

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO ₂ 的来源	刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)
广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映	廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)
北京雾霾天气期间气溶胶光学特性	于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)
白马泉风景区夏季大气 PM _{2.5} 中二次有机物的初步研究	代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)
机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性	乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)
法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究	王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)
胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨	薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)
基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价	郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)
流域水质时空分布特征及其影响因素初析	黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)
潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究	崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)
春季盘溪水质日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)
西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究	肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)
三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价	郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)
淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究	徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)
三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验	王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)
沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征	李振伟, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)
合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性	李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)
鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析	张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)
三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价	敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)
黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价	刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)
竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算	姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)
雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析	赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)
中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究	潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)
三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征	邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)
海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究	田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)
新生态铁的混凝作用探索	杨雪, 张景成, 关小红 (1221)
饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究	岳婵媛, 缪恒峰, 任洪艳, 阮文权 (1227)
核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究	王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)
络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究	秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯玺 (1241)
赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物	张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)
掺氮 Ta ₂ O ₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究	赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)
O ₃ /H ₂ O ₂ 降解水中扑灭通效能研究	李绍峰, 孙楚 (1260)
Pr-N 共掺杂 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学	沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)
铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究	张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)
聚合铝铁对 A ² /O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响	温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)
温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响	张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)
温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响	李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)
好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究	王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)
除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析	李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)
利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌	王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)
紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究	于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)
1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究	陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)
氨氮对稀有鮕鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究	王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)
多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响	孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)
生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响	王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)
水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C连续标记法	聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)
油田污染土壤残油组成与特征参数分析	王坚, 张旭, 李广贺 (1352)
挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究	孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)
田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究	黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)
中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响	马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)
基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究	袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)
填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式	兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)
生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化	方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)
岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析	杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)
《环境科学》征订启事 (1062) 《环境科学》征稿简则 (1107) 信息 (1135, 1215, 1396)	

铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究

张楠, 陈天虎*, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘要: 铜陵相思谷尾矿是夕卡岩型矿床尾矿的典型代表, 以富含碳酸盐为特征. 为了考察该尾矿砂在 AMD 淋滤作用下重金属的迁移行为及用于处理 AMD 的有效性, 研究在自行设计的动态实验柱中填充尾矿砂, 在保持进水理化性质不变的条件下对其进行 80 d 的连续淋滤实验, 实验过程中定期检测出水的成分, 实验结束后对尾矿砂中元素赋存特征进行分析. 结果表明, 实验过程中出水 pH 值始终维持在 7.5 以上; Cu、Zn、Fe 离子浓度分别保持在 0.1、0.4、1 mg·L⁻¹ 以下; 尾矿砂的渗透系数逐渐降低, 由初始的 0.23 cm·s⁻¹ 降至实验结束时的 0.10 cm·s⁻¹; 固体中元素赋存形态分析结果表明, 进水 Cu²⁺、Zn²⁺ 主要通过 2 种作用被固定: Fe 氢氧化物的吸持和自身沉淀(形成碳酸盐). 研究发现铜陵相思谷尾矿具有较强的酸中和潜力, 在中和过程中不仅不会产生重金属离子的淋滤迁移, 相反会对其产生沉淀和吸附, 因此, 可以考虑将该尾矿作为 AMD 处理的有用材料进行废物利用.

关键词: 相思谷尾矿; 酸性矿山排水; 淋滤; 中和; 重金属

中图分类号: X141; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1272-06

Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China

ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, LI Shao-jie, JIN Jie, WANG Yan-ming

