

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.024



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



锑矿废渣模拟酸雨淋溶重金属 Sb、As、Hg 淋溶释放规律

周赛军¹, 王余心¹, 邓新平², 邓仁健¹, 汪建群¹, 任伯帜¹

(1. 湖南科技大学 土木工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南省地质矿产勘查开发局 402 队, 长沙 410014)

摘要:为了全面系统地研究锑矿废渣中重金属的淋溶释放规律,以湖南省冷水江锡矿山锑矿的锑矿废渣为研究对象,通过对锑矿废渣的消解试验与半动态淋溶试验,测定锑矿废渣与淋溶液中重金属的含量,分析锑矿废渣淋溶液中 Sb、As、Hg 淋溶释放规律。结果表明:锑矿废渣中重金属含量较高,除 Pb 以外,其余重金属均超《土壤环境质量农用地土壤风险管控标准》(GB 15618—2018)的风险筛选值($\text{pH} \leq 5.5$),重金属含量均超湖南省土壤背景值;锑矿冶炼渣在模拟酸雨淋溶下重金属析出浓度在第 2~3 天达到峰值,锑矿废石与锑矿尾砂淋溶一天后就达到峰值,锑矿废渣重金属累计析出量均为锑矿冶炼渣>锑矿尾砂>锑矿废石;锑矿废渣重金属的累计淋出量与模拟酸雨累计淋出量之间呈二次函数关系。

关键词:锑矿废渣;模拟酸雨;重金属;淋溶释放

中图分类号: X753

文献标志码: A

文章编号: 2096-6717(2022)03-0168-09

Release law of Sb, As, and Hg in antimony mine wastes under simulated acid rain

ZHOU Saijun¹, WANG Yuxin¹, DENG Xinping², DENG Renjian¹, WANG Jianqun¹, REN Bozhi¹

(1. School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, P. R. China;

2. 402 Geological Prospecting Party, Changsha 410014, P. R. China)

Abstract: This paper takes the antimony mine wastes from Xikuangshan (XKS) Antimony Mine in Lengshuijiang City, Hunan Province as the research object, and studies the leaching and releasing regularity of heavy metals from antimony mine wastes comprehensively and systematically. The content of heavy metals in antimony mine wastes and leaching solution was determined through the digestion test and semi-dynamic leaching test, and the release regularity of Sb, As and Hg in antimony mine wastes leaching solution was analyzed. The results show that the concentration of heavy metals in antimony smelting slags is relatively high. Except Pb, the concentration of heavy metals in all the three kinds of antimony mine wastes exceeds the risk screening value of *Standard for Risk Control of Soil Pollution in Agricultural Land of Soil Environmental Quality* (GB 15618-2018); the concentration of Sb, As and Hg in antimony mine wastes exceeds the standard background value of soil in Hunan Province. The leaching concentration

收稿日期: 2021-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(41973078); 湖南省教育厅资助科研项目(20K052)。

作者简介: 周赛军(1975-), 男, 副教授, 博士, 主要从事重金属废水处理研究, E-mail: sjzhou@hnust.edu.cn.

Received: 2021-01-07

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 41973078); Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (No. 20K052)

Author brief: ZHOU Saijun (1975-), associate professor, PhD, main research interest: heavy metal wastewater treatment, E-mail: sjzhou@hnust.edu.cn.

of Sb, As and Hg in antimony smelting slags reached the maximum in 2-3 days of simulated acid rain leaching, and the leaching concentration of Sb, As and Hg in antimony ore waste rocks and antimony ore tailings reached the maximum on the first day of leaching, the antimony mine wastes from which the amount of heavy metals can be precipitated from the most to the least is in the following order: Antimony smelting slags > antimony ore tailings > antimony ore wastes. There is a quadratic function relationship between the cumulative leaching amount of heavy metals from antimony mine wastes and the cumulative leaching amount of simulated acid rain. The experimental results will provide some theoretical support for the prevention and control of soil-groundwater pollution by antimony mine wastes.

Keywords: antimony mine wastes; stimulated acid rain; heavy metals; leaching release

重金属的开采与冶炼给环境带来了严重污染,已引起研究人员的广泛关注,金属矿石的开采、选矿、冶炼产生大量的废渣(采矿废石、尾砂、冶炼渣),不仅占用了矿区周围大片土地,而且废渣中大量有毒有害重金属元素也会在降雨淋溶作用下释放出来,造成周围持久性环境污染^[1-6]。中国作为世界上最大的产锑国,每年锑的产量占到全球锑总量的80%^[7]。湖南锡矿山锑矿(世界上唯一的超大型锑矿),年均锑产量占到全球总量的25%,至今锡矿山锑矿的开采和冶炼已超过120 a,长期、大规模的锑矿采、选、冶所产生的锑矿废渣长期暴露于地表环境中,含锑矿物在地表径流、雨雪下渗等作用下不断向周围环境释放锑等有害元素,对环境和人体造成危害^[8-10]。过量锑进入人体后会引发肝脏、皮肤、呼吸道与心血管等疾病,甚至有致突变与致癌的风险^[11-12],锑已被美国环境保护局^[13]及欧盟^[14]列为优先控制污染物。

