

2023 届硕士研究生学位论文

贵州都匀牛角塘铅锌尾矿中镉迁移转化的矿物
学制约机制

2023 年 5 月

目录

摘要.....	IV
Abstract	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 国内外研究现状和进展	4
1.2.1 尾矿重金属污染	4
1.2.2 重金属迁移转化	5
1.2.3 矿物中重金属含量	5
1.3 解决关键问题.....	6
1.4 研究内容.....	6
1.5 技术路线.....	7
1.6 完成工作量.....	8
第 2 章 研究区地质背景	10
2.1 区域地质背景.....	10
2.1.1 岩石地层.....	10
2.1.2 构造.....	11
2.2 矿床地质特征.....	12
2.2.1 地层及地层岩石	12
2.2.2 构造.....	13
2.2.3 矿体地质特征	13
2.3 研究区域自然特征.....	14
第 3 章 样品采集与分析方法	16
3.1 采样方法.....	16
3.2 样品处理.....	17
3.3 分析方法.....	18
3.3 pH 值测定	18
3.3.2 阳离子交换量测定	18
3.3.3 有机碳测定.....	18

3.3.4 粒度分析.....	18
3.3.5 X 射线粉晶衍射 (XRD) 分析.....	18
3.3.6 扫描电镜 (SEM) 分析.....	19
3.3.7 土壤和尾矿重金属总量分析	19
3.3.8 植物重金属总量分析	19
3.3.9 改进的重金属 BCR 法	19
3.3.10 数据处理与分析	21
第 4 章 都匀牛角塘铅锌矿尾矿—植物重金属迁移特征.....	22
4.1 尾矿基本理化参数.....	22
4.1.1 pH 值	22
4.1.2 阳离子交换量	23
4.1.3 有机碳.....	24
4.1.4 粒度.....	24
4.2 矿物特征.....	26
4.2.1 XRD 矿物鉴定.....	26
4.2.2 SEM 矿物鉴定.....	28
4.3 尾矿中重金属含量.....	29
4.3.1 尾矿剖面重金属含量	29
4.3.2 尾矿表层重金属含量	31
4.3.3 尾矿 BCR 连续提取	32
4.4 植物中重金属含量.....	34
4.4.1 植物各部分重金属含量	34
4.4.2 植物转移系数和富集系数	35
4.5 铅锌矿尾矿中 Cd 的迁移过程机制分析.....	37
4.5.1 铅锌矿尾矿中 Cd 的赋存矿物	37
4.5.2 铅锌矿尾矿中 Cd 的迁移特征	40
4.6 小结.....	43
第 5 章 牛角塘尾矿库污染水稻土中重金属转移特征	44
5.1 土壤基本理化性质.....	44
5.1.1 pH 值	44

5.1.2 阳离子交换量	45
5.1.3 有机碳.....	45
5.1.4 粒度.....	46
5.2 土壤矿物特征.....	47
5.3 土壤中重金属含量.....	48
5.4 植物中重金属含量.....	49
5.4.1 植物各部分重金属含量	49
5.4.2 富集系数和转运系数	51
5.5 讨论.....	53
5.5.1 土壤中 Cd 的来源	53
5.5.2 尾矿输入水稻土的重金属风险	55
5.6 小结.....	57
第 6 章 结论与展望.....	58
6.1 结论.....	58
6.2 展望.....	58
参考文献.....	59
致谢.....	71
附录.....	72

摘要

Cd 作为环境中毒性最强的重金属元素之一，对人体健康危害极大。当人体摄入过量的 Cd 会引起肾功能障碍、骨软化和骨质疏松等病症。研究表明 Cd 的来源广泛，除自然来源外最主要的人为来源是有色金属的生产。Cd 由于与 Zn 有相似的离子半径和化学性质，常常以类质同象的形式存在于闪锌矿中，故在铅锌矿的开采和冶炼过程中所产生的尾矿含有较高的 Cd，如果处理不当将会对环境和人体健康构成很大的威胁。所以铅锌尾矿中硫化物氧化、矿山酸性废水和尾矿颗粒的吸附解吸等产生的重金属污染一直是公众普遍关注的问题。尽管闪锌矿的氧化溶解会将镉释放到土壤环境中，但仍不清楚其他矿物是否含有大量 Cd，以及这些矿物对周围环境中重金属的贡献程度。就目前的研究方法来看，采用 EDTA、Tessier 连续提取和 BCR 连续提取等方法可以有效地反应重金属的生物有效性，但由于尾矿中矿物组成复杂，以及提取重金属过程中易受提取试剂或重金属本身性质的影响，导致在评价重金属的生物有效性方面有一定局限性。本文通过改进后的 BCR 连续提取结合矿物特征分析来探索尾矿中重金属 Cd 的有效性及其迁移转化，并通过对植物和农作物的重金属含量测定，更直观地反映重金属对环境和人类健康的影响，从而为矿区及其周边地区的重金属镉污染治理提供依据。本文以世界上著名的富镉铅锌矿—贵州都匀牛角塘铅锌矿的尾矿和周边农田土壤为研究对象，采用 XRD、SEM-EDS 和改进的 BCR 连续提取法，对尾矿、植物、土壤和农作物样品进行分析，结果表明重金属 Cd 主要存在于白云石和黄铁矿中。揭示了一个被忽视的重要过程，即碳酸盐矿物在密西西比河谷型（MVT）铅锌矿尾矿和受尾矿影响的土壤中对镉的迁移中起着重要作用，并得到以下主要结论。

(1) 牛角塘铅锌尾矿主要矿物为白云石，少量黄铁矿和石英；pH 值偏碱性 (7.61 ± 0.26)，阳离子交换量 ($1.79\pm 1.32\text{cmol/kg}$) 和有机碳含量 ($1.46\pm 0.41\%$) 不高，粒度为粉砂级 (D50 平均值 $32.94\mu\text{m}$)。表层尾矿重金属 Pb、Zn 和 Cd 含量分别为 $214\pm 71\text{mg/kg}$ 、 $2668\pm 773\text{mg/kg}$ 和 $37.5\pm 9.97\text{mg/kg}$ 。重金属 Pb、Zn 和 Cd 的含量在尾矿剖面上 (0-100cm) 表现出上覆尾矿 (0-20cm) 高于下层尾矿 (90-100cm)，中间尾矿的重金属含量大致呈现出从上往下递减的趋势。

(2) 尾矿样品的 BCR 连续提取结果显示尾矿中的 Cd 主要分布于弱酸可提取态 ($19.96\pm 5.03\text{mg/kg}$)，其次为可还原态 ($11.07\pm 7.14\text{mg/kg}$)，可氧化态 ($2.53\pm 1.61\text{mg/kg}$) 和残渣态 ($3.94\pm 2.64\text{mg/kg}$) 含量不高。结合尾矿矿物学特征分析表明尾矿中的 Cd 主要存在于白云石和黄铁矿中。尾矿中黄铁矿通过氧化产生酸，可能加速了白云石的溶解，释放出来

的 Cd 可能转移至铁的氧（氢氧）化物中。

（3）尾矿库中五节芒、地果和马桑属于矿区优势植物，五节芒和地果属于富集型植物，对 Cd 的富集系数分别为 1.11 和 2.10，对 Cd 的转运系数分别为 0.38 和 0.39；马桑属于规避型植物，对重金属的吸收量很低。尾矿中重金属可以通过生物形式进行迁移转化，可利用这些优势植物特性来实现尾矿库的复垦。

（4）稻田土壤 pH 值偏碱性（ 7.63 ± 0.31 ），阳离子交换量（ $13.10 \pm 2.16 \text{ cmol/kg}$ ）和有机碳含量（ $3.05 \pm 0.56\%$ ）较尾矿更高，粒度为粉砂级（D50 平均值 $21.76 \mu\text{m}$ ）。土壤耕作层（0-20cm）中重金属 Pb、Zn 和 Cd 含量分别为 $519 \pm 280 \text{ mg/kg}$ 、 $3779 \pm 2614 \text{ mg/kg}$ 和 $30.8 \pm 14.4 \text{ mg/kg}$ 。土壤的矿物学特征显示其主要矿物为石英和白云石，少量伊利石和高岭石。综合分析表明白云石是由尾矿库通过风力作用和水力作用迁移至周边农田，导致土壤 Cd 污染。白云石在一定程度上降低了水稻土 Cd 的生物有效性。

（5）在农作物中，水稻籽粒的 Cd 和 Pb 含量平均为 $0.42 \pm 0.36 \text{ mg/kg}$ 和 $2.9 \pm 2.9 \text{ mg/kg}$ ，已经严重超过国家标准（ 0.20 mg/kg ），表明尾矿进入周边土壤会造成其中所种植的农作物重金属超标，引发食品安全问题。

关键词： 镉；尾矿；白云石；黄铁矿；水稻

Abstract

As the most toxic heavy metal element in the environment, Cd is extremely harmful to human health. When the human body ingests excessive amounts of Cd, it can cause kidney dysfunction, osteomalacia, and osteoporosis. Studies have shown that Cd has a wide range of sources, with the main anthropogenic source being the production of nonferrous metals, in addition to natural sources. Due to its similar ionic radius and chemical properties to Zn, Cd often exists in sphalerite in the form of isomorphism. Therefore, the tailings generated during the mining and smelting process of lead-zinc ore contain high levels of Cd, which, if improperly handled, will pose a significant threat to the environment and human health. Therefore, heavy metal pollution caused by sulfide oxidation in lead-zinc mine tailings, acidic mine wastewater, and adsorption and desorption of tailings particles has been a widespread concern of the public. Although the oxidative dissolution of sphalerite can release cadmium into the soil environment, it is still unclear whether other minerals contain significant amounts of Cd, and the extent to which these minerals contribute to heavy metals in the surrounding environment. From the perspective of current research methods, using EDTA, Tessier continuous extraction, and BCR continuous extraction can effectively reflect the bioavailability of heavy metals. However, due to the complex mineral composition in tailings and the susceptibility to the impact of extraction reagents or the properties of heavy metals during the extraction process, there are certain limitations in evaluating the bioavailability of heavy metals. This article explores the availability, migration, and transformation of heavy metal Cd in tailings through improved BCR continuous extraction combined with mineral feature analysis. Through the determination of heavy metal content in plants and crops, it can more intuitively reflect the impact of heavy metals on the environment and human health, thereby providing a basis for the treatment of heavy metal cadmium pollution in mining areas and surrounding areas. In this paper, the tailings of the world famous cadmium rich lead-zinc mine, Niujiatang lead-zinc mine in Duyun, Guizhou, and the surrounding farmland soil were taken as the research objects. The tailings, plants, soil, and crop samples were analyzed using XRD, SEM-EDS, and improved BCR continuous extraction methods. The results showed that the heavy metal Cd mainly exists in dolomite and pyrite. This paper reveals an important process that has been neglected, namely, the important role of carbonate minerals in the migration of cadmium in the tailings of Mississippi Valley type (MVT) lead-zinc mines and soils affected by the tailings, and obtains the following main conclusions.

(1) The main minerals of Niujiatang lead zinc tailings are dolomite, a small amount of pyrite and quartz; The pH value is slightly alkaline (7.61 ± 0.26), the cation exchange capacity ($1.79 \pm 1.32 \text{ cmol/kg}$) and the organic carbon content ($1.46 \pm 0.41\%$) are not high, and the particle size is of silt grade (D50 average value $32.94 \mu\text{m}$). The contents of heavy metals Pb, Zn, and Cd in surface tailings were $214 \pm 71 \text{ mg/kg}$, $2668 \pm 773 \text{ mg/kg}$, and $37.5 \pm 9.97 \text{ mg/kg}$, respectively. The content of heavy metals Pb, Zn, and Cd in the tailings section (0-100cm) shows a higher content of overlying tailings (0-20cm) than in the lower tailings (90-100cm), and the content of heavy metals in the intermediate tailings generally shows a downward trend from top to bottom.

(2) The continuous extraction results of BCR from tailings samples showed that the content of Cd in tailings was mainly distributed in the weak acid extractable state ($19.96 \pm 5.03 \text{ mg/kg}$), followed by the reducible state ($11.07 \pm 7.14 \text{ mg/kg}$), the oxidizable state ($2.53 \pm 1.61 \text{ mg/kg}$), and the residual state ($3.94 \pm 2.64 \text{ mg/kg}$), which were not high. The analysis combined with the

mineralogical characteristics of tailings indicates that Cd in tailings mainly exists in dolomite and pyrite. The oxidation of pyrite in tailings to produce acid may accelerate the dissolution of dolomite, and the released Cd maybe transferred to the oxygen (hydroxide) compound of iron.

(3) In the tailings pond, Wujie Mang, Diguoguo and Masang belong to the dominant plants in the mining area, while Wujie Mang and Diguoguo belong to the enrichment type plants, with enrichment coefficients of 1.11 and 2.10 for Cd, and transport coefficients of 0.38 and 0.39 for Cd, respectively; Mulberry is an evasive plant with low absorption of heavy metals. Heavy metals in tailings can be transported and transformed through biological forms, and these advantageous plant characteristics can be utilized to achieve the reclamation of tailings ponds.

(4) The pH value of paddy soil is slightly alkaline (7.63 ± 0.31), the cation exchange capacity ($13.10 \pm 2.16 \text{ cmol/kg}$) and the organic carbon content ($3.05 \pm 0.56\%$) are higher than those of tailings, and the particle size is silt grade (D50 average value $21.76 \mu\text{m}$). The contents of heavy metals Pb, Zn, and Cd in the cultivated soil layer (0-20cm) were $519 \pm 280 \text{ mg/kg}$, $3779 \pm 2614 \text{ mg/kg}$, and $30.8 \pm 14.4 \text{ mg/kg}$, respectively. The mineralogical characteristics of soil indicate that its main minerals are quartz and dolomite, with a small amount of illite and kaolinite. Comprehensive analysis shows that dolomite is transported by tailings pond to surrounding farmland through wind and hydraulic action, resulting in soil Cd pollution. Dolomite reduced the bioavailability of Cd in paddy soil to a certain extent.

