

矿山生态修复及市政污泥稳定化产物应用潜力

陈思思,董 滨*,徐祖信 (同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要: 对矿山土地的破坏、污染与危害进行了调研和回顾,详细介绍了矿山土地的物理修复、化学修复和植物修复技术,以及含硫矿山所特需的酸性矿山废水(AMD)原位阻断技术,分析其优缺点及使用条件.研究得出矿山土地生态修复技术的选择依据,通过一系列技术阻断污染,修复与改良表层土壤后建立植被,最终实现生态修复.指出提供足够的、符合需求的植物生长基质是矿山土地生态系统修复的关键要素.进一步提出符合标准要求的市政污泥稳定化产物具有替换客土、预防 AMD 产生、阻断矿山重金属污染、为矿山土地补充维持植物生长所必需的养分、强化矿山土地保水保肥的作用.同时,对于我国目前待修复的矿山面积,市政污泥稳定化产物施用在时间维度上具有长期的可持续性.因此,市政污泥稳定化产物在矿山土地生态修复的应用上具有潜力和优势.

关键词: 矿山; 生态修复; 修复技术; 污泥稳定化产物; 应用潜力

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)12-5734-14

Mine land ecological restoration and application potential of sewage sludge stabilization products. CHEN Si-si, DONG Bin*, XU Zu-xin (College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2022,42(12): 5734~5747

Abstract: This paper investigates and reviews the damage, pollution and hazards of mine lands, and then introduces the physical restoration, chemical restoration and phytoremediation technologies for mine lands in detail, as well as the *in-situ* treatment technology for acid mine drainage (AMD) in sulfur-bearing mines. The advantages and disadvantages as well as the application scenarios of these technologies are also investigated. From this, the basis for the selection of ecological restoration technologies for mine lands is summarized. That is, after the application of a series of technologies to eliminate pollution, the vegetation should be planted for the restoration and improvement of topsoil. It is pointed out that providing sufficient suitable covering matrix is the key to mine land ecosystem restoration. It is further proposed that the sludge stabilization products have huge potential for replacing foreign soils, preventing the generation of AMD, eliminating heavy metal pollution from mines, providing nutrients necessary for plant growth, and strengthening the water and fertilizer retention of mine lands. Moreover, the application of sludge stabilization products in the current rehabilitation of mine areas in China is sustainable in the long run. Therefore, sludge stabilization products have huge potential and advantages in the ecological remediation applications of mine lands.

Key words: mine; ecological restoration; restoration technologies; sewage sludge stabilization products; application potential

矿产资源是国民经济的重要组成部分,但矿产资源的开采形成了大面积的工程扰动区,占用、破坏了大量土地,2001~2011 年累积面积从 560665hm² 增加至 2812735hm²,2012 年矿业转向绿色发展后,2017 年降至 2607489hm²,仍然高达我国国土面积的 2.7‰.这些矿山土地的生态环境毁坏严重,滑坡、泥石流等自然灾害频发.除如上普遍影响之外,黄铁矿、煤矿、金矿等含硫矿山经采矿后还会不断产生含有大量硫酸盐和重金属离子的酸性矿山废水(AMD).AMD 会持久性的影响环境,尤其是土壤、水资源和水生群落,甚至在极端条件下,其中的重金属会进入到食物链中,威胁动物、植物和人类健康^[1].因此,对矿山土地的生态修复,尤其含硫矿山 AMD 的阻断,刻不容缓.

矿山土地生态修复耗资巨大,尤其是含硫矿山中 AMD 的产生具备长期性,且其迁移性较大,会形成大面积的环境污染,控制和阻断过程格外困难,且治理成本高昂.如北美废弃矿山修复中仅 AMD 治理这一项的成本就高达 10 亿美元;澳大利亚作为世界主要的矿产出口国,仅 2015 年这一年矿业开采产生的 AMD 就污染了大约 21500km² 的土地,治理废弃矿场耗费超过 5 亿美元^[2].2008 年以来,我国每年在矿山环境恢复治理上投入的资金(包括地方财政和企业投入)逐年攀升,从 44.09 亿人民币提升至 2017

收稿日期: 2022-05-16

基金项目: 中国工程院院地合作项目(2021-SH-XY-2);国家重点研发计划项目(2021YFC3200704)

* 责任作者, 研究员, dongbin@tongji.edu.cn

年的 139.92 亿人民币^[3]。可见, 矿山修复对环境和经济也造成了较大影响。对已有矿山修复技术的总结、对新技术的探讨, 是未来实际应用时节约修复成本、修复矿山生态环境的必要途径。

本文描述了矿山土地的破坏、污染和危害; 重点归纳了矿山生态修复研究进展, 包括矿山土地修复技术如物理修复、化学修复和植物修复技术, 和含硫矿山(硫矿、煤矿、金属矿等)所特需的 AMD 原位阻断(预防)技术, 讨论其机制、优势和劣势; 总结指出覆盖基质是矿山土地生态修复的关键要素, 由此进一步探讨污泥稳定化产物应用于矿山土地生态修复的潜力, 为矿山土地生态修复提供详实的技术总结, 为污泥与矿山生态修复的协同处置提供新思路。

1 矿山土地的破坏、污染与危害

土壤污染、水土流失、粉尘污染、生态系统破坏是所有矿山面临的共同问题^[1]。氮(N)、磷(P)和钾(K)是土壤中维持植物生长所必需的养分, 几乎所有开采后的矿山土壤都缺乏 N, 许多还缺乏 P 以及一些微量元素; 同时, 开采后的矿山土壤质地通常较硬, 粒径范围从沙子到粘土不等, 其中较粗的部分通常缓冲能力差, 缺乏有机质和养分, 持水能力低, 极易干旱缺水。这些土地很难维持种子发芽和幼苗生长, 因此很难恢复植被^[4]。尤其, 含硫矿山(硫矿、煤矿、金属矿等)开采后, 其土壤重金属和 AMD 污染的产生可能会持续几个世纪^[5], 污染时间持久、污染面积广、修复难度大, 成为当前矿山修复的研究重点, 也是本文所关注的重点。不同含硫矿山矿区及周边的水体化学成分如表 1 所示, 结果表明, 这些含硫矿区土壤及附近水体大都受到酸(pH 值小于 3)、硫酸盐(大部分为 1000~1000mg/L)和金属离子(包括典型有毒有害重金属 Cd、Cr、As、Cu、Zn、Ni)的污染, 且不同矿区的地质环境不同, 水体中矿物质含量和水溶性金属离子浓度存在较大差异。

这些污染会严重影响矿山周围的地表水和土壤及环境, 危害生态系统的微生物、植物和动物, 并且, 这些污染一旦经食物链进入人体, 将会对人类健康造成严重的危害。重金属会影响植物根际的呼吸作用、水分和养分吸收, 并抑制细胞的有丝分裂^[6]; 抑制土壤中的酶如超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化

物酶(POD)和过氧化氢酶(CAT)的活性, 破坏细胞膜, 使叶绿素含量和光合速率降低, 从而危及植物的生长^[7]; 导致种子发芽率降低、生长迟缓、产量下降、叶片变黄、开花时间延迟, 并可能导致植物死亡^[8]。同时, 重金属离子可替代其他金属离子, 在生物细胞表面或内部与蛋白质、核酸、多糖等大分子物质结合, 导致多种代谢紊乱, 对生物体造成严重危害。重金属在动物和人类体内的过度积累会导致多种疾病, 如癌症(Cr、Ni)、生殖障碍(Cd、Hg、Ni、Zn)、肾功能受损(Cd、Cr、Hg、Ni、Pb)、骨质疏松症(Cd)、生长迟缓和贫血(Cd)^[9]。

较低的 pH 值会进一步增加重金属的溶解度, 低 pH 值和高重金属含量会导致植物生长障碍, 即产生生物毒性, 这两个因素可能会产生协同效应, 通常是矿山土壤植物恢复生长的最大限制因素^[10]。土壤 pH 值对重金属溶解和对植物毒性的影响表现在土壤中 Cd 和 Zn 的浓度随着土壤 pH 值的降低而增加, 从而增加了植物对重金属的吸收^[11]。酸化除了导致土壤中重金属浓度升高外, 还会导致土壤中铝离子的活化, 诱发铝中毒, 当土壤 pH 值<5.5 时, 土壤中含有氧化铝和氢氧化物的层状硅酸盐矿物与酸反应形成 Al^{3+} , 植物根尖对 Al^{3+} 的毒性非常敏感, 可以在微摩尔水平抑制根系生长, 导致作物减产和森林退化^[4]。

