# 某铅锌矿膏体充填体对地下水重金属污染特征及其作用机理的研究*

苏凤波[1],李云龙[1],高兆全[1],张平发[1],张春龙[1],杜召龙[2],王建栋[2]

(1.赤峰中色白音诺尔矿业有限公司, 内蒙古 赤峰市 025473;
2.北京科技大学 资源与安全工程学院, 北京 100083)

**摘要**:为探究某铅锌矿井下膏体充填对地下水环境的影响,通过开展充填体浸泡与淋溶试验,系统考察了充填质量浓度和灰砂比对浸泡液和淋溶液pH及电导率的影响规律。结果表明:浸泡液和淋溶液的电导率随时间呈先增大后减小的趋势。当灰砂比为1∶4、1∶10、1∶20时,浸泡液的最大电导率值分别为2 050 μS/cm、1 910 μS/cm、1 220 μS/cm,淋溶液pH在前14 d的下降速率分别为0.11 $d^{-1}$、0.12 $d^{-1}$、0.18 $d^{-1}$,在后14 d的下降速率分别为0.08 $d^{-1}$、0.06 $d^{-1}$、0.03 $d^{-1}$,表明灰砂比越大,浸泡液的pH下降幅度越小,最大电导率值越高,淋溶液pH前期下降速率越慢,后期下降速率越快;质量浓度对浸泡液和淋溶液pH和电导率随时间的变化影响较小。毒害离子溶出行为主要由水化产物吸附和孔隙结构作用共同决定,前期以水化反应为主,后期碳化反应影响更显著。研究结果显示,充填体释放的重金属离子浓度远低于相关国家标准允许值,表明该膏体充填方案具备良好的环境保护性能。

**关键词**:膏体充填体;地下水;重金属;作用机理

**中图分类号**:TD167;TD853.34 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)01-0159-08

## Study on Heavy Metal Pollution Characteristics of Groundwater Caused by Paste Backfill in a Lead-Zinc Mine and Its Action Mechanism

*SU Fengbo*[1], *LI Yunlong*[1], *GAO Zhaoquan*[1], *ZHANG Pingfa*[1], *ZHANG Chunlong*[1], *DU Zhaolong*[2], *WANG Jiandong*[2]

(1.Chifeng NFC Baiyinnuoer Mining Co., Ltd., Chifeng, Inner Mongolia 025473, China;
2.School of Resources and Safety Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract**: To investigate the impact of underground paste backfill on the groundwater environment in a lead-zinc mine, the variation laws of pH and electrical conductivity of soaking solution and leaching solution affected by backfill mass concentration and cement-sand ratio were systematically examined by carried out backfill soaking and leaching tests. The results show that the electrical conductivity of the soaking solution and leaching solution exhibits a trend of first increasing and then decreasing over time. When the cement-sand ratios are 1∶4, 1∶10 and 1∶20, the maximum electrical conductivity values of the soaking solution are 2 050 μS/cm, 1 910 μS/cm and 1 220 μS/cm respectively. Meanwhile, the decreasing rates of pH of the leaching solution are 0.11 $d^{-1}$, 0.12 $d^{-1}$ and 0.18 $d^{-1}$ in the first 14 days, and 0.08 $d^{-1}$, 0.06 $d^{-1}$ and 0.03 $d^{-1}$ in the subsequent 14 days. This indicates that the higher the cement-sand ratio, the smaller the pH decrease range of the soaking solution, the higher the maximum electrical conductivity value, the slower the pH decreasing rate of the leaching solution in the early stage, and the faster the decreasing rate in the later stage. The mass concentration has a relatively minor effect on the variation of pH and electrical conductivity of the soaking solution and leaching solution over time. The leaching behavior of toxic ions is jointly determined by the adsorption of hydration products and the effect of pore structure, and the early stage is dominated by hydration reactions while carbonation reactions exert a more prominent influence in the later stage. The research results show that the concentration of heavy metal ions released by the backfill is far lower than the allowable values of relevant national standard, indicating that this paste backfill scheme has favorable environmental protection performance.

**Key words**: Paste backfill, Groundwater, Heavy metal, Action mechanism

---

* **收稿日期**:2024-11-04
**基金项目**:国家自然科学基金重点项目(51834001)
**作者简介**:苏凤波(1984—),男,内蒙古赤峰人,工程师,主要从事矿山测量技术管理工作。E-mail:274402905@qq.com
**通信作者**:王建栋(1993—),男,江苏靖江人,讲师,博士,主要从事膏体充填理论与应用研究。E-mail:wangjiandong@ustb.edu.cn

## 0 引言

膏体充填具有不分层、不离析、不脱水的优良特性,能够有效解决采空区塌陷、固体废弃物堆存等问题,是实现矿山高效低贫损开采的重要技术途径[1-3]。某铅锌矿原采用浅孔留矿法,但随着开采深度的增加,面临着采空区安全隐患增大、地压显现加剧及尾矿与废石堆存空间不足等难题。为此,该矿拟采用全尾矿膏体充填工艺。该矿床属于岩溶水(溶蚀裂隙充水)主导的复杂水文地质条件型矿床,选矿厂产生的尾砂浆 pH 约为 10。将全尾砂制备成膏体充填至地下采空区后,在地下水长期浸润作用下,可能析出重金属离子,对环境造成潜在污染[4-5]。

