

铜陵矿区重金属元素 环境地球化学及污染修复

周涛发 李湘凌 张 鑫 袁 峰 范 裕 周元祥 著

TONGLING KUANGQU ZHONGJINSHU YUANSU
HUANJING DIQIU HUAXUE JI WURAN XIUFU

地 质 出 版 社



项目 (01045202)

基金项目 (08040106907, 04045063)

中国地质调查局国土资源大调查项目 ([2004] 012—05)

联合资助

安徽省科技攻关计划项目 (08010302200)

国家环保部公益性行业科研专项 (201009041—03)

铜陵矿区重金属元素 环境地球化学及污染修复

周涛发 李湘凌 张 鑫 袁 峰 范 裕 周元祥 著



地质出版社

· 北 京 ·

内容简介

本书以铜陵矿区为例,重点研究和探讨了有色金属矿山在长期开采、冶炼和资源利用过程中,重金属元素在矿山环境中的来源、赋存和迁移的环境地球化学特征;系统深入地评价和分析了重金属元素在矿区土壤、水体、废石及尾矿、大气及植物中的分布、赋存及生态影响;建立了重金属的矿山环境负效应模型;提出了矿区重金属污染土壤的修复技术与措施。

本书资料翔实,内容丰富。可供地球科学、环境科学、矿山环境治理和矿山管理等领域和相关学科的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

铜陵矿区重金属元素环境地球化学及污染修复/周涛发等著. —北京:地质出版社, 2012. 2
ISBN 978-7-116-07610-5

I. ①铜… II. ①周… III. ①重有色金属-环境地球化学-铜陵市②重金属污染-污染防治-铜陵市
IV. ①X322. 543

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 042829 号

责任编辑:蔡卫东

责任校对:王洪强

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

电 话:(010) 82324508 (邮购部); (010) 82324571 (编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@ gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京天成印务有限责任公司

开 本:787 mm × 1092 mm^{1/16}

印 张:11.75

字 数:300 千字

印 数:1—600 册

版 次:2012 年 2 月北京第 1 版

印 次:2012 年 2 月北京第 1 次印刷

定 价:50.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-07610-5

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

20 世纪 80 年代以来,我国矿区环境保护工作取得了很大进展,但从总体上看,我国矿区环境恶化趋势还没有得到有效遏制(王雪峰等,2009)。中国现有国有矿山企业 8000 多个,个体矿山达到 23 万多个,如此数量众多的矿山开采对环境的破坏是相当惊人的。截至 2003 年年底,采矿废水的排放总量约占全国工业废水排放总量的 10% 以上,而处理率仅为 4.23%。我国每年工业固体废物排放量中,85% 以上来自矿山开采。矿山开采破坏和占用大量土地资源,日益加剧我国人多地少的紧张矛盾。全国因采矿累计占用土地约 586 万 hm^2 ,破坏土地 157 万 hm^2 ,并且每年以大约 4.67 万 hm^2 的速度增长,而矿区土地复垦率仅为 13% 左右,比发达国家低 50 多个百分点。采矿业中各类型占地的分布情况是,采矿活动本身 59%,排土场 25%,尾矿库 13%,塌陷区 3%。矿区的生态恢复已成为我国当前面临的紧迫任务之一,也是我国实施可持续发展战略应优先关注的问题之一(黄铭洪等,2003;矫旭东等,2007)。

矿山开采和矿石选冶过程中产生的环境问题广泛且复杂,产生的废石堆和尾矿库长期堆存不仅占用大量的土地,存在滑坡、溃坝、泥石流等地质灾害风险(龙虎荣,2010),而且在雨水淋滤、地表径流、风力传送等作用下,固体废物中含酸性、放射性物质或重金属等不断扩散,受其影响的土壤、水体和大气甚至无法恢复,有的即使能够恢复,也需经过很长时间,而且很难恢复到原有的水平。可见,从矿山开采开始对土壤和植被的破坏,到矿石选冶过程中的“三废”排放,再到闭矿后有毒物质向环境中的渗透和扩散,这些过程无时无刻不对环境造成破坏和危害(周元祥等,2010;周涛发等,2004a,2004b;袁峰等,2008; Frau et al., 2009; 武强等,2008)。

矿区环境中的重金属,一方面,通过废石及尾矿的孔隙下渗进入下垫土壤或通过地表径流进入周围环境土壤,或通过地表径流进入下游水系或下渗到地下水,造成整个矿区甚至附近大区域上的水体污染,并影响整个生态系统;另一方面,重金属通过各种形式进入动、植物体中,或者以离子形式存在于自然界的水体中,又以食物链的方式进入人体,直接危害了人类的健康(Andrea et al., 2002; 刘瑞等,2003)。因此,研究矿区环境重金属迁移的机

理和环境效应越来越受到各国地质学家和环境学家的重视，并在矿区环境重金属元素环境地球化学研究方面取得了重要进展（叶霖等，2006；Robert et al.，2008；Garciaa et al.，2008；Zhang et al.，2004；潘自平等，2007）。但总体看来，我国矿区重金属污染较为严重，在矿区重金属元素的环境地球化学及矿区重金属污染土壤的修复与治理等方面的基础理论研究和技术应用实践等方面起步较晚，还很落后。我国当前和今后经济和社会的快速、健康和可持续发展对矿产资源需求巨大，对矿区环境的保护，特别是矿区环境中的重金属污染防治势必将提出更高的要求，加强相关研究已刻不容缓。