(5) In crops, the average content of Cd and Pb in rice grains is $0.42 \pm 0.36 \text{ mg/kg}$ and $2.9 \pm 2.9 \text{ mg/kg}$, which has seriously exceeded the national standard (0.20 mg/kg), indicating that tailings entering the surrounding soil will cause heavy metals in the crops planted therein to exceed the standard, leading to food safety issues.

Keywords: cadmium; Tailings; Dolomite; Pyrite; Paddy

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

Cd 是环境中生物毒性最强且最易移动的元素之一(Clemens and Ma, 2016; 李婧, 2015), 位于元素周期表的第 5 周期第 IIB 族, 化学性质与锌类似, 原子序数为 48, 有 ^{106}Cd (1.25%)、 ^{108}Cd (0.89%)、 ^{110}Cd (12.5%)、 ^{111}Cd (12.8%)、 ^{112}Cd (24.1%)、 ^{113}Cd (12.2%)、 ^{114}Cd (28.7%)、 ^{116}Cd (7.49%)8 个稳定同位素, 氧化态有 +1 和 +2 两种价态, 通常以 Cd^{2+} 较为稳定。镉在地壳中的含量约为 0.2 mg/kg, 具有亲硫性, 属于分散元素, 在自然界中常以类质同象和吸附状态存在, 很少见独立矿物(谢黎虹, 2003)。镉是银白色有光泽的金属, 质地柔软, 抗腐蚀、耐磨, 广泛应用于电镀制品、电池、颜料和塑料制品等方面(Zhu, 2018; Cui et al., 2022)。

镉由于与锌、钙等金属具有相似的离子半径和化学行为, 故在矿物中可以取代锌或钙, 当进入人体后可在多个器官中大量积累影响人体健康(罗慧, 2018; Wanget al., 2019)。在 20 世纪初, 日本富山县就曾发生过由镉引发的群体慢性中毒事件, 即著名的痛痛病事件, 表现为当地的人们在食用镉超标的大米后, 镉在人体内与钙等营养元素发生竞争从而导致肾小管功能障碍、骨软化和骨质疏松等病症(Aoshima, 2016)。此外, Cd 还会对人体的呼吸系统、肝脏、肾功能和生殖系统产生危害(表 1), 并可引起 DNA 单链的断裂, 从而对人体的遗传功能产生毒性, 引发致癌、致畸和致突变等病变(方圆, 2022)。Cd 的污染也会对植物生长发育产生不利的影响。Cd 是植物非必需元素, 当 Cd 进入到植物中并积累到一定程度就会产生危害, 对植物的生长、细胞分裂、植物细胞结构和生理生化等方面产生负面影响(熊愈辉, 2006; 熊敏先, 2021), 例如谷类作物 Cd 中毒症状一般表现出类似于缺铁的萎黄病、枯斑病和萎蔫, 叶片上出现红棕色斑块, 同时茎的生长会受到阻碍。然而 Cd 的毒性又会受到土壤中各元素、肥料、土壤 pH 值、植物品种和农艺措施等的不同而产生差异(张金彪, 2000), 例如在水稻土壤中添加石灰来调剂 pH 值, 可以起到降低土壤中有效态 Cd 的含量从而减少水稻籽粒对镉的吸收(廖敏, 1999; 刘敏, 2022); 早稻和晚稻的不同品种在糙米中的 Cd 含量也会有所不同(薛涛, 2019)。近年来, 在中国南方部分地区发现有些大米中 Cd 浓度超过中国的食品限制 0.2mg/kg(Chenet al., 2018; 刘斌, 2018; Wanget al., 2019), 并在华南地区出现多个诸如粤北大宝山癌症村等事件都与 Cd 有密切关系(国土资源导刊, 2012; 陈强, 2020), 这引起人们对重金属 Cd 污染的高度关注。在自然界中, Cd 容易被植物吸收和累积, 并通过食物链在人体富集, 进而对人体造成毒害作用(Inabaetal., 2005; Luo et al., 2022)。

表 1.重金属 Cd 对人体各系统的毒害作用

器官	毒性作用	参考文献
骨骼系统	干扰维生素 D 和胶原代谢，并损坏骨细胞和软骨细胞	(李文智, 2006)
肾脏系统	诱导人胚肾细胞凋亡，肾小管细胞坏死和萎缩和肾小球肿胀。	(黄秋婵, 2007; 邓新, 2010)
肝脏系统	在肝脏中蓄积并引发病变，造成肝脏受损。	(金慧英, 1998; 关颖, 2006)
免疫系统	免疫抑制，可以降低自然杀伤细胞活性，对其有抑制作用。	(曹友军, 1993)
心血管系统	引起心血管系统障碍，对心肌和收缩系统产生危害，引起血压的上升，并使心率降低。	(陈建伟, 1988; 邓新, 2010)
生殖系统	对雄性生育系统有毒害作用，影响子宫的发育和卵巢的功能。	(陈娜, 2016; 刘旻, 2019)

镉的来源可以分为自然来源和人为来源，自然镉排放的主要来源包括母岩风化形成的土壤颗粒、森林火灾、海盐 and 火山爆发等(Richardson et al., 2001)。在自然来源中，母岩风化是土壤中 Cd 的重要来源，例如欧洲富 Cd 的侏罗纪石灰岩、牙买加地区的磷质岩和我国西南部喀斯特地区的碳酸盐岩都存在高 Cd 异常 (Rambeau, 2006; 谢学锦, 2008)。而人为来源主要是有色金属生产、钢铁生产、化石燃料燃烧、水泥生产和废物焚烧等(Pacyna and Pacyna, 2001)。在人为来源中，有色金属生产对镉的来源贡献占绝对优势 (表 2)。在矿山开采和选冶过程中，会使地下一定深度的矿物暴露于地表环境，使矿物发生一系列反应，从而加速了重金属向环境的释放(Ye et al., 2011; Xu et al., 2019)。由于矿石的成分比较复杂，开采难度大，再加上早年间采矿设备相对比较陈旧落后以及管理和技术水平偏低，从而使得开采出来的大部分尾矿不能够得到充分利用。而选矿所产生的尾矿由于体量大、难处理、重金属含量高和对周围环境的污染风险大而备受关注(Kan et al., 2020; Sasmaz et al., 2019)。目前大多数尾矿被弃置在露天的尾矿库中，在雨水尤其是酸雨的冲刷下，更容易产生酸性排水，使尾矿中大量有毒有害物质随水发生迁移，影响周围环境。

表 2.全球人为 Cd 排放量(Pacyna and Pacyna, 2001)

来源	Cd (t/a)
有色金属生产	2171
钢铁生产	64
化石燃料燃烧	691
水泥生产	17
废物焚烧	40

由于镉与锌具有相似的离子半径，Cd 常以类质同象的形式存在于闪锌矿中。而我国铅锌矿产资源储量多，但矿石类型较为复杂。针对混合铅锌矿物，选矿流程一般是先浮选硫化物再浮选氧化物，或者是先浮选铅再选锌。目前国内处理铅锌矿的工艺流程主要有：全电位控制浮选、全浮选工艺流程、改性胺浮选法、硫化浮选工艺法、螯合捕收剂浮选法、浸(氨浸、酸浸)出-浮选、快速浮选、分支串联浮选、异步混合浮选和部分快速优先浮选等工艺（赵福刚，2007）。针对不同类型的矿石，也会从磨矿流程、浮选药剂、选别工艺流程和选矿设备等方面来进行调整（敖顺福，2020）。尾矿就是通过选矿后所产生的固体废物，一般具有产量大、堆存量多、成分复杂和粒度细等特点（王玉晶，2022），一般集中堆放在修建的尾矿库中，其主要成分是选矿后所剩余的非金属矿物等（黄彦明，2020）。但受选矿工艺的限制和开采过程更多只是关注经济价值高的金属矿物，在尾矿中还是残存部分金属矿物，例如在铅锌尾矿中就含有丰富的 Cd 等重金属（郑锦一，2020）。存在尾矿库中的这些重金属在各种自然条件下可发生迁移转化，部分重金属可转化为易被动植物吸收的形态或以不同形式迁移至周边环境，并对周边环境和人体健康带来一定风险。Li 等人(2014)的研究发现，矿山尾矿覆盖的土壤中重金属浓度远远超过土壤允许的最大浓度，已经形成了较大污染；Boussen 等人(2013)研究发现，尾矿中的 Pb、Zn 和 Cd 会扩散至周边土壤，并转移至小麦中使其籽粒超标；Sun 等人(2022)通过研究尾矿中重金属的各形态发现，Pb 和 Cd 对周边水稻土环境有极高的风险；Li（2014）的研究中也表明矿区周边土壤明显受到采矿活动影响重金属含量增加，且 Cd 污染最多。可见当尾矿暴露在自然条件下，会持续地释放重金属，并对环境造成污染，影响区域生态安全(Wanget al., 2019; Kanetal., 2020)。在我国，矿山开采所产生的尾矿存量目前已经达到 80 多亿吨，并且还是不断地增长（卓莉，2005）。由尾矿所造成的环境问题已经是我国可持续发展中面临的重大难题。

尾矿中重金属对周围环境的影响与其生物有效性紧密相关。在以往的研究中,研究者已认识到环境介质(如土壤和尾矿)中重金属的总量通常不能反映其对周围环境的危害。CaCl₂、EDTA、DTPA 等(Kuo et al., 2006; Guo et al., 2018; Saecdiet al., 2019; Li et al., 2020;)和 Tessier (1979)连续提取(Tessier et al., 1979; Rosado et al., 2016; Lohmann et al., 2022)与 BCR 连续提取(Fernández- Ondoño et al., 2017; Alan and Kara et al., 2018; Khoerun et al., 2019; Qureshi et al., 2020)已成为研究尾矿中重金属生物有效性的重要手段,极大地改进了我们对尾矿中重金属对周围环境影响的认识。然而,由于尾矿矿物组成的复杂性,以及试剂提取重金属过程中的不完全性和不同重金属化学形态之间的叠加等因素的影响,通过连续提取结合矿物组成特征,更能有效评估尾矿的重金属有效性,而这方面的研究相对较少(Yaciuk et al., 2022; Smieja-Królet et al., 2022)。铅锌尾矿由于暴露在氧化和风化条件下,很容易对当地的生态系统和社区构成潜在的风险,并可能引起周边环境受到重金属污染(Chenet et al., 2022; 李晓艳, 2022)。本文选取 Cd 含量异常高(平均 4081 μg/g, 最高达 1.4%) (Ye et al., 2011)的中国贵州牛角塘矿区铅锌矿尾矿为研究对象,开展系统的矿物学和地球化学研究,探讨其中重金属 Cd 的赋存形式和重金属 Cd 迁移转化的矿物学制约机制,从矿物学角度分析 Cd 的来源,评估其生物有效性及对周围环境的污染风险,进而为矿区及其周边地区的重金属 Cd 污染治理提供依据。

1.2 国内外研究现状和进展

1.2.1 尾矿重金属污染

随着经济全球化的快速发展,世界各国相互联系日益加深,土壤中重金属污染已成为全球公认的环境问题,而采矿活动产生大量重金属含量高的尾矿废物的处理越来越受到人们重视(Alvarenga et al., 2004; Wang et al., 2009)。在 Li (2014)对我国矿山土壤重金属污染现状调研中,根据污染和健康风险评估结果表明,矿区周边土壤明显受到采矿活动释放的重金属的严重污染。Sun (2021)等人对贵州丹寨某铅锌矿尾矿进行研究,发现尾矿的主要成分为石英、闪锌矿和钠长石,没有发现黄铁矿和针铁矿等矿物,并测出其中 Pb、Zn 和 Cd 含量分别为 1696.03、912.53 和 2.45 mg/kg,认为 Pb 和 Cd 对其周边水稻土具有极高的环境风险。Boussen (2013)等人对位于突尼斯北部的 Jatta 矿山尾矿中 Pb、Zn 和 Cd 的含量进行分析,分别为 46900、5783 和 55 mg/kg,而这些尾矿颗粒迁移导致周围农业土壤的污染,并发现污染土壤中小麦的重金属含量超过了植物毒性阈值。Zhang (2018)研究发现,在铅锌矿区金属冶炼的过程中,大量的 As、Cd 和 Pb 进入到大气颗粒物中,从而影响周边环境。综上所述

述，研究者们已经明确认识到在铅锌矿尾矿中的重金属 Pb、Zn 和 Cd 含量很高且极易发生迁移从而增加周边地区的环境风险。

1.2.2 重金属迁移转化

尾矿暴露在大气和地下水中会发生氧化作用，产生含重金属的酸性矿山废水。重金属由于降雨和酸性矿山废水作用被释放出来，易随地表径流发生迁移扩散（李晓艳，2022；Chen，2022）。谷团（2006）等人对牛角塘矿区的重金属潜在影响分析，通过淋滤实验证明牛角塘矿区 Cd 的自然释放迁移强度很大，尤其是矿床中含有较多黄铁矿，对镉的淋滤可能起到催化作用，从而加速 Cd 的释放。吴攀（2001）等人研究了矿山环境地球化学过程，认为在废石和尾矿中的硫化物矿物（如黄铁矿）在氧化作用条件下形成酸性矿山排水，导致重金属的释放速度快于自然的风化过程。而硫化物的氧化作用释放金属离子的过程只是第一步，重金属的迁移转化还受到包括沉淀-水解作用、吸附/解吸附作用、同沉淀和离子交换反应的控制。硫化物本身氧化释放重金属离子，并产生 SO_4^{2-} 和 H^+ 可促进碳酸盐矿物的溶解并与矿山废水发生中和反应，使 pH 值升高。形成的 Fe(III) 水解沉淀使酸性废水含较多的无定形铁（氢）氧化物颗粒，是重金属迁移的重要载体。Guo（2019）等人研究表明 Cd 在环境中的迁移受到物理、化学和生物等因素的影响和控制，主要可以划分为受大气和降水影响的物理迁移；与胶体发生结合吸附的物理化学迁移；被植物吸收富集和微生物作用的生物迁移。Shi（2021）等人对氧化铁进行全面的研究发现，氧化铁对重金属有很强的截留能力，在土壤或尾矿中能够影响重金属的迁移转化。崔斌（2014）等人把尾矿中重金属释放迁移的机制归纳为重金属动态淋滤和和重金属释放迁移模型，对重金属在水平方向和垂直方向上的迁移进行归纳，在水平方向的迁移主要受大气扬尘和地表地下径流影响；由于土壤具有一定的阻断作用，在垂直方向的迁移表现为重金属含量随深度逐层降低，但是经历长时间后这种趋势会发生变化。综上所述可以发现，尾矿中的重金属在自然条件下容易发生迁移，在迁移转化过程中，黄铁矿及铁的（氢）氧化物起到重要作用。

