



## 海因环氧树脂复合黏土-尾矿砂 固化体强度特性及微观机制

贺勇<sup>1,2</sup>, 蒋文强<sup>1,2</sup>, 陈科平<sup>1,2</sup>, 吴练荣<sup>3</sup>, 张可能<sup>1,2</sup>, 甘雪萍<sup>4</sup>

1. 中南大学 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083;
3. 云南迪庆有色金属有限责任公司, 香格里拉 674400;
4. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 采用海因环氧树脂复合黏土固化处理尾矿砂, 基于无侧限抗压强度、干湿循环和微观试验, 研究海因环氧树脂和红黏土掺量以及干湿循环次数对固化体强度特性的影响规律。结果表明: 固化体强度随海因环氧树脂掺量的增加而增大, 随红黏土掺量的增加先增大后减小; 两者存在最优掺入比, 海因环氧树脂掺量为10%, 红黏土掺量为5%时, 固化体强度为8.25 MPa。固化体的抗压强度随着干湿循环次数的增加而减小, 7次干湿循环后, 固化体强度降幅均超过了80%。红黏土掺量从0%增加至5%时, 固化体中形成“粒状-镶嵌-胶结”结构, 胶结程度显著增强; 红黏土掺量从5%增加至30%时, 固化体中的团聚体松散度增加, 生成的胶结物分散不均, 导致出现较多孔隙。

**关键词:** 海因环氧树脂; 尾矿砂; 黏土; 强度特性; 微观机制; 资源化利用

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3528-13

中图分类号: P66

文献标志码: A

**引文格式:** 贺勇, 蒋文强, 陈科平, 等. 海因环氧树脂复合黏土-尾矿砂固化体强度特性及微观机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3528-3540. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42389

HE Yong, JIANG Wen-qiang, CHEN Ke-ping, et al. Strength characteristics and micro-mechanism of hydantoin epoxy resin composite clay tailings sand solidified body[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3528-3540. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42389

尾矿砂作为典型的工业固体废物, 具有易扬尘, 占用土地、林地资源, 引起水质硬化、土壤肥力下降, 易失稳、滑塌以及重金属污染等特点<sup>[1-4]</sup>。根据生态环境部2020年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报: 2019年我国尾矿砂生产总量达10.3亿t, 但因其利用方法单一和回收利用率不足, 综合利用量仅2.8亿t, 只占总量27%。尾矿砂的利

用率不足以及持续性增长将带来一系列的社会和环境问题<sup>[5-8]</sup>。因此, 对尾矿砂开展有效的资源化处理和综合利用研究亟待推进。

固化法是目前常用的尾矿砂处置技术之一, 其原理是将尾矿砂与水泥、石灰或有机固化剂等胶凝材料混合, 通过物理和化学作用提高固化体力学强度, 并减小固化体重金属的浸出特性, 从而达到相

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(42072318, 41972282, 41807253); 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ30804); 中国科学院环境地球化学国家重点实验室开放课题(SKLEG2021208); 云南迪庆有色金属有限责任公司科研项目(DQYS-ZYB-09-(2021)001)

**收稿日期:** 2021-09-23; **修订日期:** 2022-03-08

**通信作者:** 贺勇, 副教授, 博士; 电话: 18818260024; E-mail: heyong18@csu.edu.cn

应的环境要求<sup>[9]</sup>。水泥作为尾矿砂常用固化材料之一,应用较为广泛。许多学者研究发现尾矿砂经水泥固化后,具有较高的强度和稳定性<sup>[10-11]</sup>。但相关研究表明,水泥固化尾矿砂时存在增容大、长期稳定性差、固化速率慢等问题<sup>[12]</sup>。同时,由于尾矿砂来源、采矿/选矿工艺不同,尾矿砂的主要成分、微观形貌差异较大,对尾矿砂的高效固化带来了挑战。因此,研发固化效果优良、增容增重小且经济高效的新型尾矿砂固化材料以提高尾矿砂综合利用率迫在眉睫<sup>[13-14]</sup>。

目前,许多学者致力于采用有机化学药剂与无机材料复合固化处理尾矿砂<sup>[15-17]</sup>。其中,海因环氧树脂和固化激发剂组成的凝胶体系具有无毒、成本低、固化效果显著等优点,主要应用于陶瓷的制备和复合材料的制作<sup>[18-20]</sup>。ZENG等<sup>[21]</sup>以海因环氧树脂凝胶体系为原料制备氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )陶瓷,发现海因环氧树脂掺量由5%增加到20%时, $\text{Si}_3\text{N}_4$ 坯体的弯曲强度由5.3 MPa增加到了31.6 MPa,增长效果显著。黄东<sup>[22]</sup>发现环氧树脂/石墨烯复合材料的拉伸强度提高了97.03%。上述研究结果表明,利用海因环氧树脂凝胶体系制备的陶瓷和复合材料均具有较高的力学强度,可将其应用于尾矿砂、矿渣等危险废弃物的处理<sup>[23]</sup>。有学者提出,海因环氧树脂凝胶体系的化学稳定性难以满足固化尾矿砂的环境需求<sup>[24]</sup>。因此,本文作者考虑在海因环氧树脂凝胶体系中加入具有较好吸附、阻滞特性的无机材料复合固化处理尾矿砂。黏土材料因其比表面积大、阳离子交换能力强、具有良好的力学性能等物理化学性质,被认为是去除和处置重金属废弃污染物的候选材料之一<sup>[25-28]</sup>。钱琪所等<sup>[29]</sup>发现改良黏土对Cd(II)、Cu(II)的平衡吸附量提升了30%~50%。ES-SAHBANY等<sup>[30]</sup>利用黏土吸附处理废水中的Cu、Co、Ni和Pb等。ZAKI等<sup>[31]</sup>发现黏土分别对 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附率高达94.8%、92.7%和86.0%,与ES-SAHBANY等<sup>[30]</sup>结论一致。因此,考虑利用海因环氧树脂复合我国长江以南地区广泛分布的红黏土固化处理尾矿砂可以提高尾矿砂固化体的力学强度特性和环境相容性<sup>[32]</sup>。实际上,当前利用海因环氧树脂复合黏土固化处理尾矿砂的相关研究鲜有报道,尤其是针对固化体的强度特性及微

观机制方面的研究。强度特性是尾矿砂固化体用作路基填料、建筑材料及其他高附加值材料的主要参数之一,与尾矿砂固化体资源化利用密切相关。为此,开展海因环氧树脂复合黏土固化处理尾矿砂的可行性研究,探索固化体的强度特性及微观机制,对于固化处理尾矿砂的循环利用具有重要的实际意义与理论价值。

本文作者以海因环氧树脂复合黏土-尾矿砂固化体为研究对象,通过无侧限抗压强度和干湿循环试验,揭示海因环氧树脂掺量、红黏土掺量以及干湿循环次数对固化体强度特性的影响规律,并通过X射线衍射(XRD)、X射线荧光光谱法(XRF)和扫描电镜试验(SEM)阐明固化体固化反应机理和微观结构演化规律,研究成果可为固化处理尾矿砂及资源化利用提供科学的理论基础和关键的参数支持。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 尾矿砂、红黏土

