

# 基于土柱模拟降雨对铜尾矿重金属淋溶进入下伏土壤的生态风险研究

贺婧<sup>1a,b</sup>, 金安妮<sup>1b</sup>, 张扣扣<sup>1c</sup>, 马娟<sup>2</sup>, 罗玲玲<sup>1b</sup>, 任惠芹<sup>1c</sup>, 钟艳霞<sup>1a,b</sup>

(1.宁夏大学 a.西北土地退化与生态恢复国家重点实验室培育基地; b.生态环境学院; c.地理科学与规划学院, 银川 750021; 2.宁夏回族自治区生态环境监测中心, 银川 750002)

**摘要:**为探究铜尾矿重金属释放对环境的影响,通过动态淋溶实验,配置初始 pH=7.2 的人工模拟雨水为淋滤液,采用柱状淋溶装置进行尾矿重金属淋出实验,探究中卫某铜尾矿重金属的淋溶释放特征,评估尾矿重金属淋溶的生态风险.结果表明,尾矿中 Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 平均质量含量分别为 2 130.30、105.10、234.41、0.72 和 64.57 mg·kg<sup>-1</sup>,均超出宁夏土壤重金属元素背景值.淋溶 10 次后,尾矿中 Cd、Zn、Pb、As、Cu 等重金属的释放率分别为 1.98%、0.32%、0.30%、0.15%、0.01%,即 Cd 的释放率最高.淋溶后,尾矿重金属质量含量明显下降,其中 0~5 cm 深度尾矿重金属含量下降最多,As 的释放量最大,重金属向下层迁移明显.尾矿中 Cu、Pb、Cd 和 Zn 主要淋失碳酸盐结合态,As 主要淋失可交换态,As 和 Cd 的淋溶风险较高,Cu 是尾矿重金属中关键的生态风险因子,尾矿中 Cd 和 Cu 为高风险,As、Zn 和 Pb 为中风险.

**关键词:**铜尾矿;重金属淋溶;生态风险

**中图分类号:**X703.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-2367(2024)03-0119-12

重金属作为地壳中的天然成分,正常含量范围内部分重金属对动植物和人类代谢起着至关重要的作用<sup>[1-2]</sup>.随着矿山开采规模扩大,采矿活动成为土壤和水域重金属污染的重要来源<sup>[3]</sup>,而水文过程在重金属运输分配中可加深污染程度,扩大污染面积<sup>[4]</sup>.尾矿中含有未利用的各种化学物质,其中 As、Cu、Pb、Zn 等重金属残留量大,具有很高的生物毒性和危害性<sup>[5]</sup>.这些重金属在风力、降雨等作用下通过空气、土壤和水体进入食物链,危害人体健康<sup>[2,6]</sup>.多地铜矿尾矿及周边土壤重金属含量高于背景值<sup>[7-8]</sup>,且尾矿废弃物与周边土壤重金属含量相关性很强<sup>[9]</sup>.此外,许多学者通过室内试验探究尾矿中重金属淋溶规律.WANG 等<sup>[10]</sup>研究发现尾矿中部分重金属以弱酸提取态形式存在,淋溶后大量重金属从尾矿释放.酸性矿山废水及风化对重金属释放影响较大<sup>[11]</sup>.蒋建清等<sup>[12]</sup>研究表明酸雨能够促进重金属的迁移,且 pH 越低影响作用越显著.

尾矿重金属污染主要受风蚀和水蚀影响,不同区域尾矿中重金属的分布及淋溶规律有所差异.西部地区矿产资源丰富,虽然降水量少,但是集中突发性暴雨显著,极易造成尾矿库重金属淋失.因此研究该区域尾矿重金属淋失特征及对生态环境的风险,对研究区尾矿库的污染治理、生态修复和区域生态环境保护意义重大.本文以宁夏中卫某铜尾矿为研究对象,通过室内模拟试验研究了尾矿淋溶过程中重金属释放特征、淋溶前后尾矿和下伏土壤中重金属变化规律,并评估了生态风险等级.

收稿日期:2023-06-07;修回日期:2023-10-07.

基金项目:国家重点研发项目(50578020);宁夏自然科学基金(2023AAC02028;2021AAC03032).

作者简介:贺婧(1977-),女,黑龙江五常人,宁夏大学副教授,博士,研究方向为农业环境与生态,E-mail:ndhejing@163.com.

通信作者:钟艳霞,宁夏大学教授,博士,研究方向为区域环境变化,E-mail:zhongyx\_w@163.com.

引用本文:贺婧,金安妮,张扣扣,等.基于土柱模拟降雨对铜尾矿重金属淋溶进入下伏土壤的生态风险研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(3):119-130.(He Jing, Jin Anni, Zhang Koukou, et al. Studies on heavy metal leaching risk in copper tailing based on soil column simulation experiment[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2024, 52(3): 119-130. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.06.07.0001.)

# 1 材料与方法

## 1.1 样品采集与处理

铜尾矿采自中卫市某铜尾矿库,按照网格布点法在尾矿库平台均匀布设 19 个采样点,对尾矿库表层 0~20 cm 深度尾矿进行采样,将样品取回实验室自然风干后混合均匀并过 20 目尼龙筛待用。

土壤样品于尾矿库上风向,距离尾矿库大于 500 m 的区域,选择地势平缓土质均匀的样地,设置 2 m × 2 m 采样样方 3 个,每个样方按对角线方向选择 5 个采样点,共 15 个样点,采集 15 个样点 0~20 cm 表层土壤样品,将样品取回实验室自然风干并混合均匀,过 20 目尼龙筛后的土壤混合样为本研究所用土壤样品。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 淋溶实验方法

淋溶液配置:根据中卫市雨水性质(平均 pH 为 7.2,硫酸根离子质量浓度 15 mg/L,硝酸根离子质量浓度 5 mg/L,数据来源于 2016—2020 年宁夏回族自治区环境质量报告书),用 98% 浓  $H_2SO_4$  和 68% 浓  $HNO_3$  混合配置淋溶液,并用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 7.2,实验过程一律使用超纯水。

淋溶装置设计:淋溶柱为亚克力有机玻璃材质,淋溶柱参数设置为内径 5 cm,高度 110 cm,底部链接漏斗,漏斗下放置一个 100 mL 聚乙烯小白瓶用来盛装淋出液,顶端加模拟降雨装置,降雨装置用塑料软管经蠕动泵连接至试剂瓶(盛放配置好的淋溶液),淋溶装置如图 1 所示。

淋溶参数确定:1.淋溶量.以近十年中卫市沙坡头区平均年降雨量(数据来源于 2011—2020 年中卫市统计年鉴)作为淋溶实验的模拟降雨量,根据淋溶柱内径计算模拟一次所需淋溶量为 280 mL;2.淋溶强度.以中卫市某次暴雨的降雨强度(20 mL/h)作为淋溶实验的淋溶强度并用蠕动泵进行控制;3.淋溶次数.实验采用干湿交替动态淋溶方法,淋溶 1 次并自然疏干至下一次淋溶为 1 个周期,共 10 个周期,每个周期 7 d,淋溶 2 d 模拟自然降雨状态,自然疏干 5 d 模拟停雨状态。

