

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.019>



湖南水口山多金属矿区废石堆重金属 污染评价及赋存形态分析

陈佳木¹, 吴志华², 刘文浩¹, 张晓军^{1*}, 张晓平², 王琳玲³,
周 淼², 齐宇彤³, 吴云辉²

1. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074
2. 湖南省地质矿产勘查开发局四一七队, 湖南衡阳 421001
3. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074

摘要: 湖南水口山及周边是湖南省重金属污染较为严重的地区之一, 龙王山金矿床是该区中部的一个重要金矿床。为调查该矿床废石堆污染状况、是否为周边环境的污染源、污染途径、重金属迁移能力和潜在的危害, 对矿区 FS17 废石堆进行了自然淋滤水和 24 m 浅钻系统取样, 开展重金属元素总量分析, 利用单因子指数法和内梅罗综合污染指数法对其重金属污染程度进行污染评价, 采用四步改良 BCR 提取法分析废石堆中 8 种重(类)金属元素(Pb、Zn、Cd、Cu、Cr、Ni、As 和 Fe)的赋存形态, 并利用迁移指数量化废石堆重金属元素迁移能力; 发现废石堆中 Cd、Cu、Pb、As、Zn、Ni 重金属元素严重超标, 且在垂向上分布极不均匀; 其自然淋滤水样中重金属元素 Cd、Ni、Zn、Cu 也严重超标; 废石堆浅层重金属元素潜在迁移能力顺序为: Cd>Ni≈Zn>Cu>Pb>As>Cr>Fe, 深层重金属元素迁移能力顺序为: Cd>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>As>Fe, 浅层重金属元素的迁移性大于深层; 说明该废石堆重金属元素含量高, 是周围环境重要污染源, 酸性废水排放为其释放污染元素的主要途径; Cd、Cu、Zn、Ni 迁移能力强, 是周围环境的主要污染元素; Pb、Ni、As 的迁移性在深层明显降低, 可以通过埋深来削弱其迁移性, 而 Cr 不会对周边环境产生污染。

关键词: 重金属元素; 赋存形态; 迁移性; 污染源; FS17 废石堆; 水口山矿区; 环境地质。

中图分类号: P69

文章编号: 1000-2383(2021)11-4127-13

收稿日期: 2021-01-05

Heavy Metal Pollution Evaluation and Species Analysis of Waste Rock Piles in Shuikoushan, Hunan Province

Chen Jiamu¹, Wu Zhihua², Liu Wenhao¹, Zhang Xiaojun^{1*}, Zhang Xiaoping², Wang Linling³,
Zhou Miao², Qi Yutong³, Wu Yunhui²

1. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. The 417 Geological Team, Hunan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Hengyang 421001, China
3. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The Shuikoushan area in Hunan Province is one of the seriously heavy metal pollution areas in Hunan Province. The Longwangshan gold deposit is an important gold deposit in this area. To investigate the pollution source characteristics, pollution pathways, heavy metal mobility, and potential hazards of the waste rock pile of this deposit, a 24 m shallow drilling system was

基金项目: 湖南省自然资源厅科技计划项目(No.2019-06).

作者简介: 陈佳木(1997-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物学、岩石学、矿床学. ORCID:0000-0002-4745-9586. E-mail:jibibi123@163.com

*通讯作者: 张晓军, ORCID:0000-0002-2808-4352. E-mail:xjzhang01@cug.edu.cn

引用格式: 陈佳木, 吴志华, 刘文浩, 等, 2021. 湖南水口山多金属矿区废石堆重金属污染评价及赋存形态分析. 地球科学, 46(11):4127-4139.

conducted to evaluate the waste rock pile of FS17, and the acidic wastewater from the waste rock pile was collected to analyze the total amount of heavy metals. The single factor index and Nemerow comprehensive pollution index suggest that the FS17 contains large amounts of heavy metals (Cd, Cu, Pb, As, Zn, Ni, and Cr) with an unevenly vertical distribution; the natural leaching water samples have high heavy metal contents. The migration index implies that the FS17 has heavy metal potential migration order of $Cd > Ni \approx Zn > Cu > Pb > As > Cr > Fe$ in shallow layer, and of $Cd > Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > As > Fe$ in deep layer. The mobility of heavy metal elements in the shallow layer is greater than that in the deep layer. Thus, in this paper it argues that the FS17 is the main pollution source of heavy metals in this area, and acidic wastewater is the main way to release pollution elements. The heavy metals of Cd, Cu, Zn, and Ni have stronger mobility and are main polluting elements for the surrounding environment. The mobility of Pb, Ni, As is significantly reduced in the deep layer, and its mobility can be weakened by deep burying, and Cr will not pollute the surrounding environment.

Key words: heavy metal; chemical speciation; migration; pollution source; FS17 waste rock pile; Shuikoushan mining area; environmental geology.

0 引言

在矿产资源开发过程中,富含硫化物的围岩、少量矿石被堆弃在露天的废石堆中,经风化和氧化过程,其中的重金属元素变得活跃、更易迁移(陈天虎等, 2002; Gieré *et al.*, 2003; Nieva *et al.*, 2018; 吕佳芮等, 2019). 这些元素会进入附近水域,对周围居民是一种潜在的风险(Jallad, 2015; 刘斌等, 2018; 杨海君等, 2018; Kumar *et al.*, 2019). 在长期开采的多金属矿区,除了生产排水、尾矿库废水之外,废石堆废水也是重金属元素污染扩散的途径之一(Smuda *et al.*, 2007; Vriens *et al.*, 2019; Bao *et al.*, 2020). 因此,对有开采历史的多金属矿区废石堆开展污染调查,判断其对周围环境输送污染元素的类型和强度,对确定矿区污染源头、废石堆的生态处置、制定污染治理措施具有重要的意义.

湖南省常宁市水口山是我国南方最重要的多金属矿区之一. 一百余年矿业活动,在周边地区造成了严重的重金属污染,不仅使农田变得荒芜(朱雁鸣等, 2012),也对湘江流域生态环境造成了严重影响(Zhang and Zhao, 1996; 文冬光等, 2012; Gong *et al.*, 2014; Chai *et al.*, 2017). 前人认为湘江沉积物重金属污染主要源于自然过程(花岗岩的风化)和人为活动(主要是铅锌矿的开采和冶炼)的共同作用(彭渤等, 2011; Fang *et al.*, 2019),对铅锌矿所造成污染的研究主要集中于冶炼厂烟囱里的粉尘和气溶胶、冶炼厂废水和尾矿库的风化淋滤水(Wei *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2012),而忽略了废石堆对环境的影响,尤其是对废石堆中重金属迁移能力的分析研究较少. 本文选择该区南部龙王山金矿区 FS17 废石堆开展污染源、污染元素类型和污染程度调查,选取龙王山

矿区 FS17 废石堆贯通性钻孔 ZK3, 进行 24 m 钻孔岩心采样,通过对废水堆外围淋滤水样分析、垂向上不同深度样品的重金属元素总量以及赋存形态分析,评价 FS17 废石堆污染程度、确定污染途径、判断其重金属元素迁移性,为今后矿区废石堆重金属污染修复和治理提供基础数据.

1 研究区概况

水口山铅锌金多金属矿区于湖南省常宁市境内,是我国重要的铅锌、贵金属矿产基地之一,同时也是湖南最早开发的铅锌矿区之一. 龙王山矿床位于水口山铅锌金多金属矿区南部,地理坐标为 $112^{\circ}31'44'' \sim 112^{\circ}40'53''E$, $26^{\circ}28'16'' \sim 26^{\circ}36'27''N$ (图 1). 该矿床主要以金的开采活动以及选矿活动为主,产生了大量的废石和尾矿的堆积,其中 FS17 为该矿区最主要的废石堆. 矿区地貌类型以山地、丘陵为主;属亚热带季风湿润气候区,年平均气温为 $18.7^{\circ}C$,冬季低温可至 $-16^{\circ}C$,夏季最高温度可达 $39^{\circ}C$;并且雨热同期,夏季降雨量为 403.8 mm ,占全年降雨量的 41.5% . 矿区水流以降雨形成的地表径流为主,当地属于富水性极弱区,不易形成大规模地下水活动,康家溪和曾家溪是本次研究废石堆两侧的湘江支流.