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Mine tailings in Xiangsi Valley, Tongling, China, is a typical skarn-type tailing with high contents of carbonates. This study designed dynamic leaching experiments to investigate the efficiency of this tailing under the acid mine drainage treatment. During 80 d trial period, the physical and chemical properties of influents were fixed and the effluents were monitored. After the trial, the speciation of Fe, Cu and Zn in solid was analyzed. The results showed that during the trial period, pH value maintained above 7.5. Moreover, the concentrations of Cu, Zn, Fe ions in effluents kept below 0.1, 0.4 and 1 mg·L⁻¹, respectively. In addition, the permeability coefficient of experimental column kept decreasing during the experimental period (from 0.23 cm·s⁻¹ to 0.10 cm·s⁻¹). Five-step sequential extraction method was employed to study the distribution of elements at different depths. The results showed that Cu²⁺, Zn²⁺ were removed mainly through sorption and precipitation. This study indicates that Tongling skarn mine tailings have strong acid neutralization as well as heavy metal binding capacities. Therefore, the authors suggest that this mine tailing, which used to be waste, has a potential in AMD control and treatment.

Key words: mine tailings of Xiangsi Valley; acid mine drainage; leaching; neutralization; heavy metal

采、选矿过程中产生的尾矿往往集中堆存在矿山附近的尾矿库中^[1, 2], 这些尾矿(尤其是含硫化物如黄铁矿、磁黄铁矿者)暴露在地表时, 有可能会在水、空气和微生物的作用下发生氧化、淋滤作用, 产生富含重金属的酸性矿山排水(acid mine drainage, AMD). 不当的 AMD 排放, 容易污染其流经的水体、土壤, 进而影响生态环境, 严重者甚至威胁到人类健康^[3~5].

国内外很多学者对 AMD 的治理方法进行了广泛而深入的探讨^[6~10], 其中, 主动或被动石灰中和法处理 AMD 是最主要的方法, 但此类处理技术通常具有一定的潜在不稳定性 and 环境危害性, 而且往往具有较高的后续处理成本, 因此有待进一步完善^[11, 12]. 值得注意的是, 并不是所有类型的尾矿都

会产生 AMD, 如 Holmström 等^[13]认为, 尾矿是否有酸性水排出和重金属释放主要取决于碳酸盐矿物而非硫化物的含量, 自生碳酸盐矿物往往可以在 AMD 的自净化过程中发挥重要作用. 因此, 对富含碳酸盐矿物且自身不产生 AMD 的尾矿, 可以将之用于处理其它成因 AMD. 应用该方法不仅有助于集中处理可能带来环境危害的尾矿, 同时可以实现废物利用, 因此具有重要的环境和经济意义.

夕卡岩型矿床的矿石及其尾矿具有上述尾矿的典型特征(富含碳酸盐且自身不产生 AMD), 因

收稿日期: 2011-06-24; 修订日期: 2011-07-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2007CB815603, 2011CB411904); 国家自然科学基金项目(40872047)

作者简介: 张楠(1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: zhangnan0127@126.com

* 通讯联系人, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

此具有潜在的 AMD 处理能力,但目前研究此类尾矿用于处理 AMD 的工作较少。此外,在应用此类尾矿处理 AMD 时,还需考虑可能出现的尾矿分解导致的重金属的释放和迁移,而该方面的工作国内外也报道较少。基于上述科学问题,本研究拟通过动态实验的方法,考察铜陵相思谷夕卡岩型矿床尾矿在不同水质条件下的淋滤特征,并据此探讨此类尾矿用于处理 AMD 的可行性。本研究首次以尾矿砂作为 AMD 处理的材料,相关研究结果对尾矿砂及 AMD 的处理均具有重要的理论和实践意义。

1 材料与方法

实验所用尾矿砂取自安徽铜陵相思谷尾矿库,该尾矿砂为夕卡岩型矿床尾矿的典型代表。使用前将尾矿砂自然风干、充分混合、研磨后取 0.045 ~ 0.2 mm 粒径样品用于淋滤实验。

实验前对尾矿砂进行了各项指标分析。粒径分析:准确称取 100 g 尾矿砂,烘干后用系列标准筛过筛(操作过程中用水冲洗),将筛分后获得的不同粒级样品烘干后称重,精确至 mg;游离铁测定:采用传统的 DCB(连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠)法提取^[14];碳酸钙含量测定:中和滴定法;尾矿砂中的重金属和硫酸盐含量测定:用盐酸+硝酸+高氯酸+氢氟酸混酸消解后,采用原子吸收法测定(北京瑞利 WFX-130A);尾矿砂经风干过 200 目筛后,采用 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)法分析其矿物组合,采用 X-射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)分析其化学组成,采用 TOC 分析仪测定 C 含量。