淋溶柱装填设置:淋溶柱以“尾矿+石英砂”和“尾矿+土壤”两种方式填充,其中“尾矿+石英砂”共设 3 根柱子作为平行对照来模拟尾矿重金属动态淋溶过程,“尾矿+土壤”共设 30 根柱子用于模拟淋溶过程以研究尾矿重金属淋出后在下伏土壤中的迁移特征,淋溶柱从上至下依次填充无纺布、玻璃珠、无纺布、尾矿混合样、土壤混合样(或细石英砂)、细石英砂、无纺布和 2~3 层滤纸,其中底部石英砂层起承托作用,底部无纺布和滤纸是防止土壤(或尾矿)在淋溶过程中流失,顶部玻璃珠起到均匀布水和防止生成结皮的作用。

淋溶后尾矿及土壤样品采集:每个淋溶周期结束,随机选择 3 根“尾矿+土壤”淋溶柱,对柱中尾矿按照 0~5、>5~15 和 >15~30 cm 深度进行取样,并用去离子水对土柱中污染土壤进行淋洗,至淋洗液中重金属质量浓度稳定;按照 0~5、>5~10、>10~20、>20~30、>30~45 和 >45~60 cm 对尾矿下伏土壤取样,自然风干后测定各深度样品尾矿及土壤重金属总量及形态含量。

### 1.2.2 理化指标测定方法

溶液 pH 和电导率:分别用 pH 计和电导率仪直接测定。土壤 pH 和电导率:提取水土体积比为 5:1 的浸提液分别用 pH 计和电导率仪直接测定。土壤容重:采用环刀法测定。

土壤机械组成测定方法与土壤一致。淋出液重金属质量浓度测定:采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS,宁夏大学仪器分析和测试中心)测定淋出液重金属质量浓度。尾矿及土壤重金属全量及重金属形态含量:重金属全量提取方法与残渣态一致,提取步骤如图 2 所示。提取完成后采用 ICP-MS 进行提取液中 Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 5 种重金属质量浓度计算,测定方法与淋出液中重金属质量浓度测定方法一致,根据测定



图1 淋溶实验装置

Fig.1 Lympholytic experimental device

质量浓度计算尾矿和土壤样品中重金属的含量。

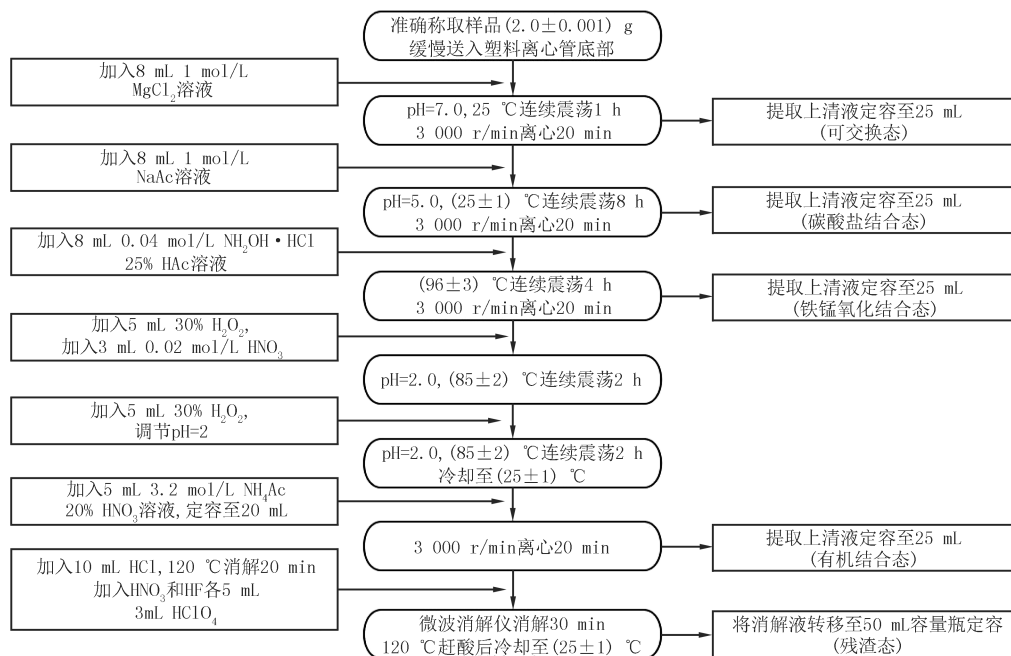


图2 Tessier 5步提取法

Fig.2 Tessier Five-step extraction method

### 1.3 研究方法

#### 1.3.1 重金属累积释放研究方法

为了了解尾矿中重金属的释放特点,在简单定量描述的基础上引入相应的数学方法对淋溶实验过程中各重金属的释放特征进行研究.淋出液重金属累积释放量计算公式如下:

$$q = \frac{\sum_{j=1}^n C_j v}{m}, \quad (1)$$

式中, $q$  为模拟降雨时尾砂中重金属累积释放量, $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;  $C_j$  为第  $j$  次采样重金属的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ ;  $v$  为淋溶液体积, $\text{L}$ ;  $m$  为供试尾砂质量, $\text{kg}$ .

$$k = \frac{q}{s} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, $k$  为柱内重金属释放率, $\%$ ;  $s$  为尾砂柱内重金属质量含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

#### 1.3.2 生态风险研究方法

潜在生态风险指数法(potential ecological risk index)对研究区土壤重金属进行生态风险评价,该方法通过考虑重金属毒性响应系数,较好体现生物有效性,可定量反映土壤重金属对区域生态环境的危害程度<sup>[5]</sup>.其计算公式如下:

$$RI = \sum_{j=1}^n E_r^i = \sum_{j=1}^n [T_r^i \times (C_j / C_n^i)], \quad (3)$$

式中, $RI$  为土壤重金属综合潜在生态风险指数, $E_r^i$  为土壤重金属元素  $i$  的生态风险指数; $T_r^i$  为土壤重金属元素  $i$  的毒性响应参数,本文采用文献<sup>[5]</sup>研究采用的响应系数; $C_j$  为第  $j$  次采样重金属的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ ;  $C_n^i$  为土壤重金属元素  $i$  的背景值, $\mu\text{g}/\text{L}$ ,本文取宁夏土壤重金属元素的背景值。

生态风险评估法(risk assessment coding,RAC)把 Tessier 五步提取法中重金属的可交换态(F1)和碳酸盐结合态(F2)看作有效部分,通过计算 F1 和 F2 占重金属总量的比例来评价环境中重金属的生物可利用性,从而评价其环境风险,针对重金属赋存形态的评估方法<sup>[13]</sup>,RAC 中重金属有效态占各形态之和的比例越高危害环境的风险越大。

表 1 潜在生态风险指数和 RAC 分级标准

Tab. 1 Potential ecological risk index and RAC classification criteria

综合潜在生态风险指数法			RAC 风险评价法		
生态风险指数	生态风险程度	综合潜在生态风险指数 $RI$	生态风险程度	比例/%	风险程度
$E_r^i < 40$	轻度生态风险	$RI < 130$	轻度生态风险	$RAC < 1$	无风险
$40 \leq E_r^i < 80$	中度生态风险	$130 \leq RI < 260$	中度生态风险	$1 \leq RAC < 10$	低风险
$80 \leq E_r^i < 160$	较高生态风险	$260 \leq RI < 520$	较高生态风险	$10 \leq RAC < 30$	中等风险
$160 \leq E_r^i < 320$	高度生态风险	$520 \leq RI$	高度生态风险	$30 \leq RAC < 50$	高风险
$E_r^i \geq 320$	极高生态风险			$50 \leq RAC < 100$	极高风险

## 2 结果与讨论

### 2.1 供试尾矿及土壤理化性质

尾矿和土壤理化性质见表 2,尾矿的 pH 为 8.25 呈碱性,电导率为  $2\,426.00\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ,土壤的 pH 为 8.70,电导率为  $72.30\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ,土壤电导率远远低于尾矿,表明尾矿中可溶性盐远高于土壤.尾矿容重为  $1.42\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,砂粒占比 62.89%,粉粒占比 32.27%,黏粒占比为 4.84%,属于砂土,质地较粗.土壤容重为  $1.50\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,砂粒占比 82.90%,粉粒占比 8.25%,黏粒占比为 8.85%,亦属于砂土,砂土保水性差,渗水速度快.