FS17 废石堆位于龙王山金矿区南侧. 龙王山金矿区主要出露二叠纪地层,由老至新岩性分别为二叠系下统栖霞组灰岩、含炭质条带状灰岩、含燧石结核灰岩,当冲组泥岩、泥灰岩、含铁锰硅质岩,斗岭组含煤碎屑岩,其中当冲组是矿区金矿体的主要赋矿、容矿层位(银剑钊和王敏初, 1993). 矿区岩浆岩主要以出露地表的花岗闪长岩为主,内部的断裂为金矿体的主要赋矿空间(卢玉杰, 2020);矿床成

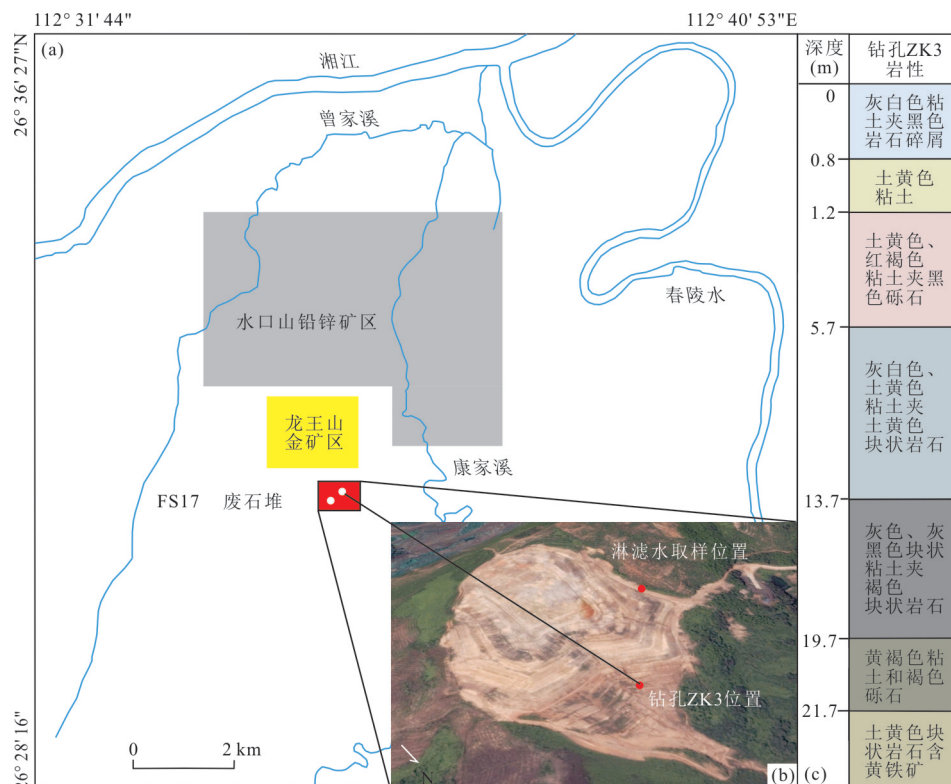


图1 FS17废石堆、钻孔取样位置及钻孔FS17岩性柱状图

Fig.1 Location of drilling sample

a.FS17废石堆位置及外围水系分布;b.FS17废石堆卫星图(钻孔和淋滤水取样位置);c.ZK3岩性柱状图

因属于叠加改造矿床,即深部原生矿化为与浅成侵入花岗闪长岩类有关的中温热液充填交代金矿化,浅部受表生强风化(氧化)作用的叠加改造,经次生淋滤再次富集成矿(王金艳和赖健清, 2019);矿区围岩蚀变种类多,既有接触蚀变又有热液蚀变,而且相互叠加,包括绢云母化、绿泥石化、矽卡岩化、角岩化,其中以硅化与金矿的关系最为密切(吴康忠等, 2009). 龙王山金矿床的矿化类型在垂向上有一定的分带性,浅部以氧化性矿石为主,金属矿物以褐铁矿、赤铁矿、黄铁矿、自然金为主,并在长期风化、淋滤、氧化作用下形成蜂窝状、网脉状赤铁矿、胶状和土状褐铁矿型铁帽;深部以原生矿石为主,并伴生铅锌矿化,金属矿物以黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、自然金为主;非金属矿物主要有石英、方解石、透辉石、硅灰石、石榴子石、绢云母、绿帘石、磷灰石、蒙脱石及少量长石、萤石、重晶石等.

2 样品采集与分析方法

2.1 样品采集

本次研究的废石样品采自龙王山金矿区附近

的FS17废石堆,利用24 m深的钻孔连续取样;水样采集自FS17废石堆的自然淋滤水(图1). 采样方式为钻孔样品按照不同位置装入相应的塑封袋中;水样用聚氯乙烯塑料瓶收集,同时标计编号,并做好GPS记录和编录.FS17废石堆全貌及采样钻孔位置如图1所示.FS17废石堆长为500 m,宽为233.5 m,平均厚度为25 m,底部是花岗岩,没有直接污染地下水的风险,根据钻孔ZK3的取样结果,采样现场进行了岩性编录(如图1c中所示),按岩性大致可以分为7层,从上往下依次是灰白色粘土夹黑色岩石碎屑(ZK3-1~ZK3-4)、土黄色粘土(ZK3-5~ZK3-6)、土黄色\红褐色粘土夹黑色砾石(ZK3-7~ZK3-11)、灰白色\土黄色粘土夹土黄色块状岩石(ZK3-12~ZK3-19)、灰色\灰黑色粘土夹褐色块状岩石(ZK3-20~ZK3-25)、黄褐色粘土和褐色砾石(ZK3-26~ZK3-27)、土黄色块状岩石含黄铁矿(ZK3-28~ZK3-30),发现深度小于13.7 m的样品颜色较浅,而深度大于13.7 m的样品颜色较深,通过岩性将13.7 m深度定为浅层和深层的分界线,并且作为改良BCR分析中深层和浅层分层的主要依据.

2.2 样品分析方法

钻孔样品经自然条件下阴干后,在铁钵内敲碎,利用细磨机进行细磨,过 0.074 mm 筛,用四分法取部分粉样,用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF-HCl}$ 消解后由澳实分析检测(广州)有限公司检测仪器型号为美国 Agilent 公司生产的 5110 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)以及 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测,通过矫正各元素之间的光谱之间的干扰后,获得元素总量分析结果.淋滤水样同样由 ICP-MS & ICP-AES 定量检测已溶元素含量.pH 按照《生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标》(GB/T5750.4-2006)相关标准进行测试.BCR 顺序提取参照《土壤和沉积物 13 个微量元素的形态顺序提取程序》(GB/T25282-2010)中的方法,所提取的元素化学形态分为弱酸提取态(T1)、可还原态(T2)、可氧化态(T3)和残渣态(T4).

本文主要针对 Zn、Pb、Cu、Cd、Cr、Ni、U 等重金属元素,以及类重金属 As 元素的含量进行分析,所有元素的含量及不同赋存状态的分析结果精确度和准确度控制到了小于 10%. 所测得的数据用 Excel 进行统计整理,用 Origin8、CorelDRAW X4 和 SPSS22.0 软件进行绘图和相关性分析.

3 结果与讨论

3.1 废石堆重金属分布特征

FS17 废石堆钻孔样品重金属元素含量见表 1,相关评价参数见表 2 中.由于该土地可能有复垦需要,评价参照标准根据钻孔样品 ZK-10 和 ZK-23 的 pH 值在《农用地土壤污染风险筛选值》(GB15618-2018)中选择.评价结果显示,Zn、Pb、Cu、Cd、As、Cr、Ni 的超标率分别为 93.33%、96.67%、100.00%、100.00%、96.67%、36.67%、53.33%,说明存在较普遍的重金属污染.废石堆样品中各重金属元素的含量变异系数较高,为 0.62~1.87,分析其原因主要是部分样品中的重金属元素含量极高,可能混入了少量原生矿石,而部分样品来自围岩.

