酸性矿山废水天然中和形成的富铁沉淀及其环境属性

周跃飞, 谢越, 周立祥*
(南京农业大学资源与环境科学学院环境工程系, 南京 210095)

摘要:采集了云南王家滩铁矿的酸性矿山排水及其与溪流中和后的溪水与沉积物, 运用谱学及电子显微分析等方法,对采集样品的化学及矿物学等方面的特征进行了分析. 结果表明, 王家滩铁矿的酸性矿山排水在与未污染溪水中和时, 酸度和电导率均显著降低, 但元素的浓度变化不很一致, 沿水流方向,除 Fe^{3+}、SO_4^{2-}、Ca^{2+} 等少数元素, 大多数元素的浓度都未发生明显的降低. 中和成因沉淀物具有富铁的特征,矿物组成以水铁矿为主, 此外在下游沉积物中还见有少量针铁矿及纤铁矾. 其中上游中和区水铁矿以 2 线水铁矿为主, 下游以 6 线水铁矿为主. 而各处沉积均具有明显的分层特征,且均为外层以 2 线水铁矿为主, 内层以 6 线水铁矿及针铁矿为主. 以水铁矿为主要矿物的中和沉积物对各种有毒有害元素具有较强的吸持作用. 对这些结果的进一步分析表明, 在成因上,pH 值和 SO_4^{2-} 的浓度共同控制了水铁矿的形成;在重(类)金属吸持方面,水铁矿的迁移及相应的对 AMD 中重(类)金属的自净化作用受中和区域的水动力条件影响较大.

关键词:酸性矿山废水; 中和; 沉淀; 水铁矿; 环境属性
中图分类号:X141 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-1581-08

Formation and Environmental Implications of Iron-enriched Precipitates Derived from Natural Neutralization of Acid Mine Drainage

ZHOU Yue-fei, XIE Yue, ZHOU Li-xiang
(Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Acid mine drainage (AMD) and its natural neutralizing products in Wangjiatan iron mine were collected and analyzed by using spectroscopic and electron microanalytic methods. The results show that after natural neutralization of AMD by surface water of the stream, acidity and electric conductivity of AMD are both decreased. While for dissolved elements, no other element is obviously decreased except for Fe^{3+}, SO_4^{2-}, and Ca^{2+}. For precipitates formed by natural neutralization, Fe is enriched and ferrihydrite is the main iron mineral, with little amount of goethite and fibroferrite contained in downstream precipitates. To ferrihydrite, 2-line and 6-line ferrihydrite are the main mineral type in upstream and downstream precipitates, respectively. Furthermore, for all precipitates, two layers are observed. In outer layer 2-line ferrihydrite is the main mineral, while in inner layer 6-line ferrihydrite and goethite are the main minerals. Ferrihydrite dominated precipitates are favorable in immobilizing toxic and hazardous elements. Furthermore, it is demonstrated that pH and the concentration of SO_4^{2-} are decisive factors for ferrihydrite formation. The ferrihydrite translocation and its attenuation for toxic elements are, to a great extent, affected by hydrodynamics in neutralization zone.

Key words: acid mine drainage (AMD); neutralization; precipitate; ferrihydrite; environmental implication

酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)通常是指通过采、选、冶等矿产开发活动产生的 pH < 5, 同时富铁、硫酸根以及各种有毒有害元素的水体[1]. 这种水体如果得不到及时有效的治理而随意排放, 其中的酸和高含量的有毒有害元素会对流经区域的水体、土壤、以及所灌溉的农田等造成严重污染, 从而影响人类的生产生活. 因此, 有必要对 AMD 的产生机制、时空变化特征、治理方案等进行详细的研究, 而这些研究在正确评估和预测 AMD 的污染强度及其变化特征, 以及如何采取相应的治理措施方面, 均具有重要的意义[2~4].

对 AMD 产生机制和时空变化特征(尤其是后者)的研究, 是设计治理方案的前提和基础. 在探讨 AMD 的时空变化特征时, 面临的最普遍的问题是: 未经处理的 AMD 被直接排放入未受污染水体, 从而对其造成污染. 其中, 研究该过程中铁的地球化学行为, 具有重要的地学及环境科学方面的意义, 这不仅因为 Fe 通常是 AMD 中重要的溶解态物质, 还由于在中和过程中产生的铁沉积物能吸持大量的有毒和有害元素(如 Pb、Cd、As、Mn 等), 由此产生水体的自净化作用[1, 5, 6].

但是, 由于 AMD 自身的特征及天然中和时条

收稿日期:2009-08-12;修订日期:2009-09-21
基金项目:国家自然科学基金项目(40930738, 40802015)
作者简介:周跃飞(1977~), 男, 博士后, 主要研究方向为环境矿物学, E-mail: yfzhou@njau.edu.cn
* 通讯联系人, E-mail:lxzhou@njau.edu.cn