表 2 供试尾矿及土壤理化性质

Tab. 2 The physicochemical properties of tested tailing and soils

指标	pH	电导率/ ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	容重/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	沙粒/ %	粉粒/ %	黏粒/ %	全 Cu/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	全 Zn/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	全 As/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	全 Cd/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	全 Pb/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
尾矿	8.25	2 426.00	1.42	62.89	32.27	4.84	2 130.30	105.10	234.41	0.72	64.57
土壤	8.70	72.30	1.50	82.90	8.25	8.85	22.37	46.59	11.58	0.13	17.48
筛选值	—	—	—	—	—	—	100.00	300.00	25.00	0.60	170.00

从表 2 可知尾矿中 Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 质量含量的平均值分别为 2 130.30、105.10、234.41、0.72 和 64.57  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,均超出宁夏土壤重金属元素背景值.其中 Cu、As 和 Cd 的超出倍数较高,分别为 96.39、19.70 和 6.55 倍.土壤中 Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 质量含量的平均值为 22.37、46.59、11.58、0.13 和 17.48  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,Zn、As 和 Pb 未超出宁夏土壤重金属元素背景值,Cu 和 Cd 超出倍数较低,但均未超出筛选值.

依据 Tessier 五步提取法得到尾矿和土壤重金属形态占比见表 3,从表 3 中可知,尾矿中 Cu、Cd 和 Pb 存在形式主要以碳酸盐结合态(F2)为主,分别占 75.99%、72.74% 和 50.63%.Zn 以碳酸盐结合态(F2)和铁锰氧化结合态(F3)为主,分别占 44.35% 和 42.23%.本研究铜矿尾矿属于砂质壤土,张卫等<sup>[14]</sup>研究发现 0~60 cm 尾矿中可交换态和碳酸盐结合态 Cu、Zn、Cd 含量较高,与本研究尾矿重金属形态以碳酸盐结合态为主结果一致.As 主要以交换态(F1)和残渣态(F5)的形式存在于尾矿中,分别占 26.76% 和 24.79%.有机结合态(F4)仅 As 有较高占比,为 15.84%.

表 3 供试尾矿及土壤重金属形态占比

Tab. 3 The proportion of heavy metal forms in test tailing and soil

%

项目	尾矿					土壤				
	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cu	Zn	As	Cd	Pb
可交换态(F1)	0.07	0.01	26.76	10.89	0.06	0.78	0.00	5.13	10.94	0.00
碳酸盐结合态(F2)	75.99	44.35	15.42	72.74	50.63	25.07	2.65	0.09	38.87	12.10
铁锰氧化结合态(F3)	19.43	42.23	17.19	11.76	21.18	15.27	14.26	3.75	11.16	10.83
有机结合态(F4)	2.41	3.44	15.84	2.07	9.08	10.30	10.39	3.76	3.99	9.04
残渣态(F5)	2.10	9.97	24.79	2.54	19.05	48.58	72.70	87.26	35.04	68.03

从表3可知土壤中除Cd以碳酸盐结合态(38.87%)和残渣态(35.04%)为主外,其余4种重金属均以残渣态为主.除此之外,Cu和Pb碳酸盐结合态(F2)占比较多,分别为25.07%和12.10%.Zn铁锰氧化结合态占比较多,为14.26%.As除残渣态以外,其他4种形态占比均不高.

## 2.2 尾矿重金属淋溶释放特征

### 2.2.1 淋出液重金属质量浓度变化特征

淋出液重金属质量浓度变化特征如图3所示,从图3可知,淋出液中各重金属质量浓度随淋溶次数的增加变化趋势明显,可分为快速释放(淋溶前期:第1~4次淋溶)和慢速释放(淋溶中期和后期:第5~7和8~10次淋溶)两个阶段,房百惠等<sup>[15]</sup>研究了经改性矿物材料钝化处理的污泥重金属的淋溶释放特性,结论与本文一致.

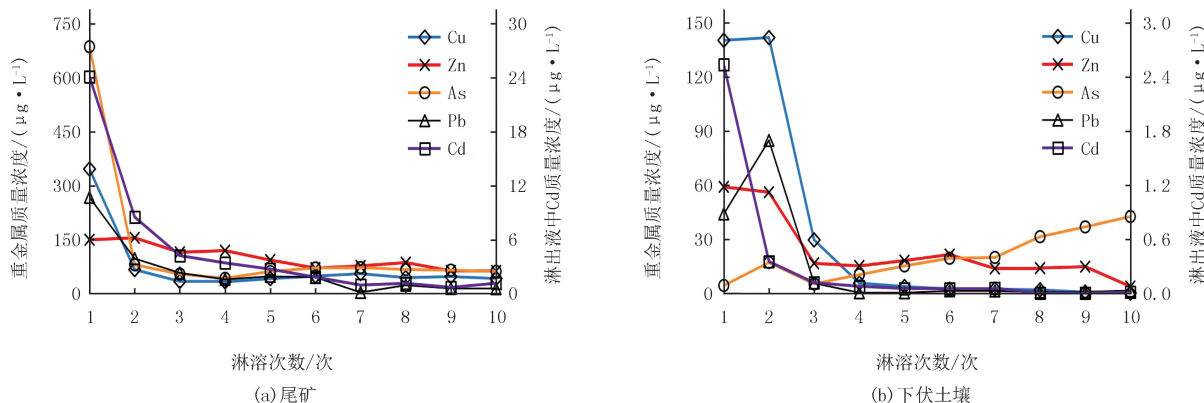


图3 淋出液重金属质量浓度变化特征

Fig.3 Characteristics of heavy metal concentration in leaching fluid

在淋溶初期,随着淋出次数的增加,尾矿淋出液中除Zn外各重金属的质量浓度急剧下降,其中Cu和As分别在第4次和第3次到达最低,分别从346.00和685.00  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至33.00和34.00  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .在淋溶实验中期和后期,随着淋出次数的增加,淋出液中各重金属的质量浓度变化较为平缓,其中Cu和As质量浓度无明显变化,Cd和Pb呈缓慢下降趋势,Cd和Pb分别在第9次和第7次淋出液中最低,分别为0.71和3.61  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .Zn质量浓度整体下降较为平缓,第6次淋出液中质量浓度最低,为71.31  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,第2次质量浓度最高,为155.00  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与郑锦一等<sup>[16]</sup>研究结果一致,随着淋溶时间的变化,Pb、Zn、Cd均呈现前期快速、后期慢速的溶出特征.李楠等<sup>[17]</sup>研究发现Pb容易与硫酸根离子形成沉淀,因此淋出液中Pb的质量浓度较低.

