

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 富磷水体中天然有机质对沉积物吸附铀的影响研究

吕锡银<sup>1</sup>, 施泽明<sup>1,2</sup>

1. 成都理工大学, 成都 610059;

2. 地学核技术四川省重点实验室

沱江流域磷矿资源丰富, 是四川磷矿的主要产地, 是全国重要的磷化工和磷化肥生产基地。但在磷矿开采、磷肥施用过程中, 不仅会引起部分区域性富磷, 同时磷矿中伴生的铀相较于钼、镍、钒、等其他元素而言, 化学性质活泼, 会通过淋滤、氧化、活化等行为进入水环境中, 形成具有较强生物可利用性的磷酸型铀酰离子, 因此针对富磷水体中铀的研究具有较强的现实意义。目前针对富磷水体中铀的研究已有富磷水系中铀的赋存形态与分配研究, 富磷水系中黏土矿物, 针铁矿, 方解石等作为吸附固相进行富磷水体中铀的分离。

沉积物是河流水环境中的重要组成部分, 也是重金属, 放射性核素、有机有毒化合物等环境污染物的源和汇, 研究富磷水体中沉积物对铀的影响及吸附机制, 对环境治理具有一定指导意义。同时目前针对固液界面吸附因素的影响机制主要集中在吸附剂的性质、吸附质的性质、体系酸碱度、温度和共存离子, 但是越来越多的研究发现天然有机质广泛存在于土

壤、沉积物等环境介质, 作为污染物的络合剂和吸附剂, 制约并影响着污染物形态转化和生物有效性。

因此, 本文在前人的研究基础上, 进一步探讨富磷水系中有机质对富磷水体中沉积物矿物对铀的吸附规律及影响机制, 对磷矿开采、磷肥生产、农耕区及居民生活区的环境保护及环境治理和区域附近居民安全用水具有重要指导意义。

实验设置: 选用绵远河沉积物作为吸附剂, 研究在富磷条件下, 去除有机质前后沉积物对吸附铀的影响, 进行对比观察有、无有机质对沉积物吸附影响研究。实验设置改变吸附时间 (0.5~48 h)、铀初始浓度 (0.5~36 mg/L)、pH (2~11) 进行实验, 发现: (1) 去除有机质前的沉积物吸附率较去除后的沉积物吸附率低; (2) Langmuir 模型和 Freundlich 模型均能较好拟合去除有机质前后沉积物吸附铀的等温过程; (3) 去除有机质前后沉积物对铀的吸附过程符合准二级动力学模型可知, 去除有机质前后沉积物对铀的吸附反应由物理吸附和化学吸附共同实现。

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 草酸介导下含 Cr(III)施氏矿物的光还原溶解机理及元素分布

姚谦, 郭楚玲, 党志\*

华南理工大学, 广州 510006

施氏矿物作为酸性矿山废水 (AMD) 污染区域的典型次生矿物, 其较大比表面积、吸附位点多, 易产生同晶替代和共沉淀现象, 对污染水体中的重金属等毒害元素有较强的束缚能力。但该矿物结晶度低, 稳定性差, 易受水体环境和外界条件 (如 pH、有机质、光照等) 影响, 导致矿相溶解转变, 从而对毒害元素的地球化学行为产生重要影响。草酸是天然有机质中存在最为广泛的一类, 可与铁形成强络合物, 具有较强的感光性, 在光照下会产生多种活性物质影响矿物稳定性。

本研究以含 Cr 施氏矿物为研究对象, 探究了草酸在 UVA 光照下对施氏矿物溶解转化过程的相转变路径、产物及其对元素分布的影响。研究表明, 无氧条件与高 pH 条件下, 施氏矿物更易于发生相转变。借助原位红外分析矿物固液界面反应, 发现草酸在矿物表面与铁形成双齿单核络合物, 光照条件下其通过配体到金属的电荷转移 (LMCT) 迅速发生光还原反应, 将 Fe(III) 还原为 Fe(II), 生成的 Fe(II) 吸附在矿物表面促进矿物溶解; 电子顺磁共振 (EPR) 检测到反应过程中产生的 OH 与  $\text{CO}_2^-$  会消耗溶液中的  $\text{H}^+$

使 pH 升高; 进一步通过超高效液相色谱联合电感等离子质谱 (UPLC-EIS) 发现溶液相含有  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  络合物, 说明在光照条件下, 光还原反应可同时发生在矿物表面促进溶解和溶液中。结合 XRD、SEM、Cs-STEM 等表征分析, 发现矿物主要的转化产物是针铁矿/草酸铁矿, 推测主要是由于二价铁吸附在施氏矿物表面电子转移与原子交换而形成的。随着铁碳比的降低, 光还原反应主要发生在溶液中, 且通过对固体产物表征发现草酸与 Fe(II) 反应生成沉淀—草酸铁矿。

对于重金属 Cr 和 C 元素的分布, 主要采用化学提取法和球差电镜的表征进行分析。在以针铁矿为主要反应产物的体系中, Cr 以残渣态存在, C 以可提取态存在于矿物表面; 而当以草酸铁矿为主要反应产物时, Cr 多以可提取态存在, C 主要以残渣态存在于矿物内部。

本研究表明了草酸与光协同作用下促进施氏矿物的还原溶解, 揭示了不同铁碳比影响施氏矿物的转化产物及其元素分布, 有助于认识 AMD 环境中 DOM 介导下的铁硫酸盐次生矿物光还原溶解与重金属的归趋。

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 基于数据驱动与集成算法的界面吸附模型 以针铁矿和矿区常见金属阳离子为例

陈锴, 郭楚玲, 党志\*

华南理工大学 环境与能源学院, 广州 510006

吸附等界面反应控制着微量元素在环境介质中的迁移与归趋, 而表面反应活性较高的次生铁矿物在这一过程中起到了难以替代的关键作用。本研究从数据驱动和离子界面行为特异性的角度出发, 以矿区广泛存在的次生铁矿物针铁矿为典型矿物, 对矿山废水中常见的 6 种金属阳离子( $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ) 在针铁矿上的吸附量进行了建模与分析。

本研究首先建立了一个拥有 3500 余组数据的数据库, 并完成了相关的数据预处理工作。通过建立基于 4 种集成算法和 3 种特征重要性得分的多路特征工程, 成功筛选出金属阳离子在针铁矿界面吸附过程中

的特征性质。然后构造出 110 组具有不同基础估计器和基础预测器的深度森林模型, 并比较两种吸附单位下各模型在测试集的实际表现。最终得到了适用于广泛条件下(针铁矿浓度 1~10 g/L, 针铁矿比表面积 20~160  $\text{m}^2/\text{g}$ , 背景离子强度 0~0.1 mol/L, 反应温度 10~70  $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 24~1200 h, 金属离子浓度 0.01~0.3 mmol/L, pH 值 1~12) 6 种金属阳离子的吸附模型(测试集  $R_{\text{adj}}^2 = 0.969$ ,  $\text{RMSE} = 0.059$ )。

本研究将机器学习技术与地球化学过程相结合, 为预测接近自然环境的复杂系统中元素的迁移和最终归趋提供了一个全新的视角与手段。

基金项目: 金属矿区铁硫酸盐次生矿物的转化过程及对重金属迁移的制约机制 (41720104004)

第一作者简介: 陈锴(1996-), 博士研究生, 研究方向: 基于人工智能算法的次生铁矿物溶解-相变与界面吸附研究. E-mail: clarke-chen@foxmail.com

\*通信作者简介: 党志, 华南理工大学环境与能源学院教授、博士生导师, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室主任, 广东特支计划本土创新创业团队负责人, 国务院特殊津贴专家、全国优秀环境科技工作者、广东省丁颖科技奖获得者, 现任生态环境部土壤专家咨询委员会委员、中国土壤学会常务理事、广东省环境科学学会和土壤学会副理事长。长期从事矿区环境污染源头控制与生态修复方面的研究工作。

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 施氏矿物的稳定性与重金属的环境行为

谢莹莹\*

韩山师范学院 化学与环境工程学院, 潮州 521041

酸性矿山废水 (Acid Mine Drainage, AMD) 污染的流域中, 由于较强的酸度和丰富的硫酸根和铁离子, 极易形成大量特征性的含铁硫酸盐次生矿物 (周立祥, 2008; Paikaray & Peiffer, 2010)。例如: pH 为 2.8~4.5 时易形成典型的施氏矿物 (schwertmannite), 当 AMD 环境中存在一价阳离子且 pH 为 1.5~3 时, 铁水解形成以黄铁矾类为主的矿物于 AMD 表层沉积物中。其由于同晶置换现象和高的比表面积, 施氏矿物容易吸持 AMD 中的重 (类) 金属离子, 使其演变成重 (类) 金属离子的沉淀库, 如: 粤北大宝山矿区 AMD 表层沉积物中 Pb、As 和 Cr 含量高达 3100、1896 和 170 mg/kg (Chen et al., 2015)。但施氏矿物结晶度较低, 容易发生相转变而导致所负载的重金属再次释放到水环境中, 因此 AMD 中施氏矿物的溶解和晶象重组影响着重金属的迁移转化路径。

本文以施氏矿物作为研究对象, 探究环境因子溶解性有机质 (Dissolved organic matter, DOM) 和 S(-II) 分别介导下, 纯施氏矿物和负载典型重金属铬的施氏矿物还原溶解机制和重金属铬的环境行为, 以及在重金属反作用影响下, 施氏矿物的稳定性。得到的结果为: 低浓度的 DOM 通过络合和还原的方式引起施氏矿物的结构崩塌, 促进其产生针铁矿等二次矿物。而在厌氧条件下, S(-II) 会引起施氏矿物的还原溶解, 且溶解速度随着 S(-II) 浓度增加而提高。同时, 相比于纯施氏矿物, 添加了 Cr 的矿物培育组分别在不同程度上降低了施氏矿物溶解或还原的活性, 并且负载了 Cr 的施氏矿物溶解过程中, 重金属 Cr 的释放量会随着产物的形成而受到抑制, 但再次释放的重金属 Cr 会发生明显的再固定现象。因此在 AMD 环境中重金属的修复应考虑次生矿物的溶解引起的再分配行为。

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## DTPA 对钡渣的溶解行为及亚微米硫酸钡的合成

郭腾飞<sup>1,2</sup>, 顾汉念<sup>1,2\*</sup>, 代杨<sup>1</sup>, 王宁<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