国内诸多学者针对充填体毒性浸出的规律与机理开展了大量研究。兰文涛等[6]通过开展浸泡试验与渗透性试验,探讨了半水磷石膏在不同石灰掺量、充填体尺寸和养护龄期条件下的毒性浸出行为,发现增大充填体尺寸能够减缓离子析出速率。陈秋松等[7]、谷睿智[8]、龙文江[9]通过毒性浸出试验,考察 pH、温度、压力对充填体释放有害物质的影响规律,发现提高温度、压力和酸性环境均能促使充填体更快地浸出有害物质;杨丽[10]、齐文跃[11]通过开展静态浸泡试验,探究了充填体重金属离子的析出特征和迁移浓度的分布规律,发现影响溶出浓度的因素由大到小依次为液固比、pH、时间和温度,并提出了相应的调控方法。上述研究多基于毒性浸出和静态浸泡试验,但针对具有特殊水文地质条件的矿山,还需进一步考虑地下水对充填体的连续动态淋溶作用。

本文以普通硅酸盐水泥为胶凝材料,以某铅锌矿充填体试样为研究对象,通过开展充填体静态浸泡和动态淋溶试验,系统探讨充填料浆质量浓度和灰砂比对充填体溶浸液 pH 和电导率的影响规律及其内在作用机理,为降低地下水环境下充填体重金属离子溶出风险、优化充填设计提供理论参考。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 全尾砂和水泥

本研究所使用的全尾砂取自赤峰市某铅锌矿,采用激光粒度分析仪对全尾砂样品进行了粒度测试,结果如图 1 所示。全尾砂中粒径小于 20 μm 的极细颗粒占比为 27.14%,小于 74 μm 的颗粒占 57.68%。这说明该尾砂粒度较粗,但其中 −20 μm 细颗粒含量仍满足膏体制备要求[12-13]。采用 X 射线荧光光谱分析仪对全尾砂进行化学成分分析,结果见表 1。分析显示,尾砂中同时含有 $SiO_2$、$SO_3$ 等酸性氧化物,CaO、MgO 等碱性氧化物,以及 $Al_2O_3$ 等两性氧化物。该尾砂的化学成分复杂,使得尾砂充填体对地下环境可能产生较为复杂的化学影响。

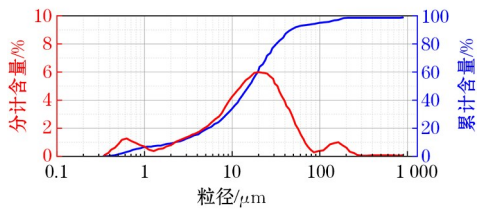



**图 1 全尾砂粒度分布**

**Fig.1 Particle size distribution of total tailings**

**表 1 全尾砂主要化学成分**

**Table 1 Main chemical composition of total tailings** %

| $SiO_2$ | CaO | MgO | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 38.37 | 35.15 | 3.42 | 6.85 | 10.02 |
| $SO_3$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $MnO_2$ | |
| 0.19 | 1.25 | 0.31 | 2.37 | |

本试验选用 42.5R 硅酸盐水泥,水泥浆自胶结 3 d 抗压强度≥22 MPa,28 d 抗压强度≥42.5 MPa。

#### 1.1.2 试剂与仪器设备

化学试剂包括硫酸和硝酸溶液,试验用水为去离子水,以排除杂质对试验结果的影响。试验仪器包括 pH 计、电导率仪、离子色谱仪、原子荧光光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪。

### 1.2 试验方案

#### 1.2.1 制作充填体试块

基于全因素分析法设计 9 组配比试验(见表 2),每组配比制作 2 个试样。按照配料表称取相应质量的尾砂和水泥,充分混合后加入水,使浆料达到设计浓度。使用混凝土搅拌机搅拌 100 s 后,将料浆倒入模具成型,在 23 ℃室温环境下静置 24 h 后进行编号并脱模。其中 9 个试块用于静态浸泡试验,另 9 个试块用于动态淋溶试验。为降低试验误差,每个试块按体积均匀分割为五份,试验结果取平均值。

表 2 充填试块配合比

Table 2 Mix proportion of backfill test blocks

| 试样编号 | 灰砂比 | 质量浓度/% | 尾砂质量/kg | 水泥质量/kg | 水质量/kg |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1∶4 | 74 | 8.88 | 2.22 | 3.90 |
| 2 | 1∶4 | 76 | 9.12 | 2.28 | 3.60 |
| 3 | 1∶4 | 78 | 9.36 | 2.34 | 3.30 |
| 4 | 1∶10 | 74 | 9.99 | 1.11 | 3.90 |
| 5 | 1∶10 | 76 | 10.26 | 1.14 | 3.60 |
| 6 | 1∶10 | 78 | 10.53 | 1.17 | 3.30 |
| 7 | 1∶20 | 74 | 9.99 | 1.11 | 3.90 |
| 8 | 1∶20 | 76 | 10.83 | 0.57 | 3.60 |
| 9 | 1∶20 | 78 | 11.12 | 0.59 | 3.30 |