目前,相关研究主要集中在锑矿废渣对周围环境(土壤、水体、空气、动植物)的影响方面,而对锑矿废渣在雨水淋溶作用下重金属淋溶析出与释放规律等方面研究较少。基于此,笔者以湖南锡矿山锑矿废渣为研究对象,模拟酸雨进行半动态淋溶试验,对锑矿废渣中重金属离子(Sb、As、Hg)的溶出释放特征及其机制进行研究,以期为锑矿废渣的排放、堆存和锑矿废渣的重金属污染控制及环境监管提供理论支持。

1 试验样品

试验所用锑矿废渣采自湖南省冷水江市锡矿山锑矿区:锑矿废石采自北矿附近的废石堆放区,浮选尾砂采自南矿株木山附近的尾砂坝,冶炼渣采自南矿的叁玖冶炼厂冶炼渣堆场。3种锑矿废渣均采用蛇形采样法,每种废渣均由20个样点混合而成,所

采集的样品见图1。采回的锑矿废渣样品在实验室自然风干,将锑矿废石、锑矿冶炼渣、锑矿尾砂在粉碎机(XMQ $\phi 240 \times 90$,江西赣冶)中研磨至粒径小于2 mm与0.15 mm两种样品存储备用。

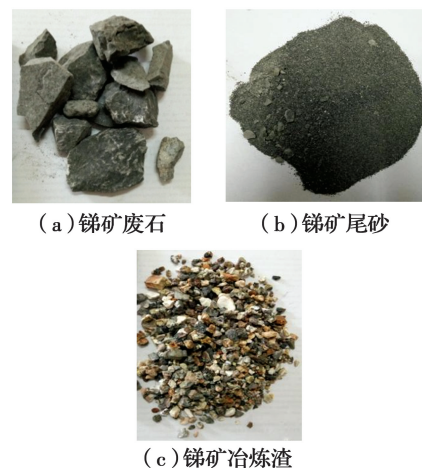


图1 锑矿废渣

Fig. 1 Antimony mine wastes

2 试验方法

2.1 试验仪器和试剂

试验主要仪器有自制半动态淋溶装置(蠕动泵、淋溶柱、淋溶液收集装置,淋溶柱高40 cm、直径5 cm,见图2),氢化物-原子荧光光谱仪(AFS-9700,北京海光),烘箱(202-00T,上海力辰科技),pH计(PB-10,赛多利斯,德国),超纯水机(LBY-20,重庆奥文),HNO₃、HF、H₂O₂采用优级纯(上海国药集团),所有器皿使用前在10%的硝酸溶液中浸泡48 h,然后用超纯水冲洗干净并烘干备用。

2.2 锑矿废渣中重金属元素的测定

锑矿废渣中重金属元素在废渣消解后用AFS-9700进行测定。具体方法如下:准确称取5份粒径小于0.15 mm的锑矿废渣(锑矿废石、尾砂、冶炼渣)样品0.1 g置于聚四氟乙烯消解罐中,空白样一

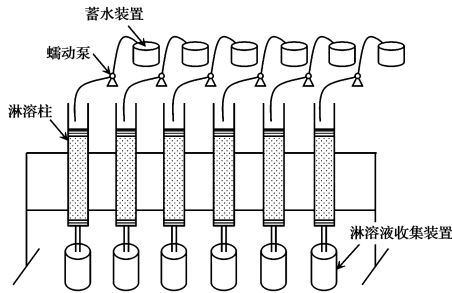


图 2 半动态淋溶试验装置

Fig. 2 Experimental equipments in semi-dynamic leaching experiment

个,各加入 5 mL 浓 HNO_3 和 0.5 mL HF,置于烘箱中,于 170°C 消解 12 h,待冷却后加入 1 mL 30%的 H_2O_2 ,反应 30 min 后加入 5% 硝酸溶液 10 mL,用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯膜注射式过滤器进行过滤,过滤液用超纯水定容至 50 mL,于 4°C 保存,用 AFS-9700 测量重金属元素 (Sb、As、Hg、Pb、Cd、Zn) 含量。

微量元素在锑矿废渣中的存在形态非常复杂,所含矿物及其分布状况对锑矿废渣半动态淋滤过程中微量元素的析出会产生影响,采用在 Tessier 等^[15]连续提取法基础上改进的提取方法^[16]对锑矿冶炼渣中重金属元素 (Sb、As、Hg) 的各种赋存状态进行提取,并用 AFS-9700 进行测定。

2.3 锑矿废渣半动态淋溶试验与相关分析测定

通常情况下,固体废渣中无机污染物的析出研究主要通过静态浸泡试验来完成。然而,实际上固体废渣大多数情况下并非完全被水所浸泡。因此,采取干湿交替的半动态淋溶试验来研究锑矿废渣中重金属 Sb、As、Hg 的析出情况。