根据以往学者的研究,AMD 的化学特性主要表现为:pH 值小于 5(通常在 2.0 ~ 5.0 左右), SO_4^{2-} 浓度较大(一般在 1 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右),含较高浓度的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 等重金属离子^[15]。基于天然 AMD 的上述特性,本实验模拟 AMD(进水)的基本参数为:pH 3.7, SO_4^{2-} 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制含 3 种离子的模拟 AMD,使用 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 补足 SO_4^{2-} ,用 1% 的 HCl 和 NaOH 调节 pH。实验中所用试剂均为分析纯。

淋滤实验装置如图 1 所示,实验柱材质为有机玻璃,长 1 m,内径 9 cm,容积为 6.35 L。装置运行后,每隔 4 ~ 5 d 通过出水口取实验溶液,进行 pH、

SO_4^{2-} 和可溶性金属离子(Fe、Zn、Cu)浓度的测定。采用玻璃电极法(Delta pH 计)测出水 pH 值;出水经 0.45 μm 滤膜过滤后,采用原子吸收分光光度法(WFX-130A,北京瑞利)测各种金属离子的浓度,铬酸钼分光光度法测 SO_4^{2-} 浓度^[16]。实验同时通过自制反应装置对渗透系数的变化进行实时监测,渗透系数根据下式(达西定律)计算:

$$Q = kA_i = K\Delta L/L \quad (1)$$

式中, Q 为流量($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), K 为渗透系数($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), A 为柱式反应器截面积(m^2), ΔL 为两水面的高差(m), L 为柱式反应器水位和支管位置之间高度差(m)。

实验完毕后,分别取实验柱中(由上至下)第 5、20、35、50、65 和 80 cm 处的固体样品,经真空干燥 1 星期后,称量 1 g 样品,采用 Tessier 5 步连续提取法^[17, 18] 分析固体中不同赋存状态 Cu、Zn、Fe 的含量。

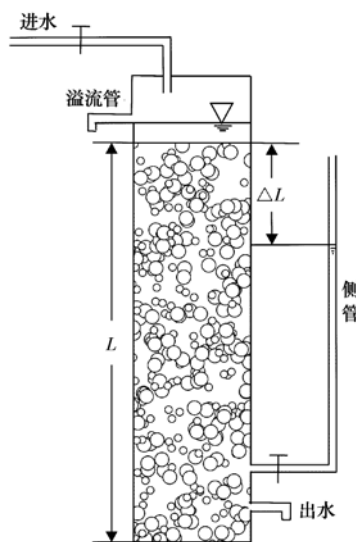


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Experimental setup

2 结果与讨论

2.1 尾矿砂特征

根据 XRD 结果(图 2),实验前相思谷尾矿砂中的矿物种类主要为方解石、石英、菱铁矿、钙铁榴石、长石、高岭石等,其中,方解石含量最高。相比之下,淋滤后尾矿砂的矿物种类及含量发生了如下变化:长石消失,方解石含量显著降低,出现了针铁矿及纤铁矿。XRF 元素种类及含量分析结果如表 1 所示。尾矿砂中 <0.088 mm 粒级占质量百分比 50% 以上(表 2),属于细砂级别。