重金属元素含量随深度的变化如图 2 所示.Pb 含量高达 4.010×10^{-6} 是平均值的 4.8 倍,该峰值出现在 -5.7 m 到 -6.7 m 深度之间.其他重金属元素中也可以观察到这种不规则的分布,其峰值达到均值的 3 倍以上,例如:As(峰值 1.780×10^{-6} 出现在 -5.7 m 到 -6.7 m 深度之间,是平均值的 8.3 倍)、U

(峰值 95×10^{-6} 出现在 -21.7 m 到 -22.7 m 深度之间,是平均值的 3.4 倍)、Cu(峰值 802×10^{-6} 出现在 -0.2 m 到 -0.4 m 深度之间,是平均值的 3.1 倍).废石的岩性记录和重金属元素含量分析均表明废石堆的垂直方向上具有不均匀性,这些重金属元素含量极高的样品在废石堆中占比很少,但是可能主导着整个废石堆重金属元素的释放能力.

从整体趋势上可以观察到不同重金属元素在浅层和深层的含量有明显的差异,Zn、Pb、Cu、Cd、As 五种元素在 13.7 m 以浅含量较高,Cr、Ni、U 元素在 13.7 m 以深含量较高,且浅层的 pH 值低于深层.结合岩性编录结果(图 1),在图 2 中用灰色粗线以 13.7 m 为界线区分出深层和浅层.因为废石堆主要来自于龙王山金矿床生产废石和夹杂的少量矿石,这种不同元素含量高低分层的特征可能与龙王山金矿床浅层以铁帽型金矿石为主,深层以原生金矿石为主,和伴生铅锌矿化增强有关.

3.2 废石堆重金属污染源特征

为了量化 FS17 废石堆污染程度,对 ZK3 钻孔重金属含量进行单因子污染指数和内梅罗综合污染指数计算.单因子污染指数法是用单项监测指标的测定值与标准值的比值来表示环境受污染程度的计算方法,环境标准值采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)中相关标准.当 $P_i \leq 1$ 时,属于无污染; $1 < P_i \leq 2$,属于轻度污染; $2 < P_i \leq 3$,属于中等污染程度; $P_i > 3$ 时,属于重度污染(陈怀满,2010);内梅罗综合污染指数法可以综合地反映出多种重金属污染的土壤状况,可按内梅罗污染指数 P_N ,划定污染等级. $P_N \leq 0.7$,清洁; $0.7 < P_N \leq 1.0$,警戒线; $1.0 < P_N \leq 2.0$,轻度污染; $2.0 < P_N \leq 3.0$,中度污染; $P_N > 3.0$,重度污染(陈怀满,2010).结果见表 3.

浅层内梅罗综合污染指数的平均值为 24.13,深层内梅罗综合污染指数的平均值为 15.46,说明浅层的污染程度整体高于深层,岩性的分层也表现出了污染程度的区别;综合污染指数峰值 48.37 出现在深度 8.7 m 处;综合污染指数的整体平均值为 19.65,且各个深度的 P_N 均超过 3,说明全部样品均处于重度污染的范围.

整个废石堆重金属元素单因子污染指数平均值 $\text{Cd}(26.64) > \text{Pb}(11.83) > \text{As}(5.38) > \text{Cu}(5.16) > \text{Zn}(3.07) > \text{Ni}(2.61) > \text{Cr}(0.81)$.其中 Cd、Pb、As、Cu、Zn 均属于重度污染水平,Ni 处于中度污染水

表 1 FS17 废石堆重金属元素含量

Table 1 Heavy metal contents of waste rock pile FS17

样品编号	深度(m)	pH	重金属元素含量(10^{-6})												
			Zn	Pb	Cu	Cd	As	Cr	Ni	U	Co	Mo	Sb	Th	Tl
ZK3-1	0		543	2 020	330	3.02	101	31	12.4	4.6	50.0	6.49	75.1	10.15	1.41
ZK3-2	-0.2		315	800	802	7.50	112	28	16.8	3.9	43.5	4.35	183	6.81	1.20
ZK3-3	-0.4		989	1 345	380	11.7	498	59	54.8	6.8	36.3	6.98	257	14.90	3.08
ZK3-4	-0.6		1 240	284	536	19.85	214	34	50.3	5.6	39.1	5.12	268	16.55	2.30
ZK3-5	-0.8		682	715	275	11.3	193.5	45	28.8	5.3	40.1	6.25	106	11.40	1.51
ZK3-6	-1.0		492	1 210	241	3.35	128.5	47	69.0	8.2	96.0	10.75	63.9	8.09	0.96
ZK3-7	-1.2		391	1 005	255	6.51	128.5	39	28.4	4.9	30.5	6.57	58.1	6.67	0.86
ZK3-8	-1.7		453	1 145	244	5.24	159	44	27.9	5.1	28.5	7.24	64.7	9.26	1.25
ZK3-9	-2.7		1 240	806	435	11.3	165	36	43.0	6.1	30.3	7.15	113.5	14.70	1.90
ZK3-10	-3.7	3.95	874	767	429	11.95	173.5	38	40.3	5.8	34.1	7.59	145	13.00	1.77
ZK3-11	-4.7		490	957	313	4.60	146	42	30.7	5.4	27.1	5.61	83.3	10.55	1.21
ZK3-12	-5.7		1 740	4 010	267	8.33	1 780	160	40.1	10	28.2	22.0	408	11.60	1.77
ZK3-13	-6.7		805	1 565	328	7.52	101.5	63	22.1	5.8	33.8	6.89	71.9	13.85	1.83
ZK3-14	-7.7		713	1 245	325	5.04	121	46	23.9	6.0	37.8	12.15	53.7	15.55	1.42
ZK3-15	-8.7		1 280	1 360	392	20.0	191	53	103	15.3	41.9	8.03	76.3	9.43	1.29
ZK3-16	-9.7		1 030	728	160	10.15	114.5	64	29.9	5.5	29.6	10.9	35.2	17.00	1.31
ZK3-17	-10.7		1 240	2 200	346	10.45	907	144	118	21.5	31.0	14.65	291	11.45	1.91
ZK3-18	-11.7		162	246	88.1	2.62	40.0	172	166.5	51.8	38.8	4.11	13.35	16.05	0.73
ZK3-19	-12.7		376	382	189	9.63	56.9	137	356	51.2	140.5	5.66	37.4	9.39	1.08
ZK3-20	-13.7		404	243	127.5	3.76	130	240	374	65.6	75.5	10.65	23.9	13.25	1.41
ZK3-21	-14.7		444	338	140.5	6.99	73.2	154	250	63.7	59.0	6.76	26.1	10.75	0.67
ZK3-22	-15.7		255	240	193	7.87	76.3	145	341	46.8	40.6	16.25	12.6	23.00	1.47
ZK3-23	-16.7	4.98	231	269	89.2	3.99	74.7	297	304	61.6	28.8	11.55	12.75	12.85	0.85
ZK3-24	-17.7		355	210	86.5	6.34	64.3	288	378	51.7	53.1	9.03	17.3	10.40	0.64
ZK3-25	-18.7		273	164.5	96.1	5.42	69.0	311	330	46.4	50.0	10.8	20.3	10.20	0.72
ZK3-26	-19.7		332	366	122	4.30	77.1	290	328	49.7	30.9	9.04	19.3	13.90	0.97
ZK3-27	-20.7		261	242	98.7	4.19	53.4	195	313	44.4	30.2	8.66	18.75	10.70	0.90
ZK3-28	-21.7		211	240	123.5	4.46	53.2	170	243	95.0	44.8	5.78	20.2	12.20	0.75
ZK3-29	-22.7		1 000	248	339	19.65	216	20.0	36.5	4.6	48.6	3.07	35.7	7.87	2.87
ZK3-30	-23.7		601	204	80.5	2.74	234	281	416	72.6	34.7	28.5	27.2	6.17	0.85