件的多变性，致使难以系统研究该过程中铁的地球化学行为. 通常，AMD 天然中和过程中 Fe 的沉淀与否、沉淀物的特征、沉淀物对有毒有害元素的吸持作用等，是由 AMD 及天然水体的物理、化学及生物特性共同决定的[6]. 对此，一个关于铁的沉淀条件的典型例子是，在中和发生时，由于稀释作用，Fe^{3+} 的浓度会降低，不利于沉淀的产生，但是，中和会导致 pH 升高，从而使得 Fe^{3+} 浓度对应于某一含铁矿物达到过饱和，发生沉淀，生成相应的矿物[2,7,8]. 在中和过程中可能产生的矿物通常包括施氏矿物（Schwertmannite，Sch）、针铁矿（Goethite，Gt）、水铁矿（Ferrihydrite，Fh）等，而 España 等[3]的研究表明，当 $2 < pH < 4$ 时，容易生成施氏矿物，$4 < pH < 5$ 时，容易生成铝的硫酸盐，而在 $pH > 6$ 时，容易生成水铁矿. 由此可见，对不同的矿山，其 AMD 在天然中和时产生的沉积物在矿物种类和含量上都是不同的，从而这些沉积物对 AMD 中的有毒有害元素的吸持也是有差异的.

基于此，本研究拟通过选取某一特定矿山的 AMD，采集和分析 AMD 中和前后的水样及沉积物特征，探讨特定理化条件对富铁沉积物形成和转化的影响，并初步分析这些沉积物的环境效应.

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究以云南王家滩铁矿的 AMD 为考察对象，于 2008 年 10 月对该 AMD 及天然中和后的水样及沉积物样进行了采集.

王家滩铁矿位于云南安宁市[图 1(a)]，迄今该矿已开采了近 70 年. 铁矿物以褐铁矿、菱铁矿、赤铁矿等为主，此外还含少量铁的硫化物如黄铁矿、雌黄铁矿等，正是由于这些硫化物的氧化，使得矿坑废水呈酸性. 采矿产生的 AMD 经简单沉淀后即被排入附近的溪流.

本研究主要采集了水和沉积物 2 种样品. 水样的采样点分布如图 1(a)所示，主要对 4 个点进行了采集(编号为 wjt1 ~ wjt4). 对水样的采集方法为：首先采集 200 mL 水样，通过便携式 pH 计[科立龙，KL-009(Ⅱ)]测酸度后，用针头式过滤器过滤(滤膜直径 0.45 μm)，滴加 5 滴 10% 的 HNO_3，装入经硝酸和超纯水清洗过的聚乙烯瓶中. 每个样品采集 2 个平行样. 对沉积物样，由于溪流中在无 AMD 汇入时没有可供采集的沉积物，同时 AMD 在汇入溪流前由于水流较急也没有沉积物可采，因此，仅在

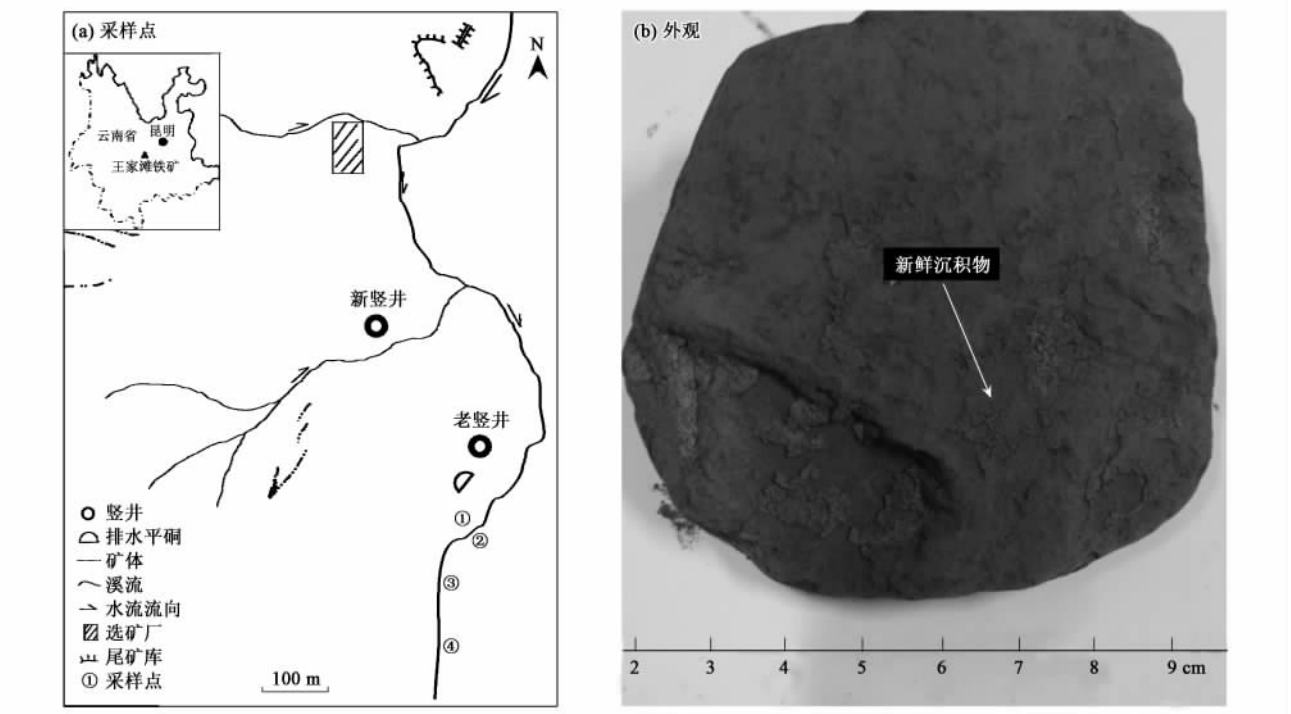


图 1 采样点位置示意及采集的沉积物样的外观

Fig. 1 Sampling location and the appearance of precipitates

②、③和④3 个点采集了沉积物(编号为 WJT2 ~ WJT4). 采样时,由于河床底部无可直接收集的沉积物,因此仅采集表面具有较多沉积物的河床砾石,将其封装入密封袋中. 砾石表面沉积物的外貌特征如图 1(b)所示.