由表2可知,尾矿中重金属质量含量值由大到小依次为Cu、As、Zn、Pb、Cd,Cu的含量最高,但淋出液中重金属质量浓度值由大到小依次为As、Cu、Pb、Zn、Cd,可见尾矿重金属含量的高低影响淋出液重金属质量浓度,但并不起决定作用,因此不能单一地将尾矿重金属的含量多少作为其是否对生态环境产生风险的评价标准,还应结合其他评价手段.

尾矿下伏土壤淋出液中,各重金属质量浓度除As外均随淋溶次数的增加总体呈降低的趋势.从第1次淋溶开始到第4次,Cu、Zn、Pb和Cd均急剧降低,Cu从140.30  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至5.55  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,Zn从58.98  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至15.08  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,Pb从43.91  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至0.20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,Pb在第2次淋出液中高于第1次,为84.74  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,第3次淋出液中质量浓度降至5.53  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,Cd从2.54  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至0.08  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,As随着淋溶次数的增加整体呈现波动式上升的趋势,淋出液中As质量浓度最高值出现在第10次,为42.52  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .淋溶前期各重金属质量浓度下降极为明显,与尾矿淋出液重质量浓度下降趋势一致,但质量浓度远远低于尾矿淋出液,尤其是As,尾矿淋出液中As质量浓度最高,但在尾矿下伏土壤淋出液中其质量浓度最低(淋1次),表明土壤对尾矿释放的重金属进行了有效的吸附截留.本研究土壤pH保持较高值.

### 2.2.2 重金属累积释放特征

重金属的累积释放量随淋溶时间的变化如图4所示.从图4(a)可知随着淋溶时间的增加,淋出液中5种重金属的质量含量均有明显的上升,在淋溶过程中重金属持续释放.淋溶1~2次,尾矿重金属的累积释放量值由大到小为As、Cu、Pb、Zn、Cd,在淋溶3次后,Zn的累积释放量开始高于Cu和Pb.淋溶10次后,各重金

属累积释放量由高到低依次为 As、Zn、Cu、Pb、Cd。尾矿下伏土壤中淋溶 9 次后,As 的累积释放量开始高于 Cd 和 Pb,处于第 3 位,淋溶 10 次后,各重金属累积释放量由高到低依次为 Cu、Zn、As、Pb、Cd(图 4(b))。

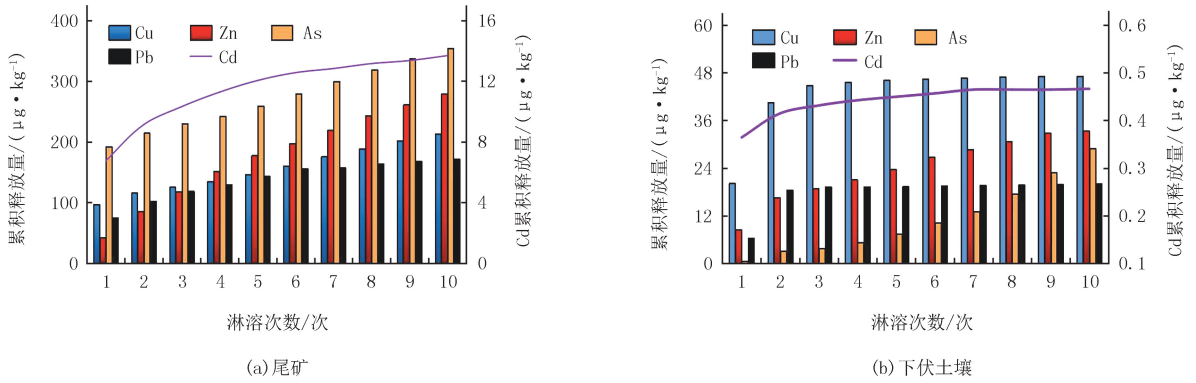


图4 重金属累积释放量变化趋势

Fig.4 Trend of cumulative amount of heavy metal released in lefluid

淋溶结束后,尾矿和下伏土壤中 5 种重金属的释放率随淋溶次数的变化计算结果如表 4 所示。前 2 次淋溶尾矿中 5 种重金属释放率由高到低依次为 Cd、Pb、As、Zn、Cu;第 3 次淋溶后 Zn 超过 As 居第 3,淋溶 10 次后 Zn 超过 Pb 居第 2,Zn 的释放率增长较快,其次是 Cd 和 Pb,释放率增长最慢的是 Cu 和 As。

下伏土壤中第 1 次淋溶后,重金属的释放率由高到低依次为 Cd、Cu、Pb、Zn、As;第 5 次淋溶后 As 超过 Zn 居第 4。土壤中 As 的释放率增长最快,其次是 Zn,两者释放率均保持一定增长率持续上升,Cu、Pb 和 Cd 释放率在淋溶前期快速增长,淋溶中后期释放率保持稳定并缓慢增长。

分析各重金属的释放率可以发现,尾矿中 Cd、Pb 和 Zn 的释放率较高,而土壤中 Cd 和 Cu 的释放率较高,尾矿和土壤中重金属释放率表现出很大差异。钱玲等<sup>[18]</sup>研究发现释放率与重金属结合方式和结合矿物的种类有关,结合表 3 可知尾矿和土壤中各重金属的赋存形态占比不同,因此对于尾矿和土壤淋溶过程中重金属的形态变化应进一步研究以解释重金属的释放规律。

表 4 重金属释放率

Tab. 4 Heavy metal release rate

%

淋溶次数	尾矿					下伏土壤				
	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cu	Zn	As	Cd	Pb
1	0.00	0.04	0.08	0.94	0.12	0.09	0.02	0.01	0.28	0.04
2	0.01	0.08	0.09	1.27	0.16	0.18	0.04	0.03	0.32	0.11
3	0.01	0.11	0.09	1.43	0.18	0.20	0.04	0.03	0.33	0.11
4	0.01	0.14	0.10	1.57	0.20	0.20	0.05	0.05	0.34	0.11
5	0.01	0.17	0.11	1.67	0.22	0.21	0.05	0.06	0.35	0.11
6	0.01	0.19	0.12	1.74	0.24	0.21	0.06	0.09	0.35	0.11
7	0.01	0.21	0.13	1.78	0.24	0.21	0.07	0.11	0.36	0.12
8	0.01	0.23	0.14	1.83	0.25	0.21	0.08	0.15	0.36	0.12
9	0.01	0.25	0.15	1.85	0.26	0.21	0.08	0.20	0.36	0.12
10	0.01	0.32	0.15	1.98	0.30	0.21	0.08	0.25	0.39	0.12

### 2.3 淋溶前后重金属含量变化特征

#### 2.3.1 尾矿重金属含量变化特征

尾矿中各重金属质量含量随淋溶次数的变化如图 5 所示。从图 5 中可以看出,淋溶后,不同土层深度的

5种重金属质量含量明显降低,尾矿重金属受淋溶作用明显,与张卫等<sup>[14]</sup>研究发现尾矿库淋溶主要发生在0~40 cm氧化层研究结果一致。

不同取样深度重金属质量含量下降有所不同,0~5 cm深度各重金属质量含量随淋溶次数的增加持续降低,淋溶前期尾矿重金属质量含量下降较快,重金属处于快速释放阶段,第4次及后续淋溶重金属质量含量下降速度减缓,重金属处于缓慢释放阶段,与2.2.1节淋出液重金属质量浓度的变化研究结果一致。