本文试验所用尾矿砂(见图1(a))取自云南省迪庆藏族自治州普朗铜矿玉郎佩尾矿库,试验前将尾矿砂(代号TS)在105℃烘箱中烘干24h至质量恒定,过1mm筛备用。所用红黏土(代号R)(见图1(b))取自湖南省郴州市,试验前将红黏土过0.2mm筛备用。尾矿砂和红黏土主要物理力学性能指标见表1。

#### 1.1.2 固化材料

本文试验所用水溶性海因环氧树脂N,N-二环氧丙烷基双甲乙酰胺(Hydantion epoxy resin, HER),化学式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (见图2(a));固化激发剂为3,3-二氨基二丙胺(DPTA),化学式为 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3$ (见图2(b)),其主要作用是:伯胺上的活性氢原子与环氧基团发生开环加成反应,形成仲胺;仲胺上的活性氧继续与环氧基团开环反应,使环氧树脂发生交联固化生成三维网络高分子结构<sup>[18]</sup>。海因环氧树脂和固化激发剂的基本物理化学性质如表2所示。

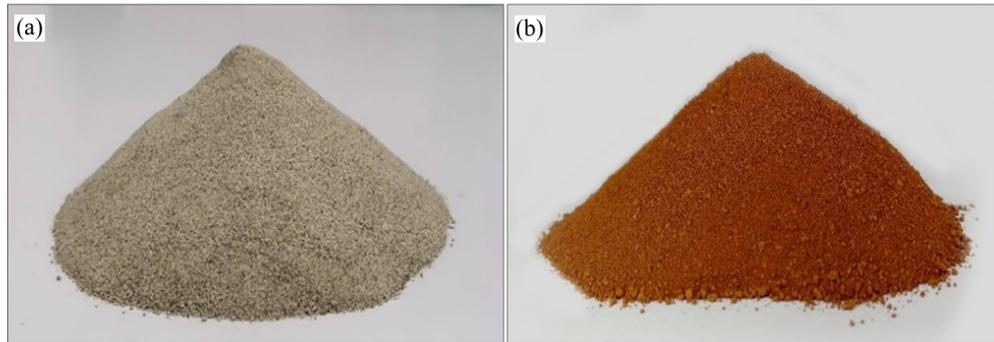


图1 试验材料照片

Fig. 1 Photos of test material: (a) Tailings sand; (b) Red clay

表1 尾矿砂、红黏土基本物理力学性质

Table 1 Physical and mechanical properties of tailings sand and red clay

Material	Natural moisture content/%	Natural void ratio	Cohesion	Internal friction angle, $\phi/(\circ)$	Specific gravity, $G_s$	Natural dry density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Plastic limit/%	Liquid limit/%
TS	15.22	0.63	1.76	11.55	2.69	1.43	-	-
R	37.14	0.96	-	-	2.71	1.35	27.0	69.9

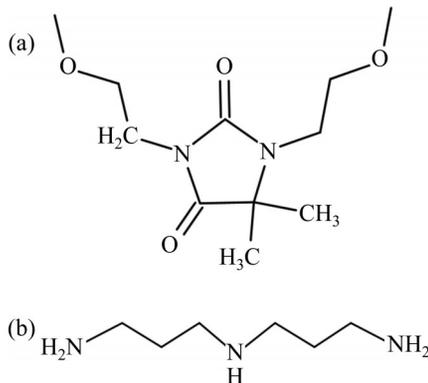


图2 固化材料分子式

Fig. 2 Molecular formula of solidifying material:

(a) Hydantoin epoxy resin; (b) Solidifying activator

## 1.2 试验方法

本文的试验方法主要包括试验材料的表征试验、试样的制备与养护、无侧限抗压强度试验、干湿循环试验、微观分析试验。

### 1.2.1 表征试验

**筛分试验:** 为探究尾矿砂和红黏土粒径分布, 参照土工试验方法标准<sup>[33]</sup>, 采用BT-9300S湿法激光粒度分布仪对其进行分析。

**XRD试验:** 为分析尾矿砂和红黏土矿物成分, 将尾矿砂和红黏土研磨成粉末状, 采用

PANalytical Empyren型X射线衍射机对其进行分析。

**XRF试验:** 为探究尾矿砂和红黏土化学组成成分, 将尾矿砂和红黏土过74  $\mu\text{m}$ 筛后, 采用XRF-1800扫描型X射线荧光光谱仪对其进行分析。

### 1.2.2 试样制备与养护

将过筛后的尾矿砂、红黏土均匀混合, 然后将海因环氧树脂与蒸馏水混合均匀配成预混液, 随后加入至混合土样中, 最后加入固化激发剂DPTA ( $m_{\text{DPTA}}/m_{\text{HER}}=5\%$ )充分搅拌均匀。采用机械搅拌的方法对混合土样进行搅拌, 形成液固比为28.6%的砂浆, 将砂浆分三层倒入 $d$  50 mm高为100 mm的圆柱体模具中(见图3(a)), 利用振动台将每层砂浆均匀振实, 排除试样中气泡。将试样放入烘箱养护条件下(温度60  $^{\circ}\text{C}$ ), 养护24 h, 脱模, 然后继续置于60  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱养护条件下养护7 d, 形成固化体(见图3(b)和(c))。

### 1.2.3 无侧限抗压强度试验

根据尾矿砂资源化、减量化利用原则, 设计尾矿砂固化体无侧限抗压强度试验方案。设定6组红黏土(R)掺量, 红黏土掺入量( $x$ )分别为干尾矿砂(TS)的0%、5%、10%、15%、20%、30%, 试样编

表2 海因环氧树脂和固化激发剂基本物理化学性质

Table 2 Physical and chemical properties of hydantoin epoxy resin and DPTA

Material	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Boiling point/°C	Melting point/°C	Solubility	Molecular mass	Viscosity/ (mPa·s)	Epoxy value
HER	1.2	355	156	Soluble in water <sup>[18]</sup>	240.256	4500	0.74
DPTA	0.938	242.1	-14	Soluble in water	131.26	-	-

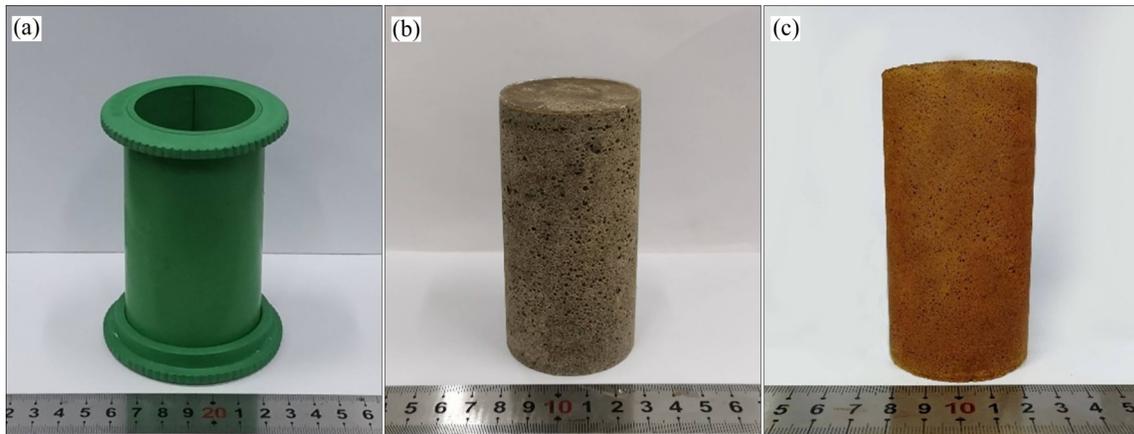


图3 试验模具、10%海因环氧树脂掺量+0%红黏土固化体试样和10%海因环氧树脂掺量+10%红黏土掺量固化体试样的照片

Fig. 3 Photos of test mold(a) and solidified sample of 10% hydantoin epoxy resin + 0% red clay(b) and 10% hydantoin epoxy resin + 10% red clay (c)