1.2.3 矿物中重金属含量

重金属 Cd 很少是以单质的形式存在，常以吸附、络合或共沉淀的形式与矿物或有机质结合。叶霖（2000）等人认为牛角塘铅锌矿床是早寒武世碳酸盐岩中的 MVT 型铅锌矿床，Cd 主要以类质同象分布在闪锌矿中，其次分布在菱锌矿、黄铁矿和方铅矿中，还可能以独立矿物和吸附状态存在于矿物中。目前，电子探针能够精准的检测矿物中的重金属含量，可以发现，爱尔兰 Lisheen 铅锌矿床中 Cd 含量为 7000-25000mg/kg（Wilkinson at al., 2005）；Bernic 湖中闪锌矿中 Cd 含量异常高，达到 176000mg/kg（Cerny and Harris, 1978）；贵州牛

角塘矿区中锌矿石中 Cd 平均含量也达到 14200 mg/kg (Ye, 2011); 云南富乐铅锌矿中闪锌矿 Cd 含量为 16183mg/kg (司荣军, 2011)。牛角塘铅锌矿区中的黄铁矿和白云石中也含有一定量的 Cd, 分别为 183-2500mg/kg 和 40-340mg/kg (Ye, 2011), 可见在铅锌矿中, Cd 较多的存在于闪锌矿中, 部分存在于黄铁矿和白云石中。Cd 由于四面体共价半径及构造类型和 Zn 相似, 所以常以类质同象形式存在于闪锌矿中。另外, Cd 在表生作用下与 Zn 分离, 常以黄铁矿包裹体形式产出, 或部分菱锌矿包裹 Cd 或 Cd 的氧化物, 或 Cd 的氧化物与菱锌矿组成细脉穿插白云石中 (叶霖, 2001)。整体研究表明, 在铅锌矿中的矿石矿物和脉石矿物中都含有较高的重金属 Cd, 但要了解尾矿中 Cd 的主要赋存矿物, 还需要进一步对尾矿的矿物组成和重金属形态进行分析。

根据当前国内外对矿山尾矿重金属 Cd 污染的研究发现, 铅锌尾矿中的重金属含量很高, 在自然条件下重金属会以物理、化学或生物等方式迁移转化, 以离子形式或尾矿颗粒转移至周边环境。由于长时间的积累和反应易导致周边土壤重金属含量超标, 使重金属在农作物中富集, 并对人类或放牧动物构成健康风险。目前研究主要从重金属的总量、形态和矿物含量等方面进行探讨, 已明确重金属总量并不能反应其生物有效性, 而能够被生物利用的重金属量主要取决于能够被生物利用的重金属形态。通过描电镜和电子探针等手段发现, 铅锌矿中的 Cd 主要是赋存于闪锌矿中, 部分赋存于黄铁矿和白云石等矿物中, 故认为尾矿中的 Cd 主要也是来源于闪锌矿。在之前的研究中仅是单一的采用矿物学方法或形态分析的方法来分析尾矿中的重金属来源和迁移转化, 没有对两种方法进行结合。然而随着采矿技术的不断完善, 在不同区域的地质条件下, 尾矿中重金属 Cd 的含量及赋存的矿物因时因地在发生变化, 如果只采样一种方法来研究不够全面。针对碳酸盐岩地区的 MVT 铅锌矿床, 其尾矿中的 Cd 等重金属的赋存状态及其迁移转化的形式在本文中探讨。

1.3 解决关键问题

- (1) 重金属 Cd 在尾矿中的赋存状态和镉在矿物中的迁移转化规律。
- (2) 从矿物学角度分析尾矿库中重金属 Cd 向周边农田的迁移的途径和其在农作物中的富集特征。

1.4 研究内容

- (1) 区域地质背景。研究铅锌矿床的基本特征和区域自然特征, 以贵州省都匀市牛角塘铅锌矿区为研究对象, 研究其区域地质背景中的地层岩石和构造, 矿床的地层岩石、构造和矿体地质特征等内容。

(2) 样品的基本特征。研究尾矿、土壤和植物样品的采集与制备,对铅锌尾矿及周边土壤的基本理化性质、矿物学特征和地球化学特征进行测定。分析尾矿和土壤样品的pH值、阳离子交换量和有机质含量、粒度大小和分布、矿物组成和含量、重金属含量及赋存状态;研究矿区内的优势植物,测定和计算植物中重金属含量及其对重金属的富集和转运系数。

(3) Cd的赋存矿物。结合XRD、SEM-EDS和改进的BCR连续提取法分析,研究尾矿中重金属赋存的主要矿物,并分析尾矿中重金属Cd的迁移转化方式,掌握尾矿中Cd迁移转化的矿物学制约机制。

(4) Cd的迁移转化。根据水稻土的基本理化性质、矿物学特征和重金属含量的测定数据,研究水稻土中重金属Cd的主要来源。研究尾矿库中重金属向周边农田的迁移方式,并对水稻植株进行重金属含量分析,计算其富集系数和转运系数,分析尾矿输入水稻土的重金属风险。

1.5 技术路线

(1) 资料收集和调研。依托贵州大学丰富的文献数据库,查找相关资料,对研究区域的基本情况进行了解;查阅国内外文献,对铅锌尾矿研究的基本进展和成果进行整理归纳。先后3次去往都匀市牛角塘铅锌矿区进行实地调研,掌握当前研究区域的地质背景、自然条件和社会条件,以及铅锌矿尾矿库的分布情况。

(2) 样品采集和处理。根据收集的相关资料和实地调研,在牛角塘铅锌矿区内选择具有代表性且未覆土的尾矿库(合力尾矿库)进行样品采样。在尾矿库中采集深度为1m的尾矿剖面,采用随机布点采集表层尾矿样品,根据植物的生长情况和生长密度采集植物样品。选择尾矿库旁沿范家河分布的农田采集土壤和农作物样品。

(3) 样品分析与测试。对土壤和尾矿样品用酸度计测量其pH值,按照国家标准测定其TOC、CEC和粒度等指标。用X射线衍射和扫描电镜观察其矿物学特征;采用ICP-MS测定尾矿、土壤和植物中重金属含量以及尾矿重金属Cd的各形态含量。

(4) 数据处理与分析。对测试所得数据进行整理和统计,掌握各数据所显示的基本规律,结合自身所学的知识和内容,再参考国内外文献中所得到的结论来进行分析,发现试验所得到的数据所呈现的基本情况,并与其他结论进行比较,找到相同之处与不同之处,并把数据串联起来进行分析其原因。最后对数据所反映的客观情况进行分析和总结,从而归纳出研究所解决的科学问题。

(5) 综上所述,制定技术路线图(图1)。

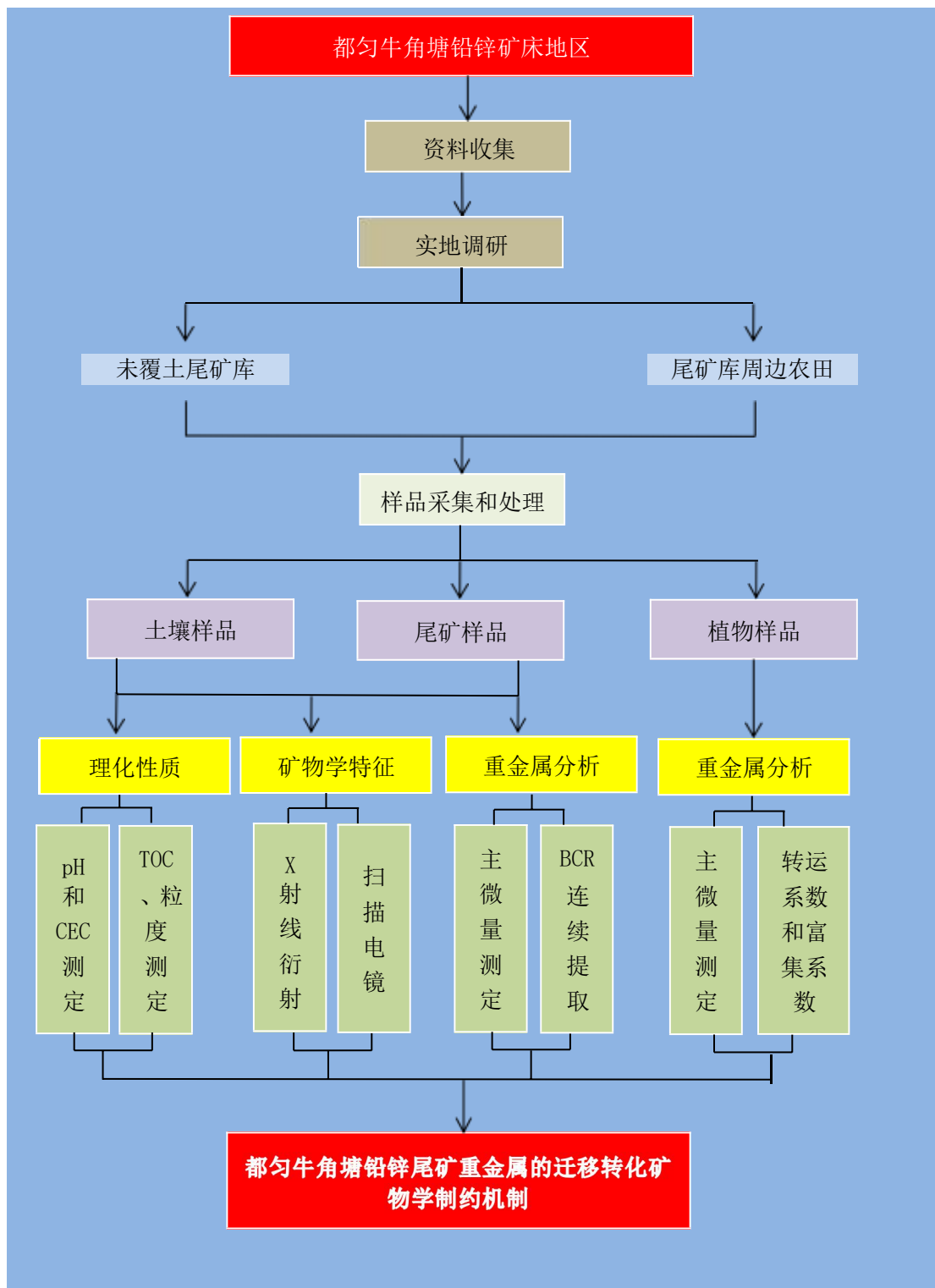


图 1.研究技术路线图

1.6 完成工作量

根据本次研究内容需要，共开展了以下工作：首先是对研究区域贵州省都匀市牛角塘地区进行野外地质调研和尾矿库选取（合力尾矿库），在合力铅锌矿尾矿库中采集尾矿样品 19

件、野生植物样品 9 件，沿尾矿库旁的范家河采集农田土壤样品 10 件和水稻及大豆植株共计 9 件。对所采集的样品进行预处理后，完成相关的分析工作如表 3 所示。

本硕士学位论文的研究工作自 2020 年 9 月开始，于 2023 年 6 月结束，是在国家重点研发计划项目编号为 2018YFC802601 的资助下完成。

表 3. 论文完成工作量一览表

研究项目	工作量	工作地点
野外调研	3 次	都匀市牛角塘
样品采集	47 件	都匀市牛角塘
矿物学分析	29 件	贵州大学
理化分析	29 件	贵州大学
重金属分析	47 件	贵州大学
BCR 连续提取	19 件	贵州大学
文献阅读	200 余篇	贵州大学
图件表格	40 余幅	贵州大学

第 2 章 研究区地质背景

2.1 区域地质背景

2.1.1 岩石地层

区域内出露的地层有震旦系上统陡山沱组、留茶坡组，寒武系下统九门冲组、乌训组、杷榔组、清虚洞组、中统高台组、石冷水组，其中，乌训组与杷榔组为同期不同相，受早侏罗同生沉积断层的控制，南东盘称为乌训组，北西盘称为杷榔组。各组地层之间基本上是整合接触，个别为平行不整合接触。其中寒武统清虚洞组第二段为含矿层位。矿区中主要分布震旦系杂砂岩、硅岩、冰积层和泥灰岩等；上震旦统一下寒武统乌训组以碳酸盐岩和细碎屑岩为主，其次为碳质页岩、泥岩及硅质岩等，如图 2 所示。铅锌矿赋存于下寒武统清虚洞组含藻白云岩中，在高台组和石冷水组中也存在镉矿化。本区域内无岩浆岩出露。