钡渣是重晶石在高温碳还原生产钡盐过程中产生的一种碱性固体废渣。据统计, 每生产 1t 钡盐, 则会产生 0.8~1.0t 的钡渣 (Guo, et al., 2020)。目前我国累计排放的钡渣已达千万吨并且以每年 100 万吨的速率增加 (Chen et al., 2021)。大量排放的钡渣主要采用露天堆存, 不仅占用土地, 还产生潜在的环境危害。钡渣中含有 35%~40%钡 (以 BaO 计), 其主要存在形式包括硫酸钡、碳酸钡、硅酸钡。同时钡渣中含有大量的可溶性钡离子 (Gu et al., 2019; Guo et al., 2020), 致使钡渣属于危险废物, 即国家危险废物名录 (2021 年版) 中的钡化合物 (不包括硫酸钡) 生产过程中产生的熔渣。钡渣中可溶性的钡离子过高是导致其危险性的主要原因, 回收利用钡渣中的钡资源, 不仅可以保护环境, 降低其危害性, 同时也避免了资源的浪费。钡渣中钡的回收利用, 主要是利用酸浸法回收钡渣中的钡 (刘攀等, 2014)。然而, 硫酸钡在常规酸溶液中溶解度较低, 钡资源的回收率不高; 另一方面, 酸的消耗较高不利于环境友好。因此探索新方法回收利用钡渣中的钡资源, 对钡渣的资源化利用具有重要意义。

DTPA 是一种有机络合剂, 能够作为除垢剂溶解去除石油管道中的硫酸钡垢 (Dunn and Yen, 1999)。

基于此, 本文选取贵州地区某钡盐企业排放的钡渣为研究对象, 对 DTPA 促进钡渣的溶解行为进行了研究。实验系统考察了 DTPA 浓度、溶液体积、溶液 pH 值、反应时间以及反应温度对于钡离子浸出效率的影响。反应后钡离子以 Ba-DTPA 络合态的形式存在于溶液中, 进而采用络合共沉淀的方法, 向浸出液中滴加硫酸至不同 pH 值, 考察体系 pH 值对产物的影响, 并通过 XRD、SEM、TEM 及 DLS 等分析手段对所得样品的形貌和粒径进行了表征。

结果表明, DTPA 可以有效促进钡渣中含钡矿物的溶解。多因素变量的实验分析可得, DTPA 络合剂的用量以及溶剂的 pH 值对钡的浸出率影响较大。在适宜的实验条件下, 钡渣中钡离子的浸出率可达 81.84%。对浸出液进一步研究发现, 硫酸能够解络 Ba-DTPA 络合物并形成硫酸钡沉淀。通过对反应体系的 pH 值控制, 有效分离钙等杂质元素, 得到亚微米级的硫酸钡, 所得的硫酸钡形貌近似球形, 平均粒径为 300~500 nm。本方法利用 DTPA 络合剂有效溶解钡渣中的含钡矿物, 通过络合沉淀法对钡进行了回收, 成功合成了亚微米硫酸钡; 相比于钡渣原样, 溶解后剩余残渣中钡含量低, 在建材中具有更广的应用; 研究成果为钡渣的综合利用提供了新思路。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1812402); 中国科学院青年创新促进会 (2021400)

第一作者简介: 郭腾飞 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 固体废弃物的综合利用研究. E-mail: 1902771605@qq.com.

\*通信作者简介: 顾汉念, E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## Efficiently removal of As(III) by green synthesis of Calcined-Fe/Pd nanoparticles: adsorption and oxidation

JIN Xiao-ying, LIN Yuan-qiong, CHEN Zu-liang\*

*Fujian Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, Fujian Province, China*

Inorganic arsenic contamination is a great threaten to human being's health, which has attracted the research interest of many scholars in domestic and overseas. According to statistics, arsenic pollution in water bodies in China has been severe since 2006. There are nearly ten areas where arsenic levels exceed the standard ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). It is very necessary to strictly limit the maximum concentration of arsenic in water. And an ideal arsenic removal technology is imperatively to develop. Here, calcined green bimetallic Fe/Pd nanoparticles (Calcined-Fe/Pd NPs) were synthesized using a *eucalyptus* leaf extract and successfully applied for As (III) removal from waters, achieving 99.96% removal efficiency under optimal experiment conditions.

And an overall mechanism for As (III) removal based on adsorption and oxidation was proposed. The results were consistent with a single layer chemical adsorption of As (III) via complexation, where As (III) adsorption onto the material was followed by partial oxidation of As (III). In the presence of PdO and Pd

catalysts,  $\text{Fe}^{3+}$  was further reduced to  $\text{Fe}^{2+}$  while  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  was simultaneously oxidized to  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Alternatively, Pd/Pd<sup>2+</sup> may also facilitate electron transfer to catalyze the efficient oxidation of As (III) by  $\text{O}_2$  under alkaline conditions.

The recovery and reutilization of materials after As (III) removal was evaluated. This was conducted to ensure that the material was stable through a number of treatment cycles and did not inadvertently release As back into the water supply. Following such repeated procedures, As (III) removal efficiency dropped from 99.96 to 86.92% after 2 cycles, and to 64.13% after 4 cycles. The utility of practically using calcined green synthesized bimetallic Fe/Pd nanoparticles was also validated by the removal of  $> 90.22\%$  As (III) (initial spiked concentration: 20 or  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) from drinking water. For both initial concentrations, the residual As (III) concentrations were less than the  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  guideline value corresponding to the USEPA criterion for arsenic safe drinking water.

基金项目: 国家自然科学基金 (52174158)

第一作者简介: 金晓英 (1977-), 教授, 研究方向: 绿色纳米材料在水环境修复方面的研究. E-mail: xyjin@fjnu.edu.cn.

\*通信作者简介: 陈祖亮 (1959-), 教授, 研究方向: 功能性纳米材料在矿山重金属修复方面的研究. E-mail: zlchen@fjnu.edu.cn.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## Antimony of emerging concern in mine wastewater: functional nanomaterials used as remediation technologies

LI Wen-peng, LIN ZE, CHEN Wei, WENG Xiu-lan, CHEN Zu-liang\*

*Fujian Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, Fujian Province, China*

In this presentation, various functional nanomaterials and their hybrids such as graphene and Metal-organic frameworks (MOFs) have been used to remove Sb(III) and Sb(V) from acid mine drainage (AMD). Here, we summarized our recent works on nanomaterials and their hybrids used for the removal of Sb(III) and Sb(V) from mine wastewaters.

(1) The use of nanomaterial to remove the metal species has attracted much attention due to antimony (Sb) species in mine areas impacting on the natural environment. In this study, bimetallic iron/nickel nanoparticles on reduced graphene oxide (rGO-Fe/Ni) was initially prepared in a one-step green synthesis using a green tea extract. Subsequently, when applied for Sb(III) removal, the removal efficiency of rGO-Fe/Ni reached 69.7 % within 3 hours at an initial Sb concentration of  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Advanced materials characterization via scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that Sb(III) was initially adsorbed onto the surface of rGO and then oxidized to Sb(V). This result was also supported by adsorption isotherm, kinetics, and thermodynamic analysis. These studies revealed that the adsorption was spontaneous and endothermic, following a Langmuir adsorption model with pseudo-second-order kinetics and allowed a Sb(III) removal mechanism based on adsorption and catalytic oxidation to be proposed. Furthermore, when rGO-Fe/Ni was practically used to remove Sb(III) in groundwater a 95.7% removal efficiency was obtained at  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(III), thus successfully demonstrating that rGO-Fe/Ni has significant potential for the practical remediation of Sb contaminated groundwater.

(2) As a subsequent study, simultaneous removal Sb(III) and Sb(V) using rGO-Fe/Ni was investigated. Results showed that 100% Sb (III) and 72.4% Sb(V)

were removed by rGO-Fe/Ni, while 96.7% Sb(III) and 21.0 % Sb(V) were removed using rGO, respectively, indicating that Fe/Ni enhanced simultaneous removal of Sb(III) and Sb(V). SEM and XPS presented that Sb(III) and Sb(V) were adsorbed successfully on the surface of rGO-Fe/Ni, followed by the oxidation of Sb(III). Adsorption and oxidation kinetics conformed to the pseudo-second model. A mechanism of simultaneous Sb(III) and Sb(V) by rGO-Fe/Ni was based on both adsorption and oxidation. Moreover, rGO-Fe/Ni not only removed Sb(V) (81.0%), but also removed arsenic (71.3%), lead (88.7%), and cadmium (94.3%) in mine wastewaters. Finally, the recyclability of rGO-Fe/Ni showed that the efficiency in removing Sb(III) was still as high as 72.7% after 4 recycles. Overall, rGO-Fe/Ni has a potential for removal of Sb species and other heavy metals in mine wastewaters.

(3) As another new potential materials such as MOFs was also explored to use removal Sb speciation due to its crystalline porous material with a periodic network structure. we hypothesized that ZIF-8 could also be used for the removal of Sb(V) from mine wastewaters. The results showed that ZIF-8 was successfully used to remove trace levels ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) of Sb(V) with a high removal efficiency. SEM-EDS indicated that Sb(V) was adsorbed onto the ZIF-8 surface. The powder X-ray diffraction (XRD) pattern of ZIF-8 before and after adsorption of Sb(V) indicated that ZIF-8 was successfully synthesized, and remained structurally stable after Sb(V) was adsorbed. Fourier transform infrared (FTIR) and XPS both suggested complexation of zinc on ZIF-8 with Sb(V), where removal of Sb(V) by ZIF-8 followed the Langmuir adsorption isotherm with pseudo-second-order kinetics. Thus, a possible removal mechanism was proposed which involved Sb(V) complexing with the zinc hydroxyl groups on ZIF-8 (Zn-OH-Sb).

基金项目: 国家自然科学基金 (52174158)

第一作者简介: 李文鹏 (1995-), 博士研究生, 研究方向: ZIF-8 及其复合材料去除水中锑的研究. E-mail: leolee7751@163.com

\*通信作者简介: 陈祖亮 (1959-), 教授, 研究方向: 功能性纳米材料在矿山重金属修复方面的研究. E-mail: zlchen@fjnu.edu.cn

Practically, ZIF-8, could remove 78.6% of Sb(V) from a mine wastewater containing  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb(V). Furthermore, ZIF-8 could be remained active after repeated uses and could still remove and 42.3% of Sb(V) from wastewaters containing  $1 \text{ mg L}^{-1}$  Sb(V) even when the ZIF-8 was reused 5 times. This indicated that ZIF-8 had potential for practical removal of Sb(V) from mine wastewaters.