号 TS+R<sub>x</sub> 分别记为 TS+R0、TS+R5、TS+R10、TS+R15、TS+R20、TS+R30。同时, 设定5组海因环氧树脂掺量, 海因环氧树脂掺量( $\gamma$ )分别为固相(干尾矿砂(TS)和红黏土(R))质量的0%、2%、5%、8%、10%, 样品编号记为 TS+R<sub>x</sub>+HER<sub>y</sub>。

根据试验方案, 参照土工试验方法标准<sup>[33]</sup>, 采用微机控制电子万能试验机, 对尾矿砂固化体试样进行无侧限抗压强度试验(见图4), 试验过程中控制压缩速率为1 mm/min。每组试验重复3次, 试验结果取其平均值作为固化体的无侧限抗压强度。

#### 1.2.4 干湿循环试验

模拟实际环境中的干湿循环过程, 采用烘箱养护和浸泡的试验方法。浸泡时间为24 h, 60 °C烘箱养护时间为24 h, 此为一次循环。对优选的固化体试样设置不同的循环次数(1次、3次、5次、7次), 试验结束后对其进行无侧限抗压强度试验。每组试验重复3次, 试验结果取其平均值作为干湿循环结束后固化体的无侧限抗压强度。

#### 1.2.5 微观试验

扫描电子显微镜试验: 为探究尾矿砂固化体微观显微结构, 将养护后固化体土样小心掰开, 取

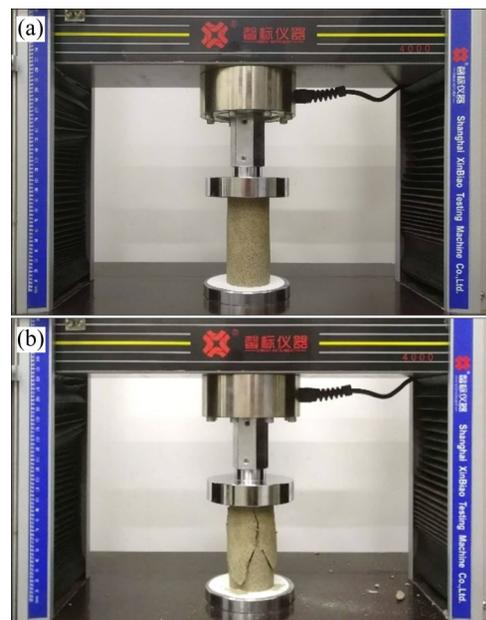


图4 无侧限抗压试验前和试验后尾矿砂固化体试样的照片

Fig. 4 Photos of solidified sample before(a) and after(b) unconfined compression test

试样中小试块研磨成粉末状, 利用烘箱将其烘干24 h。采用Tescanmira3型扫描电子显微镜(SEM)进行试验<sup>[34]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验材料表征试验结果

尾矿砂和红黏土颗粒级配曲线如图5所示。

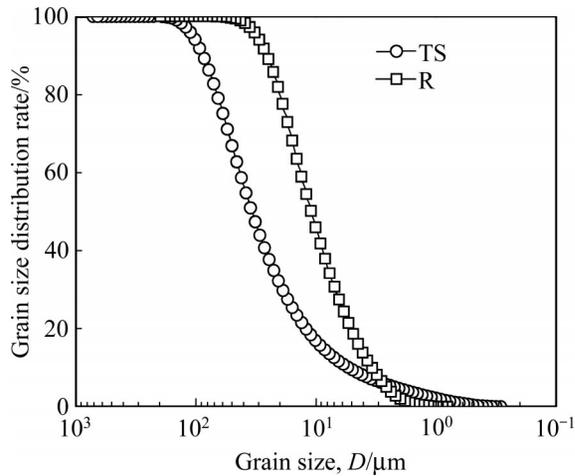


图5 尾矿砂、红黏土颗粒级配曲线

Fig. 5 Grain size distribution of tailings sand and red clay

根据尾矿砂筛分测试结果  $d_{60}=45.69\ \mu\text{m}$ 、 $d_{30}=18.8\ \mu\text{m}$ 、 $d_{10}=5.428\ \mu\text{m}$ ，小于  $80\ \mu\text{m}$  的含量超过 90%，小于  $40\ \mu\text{m}$  的颗粒含量约 60%，属于细尾矿，计算得到不均匀系数  $C_u$  为 8.42，曲率系数  $C_c$  为 1.425。由图5可知，尾矿砂颗粒级分布曲线较陡，说明粒径分布范围较窄，颗粒分配较为均匀，属于连续级配。根据红黏土筛分测试结果  $d_{60}=13.194\ \mu\text{m}$ 、 $d_{30}=7.019\ \mu\text{m}$ 、 $d_{10}=3.412\ \mu\text{m}$ ，小于  $30\ \mu\text{m}$  的含量超过 95%，小于  $10\ \mu\text{m}$  的颗粒含量约 45%，计算得到不均匀系数  $C_u$  为 3.87，曲率系数  $C_c$  为 1.094，并结合图5发现，红黏土级配不良。

尾矿砂和红黏土矿物成分分析结果如图6所示。

由图6可知，尾矿砂中含有大量石英，也包括少量的钙长石；红黏土中含有大量高岭石和石英，也包括少量的伊利石和蒙脱石。

尾矿砂和红黏土化学组成成分如表3所示。

由表3可知，尾矿砂和红黏土中均含有较多  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，两者之和分别占其化学成分总量的 78.82% 和 76.59%。其中，尾矿砂中还含有少量的  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

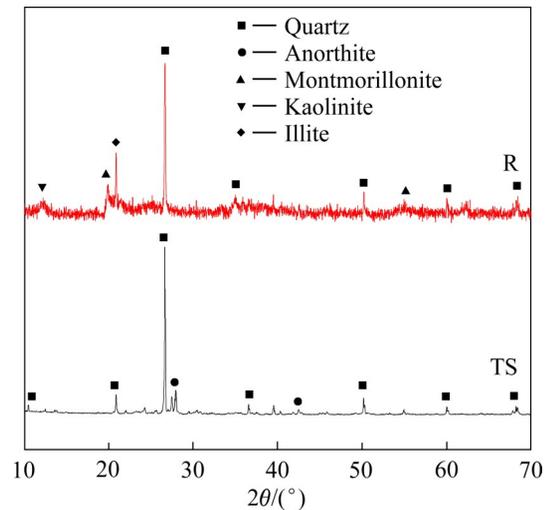


图6 尾矿砂和红黏土的XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of tailings sand and red clay

表3 尾矿砂、红黏土主要化学成分组成

Table 3 Main chemical composition of tailings sand and red clay

Component	Content, w/%	
	TS	R
$\text{SiO}_2$	64.876	41.997
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.946	34.594
$\text{K}_2\text{O}$	4.42	0.686
$\text{CaO}$	4.072	0.286
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.823	19.78
$\text{Na}_2\text{O}$	2.936	0.09
$\text{MgO}$	2.874	0.216
$\text{P}_2\text{O}_5$	1.122	0.108
$\text{CuO}$	0.086	0.021
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.022	-