1.2　分析方法

对水样和沉积物样进行了多个指标的分析测试. 对水样,使用电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)(PE Optimal 2100DV)测定了可溶性 Fe、Si、Al、Na、K、Mg、Ca、Mn、Zn、Cu 的浓度,各元素的检出限分别为($mg \cdot L^{-1}$):Fe 0.2, Si 0.01, Al 1.0, Na 0.5, K 0.2, Mg 0.04, Ca 20, Mn 0.1, Zn 0.2, Cu 0.4;使用离子色谱法(Dionex DX-500)测定了 SO_4^{2-} 的浓度,仪器的浓度测量范围为 $1 \sim 10^{-6}$ $mg \cdot L^{-1}$;使用原子荧光法(PF6,中国)测定了溶液中的重(类)金属 As、Cd、Hg、Pb 的浓度,各元素的检出限为($\mu g \cdot L^{-1}$):As 和 Pb < 0.01, Hg 和 Cd < 0.001;使用水溶性有机碳分析仪(Shimadzu TOC-5000A)测定了总有机碳含量,仪器的浓度测量范围为 0 ~ 4 000 $mg \cdot L^{-1}$.

对沉积物样,则采用多种方法对其化学组成、矿物组合、微形貌等进行了分析和观察. 采用 X 射线荧光方法(MiniPal4,荷兰)测定了固体粉末样中的主(微)量化学成分,采用粉末压片制样方法进行测试,使用国家标准物质土壤(GB 07401)作为标准样品,仪器对各元素的检测限分别为($\mu g \cdot g^{-1}$):Fe_2O_3 6, SiO_2 100, Al_2O_3 130, K_2O 20, CaO 10, TiO_2 8, S 1.0, P 30, Ni 0.5, Mn 4, Cu 0.7, Zn 1.0, Cd 2.0, Pb 2.0, As 0.6, Se 0.01, La 5, V 2, Mo 0.6, Sr 1.4, Sn 0.8, Zr 1.7. 采用 X 射线粉末衍射法(XRD)对沉积物进行了矿物组合测定(D/Max-RA,日本理学 Rigaku),采用 CuKα 线,电压 50 kV,电流 150 mA,扫描步长 0.02°,计数时间 0.12 s. 使用扫描电镜(JEOL JSM-6490)对沉积物的微形貌进行了原位观察,电压 20 kV. 制样方法为:将自然风干的、表面富含沉积物的砾石用小锤敲碎,选取有沉积物的新鲜面出露的破碎样(样品的厚度不超过 3 mm),经用去离子水清洗并喷金后进行扫描电镜观察. 此外,采用电子探针方法对化学成分进行了原位微区分析(JEOL JXA-8100),电压 15 kV,电流 20 nA,束斑直径 3 μm. 制样方法为:首先将表面富含沉积物的砾石样品破碎,选取表面沉积物完好的碎块用于制样;使用环氧树脂包埋所选取的碎块;将包埋后的样品进行切片、抛光并经喷碳处理后进行测试.

2　结果及分析

2.1　水样理化特征

实验测得 AMD(wjt1)及中和后的水样(wjt2 ~ wjt4)的化学成分、EC 及 TOC 值如表 1 所示. 可以看出,中和后浓度降低明显的是 Fe、SO_4^{2-} 和 Ca,有少许降低的是 Na、K、Pb 和 As;浓度显著升高的是 Mg,有少许升高的是 Al 和 Mn;中和后浓度几乎不变的是 Si、Zn、Cu、Cd 和 Hg. 沿中和水流的方向,有的元素浓度出现了规律性变化,有的则变化不明显. 出现连续升高的是 Al,出现连续降低的是 Na、K、Ca. TOC 值在中和后则有所升高,且该值有随中和水流逐渐升高的趋势. 未中和前 pH 值很低,仅为 3.1,中和后则显著升高,达到 6.7,并且随水流方向其值还在缓慢升高. EC 值在中和后出现了显著的降低.

2.2　沉积物化学成分

实验测得所采集固体的成分如表 2 所示. 3 个样品均为富 Fe 物质,而 Fe 沿采样方向的含量变化特征不明显. 沿水流方向,含量升高的是 Si、Al、S、Cu、Zn、Pb、As 和 Mo;降低的是 Ca、P、Ni、La 和 Sn. 尽管在水溶液中含量较低,但 Mn 在各固体样中含量均较高.