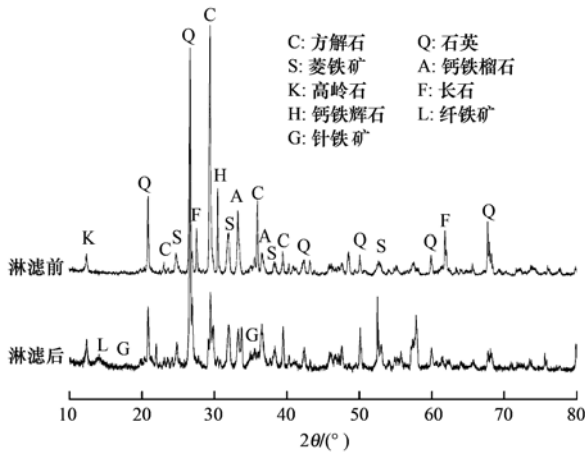


图 2 实验前后的尾矿砂 XRD 结果

Fig. 2 XRD results of tailing sands before and after experiment

表 1 尾矿砂中主/微量元素含量

Table 1 Main and trace element contents of tailing sands

主量元素(质量分数)/%					微量元素/mg·kg ⁻¹					
Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₂	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	As
30.39	19.88	7.43	36.37	19.91	156.60	164.90	19.87	6.12	26.50	1.71

表 2 尾矿砂粒径分布

Table 2 Size distribution of tailing sands

粒径/mm	质量分数/%	粒径/mm	质量分数/%
<0.045	24.01	0.098~0.105	11.98
0.045~0.063	14.64	0.105~0.125	7.83
0.063~0.074	8.51	0.125~0.164	4.38
0.074~0.088	5.79	0.164~0.200	10.65
0.088~0.098	4.64	>0.200	7.53

实验结束, pH 也没有降到中性以下(约 7.8 左右), 并且该降低速率也没有增大的趋势, 可见实验后的尾矿砂还有很大的酸中和潜力.

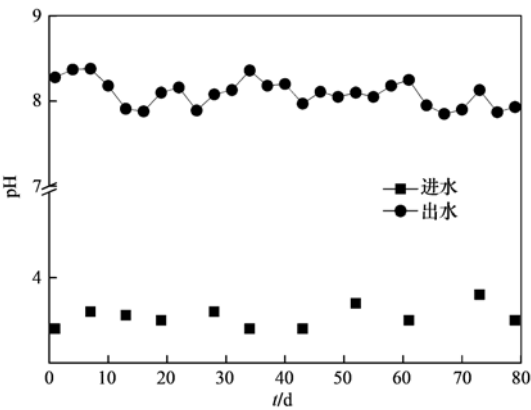


图 3 出水 pH 随时间变化

Fig. 3 The pH variations of the effluents

2.2.2 出水离子浓度变化

图 4 分别为出水 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、TFe (总铁) 及 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化. 可以看出, 整个淋滤过程

2.2 动态实验结果

2.2.1 出水 pH 的变化

图 3 为实验柱出水 pH 随时间的变化. 可以看出, 尽管出水 pH 随时间有一定的波动, 但始终保持在弱碱性范围. 这是因为尾矿砂中矿物主要是碳酸盐和硅酸盐, 这些矿物在酸的作用下发生缓慢溶解, 同时中和水中的酸, 故实验结果表明在实验进行的 80 d 内, 尾矿砂的酸中和能力变化不大. 值得注意的是, 在 60 d 左右出水 pH 出现了一定的下降. 推测原因为: 进水中的金属离子形成沉淀, 覆盖在尾矿砂上, 降低了尾矿砂对酸的中和能力; 体系中碳酸盐含量减少, 中和酸的能力降低(图 2). 尽管 60 d 后出现了 pH 的缓慢降低, 但直到第 80 d

中, 出水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、TFe 始终保持在很低的浓度, 分别保持在 0.2、0.4、0.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下. 而 SO_4^{2-} 浓度在 0~10 d 内迅速降低, 以后稳定在 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 与进水浓度持平.

尽管进水添加了 3 种重金属离子, 但出水中这些离子的浓度均不高, 表明尾矿砂的作用导致了这些离子的固定. 可能的作用包括: 吸附作用, 体系中的黏土矿物、铁氢氧化物、有机质、菌体等由于具有较大的比表面积且在实验的 pH 条件下通常带一定的负电荷^[19~21], 因此在淋滤的过程中容易对进水的金属离子产生吸附, 此外, 体系的弱碱性条件也有利于阳离子吸附的发生; 沉淀作用, 体系中的 pH 始终保持在 8.0 左右, 在此条件下, 铁离子很容易形成氢氧化物沉淀, 同时共沉淀体系中的金属离子, 除 Fe 之外, 其它金属离子在 pH 上升过程中也有可能达到过饱和而自身产生沉淀作用. 由于尾矿砂本身含有一定量的硫酸根, 在淋滤过程中释放进入溶液, 故导致出水中硫酸根浓度比进水高(实验初期表现得尤为明显).