铜陵地区是我国最重要和最具代表性的以矽卡岩型铜、铁多金属矿床为主的有色金属矿区。关于矿床的成因、成矿时代、岩浆岩与成矿的关系等一直受到中外地质学家的重视（常印佛等，1983，1991；翟裕生等，1980，1992；Zhai et al.，1996；吴言昌等，1992；唐永成等，1998；周涛发等，2009，2010；毛景文等，2010），矿区环境的重金属污染问题具有很强的代表性，但迄今为止，对于铜陵矿山开采与矿石选冶所引起的环境负效应问题一直未受到应有的重视，虽然有少量关于废石堆风化的环境效应（左振鲁等，2001；卢龙等，2001）、尾矿库生物群落的恢复与重建（王宗英等，2000）和植被定居特征（储玲等，2003；田胜尼等，2004；王友保等，2004；杨世勇等，2004）的研究，但还没有关于铜陵矿区金属矿山以及矿业活动引起的重金属污染的环境地球化学特征系统的、全面的研究，对矿区重金属的分布特征及其在不同环境界面间的迁移和转化过程缺乏深入了解。因此，本研究团队自2000年起在安徽省自然科学基金、安徽省优秀青年基金等项目的资助下，在全国率先开展金属矿区环境重金属研究，基于地球科学和环境科学的理论与方法，针对铜陵地区矿业活动引起的重金属环境负效应开展重金属元素环境地球化学及重金属污染土壤的修复研究与实践探索，本书即为这项长期研究的一份成果总结。

通过对铜陵矿区矿业活动引起的重金属矿山环境负效应及其环境地球化学特征的研究，我们建立了金属矿区重金属迁移与转化模型，确定了重金属的来源，科学地评价了重金属在土壤、水体和水系沉积物、大气及生物中潜在生态危害，初步开发了矿区重金属Cu污染土壤的修复技术，为铜陵矿区和类似重要矿业经济区的生态环境治理与修复、矿区环境的监测和管理等提供科学依据和定量指标。本书研究的主要内容包括：

- 1) 铜陵矿区土壤重金属元素环境地球化学研究。研究整个矿区土壤、农

田根际土壤及不同功能区土壤的主要重金属的污染现状, 阐明矿床利用与土壤重金属污染的关系。

2) 铜陵矿区水体重金属元素环境地球化学研究。评价矿区主要河流及河流沉积物的重金属污染状况, 确定河水及其沉积物重金属污染程度和迁移特点。

3) 铜陵矿区固体废弃物(废石及尾矿)重金属元素地球化学研究。进行不同废石及尾矿的淋滤特性研究, 并选择典型尾矿库开展重金属迁移变化特征研究, 确定废石堆及尾矿库对周围土壤环境的影响。

4) 铜陵矿区大气降尘重金属元素地球化学研究。评价矿区大气降尘的主要污染特点, 解析大气降尘重金属元素的来源, 分析并确定大气降尘对土壤重金属污染的影响。

5) 铜陵矿区植物重金属元素地球化学研究。研究野生植物的重金属元素吸收及转运特点, 筛选出适合铜陵矿区生态修复的野生植物; 研究不同种类的食用作物对不同重金属的吸收特点, 重点评价矿区稻米的污染状况。

6) 铜陵矿区土壤中污染元素对微生物分布特征的影响及耐性微生物研究。基于矿区土壤中污染重金属元素对微生物分布特征的影响研究, 分离出对铜、镉具有较强耐受性的微生物菌株, 阐明这些耐性微生物的基本特性。

7) 铜陵矿区重金属(Cu)污染土壤修复技术初步研究。主要研究有机酸、铁氧化物、微生物对土壤中重金属Cu形态的影响, 探索并提出Cu污染土壤的修复途径。

8) 建立金属矿区重金属迁移与转化模型及污染土壤修复方案。

本书通过对铜陵矿区重金属元素环境地球化学研究, 首次全面系统地揭示了矿区矿业活动过程中相对隐性或鲜为人知的矿山污染物排放以及矿山开采产生废石堆和尾矿库等造成的矿山环境中土壤、水体、大气和植物受到的重金属污染状况及其可能的机理, 充分表明矿业活动导致重金属元素对矿区的生态环境产生了明显的负效应。通过综合研究, 建立了铜陵矿区矿业活动引起的重金属释放与迁移模式, 提出了矿区重金属污染土壤的修复技术。本书主要研究成果如下:

1) 确定了铜陵矿区土壤中主要重金属污染元素(Hg, Cd, As, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr)含量的空间分布规律, 揭示了重金属主要来源于矿山开采活动, 并明确了不同类型矿床需重点控制的污染元素。发现矿区环境污染重金属元素(Hg, Cd, As, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr)高含量区的空间分布与矿床、河流

分布具有高度的空间一致性，土壤中重金属主要来自于矿山开采活动。

2) 揭示了矿区内不同类型的矿床引起的重金属污染有较大差异，确定了铜陵矿区土壤、水体、大气降尘及生物环境中主要重金属元素的含量特征，首次明确了矿区 Cd 元素的活性及迁移能力强、污染严重，其生态危害最为显著，需引起高度重视。

