物组成测定结果(表 2)可以看出,尾矿砂中主要矿物是石英,含量高达 74.24%,毒砂含量也较高达到 7%,毒砂也称砷黄铁矿,是一种铁的硫化物矿物,其砷含量达 46%,是最常见的提炼砷的矿石矿物.没有观察到锑以独立的矿物出现,可能是由于选矿后残余的锑矿物量很少,而且一部分锑以离子形式分布在其它矿物表面<sup>[20]</sup>.

尾矿砂中主要组成成分有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,其次是  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{K}_2\text{O}$ ,还有少量的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ (表 2).

尾矿砂微量元素分析结果显示,其中的 Mn、Zn、As、Sb、Pb 的含量相对较高,As 的含量最高(表 2)这与尾矿砂中毒砂的存在是对应的.

表 2 尾矿砂矿物组成、主微量元素含量

Table 2 Mineral, major and trace element compositions of the tailing

矿物	质量分数/%	主成分	质量分数/%	微量元素	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
石英	74	$\text{SiO}_2$	48.5	Cr	159
黄铁矿	3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.8	Mn	3 648
磁黄铁矿	6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	12.6	Cu	290
毒砂	7	$\text{CaO}$	6.8	Zn	1 851
石膏	3	$\text{MgO}$	1.2	As	24 225
方解石	3	$\text{K}_2\text{O}$	0.9	Sr	86
蒙脱石	3	$\text{Na}_2\text{O}$	0.2	Sb	3 224
角闪石	1	$\text{TiO}_2$	0.4	W	760
		$\text{P}_2\text{O}_5$	0.1	Pb	4 441
		LOI	8.1		
		总量	99.6		

### 2.2 尾矿砂微量元素赋存状态

本研究用逐级化学提取的方法提取了微量元素的 5 种赋存状态,将 5 种赋存状态的总和与元素总量比较,得出逐级提取后各元素的回收率都较高,分别为 Mn 90.1%、Zn 93.1%、As 84%、Sr 90.7%、Sb 92.1%、Pb 87.4%.几种元素各赋存态的分布见图 1.对于元素锑,铁锰氧化物结合态 $\approx$ 硫化物态 $>$ 残渣态 $>$ 碳酸盐态 $>$ 水溶态和可交换态,其中铁锰氧化物结合态和硫化物态占总量的 90% 左右;砷绝大部分都是由硫化物结合态的形式存在的,占 As 总量的 90% 以上,水溶态和可交换态以及碳酸盐结合态的量很少;铅主要存在形式是残渣态和铁锰氧化物结合态,水溶态和可交换态几乎没有;锶的各个赋存状态较为平均;锰以铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态为主,具有一定的可溶态和可交换态;锌主

要是铁锰氧化物和硫化物结合态为主.

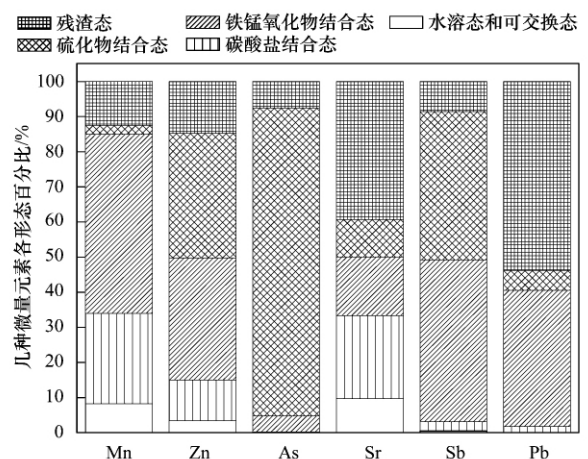


图 1 尾矿砂中微量元素的赋存状态

Fig. 1 Occurrence of trace elements in tailings

### 2.3 尾矿砂淋滤过程的基本化学变化

实验中淋滤液用 pH 4.0 ~ 4.4 的模拟酸雨和 pH 8.0 的河水, 淋出液除最初一两个样品外, 后面样品的 pH 基本在 7.2 ~ 8.0 之间, 模拟酸雨和河水导致的体系淋出液的 pH 差别只有 0.6 左右 [图 2 (a)]. 说明尾矿砂中方解石等矿物溶解中和了淋滤液为酸性时的  $H^+$ , 使淋出液显碱性<sup>[21, 22]</sup>.