### 2.2 海因环氧树脂与红黏土掺量对固化体的影响

#### 2.2.1 海因环氧树脂和红黏土掺量与固化体抗压强度的关系

固化体抗压强度随海因环氧树脂(HER)和红黏土掺量(R)的变化规律如图7所示。

由图7(a)可见，随着海因环氧树脂掺量的增加抗压强度整体呈增大趋势，即海因环氧树脂掺量的增加，有利于促进固化体抗压强度的发展。图7(a)中，当红黏土掺量为5%，海因环氧树脂掺量从0%增加至8%时，抗压强度从0.10 MPa增加至0.48 MPa，增加了约4.8倍，增长幅度较小。海因环氧树脂掺量为0%、2%、5%、8%的固化体试样抗压

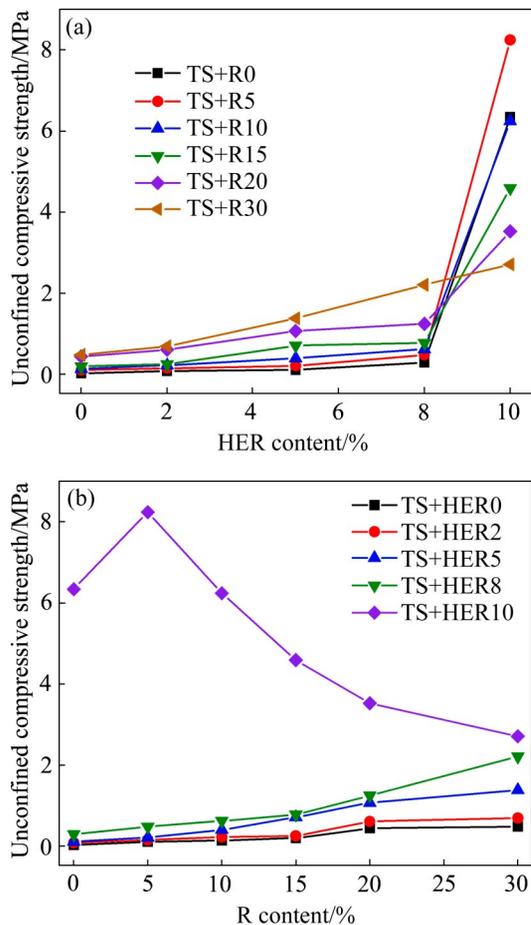


图 7 不同海因环氧树脂和红黏土掺入量与固化体抗压强度的关系

Fig. 7 Relationships between cured body with different mixing ratios and compressive strengths

强度整体偏小。这是因为海因环氧树脂掺量较少,与固化激发剂反应生成的胶凝物质的包裹作用对尾矿砂固化体的强度特性增强效果不明显。同时,由图 7(b)可见,海因环氧树脂掺量为 0%、2%、5%、8% 时,随着红黏土掺量的增加,固化体抗压强度也逐步增加,当红黏土掺量为 30% 时,TS+HER5 组固化体抗压强度为 1.38 MPa 小于 1.5 MPa,无法满足作为二级及以下公路底基层路基填料的强度要求,TS+HER8 组固化体抗压强度为 2.21 MPa,大于 1.5 MPa,可以作为二级及以下公路底基层路基填料。

此外,图 7(a)中当红黏土掺量为 5%,海因环氧树脂掺量从 5% 增加至 10% 时,抗压强度从 0.21 MPa 增加至 8.25 MPa,固化体抗压强度增长幅度显著增大,增加了约 39.29 倍。分析其原因可能是:

随着海因环氧树脂掺量的增加,海因环氧树脂和固化激发剂组成的凝胶体系与红黏土、尾矿砂反应剧烈,凝胶体系和红黏土、尾矿砂之间的团粒化作用加强,形成了较为良好的骨架结构,使得固化体整体结构性较好<sup>[34]</sup>。同时,由图 7(b)可见,海因环氧树脂掺量为 10% 时,固化体的抗压强度较高。其中,随着红黏土掺量的增加,固化体抗压强度先增加再减小。当红黏土掺量从 0% 增加到 5% 时,固化体抗压强度从 6.34 MPa 增加到 8.25 MPa。固化体抗压强度增大的主要原因是红黏土的少量掺入,提高了红黏土与尾矿砂颗粒之间的黏聚力,凝胶体系和红黏土、尾矿砂之间生成的凝胶物质增多,减小了固化体孔隙比,提高了固化体抵抗变形的能力。当红黏土掺量从 5% 增加到 30% 时,固化体抗压强度从 8.25 MPa 减小到 2.71 MPa,分析其原因是随着红黏土的大量掺入,红黏土与海因环氧树脂体系发生反应生成部分颗粒团,从而形成不均匀的结构,使得固化体强度降低。

结合图 7(a)和(b)可知,当海因环氧树脂掺量为 0%、2%、5%、8% 时,随着红黏土掺量的增加,固化体抗压强度呈增加趋势。分析其原因是海因环氧树脂掺量较少时,红黏土与海因环氧树脂胶凝体系共同作用于尾矿砂,红黏土充填了尾矿砂颗粒之间的孔隙,使得固化体成为更加致密的结构体,此时,红黏土的掺入量为固化体强度增长的主导因素,故随着红黏土掺量从 0% 增加到 30% 时,固化体强度呈增大的趋势。当海因环氧树脂掺量为 10% 时,胶凝作用加强,生成较多团粒,提高了固化效果;此时,海因环氧树脂胶凝体系为固化体强度增长的主要来源。

## 2.2.2 不同海因环氧树脂和红黏土掺入量与固化体的抗压强度关系

不同海因环氧树脂和红黏土掺入量与固化体抗压强度( $\sigma$ )关系如图 8 所示。

由图 8 可知,E 区域固化体强度均大于 1.5 MPa,可以作为二级及以下公路底基层路基填料;A、B、C、D 区域固化体强度均大于 2.5 MPa,可以满足二级公路底基层路基填料的强度要求<sup>[5]</sup>。因此,在实际尾矿砂固化处理中兼顾减量化需求,应尽量选择合适的海因环氧树脂和红黏土掺入比,以

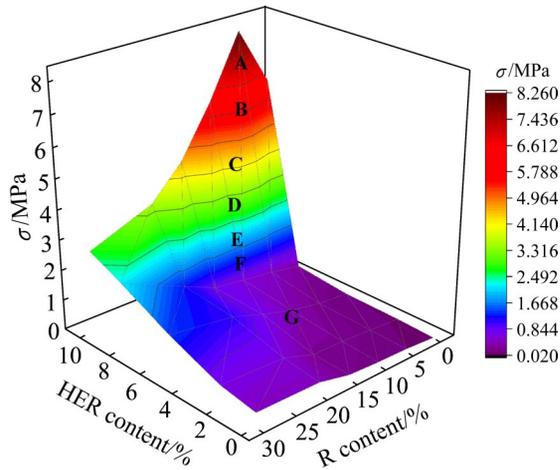


图8 不同海因环氧树脂和红黏土掺入量与固化体抗压强度(分区)关系

Fig. 8 Relationships between different mixing amount of hydantoin epoxy resin and red clay and compressive strength of solidified body