2.2.3 尾矿砂柱的渗透系数变化

图 5 为渗透系数随时间的变化. 在淋滤实验前 60 d, 渗透系数从初始的 0.24 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 断续降至 0.12 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; 60 d 后, 下降速度趋缓并逐渐稳定. 分析原因为: ① 尾矿砂含有大量的碳酸盐(方解石、菱铁矿等)及硅酸盐(长石、高岭石等)矿物, 在酸性水的作用下, 这些矿物发生溶解(从图 2 可以

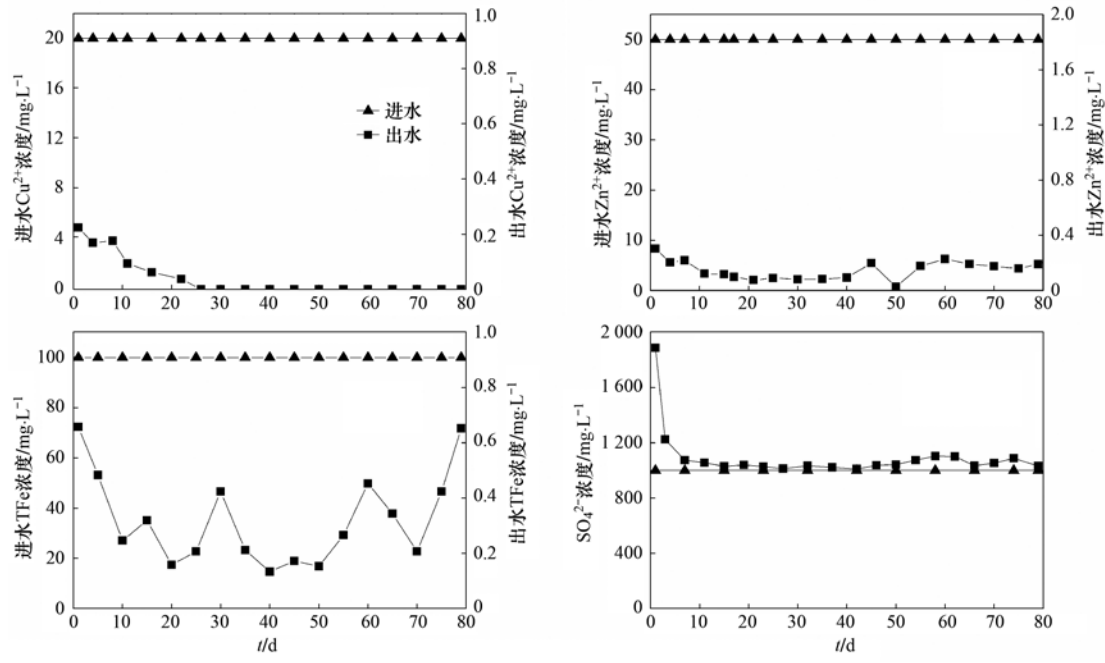


图 4 出水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、TFe(总 Fe) 及 SO_4^{2-} 浓度变化

Fig. 4 Variations of Cu^{2+} , Zn^{2+} , TFe and SO_4^{2-} concentrations in influents and effluents