电导率 EC 是溶液中离子总量的代表, 主要反映的是主要离子的含量. 随着时间的推移, 淋出液的 EC 的变化表现出 2 个明显不同的阶段 [图 2 (b)]. 第 1 阶段, 在淋滤的前 3 d, 淋出液的 EC 迅速下降, 在这一过程中, 尾砂表面吸附的各种离子迅速释放到水溶液中, 进入淋溶水, 这是一个快速交换的过程. 第 2 个阶段, 淋出液的 EC 值基本稳定, 这与淋出液中主要离子淋出的变化情况一致 (图 3). 电导率存在干湿交替模拟酸雨 > 完全浸没

模拟酸雨 > 干湿交替河水 > 完全浸没河水的特点, 即模拟酸雨的淋出液 EC 值相对高于河水的情况, 原因可能是模拟酸雨中的酸雨体系中的碳酸盐矿物发生反应, 释放出  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等离子.

图 2 (c) 是淋出液中的  $HCO_3^-$  含量随淋滤时间的变化, 可以看出, 河水淋滤时, 淋出液的  $HCO_3^-$  含量基本和河水一致, 而模拟酸雨淋滤的情况下, 淋出液的  $HCO_3^-$  较低, 这也是和淋滤液模拟酸雨相一致的, 说明淋出液的  $HCO_3^-$  含量是由淋滤液的初始  $HCO_3^-$  含量控制的.

图 3 显示的是用河水淋滤尾矿砂时淋出液中各离子的含量变化,  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  的淋出浓度都低于河水中浓度, 可能是这些离子在尾矿砂中发生了吸附作用;  $Ca^{2+}$  和  $Cl^-$  的淋出浓度和河水的基本相同, 说明在河水淋滤时碳酸盐矿物的溶解是很少的;  $SO_4^{2-}$  的浓度在完全浸没时和河水基本一致, 而在干湿交替条件则略高于河水, 这是一些含硫矿物氧化释放出的部分  $SO_4^{2-}$ , 这一点与淋出液的 EC 相符.

### 2.4 尾矿砂淋滤过程中微量元素的淋滤特征

(1) 淋滤液中锑的质量浓度在  $328 \sim 2090 \mu g \cdot L^{-1}$  之间 [图 4 (e)], 淋滤积累质量在  $1464 \sim 3090 \mu g$  之间 (表 3), 尾砂中总锑的 4.54% ~ 9.58% 被淋滤出; 砷的淋出量和淋出率很低, 淋出率仅为 0.1% 左右, 这跟砷的赋存状态是对应的, 其可溶态和可交换态的量极少 (图 1); 锰和锌的淋出率相对较高, 在模拟酸雨条件下明显高于在河水淋滤的情况 (表 3), 这与尾矿砂中可溶态和可交换态以及碳酸盐结合态的锰和锌的含量较高有关 (图 1); 锆的淋出率较高, 在 40% 左右 (表 3), 说明锆很容易淋出, 这与王运泉等<sup>[23]</sup> 的研究一致; 铅基本没有淋出, 这与尾矿砂中水溶态和可交换态铅的极少相一致 (图 1).

(2) 淋出液中微量元素的浓度并不决定于尾矿砂中微量元素含量的高低, 尾矿砂中 Sb、Mn、Zn、As、Sr、Pb 的含量分别为 3224、3648、1850、24225、86 和 4441  $mg \cdot kg^{-1}$ , 而初始淋滤液的浓度分别在 1000、20000、5000、200、800 和 3  $\mu g \cdot L^{-1}$  左右 (图 4), 可以看出 6 种微量元素淋出的难易程度为  $Sr > Mn > Zn > Sb > As > Pb$ , 前 3 次淋滤液反映的是最初被氧化或在选矿剂作用下释放后留在颗粒物表面的微量元素的活动性. 最初 Sr、Mn 和 Zn 的淋出更像是盐分的溶解, 出现快速减小的情况, 之后才是解吸作用, 而 Sb 和 As 更像是解吸作用.