3) 系统分析并揭示了废石及尾矿的产酸能力及其重金属元素释放的规律，结合废石堆和尾矿库垂向剖面元素含量及形态分析，提出了防控矿区重金属污染扩散的重点。

4) 确定了矿区野生植物对重金属元素的富集能力大小顺序和适宜于矿区种植的超耐受性植物种群。通过实验，确定了矿区土壤中微生物对重金属的敏感程度。在对铜陵矿区野生植物修复潜力研究的基础上，结合耐性微生物、有机酸及铁氧化物对土壤重金属形态的影响，提出了矿区重金属污染土壤治理的综合方案。

上述研究成果系统阐明了铜陵矿区环境中重金属元素的来源、迁移和转化程度、途径和机制，提高和丰富了人们对金属矿区重金属地球化学行为的认识，探索了重金属污染土壤的修复技术。本项研究成果既深化了重金属环境地球化学的研究程度，又为食品安全、矿区重金属的污染治理及土壤修复奠定了理论和方法基础，具有重要的理论意义和工程实践指导价值。

本书是课题组长期集体研究的结晶。先后参加本项研究的人员有：周涛发、袁峰、张鑫、李湘凌、范裕、周元祥、张明明、肖正辉等，刘一、杨西飞、祁轶宏、白晓宇、李晓晖、殷汉琴、刘丽、许玉萍、范丽、王成慧、杨善谋等结合学位论文，先后参加了项目的部分研究工作。本书由周涛发、李湘凌、张鑫、袁峰、范裕和周元祥撰写，由周涛发、李湘凌统稿和修改。书中参考了本课题组多位研究生的博士和硕士学位论文的部分成果。

限于研究条件和研究水平，一些深层次问题尚待进一步研究和深化，书中一定存在很多缺点与不足，恳请读者和专家提出宝贵意见，批评指正。

本项研究先后得到安徽省自然科学基金项目“安徽沿江金属矿山的元素生态环境负效应及其防治研究(01045202)”、安徽省优秀青年科技基金项目“长江中下游成矿带流体系统成矿作用及矿区元素生态环境负效应研究(08040106907)”和“中国重要成矿域成岩成矿作用与资源环境评价(04045063)”、中国地质调查局国土资源大调查项目“安徽省铜陵市生态地球化学环境评价(第一期工程)([2004] 012—05)”、安徽省科技攻关计划项目

基于“多维分形的矿产资源异常识别——以铜陵矿集区为例(08010302200)”、国家环保部公益性行业科研专项“典型污染区域重金属污染过程及源解析(201009041—03)”等的资助。

在长期研究过程中,先后得到了安徽省自然科学基金委员会、铜陵有色金属集团控股有限公司、铜陵化工集团新桥矿业公司、安徽省地质调查院、铜陵市环保局、安徽省环境科学研究院、合肥工业大学资源与环境工程学院等单位的大力支持,得到了吕才玉、徐小磊、陈彬、吕俊武、疏志明、王建青、谢贤政、胡国信、赵和仓、陈兴仁、唐宣、陈永宁、陈富荣、贾十军、姜章平、宋明义、豆长明等领导和专家的无私指导和帮助,在此一并致以衷心的感谢!

著者

2012年1月

目 录

前 言

1 矿区环境重金属元素地球化学研究现状	(1)
1.1 矿区重金属元素环境地球化学	(1)
1.1.1 废石堆、尾矿库重金属元素环境地球化学研究	(1)
1.1.2 酸性矿山废水形成及重金属元素迁移研究	(2)
1.1.3 水系沉积物重金属元素污染及环境行为研究	(3)
1.1.4 土壤中的重金属元素污染及修复技术研究	(5)
1.2 主要重金属元素的地球化学性质	(8)
1.2.1 Cu 的地球化学性质	(9)
1.2.2 Cd 的地球化学性质	(9)
1.2.3 Pb 的地球化学性质	(10)
1.2.4 Hg 的地球化学性质	(11)
1.2.5 Zn 的地球化学性质	(11)
1.2.6 As 的地球化学性质	(12)
1.2.7 Ni 的地球化学性质	(13)
1.2.8 Cr 的地球化学性质	(13)
2 铜陵矿区的自然与地质背景	(15)
2.1 铜陵市自然地理	(15)
2.1.1 自然地理位置	(15)
2.1.2 矿区气候特征	(15)
2.2 地质背景	(16)
2.2.1 地层	(18)
2.2.2 构造	(19)
2.2.3 岩浆岩	(20)
2.2.4 矿床	(21)
2.3 铜陵的古代矿业活动历史	(26)
3 土壤重金属元素地球化学	(28)
3.1 土壤重金属元素的空间分布规律及污染分析	(28)
3.1.1 土壤重金属元素含量统计分析	(28)
3.1.2 土壤重金属元素污染多维分形分析	(29)
3.2 农田根际土壤重金属元素的空间分布规律及污染分析	(30)
3.2.1 农田根际土壤重金属元素含量统计分析	(33)
3.2.2 农田根际土壤重金属元素污染模糊评价	(34)
3.2.3 垂向剖面土壤重金属元素含量特征	(38)

