

doi: 10.11720/wtyht.2025.2422

常浩,袁兆宪.邯邢铁矿尾矿中元素的粒度效应和形态分布特征:资源和环境意义[J].物探与化探,2025,49(2):470-478. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2025.2422>

Chang H, Yuan Z X. Grain size effect and chemical speciation of elements in tailings from the Han-Xing iron deposit: Implications for resource utilization and environmental protection[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2025, 49(2): 470-478. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2025.2422>

邯邢铁矿尾矿中元素的粒度效应和形态分布特征: 资源和环境意义

常浩¹,袁兆宪²

(1. 河北省地矿局第一地质大队,河北 邯郸 056000; 2. 河北地质大学 资源与环境工程研究所,河北 石家庄 050031)

摘要:尾矿具有资源利用价值,同时会对环境带来破坏和威胁,然而目前国内外对尾矿的元素地球化学特征研究较少,不利于尾矿的合理处置。本文选择邯邢铁矿尾矿,通过系统的取样、测试、分析,查明了尾矿中 Fe、Co、S、Cu、Zn 等元素在不同粒径尾矿中的含量特征和元素形态特征(可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残余态);基于元素的粒度效应和形态分布探讨了其对尾矿资源开发利用和环境风险评价的启示。研究结果有助于深化对邯邢铁矿尾矿元素地球化学特征的认识,对于尾矿的资源化利用和环境风险防范也具有积极意义。

关键词:尾矿;邯邢铁矿;粒度效应;形态分布;资源环境

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2025)02-0470-09

0 引言

尾矿是矿山生产过程中产生和堆放的有用目标组分含量较低、当前无经济价值的废弃物。矿产资源为我们的日常生活和经济建设提供了必不可少的原材料,是人类生产和发展的重要物质基础,但矿产资源能够被有效利用的组分相当有限,进而产生大量尾矿。我国用量最多的铁矿石平均品位不到 30%,超过 70%的物质将成为尾矿,而这一数字对于其他有色金属、贵金属等矿产更是超过 90%(甚至 99%)。数据显示,我国有超过 12 000 个尾矿库^[1],每年尾矿排放量超过 10 亿 t^[2],数量和规模巨大。此外,伴随着富矿的开采、消耗,大公司正在转向低品位的大矿床,这些矿床也将会产生更多的尾矿^[3]。

大量尾矿的存放不仅占用土地,而且存在污染风险和安全隐患。Tang 等^[4]使用遥感方法识别出

全国尾矿库总占地面积为 1 884 km²,相当于一个中等县域大小。除了溃坝风险,尾矿的长期堆积也会造成环境污染。历史尾矿的环境影响缘于低效率的提取方法或当时相对低的金属价格导致残留较多的矿物和金属^[5],如高含量的 As、Bi、W 等元素和含 S 矿物雌黄铁矿、黄铁矿等化合物。除了提高采选效率、减少尾矿排放之外,尾矿的资源化和二次开发利用是处理尾矿问题的重要途径。尾矿的开发利用主要有两个方向:对于没有可利用金属元素的尾矿,可直接用于回填、修路、建材、陶瓷生产等;对于只有主成矿元素被提取出来而富含共(伴)生有价值元素的尾矿,可开展尾矿再选以回收有价金属与非金属元素。然而,当前我国尾矿的综合利用率尚不到 30%^[2],进一步提高尾矿的利用程度对于缓解资源短缺压力以及消除环境风险等都具有重要意义。

国内外尾矿相关的研究十分丰富,在尾矿的矿物学、地球化学、生态毒理学、资源潜力评价、回收

收稿日期: 2023-10-08; 修回日期: 2024-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41602338);河北省自然基金项目(D2021403050);河北省地质矿产勘查开发局地勘财政项目(454-0502-JBN-C0Q1)

第一作者: 常浩(1985-),男,高级工程师,主要从事矿产勘查研究工作。Email: chhaop@126.com

通讯作者: 袁兆宪(1986-),男,副研究员,主要从事矿产资源定量预测与评价研究工作。Email: sdyzx86@126.com

再利用等方面取得了大量成果^[5-8],而关于尾矿中
有用元素的粒度效应和形态分布特征的研究目前
还较少开展。元素在不同粒度的颗粒中的含量存
在显著差异,即为粒度效应。沉积物、黄土等的粒
度效应早已受到关注并用以研究元素分布规
律^[9-10]、评价化学风化强度^[11]、确定化探最佳采样
介质^[12]等问题。化学形态决定了元素的迁移能力
和环境行为,通过形态分析可以获得全量分析难
以获得的信息。元素在土壤、污泥、大气颗粒物等
中的形态分布特征已成为生物可利用性评价和重
金属污染研究的重要途径^[13-15]。

本文拟选取邯邢铁矿尾矿,通过取样、测试和对
比分析,查明有用元素的粒度和形态分布特征,为尾
矿的资源化利用和环境污染评价提供依据。

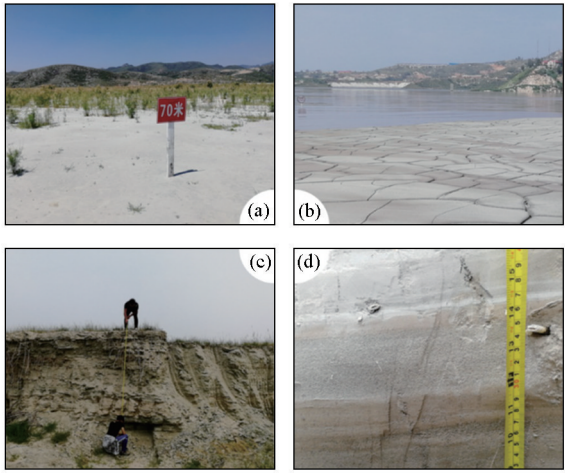
1 数据和方法

1.1 邯邢铁矿尾矿

河北省拥有全国最多的尾矿库,数量占比达到
了 26% 左右^[4]。邯邢地区是我国重要的矽卡岩型
富铁矿矿石生产基地之一,也是重要的钢铁产业基
地之一。从 20 世纪 50~60 年代开始铁矿勘探开
采至今,邯邢地区目前存有几百家大小不等的尾矿
库(图 1a~c)。