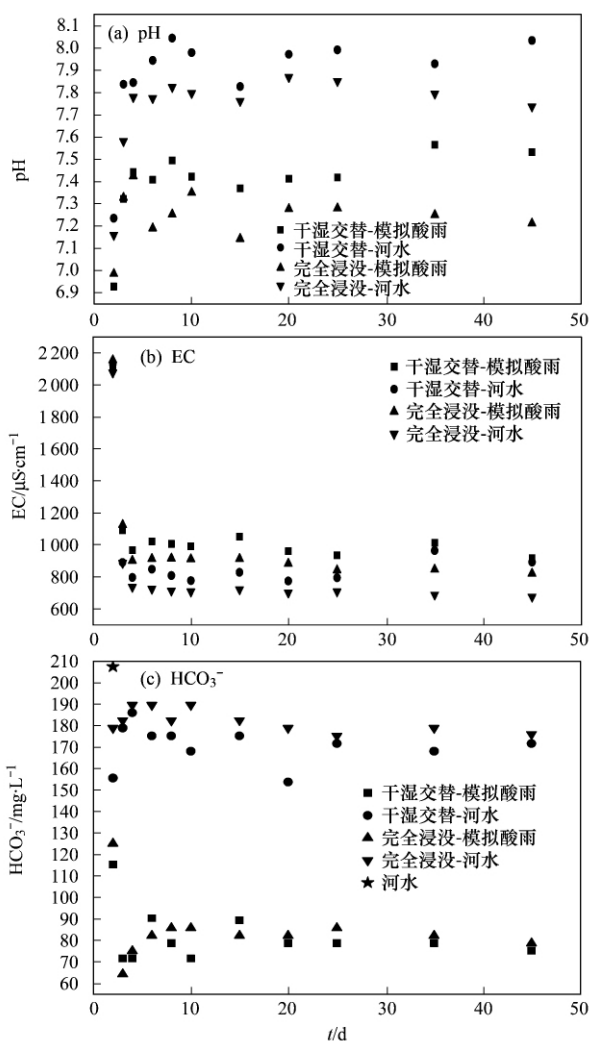


图 2 淋出液 pH、电导率和  $HCO_3^-$  含量随淋滤时间的变化

Fig. 2 Changes of leachate pH, EC and  $HCO_3^-$  concentration with leaching time