表 2 FS17 废石堆重金属元素污染超标率

Table 2 Pollution exceeding standard rate of heavy metals in waste rock pile FS17

项目	Zn	Pb	Cu	Cd	As	Cr	Ni	U	Co
堆内最大值(10^{-6})	1 740	4 010	802	20	1 780	311	416	95	728
堆内最小值(10^{-6})	29.9	10.9	64.0	2.62	40.0	20.0	12.4	3.9	27.1
平均值(10^{-6})	614.06	827.91	257.85	7.99	215.07	121.29	156.85	61.80	67.72
标准差	415.07	834.6	164.35	4.93	338.83	98.67	142.47	27.70	126.87
变异系数	0.68	1.01	0.64	0.62	1.58	0.81	0.91	0.98	1.87
风险筛选值(10^{-6})	200	70	50	0.3	40	150	60	-	-
超标倍数范围	0.15~8.70	0.16~57.29	1.28~16.04	8.73~66.67	1.00~44.50	0.13~2.07	0.21~6.93	-	-
超标率(%)	93.33	96.67	100	100	96.67	36.67	53.33	-	-
湖南省土壤背景值(魏复盛等,1991)(10^{-6})	95	27	27	0.08	14	67	33	2.72	15
超标倍数范围	0.31~6.46	0.40~30.66	2.37~9.55	33.16~101.17	2.86~15.36	0.30~1.81	0.38~4.75	1.43~34.93	1.81~4.51
超标率(%)	97.67	96.67	100	100	100	46.67	73.33	100	100

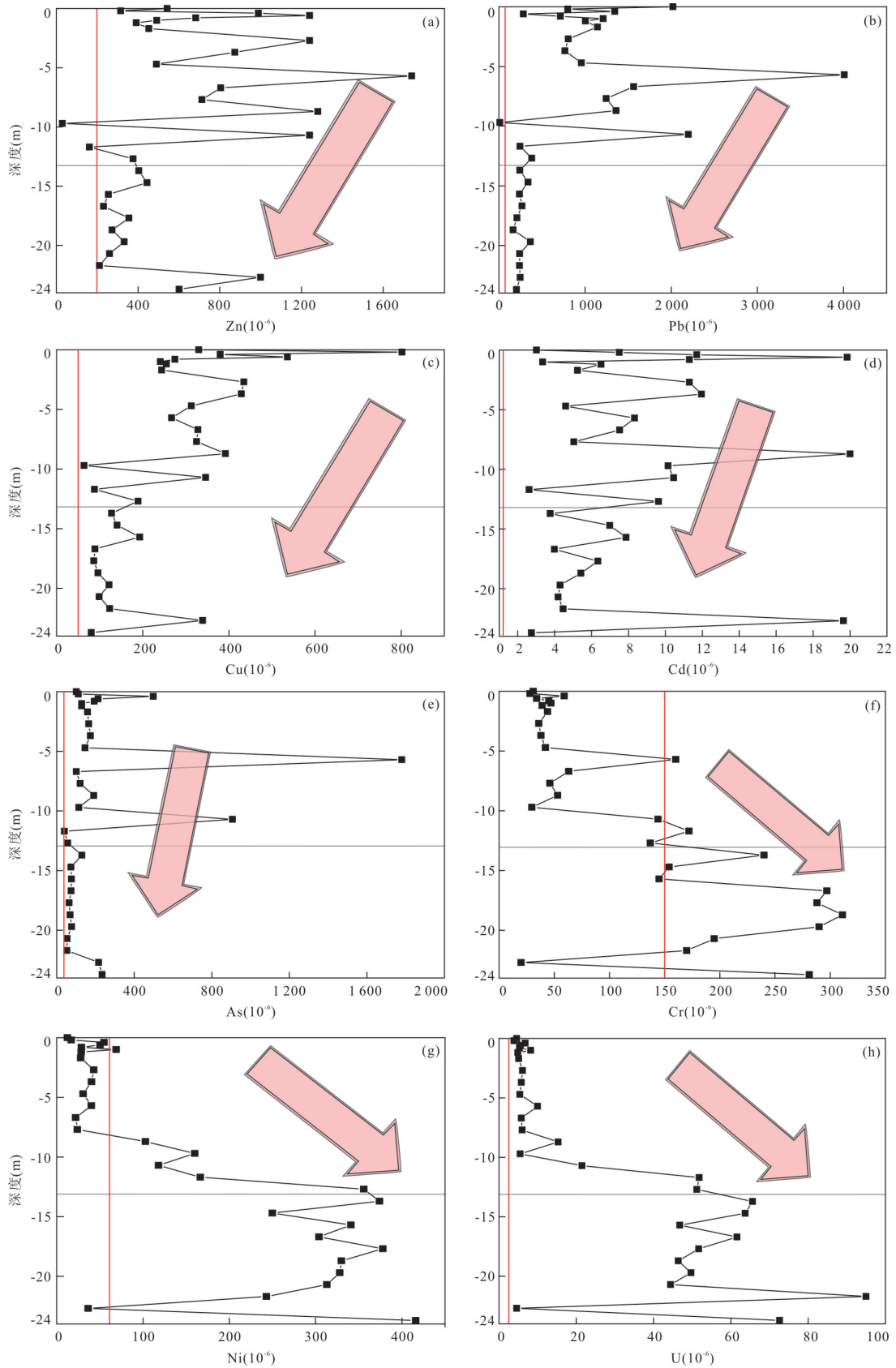


图2 FS17废石堆ZK3钻孔重金属含量随深度变化图

Fig.2 The heavy metal varying patterns of waste rock pile

图中灰色水平粗线为深层和浅层的分界线,图a~g中红线代表(GB15618-2018)农用地土壤风险筛选值,图h中红线为中国南方U元素土壤背景值

表 3 单因子污染指数评价结果
Table 3 Results of the single factor pollution index

深度(m)	编号	单因子污染指数 P_i							综合污染指数
		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
0	ZK3-1	2.53	10.07	0.21	6.60	0.21	28.86	2.72	21.05
-0.2	ZK3-2	2.80	25.00	0.19	16.04	0.28	11.43	1.58	18.60
-0.4	ZK3-3	12.45	39.00	0.39	7.60	0.91	19.21	4.95	28.87
-0.6	ZK3-4	5.35	66.17	0.23	10.72	0.84	4.06	6.20	47.73
-0.8	ZK3-5	4.84	37.67	0.30	5.50	0.48	10.21	3.41	27.37
-1.0	ZK3-6	3.21	11.17	0.31	4.82	1.15	17.29	2.46	12.89
-1.2	ZK3-7	3.21	21.70	0.26	5.10	0.47	14.36	1.96	16.06
-1.7	ZK3-8	3.98	17.47	0.29	4.88	0.47	16.36	2.27	13.19
-2.7	ZK3-9	4.13	37.67	0.24	8.70	0.72	11.51	6.20	27.54
-3.7	ZK3-10	4.34	39.83	0.25	8.58	0.67	10.96	4.37	29.02
-4.7	ZK3-11	3.65	15.33	0.28	6.26	0.51	13.67	2.45	11.65
-5.7	ZK3-12	44.50	27.77	1.07	5.34	0.67	57.29	8.70	43.09
-6.7	ZK3-13	2.54	25.07	0.42	6.56	0.37	22.36	4.03	18.78
-7.7	ZK3-14	3.03	16.80	0.31	6.50	0.40	17.79	3.57	13.49
-8.7	ZK3-15	4.78	66.67	0.35	7.84	1.72	19.43	6.40	48.37
-9.7	ZK3-16	2.86	33.83	0.20	1.28	2.67	0.16	0.15	24.28
-10.7	ZK3-17	22.68	34.83	0.96	6.92	1.97	31.43	6.20	26.82
-11.7	ZK3-18	1.00	8.73	1.15	1.76	2.78	3.51	0.81	6.49
-12.7	ZK3-19	1.42	32.10	0.91	3.78	5.93	5.46	1.88	23.29
-13.7	ZK3-20	3.25	12.53	1.60	2.55	6.23	3.47	2.02	9.42
-14.7	ZK3-21	1.83	23.30	1.03	2.81	4.17	4.83	2.22	16.97
-15.7	ZK3-22	1.91	26.23	0.97	3.86	5.68	3.43	1.28	19.06
-16.7	ZK3-23	1.87	13.30	1.98	1.78	5.07	3.84	1.16	9.85
-17.7	ZK3-24	1.61	21.13	1.92	1.73	6.30	3.00	1.78	15.42
-18.7	ZK3-25	1.73	18.07	2.07	1.92	5.50	2.35	1.37	13.20
-19.7	ZK3-26	1.93	14.33	1.93	2.44	5.47	5.23	1.66	10.67
-20.7	ZK3-27	1.34	13.97	1.30	1.97	5.22	3.46	1.31	10.29
-21.7	ZK3-28	1.33	14.87	1.13	2.47	4.05	3.43	1.06	10.89
-22.7	ZK3-29	5.40	65.50	0.13	6.78	0.61	3.54	5.00	47.14
-23.7	ZK3-30	5.85	9.13	1.87	1.61	6.93	2.91	3.01	7.19
	平均值	5.38	26.64	0.81	5.16	2.61	11.83	3.07	19.65

