

doi:10.3799/dqkx.2013.109

桂北某矿区硫化物尾矿重金属 复合污染评价预测

雷良奇, 罗远红, 宋慈安, 付伟, 莫斌吉, 王飞, 徐沛斌

桂林理工大学地球科学学院, 广西桂林 541004

摘要: 对于硫化物尾矿重金属复合污染的评价采用以元素总量为主因子的单一方法(如 Nemerom 法)常难得到合理的结果。在桂北某矿区, 运用地质累积指数、生态危害指数以及 BCR 酸提取等研究方法, 并以近矿围岩风化壳的元素丰度作为参比值, 对尾矿 Pb、Zn、Cd 及 As 复合污染进行综合评价预测。结果表明, (1) 该区尾矿中 Cd(生态危害性高、迁移性强)和 As(污染程度高、生态危害性也较高)为主要污染因子, 应重点预防和控制; 而 Zn(生态危害性较低)和 Pb(污染程度、生态危害性及迁移性均较低)则相对次要; (2) 尾矿中元素活性酸提取态分量(为产生环境效应的主因), 与其元素总含量之间存在着不同程度或不一致的相关关系, 这是元素总量因子评价法的问题之一。

关键词: 重金属污染; 锡矿; 地质累积指数; 生态危害指数; 元素化学形态; 锡石硫化物。

中图分类号: X822

文章编号: 1000-2383(2013)05-1107-09

收稿日期: 2012-11-15

Assessment and Prediction of the Combined Pollution Risk of Heavy Metals in the Sulfide Tailings of a Mining Area, Northern Guangxi, China

LEI Liang-qi, LUO Yuan-hong, SONG Ci-an, FU Wei, MO Bin-ji, WANG Fei, XU Pei-bin

College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

Abstract: It may be hard to make a reasonable assessment on the combined pollution risk of heavy metals in the sulfide tailings merely by using a single method (e.g. Nemerom index) based on element total content. This paper carries out the comprehensive assessment of the combined pollution risk of Pb, Zn, Cd and As in the sulfide tailings in a mine (northern Guangxi, China), integrating methods such as the geological accumulative index, the potential ecological risk evaluation, and BCR acid extraction procedure. The reference value is taken from the element abundance of the weathering crust of carbonate country rock nearby LTS ore body in the mine. The results display that: (1) Cadmium (strongest ecological risk and mobility in the four elements) and Arsenic (highest pollution level and stronger ecological risk) are major pollution factors in the mine, and should be prevented and controlled; while Zinc (weak ecological risk), and Pb (low pollution level, weak ecological risk and mobility) may be relatively minor. (2) The elements active-acid-extractable content, which is one of the main causes inducing environment damages, correlates variously or inconsistently with its total content. That may be one reason for the problems existing in the assessment methods only based on the factor of element total content.

Key words: heavy metals pollution; tin mines; geological accumulation index; potential ecological risk index; elements chemical speciation; cassiterite sulfide tailings.

有色金属矿山选矿所废弃的尾矿中大多残留有金属硫化物矿物(如黄铁矿、毒砂、方铅矿及闪锌矿等)。当这类尾矿被排放至尾矿库或自然场所堆放时,其所含硫化物就会与大气中的 O_2 、 H_2O 发生氧

化反应,生成酸性水(AMD, acid mine drainage)并释放出多种重金属元素(如 Pb、Zn、Cd、As 等)。在氧化尾矿中饱和的酸水及重金属可通过渗漏作用向外排放,对矿区及周边地下水及地表水环境造成严重

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.41272394,40972220,41363003);青年基金项目(No.41102051)。

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

的酸水—多种重金属协同/复合污染.例如,广西环江北山、湖南郴州柿竹园等尾矿坝坍塌所致(酸水)重金属污染事件(Liu *et al.*, 2005; 翟丽梅等, 2008),影响深远.尾矿源重金属复合污染的危害性可能要比由其他源(如冶金、化工企业)的较单一的重金属污染更为复杂和严重.(金属硫化物)尾矿成为了严重威胁中国环境安全的“不定时炸弹”.

开展金属硫化物尾矿重金属复合污染的评价/预测,无疑有助于矿山重金属污染的源头防治.然而,中国至今涉及矿山重金属污染评价的工作主要集中在对矿区土壤以及尾矿库周边土壤方面(雷冬梅等, 2007; 王莹等, 2011),而针对硫化物尾矿,这一矿山重金属污染本源的研究成果还比较少见.

一些研究者(廖国礼和吴超, 2005; 李金城等, 2010)将尾矿(库)作为矿区的若干污染评价片区/单元之一,采用内梅罗(Nemerom)综合指数法或地质积累指数法(I_{geo})等进行污染比较研究.由于上述两种评价方法主要是针对土壤或沉积物所设计的,将其直接运用于硫化物尾矿重金属污染评价,尚存在下述问题值得商讨.(1)参比值的不确定:如采用矿区对照样点土壤重金属含量(廖国礼和吴超, 2005),和选取区域(如广西区)土壤背景值(李金城等, 2010),以及《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)等作为参比值.显然,对于同一评价对象,若选择使用不同的参比值,所得评价参数值可能大相径庭.因此,采用不同的参比值所得的评价参数可能仅具有相对意义.再者,硫化物尾矿中重金属含量一般比常用参比值显著高(可能高达几个数量级),所得评价参数往往都在强—极强级污染级以上,从而失去了对硫化物尾矿的评价意义.(2)评价方法的局限性:Nemerom法及 I_{geo} 法等大多是基于重金属的总含量与参比值的关系设计的,虽简便易行,但比较粗略.因为元素的总含量可能不足以反映元素的迁移性和生物有效性,重要的是要了解元素在不同土壤的物理化学相中的缔合程度(Favas *et al.*, 2011);不仅要确定土壤污染物(重金属)的总含量水平,而且还要对这些污染物的非稳定/活性分量(labile fraction)进行评估(Pueyo *et al.*, 2008).