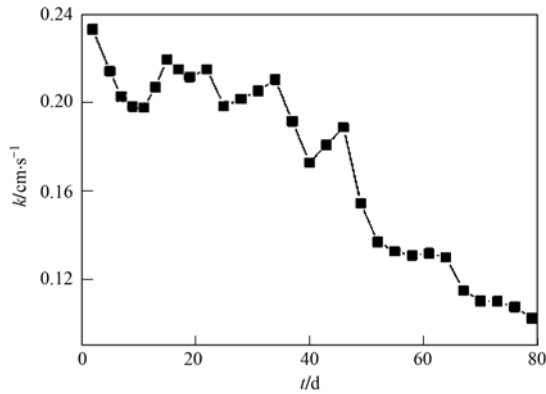


图 5 渗透系数变化

Fig. 5 Variation of permeability coefficient

看到淋滤后的尾矿砂中方解石及菱铁矿的 XRD 峰强度减弱,长石峰消失),导致尾矿砂粒度减小,填充更紧密,孔隙率降低;②在实验柱溢流管附近观察到红褐色沉淀,XRD 结果表明这些沉淀为铁的氢氧化物(图 2),结合前人的相关研究^[22~24],这些沉

淀可能造成了堵孔效应.

2.2.4 重金属赋存状态

表 3 为淋滤实验前尾矿砂中不同赋存形态 Cu、Zn、Fe 的含量,图 6 为实验结束后的尾矿砂中不同赋存形态 Cu、Zn、Fe 的含量及其随深度的变化.对比表 3 和图 6 可以看出,实验结束后实验柱尾矿砂中各种形态 Cu 的含量变化特征为:在可交换态(S1)、有机物及硫化物结合态(S4)、残渣态(S5)中保持稳定;在碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态中出现变化,2 种形态 Cu 的含量在实验柱顶部尾矿砂中均显著升高,分别比初始尾矿砂上升了约 50 及 10 倍,往下逐渐降低(0~20 cm 快速降低,20 cm 以下缓慢降低).各种形态 Zn 的含量变化特征与 Cu 具有相似性(也是实验柱顶部碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态含量升高),唯一的不同的是可交换态 Zn 的含量从上至下出现了一个先升高后降低的过程(在 20 cm 处出现最大值),而 Cu 未出

表 3 实验前尾矿砂中不同赋存形态的 Cu、Zn、Fe 的含量¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 3 Contents of different forms of Cu, Zn and Fe in non-leached tailing sands/mg·kg⁻¹

元素	S1	S2	S3	S4	S5
Cu	18.14	16.88	152.02	244.55	108.46
Zn	12.34	25.69	397.25	125.33	399.59
Fe	185.14	505.70	38 839.67	2 005.86	40 442.45

1) S1: 可交换态; S2: 碳酸盐结合态; S3: Fe-Mn 氧化物结合态; S4: 有机物及硫化物结合态; S5: 残渣态, 下同

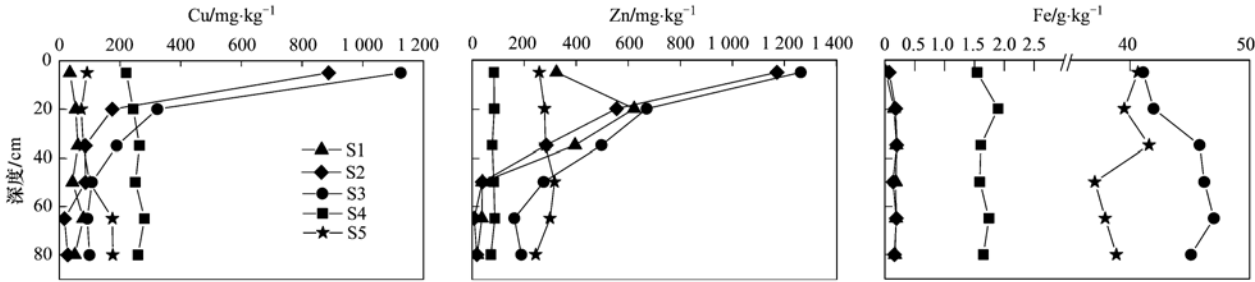
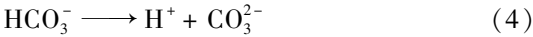
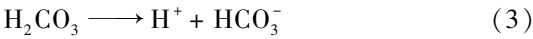
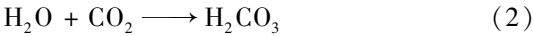
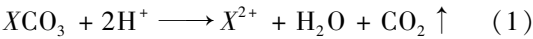


图 6 不同形态元素含量随深度的变化

Fig. 6 Content changes of different forms of Cu, Zn and Fe in the experimental sands

现相似的含量变化特征. 各种形态 Fe 的含量随实验柱深度无明显变化.