3.2.4	垂向剖面土壤重金属元素形态特征	(39)
3.3	不同功能区土壤重金属元素含量及形态特征	(43)
3.3.1	不同功能区土壤重金属元素含量特征	(43)
3.3.2	不同功能区土壤重金属元素形态特征	(44)
3.4	本章小结	(46)
4	水体重金属元素地球化学	(48)
4.1	地表水重金属元素环境地球化学	(48)
4.1.1	地表水的空间分布及采样布置	(48)
4.1.2	矿山废水及河水 pH 值	(48)
4.1.3	矿山废水重金属含量特征	(50)
4.1.4	河水中重金属元素含量特征	(50)
4.1.5	河水重金属污染评价	(54)
4.2	河流沉积物重金属元素环境地球化学	(56)
4.2.1	河流沉积物中元素含量分布特征	(56)
4.2.2	河流沉积物中元素相关性分析	(58)
4.2.3	河流沉积物重金属元素污染评价	(58)
4.2.4	河流沉积物中重金属元素形态特征	(61)
4.3	本章小结	(65)
5	废石及尾矿重金属元素地球化学	(66)
5.1	废石及尾矿产酸能力	(66)
5.1.1	ANC, NAPP 和 NAG 的测定	(66)
5.1.2	废石、尾矿酸化能力	(67)
5.2	废石中重金属元素的释放规律	(68)
5.2.1	淋滤实验设计	(68)
5.2.2	淋出液基本理化性质	(69)
5.2.3	废石中重金属元素的释放规律	(71)
5.2.4	自然状态下废石中重金属元素的释放规律	(72)
5.2.5	废石中重金属元素分布特征	(75)
5.3	尾矿中重金属元素的释放规律	(76)
5.3.1	淋滤实验设计	(77)
5.3.2	淋出液基本理化性质	(77)
5.3.3	尾矿淋出液中重金属元素含量的变化趋势	(79)
5.4	尾矿库中重金属元素特征	(80)
5.4.1	尾矿库简介	(81)
5.4.2	采样点布置及样品采集	(82)
5.4.3	样品预处理及测试分析	(82)
5.4.4	尾矿库重金属元素分布和变化规律	(84)
5.4.5	尾矿库重金属元素的形态特征	(86)
5.5	废石堆和尾矿库对土壤环境的影响	(88)

5.5.1	相思河上游附近土壤重金属元素含量	(88)
5.5.2	废石及露天开采对环境的影响	(88)
5.6	本章小结	(90)
6	大气降尘重金属元素地球化学	(92)
6.1	大气降尘中重金属元素污染评价	(92)
6.1.1	采样点布置及样品采集	(92)
6.1.2	样品测试	(93)
6.1.3	大气降尘污染评价	(93)
6.2	大气降尘重金属元素来源分析	(97)
6.2.1	层次聚类分析	(97)
6.2.2	主成分分析及源解析	(98)
6.3	大气降尘对土壤重金属元素累积的影响分析	(99)
6.4	本章小结	(101)
7	植物重金属元素地球化学	(102)
7.1	样品的采集、预处理和分析	(102)
7.2	野生植物修复潜力研究	(103)
7.2.1	野生植物重金属元素吸收及转运特点	(103)
7.2.2	野生植物修复潜力评价	(105)
7.3	可食(药)用作物对重金属吸收及转运特点	(107)
7.3.1	可食(药)用作物中重金属元素污染评价	(107)
7.3.2	可食(药)用作物中重金属元素吸收及转运特点	(110)
7.4	水稻中重金属元素污染状况及其生态效应	(111)
7.5	本章小结	(115)
8	重金属元素对矿区土壤微生物的影响及耐性微生物研究	(116)
8.1	矿区土壤中重金属元素对微生物分布特征的影响	(117)
8.1.1	实验方法	(117)
8.1.2	土壤中重金属元素含量与微生物的关系	(118)
8.2	土壤中耐 Cu 微生物的分离、筛选及其特性研究	(121)
8.2.1	实验方法	(121)
8.2.2	耐 Cu 微生物驯化、分离及鉴定结果	(123)
8.2.3	<i>Cohnella</i> sp. 菌株基本生长特性研究	(124)
8.2.4	<i>Cohnella</i> sp. 菌株对 Cu 的吸附特性研究	(125)
8.3	土壤中耐 Cd 微生物的分离、筛选及其特性研究	(130)
8.3.1	实验方法	(130)
8.3.2	耐 Cd 微生物驯化、分离及鉴定结果	(131)
8.3.3	<i>Fungal</i> sp. 菌株生长特性	(132)
8.3.4	<i>Fungal</i> sp. 菌株吸附镉特性研究	(134)
8.4	本章小结	(136)
9	矿区重金属污染土壤修复技术研究	(138)