为避免采用单一方法的局限性或片面性,近年来国外学者趋向于采用多种方法,如富集因子(EF)、 I_{geo} 、风险评价参数(RAC)、生物积累指数,并结合元素化学形态分析(sequential extraction procedure,顺序提取法)对土壤/沉积物重金属污染进行综合评价(Gowd *et al.*, 2010; Gómez-Álvarez

et al., 2011; Lourino-Cabanaa *et al.*, 2011).然而,针对硫化物尾矿多种重金属复合污染源综合评价预测的研究论文,仍不多见.

综上所述,本文将以西西北部一个典型的有色金属矿区的多金属硫化物尾矿作为研究对象,取近矿围岩氧化壳的重金属丰度作为参比值,采用地质积累指数法及潜在生态危害指数法,并结合尾矿中重金属的活性迁移态(酸可提取态)分析,对该矿区硫化物尾矿重金属(Pb、Zn、Cd、As)复合污染进行综合评价与预测,为建立这类型尾矿重金属污染的综合评价系统提供依据.

1 背景

研究矿区位于广西南丹—河池境内,面积近170 km²,属于云贵高原向广西盆地过渡的南东缘地带,地处亚热带气候区.矿区地貌类型以岩溶、山地为主,零星分布有少量盆地;地势北西高,向东南逐步降低,多陡坡和深谷.矿区内水系较发育,属红水河系刁江支流上游地带.

研究区锡—多金属矿产资源丰富,矿床主要赋存于中—上泥盆统碳酸盐岩及细碎屑岩中.长期以来矿山生产仅对多金属矿石中的锡、铅、锑、锌等进行选矿回收,积累了大量的富含金属硫化物(如毒砂、磁黄铁矿、黄铁矿等)尾矿.尾矿年排放量达627万吨,尾砂量总计约2500万吨(陈志强等, 2005).矿区内有规模较大的尾矿库/堆多座,其中CH尾矿库规模最大并仍在在使用,已关闭BL尾矿库等.这些尾矿尽管富含碱性碳酸盐矿物(主要为方解石),但其酸化现象却比较普遍(雷良奇等, 2010, 2011).

该矿区重金属复合污染比较严重.张新英等(2008)研究显示,矿区土壤遭受重金属(Cd、As、Sb、Pb、Zn、Cu)复合污染,其中致癌元素Cd和As表现为极强级污染;李玲等(2009)研究认为,矿区河流明显遭受了As(Sb)污染,其污染源与废渣及尾矿有关,但未进行有关硫化物尾矿重金属污染源的评价预测.

2 采样及测试分析方法

2.1 采样及样品制备

(1)尾矿采样:在研究区,选择规模较大的尾矿库或尾矿堆布置采样,如BL尾矿库、CH尾矿库、7

号尾矿库以及 TC 尾矿堆。新鲜尾矿采样:在尾砂排管附近采样,铲除表层淤泥,取样垂直深度 20 cm。老尾矿采样:在尾砂排放停止后或间隔期,尾矿较长时间暴露在大气中,氧化作用由表及里逐步深入,在尾矿铅垂剖面上形成层带结构——上部氧化胶结硬层(hardpan)→中部弱氧化层→下部未氧化/原尾矿层(雷良奇等,2011)。每个层带结构旋回单元代表一次尾矿排放期;规模较大的尾矿堆可由若干个这样的单元构成。采样时选取层带结构发育完整且厚度较大的单元,自上而下连续刻/挖槽取样。采样深度以下部层带旋回单元的上部胶结硬层出现为止。

(2)风化壳采样:样品采自矿区西部 LTS 矿段地表碳酸盐岩风化层。该风化层处于山顶附近的坡地上,草皮覆盖,远离运矿公路、尾矿库/堆,受矿区工农业生产活动影响较小,基本上代表了原岩(即 LTS 矿体的近矿围岩)的风化产物。在该采样点选取风化层厚度较大的部位,挖掘铅垂剖面;去除表面土壤植被层(可能受大气重金属沉降污染)后,自上而下连续挖槽取样。采样深度以基岩出露为止。尾矿剖面及风化壳剖面挖/刻槽取样规格:槽宽 20 cm,槽深 5 cm,取单样长度 20 cm。所采集的样品均立即装入聚乙烯袋内,排出袋内空气后封口装箱,运送实验室。在室内,尾矿及风化壳样品经 72 h 自然风干,且氧化层硬块样经破碎后,过筛 18 目(孔径 1 mm),然后取缩分样 100 g 装入聚乙烯样瓶内封盖低温(5℃)保存待测。化学成分分析样品需进一步研磨达到分析粒度要求。

2.2 测试

Paste pH 测试:称取 20 g 样品放入 70 mL 样瓶中,再注入 20 mL 蒸馏水并拧紧瓶盖;载样瓶经振动搅拌 10 s 后,再静置 10 min。然后,将 pH 计(METTLER TOLEDO 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 和 pH=9.21 标准缓冲液进行三点校正。