减少对尾矿砂固化体力学强度的影响, 建议选择海因环氧树脂掺量不小于10%, 红黏土掺量不大于30%。

## 2.3 干湿循环与红黏土对固化体的影响

### 2.3.1 不同干湿循环次数与固化体的抗压强度关系

固化体抗压强度( $\sigma$ )随干湿循环次数的变化规律如图9所示。

由图9可知, 随着干湿循环次数的增加, 固化体抗压强度呈现降低的趋势, 不同掺入量的固化体

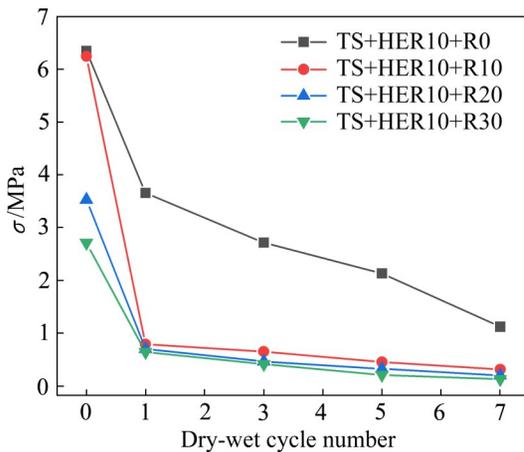


图9 不同干湿循环次数与固化体抗压强度的关系曲线

Fig. 9 Relationships between drying-wetting cycles number and compressive strength of solidified body

经过7次干湿循环后, 固化体强度大幅降低。分析其原因可能是: 干湿循环过程中存在水分的入渗和蒸发。水分从固化体孔隙中蒸发, 对固化体造成损伤, 并且经过多次干湿循环, 固化体表面会产生微小的裂隙, 微裂缝随着干湿循环次数的增加而进一步扩展, 这不仅可以削弱固化体完整性, 也会导致固化体无侧限抗压强度降低<sup>[35]</sup>。

同时, 由图9可发现, 掺入红黏土的固化体强度较未掺红黏土的固化体强度下降明显。以7次干湿循环为例, 红黏土掺量为0%的固化体强度由6.34 MPa下降至1.12 MPa, 降幅为82%; 红黏土掺量为10%的固化体强度由6.24 MPa下降至0.31 MPa, 降幅为95%; 红黏土掺量为20%的固化体强度由3.52 MPa下降至0.2 MPa, 降幅为94%; 红黏土掺量为30%的固化体强度由2.71 MPa下降至0.13 MPa, 降幅为95%, 此时强度降低的幅度最大。产生此现象的原因可能是: 干湿循环过程中水分的浸入和蒸发导致掺入红黏土的固化体内部的颗粒之间拉应力、压应力频繁转换, 引起固化体内部湿胀和干缩变形增大, 导致固化体内部孔隙增多。固化体中红黏土掺量越多, 固化体产生的孔隙越多, 孔隙联通形成裂隙, 固化体内部孔隙结构发生改变, 水分进一步进入固化体, 固化体出现损伤, 致使固化体强度降低<sup>[36]</sup>。由此证明, 干湿循环作用的持续进行会导致固化体强度逐渐下降<sup>[37]</sup>。

### 2.3.2 干湿循环次数和红黏土掺量与固化体抗压强度的关系

干湿循环次数和红黏土掺量与固化体抗压强度(分区)之间关系如图10所示。

由图10可知, 固化体经历干湿循环的过程后, 抗压强度均有一定程度的降低。由图中C、D区域对比发现, 随着后期干湿循环次数的增加, 掺入红黏土的固化体强度降低的幅度逐渐减小并逐渐趋于稳定, 表现为一个由大到小并逐渐趋于稳定的过程。图中A区域反应出未掺入红黏土的固化体经历相同干湿循环次数后, 表现出较好的强度特性, 说明该区域固化体更适用于雨水量充足和频次较高的地区。因此, 试验结果对比可知: 固化体中的红黏土含量越高, 干湿循环导致固化体结构的破坏程度就越严重, 强度衰减也就越明显。因此, 适当降低

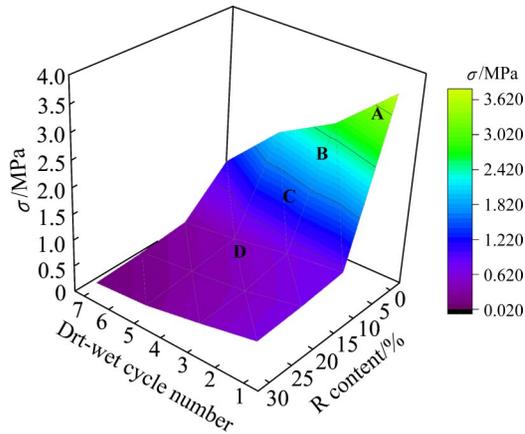


图 10 不同干湿循环次数与红黏土掺量与固化体抗压强度(分区)关系

Fig. 10 Relationships between dry wet cycles number, red clay content and compressive strength of solidified body

固化体中的红黏土掺量,可以有效避免干湿循环导致的强度折减<sup>[36]</sup>。

### 2.4 尾矿砂固化体微观机制演化规律

海因环氧树脂掺量为10%时,不同红黏土掺入比固化体试样扫描电镜放大5000倍下的微观结构如图11所示。

由图11(a)可见,当红黏土掺量为0%时,尾矿砂颗粒被海因环氧树脂聚合形成的三维网络结构胶结在一起<sup>[38]</sup>。尾矿砂固化体中胶结物重叠紧密排列,封闭了砂土颗粒之间的孔隙,且整体表面光滑,呈阶梯状分布,胶结物之间相互紧密联结,形成了连通的整体,限制了固化体颗粒间的变形,提高了固化体整体的完整性和稳定性,使得强度增长