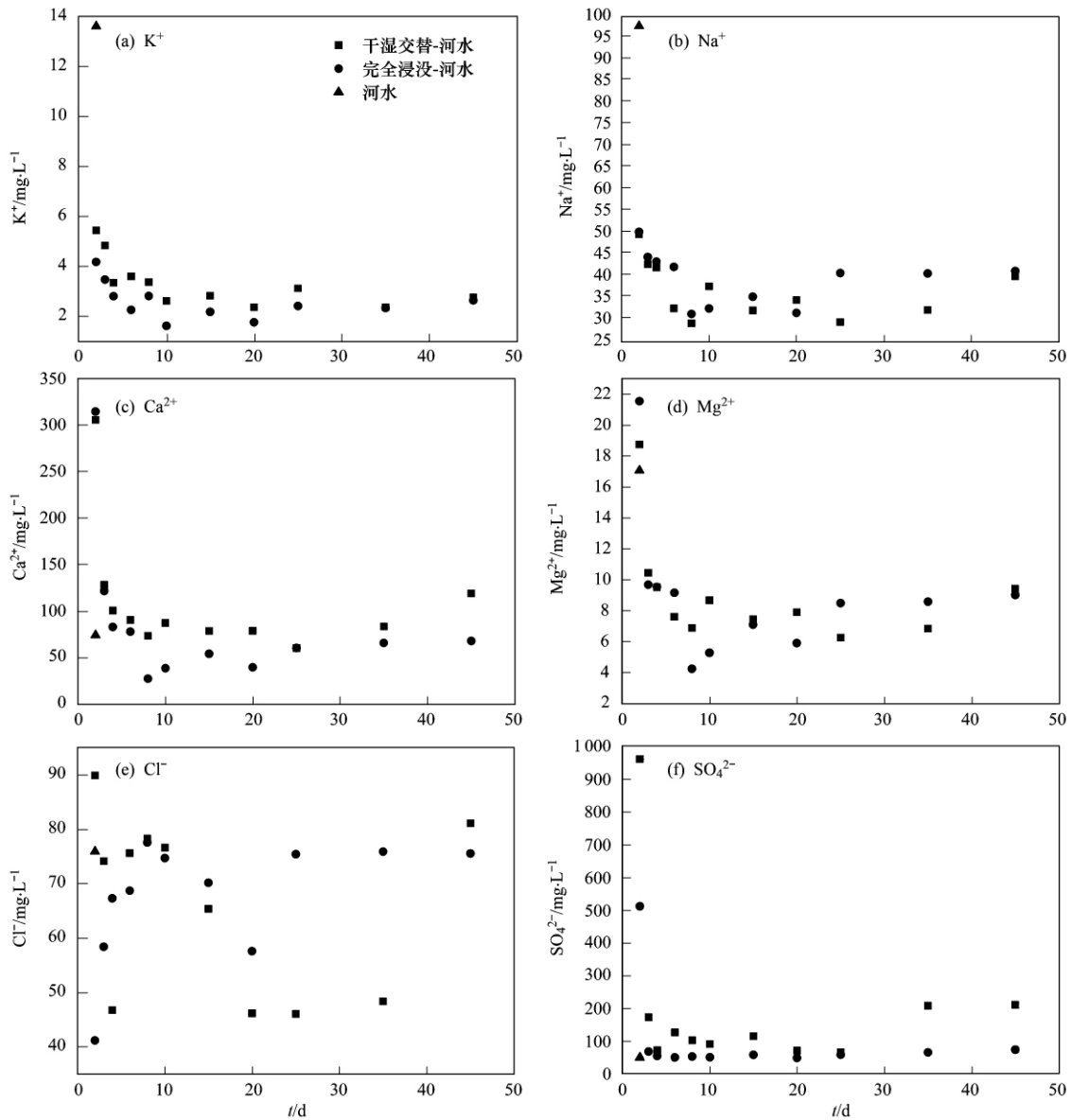


图3 河水淋滤条件下淋出液中主要离子浓度随淋滤时间的变化

Fig. 3 Changes of major ions concentration in leachate with leaching time under river water leaching condition

表3 微量元素的淋出积累质量和淋出率

Table 3 Leaching cumulative mass and leaching rates of trace elements

项目	干湿交替-模拟酸雨		干湿交替-河水		完全浸没-模拟酸雨		完全浸没-河水	
	淋滤积累质量/μg	淋出率/%	淋滤积累质量/μg	淋出率/%	淋滤积累质量/μg	淋出率/%	淋滤积累质量/μg	淋出率/%
Mn	7 242	19.85	4 855	13.31	8 559	23.46	4 436	12.16
Zn	1 641	8.87	603	3.66	2 175	11.76	1 074	5.80
As	236	0.10	273	0.11	371	0.15	328	0.14
Sr	349	40.72	391	45.62	354	41.31	336	39.21
Sb	2 682	8.32	3 090	9.58	1 672	5.19	1 464	4.54
Pb	5	0.01	4	<0.01	6	0.01	5	0.01

### 3 讨论

#### 3.1 淋滤液 pH 对微量元素淋滤的影响

酸性条件下利于阴离子的吸附, 阳离子的解析;

碱性条件下利于阳离子的吸附, 阴离子的解吸<sup>[24]</sup>. 各微量元素在尾矿砂中有水溶态和可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物结合态以及残渣态等. 酸性条件下, 结晶在尾砂颗粒上的水溶