元素酸可提取态分析:采用改进/优化了的 BCR(European Community Bureau of Reference, 欧共体参比司)三步顺序提取程序(Pueyo *et al.*, 2008; Kubová *et al.*, 2008)中的第 1 步:称取 1 g 样品,加入 40 mL 的 0.11 mol/L 的 HOAc,在 22±5℃ 室温下振荡 16 h;3 000 r/min 离心分离 20 min,取上清液用于测定弱酸溶解态金属的浓度。

本项研究所采用的分析方法包括:ICP-MS(分析提取上清液中 Zn、Cd、Pb、As 含量),原子吸收光

谱法(固样中 Zn、Cd、Pb 含量),原子荧光光谱法(固样中 As 含量),高频燃烧红外吸收法(固样中 S)。上述分析均在有色金属桂林矿产地质测试中心(MA2007000724E)完成。

3 结果及讨论

3.1 尾矿及风化壳中重金属分布特征

3.1.1 尾矿中重金属分布特征 由表 1 可见,在研究区尾矿中:(1)As 的含量变化较大(变化系数为 1.18),平均值(3.03%)与中值(0.99%)差异较大,反映了尾矿中 As 分布的不均一性。在尾矿剖面上,As 含量高值大多出现在中—上部弱氧化层至氧化硬层中,而在下部原尾矿中 As 含量相对低。(2)Pb、Zn、Cd 及 S 含量变化相对较小(变化系数 0.52~0.75),平均值与中值比较接近,表明这几个元素在尾矿中的分布比较均匀。相关性分析(表 2)中,尾矿中 Pb、Zn、Cd、As 与 S 均表现为正相关关系,显示这些重金属在尾矿中主要以硫化物形式产出;Pb 与 pH 呈正相关,而 As 与 pH 呈负相关,表明随着尾矿酸化作用的增强(pH 值降低),尾矿中 Pb 的含量减少,而 As 含量则相应增加;Cd 与 Zn 的相关性最显著(相关系数达 0.94),并且两者与 pH 值相关性均不显著,反映出 Cd 与 Zn 在尾矿中地球化学学习性相近。

3.1.2 风化壳中重金属分布特征 由表 1 可见,LTS 碳酸盐岩风化壳中 Pb、Zn、Cd、As 及 S 含量变化均比较大(变化系数 0.82~1.77),反映这些元素在风化壳中分布的非均匀性——主要趋向于在风化壳剖面表层富集;风化层呈酸性(pH 值 4.11~4.21)。该风化壳中 Pb、Zn、Cd 和 As 的含量显著大于相应元素的泰勒克拉克值,以及矿区泥盆系(张国林和蔡宏渊,1987;李晓峰等,2010)中相应元素的丰度;与矿区旱地土壤重金属丰度(张新英等,2008)相比较,该风化壳中 Pb 含量与之接近,而 Cd、As 和 Zn 的含量则明显较低。矿区旱地土壤中 Cd、As 的高含量可能与由矿区开放性运矿所产生的矿粉扬尘的沉降污染(张新英等,2008),以及灌溉污水、化肥、农药杀虫剂等污染有关。

风化壳的地球化学特征具有环境指示意义(熊志方和龚一鸣,2006)。碳酸盐岩风化壳是处于地壳表层的由碳酸盐岩—岩石风化层—土层组成的一个开放系统,它与地表大气圈、水圈、生物圈之间存在着广泛的物质、能量和信息的交换(李景阳和朱立军,2004),记录了碳酸盐岩地区自然环境的状态及

表 1 尾矿及风化壳样品分析测试结果及其对比

Table 1 Analysis and measurement results of the tailings and the weathered crust samples, and comparison