含有硫酸盐的废水排放到水体会造成很大程度的污染, 主要体现在三个方面^[12]。首先是可能加速水体中甲基汞的产生, 若水体中含有汞离子, 硫酸盐进入水体后产生大量的硫离子, 这些硫离子非常容易与汞离子发生反应形成硫汞络合物, 进而慢慢转化为甲基汞。甲基汞是比汞离子毒性更高的一种剧毒性金属有机化合物, 对周围的生态环境和动植物的生长带来极大的隐患。其次是会改变水体原有生态调节功能, 高浓度硫酸盐污水在进入水体后, 若处于厌氧环境, 硫酸盐将被还原生成硫化氢。硫化氢具有非常强的毒性, 可能导致微生物、鱼类、藻类等的死亡和灭绝, 使水体丧失其所具备的生态调节功能。最后是会造成本体中大量金属微量元素的流失, SO_4^{2-} 转化成 S^{2-} 后会和水中的金属离子发生化合反应产生硫化物的沉淀, 使水体中水生植物的必要金属微量元素快速流失, 抑制了水生植物的生长, 最终导致了水体中的生态平衡遭受破坏。

表 1 不同含硫矿山矿区土地和附近河流水体组成成分(mg/L)

Table 1 Composition of land and nearby river water in different sulfur-bearing mines (mg/L)

采样区域	pH 值	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	Fe	Mn	Cd	Cr	As	Zn	Cu	Al	Ni	文献
澳大利亚,金铜矿区	2.7	464.0	1280.0	830.0	13.8	-	13600.0	253.0	71.3	-	-	-	22.0	44.5	780.0	-	[13]
澳大利亚,银矿区	2.7	547.0	590.0	-	-	-	3499	564	58.0	-	-	-	145.0	58.0	472.0	-	[14]
澳大利亚,金矿区	3.7	534.3	2265.0	647.8	6.2	14.6	17430	16.7	161.5	0.2	0.1	-	48.9	77.3	-	1.5	[15]
澳大利亚,煤矿区	2.6	191.0	50.5	-	-	-	1527.0	162.0	2.0	-	-	-	2.7	0.08	80.8	1.0	[16]
印度,煤矿区	2.4	181.3	115.0	580.0	105.0	2.6	3615.0	255.6	18.2	0.05	0.1	-	5.0	1.4	34.6	11.1	[17]
印度,煤铜矿区	2.6	-	59.0	-	-	-	1622.0	49.0	13.3	-	-	-	7.2	0.3	-	3.4	[18]
巴西,金矿区	1.3	347.0	-	18.6	6.4	36.0	18.2	467	2575.0	-	-	14.9	82.0	95.7	445.0	102.0	[19]
巴西,煤矿区	2.7	186.9	88.0	9.6	-	211.9	2520.0	1703.0	42.0	-	0.5	0.2	11.2	-	71.0	-	[20]
古巴,硫磺矿区	2.6	557.0	416.0	31.5	9.8	-	2589.0	253.0	21.3	0.07	-	-	165.0	0.03	4.8	-	[21]
西班牙,煤矿区	5.2	114.0	33.0	20.6	4.4	4.2	580.0	34.1	4.2	-	-	0.5	-	-	13.4	-	[22]
西班牙,黄铁矿区	2.7	170.0	182.0	23.5	19.5	-	3919.5	927.5	5.0	0.1	0.03	0.5	26.0	18.0	147.5	-	[23]
西班牙,铅锌矿区	3.0	250.0	255.0	-	5.0	-	3430.0	275.0	18.0	-	-	0.5	440.0	5.0	100.0	-	[24]
西班牙,黄铁矿区	2.0	154.0	127.0	1951.0	-	-	1817.0	1141.0	5.0	398.0	17.0	2041.0	78.0	82.0	251.0	147.0	[25]
美国,金矿区	3.9	15.0	8.2	-	2.2	-	100.7	4.6	1.2	-	-	-	0.1	0.07	-	0.05	[26]
南非,金煤矿区	3.1	498.0	428.0	84.0	-	-	-	2135.0	30.0	-	-	-	6.9	-	245.0	3.7	[27]
韩国,煤矿区	3.3	1070.0	272.0	14.0	9.0	-	1950.0	186.0	13.0	-	-	-	-	-	-	-	[28]
智利,铜矿区	3.5	185.9	-	-	-	117.3	4671	1.1	72.0	-	-	-	44.7	531.2	382.6	-	[29]
俄罗斯,金矿区	2.1	630.0	420.0	22.0	6.2	-	27000	8600	18.0	3.4	3.2	1300.0	140.0	32.0	520.0	4.8	[30]
韩国,金铅锌矿区附近溪流	3.3	-	-	-	-	-	1940.0	45.0	41.0	-	-	-	38.0	-	18.0	-	[31]
韩国,煤矿区附近溪流	2.6	23.7	27.7	-	-	-	5046.9	311.1	4.8	-	-	-	-	-	337.6	-	[32]
澳大利亚,赤铅矿区附近河流	2.3	-	-	-	-	-	720.0	810.0	-	-	1.2	2.5	12.0	2.7	-	-	[33]
中国,稀土矿区附近河流	3.6	242.0	99.2	37.0	20.7	189.0	2128.0	16.2	5.3	-	-	-	-	-	10.8	-	[34]
中国,稀土矿区附近河流	7.8	194.0	119.0	475.0	20.6	435.0	1296.0	0.1	0.8	-	-	-	-	-	0.03	-	[34]
意大利,铁铜矿区附近溪流	2.8	333.0	801.0	41.3	0.2	-	-	775.0	-	-	-	-	26.0	154.0	210.0	5.8	[35]
西班牙,黄铁矿区附近河流	3.1	112.6	94.0	26.6	3.2	23.6	1204.0	23.5	13.7	0.1	-	0.07	24.2	7.6	-	-	[36]
巴西,硫化矿区附近河流	3.0	-	-	-	-	-	1583.1	219.1	13.6	-	-	-	10.3	9.1	-	-	[37]
葡萄牙,铜矿坑湖	2.4	-	-	-	-	-	3100.0	497.0	-	-	-	-	107.0	49.0	-	-	[38]
葡萄牙,黄铁矿区附近湖泊	3.0	-	-	-	-	105.5	4837.5	18.5	125.5	0.2	-	-	71.5	9.0	24.2	0.1	[39]

2 矿山土地生态修复技术

矿山土地修复可用技术很多,但由于矿山污染复杂、呈现复合污染的联合效应,且不同矿区污染程度、土壤性质、气候条件各异,使矿山土地生态修复技术的选择需要因地制宜,难以具备普适性.对于一般的矿山土地修复,依据修复原理可分为物理修复、化学修复和植物修复技术.而对于含硫矿山而言,土壤中 AMD 的原位阻断是其修复过程的首要且特殊的环节,需先对 AMD 进行阻断,再酌情选择上述的修复技术进行后续的修复.

2.1 物理修复

物理修复是利用物理技术提高矿山土质量以减轻负面影响或使土壤适合植物生长的方法之一,主要包括表土覆盖和深耕翻土,其主要目的是为了 解决土地植被破坏、土壤不再具备植物生长所需要的各种条件,如营养元素含量低、土壤保水保肥能力差等问题.表土覆盖技术常用于严重污染的矿山土地,而对于轻度污染的区域适合采用深耕翻土的措施.

2.1.1 表土覆盖 在矿山土地表面覆盖一层新的未受污染的土壤,不仅可以起到固定裸露矿山、防止自然灾害的作用,还可以为植物的生长创造条件.表层土壤是当地物种的重要种子库,它可为植被恢复

提供重要的种子来源,研究表明表土种子库能提供 60%的矿山恢复物种,且经 3a 恢复,这一比例可上升至 70%^[40].同时,表土还可保证植物所修复土壤的高质量,包括良好的土壤结构、更高的养分含量和水容量、更多的养分循环微生物和其他微生物群落;在没有进行表土覆盖的矿山中,生物多样性的恢复受到抑制,短期内很难得到生态恢复^[4].

表土覆盖深度是表土覆盖生态修复效果的重要因素和普遍关注的研究问题.覆土过厚会增加工作量,覆土过浅则效果不佳.研究表明,地表覆盖 10cm 可使植物恢复覆盖率从 20%提高到 75%,30cm 可达 90%,但对植物密度没有显著影响^[40].覆盖露天煤矿时,研究 4 个深度(15、30、45 和 60cm)发现,薄层表土(15cm)足以在 5a 后建立牧场植被.这说明,从植被恢复来看,表土覆盖不需要太厚,10~15cm 即可达到较好的效果^[41].同时,覆土深度的选择还应考虑要恢复的植被类型,草本植物的根系较浅,所需土壤深度低于木本植物.表土覆盖对植被的改善效果是显而易见的,因此应将表土在采矿前挖掘并放置在一边,用于覆盖采矿后的裸露矿山和尾矿,在无法保留表土时,则需从其他区域外运客土,以满足覆盖基质的需求.