>5~15 cm和>15~30 cm深度,5种重金属的质量含量总体下降趋势与0~5 cm深度相似,但各个下降阶段内含量均有小范围波动,且波动趋势受上一层重金属质量含量变化的影响。当0~5 cm重金属质量含量下降后,>5~15 cm含量明显上升,随后>15~30 cm深度含量上升,滞后作用明显,尤其是Cd和Pb都有非常明显的峰值,且都随着上一层的低谷值出现。

淋溶后期5种重金属均表现出>5~30 cm深度重金属质量含量值高于0~5 cm深度,尾矿表层重金属淋失严重,重金属向下迁移现象明显,由此可见,尾矿表层重金属随雨水向深层尾矿中转移,随着淋溶次数的增加、重金属的持续迁移,长时间积累会对下层土壤带来威胁,需进一步研究其威胁程度以制定应对策略,与魏忠义等<sup>[19]</sup>分析结论一致,Cu、Zn、Cd、Cr、Pb全量在0~15 cm深度有较大程度减少。

### 2.3.2 尾矿下伏土壤重金属含量变化特征

尾矿下伏土壤中各重金属含量随淋溶次数的变化如图6所示。从图6中可以看出,与淋溶前相比,5种重金属质量含量均有明显增加。随淋溶次数的增加,Cu在0~5 cm深度含量总体呈增加的趋势,淋溶后期含量远远高于淋溶前;>5~10 cm和>10~20 cm深度Cu质量含量保持在一定数值内上下波动,后期含量略有增加;在>20~30 cm和>30~45 cm均呈先增加后降低的趋势,淋溶前期含量低于>10~20 cm,淋溶中期高于>5~10和>10~20 cm,后期质量含量与>5~20 cm深度一样较稳定;>45~60 cm深度Cu质量含量随淋溶次数的增加而稳定增加,但增加量小于0~5 cm深度。此外,对比2.2.2节中Cu的累积释放量,尾矿下伏土壤中Cu的增加量更高。图5所示,尾矿中Cu的淋失量大于其累积释放量,表明Cu扩散以淋失为主,淋溶为辅。其中,尾矿下伏土壤与尾矿的接触层(0~5 cm土壤层)是Cu的聚集层。淋溶后,Cu主要分布在>5~60 cm土壤层中,且Cu含量因淋溶次数增加而增高。

Zn和Pb整体变化趋势较为相似,各深度质量含量均呈先增加后降低的趋势,淋溶前期,各深度质量含量变化波动较大,淋溶后期各深度质量含量保持稳定,与李于悦等<sup>[20]</sup>室内土柱淋溶实验研究结果一致,淋滤实验的前期存在多种竞争吸附机制,Pb<sup>2+</sup>的吸附基本达到动态平衡,黏土矿物在不同土壤层对Pb<sup>2+</sup>的吸附能力不同,说明重金属在土壤中的迁移受其赋存形态的影响。

随着淋溶次数的增加,As在0~5 cm深度质量含量总体呈增加的趋势,淋溶后期含量远远高于淋溶前;>5~10 cm和>10~20 cm深度As淋溶前期质量含量快速升高,每次淋溶后质量含量波动较大,后期降低到一定数值保持在较为稳定的状态;在>20~30 cm和>30~45 cm As元素质量含量呈先增加后降低的趋势,淋溶前期低于>10~20 cm,淋溶中期高于>5~20 cm,后期与>5~20 cm深度一样较稳定。>45~60 cm深度As质量含量持续稳定增加。尾矿下伏土壤As质量含量呈现“高-低-高”的分布趋势,与Cu不同的是As在尾矿和土壤接触层和深层(>45~60 cm)含量差距不大,说明As在土壤中的迁移能力较强,从图5和表4可知,尾矿下伏土壤中As的释放速率和释放率均保持在较大值,且从图6中可以发现随着淋溶次数的增加,各深度土壤中As质量含量均有下降趋势,存在从土壤中淋失的风险,对更深层土壤乃至地下水构成威胁,应进一步分析其威胁程度。

Cd在0~5 cm深度质量含量表现为先增加后降低的趋势,在>5~60 cm各深度质量含量随淋溶次数均呈“升-降-升”的趋势,淋溶前期Cd在0~5 cm和>10~20 cm深度土壤中质量含量增加明显,而淋溶后期在>20~60 cm深度各土层中增加明显,显然Cd随着淋溶次数的增加逐渐向更深一层的土壤中迁移,表明其迁移能力较强,淋溶后在尾矿下伏土壤表层更易富集。部分样品Cd质量含量低于淋溶前,表明土壤中Cd质量含量仍未达到稳定状态,持续淋溶将继续增加其淋失风险,后续淋溶风险较高。

综上,可以发现随着淋溶次数的增加,尾矿下伏土壤中5种重金属质量含量明显增加,0~5 cm深度增加量最大,其次Cu和As在>45~60 cm,Pb、Zn和Cd在>10~20 cm质量含量增加明显,且各重金属随淋溶次数的增加,均有向下层转移的趋势。