9.1	有机酸对土壤中重金属 Cu 元素形态影响	(138)
9.1.1	实验方案设计	(139)
9.1.2	有机酸对土壤酸碱性的影响	(140)
9.1.3	有机酸对不添加外源 Cu 土壤中 Cu 元素形态的影响	(140)
9.1.4	有机酸对外源 Cu 污染土壤中 Cu 元素形态的影响	(144)
9.2	铁氧化物对土壤中 Cu 元素形态的影响	(147)
9.2.1	实验方案	(148)
9.2.2	针铁矿对土壤中 Cu 元素形态的影响	(149)
9.2.3	针铁矿及柠檬酸共同作用对土壤中 Cu 元素形态的影响	(151)
9.3	耐 Cu 类芽孢杆菌 <i>Cohnella</i> sp. 对土壤中 Cu 元素形态影响	(151)
9.3.1	实验方法	(151)
9.3.2	类芽孢杆菌对土壤 pH 值的影响	(152)
9.3.3	类芽孢杆菌对土壤中 Cu 元素形态的影响	(153)
9.4	本章小结	(155)
10	重金属矿山环境负效应模型及污染土壤修复措施	(157)
10.1	重金属矿山环境负效应模型	(157)
10.2	矿区重金属元素污染土壤修复措施	(159)
10.2.1	土壤修复中植物物种的选择	(159)
10.2.2	土壤植物修复过程中的强化措施	(160)
10.3	本章小结	(160)
11	结论	(161)
	参考文献	(163)

1 矿区环境重金属元素地球化学研究现状

1.1 矿区重金属元素环境地球化学

矿区环境是人类经济活动产生的一类特殊环境,矿石的开采及其冶炼过程导致物质在矿山范围或更大区域进行重新分配,触发一系列物理的、化学的和生物的过程,引发多种环境效应。其中,由矿山酸性废水的污染和矿山生产中有害元素的污染导致的矿区环境问题隐蔽性强,但危害巨大,已成为矿区环境地球化学研究及重金属污染治理和矿区生态环境保护的重要内容。近年来矿区环境中重金属地球化学研究取得了重要进展,主要体现在4个方面。

1.1.1 废石堆、尾矿库重金属元素环境地球化学研究

废石和尾矿等矿山固体废弃物是矿区环境污染物的重要来源。在大气降水等作用下,废石和尾矿的离子溶出是堆放过程中最主要的化学变化之一 (Moncur et al., 2005; Concas et al., 2006)。

一般来说,氧化矿型废石、尾矿不易产酸,重金属含量较高;而硫化矿型废石、尾矿易产酸,其重金属含量较氧化矿型废石、尾矿低一半左右 (李航等, 2008)。硫化矿型废石、尾矿是所有废石、尾矿中危害环境的最主要部分。与生活垃圾、氧化矿型废石 (尾矿) 等一般固体废物比较,硫化矿型废石、尾矿具有如下主要特点: ①废石、尾矿中因含有易氧化的硫化物矿物,化学活性高; ②一般含有多种重金属元素及砷、硫等,离子溶出后危害大; ③硫化物一般为原生矿物,尾矿中有机质和粘土的含量少,溶出的离子更加容易扩散产生污染。总之,硫化物废石、尾矿的化学组成复杂,化学性质活泼,危害很大。

金属矿床开采产生大量的废石,将本处于还原状态下的矿物带到地球表面,或导致氧气进入地下深部。在表生条件下,硫化物氧化形成表生矿物或者形成酸性矿山废水 (acid mine drainage, AMD)。进入地表水系的 AMD 随着河流流动污染范围扩大,而进入地下水的 AMD 进入地下深部,在氧化带下部与缺氧环境中的硫化物相互作用并沉淀。

金属矿山的尾矿库在使用过程中以及闭库以后长期处于选矿废水及降水的浸泡作用和自然风化作用中,尾矿中的重金属离子大量浸出和迁移,并在局部沉淀富集,改变了重金属元素的空间分布状况 (蓝崇钰等, 1996; 周元祥等, 2010)。Ljunberg 和 Öhlander (2001) 通过研究瑞典北部 Laver 矿区尾矿库 (役期 1936 ~ 1946 年) 附近的地下水和地表水的化学特征及尾矿的矿物学发现,含硫矿物尾矿氧化释放的金属 Zn, Cd, Co 和 Ni 等,约有 5% ~ 10% 进入地表水,大量的重金属元素保留在尾矿库中,可能二次吸附在未风化的尾矿中, Cu 在氧化带以下富集明显, Cu 在氧化带内向下迁移速率为 2.8cm/a。氧化带

到达地下水位前,含硫矿物的氧化几乎停止。AMD 的渗流消耗尾矿的 pH 缓冲能力,导致地下水酸化,在低 pH 环境下,尾矿吸附的 Zn, Cd, Co 和 Ni 被溶解迁移。Dold 和 Fontboté (2004) 通过对干旱地区 3 个尾矿库的地球化学、矿物学和微生物学对比研究表明,当尾矿库蒸发量超过降雨量时,由于毛细作用水向上迁移,导致在氧化条件下被活化的元素迁移到尾矿上部。

针对硫化矿型废石及尾矿的重金属污染特点,研究者主要从控制其氧化作用进行重金属污染控制(蓝叶青等,2000)。Romano (2003) 在测定了裸露尾矿的硫化物潜在氧化速率的基础上,采用 PYROX 模型分别模拟了低硫锡浮选尾矿覆盖、水覆盖和混合覆盖 3 种覆盖情况下,100a 后尾矿硫化物氧化速率分别可以降低 75% ~ 82%, 99.1% 和 99.8%。