表 1　水样的主要理化指标[1)]

Table 1　Main physical and chemical data of water samples

水样	Fe	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Zn	Mn
wjt1	49.1	89.43	3.54	45.17	30.66	9.53	73.78	9.1	3.54
wjt2	14.8	88.86	5.85	32.98	23.15	61.80	25.94	9.2	6.33
wjt3	14.7	89.70	5.95	31.48	19.78	60.67	25.84	8.2	6.19
wjt4	14.8	90.36	6.05	25.97	14.87	60.62	21.12	10.0	6.30

水样	Cu	Cd	Hg	Pb	As	SO_4^{2-}	TOC	pH	EC
wjt1	20.3	2998.	3374	260.9	286.3	863.4	0.70	3.1	1470
wjt2	19.6	2996	3338	230.2	198.8	88.4	4.87	6.7	259
wjt3	19.6	3009	3364	241.6	244.1	140.7	5.04	6.8	356
wjt4	19.6	3031	3388	236.1	252.8	112.1	6.78	7.0	347

1) Cd、Hg、As、Pb 的浓度单位为$\mu g \cdot L^{-1}$,其余元素及 TOC 为$mg \cdot L^{-1}$,EC 的单位为 $\mu S \cdot cm^{-1}$

表 2 固体化学成分[1)]

Table 2 Chemical composition of solid samples

沉积物	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	S	P	Ni	Mn	Cu
WJT2	55.12	15.85	8.86	0.64	4.99	0.12	1737.8	2079	80.3	8095	446.9
WJT3	54.55	12.79	8.68	0.36	3.04	0.08	1612.5	2466	601.7	39566	529.5
WJT4	55.75	10.00	8.62	0.53	0.44	0.17	7909.3	1055	14.9	5866	799.9
沉积物	Zn	Cd	Pb	As	La	V	Mo	Sr	Sn	Zr	Se
WJT2	135.7	6.4	37.2	30.8	168.2	1980.0	2.56	20.8	28.03	51.8	—
WJT3	179.9	6.6	39.6	28.2	175.2	2188.6	3.31	23.6	26.23	48.0	0.25
WJT4	184.5	—	104.8	257.4	81.0	129.4	5.00	16.9	4.91	53.9	—

1）氧化物含量为质量分数，其它元素含量为 $mg \cdot kg^{-1}$，“—”表示未检出

2.3 矿物组合

由图 2 可以看出，3 个样品的矿物组合有一定差异. WJT2 中比较容易辨识的矿物是石英、黑云母、氢氧化钙、高岭石和伊利石；WJT3 主要为石英、黑云母、氢氧化钙、伊利石；WJT4 主要为石英、黑云母、纤铁矾和针铁矿. 值得注意的是，在 WJT2 和 WJT3 中，均无明显的含铁矿物的峰(尽管黑云母含 Fe，但其含量不足以使样品中 Fe 含量超过 50%)，而在 2θ 约为 36°和 62°处均出现了比较明显的宽峰，结合化学成分特征和前人的研究[9~12]，认为这 2 处峰为 2 线水铁矿. 而在 WJT4 中，没有相应的宽峰，但却出现了其它的峰，对这些峰的分析表明，这些峰对应的是另一种结晶更好的铁的含水(氢)氧化物——6 线水铁矿[11, 12].

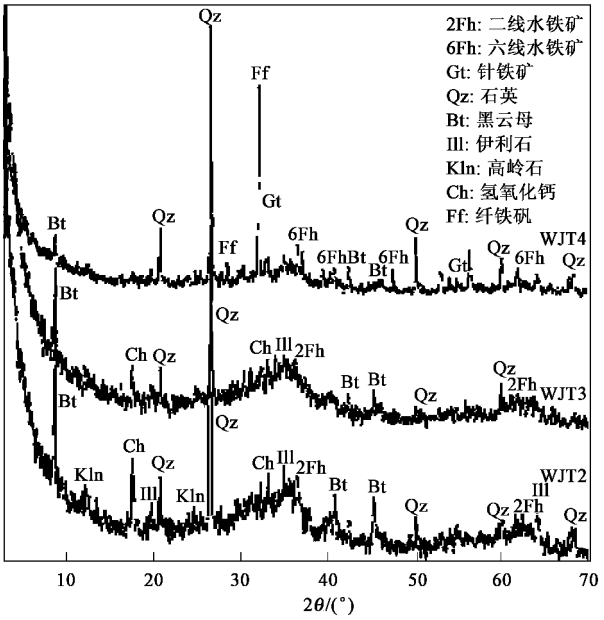
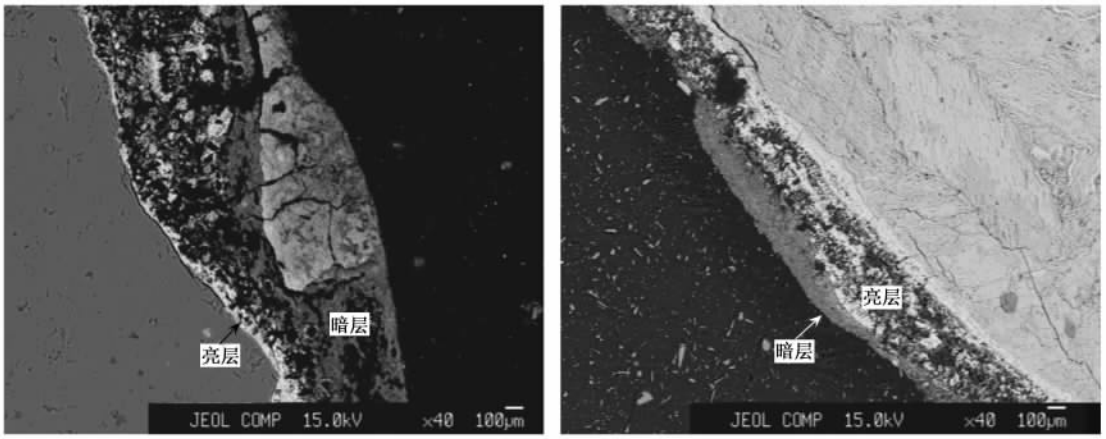