表土覆盖也存在如下的问题:(1)表土和矿山土地之间存在屏障,阻碍根冠的发育^[4];(2)矿山开采时间长,原有表土中良好的结构和养分丧失,重新覆盖后难以维持植物生长^[42];(3)客土覆盖耗能高、成本高;(4)坡度较陡时表土覆盖由于质地不连续容易发生滑坡;(5)矿山中的盐分和重金属等有害物质可能通过毛细作用上升到覆盖土层,继续对生态造成危害^[43].

2.1.2 深耕翻土 对于污染较轻的矿山土地,为了改变矿山开采导致的土质变硬,增加土壤渗透性,翻耕土壤是较为简单的措施,这可大幅降低修复的成本.深耕可增加土壤的孔隙度和容重,促进植物的呼吸作用,有研究表明,污染较轻时,经恢复的矿山土壤其作物产量与耕作深度呈线性相关,相关性超过 99%^[44],此时深耕即能达成修复的目标.但污染较重时,深耕对其他污染(如 pH 值、重金属和盐度等)的修复有限,则需要应用其他的技术.

物理修复广泛适用于各种不同类型的污染矿山以及尾矿区域.然而表土覆盖不具有长期有效性,

污染物仍然存在,表层土壤在冲刷下流失会使其再次暴露;深耕翻土仅适用于深层土壤污染较轻的矿山土地,适用范围有限.

2.2 化学修复

化学修复主要包含固定化/稳定化技术和土壤淋洗技术,其主要目的是为了解决土壤重金属污染导致生态环境风险高的问题.固定化/稳定化技术的主要目的是降低矿山土壤中重金属的迁移性和有效性,土壤淋洗技术的主要目的是去除矿山土壤中的重金属.

2.2.1 固定化/稳定化技术 土壤中重金属的迁移性和有效性与其在土壤中的形态有关.Tessier 五步提取法普遍用于评估重金属的形态和浸出性,包括可交换态、酸溶态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态,这五态依次越往后可浸出性、迁移性、生物有效性越低^[45].固定化/稳定化技术通过固化试剂促进重金属从可交换态或酸溶态向铁锰氧化态、有机结合态和残渣态的形态转变,从而降低重金属对土壤植物和微生物的毒性,达到修复目的.

固定化/稳定化的关键是选择合适的稳定剂.一方面,试剂本身不含重金属或重金属含量很低,施用于土地不会带来二次污染;另一方面,还需具有较高的性价比,即稳定剂成本合理,与重金属的结合力高,对重金属的固定化效果显著,产品稳定.目前常用的稳定剂有石灰、粉煤灰等碱性材料;磷灰石、羟基磷灰石、磷酸二氢钙等磷酸盐材料;粘土矿物材料,如天然和合成沸石、膨润土和海泡石;金属氧化物材料;生物污泥、秸秆、农家肥和原材料;以及生物炭和其他有机材料和复合试剂.表 2 为不同类型的稳定剂及其与相应重金属种类的作用机制.

2.2.2 土壤淋洗技术 土壤淋洗技术主要是指利用化学萃取剂从矿山土壤中分离或去除污染物,并将其浓缩到萃取剂中,达到修复目的.常用的重金属萃取剂包括无机酸如硝酸或盐酸,无机盐如硝酸铁、氯化钙等,有机酸如柠檬酸,螯合剂如 EDTA 或 DTPA,其中 EDTA 是近年来研究最多的典型萃取剂之一,与其他螯合剂相比,EDTA 在土壤中被微生物降解的速率低、与重金属的络合能力高^[4].有研究对含有 Pb/Zn 和 Cu 的尾矿土进行了淋溶试验,用 0.05mol/L EDTA 洗涤样品,当提取液体积为土壤体积的 2 倍时,EDTA 对 Cu 尾矿中

Cd、Zn、Cu 和 Pb 的去除率分别为 61.3%、42.9%、41.1%和 42.1%，Pb/Zn 尾矿中的去除率分别为 46.6%、45.4%、40.3%和 27.3%，且在酸性条件下萃取重金属更合适^[46]。

与物理修复技术相比，化学修复技术可在短时间内去除或固定重金属，但其需要添加大量的化学

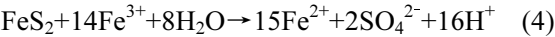
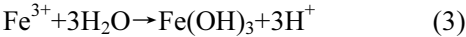
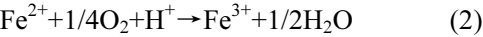
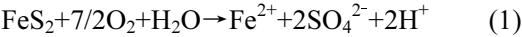
试剂，对环境的侵入性高，有向环境带来二次污染的风险，可能导致土壤理化性质发生变化，使生物活性下降、土壤退化，不利于矿山后续的生态可持续修复。尤其，固定化/稳定化技术只是改变了重金属的形式，金属元素仍留在土壤中，当土壤理化性质发生变化时可能被重新激活，导致污染。

表 2 矿山土地修复中不同类型的稳定剂及其作用机制^[4]
Table 2 Different types of stabilizers and their action mechanisms in mine land restoration

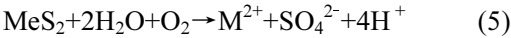
稳定剂类型	稳定剂	重金属	作用机制
无机物	碱性材料	石灰、赤泥、粉煤灰等	Cd, Pb, Hg, Cr, Ni, Zn 改善 pH 值,形成不溶性重金属化合物沉淀
	磷酸盐	磷酸氢二铵、磷灰石、羟基磷灰石等	Pb, Cd, Cu, Zn 形成稳定的重金属磷酸盐矿物;表面吸附
	黏土矿物	膨润土、凹凸棒石、海泡石、沸石等	Pb, Zn, Cd, Hg 高比表面积、吸附和离子交换能力
	金属氧化物	Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、MnO ₂ 等	As, Cr, Cd, Zn 氧化还原
有机物	自然有机材料	堆肥产物、畜禽粪便等	Zn, Mn, Cu, Fe 吸附、络合或螯合
		生物炭	As, Cr, Pb, Cu, Zn, Cd, Ni 高比表面积和离子交换能力
混合物	无机-有机材料	粉煤灰+稻草、蒙脱石+鸡粪、沸石+堆肥	Cd, Cu, Pb, Zn, As, Ni 调节土壤 pH 值、吸附和沉淀
	无机-无机材料	不同溶解度的磷酸盐化合物,磷酸盐+碱性物质	Cd, Cu, Pb, Zn, As, Ni 提高土壤 pH 值、吸附、络合、螯合和沉淀

2.3 含硫矿山 AMD 原位阻断技术

AMD 是由矿物中的金属硫化物在氧气、水和微生物(*Thiobacillus thiooxidans*, 氧化硫硫杆菌; *Thiobacillus ferrooxidans*, 氧化亚铁硫杆菌等)的存在下氧化产生的。其主要反应如方程式(1)~(4)所示^[5]。在氧气、水和微生物存在的情况下，黄铁矿氧化会产生溶解性亚铁离子(Fe²⁺)、硫酸根离子(SO₄²⁻)和氢离子(H⁺)(方程(1));在氧气充足的条件下，Fe²⁺被氧化为 Fe³⁺(方程(2))，生成氢氧化铁(Fe(OH)₃)沉淀(方程(3))；较高浓度的 Fe³⁺又可作为氧化剂，加速黄铁矿氧化生成更多 Fe²⁺，Fe²⁺又被氧气氧化成 Fe³⁺。方程式(2)、(4)是一个连续的循环，直到黄铁矿或 Fe³⁺被耗尽为止。



其他金属硫化物在水、氧气和微生物的作用下或随着黄铁矿的溶解也逐渐暴露于氧化环境中，通过氧化分解释放出过量的金属离子，如式(5)：



对含硫矿山 AMD 原位阻断的目的是解决 AMD 长期产生带来的土壤酸化、重金属溢流污染，导致植被恢复困难，生态环境风险高的问题。减少矿物中金属硫化物与水和空气的接触或抑制微生物

活性可以大幅度减少 AMD 的产生、降低 AMD 的酸度和重金属浓度，从而减少污染^[47]。基于这个原理，可以通过杀菌剂、隔氧层(干式和湿式覆盖)和表面钝化(如有机钝化、硅烷基涂层、微囊化和载体微囊化技术)来阻断 AMD 的产生，如表 3 所示^[48]。

2.3.1 杀菌剂 微生物通过加速 Fe³⁺转化在促进 AMD 的形成中起重要作用，因此可以通过消除或抑制微生物活性以抑制 AMD 的生成^[48]。嗜酸性粒细胞是增强和维持 AMD 生成的细菌，它们在强酸性条件下(pH<3)生长旺盛，但胞内需要维持近中性环境(6.5~7.0)才能存活，这种中性环境主要通过限制质子经细胞膜进入细胞来实现^[49]。以往研究表明，十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和有机酸等杀菌剂可让质子自由进入细菌细胞膜，在低浓度下即可破坏酶功能，在高浓度下则会导致细胞死亡。有研究从酸性煤矿废弃物中分离出了氧化亚铁硫杆菌，并采用 SDS 抑制氧化亚铁硫杆菌的生物活性，发现 Fe²⁺的浓度从 8.9g/L 下降到 6.8g/L，证实 SDS 抑制了 AMD 的产生^[50]。也有研究发现，呋喃酮 C-30 可抑制微生物细胞外聚合物(EPS)的产生和生物膜的形成，并显着下调生物膜相关基因的表达，将尾矿浸出液的 pH 值从 2 提高到 6，使 Ni²⁺和 Cu²⁺的浓度分别降低 60.7%和 82.3%^[51]。总体而言，杀菌剂可以快速杀灭氧化亚铁硫杆菌等微生物，抑制或延