邯邢铁矿选矿通常采用磁选法,矿石破碎至大
于 200 目(0.074 mm)的颗粒超过一定比例,经磁
选后剩余的尾矿颗粒通过水力输送排至特定地点,
形成尾矿库。历史上尾矿通常是混合排放。近年
来,为了保护和便于尾矿利用,部分选厂在排放尾
矿时开始将粗、细颗粒分离,对所得的尾矿砂和尾
泥分别进行利用。研究区内存在的尾矿库多始于
几十年前,排放时并未对粗、细颗粒分离,各种粒
径尾矿颗粒共存。尾矿在排进尾矿库时,由于受
重力、排放过程等因素影响,粗细颗粒普遍发生
分层,层厚不等,变化较大(图 1d)。

研究区矿床矿石矿物主要为磁铁矿,次为黄铁
矿、假象赤铁矿、磁赤铁矿、黄铜矿等,脉石矿物
以透辉石为主,次为金云母、钙铁榴石、透闪石、
蛇纹石、方解石等^[16-17],经磁选后排放的尾矿
主要矿物组成为方解石、透辉石、石英、黄铁矿、
绿泥石、长石、少量未解离的磁铁矿以及黄铜矿、
斑铜矿、蓝辉铜矿、透闪石、金云母、磷灰石等^[18]。
矿石的化学成分以 Fe 为主,其次有 Si、Al、Ca、
Mg、P 等,有益伴生组分元素有 S、Co、Cu、Ni、
Te、V、Ga 等。



a—西石门后井尾矿库; b—北洛河尖山北尾矿库; c—西寺庄
尾矿库; d—粗细粒尾矿分层
a—the tailings pond of Houjin, Xishimen; b—the tailings pond of
Jianshanbei, Beiminghe; c—the tailings pond of Xisizhuang; d—strat-
ification of coarse and fine tailings

图 1 邯邢铁矿尾矿照片

Fig. 1 Pictures of tailings from Han-Xing Fe deposits

1.2 样品采集

粒度分析结果显示,尾矿中小于 0.074 mm 的
颗粒占比超过 50%,西石门后井尾矿库更是超过
70%^[18],这也与野外观察及取样结果相一致。本
研究选取了西石门后井、北洛河尖山北、西寺庄等
10 个尾矿库,采集尾矿样品 100 件。对于山谷型尾
矿库,在上部取样;对于平地型尾矿库,在暴露出来
的垂向剖面处取样。采样前揭去 5 cm 左右的表层
露出新鲜尾矿,每个样品质量 500 g 左右。取样时
根据粒度特征,将尾矿样品分为粗细不等的 5 个
粒级(细、中细、中、中粗、粗)。

1.3 分析测试

采集的样品送广州澳实实验室分别进行主、
微量元素含量和元素形态分析。样品经前期处理
后,用硝酸、盐酸、高氯酸、氢氟酸分 3 个阶段进
行消解,再使用 ICP-AES 法和 ICP-MS 对主、微量
元素进行测定。测量结果相对偏差和相对误差均
小于 10%。对来自西石门后井尾矿库的两件不同
粒度样品(细粒级 WK-32 和中粗粒级 WK-36)进
行元素形态分析。将待测元素的形态定义为 5 种
形态,按步骤使用特定溶液和方法分别提取其可
交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有
机物结合态和残余态,再使用 ICP-MS 法测定相
应形态的含量。

5 种粒级样品送河北省地质实验测试中心使
用筛析法和密度计法进行颗粒分析,测定不同粒
径尾矿比例。此外,还在河北省地矿局邯郸实验
室使用

酸度计法(复合电极)测定了所有样品的 pH 值。

2 结果和讨论

2.1 元素含量特征

尾矿主、微量元素测试结果见表 1。由于不同历史时期、不同选矿厂的选矿工艺存在差异,以及矿

石自身共(伴)生元素含量也有变化性,尾矿中包括 Fe 在内的各元素含量都有一定的变化性。为了对尾矿中元素的相对富集程度进行评价,定义富集系数为元素最高含量与最低工业品位之比,求取各元素的富集系数。由结果可见,富集系数从大至小且值大于 0.05 的元素为 Co、Fe、Ti、S、Zr、Nb、Cu、V、Zn。

表 1 尾矿样品元素含量统计特征

Table 1 Statistics of element contents in tailing samples from Han-Xing Fe deposits

| 元素 | 最小值 | 最大值 | 均值 | 富集系数 | 元素 | 最小值 | 最大值 | 均值 | 富集系数 |
|----|------|-------|-------|------|----|-------|-------|-------|-------|
| Co | 17.9 | 187.2 | 53.1 | 0.96 | Be | 0.69 | 3.00 | 1.71 | 0.01 |
| Fe | 1.6 | 13.5 | 4.2 | 0.54 | Mo | 0.14 | 5.20 | 1.01 | <0.01 |
| Ti | 1266 | 4199 | 2161 | 0.47 | Cr | 13.7 | 218.0 | 47.7 | <0.01 |
| S | 0.01 | 3.90 | 1.43 | 0.28 | Ag | 0.01 | 0.50 | 0.04 | <0.01 |
| Zr | 73.1 | 284.3 | 133.0 | 0.24 | Sn | 0.4 | 6.9 | 1.2 | <0.01 |
| Nb | 1.96 | 15.60 | 5.60 | 0.22 | Bi | 0.03 | 2.70 | 0.20 | <0.01 |
| Cu | 24.8 | 529.0 | 88.8 | 0.13 | Sb | 0.05 | 1.40 | 0.30 | <0.01 |
| V | 34.1 | 229.0 | 70.1 | 0.08 | Ba | 129.3 | 666.0 | 284.0 | / |
| Zn | 0.1 | 614.0 | 49.6 | 0.06 | Cd | 0.05 | 0.80 | 0.10 | / |
| Ni | 6.6 | 136.7 | 21.3 | 0.05 | Ce | 27.9 | 87.3 | 47.4 | / |
| Mn | 489 | 3616 | 998 | 0.03 | La | 14.2 | 64.1 | 29.4 | / |
| W | 0.13 | 37.10 | 2.60 | 0.03 | Sr | 91.5 | 608.0 | 182.0 | / |
| Li | 8.3 | 77.0 | 26.0 | 0.02 | Y | 10.0 | 28.7 | 16.6 | / |
| Pb | 0.7 | 119.3 | 8.6 | 0.02 | Yb | 0.8 | 2.4 | 1.5 | / |
| As | 2.1 | 23.5 | 6.4 | 0.01 | | | | | |