### 1.2.2 充填体浸泡试验

浸泡是淋溶的极限状态，浸泡试验有助于估算有害物质在淋滤过程中的溶出量[14]。按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)的要求，按照 10∶1 的液固比将充填体试样置于烧杯中进行块状浸泡。试验过程中，使用保鲜膜密封杯口，将烧杯放入 20 ℃的恒温水浴锅中持续浸泡 48 d。定期使用针管抽取上清液，每次取样 5 mL，同时加入等体积去离子水以保持浸泡液的总体积恒定。抽取的浸泡液通过 0.45 μm 滤膜过滤后，使用 pH 计和电导率仪测量其 pH 和电导率，以分析浸泡过程中充填体对液体环境的影响。

### 1.2.3 充填体淋溶试验

淋溶试验是一种模拟自然降水条件下重金属离子溶出的研究方法，用于分析淋溶过程中淋溶液的 pH 和电导率变化规律，以及有害重金属的释放特性和动力学行为[15-16]。按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)的要求，淋溶试验的淋溶流速设定为 12 mL/(d·kg)，试验温度为 23 ℃。试验装置如图 2 所示，试验台上的淋溶液通过装有控制阀的软管流入淋溶柱，淋溶柱内装有充填体试块，9 个试块同时淋溶 28 d。淋溶过程中，定期收集淋溶液，使用 pH 计和电导率仪分别测量其 pH 和电导率，并利用离子色谱仪、原子荧光光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪测定第 28 天淋溶液的重金属离子溶出量。



图 2 淋溶试验装置

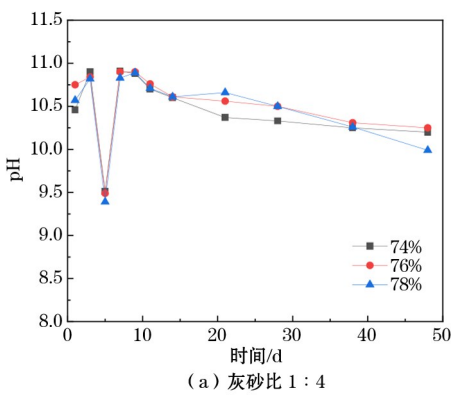
Fig.2 Leaching test apparatus

## 2 试验结果与讨论

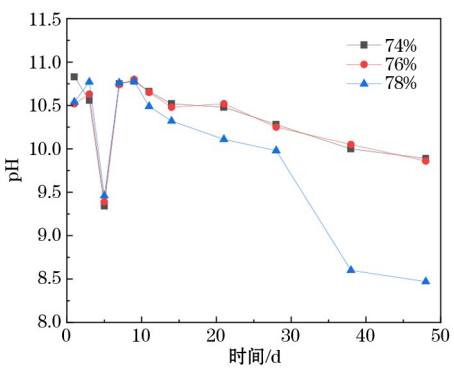
### 2.1 充填体浸泡试验结果分析

浸泡液 pH 随浸泡时间的变化规律如图 3 所示。不同条件浸泡液的初始 pH 均大于 10，并在前 3 d 逐渐升高。这主要是由于尾砂浆经过碱性处理，且水泥水化反应生成氢氧化钙等碱性物质，这些碱性物质在充填体凝固过程中留存，并在浸泡液中溶解释放出 $OH^-$，从而提高了溶液的 pH。随着浸泡时间的延长，浸泡液 pH 缓慢下降，主要是由于空气中的二氧化碳溶解在水中生成 $H_2CO_3$，并与充填体的水化产物反应生成 $CaCO_3$ 等物质，从而消耗部分 $OH^-$。此外，充填体中含有 $SiO_2$ 等酸性氧化物，在强碱性环境下与氢氧化物发生缓慢反应生成硅酸盐，进一步降低了溶液的 pH。

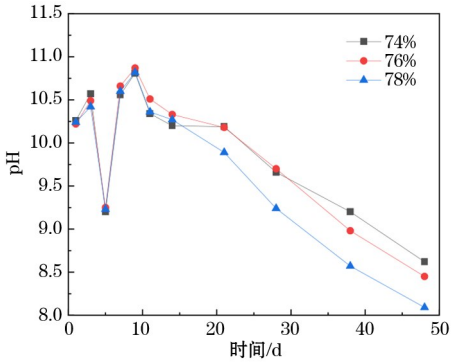
对比质量浓度为 76%的条件下第 1 天和第 48 天的浸泡液 pH 发现，灰砂比为 1∶4 时，pH 下降了 0.50；灰砂比为 1∶10 时，pH 下降了 0.66；而灰砂比为 1∶20 时，pH 下降了 1.77。这是因为随着灰砂比的增大，水泥水化速率加快，碱性物质含量增加，而酸性氧化物含量减少，导致更多 $OH^-$ 释放并较少被吸收，从而使 pH 下降幅度变小。由图 3(c)可见，当水泥掺量较低时，质量浓度越高，浸泡后期的 pH 越低，表明其抵抗酸化的能力越弱。