图 2 沉积物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD diagram of precipitates

2.4 微区成分

在电子探针背散射模式下，发现 3 个沉积物样均可明显地分为 2 层:较亮的内层和相对较暗的外层(图 3)，WJT2 和 WJT4 的差别是：总体上 WJT2



(a) WJT2 (b) WJT4

图 3 沉积物的电子探针背散射像

Fig. 3 Back scatter electron (BSE) images of precipitates

的层厚更厚，WJT2 的暗层厚于 WJT4，但亮层薄于 WJT4. 分别对这 2 层进行了成分测试,结果如表 3 所示. 对 3 个样品，均为内层的总量大于外层. 具体到各元素，Fe 表现为内层显著高于外层，而其它元素含量变化不明显.

比较 3 个样品的元素含量变化特征，发现 3 个样品的内层其元素总量和各元素含量均相似. 而外层成分总体表现为随水流方向，测得的总量逐渐降低.

表 3　电子探针微区成分/%

Table 3　Microscale composition of precipitates/%

沉积物	位置	FeO	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	MnO	CuO	SO_3	P_2O_5	As_2O_5	总量
WJT2	内	73.47	5.38	1.46	0.21	0.92	0.07	0.33	0.98	0.45	0.01	83.28
	外	68.62	3.29	0.71	0.10	0.91	0.26	0.24	1.00	0.62	0.03	75.78
WJT3	内	71.43	5.20	1.74	0.09	0.93	0.08	0.40	0.63	0.61	0.02	81.14
	外	63.92	4.89	1.55	0.18	0.84	0.06	0.30	0.74	0.33	0.03	67.81
WJT4	内	74.94	4.87	1.51	0.24	0.75	0.10	0.42	0.57	0.61	0.01	84.01
	外	53.21	6.14	2.43	0.18	0.80	0.06	0.18	0.30	0.54	0	63.85

2.5　微形貌

将 3 组样品进行扫描电镜观察后，获得了如图 4 所示的沉积物的一些特征性微形貌像，从中可以看出，AMD 天然中和沉积物中的矿物从微形貌上可大致分为 3 种类型：结晶好的、结晶中等的和结晶差的矿物. 结合能谱及 XRD 分析结果，初步认为结晶好的矿物为黑云母，结晶差的矿物为水铁矿，而结晶中等的矿物可能为粘土矿物中的一种或几种. 由于 3 组样品具有相似的形貌，故本研究仅提供了位于取样位置中部的 WJT3 的结果.

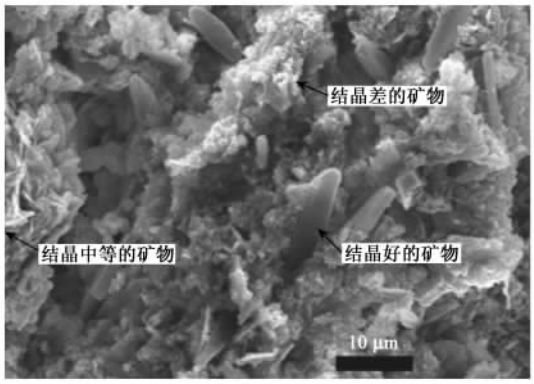


图 4　沉积物的扫描电镜微形貌(WJT3)

Fig. 4　SEM image of precipitates (WJT3)

3　讨论

3.1　富铁沉积物的形成和转化

在 XRD 结果中，出现了一些难以辨识的峰，经过对这些峰进行仔细分析，发现在 WJT2 和 WJT3 中含一定量的氢氧化钙. 氢氧化钙是不稳定的物质，在酸性条件下容易生成含结晶水的硫酸钙（即石膏），但在本研究中，没有石膏的出现，因此需对此做进一步的探究. 如前所述，研究区的 AMD 在进入河流前，是经过短暂沉淀的，在该过程中曾有过断续投加石灰进行中和的经历，这种断续添加导致的结果是：只有特定时间段的 AMD 被中和，同时反应不完全的石灰会被中和后的 AMD 带入溪流中，此时溪流中的 pH 为中性，硫酸根浓度也较低，因此,石灰不容易与硫酸反应生成石膏，而是继续以氢氧化钙的形式存在. 另外，石膏的溶度积通常在 10^{-5} 左右[13]，而本研究中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的活度积远低于这个量级，因此中和水溶液中也不容易形成石膏，在 XRD 图谱上没有出现石膏的峰. 同时，氢氧化钙的存在，也与这 2 个样品中较高含量的 Ca 是对应的. 此外，从 XRD 结果中还可看出，在 WJT4 中 $2\theta = 32.5°$ 的位置出现了一个强峰,经过分析后认为其为纤铁矾的一种，其化学式为 $FeSO_4(OH)\cdot 4.5H_2O$[14]. 该矿物的存在与 WJT4 样品中较高含量的 S 是对应的.