注:Fe、S 含量单位为%,其余元素为 10⁻⁶,富集系数无单位;最低工业品位参考 DZ/T 0213—2002;“/”表示未找到适用的参考标准。

邯邢地区矽卡岩铁矿主要伴生元素为 S、Co 及微量的 Cu、Ni、Zn、Pb、As 等,结合尾矿中元素的相对富集程度,本研究将选择 Fe、Co、Cu、Zn 和 S,分析其粒度效应和形态分布。其中 Fe 为主成矿元素,Co、Cu、Zn 为主要的伴生金属元素,S 为对应的硫化矿物中的负价元素,以上元素既有资源回收价值,同时 S、Cu、Zn 等也有潜在的环境污染风险。

2.2 元素粒度分布特征

由表 2 可知,研究区不同尾矿样品中粒级组成差别较大。细粒度尾矿中小于 0.075 mm 的颗粒占比超过 98%,粗粒度尾矿中大于 0.1 mm 的颗粒占比超过 87%,其中大于 0.5 mm 的颗粒超过 14%。

将不同粒度尾矿中 Fe、Co、Cu、Zn 和 S 的含量以箱图的方式呈现(图 2)。将元素的含量数据从小

表 2 样品中不同粒径颗粒占比

Table 2 Granular composition of tailing samples from Han-Xing Fe deposits

| 粒度特征 | 各粒径占比/% | | | | 合计 |
|------|---------|------------|--------------|-----------|-----|
| | >0.5 mm | 0.5~0.1 mm | 0.1~0.075 mm | <0.075 mm | |
| 细 | 0.1 | 1.0 | 0.7 | 98.2 | 100 |
| 中细 | 0.2 | 16.1 | 7.5 | 76.2 | 100 |
| 中 | 0.2 | 68.0 | 14.2 | 17.6 | 100 |
| 中粗 | 1.6 | 87.3 | 6.3 | 4.8 | 100 |
| 粗 | 14.2 | 73.3 | 3.1 | 9.4 | 100 |

至大排列,总数量 1/4、1/2 和 3/4 位置的数据称为下四分位数、中位数和上四分位数;箱图中矩形箱体的上边缘和下边缘分别为数据的上四分位数和下四分位数,箱体中的横线为中位数;矩形箱体上部和下部延伸直线末端的短横线为异常值截断点,之外的孤点数据为异常值。中位数相比于算数平均值不易受异常值的影响,可以更好地反映数据的整体水平。箱图直观地呈现了数据的总体分布情况,尤其是矩形箱体代表了中间 50%数据的分布特征,因而可以方便地对元素在不同粒径尾矿中的含量情况进行对比。

由图 2 可知,Fe 在细、中细、中、中粗和粗尾矿中的含量中位数分别为 3.27%、3.35%、4.06%、4.24%和 11.35%,呈现出递增的趋势,且箱体逐渐升高,而粗尾矿数据的箱体显著高于其他粒级。因此,Fe 的含量与粒度大小有较为明显的关系,粒度越大,含量越高。此外,细尾矿的箱体最短,说明细尾矿的数据分布最为集中,均匀性好于其他粒级的尾矿。Co 呈现出与 Fe 一样的趋势,粒度越大,含量越高:含量从细尾矿到粗尾矿不断升高,且最粗的颗粒中 Co 含量远高于其他细颗粒。