(a) 灰砂比 1∶4




(b) 灰砂比 1∶10



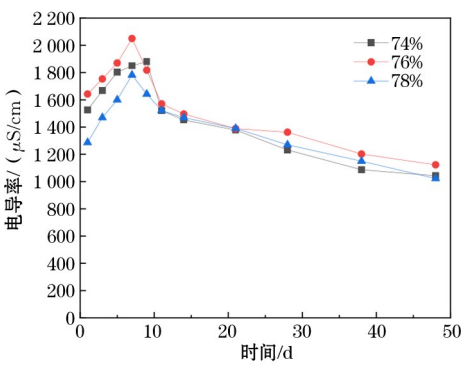

(c) 灰砂比 1∶20

**图 3 不同灰砂比和质量浓度下充填体浸泡液 pH 随时间变化规律**

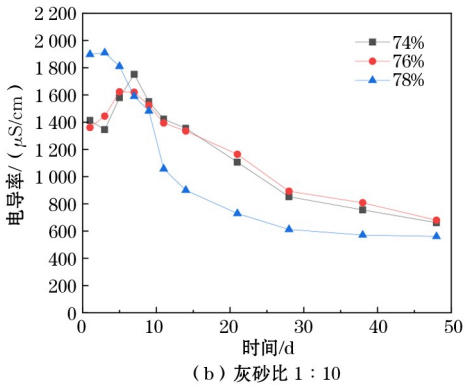
**Fig.3 Variation laws of pH of backfill soaking solution over time under different cement-sand ratios and mass concentrations**

电导率是衡量水体导电能力的关键参数,主要反映水体中无机阴阳离子等溶解物质的含量。水体中离子浓度越高,电导率也越大。浸泡液电导率随时间的变化规律如图 4 所示。整个浸泡过程中,电导率呈现先上升后下降的趋势。浸泡初期,充填体中的离子释放到浸泡液中,导致电导率随时间增加,并在第 7 天达到峰值,此时离子浓度最高。随后,电导率开始下降,这主要是因为溶液中的离子发生物理化学反应,生成的胶体或颗粒物重新固化到充填体表面[17]。到第 28 天,电导率趋于稳定,表明此时离子交换过程已达到动态平衡,溶液中不再有明显的离子析出[6]。

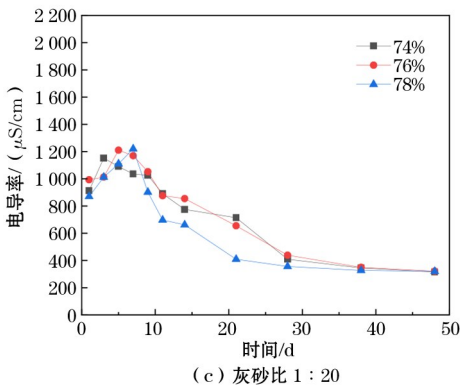
此外,从图 4 可以看出,灰砂比越大,浸泡液的最大电导率值也越高。灰砂比为 1∶4、1∶10、1∶20 时,浸泡液的最大电导率分别为 2 050 μS/cm、1 910 μS/cm、1 220 μS/cm。这是因为尾砂属于惰性材料,水泥掺量越多,水化产物生成量越大,释放的离子也越多。同时,不同质量浓度的充填体其电导率变化曲线基本一致,说明质量浓度对电导率的影响较小。




(a) 灰砂比 1∶4




(b) 灰砂比 1∶10




(c) 灰砂比 1∶20

**图 4 不同灰砂比和质量浓度下充填体浸泡液电导率随时间变化规律**

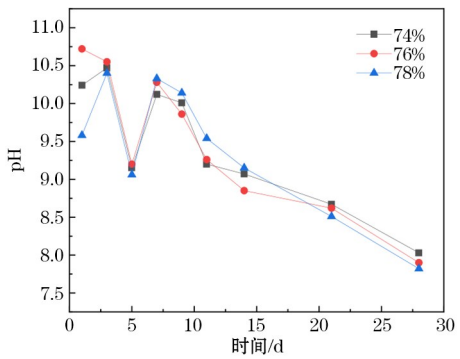
**Fig.4 Variation laws of electrical conductivity of backfill soaking solution over time under different cement-sand ratios and mass concentrations**

## 2.2 充填体淋溶试验结果分析

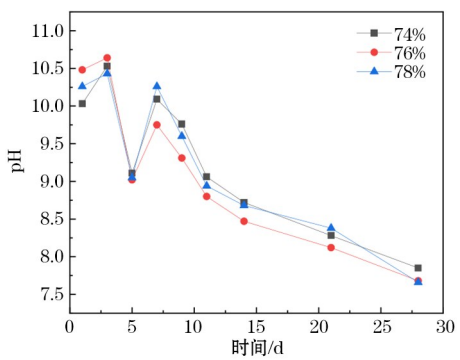
淋溶液 pH 随淋溶时间的变化规律如图 5 所示。经过 28 d 的动态淋溶试验,充填体淋溶液 pH 最终稳定在 7.5～8.0 之间,呈弱碱性。pH 从 11 下降至 8 的过程会显著降低金属离子的析出率[18]。整体来看,pH 呈现先上升后下降、再上升再下降的趋势,表明充填体对酸性淋溶液具有较强的缓冲能力。然而,随着碱性物质的逐渐消耗,这种缓冲能力呈下降趋势。