寒武系为区域内面积最为广阔且层位最为完全的沉积地层，南北向展布，为整合接触。区域内以碳酸盐岩和细碎屑岩为主。寒武系从下而上依次为九门冲组、杷榔组、清虚洞组、高台组、石冷水组和娄山关群。九门冲组以深灰色、灰黑色薄-中厚层泥晶灰岩，下部为黑色碳质页岩。杷榔组下部是灰绿色含绿色粉砂质泥岩夹页岩，中部为灰绿色或浅灰色砂质或粉砂质泥岩夹有石英砂岩或石英粉砂岩，上部为灰绿-黄绿色钙质页岩。杷榔组与清虚洞组表现为整合接触。清虚洞组由于岩性不同可分为 2 段 7 个岩性层，总体为顶部灰色鲕状的细晶白云岩，中部是深灰色中厚层泥质白云岩，下部为灰色厚层鲕状白云岩。高台组底部为灰色薄层砂泥质白云岩和粉砂质黏土岩，中部为深灰色或灰色薄厚层状泥质条带白云岩，顶部是泥沙质白云岩和粘土岩。与上层石冷水组呈整合接触。石冷水组下部为灰-浅灰色薄-中层状细粒白云岩，中部是灰-黄灰色厚层含砂质白云岩夹薄层白云岩，顶部是灰-浅灰色厚层的角砾状白云岩。与上覆岩层整合接触。娄山关组主要是浅灰-微红色白云岩，底部是页岩（游家贵，2019）。

奥陶系从下往上分为桐梓组、红花园组和大湾组，岩性分别是白云岩、灰岩、杂色页岩夹泥灰岩。志留系从下至上依次有秀山组和回星哨组，为含钙质页岩和泥质粉砂岩。泥盆系自下往上为蟒山群和高坡场组，岩性为石英砂岩、页岩、白云岩和石灰岩。石炭系自下往上有汤耙沟组、祥摆组、摆佐组、黄龙组—马坪组，岩性依次为砂页岩夹泥晶灰岩、瘤状灰岩、炭质页岩、铁质页岩、白云岩和灰岩。二叠系自下而上有梁山组、栖霞组、茅口组、吴家坪组和大隆组，岩性依次为砂岩、页岩、薄层灰岩、硅质岩、页岩、灰岩、玻屑凝灰岩、凝灰质页岩。三叠系自下往上有罗楼组和新苑组，岩性为页岩、薄板状灰岩、泥灰岩薄片状灰岩、

砂质页岩和杂砂岩。第四系主要为冰碛物、冲积物、残积物和坡积物等。

地层名称	柱状图	岩性描述
桐梓组 O _{1t}		灰-深灰色白云岩，底部页岩
娄山关组 E _{0ls}		浅灰-微红色白云岩，底部含砾白云岩
石冷水组 E _{2s}		灰白色中厚层亮晶白云岩
高台组 E _{3g}		灰、青灰色白云岩，底部页岩
清虚洞组 E _{2q}		顶部灰色鲕状细晶白云岩，中部深灰色泥质白云岩，底部灰色鲕状白云岩
乌训组 E _{1w}		青灰色水云母页岩
杷榔组 E _{1p}		灰绿色粉砂质页岩
九门冲组 E _j		深灰色、灰黑色中厚层泥晶灰岩，下部黑色碳质页岩
灯影组 Z _{2dy}		浅灰色-灰色白云岩
陡山沱组 Z _{1ds}		浅灰-灰色含砂泥质白云岩
南沱组 N _{h3n}		灰-灰绿色含砾泥岩、冰积砾岩

图 2.研究区域主要地层柱状图（据游家贵，2019）

2.1.2 构造

牛角塘矿床大地构造位于扬子准台地黔南台陷贵定南北向构造变形区域东部，同时也处于华南早古生代褶皱带之中。因此受到两大构造单位的影响，区域内褶皱、断裂发育，构造变形较为复杂（谭华，2012）。早楼断裂是区域内主干断裂，斜切王司背斜，贯穿整个矿区。燕山期前为升降运动，燕山期为水平挤压，故形成侏罗山式构造面貌。由于长期受到构造作用的影响，王司背斜派生出一系列的沿早楼断裂分布的不完整短轴背斜，并且在早楼断裂侧形成一系列的次级断裂，从而造成了区域复杂的构造格局（图 3）（叶霖，2000；刘铁庚，2000）。

研究区域是位于都匀南北向隔槽式褶皱变形区和铜仁复式褶皱带的两个构造单元的交界处，区域内主要的构造行迹为 NE 和 NS 向。地区经历以武陵运动和加里东运动为主的陆洋转换构造旋回和以燕山运动和喜山运动为主的斑内活动构造旋回（徐政语，2010；戴传固，2013）故而构造格局复杂，主要包括有侏罗山式褶皱、逆冲推覆构造、韧性剪切带和平行走滑构造等（戴传固，2017）最具有代表性的为侏罗山褶皱，为典型的隔槽式褶皱，南北向长达 200km，在褶皱的宽缓背斜上常与推覆逆冲断层伴生，为铅锌矿床集中产出部位（杨坤光，2012），例如有都匀向斜和王司背斜。在区域内，铅锌矿成矿会受到诸如地层岩性、构造、

岩性界面和沉积相等因素控制，但其与 NS 向褶皱和 NE 向断层的构造体系关系最为密切。

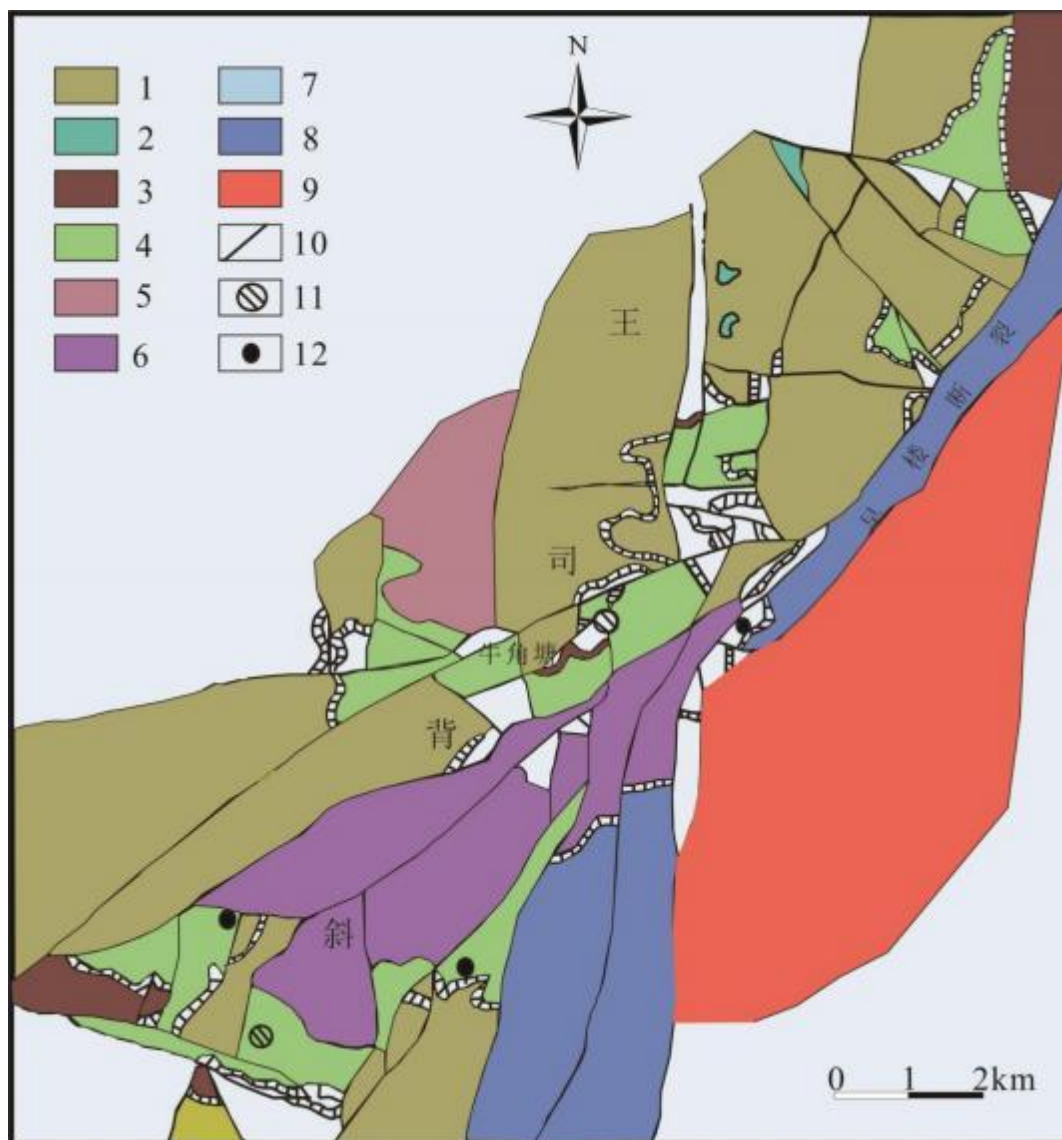


图 3.牛角塘铅锌矿地质略图（1.石冷组；2.娄山关组；3.高台组；4.清虚洞组；5.杷榔组；6.乌训组；7.九门冲组；8.石冷组至娄山关组；9.清虚洞组至娄山关组；10.地层界限；11.矿床 12.矿化点）（据张碧志，1994）

2.2 矿床地质特征

2.2.1 地层及地层岩石

矿区出露的地层主要有寒武系石冷水组、高台组、清虚洞组等。其中清虚洞组为含矿层位，该地层可根据岩性特征划分为两个岩性段，一段和二段底部出露。第一段为灰、深灰色薄层条带状结晶灰岩，含部分白云质灰岩，厚度约为 12-40 米。第二段分为四层，第一层上部为灰-深灰色，薄-中厚层含泥质白云岩；下部为灰-深灰色薄层泥质白云岩，基本为含碳质

和黄铁矿结晶，厚度约为 77-94 米。第二层为灰色厚层含鲕状细晶白云岩，岩石性脆、节理发育，白云石化发育，闪锌矿分布在白云石中，为 I 矿带含矿岩性段，厚度约为 35-140 米。第三层为深灰色中厚层层纹状泥质白云岩，具有条带状和层纹状构造，岩石中含较多黄铁矿颗粒，厚度约为 10-25 米。第四层上部为灰色厚层豆状细晶白云岩，含微量炭泥质、黄铁矿，由上至下颗粒变细小；下部为浅灰、灰色厚层鲕状细晶白云岩，岩石性脆、节理发育、较破碎，白云石化发育，II 矿带分布在该岩性段中。厚度约为 55-160 米（谭华，2012）。

2.2.2 构造

矿区褶皱构造不发育，较多的是王司背斜所伴生的褶皱。断层有区域早楼断层，是早楼—马寨断裂系的主体。牛角塘铅锌矿床位于狮子洞背斜北西翼，轴部与早楼断层分布一致。背斜北西侧轴部主要出露清虚洞组地层，南东侧轴部主要出露乌训组和九门冲组等地层。矿床整体呈单斜产出，矿体在背斜轴部及次级皱曲轴部区域富集，两翼和向斜则趋向变少。矿区内断层发育，在沿早楼断层的蚀变带中有 Pb、Hg、Zn 和 Cu 等多种不同性质的化学元素异常显示，表明该断层与成矿关系密切，是主要的控矿断层。该断层属于右型平移-逆冲断层。矿床内锌矿的产出明显受到构造的控制作用，有利于容矿的地层岩性组合，只有在有利的构造条件下才能够有矿化富集。而矿床主要又是受到早楼断裂派生的近 EW 向短轴背斜以及一些规模较小的断裂所控制。

2.2.3 矿体地质特征

矿床内由下往上编号有 I、II 两个矿带。I、II 矿带分别赋存于下寒武统清虚洞组中部及上部鲕状细晶白云岩中，受层位控制明显。每个矿化带是由若干的矿体组成。

I 矿带呈单体产出，主要赋存在清虚洞组第二段第二层中顶部的含有鲕状细晶白云岩中，离顶界距离为 6-32m，明显受层位控制。I 矿带在区域内分布稳定，在矿区以西最为稳定，矿体在矿带中呈透镜状或似层状产出。该矿带分布有 9 个矿体，其中规模最大的是位于矿区西北部的似层透镜状矿体，矿体的长、宽和高分别为 300、200 和 1.43m，为 I 矿带的主矿体，其中矿体含 Zn 平均为 6.62%。

II 矿带在矿床中呈单斜产出，赋存于清虚洞组第二段第四层底部的鲕状细晶白云岩中，距离其底界约 10-60m，受层位控制明显，矿带分布较为稳定，矿体在矿带中呈似层状和透镜状产出。II 矿带共由 29 个矿体组成（谭华，2012；金灿海，2014），矿体呈似层状、透镜状等产出（叶霖，2005）。矿体产状与容矿围岩的产状基本一致，且为过渡关系。II 矿带中矿体规模最大的主矿体位于矿区的北东侧，平面显示呈长带状，边界不规则，剖面呈似层状，矿体长约为 1080m，延展面积达到 0.31km²，矿体中 Zn 的品位平均为 3.75%。

矿石矿物中化学组分较为单一，主要有用的组分为锌，伴生有益组分主要为镉。其中矿体中锌的平均含量为 5.12%，最高可达 51.07%；镉的平均含量为 0.076%，最高可达 0.20%。矿石矿物主要由闪锌矿和黄铁矿组成，其次还有方铅矿、菱锌矿和白铁矿等，有时也存在少量的褐铁矿、辉锑矿、雄黄和硫镉矿等。脉石矿物主要是白云石、也存在少量的石英、方解石及黏土矿物等。闪锌矿常呈浅黄或浅灰色，有玻璃光泽，晶体大小不等，无分布规律，常被白云石、黄铁矿等胶结充填形成嵌晶结构或被由黄铁矿交代作用形成溶蚀结构；黄铁矿呈暗黄色或黄色，半自形或他形晶体，一般充填于围岩的孔隙之中或呈脉状和侵染状分布在闪锌矿周围；方铅矿为铅灰色的自形或半自形晶体，有金属光泽。矿石结构多为不等粒镶嵌结构、碎粒结构，也有交代残余结构等。矿石的构造常见有致密块状构造、条带状构造、球状构造等。围岩蚀变以白云石化为主，也存在黄铁矿和弱硅化等。截至目前，该矿床已探明锌的储量为 $35 \times 10^4 \text{t}$ 以上，镉的储量达到 5299.14t，达到大型规模以上（叶霖，2005）。