平,Cr元素整体无污染(只有少量样品属于轻度污染).废石堆浅层的单因子污染指数大小为: Cd(29.84) > Pb(16.60) > As(7.01) > Cu(6.57) > Zn(3.70) > Ni(1.22) > Cr(0.44); 深层的单因子污染指数大小为: Cd(21.12) > Ni(5.02) > Pb(3.59) > Cu(2.72) > As(2.55) > Zn(1.99) > Cr(1.45); 浅层表现出重度污染水平的有 Cd、Pb、As、Cu、Zn, 深层表现出重度污染水平的有 Cd、Ni、Pb, 其中 Cd 和 Pb 在浅层和深层均表现为重度污染水平; Cd、Pb、As、Cu 和 Zn 在深层的单因子污染指数均低于浅层, Ni、Cr 深层的单因子污染指数高于浅层, 这是由原生矿床中的物质分布造成的; Cd 是废石堆

中污染水平最高的元素, 在-8.7 m 深度处单因子污染指数甚至达到了 66.67.

浅层的污染程度高于深层, 并且 Cd、Pb、As、Cu、Zn 五种元素在废石堆中均处于重度污染状态, FS17 废石堆具备成为周边环境污染源的物质基础.

3.3 废石堆中重金属赋存形态

为了进一步评价 FS17 废石堆重金属的迁移能力, 选择废石堆浅层的 0.4~0.6 m (ZK3-3) 和 6.7~7.7 m (ZK3-13)、深层的 17.7~18.7 m (ZK3-24) 和 19.7~20.7 m (ZK3-26) 4 个深度的样品, 采用 BCR 连续提取方法, 分析废石堆中不同重金属元素的形态分布特征, 结果如表 4 和图 3 所示.

表 4 FS17 废石堆样品 BCR 分级提取结果

Table 4 The results of BCR fractional extraction from waste rock pile

元素	编号	深度(m)	T1态	T2态	T3态	T4态	回收率(%)	MI值(%)
Pb(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	8.72	230.62	29.97	985.09	92.92	0.70
	ZK3-13	6.7~7.7	131.51	634.84	200.45	540.79	96.02	8.72
	ZK3-24	17.7~18.7	0.11	43.29	19.09	132.53	88.24	0.06
	ZK3-26	19.7~20.7	0.26	66.36	19.56	250.61	97.06	0.08
Zn(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	288.29	114.99	170.78	479.71	108.08	27.36
	ZK3-13	6.7~7.7	248.37	174.76	108.46	388.81	106.04	26.99
	ZK3-24	17.7~18.7	19.90	102.32	51.47	212.04	111.16	5.16
	ZK3-26	19.7~20.7	22.63	62.99	41.36	227.16	112.07	6.39
Cd(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	5.46	1.84	1.28	1.56	84.85	53.88
	ZK3-13	6.7~7.7	2.85	1.27	1.09	0.46	83.85	50.24
	ZK3-24	17.7~18.7	0.52	4.24	0.41	0.58	87.50	9.02
	ZK3-26	19.7~20.7	0.63	2.06	0.31	0.63	85.07	17.34
Cu(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	54.49	35.83	133.69	102.09	91.09	16.71
	ZK3-13	6.7~7.7	55.90	54.94	95.03	93.80	95.74	18.65
	ZK3-24	17.7~18.7	3.60	27.59	17.53	30.55	92.06	4.54
	ZK3-26	19.7~20.7	4.79	28.23	20.91	55.68	92.10	4.37
As(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	2.29	48.25	136.87	338.25	96.98	0.44
	ZK3-13	6.7~7.7	0.18	5.00	23.76	80.33	102.12	0.17
	ZK3-24	17.7~18.7	0.03	0.13	3.22	58.84	98.91	0.05
	ZK3-26	19.7~20.7	0.00	0.29	2.68	68.85	100.44	0.00
Cr(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	0.15	1.51	4.19	69.17	127.15	0.20
	ZK3-13	6.7~7.7	0.15	1.02	1.98	61.79	101.47	0.24
	ZK3-24	17.7~18.7	1.04	2.42	17.00	316.99	116.77	0.31
	ZK3-26	19.7~20.7	0.67	3.84	16.58	295.53	112.27	0.21
Ni(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	12.96	4.74	18.95	10.86	91.55	27.28
	ZK3-13	6.7~7.7	5.75	3.84	3.74	7.42	88.31	27.71
	ZK3-24	17.7~18.7	3.75	101.20	62.78	162.22	92.68	1.14
	ZK3-26	19.7~20.7	2.93	38.33	33.08	203.87	92.12	1.05
Fe(10^{-6})	ZK3-3	0.4~0.6	73.08	1 953.52	20 976.63	36 805.02	90.21	0.12
	ZK3-13	6.7~7.7	11.56	1 856.99	9 756.69	31 785.99	90.25	0.03
	ZK3-24	17.7~18.7	0.00	5 574.37	3 440.65	54 728.33	95.00	0.00
	ZK3-26	19.7~20.7	0.00	5 741.02	3 620.16	48 843.46	94.18	0.00

Cd: 主要以次生相的形态(T1+T2+T3)存在,弱酸可溶态(T1)和可还原态(T2)的含量占总量的74.89%。浅层的弱酸提取态(T1)更高,元素含量也高于深层,雨水径流更容易携带浅层的重金属元素向周围环境中扩散,这可能是由于在浅层环境中 Cd^{2+} 受到酸性氧化环境影响,逐渐从矿物中析出并吸附在粘土矿物表面上造成的。对比不同深度,深层中的可还原态(T2)分量高于浅层,可能是在铁帽型金矿的形成过程中Cd元素富集到了铁帽中的缘故;Cd的可氧化态(T3)含量少是因为在第3步提取过程中使用的醋酸铵试剂对Cd的溶解性较差,会导致实验数据偏小。

Zn和Cu:在4种形态中均有所分布,Zn和Cu的形态分布特征类似(图3),表明两者在废石堆中有着相似的地球化学行为,浅层的次生相态占总量的比例更高,弱酸可溶态(T1)分量在浅层中均有所增加,生物利用性也随之增加。

Pb:主要以可还原态(T2)和残渣态(T4)的形态赋存,达到了总量的87.56%。Pb在7m的深度处可还原态(T2)的含量超过了残渣态(T4),可能是因为铅离子与废石中铁锰氧化物的结合能力较强,总的迁移性较弱。6.7~7.7m处Pb的迁移性突然提高,可能是由废石堆中局部的酸性环境影响造成的。