缓 AMD 的产生,但它们易被雨水冲刷、须反复使用以保持其有效性,同时也会杀灭其他有益微生物,破坏原生态环境,甚至增加出现耐药微生物的风险,因此其应用受限。

2.3.2 隔氧层 隔氧层是使用最广泛的 AMD 预防技术,采用非产酸物质或碱性材料覆盖潜在产酸物质,最大限度地减少水、氧气通过岩石孔隙扩散与硫化物矿物接触,从而减少氧化、酸化。两种覆盖类型包括干式覆盖和湿式覆盖。

干式覆盖。第一类是无机材料,利用无机矿物或工业碱性副产物作为低渗透保护层覆盖废石或尾矿表面,通过毛细管屏障效应降低水和氧气的渗透率,使水和氧气(硫化物氧化的两个基本条件)的传递受限,以减少 AMD 的生成^[47]。早期主要采用压实粘土和土工合成粘土作为覆盖材料。近年来,随着循环经济的发展,大量工业废渣(粉煤灰、底灰、水泥窑灰、绿液渣等)也被用作覆盖材料。研究表明粉煤灰、石灰和绿液渣这三种碱性工业副产物用作覆盖材料时不仅可提高渗滤液的 pH 值,还持续降低了大多数重金属的迁移率^[52]。另一类是有机材料,含碳化合物的分解过程中会消耗大量的氧气,营造低氧环境,抑制 AMD 的产生。研究表明污泥和粉煤灰作为覆盖材料可抑制尾矿氧化^[53],且有 500d 和 4d 的现场试验验证了土壤-污泥混合物可被用作有效的覆盖材料^[54]。干式覆盖材料来源广泛,施工简单,防水隔氧性能优良等优点,但覆盖后经雨水冲刷、冰冻或植物生长都将受到一定程度的破坏。

湿式覆盖。由于氧气在水中的扩散速度($1.90 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)远低于空气($1.98 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$),水被广泛用作隔氧层^[55]。在澳大利亚塔斯马尼亚尾矿池,南部暴露在空气中的 FeS_2 颗粒被中度氧化(硫化物蚀变指数为 0.6),而北部由水覆盖 30 年之久的 FeS_2 颗粒氧化程度较低(硫化物蚀变指数为 0~0.1),这表明湿式覆盖可以有效抑制 FeS_2 氧化并减少 AMD 的产生^[56]。湿式覆盖技术对减少 AMD 产生十分有效,但它对地理和水文条件要求较高,成本较高,也需要对堤坝进行维护,其较高的污水泄漏风险限制了其大规模应用,尤其是在山洪和地震等极端自然灾害频发的地段。

2.3.3 表面钝化 有机钝化。硫化矿物表面形成有机疏水涂层,减少硫化矿物与水和氧的接触面积,从

而减少硫化矿物的氧化,从而抑制 AMD 的生成。天然有机物包括草酸、木质素和腐殖酸等,合成有机物包括磷脂、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基三胺(TETA)和三亚乙基三胺二硫代氨基甲酸钠(DTC-TATA)等,可以在硫化物矿物表面形成疏水涂层^[57-58],限制 AMD 的生成。但这些都是实验室的研究结果,在自然条件下的适用性和稳定性尚不清楚。此外,TETA 和 DTC-TETA 也有生物毒性,长期使用会对环境产生不利影响。

硅烷基涂料。硅烷基涂料由无机硅原子和有机官能团($\text{CH}_3\text{O}-$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$)组成。无机组分具有良好的耐久性和附着力,有机组分有助于维持聚合物涂层的柔韧性、抗裂性和相容性^[48]。四乙氧基硅烷(TEOS)和 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷(PropS-SH)等材料可以形成疏水涂层,有效抑制黄铁矿氧化,防止 AMD 的生成^[58]。研究表明,基于 TEOS 和正丙基三甲氧基硅烷(NPS)的涂层可分别将黄铁矿的化学氧化降低 59%和 96%(以 Fe 释放计),黄铁矿的生物氧化分别降低 69%和 95%,归因于在黄铁矿表面形成了密集的 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键网络,限制了氧气、水和细菌的渗透^[59]。硅烷基涂料具有耐酸、耐高温的特点,但其钝化涂层多为溶胶-凝胶,必须在高温(50°C 以上)下固化才能达到致密的涂层,且大多数使用甲醇或乙醇作为钝化剂的溶剂,成本高、具有安全风险。

微胶囊化。通过各种对涂层剂包括磷灰石、氧化镁、高锰酸钾,氧化剂包括过氧化氢、次氯酸钠,缓冲剂包括醋酸钠的利用,在黄铁矿表面形成氢氧化铁涂层,可以抑制黄铁矿氧化,减少 AMD 的生成,由此开发一种微胶囊化技术^[57-58]。但磷酸盐有可能导致水体富营养化,过氧化氢在储存和使用过程中存在较大风险^[60]。此外,这些涂层稳定时间短,一旦被冲刷或磨损消失,AMD 就会重新产生,且这些钝化剂是非选择性的,无法特异性的识别金属硫化物。

载体微囊化。为了特异性的识别、钝化矿物中的黄铁矿,提高效率、避免试剂浪费,提出了载体微囊化技术,通过使用氧化还原敏感的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 和 Ti^{4+} -邻苯二甲酸盐复合物在矿物上形成保护涂层来抑制黄铁矿氧化^[47,61]。这些络合物在硫化物矿物表面选择性氧化和分解,不溶性金属(类)离子迅速释放,沉淀在硫化物矿物表面,形成金属-羟基疏水

涂层.载体微囊化技术可特异性识别尾矿或废石中的金属硫化物矿物,包覆硫化矿物的表面,抑制硫化物矿物的氧化和重金属的释放,具有良好的应用前景^[62].在各种金属-儿茶酚盐配合物中,Ti-儿茶酚盐

形成了具有优异耐酸性的稳定涂层,但足够厚的钝化膜需要相当长的时间(约 14 天)才能生长;Fe-儿茶酚盐可在 2 天内形成涂层,但其稳定性低于 Ti 基涂层^[64].

表 3 含硫矿山土壤 AMD 的原位阻断技术^[48]
Table 3 In situ blocking technology of AMD in sulfur-bearing mine soil

技术	采用的材料	特点	优点	缺点	文献
杀菌剂	SDS,SDBS,有机酸	消除或抑制微生物活动	抑制微生物活性,减少 AMD 的形成	不能永久抑制微生物活性,需要反复添加	[48,50,51]
干式覆盖	粘土,碱性工业废料,土壤,污泥,有机材料	将覆盖细料覆盖在矿山废弃物上	隔离氧和水,抑制 AMD 的形成	可能增强某些重金属的溶解度	[52-54]
湿式覆盖	水	将尾矿淹没在水中	隔离氧和水,抑制 AMD 的形成	不适用于干旱地区,成本高	[56]
有机钝化	DETA,TETA,DTC-TATA,腐殖质	在硫化矿物上形成疏水涂层	疏水涂层抑制矿物质和水的相互作用	长期稳定性不明确	[57-58]
硅烷基涂层	TEOS, PropS-SH	在硫化矿物上形成疏水涂层	结合无机组分的耐久性和吸附性,有机组分的柔韧性、抗裂性和相容性	对硫化矿的选择性低,成本高	[47,58-59]
微胶囊化	涂层剂:磷灰石、氧化镁、高锰酸钾 氧化剂:过氧化氢,次氯酸钠 缓冲区:醋酸钠	形成氢氧化铁、磷酸铁等无机涂层	隔离氧,抑制 AMD 的形成	过量的磷酸盐会导致水体富营养化,过氧化氢难以储存和处理	[57-58,60]
载体微囊化	金属离子:Al ³⁺ ,Fe ³⁺ ,Ti ⁴⁺ ,Si ⁴⁺ 有机载体:儿茶酚等	金属氧化物在硫化矿物上选择性形成	氧化还原敏感金属和邻苯二酚等有机化合物可针对硫化矿物形成表面保护层	长期稳定性不明确	[61,63,67]

2.4 植物修复

植物修复是在恢复矿山植被的同时利用植物的特定功能修复受某些重金属污染的土壤,改善土壤的理化性质、提高土壤肥力等.但是,经物理或者化学修复,尤其是含硫矿山 AMD 原位阻断后的矿山土壤,往往也存在营养不良、盐碱化等问题,直接种植植物很难存活.当这些情况存在时,进行植物修复前需向矿山土壤中添加土壤改良剂或补充种植客土来改善矿山土壤的物理、化学和生物特性,以成功建立植被^[65].研究表明,磷酸盐基肥料(提供 P)以及生物质废弃物如有机肥(改善土壤特性、保水能力和营养水平)是典型的土壤改良剂,可以促进植被的快速生长^[4].