湖南省冷水江市为全国硫酸型酸雨控制区,全年降雨的 pH 值范围在 4.06~6.36 之间,pH 值加权平均值为 4.98^[17],根据冷水江市的酸雨类型,用体积比为 3:1 的浓硫酸与浓硝酸混合后^[18]与 NaOH 调节配制成 pH 值为 4.98 的模拟降雨。依据锡矿山锑矿 19 a(1995—2013 年)月平均降雨量值,扣除实际降雨地表径流 30% 的损失,确定半动态模拟酸雨 1 a(每天的淋溶体积代表一个月的雨量)的淋溶液体积,如表 1 所示。各淋溶柱底部装入用 5% 的 HNO_3 浸泡后的石英砂 5 cm 后再铺设两层定量滤纸,再装入锑矿废渣(粒径小于 2 mm)样品 0.5 kg,摇实。半动态试验之前,在淋溶柱内加入 0.5 L 超纯水,使锑矿废渣饱和,从第 2 天开始,用蠕动泵以

50 mL/h 的速度进行模拟酸雨淋溶,待前一次淋溶液淋溶完后干燥至下一日继续淋溶,试验总共进行 12 个循环,即 12 个半天的动态淋溶和 12 个半天的自然干燥,每日定时从淋溶柱底部收集淋溶液后立即测定其 pH 值,并将淋溶液过滤后用 AFS-9700 测定重金属 Sb、As、Hg 的含量。

表 1 半动态模拟酸雨试验降雨分布

Table 1 Distribution of semi-dynamic simulated rainfall

月份	降雨量/ mm	降雨量折算 体积/ mL	月份	降雨量/ mm	降雨量折算 体积/mL
1	69.0	95	7	143.6	197
2	71.5	98	8	134.9	185
3	117.6	162	9	75.4	104
4	162.7	224	10	80.3	110
5	228.9	315	11	72.3	99
6	235.8	324	12	52.2	72

2.4 质量控制

在分析过程中,为确保数据的精确性和测试仪器的稳定性,对来自国家标准物质中心土壤标准参考物质 (GBW07406) 与渣样以同样的方法消解,并进行测量,标准参考物质 Sb、As、Hg、Pb、Cd、Zn 测试回收率分别为 95%~106%、94%~107%、94%~104%、97%~105%、95%~104%、95%~106%。同时,在每批次分析样品中添加试剂空白,并将 20% 的样品进行重复测定,重复测定的相对标准偏差 (RSD) 小于 10%。

3 结果与分析

3.1 锑矿废渣中重金属含量及赋存状态

锑矿废渣样品中重金属含量的分析结果见表 2。从锑矿废渣中各重金属的含量来看,锑矿尾砂中 Sb、Hg、Cd 的含量高于锑矿废石中的含量,而 As、Pb、Zn 的含量低于锑矿废石,造成这种现象的原因可能是在锑矿尾砂选矿(浮选)过程中加入了有机药剂,改变了其元素的赋存状态^[19]。此外,锑矿冶炼渣中 Sb、Hg、Pb、Zn 的含量比锑矿废石、锑矿尾砂中的含量高,可能与锑矿冶炼过程中加入的化学药剂发生化学反应有关^[20]。与《土壤环境质量农用地土壤风险管控标准》(GB 15618—2018)^[21] 的风险筛选值 ($\text{pH} \leq 5.5$) 相比,3 种锑矿废渣中重金属浓度除 Pb 外均超过风险筛选值,尤其是锑矿废渣中 As 的平均浓度是筛选值的 36.5 倍,Hg、Cd 的平均浓

度分别是风险值的 6.2 倍与 6.0 倍, Zn 的平均浓度是风险值的 3.3 倍。可见, 锑矿废渣堆放在自然环境中, 如果没有采取必要的防治措施, 将会对废渣周围环境带来严重的污染。与湖南省土壤背景值^[22]相比, 锑矿废渣 6 种重金属均超标, 3 种废渣中 Sb

平均值超标 969 倍, As 超标 78 倍, Hg 超标 35 倍, Pb 超标 1.5 倍, Cd 超标 23 倍, Zn 超标 7 倍, 特别是锑矿冶炼渣中 Sb 超标高达 1 338 倍, 因此, 锡矿山锑矿区周围土壤由采、选、冶产生的废渣所带来的重金属污染必须引起相关部门的高度重视。

表 2 锑矿废渣中重金属含量
Table 2 Heavy metal content in antimony slag

样品类型	mg · kg ⁻¹					
	Sb	As	Hg	Pb	Cd	Zn
锑矿废石	1 806.21	1 277.64	1.44	46.24	1.67	616.91
锑矿冶炼渣	3 988.24	928.65	4.62	59.18	1.61	778.57
锑矿尾砂	2 865.59	1 082.17	3.27	19.63	2.15	590.49
M	2 886.68	1 096.15	3.11	41.68	1.81	661.99
S		30	0.5	80	0.3	200
B	2.98	14	0.09	27	0.079	95
E ₁		36.5	6.2	0.5	6.0	3.3
E ₂	969	78	35	1.5	23	7