相思谷尾矿砂中含有包括方解石和菱铁矿在内的多种碳酸盐矿物. 在淋滤过程中, 由于进水 pH 很低, 碳酸盐矿物会发生溶解, 其反应方程式可以写作:



由反应式(1) + (2) + (3) + (4), 得总反应式:



在该研究中, 上述反应式中的 X 代表 Ca、Fe、Cu 和 Zn, 表 4 给出了各碳酸盐矿物的溶度积常数[即反应式(5)的平衡常数], 从中可以看出, 方解石的平衡常数最大, 比其它碳酸盐矿物高出 2~3 个数量级, 这表明与其它 3 种碳酸盐矿物相比, 相同环境条件下方解石最易溶解, 最难沉淀. 由此可见, 在本研究中, 在实验结束后出现实验柱顶部尾矿砂中碳酸盐结合态 Cu、Zn 含量显著增大的原因, 是方解石在酸的作用下发生了溶解, 溶解产生的 CO_3^{2-} 与进水中的 Cu 和 Zn 离子反应, 生成了沉淀. 随着深度的增加, 进水中 pH 上升, 其溶解方解石的能力降低, 相应地 CO_3^{2-} 的浓度降低, 同时, 由于大量的 Cu、Zn 离子业已在柱顶部沉淀, 因此其浓度往下迅速下降, 结果是 Cu、Zn 碳酸盐的沉淀现象迅速消失.

除了碳酸盐结合态, Fe-Mn 氧化物结合态 Cu 和 Zn 的含量在实验柱顶部尾矿砂中也出现了显著增大. 导致出现该现象的 2 种可能原因: 一是实验柱顶部的进水中 Cu、Zn 离子浓度大, 相应地单位质量 Fe-Mn 氧化物能吸持更多的 Cu 和 Zn; 二是单位质量的尾矿砂中 Fe-Mn 氧化物更多. 但是, 由图 6

可以看出, 在实验柱顶部 Fe-Mn 氧化物含量并不比其它部位多 (Fe-Mn 氧化物含量随深度增加逐渐增大), 可见, 出现该现象的原因与顶部 Cu、Zn 离子浓度大有关.

表 4 25℃条件下部分碳酸盐的溶度积

Table 4 Solubility products of selected carbonates

碳酸盐	lgK _{sp}	文献
CaCO ₃	-8.36	[25]
FeCO ₃	-11.03	[26]
ZnCO ₃	-10.28	[25]
CuCO ₃	-11.35	[27]

3 结论

(1) 通过开展模拟 AMD 动态淋滤实验, 表明铜陵相思谷尾矿砂对模拟 AMD 具有长期的持续处理能力: 80 d 淋滤实验过后, 出水仍然保持较高的 pH 和较低的 Cu、Zn 离子浓度. 在模拟 AMD 的淋滤过程中, 酸主要通过碳酸盐 (尤其是方解石) 和硅酸盐 (少量长石) 反应而被中和; Cu、Zn 离子主要通过铁氢氧化物的吸持和形成碳酸盐沉淀 2 种方式被固定.

(2) 铜陵相思谷尾矿砂可以作为 AMD 处理的环境矿物材料被废物利用, 而堆放该类型尾矿的尾矿库可以考虑作为 AMD 处理的场所.

(3) 在应用此类尾矿砂处理 AMD 时, 需对两方面的问题做进一步探讨. 一是尾矿砂理化性质改变及新物质生成导致的堵孔效应, 二是新物质在尾矿砂表面的覆盖效应. 2 种效应均有可能降低尾矿砂对 AMD 的中和效率.