2.3 研究区域自然特征

牛角塘铅锌矿区位于贵州省都匀市东部约 20 公里，属固坝镇管辖范围。境内海拔范围在 540-1961m，平均为 938m。该区域属于亚热带季风湿润气候，雨热同季，年均温度为 16.1℃。全年雨量充沛，多年平均降雨量 1431.1mm，降雨量年内分布不均，主要集中在 5-10 月份（周宇洋，2020）。区域基本属于低山地貌，地块主要呈南北延伸长方形，地貌类型复杂多样，喀斯特地形地貌相当发育，主要以山地较多，还有部分丘陵和极少盆地。区域内出露的地层有泥盆系、石炭系、寒武系、三叠系和二叠系、奥陶系、志留系、第四系等，其中泥盆系和石炭系的面积最大。区域内碳酸盐岩种类繁多，其中包括白云岩、灰岩、混合型碳酸盐岩和夹层型碳酸盐岩等，占全市总面积的 79% 以上，其中境内大面积分布较纯的白云岩在（李荣彪，2009）。在骆永明（2018）等的报告中发现，贵州碳酸盐发育的土壤中镉元素异常富集。在何邵麟（2004）的研究中统计，都匀市土壤及水系沉积物中 Cd 含量平均为 1.75mg/kg，最高可到 22.82 mg/kg，区域重金属 Cd 具有较高的背景值。都匀市土壤类型主要为黄壤，属于温暖湿润的亚热带季风气候条件下发育形成的土壤，在风化作用和生物活动过程中，土壤中的原生矿物遭到破坏，富铝化作用表现强烈，发育层次明显，区域内土壤呈中性偏酸性。研究区域属于中亚热带常绿阔叶林压带，黔南中山盆谷石灰岩常绿栎林马尾松林及柏木林区带。植被主要有常绿栎林、细叶青冈、青冈、香叶树等。由于在矿区内受到人类活动的严重破坏和干扰，原生植物保存下来的很少，大多已经被次生植被或人工植被所替代，目前主要以灌木、农业植物和草坡为主。研究区内农作物主要为水稻、大豆和花生等。

都匀市矿产资源非常丰富，目前拥有各种矿床和矿点有 80 余处，其中已探明的铅锌矿储量为 36 万吨，煤储量为 2605.7 万吨，铁矿石为 655 万吨，白云岩矿床化肥原料储量过亿吨。其中牛角塘地区主要是以铅锌矿为主，Cd 含量异常高（平均 4081 $\mu\text{g/g}$ ，最高达 1.4%）(Yeetal., 2011)。铅锌尾矿则主要分布在都匀市经济开发区坝固镇这一带，特别是牛角塘的铅锌矿尾矿量巨大，多数堆积在在修建的尾矿库中，据调查牛角塘一带尾矿库至少有十多处，尾矿量大约在 6.0-54.5 万吨之间，数量非常巨大。都匀市政府对尾矿库的管理非常严格，正在使用中的尾矿库严格按照环境标准执行，对于销号后的尾矿库不得再作为尾矿库进行使用，不得重新用于排放尾矿，不再将其纳入尾矿库管理。

第 3 章 样品采集与分析方法

3.1 采样方法

采样点选择在贵州省都匀市牛角塘铅锌矿区的合力尾矿库及周边农田（图 4）。合力尾矿库位于 321 省道公路旁，海拔约为 780m。该尾矿库建于 2000 年，已于 2021 年闭库，占地约 3.2hm²，堆积尾矿约 35 万 m³。库内四周零星生长有五节芒、地果和马桑等植物（表 4）。321 省道另一侧分布有农田及灌溉河流范家河，农田与尾矿库约有近 70 米海拔的落差，范家河紧邻尾矿库，流量在 0.25-12.5m³/s 之间，水位约 700m。周围农田内长期种植的农作物主要为水稻，在轮种期间也种植有大豆或花生等农作物。

表 4.牛角塘铅锌尾矿库常见植物种类

植物名称	科	属	生活型
地果 (<i>Ficus tikoua</i> Bur)	桑科	榕属	草本
马桑 (<i>Coriaria nepalensis</i> Wall)	马桑科	马桑属	灌木
五节芒 (<i>Miscanthus floridulus</i>)	禾本科	芒属	草本

本次共采集样品 47 件（表 5）。合力尾矿库面积不大，地势较为平坦，尾矿堆积分布均匀。在避开排水渠和堆积物等人为因素干扰条件下，选择随机布点法采集尾矿样品 9 件，每件约 1000g。挖出厚度约 1m 的尾矿剖面，自下而上间隔 10cm 采集剖面样品 10 件，每件约 1000g。根据植物生长密度和株型大小在尾矿库中采集野生植物样品 9 件。按照梅花形布点法在范家河边农田中采集表层土壤（0-20cm）样品 10 件，每件约 1000g；并在当季采集水稻和大豆样品 9 件，水稻植株带有根系、茎和籽粒。土壤和尾矿样品装入聚乙烯袋内，植物及水稻样品装入布袋内，带入室内做进一步分析。

表 5.样品采集地点及数量

样品	地点	数量
尾矿 (T01-T09)	合力尾矿库	9
尾矿铺面 (PM01-PM10)	合力尾矿库	10
野生植物	合力尾矿库	9
水稻土 (S01-S10)	周边农田	10
水稻 (P-S01-P-S09)	周边农田	9

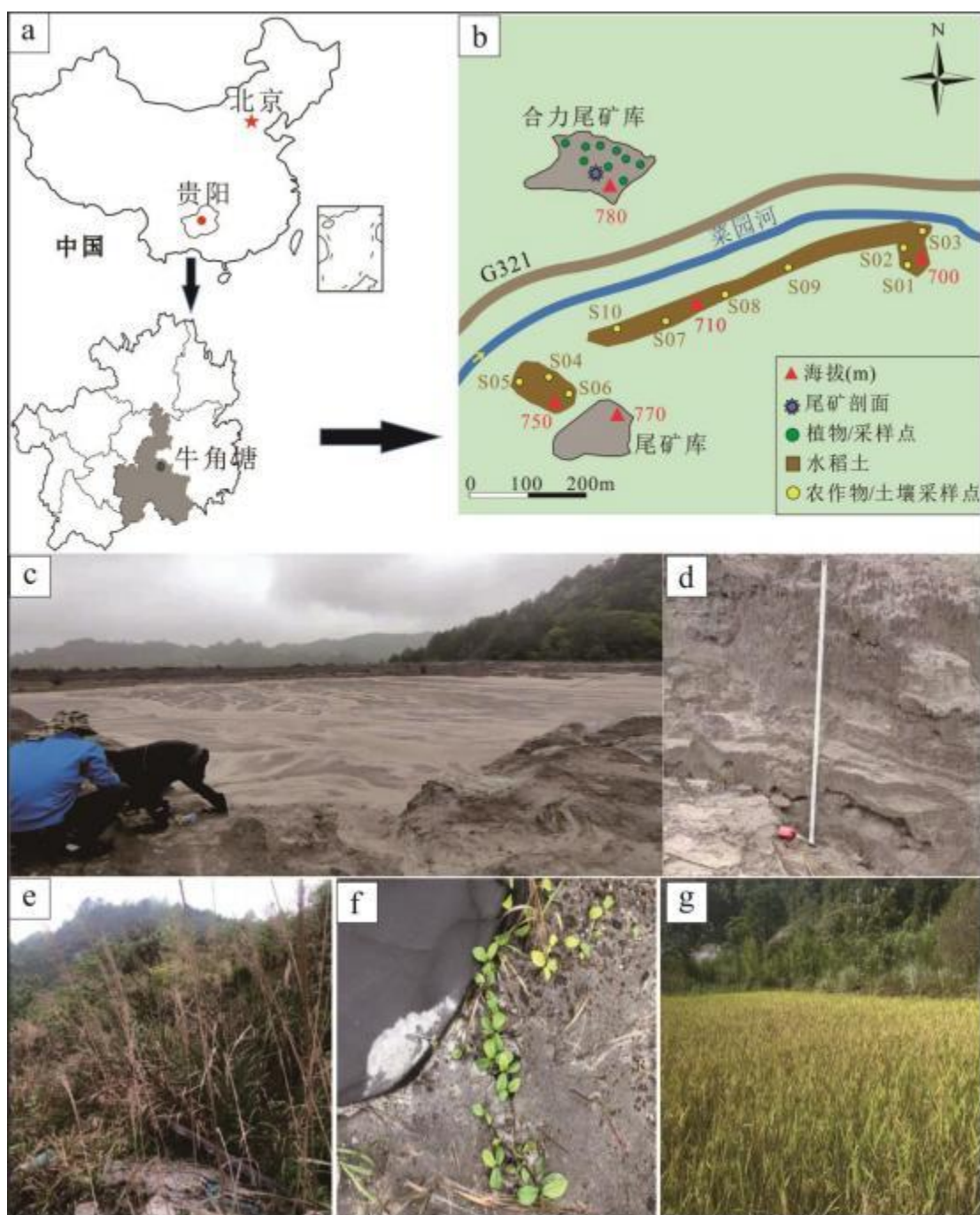


图 4.牛角塘区域样品采集点 (a.牛角塘铅锌矿区地理位置; b.尾矿、土壤和植物采样位置; c.尾矿库; d.尾矿剖面; e.五节芒; f.地果; g.水稻)

3.2 样品处理

从野外采集回来的样品，都需要经过风干、磨细、过筛和装瓶等过程。首先是将采集回来的新鲜土壤和尾矿样品放在塑料布上摊开，并置于室内通风阴干，待样品半干时，应将较大的土块捏碎，在风干后，挑出样品中的石块、结核、植物残渣和根系等。自然风干后的样

品，倒入玛瑙研钵中用木棍磨碎后分别过 10 目、18 目、100 目和 200 目土壤筛，装瓶保存。新鲜植物样品采集回来首先用自来水清洗后，再用去离子水淋洗 1-2 次即可。清洗干净后先将样品在 80-90°C 的烘箱中鼓风烘半小时，再将温度降至 60-70°C 排尽水分。干燥后的样品可用刀片切碎，然后用研钵磨碎后过 200 目尼龙筛，保存在聚乙烯塑料瓶中备用。针对采集的水稻籽粒样品，将其风干并去除杂质和不完整籽粒后，去壳后磨碎过 200 目尼龙筛，装瓶备用。

3.3 分析方法

3.3.1 pH 值测定

取过 10 目尼龙筛的土壤 5g 加入离心管中，以土水比为 1:2.5 的比例加入 25ml 去离子水，在室温下振荡 20 分钟，使土体能够充分散开。静止半小时后使用酸度计（梅特勒托利多 pH 计 FE28）进行测定。

3.3.2 阳离子交换量测定

采用《三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》（HJ 889-2017）进行测定。根据方法首先配制标准曲线，再取 3.5g 过 10 目样品于 100ml 离心管中，加入 50.0ml 三氯化六氨合钴，在 20°C 下振荡 1 小时，后以 4000r/min 离心 10min 后收集上清液，调剂分光光度计波长为 475nm，以水作参比测量吸光度，通过计算得到样品的阳离子交换量。

3.3.3 有机碳测定

采用《重铬酸钾氧化-分光光度法》（HJ 615-2011）进行测定。根据方法首先配制标准曲线。根据规定取 0.400g 和 0.200g 的尾矿和土壤样品分别加入到 100ml 具塞消解玻璃管中，加入 5.0ml 重铬酸钾溶液，摇匀，再缓慢加入 7.5ml 的 1.84g/ml 硫酸，再摇匀。在 135°C 条件下加热 30min，冷却后缓慢加入 50ml 水，最后定容至 100ml 刻线，加塞摇匀。在波长为 585nm 处，以水为参比，测量样品吸光度，根据公式计算得有机碳含量。

3.3.4 粒度分析

称取约 2g 过 100 目的尾矿及土壤样品，采用勺取法用小勺多点（至少四点）取样，使用激光图像粒度粒形分析仪（型号 Bettersize3000Plus，丹东百特仪器有限公司）进行自动测试，全程所用水均使用超纯水。

3.3.5 X 射线粉晶衍射（XRD）分析

将过 200 目尼龙筛的粉末样品均匀固定在试样架上，用配备 Ni 滤波器的 Cu-K α 辐射的 X 射线衍射仪对矿物学进行半定量表征。实验所用 X 射线衍射仪型号为 PANalytical X'Pert

PRO (荷兰帕纳哥公司), 测试扫描类型为连续扫描, 扫描速率为 10°/min, 角度范围在 5-90°, 管电压/电流为 40kV/40mA。

3.3.6 扫描电镜 (SEM) 分析

取少量过 200 目尼龙筛的尾矿样品, 对样品用刮刀在双面导电胶上均匀铺开略微压紧后, 轻叩除去多余的松散样品。然后采用真空镀膜的方式在样品表面喷涂导电膜 (Au、C) 后放入扫描电镜 (日立 HITACHI SU8010), 在电压 20kV, 电流 6.6uA 条件下, 对选择的区域进行观察和分析, 最后得出结果。