注: M 为平均值; S 为《土壤环境质量农用地土壤风险管控标准》(GB 15618—2018) 的风险筛选值 (pH ≤ 5.5); B 为湖南省土壤背景值; E₁ 为重金属含量超过风险筛选值的倍数, E₁ = M/S; E₂ 为重金属含量超过湖南省土壤背景值的倍数, E₂ = M/B。

根据锑矿废渣改进型 Tessier 顺序提取结果 (表 3) 可知, 废渣中残渣态重金属平均值所占比例最大, Sb、As、Hg 分别占总量的 67.91%、58.85%、85.37%, 且主要以硅酸盐的形式存在于矿物中, 在表生环境下比较稳定, 属于生物惰性态^[23]; 重金属可交换态与碳酸盐结合态属于生物易利用态, 锑矿废渣中 Sb、As、Hg 的可交换态与碳酸盐结合态分别占总量的 8.84%、0.72%、6.44%, 相比残渣态, 比例

较小, 但锑矿废渣中的 Sb、Hg 等在雨、雪淋溶作用下析出的比例较大且元素毒性也较强。此外, 锑矿废渣中重金属的赋存形态并非一成不变, 在自然环境 (风化、酸雨、微生物) 与人为因素的双重作用下, 重金属元素有可能从生物惰性态、生物中等可利用态向生物易利用态转变^[24], 因此, 锑矿废渣带来的重金属污染不容小觑。

表 3 锑矿废渣中重金属形态

Table 3 Speciation analysis of heavy metals in antimony smelting slag

废渣类型	元素	可交换态		碳酸盐结合态		铁锰氧化物结合态		有机-硫化物结合态		残渣态	
		含量/ (mg · kg ⁻¹)	比例/%	含量/ (mg · kg ⁻¹)	比例/%	含量/ (mg · kg ⁻¹)	比例/%	含量/ (mg · kg ⁻¹)	比例/%	含量/ (mg · kg ⁻¹)	比例/%
锑矿废石	Sb	46.51	2.82	160.65	9.74	47.55	4.52	273.38	19.36	1 048.34	63.56
	As	6.94	0.58	2.15	0.18	2.96	0.25	76.52	6.32	1 108.91	92.67
	Hg	0.034	2.41	0.05	3.54	0.012	0.86	0.093	6.58	1.23	86.61
锑矿冶炼渣	Sb	49.49	1.37	177.04	4.89	209.18	5.78	478.69	13.23	2 702.67	74.72
	As	2.48	0.31	3.19	0.40	42.81	5.32	702.55	87.32	53.54	6.65
	Hg	0.042	0.98	0.369	8.61	0.173	4.03	0.207	4.83	3.497	81.55
锑矿尾砂	Sb	47.30	1.84	150.88	5.87	111.81	4.35	578.35	22.50	1 682.09	65.44
	As	4.33	0.44	2.66	0.27	63.09	6.41	154.13	15.66	760.04	77.22
	Hg	0.04	1.29	0.077	2.48	0.033	1.07	0.225	7.22	2.735	87.94

3.2 锑矿废渣淋溶液 pH 值的变化规律

在模拟酸雨淋溶作用下,锑矿废渣淋溶液 pH 值的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出,在整个淋溶过程中,3 组样品的淋溶液 pH 值及变化趋势存在差异。锑矿尾砂淋溶液 pH 值在 7.0 以下,淋溶液第 1 天 pH 值达到最大值 6.07,第 2~4 天 pH 值逐步下降,随后 pH 值有所起伏,第 7~12 天趋于稳定,其主要原因是锑矿尾砂中的脉石矿物以方解石与柯石英等碱性矿物为主,属于典型的碳酸盐型矿物,对酸具有很强的中和能力^[25],且选矿过程中 pH 值调整为 5.91~6.49^[26],锑矿尾砂开始淋溶时,脉石矿物消耗掉部分 H^+ ,当脉石矿物基本溶解后,pH 值趋于稳定。锑矿废石淋溶液 pH 值在第 2 天达到最大值 10.15;第 3~5 天 pH 值逐步下降,第 6~12 天趋于稳定,其主要原因是锑矿废石表面存在风化产物,经第 1 天的酸雨淋溶后,废石内部碱性矿物逐步释放出来。在酸雨淋溶液作用下,锑矿冶炼渣 pH 值从第 1~6 天逐步上升,第 7~12 天基本趋于稳定。分析冶炼渣淋溶液 pH 值的变化趋势:在高温冶炼过程中,锑矿石冶炼渣表面形成了一层釉质结构^[25],因此,在第 1~6 天淋溶期间,冶炼渣中碱性矿物缓慢释放,与模拟酸雨中的 H^+ 发生反应,导致淋溶液中 pH 值逐步上升。而在淋溶 6 d 后,冶炼渣中碳酸盐矿物含量逐步减少,故淋溶液中 pH 值慢慢降低。