在质量浓度为 76%的条件下,计算不同灰砂比(1∶4、1∶10、1∶20)充填体的淋溶液 pH 下降速率,发现前 14 d 的下降速率分别为 0.11 $d^{-1}$、0.12 $d^{-1}$、0.18 $d^{-1}$,后 14 d 的下降速率分别为 0.08 $d^{-1}$、0.06 $d^{-1}$、0.03 $d^{-1}$。灰砂比越大,pH 前期下降速率越小,后期下降速率越大。这主要是因为灰砂比较大的充填体孔隙率较低,淋溶液较难渗透至充填体内部,导致碱性物质消耗较慢;随着淋溶时间的增加,流动水对胶结颗粒表面的冲刷作用逐渐增强,充填体孔

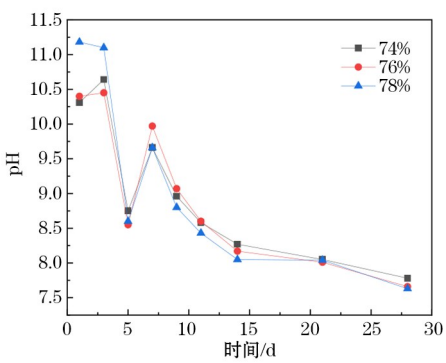
隙增大，碱性物质消耗加快，后期 pH 下降速率增大。此外，不同质量浓度下充填体的 pH 变化曲线基本一致，说明质量浓度对淋溶效果的影响较小。



（a）灰砂比 1∶4



（b）灰砂比 1∶10



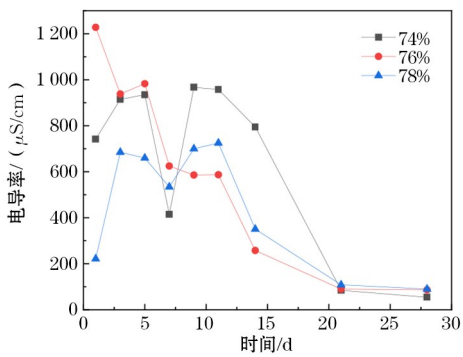
（c）灰砂比 1∶20

**图 5　不同灰砂比和质量浓度下充填体淋溶液 pH 随时间变化规律**

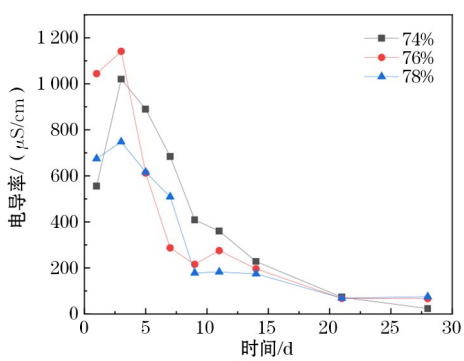
**Fig.5　Variation laws of pH of backfill leaching solution over time under different cement-sand ratios and mass concentrations**

淋溶液电导率随淋溶时间的变化规律如图 6 所示。电导率整体呈现先增大后减少并最终趋于稳定的趋势，这与其他相关研究的试验结果一致[19-21]。淋出液的初始电导率普遍低于 1 100 μS/cm，表明初期可溶性物质的淋出量较少。随着淋溶时间的增加，充填体的孔隙体积增大，比表面积随之增加，可溶性物质的淋出速率逐渐提高。然而，随着可溶性物质的不断淋出，其溶出量迅速减少，最终趋于稳定。淋溶 20 d 后，充填体中释放的重金属对环境的影响已显著降低。

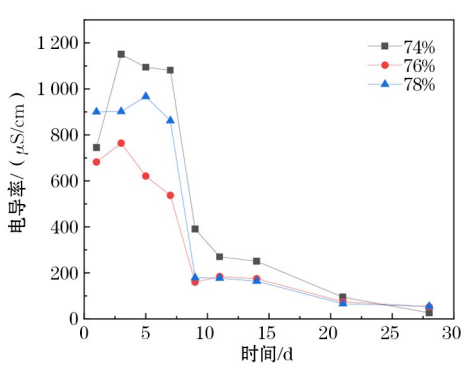
进一步分析发现，随着灰砂比的增大，可溶性物质的累计溶出量（曲线与坐标轴围成的面积）随之增加，这表明水泥释放可溶性物质的能力显著高于尾砂。此外，质量浓度对电导率随时间的变化规律影响较小，表现并不显著。