3.3.7 土壤和尾矿重金属总量分析

称取过 200 目土壤筛的风干样品约 30mg, 加入 2mL 浓硝酸溶液和 1mL 23mol/L 氢氟酸溶液, 置于电热板上低温过夜。次日置于 185°C 烘箱内反应两天以上。然后将消解溶液转移至 22mL 圆底烧杯, 用 1mL 1mol/L 硝酸溶液清洗消解罐 2 次, 清洗液一并转入烧杯中。将烧杯盖上盖反应数小时后在温度为 110°C 电热板上蒸干。往烧杯中加入 4ml 的 20% 混合酸 (用浓 HCl : 浓 HNO₃ = 4 : 1 配制), 加盖在温度为 130°C 电热板上反应数小时, 冷却后开盖继续在 110°C 电热板上蒸干。蒸干后, 加入 2mL 7mol/L 硝酸溶液, 继续在温度为 100°C 电热板上蒸干, 重复一次。蒸干后, 加入 5mL 1mol/L 硝酸溶液, 盖上瓶盖, 继续在 120°C 电热板上消解过夜。之后取下摇匀, 稀释后用 ICP-MS 测试, 型号为热电 (Thermo Fisher) ICP-MS X2。本次上机溶液含 4 个内标: Rh、In、Re、Bi。全流程和测试过程中使用的国际标样有 W-2a、BHVO-2。

3.3.8 植物重金属总量分析

称取过 200 目尼龙筛的风干植物样品 30-50mg 于 22ml 烧杯中, 并加入 3ml 浓硝酸, 加盖反应 2-4h 时候, 在温度为 120°C 的电热板上反应过夜。次日断电烧杯冷却后, 往烧杯中加入双氧水, 去除有机质。逐渐升温使其完全消解。蒸干后, 加入 5ml 1mol/L 硝酸溶液, 置于电热板反应数小时后备用。稀释后用 ICP-MS 测试, 型号为热电 (Thermo Fisher) ICP-MS X2。

3.3.9 改进的重金属 BCR 法

采集的尾矿中碳酸盐矿物含量高, 在提取过程中若按照以往的步骤操作很难将其完全溶解, 故以 Rauret(1999)提取方法为基础对 BCR 法进行改进, 具体各步骤的方法如下 (图 5)。

(1) 弱酸可提取态 (F1)

a. 尾矿的提取方法: 称取 0.200g 过 200 目土壤筛的风干尾矿样品于 50mL 离心管中, 加入 20mL 0.11mol/L 醋酸溶液, 在 50°C 的温度下振荡 16 小时。后在 4500r/min 下离心 10min,

收集上清液；残渣再加入 20mL 0.11mol/L 醋酸溶液，在 50°C 的温度下振荡 12 小时后离心，收集上清液；残渣再加入 10mL 蒸馏水，振荡 15 分钟，后在 4500r/min 下离心 10min，合并上清液。

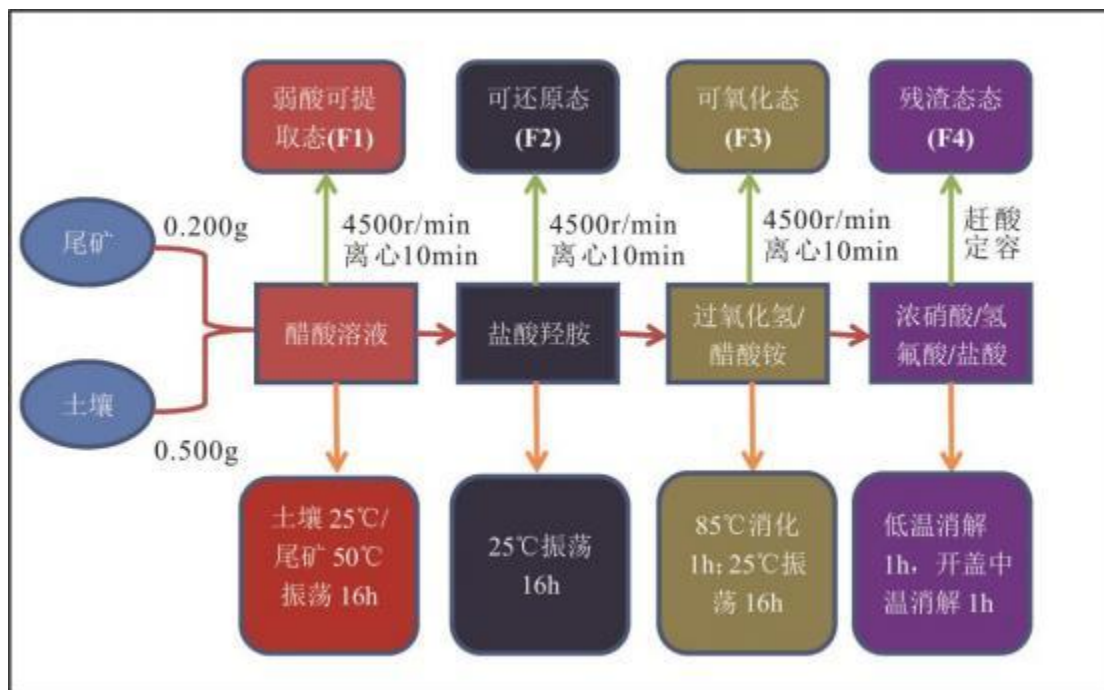


图 5.改进的 BCR 连续提取流程图

b.土壤的提取方法：称取 0.500g 过 200 目土壤筛的风干土样于 50mL 离心管中，加入 20ml 的 0.11mol/L 的醋酸溶液，在 25°C 的温度下振荡 16 小时。后在 4500r/min 下离心 10min，收集上清液，再加入 20mL 蒸馏水，振荡 15 分钟，后在 4500r/min 下离心 10min，合并上清液。

(2) 可还原态 (F2)：在上一步骤提取的离心管中加入 20mL 0.5mol/L 的盐酸羟胺，手动摇动使土样重新悬浮，在 25°C 的温度下振荡 16 小时。后在 4500r/min 下离心 10min，收集上清液，再加入 20mL 蒸馏水，振荡 15 分钟，后在 4500r/min 下离心 10min，收集上清液。

(3) 可氧化态 (F3)：缓慢加入 5mL 8.8mol/L 的过氧化氢溶液到上述离心管中的残留物内，在室温下消化 1 小时，不时的用手摇动。在 85°C 水浴下继续消化 1 小时，然后开盖将体积减少到 1.5mL 一下，再加入 5ml 8.8mol/L 过氧化氢，继续在 85°C 水浴下消化 1 小时，开盖将溶液体积减少到 0.5mL 左右，趁热加入 25mL 浓度为 1.0mol/L 的醋酸铵，在 25°C 的温度下振荡 16 小时。后在 4500r/min 下离心 10min，收集上清液。此过程中尾矿样品所加试剂减半。

(4) 残渣态 (F4): 将上述剩余残渣移至消解罐中, 加入 10mL 浓硝酸、10mL 氢氟酸和 10mL 浓盐酸, 加盖后低温加热 1h, 中温加热 1h 后开盖除硅。当加热至冒白烟后, 加盖分解有机碳, 直至黑色消失, 赶酸至粘稠状。后加水冲洗, 并加入 1mL 硝酸与水体积比为 1:1 的溶液低温加热, 定容至 25mL 后待测。

各形态 Cd 的含量通过 ICP-MS 进行分析, 样品中 Cd 的回收率在 105.9%-108.4% 之间。

3.3.10 数据处理与分析

本次研究主要利用 Excel 2016 和 SPSS statistics 20 软件对数据进行处理, 采用 Corel DRAW 2018 软件进行制图。

第 4 章 都匀牛角塘铅锌矿尾矿—植物重金属迁移特征

为研究都匀牛角塘铅锌矿尾矿—植物重金属的迁移转化机制，论文以牛角塘地区合力尾矿库为研究区域，在区域内采集尾矿及尾矿剖面样品，并在库内采集生长的五节芒、地果和马桑等野生植物，对尾矿的 pH、阳离子交换量、有机碳和粒度等基本理化参数进行测定；并通过对采集处理后的尾矿样品进行 XRD 和 SEM-EDS 分析，掌握尾矿的矿物特征；再通过 ICP-MC 测定尾矿和植物中重金属 Cd、Zn 和 Pb 的含量，利用改进后的 BCR 连续提取法对尾矿中各形态进行提取并用 ICP-MC 测定。结合矿物学特征和 Cd 的形态特征，分析镉的生物有效性、赋存形态和赋存矿物，计算尾矿库中植物的富集系数和转移系数，探索尾矿库中植物对重金属的影响，并结合尾矿的理化参数、植物重金属含量、矿物学特征和重金属形态特征来分析 Cd 的迁移转化，具体结果与分析如下。

4.1 尾矿基本理化参数

4.1.1 pH 值

pH 值是尾矿中重金属迁移的重要影响因素，不同的 pH 值条件下，各重金属浸出速率有所不同（李晓艳，2017；拉毛吉，2019）。合力尾矿库中尾矿的 pH 值如表 6 所示，在尾矿库中随机布点采集的 9 件尾矿样品的 pH 值中，最高值为 8.11，最低值为 7.49，平均值为 7.83，属于中性偏碱性。尾矿剖面的 pH 值中，最大值为 7.81，最低为 7.22，平均值为 7.41，pH 值总体为中偏碱性。可以发现，尾矿样品（T01-T09）和尾矿剖面 PM01（0-10cm）的 pH 值相近，大致都分布在 7.5 以上。在剖面上，随着深度的增加 pH 值有明显的降低趋势，PM02-PM10 样品的 pH 值分布在 7.22-7.45 范围，与表层 PM01 样品相差为 0.36-0.59，表层（0-10cm）的尾矿 pH 高于其下层的尾矿。尾矿 pH 整体偏碱性，这与 Jiang（2022）对喀斯特地区铅锌尾矿库（pH 值为 7.22-8.09）一致，说明喀斯特地区发育的碳酸盐岩对尾矿 pH 值有较大的影响。

在很多的研究中发现，pH 值对重金属的存在形态、迁移转换和污染治理都有着重要的影响（O'Reilly et al., 1997；崔斌，2014）。当 pH 值发生变化时，重金属的形态也会随之发生改变，例如当 pH 值降低时，可氧化态可以转化为弱酸可提取态，增加重金属的生物有效性，从而增加植物对重金属的吸收。可见，pH 值是最直观反应重金属有效态变化的重要参数，不仅控制了植物养分的供应，也决定了土壤/尾矿中重金属的迁移转化过程。土壤 pH 值发生细微的变化也会引起重金属形态或迁移转化有很大的改变。

表 6.尾矿样品及尾矿剖面样品 pH 值

样品编号	类型	pH 值
T01	尾矿样品	8.11
T02	尾矿样品	7.75
T03	尾矿样品	7.92
T04	尾矿样品	7.75
T05	尾矿样品	7.75
T06	尾矿样品	7.92
T07	尾矿样品	7.89
T08	尾矿样品	7.49
T09	尾矿样品	7.93
PM01	剖面 0-10cm	7.81
PM02	剖面 10-20cm	7.44
PM03	剖面 20-30cm	7.32
PM04	剖面 30-40cm	7.40
PM05	剖面 40-50cm	7.45
PM06	剖面 50-60cm	7.22
PM07	剖面 60-70cm	7.40
PM08	剖面 70-80cm	7.32
PM09	剖面 80-90cm	7.41
PM10	剖面 90-100cm	7.32

4.1.2 阳离子交换量

阳离子交换量（CEC）与土壤/尾矿中重金属的容量有着密切的关系，阳离子交换量表示土壤/尾矿吸附的阳离子总量，体现出尾矿吸附阳离子的能力（蔡祖聪，1988）。尾矿中的阳离子交换量如图 6-a 所示，其中最高值为 3.94cmol/kg，最低值为 0.52 cmol/kg，平均值为 1.79cmol/kg，尾矿的 CEC 非常低。而影响阳离子交换量的因素有很多，包括胶体、pH、土壤质地和速效钾含量等，最主要的因素是土壤胶体（于耀泓，2022）。土壤胶体可以分为有机胶体和无机胶体，有机胶体主要是腐殖质的含量；无机胶体包括各种类型的黏土矿物。在

铅锌尾矿中本身含有较多的有毒有害等重金属物质，具有较强的毒害作用，因而极少的动植物能在其中生长繁殖；并根据后面第 3.2 节的矿物表征来看，尾矿中几乎不含有粘土矿物，证明尾矿中的有机或无机胶体含量本身就很少。另外，由于胶体带负电，而 CEC 是交换性盐基（钾、钙、钠、镁、铝等）的总量，当尾矿中矿物发生氧化分解时，形成的水解态重金属会与交换性盐基在表面形成络合物的时候产生竞争机制，从而使仅有的少量胶体被重金属所占据，故尾矿中的 CEC 含量很低。

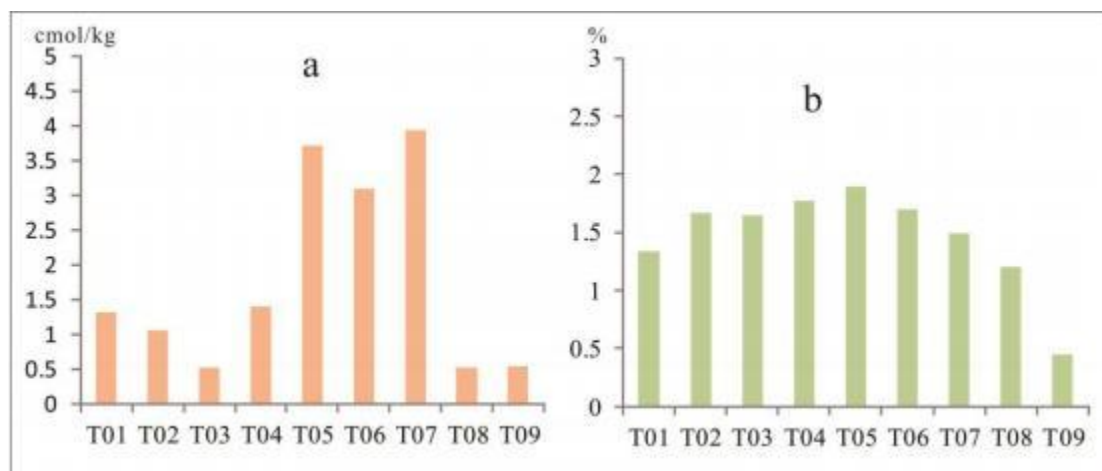


图 6.尾矿阳离子交换量和有机碳含量 (a.尾矿样品阳离子交换量 b.尾矿样品中有机碳含量)