种植超富集植物可用于修复矿山中受重金属污染的土壤.超富集植物是指从土壤中过量富集重金属并能将其转移到地上部,对重金属的吸收量超过一般植物 100 倍以上的植物,其中 Cd 为 100mg/kg, Co、Cu、Ni、As 和 Se 为 1000mg/kg, Zn 和 Mn 为 10,000mg/kg,且其生长不受金属毒性的明显影响^[66].如粉叶蕨、大叶井口边草、长叶甘草蕨,以及狭眼凤

尾蕨和琉球凤尾蕨等均能富集砷^[67].目前已发现 400 多种超富集植物,但多种超富集植物体型小、不利于机械化收获;有些生长缓慢、对重金属富集具有特异性,修复土壤需要很长时间,因此,研究重点逐渐偏向采用高生长速率和生物产量、但非过度累积重金属的植物来修复受污染的土壤^[4].甘蔗(*Saccharum spp.*)在世界范围内被认为是一种高生物量的作物,研究表明甘蔗有利于矿山土地中重金属的稳定,大部分重金属残留在根部,且其甘蔗渣和果汁中的重金属仅占总含量的 0.6%~3%,不影响其高值化产物^[50].随着基因技术的发展,研究者们开始研究通过使用转基因植物来提高植物对重金属的耐受性和积累,并产生大量的生物质.使用基因工程技术将重金属抗性基因片段(ScYCF1)引入杨树植物,与非转基因植物相比,转基因杨树植物生长增强、根系更加丰满、毒性症状较少,且能够富集大量的 Cd、Zn 和 Pb^[68].

先锋植物是指在恶劣环境下仍能正常生长的植物.种植生长快、适应性强、抗逆性好的先锋植物,可以在物理结构差、肥力贫瘠的矿山土地上达到良

好的植被修复效果。朱佳文等通过分析湖南湘西花垣铅锌尾矿土壤中的 3 种先锋植物(五节芒、辣蓼和截叶铁扫帚)发现,这些植物可以适应尾矿贫瘠土地环境而生长,通过这些植物的生长,提高了土壤含水率、土壤有机质含量,从而提高了土壤肥力^[69]。绿肥是指养分完全的生物肥源,包含豆科植物,以及禾本科、十字花科等非豆科植物,是良好的天然绿色土壤改良剂,对改良土壤环境有很大作用,如豆科植物可以将空气中的氮通过根瘤固定下来,增加土壤中氮含量,故目前豆科植物的运用较为广泛^[70]。研究表明,豆科植物用于煤矸石废弃地的植物复垦时,不仅能快速适应土壤条件,还能改善土壤肥力^[71]。

与物理和化学修复相比,植物修复更环保、成本更低、无破坏性,是最有前景的矿山土地生态修复方法,植物修复也是矿山土地物理和化学修复的延伸,但如何处理富含重金属的植物仍有待进一步研究。

3 矿山土地生态修复技术的选择依据

影响矿山土地生态修复技术的选择和适用性的主要因素为污染程度、经济性和修复时间。在经济性上,物理修复一般需要大量的人力物力,表土覆盖通常是最昂贵的技术。与物理修复方法相比,化学修复是一种具有成本效益的技术,这是因为化学稳定剂或萃取剂(如 EDTA)的使用剂量相对较低。与物理修复和化学修复相比,植物修复的成本相对较低。研究表明,与表土覆盖和深耕翻土等传统物理修复方法(460 欧元)相比,一英亩铅污染土壤的植物修复成本(140~230 欧元)降低了 50%~65%^[72]。在修复时间上,物理修复包括覆盖或更换矿山表层土壤,就矿山土地恢复所需的时间而言,物理修复需要的时间最短。化学修复也比较迅速,但其效果很大程度上取决于矿山土地条件,尤其是矿山土壤的 pH 值和湿度。由于多数超富集植物生长缓慢、生物量低,因此植物修复相比于物理和化学修复需要更长时间。

综上,对矿山土地的修复技术选择依据如图 1 所示。矿山土地修复包含两个层面,一是解决土地植被破坏,土壤不再具备植物生长所需要的各种条件,比如营养元素含量低、土壤保水保肥能力差等问题;其次是解决土壤重金属污染、AMD 导致土壤酸化,导致植被恢复困难,生态环境风险高等问题;最终目标是尽可能的恢复生态系统,即通过一系列技术将

矿山土地中的污染阻断和去除,使其适宜植物生长时再建立植被,最终实现生态修复。为生态系统提供足够的、复合需求的基本要素,是矿山土地生态系统恢复效率的决定因素,其中提供符合植物生长需求的土壤是关键环节。

对于污染性较轻的矿山而言,其修复程序较为简单,依据经济性和修复时间可选择相应的物理或化学修复技术后,无需进一步土壤改良即可进行植物修复。但目前大多数矿区的土壤受到严重破坏或污染,物理修复中的深耕翻土技术已不适用,只能采取表土覆盖;化学修复后,若矿山土壤已经失去建立生态系统的性能,缺乏植物修复的必要生长基质,则在后续植物修复之前必须进行土壤改良甚至补充大量种植客土才能满足植被恢复的需求。

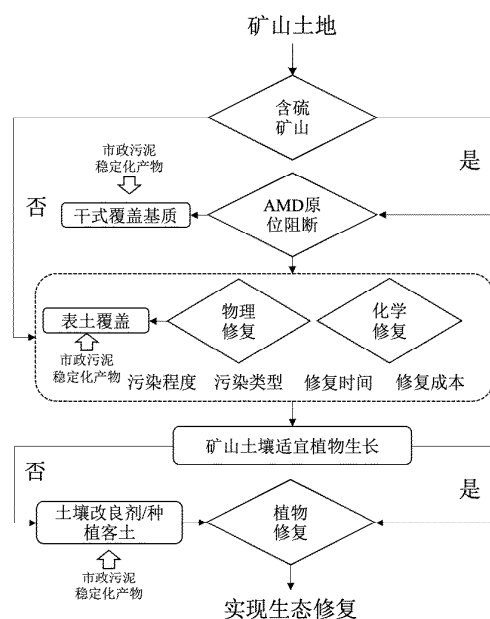


图 1 矿山土地生态修复技术选择与修复过程,及市政污泥稳定化产物可能的应用环节

Fig.1 Selection and restoration process of mine land ecological restoration technology, and possible application links of municipal sludge stabilization products

截至 2017 年,我国矿山开采所破坏或占用的土地累积为 2,607,489hm²。依据《中国矿产资源节约与综合利用报告(2015)》,我国矿山破坏或占用的土地中,尾矿库、废石堆、采矿形成的采空区、塌陷危险区的面积分别占总面积的 13%、25%、59%、3%。因此,拟定尾矿库和采矿形成的采空区为相对重污染区域,废石堆和塌陷危险区为相对轻污染区。

为了使重污染区域恢复植物生长功能,则整个修复环节必须采用干式覆盖或表土覆盖或种植客土补充中的至少一个技术环节,此时需要进行覆盖基质或种植客土补充的区域面积为 $1,877,392\text{hm}^2$ 。依据简要评估,对这些面积的土地进行新的植物生长基质覆盖,需要的土壤达 60 亿 t(干物质,以覆盖深度 30cm,土壤孔隙率 60%,土壤密度为 2.65g/cm^3 计)。根据《中国国土资源统计年鉴》,我国土壤大量流失、农用土壤短缺(2004~2017 年农用地总面积从 6600 万 hm^2 急剧下降到 6480 万 hm^2),在此背景下,寻求充裕的覆盖基质或种植客土成为矿山生态修复的焦点问题。

4 市政污泥应用于矿山生态修复的潜力

自党的十八大指出“水环境治理”是生态文明建设的重要内容以来,我国水污染治理规模空前。根据《城乡建设统计年鉴》,2012~2019 年城镇污水处理厂从 1670 座增加到 2471 座,污水年处理量从 344 亿