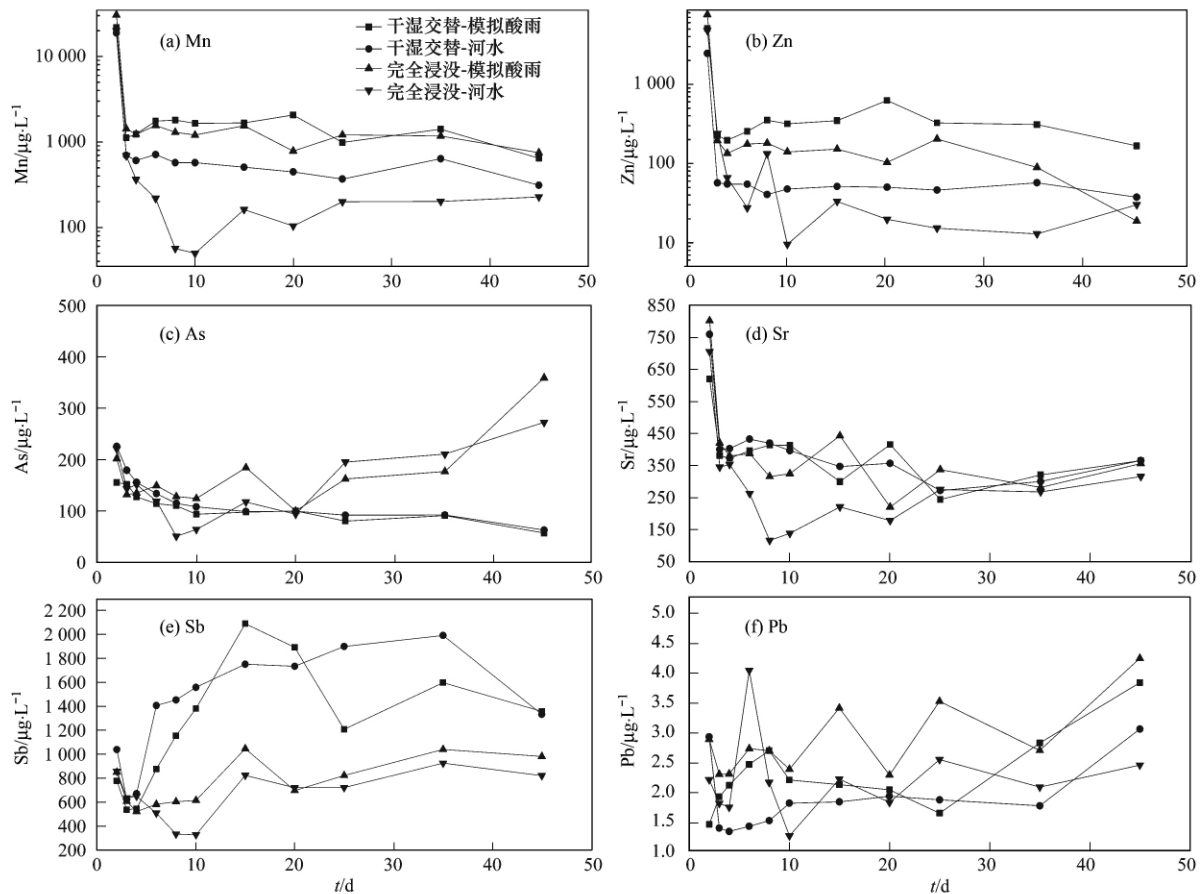


图4 微量元素浓度随淋滤时间的变化

Fig. 4 Changes of mass concentration of trace elements with leaching time

态和可交换态(吸附态)和碳酸盐结合态会溶解出来. 因此在不同 pH 条件下, 水溶态和可交换态、碳酸盐结合态在尾矿砂内部会发生一定的变化.

pH 对 Mn 和 Zn 的影响较大, 河水淋滤时 Mn、Zn 的淋出浓度分别稳定在  $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 模拟酸雨淋滤时 Mn、Zn 的淋出浓度分别稳定在  $1\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 增大了 3~6 倍左右 [图 4(a) 4(b)]. 这是因为首先尾矿砂中碳酸盐结合态的 Mn、Zn 含量较高, 在酸性条件下发生了中和反应, 释放出 Mn、Zn, 再者是酸性条件促进了 Mn、Zn 的解吸.

pH 对 Sb、As、Sr 和 Pb 的淋滤造成的影响较小, Sb 在干湿交替条件下受 pH 的影响相对高于完全浸没条件, 而且干湿交替条件下偏碱性的河水利于 Sb 的释放, 而完全浸没条件时模拟酸雨更利于 Sb 的释放 [图 4(e)]. 在偏碱性的河水淋滤下 As 的淋出与模拟酸雨的情况基本相同且不高 [图 4(c)] 这与杨昱等<sup>[25]</sup>研究的 pH 值对含砷水泥熟料制品中砷释放得出的结果一致, 即 As 在弱酸弱碱条

件下的释放较小, 不同 pH 值条件下 As 的释放机制各不相同, 这是由于 pH 值影响了 As 的吸附相而导致. 对于 Sr, 在淋滤的前 20 d 模拟酸雨对 Sr 的淋出比较有利, 在 20 d 之后, 模拟酸雨和河水对 Sr 的淋出影响基本相同. 虽然 Pb 的淋出浓度较低, 但是模拟酸雨淋滤时 Pb 的淋出还是偏高的, 说明 Pb 在酸性条件下更容易解吸, 这一点和前人的研究一致<sup>[26-27]</sup>.