（a）灰砂比 1∶4



（b）灰砂比 1∶10



（c）灰砂比 1∶20

**图 6　不同灰砂比和质量浓度下充填体淋溶液电导率随时间变化规律**

**Fig.6　Variation laws of electrical conductivity of backfill leaching solution over time under different cement-sand ratios and mass concentrations**

充填体淋溶试验第 28 天释放的重金属离子量见表 3。充填材料在井下采空区固化形成充填体后,经过地下水流动侵蚀与浸泡,任何一种特征污染物的浓度均远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的最高允许排放浓度。因此,膏体充填的设计方案是可行的。

**表 3 充填体淋溶释放的重金属离子量**

**Table 3 Amount of heavy metal ions released from backfill leaching** mg/L

| 检测项目 | 《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010) | 《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB 18599—2020)《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定的一类固废标准 | L4-74-28 | L10-74-28 | L20-76-28 |
|---|---|---|---|---|---|
| 悬浮物(浊度) | 70 | 100 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| pH | 6~9 | 6~9 | 8.2 | 8.1 | 8.2 |
| 化学需氧量(CODCr) | 200 | 100 | <4 | <4 | <4 |
| 总氮(以 N 计) | 30 | | 0.56 | 0.60 | 0.44 |
| 总磷(以 P 计) | 2.0 | | 0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 氟化物(F-) | 8 | 10 | 0.039 | <0.006 | 0.037 |
| 氨氮(以 N 计) | 25 | 15 | 0.31 | 0.45 | 0.18 |
| 硫化物 | 1.0 | 1.0 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 汞 | 0.03 | 0.05 | <0.000 04 | <0.000 04 | <0.000 04 |
| 砷 | 0.3 | 0.5 | 0.001 2 | 0.001 1 | 0.001 0 |
| 铅 | 0.5 | 1.0 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| 铜 | 0.5 | 0.5 | <0.04 | <0.04 | <0.04 |
| 铬 | 1.5 | 1.5 | <0.03 | <0.03 | <0.03 |
| 锌 | 1.5 | 2.0 | <0.009 | <0.009 | <0.009 |
| 镉 | 0.05 | 0.1 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| 镍 | 0.5 | 1.0 | <0.007 | <0.007 | <0.007 |

注:L4-74-28 中的 L 表示充填体粉末,4 表示灰砂比 1∶4,74 表示质量浓度为 74%,28 表示养护时间为 28 d,其他类似。

## 3 机理分析

重金属的赋存形态是影响其活动性、迁移路径、生物有效性的重要因素[22]。根据迁移能力的不同,重金属的赋存形态分为水溶态、弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态,各种赋存形态存在差异,且在一定条件下可以相互转化,使得各种有害离子的溶出规律变得更加复杂。为简化分析,本文将从水泥水化反应和充填体碳化反应两方面对有害离子的溶出规律进行分析。

### 3.1 水泥水化反应

水泥与水发生水化反应,化学方程式包括:

$$2(3CaO\cdot SiO_2)+6H_2O\rightarrow 3CaO\cdot 2SiO_2\cdot 3H_2O+3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$2(2CaO\cdot SiO_2)+4H_2O\rightarrow 3CaO\cdot 2SiO_2\cdot 3H_2O+Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3+6H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O \quad (3)$$

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3+7H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O+CaO\cdot Fe_2O_3\cdot H_2O \quad (4)$$

该反应生成氢氧化钙(CH)和水化硅酸钙(C-S-H)等水化产物。CH 沉淀能够固定重金属离子(如 Cr、Cu、Pb 等);部分 CH 微溶于溶液,溶解的 CH 提高了溶液的 pH 和电导率,同时增大了充填体试样孔隙,进而促进了内部细小晶体的溶解。C-S-H 结晶度较低,但具有强交联的凝胶结构,可通过物理吸附和化学置换等方式固化金属离子,形成金属氧化物、氢氧化物、吸附物与共沉淀。研究表明,C-S-H 对 $Cr^{3+}$ 具有较高的固化能力[18,23]。物理吸附是指金属离子通过电荷引力进入双电层内部,但随着更多的离子扩散到双电层中,电荷引力逐渐减弱,导致部分离子又被解析出来,最终达到吸附-解析的动态平衡。C-S-H 与金属离子的化学作用主要是通过化学键结合,不同金属离子的固化机理有所差异,体现出对重金属的选择性。

### 3.2 充填体碳化反应

充填体碳化反应是指充填体中水泥水化产物与空气中二氧化碳在有水条件下发生反应生成碳酸钙等物质并使混凝土碱度降低的过程[24]。反应方程式包括:

$$CO_2+Ca(OH)_2\rightarrow CaCO_3\downarrow+H_2O \quad (5)$$

$$3CaO\cdot 2SiO_2\cdot 3H_2O+3CO_2\rightarrow 3CaCO_3\cdot 2SiO_2\cdot 3H_2O \quad (6)$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + \gamma H_2O + 3CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + SiO_2 \cdot \gamma H_2O \quad (7)$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + \gamma H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2CaCO_3 + SiO_2 \cdot \gamma H_2O \quad (8)$$