研究矿山废石和尾矿库中的化学反应和矿物氧化过程,必须综合考虑各种地球化学条件的制约,才能正确预测废矿石、尾矿等的毒性,得出其环境地球化学效应的科学结论。

1.1.2 酸性矿山废水形成及重金属元素迁移研究

1.1.2.1 酸性矿山废水形成研究

AMD 是矿床开采过程中含有金属硫化物的废石、尾矿与空气接触后,在空气、水和细菌的共同作用下,发生溶浸、氧化和水解等一系列物理化学反应,形成硫酸-硫酸铁溶液,并溶解出废矿石中的多种离子,产生含有 Cu, Fe, Pb, Zn, Cd, As 等的酸性废水。AMD 一般 pH 值在 2 ~ 4 之间,重金属离子的含量为几毫克/升到几百毫克/升,甚至高达数千毫克/升,铁离子浓度一般在几百毫克/升到数千毫克/升范围 (Maria, 2010)。葡萄牙 Aljustrel 矿区附近河流因为受 AMD 影响,河水 pH 低至 1.5 ~ 3,重金属含量高 (As: 6.837 $\mu\text{g/L}$, Cd: 0.455 mg/L , Cu: 68.795 mg/L , Fe: 1262 mg/L , Mn: 19.451 mg/L , Pb: 0.136 mg/L , Zn: 264.377 mg/L) (Luís et al., 2009)。

加拿大曾对已关闭矿山的 AMD 的产生和持续时间进行了调查,截至 1988 年,共调查 108 座废矿山,其中 21 座仍在大量渗漏酸性废水,矿山在关闭几十年、上百年甚至更长时间后,其废石堆淋滤液对生态环境的严重影响仍然存在 (Casiot et al., 2009; Demchak, 2004)。已有 5000 多年开采历史的西班牙 Riotinto 多金属矿区目前已经闭矿,但是其仍然导致矿区 Tinto 河上游河水 pH 值低至 2.5,重金属污染严重, Cu: 329.83 mg/L , Zn: 494.55 mg/L , Cd: 2 mg/L , As: 0.64 mg/L (Torre et al., 2010)。

矿山酸性废水的形成机制复杂,下面就 FeS_2 氧化过程为例,说明矿山酸性废水形成机制。

1) 干燥环境下,硫化物与氧起反应生成硫酸盐和二氧化硫: $\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$ 。

在潮湿环境中,硫化物与空气或土壤中的氧气、水分共同作用,形成硫酸亚铁盐和硫酸: $2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

2) 硫酸亚铁在硫酸和氧的作用下生成硫酸铁,在此过程中,细菌是触媒剂,它大大加速了这个过程: $4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

3) 硫酸铁可与硫化铁反应,进一步促进氧化作用,并加速酸的形成:



影响矿石中硫化物发生氧化反应的因素很多,主要包括:①与硫化物接触的溶液 pH;

②矿物的化学性质、表面积和形态特征；③溶液中 O_2 和 Fe^{3+} 的含量；④温度；⑤硫化物与共存矿物的相互作用；⑥微生物的影响。以上因素的变化直接影响 AMD 形成的快慢。

Jennings et al. (2000) 评价了 13 种普通硫化物和硫酸盐矿物的氧化反应，结果表明，毒砂、黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、白铁矿和闪锌矿等产酸明显，而实验条件下方铅矿、辉铜矿和硫酸盐矿物如重晶石、硬石膏、石膏、铅矾和黄钾铁矾等没有生成酸。

不同矿物的氧化速率差异导致其产酸能力存在差异，如尾矿堆环境中硫化物的反应能力依次是磁黄铁矿 > 闪锌矿、方铅矿 > 黄铁矿-毒砂 > 黄铜矿，其中，磁黄铁矿的氧化速率是黄铁矿的 20 ~ 100 倍 (Knipe et al., 1995)。陈天虎等 (2002) 对尾矿中硫化物进行的风化氧化模拟实验，得到硫化物的氧化速率顺序为方铅矿 > 闪锌矿 > 磁黄铁矿 > 黄铜矿 > 黄铁矿。侵蚀液的 pH 值越低，硫化物氧化速率越大。此外，有机物的存在对硫化物的氧化起缓冲和抑制作用。

矿物氧化过程中硫化物表面常被一层非常薄的铁的氢氧化物膜覆盖，而且其厚度随 pH 的升高而增厚，导致较老的尾矿堆内的氧化带中常形成一定厚度的次生矿物黏结层。这些氧化膜或黏结层阻碍了氧的扩散作用，大大降低了硫化物进一步的氧化。

微生物的活动是矿山固体废弃物产酸的一个重要影响因素 (周跃飞等, 2007; 王朝华等, 2009)。在 $pH < 4.5$ 的酸性环境中， Fe^{2+} 的化学氧化非常缓慢，而化学无机营养细菌 *Thiobacillus ferrooxidans* 和 *Leptospirillum ferrooxidans* 能够催化 Fe^{2+} 的氧化作用 (Garcia et al., 2007; Schrenk et al., 1998)。细菌催化下 Fe^{2+} 的氧化速率比纯化学反应速率快几个数量级。