采样地点	样品编号	样品产状(采样深度,cm)	Pb(%)	Zn(%)	Cd(%)	As(%)	S(%)	Paste pH
BL 尾矿库	G001-0	中褐色,胶结硬层(表层)	0.830	2.080	0.019 0	7.000	22.90	3.12
	G001-1	中褐色,胶结硬层(50)	0.420	2.350	0.020 0	9.630	17.97	2.88
	G001	深灰色,尾砂(120)	0.350	1.720	0.014 0	11.110	23.00	7.51
	G002	深灰色,尾砂(140)	0.280	3.110	0.016 0	8.600	21.35	7.4
	G003	深灰色,尾砂(160)	0.280	1.530	0.013 0	11.210	18.61	7.74
	G004	深灰色,尾砂(180)	0.091	1.700	0.014 0	0.930	8.80	7.61
	G005	深灰色,尾砂(200)	0.150	2.580	0.020 0	3.730	15.73	7.81
	G006	深灰色,尾砂(220)	0.062	1.200	0.010 0	0.380	5.81	7.89
7 号尾矿库	G007	深灰色,尾砂(240)	0.150	1.110	0.008 7	1.930	9.42	7.64
	7#-3	浅褐色,胶结硬层(表层)	0.290	4.550	0.023 0	0.590	12.82	6.82
	73009	灰色,尾砂(20)	0.450	2.500	0.019 0	0.570	11.85	7.44
	73010	中灰色,尾砂(40)	0.270	3.010	0.023 0	0.230	8.68	7.58
	73011	中灰色,尾砂(60)	0.260	2.200	0.017 0	0.750	8.57	7.84
CH 尾矿库	73012	灰色,尾砂(80)	0.270	2.200	0.016 0	0.580	7.09	7.89
	C003-1	中黄褐色,尾砂(表层)	0.046	0.320	0.002 0	0.450	5.00	7.37
	C003-2	深灰色,尾砂(20)	0.110	0.830	0.006 1	1.040	9.25	7.46
	C003-3	深灰色,尾砂(40)	0.092	0.750	0.004 9	0.620	7.74	7.53
	C003-4	灰橙色,尾砂(60)	0.076	0.490	0.003 4	0.680	7.36	7.42
	C003-5	深灰色,尾砂(80)	0.048	0.290	0.001 7	0.300	3.94	7.61
	CH2001	中褐色,胶结硬层(表层)	0.230	0.780	0.005 6	3.940	24.20	5.78
	CH2002	深黄褐色,尾砂(20)	0.170	0.710	0.005 2	2.480	15.50	6.66
	CH2003	中灰色,尾砂(40)	0.093	0.470	0.003 8	0.800	8.70	6.93
	CH2004	中灰色,尾砂(60)	0.051	0.300	0.002 2	0.360	4.00	7.37
TC 尾矿堆	CHN007	中灰色,新鲜尾砂(表层)	0.190	0.680	0.005 2	3.600	10.26	8.78
	T1004	中黄褐色,胶结硬层(表层)	0.420	0.270	0.001 7	5.980	15.25	2.22
LTS 碳酸盐岩风化壳	T1005	深灰色,尾砂(20)	0.520	0.880	0.006 4	1.300	7.16	7.33
	GF1001	深灰色,土壤(近地表)	0.600	0.230	0.005 4	0.180	0.80	4.11
	GF1002	浅黄橙色,土壤(20)	0.072	0.085	0.000 5	0.050	0.11	4.17
	GF1003	深黄橙色,土壤(40)	0.054	0.051	0.000 3	0.030	0.10	4.21
	GF1004	灰橙色,土壤(60)	0.055	0.056	0.000 3	0.036	0.12	4.19
研究区尾矿统计	GF1005	灰橙色,土壤(80)	0.140	0.028	0.000 2	0.084	0.12	4.15
	平均值		0.238	1.485	0.0108	3.030	11.96	6.91
	中值		0.210	1.160	0.009 4	0.990	9.34	7.45
	方差		0.182	1.092	0.007 2	3.585	6.19	1.63
LTS 风化壳统计	变化系数		0.764	0.735	0.6703	1.183	0.52	0.24
	平均值		0.184	0.090	0.001 3	0.076	0.25	4.17
	中值		0.072	0.056	0.000 3	0.050	0.12	4.17
	方差		0.235	0.081	0.002 3	0.062	0.31	0.04
变化系数		1.276	0.898	1.695 7	0.813	1.23	0.01	
研究区旱地土壤均值(张新英等,2008)			0.110	0.140	0.005 0	0.130		
研究区泥盆系(张国林和蔡宏渊,1987)			0.355×10^{-2}	0.885×10^{-2}	0.390×10^{-4} ^①	0.167×10^{-2}	0.40	
泰勒克拉克值			0.125×10^{-2}	0.700×10^{-2}	0.200×10^{-4}	0.018×10^{-2}	0.03	

注:①据李晓峰等,2010.

演化.在成矿区内,近矿围岩风化壳中成矿元素(大多为重金属)的丰度,既代表了矿床的次生地球化学异常——找矿标志,同时也承载矿化区域特殊生态环境的地球化学背景,较少受人为因素影响.综上所述,本文将研究区 LTS 近矿围岩风化壳中重金属的平均含量作为含矿区域的环境地球化学背景值或参比值.

3.2 尾矿重金属污染及潜在生态危害评价

3.2.1 地质累积指数

该指数是利用重金属总含量与其地球化学背景值/参比值的关系来确定沉积物/土壤中重金属污染程度的定量指标(Ji *et al.*, 2008),其表达式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (k \times B_i)], \quad (1)$$

式中: I_{geo} 是地质累积指数; C_i 是元素*i*在沉积物中

表 2 尾矿元素及 pH 值的 Pearson 相关系数矩阵

Table 2 Pearson correlation matrix of the elements and pH values of the tailings

	Pb	Zn	Cd	As	S	pH
Pb	1.000					
Zn	0.382	1.000				
Cd	0.479 ^①	0.940 ^②	1.000			
As	0.481 ^①	0.175	0.250	1.000		
S	0.572 ^②	0.334	0.372	0.821 ^②	1.000	
pH	0.600 ^②	0.003	-0.062	-0.422	-0.478	1.000

注:标注“①”表示在 0.05 置信水平显著相关(双尾);标注“②”表示在 0.01 置信水平显著相关(双尾)。

的含量; B_i 是元素 i 的参比值; k 是系数,表征沉积特征、岩石类型以及地区差异等因素对元素 i 的参比值的影响所取修正参数,一般取 $k = 1.5$ 。

将 LTS 风化壳重金属均值(表 1)作为参比值,并将矿区尾矿样品的重金属分析结果(表 1)代入公式(1)计算 I_{geo} 值。尾矿样品 I_{geo} 值统计结果(表 3)显示,As 的 I_{geo} 值集中在中一极强污染级,其中极强污染级样品占样品总数的 30.8%;Zn 的 I_{geo} 值虽然也集中在中一极强污染级,但极强污染级样品只占 3.85%,明显少于 As 相同污染级的样品数量;Cd 的 I_{geo} 主要集中在无一中污染级至强污染级范围,其污染程度级别明显低于 As 和 Zn;Pb 的 I_{geo} 集中在无污染至中度污染级,其中以无污染级(65.4%)为主,其次为无一中度污染级(占 30.8%)。综上所述,根据地质累积指数评价矿区尾矿中重金属的污染程度相对大小顺序依次为 $As > Zn > Cd > Pb$ 。