(4) However, a new hybrid ZIF-8-FeNPs served to remove small concentrations of Sb(III) was further investigate. Results showed that 73.3% of Sb(III) was removed within 3 hours when the initial concentration was  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . The results obtained from SEM- EDS, FTIR, and XPS confirmed that the removal of Sb(III) divided into two pathways: (i) Sb(III) directly adsorbed to ZIF-8-FeNPs; and (ii) part of Sb(III) oxidized to Sb(V) and then they are both adsorbed to ZIF-8-FeNPs. The formation of a covalent bond (Zn-OH-Sb and Fe-O-Sb) was the key factor to remove Sb(III) and

Sb(V) from aqueous solution. The adsorption process was consistent with the Langmuir adsorption isotherm and pseudo-second-order kinetics and the correlation coefficients ( $R^2$ ) were 0.959 and 0.999, respectively. A potential mechanism considered that the conformations of covalent bonds like Zn-OH-Sb and Fe-O-Sb were the main ways to remove Sb(III). Finally, the removal efficiencies reached 91.5% and 94.8% when the concentrations of Sb(III) were  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  in mine wastewaters. This shows that ZIF-8-FeNPs as an effective nanomaterial has a potential to remove Sb(III) in wastewaters.

These results allow new knowledge to be developed to elucidate the mechanisms for functional hybrid nanomaterials removal of Sb(III) and Sb(V) in mine wastewaters. Thus, this presentation focuses on basic research on the removal of Sb(III) and Sb(V) in mine wastewaters, as an effective method to remediate wastewaters in mine areas.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 多金属硫化物矿区尾矿库中的硫素循环

叶翰, 卢桂宁, 党志\*

华南理工大学 环境与能源学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006

尾矿库作为采矿废石、选矿外排水、土及大气降水汇集的场所, 是污染防控所需关注的重点。硫化物的风化过程会向周边环境释放重金属, 而通过微生物作用形成的负二价硫又能将环境中的重金属离子固定, 即硫素的循环与重金属的迁移转化过程关系密切, 其不仅能作为重金属迁移规律解析的基础, 还可为重金属污染的防治提供思路。粤北大宝山, 是一座大型的多金属硫化物矿山。本研究分别于 2018 年 11 月、2021 年 5 月采集了位于大宝山矿区的两个尾矿库三个纵向剖面的样品: 槽对坑尾矿库(CDK 剖面)、铁龙尾矿库(S0 和 S1 剖面)。槽对坑尾矿库已于 2020 年闭库, 表层尾矿裸露在空气中, 而铁龙尾矿库大面积的尾矿则长期处于淹水的条件。采用改进的低价硫连续提取方法, 从样品中分离得到单质硫、酸可挥发态硫、铬可还原态硫。同时通过溶液浸提法将固体样品中的硫酸根分为水溶态、可交换态和酸溶态三种以不同方式赋存的硫酸根。为更好地示踪尾矿库中的硫循环过程, 对提取得到的六种形态的硫进行同位素组成测试分析。得到以下几点结论:

(1) CDK、S0、S1 样点中的 S 均主要以  $\text{SO}_4^{2-}$  的

形式存在, 分别占总硫含量的 99%、52%、87%。 $\text{SO}_4^{2-}$  在不同样点间的赋存方式也存在明显差异, CDK 样点中 56% 的  $\text{SO}_4^{2-}$  以水溶态形式存在, 而 S0、S1 样点主要为酸溶态, 分别占  $\text{SO}_4^{2-}$  总量的 51% 和 73%。pH 值可能是影响  $\text{SO}_4^{2-}$  赋存形式的主要原因, 较高 pH 的条件下, 易于形成铁硫次酸盐矿物。此外, 不同形态  $\text{SO}_4^{2-}$  中 S 的同位素组成存在差异, 此差异在 CDK 和 S0 样点处较为明显。

(2)  $\Delta^{34}\text{S}$  (铬可还原态硫-水溶态硫酸根) 在 CDK、S0、S1 处的平均值分别约为 0.8‰、-0.5‰、1.2‰, 铬可还原态硫的同位素组成与水溶态硫酸根中硫的同位素组成差异较小, 表明水溶态硫酸根主要来源于黄铁矿类型的硫化矿物的氧化; 在 S0、S1 样点处,  $\Delta^{34}\text{S}$  (酸可挥发态硫-水溶态硫酸根) 的平均值分别约为 -17.7‰、-7.8‰, 我们推测这与微生物的作用有关, 可能是硫酸盐的生物还原和单质硫的歧化作用。

(3) S0 处的 CRS 在两个采样时间点上皆有明显随深度增加先升高再降低的趋势, 结合 S 同位素组成分析, 发现 S 同位素值在浅层和深层均有负偏, 推测与黄铁矿的氧化及二次形成有关。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41720104004, 41931288)

第一作者简介: 叶翰 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 矿区硫素循环, E-mail: yehansulfor@163.com.

\*通信作者简介: 党志, 教授, 博士生导师, 长期从事矿区环境领域研究工作, E-mail: chzdang@scut.edu.cn.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 尾矿库酸性矿山排水的原位自净化过程研究

宗美荣<sup>1,2</sup>, 刘欢<sup>2</sup>, 陆现彩<sup>2\*</sup>, 朱平华<sup>1</sup>

1. 常州大学 环境与安全工程学院, 城市建设学院, 常州 213164;  
2. 表生地球化学教育部重点实验室, 南京大学 地科科学与工程学院, 南京 210023;

矿山开发带来的环境问题一直备受关注, 其中数量巨大的尾矿库有可能产生重金属污染。尾矿表层的硫化物在氧气、细菌作用下生成酸性矿山排水 (AMD), AMD 能够溶解大量重金属并进入地表水和地下水导致大范围的环境污染。本研究系统分析了安徽铜陵狮子山一座矿山尾矿库的分层结构, 利用 ICP-ASE、XRD、SEM 等方法, 研究了酸性矿山排水、深层渗滤

水、地表尾矿、排水沟沉积物的金属含量和矿物组成, 重点研究了酸性矿山排水与尾矿库深层渗滤水混合产生的次生矿物和水化学变化, 进一步查明了重金属离子赋存形式的变化, 发现 90% 以上的重金属离子进入矿物晶格, 显著降低了流体的重金属含量, 进而表现出尾矿库排水的自净化现象。系统揭示这种自净化过程的机制可为尾矿库原位治理提供新的启示。

基金项目: 国家自然科学基金 (41730316)

第一作者简介: 宗美荣 (1984-), 讲师, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: meirognzong@163.com.

\*通信作者简介: 陆现彩, 教授, 研究方向: 地球化学. E-mail: xclujun@nju.edu.cn.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 铀的生物成矿界膜作用过程与环境介质影响机制研究

聂小琴<sup>1,2</sup>, 董发勤<sup>1,3\*</sup>, 逯小静, 林巧雅, 王倚倩, 庄海超

1. 西南科技大学核废物与环境 安全省部共建协同创新中心, 绵阳 621010;
2. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010;
3. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010

铀在地表和地下环境介质中的迁移转化过程及长期稳定性是核环境研究领域的热点和难点问题。国内外前期研究发现,在地球关键带中铀主要与天然存在的黏土矿物-微生物-有机质等发生还原和矿化反应而被截留,然而在铀的迁移活跃地带,多场耦合反应过程及分子作用机制仍不清楚。本研究通过提纯和购置标准生物含磷有机物(磷脂、植酸和铁载体),分离微生物胞外分泌物(EPS)、抽提细胞质,开展批次和柱实验,利用电镜和光谱表征,结合模拟计算,主要考察了环境中广泛存在的典型生物含磷有机物、EPS及有无活性的细胞壁膜(BGs)对铀的生物成矿界膜作用过程及影响机制。研究结果发现:微生物在

外加含磷有机酸条件下铀与有机磷的优先配位并显著抑制微生物对铀的矿化行为;在钙镁离子存在下铀被有机磷酸盐载带固定比例将大幅增加。弱酸性条件下,铀主要以氢铀云母的形式沉积矿化赋存在有活性的微生物细胞表面及周围,然而类似矿化体仅在去除EPS保留生物活性的细胞壁膜表面出现,抽提掉细胞质的细胞壁膜无法诱导铀的生物矿化,外加无机磷可生成不同晶体结构的磷酸铀酰矿物,表明EPS和细胞壁膜可提供铀的生物成矿位点,而细胞活性(释放提供磷源)和弱酸性条件是生物铀矿生长的必要条件。本研究将为深入理解铀污染场地的多介质作用机制和铀污染环境原位修复提供参考。

基金项目: 铀矿区动态氧化还原带细菌含磷分子调控 U-P 生物矿化机制研究(41877323)

第一作者简介: 聂小琴(1985-), 副研究员, 研究方向: 铀的生物地球化学过程. E-mail: xiaoqin\_nie@163.com

\*通信作者简介: 董发勤(1963-), 教授, 研究方向: 环境矿物学、矿物与微生物界膜作用机制研究.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 基于 PropS-SH 和 pH 响应性 HNT-BTA 纳米粒子的复合钝化剂对黄铁矿的钝化及自修复性能与机理研究

李德健, 龚保林, 刘云\*

湘潭大学环境与资源学院, 湘潭 411105

黄铁矿作为世界上最丰富的金属硫化物矿物之一, 广泛存在于尾矿坝和废石中。在自然条件下, 当其暴露于水和空气中时, 黄铁矿很容易发生氧化而产生酸性矿山废水 (AMD)。该废水危害严重且产生持久, 是亟待解决的环境问题之一。矿物表面钝化法因可在硫化矿物表面形成一层化学保护膜, 以减少其与外界氧气和其它氧化剂的接触, 从而在源头控制 AMD 的产生, 引起了人们的广泛关注并具有良好的应用前景。然而当前报道的钝化剂仅提供对黄铁矿氧化的被动保护, 钝化膜在破损时无法自行修复, 因此具有长效性不足的缺点, 这制约了表面钝化技术的发展和应用。针对这一问题, 本课题组在前期筛选和制备了  $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷 (PropS-SH)、PropS-SH/SiO<sub>2</sub>、海泡石等纳米粒子复合钝化剂的基础上, 首次制备出一种具有自修复功能的复合主动型钝化剂, 并对其钝化性能和自修复机理进行了详细研究和探讨。

本研究以 PropS-SH 为“主体钝化剂”, 并利用埃洛石 (HNT) 的中空管腔结构, 在真空环境下将苯并三唑 (BTA) 负载进 HNT 管腔内部并使用 Cu-BTA 络合物作为端塞将其封装, 制备出封装的 HNT-BTA, 再将其当作硅烷钝化剂的性能“强化剂”, 制备出 PropS-SH/HNT-BTA 复合主动型钝化剂。在本研究中, 我们 (1) 通过 SEM、TEM、EDS 和 FTIR 方法研究了 HNT 纳米容器封装前后的表面形态和组成变