吨增加到 526 亿 t,处理率从 87.3%至 96.8%,副产物污泥的年产量从 3280 万 t 增加到 5510 万 t(含水率为 80%),即污泥干物质从 660 万 t 增加到 1100 万 t^[73]。2021 年 6 月 6 日,国家发展改革委、住房城乡建设部印发《“十四五”城镇污水处理及资源化利用发展规划》(以下简称《规划》),《规划》响应国家碳减排的战略目标,“鼓励污泥能量资源回收利用”,要求 2035 年全面实现污泥无害化资源化处置。污泥富集了污水中的大量物质,包括一系列可回收资源,通过一系列稳定化处理(厌氧消化、好氧消化、好氧堆肥)后,达到 GB18918 的稳定化控制指标,再将其土地利用是回收其资源的理想方式^[74]。若每年持续产生的污泥稳定化产物在 AMD 原位阻断环节中作为干式覆盖基质,或在物理修复环节替代表土,或在植物修复前替代土壤改良剂/种植客土应用于矿山土地,则能源源不断的为其生态修复提供植物生长基质(以全国总量来看约为 500a),因而在应用于矿山土地修复上具有较大潜力。

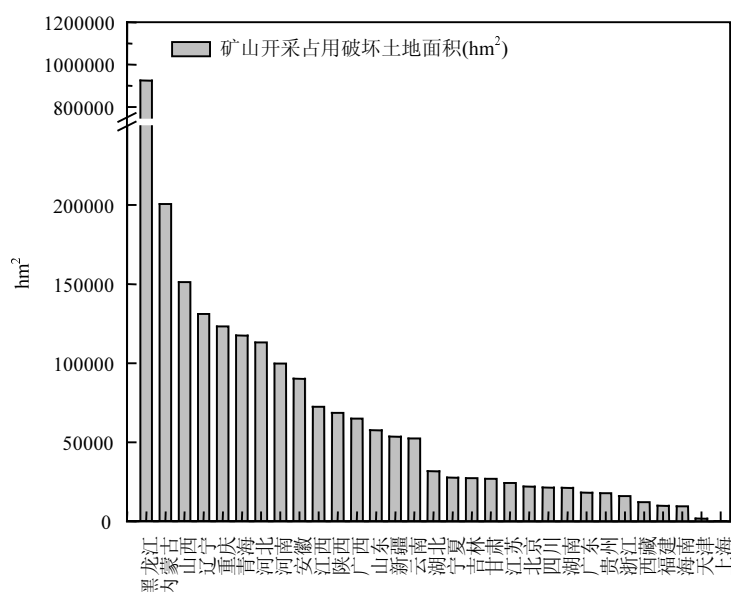


图 2 我国不同省份矿山破坏及占用土地面积^[3]

Fig.2 Land area damaged and occupied by mining in different provinces

我国不同省份矿山开采占用破坏土地的面积(图 2)以及各省的市政污泥干基年产量(图 3)差异较大,各省污泥年产量占修复该省矿山土地所需的覆盖基质量的比例在 0.07%~42%之间。这表明对各省而言,利用污泥作为矿山土壤修复的覆盖基质在时间维度上都具有可持续性。同时,这也表明只采用

市政污泥作为矿山土地修复的覆盖基质是远远不够的,除了市政污泥之外,对覆盖基质的寻求仍是需要长期研究的议题。

市政污泥经稳定化处理后,加工制成的稳定化产物可用作土壤改良剂和肥料,改善土壤物理性质,特别是质地、持水能力和土壤肥力^[75],该产物在盐碱

地、沙化地和废弃矿场土壤改良上应用时,需满足国家标准《城镇污水处理厂污泥处置——土地改良用泥质》(GB/T 24600-2009)的要求,即 pH 值为 5.5~10, 含水率<65%,总养分(总氮、磷、钾)含量 $\geq 1\%$,有机

物含量 $\geq 10\%$ 等.通过在 Scopus 数据库中检索 2010~2020 年关键词“污泥”和“好氧发酵/好氧堆肥”,筛选出共 123 篇论文,逐一调研相关数据,结果如图 4 所示.

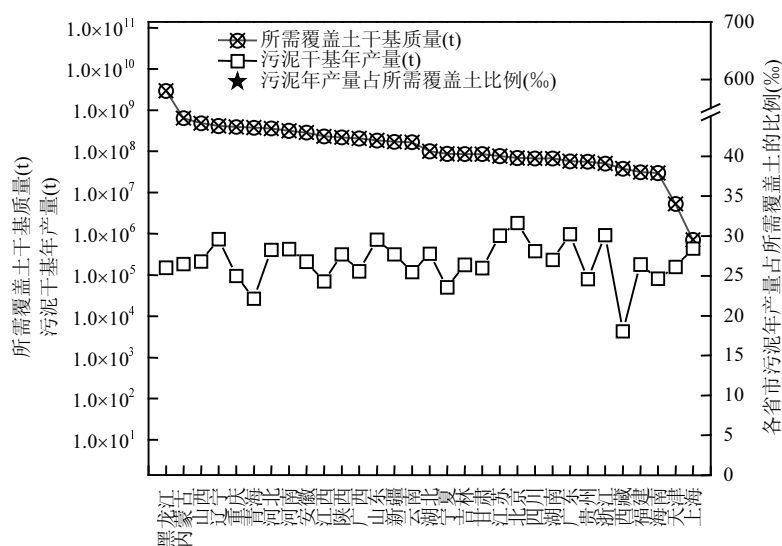


图 3 我国不同省份矿山修复所需覆盖土干基质量、污泥干基年产量以及污泥年产量占所需覆盖土比例^[73]

Fig.3 Dry weight of cover soil required for mine restoration, the annual output of sludge, and the percentage of sludge accounting for the required cover soil in each province

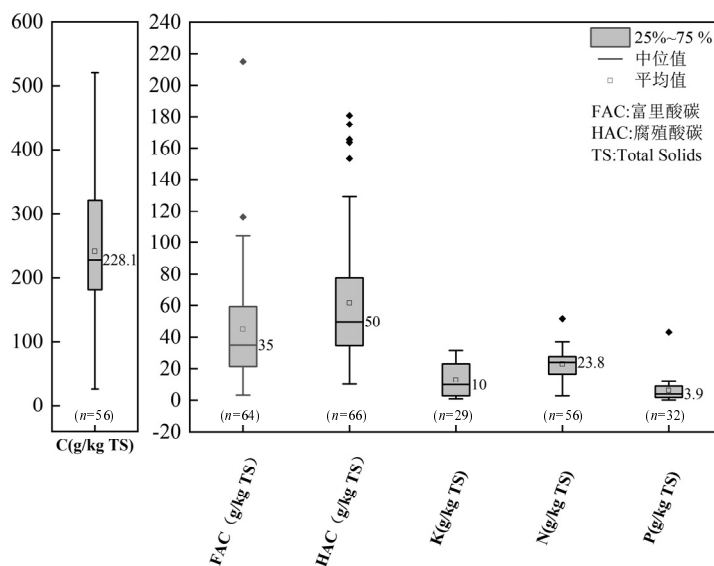


图 4 污泥好氧发酵稳定化产物特性

Fig.4 Characteristics of stabilized products of sludge after aerobic composting

(1)富含有机物(中位值为 228g C/kg TS).在低氧环境下消耗氧气,防止含硫矿山土地中 AMD 的形成,从而减少重金属污染.例如,在矿山土壤中加入 15%(w/w)的市政污泥发酵产物并种植野牛草后,As 的可淋溶态减少了 98.9%,Pb、Zn、Cd、Cu、Ni 和

Al 分别减少了 63.3%、98.2%、99.8%、99.7%、93.9% 和 99.9%^[76].同时,污泥中的小分子有机物如蛋白质、脂质等,多环类物质如单宁、腐殖质等,可以促使矿土不饱和度、芳香性和氧化度升高,有利于植物生长,且植物根系可驱动矿物风化、形成次生矿物如

Fe-Si,原位固定金属,降低矿山土壤金属污染可迁移性,且有利于土地的生态修复^[77].团队最新研究发现,市政污泥稳定化产物的施用可以促使矿山土壤中的重金属铜逐渐向有机结合态和残渣态转变,并生成次生矿物孔雀石,从而降低重金属的迁移性^[78].

(2)养分含量丰富.例如市政污泥稳定化产物中N、P、K、HAC、FAC的含量以g/kg TS为单位的中位数为23.8、3.9、10、50和35.以每公顷矿山土地修复需要3180t污泥稳定化产物计,则污泥稳定化产物施用可为矿山土地提供75t氮、12.4t磷、31.8t钾,以补充维持植物生长所必需的养分,是改良矿山土地、实现生态修复的有效基质.同时,HAC和FAC可代表稳定化产物中腐殖类物质的含量,腐殖质是维持土壤肥力的重要成分,可使植物生长更好、产量更高.

综上所述,市政污泥稳定化产物养分和有机物含量上都满足其在矿山土地应用的标准,且适宜植物生长,在其他物理指标(含水率,pH值)、生物学指标(粪大肠菌群、细菌总数和蛔虫卵死亡率)和污染物指标(重金属包括镉、汞、铅、铬、砷、铜、锌、镍,矿物油,可吸附有机卤化物,多氯联苯,挥发分和总氰化物)得到控制的前提下,可视为矿山土地生态修复理想的覆盖基质.