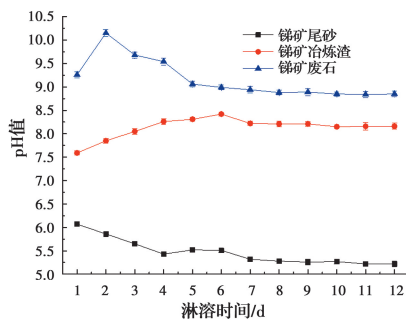


图 3 模拟降雨条件下不同锑矿废渣淋溶液 pH 值的变化

Fig. 3 Variation of pH value of leachate with leaching time under simulated acid rains

3.3 不同锑矿废渣中 Sb、As、Hg 的释放规律

锑矿废渣中锑矿废石、锑矿冶炼渣、锑矿尾砂重金属含量各不相同(表 2),因此,在模拟酸雨条件下,不同锑矿废渣各重金属的释放规律可能存在差异。在模拟酸雨半动态淋溶条件下,不同锑矿废渣 Sb、As、Hg 等重金属随时间的变化情况见图 4,从图 4 可以看出:锑矿冶炼渣中 Sb、As、Hg 等元素的淋溶析出浓度均在淋溶的第 2~3 天达到最大值,随后重金属浓度逐渐减小,第 10~12 天达到稳定状态;在半动态淋溶第一天,锑矿废石与锑矿尾砂中 Sb、

As、Hg 等重金属元素就迅速淋溶析出达到最大值,此后,随着半动态淋溶试验的进行,重金属元素浓度逐步减小,同样在第 10~12 天达到稳定状态,而锑矿废石与锑矿尾砂中 As、Hg 的淋溶析出浓度较稳定。其原因是,锑矿冶炼渣表面形成了一层釉质结构^[25],阻碍了模拟酸雨对冶炼渣的冲刷作用,故重金属释放在第 2~3 天才达到最大值;在模拟酸雨淋溶下,锑矿尾砂与锑矿废石颗粒表面吸附的重金属离子在淋溶初期快速溶解后进入淋溶液,同时,在淋溶过程中,淋溶液溶解废渣中的部分碳酸盐矿物,这些矿物中的阳离子(如 H^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等)可置换矿物中的重金属而溶出;在淋溶后期,废渣中可交换态重金属被耗尽后,废渣中金属化合物的表面被破坏而损失部分吸附点位,重金属进一步释放,同时,废渣中的矿物会进一步氧化,将更难交换的层间重金属、有机态重金属释放出来,这一过程中重金属释放比较平稳^[27-28]。

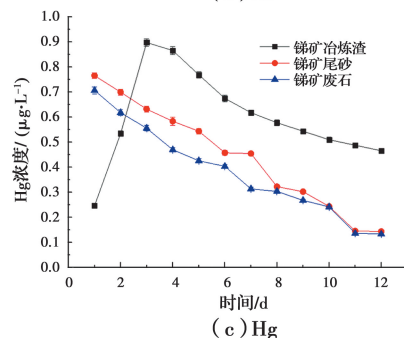
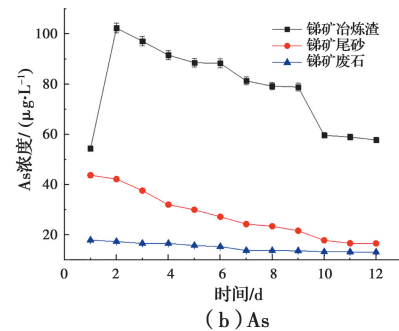
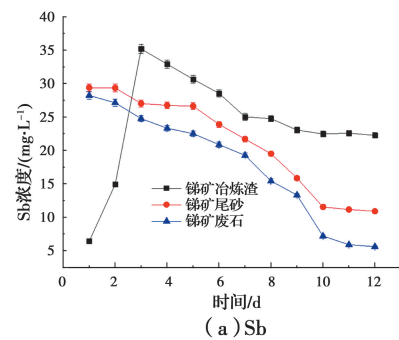


图 4 不同种类废弃物中重金属淋溶析出情况

Fig. 4 Concentration of heavy metals from different antimony mine wastes in semi-dynamic leaching experiment