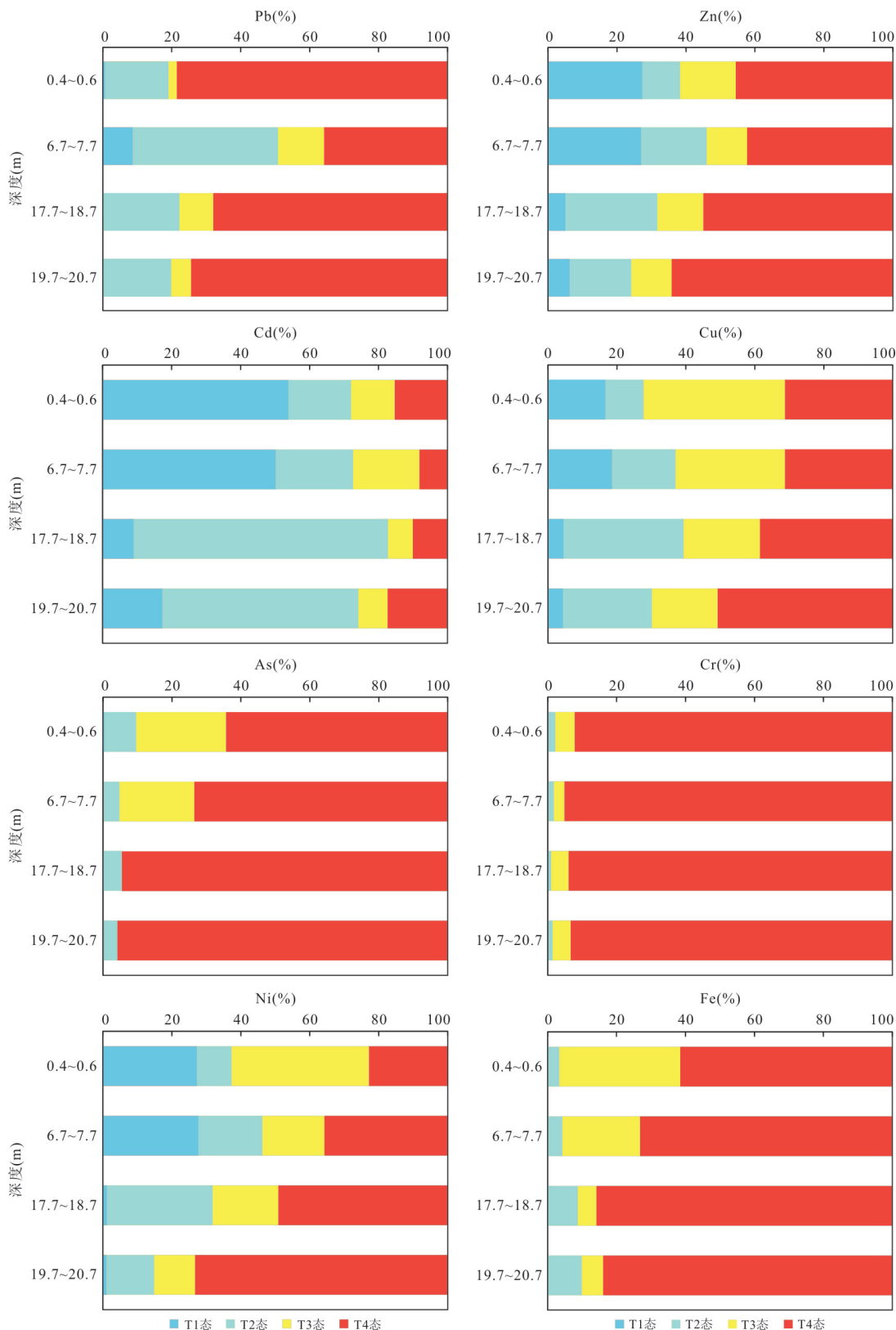


图3 废石堆垂向上不同相态重金属元素分布及变化趋势特征

Fig.3 Distributions and variation trends of heavy metals in different phases in vertical direction of waste rock pile

As:残渣态(T4)占总量的82.08%,在浅层的As总量增加的同时,As的弱酸可溶态和可还

原态(T1+T2)的比例也有所增高.虽然As的次生相态只占总量的12.92%,但是As的毒性较

强,仍然会对周围生态造成不良影响。

Ni: 浅层 Ni 的总量远远少于深层,在深层主要以残渣态为主,说明堆积物在不同深度的物质来源有所不同,浅层的弱酸可溶态(T1)分量明显高于深层,这说明浅层酸性氧化环境对 Ni 的迁移性产生影响。

Cr 和 Fe: 主要以残渣态(T4)的形态存在,残渣态的含量分别占总量的 93.63% 和 76.46%。不同环境对 Cr 元素迁移性的影响较小,且单因子污染评价结果显示其并无污染风险;深层 Fe 残渣态(T4)和可还原态(T2)分量均高于浅层,这是深部堆积的铁帽型金矿的废石已经经过地表长期的氧化造成的。Fe 比 Zn 的次生相态少的原因可能是电化学的作用使闪锌矿先氧化,而抑制了黄铁矿中 Fe 的氧化迁移过程(St-Arnault *et al.*, 2020)。

结合重金属元素总量数据(表 1),说明在废石堆积物在不同深度的成分有所不同;残渣态(原生相态)在浅层的比例较少,深层较多,说明在浅层氧化环境下原生相态不断地向次生相态转化。所有重金属元素的次生相态都随着深度变深而逐渐减少,同时原生态逐渐增多,说明废石堆中的深度越浅,重金属元素迁移能力越强;深度越深,重金属元素迁移能力越弱。

重金属元素赋存形态在垂向上分布差异性可能主要有两方面原因:首先,原生堆积物虽然都来自于龙王山金矿床,但由于龙王山矿床矿化元素的分带性,矿区不同深度矿石类型不同(龙王山矿床浅部的矿石已经经过了长时间的氧化,含有赤铁矿、褐铁矿等矿石,可还原态分量较多),导致废石堆浅层和深层的重金属元素含量和赋存形态有差异;其次,在废石堆堆积的过程中,由于 pH、渗透性、含氧量、水饱和度等因素的影响下,浅层的重金属元素的迁移性不同程度地增加。

3.4 废石堆重金属迁移能力评价

改良 BCR 提取法可以指示重金属元素的迁移性,将重金属元素的弱酸可溶态(T1)占总量中的百分比作为迁移指数(MI-Migration Index)以衡量环境中重金属元素的迁移性(雷良奇等, 2013, 2014)。通过迁移指数计算(表 4),浅层的 MI 平均值大小顺序为: Cd(52.57%) > Ni(27.41%) ≈ Zn(27.18%) > Cu(12.24%) > Pb(5.08%) > As(0.39%) > Cr(0.22%) > Fe(0.08%); 深层的 MI 平均值大小顺序为: Cd(12.24%) > Zn(5.75%) > Cu

(4.44%) > Ni(1.10%) > Cr(0.26%) > Pb(0.07%) > As(0.02%) > Fe(0.00%)。这与上文中的单因子污染指数评价结果不一致, Ni 元素浅层 Pi 值显示污染等级不高,但是 MI 值很大,很有可能通过淋滤水污染周边环境; As、Pb 元素单因子污染指数很高,但是 MI 值很小,对环境的威胁较小,与淋滤水样中的重金属元素含量超标情况相符合。

Cd 在浅层的 MI 值为 52.57%, 深层的 MI 值为 12.24%, 其迁移能力最强,属于极危险元素,埋深可以减弱迁移性,但是效果不明显,可以通过收集废水,降低其对周围的污染;另外, Zn、Cu 在浅层和深层的 MI 值都大于 4%, 说明其对周围环境也具有较大的污染能力; Pb、Ni 的 MI 值在浅层较大,而深层较小,说明浅层氧化作用对其影响较大,浅层的 Ni 和 Pb 会对环境造成更大的输出和污染,但深层 Pb、Ni 对环境的污染能力不强,埋深或许可以解决其污染问题;废石堆深层和浅层的 As、Cr、Fe 的 MI 值均小于 1%, 处于安全的范围内,被认为对环境没有威胁。