如前所述，通过分析 XRD 和化学成分数据，本研究中在扫描电镜下出现的大量无定形含铁物质为水铁矿(Ferrihydrite，Fh). 水铁矿又被称作水针铁矿，是地表环境中广泛存在的铁的含水(氢)氧化物，化学通式为 $FeOOH\cdot xH_2O$[15]，式中 x 为 0 ~ 1 之间的任意数值，自然界通常存在 x 为 0.8 和 0.6 这 2 种水铁矿，前者在 XRD 图谱上通常出现 2 个宽峰(与本研究相似)，故被称作 2 线水铁矿(2-line ferrihydrite，2Fh)，后者通常出现 6 个相对较锐的峰(同样与本研究相似)，故被称作 6 线水铁矿(6-line ferrihydrite，6Fh). 水铁矿的一个重要特性是结晶度极差，结晶颗粒很小，仅为 2 ~ 100 nm[16, 17]，同时比表面积极高，达到 200 ~ 600 $m^2\cdot g^{-1}$[18]. 由于具有很大的比表面积，水铁矿具有很强的吸附能

力，能通过物理和化学吸附作用固定各种物质尤其是有毒有害元素以及杀虫剂、除草剂、有机营养物等[19~26]. 此外，水铁矿由于为短程有序的物质，其晶体结构的稳定性相对较差，因此不仅结构中的 Fe 容易被其它元素取代，而且其晶格缺陷等也相对较多，且容易捕获其它元素，由此使得各种杂质元素能以共沉淀的方式赋存于其中[6, 10, 27~29]. 基于此，水铁矿越来越受到地学、环境科学及材料科学工作者的关注，而目前该矿物已被广泛用作环境及工业生产上的吸持材料.

在成因上，水铁矿被认为形成于 pH 偏中性的富 Fe 环境中，Yu 等[2]基于野外采样分析的结果，通过计算赤铁矿的溶度积常数(K_f)，推导出水铁矿的溶度积常数为 4.3 ±0.5，即对化学反应：

$$0.5Fe_2O_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 1.5H_2O \quad (1)$$

有

$$\lg K = \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]^3} = 4.3 \quad (2)$$

由此有

$$[Fe^{3+}] = 10^{(4.3-3pH)} \quad (3)$$

公式(3)表明在无杂质离子干扰下，纯水体系中 pH 越高，越有利于 Fe^{3+} 的沉淀. 在本研究中，由于从 wjt1 ~ wjt4，pH 分别为 3.1、6.7、6.8 和 7.0，可见此时发生沉淀的最低 Fe^{3+} 浓度分别为($mol \cdot L^{-1}$)：10^{-5}、$10^{-15.8}$、$10^{-16.1}$ 和 $10^{-16.8}$. 又由于实验测得的 Fe^{3+} 浓度分别为($mol \cdot L^{-1}$)：$10^{-3.06}$、$10^{-3.57}$、$10^{-3.58}$ 和 $10^{-3.57}$(表 1)，可见在未中和前的 AMD 中，Fe^{3+} 的浓度均超过了氢氧化铁发生沉淀的最低浓度. 然而，由于在 wjt1 中 SO_4^{2-} 浓度较高，SO_4^{2-} 可能会影响 Fe^{3+} 的沉淀产物，跟据前人的研究[30]，在这样的条件下，不是形成水铁矿，而是形成施氏矿物[$Fe_8O_8(OH)_6SO_4$]. 因此，可以确定水铁矿是中和后形成的. 中和发生时，pH 出现了升高，而 SO_4^{2-} 浓度出现了降低，这 2 个条件的改变不仅有利于水铁矿从溶液中形成，同时有利于在 AMD 中生成的施氏矿物以悬浮态被 AMD 带入中和溪流时，发生向水铁矿的转化[31].

从水铁矿的化学式知道，该矿物中的含水量是不确定的，含水量越高，其结晶度通常越差，粒径越小，在 XRD 图谱上的峰越少、越宽、强度越低，同时结构越不稳定，越容易发生转化，如 2Fh 在自然条件下很容易转变为 6Fh、针铁矿及赤铁矿[9, 10, 12, 32, 33]. 从图 2 可以看出，在 WJT2 和 WJT3 中主要为 2Fh，而在 WJT4 中主要为 6Fh，据此推测 WJT4 中的沉淀并不是原地生成的，而是由上游中和时生成的 2Fh 沉淀，在水动力条件改变时，重新进入水流向下游迁移，并在水动力条件发生改变的条件下发生再次沉淀，在沉淀-迁移-重新沉淀的过程中，发生了 2Fh 向 6Fh 的转化. 实际上，从水溶液中 Fe^{3+} 的浓度也可以看出，WJT4 中的 6Fh 并不是原地生成的，因为尽管在各个采样点的砾石表面均有沉淀，但 Fe^{3+} 的浓度并未降低，即 Fe^{3+} 在中和时沉淀完毕后便不再发生沉淀.