不同锑矿废渣中重金属的淋溶析出量各不相同,3种废渣中重金属的析出量均为 $Sb > As > Hg$, 半动态淋溶试验中,同种重金属在不同废渣中的淋溶析出总量也存在差异(见表4)。从表4中可以看出,500 g 废渣经过模拟酸雨淋溶后(模拟锑矿区一年的降雨量),锑矿冶炼渣中 Sb、As、Hg 的析出量分别为 49.153 mg、153.678 μg 、1.221 μg , 锑矿废石中 Sb、As、Hg 的累计析出量分别为 36.023 mg、28.166 μg 、0.737 μg , 锑矿尾砂中 Sb、As、Hg 的累计析出量分别为 42.508 mg、52.940 μg 、0.876 μg , 因此,3种废渣中重金属的析出总量均为锑矿冶炼渣 > 锑矿尾砂 > 锑矿废石,这与3种废渣中重金属元素的含量大小顺序基本一致(见表2)。此外,经过1a的模拟降雨淋溶后,锑矿冶炼渣、锑矿废石、锑矿尾砂淋溶中 Sb 的浓度分别为 22.273、5.621、10.909 mg/L, As 的浓度分别为 57.741、13.058、16.528 $\mu\text{g}/\text{L}$, Hg 的浓度分别为 0.465、0.143、0.133 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。经过模拟降雨淋溶后,3种锑矿废渣淋溶液 As、Hg 的浓度均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)限值 ($As \leq 100 \mu\text{g}/\text{L}$, $Hg \leq 1 \mu\text{g}/\text{L}$, $Sb \leq 0.005 \text{ mg}/\text{L}$)^[29], 而锑矿冶炼渣、废石、尾砂淋溶液中 Sb 的浓度分别超标 4 455、1 124、2 182倍。可见,锑矿废渣中的 Sb 对矿区周围环境存在严重影响,是造成周围土壤与地下水污染的重要因素。

表4 锑矿废渣半动态淋溶试验中 Sb、As、Hg 淋溶液及累计淋出总量

Table 4 Cumulative content and concentration of Sb, As and Hg in semi-dynamic leaching experiment

样品	淋溶时间/d	累计淋出体积/mL	Sb		As		Hg	
			累计量/mg	淋出浓度/(mg·L ⁻¹)	累计量/mg	淋出浓度/(mg·L ⁻¹)	累计量/mg	淋出浓度/(mg·L ⁻¹)
锑矿冶炼渣	1	94	0.607	6.455	5.107	54.334	0.023	0.246
	2	186	1.982	14.953	14.522	102.336	0.072	0.534
	3	340	7.403	35.198	29.475	97.097	0.210	0.897
	4	556	14.515	32.928	49.250	91.550	0.397	0.865
	5	854	23.653	30.665	75.631	88.529	0.626	0.768
	6	1 162	32.446	28.548	102.828	88.302	0.834	0.674
	7	1 338	36.852	25.031	117.130	81.261	0.942	0.617
	8	1 513	41.187	24.771	130.990	79.203	1.043	0.577
	9	1 611	43.447	23.065	138.718	78.852	1.096	0.543
	10	1 713	45.739	22.473	144.798	59.607	1.148	0.509
	11	1 801	47.727	22.593	149.983	58.922	1.191	0.487
	12	1 865	49.153	22.273	153.678	57.741	1.221	0.465

续表4

样品	淋溶时间/d	累计淋出体积/mL	Sb		As		Hg	
			累计量/mg	淋出浓度/(mg·L ⁻¹)	累计量/mg	淋出浓度/(mg·L ⁻¹)	累计量/mg	淋出浓度/(mg·L ⁻¹)
锑矿废石	1	92	2.598	28.238	1.644	17.87	0.065	0.706
	2	177	4.906	27.147	3.110	17.248	0.117	0.617
	3	338	8.894	24.771	5.777	16.564	0.207	0.555
	4	552	13.887	23.335	9.316	16.537	0.307	0.469
	5	849	20.575	22.517	13.974	15.685	0.433	0.425
	6	1 156	26.983	20.872	18.654	15.242	0.557	0.403
	7	1 328	30.298	19.273	21.011	13.707	0.611	0.313
	8	1 508	33.077	15.442	23.469	13.657	0.665	0.303
	9	1 608	34.410	13.329	24.828	13.588	0.692	0.267
	10	1 708	35.130	7.204	26.147	13.186	0.716	0.241
	11	1 798	35.663	5.919	27.331	13.155	0.729	0.136
	12	1 862	36.023	5.621	28.166	13.058	0.737	0.133
锑矿尾砂	1	93	2.734	29.398	4.065	43.711	0.071	0.765
	2	182	5.348	29.370	7.819	42.177	0.133	0.699
	3	335	9.484	27.031	13.566	37.566	0.230	0.631
	4	547	15.155	26.752	20.344	31.969	0.353	0.583
	5	852	23.277	26.630	29.480	29.956	0.519	0.543
	6	1 156	30.548	23.915	37.733	27.146	0.658	0.457
	7	1 334	34.412	21.709	42.050	24.253	0.739	0.454
	8	1 516	37.965	19.520	46.304	23.375	0.797	0.322
	9	1 615	39.535	15.868	48.440	21.579	0.827	0.302
	10	1 719	40.738	11.561	50.290	17.787	0.852	0.243
	11	1 813	41.788	11.172	51.849	16.588	0.866	0.145
	12	1 879	42.508	10.909	52.940	16.528	0.876	0.143