4.1.3 有机碳

有机碳表示土壤里面含碳有机物的总和，主要用来衡量土壤肥力。有机碳的组成主要包括动腐殖质、植物残体和微生物体碳量（张维理，2020）。尾矿中的有机碳含量如图 6-b 所示，最高含量为 1.90%，最低含量为 0.45%，平均为 1.46%。表明尾矿中有机物质含量极少，尾矿库的极端环境很难让一般动植物在其中存活。有研究认为尾矿中重金属易与有机碳中的活性功能团发生吸附配位形成有机-金属络合物，从而使有机碳组分发生变化，造成有机碳的分解和流失（李强，2014；Dumatetal.,2006）。并且不同的重金属之间产生的联合效应有明显降低有机碳稳定性的效果（栾兆坤，1993），故造成尾矿中有机碳含量较低的另一原因可能是由于重金属含量较高。另外，从图 4-a 和 4-b 我们可以直观地发现，尾矿中阳离子交换量和有机碳并没有很好的相关性 ($r=0.44$)，也证明在有机质极度缺乏的尾矿中存在较多的重金属离子影响尾矿的阳离子交换量，使其与有机碳没有显著相关性。

4.1.4 粒度

尾矿的颗粒大小及分布对尾矿的物理化学特性有着重要的影响（刘焕，2018）。合力尾矿库中尾矿颗粒的粒径范围分布如表 7 所示，并选取具有代表性样品的粒度分布图（图 7）。

在这里 D10 表示的是颗粒累积分布为 10%的粒径，即小于该粒径的颗粒体积含量占全部颗粒的 10%；D50 为颗粒累积分布为 50%的粒径，即大于它的颗粒和小于它的颗粒各占 50%；D90 则是颗粒累积分布为 90%的粒径，即小于此粒径的颗粒体积含量占全部颗粒的 90%。根据颗粒的分布计算，并按照中国土壤质地分类划分，尾矿样品中粘粒为 1.4%，粗粉粒约为 55.7%，砂粒约为 29.4%，属于砂粉级别。尾矿 D10 的平均值为 7.87 μm ，D50 平均值为 32.94 μm ，D90 平均值为 71.19 μm ，根据《尾矿设施设计规范》规定，合力尾矿库中尾矿为粉性尾矿。尾矿粒度较小，易随风随水发生迁移，并且颗粒越小其比表面积越大，越容易吸附较多重金属(Qian et al., 1996)。但也有研究认为大粒度的尾矿移动性更差，更容易在表面形成氧化膜，从而吸附更多的重金属 (Singh, 1999)。

表 7.尾矿的粒度值

样品编号	D10 值(μm)	D50 值(μm)	D90 (μm)
T01	15.65	43.57	83.05
T02	8.62	37.27	81.56
T03	7.75	32.38	69.84
T04	13.86	42.48	89.27
T05	5.44	32.92	69.97
T06	4.03	25.09	60.08
T07	4.16	27.11	63.00
T08	5.29	26.15	57.33
T09	6.04	29.52	66.61

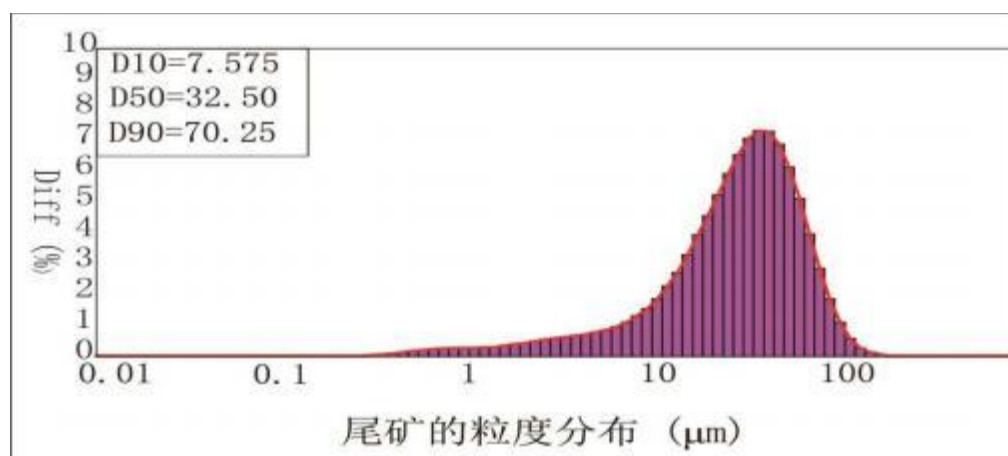


图 7.尾矿颗粒大小的粒径分布图

4.2 矿物特征

4.2.1 XRD 矿物鉴定

取经处理后的牛角塘铅锌矿尾矿样品进行 XRD 检测，检测所得到的结果通过 Jade 和 SPSS 软件绘制得到尾矿图谱（图 8 和图 9）。根据图谱中矿物对应的峰值可知，尾矿中的主要矿物成分包括白云石、石英、黄铁矿，此外在部分样品中（T05、T06 和 T07）也存在有高岭石和蒙脱石。尾矿剖面中的主要矿物同样为白云石、石英和黄铁矿。白云石为碳酸盐矿物，在喀斯特地区常见，属于牛角塘地区铅锌矿矿体中常见的伴生矿物；黄铁矿属于硫化物矿物，属于矿石矿物，在铅锌矿矿体中含量较多（叶霖，2005；崔苗，2022），在自然条件下易氧化分解形成铁的氧（氢氧）化物，并产生酸；而高岭石和蒙脱石为主要的粘土矿物。值得注意的是，在所有的尾矿样品中（图 8 和 9），白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 都以丰相的形式存在。黄铁矿的峰值强度显示黄铁矿的存在但数量较少，并且未检出独立的铅锌矿物，可以认为尾矿中的硫化物矿物主要是黄铁矿。

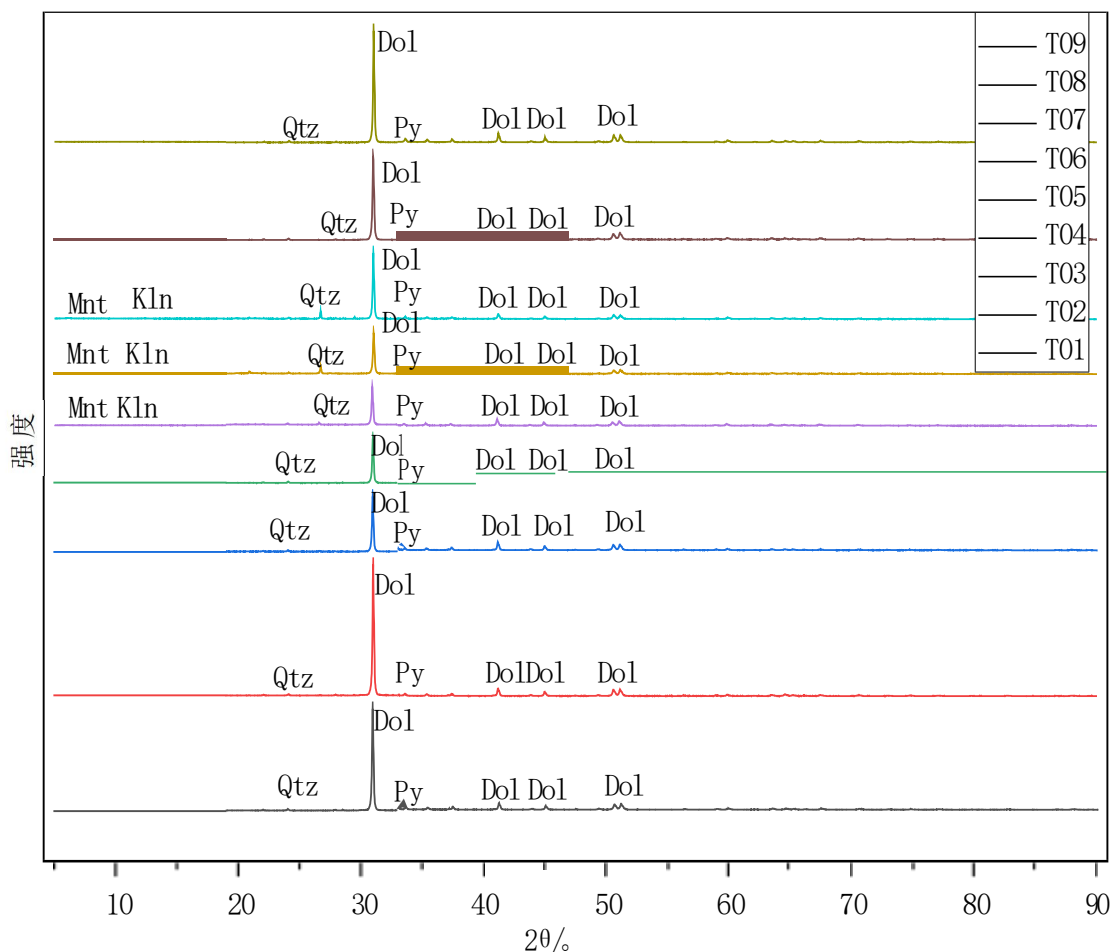


图 8. 表层尾矿样品 XRD 图谱

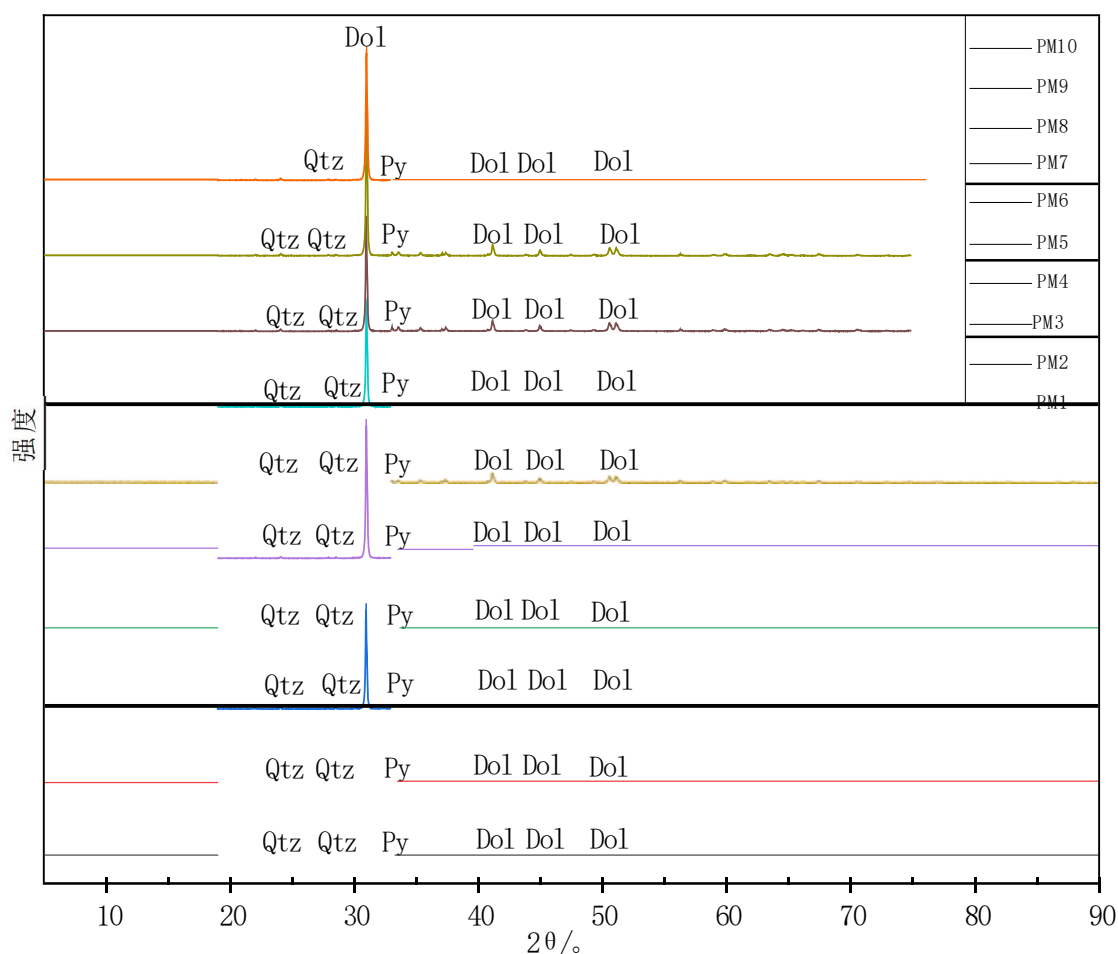


图 9. 尾矿剖面样品 XRD 图谱

根据图谱并通过 Jade 软件计算尾矿中各矿物的含量如表 8 所示。数据显示表层中尾矿白云石 (74.6-94.3%) 含量最高, 平均含量达到了 87.8%; 其次为石英 (3.0-15.5%), 平均含量 7.1%; 黄铁矿 (1.7-4.3%) 在所有尾矿中都存在, 平均含量为 2.9%, 在部分尾矿样品中检测出少量的高岭石 (1.1%-3.4) 和蒙脱石 (2.6-3.2%)。在尾矿剖面中, 白云石含量 (79.5-89.6%) 同样占绝对优势, 平均值为 85.1%; 石英的含量在 5.1-11.0%, 平均含量为 7.8%; 黄铁矿的含量为 5.3-9.6%, 平均值为 7.11%。在尾矿的剖面上, 白云石的含量从表层往下呈逐渐增多的趋势, 而石英和黄铁矿则相反, 表层的石英和黄铁矿含量明显高于深部和底部, 大致呈现出从上往下递减的趋势。尾矿剖面中未发现高岭石和蒙脱石。在自然条件下, 白云石易发生分解, 进而导致表层中的白云石含量较深部较少。另外由于在矿山酸性废水的渗透作用下, 可能导致深部的黄铁矿更快被氧化, 从而导致尾矿上层土壤中黄铁矿的含量高于下层土壤。