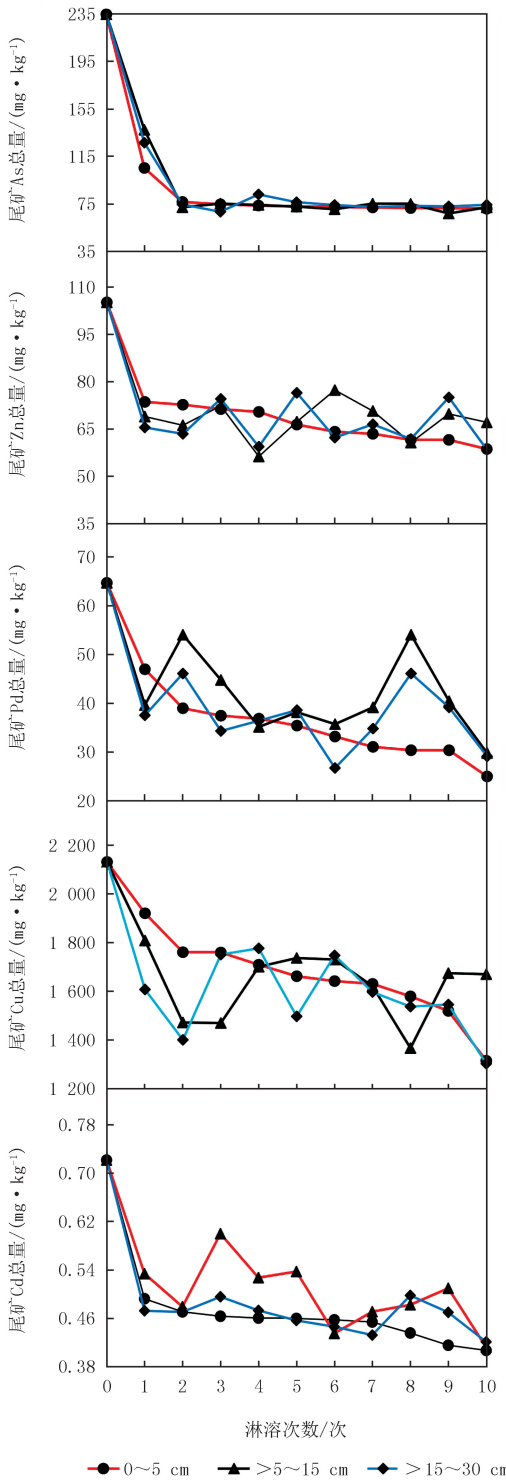


图5 尾矿重金属总量随淋溶次数变化特征

Fig. 5 Changes in the total heavy metal volume before and after leaching

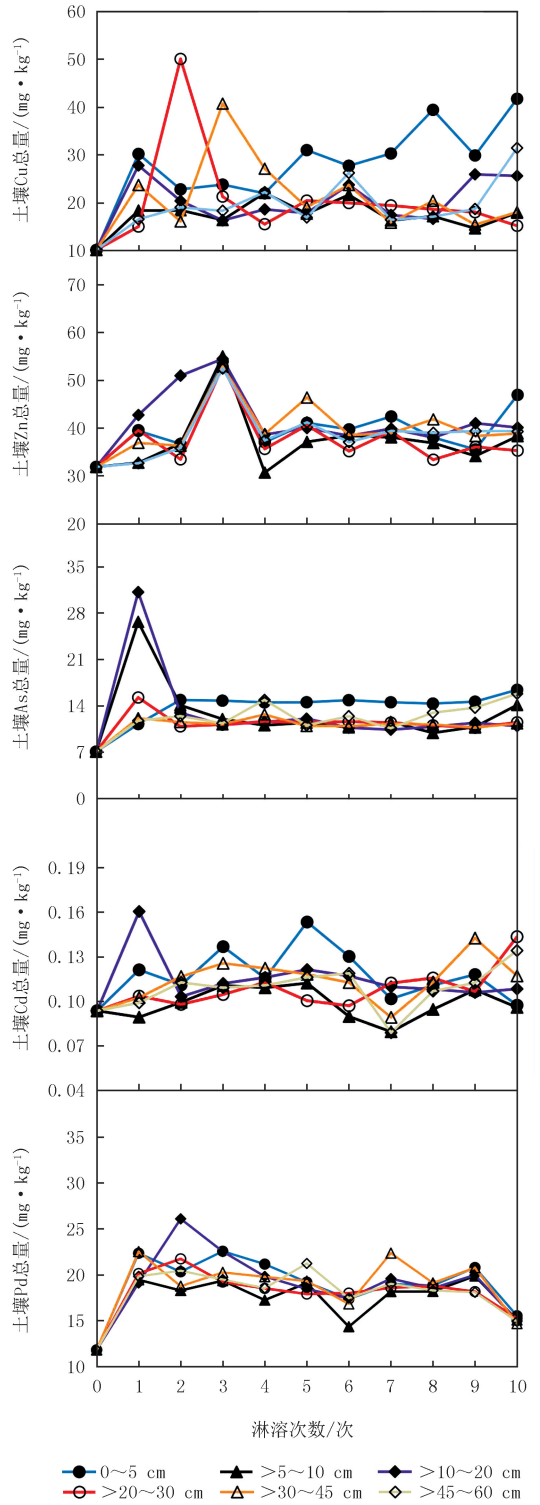


图6 尾矿下伏土壤重金属总量随淋溶次数变化特征

Fig. 6 Changes of the total amount of heavy metals in tailing underlying soil with the number of leaching times

### 2.4 淋溶后尾矿和尾矿下伏土壤重金属潜在生态风险指数

潜在生态风险指数法在各个重金属实测含量和背景值的基础上,考虑重金属毒性响应系数,并将各重金属的潜在生态风险系数综合考虑,得出样品整体的生态风险等级,可以有效地评价地区潜在的综合潜在生态风险.按照 1.3.2 节方法计算淋溶前后尾矿和尾矿下伏土壤重金属生态风险指数见表 5,各深度土壤重金属



综合潜在生态风险指数结果如图 7 所示。

由结果可知,淋溶前尾矿重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 和 As 的潜在生态风险指数  $E$  的平均值分别为 192.00、15.67、481.00、1.79 和 196.00,其风险等级高低排序依次为 Cu、As、Cd、Pb、Zn。可以看出 Cu 的潜在生态风险值最高,已达到极高生态风险的程度,Cd 和 As 为高度生态风险,Zn 和 Pb 均为轻度生态风险。淋溶后尾矿中 5 种重金属生态风险指数与淋溶前大小次序一致,但风险程度都有所降低,与地质累积指数法评价结果一致。淋溶后 Cd 风险等级从高度生态风险降至较高生态风险,而 As 高度生态风险降至中度生态风险,说明 As 的迁移能力强。淋溶前尾矿下伏土壤中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 和 As 的潜在风险指数  $E$  的平均值分别为 24.11、2.86、2.29、0.54 和 5.90,均为轻度生态风险。淋溶后土壤中各重金属仍属于轻度生态风险,但风险指数值均有明显增加,Cu、As 和 Pb 增加较多。

表 5 重金属潜在生态风险指数评价结果

Tab. 5 Evaluation results of the potential ecological risk index of heavy metals

项目	Cu		Zn		As		Cd		Pb	
	尾矿	下伏土壤	尾矿	下伏土壤	尾矿	下伏土壤	尾矿	下伏土壤	尾矿	下伏土壤
淋溶前均值	481.00	2.29	1.79	0.54	196.00	5.90	192.00	24.11	15.67	2.86
淋溶后均值	365.00	4.90	1.20	0.71	68.42	9.40	128.00	28.32	8.57	4.38
淋溶后最大值	434.00	11.32	1.60	0.94	157.00	26.20	187.00	42.96	18.38	7.89
淋溶后最小值	294.00	3.31	0.96	0.52	10.21	1.06	109.00	20.78	6.05	3.43

根据图 7 显示综合潜在生态风险指数  $RI$  的分布图,可知高度生态风险区主要位于 0~30 cm 深度的尾矿层,0~30 cm 内随深度的增加风险指数值有所下降,部分样品风险值下降至较高生态风险等级,说明尾矿生态风险等级高,对于本地区的生态环境安全危害较大。淋溶后尾矿下伏土壤中重金属的生态风险指数明显增高,但尾矿下伏土壤重金属综合生态风险等级处于轻度生态风险。

本研究尾矿周边有居民点及农田分布,应该高度重视土壤重金属的生态安全。此外,应该针对本区域尾矿及受重金属污染的土壤进行修复治理,防止污染进一步扩散,切实保护区域生态环境安全。

## 2.5 尾矿重金属淋溶生态风险评估

生态风险评估法从重金属形态上对生态风险进行评价,利用该方法对淋溶前后尾矿和尾矿下伏土壤重金属进行生态风险评估,结果如图 8 所示。可以发现淋溶前后尾矿中各重金属元素生态风险由高到低依次为 Cd、Cu、Pb、Zn、As;Cd、Cu 和部分的 Pb、As 有效态占比大于 50%,属于极高风险,Zn 属于高风险;淋溶后尾矿下伏土壤中各重金属元素生态风险由高到低依次为 Cd、As、Cu、Pb、Zn。Cd 有效态占比大于 50%属于极高风险,As 属于高风险。下伏土壤 0~5 cm 深度,Cu 属于高风险;>5~60 cm 处,Cu 属于中风险,Pb 属于低风险,Zn 属于低风险。

淋溶后尾矿和尾矿下伏土壤中 Cd 的有效态含量占比在 44.39%~86.50%之间,平均占比为 64.88%,整体处于高风险。在尾矿层和下伏土壤层 RAC 值分别为 83.26%和 54.79%。值得注意的是,随着淋溶次数的增加,尾矿中 Cd 的风险没有明显降低,但下伏土壤中 Cd 风险级别有所增加,Cd 的生物利用度高<sup>[21]</sup>,因此在尾矿修复治理的过程中,应针对 Cd 采取有效的治理措施。