在测试含水矿物时，电子探针背散射成分像的亮度通常可以反应矿物含水量的多少(含水越多，图像越暗)，故图 3 中出现的亮暗差异性可能反映了外层比内层含更多的水，而表 3 的成分分析结果很好地对此进行了验证，因为在该表中，内层的成分总量总是大于外层. 由于沉积物的主要成分为 Fe，而含 Fe 矿物主要为水铁矿，故对“外暗内亮”这一图像特征的一个合理解释是：先形成的水铁矿在逐渐被后形成的水铁矿覆盖的过程中，发生了脱水，转化为含水量相对较低的水铁矿.

此外，在 WJT4 中还发现了少量针铁矿，这表明在采样的下游区，2Fh 除了发生向 6Fh 的转化，还发生了更高程度(即向针铁矿)的转化.

3.2 沉积物的元素吸持特征及环境意义

富含有毒有害元素的 AMD 在发生天然中和后，通常生成的沉淀中也含较高的相应元素，这些元素的可能赋存形式为 3 种：①以化合物的形式存在；②以共沉淀的形式赋存于其它矿物中；③以吸附的形式存在于沉积物表面. 不同的元素，通常其赋存形式是不同的，目前的一些共识是[8, 10, 19, 20, 29, 34]：中和成因的水铁矿，能主要通过吸附固定 Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn、Cr(VI)等，能通过吸附和共沉淀固定 As 及 Cr(Ⅲ).

在本研究中，一些重要的对环境有影响的元素如 Ni、Mn、Cu、Zn、Cd、Pb、As 等，均在沉积物中含量较高，而 Cr 由于本身在 AMD 中的含量较低，因此在沉积物中未检出. 由于水铁矿是沉积物中主要的矿物种类，并且水铁矿相对其它矿物其结晶度小得多，比表面积更大，因此研究认为这些元素主要通过水铁矿的吸持作用被固定在沉积物中. 这表明水铁矿可能在一定程度上缓解了 AMD 对环境的污染.

但是，当考察水溶液中各元素浓度的变化时，发现这些元素的浓度在 AMD 及中和后的水溶液中差别并不大(仅 As 有较明显的降低)，由此，研究

认为导致出现“沉积物的存在及其对有毒有害元素的高吸持量”和“水溶液中浓度变化不大”这对矛盾的原因可能主要与水动力条件和沉积物的特征有关.

中和过程中的水动力条件通常对中和产物的迁移有重要影响,对此,有研究认为[35],在 AMD 的天然中和过程中,当迁移速率大于沉淀生成速率时,沿迁移方向不会有元素浓度的降低,反之则有沉淀形成和元素浓度降低. 由此可见,在本研究中,“水溶液中浓度变化不大”这一特征与采样的溪流中水的流速过大有关. 由于中和形成的水铁矿颗粒度较小(小于滤膜孔径),因此在水动力条件较好时,不仅容易悬浮,而且容易发生迁移. 在本研究采样的水动力条件下,这些纳米级颗粒处于悬浮和随水流迁移的状态,采样时这些悬浮颗粒不会被过滤掉,而是透过滤膜,进入采集的水样中. 在采样过程中滴加硝酸时,这种纳米颗粒会发生重溶,其吸持的有毒有害元素重新进入溶液,最终使得其浓度没有发生明显的降低.

而“沉积物的存在及其对有毒有害元素的高吸持量”则与水的流速过小有关. 在非采样的时段,水的流速可能会发生变化,当流速变慢时,其对水铁矿的悬浮和迁移能力均会减弱,因此中和成因的纳米级水铁矿会发生沉淀,同时吸持大量的有毒有害元素.

由此可见,以水铁矿为主要矿物的中和成因沉积物,对 AMD 中的有毒有害元素具有较强的吸持作用,因此其在缓解 AMD 中有毒有害元素污染方面有一定的促进作用. 但是,由于这种沉降物的难沉降性和易迁移性,因此,在考虑这些沉积物对 AMD 污染的自净化作用时,需考虑水动力条件的影响,同时在分析的空间尺度上应扩展到更大的流域,而不仅仅是中和发生的区域.

4　结论

(1)王家滩铁矿的酸性矿山排水在与未污染溪水发生中和时,生成了大量的沉淀. 这些沉淀在矿物组成上以无定形的水铁矿为主,水铁矿的形成受 pH 值和 SO_4^{2-} 浓度的共同控制. 水铁矿中的 2 线水铁矿容易发生转化,沿水流及沉积层中由外向内的方向逐渐转化为 6 线水铁矿及针铁矿.

(2)富铁沉积物对各种有毒有害元素具有较强的吸持作用,沉积物的迁移及相应的对 AMD 中有毒有害元素的自净化作用受中和水域的水动力条件影响较大.

致谢:采样期间得到昆明理工大学国土资源工程学院刘星教授、薛传东教授和骆少勇老师的大力帮助,电子探针和扫描电镜分别在南京大学地球科学与工程学院张文兰高工和李娟老师的指导下完成,谨致谢忱!

参考文献:

[1] 周立祥. 酸性矿山废水中生物成因次生高铁矿物的形成及环境工程意义[J]. 地学前缘, 2008, **15**(6): 74-82.

[2] Yu J Y, Heo B, Choi I K, *et al*. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, **63**(19-20): 3407-3416.

[3] España J S, Pamo E L, Santofimia E, *et al*. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications [J]. Appl Geochem, 2005, **20**(7): 1320-1356.