除 Cr 元素外,浅层重金属元素的迁移指数均高于深层,其中 Pb、Ni、As、Zn、Cd、Cu 的迁移性大幅增加, Pb 浅层的迁移指数较深层升高了 71.45 倍, Ni 升高了 23.9 倍, As 升高了 16.54 倍,说明 Pb 的迁移性受深度的影响最大。Pb、Ni、As 埋藏深度越大,残渣态分量越大,同时弱酸可提取态分量越小,足够的埋深就可以将其稳定下来。在暴雨之后,研究矿区及下游康家湾地区具有爆发 Cd、Zn 和 Cu 复合污染的风险,当 Cd、Zn、Cu 的含量超标时,必须要进行雨水管控、防渗处理,并通过收集废水才能有效解决其污染问题。

3.5 废石堆淋滤水重金属污染评价

本次研究对 FS17 淋滤出来的废水进行了采样分析,其重金属元素含量测试结果见表 5。利用水样检测分析结果对该废石堆重金属污染进行总体评价,按照《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)规定的 V 类水质标准作为参考(表 5)。结果显示,淋滤水 pH 为 2.57,属于酸性废水;重金属元素除 As 元素不超标、Cr 元素轻微超标以外,其余各元素均严重超标,其中 Cd 元素为地表水 V 类限值的 858 倍, Ni 元素为 657.5 倍。该废石堆淋滤水样中的 pH 值超标, Cd、Ni、Zn、Cu、Fe 元素均超标严重,说明废石堆具有扩散这些元素污染的能力和途径,甚至会污染到湘江流域。

表 5 FS17 废石堆淋滤水分析结果

Table 5 Analysis results of leached water from waste rock pile

水样编号	pH	Pb	Zn	Cd	Cu	As	Cr	Ni	Fe	等级
地表水 V 类标准	6~9	0.05	1.0	0.005	1.0	0.05	0.05	0.02	1.0	
FS17 废石堆淋滤水样	2.57	0.035	251	4.29	49.4	0.04	0.06	13.15	804	不达标
超标倍数(含量/标准)	-	-	251	858	49.4	-	1.2	657.5	8.42	

注:浓度单位均为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 单位为 1;“-”表示未超标.

湘江是我国重金属污染最严重的河流之一,目前的研究认为湘江流域上游有色金属矿床的开采、冶炼等矿业生产活动是沉积物重金属污染的主要人为来源(彭渤等, 2011). 据全国矿产地数据库 2021 版统计的数据,湘江河段周围 7 km 范围内煤矿点、有色金属矿点、黑色金属矿点共计 241 个,这些矿点中重金属含量高,主要是煤矿、铁矿、铅锌矿、锰矿和金矿,处于生产状态的矿点 98 个,湘江流域中水口山区域的矿点最为密集,25 km 的湘江河段周围共含有 37 个矿点,19 个正在处于生产状态中,考虑到尾矿和废石的堆放以及冶炼厂的排污问题,衡阳段流域可能是湘江流域中污染程度最大的区域,“十二五”期间,湘江水流域污水处理厂的处理能力得到明显提升,能够有效将工业废水进行处理,降低对湘江水系的污染(李贵等, 2012, 2014; 严艺琪, 2019),大规模、并且靠近湘江的冶炼厂的排污问题得到有效解决,但是对湘江上游的开采矿区中的环境调查工作还相对薄弱,仍然有盲区污水灌入上游河道,处于开采阶段的矿山会导致湘江流域的重金属污染问题,对废石堆中重金属的赋存形态分析有助于厘定重金属污染源,也可以阐明重金属在矿山中的迁移机制,为防治湘江流域的重金属污染问题提供科学参考.

4 结论

(1) 水口山矿区龙王山金矿废石堆是环境中重要的重金属污染源,其重金属元素含量高,在垂向上分布极不均匀,其中 Cd、Cu、Pb、As、Zn、Ni、Cr 等重金属极度富集, Cd、Pb、As、Cu、Zn 达到重度污染程度,废石堆浅层的污染高于深层,酸性废水是主要的污染途径.

(2) 深度会对重金属元素的赋存形态产生影响. 废石堆浅层重金属元素的迁移能力顺序为: $\text{Cd} > \text{Ni} \approx \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Fe}$, 深层的迁移

能力顺序为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Fe}$; Cd、Cu、Zn、Ni 的迁移性很强; 随着深度增加,不同重金属元素的迁移性减弱的程度不同, Cd、Cu、Zn 在深层和浅层的迁移性变化不明显, Pb、Ni、As 在深层的迁移性明显降低, Cr 的迁移性很弱且与深度无关. 总的来说,废石堆中 Cd 的迁移能力在第一梯队, Ni、Zn、Cu 在第二梯队, Pb 在第三梯队,这几个元素最有可能远距离迁移进入到湘江流域.

(3) 针对不同重金属元素的污染需要采取不同的治理方法,对于 Pb、As、Ni 而言,通过埋深可以限制其迁移性.

致谢:感谢两位匿名审稿人和编委所提的建设性意见!

References

- Bao, Z., Bain, J., Holland, S.P., et al., 2020. Faro Waste Rock Project: Characterizing Geochemical Heterogeneity in Sulfide- and Carbonate-Rich Waste Rock. *Applied Geochemistry*, 121: 104691. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104691>
- Chai, L., Li, H., Yang, Z., et al., 2017. Heavy Metals and Metalloids in the Surface Sediments of the Xiangjiang River, Hunan, China: Distribution, Contamination, and Ecological Risk Assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1): 874–885. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7872-x>
- Chen, H. M., 2010. *Environmental Soil Science*. Science Press, Beijing, 54–58 (in Chinese).
- Chen, T.H., Feng, J.H., Xu, X. C., et al., 2002. Simulation Experiments on Weathering and Oxidation of Sulfide Minerals in Mine Tailings. *Acta Petrologica et Mineralogica*, (3): 298–302 (in Chinese with English abstract).
- Fang, X., Peng, B., Wang, X., et al., 2019. Distribution, Contamination and Source Identification of Heavy Metals in Bed Sediments from the Lower Reaches of the Xiangjiang River in Hunan Province, China. *Science of the Total Environment*, 689: 557–570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.330>