5 结语

本文对矿山土地的破坏、污染与危害进行了调研和回顾,详细介绍了矿山土地的物理修复、化学修复和植物修复技术,以及含硫矿山土地所特需的AMD原位阻断技术的工作机制、优缺点.由此总结了矿山土地生态修复技术的选择依据,即依据矿山类型、污染程度、污染类型、修复时间和修复成本,以及各修复技术的修复机制、优劣势进行综合评估.指出覆盖基质是矿山土地生态修复的关键要素,由此进一步提出市政污泥稳定化产物应用于矿山土地生态修复具有巨大的潜力和优势.

将市政污泥的稳定化产物应用至矿山土地生态修复不仅可以为矿山土地提供源源不断的覆盖基质和动植物生长环境,缓解我国水土流失、耕地面积减少带来的客土储备短缺问题,也可以同步消纳市政污泥、解决市政污泥的低碳资源化出路,将污泥从“废物”转变为“基质”,实现市政污泥处置与矿山

生态修复的生态统筹,在未来具有广阔的应用前景.市政污泥施用至矿山土地后,矿山物理(土壤粒径、团聚结构、硬度、持水性能等)、化学(营养物质、pH值、金属迁移性、二次成矿等)以及生物性质(动植物、微生物的生长与繁殖)的改变,以及生态修复的进程与影响因素值得进一步研究.同时,这也对前端的市政污泥稳定化与无害化技术提出了相应的要求,尤其,市政污泥中除了含有资源,还含有一系列的污染物包括重金属、病原体、新污染物(持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素和微塑料)等.在市政污泥应用至矿山土地修复前,其稳定化过程中对这些污染物的强化去除与阻断,也是亟待研究的关键问题.因此,为了更好的实现工程应用,对污泥应用至矿山土地修复时的碳减排评估和经济效益评估也是技术推广前的必要环节.

参考文献:

- [1] 闻倩敏,秦永丽,郑君健,等.硫酸盐还原菌法固定酸性矿山废水中重金属的研究进展 [J]. 化工进展, 2022:1-13[2022-05-10].
Wen Q M, Qin Y L, Zheng J J, et al. Research advances in the fixation of heavy metals in acid mine wastewater by sulfate reducing bacteria [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022:1-13[2022-05-10].
- [2] Naidu G, Ryu S, Thiruvengatchari R, et al. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage [J]. Environmental Pollution, 2019,247:1110-1124.
- [3] 胡汉舟,孙守亮.中国环境统计年鉴 [M]. 北京:中国统计出版社, 2021.
Hu H Z, Sun S L. China statistical yearbook on environment [M]. Beijing: China Statistics Press, 2021.
- [4] Sun W, Ji B, Khoso S A, et al. An extensive review on restoration technologies for mining tailings [J]. Environmental Science and Pollution Research. 2018,25(34):33911-33925.
- [5] Tomiyama S, Igarashi T, Tabelin C B, et al. Modeling of the groundwater flow system in excavated areas of an abandoned mine [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020,230:103617.
- [6] Kaur G, Singh H P, Batish D R, et al. Pb-inhibited mitotic activity in onion roots involves DNA damage and disruption of oxidative metabolism [J]. Ecotoxicology, 2014,23(7):1292-1304.
- [7] Seregin I V, Ivanov V B. Physiological aspects of cadmium and lead toxic effects on higher plants [J]. Russian Journal of Plant Physiology, 48(4):523-544.
- [8] Chen F, Wang S, Mou S, et al. Physiological responses and accumulation of heavy metals and arsenic of *Medicago sativa* L. growing on acidic copper mine tailings in arid lands [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015,157:27-35.
- [9] McIntyre T. Phytoremediation of heavy metals from soils [J]. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 2003,78:97-

- 123.
- [10] Liu X, Zhang A, Jic, et al. Biochar's effect on crop productivity and the dependence on experimental conditions—a meta-analysis of literature data [J]. *Plant and Soil*, 2013,373(1/2):583–594.
- [11] Wanga S, Anglej S, Chaney R L, et al. Soil pH Effects on Uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens* [J]. *Plant and Soil*, 2006,281(1/2): 325–337.
- [12] 胡明成.硫酸盐的环境危害及含硫酸盐废水处理技术 [J]. 成都大学学报(自然科学版), 2012,31(2):181–184.
- HU M C. Environmental hazard of sulfate and treatment technology of sulfate-containing wastewater [J]. *Journal of Chengdu University (Natural Science Edition)*, 2012,31(2):181–184.
- [13] Edraki M, Golding S D, Baublys K A, et al. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia [J]. *Applied Geochemistry*, 2005,20(4):789–805.
- [14] Pozo G, Pongy S, Keller J, et al. A novel bioelectrochemical system for chemical-free permanent treatment of acid mine drainage [J]. *Water Research*, 2017,126:411–420.
- [15] Kaur G, Couperthwaite S J, Hatton B W, et al. Alternative neutralisation materials for acid mine drainage treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018,22:46–58.
- [16] Wei X C, Viadero R C, Buzby K M. Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation [J]. *Environmental Engineering Science*, 2005,22(6):745–755.
- [17] Equeenuddin S M, Tripathy S, Sahoo P K, et al. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage and water pollution at Makum Coalfield, India [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010,105(3): 75–82.
- [18] Dev S, Roy S, Bhattacharya J. Optimization of the operation of packed bed bioreactor to improve the sulfate and metal removal from acid mine drainage [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017,200: 135–144.
- [19] Amaral M C S, Grossi L B, Ramos R L, et al. Integrated UF–NF–RO route for gold mining effluent treatment: From bench-scale to pilot-scale [J]. *Desalination*, 2018,440(SI):111–121.
- [20] Silva L F O, Wollenschlager M, Oliveira M L S. A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011,33(1):55–65.
- [21] Martin R F, Maria P R, Canet C, et al. Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements [J]. *Applied Geochemistry*, 2010,25(5):716–727.
- [22] Wu P, Tang C, Liu C, et al. Geochemical distribution and removal of As, Fe, Mn and Al in a surface water system affected by acid mine drainage at a coalfield in Southwestern China [J]. *Environmental Geology*, 2009,57(7):1457–1467.
- [23] Caraballo M A, Macias F, Roetting T S, et al. Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin [J]. *Environmental Pollution*, 2011,159(12):3613–3619.
- [24] Macias F, Caraballo M A, Miguel Nieto J, et al. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012,104:93–100.
- [25] Lopez J, Reig M, Vecino X, et al. Arsenic impact on the valorisation schemes of acidic mine waters of the Iberian Pyrite Belt: Integration of selective precipitation and spiral-wound nanofiltration processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,403.
- [26] Clyde E J, Champagne P, Jamieson H E, et al. The use of a passive treatment system for the mitigation of acid mine drainage at the Williams Brothers Mine (California): pilot-scale study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016,130:116–125.
- [27] Kefeni K K, Mamba B B, Msagati T A M. Magnetite and cobalt ferrite nanoparticles used as seeds for acid mine drainage treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,333:308–318.
- [28] Seo E Y, Cheong Y W, Yim G J, et al. Recovery of Fe, Al and Mn in acid coal mine drainage by sequential selective precipitation with control of pH [J]. *Catena*, 2017,148(SI1):11–16.
- [29] Pino L, Beltran E, Schwarz A, et al. Optimization of nanofiltration for treatment of acid mine drainage and copper recovery by solvent extraction [J]. *Hydrometallurgy*, 2020,195.
- [30] Bortnikova S, Gaskova O, Yurkevich N, et al. Chemical treatment of highly toxic acid mine drainage at a gold mining site in Southwestern Siberia, Russia [J]. *Minerals*, 2020,10(10).
- [31] Lee J S, Chon H T. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006,88(1–3SI):37–40.
- [32] Kim J Y, Chon H T. Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field, Korea [J]. *Applied Geochemistry*, 2001,16(11/12):1387–1396.
- [33] Gaulta G, Cooke D R, Townsend A T, et al. Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff western Tasmania [J]. *Science of the Total Environment*, 2005,345(1–3):219–228.
- [34] Yuan J, Mao X, Wang Y, et al. Geochemistry of rare-earth elements in shallow groundwater, northeastern Guangdong Province, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014,33(1):53–64.
- [35] Dinelli E, Tateo F. Different types of fine-grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe–Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy) [J]. *Applied Geochemistry*, 2002,17(8): 1081–1092.
- [36] Olias M, Nieto J M, Sarmiento A M, et al. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain) [J]. *Science of The Total Environment*, 2004, 333(1–3):267–281.
- [37] Grande J A, Beltran R, Sainz A, et al. Acid mine drainage and acid rock drainage processes in the environment of Herrerias Mine (Iberian Pyrite Belt, Huelva–Spain) and impact on the Andevalo Dam [J]. *Environmental Geology*, 2005,47(2):185–196.
- [38] Costa M C, Martins M, Jesus C, et al. Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using low cost matrices [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008,189(1):149–162.
- [39] Da S E F, Bobos I, Matos J X, et al. Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine

- area (Iberian Pyrite Belt, Portugal) [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(3):383–401.
- [40] Holmes P M. Shrubland restoration following woody alien invasion and mining: effects of topsoil depth, seed source, and fertilizer addition [J]. *Restoration Ecology*, 2001,9(1):71–84.
- [41] Redente E F, McLendon T, Agnew W. Influence of topsoil depth on plant community dynamics of a seeded site in northwest Colorado [J]. *Arid Land Research and Management*, 1997,11(2):139–149.
- [42] Bell L C. Establishment of native ecosystems after mining—Australian experience across diverse biogeographic zones [J]. *Ecological Engineering*, 2001,17(2/3):179–186.
- [43] Sun W, Ji B, Khoso S A, et al. An extensive review on restoration technologies for mining tailings [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018,25(34):33911–33925.
- [44] Dunker R E, Hooks C L, VANCE S L, et al. Deep tillage effects on compacted surface - mined land [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1995,59(1):192–199.
- [45] 李娜,夏瑜,何绪文,等.基于 Tessier 法的土壤中不同形态镉的转化及其影响因素研究进展 [J]. *土壤通报*, 2021,52(6):1505–1512.
- Li N, Xia Y, He X W, et al. Research Progress of Cd Form Transformation and the Effective Environmental Factors in Soil Based on Tessier Analysis [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021,52(6):1505–1512.
- [46] Xia W, Gao H, Wang X, et al. Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,164(2/3):936–940.
- [47] 刘帆,张晓辉,唐宋,等.酸性矿山废水对沉积物真核微生物群落的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(12):5285–5292.
- Liu F, Zhang X H, Tang S, et al. Effects of acid mine drainage on eukaryotic community in river sediments [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(12):5285–5292.
- [48] Chen G, Ye Y, Yao N, et al. A critical review of prevention, treatment, reuse, and resource recovery from acid mine drainage [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021,329:129666.
- [49] Baker-Austin C, Dopson M. Life in acid: pH homeostasis in acidophiles [J]. *Trends in Microbiology*, 2007,15(4):165–171.
- [50] Zhang M, Wang H. Utilization of bactericide technology for pollution control of acidic coal mine waster [C]. *Proceedings of the 2017 6th International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (ICEESD 2017)*, 2017,129:667–670.
- [51] Zhao Y, Chen P, Nan W, et al. The use of (5Z)-4-bromo-5-(bromomethylene)-2(5H)-furanone for controlling acid mine drainage through the inhibition of *Acidithiobacillus ferrooxidans* biofilm formation [J]. *Bioresource Technology*, 2015,186:52–57.
- [52] Jia Y, Maurice C, Öhlander B. Metal mobilization in tailings covered with alkaline residue products: results from a leaching test using fly ash, green liquor dregs, and lime mud [J]. *Mine Water and the Environment*, 2015,34(3):270–287.
- [53] Lu J, Alakangas L, Jia Y, et al. Evaluation of the application of dry covers over carbonate-rich sulphide tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013,244:180–194.
- [54] Demers I, Mbonimpa M, Benzaazoua M, et al. Use of acid mine drainage treatment sludge by combination with a natural soil as an oxygen barrier cover for mine waste reclamation: Laboratory column tests and intermediate scale field tests [J]. *Minerals Engineering*, 2017, 107:43–52.
- [55] Lessard F, Bussiere B, Cote J, et al. Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 2 desulphurized tailings as cover material [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018,186:883–893.
- [56] Jackson L M, Parbhakar F A. Mineralogical and geochemical characterization of the Old Tailings Dam, Australia: Evaluating the effectiveness of a water cover for long-term AMD control [J]. *Applied Geochemistry*, 2016,68:64–78.
- [57] Acai P, Sorrenti E, Gorner T, et al. Pyrite passivation by humic acid investigated by inverse liquid chromatography [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009,337(1–3): 39–46.
- [58] Liu Y, Hu X, Xu Y. PropS-SH/SiO₂ nanocomposite coatings for pyrite oxidation inhibition to control acid mine drainage at the source [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,338:313–322.
- [59] Diao Z, Shi T, Wang S, et al. Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage [J]. *Water Research*, 2013,47(13): 4391–4402.
- [60] Park I, Tabelin C B, Seno K, et al. Simultaneous suppression of acid mine drainage formation and arsenic release by Carrier-microencapsulation using aluminum-catecholate complexes [J]. *Chemosphere*, 2018,205:414–425.
- [61] Murray J, Kirschbaum A, Dold B, et al. Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina [J]. *Minerals*, 2014,4(2):477–502.
- [62] Li X, Gao M, Hiroyoshi N, et al. Suppression of pyrite oxidation by ferri-catecholate complexes: An electrochemical study [J]. *Minerals Engineering*, 2019,138:226–237.
- [63] Yuniati M D, Hirajima T, Miki H, et al. Silicate covering layer on pyrite surface in the presence of silicon-catechol complex for acid mine drainage prevention [J]. *Materials Transactions*, 2015,56(10): 1733–1741.
- [64] Li X, Park I, Tabelin C B, et al. Enhanced pyrite passivation by carrier-microencapsulation using Fe-catechol and Ti-catechol complexes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,416:126089.
- [65] Gilloaiza J, White S A, ROOT R A, et al. Phytostabilization of mine tailings using compost-assisted direct planting: translating greenhouse results to the field [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,565: 451–461.
- [66] Mcgrath S P, Zhao F J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003,14(3): 277–282.
- [67] 刘芳,张飒,苏敏,等.重金属超富集植物研究进展 [J]. *黑龙江环境通报*, 2011,35(3):59–62.
- Liu F, Zhang S, Su M, et al. The research progress of heavy metal hyperaccumulator [J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2011, 35(3):59–62.
- [68] Shim D, Kim S, Choiy I, et al. Transgenic poplar trees expressing

- yeast cadmium factor exhibit the characteristics necessary for the phytoremediation of mine tailing soil [J]. *Chemosphere*, 2013,90(4): 1478–1486. *Chemosphere*, 2013,90(4):1478–1486.
- [69] 朱佳文,邹冬生,向言词,等.先锋植物对铅锌尾矿库重金属污染的修复作用 [J]. *水土保持学报*, 2011,25(6):207–210.
- Zhu J W, Zou D S, Xiang Y C, et al. Pioneer species on remediation of heavy metal contamination in lead/zinc mine tailings pond [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011,25(6):207–210.
- [70] 梁天昌,欧莉莎,张朝玉.矿山废弃地生态修复技术研究 [J]. *环保科技*, 2021,27(5):59–64.
- Liang T C, Ou L S, Zhang C Y. Research on ecological restoration technology of abandoned lands of mines [J]. *Environmental Protection and Technology*, 2021,27(5):59–64.
- [71] 许 丽,周心澄,王冬梅.煤矸石废弃地复垦研究进展 [J]. *中国水土保持科学*, 2005,(3):117–122.
- Xu L, Zhou X C, Wang D M. Progress on the reclamation of gangue waste area [J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2005,(3):117–122.
- [72] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997,31(3):860–865.
- [73] 胡子健.总编,中国城乡建设统计年鉴,中国统计出版社, 2020.
- HU Z, et al. *China urban-rural construction statistical yearbook*. China Statistics Press, 2020.
- [74] 戴晓虎,张 辰,章林伟,等.碳中和背景下污泥处理处置与资源化发展方向思考 [J]. *给水排水*, 2021,57(3):1–5.
- Dai X H, Zhang C, Zhang L W, et al. Thoughts on the development direction of sludge treatment and resource recovery under the background of carbon neutrality [J]. *Water & Wastewater Treatment*, 2021,57(3):1–5.
- [75] 梅晓洁,唐建国,张 悦.城镇污水处理厂污泥稳定化处理产物转化机理及可利用价值揭示 [J]. *给水排水*, 2018,54(11):11–19.
- Mei X J, Tang J G, Zhang Y. Transformation mechanism of the sludge stabilization process and the products value in municipal wastewater treatment plant [J]. *Water & Wastewater Treatment*, 2018,54(11): 11–19.
- [76] Solis-Dominguez F A, White S A, Hutter T B, et al. Response of key soil parameters during compost-assisted phytostabilization in extremely acidic tailings: effect of plant species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(2):1019–1027.
- [77] Wu S, You F, Boughton B, et al. Chemodiversity of dissolved organic matter and its molecular changes driven by rhizosphere activities in Fe ore tailings undergoing eco-engineered pedogenesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(19):13045–13060.
- [78] Wan J, Zeng Y, Wang M, et al. New mechanism of FA in composted sludge inducing Cu fixation on Albite in open-pit mine soil [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022,116:142–150.

作者简介: 陈思思(1992–),女,湖北公安人,博士,主要从事污泥无害化、资源化与矿山土地联合修复研究.发表论文 20 余篇.