因此，控制含硫矿物的氧化作用是控制矿山 AMD 产生的根本途径。

1.1.2.2 酸性矿山废水中重金属元素的迁移机制研究

经过处理或未经处理的 AMD 排入水体后，重金属迁移受水解-沉淀作用、共沉淀作用、离子交换和吸附-解吸附反应的控制。

AMD 不仅含有大量金属元素，其中 Fe^{3+}/Al^{3+} 的水解沉淀导致污染水体含有丰富的无定形铁/铝 (氢) 氧化物颗粒，并成为重金属迁移的重要载体 (Johnson et al., 2000; Schemel et al., 2000; 周跃飞, 2010)。当 $pH < 4$ 时，无定形铁 (氢) 氧化物对 Cu, Pb 和 Zn 等无吸附作用；当 pH 超过 4 以后，铁 (氢) 氧化物对金属元素的吸附作用增强。pH 约为 4.6 时，无定形的 $Al(OH)_3$ 形成；随着 pH 升高，Al 先形成无定形的胶体相，而后慢慢聚集成团，最终形成微结晶的三水铝石或其他类似矿物。在无定形铁/铝 (氢) 氧化物颗粒形成过程中，重金属通过共沉淀作用从水中转移出去。Rampe 和 Runnells (1989) 对美国亚利桑那州的 Boulde 河研究发现，当污染河水经过处理后，pH 从 3 上升到 7.5，Fe 首先从水中沉淀出来，紧接着是 Al 和 Cu，而 Zn 和 Mn 很难沉淀和被吸附。Chapman et al. (1983) 通过对澳大利亚新南威尔士州的一条受矿山废水污染的河流的研究发现，当酸性废水得到中和时， $Al(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 及 $Cu(OH)_2CO_3$ 的沉淀反应对去除金属起很重要的作用。

1.1.3 水系沉积物重金属元素污染及环境行为研究

1.1.3.1 水系沉积物污染研究

矿山开采、城市发展以及农业生产造成的水系沉积物重金属污染越来越严重，但不同

地区、不同水系、不同污染来源水体沉积物重金属污染特征存在很大的差别（范清华等，2010；姚志刚等，2005；刘文新等，2002；Lasheen 和 Ammar，2009）。

滇池以 Sn, Pb, Cr, Hg 污染为主；太湖 69.83% 的面积为污染淤泥所覆盖，全湖平均泥厚 0.82m，近 80% 的底泥在 2m 厚度以内，厚度最大处达 5m 以上，淤泥总蓄积量为 19.15 亿 m^3 （范成新等，2000），重金属污染以 Cu 污染为主（戴秀丽等，2001）；南京玄武湖沉积物中 Zn, Cu, Cr, Hg 超标（袁旭音，2000）。长江（安徽段）和巢湖也存在不同程度的重金属污染（曹德菊等，2004）。浙江千岛湖沉积物中 Cd, Hg, Zn 的自然富集系数超过正常值的两倍（韩伟民等，1997）。苏州河（上海段）Cr 污染尤为严重（赵健等，2001）。山东南四湖的入湖河流老运河、白马河上游、洸府河下游及入湖口沉积物中 Cu, Pb, Zn, Cr 质量分数较高，老运河中沉积物 Cu, Zn 污染严重（孟祥华等，2010）。

受矿业活动影响的水系，重金属污染更加严重（Hedin et al.，1994）。如湖南某锰矿矿井排出 Fe, Mn, SO_4^{2-} 含量极高的“黄水”，致使大面积农田受毒害；德兴铜矿产生大量金属离子浓度极高的废水，铜矿废水进入安乐河后，河底沉积物中 Cu 浓度显著增加，沉积物中有效态 Cu 比例已增加到 47.66%，为本底水平的 5.96 倍，对河中生物及两岸农田均构成严重危害（丛志远等，2003）。黔西北 520 多座土法炼锌的“马槽炉”每年排入妈姑河的废水含 Pb 约 2.23 t，含 Cd 61 kg，几十千米河段鱼虾绝迹（吴攀等，2002）。刁江流域的铅锌矿区的开采导致 200km 以外的下游地带刁江河水被严重污染，矿区下游近 100km 的河段上尾砂沉积明显，尾砂沉积厚度最厚可达 3m 以上，沉积物中重金属 As, Pb, Zn, Cd 含量非常高，其中上游平村河底泥中 Zn 含量为 13800 ~ 21250mg/kg，Pb 含量为 695 ~ 7910mg/kg，Cd 含量为 112 ~ 159mg/kg，As 含量为 4880 ~ 9180mg/kg（周永章，2005）。

河流、湖泊沉积物中重金属污染现状日益严峻，众多研究者对沉积物中重金属污染生态风险从不同角度进行了评价（刘爱菊等，2010；魏荣菲等，2010）。主要提出了地积累指数法、潜在生态危害指数法、沉积物富集系数法、污染负荷指数法、回归过量分析法及次生相与原生相分布比值法等（张鑫等，2004a；陈静生等，1992；范文宏等，2007；Bertolotto et al.，2005）。