### 3.2 干湿交替条件和完全浸没条件对微量元素淋滤的影响

在淋滤过程中, 随着淋滤间隔时间增加, 干湿交替条件和完全浸没条件对 Sb 的淋出都是有利的, 但是干湿交替条件下 Sb 的淋出明显高于完全浸没条件 [图 4(e)], 干湿交替条件下 Sb 的淋出浓度在  $1\,600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 完全浸没条件则为  $800 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 说明尾矿砂与空气的充分接触明显促进了 Sb 的释放.

与 Sb 的淋出相反, As 更容易在完全浸没条件下淋出, 且浸没间隔时间越长淋出浓度越高 [图 4

(e) ]这与 Casiot 等<sup>[28]</sup>的研究一致,其认为在好氧条件下 Sb 比 As 容易释放到溶液中,在缺氧条件下则相反. Sr 的淋出受干湿交替条件和完全浸没条件的影响很小,基本没有变化[图 4(d)]; Mn 和 Zn 的淋出具有相似的特点,都是在模拟酸雨淋滤的淋出浓度明显高于河水淋滤,在同时为模拟酸雨或河水淋滤时,也可以看出干湿交替条件比完全浸没条件 Mn 和 Zn 的淋出明显[图 4(a)、4(b)],只是相对模拟酸雨的影响比较弱, Pb 在各种条件下的淋出都很小,在  $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右[图 4(f)].

在干湿交替条件下淋滤可以分为两个阶段,第 1 个是干的阶段,即氧化阶段,在这个阶段尾矿砂可以和空气中的  $\text{O}_2$  充分接触,而且有少量水分存在的,这种情况下尾矿砂在  $\text{O}_2$  和少量水分的作用下发生氧化反应(图 5 中 3 个反应);第二个阶段是湿的阶段,就是淋滤的阶段,这个阶段将前一阶段氧化产生的吸附在颗粒表面的可溶态的  $\text{SbO}_3^-$  解吸出来. 弱碱性的环境促进锑的氧化物发生反应,并且使锑从固体颗粒上解析出来,如此的循环使锑剧烈的释放. 可以明显看出干湿交替条件下锑的淋出质量和淋出率都比较高[表 3, 图 4(e)].

自然条件下,干湿交替的情况比较常见,因为降水是间歇性的,无论是尾矿库还是随意堆放的尾矿堆,都会受到间歇性降水的淋洗,其次是随意堆放造成尾矿砂被冲刷到河道后,受到河水的淋洗,河水的涨落也会受降雨的影响. 这两种情况会造成锑的大量释放. 因此,干湿交替条件也是重金属锑的一个主要的淋滤机制.

本实验的完全浸没实验其实是间歇性的淋滤实验的一种形式,淋出液中锑的浓度也是较高的,而且浸没间隔时间增加,淋出浓度也有一定的增加[图 4(e)] 淋滤过程中水中溶解的少量  $\text{O}_2$  也会使锑发生氧化反应(图 5 中 3 个反应),浸泡过程中反应一直进行,消耗掉的  $\text{O}_2$  由大气缓慢地补充. 此实验说明只要是间歇性的进行淋滤都会造成锑的大量释放.

### 3.3 尾矿砂中锑淋滤释放的基本过程分析

锑在自然界的岩石圈中主要是以  $\text{Sb(III)}$  形式存在,但是在锑矿区的尾矿堆周围的表层水中,锑则以  $\text{Sb(V)}$  形式为主<sup>[28]</sup>,说明锑以  $\text{Sb(III)}$  形式从岩石、矿物中迁移出来,进入到水体中,必然存在一个从  $\text{Sb(III)}$  氧化到  $\text{Sb(V)}$  过程<sup>[21]</sup>. Ashley 等<sup>[21]</sup>概括为  $\text{Sb(III)}$  或直接被空气中的  $\text{O}_2$  氧化,或先被氧化生成  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,然后再被氧化生成可溶性的  $\text{Sb(V)}$ ,即  $\text{SbO}_3^-$ (图 5).