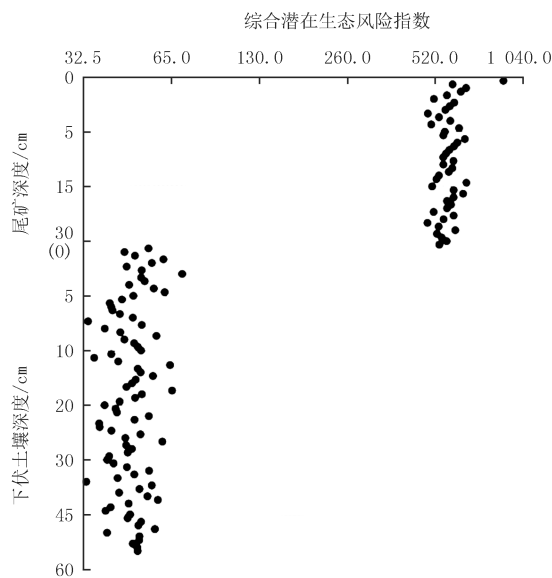


图7 综合潜在生态风险指数

Fig.7 Comprehensive potential ecological risk index

As 的有效态含量占比在 0.01%~55.79% 之间,平均占比为 15.41%,整体处于中风险状态.在尾矿层和尾矿下伏土壤层的 RAC 值分别为 24.68% 和 10.45%,均属于中等风险.尾矿和尾矿下伏土壤中 As 有效态占比随深度没有明显变化规律,但随淋溶次数的增加,各层样品风险均有升高,部分样品跃升为极高风险.淋溶后尾矿下伏土壤中 As 有效态含量明显升高,从淋溶前无风险升至中风险,风险等级上升明显,淋溶对 As 元素的扩散作用明显,威胁较大.

Cu 的有效态含量占比在 9.37%~80.45% 之间,平均占比为 42.17%,整体处于高风险状态.在尾矿层和土壤层的 RAC 值分别为 76.09% 和 23.58%.淋溶后尾矿下伏土壤中 Cu 的有效态含量占比从 18.03% 上升至平均 23.68%,>30~45 cm 上升至 35.78%,风险程度由中风险升为高风险,风险等级上升明显,淋溶对 Cu 的扩散作用明显.

Pb 的有效态含量占比在 4.43%~55.70% 之间,平均占比为 23.77%,整体处于中风险.尾矿中平均占比为 45.62%,属于高风险,部分尾矿属于极高风险;下伏土壤中平均占比为 11.94%,属于中风险,>45~60 cm 深度部分样品属于极高风险.Pb 的有效态含量占比表现出明显的垂直分布特征,Pb 随淋溶迁移能力强.

Zn 的有效态含量占比在 0.34%~48.40% 之间,平均占比为 15.98%,整体处于中风险.尾矿中平均占比为 41.25%,属于高风险;下伏土壤中平均占比为 2.18%,属于低风险.Zn 的有效态含量占比未表现出明显的垂直分布特征,淋溶后土壤中 Zn 风险等级从无风险升为低风险,但占比在 2% 左右,占比较少,说明 Zn 随淋溶次数和土壤深度变化均不明显,淋溶对 Zn 的迁移能力较弱,尾矿淋溶对土壤 Zn 风险增加较小.

综上,淋溶前后尾矿和淋溶后下伏土壤中 Cd、As 和 Cu 的生态风险高,有研究表明裸露的土壤和尾矿随降雨次数的增加产沙量不断增加,植物残渣覆盖可以有效降低产沙量,因此在研究区种植植物等方式来减少尾矿受雨水的侵蚀,以达到抑制重金属的扩散<sup>[22]</sup>.

### 3 结 论

本研究尾矿和土壤均属于砂质壤土,尾矿含盐量较高.尾矿中 Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 平均质量含量均超出宁夏土壤重金属元素背景值.土壤中仅 Cu 和 Cd 超出,超出倍数低.尾矿 5 种重金属释放率由大到小依次为 Cd、Zn、Pb、As、Cu,平均释放质量浓度由高到低依次为 As、Cu、Zn、Pb、Cd.尾矿 Cu、Cd 和 Pb 以碳酸盐结合态为主,Zn 以碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态为主,As 以残渣态为主.土壤中 5 种重金属元素除 Cd 以碳酸盐结合态和残渣态为主外,其余 4 种重金属均以残渣态为主.淋溶前尾矿重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 和 As 的潜在风险指数  $E$  的平均值分别为 192.86、15.67、481.97、1.79 和 196.98,Cu 是尾矿重金属中关键的生态风险因子.淋溶后下伏土壤中各重金属风险指数值均有明显增加,Cu、As 和 Pb 增加较多.尾矿和尾矿下伏土壤中 Cd 和 Cu 为高风险,As、Zn 和 Pb 为中风险.