化, 表征结果证实了 HNT-BTA 的成功封装 (2) 通过 TGA 测试确定了 BTA 在 HNT-BTA 中的负载量 (5.2 wt%), 同时还研究了 BTA 在不同 pH 条件下的释放行为, 并使用 Ritger-Peppas 模型验证了 BTA 从 HNT-BTA 管腔中的释放机制, 研究结果表明在酸性条件下 HNT-BTA 可以实现 BTA 的酸刺激响应释放并且其释放遵循浓度梯度扩散机制。(3) 通过电化学测试、化学浸取法以及划痕实验验证了 PropS-SH/HNT-BTA 对黄铁矿的钝化与自修复性能, 实验结果表明添加适量的 HNT-BTA 可以进一步增强 PropS-SH 钝化膜的抑制氧化能力和长期性能, 此外复合主动型钝化剂钝化矿对比非主动型钝化矿, 其抗氧化能力、机械性能和结合强度均大幅提升, 实现了钝化的长效性突破。(4) 最后结合 <sup>29</sup>Si 固体核磁共振、XPS 和 FTIR 表面分析测试手段, 推导出复合主动型钝化剂对黄铁矿的钝化及自修复机理: 在乙醇/水的混合溶液中, PropS-SH 因水解而生成硅醇溶液, 硅醇溶液会因脱水缩合而不断生成 Si—O—Si 键, 再和 HNT 表面的硅羟基发生反应, 使 HNT 结合在硅醇溶液内部。接着, PropS-SH/HNT-BTA 钝化剂形成 Fe-O-Si 键与黄铁矿表面结合, 形成一层致密的钝化膜。而 HNT 中封装的 BTA 则在复合主动型钝化膜被破坏后释放出来, 与黄铁矿发生反应生成 Fe-BTA 络合物, 对黄铁矿起到二次主动修复作用。这项工作为金属硫化物矿物钝化技术发展提供了新的思路。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42177231, 41573118)

第一作者简介: 李德健 (1996-), 硕士研究生, 研究方向: 环境功能材料. E-mail: 290179392@qq.com.

\*通信作者简介: 刘云 (1982-), 博士研究生导师, 研究方向: 环境矿物学, 环境功能材料. E-mail: liuyunscut@163.com

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 尾矿坝土壤真菌群落时空演化规律

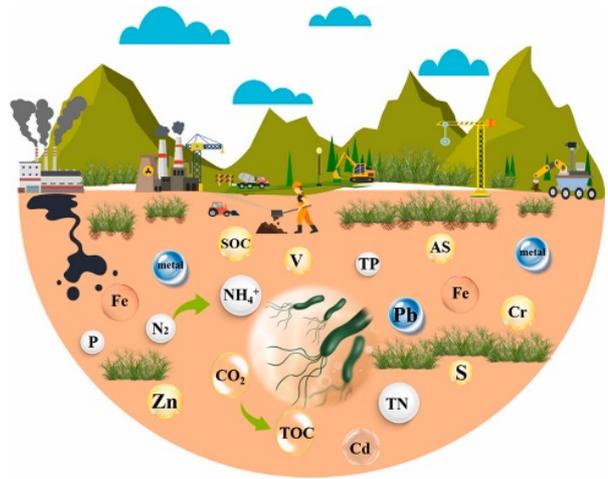
羊莹<sup>1</sup>, 黄艺<sup>1,2\*</sup>

1. 成都理工大学地球科学学院, 成都, 610059;

2. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059

植物修复能明显改变土壤中的真菌群落, 对土壤生态系统碳 (C) 和氮 (N) 循环产生显著影响。截止到目前为止, 在中国矿业用地累计占用和破坏面积已达 260 多万公顷。尾矿的产生是人为活动的结果, 在采矿, 搅拌和运输, 钢铁制造, 矿石加工、浓缩、金属冶炼和化工批处理对作业过程造成了大规模的、不可挽回的威胁。生态系统, 如水污染、土壤侵蚀、植被退化、生物多样性下降、地质灾害等尾矿坝倒塌、弃渣泄漏事件时有发生, 矿区附近的生态环境被大量污染。在较长的时间序列上土壤真菌群落与环境因子之间的关系仍然知之甚少。我们研究了近 50 年来尾矿库真菌土壤表层和根际土壤的群落结构演变。结果表明: 微生物群落多样性随时间序列的增加而增加。根际土壤中优势菌在类水平上属多孢菌 (20.86%)、蘑菇菌 (18.09%) 和节肢菌 (1.69%), 相对高于表土 (13.9%、2.65% 和 0.20%)。斯皮尔曼校正通过门水平分析, 检测微生物区系与土壤理化相关。土壤真菌群落结构与 pH、TP、SOC、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 密切相关。随着植物修复的进行, 真菌群落组成也受到影响。氮循环指标随时间的推移呈良好的线性相关关系。根际土壤氮循环 (TN, AN, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 以及 NO<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 各项指标远高于表层土壤, 且在 47 年的

黄茅草植物修复中土壤真菌群落丰度最高。铅 (Pb) 显示一种与小球菌门和被层菌门的相对丰度显著正相关。植物病原体的相对丰度, 根际土壤中木质腐生菌、粪便腐生菌和丛枝菌根随着黄茅草植物的修复呈上升趋势。真菌群落的多样性最高可能是由于大量的黄茅草凋落物回到地面上, 人类活动和周围牲畜对土壤真菌群落的干扰较大。土壤真菌群落的这种变化可能为今后 50 年黄茅草植物修复的生物治理提供理论支持。我们的研究提供了与土壤 C、N、P 和 S 循环以及矿区复杂植物-真菌-土壤系统的生态群落功能。



基金项目: 国家自然科学基金和国家水土污染的控制与联合修复环保开放基金项目 (41977289, GHBK-2020-017)

第一作者简介: 羊莹 (1993-), 职称: 博士研究生, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: 1015383759@qq.com

\*通信作者简介: 黄艺, 教授, 博士后。研究方向: 环境中微量元素的地球化学行为. E-mail: huangyi@cdut.cn.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 氧化石墨烯光催化与化学催化去污的反应机制

张文涛, 丁哲, 卢转红, 鄂正阳, 梁建军\*, 范桥辉\*

中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000

污染物的催化降解或低毒化被认为是解决环境问题的最有效和最具应用前景的方法之一。为了寻求更高效的催化性能, 探索更有效的反应途径是催化去污一直以来研究的热点。氧化石墨烯 (GO) 因其氧化基团能够有效调控碳骨架的能带结构, 导致良好的半导体性能, 因而被广泛用于光催化去污研究。同时, GO 表面的氧化基团和碳骨架缺陷也使其成为优良的化学催化剂。本研究中, 我们探索了 GO 作为光催化剂和化学催化剂氧化剧毒 As(III) 为低毒 As(V) 的反应活性, 并系统研究了其反应过程与机制。

首先, 我们通过高温还原的方法得到一系列不同还原度的 GO 用于模拟 GO 在环境中的不同赋存形态。在较低温度区间 (100~650°C), 随着热解温度的上升, GO 表面多种氧化基团依次逐渐减少 (基团降解顺序为: 醚键 > 羟基 > 羧基); 然而, 剩余氧化基团中—OH 和—COOH 的相对含量逐渐增加, 同时碳骨架共轭程度逐渐上升, 价带显著上升, 带隙变窄, 对入射光的利用率显著提高, 光响应电流逐渐增强,

进而导致它们对 As(III) 的光催化氧化能力逐渐增强。模拟实验表明, GO 的表面羟基和边缘羧基是光催化的最有效位点, 且反应途径主要为体系中产生的强氧化性·OH 实现 As(III) 的氧化。在较高热解温度时 (650~1000°C), 氧化基团的大量损失导致 GO 的光催化能力显著降低, 而醚键解离生成的缺陷和边缘结构增多, 并充当了化学催化的反应位点 (尤其具有高电子自旋极化的 Zigzag 边缘), 进而实现了黑暗条件下 As(III) 向 As(V) 的高效转化。电子顺磁共振 (EPR) 和自由基猝灭实验结果表明, 此时体系中的·OH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 充当了 As(III) 氧化的主要物种。GO (1000°C) 在经历 13 个氧化循环后其催化性能依旧保持, 证实缺陷和边缘位点引发的 GO 化学催化具有良好的稳定性。

由此, 本研究实现了在光照和黑暗条件下剧毒 As(III) 的高效低毒化, 揭示了 GO 在不同还原阶段的催化氧化机制, 为探究高效稳定且全天候去污的催化剂设计提供了新的思路。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21876172); 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划 (YSBR-017)

第一作者简介: 张文涛 (1989-), 博士研究生, 研究方向: 碳纳米材料的光催化研究. E-mail: gslzwtao@sina.com.

\*通信作者简介: 梁建军, 助理研究员, E-mail: liangjj@lzb.ac.cn; 范桥辉 研究员, E-mail: fanqh@lzb.ac.cn.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

### 3 种复合铁基钝化剂对黔西南高砷土壤的修复效果研究

吴梅<sup>1,2</sup>, 李社红<sup>1\*</sup>, 廖杰<sup>1,2</sup>, 杨启豪<sup>3</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 佛山市铁人环保科技有限公司, 佛山 528000

我国黔西南由于特殊的地质背景和矿产活动的影响, 导致区域存在严重的土壤砷污染风险(Xiao et al., 2004; 单晓燕, 2011), 因此亟须研发高效的土壤修复技术加以控制。本研究选择 3 种常用的市售复合铁基钝化剂对黔西南高砷土壤进行修复效果对比研究, 以期筛选出该区域土壤修复效果较好的复合铁基钝化剂, 为黔西南高砷土壤的修复和政府农业结构调整提供参考。

以黔西南某矿区耕地高砷土壤为研究对象进行水稻盆栽实验, 分析了 3 种市售复合铁基钝化剂(复合型铁基生物炭(A)、铁基生物炭(B)和铁基腐殖质酸钾(C)在不同用量(0.67g/kg、1.34 g/kg、2.68 g/kg、5.36 g/kg)下土壤有效态砷、土壤中砷的各种结合态以及水稻籽粒砷含量的变化, 结果表明:

1) 三种复合铁基钝化剂的施加可不同程度的提

高土壤 pH 和钝化土壤砷, 其中钝化剂 C 在 5.36 g/kg 施用量下效果最好。

2) 三种复合铁基钝化剂都是通过降低迁移性强的非专性吸附态、专性吸附态及无定形和弱结晶铁铝氧化物结合态砷百分比实现对土壤砷的钝化, 其中钝化剂 A 和 B 主要是向结晶铁铝氧化物结合态砷转变, C 处理主要向残渣态砷转变。

3) 三种复合铁基钝化剂均可显著抑制水稻籽粒对砷的累积, 水稻籽粒砷含量降低 19.2%~48.6%, 复合型铁基生物炭(A)效果最好, 然后依次是铁基腐殖质酸钾(C)、铁基生物炭(B), 其中 A 在 1.34 g/kg 的施用量下最佳。

4) 土壤砷钝化率不能完全表征水稻对砷的富集能力, 其不宜作为土壤砷修复的唯一考察指标, 因此土壤修复评估时应综合考虑土壤钝化率及水稻籽粒对砷累积的综合影响。

基金项目: 国家重点研发计划项目; 国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目(2018YFD0800602, U1612442)

第一作者简介: 吴梅(1996-), 硕士研究生, 研究方向: 土壤污染防治. E-mail: wumei@mail.gyig.ac.cn.