Cu 和 Zn 的含量变化未表现出明显的趋势性,整体上在不同粒级尾矿中差别不大。值得一提的是

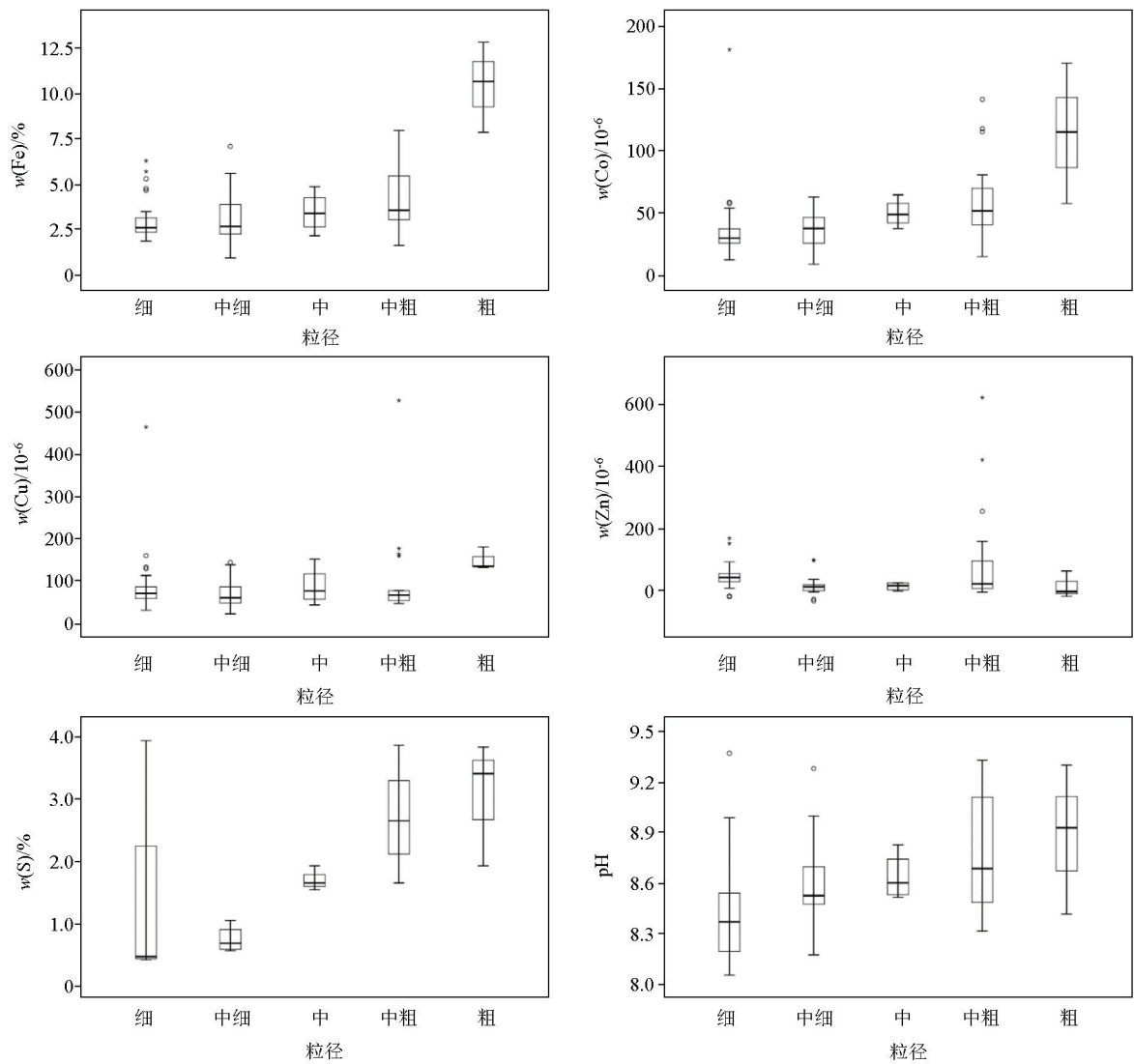


图 2 不同粒径尾矿中元素含量对比

Fig. 2 Comparison of element contents in tailings with different particle sizes

Cu 在粗尾矿中的含量整体稍高于其他 4 种颗粒,说明最粗的颗粒中的 Cu 含量更为均一,且比细粒径尾矿的 Cu 含量稍高。除了最细颗粒粉土之外,在其他 4 种颗粒中随着粒径增大,S 的含量总体呈现出不断升高的趋势,而细尾矿中的 S 含量跨度最大,说明 S 在最细颗粒中含量变化性大,在其他颗粒中含量与粒径大小具有相关性。pH 的结果显示,随着粒径增大,尾矿样品的 pH 值总体呈升高趋势,即粒径越小,尾矿的酸性越强,粒径越大,酸性越弱。

2.3 元素的粒度效应

由尾矿中元素的粒度分布特征可知,尾矿中 Fe 和 Co 存在明显的粒度效应,两元素含量与尾矿颗粒大小有明显的相关性,随着粒度增大,含量不断升高。Cu 仅在最粗的颗粒中表现为含量整体偏高,粒度效应不明显。Zn 的含量与粒度无明显相关性,不存在粒度效应。S 的粒度效应较为复杂,最细的颗粒

中含量跨度大,其余颗粒中含量随粒径增大而升高。尾矿的粒度效应与沉积物等其他物质有明显差异。对于沉积物和土壤,大部分金属元素富集在细颗粒中,这是由于云母、伊利石和绿泥石等黏土矿物、Fe-氢氧化物和有机质等对其具有很强的吸附性^[10, 19]。而尾矿风化程度低,不同程度地接近选矿破碎时的化学组成状态。

邯邢铁矿矿石中磁铁矿主要以浸染状、团块状、斑杂状集合体分布于以透辉石为主的脉石矿物中,粒径大小为 0.01~5 mm,多数集中在 0.1~0.4 mm^[17]。黄铁矿的粒径集中在 0.2~0.8 mm,主要呈浸染状、细脉状、团块状等产于磁铁矿或透辉石、石榴子石的晶粒间隙或裂隙中。尾矿粒度分析结果显示,邯邢地区 5 个主要尾矿库中小于 0.147 mm 的颗粒占比达到了 80%左右;矿物组成分析显示,尾矿中除了脉石矿物外,主要的金属矿物为黄铁矿,含量为

10.6%,基本不含磁铁矿^[18]。由此可见,在目前的粒度组成下,邯邢铁矿矿石中的磁铁矿解离得较为彻底,经过磁选,尾矿中基本无磁铁矿;而黄铁矿的粒径大小主要集中于较粗粒级范围,选矿破碎产生的更细黄铁矿总体上较少,进而尾矿中的Fe主要受黄铁矿的影响,在粗尾矿中含量最高,总体随粒级增大含量升高。化学溶矿、电子探针、X光晶胞参数测定结果显示,邯邢铁矿中Co主要以类质同象形式存在于黄铁矿中^[16],故Co的粒度分布特征和Fe一致。邯邢铁矿矿石矿物除了含铁矿物外,还有黄铜矿、斑铜矿等含铜矿物,但无闪锌矿等含锌矿物,因此,尾矿中不同粒径颗粒中Zn的含量无明显差异,而Cu在最粗颗粒中含量较高。由于矿石中S主要以硫化物(黄铁矿为主)形式存在^[17],因而S在尾矿中的粒度分布和Fe具有相似性,总体随粒度增大含量升高。然而,由于黄铁矿等硫化物矿物的氧化,导致S以硫酸根的形式被释放出来,并易被细颗粒尾矿吸附,从而导致最细粒径尾矿中的S含量大小不一:氧化程度高的尾矿最细颗粒S含量高,反之亦然。这从尾矿pH值随着粒径减小而降低,即酸性增强中可得到验证(图2)。

尾矿的粒度效应受到原生矿石中的矿物和元素含量特征影响,同时也受排放后的保存状态和风化程度影响。从某种程度上可以认为,尾矿的粒度效

应是介于矿石和沉积物/土壤粒度效应之间的一种过渡状态。

2.4 元素的形态分布

为了获取尾矿中的元素形态分布特征,对比不同粒径的差异,选送了细和中粗粒度两种尾矿样品作形态分析。将测试结果中每个元素形态的含量按所占总含量的比例的形式呈现,不同的颜色代表不同的元素形态,每种形态的柱子越长代表所占比例越大,反之亦然。由于As为广受关注的重金属污染元素,因此下文也将呈现As的测试结果。