1.1.3.2 水系沉积物重金属元素环境行为研究

沉积物中重金属与不同的沉积物组分结合，影响着重金属的活性和毒性（Song et al.，2011；蹇丽等，2010；刘爱菊等，2010；单丽丽等，2008；李小虎等，2008）。其中生物毒性最为显著的是水溶态、离子交换态及碳酸盐结合态重金属，残渣态重金属毒性最低（Vicente et al.，2009）。重金属赋存形态直接影响着沉积物中重金属污染物的释放行为（张雁生等，2009）。沉积物中重金属释放的机制主要为溶解作用、离子交换作用和解吸作用。影响沉积物中重金属污染物释放的主要因子包括 pH 值、有机物含量、氧化还原电位、离子强度、温度、时间等，其中 pH 值、有机物含量、氧化还原电位对沉积物中重金属的环境行为影响最为显著（Peng et al.，2009；Cappuyns 和 Swennen，2005）。在一般情况下，沉积物中重金属的释放量随着反应体系 pH 值的升高而降低，其原因既有 H^+ 离子的竞争吸附作用，也有 pH 值变化致使金属难溶盐类和配合物的溶解等（Gundersen 和 Steinnes，2003）。沉积物中的有机质对重金属的环境行为起着至关重要的作用，Stone 和 Droppo（1996）研究了加拿大安大略省河流沉积物中重金属的分布时发现，在各粒径范围

内的沉积物中, 有机质结合态都是 Zn, Pb 等重金属的主要赋存形态。在氧化环境下, 沉积物中重金属易于释放, 部分从沉积物中释放出来的重金属重新吸附在沉积物表面 (Kelderman 和 Osman, 2007)。

1.1.4 土壤中的重金属元素污染及修复技术研究

1.1.4.1 土壤中的重金属元素污染研究

重金属污染是土壤环境污染的主要种类之一 (Davydova, 2005)。土壤中重金属污染直接影响着生态环境、食品安全和人类健康。土壤污染现状及其修复研究已经引起众多学者的关注。

当前, 我国区域农业环境恶化与农产品重金属污染严重 (杨梅, 2006)。据农业部近年调查表明, 我国经济发展较快的 24 个省 (区、市) 的城郊、污灌区及工矿等 320 个重点污染区中, 大田重金属污染导致的农作物污染超标的农产品种植面积为 60.6 万 hm^2 , 占监测调查总面积的 20%, 其中重金属含量超标的农产品产量与面积约占污染物超标农产品总量与总面积的 80% 以上, 其中 Pb, Cd 和 Hg 及其复合污染最突出 (孙波等, 2003; Fisher, 1997)。

与其他功能土壤相比, 工业企业尤其矿冶企业环境周围的土壤重金属污染最为突出 (Morton-Bermea et al., 2009; Banat, 2005; 廖国礼等, 2005; 何佳芳等, 2006; 刘玉荣等, 2003), 陆续有矿区重金属严重污染的研究报道 (Zhou et al., 2008; Wu et al., 2010; Aguilar 和 Dorransoro, 2007)。矿区土壤污染元素随着矿床类型不同差异显著。辽宁青城子铅锌矿区、贵州铅锌矿区土壤中重金属 Cd, Pb, Hg 和 Zn 的污染最严重 (石平等, 2010; 邓琴等, 2010), 南京栖霞山铅锌矿区土壤重金属 Pb, As, Cd 和 Zn 污染明显 (储彬彬和罗立强, 2010); 广西大新锰矿区土壤中受到 Mn, Cd, Zn, Pb, Cu 等多金属污染, 其中 Mn, Cd 污染最为严重 (李金城等, 2010)。粤东银梯矿区土壤 Cd 污染最严重, 其次为 Ni, Zn 和 Cr (王开峰等, 2009); 粤西云浮硫铁矿开采活动导致矿区土壤中存在不同程度的 Tl, Pb, Cu, Cd, Zn 等毒害重金属污染, 其中, Tl, Pb 的污染最为严重, Cd, Zn 等达到中度污染至强污染, 且污染已经渗透至土壤深层 (李祥平等, 2009); 福建某铜矿区开采与矿石堆浸活动使得土壤中 Cu, Zn, Pb, Cd, Ni 等元素存在不同程度的富集 (许雅玲等, 2009)。

1.1.4.2 土壤中的重金属元素形态研究

土壤中重金属的毒害性虽然与其总量有关, 但元素形态决定了它们对生态系统的危害程度 (图 1.1) (Tandy et al., 2006; 陈有鑑等, 2001; 雷鸣等, 2007; 韩春梅等, 2005), 重金属元素的形态已引起普遍关注 (Kidd et al., 2009; Farrell et al., 2010; Deiana et al., 2009; Koopmans et al., 2008; 黄艺等, 2000; 徐玉芬等, 2007)。土壤中本底重金属以不同的形态分布, 绝大部分以残渣态存在于土壤中, 有机质结合态 (以下简称有机态), 铁锰氧化物结合态 (以下简称铁锰氧化态) 和碳酸盐结合态 (以下简称碳酸盐态) 含量高于交换态和水溶态含量 (莫争等, 2002)。不同重金属元素的迁移能力及形态差异明显, 其中, 土壤中 Cd 是一种迁移性强的元素, 主要以水溶态、可交换态、碳酸盐态和有机态存在, Zn 主要以残渣态和水溶态、可交换态、碳酸盐态存在, Pb 主要以残渣