\*通信作者简介: 李社红(1973-), 博士, 研究员, 研究方向: 环境地球化学. Email: lishehong@vip.gyig.ac.cn.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 基于密度泛函理论计算对不同晶面黄铁矿表面氧化机理的研究

刘宸瑞, 曾帅, 刘云\*

湘潭大学环境与资源学院, 湘潭 411105

黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 是自然界中最常见的金属硫化矿物之一, 普遍存在于矿物岩石、尾矿堆及矿区土壤当中, 是一种天然的吸附剂和催化剂。然而由于  $\text{FeS}_2$  的广泛存在, 当其暴露在空气或水环境中时, 极易被周围环境中的氧化剂所氧化而最终形成酸性矿山废水 (AMD), 进而对周边水体及土壤造成严重且持久的污染。通常而言,  $\text{FeS}_2$  等金属硫化物矿物在自然界中会暴露不同的晶面, 不同的晶面特征不仅会改变  $\text{O}_2$  在界面处的成键特性和吸附配位模式, 还会影响界面处电荷的定向驱动和反应动力学, 从而不可避免地影响着  $\text{FeS}_2$  的氧化速率。据报道,  $\text{FeS}_2$  在自然界中一般存在 (210), (100) 和 (111) 几种常见的晶面。其中 (100) 晶面的表面能最低, 最为稳定, 而 (210) 晶面的表面能最高, 更容易与周围环境中氧化性物质发生反应 (何宏平等, 2019)。因此本文通过密度泛函理论 (DFT) 计算, 了解  $\text{O}_2$  在不同暴露主导晶面  $\text{FeS}_2$  表面的成键特性和吸附配位模式, 并结合化学浸取实验和表面分析技术手段探究  $\text{O}_2$  在  $\text{FeS}_2$  表面的氧化机制。本研究从熟悉不同暴露主导晶面  $\text{FeS}_2$  氧化产物的形成机制及规律出发, 对探索从源头

控制酸性矿山废水污染的方法以及拓展  $\text{FeS}_2$  作为功能材料的局域性提供科学依据。

本文主要选择 (210) 和 (100) 两种晶面进行分析, 结果显示, 不论是  $\text{FeS}_2$  的低能面还是高能面, 当  $\text{O}_2$  在其表面发生吸附时, 都是优先与表面的 Fe 原子发生相互作用; 但不同的是, 由于  $\text{FeS}_2$  (210) 表面暴露了配位数更低的 Fe 原子,  $\text{O}_2$  也会与之发生更为强烈的相互作用, 使得氧化进程相比于  $\text{FeS}_2$  (100) 来说更为快速, 且  $\text{O}_2$  的吸附会导致  $\text{FeS}_2$  (210) 表面部分结构出现重组现象而产生 Fe—O—O—Fe 键, 同时 S 原子也会由于电子状态发生改变而产生新物质。

化学浸取的结果显示,  $\text{FeS}_2$  (210) 比  $\text{FeS}_2$  (100) 的氧化速率提高了约 1.7 倍; 对含硫中间产物的检测显示, 晶面的不同也会引起各种连硫酸根产生步骤具有差异性; pH 的变化图则表明不论何种晶面, 在发生氧化反应时, 其产生  $\text{H}^+$  的步骤都是同步发生。在整个氧化反应过程中均使用 FT-IR、XPS 等表面分析技术对黄铁矿样品进行了表征与分析, 结果表明  $\text{FeS}_2$  (210) 由于存在 S 缺陷位, 相对于  $\text{FeS}_2$  (100) 会具有更多反应活性更高的 4 配位数 Fe, 导致其氧化反应速率更快。

基金项目: 国家自然科学基金 (42177231)

第一作者简介: 刘宸瑞 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 环境功能材料, E-mail: chenruiulqq@163.com.

\*通信作者简介: 刘云 (1982-), 教授, 研究方向: 矿山环境治理、环境功能材料, E-mail: liuyunscut@163.com.

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 天津某铬污染场地潜在生态危害及风险评估

刘瑜<sup>1,2\*</sup>, 胡羽成<sup>2</sup>, 李银<sup>2,3</sup>

1. 天津大学 地球系统科学学院 表层地球系统科学研究院, 天津 300072;

2. 天津市水利科学研究院, 天津 300061;

3. 陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 西安 710075

为探明天津某铬工业废弃铬渣堆对周边土壤环境及人体健康的影响, 采用单因子污染指数法、潜在生态危害指数法以及暴露评估模型对该污染场地土壤铬的污染程度、生态危害及健康风险进行了评估。结果表明, 表层土壤的铬污染最严重, 铬的浓度随土壤深度增加而降低。不同土地利用类型的土壤污染程度表现为工业用地 > 居住用地 > 农业用地。工业用地 0~6 m 深度土壤均遭受六价铬重度污染, 潜在生态危害很强, 1 m 深度土壤为强危害,

2~4 m 为中等危害。表层土壤六价铬对暴露成人具有明显非致癌危害及显著致癌风险, 经三种暴露途径摄入污染土壤中的六价铬的非致癌危害均大于 1, 其中皮肤接触途径危害最高。基于非致癌危害商及致癌风险的六价铬控制值, 建设性提出该污染场地表层土壤六价铬的修复目标值  $4.15\text{E-}01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。研究成果旨在为该区域土壤污染治理和修复提供科学依据, 也为同类型污染场地的生态危害及风险评估提供借鉴。

表 1 三种暴露途径摄入六价铬的健康风险及控制值

暴露途径	非致癌暴露量 ( $\text{kg 土壤}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ 体重}\cdot\text{d}^{-1}$ )	致癌暴露量 ( $\text{kg 土壤}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ 体重}\cdot\text{d}^{-1}$ )	六价铬的非致 癌危害商	六价铬的致癌 风险	基于非致癌危害商 的六价铬控制值	基于致癌风险的六 价铬控制值
经口摄入	1.06E-06	3.71E-07	1.29E+00	1.36E-04		
皮肤接触	6.00E-08	2.30E-08	2.93E+00	3.37E-04	2.42E+02	4.15E-01
吸入土壤	1.02E-08	3.53E-09	1.65E+00	9.59E-05		

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41807386); 天津市水务局科技计划项目 (KY2014-03)

\*第一作者及通信作者简介: 刘瑜 (1986-), 讲师, 研究方向: 污染物的迁移转化及水土环境污染控制研究. E-mail: liuyu2017@tju.edu.cn.

• 专题 21: 矿山环境污染与修复 •

# 石煤矿区重金属污染特征及钒的资源回收初探

晏波<sup>1\*</sup>, 黄祖率<sup>2</sup>, 陈涛<sup>1</sup>

1. 华南师范大学环境学院, 广州 510006;  
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

钒(V)是重要的战略金属之一,广泛应用于冶金、化工、医学和新能源等行业,我国V产量超过7万t/年,占世界V产量的57%。石煤是我国特有的含V资源,储量约618.8亿吨,V总量可达1.18亿吨,约占我国V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>总储量的87%,主要分布于湖南、湖北、广西等地。随着含V产品需求量的增长,石煤提V是我国V资源开发的重要发展方向,然而石煤中V的品位普遍偏低,V含量高于1.0%的石煤仅占2.8%,V含量低于0.5%的石煤约占60%以上,导致石煤资源的开采与利用规模小、效率低、污染重。

土壤中高水平的V对动植物和微生物产生负面影响,过量的V通过食物链富集到人体可导致肾脏,肝脏,脾,骨骼和白细胞形态和功能性病变,V已被公认为与Hg、Pb、As属同一类别的危险污染物,土壤V污染已经成为一个新兴的世界性环境问题。石煤的开采与利用导致V、Cd等重金属污染物的释放,前期系统采集了石煤矿区废石及周边土壤样品,综合矿物解离分析(MLA)和土壤中V、Cd、Cu、Zn、Ni

等重金属含量与存在形态的分析,初步探究石煤风化过程中重金属迁移转化机制;采用单因子指数、地质积累指数、内梅罗综合污染指数等方法评价了矿区重金属污染特征与环境健康风险;重点结合空间插值法和PMF受体模型,对矿区污染土壤中金属的来源进行了识别和量化,以为石煤矿区土壤金属污染的评估及防治提供有效的信息;同时,探索了矿区周边土壤中V的污染特征及其对微生物群落的影响与相互作用,初步探讨了V胁迫土壤中土著微生物对V(+5)的还原修复潜力。

针对石煤中V含量低、提取难度大的问题,在系统分析石煤矿物组成及V的赋存状态基础上,开发了石煤中低品位V回收的MnO<sub>2</sub>氧化浸出工艺,确定了石煤提V的最佳工艺条件为:31% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、3% MnO<sub>2</sub>、浸出温度90℃、浸出时间7.9h,V浸出率可达89.3%,浸出动力学研究结果显示,浸出速率受颗粒表面化学反应控制,表观活化能为55.62 kJ/mol。

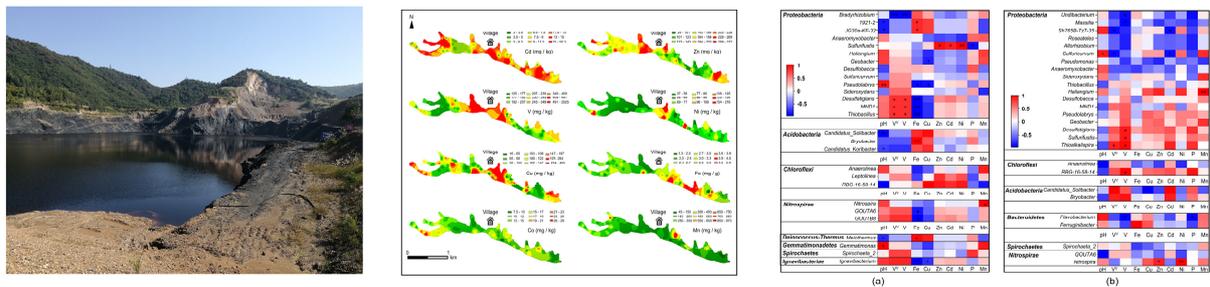


图 1 某石煤矿区土壤重金属污染特征及微生物群落结构

基金项目: 国家自然科学基金(No.U1901218, 42230717)