3.4 不同锑矿废渣中 Sb、As、Hg 淋溶释放衰减曲线

为分析模拟酸雨淋溶液与锑矿废渣中重金属迁移关系,根据表4的实验数据点,采用常见的动力学方程,建立锑矿废渣淋溶液中 Sb、As、Hg 析出的质量与模拟降雨量(累积淋出体积)之间的关系模型。Sb、As、Hg 累积释放量与模拟酸雨降雨累积体积的变化可用二次回归方程进行很好的拟合,该模型可表示为

$$y = ax^2 + bx + c$$

式中:y 为重金属的累积淋出量,mg;x 为模拟降雨的累积淋出量,mL;a、b、c 为常数。二次函数方程表明,模拟酸雨累计淋出量与锑矿废渣中 Sb、As、Hg 累计淋出量之间并不是简单的线性关系。锑矿废渣

中重金属的淋出是一个比较复杂的过程,既涉及垂直运动、水平扩散等物理过程,又涉及吸附/解吸、溶解与沉淀、配位络合等化学过程,最终锑矿废渣中重金属的累计淋出量是物理、化学因素相互作用达到动态平衡的结果^[30]。具体拟合数据见表5。从表5

可以看出, R^2 均大于0.998,说明采用二次函数拟合效果很好。因此,利用锑矿废渣中污染物淋溶释放规律模型,可以得到Sb、As、Hg累计淋出量与降雨累积量的变化关系,进而定量预测锑矿废渣中Sb、As、Hg对土壤-地下水系统的污染强度。

表5 锑矿废渣中Sb、As、Hg的淋溶释放回归系数

Table 5 Regression coefficients for Sb, As and Hg in semi-dynamic antimony mine wastes leaching experiment

锑矿废渣	重金属	a	b	c	R^2
锑矿冶炼渣	Sb	-3.483×10^{-6}	0.034	-3.621	0.999 4
	As	-9.919×10^{-6}	0.104	-4.893	0.999 8
	Hg	-1.235×10^{-7}	9.298×10^{-4}	-0.082	0.999 6
锑矿废石	Sb	-5.402×10^{-6}	0.030	-0.457	0.998 4
	As	-1.332×10^{-6}	0.018	0.025	1.000 0
	Hg	-1.097×10^{-7}	5.962×10^{-4}	0.013	0.999 7
锑矿尾砂	Sb	-5.137×10^{-6}	0.033	-0.686	0.999 1
	As	-5.893×10^{-6}	0.039	0.824	0.999 9
	Hg	-1.407×10^{-7}	7.348×10^{-4}	6.807×10^{-4}	0.999 5

4 结论

1) 锑矿废渣中重金属浓度含量较高,与《土壤环境质量农用地土壤风险管控标准》(GB 15618—2018)的风险筛选值($\text{pH} \leq 5.5$)相比,3种锑矿废渣中除Pb外均超过风险筛选值;与湖南省土壤背景值相比,锑矿废渣中6种重金属均超标,3种废渣中Sb平均值超标969倍,As超标78倍,Hg超标35倍,特别是锑矿冶炼渣中,Sb超标1338倍,表明当地土壤均不能作为耕地直接利用。

2) 锑矿冶炼渣中Sb、As、Hg等元素的淋溶析出浓度均在淋溶的第2~3天达到最大值,锑矿废石与锑矿尾砂中Sb、As、Hg等重金属元素在半动态淋溶第一天就迅速淋溶析出达到最大值,随后锑矿废渣重金属析出浓度逐步减小,第10~12天趋于稳定;废渣中重金属的析出总量均为锑矿冶炼渣>锑矿尾砂>锑矿废石。

3) 锑矿废渣重金属的累计淋出量与模拟酸雨累计淋出量之间呈二次函数关系,可以利用锑矿废渣中重金属淋溶释放规律模型,定量预测锑矿废渣中Sb、As、Hg对土壤-地下水系统的污染程度。

参考文献:

- [1] POTYSZ A, KIERCZAK J, FUCHS Y, et al. Characterization and pH-dependent leaching behaviour of historical and modern copper slags [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 160: 1-15.
- [2] KEFENI K K, MSAGATI T A M, MAMBA B B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 475-493.
- [3] 钱玲, 李冰, 陈希, 等. 黄金尾砂重金属淋溶释放规律 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2020, 50(6): 1084-1089.
QIAN L, LI B, CHEN X, et al. Leaching characteristics and release rule of heavy metals from gold tailings [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2020, 50(6): 1084-1089. (in Chinese)
- [4] XIAO R, WANG S, LI R H, et al. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 141:

- 17-24.
- [5] ELGHALI A, BENZAAZOUA M, BUSSIÈRE B, et al. Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part II: Waste management involvement [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 316-325.
- [6] ZHANG S H, ZHU N W, MAO F L, et al. A novel strategy for harmlessness and reduction of copper smelting slags by alkali disaggregation of fayalite (Fe_2SiO_4) coupling with acid leaching [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123791.
- [7] U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2013 [M]. Washington, 2013.
- [8] HE M C. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, 29(3): 209-219.
- [9] WANG X Q, HE M C, XIE J, et al. Heavy metal pollution of the world largest antimony mine-affected agricultural soils in Hunan Province (China) [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(5): 827-837.
- [10] OKKENHAUG G, ZHU Y G, LUO L, et al. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2427-2434.
- [11] WEI C Y, GE Z F, CHU W S, et al. Speciation of antimony and arsenic in the soils and plants in an old antimony mine [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2015, 109: 31-39.
- [12] BOREIKO C J, ROSSMAN T G. Antimony and its compounds: Health impacts related to pulmonary toxicity, cancer, and genotoxicity [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2020, 403: 115156.
- [13] USEPA. Water related fate of the 129 priority pollutants [R]. Washington D. C., 1979.
- [14] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1/2): 125-176.
- [15] 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.
- [16] LEE P K, YU S. Lead isotopes combined with a sequential extraction procedure for source apportionment in the dry deposition of Asian dust and non-Asian dust [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 65-75.
- [17] 娄底市环保局. 娄底市环境状况公报[R]. 湖南 娄底, 2014.
Environmental Protection Bureau of Loudi City. Bulletin of the environmental situation of Loudi city [R]. Loudi, Hunan, 2014. (in Chinese)
- [18] 张龚, 曾光明, 蒋益民, 等. 湖南省酸雨变化特征、现状及成因分析[J]. *环境科学研究*, 2003, 16(5): 14-17.
ZHANG G, ZENG G M, JIANG Y M, et al. Analysis on the variant characteristics, present situation and origin of acid rain in Hunan Province [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, 16(5): 14-17. (in Chinese)
- [19] 林海, 周义华, 董颖博, 等. 浮选药剂对铅锌尾矿中重金属微生物溶出的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11): 3387-3395.
LIN H, ZHOU Y H, DONG Y B, et al. Influence of flotation reagents for the release of heavy metals in lead-zinc tailings by bioleaching [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(11): 3387-3395. (in Chinese)
- [20] 欧阳臻, 陈艺锋, 胡宇杰, 等. 硫化锑精矿还原固硫焙烧直接产出金属锑研究[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(11): 1325-1331.
OUYANG Z, CHEN Y F, HU Y J, et al. Direct production of antimony by reduction and sulfur-fixing roasting from stibnite concentrate [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(11): 1325-1331. (in Chinese)
- [21] 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618-2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018. (in Chinese)
- [22] 潘佑民, 杨国治. 湖南土壤背景值及研究方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
PAN Y M, YANG G Z. Soil background values of Hunan and study methods [M]. Beijing: China Environment Science Press, 1988. (in Chinese)

- [23] 周小娟, 祝莉玲, 张嫣. 武汉市侏儒—消泗一带土壤形态分布研究[J]. 资源环境与工程, 2016, 30(1): 60-65.
ZHOU X J, ZHU L L, ZHANG Y. Study of speciation distribution of soil in Zhuru-Xiaosi area [J]. Resources Environment & Engineering, 2016, 30(1): 60-65. (in Chinese)
- [24] 文吉昌, 胥思勤, 张乐乐, 等. 锑和砷在土壤和玉米根、茎、叶、粒中的分布研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(5): 28-33.
WEN J C, XU S Q, ZHANG L L, et al. Distribution of Sb and As in soil and roots, stems, leaves and grains of corns [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(5): 28-33. (in Chinese)
- [25] 周赛军. 锑矿废渣堆场重金属污染特征与迁移规律研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
ZHOU S J. Study on pollution characteristics and migration law of heavy metals in antimony waste yard [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [26] 孙洪丽, 岳辉, 张晗, 等. 某锑矿石浮选试验研究[J]. 黄金, 2020, 41(6): 58-61.
SUN H L, YUE H, ZHANG H, et al. Experimental research on the flotation of an antimony ore [J]. Gold, 2020, 41(6): 58-61. (in Chinese)
- [27] 冯昊, 董强, 汪诚. 铁尾矿中重金属在模拟雨水淋溶下的迁移规律[C]//湖泊保护与生态文明建设——第四届中国湖泊论坛论文集. 合肥, 2014: 481-484.
- [28] 马宏璞. 锑矿堆放区重金属锑淋溶释放规律及其在土-水界面环境下迁移转化模型的研究[D]. 湖南湘潭: 湖南科技大学, 2015.
MA H P. Study of leaching law and transformation model under soil-water interfaces of Sb in antimony ore stack area [D]. Xiangtan, Hunan: Hunan University of Science and Technology, 2015. (in Chinese)
- [29] 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standards for drinking water quality: GB 5749-2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007. (in Chinese)
- [30] VOEGELIN A, VULAVA V M, KRETZSCHMAR R. Reaction-based model describing competitive sorption and transport of Cd, Zn, and Ni in an acidic soil [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(8): 1651-1657.

(编辑 王秀玲)