3.2.2 潜在生态风险评价 Hakanson(1980)基于沉积学原理提出了潜在生态风险评价法。与 I_{geo} 的不同之处在于,潜在生态风险评价法不仅考虑了沉积物中重金属总含量与参比值的关系,还考虑了重金属的生物毒性/生态危害效应,用以评估沉积物中重金属对生态环境的影响力。有关计算公式如下:

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i = T_r^i \times (C_D^i / C_R^i), \quad (2)$$

式中: E_r^i 为元素 i 的潜在生态危害指数; T_r^i 为元素 i 的生物毒性响应系数,反映该元素对人体及生态系统的危害程度,Cd、As、Pb、Zn 的毒性响应系数分别为:30、10、5、1; C_f^i 为元素 i 的污染指数,其值等于元素 i 的实测含量 C_D^i 与元素 i 的参比值 C_R^i 的比值。

$$RI = E_r^1 + E_r^2 + \dots + E_r^i, \quad (3)$$

式中:RI 为多元素潜在生态危害指数; E_r^i 为元素 i 的潜在生态危害指数。

以 LTS 风化壳重金属均值作为参比值,并将尾

表 3 尾矿样品地质累积指数(I_{geo})计算结果统计

Table 3 Statistics results of the geological accumulation index (I_{geo}) of the tailings

污染程度分级	I_{geo} 值域	矿区尾矿样品的 I_{geo} 值统计分布(%)			
		As	Pb	Zn	Cd
无污染	< 0	65.40	0.00	0.0	0.0
无一中度污染	0~1	30.80	0.00	23.1	0.0
中度污染	1~2	3.85	23.10	23.1	19.2
中一强污染	2~3	0.00	23.10	19.2	26.9
强污染	3~4	0.00	23.10	34.6	11.5
强一极强污染	4~5	0.00	26.90	0.0	11.5
极强污染	> 5	0.00	3.85	0.0	30.8

注:重金属污染评价指标的数据据 Muller *et al.*(1969)。

矿重金属含量分析值(表 1)以及有关元素的毒性响应系数代入公式(2)及公式(3)中,计算得出矿区尾矿样品的 E_r^i 及 RI 值。矿区尾矿样品的 E_r^i 及 RI 计算值的统计结果(表 4)显示:(1) E_r^i 值:矿区尾矿中 Cd、As 的强一极强危害级样品数均占样品总数 > 80%,但 Cd 的很强危害级样品所占比例(19.2%)明显较 As(7.69%)高,因此 Cd 的生态危害性较强于 As;Zn 大多为轻微危害级,少部分为中等危害级;Pb 均为轻微危害级。综上所述,矿区尾矿中重金属的潜在生态危害程度大小顺序依次为: $Cd > As > Zn > Pb$;(2)RI 值:矿区尾矿样品大部分(77%)归属于强一很强生态危害级,Cd、As 占优势份额,表明矿区尾矿 Pb、Zn、Cd、As 复合的潜在生态危害性较强,其中 Cd、As 为主要生态危害因子。

3.2.3 两种评价结果比较 地质累积指数法及潜在生态危害指数法对矿区尾矿中 As、Zn、Pb 的污染程度或生态危害程度相对大小的评价结果相近,均表现为 $As > Zn > Pb$ (基本上与尾矿中元素含量平均值大小顺序 $As(3.03%) > Zn(1.49%) > Pb(0.24%)$ 一致);而 Cd 则例外:采用地质累积指数法评价尾矿中 Cd,其以无一中度污染级至强污染级占优势,在重金属污染程度排序($As > Zn > Cd > Pb$)中靠后;而采用潜在生态危害指数法评价尾矿中 Cd 则以很强危害级至极强危害级占优势,在重金属生态危害程度排序($Cd > As > Zn > Pb$)中居首位,这表明矿区尾矿中 Cd 的污染程度与其生态危害程度并不一致,即 Cd 污染程度较低,但其生态危害程度却并不一定低。其原因在于,潜在生态危害指数法不仅考虑了元素的总浓度,而且还考虑了元素的毒性效应;Cd 在尾矿中的含量(平均值 0.011%)虽然较其他所评价的元素低,但其毒性响应系数值最大($T_r^i = 30$),所计算的潜在生态危害指数 E_r^i 值也就较大。

表 4 尾矿样品 E_r^i 和 RI 值计算结果统计Table 4 Statistics results of E_r^i and RI values of the tailings

重金属生态危害评价指标			尾矿样品 E_r^i 计算值统计(%)				尾矿样品 RI 计算值统计(%)
危害分级	E_r^i 值域	RI 值域	Pb	Zn	Cd	As	
A.轻微	<30	<135	100.0	88.5	0.0	0.00	11.5
B.中等	30~60	135~265	0.0	11.5	15.4	19.20	11.5
C.强	60~120	265~525	0.0	0.0	19.2	26.90	30.8
D.很强	120~240	>525	0.0	0.0	19.2	7.69	46.2
E.极强	>2400	0	46.2	46.2			

注:重金属生态危害评价指标数据据 Hakanson, 1980.