参考文献:

[1] Jurjovec J, Ptacek C J, Blowes D W. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**(9): 1511-1523.
[2] Hulshof A H M, Blowes D W, Gould W D. Evaluation of in situ

- layers for treatment of acid mine drainage: a field comparison [J]. *Water Research*, 2006, **40**(9): 1816-1826.
- [3] Luptakova A, Kusnierova A. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, **77**(1-2): 97-102.
- [4] 许超, 夏北成, 吴海宁, 等. 酸性矿山废水污灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(3): 900-906.
- [5] 周跃飞, 谢越, 周立详. 酸性矿山废水天然中和形成的富铁沉淀及其环境属性 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(6): 1881-1888.
- [6] Benner S G, Blowes D W, Gould W D, *et al.* Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(16): 2793-2799.
- [7] Santomartino S, Webb J A. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(11): 2344-2361.
- [8] 李亚新, 苏冰琴. 利用硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水研究 [J]. *中国给水排水*, 2000, **16**(2): 13-17.
- [9] 万由令, 李龙海. 玉米芯为碳源实现酸性矿山废水生物处理 [J]. *工业安全与环保*, 2004, **30**(5): 11-15.
- [10] 苏宇, 王进, 彭书传, 等. 以稻草和污泥为碳源硫酸盐还原菌处理酸性矿山排水 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(8): 1858-1863.
- [11] Johnson D B, Hallberg K B. Acid mine drainage remediation options: a review [J]. *Science of the Total Environment*, **338**(1-2): 3-14.
- [12] Santomartino S, Webb J A. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(11): 2344-2361.
- [13] Holmström H, Ljungberg J, Öhlander B. Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste: Evidence from humidity cells tests [J]. *Environmental Geology*, 1999, **37**(4): 267-280.
- [14] 孙玉兵, 谢巧勤, 陈天虎. 盐酸羟胺-盐酸体系提取黄土中游离氧化铁 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, **27**(3): 133-136.
- [15] 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.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 186-189.
- [17] Wang L, Peng J, Wang B, *et al.* Design and operation of an ecosystem form municipal wastewater treatment and utilization [J]. *Water Science and Technology*, 2006, **54**(11-12): 429-436.
- [18] Glombitza F. Treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulfate reduction [J]. *Waste Management*, 2000, **21**(2): 197-203.
- [19] Yukselen Y, Kaya A. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions [J]. *Water, Air, Soil Pollution*, 2003, **145**(1-4): 155-168.
- [20] Zech W, Senesi N, Guggenberger G, *et al.* Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics [J]. *Geoderma*, 1997, **79**(1-4): 117-161.
- [21] Wicken A J. Bacterial cell walls and surfaces [A]. In: Savage D C, Fletcher M. (eds.). *Bacterial Adhesion* [M]. New York: Plenum Press, 1983. 45-70.
- [22] Wu J, Wu Y Q, Lu J. Laboratory study of the clogging process and factors affecting clogging in a tailings dam [J]. *Environmental Geology*, 2008, **54**(5): 1067-1074.
- [23] 潘自平, 叶霖, 钟宏, 等. 近中性溶液条件下富镉铅锌矿矿石的风化淋滤实验研究 [J]. *矿物学报*, 2007, **27**(3-4): 558-562.
- [24] 李媛媛, 吴平霄, 邢宁, 等. 大宝山尾矿重金属风化淋滤实验研究 [J]. *矿物学报*, 2010, **30**(2): 235-241.
- [25] Naumov G B, Ryzhenko B N, Kodakovskiy I L. Handbook of thermodynamic data [M]. Moscow: Atomizdat, 1971.
- [26] Jensen D L, Boddum J K, Tjell J C, *et al.* The solubility of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) in anaerobic aquatic environments [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(4): 503-511.
- [27] Rimstidt J, Balog A, Webb J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, **62**(11): 1851-1863.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River	 CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period	 GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area	 WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta	 LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment	 WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow	WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人