第一作者简介: 晏波 (1980-), 教授, 研究方向: 固废的环保治理、污染修复与资源综合利用理论及技术研究. E-mail: bo.yan@m.scnu.edu.cn

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## AMD 富集物厌氧硫还原耦合锑转化行为研究

周雨行<sup>1</sup>, 刘红昌<sup>1,2\*</sup>, 谢培<sup>1</sup>, 王灿<sup>1</sup>, 刘悦<sup>1</sup>, 聂珍媛<sup>1,2</sup>, 夏金兰<sup>1,2\*</sup>

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙, 410083;
2. 中南大学 生物冶金教育部重点实验室, 长沙, 410083

由于采矿等工业活动的不断增加, 重金属污染问题受到越来越多的重视, 其中酸性矿坑废水 (AMD) 环境中的锑 (Sb) 污染也引起越来越多的关注。Sb 在自然环境中常与砷 (As) 共存, 其毒性和一些地球化学行为也与 As 类似。但是目前有关 Sb 的微生物转化研究仍然不多, 微生物作用下 Sb 的相关赋存形态特征以及微生物转化作用机制等各方面的研究都不如 As 的相关研究全面, 因此十分有必要开展对 Sb 的微生物转化相关研究。在本研究工作中, 我们以 AMD 富集物为出发菌群构建硫还原体系, 在测定作用过程中溶液理化性质和锑硫元素含量的基础上, 进一步利用傅里叶红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜-能谱分析 (SEM-EDS)、X 射线

衍射 (XRD)、Raman 光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 等谱学和显微分析手段研究厌氧条件下微生物硫还原耦合 Sb(III) 转化行为。其主要发现如下: (1) Sb(III) 对 AMD 富集物中群落结构有显著影响, 对部分菌生长产生明显抑制作用, 微生物硫还原反应也受到明显抑制; (2) Sb(III) 导致不同实验体系中 AMD 富集物的胞外产物发生变化, 但生物膜中未发现 Sb, 说明 AMD 富集物可能通过硫还原反应的中间产物影响 Sb 的转化, 而与微生物转化作用无关; (3) Sb(III) 存在条件下 AMD 富集物对单质硫利用过程中以  $S_n^{2-}$  为主, 并且产生少量  $Sb_2S_3$  和大量  $Sb_2S_5$  沉淀。这些结果表明体系中微生物硫还原与 Sb(III) 的转化存在耦合关系。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: No. 51774342, 41802038)

第一作者简介: 周雨行 (1993-), 女, 博士研究生, 研究方向: 环境表型组学. E-mail: yuhangzhou@csu.edu.cn

\*通信作者简介: 刘红昌, 副教授, 研究方向: 生物冶金、地质微生物学. Email: hchliu2050@csu.edu.cn; 夏金兰, 教授, 研究方向: 资源、能源和环境微生物技术. Email: jlxia@csu.edu.cn

• 专题 21: 矿山环境污染与修复 •

## 嗜酸微生物与辉锑矿相互作用过程中锑/硫形态转化及分子机制研究

王灿<sup>1</sup>, 刘红昌<sup>1,2\*</sup>, 周雨行<sup>1</sup>, 刘悦<sup>1</sup>, 聂珍媛<sup>1,2</sup>, 夏金兰<sup>1,2\*</sup>

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙, 410083;  
2. 中南大学 生物冶金教育部重点实验室, 长沙, 410083

锑 (antimony, Sb) 是一种毒性很强的类金属元素, 已成为全球性、新型污染物。我国是世界上锑矿资源最丰富的国家, 锑矿开采和冶炼提取造成矿区土壤和水源严重的锑污染。辉锑矿 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) 是锑矿中的主要存在形式, 多与黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ )、砷黄铁矿 ( $\text{FeAsS}$ ) 等共生。含锑矿物通过一系列化学或者生物化学反应转化为可溶性锑化合物, 释放到环境中导致严重的锑污染, 其中嗜酸微生物-硫化矿相互作用是加速含锑矿物分解和转化的重要因素。弄清楚嗜酸微生物-辉锑矿作用过程中锑/硫形态转化机制对了解硫化锑矿区锑的释放规律以及发展锑污染治理和修复技术具有重要的理论指导意义。

本研究首先从湖南锡矿山土壤、沉积物和表层水样取样, 分析了锡矿山锑矿区微生物多样性, 发现除变形菌门和蓝细菌外, 嗜酸菌也是主要类群之一; 微生物群落分布与环境因素的相关性分析表明其与 pH、ORP 等取样点理化性质以及 C、S、Fe、As、Sb 等元素形态与含量分布密切相关。采用模拟 AMD 环

境的自制生物反应器对嗜酸铁硫代谢功能微生物进行了富集培养, 获得了组成和性能相对稳定的富集培养物。进一步针对富集的嗜酸铁硫代谢功能微生物以及典型中温嗜酸菌嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 分别与辉锑矿进行相互作用, 发现嗜酸微生物对辉锑矿的溶解具有显著促进作用, 经过嗜酸微生物的作用辉锑矿中不溶性 Sb(III) 释放到溶液体系中并被氧化为溶解态 Sb(V), 并进一步基于多组学技术分析了作用过程中微生物群落结构变化以及 *A. ferrooxidans* 主要功能基因变化特征。在 *A. ferrooxidans*-辉锑矿作用体系中, 加入辉锑矿典型共生矿物黄铁矿或砷黄铁矿后, 细菌的适应期明显减短且  $\text{Fe}^{3+}$  高效促进锑的释放与硫的氧化, Sb 的氧化速率明显提高; 对于含砷黄铁矿的作用体系, 砷的存在可能促进了锑氧化相关基因的表达。上述研究初步揭示了辉锑矿在嗜酸菌作用下的溶解特征和锑/硫形态转化规律及相关分子机制, 为锑污染治理及修复提供了相关理论支撑。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: No. 41830318, 51861135305, 41802038)

第一作者简介: 王灿 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 微生物-矿物相互作用, 环境微生物组学. E-mail: can\_wang@csu.edu.cn

\*通信作者简介: 刘红昌, 副教授, 研究方向: 生物冶金、地质微生物学. Email: hchliu2050@csu.edu.cn; 夏金兰, 教授, 研究方向: 资源、能源和环境微生物技术. Email: jlxia@csu.edu.cn

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 锡矿山锑矿区地上-地下生态系统的相互作用及微生物对锑的生态响应

王红梅<sup>1,2\*</sup>, 王纬琦<sup>2</sup>, 邬梦晓俊<sup>2</sup>, 王宇鑫<sup>2</sup>, 李旻<sup>2</sup>, 鲁小璐<sup>2</sup>, 伍燕梅<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430078;

2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078

锡矿山是世界上最大的锑矿, 由于开采历史长, 矿区周围的土壤、河流、沉积物以及水体等受到了严重污染。矿区土壤-地表水-地下水构成了立体的生态系统, 地表水、地下水以及微生物的相互作用导致锑的形态、价态、毒性、迁移性等发生改变, 从而影响锑的环境地球化学行为, 因此探讨矿区地上-地下生态系统的相互作用以及微生物对锑的生态响应能揭示锑在环境中的迁移转化规律及影响因素, 进而为锑的污染治理提供参考。通过对矿区土壤、地下水的系统采样、微生物分离筛选、微生物与辉锑矿和锑矿石的相互作用、高通量测序、转录组分析等手段, 发现 1) 土壤中 Sb 浓度和 pH 是微生物群落结构的重要因子(细菌和真菌), 而 C/N 和含水率对真菌也存在较大影响。矿区土壤耐锑的真菌主要与锑的抗性和植物促生有关, 而耐锑细菌则主要与锑和硫的氧化有关。2) 好氧条件下, 细菌以及细菌群落可以通过改

变环境的 pH, 导致矿区主要含锑矿物辉锑矿的溶解以及锑的释放, 进而将释放的三价锑氧化成五价锑。而转录组的结果显示, 在锑存在的情况下, 与细菌四型分泌系统有关的蛋白显著上调, 暗示着四型分泌系统可能在锑的抗性以及锑氧化中起着重要作用。这为揭示细菌与锑相互作用的分子机制提供了新的视角。3) 暴雨事件引起地表水的快速补给会减弱锑对地下水微生物群落的影响, 且使微生物相互作用减弱, 网络稳定性降低。这为从地表水和地下水的相互作用的角度认识地下水微生物群落及功能的动态变化提供了新的认识; 4) 矿区地下水中细菌群落中的丰富类群和稀有类群对锑具有差异响应。锑对微生物群落中的稀有类群影响更大, 丰富类群受硝态氮影响, 而稀有类群则受  $\text{HCO}_3^-$  的影响。稀有类群充当着共生网络中的关键类群, 且主要与锑浓度和 pH 有关, 高浓度锑会增强稀有类群对硫、氮和铁的氧化作用。

• 专题 21: 矿山环境污染与修复 •

## 广西某选冶尾矿风化剖面上重金属迁移规律与水—矿反应机理研究

李巍巍, 张贺, 赵茜, 苟文贤, 郭超, 方舟, 蔡元峰\*

南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023

采矿、冶炼活动形成的尾矿土壤中常存在大量含重金属的硫化物矿物, 土壤水与硫化物反应产生含有锌、镉、铅、铀等重金属的酸性矿山排水 (AMD), 并持续向周围环境排放。本研究选取中国广西某废弃尾矿的几个典型风化剖面, 期望查明重金属迁移过程, 并在此基础上进一步探究金属硫化物在风化过程中的水—矿物反应机理。X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析表明, 剖面上主要原生矿物为石英、方解石、伊利石、高岭石、黄铁矿、闪锌矿、毒砂, 主要次生矿物为石膏、针铁矿、纤铁矿和黄钾铁矾等。此外, 尾矿中还存在少量的黄铜矿、方铅矿、磁黄铁矿等原生硫化物, 以及四水锌矾和水绿矾等次生硫酸盐。值得关注的是, 硫化物矿物以黄铁矿含量最高。通过全岩溶样 ICP-MS 测试分析重金属的含量, 尾矿中砷、铀、铅、铜的含量分别为 11952.7、8989.6、5707.7、295.722 mg/kg, 是该地区的主要污染元素。同时, 这四种重金属的富集系数 (EC) 均大于 10 且污染指数 (PI) 均大于 3。需要指出的是, Cd 的平均含量为 70.9 mg/kg, 不是很高, 但其富集系数达到 788, 污染指数为 236, 也是引起污染的重要元素。上述重金属含量在剖面上呈现出由浅部向深部上升的趋势。从  $\text{CaCl}_2$ 、EDTA 和稀  $\text{HNO}_3$  的提取结果来看, Cd、Zn 和 Cu 的提取率比较大, 更容易被浸出和迁移, 表明其生物有效性强于其他重金属。采用配备能谱仪 (EDS) 的扫描电镜和电子探针 (EMPA) 进行单矿物化学分析, 结果表明上述 5 种主要污染重金属主要存在于含砷黄铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿等原生硫化物矿物中。此外, 扫描电镜形态观察和化学风化指数 (CIA) 计算表明, 在剖面上风化程度普遍从浅部向深部降低, 以及黄铁矿在垂直于表面和断裂面的方向上发生了较强烈风化