表 5 BL 尾矿元素总量(T)、元素酸提取态分量(AES)及 pH 值测试结果Table 5 Measurement results of the elements total contents (T), the elements acid extractable speciation (AES) and pH value of BL tailings

样品编号	As(10^{-2})		Cd(10^{-2})		Zn(10^{-2})		Pb(10^{-2})		pH
	T	AES	T	AES	T	AES	T	AES	
G001-0	7.00	0.250	0.019	0.009 8	2.080	1.010	0.830	0.002 5	3.120
G001-1	9.63	0.270	0.020	0.009 2	2.350	1.100	0.420	0.001 0	2.880
G001	11.11	0.320	0.014	0.001 3	1.720	0.170	0.350	0.005 4	7.510
G002	8.60	0.240	0.016	0.001 3	3.110	0.170	0.280	0.003 7	7.400
G003	11.21	0.270	0.013	0.000 9	1.530	0.120	0.280	0.005 5	7.740
G004	0.93	0.024	0.014	0.000 9	1.700	0.100	0.090	0.003 6	7.610
G005	3.73	0.087	0.020	0.001 6	2.580	0.190	0.150	0.010 4	7.810
平均值	7.46	0.208	0.017	0.004 0	2.153	0.410	0.343	0.005 0	6.296
中值	8.60	0.250	0.016	0.001 3	2.080	0.170	0.280	0.003 7	7.510
标准差	3.87	0.109	0.003	0.004 1	0.570	0.443	0.240	0.003 0	2.260
变化系数	0.52	0.524	0.180	1.145 7	0.260	1.080	0.700	0.655 6	0.360

注:样品产状见表 1.

3.3 尾矿中重金属的赋存状态——可迁移性

根据 BCR 连续提取程序的原理,元素(在土壤中)赋存的化学形态包括酸可提取态、Fe/Mn 氧化物结合态、有机/硫化物结合态和残渣态.元素的酸可提取态(可交换态及弱酸溶解态),容易在酸水淋滤作用下发生迁移,是尾矿元素总量中迁移活性较强的分量.元素的可交换态是植物最容易吸收的形式(Dudka *et al.*, 1996),因此它是产生环境效应的重要因子.Kubová *et al.*(2008)利用元素酸可提取态分量(及土壤-植物转移系数)预测不同土壤系统中多种有害金属的相对迁移性.

BL 尾矿是研究矿区主要类型矿石的选矿固废,具有一定的代表性,且 BL 尾矿库是研究区为数不多的长期停用(已关闭了 20 余年)的老尾矿库,这就使其尾矿得以长期暴露于大气环境,遭受了较强氧化及酸化作用,发育了较好的层带结构(雷良奇等, 2011).因此,选取 BL 尾矿用于探讨硫化物尾矿中元素的赋存状态较为理想.在 BL 尾矿的铅垂剖面上选择一个较完整的层带结构单元进行连续取样,其分析及测试结果显示:

(1)尾矿中元素酸可提取态分量(AES)的分布特征(表 5):Cd 的 AES 变化较大(变化系数 1.14),Zn 次之(变化系数 1.08),Pb、As 变化较小(变化系数分别为 0.66、0.52);Cd、Zn 的 AES 趋于在剖面上部氧化硬层中富集,As 在剖面的中-上部富集,而 Pb 则相反,在剖面下部未氧化尾矿中富集.

(2)尾矿中元素 AES 量比,即元素的 AES 在该元素总量中所占百分比,其大小顺序依次为: Cd (21.20%) > Zn (19.10%) > As (2.79%) > Pb (1.34%) (图 1).元素 AES 量比大小顺序表明,在酸水淋滤作用下,尾矿中 Cd、Zn 的迁移能力最强,对环境的影响较大;As 的迁移性虽然较低,但其 AES 较高(其含量平均值仅次于 Zn,表 5),因此 As 对环境的影响也不容忽视;Pb 的迁移能力较低,加之其 AES 也较低(表 5),因而 Pb 对环境的影响也可能较小.

若将 Zn 除外,BL 尾矿中重金属迁移能力大小顺序(Cd(>Zn)>As>Pb)与前述矿区尾矿重金属的潜在生态危害程度大小顺序(Cd>As(>Zn)>Pb)相一致.

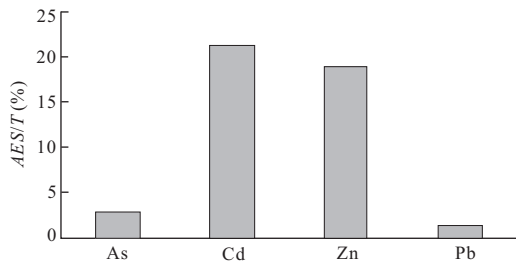


图1 BL尾矿中元素酸可提取态分量(AES)与元素总量(T)比值(%)

Fig.1 Ratio (%) of the element acid extractable speciation (AES) to the element total content (T) in BL tailings

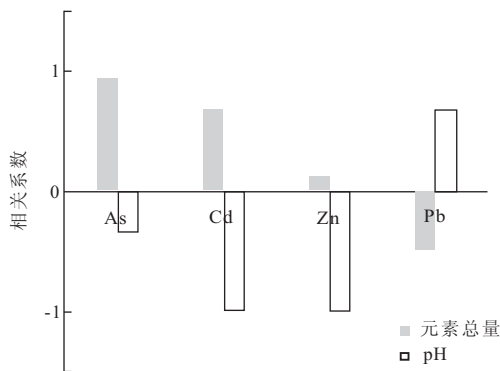


图2 元素酸可提取态分量与元素总量、pH值的 Pearson 相关系数

Fig.2 Pearson correlation index of the element acid extractable speciation with the element total content, pH value in BL tailings