[4] 刘圣伟, 甘甫平, 王润生. 用卫星高光谱数据提取江西德兴铜矿矿山废水的 pH 值污染指标[J]. 地质通报, 2003, **22**(11-12): 1013-1020.

[5] Cheng H, Hu Y A, Luo J, *et al*. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems [J]. J Hazard Mater, 2009, **165**(1-3): 13-26.

[6] Lee G, Bigham J M, Faure G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee [J]. Appl Geochem, 2002, **17**(5): 569-581.

[7] Dubikov M, Cambier P, Šucha V, *et al*. Experimental soil acidification [J]. Appl Geochem, 2002, **17**(3): 245-257.

[8] Balistrieri L S, Seal Ⅱ R R, Piatak N M, *et al*. Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA [J]. Appl Geochem, 2007, **22**(5): 930-952.

[9] Kukkadapu R K, Zachara J M, Fredrickson J K, *et al*. Transformation of 2-line ferrihydrite to 6-line ferrihydrite under oxic and anoxic conditions [J]. Am Mineral, 2003, **88**(11-12): 1903-1914.

[10] Gautier J, Grosbois C, Courtin-Nomade A, *et al*. Transformation of natural As-associated ferrihydrite downstream of a remediated mining site [J]. Eur J Mineral, 2006, **18**(2): 187-195.

[11] Jambor J L, Dutrizac J E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide [J]. Chem Rev, 1998, **98**(7): 2549-2585.

[12] Cornell R M, Schwertmann U. The Fe oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses [M]. Weinheim, Germany: VCH Publisher, 1996.

[13] Bennett A C, Adams F. Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions [J]. Soil Sci

Soc Am J, 1972, **36**: 288-291.

[14] **辽宁省地质局. 矿物 X 射线鉴定表**[M]. **北京: 地质出版社**, 1977. 368.

[15] Majzlan J, Navrotsky A, Schwertmann U. Thermodynamics of iron oxides: Part Ⅲ. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (-Fe(OH)$_3$), schwertmannite (-FeO(OH)$_{3/4}$(SO$_4$)$_{1/8}$), and ε-Fe$_2$O$_3$ [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, **68**(5): 1049-1059.

[16] Hochella M F, Moore J N, Golla U, *et al*. A TEM study of samples from acid mine drainage systems: metal-mineral association with implications for transport [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, **63**(19-20): 3395-3406.

[17] Schwertmann U, Friedl J, Stanjek H. From Fe(Ⅲ) ions to ferrihydrite and then to hematite [J]. J Colloid Interf Sci, 1999, **209**(1): 215-223.

[18] Schwertmann U, Fischer W R. Natural "amorphous" ferric hydroxide [J]. Geoderma, 1973, **10**(3): 237-247.

[19] Carlson L, Bigham J M, Schwertmann U, *et al*. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(8): 1712-1719.

[20] Jia Y, Xu L, Wang X, *et al*. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, **71**(7): 1643-1654.

[21] Brinza L, Benning L G, Statham P J. Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite [J]. Mineral Mag, 2008, **72**(1): 385-388.

[22] Swedlund P J, Webster J G, Miskelly G M. The effect of SO_4 on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity [J]. Appl Geochem, 2003, **18**(11): 1671-1689.

[23] Swedlund P J, Webster J G. Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption [J]. Water Res, 1999, **33**(16): 3413-3422.

[24] Gustafsson J P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite [J]. Chem Geol, 2003, **200**(1-2): 105-115.

[25] Hanna K. Adsorption of aromatic carboxylate compounds on the surface of synthesized iron oxide-coated sands [J]. Appl Geochem, 2007, **22**(9): 2045-2053.

[26] Gimsing A L, Borggaard O K. Phosphate and glyphosate adsorption by hematite and ferrihydrite and comparison with other variable-charge minerals [J]. Clay Clay Miner, 2007, **55**(1): 108-114.

[27] Fuller C C, Davis J A, Waychunas G A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, **57**(10): 2271-2282.

[28] Martin S, Zhu C, Rule J, *et al*. A high-resolution TEM-AEM, pH titration, and modeling study of Zn^{2+} coprecipitation with ferrihydrite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, **69**(6): 1543-1553.

[29] Waychunas G A, Rea B A, Fuller C C, *et al*. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, **57**(10): 2251-2269.

[30] Bigham J M, Carlson L, Murad E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities [J]. Mineral Mag, 1994, **58**(393): 641-648.

[31] Knorr K H, Blodau C. Controls on schwertmannite transformation rates and products [J]. Appl Geochem, 2007, **22**(9): 2006-2015.

[32] Vu H P, Shaw S, Benning L G. Transformation of ferrihydrite to hematite: an in situ investigation on the kinetics and mechanisms [J]. Mineral Mag, 2008, **72**(1): 217-220.

[33] Yee N, Shaw S, Benning L G. The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(Ⅱ) pathway [J]. Am Mineral, 2006, **91**(1): 92-96.

[34] Accornero M, Luigi M, Giulio O. The fate of major constituents and chromium and other trace elements when acid waters from the derelict Libiola mine (Italy) are mixed with stream waters [J]. Appl Geochem, 2005, **20**(7): 1368-1390.

[35] Kimball B A, Broshears R E, Bencala K E. Coupling of hydrologic transport and chemical reactions in a stream affected by acid mine drainage [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**(12): 2065-2073.