由结果可见(图3),所有元素在粗粒尾矿中都以残余态为主,占比都超过了50%,其中最高为As,最低为Cu,排序为As(94.5%)、Fe(84.6%)、Co(69.3%)、Zn(66.2%)、S(66.1%)和Cu(51.5%)。有机物结合态都低于40.0%,具体为S(36.9%)、Cu(31.8%)、Co(22.2%)、Zn(9.2%)、Fe(8.2%)和As(1.9%)。铁锰氧化物结合态都低于20.0%,具体为Zn(19.6%)、Cu(13.6%)、Fe(7.2%)、Co(7.1%)、As(2.4)和S(低于检出限)。碳酸盐结合态都低于5.0%,具体为Zn(4.0%)、Cu(3.0%)、Co(1.4%)和As(0.5%),S和Fe低于检出限。可交换态都低于1.0%,具体为Zn(0.9%)、As(0.7%),Fe、Co、Cu都低于0.05%,S低于检出限。

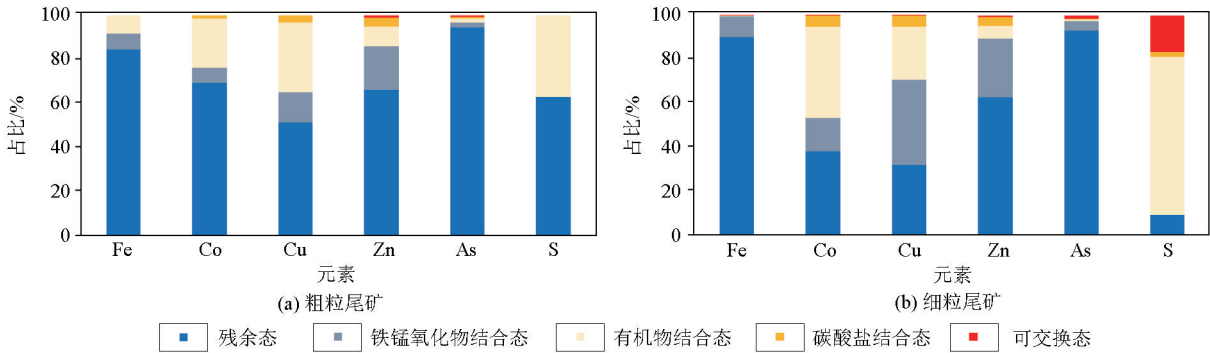


图3 不同粒径尾矿中元素形态分布对比
Fig. 3 Chemical speciation of important elements in tailings with different particle sizes

细粒尾矿中残余态占比最大的为As,最低为S,具体为As(93.0%)、Fe(90.3%)、Zn(62.6%)、Co(38.1%)、Cu(32.2%)和S(9.3%)。有机物结合态差异较大,排序为S(72.0%)、Co(41.8%)、Cu(24.2%)、Zn(5.7%)、As(0.9%)和Fe(0.5%)。铁锰氧化物结合态全部低于40%,具体为Cu(38.4%)、Zn(26.7%)、Co(15.2%)、Fe(9.2%)和As(4.3%),S低于检出限。碳酸盐结合态全部低于5.0%,具体为Cu(4.9%)、Co(4.8%)、Zn(4.1%)、S(2.1%)和As(0.3%),Fe低于检出限。可交换态除了S较高

外,其余都低于2.0%,具体为S(16.6%)、As(1.4%)、Zn(0.8%)和Co(0.1%),Cu和Fe都低于0.1%。

总体上多数元素的形态分布在粗粒尾矿和细粒尾矿间稍有差异,唯有S变化较大。粗粒尾矿中各元素都以残余态为主,有机物结合态和铁锰氧化物结合态为辅,碳酸盐结合态和离子交换态极少。相比粗粒尾矿,细粒尾矿中除了Fe、As和Zn变化不大外,S、Co和Cu的残余态占比明显降低,分别减少了85.2%、45.0%和37.5%。细粒尾矿中Fe、Co、Cu、Zn和As的其他形态占比相对粗粒尾矿变化较为温

和,差异不太明显。S 与其他元素不同,细粒尾矿中除了残余态占比剧烈减小外,有机物结合态占比增加了近一倍,碳酸盐结合态和离子交换态由低于检出限分别增加至 2.1% 和 16.6%。可见,细粒尾矿和粗粒尾矿相比,Fe、Zn 和 As 的元素形态整体上变化不大,Co 和 Cu 的残余态减少而有机物结合态和铁锰氧化物结合态明显增加,S 的残余态急剧减少而有机物结合态和可交换态显著增多。

2.5 资源与环境意义

2.5.1 资源开发利用

由于受历史选矿技术和水平限制、共(伴)生元素未受重视等因素影响,尾矿中或多或少都存在可被再选利用的成矿及相关元素,加上尾矿自身便可作为填充、建筑等材料,因而尾矿天生具有资源属性。受技术、成本等限制,相比于建材等用途,从尾矿中再提取出有用元素需投入更多的研究和试验开发,尚未大规模产业化。邯邢铁矿尾矿目前综合利用水平较低,仅有个别尾矿有制砖和回收硫的尝试。本文获取的尾矿中元素的粒度效应和形态分布特征可为邯邢铁矿尾矿及其他相似尾矿的综合利用,尤其是有用元素再选回收的方法研究提供新的认识。