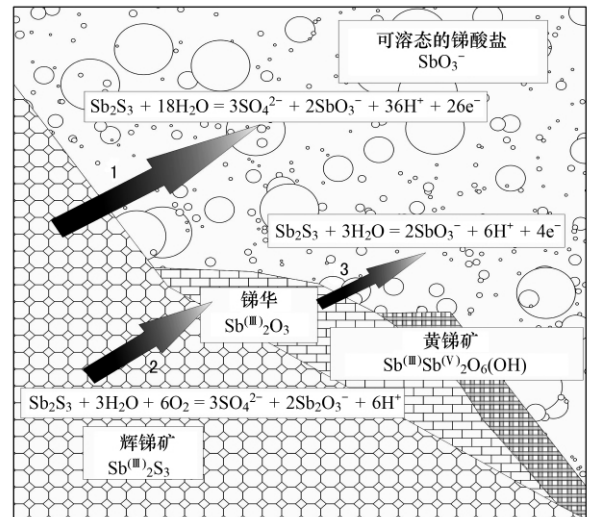


图 5 辉锑矿、锑华和黄锑矿在表生氧化水环境中存在的空间关系以及锑从辉锑矿向水溶液迁移的过程<sup>[21]</sup>

Fig. 5 Cartoon showing spatial relationships among stibnite, secondary antimony oxides, and antimony in solution in an oxidized surficial environment, and the migration of antimony from stibnite into water

茶山锑矿主要是辉锑矿,主要成分是  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶度积是  $2 \times 10^{-93}$ ,在地表常温条件下溶解需要很强的酸性环境<sup>[29,30]</sup> 在尾矿砂内部不存在这种酸性环境. 碱性条件的存在对图 5 中 3 个反应的进行都起到了促进作用,辉锑矿在碱性环境下更利于被氧化,尾矿砂内部的碱性环境为矿砂中的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  转化为  $\text{SbO}_3^-$  创造了条件.

广西南丹地区近年来降雨一般是酸性降雨, pH 在 4~5 左右,因为该地区是碳酸盐岩区域,酸性降水到达地面后会被碳酸盐矿物中和,锑尾矿砂虽然被酸雨淋滤,其实是酸雨在表层已经被中和,之后是中和后产生的偏碱性的溶液对矿砂的淋滤,最后产生碱性排水. 由于上游的废弃矿山和锑尾矿渣的无序堆放,暴雨或洪水时会有大量的尾砂被冲入河流,尾砂沉积在河床底部,长时间受到河水的淋洗,这种情况会造成河水被反复污染<sup>[31]</sup>,也会产生碱性排水. 在这 2 种情况下,茶山锑矿区尾矿砂中的锑更容易淋滤出进入环境中,对环境造成持续污染. 因此,尾矿砂内部的碱性环境是重金属锑的一个主要的淋滤机制.

## 4 结论

(1) 淋出液中微量元素的浓度并不决定于尾矿砂中微量元素含量的高低,颗粒物表面的微量元素的活动性  $\text{Sr} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Pb}$ .

(2) 尾矿砂具有一定酸中和能力, 淋出液的 pH 基本在 7.2~8.0 之间。模拟酸雨和河水导致的体系的 pH 差别在 0.6 左右, pH 差别对 Sb、As 和 Sr 的淋滤无论是干湿交替还是完全浸没都未造成较大差别, 而对 Mn 和 Zn 的影响较大, 增大了 3~6 倍左右。

(3) 干湿交替条件下 Sb 的淋出明显高于完全浸没条件, As 更容易在完全浸没条件下淋出, 且浸没间隔时间越长淋出浓度越高, Sr、Mn 和 Zn 受干湿交替条件和完全浸没条件以及间隔时间对它们的淋出影响较小。而 Pb 基本没有淋出。