作用。本研究明确了尾矿中重金属的来源, 初步阐明了重金属释放过程中水—矿反应机理, 可为重金属污染场地土壤的修复提供了进一步的理论指导。

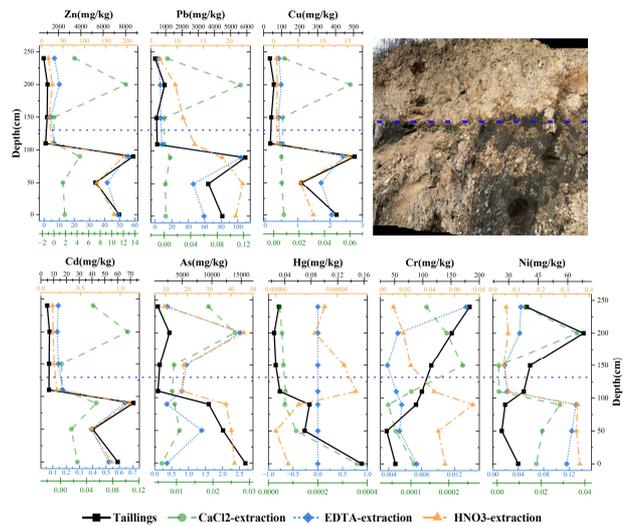


图 1 N 剖面垂直方向上土壤重金属总含量和提取态含量。

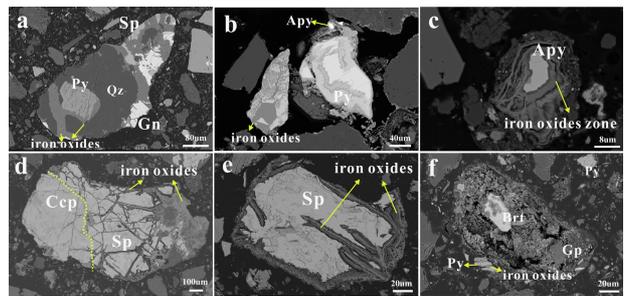


图 2 水—矿物反应典型示例 (a~f 的样品位于 N-01、D-03、M-07、M-10、M-10 和 N-01 层; Py, 黄铁矿; Qz, 石英; Gn, 方铅矿; Sp, 闪锌矿; Apy, 毒砂; Ccp, 黄铜矿; Brt, 重晶石; Gp, 石膏)。

基金项目: 场地土壤多金属污染长效稳定修复功能材料制备——课题一: 场地土壤多金属化学形态、迁移特性及微观反应机理 (2020YFC1808001)

第一作者简介: 李巍巍 (1996-), 硕士研究生, 研究方向: 环境矿物学。E-mail: mg20290006@smail.nju.edu.cn

\*通信作者简介: 蔡元峰 (1971-), 教授, 博士生导师, 研究方向: 矿物晶体化学、实验矿物学和成因矿物学。E-mail: caiyf@nju.edu.cn

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 微生物持续分泌漆酶-秸秆氧化体系去除 As(III)

蔡小男, 薛超\*, 陈祖亮\*

福建师范大学 环境与资源学院, 福州 350117

砷(As)主要存在于矿物和风化岩石中, 并作为与采矿和冶炼有关砷化物存在。与采矿和冶炼有关砷化物。大多数可溶性 As 化合物可以通过径流进入地表水, 并渗入地下水。相比而言, As(III)的毒性最高, 因此 As(III)的污染控制技术的开发对矿区周围水环境具有重要意义。目前, 微生物转化 As(III)的技术主要围绕生物矿化以及胞内氧化、甲基化实现, 但转化效率等问题也制约其在矿山修复中的应用。酶催化是效率较高的处理手段, 漆酶作为一种典型的胞外氧化酶, 已被成功用于去除水中的大量有机污染物, 证实了酶解反应可能为处理新兴污染物提供了一种潜在的替代方法。但漆酶氧化 As(III)的报道较少, 而

且漆酶氧化 As(III)后会失活, 不具有持续性。因此, 开发可持续分泌漆酶氧化 As(III)的处理系统对提升现实需求, 意义中法。因此, 我们利用可分泌漆酶的丛毛单胞菌, 结合稻杆构建了一套微生物自分泌漆酶氧化系统, 该系统中的稻杆既可作为漆酶诱导剂, 也可作为菌体碳源和吸附剂。从而实现了 As(III)的同步氧化与脱除。研究结果表明: As(III)被部分氧化为 As(V), 部分 As(III)吸附在稻草表面。As(III)去除过程中均有羟基、胺基和酰胺基参与。稻杆被漆酶瓦解后吸附性能显著提高, 而且类腐殖酸也参与了与 As(III)的相互作用。这些研究结果证实该系统的除砷有效性, 为开发新型微生物除砷技术提供了新的视角。

基金项目: 国家自然科学基金(52004067)

第一作者简介: 蔡小男(1999-), 硕士研究生, 研究方向: 矿区污染生物修复。

\*通信作者简介: 薛超(1986-), 副教授, 研究方向: 矿区污染修复技术开发. E-mail: xuechao1986@163.com

## · 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 绿色合成纳米铁去除矿山废水中 Sb(III/V): 吸附和氧化

李恒<sup>1</sup>, 金晓英<sup>\*1,2</sup>, 陈祖亮<sup>\*1,2</sup>1. 福建师范大学环境与资源学院, 福州 350117;  
2. 福建省污染控制与资源循环利用重点实验室, 福州 350117

锑 (Sb) 是一种已知的致癌物, 其中 Sb (III) 的毒性是 Sb (V) 的 10 倍, 而且更容易破坏人类红细胞并导致癌症。矿山废水中锑的浓度往往高达 3.58 至 29.4 mg L<sup>-1</sup>, 远远高于地表水环境质量标准 (20 μg L<sup>-1</sup>)。废水中的锑通过水体排放也可以转移到植物、动物和人体内, 对矿区生态环境安全产生严重危害。因此, 迫切需要开发环保的修复技术来去除废水中的锑。近年来, 铁基纳米材料在废水处理中的应用因其高反应性和大表面而引起了相当大的关注, 其中铁基纳米材料已被广泛用于去除重金属和有机污染物。利用植物提取液绿色合成纳米铁克服了物理化学合成法的缺陷, 避免有毒有害化学药剂的使用, 降低生产成本, 操作简单, 具有高反应性、稳定性、

环境经济友好性而备受关注。本研究利用桉树叶提取物制备的植物合成铁纳米颗粒 (Fe NPs), 通过吸附和氧化机制同时去除 Sb (III) 和 Sb (V), 对 Sb (III) 和 Sb (V) 的去除效率分别为 100 和 97.7%。利用 x 射线光电子能谱 (XPS)、离子色谱-原子荧光光谱 (IC-AFS) 和电化学分析证实, Sb (III) 被 Fe (III) 氧化到铁表面, 而扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱 (EDS) 表明, Sb (III) 和 Sb (V) 均被吸附在 Fe NPs 上。Sb (III) 和 Sb (V) 的吸附均最适合 Langmuir 吸附模型, r<sup>2</sup> 分别为 0.999 和 0.989, 均遵循伪二级动力学, r<sup>2</sup> 分别为 0.999 和 0.981。此外, 由于球内配合物的形成, Sb (III) 的吸附速率快于 Sb (V) 的吸附速率, 也比 Fe-O 的吸附速度快。

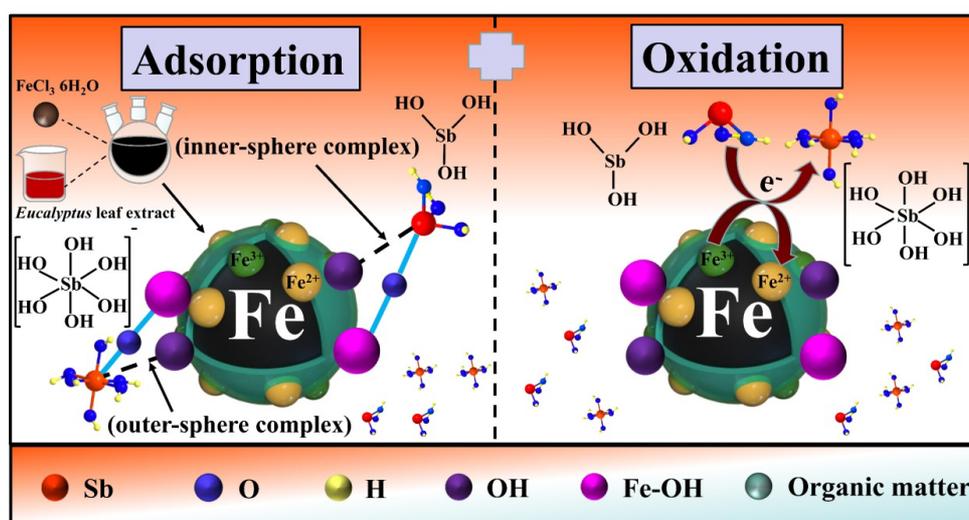


图 1 绿色合成 Fe NPs 同时去除 Sb(III)和 Sb(V)的吸附氧化机制

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 52174158)

第一作者简介: 李恒 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 重金属污染控制技术

\*通信作者简介: 金晓英 (1977-), 女, 教授, 研究方向: 绿色纳米材料合成及水污染控制. E-mail: xyjin@fjnu.edu.cn

陈祖亮 (1959-), 男, 教授, 研究方向: 矿区污染修复技术. E-mail: zlchen@fjnu.edu.cn

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 不同铁基复合材料对 AMD 中重金属的吸附性能研究

傅渝然<sup>1</sup>, 安丽<sup>1</sup>, 张亚辉<sup>1</sup>, 张瑞雪<sup>1,2\*</sup>

1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025;

2. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025

煤矿经开采和废弃后, 硫化矿物在空气、水和细菌的共同作用下, 会产生含有不同重金属的酸性矿山排水 (AMD), 对环境及生态系统造成严重污染和破坏。AMD 中复合重金属污染的治理仍是当前亟需解决的一大难题, 吸附法对低浓度的重金属具备良好的去除效果, 且吸附剂原料来源广泛、靶向性强。因此, 开发绿色高效的新型吸附剂对酸性废水中重金属污染物的吸附去除具有重要现实意义。本研究旨在采用不同改性方法制备铁基复合材料, 探究其对 AMD 中重金属的吸附性能。

【材料制备】①以生物质玉米秸秆为原料制备生物炭, 通过共沉淀法制备针铁矿改性生物炭复合材料, 并以海藻酸钠作为粘合剂将粉末状材料颗粒化进行连续流的动态吸附柱实验; ②以 AMD 污泥 (主要成分为铁氧化物) 为载体, 通过共沉淀制备锰氧化物负载 AMD 污泥 (MnOx@AMDs); ③以 AMD 污泥为骨料, 玉米秸秆为还原剂, 膨润土为载体, 采用物理改性法制备 AMD 污泥复合材料。

【研究结果】(1) 粉末状针铁矿改性生物炭复合材料在投加量为 1g/L, pH=5(±0.1)的条件下对 Cu(II)

的吸附效果最佳, 吸附量为 70.67 mg/g; 而颗粒材料在 pH=5(±0.1)时显示出对 Cu(II)的最大吸附容量为 74.19 mg/g。相比粉末状复合材料, 颗粒状复合材料对 Cu(II)的吸附具有更大优势。此外, 在颗粒材料吸附 Cu(II)的动态连续流柱实验中, 其 Thomas 模型计算出最大吸附量达 117.68mg/g。(2) 锰氧化物负载 AMD 污泥复合材料可有效去除废水中 Sb(V), 在投加量为 0.5g/L, pH=3 (±0.1)的条件下对 Sb(V)的吸附效果最佳, 其最大吸附量可达 155.12mg/g。锰氧化物的负载促进了材料中无定型铁氧化物的生成, 更有利于 Sb(V)的去除。(3) 物理改性 AMD 污泥复合材料在投加量为 0.5g/L, pH=3 (±0.1)的条件下对 As(V)的吸附效果最佳, 最大吸附容量为 164.5mg/g, 比原始 AMD 污泥提高了 4.4 倍。

【研究结论】不同改性铁基复合材料对水中重金属均有良好的吸附去除效果, 但低 pH 更有利于复合材料对 AMD 中 As(V)和 Sb(V)的吸附, 较高 pH 有利于对 Cu(II)的吸附。以上研究结果可为废水中不同重金属的吸附去除提供基础数据参考。

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1805300)

第一作者简介: 傅渝然 (1998-), 硕士研究生, 研究方向: 矿山水污染治理. E-mail: fuyuran0923@163.com

\*通信作者简介: 张瑞雪 (1979-), 教授, 研究方向: 水污染控制理论与技术. E-mail: zhangxuer7908@126.com

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 不同浓度黄铁矿对嗜酸微生物-辉锑矿相互作用的影响研究

聂珍媛<sup>1,2</sup>, 王艺蓉<sup>1</sup>, 刘红昌<sup>1,2\*</sup>, 陈璐<sup>1</sup>, 陈豪<sup>1</sup>, 夏金兰<sup>1,2\*</sup>

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙, 410083;

2. 中南大学 生物冶金教育部重点实验室, 长沙, 410083

大规模的锑矿开采活动释放出极高浓度的生物毒性锑, 已成为一个严重的全球性环境问题。辉锑矿( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )是最重要的锑矿之一, 是锑(Sb)的主要天然来源。黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )通常与辉锑矿共生, 能产生活性氧(ROS)有效氧化 Sb(III)。金属硫化矿与嗜酸微生物相互作用涉及微生物-矿物-空气-溶液间的多相界面作用, 伴随着矿物的分解和次生矿物的生成、铁硫等元素形态转化、微生物群落结构与功能演替以及溶液理化参数的复杂变化及交互效应, 对锑的赋存形态和分布将产生重要影响。本研究针对典型锑矿辉锑矿及典型含铁矿物黄铁矿-嗜酸微生物相互作用过程中铁硫氧化还原和锑赋存形态的关联性, 研究不同浓度黄铁矿对辉锑矿-嗜酸微生物相互作用的影响, 对解析锑矿区锑的迁移转化和环境归趋具有重要意义。

首先从典型硫化矿区(湖南锡矿山、贵州半坡锑矿)采集酸性矿山废水(AMD)和沉积物, 通过柱状生物反应器富集嗜酸铁硫代谢功能相关微生物, 在添加辉锑矿体系下进行微生物的富集培养。进一步外加不同浓度(0、2、5、10、20g/L)的黄铁矿, 在测定作用体系理化性质和铁锑离子浓度的基础上, 基于

扫描电镜-能谱、X射线衍射(XRD)、Raman光谱、X射线光电子能谱(XPS)等多种谱学和显微手段以及16S rRNA测序分析了固体残渣的形貌、物相组成和元素形态以及微生物群落结构等的变化规律, 主要发现如下:(1)在黄铁矿添加量为10g/L和20g/L时, 嗜酸微生物的生长较为良好, 且嗜酸微生物明显促进了辉锑矿的溶解。(2)在黄铁矿添加量为10g/L的有菌体系中, 辉锑矿残渣表面发生了氧化且氧化程度高于其他体系, 残渣表面的锑主要以 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的形态存在。(3)微生物群落门水平丰度最高的为变形菌门, 变形菌的主要纲为Gamma-变形菌纲(Gamma-Proteobacteria), 是铁硫氧化细菌的最主要分类之一, 对促进环境中重金属的转化归趋有重要意义。(4)微生物群落属水平丰度最高的为嗜酸硫杆菌属(*Acidithiobacillus*), 其具有不同的铁硫氧化功能, 是酸性矿山环境及冶金过程的代表性优势属; 在黄铁矿添加量为10g/L的体系中, *Ferrimicrobium*属显著多于其它体系。上述研究揭示了辉锑矿在嗜酸微生物和黄铁矿作用下的溶解特征和锑形态转化规律, 对于锑矿区锑的迁移转化和环境归趋提供了相关理论支撑。

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: No. 41830318, 51861135305)

第一作者简介: 聂珍媛(1963-), 女, 教授级高工, 研究方向: 微生物-矿物相互作用. E-mail: zynie@csu.edu.cn

\*通信作者简介: 刘红昌, 副教授, 研究方向: 生物冶金、地质微生物学. Email: hchliu2050@csu.edu.cn; 夏金兰, 教授, 研究方向: 资源、能源和环境微生物技术. Email: jlxia@csu.edu.cn

· 专题 21: 矿山环境污染与修复 ·

## 微生物矿化在酸性矿山废水修复中的应用

陈滨文<sup>1,2</sup>, 袁永强<sup>1,2\*</sup>, 吴攀<sup>1,2</sup>, 冯传平<sup>3</sup>, 王诗忠<sup>4,5</sup>

1. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 资源与环境工程学院, 贵州大学, 贵阳 550025;
2. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025;
3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 10083;
4. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275;
5. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室中山大学, 广州 510275

在矿山开发中,暴露于地表的含硫矿物的氧化会产生酸性矿山废水(AMD)。AMD的pH通常低至4以下,富含高浓度重(类)金属离子和硫酸根离子,若直排,会对周边生态系统造成严重的破坏,直接危害人类的健康。AMD产生量极大,据统计,我国每年产生的AMD高达12-15亿m<sup>3</sup>,污染隐患较多,AMD危害是矿业开发面临的最严重的环境问题之一。随着2020年《国家绿色矿山建设规范》(征求意见稿)国家标准的实施,对矿山开发提出更高的要求,因此寻求一种经济、高效的AMD治理途径迫在眉睫。

AMD处理常用的有中和沉淀法、硫化沉淀法和微生物法。中和沉淀法即向AMD中投加石灰石、石灰、石灰石-石灰等中和剂提高废水pH值,同时将重金属离子转化为氢氧化物或碳酸盐沉淀去除;硫化沉淀法即向AMD中投加硫化剂(如Na<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>S)使AMD中重金属离子以难溶硫化物形式去除。虽然,上述两种方法效率高,处理后出水水质较好,但药品需量大,污泥量多、易造成二次污染。鉴于此,人们把目光转向微生物法,其中利用微生物将重金属离子转化为固体矿物的生物矿化法日益受到青睐(周立祥, 2017)。

微生物矿化治理AMD主要基于以下机制:(1)通过微生物矿物的吸附作用同步去除AMD中的重(类)金属离子。如在嗜酸性氧化亚铁硫杆菌

(*A.ferrooxidans*)的促进作用下,AMD中的溶解性Fe<sup>3+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>发生水解反应,原位生成施氏矿物或黄钾铁矾等高铁硫次生矿物。其中施氏矿物对As(III)有很强的专性吸附能力,最大吸附容量可达165.73 mg/g(王威等, 2020)。(2)含氧阴离子通过嵌入方式进入施氏矿物内部而去除。如CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等可交换施氏矿物结构中更多比例的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,形成含Cr(VI)施氏矿物,同时提高对其它重金属的去除能力(Wang, et al. 2021)。(3)以金属硫化物沉淀形式去除。即在厌氧环境下,利用硫酸盐还原菌(SRB)将AMD中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>还原为S<sup>2-</sup>,然后与水中的重金属离子反应生成硫化物沉淀。如Le Pape等(2017)研究发现,利用SRB法可将AMD中的Zn全部以硫化矿物的形式去除,但SRB只能在pH不低于4.2的条件下起作用。

微生物矿化处理AMD的潜力很大,但生物成矿作用是一种复杂而广泛的固液相之间的生物无机物理化学过程,矿物的生成会受到pH、温度、离子浓度等制约。如何将室内模拟的研究成果更高效的应用到AMD场地中,设计更加合理的工艺流程也是一个不变的课题。在未来可以利用同位素示踪, DNA 指纹技术, XAFS, XPS 和显微技术等先进手段来探究相关矿物的形成机理,在微观层面揭示矿物形成过程及其对AMD重金属离子去除机制,相关研究也可丰富对铁、硫等元素生物地球化学循环的认知。

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1805300)、国家自然科学基金项目(4173073)、贵州大学自然科学专项(特岗)科研基金项目(贵大特岗合字(2022)22号)、贵州大学实验室开放项目(SYSKF2023-055)

第一作者简介:陈滨文(2000),男,硕士研究生,研究方向:酸性矿山废水治理研究. E-mail: czwczw1d6@163.com

\*通信作者简介:袁永强(1982)、教授、微生物-矿物相互作用、矿山环境生态修复研究 E-mail: yqyuan@gzu.edu.cn