1) 粒度效应与尾矿再分选。由前文的富集系数计算及前人的研究结果可知,邯邢铁矿尾矿中具有利用价值的有用元素主要为 Fe、Co 和 S,对应的矿物为黄铁矿,而 Co 以类质同象的形式存在于黄铁矿中。相比于 Cu、Zn 等其他元素,尾矿中的 Fe、Co、S 存在明显的粒度效应,即粒径越大,含量越高,且最粗的颗粒含量整体高于其他粒级。邯邢铁矿中黄铁矿的粒径集中在 0.2~0.8 mm,若选矿时完全解离则会形成粒径对应中砂和粗砂大小的颗粒,若未完全解离则会形成更大的颗粒。由元素的粒度分布特征可知,黄铁矿粒径大小和 Fe、Co、S 的粒度效应特征十分吻合,说明尾矿中黄铁矿主要以粗粒级形式存在,并导致了 3 种元素的粒度分布特征。因此,在对邯邢铁矿尾矿中的 Fe、Co 和 S 回收利用时,可先行将尾矿粗、细颗粒分离开来,选取粗颗粒(如粗砂、中砂粒级)进行选矿试验,可有效提高选矿回收率,降低工作成本,提升尾矿利用效率。Cu、Zn 等其他元素粒度效应不明显或基本不存在粒度效应,同时富集系数也较低,其利用价值不如前述 3 种元素。

2) 形态分布对资源量估算的约束。通过资料收集获知,邯邢地区尾矿总库容超过 4 600 m³,基于本次样品的物理和化学特征,对邯邢地区尾矿库中有用元素的资源量进行了估算,结果显示,元素 Fe 资源量约 240.2 万 t,Cu 约 0.8 万 t,Co 约 0.4 万 t,S 约 82.3 万 t。

需要指出的是,上述计算使用的是元素的全量数据,若对可利用资源量进行更为准确地计算,还需要其他条件的约束,其中之一即使用形态分布特征对全量数据进行修正。由于矿石中 Fe 主要呈氧化铁,其次为硫化铁和极少量硅酸盐的形式存在,S 主要以硫化物形式出现且以黄铁矿为主^[17],尾矿中基本不含磁铁矿^[18],因此尾矿中的残余态 Fe、Co 和 S 主要以黄铁矿形式存在。考虑到这 3 种元素的粒度效应,以及不同粒级尾矿颗粒中残余态的占比差异,可使用待利用粗颗粒的比例和粗颗粒中元素残余态的占比对元素全量数据进行修正,进而较为客观地获取可利用资源量。

2.5.2 环境风险评价

尾矿的长时间存放,一方面是潜在资源的浪费,另一方面也伴随多种环境风险,比如溃坝、重金属释放等。元素的形态分布特征刻画了不同活性组分的比例,从而可从元素迁移性的角度更精准地评价重金属等污染元素的环境风险。元素的各形态中,可交换态为吸附在黏土矿物、腐殖质等上面的组分,对环境变化敏感,易于迁移转化或被植物吸收;碳酸盐结合态为被碳酸盐吸附或共沉淀的组分,对环境条件特别是 pH 值变化敏感,当 pH 值下降时较容易重新释放进入水相;有机物结合态为与各种有机物如动植物残体、腐殖质及矿物颗粒包裹层螯合的组分,在有氧条件下有机物降解可被释放出来;铁锰氧化物结合态为与水合氧化铁、氧化锰结合形成配合化合物,或存在于它们晶格中的组分,受 pH 值和氧化还原条件变化的影响;残余态为不溶态组分,只能通过化学反应转化为可溶态物质后才能对植物产生影响^[20-21]。可见,从可交换态到残余态,元素的迁移性是逐渐降低的,可交换态迁移性最强,碳酸盐结合态、有机物结合态和铁锰氧化物结合态次之,残余态最弱。

相对不易迁移的残余态和铁锰氧化物结合态对地表水、地下水和植物生长基本不构成影响,对环境安全的威胁小,而易迁移的可交换态、碳酸盐结合态和有机物结合态则与之相反,因此,易迁移形态的相对多少可被用于评价元素的潜在迁移能力^[21]。本文将可交换态、碳酸盐结合态和有机物结合态 3 种形态占比之和的相对大小作为度量元素潜在迁移能力的指标,并用可交换态的相对大小度量元素的极易迁移能力。对比粗粒和细粒尾矿中不同元素的迁移性(图 4),粗粒尾矿中元素潜在迁移能力大小排序为 Zn>Cu>Co>Fe>As>S,细粒尾矿中排序为 Cu>Zn>Co>S>Fe>As;粗粒尾矿中元素极易迁移能力大小排序为 Zn>As>Co>Fe>Cu>S,细粒尾矿中排序为 S>As>Zn>Co>Cu>Fe。

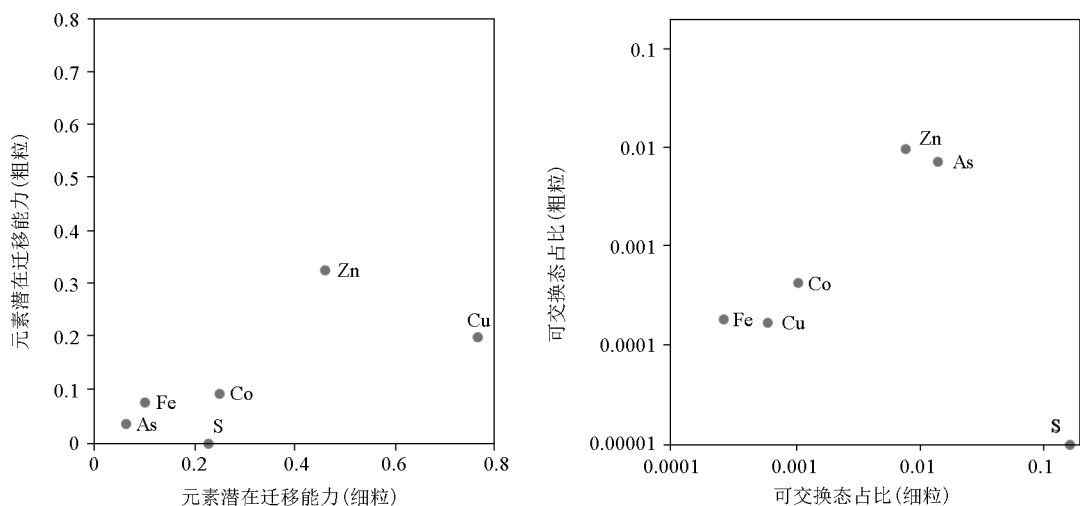


图 4 不同粒径尾矿中元素迁移能力对比

Fig. 4 Comparison of elemental migration potential in tailings with different particle sizes