$Ca(OH)_2$ 碳化消耗了 $Ca^{2+}$ 和 $OH^-$，有效降低了溶浸液的 pH 和电导率。C-S-H 凝胶碳化分解主要包括两个过程：一是钙从硅酸盐链的层间和缺陷位置脱出；二是脱出的钙被分解并形成无定形二氧化硅相，以碳酸盐微晶体的形式分散在无序基质中[24]。此外，碳化反应产生的碳酸钙附着在充填体表面，形成低渗透性的保护层，使碳化速率逐渐降低；而在淋溶试验中，沉淀易被流动溶液带走，导致充填体内部离子持续溶出。

因此，膏体充填体对地下水 pH 和电导率的影响规律受到水泥水化反应和充填体碳化反应的综合作用影响。前期水化反应的影响力大于碳化反应，pH 和电导率随时间升高；中后期随着水泥原料的不断消耗，水化反应的影响力开始下降，碳化反应占主导，pH 和电导率持续下降。此外，水化产物对毒害离子的吸附量和充填体内部孔隙结构对有害离子溶出量是影响充填体毒害离子溶出行为的两个主要因素，水化反应能够有效固化有害离子，但水化产物 CH 的溶解增大了充填体的孔隙，促进内部细小晶体的溶解；而碳化反应会消耗水化产物，从而促使有害离子溶出，但碳化反应形成的致密保护层又能够在一定程度上阻碍有害离子溶出。因此，通过调控水化反应和碳化反应的影响因素，可使充填体有害离子溶出量降到最低，这一机制尚待进一步研究讨论。

## 4 结论

(1) 充填体浸泡液的电导率随时间呈先升高后下降的趋势。浸泡液的最大电导率值分别为 2 050 μS/cm、1 910 μS/cm、1 220 μS/cm，说明水泥水化产物的增加提高了离子释放量。

(2) 充填体对酸性淋溶液有较强缓冲能力。在质量浓度 76%的条件下，不同灰砂比(1∶4、1∶10、1∶20)的充填体淋溶液的 pH 在前 14 d 的下降速率分别为 0.11 $d^{-1}$、0.12 $d^{-1}$、0.18 $d^{-1}$，后 14 d 的下降速率为 0.08 $d^{-1}$、0.06 $d^{-1}$、0.03 $d^{-1}$，表明灰砂比越大，淋溶液前期 pH 下降速率越慢，后期下降速率越快。淋溶液电导率先升后降并趋于稳定，且随着灰砂比增大，累计溶出量增加，反映出水泥中可溶性物质的释放能力高于尾砂。

(3)质量浓度对充填体浸泡液和淋溶液 pH 及电导率随时间的变化影响较小。充填体中毒害离子溶出行为主要受水化产物对毒害离子的吸附能力和充填体内部孔隙结构的共同影响，二者通过水泥水化反应和充填体碳化反应共同作用，前期水化反应占主导，后期碳化反应的影响更为显著。

(4) 28 d 淋溶试验结果表明，充填体释放的重金属离子浓度均远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定的最高允许排放浓度，表明该矿膏体充填方案在环境保护方面是可行的。

**参考文献(References)：**


[1] 吴爱祥，王勇，王洪江.膏体充填技术现状及趋势[J].金属矿山，2016(7)：1-9.
WU Aixiang, WANG Yong, WANG Hongjiang. Status and prospects of the paste backfill technology[J]. Metal Mine, 2016(7):1-9.

[2] 孙京阁，邢其岭.全尾砂膏体充填采矿技术现状及展望[J].世界有色金属，2022(17)：43-45.
SUN Jingge, XING Qiling. Present situation and prospect of full tailings paste filling mining technology[J]. World Nonferrous Metals, 2022(17):43-45.

[3] 阳京平.全尾砂膏体充填采矿技术现状及展望[J].中国矿业，2021，30(增刊 1)：17-23.
YANG Jingping. Current status and prospects of full tail paste filling mining technology[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(Suppl.1):17-23.

[4] 陈璐，文方，程艳，等.铅锌尾矿中重金属形态分布与毒性浸出特征研究[J].干旱区资源与环境，2017，31(3)：89-94.
CHEN Lu, WEN Fang, CHENG Yan, et al. Characteristics of speciation distribution and toxicity leaching of heavy metals in Pb-Zn tailings[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017, 31(3):89-94.

[5] 田祎，赵虎，王硕，等.我国尾矿环境风险分析与措施建议[J].中国矿业，2022，31(10)：57-61+81.
TIAN Yi, ZHAO Hu, WANG Shuo, et al. Environmental risk analysis and suggestions for tailings in China[J]. China Mining Magazine, 2022, 31(10):57-61+81.

[6] 兰文涛，吴爱祥，王贻明，等.半水磷石膏充填体离子固化与尺寸效应[J].中国环境科学，2019，39(1)：210-218.
LAN Wentao, WU Aixiang, WANG Yiming, et al. Ionic solidification and size effect of hemihydrate phosphogypsum backfill[J]. China Environmental Science, 2019, 39(1):210-218.