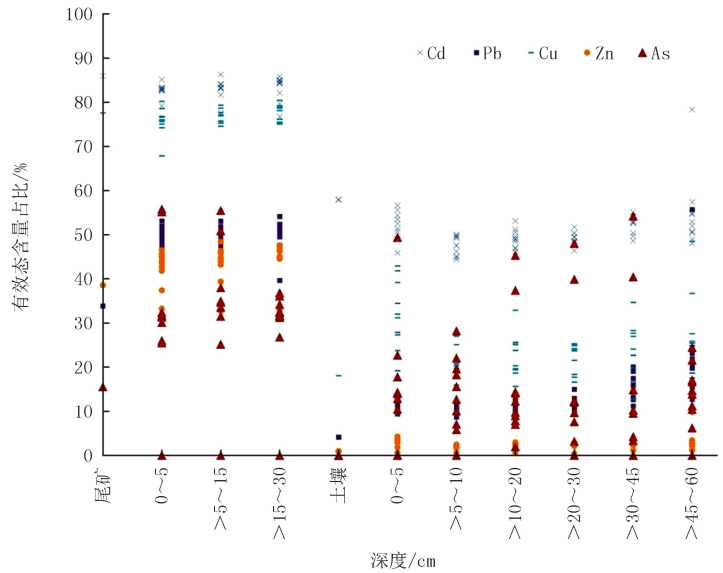


图8 RAC生态风险评估结果

Fig.8 Results of the RAC ecological risk assessment

- dong,China[J].Environmental Science and Pollution Research International,2019,26(29):30016-30028.
- [2] DING Q,CHENG G,WANG Y,et al.Effects of natural factors on the spatial distribution of heavy metals in soils surrounding mining regions[J].Science of the Total Environment,2017,578:577-585.
- [3] DU Y,CHEN L,DING P,et al.Different exposure profile of heavy metal and health risk between residents near a Pb-Zn Mine and a Mn mine in Huayuan County,South China[J].Chemosphere,2019,216:352-364.
- [4] GAO Q,LI Y,CHENG Q Y,et al.Analysis and assessment of the nutrients,biochemical indexes and heavy metals in the Three Gorges Reservoir,China,from 2008 to 2013[J].Water Research,2016,92:262-274.
- [5] 陈锋.宁夏某铜银矿区周边土壤重金属污染特征分析及生态健康风险评估[D].银川:宁夏大学,2020.
- CHEN F.Heavy metal pollution characteristics and ecological health risk analysis for soil in copper-silver mining neighboring region of Ningxia[D].Yinchuan:Ningxia University,2020.
- [6] TEPANOSYAN G,SAHAKYAN L,BELYAEVA O,et al.Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health[J].Science of the Total Environment,2018,639:900-909.
- [7] 徐浩,杨红飞,钟宣宁,等.铜尾矿区土壤重金属污染与生态风险评价研究[J].安徽师范大学学报(自然科学版),2021,44(2):138-144.
- XU H,YANG H F,ZHONG X N,et al.Soil heavy metal pollution and ecological risk assessment in copper tailings area[J].Journal of Anhui Normal University(Natural Science),2021,44(2):138-144.
- [8] 王婷,陈建文,张婧雯,等.铜尾矿库下游土壤重金属分布及风险评价[J].山西大学学报(自然科学版),2020,43(3):644-651.
- WANG T,CHEN J W,ZHANG J W,et al.Distribution and risk assessment of heavy metals in soil of a copper tailing[J].Journal of Shanxi University(Natural Science Edition),2020,43(3):644-651.
- [9] 他维媛,周书宇,金盛华,等.商洛市尾矿区土壤重金属污染评价及来源分析[J].环境污染与防治,2023,45(5):687-693.
- TA W Y,ZHOU S Y,JIN S H,et al.Evaluation and source analysis of heavy metal pollution in soils of tailing areas in Shangluo City[J].Environmental Pollution & Control,2023,45(5):687-693.
- [10] WANG P,SUN Z H,HU Y A,et al.Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact[J].Science of the Total Environment,2019,695:133893.
- [11] FU S,LU J M.Column leaching test on oxidized and non-oxidized tailings in northern Norway[J].IOP Conference Series:Earth and Environmental Science,2018,191:012010.
- [12] 蒋建清,吴燕玉.模拟酸雨对草甸棕壤中重金属迁移的影响[J].中国科学院研究生院学报,1995,12(2):185-190.
- JIANG J Q,WU Y Y.Study on the movement of heavy metals in meadow burozem affected by model acid precipitation[J].Journal of University of Chinese Academy of Sciences,1995,12(2):185-190.
- [13] ZHU H N,YUAN X Z,ZENG G M,et al.Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2012,22(6):1470-1477.
- [14] 张卫,魏忠义,龙精华,等.HTM铜矿尾矿库浅层剖面重金属赋存形态及污染特征[J].环境工程学报,2015,9(12):6103-6109.
- ZHANG W,WEI Z Y,LONG J H,et al.Chemical fractions and pollution characteristics of heavy metals in surface profile of HTM copper tailings pond[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2015,9(12):6103-6109.
- [15] 房百惠,李士贺,王童,等.改性矿物材料钝化污泥土地利用过程中重金属的淋溶特性[J].环境污染与防治,2021,43(8):962-967.
- FANG B H,LI S H,WANG T,et al.Leaching characteristics of heavy metals in the sewage sludge immobilized by modified mineral materials during land use process[J].Environmental Pollution & Control,2021,43(8):962-967.
- [16] 郑锦一,张学洪,刘杰,等.广西老厂铅锌尾矿重金属动态纵向释放迁移规律[J].桂林理工大学学报,2020,40(3):580-586.
- ZHENG J Y,ZHANG X H,LIU J,et al.Dynamic vertical release and migration of heavy metals from Laochang lead-zinc tailings in Guangxi[J].Journal of Guilin University of Technology,2020,40(3):580-586.
- [17] 李楠,迟杰.港口矿石堆场矿石中重金属形态及模拟酸雨淋溶释放行为研究[J].安全与环境学报,2013,13(5):99-102.
- LI N,CHI J.Speciation of heavy metals in the ore scattering in the harbor yard and their simulated acid rain leaching behaviors[J].Journal of Safety and Environment,2013,13(5):99-102.
- [18] 钱玲,李冰,陈希,等.黄金尾矿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.
- [19] 魏忠义,姜燕,龙精华,等.红透山铜矿尾矿库重金属剖面分布特征[J].水土保持研究,2012,19(4):188-190.
- WEI Z Y,JIANG Y,LONG J H,et al.Distribution characteristics of heavy metals in the profile at the tailings pond of Hongtoushan copper mine[J].Research of Soil and Water Conservation,2012,19(4):188-190.
- [20] 李子悦,吴津,郝瑞霞.德兴铜矿地区土壤的基本特征及其对重金属元素的吸附研究[J].岩石矿物学杂志,2013,32(6):1013-1021.
- LI Z Y,WU F,HAO R X.A study of basic features and heavy metals adsorption performance of soil in the Dexing copper mine[J].Acta Petrologica et Mineralogica,2013,32(6):1013-1021.
- [21] 马宏宏,彭敏,刘飞,等.广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J].环境科学,2020,41(1):449-459.

MA H H, PENG M, LIU F, et al. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 449-459.

[22] 强瑀, 李英菊, 罗谦, 等. 典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(12): 5967-5976.

QIANG Y, LI Y J, LUO Q, et al. Relationship characteristics and risk assessment of heavy metal contents in soil aggregates and in crops around a typical Pb-Zn mining area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(12): 5967-5976.

## Studies on heavy metal leaching risk in copper tailing based on soil column simulation experiment

He Jing<sup>1a,b</sup>, Jin Anni<sup>1b</sup>, Zhang Koukou<sup>1c</sup>, Ma Juan<sup>2</sup>, Luo Lingling<sup>1b</sup>, Ren Huiqin<sup>1c</sup>, Zhong Yanxia<sup>1a,b</sup>

(1. a. State Key Laboratory of Land Degradation and Ecological Restoration in Northwest China; b. College of Ecology and Environment; c. School of Geographic Science and Planning, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Ecological Environment Monitoring Center of Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan 750002, China)

**Abstract:** In order to explore the impact of heavy metal release from copper tailings on the environment, a dynamic leaching experiment was conducted by setting artificial simulated rainwater with initial pH of 7.2 as leachate, and a column leaching device was used to conduct the leaching experiment of heavy metals from tailings of a Zhongwei copper tailings, so as to explore the leaching and release characteristics of heavy metals from the tailings and assess the ecological risk of heavy metal leaching from the tailings. The results showed that the average mass contents of Cu, Zn, As, Cd and Pb in the tailings were 2 130.30, 105.10, 234.41, 0.72 and 64.57 mg · kg<sup>-1</sup>, which exceeded the background values of heavy metal elements in Ningxia soil. After leaching for 10 times, the release rates of Cd, Zn, Pb, As, Cu and other heavy metals in the tailings were 1.98%, 0.32%, 0.30%, 0.15%, 0.01%, respectively, that is, the release rate of Cd was the highest. After leaching, the heavy metal content of tailings decreased significantly, among which the heavy metal content of tailings at 0—5 cm depth decreased the most, the release of As was the largest, and the heavy metal migrated to the lower layer obviously. In the tailings, Cu, Pb, Cd and Zn are mainly leached out of carbonate binding state, and As is mainly leached out of exchangeable state. The leaching risk of As and Cd is higher. Cu is the key ecological risk factor of heavy metals in tailings, Cd and Cu are high risk, and As, Zn and Pb are medium risk.

**Keywords:** copper tailing; heavy metal leaching; ecological risk

[责任编辑 赵晓华 陈留院]