由图 4 可见,Zn、Cu 的潜在迁移能力明显大于 As、Fe、S、Co,而对于极易迁移能力,Zn、As 和细粒中的 S 明显大于 Fe、Cu、Co。尾矿中 Zn、Cu 的潜在迁移能力大于 As、Fe、S、Co,即 Zn、Cu 的易迁移组分相对更多。尾矿中不同硫化物氧化速率存在差异,顺序为闪锌矿>磁黄铁矿>黄铜矿>黄铁矿^[22]。以黄铁矿氧化分解公式^[23]为例:



金属离子随着硫化物氧化被释放出来,同时生成硫酸根离子和酸性水。由于闪锌矿、黄铜矿氧化速率快于黄铁矿,Zn、Cu 会更快地释放出来,导致其易迁移组分多于其他元素。

由图 4 还可以看出元素迁移性的粒度差异十分明显,所有元素的潜在迁移能力都表现为细粒大于粗粒,S 的极易迁移能力表现为细粒远远大于粗粒。这主要反映了不同粒径尾矿中硫化物氧化速率的差异。相同体积下,粒径越小,尾矿总的表面积就越大,接触到的 O_2 和 H_2O 就越多,进而利于硫化物氧化分解反应的发生。因此,尽管有些元素比如 Fe、Co 在细粒尾矿中的含量更少,但它们的可交换态、碳酸盐结合态和有机物结合态在全量中的比例却更高。对于 S,其在细颗粒尾矿中的可交换态、碳酸盐结合态和有机物结合态占比为 90.7%,而粗颗粒中这一数字为 36.9%,可见 S 在细粒尾矿中绝大部分为易迁移组分。这同样也可以解释 S 与 Fe、Co 不同的粒度效应,即在最细粒尾矿中的含量跨度很大(图 2)。由于黄铁矿充分氧化的产物为针铁矿(FeOOH)和 SO_4^{2-} ^[24],Fe 因存在于不溶于水的针铁矿中而保留在原位,S 则随溶于水的硫酸盐运移至

表面积大的最细粒尾矿处被吸附,导致 Fe 和 S 在最细粒尾矿中的含量差异。因而,对于尾矿的污染元素防治,除了需要更关注细粒尾矿污染元素含量变化外,还可以采取一些措施,比如对于平地型尾矿库,采取表面覆膜的方式减少降雨渗入,进而减缓硫化物的氧化速率。

不过,与我国土壤环境质量(GB 15618—2018)第二级标准值^[25]相比,尾矿中重金属元素 Zn、Cu、Co、As 等的全量除零星结果外,整体上远低于工业用地标准值,说明目前尾矿的重金属污染风险较小。这一方面与邯邢铁矿矿石中这些元素自身含量低及选矿效率高有重要关系,另一方面与尾矿保存条件有关。邯邢铁矿尾矿库超过 65.0%为平地型,即在平地上堆放,因而含水率低,不利于硫化物氧化,这也可以从尾矿样品 pH 值得到验证(图 2)。结合元素形态分布结果,放置几十年的尾矿其表层样品中元素仍以残余态为主,说明邯邢铁矿尾矿环境危害较小。综上,矽卡岩矿床作为对环境最友好的矿床类型之一,其选矿过程对环境的影响较小,尾矿中矽卡岩和碳酸盐矿物具有缓冲剂作用,这些对于环境健康以及绿色矿山建设等都具有重要意义。

3 结论

为了研究尾矿的元素地球化学特征,本文选取邯邢铁矿尾矿,通过系统地取样、测试、分析,查明了尾矿中元素的粒度效应和形态分布特征,并探讨了其资源和环境意义,主要结论和认识如下:

1) 相比于 Cu、Zn 等元素,Fe、Co、S 存在明显的粒度效应,即尾矿粒径越大,含量越高,其中 S 还表

现为在最细颗粒中含量跨度大。

2)粗粒尾矿中各元素都以残余态为主,有机物结合态和铁锰氧化物结合态为辅,碳酸盐结合态和离子交换态极少。细粒尾矿中 Fe、Zn 和 As 的元素形态整体上变化不大,Co 和 Cu 的残余态减少而有机物结合态和铁锰氧化物结合态明显增加,S 的残余态急剧减少而有机物结合态和离子交换态显著增多。

3)尾矿中主要元素含量较低,考虑到 Fe、Co 等的粒度效应特征,可筛选粗粒尾矿开展资源化回收利用实验。尾矿中重金属元素含量整体上远低于我国工业用地标准值,且元素形态以残余态为主,重金属污染的环境风险较小。

参考文献 (References) :

[1] Pan H J, Zhou G H, Cheng Z Z, et al. Advances in geochemical survey of mine tailings project in China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 193-200.

[2] 冯聪. 提升我国矿产资源开发利用水平的思考[J]. 中国国土资源经济, 2018, 31(4): 20-24.

Feng C. Considerations on improving the exploitation and utilization of mineral resources in China[J]. Natural Resource Economics of China, 2018, 31(4): 20-24.

[3] Hudson-Edwards K A, Jamieson H E, Lottermoser B G. Mine wastes: Past, present, future[J]. Elements, 2011, 7(6): 375-380.

[4] Tang L, Liu X M, Wang X Q, et al. Statistical analysis of tailings ponds in China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 216: 106579.

[5] Lottermoser B G. Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes[J]. Elements, 2011, 7(6): 405-410.

[6] Jamieson H E. Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: Essential knowledge for predicting environmental impact[J]. Elements, 2011, 7(6): 381-386.

[7] Mulenshi J, Gilbricht S, Chelgani S C, et al. Systematic characterization of historical tailings for possible remediation and recovery of critical metals and minerals—The Yxsjöberg case[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2021, 226: 106777.

[8] Plumlee G S, Morman S A. Mine wastes and human health[J]. Elements, 2011, 7(6): 399-404.