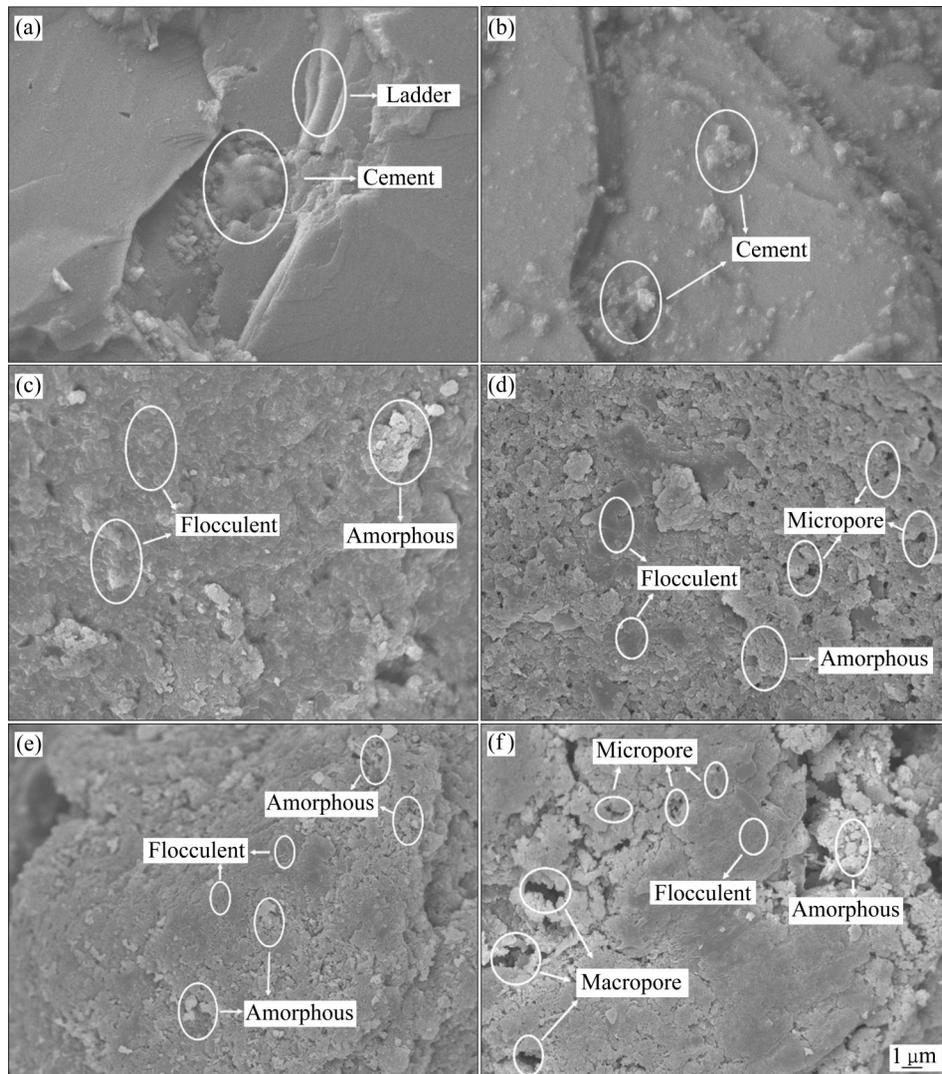


图 11 尾矿砂固化体的微观结构

Fig. 11 Microstructures of tailings solidified body at 5000 times: (a) TS+R0+HER10; (b) TS+R5+HER10; (c) TS+R10+HER10; (d) TS+R15+HER10; (e) TS+R20+HER10; (f) TS+R30+HER10

明显<sup>[39]</sup>。由图 11(b)可见,当红黏土掺量为5%时,固化体表面生成的胶结物不断增加,包裹表层砂土颗粒,并充填于颗粒孔隙,使颗粒呈团聚状,形成致密的团聚体,使得阶梯状结构逐步密实,降低了孔隙之间的连通性,使得强度进一步提高。这是由于红黏土掺量较低时,生成的团聚体颗粒均匀分布,同时提高了颗粒之间的黏聚力,增强了团粒间胶结程度,使得固化体强度得到进一步增长。这主要是因为海因环氧树脂固化时,大分子树脂吸附于尾矿砂-红黏土混合土的表面并与固化激发剂交联反应形成三维网络结构<sup>[19]</sup>。结合图 11(a)和(b)可知,随着红黏土掺量从0%增加到5%,凝胶网络结构对尾矿砂-红黏土混合土颗粒的包裹更加完整,尾矿砂颗粒、红黏土与海因环氧树脂凝胶体系相互紧密靠近,碎屑颗粒及颗粒周围大都被凝胶体系包裹,形成稳定的团聚体结合红黏土颗粒填充于孔隙中,形成极强的结构联结,构成“粒状-镶嵌-胶结”结构,这种结构具有较高的强度,从而使得固化体的强度得以大幅度提高。

由图 11(c)和(d)可见,红黏土掺量从10%增加至15%时,红黏土与海因环氧树脂凝胶体系生成絮状物质和无定形物质附着在固化体表面,颗粒大小差异明显,呈不规则块状和粒状且无序排列,相互之间散乱搭接堆叠,形成不均匀的结构。这是由于红黏土掺量逐渐增加,海因环氧树脂凝胶体系三维网络结构中的树脂分子之间的交联程度不高,导致生成的团聚体较为松散,大量团聚体重叠排列,出现较多缝隙。比较图 11(a)和(b)发现,随着红黏土掺量的增加,团聚体松散度增加,形成不均匀形状,导致固化体强度降低。主要是由于红黏土掺入量过多,使得海因环氧树脂凝胶体系局部团聚,尾矿砂-红黏土混合土颗粒分布不均匀,且红黏土的增加也增加了凝胶体系与尾矿砂颗粒间的距离<sup>[19]</sup>。由图 11(e)和(f)可见,红黏土掺量越多,生成的胶结物分散越不均匀,进而错落堆叠在颗粒之间的空间中,导致出现大量孔隙,使得固化体中凝胶物质分布稀疏的部位成为结构的弱点。这主要是由于加入过多的红黏土使得凝胶体系形成的三维网状结构不足以包裹所有尾矿砂-红黏土颗粒,造成胶结块体分布不均匀,黏结力降低,因而导致固化体裂缝

缺陷增多。随着红黏土掺量增加至30%时(见图 11(f)),海因环氧树脂凝胶体系与尾矿砂-红黏土混合土颗粒距离进一步增加,形成的网状结构无法包裹全部的混合土颗粒,使得块状胶结颗粒散落分布在固化体表面,部分颗粒团簇堆叠。同时,固化体中絮状物质减少,粒间孔隙均匀性变差,胶结物联结由紧密到疏松,团聚体松散度增加,且部分团聚体边缘形成了大小不等连通的架空孔隙,较大孔隙沿颗粒边缘延伸形成了裂缝,因而导致固化体强度大幅降低<sup>[34,40-41]</sup>。综上所述,红黏土掺入量存在一个最优值,过多将会影响胶结物的均匀化程度,使得孔隙增加,形成裂缝,导致固化体强度下降。

## 2.5 讨论

### 2.5.1 海因环氧树脂复合黏土固化尾矿砂机理对比分析

相较于传统的尾矿砂固化处理方法而言,海因环氧树脂和固化激发剂组成的凝胶体系具有无毒、成本低、固化效果显著等优点<sup>[1]</sup>,且基于环氧基团与活性氧原子的亲核加成反应不受空气中氧气的影响<sup>[18]</sup>,因此便于固化材料的资源化利用,且海因环氧树脂可以提供较高强度三维聚合物网络结构,具有较好的早期强度和长期稳定性。此外,海因环氧树脂凝胶体系和黏土掺量较传统水泥系固化方法的掺量少,增容、增重小。采用海因环氧树脂复合黏土与水泥固化处理尾矿砂,在同等掺量的条件下,水泥尾矿砂固化体强度为0.71 MPa,仅为海因环氧树脂复合黏土-尾矿砂固化体强度的8.61%。海因环氧树脂与固化激发剂之间的反应包裹尾矿砂颗粒,红黏土的掺入使得固化体内部孔隙减少,改善优化了孔隙结构分布,有利于力学强度的进一步提高。然而,水泥固化尾矿砂多依赖于水泥的水化作用生成的C-S-H凝胶,物理包裹尾矿砂颗粒,从而提高尾矿砂固化体强度,达到固化处理尾矿砂的目的。

### 2.5.2 海因环氧树脂复合黏土固化尾矿砂成本对比分析

采用海因环氧树脂复合黏土和水泥分别固化处理尾矿砂,两种不同固化材料具体成本对比结果如表4所示。

表4 海因环氧树脂复合黏土与普通硅酸盐水泥成本的对比

Table 4 Cost comparison between hydantoin epoxy resin composite clay and portland cement