- Gieré, R., Sidenko, N. V., Lazareva, E. V., 2003. The Role of Secondary Minerals in Controlling the Migration of Arsenic and Metals from High-Sulfide Wastes (Berikul Gold Mine, Siberia). *Applied Geochemistry*, 18(9): 1347–1359. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00055-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00055-6)
- Gong, X., Chen, Z., Luo, Z., 2014. Spatial Distribution, Temporal Variation, and Sources of Heavy Metal Pollution in Groundwater of a Century-Old Nonferrous Metal Mining and Smelting Area in China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(12): 9101–9116. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4069-y>
- Jallad, K. N., 2015. Heavy Metal Exposure from Ingesting Rice and Its Related Potential Hazardous Health Risks to Humans. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(20): 15449–15458. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4753-7>
- Kumar, S., Prasad, S., Yadav, K. K., et al., 2019. Hazardous Heavy Metals Contamination of Vegetables and Food Chain: Role of Sustainable Remediation Approaches—A Review. *Environmental Research*, 179: 108792. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108792>
- Lei, L. Q., Luo, Y. H., Song, C. A., et al., 2013. Evaluation and Prediction of Combined Pollution of Heavy Metals from Sulfide Tailing in a Mining Area in Northern Guangxi. *Earth Science*, 38(5): 1107–1115 (in Chinese with English abstract).
- Lei, L. Q., Mo, B. J., Fu, W., et al., 2014. Occurrence of Heavy Metals in Carbonate Sulfide Tailings in Bari. *Earth and Environment*, 42(5): 604–610 (in Chinese with English abstract).
- Li, G., Tong, F. P., Liu, Z. H., 2012. Analysis of Heavy Metal Pollution in Shuikou Mountain Lead and Zinc Mine in Hengyang. *Journal of Central South University of Forestry and Technology*, 32(7): 105–109 (in Chinese with English abstract).
- Li, G., Tong, F. P., Liu, Z. H., 2014. Study on Plant Investigate and Species Diversity of Shuikoushan Pb-Zn Mining Area in Hengyang. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 30(13): 66–70 (in Chinese with English abstract).
- Liu, B., Li, T. Y., Cai, Y. Y., 2018. A Brief Introduction of Current Situation, Harm and Repair Methods of “Cadmium Rice”. *Modern Food*, (21): 86–89 (in Chinese with English abstract).
- Lu, Y. J., 2020. The Study of Prospecting Direction and Ore-controlling Factor of Longwangshan Gold Deposit in Hunan Province. *Mineral Resources and Geology*, 34(3): 408–414 (in Chinese with English abstract).
- Lü, J. R., Wang, Z. W., Liu, Y. M., et al., 2019. Migration of Heavy Metals in Alkaline Saline Surface Soil during Wet-Dry Alternating Process. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 39(5): 57–63 (in Chinese with English abstract).
- Nieva, N. E., Borgnino, L., Garcia, M. G., 2018. Long Term Metal Release and Acid Generation in Abandoned Mine Wastes Containing Metal-Sulphides. *Environmental Pollution*, 242: 264–276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.067>
- Peng, B., Tang, X. Y., Yu, C. X., et al., 2011. Heavy Metal Contamination of Inlet Sediments of the Xiangjiang River and Pb Isotopic Geochemical Implication. *Acta Geologica Sinica*, 85(2): 282–299 (in Chinese with English abstract).
- Smuda, J., Dold, B., Friese, K., et al., 2007. Mineralogical and Geochemical Study of Element Mobility at the Sulfide-Rich Excelsior Waste Rock Dump from the Polymetallic Zn - Pb - (Ag - Bi - Cu) Deposit, Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration*, 92(2–3): 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.08.001>
- St-Arnault, M., Vriens, B., Blaskovich, R., et al., 2020. Geochemical and Mineralogical Assessment of Reactivity in a Full-Scale Heterogeneous Waste-Rock Pile. *Minerals Engineering*, 145: 106089. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106089>
- Sun, X., Ning, P., Tang, X., et al., 2012. Heavy Metals Migration in Soil in Tailing Dam Region of Shuikoushan, Hunan Province, China. *Procedia Environmental Sciences*, 16: 758–763. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.103>
- Vriens, B., Peterson, H., Laurenzi, L., et al., 2019. Long-Term Monitoring of Waste-Rock Weathering at the Antamina Mine, Peru. *Chemosphere*, 215: 858–869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.105>
- Wang, J. Y., Lai, J. Q., 2019. Geological Characteristics and Prospecting Criteria of Longwangshan Gold Deposit in Shuikou Mountain Orefield, Hunan Province. *Southern Metals*, (4): 8–13 (in Chinese with English abstract).
- Wei, C. W., Wang, C., Yang, L. S., 2009. Characterizing Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in the Soils from Mining-Smelting Activities in Shuikoushan, Hunan Province, China. *Journal of Environmental Science*, 21(9): 1230–1236. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62409-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62409-2)
- Wei, F. S., Chen, J. S., Wu, Y. Y., et al., 1991. Research on the Background Value of Soil Environment in China. *Environmental Science*, 12(4): 12–19, 94 (in Chinese)

- with English abstract).
- Wen, D.G., Lin, L.J., Sun, J.C., et al., 2012. Groundwater Quality and Contamination Assessment in the Main Plains of Eastern China. *Earth Science*, 37(2): 220—228 (in Chinese with English abstract).
- Wu, K.Z., Gao, Z.G., Liu, J.L., 2009. Geological Characteristics and Prospecting Prediction of Longwangshan Gold Deposit. *West-China Exploration Engineering*, 21(9): 105—108 (in Chinese).
- Yan, Y.Q., 2019. Analysis on the Status Quo of Water Pollution Control in Xiangjiang River Basin. *China Resources Comprehensive Utilization*, 37(12): 36—38 (in Chinese with English abstract).
- Yang, H. J., Xu, Y. H., Liu, Y. B., et al., 2018. Environmental Health Risk Assessment of Shuikou Mountain Section of Hengyang in Xiangjiang River Basin. *Environmental Chemistry*, 37(9): 2060—2070 (in Chinese with English abstract).
- Yin, J. Z., Wang, M. C., 1993. Geological Characteristics and Genesis of Longwangshan Gold Deposit in Shuikou Mountain Orefield, Hunan Province. *Gold Geology*, (3): 46—50 (in Chinese).
- Zhang, L., Zhao, G., 1996. The Species and Geochemical Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of Kangjiayi River in the Shuikou Mountain Mine Area, China. *Applied Geochemistry*, 11(1): 217—222. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00096-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00096-8)
- Zhu, Y. M., Feng, R. W., Wei, C. Y., 2012. The Effectiveness of Arsenic in Paddy Soil and Vegetable Soil of Shuikou Mountain. *Journal of Ecology*, 31(10): 2657—2661 (in Chinese with English abstract).
- 重金属复合污染评价预测. *地球科学*, 38(5): 1107—1115.
- 雷良奇, 莫斌吉, 付伟, 等, 2014. 巴里富碳酸盐硫化物尾矿中重金属的赋存状态. *地球与环境*, 42(5): 604—610.
- 李贵, 童方平, 刘振华, 2012. 衡阳水口山铅锌矿区重金属污染现状的分析. *中南林业科技大学学报*, 32(7): 105—109.
- 李贵, 童方平, 刘振华, 等, 2014. 衡阳水口山铅锌矿区植被调查及物种多样性分析. *中国农学通报*, 30(13): 66—70.
- 刘斌, 黎天勇, 蔡扬尧, 2018. “镉大米”的现状、危害及修复方法简述. *现代食品*, (21): 86—89.
- 卢玉杰, 2020. 湖南龙王山金矿床控矿因素及找矿方向探讨. *矿产与地质*, 34(3): 408—414.
- 吕佳芮, 王祖伟, 刘雅明, 等, 2019. 干湿交替过程中重金属在碱性盐化表层土壤中的迁移特征. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 39(5): 57—63.
- 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 等, 2011. 湘江入湖河段沉积物重金属污染及其Pb同位素地球化学示踪. *地质学报*, 85(2): 282—299.
- 王金艳, 赖健清, 2019. 湖南省水口山矿田龙王山金矿床地质特征及找矿标志. *南方金属*, (4): 8—13.
- 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等, 1991. 中国土壤环境背景值研究. *环境科学*, 12(4): 12—19, 94.
- 文冬光, 林良俊, 孙继朝, 等, 2012. 中国东部主要平原地下水质量与污染评价. *地球科学*, 37(2): 220—228.
- 吴康忠, 高中贵, 柳佳良, 2009. 龙王山金矿床地质特征及找矿预测. *西部探矿工程*, 21(9): 105—108.
- 严艺琪, 2019. 浅析湘江流域水污染的治理现状. *中国资源综合利用*, 37(12): 36—38.
- 杨海君, 许云海, 刘亚宾, 等, 2018. 湘江流域衡阳水口山段水环境健康风险评估. *环境化学*, 37(9): 2060—2070.
- 银剑钊, 王敏初, 1993. 湖南省水口山矿田龙王山金矿床地质特征及成因. *黄金地质科技*, (3): 46—50.
- 朱雁鸣, 冯人伟, 韦朝阳, 2012. 水口山水稻土与菜地土中砷的有效性. *生态学杂志*, 31(10): 2657—2661.

附中文参考文献

- 陈怀满, 2010. 环境土壤学. 北京: 科学出版社, 54—58.
- 陈天虎, 冯军会, 徐晓春, 等, 2002. 尾矿中硫化物风化氧化模拟实验研究. *岩石矿物学杂志*, 21(3): 298—302.
- 雷良奇, 罗远红, 宋慈安, 等, 2013. 桂北某矿区硫化物尾矿