[9] 赵一阳, 喻德科. 黄海沉积物地球化学分析[J]. 海洋与湖沼, 1983, 14(5): 432-446.

Zhao Y Y, Yu D K. Geochemical analysis of the sediments of the Huanghai sea[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1983, 14(5): 432-446.

[10] 杜德文, 石学法, 孟宪伟, 等. 黄海沉积物地球化学的粒度效应[J]. 海洋科学进展, 2003, 21(1): 78-82.

Du D W, Shi X F, Meng X W, et al. Geochemical granularity effect of sediment in the Yellow Sea[J]. Advances in Marine Science, 2003, 21(1): 78-82.

[11] 熊尚发, 朱园健, 周茹, 等. 白水黄土—红粘土化学风化强度的剖面特征与粒度效应[J]. 第四纪研究, 2008, 28(5): 812-821.

Xiong S F, Zhu Y J, Zhou R, et al. Chemical weathering intensity and its grain-size dependence for the loess-red clay deposit of the Baishui section, Chinese Loess Plateau[J]. Quaternary Sciences, 2008, 28(5): 812-821.

[12] 刘汉粮, 迟清华, 王玮, 等. 内蒙古中东部残山丘陵草原覆盖区化探方法研究[J]. 物探与化探, 2013, 37(3): 382-388.

Liu H L, Chi Q H, Wang W, et al. Geochemical methods for grassland-covered hilly terrains in central-eastern Inner Mongolia[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2013, 37(3): 382-388.

[13] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 503-512.

Guan T X, He H B, Zhang X D, et al. The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42(2): 503-512.

[14] 胡忻, 陈茂林, 吴云海, 等. 城市污水处理厂污泥化学组分与重金属元素形态分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 387-391.

Hu X, Chen M L, Wu Y H, et al. Chemical components and heavy metals in sludge from wastewater treatment plant[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2005, 24(2): 387-391.

[15] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 55-57, 5.

Xie H L, Zhang P, He H, et al. Distribution of heavy metal elements in the different diametral atmospheric particulate matters[J]. Environmental Engineering, 2002, 20(6): 55-57, 5.

[16] 沈保丰, 翟安民, 李增慧, 等. 冀南邯邢式铁矿成矿地质条件分析[J]. 地质学报, 1981, 55(2): 127-138, 164.

Shen B F, Zhai A M, Li Z H, et al. The analysis of geological conditions for mineralization of the iron deposits of Han-Xing subtype in southern Hebei[J]. Acta Geological Sinica, 1981, 55(2): 127-138, 164.

[17] 郑建民. 冀南邯邢地区夕卡岩铁矿成矿流体及成矿机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2007.

Zheng J M. Ore-forming fluid and mechanism of skarn iron deposit in Hanxing area, southern Hebei Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2007.

[18] 徐国志, 邓金火, 徐锦鹏. 河北邯邢式铁矿尾矿地球化学特征[J]. 地质通报, 2014, 33(9): 1439-1444.

Xu G Z, Deng J H, Xu J P. Geochemical characteristics of Hanxing style iron ore tailings, Hebei Province[J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(9): 1439-1444.

[19] 秦飞, 李倩, 季宏兵, 等. 密云县潮河流域沿岸铁矿集中区土壤中稀土元素的地球化学特征及粒度效应[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(1): 108-116.

Qin F, Li Q, Ji H B, et al. Geochemical characteristics and granularity effect of rare earth elements in soils from iron ore areas along the Chao River[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2014, 32(1): 108-116.

[20] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 728-734.

Wang Y P, Huang Y, Wang S M, et al. Chemical speciation of ele-

ments in sediments and soils and their sequential extraction process [J]. Geological Bulletin of China, 2005, 24(8): 728–734.

[21] 胡文, 王海燕, 查同刚, 等. 北京市凉水河污灌区土壤重金属累积和形态分析[J]. 生态环境, 2008, 17(4): 1491–1497.

Hu W, Wang H Y, Zha T G, et al. Soil heavy metal accumulation and speciation in a sewage-irrigated area along the Liangshui River, Beijing[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(4): 1491–1497.

[22] 陈天虎, 冯军会, 徐晓春, 等. 尾矿中硫化物风化氧化模拟实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2002, 21(3): 298–302.

Chen T H, Feng J H, Xu X C, et al. Simulation experiments on weathering and oxidation of sulfide minerals in mine tailings[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2002, 21(3): 298–302.

[23] Carmona D M, Faz Cano Á, Arocena J M. Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain[J]. Geoderma, 2009, 150(1/2): 150–157.

[24] 牛晓鹏. 方铅矿、黄铜矿和黄铁矿表面氧化与可浮性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.

Niu X P. Study on surface oxidation and floatability of galena, chalcopyrite and pyrite[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.

[25] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. GB 15618—2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Supervision and Administration. GB 15618—2018 Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.

Grain size effect and chemical speciation of elements in tailings from the Han-Xing iron deposit: Implications for resource utilization and environmental protection

CHANG Hao¹, YUAN Zhao-Xian²

(1. No. 1 Geological Team of Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Handan 056000, China; 2. Institute of Resource and Environmental Engineering, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: Despite bearing valuable recyclable elements, mine tailings pose environmental risks. However, there is a lack of studies on the geochemical characteristics of tailings in China and abroad, hindering their appropriate treatment and reuse. This study collected tailing samples from the Han-Xing Iron deposit in Hebei Province, China and conducted the analysis and tests of these samples. This study determined the concentrations and chemical speciation (i. e., exchangeable, carbonate-bound, Fe-Mn oxide-bound, organic-bound, and residual forms) of elements including Fe, Co, S, Cu, and Zn in tailing particles with varying grain sizes. Accordingly, it explored the implications for the exploitation and utilization of tailing resources, along with the assessment of environmental risks. This study provides deeper insights into the geochemical characteristics of tailings, producing positive impacts on the exploitation and utilization of tailing resources, as well as the prevention of environmental risks.

Key words: mine tailing; Han-Xing Fe deposits; grain size effect; chemical speciation; resource and environment

(本文编辑: 蒋实)