Type of solidifying materials	Mixing content/%	$\sigma$ /MPa	Cost (¥/t)
Hydantoin epoxy resin composite clay	HER10; TS+R10	8.25	800
Portland cement	50% <sup>[5]</sup>	0.6	450

由表4可见,处理相同的尾矿砂,海因环氧树脂复合黏土的固化成本是水泥的1.78倍,万磊等<sup>[5]</sup>发现,含有50%P.C 32.5水泥的尾矿砂固化体的强度仅为0.6 MPa,无法投入工程实践。为了达到与海因环氧树脂复合黏土-尾矿砂固化体的相同力学强度,需要大幅增加水泥添加量。然而,增加水泥用量不仅会导致固化体的增容,违背尾矿砂的减量化、资源化利用原则,而且还会增加经济成本。从工程应用和经济效益出发,需要在工程实践中探索海因环氧树脂复合黏土的最佳配比,以达到尾矿砂资源化利用效果最大化。

### 3 结论

1) 海因环氧树脂和红黏土掺入比对固化体强度具有显著影响,当海因环氧树脂掺量从0%增加至8%,红黏土掺量从0%增加到30%时,固化体抗压强度缓慢增长;当海因环氧树脂掺量为10%,且红黏土掺量为5%时,尾矿砂固化体强度最高。

2) 随着干湿循环次数的增加,固化体抗压强度逐步降低。第一次干湿循环后,掺入红黏土的固化体强度降低幅度较大,随着干湿循环次数增加,固化体抗压强度逐渐降低并趋于稳定。经历7次干湿循环后,红黏土掺量为0%固化体的强度衰减较小。

3) 海因环氧树脂掺量为10%时,红黏土掺量对固化体微观结构影响显著,当红黏土掺量从0%增加至5%时,固化体中逐渐形成“粒状-镶嵌-胶结”结构,致使其强度增大;当红黏土掺量从5%增加至30%时,固化体中团聚体松散度增加,部分团聚体边缘出现大的孔隙,使得固化体强度逐步降低。

4) 相较于水泥固化尾矿砂,海因环氧树脂复合黏土具有更好的固化效果,但成本较水泥高,后续工程实践中应该致力于探索海因环氧树脂复合黏土固化尾矿砂的最佳配比,以达到尾矿砂资源化利用的最佳效果。

### REFERENCES

- [1] AIRES U R A, MATOSSANTOS B S, DIASCOELHO C, et al. Changes in land use and land cover as a result of the failure of a mining tailings dam in Mariana, MG, Brazil[J]. *Land Use Policy*, 2017, 70: 63-70.
- [2] KIVENTERÄ J, PIEKKARI K, ISTERI V, et al. Solidification/stabilization of gold mine tailings using calcium sulfoaluminate-belite cement[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 118008.
- [3] ZHANG X, YANG H H, CUI Z J. Evaluation and analysis of soil migration and distribution characteristics of heavy metals in iron tailings[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 475-480.
- [4] 姜伟强. 无机结合料铁尾矿砂强度形成机理及基层优化设计研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
JIANG Wei-qiang. Research on the strength mechanism of inorganic binder iron tailings and the optimization design application to the base layer[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [5] 万磊, 张智, 宋华松, 等. 干湿循环对碱激发材料固化细铁尾矿砂强度特性的影响分析[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(7): 2223-2231.  
WAN Lei, ZHANG Zhi, SONG Hua-song, et al. Effect of drying and wetting cycles on strength characteristic of alkali-activated materials solidified fine iron tailings sand[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(7): 2223-2231.
- [6] 冯安生, 吕振福, 武秋杰, 等. 矿业固体废弃物大数据研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(2): 40-43, 51.  
FENG An-sheng, LÜ Zhen-fu, WU Qiu-jie, et al. Big data research on mining solid wastes[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(2): 40-43, 51.
- [7] 郭学益, 田庆华, 刘咏, 等. 有色金属资源循环研究应用进展[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 1859-1901.  
GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, LIU Yong, et al. Progress in research and application of non-ferrous metal resources recycling[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 1859-1901.
- [8] 李夕兵, 刘冰, 姚金蕊, 等. 全磷废料绿色充填理论与实

- 践[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1845-1865.
- LI Xi-bing, LIU Bing, YAO Jin-ru, et al. Theory and practice of green mine backfill with whole phosphate waste[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(9): 1845-1865.
- [9] 陈 蕾, 刘松玉, 杜延军, 等. 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究[J]. 岩土工程学报, 2010, 32(12): 1898-1903.
- CHEN Lei, LIU Song-yu, DU Yan-jun, et al. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2010, 32(12): 1898-1903.
- [10] DE CASTRO B A, SILVA G C, MENDES J C, et al. Using iron ore tailings from tailing dams as road material[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28(10): 04016102.
- [11] SUN J S, DOU Y M, CHEN Z X, et al. Experimental study on the performances of cement stabilized iron ore tailing gravel in highway application[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 97/98: 425-428.
- [12] 杨 青. 无机结合料稳定铁尾矿砂的路用性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- YANG Qing. Research on pavement performance of iron tailings sand stabilized with inorganic binder[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [13] 赵泽民, 陈 伟, 李 秋, 等. 尾矿粉对充填体力学性能和微观结构的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2018, 40(6): 16-21.
- ZHAO Ze-min, CHEN Wei, LI Qiu, YUAN Sen-sen, PENG Rao. Effect of fine tailings on the strength properties and microstructure of tailings backfill[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2018, 40(6): 16-21.
- [14] JIAO X K, ZHANG Y M, CHEN T J, et al. Geopolymerisation of a silica-rich tailing[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(15): 1710-1712.
- [15] AHMARI S, ZHANG L Y. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization[J]. Construction and Building Materials, 2012, 29: 323-331.
- [16] 肖柏林, 苗胜军, 高 谦, 等. 冶金渣胶结材料对超细全尾砂的固化特性研究[EB/OL]. 中国有色金属学报. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20210820.1435.011.html>.
- XIAO Bo-lin, MIAO Sheng-jun, GAO Qian, et al. Study on solidification characteristics of metallurgical slag binder materials for ultra-fine tailings backfill[EB/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20210820.1435.011.html>.
- [17] HE Y, LI B B, ZHANG K N, et al. Experimental and numerical study on heavy metal contaminant migration and retention behavior of engineered barrier in tailings pond[J]. Environmental Pollution. 2019, 252: 1010-1018.
- [18] 谢 睿. 精细结构PZT陶瓷阵列的新型凝胶注模成型研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- XIE Rui. Fabrication of fine scale piezoelectric arrays by novel aqueous gelcasting[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [19] 王亚丽, 尹 兵, 赵 蕊, 等. 水溶性环氧树脂的氧化锆陶瓷凝胶注模成型[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22(2): 228-235.
- WANG Ya-li, YIN Ping, ZHAO Rui, et al. Gel-casting of zirconia ceramic using water-soluble epoxy resin[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2017, 22(2): 228-235.
- [20] XIE R, ZHANG D, ZHANG X Y, et al. Gelcasting of alumina ceramics with improved green strength[J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6923-6926.
- [21] ZENG W M, GAN X P, LI Z Y, et al. The preparation of silicon nitride ceramics by gelcasting and pressureless sintering[J]. Ceramics International, 2016, 42(10): 11593-11597.
- [22] 黄 东. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- HUANG Dong. Research on preparation and properties of graphene/epoxy resin composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [23] KUMAR N N, SIDDESHCHINCHOLI A, HEGDE P R, et al. Synthesis and characterization of fly ash/wooden fiber reinforced epoxy resin polymer composite[J]. Materials Today Proceedings, 2018, 5(1): 501-507.
- [24] LI Z X, WANG Z H, WANG C T, et al. Preparation of magnetic resin microspheres M-P(MMA-DVB-GMA) and the adsorption property to heavy metal ions[J]. Applied Surface Science, 2019, 496: 143708.
- [25] 罗春泳, 唐晓武. 污染物对黏土衬垫长期防渗性能的影响[C]// 第十一届全国力学及岩土工程学术会议论文集. 兰州: 兰州大学学报, 2011, 47: 89-92.
- LUO Chun-yong, TANG Xiao-wu. Effect of contaminants on long-term permeability of clay liners[C]// Proceedings of the 11th National Academic Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Lanzhou: Journal of Lanzhou University, 2011, 47: 89-92.
- [26] 范日东. 重金属作用下土-膨润土竖向隔离屏障化学相容性和防渗截污性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- FAN Ri-dong. Study on chemical compatibility and containment performance of soil-bentonite cutoff wall exposed to heavy metal contaminants[D]. Nanjing: Southeast