(4) Sb 在碱性条件下具有较强的活性, 干湿交替条件促进锑矿物的氧化释放, 尾矿砂内部的碱性环境和干湿交替条件是控制重金属锑淋滤的主要机制。

#### 参考文献:

- [1] Gnandi K, Tobschall H J. Heavy metal release from phosphorite tailings into seawater: a simulated laboratory study [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **236**(1-3): 181-190.
- [2] Gaskova O L, Bessonova E P, Bortnikova S B. Leaching experiments on trace element release from the arsenic-bearing tailings of Khovu-Aksy (Tuva Republic, Russia) [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, **18**(9): 1361-1371.
- [3] Marianne L. Dispersion of tailings in the Knabena-Kvina drainage basin, Norway, 1: Evaluation of overbank sediments as sampling medium for regional geochemical mapping [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, **58**(2-3): 157-172.
- [4] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化 [J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(3): 5-10.
- [5] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应 [J]. *矿物学报*, 2001, **21**(2): 213-218.
- [6] Jung M C, Thomson I, Chon H T. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **295**(1-3): 81-89.
- [7] Ranville M, Rough D, Flegal A R. Metal attenuation at the abandoned Spenceville copper mine [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, **19**(5): 803-815.
- [8] Gebel T, Christensen S, Dunkelberg H. Comparative and environmental genotoxicity of antimony and arsenic [J]. *Anticancer Research*, 1997, **17**(4A): 2603-2608.
- [9] 吴丰昌, 郑建, 潘响亮, 等. 锑的环境生物地球化学循环与效应研究展望 [J]. *地球科学进展*, 2008, **23**(4): 350-356.
- [10] Hinkley T K, Lamothe P J, Wilson S A, et al. Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, **170**(3): 315-325.
- [11] 何孟常, 云影. 锑矿区土壤中锑的形态及生物有效性 [J]. *环境化学*, 2003, **22**(2): 126-130.
- [12] Baroni F, Boscagli A, Protano G, et al. Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area [J]. *Environmental Pollution*, 2000, **109**(2): 347-352.
- [13] Qi C C, Liu G J, Chou C L, et al. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **389**(2-3): 225-234.
- [14] Wilson N J, Craw D, Hunter K. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **129**(2): 257-266.
- [15] Akihiro I, Keiichi S, Kiyoko Y, et al. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(23): 4908-4919.
- [16] Ben D. Effect of antimony catalyst on solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2002, **43**(11): 3147-3154.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [18] 韦江雄, 白瑞英, 余其俊, 等. 水泥硬化体中 Cr 的形态及分布——改进的 Tessier 连续浸提法 [J]. *硅酸盐学报*, 2010, **38**(7): 1167-1172.
- [19] 王擎, 柳桐, 柏静儒, 等. 逐级化学提取(SCEE)技术及其在煤微量元素赋存状态研究中的应用 [J]. *化工技术与开发*, 2010, **39**(1): 25-29.
- [20] Vojtech E, Martin M. Antimony and arsenic leaching from secondary lead smelter air-pollution-control residues [J]. *Waste Management & Research*, 2010, **28**(7): 587-595.
- [21] Ashley P M, Craw D, Graham B P, et al. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, **77**(1): 1-14.
- [22] 陈天虎, 冯军会, 徐晓春. 国外尾矿酸性排水和重金属淋滤作用研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, **2**(2): 41-46.
- [23] 王运泉, 任德贻, 尹金双, 等. 煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤试验研究 [J]. *环境科学*, 1996, **17**(1): 16-19.
- [24] Richard W L. Molybdenum hazard in land disposal of sewage sludge [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1976, **6**(1): 3-8.
- [25] 杨昱, 费勇, 杨玉飞, 等. pH 值对含砷水泥熟料制品中砷释放的影响 [J]. *环境工程学报*, 2009, **3**(9): 1703-1708.
- [26] 邹海明, 邹长明, 林平, 等. 土壤中酸可提取态重金属释放特征研究 [J]. *农业资源与环境科学*, 2006, **22**(6): 404-406.
- [27] 王崇臣, 王鹏. pH 值对土壤中 Pb、Cd 释放量的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2009, **37**(5): 2170-2171.



- [28] Casiot C, Ujevic M, Munoz M, *et al.* Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago ( upper Orb basin, France) [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(4): 788-798.
- [29] 张启修, 赵秦生. 钨铅冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 543-551.
- [30] Correia M J N, Carvalho J R, Monhemius A J. The Leaching of tetrahedrite in ferric chloride solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, **57**(2): 167-179.
- [31] 周永章, 宋书巧, 张澄博, 等. 河流对矿山及矿山开发的水环境地球化学响应——以广西刁江水系为例[J]. *地质通报*, 2005, **24**(10-11): 940-944.

---

## 《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊” 和“中国精品科技期刊”称号

2011年12月2日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”和“中国精品科技期刊”获奖名单。《环境科学》连续10次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号和再次荣获“中国精品科技期刊”称号。

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定。该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响。