表 8.尾矿中各矿物组成所占百分比 (%)

样品编号	白云石	石英	高岭石	黄铁矿	蒙脱石	伊利石
T01	93.4	4.5	0	2.1	0	0
T02	94.3	4.0	0	1.7	0	0
T03	92.7	3.0	0	4.3	0	0
T04	85.6	11.1	0	3.3	0	0
T05	83.0	6.8	3.4	3.6	3.2	0
T06	74.6	15.5	3.3	3.4	3.2	0
T07	83.0	9.7	2.5	2.2	2.6	0
T08	92.9	5.0	0	2.1	0	0
T09	90.7	4.5	1.1	3.7	0	0
PM01	83.6	8.4	0	8.0	0	0
PM02	79.5	11.0	0	9.6	0	0
PM03	83.6	9.1	0	7.3	0	0
PM04	85.3	7.5	0	7.2	0	0
PM05	84.4	8.3	0	7.3	0	0
PM06	83.4	9.4	0	7.2	0	0
PM07	86.1	7.0	0	6.9	0	0
PM08	86.6	6.7	0	6.7	0	0
PM09	88.7	5.7	0	5.6	0	0
PM10	89.6	5.1	0	5.3	0	0

4.2.2 SEM 矿物鉴定

SEM 元素映射结果证实了尾矿样品中白云石和黄铁矿的主导地位(图 10)。S、Fe、Zn、Pb 元素映射分布的一致性和 S、Fe 的主导地位表明硫化物主要为黄铁矿，SEM 分析未检测到独立的 Cd、Zn、Pb 矿物(如硫镉矿(CdS)、闪锌矿(ZnS)和方铅矿(PbS))。能谱分析(EDS)显示了尾矿中元素原子所占百分比，其中氧(O)为 64.67%，镁(Mg)为 9.88%，硫(S)为 6.99%，钙(Ca)为 11.30%，铁(Fe)为 6.56%，锌(Zn)为 0.36%，镉(Cd)为 0.01%，铅(Pb)为 0.23%。EDS 结果也证实尾矿中含有较高的白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)和黄铁矿(FeS)等矿物。

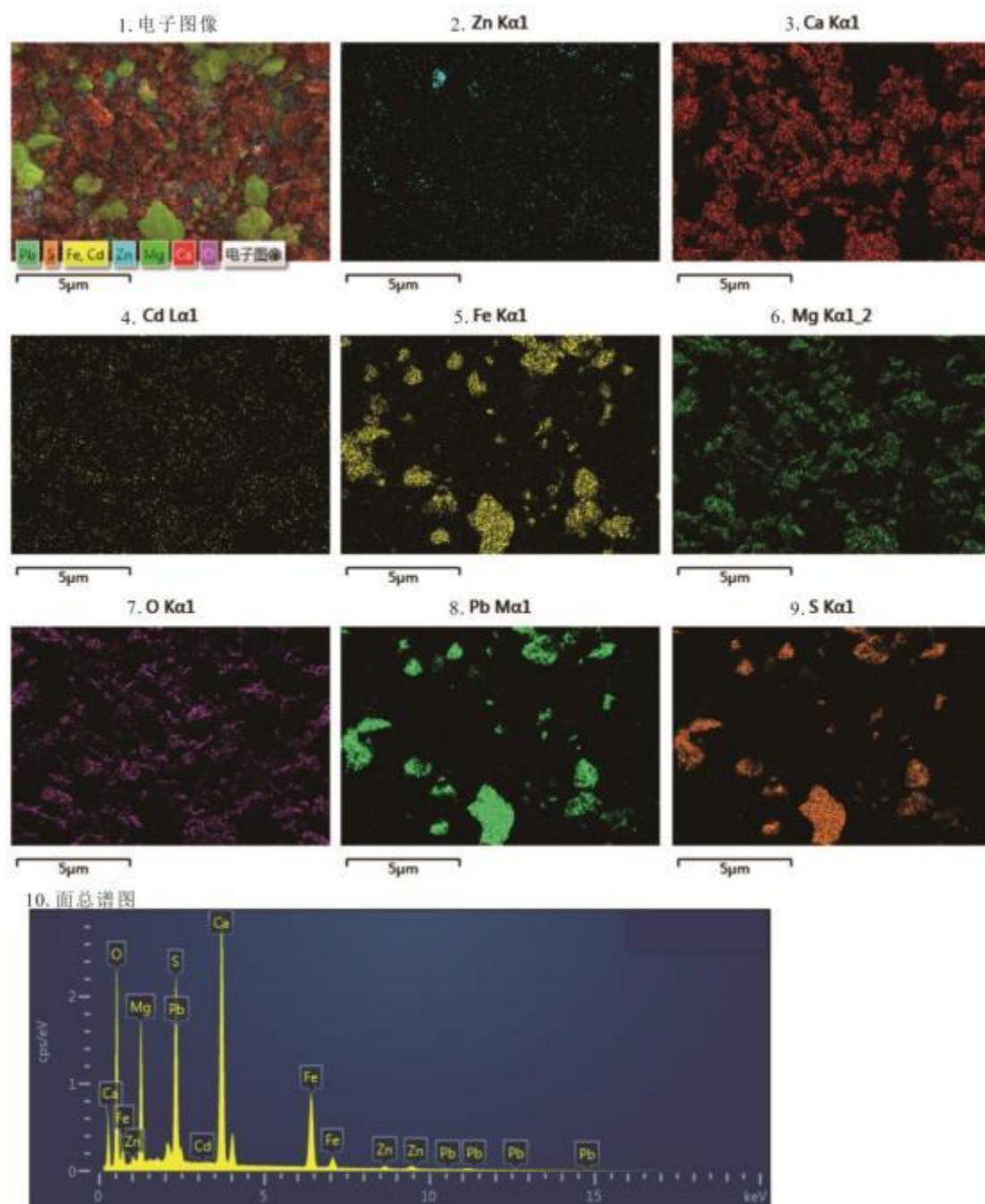


图 10.尾矿样品扫描电镜和能谱分析图（1.尾矿的电子图像；2-9 分别为 Zn、Ca、Cd、Fe、Mg、O、Pb 和 S 元素的镜下分布图； 10.尾矿的面总谱图）

4.3 尾矿中重金属含量

4.3.1 尾矿剖面重金属含量

牛角塘铅锌尾矿剖面中各层重金属含量如表 9 所示。剖面深度为 0-100cm，按照间距 10cm 为单位，共采集 10 件样品。其中 Zn 的最大值出现在 PM02 为 8010mg/kg，最小值出

现在 PM10 为 3010mg/kg, 平均值为 5063mg/kg; Cd 的最大值出现在 PM02 为 129mg/kg, 最小值出现在 PM10 为 34.8 mg/kg, 平均值为 73.4 mg/kg; Pb 的最大值出现在 PM02 为 623 mg/kg, 最小值出现在 PM10 为 140 mg/kg, 平均值为 361 mg/kg。在尾矿剖面上, 重金属 (Zn、Cd 和 Pb) 含量的最大值总是出现在表层 10-20cm 的 PM02 上, 而最小值总是出现在底层 90-100cm 的 PM10 上, 具有较好的规律性。

表 9.尾矿剖面上重金属含量

深度 (cm)	样品编号	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0-10	PM01	5780	96.5	570
10-20	PM02	8010	129	623
20-30	PM03	6390	86	393
30-40	PM04	6150	91.1	454
40-50	PM05	4970	75.6	438
50-60	PM06	4690	74.3	255
60-70	PM07	3310	47	268
70-80	PM08	3720	50.7	256
80-90	PM09	4600	58.8	217
90-100	PM10	3010	34.8	140

根据尾矿剖面各重金属含量分布图 (图 11), 从图中可以看出 Zn、Cd 和 Pb 的含量从浅到深的变化趋势基本一致, 随着剖面深度的增加, 重金属的含量也大致呈现出由高到低的改变, 在 Boussen (2013) 等人对 Jalta 尾矿库研究过程中也发现尾矿剖面中的重金属含量随着深度的增加而有所减少。一般情况下, 尾矿中的重金属会随着深度的增加而降低, 但随着堆积时间不断地推移, 在经过几十年或几百年后, 下层可溶性重金属含量会越来越高 (吴攀, 2002)。合力尾矿库由于使用时间不长, 采样时上层尾矿也并未覆土, 同样出现上层尾矿中重金属含量普遍高于下层的情况。然而, 重金属在垂直方向上的移动, 除了受到时间因素影响外, 还受 pH、动植物和重金属本身特性的影响 (崔斌, 2014)。在尾矿剖面上 pH 值随着深度增加有降低趋势, 重金属在 pH 降低时更容易被溶解释放出来, 所以出现重金属含量随深度增加而减少的情况, 但不是主要因素。在深度 10-20cm 出现了重金属含量的最大值, 可能是由于表层土壤更易发生氧化分解而迁移转化, 从而导致 0-10cm 层的含量低于 10-20cm

层，在陈璐（2016）的研究中也发现，表层土壤较下层的土壤中重金属更容易浸出而发生迁移。在 80-90cm 出现一个重金属含量值的增大，则是由于尾矿在堆积过程中可能出现的淀积层，尾矿中的重金属又受到降雨和酸性矿山排水的影响向下渗透，并且尾矿本身具有一定的阻断作用，从而使重金属在这个范围内得到累积，导致其含量高于上下两层。

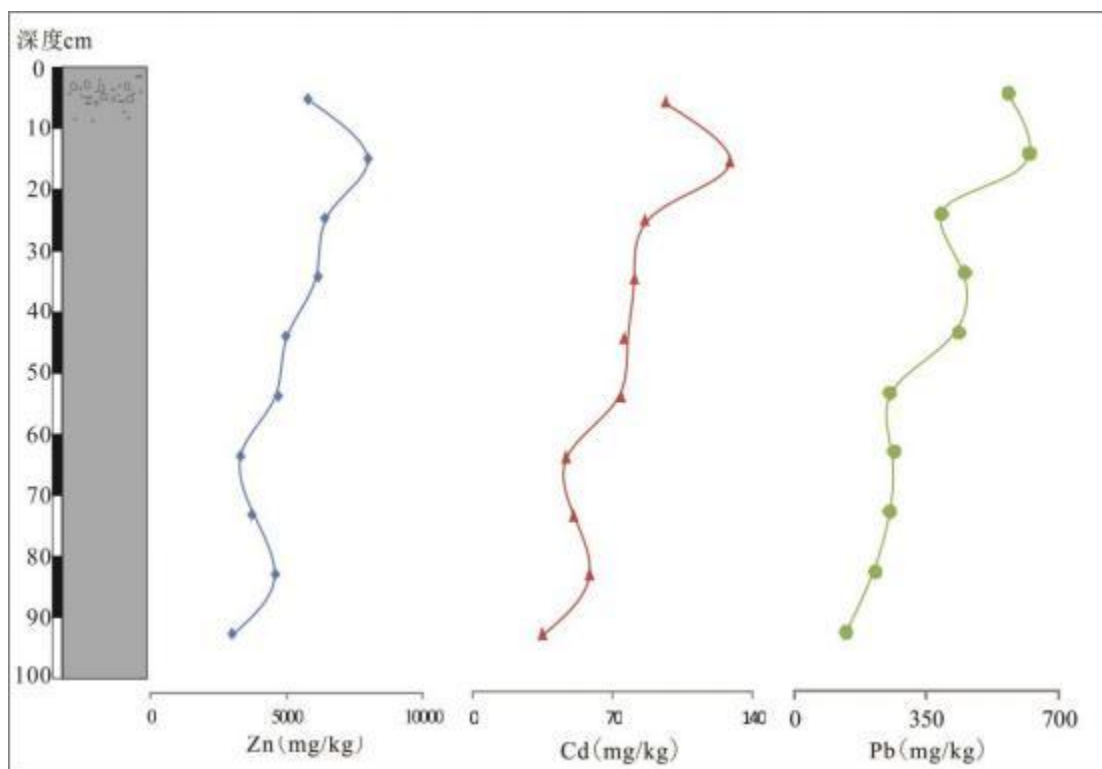


图 11.尾矿剖面上 Zn、Cd 和 Pb 含量变化趋势图

4.3.2 尾矿表层重金属含量

按照随机布点法在尾矿库中采集 9 件表层尾矿样品的重金属含量如表 10 所示。其中，Zn 含量最高值为 4140mg/kg，最低值为 1600 mg/kg，平均值为 2668 mg/kg；Cd 含量最高值为 55.1 mg/kg，最低值为 24.7 mg/kg，平均值为 37.5 mg/kg；Pb 含量最高值为 311 mg/kg，最低值为 109 mg/kg，平均值为 215 mg/kg。由于尾矿库中的重金属极易在自然条件下发生迁移，如果处理不当，其中的重金属会对周边环境带来污染。牛角塘铅锌尾矿的 Cd 含量与突尼斯北部典型的 MVT 铅锌矿区 Jalta 尾矿的 Cd 含量(55 mg/kg)相当，锌含量也在同一个数量级，而在对 Jalta 尾矿研究中发现，该尾矿库已经引起周边种植的小麦籽粒中重金属含量超标(Boussenet al., 2013)。同理推测，牛角塘铅锌尾矿库中 Cd、Pb 的含量都很高，在自然条件下，极有可能发生形态的转化形成有效态重金属和以尾矿颗粒的形式迁移至周边的农田中，从而引起周边农作物的食品安全问题。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/478143027012006025>