(3)尾矿中元素 AES 与其元素总量、pH 值的相关性(图 2):As、Cd 的 AES 与其总量呈显著正相关(相关系数分别为 0.96、0.69),Zn 相关性不显著(相关系数 0.130);而 Pb 呈负相关(相关系数为 -0.500),表明尾矿中各元素活性迁移态分量与其总量之间的相关性存在差异,即因元素而异。Zn、Cd 的 AES 与 pH 呈显著负相关(相关系数分别为 -0.996、-0.993);As 弱负相关(-0.350);但 Pb 明显正相关(0.680),显示随着酸化作用的增强(pH 降低),尾矿中 Zn、Cd 的迁移性也显著增加,As 的迁移性影响不大,而 Pb 的迁移性则明显降低。

此外,BL尾矿中 Cd 的 AES 与 Zn 的 AES 密切相关(相关系数为 0.995),并且两者的元素总量间也存在相关性(相关系数为 0.530),反映出 Cd 与 Zn 的表生地球化学学习性也存在相似性。在研究区,Cd 主要以类质同象形式赋存于闪锌矿中(雷良奇和曾允孚,1993);在表生环境 Cd 将随着闪锌矿氧化分解、Zn 的释放而活化迁出。

4 结论

(1)在硫化物尾矿中,元素的活性迁移态/酸可提取态分量是产生环境效应的主因。这一元素分量受控于物理化学条件(如 pH、Eh)及元素表生地球化学学习性等因素,而与其元素总量之间存在着不同程度或不一致的相关关系。

(2)综合考虑重金属污染程度、生态危害性以及迁移活性等因素对硫化物尾矿源重金属复合污染进行评价,或可避免以元素总量为主因子的评价方法所存在的问题。

(3)桂北某矿区硫化物尾矿的重金属复合污染及潜在生态危害性总体较强,其中 Cd(生态危害性高、迁移性强)和 As(污染程度高、生态危害性也较强)为矿区的主要污染因子,应重点防控;而 Zn(生态危害性较低)和 Pb(污染程度、生态危害性及迁移性均较低)则相对次要。

研究矿区及下游刁江流域具有爆发尾矿源重金属复合污染的潜在危险,其先后顺序可能为 Cd (Zn)→As→Pb。刁江的姊妹河——桂北龙江河,于 2012 年伊始突发罕见的 Cd 污染事件,或为“前车之鉴”。

References

- Chen, Z. Q., Su, L., Yang, B. J., 2005. Geological Characteristics and Mineral Resources of Artificial Ore Deposits in Tailing Dams off Nonferro-Metal Mines in Nandan Area, Guangxi. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 20 (Suppl.): 139 - 144 (in Chinese with English abstract).
- Dudka, S., Ponce-Hernandez, R., Tate, G., et al., 1996. Forms of Cu, Ni and Zn in Soils of Sudbury, Ontario and the Metal Concentrations in Plants. *Water Air and Soil Pollution*, 90 (3 - 4): 531 - 542. doi: 10.1007/BF00282667
- Favas, P. J. C., Pratas, J., Gomes, M. E. P., et al., 2011. Selective Chemical Extraction of Heavy Metals in Tailings and Soils Contaminated by Mining Activity: Environmental Implications. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3): 160 - 171. doi: 10.1016/j.jgexplo.2011.04.009
- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, L. J., Meza-Figueroa, D., et al., 2011. Impact of Mining Activities on Sediments in a Semi-Arid Environment: San Pedro River, Sonora, Mexico. *Applied Geochemistry*, 26(12): 2101 - 2112. doi: 10.1016/j.apgeochem.2011.07008
- Gowda, S. S., Reddy, M. R., Govil, P. K., 2010. Assessment of