[7] 陈秋松，张琦，齐冲冲，等.磷石膏充填体强度和浸出毒性的温变规律[J].中国有色金属学报，2021，31(4)：1084-1095.
CHEN Qiusong, ZHANG Qi, QI Chongchong, et al. Temperature-depending characteristics of strength and leaching toxicity of phosphogympsum-based cemented paste backfill[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4):1084-1095.

[8] 谷睿智.全尾砂胶结充填体重金属浸出机理研究[D].赣州:江西理工大学,2018.
GU Ruizhi. Study on leaching mechanism of heavy metal in cemented paste backfills[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2018.

[9] 龙文江.添加剂对磷尾矿充填体有害离子无害化及机理研究[D].贵阳:贵州大学,2020.
LONG Wenjiang. Study on the harmless treatment of harmful ions of phosphorus tailings filling body by additives and its mechanism[D]. Guiyang: Guizhou University,2020.

[10] 杨丽.磷尾矿充填体中有害元素的溶出行为研究[D].贵阳:贵州大学,2015.
YANG Li. Study on the leaching behavior of harmful elements in phosphorus tailings backfill [D]. Guiyang: Guizhou University,2015.

[11] 齐文跃.煤矿井下矸石充填体环境效应试验研究[D].徐州:中国矿业大学,2019.
QI Wenyue. Experimental study on environmental effects of gangue backfilled body in underground coal mines [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology,2019.

[12] 王勇,吴爱祥,严鹏.全尾砂膏体充填关键技术指标标准化研究[J].标准科学,2020(7):97-103.
WANG Yong, WU Aixiang, YAN Peng. Study on the standardization of key technical indexes of full tailings paste filling[J]. Standard Science,2020(7):97-103.

[13] 严鹏,王勇,吴爱祥.全尾砂膏体充填技术规范制定研究[J].黄金,2020,41(7):36-38.
YAN Peng, WANG Yong, WU Aixiang. Research on technical specification developed for ungraded tailings paste backfill[J]. Gold,2020,41(7):36-38.

[14] 徐大伟.云南富煤地区煤溶有害物质溶出规律及影响研究[D].昆明:昆明理工大学,2008.
XU Dawei. The study on stripping law and effect of harmful pollutants that dissolved from coal in coal-rich regions of Yunnan province [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2008.

[15] 李晓涵,吴永贵,刘明凤,等.模拟酸雨对铅锌冶炼废渣重金属释放及生物毒性的影响[J].农业环境科学学报,2020,39(11):2504-2514.
LI Xiaohan, WU Yonggui, LIU Mingfeng, et al. Effects of simulated acid rain on heavy metal release and biological toxicity of lead and zinc smelting waste residues[J]. Journal of Agro-Environment Science,2020,39(11):2504-2514.

[16] 王小燕,肖细元,郭朝晖,等.模拟酸雨淋溶条件下锌冶炼挥发窑渣重金属释放特征[J].矿冶工程,2022,42(6):127-132+138.
WANG Xiaoyan, XIAO Xiyuan, GUO Zhaohui, et al. Release characteristics of heavy metals in zinc smelting slag from rotary kiln under eluviation with simulated acid rain [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(6): 127-132+138.

[17] CHEN Liwei, XU Xiaochun, WU Jun, et al. Characteristics variation of tailings using cemented paste backfill technique [J]. Water Air and Soil Pollution,2014,225(5):1-7.

[18] SCHAFER W. Geochemical evaluation of cemented paste tailings in a flooded underground mine[C]//Proceedings of the International Mine Water Association Symposium 2016 (IMWA 2016), Lakewood: International Mine Water Association,2016:15.

[19] FAN Liangqian, ZHOU Xi, LUO Hongbing, et al. Release of heavy metals from the pyrite tailings of Huangjiagou pyrite mine: Batch experiments[J]. Sustainability, 2016, 8(1):96.

[20] HANSEN H K, YIANATOS J B, OTTOSEN L M. Speciation and leachability of copper in mine tailings from porphyry copper mining: Influence of particle size [J]. Chemosphere,2005,60(10):1497-1503.

[21] GUO Yaoguang, HUANG Peng, ZHANG Wugang, et al. Leaching of heavy metals from Dexing copper mine tailings pond[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2013,23(10):3068-3075.

[22] COURTIN-NOMADE A, WALTZING T, EVRARD C, et al. Arsenic and lead mobility: From tailing materials to the aqueous compartment[J]. Applied Geochemistry, 2016, 64: 10-21.

[23] 姚燕,王昕,颜碧兰,等.水泥水化产物结构及其对重金属离子固化研究进展[J].硅酸盐通报,2012,31(5):1138-1144.
YAO Yan, WANG Xin, YAN Bilan, et al. The research on heavy metal ions curing and its influence on the cement hydration process [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2012,31(5):1138-1144.

[24] 赵龙,王劼,刘树江.浆体膨胀材料充填体碳化机理及规律研究[J].山东煤炭科技,2015(1):8-11.
ZHAO Long, WANG Jie, LIU Shujiang. Research on the carbonation laws and mechanism of expansion material filling slurry[J]. Shandong Coal Science and Technology, 2015(1):8-11.