- University, 2017.
- [27] 陈理想. 有机粘土矿物的制备与表征及其对重金属吸附性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- CHEN Li-xiang. Study on preparation and characterization of organic modified clay for adsorption of heavy metal ions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [28] MAZZIERI F, DI EMIDIO G, FRATALOCCHI E, et al. Permeation of two GCLs with an acidic metal-rich synthetic leachate[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2013, 40: 1-11.
- [29] 钱琪所, 赵娟, 谢立灏, 等. 改良黏土对重金属离子的吸附特性及防渗性能[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(2): 96-101.
- QIAN Qi-suo, ZHAO Juan, XIE Li-hao, et al. Adsorption characteristics of heavy metal and permeability by sludge activated carbon modified clay[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(2): 96-101.
- [30] ES-SAHBANY H, HSISSOU R, EL HACHIMI M L, et al. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco)[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 45(P8): 7290-7298.
- [31] ZAKI A A, AHMAD M I, ABD EL-RAHMAN K M. Sorption characteristics of a landfill clay soil as a retardation barrier of some heavy metals[J]. Applied Clay Science, 2017, 135: 150-167.
- [32] 林伟岸. 复合衬垫系统剪力传递、强度特性及安全控制[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- LIN Wei-an. Shear stress transfer, strength characteristics and safety control of composite liner systems[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [33] GB/T 50123—2019, 土工试验方法标准[S].
- GB/T 50123—2019, Standard for geotechnical testing method[S].
- [34] 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 Qiu-song, ZHANG Qi, QI Chong-chong, et al. Temperature-depending characteristics of strength and leaching toxicity of phosphogypsum-based cemented paste backfill[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 1084-1095.
- [35] 郑旭, 刘松玉, 蔡光华, 等. 活性MgO碳化固化土的干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(2): 297-304.
- ZHENG Xu, LIU Song-yu, CAI Guang-hua, et al. Experimental study on drying-wetting properties of carbonated reactive MgO-stabilized soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(2): 297-304.
- [36] 王建华, 高玉琴. 干湿循环过程导致水泥改良土强度衰减机理的研究[J]. 中国铁道科学, 2006, 27(5): 23-27.
- WANG Jian-hua, GAO Yu-qin. Study on the strength degradation mechanism of cement-soils resulting from dry-wet cycles[J]. China Railway Science, 2006, 27(5): 23-27.
- [37] 罗小峰, 侯运炳, 闫浩东, 等. 干湿循环对全尾砂固结体强度的影响研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(8): 93-98.
- LUO Xiao-feng, HOU Yun-bing, YAN Hao-dong, et al. Study on the influence of dry-wet cycle on the strength of whole tailings consolidation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(8): 93-98.
- [38] 赵阳, 谢睿, 张妍, 等. 水溶性环氧树脂的铅钨酸铅压电陶瓷凝胶注模成型[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 773-778.
- ZHAO Yang, XIE Rui, ZHANG Yan, et al. Gelcasting of lead zirconate titanate prepared by water-soluble epoxy resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 773-778.
- [39] 张亭亭, 李江山, 王平, 等. 磷酸镁水泥固化铅污染土的力学特性试验研究及微观机制[J]. 岩土力学, 2016, 37(S2): 279-286.
- ZHANG Ting-ting, LI Jiang-shan, WANG Ping, et al. Experimental study of mechanical and microstructure properties of magnesium phosphate cement treated lead contaminated soils[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(S2): 279-286.
- [40] 王兵, 杨为民, 李占强. 击实水泥土强度随养护龄期增长的微观机理[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(3): 233-238.
- WANG Bing, YANG Wei-min, LI Zhan-qiang. Micromechanism of strength increase with curing time for compacted cement-soil[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(3): 233-238.
- [41] 陈秋松, 林宗寿. 胶凝材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2014: 52-88.
- CHEN Qiu-song, LIN Zong-shou. Cementitious material science[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2014: 52-88.

## Strength characteristics and micro-mechanism of hydantoin epoxy resin composite clay tailings sand solidified body

HE Yong<sup>1,2</sup>, JIANG Wen-qiang<sup>1,2</sup>, CHEN Ke-ping<sup>1,2</sup>, WU Lian-rong<sup>3</sup>, ZHANG Ke-neng<sup>1,2</sup>, GAN Xue-ping<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Yunnan Diqing Nonferrous Metal Co., Ltd., Shangri-La 674400, China;

4. School of Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The hydantoin epoxy resins composite red clay was used to solidify the tailings, based on unconfined compressive strength tests, cyclic drying-wetting tests and microscopic tests, the effects of the content of hydantoin epoxy resin and red clay and drying-wetting cycles on the strength characteristics of the solidified body were studied in this work. The results show that the strength of solidified body increases with the increase of the hydantoin epoxy resin content, and first increases and then decreases with the increase of red clay content. An optimal mixing ratio is found that, when the content of hydantoin epoxy resin is 10% and the content of red clay is 5%, the strength of the cured body is 8.25 MPa. The compressive strength of the solidified body decreases with the increase of the number of drying-wetting cycles. After 7 drying-wetting cycles, the strength of solidified body decreases by more than 80%. When the content of red clay increases from 0% to 5%, a strong structural connection is formed in the solidified body, forming a "granular mosaic cementation" structure, and the degree of cementation is strengthened. When the content of red clay increases from 5% to 30%, the dispersion of aggregates in the solidified body increases, and the generated cement is unevenly dispersed, resulting in a large number of pores.

**Key words:** hydantoin epoxy resin; tailings sand; clay; strength characteristics; micro-mechanism; resource utilization

**Foundation item:** Projects(42072318, 41972282, 41807253) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2021JJ30804) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(SKLEG2021208) supported by the Opening Fund of the State Key Laboratory of Environmental Geochemistry of Chinese Academy of Sciences, China; Project(DQYS-ZYB-09-(2021)001) supported by the Research Fund from Yunnan Diqing Nonferrous Metal Co., Ltd., China

**Received date:** 2021-09-23; **Accepted date:** 2022-03-08

**Corresponding author:** HE Yong; Tel: +86-18818260024; E-mail: heyong18@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)