- Heavy Metal Contamination in Soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao Industrial Areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1—3): 113—121. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.024
- Hakanson, L., 1980. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control, a Sedimentological Approach. *Water Research*, 14(8): 975—1001. doi: 10.1016/0043—1354(80)90143—8
- Kubová, J., Matúš, P., Bujdoš, M., et al., 2008. Utilization of Optimized BCR Three-Step Sequential and Dilute HCl Single Extraction Procedures for Soil-Plant Metal Transfer Predictions in Contaminated Lands. *Talanta*, 75(4): 1110—1122. doi: 10.1016/j.talanta.2008.01.002
- Lei, D. M., Duan, C. Q., Wang, M., 2007. Soil Fertility and Heavy Metal Contamination in Abandoned Regions of Different Mine Tailings in Yunnan Province. *Journal of Agro-Environment Science*, 26(2): 612—616 (in Chinese with English abstract).
- Lei, L. Q., Song, C. A., Wang, F., et al., 2010. The Neutralization Capacity and Acidification Potential of the Carbonate-Type Tailings in North Guangxi and Its Adjacent Areas, South China. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 30(4): 106—113 (in Chinese with English abstract).
- Lei, L. Q., Song, C. A., Xie, X. L., et al., 2011. Acidification Characteristics and Mechanism of Carbonate-Type Tailings of Bali Tailings Storage, the Dachang Tin-Poly-metallic Orefield, Guangxi. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(1): 141—149 (in Chinese with English abstract).
- Lei, L. Q., Zeng, Y. F., 1993. Hydrothermal Sedimentation and Magma-Pneumatolyto-Hydrothermal Superimposition in Relation with the Dachang Superlarge Sn-Polymetallic Ore Deposit. *Geochimica*, (3): 252—260 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. C., Yin, R. Z., Luo, Y. P., et al., 2010. Assessment of Heavy Metal Contamination of Soils in Daxin Manganese Mine, Guangxi. *Environmental Science & Technology*, 33(7): 183—185, 190 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. Y., Zhu, L. J., 2004. Modern Weathering Crust and Palaeo-Weathering Crust of Carbonate Rock. *Carsologica Sinica*, 23(1): 56—62 (in Chinese with English abstract).
- Li, L., Zhang, G. P., Liu, H., et al., 2009. Antimony and Arsenic Migration and Environmental Impacts on River Draining in The Dachang Multi-Metalliferous Mine Area in Guangxi, China. *Research of Environmental Sciences*, 22(6): 682—687 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. F., Yang, F., Chen, Z. Y., et al., 2010. A Tentative Discussion on Geochemistry and Genesis of Indium in Dachang Tin Ore District, Guangxi. *Mineral Deposits*, 29(5): 903—914 (in Chinese with English abstract).
- Liao, G. L., Wu, C., 2005. Polluted Characteristics of Zn, Pb, Cd, Cu and As in Soil of Different Mining Activity Zones. *Environmental Science*, 26(2): 612—616 (in Chinese with English abstract).
- Liu, H. Y., Probst, A., Liao, B. H., 2005. Metal Contamination of Soils and Crops Affected by the Chenzhou Lead/Zinc Mine Spill (Hunan, China). *Science of the Total Environment*, 339(1—3): 153—166. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.07.030
- Lourião-Cabanaa, B., Lesvena, L., Charriaua, A., et al., 2011. Potential Risks of Metal Toxicity in Contaminated Sediments of Deûle River in Northern France. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2—3): 2129—2137. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.124
- Ji, Y., Feng, Y., Wu, J., et al., 2008. Using Geoaccumulation Index to Study Source Profiles of Soil Dust in China. *Journal of Environmental Sciences*, 20(5): 571—578. doi: 10.1016/S1001—0742(08)62096—3
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., et al., 2008. Use of the Modified BCR Three-Step Sequential Extraction Procedure for the Study of Trace Element Dynamics in Contaminated Soils. *Environmental Pollution*, 152(2): 330—341. doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.020
- Wang, Y., Zhao, Q., Hu, Y., et al., 2011. Survey and Contamination Assessment of Heavy Metals in Soil and Plants around the Pb/Zn Mine in Shangyu, Zhejiang Province. *Environmental Chemistry*, 30(7): 1354—1360 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, Z. F., Gong, Y. M., 2006. Geochemical Characteristics and Climatic-Environmental Significance of the Red Weathering Crusts in the Beidaihe Coast, North China. *Earth Science Frontiers*, 13(6): 177—186 (in Chinese with English abstract).
- Zhai, L. M., Chen, T. B., Liao, X. Y., et al., 2008. Pollution of Agricultural Soils Resulting from a Tailing Spill at a Pb-Zn Mine: A Case Study in Huanjiang, Guangxi Province. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(6): 1206—1211 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, G. L., Cai, H. Y., 1987. Genesis for the Dachang Tin-Polymetallic Deposit, Guangxi. *Geological Review*, 33(5): 426—436 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. Y., Zhao, C. L., Wu, H. D., et al., 2008. Situation of

Heavy Metal Contamination in a Typical Mining Town of Guangxi, South China. *Environmental Monitoring in China*, 24(4): 79—83 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 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. *地质找矿论丛*, 20(增刊): 139—144.
- 雷冬梅, 段昌群, 王明, 2007. 云南不同矿区废弃地土壤肥力与重金属污染评价. *农业环境科学学报*, 26(2): 612—616.
- 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. *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. *岩石矿物学杂志*, 30(1): 141—149.
- 雷良奇, 曾允孚, 1993. 热水沉积和岩浆气液叠加与大厂超大型锡—多金属矿床. *地球化学*, (3): 252—260.
- 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. *环境科学与技术*, 33(7): 183—185, 190.
- 李景阳, 朱立军, 2004. 论碳酸盐岩现代风化壳和古风化壳. *中国岩溶*, 23(1): 56—62.
- 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*, 22(6): 682—687.
- 李晓峰, 杨锋, 陈振宇, 等, 2010. 广西大厂锡矿的地球化学特征及成因机制初探. *矿床地质*, 29(5): 903—914.
- 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. *环境科学*, 26(3): 157—161.
- 王莹, 赵全利, 胡莹, 等, 2011. 上虞某铅锌矿区周边土壤植物重金属含量及其污染评价. *环境化学*, 30(7): 1354—1360.
- 熊志方, 龚一鸣, 2006. 北戴河红色风化壳地球化学特征及气候环境意义. *地学前缘*, 13(6): 177—186.
- 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. *环境科学学报*, 28(6): 1206—1211.
- 张国林, 蔡宏渊, 1987. 广西大厂锡多金属矿床成因探讨. *地质论评*, 33(5): 426—436.
- 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. *中国环境监测*, 24(4): 79—83.